

Online ISSN : 2186-490X  
Print ISSN : 1346-4272

# 地質調査研究報告

BULLETIN OF THE GEOLOGICAL SURVEY OF JAPAN

Vol. 74 No. 2 2023



 **産総研** 地質調査総合センター 

令和5年

論文

北部北上帯ジュラ紀付加体中に産する前期ペルム紀流紋岩とその帰属 内野隆之 .....	61
Multi-element analysis of geological samples using ICP-MS equipped with integrated sample introduction and aerosol dilution systems NAKAMURA Atsunori, KUBOTA Ran and OHTA Atsuyuki .....	71
北上山地南東部, 大船渡地区の中生代層のジルコンU-Pb年代 川村寿郎・内野隆之 .....	87

---

表紙の写真

地質試料の多元素迅速 ICP-MS 分析

地質試料の迅速分析を目的として, 新たに導入した誘導結合プラズマ質量分析器(ICP-MS) Agilent 7900の各種設定値を最適化した. ICP-MSにはコリジョン/リアクションセル(CRC), ガス希釈による高マトリックス試料導入(UHMI)システム, 第三世代のインテグレートサンプル導入システム(ISIS3)を搭載した. 写真は各種設定値の調整結果を用いて行った地質試料の多元素ルーチン分析の様子である.

(写真・文: 中村淳路・久保田 蘭・太田充恒)

Cover Photograph

Multi-element analysis of geological samples using ICP-MS

We demonstrate the experimental setup for time-efficient analysis of a large number of geological samples using an Agilent 7900 inductively-coupled plasma-mass spectroscopy (ICP-MS) system. The ICP-MS system is equipped with a collision/reaction cell (CRC), an ultra-high matrix introduction (UHMI) system, and a third-generation integrated sample introduction system (ISIS3). The photograph shows the routine multi-element analysis process for geological samples using optimized parameter settings.

(Photograph and Caption by NAKAMURA Atsunori, KUBOTA Ran, and OHTA Atsuyuki)

## 北部北上帯ジュラ紀付加体中に産する前期ペルム紀流紋岩とその帰属

内野 隆之<sup>1,\*</sup>

UCHINO Takayuki (2023) Early Permian rhyolite within a Jurassic accretionary complex in the North Kitakami Belt and its attribution. *Bulletin of the Geological Survey of Japan*, vol. 74 (2), p. 61–69, 5 figs, 2 tables and 1 appendix.

**Abstract:** Mega-porphyrific rhyolite, ca. 2 km long and ca.150 m wide, occurs in the Nakatsugawa Complex of a Jurassic accretionary complex in the southwestern North Kitakami Belt, Kitakami Massif. The rhyolite has been considered as one of the Early Cretaceous dikes occurring ubiquitously in the massif. However, it is proved to be an early Permian body based on ca. 280 Ma obtained by zircon U–Pb dating. Considering that the rhyolite including abundant potassium feldspar is unlikely to a component of an accretionary complex and that many tectonic blocks such as the Ordovician ultramafic and plutonic rocks or the Paleozoic high-P/T schists occur in the Nedamo Belt located south of the North Kitakami Belt, the rhyolite is likewise thought to be a tectonic block emplaced into the accretionary complexes by a post-Jurassic tectonic movement. This mega-porphyrific rhyolite is possible to be a fragment of the late Paleozoic island-arc igneous bodies, which is almost missing in the present Japanese islands.

**Keywords:** rhyolite, zircon, U–Pb age, Permian, North Kitakami Belt, Jurassic accretionary complex

### 要 旨

北上山地, 北部北上帯南縁部のジュラ紀付加体中津川コンプレックス中には長さ約 2 km, 幅約 150 m にわたって巨斑晶質流紋岩が産する. 本流紋岩はこれまで前期白亜紀の岩脈と考えられていたが, ジルコンの U–Pb 年代を測定した結果, 約 280 Ma (前期ペルム紀) のものであることが判明した. カリ長石を大量に含む本岩はジュラ紀付加体の構成要素とは考えづらいことや, 北部北上帯の南側に位置する根田茂帯にはそれを構成する付加体よりも古いオルドビス紀の超苦鉄質岩・深成岩類や古生代の低温高压型変成岩が構造岩塊として産していることから, 巨斑晶質流紋岩も白亜紀以降の構造運動で移動・定置した構造岩塊であると考えられる. 本岩は, 日本列島ではほぼ失われている古生代後期の島弧火成岩体の断片である可能性がある.

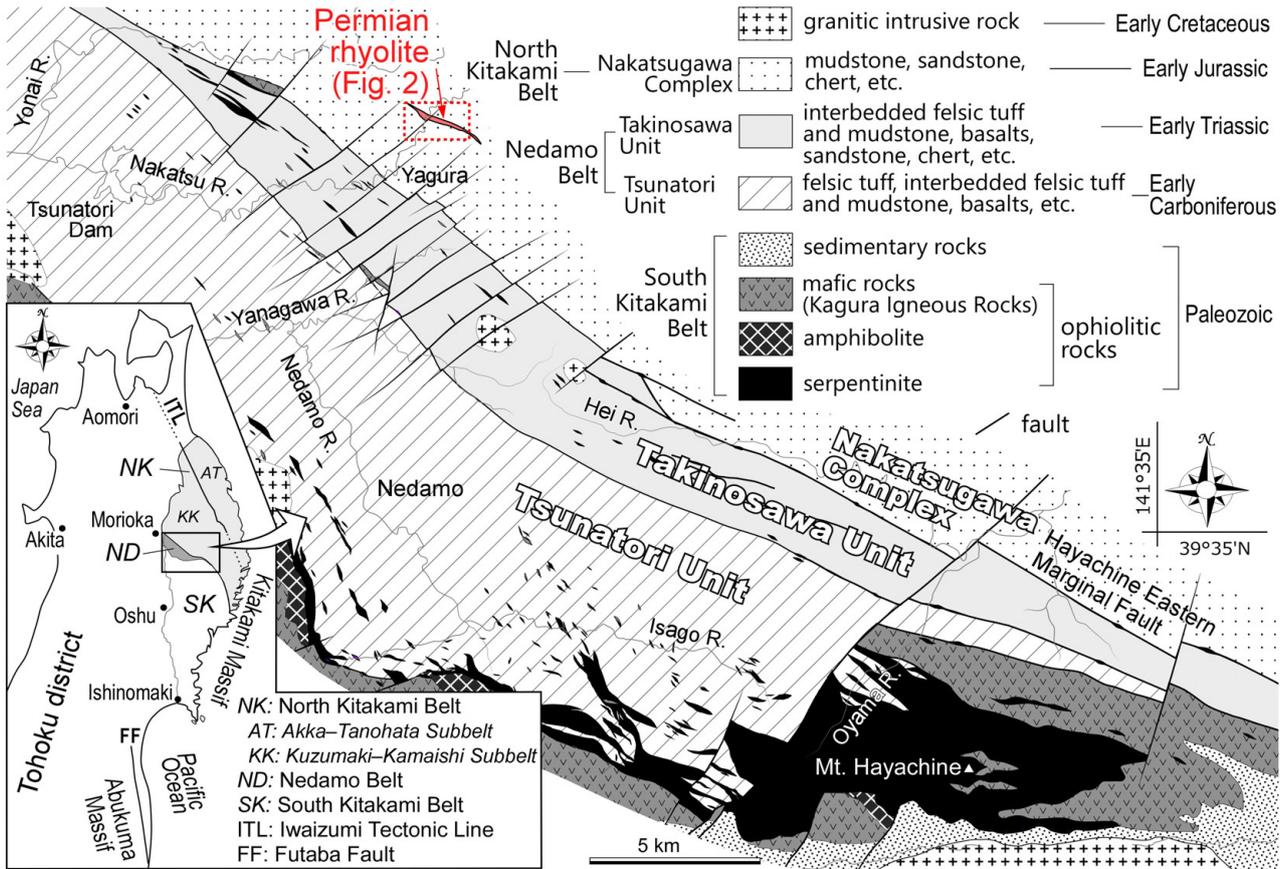
### 1. はじめに

北上山地の中央部に位置する根田茂帯は, 南西部の前期石炭紀付加体綱取ユニットと北東部の前期三畳紀付加体滝ノ沢ユニットからなる. しかしながら, 両ユニット中には, 蛇紋岩, 角閃石斑れい岩, 石英閃緑岩といった

非付加体要素と考えられる岩塊が産するほか, ユニット境界には低温高压型変成岩の岩塊が産する. 前者については, 南部北上帯の基盤をなすオルドビス紀の島弧オフィオライトを起源とすることが推定されており (内野ほか, 2008; 川村ほか, 2013), 最近, 内野 (2022) によって石英閃緑岩から約 480 Ma のジルコン U–Pb 年代が報告されたことでそれが立証された. 後者については, 綱取ユニットと滝ノ沢ユニットの境界部に産する結晶片岩から約 380 Ma のフェンジャイト Ar–Ar 年代 (Kawamura *et al.*, 2007) が, また滝ノ沢ユニットとその北側に位置する北部北上帯ジュラ紀付加体 (中津川コンプレックス) の境界部に産する結晶片岩から約 290 Ma のフェンジャイト K–Ar 年代 (内野・坂野, 2022) が得られ, ともに母岩である付加体よりも古い年代を示すことが明らかにされている. 以上のことから, これらの岩塊は, 初生的に根田茂帯の構造的上位に存在していたと想定される南部北上帯や母体–松ヶ平 (変成) 帯の岩石の一部が, 白亜紀以降に活動した構造運動によって移動・定置した可能性が考えられている (内野ほか, 2008; 内野・坂野, 2022; 内野, 2022). 一方で, 北部北上帯の中津川コンプレックス中にはそのような岩塊は認められないことから, このより古い構造岩塊の有無が根田茂帯と北部北上帯とを区別す

<sup>1</sup> 産業技術総合研究所 地質調査総合センター 地質情報研究部門 (AIST, Geological Survey of Japan, Research Institute of Geology and Geoinformation)

\* Corresponding author: UCHINO, T., Central 7, 1-1-1 Higashi, Tsukuba, Ibaraki 305-8567, Japan. Email: t-uchino@aist.go.jp



第1図 北上山地中央部における南部北上帯・根田茂帯・北部北上帯の地質図。

Fig. 1 Geological map of the South Kitakamai, Nedamo and North Kitakamai belts in central Kitakamai Massif.

る根拠の一つにもなっている。

さて、南部北上帯・根田茂帯・北部北上帯を擁する北上山地には、前期白亜紀の花崗岩類が大規模に貫入しているが、それとともに様々なタイプの小規模岩脈も存在する(例えば、土谷ほか, 1999a; 内野・羽地, 2021)。この岩脈は中津川コンプレックス中にも頻繁に認められ、特に盛岡市の中津川沿いでは長さ2 kmに及ぶ比較的規模の大きなものが産する。それは川村ほか(1996)の地質図(彼らの第35図)でも示されており、内野・羽地(2021)では巨斑晶質流紋岩として記載されている。この流紋岩にはジルコンが多く含まれており、今回正確な年代を決定するためにジルコンのU-Pb年代測定を行った。その結果、前期白亜紀ではなく前期ペルム紀という値が得られたので本論で報告するとともに、本岩の構造岩塊としての可能性についても考察する。

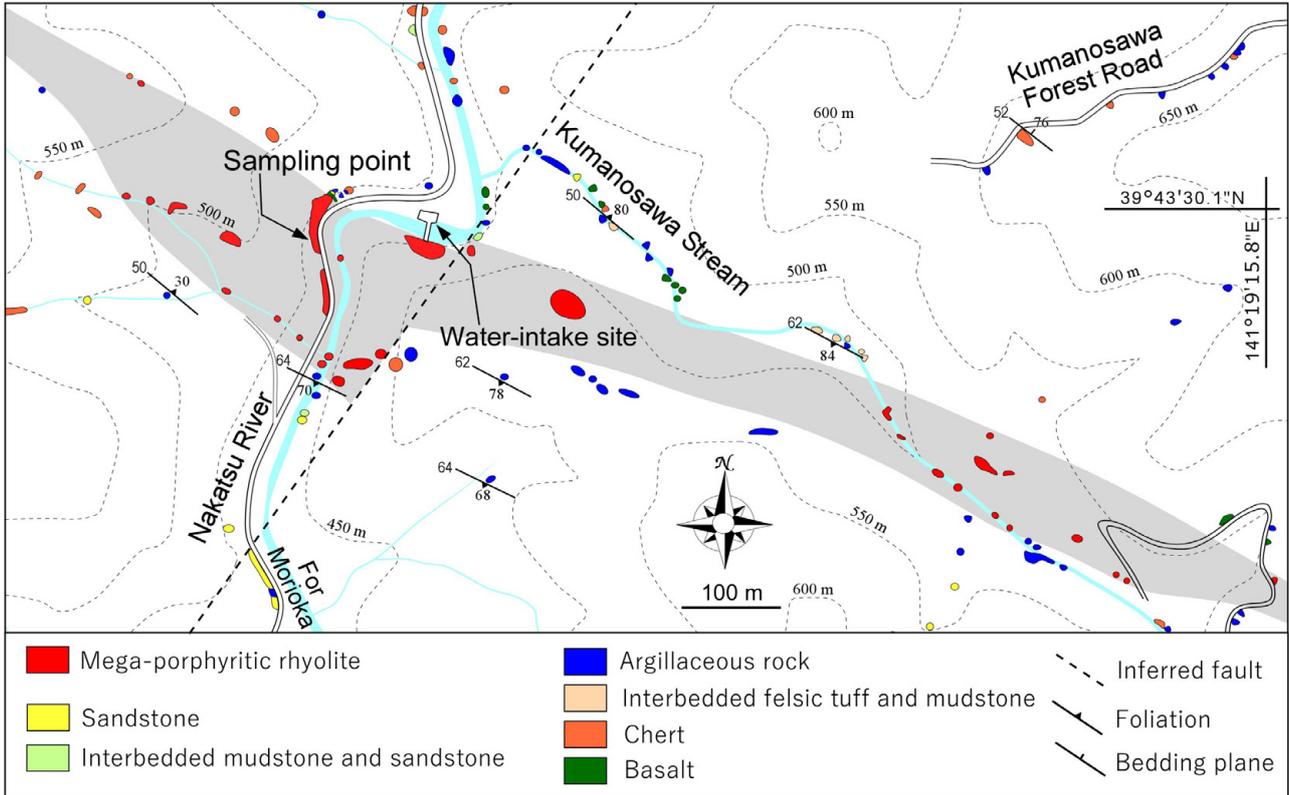
## 2. 地質概説

北部北上帯は、岩相や海洋性岩石の古さの違いによって北北西-南南東方向の岩泉構造線を境に、南西側の葛巻-釜石垂帯と北東側の安家-野田畑垂帯に区分されている(永広ほか, 2005; 第1図)。北上山地中央部(盛岡市

周辺)における北部北上帯南西縁部の付加体は、中津川コンプレックス(川村ほか, 1996の中津川相)と呼ばれ(内野ほか, 2008)、葛巻-釜石垂帯に属している。ただし、本コンプレックスの北限や南東限は明確に規定されていない。

中津川コンプレックスは、葉理泥岩、砂岩、砂岩泥岩互層及びチャートを主体とし、少量の玄武岩と極めて僅かの石灰岩を伴う。特に葉理泥岩は、炭質物や粘土鉱物の発達する暗灰色の泥質層と、それらが少なく微細な石英を主体とする灰白色の珪質層がミリオーダーで互層するもので、泥質層優勢の場合から珪質層優勢の場合まで様々である。チャートは一般に単層厚が数cmの成層構造を示すが、こちらもしばしばミリオーダーで泥質層と互層する。このような細互層岩は“チャートラミナイト”と呼称され(吉田, 1981)、北部北上帯南西縁部の付加体において特徴的な岩相である。葉理泥岩中にはしばしばチャートや砂岩が、また稀に玄武岩が、数mm~数10 cmのシート状あるいはレンズ状岩塊として挟在している。

地質構造としては、全体的に北西-南東の走向で南西に中~高角度で傾斜している。また、翼間角の閉じた褶



第2図 前期ペルム紀巨斑晶質流紋岩周辺のルートマップ。灰色域は岩体の分布を示す。

Fig. 2 Route map around the early Permian mega-porphyrific rhyolite. Gray areas show the mapped distribution of the rhyolite.

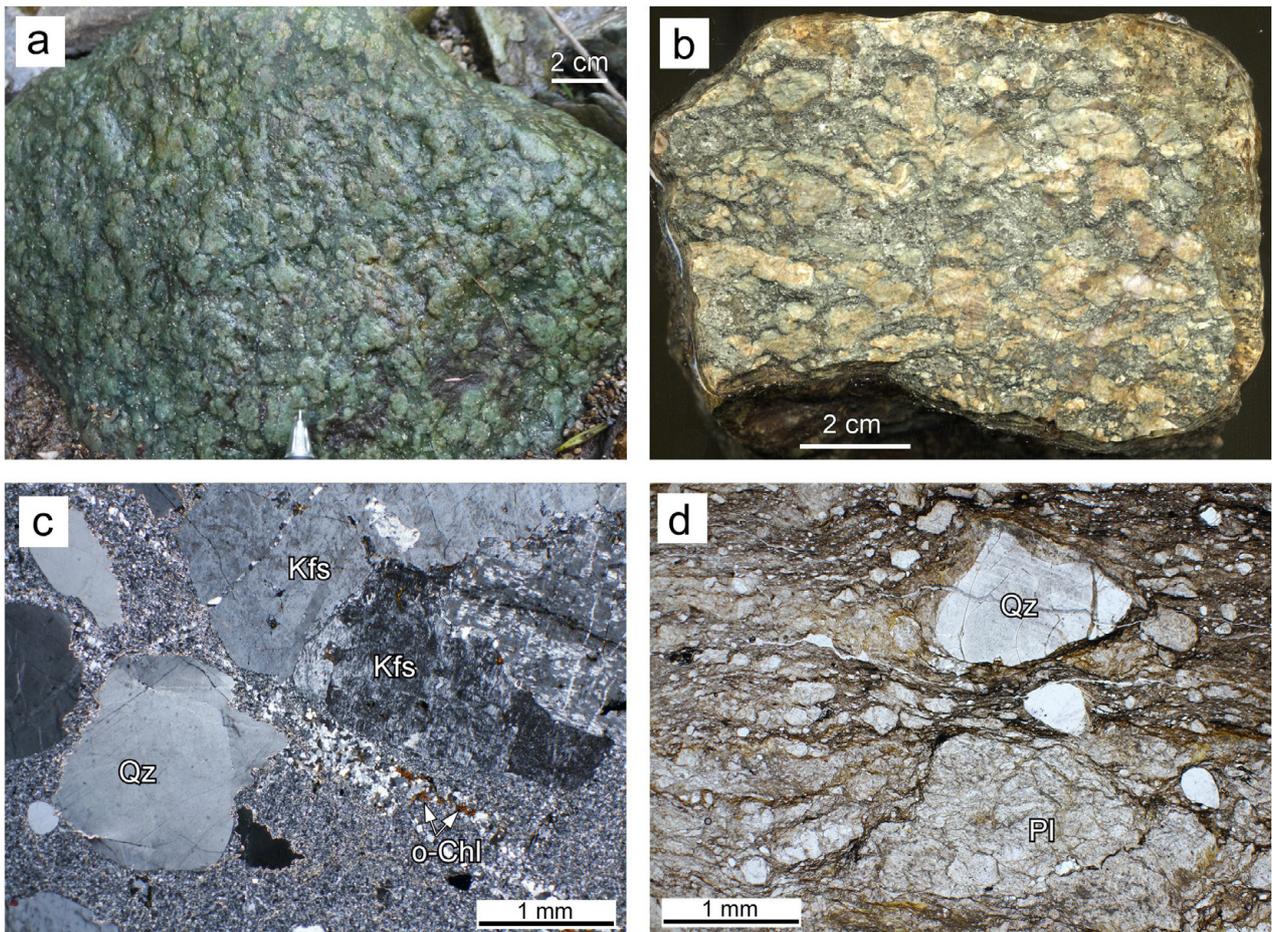
曲構造が局所的に発達している。これらの褶曲軸面の一般走向は層理面のそれと概ね平行で翼間角の半波長は100～200 mである。また、中津川コンプレックスは全体に剪断変形を受けており、特に葉理泥岩には非対称変形構造やちりめんじわ褶曲が顕著に認められる。

本コンプレックスの年代に関しては、砂岩中の碎屑性ジルコンから約190 Ma（前期ジュラ紀）のU-Pb年代が得られている（内野, 2019）。その他、内野・鈴木（2021）によって米内川上流の泥岩から、種の同定までは至っていないが前期ジュラ紀後半～中期ジュラ紀の可能性を示唆する放散虫が、また松岡（1988）によって米内川支流の館沢に沿う林道脇の黒色チャートから前期ジュラ紀前半の放散虫が得られている。これらによって中津川コンプレックスの付加年代は前期ジュラ紀と考えられている。

前述したように、北上山地には多くの岩脈が貫入しており、中津川コンプレックス中にも優黒石英閃緑岩、石英閃緑岩、角閃石安山岩、デイサイト、流紋岩など様々なタイプのものがあり、米内川の流紋岩からは約120 MaのジルコンU-Pb年代が得られている（内野・羽地, 2021）。また、内野・羽地（2021）によれば、北東-南西方向に卓越する岩脈の貫入面の応力解析から前期白亜紀の中頃には北西-南東方向の引張場があったと考えられている。

### 3. 巨斑晶質流紋岩の記載

盛岡市矢倉北方の中津川取水場付近～熊ノ沢（中津川支流）を中心に、幅約150 m、長さ約2 kmの規模で西北西-東南東方向にレンズ状に産する（第1図；第2図）。本流紋岩は、長径3 cmに及ぶ斑晶を含む淡緑色の火山岩であり（第3図a, b）、その特徴から内野・羽地（2021）では巨斑晶質流紋岩と呼称されている。鏡下観察によると、斜長石、石英、カリ長石、不透明鉱物からなり、副成分鉱物として、ざくろ石、単斜輝石、ジルコン、チタン石が、二次鉱物として緑れん石、白雲母、セリサイト、緑泥石、酸化緑泥石、リュウコキシソ、炭酸塩鉱物が認められる（第3図c, d）。斑晶は斜長石、カリ長石、石英であり、特に長径1 cmを超える斑晶については、斜長石同士あるいはカリ長石同士の集斑晶として産する（第3図c）。斜長石の多くはソーシュライト化しており、微細なセリサイト、緑泥石、緑れん石、炭酸塩鉱物などが産している。カリ長石はパーサイト構造が顕著にみられる。石英は丸みを帯びていることが多く、またしばしば融食形を示す。単斜輝石の長径は0.5 mm以下であり、その産出割合は低い。ざくろ石及びジルコンは径0.1 mm以下で、また緑れん石は長径0.2 mm以下で、ともに産出は僅かである。酸



第3図 巨斑晶質流紋岩の写真。(a)露頭近くの転石。(b)岩石試料の研磨片。(c, d)薄片。c, dはそれぞれ直交ポーラー及び単ポーラー。Kfs：カリ長石、o-Chl：酸化緑泥石、Pl：斜長石、Qz：石英。

Fig. 3 Photographs of mega-porphyritic rhyolite: (a) boulder by the outcrop; (b) polished sample; (c, d) thin section images under cross-polarized light and open-polarized light, respectively.

Abbreviations: Kfs (potassium feldspar); o-Chl (oxide chlorite); Pl (plagioclase); Qz (quartz).

化緑泥石は長径0.1 mm以下の褐色を呈する細粒針状結晶として産する(第3図c)。変質のため、石基全体にセリサイトや微細なリュウコキシンが発達し、特に後者は斑晶の周りを取り囲むように産することがある。また、本流紋岩は剪断変形を被っており(第3図d)、特に付加体との境界周辺ではそれが著しい。斑晶鉱物もしばしば分断されている。

#### 4. ジルコン U-Pb 年代

年代測定した巨斑晶質流紋岩は、道路沿いの崖(39° 43' 28.74" N, 141° 18' 35.78" E)から採取された(第2図)。測定は株式会社京都フィッシュン・トラックに依頼した。測定機器は東京大学大学院理学系研究科附属地殻化学実験施設のフェムト秒レーザーシステムを搭載した二重収束型誘導結合プラズマ質量分析装置である(Yokoyama *et al.*, 2011; Sakata *et al.*, 2014)。詳細な測定条件につい

ては第1表に示した。本論では年代の議論に<sup>235</sup>U-<sup>207</sup>Pb年代よりも誤差の小さい<sup>238</sup>U-<sup>206</sup>Pb年代を採用し、また、<sup>238</sup>U-<sup>206</sup>Pb年代及び<sup>235</sup>U-<sup>207</sup>Pb年代が2σの誤差範囲で重複する場合をコンコールドとみなした。

測定した32粒子のジルコンうち31粒子がコンコールドであり、1粒子における誤差(2σ)は最大で±30 m.y.に達するが、各々の年代は309 ~ 252 Maの範囲に収まる(第2表)。コンコルディア年代は、277.7 ± 2.3 Ma (2σ) (MSWD: 0.84)であり(第4図a)、コンコールド粒子の加重平均年代は276.3 ± 2.2 Ma (2σ) (MSWD: 1.05)である(第4図b)。この年代は前期ペルム紀に相当する。なお、測定結果の精度を評価するために、1062.4 ± 0.4 Maを示すNancy 91500 (Wiedenbeck *et al.*, 1995)、33.0 ± 0.1 Maを示すOD-3 (岩野ほか, 2012; Iwano *et al.*, 2013; Lukács *et al.*, 2015)及び610.0 ± 0.9 Maを示すGJ-1 (Jackson *et al.*, 2004)の二次標準試料を分析した結果、文献値とのずれ

第1表 試料を測定した二重収束型結合誘導プラズマ質量分析装置の条件.

Table 1 Operating conditions of instrumentation using a double-focusing sector field mass spectrometry for the analysis.

Laser ablation	
Model	CARBIDE (Light Conversion)
Laser type	Femtosecond laser
Pulse duration	290 fs
Wave length	257 nm
Laser power	30 mW
Energy density	3.8 J/cm <sup>2</sup>
Spot size	10 μm (single spot)
Repetition rate	10 Hz
Duration of laser ablation	10 s
Carrier gas (He)	0.60 L/min
ICP-MS	
Model	Nu Plasma II (Nu Instruments Ltd.)
ICP-MS type	Multi-collector
Forward power	1300 W
Make-up gas (Ar)	0.80 L/min
ThO <sup>+</sup> /Th (oxide ratio)	<1 %
Data acquisition protocol	Time-resolved analysis
Data acquisition	16 s (8 s gas blank, 8 s ablation signal)
Monitor isotopes	<sup>202</sup> Hg, <sup>204</sup> Pb, <sup>206</sup> Pb, <sup>207</sup> Pb, <sup>208</sup> Pb, <sup>232</sup> Th, <sup>235</sup> U
Standards	
Primary standard	Plešovice <sup>*1</sup>
Secondary standard	OD-3 <sup>*2,3,4</sup> Nancy 91500 <sup>*5</sup> GJ-1 <sup>*6</sup>

\*1: Sláma *et al.* (2008); \*2: Iwano *et al.* (2012); \*3: Iwano *et al.* (2013); \*4: Lukács *et al.* (2015); \*5: Wiedenbeck *et al.* (1995)

は3 %以内に収まっており(付表1), 再現性に問題はない。

### 5. 考察：巨斑晶質流紋岩の帰属

巨斑晶質流紋岩は前期白亜紀の岩脈とこれまで考えられていた(川村ほか, 1996; 内野・羽地, 2021)。ただし, 本岩は, 1) 比較的産出規模が大きいこと, 2) 岩脈の貫入方向が通常卓越する北東-南西(内野・羽地, 2021)ではなく付加体の構造方向(西北西-東南東)と調和的であること, 3) 剪断変形を被っていること, 4) 中津川取水場付近にしか産しないことなど, 盛岡-岩泉地域に産する岩脈群の中では異なる特徴も示していた。そして今回, ジルコン年代測定を行った結果, 本岩は前期白亜紀岩脈ではなく, 前期ペルム紀後半の火山岩であることが判明した。

そこで改めてこの巨斑晶質流紋岩の帰属について考察する。前期ジュラ紀の付加体である中津川コンプレックスには, 玄武岩・石灰岩・チャートなど, 陸源性碎屑岩の年代より古い海洋性岩石が含まれている。本コンプレックスが所属する葛巻-釜石垂帯では, 古いもので後期石炭紀の海洋性岩石が存在し(例えば, 永広ほか, 2008), 中津川コンプレックス中にもペルム紀の微化石を含む石灰岩やチャートが産する(小貫, 1969; 村井ほ

か, 1983)。しかし, 北部北上帯に分布するジュラ紀付加体の構成要素としての火成岩は, 海山型あるいは中央海嶺型の苦鉄質岩であり(例えば, 土谷ほか, 1999b; 中江, 2021; 内野, 2021), 石英やカリ長石を大量に含むような珪長質火山岩(苦鉄質岩中の小規模な脈を除き)が当時の沈み込む海洋プレート上に存在していたとは考えにくい。また, 日本列島全体のジュラ紀付加体をみてもそのような例はない。

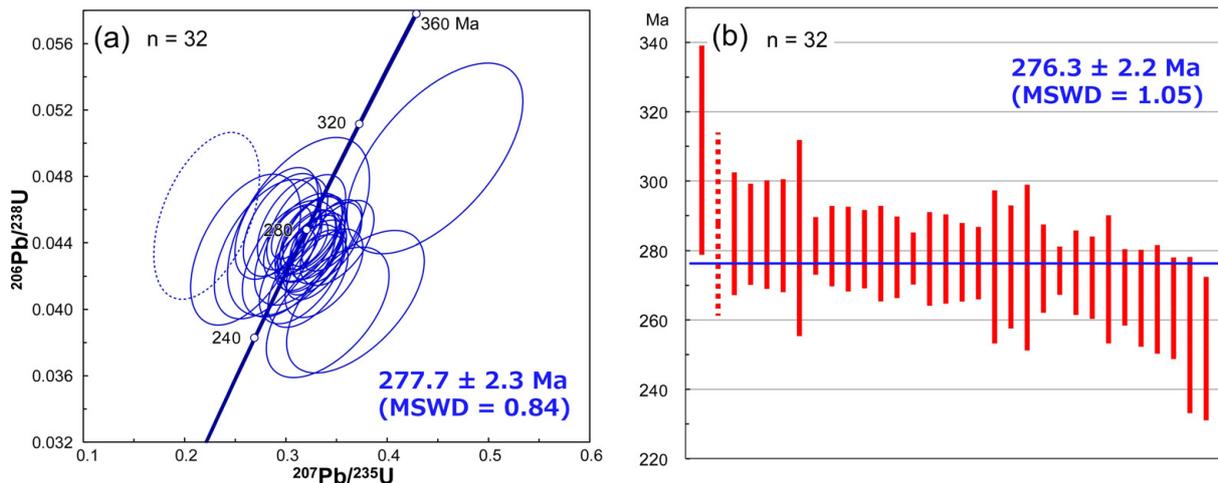
前述したように根田茂帯中にはそれを構成する付加体よりも古い蛇紋岩, 角閃石斑れい岩, 石英閃緑岩, 低温高圧型の結晶片岩といった構造岩塊が産する(内野・川村, 2006; Kawamura *et al.*, 2007; 内野, 2022; 内野・坂野, 2022)。そしてこれらの岩塊は白亜紀以降の構造運動によって, 初生的には構造的上位に存在していた, より古い地質体から移動・定置した可能性が考えられている。蛇紋岩・角閃石斑れい岩・石英閃緑岩については年代的にも南部北上帯の基盤をなす島弧オフィオライト(永広ほか, 1988の早池峰複合岩類)に由来し, 結晶片岩については当時根田茂帯付加体の構造的上位に存在していたであろう高圧変成帯(現在の母体-松ヶ平帯)の結晶片岩類に由来すると考えられている(内野ほか, 2008; 内野, 2022; 内野・坂野, 2022)。そのモデルに基づくと, 中津川コンプレックス中の巨斑晶質流紋岩も初生的に同コンプレックスの構造的上位に存在していたペルム紀の島弧火成岩体から由来した構造岩塊である可能性が考えられる(第5図)。本流紋岩が特に周辺部でカタクラスティックな変形を被っていることも構造岩塊であることを支持するものである。

ペルム紀の島弧火成岩は現在の北上山地では認識されていない。ただし, 南部北上帯の主に中部ペルム系に挟在する“薄衣型礫岩”には大量の花崗岩質岩礫や中性~珪長質火山岩礫が含まれており(例えば, 岩井・石崎, 1966; 加納, 1971), 花崗岩質岩中の角閃石のK-Ar年代は257 ± 9 ~ 237 ± 9 Ma (柴田, 1973)を, ジルコン及びモナザイトのCHIME年代は257 ± 19 ~ 244 ± 42 Ma (Takeuchi and Suzuki, 2000)を示すことから, これらの礫はペルム紀火成岩体を母岩とすると想定されている。最近, Li and Takeuchi (2022)によって薄衣型礫岩に含まれる花崗岩質岩礫中のジルコンのU-Pb年代が測定され, 306 ± 4 ~ 266 ± 4 Maの最若クラスター年代が示されている。また, Pastor-Galán *et al.* (2021)は南部北上帯に分布する中古生界について, 既存研究のデータも含め碎屑性ジルコンの年代分析を網羅的に行い, 270 ± 20 Ma頃に北上山地に大きな火成活動があったことを示している。根田茂帯の前期三畳紀付加体や北部北上帯のジュラ紀付加体中の砂岩から得られた碎屑性ジルコンも同様に290 ~ 250 Maの年代ピークを示している(内野, 2019; Uchino, 2021)。一方, 阿武隈山地では, 東縁部を通る双葉断層(第1図)沿いに狭長に分布する割山庄碎花崗

第2表 二重収束型結合誘導プラズマ質量分析装置による巨斑晶質流紋岩中ジルコンのU-Pb-Th同位体データ。アスタリスク(\*)はディスコードアントデータを示す。

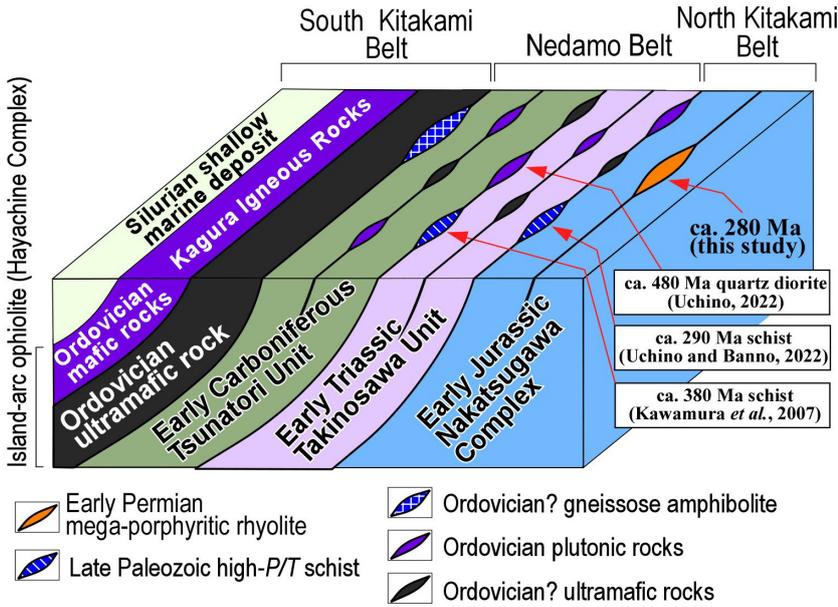
Table 2 U-Pb-Th isotopic data for analyzed zircon from the mega-porphyrific rhyolite determined using a double-focusing sector field mass spectrometry. Asterisk (\*) indicates a discordant data.

Grain no.	Isotopic ratios								U-Pb age (Ma)		
	$\frac{^{207}\text{Pb}}{^{206}\text{Pb}}$	Error	$\frac{^{206}\text{Pb}}{^{238}\text{U}}$	Error	$\frac{^{207}\text{Pb}}{^{235}\text{U}}$	Error	$\frac{^{208}\text{Pb}}{^{232}\text{Th}}$	Error	Th	$\frac{^{206}\text{Pb}}{^{238}\text{U}}$	Error
		2 $\sigma$		2 $\sigma$		2 $\sigma$		2 $\sigma$	U		2 $\sigma$
1	0.0521 ± 0.0055		0.0436 ± 0.0027		0.3137 ± 0.0365		0.0122 ± 0.0011		0.66	275.2 ± 17.7	
2	0.0352 ± 0.0063		0.0456 ± 0.0041		0.2218 ± 0.0426		0.0189 ± 0.0020		0.60	287.6 ± 26.4 *	
3	0.0467 ± 0.0049		0.0452 ± 0.0027		0.2907 ± 0.0336		0.0110 ± 0.0010		0.68	284.8 ± 17.7	
4	0.0661 ± 0.0089		0.0404 ± 0.0035		0.3687 ± 0.0555		0.0133 ± 0.0014		0.80	255.6 ± 22.5	
5	0.0492 ± 0.0041		0.0451 ± 0.0023		0.3065 ± 0.0283		0.0139 ± 0.0011		0.67	284.6 ± 14.5	
6	0.0530 ± 0.0034		0.0446 ± 0.0018		0.3262 ± 0.0239		0.0142 ± 0.0011		0.77	281.2 ± 11.5	
7	0.0621 ± 0.0081		0.0398 ± 0.0032		0.3412 ± 0.0495		0.0116 ± 0.0011		1.03	251.7 ± 20.7	
8	0.0433 ± 0.0067		0.0436 ± 0.0037		0.2602 ± 0.0444		0.0188 ± 0.0020		0.52	275.0 ± 23.9	
9	0.0660 ± 0.0091		0.0491 ± 0.0047		0.4471 ± 0.0710		0.0388 ± 0.0046		0.25	308.9 ± 30.1	
10	0.0580 ± 0.0048		0.0422 ± 0.0022		0.3376 ± 0.0314		0.0193 ± 0.0016		0.47	266.2 ± 14.0	
11	0.0563 ± 0.0035		0.0444 ± 0.0017		0.3455 ± 0.0243		0.0150 ± 0.0011		0.71	280.3 ± 11.3	
12	0.0504 ± 0.0083		0.0450 ± 0.0044		0.3125 ± 0.0573		0.0204 ± 0.0023		0.52	283.6 ± 28.2	
13	0.0559 ± 0.0050		0.0417 ± 0.0023		0.3218 ± 0.0322		0.0130 ± 0.0011		0.73	263.4 ± 14.7	
14	0.0505 ± 0.0034		0.0441 ± 0.0018		0.3069 ± 0.0236		0.0131 ± 0.0010		0.66	278.0 ± 11.7	
15	0.0532 ± 0.0022		0.0440 ± 0.0012		0.3228 ± 0.0152		0.0143 ± 0.0010		0.68	277.6 ± 7.5	
16	0.0548 ± 0.0032		0.0438 ± 0.0016		0.3312 ± 0.0221		0.0136 ± 0.0010		0.60	276.3 ± 10.4	
17	0.0578 ± 0.0043		0.0440 ± 0.0021		0.3506 ± 0.0297		0.0130 ± 0.0011		0.66	277.5 ± 13.5	
18	0.0532 ± 0.0042		0.0442 ± 0.0021		0.3244 ± 0.0287		0.0138 ± 0.0011		0.63	279.0 ± 13.7	
19	0.0530 ± 0.0037		0.0445 ± 0.0019		0.3251 ± 0.0253		0.0118 ± 0.0009		0.80	280.4 ± 12.2	
20	0.0496 ± 0.0023		0.0446 ± 0.0013		0.3054 ± 0.0161		0.0150 ± 0.0011		0.70	281.3 ± 8.3	
21	0.0468 ± 0.0064		0.0436 ± 0.0034		0.2819 ± 0.0430		0.0103 ± 0.0012		0.83	275.2 ± 22.0	
22	0.0541 ± 0.0037		0.0433 ± 0.0019		0.3238 ± 0.0257		0.0139 ± 0.0013		0.69	273.5 ± 12.1	
23	0.0514 ± 0.0045		0.0451 ± 0.0024		0.3201 ± 0.0318		0.0127 ± 0.0012		0.77	284.5 ± 15.6	
24	0.0477 ± 0.0045		0.0451 ± 0.0025		0.2965 ± 0.0315		0.0152 ± 0.0015		0.65	284.2 ± 16.2	
25	0.0530 ± 0.0033		0.0438 ± 0.0018		0.3205 ± 0.0234		0.0138 ± 0.0012		0.74	276.6 ± 11.3	
26	0.0542 ± 0.0051		0.0421 ± 0.0024		0.3151 ± 0.0337		0.0119 ± 0.0013		0.55	265.9 ± 15.7	
27	0.0553 ± 0.0036		0.0431 ± 0.0018		0.3287 ± 0.0254		0.0139 ± 0.0013		0.59	272.1 ± 11.8	
28	0.0520 ± 0.0017		0.0435 ± 0.0011		0.3120 ± 0.0138		0.0140 ± 0.0012		0.39	274.2 ± 7.0	
29	0.0562 ± 0.0039		0.0440 ± 0.0020		0.3408 ± 0.0278		0.0134 ± 0.0012		0.82	277.5 ± 12.8	
30	0.0511 ± 0.0057		0.0430 ± 0.0029		0.3035 ± 0.0380		0.0166 ± 0.0017		0.62	271.6 ± 18.4	
31	0.0536 ± 0.0038		0.0435 ± 0.0020		0.3221 ± 0.0267		0.0124 ± 0.0012		0.65	274.7 ± 12.7	
32	0.0560 ± 0.0034		0.0427 ± 0.0017		0.3299 ± 0.0239		0.0149 ± 0.0013		0.72	269.4 ± 11.0	



第4図 巨斑晶質流紋岩から得られたジルコン年代。(a)コンコーディア図及びコンコーディア年代。(b)コンコードアント粒子の加重平均年代。点線はディスコードアントデータ。MSWD：加重偏差の2乗の平均。年代の算定及び図の作成にはエクセル(マイクロソフト社製)のアドインモジュールIsoplot/Ex 4.15 (Ludwig, 2012)を使用した。

Fig. 4 Zircon age data from the mega-porphyrific rhyolite: (a) concordia diagram and age; (b) bar chart showing individual analyses and weighted mean age (horizontal blue bar). Dotted line indicates discordant data. MSWD: mean square weighted deviation. The ages and figures were shown using Isoplot/Ex 4.15 (Ludwig, 2012), an add-on module for the Microsoft Excel.



第5図 南部北上帯北縁部・根田茂帯・北部北上帯南縁部中に位置する構造岩塊を示したブロックダイアグラム。

Fig. 5 Schematic block diagram showing arrangements of the tectonic blocks in the northern part of the South Kitakami Belt, Nedamo Belt and the southern part of the North Kitakami Belt, central Kitakami Massif.

閃緑岩(藤田ほか, 1988)から  $308 \pm 3$  Maと  $302 \pm 4$  MaのジルコンU-Pb年代が得られており(Tsuchiya *et al.*, 2014), 南部北上帯(南延長部)には僅かであるが石炭紀末の深成岩が存在する。

これらを考慮すると, 石炭紀末~中期ペルム紀に島弧火成岩体が存在していた蓋然性は高く, その断片が現在の中津川コンプレックス中に構造岩塊として保存されている可能性がある。巨斑晶質流紋岩は, 現在の日本列島ではほぼ失われている石炭紀末~ペルム紀島弧火成岩体(西南日本の“古領家帯”に相当)の復元の手がかりとなる点で, また, 別の地帯から岩石を移動・定置させる構造運動が根田茂帯のみならず北部北上帯にも及んでいる可能性を示唆する点で重要である。

## 6. まとめ

- ・ 北部北上帯中津川コンプレックス中には巨斑晶質流紋岩が産し, そのジルコンから約276 Ma (前期ペルム紀後半)のU-Pb年代が得られた。
- ・ 巨斑晶質流紋岩は中津川コンプレックス中に定置した構造岩塊であり, 現在ではほぼ失われている古生代後期の島弧火成岩体由来する可能性がある。

謝辞: 株式会社京都フィッシュン・トラックの檀原 徹博士及び岩野英樹博士にはジルコンのU-Pb年代を測定いただいた。地質調査総合センターの高橋 浩博士には査読を通して有益なコメントをいただいた。地質情報基盤センター地質標本館室地質試料調製グループの諸氏には薄片を作製いただいた。記して感謝申し上げる。

## 文献

- 永広昌之・川村信人・川村寿郎(2005) 東北地方, 中・古生界, 概説および構造帯区分. 日本の地質増補版編集委員会編, 日本の地質増補版, 共立出版. 49-50.
- 永広昌之・山北 聡・高橋 聡・鈴木紀毅(2008) 安家一久慈地域の北部北上帯ジュラ紀付加体. 地質学雑誌, **114** 補遺, 121-139.
- 永広昌之・大上和良・蟹沢聡史(1988) “早池峰構造帯”研究の現状と課題. 地球科学, **42**, 317-335.
- 藤田至則・加納 博・滝沢文教・八島隆一(1988) 角田地域の地質. 地域地質研究報告(5万分の1地質図幅), 地質調査所, 99p.
- 岩野英樹・折橋裕二・檀原 徹・平田岳史・小笠原正継(2012) 同一ジルコン結晶を用いたフィッシュン・トラックとU-Pbダブル年代測定法の評価: 島根県川本花崗閃緑岩中の均質ジルコンを用いて. 地質学雑誌, **118**, 365-375.
- 岩井淳一・石崎国熙(1966) 北上山地薄衣式礫岩の研究: とくにその古地理学的・構造地質学的意義について. 東北大学理学部地質学古生物学教室研究邦文報告, **62**, 35-53.
- Iwano, H., Orihashi, Y., Hirata, T., Ogasawara, M., Danhara, T., Horie, K., Hasebe, N., Sueoka, S., Tamura, A., Hayasaka, Y., Katsube, A., Ito, H., Tani, K., Kimura, J., Chang, Q., Kouchi, Y., Haruta, Y. and Yamamoto, K. (2013) An inter-laboratory evaluation of OD-3 zircon for use as a secondary U-Pb dating standard. *Island Arc*, **22**, 382-394.
- Jackson, S. E., Pearson, N. J., Griffin, W. L. and Belousova, E.

- A. (2004) The application of laser ablation-inductively coupled plasma-mass spectrometry to in situ U–Pb zircon geochronology. *Chemical Geology*, **211**, 47–69.
- 加納 博(1971)北上山地の薄布式礫岩(総括)―含花崗質岩礫岩の研究(その22)―. 地質学雑誌, **77**, 415–440.
- Kawamura, M., Uchino, T., Gouzu, C. and Hyodo, H. (2007) 380 Ma  $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$  ages of the high-P/T schists obtained from the Nedamo Terrane, Northeast Japan. *Journal of Geological Society of Japan*, **113**, 492–499.
- 川村寿郎・井龍康文・川村信人・町山栄章・吉田孝紀(1996) 南部北上古生界標準層序と“早池峰構造帯”. 日本地質学会第103年学術大会見学旅行案内書, 59–97.
- 川村寿郎・内野隆之・川村信人・吉田孝紀・中川 充・永田秀尚(2013) 早池峰山地域の地質. 地域地質研究報告(5万分の1地質図幅), 産総研地質調査総合センター, 101p.
- 村井禎允・大上知良・工藤春雄(1983) 岩手県における珪石資源調査報告書. 岩手県商工労働部工鉱業課, 13p.
- 中江 訓(2021) 岩手県久慈地域における北部北上帯ジュラ系付加複合体に挟在する苦鉄質岩の化学組成と起源. 地質調査研究報告, **72**, 173–190.
- Ludwig, K. R. (2012) User's Manual for Isoplot 3.70: Geochronological Toolkit for Microsoft Excel. *Berkeley Geochronology Center Special Publication*, no. 5, 75p.
- Lukács, R., Harangi, S., Bachmann, O., Guillong, M., Danišik, M., Buret, Y., von Quadt, A., Dunkl, I., Fodor, L., Sliwinski J., Soós, I. and Szepesi, J. (2015) Zircon geochronology and geochemistry to constrain the youngest eruption events and magma evolution of the Mid-Miocene ignimbrite flare-up in the Pannonian Basin, eastern central Europe. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, **170**, 1–26.
- 松岡 篤(1988) 北部北上帯(狭義)よりジュラ紀古世放射虫化石の発見. 地球科学, **42**, 104–106.
- 小貫義男(1969) 北上山地地質誌. 東北大地質古生物研報, no. 69, 1–239.
- Pastor-Galán, D., Spencer, C. J., Furukawa, T. and Tsujimori, T. (2021) Evidence for crustal removal, tectonic erosion and flare-ups from the Japanese evolving forearc sediment provenance. *Earth and Planetary Science Letters*, **564**, 116893. doi:10.1016/j.epsl.2021.116893
- Sakata, S., Hattori, K., Iwano, H., Yokoyama, T. D., Danhara, T. and Hirata, T. (2014) Determination of U–Pb ages for young zircons using laser ablation-ICP-mass spectrometry coupled with an ion detection attenuator device. *Geostandards and Geoanalytical Research*, **38**, 409–420.
- 柴田 賢(1973) 氷上花崗岩および薄布花崗岩礫のK–Ar年代. 地質学雑誌, **79**, 705–707.
- Sláma, J., Košler, J., Condon, J. D., Crowley, J. L., Gerdes, A., Hanchar, J. M., Horstwood, M. S. A., Morris, G. A., Nasdala, L., Norberg, N., Schaltegger, U., Schoene, B., Tubrett, M. N. and Whitehouse, M. J. (2008) Plešovice zircon — A new natural reference material for U–Pb and Hf isotopic microanalysis. *Chemical Geology*, **249**, 1–35.
- Takeuchi, M. and Suzuki, K. (2000) Permian CHIME ages of leucocratic tonalite clasts from Middle Permian Usuginu-type conglomerate in the South Kitakami Terrane, northeastern Japan. *Journal of Geological Society of Japan*, **106**, 812–815.
- 土谷信高・高橋和恵・木村純一(1999a) 北上山地の前期白亜紀深成活動に先行する岩脈類の岩石化学的性質. 地質学論集, no. 53, 111–134.
- 土谷信高・和田元子・木村純一(1999b) 北部北上帯に産する緑色岩の岩石化学的特徴. 地質学論集, no. 52, 165–179.
- Tsuchiya, N., Takeda, T., Tani, K., Adachi, T., Nakano, N., Osanai, Y. and Kimura, J. (2014) Zircon U–Pb age and its geological significance of late Carboniferous and Early Cretaceous adakitic granites from eastern margin of the Abukuma Mountains, Japan. *Journal of Geological Society of Japan*, **120**, 37–51.
- 内野隆之(2019) 岩手県外山地域の北部北上帯に分布するジュラ紀付加体中砂岩の碎屑性ジルコンU–Pb年代. 地質調査研究報告, **70**, 357–372.
- 内野隆之(2021) 北部北上帯南西縁部, ジュラ紀付加体中玄武岩の地球化学的特徴と起源. 地質調査研究報告, **72**, 109–118.
- Uchino, T. (2021) Recognition of an Early Triassic accretionary complex in the Nedamo Belt of the Kitakami Massif, NE Japan: New evidence of correlation with SW Japan. *Island Arc*, **30**, e12397. doi:10.1111/iar.12397
- 内野隆之(2022) 根田茂帯付加体中に挟在する石英閃緑岩岩塊の前期オルドビス紀ジルコン年代. 地質学雑誌, **128**, 221–227. doi.org:10.5575/geosoc.2022.0019
- 内野隆之・坂野靖行(2022) 根田茂帯・北部北上帯境界で見出された古生代後期の含ざくろ石低温高压型結晶片岩とその帰属. 地質学雑誌, **128**, 1–6. doi:10.5575/geosoc.2021.0034
- 内野隆之・羽地俊樹(2021) 北上山地中西部の中古生代付加体を貫く白亜紀岩脈群の岩相・年代と貫入応力解析から得られた引張場. 地質学雑誌, **127**, 651–666.
- 内野隆之・川村信人(2006) 根田茂帯(旧“早池峰帯”)から発見された藍閃石を含む苦鉄質片岩とその意義. 地

- 質学雑誌, **112**, 478–481.
- 内野隆之・鈴木紀毅(2021)岩手県盛岡東部, 北部北上帯南西縁部の付加体泥岩中の中生代放散虫化石. 地質調査研究報告, **72**, 119–127.
- 内野隆之・川村信人・川村寿郎(2008)北上山地前期石炭紀付加体「根田茂帯」の構成岩相と根田茂帯・南部北上帯境界. 地質学雑誌, **114**補遺, 141–157.
- Wiedenbeck, M., Allé, P., Corfu, F., Griffin, W. L., Meier, M., Oberli, F., von Quadt, A., Roddick, J. C. and Spiegel, W. (1995) Three natural zircon standards for U–Th–Pb, Lu–Hf, trace element and REE analyses. *Geostandards and Geoanalytical Research*, **19**, 1–23.
- Yokoyama, T. D., Suzuki, T., Kon, Y. and Hirata, T. (2011) Determinations of rare earth element abundance and U–Pb age of zircons using multispot laser ablation-inductively coupled plasma mass spectrometry. *Analytical Chemistry*, **83**, 8892–8899.
- 吉田鎮男(1981)チャートラミナイト: 岩石学的記載と本邦地相斜における産状. 地質学雑誌, **87**, 131–141.
- ( 受 付 : 2022年6月2日 ; 受 理 : 2022年12月6日 )

## Appendix

付表1 二重収束型結合誘導プラズマ質量分析装置による2次標準試料のU–Pb–Th同位体データ.

Table A1 U–Pb–Th isotopic data from secondary zircon standards using a double-focusing sector field mass spectrometry.

Grain no.	Isotopic ratios								U–Pb age (Ma)		
	$\frac{^{207}\text{Pb}}{^{206}\text{Pb}}$	Error 2 $\sigma$	$\frac{^{206}\text{Pb}}{^{238}\text{U}}$	Error 2 $\sigma$	$\frac{^{207}\text{Pb}}{^{235}\text{U}}$	Error 2 $\sigma$	$\frac{^{208}\text{Pb}}{^{232}\text{Th}}$	Error 2 $\sigma$	Th/U	$\frac{^{206}\text{Pb}}{^{238}\text{U}}$	Error 2 $\sigma$
91500 1-1	0.0744	± 0.0021	0.1798	± 0.0062	1.8454	± 0.0782	0.0509	± 0.0035	0.41	1066.1	± 40.1
91500 1-2	0.0764	± 0.0021	0.1794	± 0.0061	1.8904	± 0.0786	0.0567	± 0.0039	0.36	1063.7	± 39.4
91500 1-3	0.0734	± 0.0021	0.1774	± 0.0060	1.7962	± 0.0746	0.0476	± 0.0033	0.43	1052.6	± 38.6
91500 2-1	0.0753	± 0.0026	0.1845	± 0.0071	1.9161	± 0.1035	0.0624	± 0.0055	0.36	1091.6	± 45.7
GJ1 1-1	0.0599	± 0.0013	0.0965	± 0.0020	0.7974	± 0.0224	0.0318	± 0.0024	0.05	594.1	± 12.9
GJ1 1-2	0.0599	± 0.0013	0.0970	± 0.0020	0.8016	± 0.0224	0.0219	± 0.0016	0.08	596.8	± 12.9
GJ1 1-3	0.0597	± 0.0013	0.0976	± 0.0020	0.8038	± 0.0223	0.0326	± 0.0024	0.05	600.1	± 13.0
GJ1 2-1	0.0610	± 0.0019	0.0973	± 0.0026	0.8190	± 0.0356	0.0294	± 0.0027	0.06	598.4	± 16.5
OD3 1-2	0.0446	± 0.0045	0.0052	± 0.0002	0.0319	± 0.0032	0.0017	± 0.0001	1.00	33.3	± 1.07
OD3 1-3	0.0464	± 0.0040	0.0050	± 0.0001	0.0318	± 0.0027	0.0017	± 0.0001	1.05	32.0	± 0.91
OD3 1-4	0.0423	± 0.0039	0.0052	± 0.0002	0.0304	± 0.0028	0.0017	± 0.0001	1.13	33.6	± 1.00
OD3 2-1	0.0456	± 0.0043	0.0052	± 0.0002	0.0329	± 0.0032	0.0016	± 0.0001	1.15	33.6	± 1.15



## Multi-element analysis of geological samples using ICP-MS equipped with integrated sample introduction and aerosol dilution systems

NAKAMURA Atsunori<sup>1,\*</sup>, KUBOTA Ran<sup>1</sup> and OHTA Atsuyuki<sup>1</sup>

NAKAMURA Atsunori, KUBOTA Ran and OHTA Atsuyuki (2023) Multi-element analysis of geological samples using ICP-MS equipped with integrated sample introduction and aerosol dilution systems. *Bulletin of the Geological Survey of Japan*, vol. 74(2), p. 71–85, 4 figs, 9 tables.

**Abstract:** Advances in inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) have facilitated multi-elemental analyses of various geological samples. However, time-efficient measurement of high-matrix samples is challenging. In this study, we demonstrate the experimental setup of a new ICP-MS, Agilent 7900, equipped with a collision/reaction cell (CRC), an ultra-high matrix introduction (UHMI) system, and a third-generation integrated sample introduction system (ISIS3). The CRC effectively reduces molecular interference. To obtain a sufficiently low background equivalent concentration and blank/standard ratio, the He gas flow rate was set to 4.5 mL/min. The UHMI system is an aerosol dilution system that minimizes the matrix effect, reducing the interference from doubly charged ions, element oxide ions, plasma-based polyatomic ions, acid-based polyatomic ions, and matrix-based polyatomic ions. The ten-fold dilution mode (HMI-8) was very effective in minimizing the formation rate of oxide ions and matrix-based polyatomic ions. For the quantitative multi-element analysis of geochemical samples, the matrix effect caused by the decrease in ionization efficacy owing to coexisting major elements is a severe problem. However, the matrix effect for trace elements has not been successfully corrected using the internal standard method for natural sample measurements. Therefore, we used a matrix-matched standard solution prepared from JB-1a by adding Li, Be, Ni, Cu, Zn, As, Mo, Ag, Cd, Sn, Sb, Cs, Tl, Pb, and Bi. The ISIS3 reduced the measurement time by approximately 80 min when measuring 42 elements in 50 samples compared with the previous sample introduction system, in which the measurement solution was diluted with water. With the optimized setting parameters, we confirmed that the concentrations of 42 elements in the eight geochemical reference materials were comparable to their referenced values.

**Keywords:** multi-element analysis, time-efficient measurement, high-matrix sample, matrix effect, isobaric molecular interference, spectral interference, doubly charged ion, oxide ion, ICP-MS

### 1. Introduction

Technical developments in inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) have contributed to advancements in various disciplines of geochemistry. However, measuring a large number of high-matrix samples is still challenging (e.g., Takahashi and Yamada, 2004). Geological Survey of Japan (GSJ), National Institute of Advanced Industrial Science and Technology, has prepared geochemical maps to reveal the natural background of elements on the Earth by measuring 53 elements in 3000 stream and 4900 marine sediment samples (Imai *et al.*, 2004; Imai *et al.*, 2010; Ohta *et al.*, 2021). Currently, we have been conducting high-

resolution geochemical mapping in Kanto region, Chubu region, Kansai region, and Okinawa Islands (Imai *et al.*, 2015; Imai *et al.*, 2019). This requires time-efficient measurements of a large quantity of high-matrix samples (over 2000 samples).

Therefore, we recently introduced a new ICP-MS, Agilent 7900 (Agilent Technologies, Santa Clara, USA), equipped with a collision/reaction cell to lower spectral interference, an integrated sample introduction system to reduce the measurement time, an autosampler to process a large number of samples, and an aerosol dilution system to minimize the matrix effect. However, the degrees of interference and matrix effects when combining highly sensitive Agilent 7900 and the equipped facilities are poorly understood. In this study, we present

<sup>1</sup> AIST, Geological Survey of Japan, Research Institute of Geology and Geoinformation

\* Corresponding author: NAKAMURA, A., Central 7, 1-1-1 Higashi, Tsukuba, Ibaraki 305-8567, Japan. Email:nakamura-a@aist.go.jp

the basic performance of the system, highlighting that the interferences and matrix effects are negligible or sufficiently low. The settings described here are applicable to various geological high-matrix samples.

In this study, we first evaluate the performance of a collision/reaction cell (CRC). Second, we demonstrate the performance of the aerosol dilution system, which reduces interferences by doubly charged ions, oxide ions, and isobaric molecular ions. Third, we investigate the matrix effect caused by a decrease in the ionization efficacy of trace elements by coexisting major elements. We then determine the setup parameters of the sample introduction system to improve the time efficiency of the measurements. Finally, we measure 42 elements in geochemical reference materials to evaluate the fundamental performance of our new equipment.

## 2. Apparatus

An Agilent 7900 mass spectrometer was equipped with standard devices, including a glass nebulizer, a quartz spray chamber cooled at 2°C using a Peltier cooling system, standard nickel sampling and skimmer cones, a quartz torch with 2.5 mm injector, x-lens, and a fourth-generation octopole reaction system (ORS<sup>4</sup>) collision/reaction cell. The ORS<sup>4</sup> provides fast cell gas switching and the most effective interference removal using kinetic energy discrimination in the He mode (McCurdy *et al.*, 2006). As an optional function, the ICP-MS is equipped with an autosampler (SPS4) for rapid processing of large amounts of sample, a third-generation integrated sample introduction system (ISIS3) for improving the time-efficiency of measurements, and an ultra-high matrix introduction (UHMI) system for high-matrix analysis.

The valve system within the ISIS3 facilitates simultaneous introduction of the solution to the ICP-MS and washing of the tubes that are not used during the measurements (Wilbur and Jones, 2010; Yamanaka and Wilbur, 2014). Therefore, compared with conventional autosampler systems, ISIS3 significantly reduces the time required for sample switching. Figure 1 shows the schematic illustration of the ISIS3. First, the sample solution is rapidly introduced into the sample loop using an ISIS3 piston pump (Fig. 1a). Simultaneously, the carrier solution mixed with the online internal standard solution is nebulized. The carrier solution then passes through the loop as the valve switches, pushing the sample solution into the nebulizer (Fig. 1b). The rinsing of the autosampler probe begins at the same time as the sample is injected, and the measurement begins after the intensity stabilizes. After data acquisition, the valve returns to the load position, the HNO<sub>3</sub> solution pushes out any remaining sample to waste, and the carrier solution rinses the nebulizer (Fig. 1c). Because the unused routes are washed alternately at each stage, the total measurement time can be significantly shortened (Fig. 1d).

The UHMI system employs sample aerosol dilution

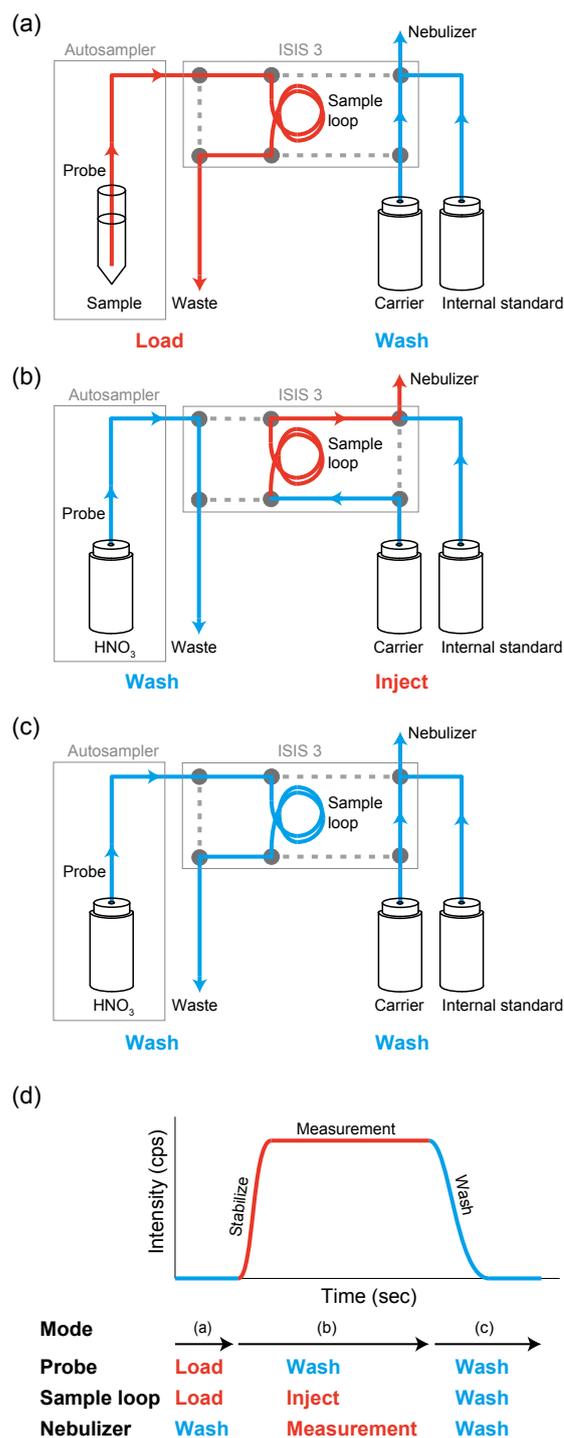


Fig. 1 Schematic illustration of the ISIS3 (modified after Wilbur and Jones, 2010; Yamanaka and Wilbur, 2014): (a) sample loading, (b) sample injection, and (c) sample loop washing. Bold lines in a–c represent active tubes connected by the valves. Dashed lines represent off-line tubes. (d) Change in signal intensity with respect to time. The characters on the arrows indicate the modes of the operation, which are shown in panel a–c. The probe and nebulizer are washed alternately, reducing the total amount of time consumed for a sample.

Table 1 Operating parameters of the ICP-MS.

ICP-MS parameter	No gas mode	He mode
Plasma mode	normal mode	HMI-8
RF power (W)	1,600	
Spray chamber temp (°C)	2	
Sampling depth (mm)	10	
Plasma gas flow (L/min)	15.0	
Carrier gas flow (L/min) <sup>a</sup>	0.95	
Lens tune	Autotune	
Cell gas flow (mL/min)	–	4.5
Stabilization time from No gas mode to He mode (s)	15	
Energy discrimination (V)	5.0	

<sup>a</sup>Total flow rate of nebulizer gas and dilution gas.

technology that uses clean argon gas and is a breakthrough system that eliminates the potential problems of a liquid dilution system. Previously, risks of sample contamination, sample leaks, and dilution errors have been reported for liquid dilution systems (Proper *et al.*, 2020). In contrast, the UHMI system uses a dilution gas, which is introduced through a spray chamber. By diluting with gas rather than water, the UHMI system can significantly reduce the oxide interference. The dilution factor was selected from 1 to 1/100. Herein, the ten-fold dilution mode (HMI-8) was used. The instrumental conditions, including UHMI settings, are summarized in Table 1. The instrumental parameters were set to achieve approximately 1.0 % of the CeO/Ce rate and approximately 1.5 % of the Ce<sup>++</sup>/Ce rate.

### 3. Experiments

#### 3.1 Reagents

A multi-element calibration solution and an In solution as an internal standard were prepared from a 1000 mg/L atomic absorption standard solution supplied by Kanto Chemical Co., Inc. Briefly, 10000 mg/L or 1000 mg/L ICP-MS standard solutions of Na, Mg, Al, K, Ca, and Fe, supplied by Merck Millipore, were used to evaluate the matrix effect on the declining intensity of minor elements. All acids, including HF, HNO<sub>3</sub>, HCl, and HClO<sub>4</sub>, were of atomic absorption standard grade supplied by Kanto Chemical Co., Inc. Double-deionized water was produced by RFD300NC (ADVANTEC Co., Inc.) and further purified to 18.2 MΩ resistivity by Milli-Q Simplicity (Merck Millipore). Geochemical reference materials supplied by the Geological Survey of Japan (e.g. Imai *et al.*, 1995; Imai *et al.*, 1996; Terashima *et al.*, 2002; Okai, 2016; Nakamura *et al.*, 2020) were used.

#### 3.2 Optimization of the He gas flow rate in the collision cell

Molecular interference arising from the matrix in the sample solution and Ar gas is reduced by He interactions in the collision cell. Given that the enhanced He gas flow

rate reduces both polyatomic interference and analyte ions, we optimized the cell gas flow rate. The He gas flow rate was increased from 0.0 mL/min to 8.0 mL/min in steps of 0.5 mL/min. To evaluate the interference from <sup>40</sup>Ar<sup>16</sup>O and <sup>40</sup>Ar<sup>38</sup>Ar, we measured the ion intensities of <sup>56</sup>Fe and <sup>78</sup>Se. For this experiment, a standard solution containing 10 ng/mL Fe and Se was prepared.

The difference in intensity between the standard and the blank is expressed as follows:

$$\Delta I/I = (I_{\text{standard}} - I_{\text{blank}})/I_{\text{standard}},$$

where  $I_{\text{standard}}$  and  $I_{\text{blank}}$  are the intensities of the standard and blank solutions, respectively.

#### 3.3 Interference of doubly charged (M<sup>++</sup>) and oxide (MO) ions on analytes

The interference caused by the doubly charged ions and element oxide ions in our system was quantified using 32 elements (Ca, Sc, V, Mn, Fe, Co, Ti, Cr, Ni, Ga, Ge, Se, Zr, Nb, Mo, Sn, Sb, Ba, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, and Lu). In particular, we examined the effectiveness of the UHMI system in reducing the interference from the doubly charged ions and element oxide ions. Table 2 shows the measured elements with their masses, the interfered elements with their masses, and the formation rates of the doubly charged and oxide ions. The 32 elements were separated into 15 solutions to avoid overlapping of the doubly charged and oxide ions on the measured masses. Sample solutions containing 10 µg/L and 100 µg/L analytes were measured in normal (without dilution) and in ten-fold dilution modes (HMI-8), respectively.

#### 3.4 Interference of isobaric molecular ions on analytes

Five sample solutions were prepared to evaluate the polyatomic interferences derived from the plasma and/or aqueous matrix (Table 3). Interferences from <sup>40</sup>Ar<sup>38</sup>Ar, <sup>40</sup>Ar<sup>23</sup>Na, and <sup>35</sup>Cl<sup>16</sup>O were evaluated for P, V, Cr, Ni, Cu,

Table 2 Formation rates of doubly charged (M<sup>++</sup>) and oxide (MO) ions.

Mass	Element in solution	M <sup>++</sup>				MO			
		Interfered element	Analyte mass	No- dilution	HMI-8	Interfered element	Analyte mass	No- dilution	HMI-8
44	Ca	Ne	22	0.50%	0.48%	Ni	60	2.7%	n.d.
48	Ca	Mg	24	n.d.	n.d.	Ni, Zn	64	n.d.	n.d.
45	Sc					Ni	61	0.01%	n.d.
51	V					Zn	67	0.01%	n.d.
55	Mn					Ga	71	<0.01%	n.d.
54	Fe	Al	27	0.75%	n.d.	Ge	70	n.d.	n.d.
59	Co					As	75	<0.01%	<0.01%
47	Ti					Cu	63	5.2%	n.d.
49	Ti					Cu	65	0.90%	n.d.
50	Ti	Mg	25	n.d.	n.d.	Zn	66	31%	n.d.
50	Cr	Mg	25	<0.1%	n.d.	Zn	66	4.9%	n.d.
52	Cr	Mg	26	n.d.	n.d.	Zn	68	0.20%	n.d.
53	Cr					Ga	69	n.d.	n.d.
60	Ni	Si	30	n.d.	n.d.	Ge, Se	76	— <sup>a</sup>	— <sup>a</sup>
62	Ni	P	31	0.15%	n.d.	Se	78	0.15%	0.11%
69	Ga					Rb	85	0.22%	0.17%
74	Ge	Cl	37	n.d.	n.d.	Zr	90	n.d.	n.d.
77	Se					Nb	93	n.d.	n.d.
82	Se	K	41	n.d.	n.d.	Mo, Ru	98	n.d.	n.d.
91	Zr					Ag	107	0.16%	0.07%
93	Nb					Ag	109	0.11%	0.03%
95	Mo					Cd	111	<0.01%	<0.01%
117	Sn					Cs	133	0.18%	0.06%
118	Sn	Co	59	0.39%	n.d.	Ba	134	0.12%	<0.01%
120	Sn					Ba	136	n.d.	<0.01%
123	Sb					La	139	<0.01%	<0.01%
130	Ba	Cu	65	5.1%	0.38%	Nd	146	n.d.	n.d.
135	Ba					Eu	151	0.08%	0.01%
136	Ba	Zn	68	4.1%	2.6%	Sm, Gd	152	0.07%	0.05%
137	Ba					Eu	153	0.05%	0.03%
138	Ba	Ga	69	4.1%	2.8%	Sm, Gd	154	<0.01%	<0.01%
139	La					Gd	155	0.23%	0.12%
140	Ce	Zn, Ge	70	0.97%	0.86%	Gd, Dy	156	0.28%	0.12%
142	Ce	Ga	71	0.93%	0.85%	Gd, Dy	158	0.46%	0.30%
141	Pr					Gd	157	0.39%	0.20%
142	Nd	Ga	71	0.79%	0.75%	Gd, Dy	158	0.33%	0.13%
143	Nd					Tb	159	0.40%	0.18%
150	Nd	As	75	0.72%	0.87%	Er	166	0.35%	0.14%

<sup>a</sup> Formation rate was not determined because of interference from <sup>40</sup>Ar<sup>36</sup>Ar.

Zn, As, Se, and Mo. In conjunction with this experiment, we examined the effectiveness of the UHMI system, which reduced the interference of isobaric molecular ions. The analytes and interference species are listed in Table 4. Solution 1 (0.35 mol/L HCl) and solution 2 (0.36 mol/L HNO<sub>3</sub>) were measured both in the normal and HMI-8 modes. Solutions 3 L, 4 L, and 5 L were measured in the normal mode (without dilution), whereas solutions 3H,

4H, and 5H were measured in the HMI-8 mode (Table 3).

### 3.5 Matrix effect due to major elements

The decrease in the ionization efficiency of trace elements (Li, Be, Ni, Cu, Zn, Mo, Cd, Sn, Sb, Cs, Pb, Tl, and Bi) caused by coexisting major elements (Na, Mg, Al, K, Ca, and Fe) in the geological samples was examined. Four solutions were prepared for this experiment (Table

Table 2 Continued.

Mass	Element in solution	M <sup>++</sup>				MO			
		Interfered element	Analyte mass	No- dilution	HMI-8	Interfered element	Analyte mass	No- dilution	HMI-8
147	Sm					Dy	163	0.05%	0.03%
149	Sm					Dy	165	0.04%	0.05%
150	Sm	As	75	0.51%	0.55%	Er	166	0.10%	0.07%
154	Sm	Se	77	0.63%	0.55%	Er, Yb	170	0.08%	0.04%
151	Eu					Er	167	0.01%	<0.01%
153	Eu					Tm	169	0.01%	0.02%
154	Gd	Se	77	0.36%	0.28%	Er, Yb	170	0.10%	0.05%
156	Gd	Se	78	0.30%	0.28%	Yb	172	0.18%	0.06%
157	Gd					Yb	173	0.20%	0.10%
160	Gd	Se	80	0.61%	0.36%	Yb, Lu	176	0.24%	0.13%
159	Tb			n.d.	0.10%	Lu	175	0.10%	0.10%
160	Dy	Se	80	3.1%	1.6%	Yb, Lu	176	0.06%	0.02%
163	Dy					Hf	179	0.16%	0.06%
164	Dy	Se	82	n.d.	n.d.	Hf, Ta	180	n.d.	n.d.
165	Ho					Ta	181	0.13%	0.06%
167	Er					W	183	0.17%	0.08%
170	Er	Rb	85	0.49%	0.46%	W	186	0.15%	0.10%
169	Tm					Re	185	0.06%	0.02%
173	Yb					Os	189	0.01%	<0.01%
174	Yb	Rb, Sr	87	n.d.	n.d.	Os, Pt	190	0.01%	<0.01%
175	Lu					Ir	191	0.23%	0.10%
176	Lu	Sr	88	n.d.	n.d.	Os, Pt	192	1.1%	0.75%

5) and measured in the HMI-8 mode.

The amounts of trace elements contaminated from the major elemental ICP-MS standard solutions (Na, Mg, Al, K, Ca, and Fe) were calculated as follows:

$$C_{\text{standard}} \times (I_{\text{blank with matrix}} - I_{\text{blank without matrix}}) / (I_{\text{standard without matrix}} - I_{\text{blank without matrix}}),$$

where  $C_{\text{standard}}$  is the concentration of the standard solution,  $I_{\text{blank with matrix}}$  and  $I_{\text{blank without matrix}}$  are the intensities of the blank solutions with and without matrix elements, respectively, and  $I_{\text{standard without matrix}}$  is the intensity of the standard without matrix elements.

### 3.6 Quantification of 42 elements in the geochemical reference materials

Eight geochemical reference materials used in this study were obtained from the Geological Survey of Japan: JSd-1, JSd-2, JSd-3, JSd-4 (stream sediments), JLk-1 (lake sediment) (Imai *et al.*, 1996), JSO-1 (soil), JMS-1, and JMS-2 (marine sediments) (Terashima *et al.*, 2002). The analytical method followed in this study was described by Ohta (2018b). First, 0.1 g of a geochemical reference material was weighted in a 50 mL PTFE beaker covered with a PTFE watch glass. The sample was then digested using a mixture containing 5 mL of HF (50%), 3 mL

of HNO<sub>3</sub> (60–61%), and 2 mL of HClO<sub>4</sub> (60–62%) at 125°C for 2 h. After that, the temperature of the sample was increased to 145°C, and the sample was kept at this temperature for 1 h. The digested product was dried at 190°C. The residue was dissolved in 5 mL of 7 mol/L HNO<sub>3</sub>. The PTFE beaker was kept at 100°C for 15 min. The dissolved solution was diluted to 100 mL in a polyethylene volumetric flask using double deionized water.

A matrix-matched standard solution was prepared using digested JB-1a (Imai, 1990; Imai *et al.*, 1995). Because the sediment samples of interest yielded significantly higher concentrations of some elements than JB-1a, we added adjustment solutions containing Li, Be, Ni, Cu, Zn, As, Mo, Ag, Cd, Sn, Sb, Cs, Tl, Pb, and Bi to the JB-1a standard solution. This elevated the elemental concentration of the JB-1a-based solution to a level sufficient to obtain a calibration line. Calibration lines were provided using the ion counts of the standard and blank solutions. This procedure is very useful for minimizing the matrix effect in multi-element analyses (Imai, 1990; Ohta, 2018a; Ohta *et al.*, 2021). Furthermore, this method is free from contamination by trace elements contained in the single-element AAS or ICP-MS standards for major elements. The geochemical reference material JB-1a is easily decomposed and its reference values are well documented (Imai, 1990; Imai *et al.*, 1995).

Table 3 Concentrations of the blank and high standard solutions for elucidating the formation of isobaric molecular ions.

Analyte	Solution 1	Solution 2	Solution 3H	Solution 3L	Solution 4H	Solution 4L	Solution 5H	Solution 5L
	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L
Na	-	-	-	-	100	10	100	10
Mg	-	-	-	-	100	10	100	10
K	-	-	-	-	100	10	100	10
Mn	-	-	-	-	10	1	10	1
S	-	-	20	2	-	-	-	-
Acid	mol/L	mol/L	mol/L	mol/L	mol/L	mol/L	mol/L	mol/L
HNO <sub>3</sub>	0.35	-	0.35	0.35	0.35	0.35	-	-
HCl	-	0.36	-	-	-	-	0.36	0.36

Table 4 Intensities of isobaric molecular ions measured in the normal and HMI-8 modes.

Mass	Element	Abundance (%)	Interference	No-dilution cps / mg/L	HMI-8 cps / mg/L
31	P	100	<sup>14</sup> N <sup>16</sup> O <sup>1</sup> H, <sup>15</sup> N <sup>16</sup> O	48 cps / 0.35M HNO <sub>3</sub>	36 cps / 0.35M HNO <sub>3</sub>
51	V	99.8	<sup>35</sup> Cl <sup>16</sup> O, <sup>37</sup> Cl <sup>14</sup> N	1106 cps / 0.36M HCl	230 cps / 0.36M HCl
52	Cr	83.8	<sup>36</sup> Ar <sup>16</sup> O	710 cps / 0.35M HNO <sub>3</sub>	368 cps / 0.35M HNO <sub>3</sub>
53	Cr	9.50	<sup>36</sup> Ar <sup>16</sup> O <sup>1</sup> H	96 cps / 0.35M HNO <sub>3</sub>	54 cps / 0.35M HNO <sub>3</sub>
53	Cr	9.50	<sup>37</sup> Cl <sup>16</sup> O, <sup>37</sup> Cl <sup>15</sup> N <sup>1</sup> H	504 cps / 0.36M HCl	128 cps / 0.36M HCl
60	Ni	26.2	<sup>23</sup> Na <sup>37</sup> Cl	192 cps / Na 10 mg/L (in 0.36M HCl)	72 cps / Na 10 mg / L (in 0.36M HCl)
63	Cu	69.2	<sup>40</sup> Ar <sup>23</sup> Na	430 cps / Na 10 mg/L (in 0.35M HNO <sub>3</sub> )	76 cps / Na 10 mg/L (in 0.35M HNO <sub>3</sub> )
65	Cu	30.9	<sup>40</sup> Ar <sup>25</sup> Mg	214 cps / Mg 10 mg/L (in 0.35M HNO <sub>3</sub> )	10 cps / Mg 10 mg/L (in 0.35M HNO <sub>3</sub> )
66	Zn	27.7	<sup>40</sup> Ar <sup>26</sup> Mg	152 cps / Mg 10 mg/L (in 0.35M HNO <sub>3</sub> )	14 cps / Mg 10 mg/L (in 0.35M HNO <sub>3</sub> )
66	Zn	27.7	<sup>33</sup> S <sup>33</sup> S, <sup>32</sup> S <sup>34</sup> S	292cps / S 0.2 mg/L	46 cps / S 0.2 mg/L
75	As	100	<sup>40</sup> Ar <sup>35</sup> Cl	44 cps / 0.36M HCl	24 cps / 0.36M HCl
77	Se	7.63	<sup>40</sup> Ar <sup>37</sup> Cl	8 cps / 0.36M HCl	14 cps / 0.36M HCl
78	Se	23.8	<sup>40</sup> Ar <sup>38</sup> Ar	30 cps / 0.35M HNO <sub>3</sub>	32 cps / 0.35M HNO <sub>3</sub>
80	Se	49.6	<sup>40</sup> Ar <sup>40</sup> Ar	30421 cps / 0.35M HNO <sub>3</sub>	33712 cps / 0.35M HNO <sub>3</sub>
90	Zr	51.5	<sup>55</sup> Mn <sup>35</sup> Cl	2263 cps / Mn 1 mg/L (in 0.36M HCl)	1526 cps / Mn 1mg/L (in 0.36M HCl)
95	Mo	15.8	<sup>40</sup> Ar <sup>16</sup> O <sup>39</sup> K	n.d. / K 10 mg/L (in 0.35M HNO <sub>3</sub> )	n.d. / K 10 mg/L (in 0.35M HNO <sub>3</sub> )
95	Mo	15.8	<sup>40</sup> Ar <sup>55</sup> Mn	n.d. / Mn 1 mg/L (in 0.35M HNO <sub>3</sub> )	n.d. / Mn 1 mg/L (in 0.35M HNO <sub>3</sub> )

The blank, standard, and sample solutions were mixed with a 10 µg/L In solution and diluted ten-fold with the UHMI system (HMI-8). The standard solution was subjected to ICP-MS measurements periodically after the corresponding measurements of every five samples to correct the drift in the signal intensity. The solution of the digested geochemical reference material JB-3 was measured every ten samples for quality control of all the elements. Each of the eight geochemical reference samples was measured thrice.

The detection limit (D.L.) and quantification limit (Q.L.) of 42 trace elements were obtained from ten repeated ICP-MS measurements of a blank solution. D.L. and Q.L. were calculated as follows:

$$D.L. = C_{\text{standard}} \times 3S_{\text{blank}} / (I_{\text{standard}} - I_{\text{blank}}),$$

$$Q.L. = C_{\text{standard}} \times 10S_{\text{blank}} / (I_{\text{standard}} - I_{\text{blank}}),$$

where  $C_{\text{standard}}$ ,  $S_{\text{blank}}$ ,  $I_{\text{standard}}$ , and  $I_{\text{blank}}$  are the concentration of the JB-1a standard solution, unbiased standard deviation

obtained from the measurements of the blank solution, intensity of the JB-1a standard solution, and intensity of the blank solution, respectively.

## 4. Results and discussion

### 4.1 Optimization of a He gas flow rate

To evaluate the interference caused by <sup>40</sup>Ar<sup>16</sup>O and <sup>40</sup>Ar<sup>38</sup>Ar, we measured the ion intensities of <sup>56</sup>Fe and <sup>78</sup>Se, and the ion intensities of the standard and blank solutions are shown in Figure 2. When the He cell gas flow was increased from 0 mL/min to 8 mL/min, the ion intensity of the standard and blank solutions increased to a maximum value at a flow rate of 1.0 mL/min. This phenomenon is called the ‘collisional focusing effect’ (Douglas and French, 1992; Takahashi and Yamada, 2004; Tanner *et al.*, 2002). Subsequently, the ion intensity values decreased with increasing gas flow rate owing to the interactions in the collision cell.

The optimal He flow rate is defined as the flow rate

Table 5 Concentrations of blank and high standard solutions for elucidating the matrix effect.

	Blank solution without matrix	Blank solution with matrix	High standard solution without matrix	High standard solution with matrix
Major elements		mg/L		mg/L
Na	-	20	-	20
Mg	-	80	-	80
Al	-	150	-	150
K	-	10	-	10
Ca	-	100	-	100
Fe	-	100	-	100
Trace elements			µg/L	µg/L
Li	-	-	40	40
Be	-	-	4	4
Ni	-	-	400	400
Cu	-	-	400	400
Zn	-	-	500	500
Mo	-	-	10	10
Cd	-	-	4	4
Sn	-	-	40	40
Sb	-	-	10	10
Cs	-	-	10	10
Pb	-	-	200	200
Tl	-	-	2	2
Bi	-	-	10	10

that achieves a sufficiently low background equivalent concentration (BEC) and uniform  $\Delta I/I$ . Figure 2 shows that the BEC for  $^{56}\text{Fe}$  and  $^{78}\text{Se}$  decreased to approximately 2.0  $\mu\text{g/L}$  at a He gas flow rate of 4.5 mL/min. The ratios between the signal and background levels converged to 0.8 for  $^{56}\text{Fe}$  and 0.9 for  $^{78}\text{Se}$  at a He gas flow rate of 4.5 mL/min. Based on these results, the optimum flow rate was set to be 4.5 mL/min for the measurements. While the oxide ratio of  $^{156}\text{CeO}/^{140}\text{Ce}$  in our system was reduced from 1.0% to 0.3–0.5% at a He flow rate of 4.5 mL/min, no significant reduction in the double-charged ratio of  $^{140}\text{Ce}^{++}/^{140}\text{Ce}$  was observed in our system.

#### 4. 2 Interference of doubly charged ( $\text{M}^{++}$ ), and oxide (MO) ions

Table 2 shows the formation rates of doubly charged ( $\text{M}^{++}$ ) and oxide (MO) ions. Overall, these rates were sufficiently low for routine measurements of actual sediment samples. The formation rates of doubly charged ions ( $\text{M}^{++}$ ) were mostly less than 1 %, but were not significantly decreased by HMI-8 dilution. The HMI-8 dilution mode effectively decreased the  $\text{M}^{++}$  ions for  $^{130}\text{Ba}^{++}$ ,  $^{136}\text{Ba}^{++}$ , and  $^{138}\text{Ba}^{++}$  (interfering with  $^{65}\text{Cu}$ ,  $^{68}\text{Zn}$ , and  $^{69}\text{Ga}$ ).

The formation of oxide (MO) ions was mostly less than 0.5 % in the normal mode (without dilution), and they decreased further in the HMI-8 dilution mode (Table 2). Although the formation rates of  $^{44}\text{Ca}^{16}\text{O}$ ,  $^{47}\text{Ti}^{16}\text{O}$ ,  $^{50}\text{Ti}^{16}\text{O}$ , and  $^{50}\text{Cr}^{16}\text{O}$  were exceptionally in the range of 2.7–31 % for the normal mode, their formation ratios were

undetectable for the HMI-8 dilution mode. The formation ratio of  $^{60}\text{Ni}^{16}\text{O}$  was very high (14–15 %), irrespective of the HMI-8 dilution mode, because of the formation of  $^{40}\text{Ar}^{36}\text{Ar}$ . Therefore, the isotopes of the analytes  $^{76}\text{Ge}$  and  $^{76}\text{Se}$  should not be used.

#### 4. 3 Interference of isobaric molecular ions

The effectiveness of the UHMI system in reducing plasma-, acid-, and matrix-based polyatomic ions is shown in Table 4. The intensity of the polyatomic ions ranged from  $\sim 10$  cps to  $\sim 1100$  cps, except for  $^{40}\text{Ar}^{40}\text{Ar}$ . Moreover,  $^{40}\text{Ar}^{16}\text{O}^{39}\text{K}$  and  $^{40}\text{Ar}^{55}\text{Mn}$  were not detected. These low ion intensities were caused by the capability of the He collision cell. The UHMI system effectively reduced the formation of  $^{36}\text{Ar}^{16}\text{O}$ ,  $^{36}\text{Ar}^{16}\text{O}^1\text{H}$ ,  $^{40}\text{Ar}^{23}\text{Na}$ ,  $^{40}\text{Ar}^{25}\text{Mg}$ ,  $^{40}\text{Ar}^{26}\text{Mg}$ ,  $^{35}\text{Cl}^{16}\text{O}$ , and  $^{33}\text{S}^{33}\text{S}$  (or  $^{32}\text{S}^{34}\text{S}$ ) because the concentrations of matrix elements, such as Na, Mg, Cl, and S, in an aerosol were diluted to one-tenth in the HMI-8 dilution mode. In contrast, the formation rates of  $^{14}\text{N}^{16}\text{O}^1\text{H}$ ,  $^{15}\text{N}^{16}\text{O}$ ,  $^{40}\text{Ar}^{37}\text{Cl}$ ,  $^{40}\text{Ar}^{38}\text{Ar}$ , and  $^{40}\text{Ar}^{40}\text{Ar}$  did not change significantly between the no-dilution and HMI-8 dilution modes. These results suggest that the formation rates of acid-based and plasma-based polyatomic ions were not significantly suppressed by HMI-8 dilution.

#### 4. 4 Matrix effect due to major elements (Na, Mg, Al, K, Ca, and Fe)

Table 6 shows that the ionization efficiency of trace elements (Li, Be, Ni, Cu, Zn, Mo, Cd, Sn, Sb, Cs, Pb, Tl,

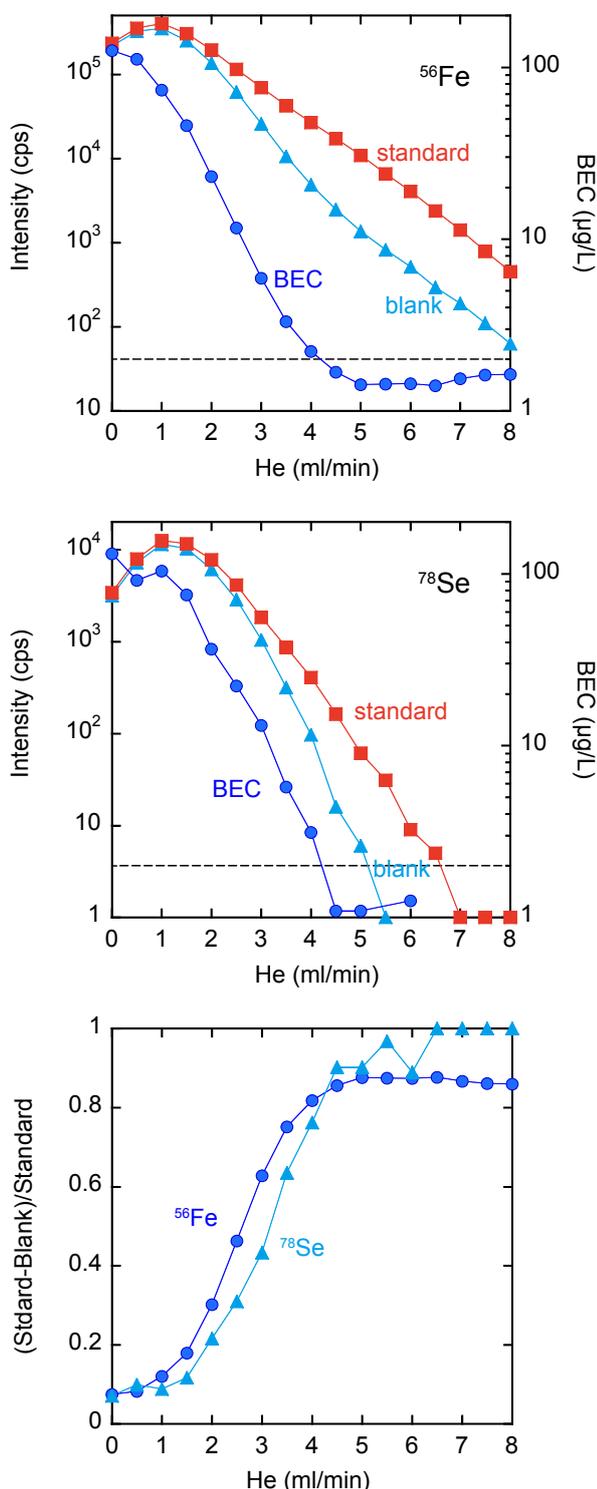


Fig. 2 Optimization of the He gas flow rate. Ion intensities of the standard and blank solutions, BEC, and  $\Delta I/I$  are shown.

and Bi) decrease due to coexisting major elements (Na, Mg, Al, K, Ca, and Fe). The amounts of trace elements contaminated from the major elemental ICP-MS standard solutions (Na, Mg, Al, K, Ca, and Fe) are also summarized in Table 6. The lighter isotopes, <sup>7</sup>Li and <sup>9</sup>Be, were not affected by matrix elements. In contrast, the intensities of heavier isotopes were significantly reduced by 4–11 % upon adding matrix elements to the solutions.

To overcome the matrix effect, an internal standard solution is often added to standard and blank solutions. In our system, <sup>115</sup>In was used as an internal standard to observe the signal drift for a long-time measurement. The decrease in the intensity of the analyte with the major elements was significantly improved by <sup>115</sup>In correction (Table 6). The reduction in signal intensity by matrix elements was negligible for <sup>95</sup>Mo, <sup>111</sup>Cd, <sup>118</sup>Sn, <sup>121</sup>Sb, and <sup>133</sup>Cs; however, a significant reduction in the signal intensity was still observed for <sup>60</sup>Ni, <sup>63</sup>Cu, <sup>66</sup>Zn, <sup>205</sup>Tl, <sup>208</sup>Pb, and <sup>209</sup>Bi. These findings support the advantage of using a matrix-matched calibration solution, which is used for routine measurements. We employed a matrix-matched calibration solution prepared from a geochemical reference material and did not correct the data using <sup>115</sup>In.

#### 4.5 Determination of elemental concentrations of measurement samples

##### 4.5.1 Customizing ISIS3 operation for high-matrix samples

Based on results mentioned above, we optimized the operation parameters for the ISIS3 to efficiently measure a large number of samples (Table 7). A loop volume of 2.4 mL is sufficient for a measurement time duration of 200 s. The sample was drawn into a sample loop within the load time. When a sample was injected into the nebulizer, the signal was stabilized in 10 s. After a solution is loaded to the sample loop, the autosampler probe of SPS4 is washed with double deionized water (“Probe rise (MQ)”) and then cleaned by 1 mol/L HNO<sub>3</sub> solution to minimize contamination from a solution (“Probe rise (1 M HNO<sub>3</sub>)”). After the measurement, the sample loop was washed with double deionized water (“Optional loop probe wash”) and then cleaned by 1 mol/L HNO<sub>3</sub> solution (“Optional loop wash”).

Previously, we used an Agilent 7500 spectrometer equipped with an ISIS system, which took 230 s to complete a single measurement, including sample load, water dilution, signal stabilization, and washing. In contrast, our new system, Agilent 7900, with the ISIS3, shortened the measurement time to 130 s. Overall, the ISIS3 reduced the total measurement time by approximately 80 min when measuring 42 elements in 50 samples.

These settings were optimized for geological samples with a high matrix. When we measure precious solutions for other studies, we unmount the ISIS3 to minimize the consumption volume of the sample solutions (e.g., Nakamura *et al.*, 2021).

Table 6 Matrix effect of major elements reducing the intensity of trace elements.

Mass	Element	Contamination ( $\mu\text{g/L}$ ) <sup>a</sup>	Intensity declination without In correction	Intensity declination with In correction	Mode
7	Li	0.26	-1.4%	n.d.	No gas
9	Be	0.002	1.3%	n.d.	No gas
60	Ni	0.80	-10%	-7.1%	He
63	Cu	0.31	-11%	-7.6%	He
66	Zn	0.35	-7.5%	-4.2%	He
95	Mo	0.023	-3.7%	-0.3%	He
111	Cd	0.008	-5.0%	-1.7%	He
118	Sn	0.075	-5.5%	-2.2%	He
121	Sb	0.40	-4.8%	-1.4%	He
133	Cs	n.d.	-4.3%	-0.9%	He
205	Tl	0.002	-10%	-6.7%	He
208	Pb	0.050	-11%	-7.8%	He
209	Bi	0.001	-10%	-6.7%	He
115	In		-3.2%	-	He

<sup>a</sup> Contamination from ICP-MS standard solution of major elements is calculated.

Table 7 Operating parameters of the ISIS3.

ISIS 3 parameter	Setting
Loop length (mm)	600
Loop tube diameter (mm)	2.18
Loop volume (mL)	2.4

ISIS 3 parameter	Mode <sup>a</sup>	Time (s)
Sample load	(a)	25
Stabilization	(b)	10
Probe rinse (MQ)	(b)	20
Probe rinse (1M HNO <sub>3</sub> )	(b)	20
Optional loop probe wash	(c)	30
Optional loop wash	(c)	25

<sup>a</sup> Modes of a, b, and c corresponds to those of Figure 1.

#### 4. 5. 2 Measurement conditions, D. L., and Q. L.

Table 8 summarizes the measurement conditions (analyte, measurement mass, integration time, D.L., and Q.L) of the 42 trace elements. The measurements of <sup>7</sup>Li and <sup>9</sup>Be were conducted in the no-gas mode because their intensities were drastically reduced using the He collision mode. The stabilization time from the no-gas mode to the He mode was set to 15 s (Table 1). The intensities of the three masses 206, 207, and 208 were summed to determine the quantity of Pb in the solutions.

#### 4. 5. 3 Determination of elemental concentrations of geochemical reference materials

Figure 3 shows the time-series variation in ion intensities

of <sup>7</sup>Li, <sup>59</sup>Co, <sup>89</sup>Y, <sup>115</sup>In, <sup>140</sup>Ce, and <sup>205</sup>Tl for the JB-1a standard solution. After 210 min, the ion intensities increased by 1.02–1.09 times compared to the starting values.

Figure 4 shows the time-series variation in ion intensities of <sup>115</sup>In for all samples and standards. The intensities of <sup>115</sup>In in the samples were higher than that of the JB-1a standard solution and did not increase smoothly with measurement time, indicating the presence of a non-negligible amount of <sup>115</sup>In in the samples (Fig. 4). The In concentrations for JSd-3 and JB-1a were reported as 3.9 mg/kg and 0.054 mg/kg, respectively (Terashima, 2001), which result in 3.9  $\mu\text{g/L}$  and 0.054  $\mu\text{g/L}$  of In in solutions, respectively. These solutions were mixed with 10  $\mu\text{g/L}$  In internal solution and then loaded into the nebulizer.

Table 8 Detection limit (D.L.) and quantification limit (Q.L.) calculated from the replicates of the measurement blank solution (n=10).

Mass	Element	Mode	Integration Time (s)	JB-1a	Added high standard	Standard	D.L. (3s)	Q.L. (10s)
				μg/L	μg/L	μg/L	μg/L	μg/L
7	Li	[ No Gas ]	1	10.9	40	50.9	0.005	0.018
9	Be	[ No Gas ]	4.5	1.44	4	5.44	0.0002	0.001
45	Sc	[ He ]	4.5	27.9		27.9	0.020	0.065
51	V	[ He ]	1.5	205		205	0.016	0.053
52	Cr	[ He ]	1.5	392		392	0.086	0.287
59	Co	[ He ]	3	38.6		38.6	0.003	0.011
60	Ni	[ He ]	3	139	400	539	0.040	0.135
63	Cu	[ He ]	1.5	56.7	400	457	0.054	0.181
66	Zn	[ He ]	3	82.1	500	582	0.155	0.517
71	Ga	[ He ]	3	17.9		17.9	0.005	0.017
75	As	[ He ]	9	2.3		102	0.056	0.187
85	Rb	[ He ]	3	39.2		39.2	0.010	0.033
89	Y	[ He ]	3	24		24	0.001	0.005
90	Zr	[ He ]	1	144		144	0.009	0.029
93	Nb	[ He ]	3	26.9		26.9	0.002	0.008
95	Mo	[ He ]	6	1.57	10	11.6	0.005	0.017
107	Ag	[ He ]	12	0.041	4	4.04	0.001	0.003
111	Cd	[ He ]	18	0.1	4	4.1	0.002	0.007
120	Sn	[ He ]	4.5	2.24	40	42.2	0.049	0.164
121	Sb	[ He ]	9	0.25	10	10.3	0.002	0.006
133	Cs	[ He ]	4.5	1.31	10	11.3	0.016	0.052
139	La	[ He ]	1.8	37.6		37.6	0.003	0.009
140	Ce	[ He ]	1.5	65.9		65.9	0.002	0.008
141	Pr	[ He ]	3	7.06		7.06	0.001	0.002
146	Nd	[ He ]	3	26		26	0.003	0.011
147	Sm	[ He ]	3	5.07		5.07	0.001	0.003
151	Eu	[ He ]	3.6	1.46		1.46	0.000	0.001
157	Gd	[ He ]	3	4.67		4.67	0.001	0.003
159	Tb	[ He ]	3	0.68		0.68	0.000	0.001
163	Dy	[ He ]	3	4.06		4.06	0.001	0.002
165	Ho	[ He ]	3	0.8		0.8	0.0002	0.001
167	Er	[ He ]	3.6	2.23		2.23	0.001	0.002
169	Tm	[ He ]	3.6	0.315		0.315	0.0001	0.0005
173	Yb	[ He ]	3.6	2.05		2.05	0.001	0.003
175	Lu	[ He ]	4.5	0.305		0.305	0.0001	0.0004
178	Hf	[ He ]	1.5	3.41		3.41	0.002	0.008
181	Ta	[ He ]	3.6	1.93		1.93	0.0002	0.001
205	Tl	[ He ]	6	0.087	2	2.09	0.014	0.047
206	Pb	[ He ]	3	6.76	200	207	0.014	0.047
207	Pb	[ He ]	3	6.76	200	207	0.022	0.072
208	Pb	[ He ]	3	6.76	200	207	0.009	0.029
<sup>206+207+208</sup>	Pb <sup>a</sup>			6.76	200	207	0.008	0.026
209	Bi	[ He ]	7.5	0.016	10	10.0	0.001	0.002
232	Th	[ He ]	3	9.03		9.03	0.001	0.005
238	U	[ He ]	3	1.57		1.57	0.0003	0.001
115	In	[ No Gas ]	0.12			-	-	-
115	In	[ He ]	0.3			-	-	-

<sup>a</sup> Sum of <sup>206</sup>Pb, <sup>207</sup>Pb, and <sup>208</sup>Pb.

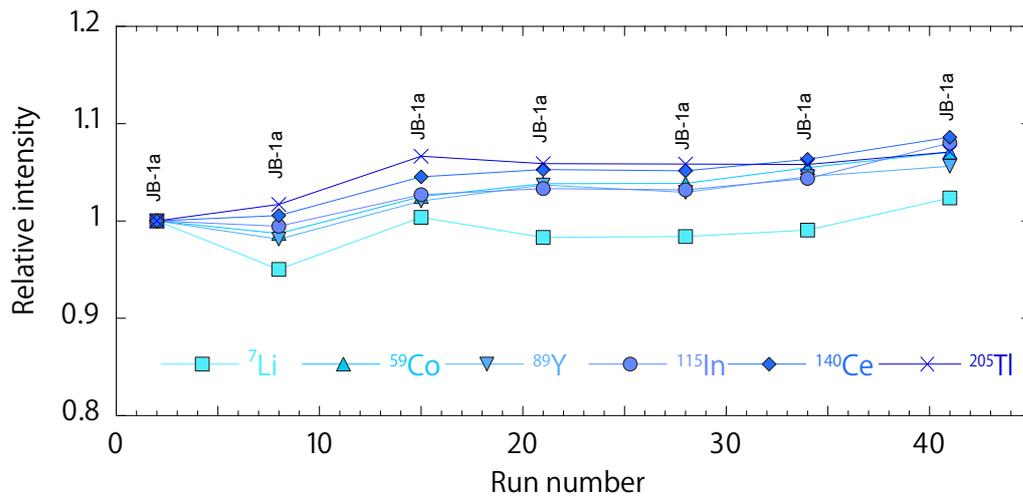


Fig. 3 Changes in signal intensities of  $^7\text{Li}$ ,  $^{59}\text{Co}$ ,  $^{89}\text{Y}$ ,  $^{115}\text{In}$ ,  $^{140}\text{Ce}$ , and  $^{205}\text{Tl}$  for the JB-1a standard solution.

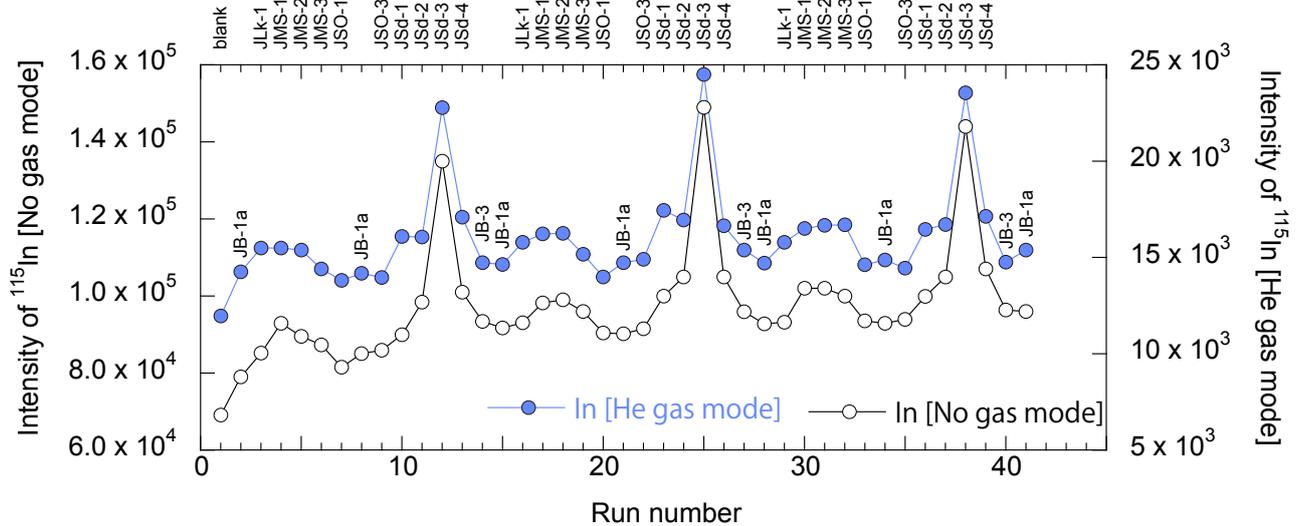


Fig. 4 Changes in signal intensities of  $^{115}\text{In}$  (in the He gas and no-gas modes) through three measurement cycles.

Therefore,  $^{115}\text{In}$  should not be used as an internal standard without careful consideration of the dilution rate, signal drift, and matrix effect in geological samples.

Overall, the concentrations of 42 elements in the geochemical reference materials were successfully measured and are listed in Table 9. The estimated concentrations and repeatability errors of the elements were comparable to those of the reference values. The coefficients of variation for  $^7\text{Li}$  and  $^9\text{Be}$  were rather high (5–10 %) for JLk-1, JMS-1, JMS-2, and JSO-1; however, those for the other analytes were sufficiently low (less than 5 %). The estimated recovery rates for the samples ranged from 80 % to 110 % of the bulk compositions, with the exception of Zr and Hf. The low recovery rates of Zr and Hf were due to the incomplete decomposition of the heavy

mineral fraction, including zircon.

## 5. Summary

The experimental setup of the Agilent 7900 mass spectrometer equipped with a CRC, UHMI, and ISIS3 for multi-element analysis of high-matrix samples was demonstrated. The setup was intended to conduct time-efficient measurements for a large number of geological samples. The He gas flow rate of the CRC was set to 4.5 mL/min to sufficiently reduce the molecular interference. The performance of UHMI was examined using the HMI-8 dilution mode and was found to be effective in minimizing the formation rate of oxide ions and matrix-based polyatomic ions. Based on these results,

Table 9 Comparison of analytical data of geochemical reference materials measured using ICP-MS and reference values.

Analyte	JLk-1	JMS-1	JMS-2	JSO-1	JLk-1	JMS-1	JMS-2	JSO-1
	Ave. $\pm$ 1s $\mu\text{g/g}$	Ave. $\pm$ 1s $\mu\text{g/g}$	Ave. $\pm$ 1s $\mu\text{g/g}$	Ave. $\pm$ 1s $\mu\text{g/g}$	ref <sup>b</sup> $\mu\text{g/g}$	ref <sup>b</sup> $\mu\text{g/g}$	ref <sup>b</sup> $\mu\text{g/g}$	ref <sup>b</sup> $\mu\text{g/g}$
7 Li	53.0 $\pm$ 4.0	60.5 $\pm$ 4.5	43.1 $\pm$ 3.4	10.1 $\pm$ 1.1	51.5	62	43	11.2
9 Be	2.89 $\pm$ 0.19	1.51 $\pm$ 0.11	1.95 $\pm$ 0.15	0.64 $\pm$ 0.04	3.31	1.3	1.8	0.69
45 Sc	15.6 $\pm$ 0.5	18.0 $\pm$ 0.4	25.2 $\pm$ 0.8	29.6 $\pm$ 0.6	15.9	-	-	-
51 V	118 $\pm$ 2	128 $\pm$ 3	177 $\pm$ 7	299 $\pm$ 1	117	127	183	300
52 Cr	75.3 $\pm$ 1.3	146 $\pm$ 5	52.8 $\pm$ 1.9	76.7 $\pm$ 1.6	69	133	78	71
59 Co	18.7 $\pm$ 0.2	16.5 $\pm$ 0.5	229 $\pm$ 5	32.2 $\pm$ 0.3	18	18.1	226	32
60 Ni	37.3 $\pm$ 0.3	54.6 $\pm$ 1.5	307 $\pm$ 8	37.5 $\pm$ 0.7	35	53	311	39
63 Cu	65.7 $\pm$ 0.9	89.1 $\pm$ 2.7	451 $\pm$ 9	158 $\pm$ 3	62.9	88	447	169
66 Zn	151 $\pm$ 2	262 $\pm$ 7	160 $\pm$ 5	98.3 $\pm$ 1.5	152	264	166	105
71 Ga	24.2 $\pm$ 0.7	17.6 $\pm$ 0.6	20.4 $\pm$ 0.6	17.1 $\pm$ 0.2	21.4	17.8	17.5	19.3
75 As	18.3 $\pm$ 0.4	17.8 $\pm$ 0.4	36.8 $\pm$ 1.0	6.81 $\pm$ 0.23	26.8	18	35	8.1
85 Rb	151 $\pm$ 2	87.6 $\pm$ 3.5	64.6 $\pm$ 2.5	11.3 $\pm$ 0.2	147	88	65	14.5
89 Y	37.5 $\pm$ 0.3	22.0 $\pm$ 0.6	273 $\pm$ 7	22.6 $\pm$ 0.1	40	24.3	254	24.9
90 Zr	85.9 $\pm$ 2.3	74.6 $\pm$ 1.6	224 $\pm$ 6	74.9 $\pm$ 0.2	137	132	220	96
93 Nb	15.0 $\pm$ 0.1	8.62 $\pm$ 0.24	29.3 $\pm$ 0.8	2.35 $\pm$ 0.05	15.8	9.1	28.1	2.95
95 Mo	1.63 $\pm$ 0.06	2.79 $\pm$ 0.05	23.6 $\pm$ 0.7	0.60 $\pm$ 0.03	1.75	2.7	27.9	-
107 Ag	0.17 $\pm$ 0.01	0.93 $\pm$ 0.03	0.02 $\pm$ 0.01	0.13 $\pm$ 0.01	0.198	-	-	-
111 Cd	0.55 $\pm$ 0.02	0.99 $\pm$ 0.03	0.47 $\pm$ 0.01	0.25 $\pm$ 0.01	0.493	0.5	<0.5	-
120 Sn	4.89 $\pm$ 0.19	5.52 $\pm$ 0.09	2.2 $\pm$ 0.08	1.04 $\pm$ 0.09	5.7	6.6	3.4	1.8
121 Sb	1.83 $\pm$ 0.04	1.13 $\pm$ 0.04	4.04 $\pm$ 0.06	0.32 $\pm$ 0.01	1.68	1.4	4.5	0.38
133 Cs	12.6 $\pm$ 0.1	6.20 $\pm$ 0.19	3.16 $\pm$ 0.1	1.51 $\pm$ 0.02	10.9	5.9	3	1.5
139 La	38.6 $\pm$ 0.6	19.8 $\pm$ 0.6	132 $\pm$ 4	9.13 $\pm$ 0.04	40.6	18.77	130.87	8.91
140 Ce	84.4 $\pm$ 0.4	42.4 $\pm$ 1.1	159 $\pm$ 4	20.0 $\pm$ 0.1	87.9	40.47	155.53	19.9
141 Pr	9.36 $\pm$ 0.15	5.00 $\pm$ 0.14	35.5 $\pm$ 1.1	2.93 $\pm$ 0.06	8.53	4.63	34.93	3.04
146 Nd	35.4 $\pm$ 0.4	19.6 $\pm$ 0.5	150 $\pm$ 3	13.4 $\pm$ 0.2	35.7	19.3	152.93	14.44
147 Sm	7.42 $\pm$ 0.12	4.26 $\pm$ 0.1	34.0 $\pm$ 1.6	3.47 $\pm$ 0.04	7.87	4.00	35.18	3.67
151 Eu	1.20 $\pm$ 0.02	0.99 $\pm$ 0.02	8.39 $\pm$ 0.15	1.05 $\pm$ 0.02	1.27	1.05	9.1	1.22
157 Gd	6.72 $\pm$ 0.09	4.01 $\pm$ 0.1	36.9 $\pm$ 1.0	3.70 $\pm$ 0.05	6.02	4.08	37.46	3.91
159 Tb	1.01 $\pm$ 0.02	0.60 $\pm$ 0.02	5.63 $\pm$ 0.17	0.58 $\pm$ 0.01	1.23	0.60	5.76	0.62
163 Dy	6.04 $\pm$ 0.18	3.75 $\pm$ 0.09	35.7 $\pm$ 0.4	3.65 $\pm$ 0.05	6.57	3.64	36.9	4.01
165 Ho	1.18 $\pm$ 0.04	0.71 $\pm$ 0.03	7.46 $\pm$ 0.24	0.73 $\pm$ 0.02	1.06	0.72	7.87	0.82
167 Er	3.44 $\pm$ 0.05	2.05 $\pm$ 0.05	21.6 $\pm$ 0.5	2.14 $\pm$ 0.04	3.59	2.06	22.51	2.34
169 Tm	0.50 $\pm$ 0.01	0.29 $\pm$ 0.01	2.93 $\pm$ 0.04	0.31 $\pm$ 0.02	0.531	0.29	3.22	0.33
173 Yb	3.30 $\pm$ 0.11	1.95 $\pm$ 0.06	18.9 $\pm$ 0.6	2.09 $\pm$ 0.04	3.99	1.84	18.65	2.07
175 Lu	0.47 $\pm$ 0.01	0.28 $\pm$ 0.01	2.93 $\pm$ 0.14	0.30 $\pm$ 0.01	0.571	0.28	3.14	0.32
178 Hf	2.44 $\pm$ 0.05	1.92 $\pm$ 0.04	4.71 $\pm$ 0.03	1.97 $\pm$ 0.04	3.78	-	15	-
181 Ta	1.43 $\pm$ 0.03	0.77 $\pm$ 0.01	1.81 $\pm$ 0.04	0.19 $\pm$ 0.01	1.57	-	-	-
205 Tl	1.00 $\pm$ 0.02	0.57 $\pm$ 0.013	2.71 $\pm$ 0.04	0.22 $\pm$ 0.01	1.17	-	-	-
Pb <sup>a</sup>	46.9 $\pm$ 0.3	51.4 $\pm$ 1.0	80.6 $\pm$ 1.4	16.2 $\pm$ 0.2	43.7	49	88	13
209 Bi	1.24 $\pm$ 0.02	0.97 $\pm$ 0.03	1.24 $\pm$ 0.03	0.18 $\pm$ 0.01	1.2	1	1.33	0.22
232 Th	18.8 $\pm$ 0.1	7.36 $\pm$ 0.13	13.6 $\pm$ 0.2	1.82 $\pm$ 0.01	19.5	9.2	14.5	3
238 U	3.61 $\pm$ 0.05	2.48 $\pm$ 0.02	2.48 $\pm$ 0.03	0.78 $\pm$ 0.02	3.83	4.8	4.3	1.1

<sup>a</sup> Sum of <sup>206</sup>Pb, <sup>207</sup>Pb, and <sup>208</sup>Pb.<sup>b</sup> The reference values are from Imai *et al.* (1996), Terashima *et al.* (2002), and the certificate for JSd-4.

Table 9 Continued.

Analyte	JSD-1	JSD-2	JSD-3	JSD-4	JSD-1	JSD-2	JSD-3	JSD-4
	Ave. $\pm$ 1s	Ave. $\pm$ 1s	Ave. $\pm$ 1s	Ave. $\pm$ 1s	ref <sup>b</sup>	ref <sup>b</sup>	ref <sup>b</sup>	ref <sup>b</sup>
	$\mu\text{g/g}$	$\mu\text{g/g}$	$\mu\text{g/g}$	$\mu\text{g/g}$	$\mu\text{g/g}$	$\mu\text{g/g}$	$\mu\text{g/g}$	$\mu\text{g/g}$
7 Li	24.1 $\pm$ 0.7	22.3 $\pm$ 0.3	159 $\pm$ 5	33.2 $\pm$ 0.9	22.8	19.2	151	32
9 Be	1.27 $\pm$ 0.03	0.96 $\pm$ 0.01	10.1 $\pm$ 0.1	1.16 $\pm$ 0.06	1.4	1.04	9.08	-
45 Sc	11.3 $\pm$ 0.6	18.1 $\pm$ 0.3	11.2 $\pm$ 0.3	16.5 $\pm$ 0.1	10.9	17.5	10.5	17
51 V	81.0 $\pm$ 2.8	132 $\pm$ 2	76.4 $\pm$ 1.2	153 $\pm$ 3	76	125	70.4	152
52 Cr	23.0 $\pm$ 1.0	99.1 $\pm$ 1.9	40.4 $\pm$ 1.4	1300 $\pm$ 20	21.5	108	35.3	1215
59 Co	11.5 $\pm$ 0.4	50.3 $\pm$ 1.0	13.1 $\pm$ 0.3	20.4 $\pm$ 0.4	11.2	48.4	12.7	21
60 Ni	7.15 $\pm$ 0.2	95.9 $\pm$ 1.3	19.8 $\pm$ 0.4	108 $\pm$ 2	7.04	92.8	19.6	114
63 Cu	23.4 $\pm$ 0.8	1120 $\pm$ 30	452 $\pm$ 12	485 $\pm$ 9	22	1117	426	486
66 Zn	103 $\pm$ 3	2080 $\pm$ 40	145 $\pm$ 3	1470 $\pm$ 10	96.5	2056	136	1485
71 Ga	16.9 $\pm$ 1.0	13.7 $\pm$ 0.6	13.8 $\pm$ 0.5	14.7 $\pm$ 0.5	17.2	15.3	13.5	-
75 As	1.97 $\pm$ 0.06	27.9 $\pm$ 0.4	264 $\pm$ 6	52.4 $\pm$ 0.7	2.42	38.6	252	-
85 Rb	72.1 $\pm$ 2.4	27.1 $\pm$ 0.5	315 $\pm$ 7	52.6 $\pm$ 0.8	67.4	26.9	285	57
89 Y	15.4 $\pm$ 0.6	16.9 $\pm$ 0.2	11.2 $\pm$ 0.2	19.5 $\pm$ 0.3	14.8	17.4	14.9	21
90 Zr	21.4 $\pm$ 0.8	31.1 $\pm$ 1.8	47 $\pm$ 1.1	81.1 $\pm$ 1.4	132	111	124	90
93 Nb	11.1 $\pm$ 0.5	3.79 $\pm$ 0.04	7.18 $\pm$ 0.12	6.61 $\pm$ 0.19	11.1	4.56	7.8	-
95 Mo	0.48 $\pm$ 0.01	15.8 $\pm$ 0.3	1.62 $\pm$ 0.06	4.84 $\pm$ 0.05	0.45	14.5	1.73	-
107 Ag	0.03 $\pm$ 0.01	0.97 $\pm$ 0.07	2.83 $\pm$ 0.19	3.15 $\pm$ 0.14	0.036	1.04	3.38	-
111 Cd	0.17 $\pm$ 0.01	3.35 $\pm$ 0.06	1.07 $\pm$ 0.02	6.78 $\pm$ 0.07	0.146	3.17	1.045	-
120 Sn	1.81 $\pm$ 0.06	34.8 $\pm$ 0.7	99.6 $\pm$ 1.4	40.7 $\pm$ 0.7	2.77	32.5	195	-
121 Sb	0.32 $\pm$ 0.01	11.5 $\pm$ 0.3	2.00 $\pm$ 0.06	7.53 $\pm$ 0.13	0.37	12.5	2.78	-
133 Cs	2.04 $\pm$ 0.05	1.02 $\pm$ 0.01	31.4 $\pm$ 0.4	3.65 $\pm$ 0.02	1.89	1.07	30.6	-
139 La	17.3 $\pm$ 0.4	10.6 $\pm$ 0.1	19 $\pm$ 0.2	15.9 $\pm$ 0.2	18.1	11.3	19.8	16
140 Ce	34.1 $\pm$ 1.1	21.9 $\pm$ 0.4	41.9 $\pm$ 0.5	32.4 $\pm$ 0.3	34.4	23.4	42	-
141 Pr	4.39 $\pm$ 0.15	2.93 $\pm$ 0.03	4.46 $\pm$ 0.08	3.86 $\pm$ 0.03	4.05	2.4	3.09	-
146 Nd	17.4 $\pm$ 0.4	12.2 $\pm$ 0.2	16.5 $\pm$ 0.3	15.1 $\pm$ 0.1	17.6	13.2	15.7	-
147 Sm	3.66 $\pm$ 0.07	2.84 $\pm$ 0.1	3.26 $\pm$ 0.04	3.31 $\pm$ 0.06	3.48	2.68	3.26	-
151 Eu	0.97 $\pm$ 0.01	0.84 $\pm$ 0.02	0.64 $\pm$ 0.01	0.84 $\pm$ 0.03	0.925	0.81	0.686	-
157 Gd	3.18 $\pm$ 0.07	2.83 $\pm$ 0.06	2.61 $\pm$ 0.09	3.14 $\pm$ 0.05	2.71	2.67	2.63	-
159 Tb	0.46 $\pm$ 0.01	0.45 $\pm$ 0.01	0.37 $\pm$ 0.01	0.50 $\pm$ 0.01	0.431	0.44	0.368	-
163 Dy	2.62 $\pm$ 0.06	2.75 $\pm$ 0.09	2.11 $\pm$ 0.02	3.01 $\pm$ 0.02	2.23	2.86	2.22	-
165 Ho	0.49 $\pm$ 0.03	0.56 $\pm$ 0.01	0.39 $\pm$ 0.005	0.60 $\pm$ 0.01	0.318	0.678	0.443	-
167 Er	1.37 $\pm$ 0.06	1.59 $\pm$ 0.03	1.11 $\pm$ 0.05	1.79 $\pm$ 0.03	0.906	1.48	1.07	-
169 Tm	0.19 $\pm$ 0.01	0.21 $\pm$ 0.01	0.15 $\pm$ 0.01	0.25 $\pm$ 0.01	0.13	0.23	0.155	-
173 Yb	1.23 $\pm$ 0.05	1.44 $\pm$ 0.02	1.05 $\pm$ 0.03	1.66 $\pm$ 0.04	1.18	1.67	1.4	-
175 Lu	0.18 $\pm$ 0.01	0.19 $\pm$ 0.01	0.16 $\pm$ 0.01	0.25 $\pm$ 0.01	0.186	0.252	0.196	-
178 Hf	0.73 $\pm$ 0.03	0.82 $\pm$ 0.02	1.16 $\pm$ 0.04	2.01 $\pm$ 0.09	3.55	2.7	3.21	-
181 Ta	0.90 $\pm$ 0.02	0.37 $\pm$ 0.01	0.56 $\pm$ 0.016	0.76 $\pm$ 0.01	0.893	0.515	0.687	-
205 Tl	0.37 $\pm$ 0.01	0.46 $\pm$ 0.02	2.21 $\pm$ 0.06	0.85 $\pm$ 0.02	0.407	0.45	2.06	-
Pb <sup>a</sup>	14.3 $\pm$ 0.3	155 $\pm$ 2	86.5 $\pm$ 1.6	243 $\pm$ 3	12.9	146	82.1	240
209 Bi	0.11 $\pm$ 0.01	1.07 $\pm$ 0.01	15.4 $\pm$ 0.2	5.61 $\pm$ 0.02	0.106	1.36	12.8	-
232 Th	4.47 $\pm$ 0.11	2.30 $\pm$ 0.02	6.90 $\pm$ 0.10	4.94 $\pm$ 0.06	4.44	2.33	7.79	-
238 U	0.89 $\pm$ 0.01	0.91 $\pm$ 0.01	1.28 $\pm$ 0.02	2.37 $\pm$ 0.02	1	1.1	1.66	-

<sup>a</sup> Sum of <sup>206</sup>Pb, <sup>207</sup>Pb, and <sup>208</sup>Pb<sup>b</sup> The reference values are from Imai *et al.* (1996), Terashima *et al.* (2002), and the certificate for JSd-4.

we optimized the operation parameters for the ISIS3 to efficiently measure a large number of samples. Compared to the previous ISIS system, the ISIS3 was shortened the time duration of a single measurement of a sample, which includes loading, sample dilution, signal stabilization, and washing, by approximately 100 s. For the multi-element analysis of the geochemical samples, we employed a matrix-matched standard solution. The standard solution was a JB-1a-based solution with added Li, Be, Ni, Cu, Zn, As, Mo, Ag, Cd, Sn, Sb, Cs, Tl, Pb, and Bi. The concentrations of 42 elements in geochemical reference materials measured using the newly setup ICP-MS were comparable to their recommended/referenced values, indicating that the experimental setup for multi-element and large amount of sample analyses was satisfactory.

### Acknowledgements

This work was supported by a grant from the GSJ. We would like to thank Tachibana, Y. for their assistance. We would like to thank an anonymous reviewer and Editor Togo, Y. for their helpful comments.

### References

- Douglas, D. J. and French, J. B. (1992) Collisional focusing effects in radio frequency quadrupoles. *Journal of the American Society for Mass Spectrometry*, **3**, 398–408.
- Imai, N. (1990) Multielement analysis of rocks with the use of geological certified reference material by inductively coupled plasma mass spectrometry. *Analytical Sciences*, **6**, 389–395.
- Imai, N., Terashima, S., Itoh, S. and Ando, A. (1995) 1994 compilation of analytical data for minor and trace elements in 17 GSJ geochemical reference samples, igneous rock series. *Geostandards Newsletter*, **19**, 135–213.
- Imai, N., Terashima, S., Itoh, S. and Ando, A. (1996) 1996 compilation of analytical data on nine GSJ geochemical reference samples, “Sedimentary rock series”. *Geostandards Newsletter*, **20**, 165–216.
- Imai, N., Terashima, S., Ohta, A., Mikoshihara, M., Okai, T., Tachibana, Y., Togashi, S., Matsuhisa, Y., Kanai, Y., Kamioka, H. and Taniguchi, M. (2004) *Geochemical map of Japan*. Geological Survey of Japan, AIST.
- Imai, N., Terashima, S., Ohta, A., Mikoshihara, M., Okai, T., Tachibana, Y., Togashi, S., Matsuhisa, Y., Kanai, Y. and Kamioka, H. (2010) *Geochemical Map of Sea and Land of Japan*. Geological Survey of Japan, AIST.
- Imai, N., Okai, T., Ohta, A., Mikoshihara (Ujiie), M., Kanai, Y., Kubota, R., Tachibana, Y., Terashima, S., Ikehara, K., Katayama, H. and Noda, A. (2015) *Geochemical Map of Kanto Region*. Geological Survey of Japan, AIST.
- Imai, N., Okai, T., Ohta, A., Mikoshihara (Ujiie), M., Kubota, R., Atsunori N., Tachibana, Y., Terashima, S., Ikehara, K., Katayama, H. and Noda, A. (2019) *Geochemical Map of the Chubu Region*. Geological Survey of Japan, AIST.
- McCurdy, E., Woods, G. and Potter, D. (2006) Unmatched removal of spectral interferences in ICP-MS Using the Agilent Octopole Reaction System with helium collision mode. Application, Agilent Technologies, Inc., Santa Clara, 1–7. <https://www.agilent.com/cs/library/applications/5989-4905EN.pdf> (Accessed: 2022-12-02)
- Nakamura, A., Okai, T. and Ohta, A. (2020) Optimizing the Pratt-type titrimetric method to determine FeO in geochemical reference materials. *Geochemical Journal*, **54**, 337–350.
- Nakamura, A., Ohta, A., Matsuzaki, H. and Okai, T. (2021)  $^{10}\text{Be}/^{9}\text{Be}$  ratios of phenakite and beryl measured via direct Cs sputtering: Implications for selecting suitable Be carrier minerals for the measurement of low-level  $^{10}\text{Be}$ . *Geochemical Journal*, **55**, 209–222.
- Ohta, A. (2018a) Evaluation of straightforward and rapid multi-element analyses of stream sediments for geochemical mapping in the remote islands of Japan — Seto Inland Sea region —. *Bulletin of the Geological Survey of Japan*, **69**, 1–30.
- Ohta, A. (2018b) Geochemical mapping of remote islands around Kyushu, Japan. *Bulletin of the Geological Survey of Japan*, **69**, 233–263.
- Ohta, A., Imai, N., Okai, T., Manaka, M., Kubota, R., Nakamura, A. and Tachibana, Y. (2021) Watershed analysis for geochemical mapping in Japan based on a hydrologic model: The concentrations of 53 elements and the dominant lithology in a drainage basin. *Geochemical Journal*, **55**, 59–88.
- Okai, T. (2016) Development and utilization of geochemical reference materials—Reliability improvement in the analysis of geological materials—. *Synthesiology English edition*, **9**, 60–73.
- Proper, W., McCurdy, E. and Takahashi, J. (2020) Performance of the Agilent 7900 ICP-MS with UHMI for High Salt Matrix Analysis. Application Note, Agilent Technologies, Inc., Santa Clara, 1–9. [https://www.agilent.com/cs/library/applications/5991-4257EN\\_AppNote7900\\_ICP-MS\\_salt.pdf](https://www.agilent.com/cs/library/applications/5991-4257EN_AppNote7900_ICP-MS_salt.pdf) (Accessed: 2022-12-02)
- Takahashi, J. and Yamada, N. (2004) Development of collision/reaction cell for reduction of spectral interference in ICP mass spectrometry. *Bunseki Kagaku*, **53**, 1257–1277.
- Tanner, S. D., Baranov, V. I. and Bandura, D. R. (2002) Reaction cells and collision cells for ICP-MS: a tutorial review. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, **57**, 1361–1452.
- Terashima, S. (2001) Determination of indium and tellurium in fifty nine geological reference materials by solvent extraction and graphite furnace atomic absorption spectrometry. *Geostandards Newsletter*, **25**, 127–132.
- Terashima, S., Imai, N., Taniguchi, M., Okai, T. and Nishimura, A. (2002) The preparation and preliminary

- characterisation of four new Geological Survey of Japan geochemical reference materials: Soils, JSO-1 and JSO-2; and marine sediments, JMS-1 and JMS-2. *Geostandards Newsletter*, **26**, 85–94.
- Wilbur, S. and Jones, C. (2010) Maximizing productivity in high matrix samples using the Agilent 7700x ICP-MS with ISIS discrete sampling. Application Note, Agilent Technologies, Inc., Santa Clara, 1–9. <https://www.agilent.com/cs/library/applications/5990-5437EN.pdf> (Accessed: 2022-12-02)
- Yamanaka, K. and Wilbur, S. (2014) Maximizing productivity for high matrix sample analysis using the Agilent 7900 ICP-MS with ISIS 3 discrete sampling system. Application note, Agilent Technologies, Inc., Santa Clara, 1–12. [https://www.agilent.com/cs/library/applications/5991-5208EN\\_AppNote7900\\_ICP-MS\\_soil.pdf](https://www.agilent.com/cs/library/applications/5991-5208EN_AppNote7900_ICP-MS_soil.pdf) (Accessed: 2022-12-02)
- Received July 15, 2022  
Accepted December 6, 2022

## インテグレートサンプル導入システムとガス希釈システムを搭載した ICP-MS による 高マトリックス地質試料の多元素分析

中村 淳路・久保田 蘭・太田 充恒

### 要 旨

誘導結合プラズマ質量分析器(ICP-MS)の発展により、さまざまな地質試料の多元素分析が行われるようになってきた。しかし、高マトリックス試料を効率的に迅速に分析することは依然として困難を伴っている。そこで本研究は、高マトリックス地質試料の迅速分析を目的として新たに導入したAgilent 7900 ICP-MSのパフォーマンスと、各種設定値の調整結果を報告する。ICP-MSにはコリジョン/リアクションセル(CRC)、ガス希釈による高マトリックス試料導入(UHMI)システム、第三世代のインテグレートサンプル導入システム(ISIS3)を搭載した。まず、CRCによる効果的な分子干渉の抑制を目指して、Heガス流量の最適化を行った。その結果、4.5 mL/minのHeガス流量において、最適なバックグラウンド相当濃度およびブランク/標準試料比を得ることができた。UHMIシステムはマトリックス効果を抑制し、さらに二価イオン、酸化物イオン、プラズマ由来の分子イオン、酸由来の分子イオン、マトリックス由来の分子イオンによる干渉抑制にも効果を発揮する。本研究ではHMI-8モード(10倍希釈)を用いた時の効果を検討し、UHMIシステムが酸化物イオンとマトリックス由来の分子イオンの抑制に特に効果的であることを確認した。なお、高マトリックスの地質試料に対しては、内標準によるマトリックス効果の補正は有効でない。そこで本研究はマトリックスマッチング法を適用した。地球化学標準物質JB-1aを元とする溶液に、Li, Be, Ni, Cu, Zn, As, Mo, Ag, Cd, Sn, Sb, Cs, Tl, Pb, Biを添加することで、標準液を調製した。ISIS3を用いたルーチン分析として50試料中の42元素を測定した場合、従来の水希釈による試料導入装置と比較し、測定時間を約80分短縮することができた。ICP-MS本体およびその周辺装置について各種設定値を最適化し、8つの地球化学標準物質中の42元素の測定を行った結果、参照値と同等の測定値が得られることを確認した。



## 北上山地南東部, 大船渡地区の中生代層のジルコン U–Pb 年代

川村 寿郎<sup>1,2,\*</sup>・内野 隆之<sup>2</sup>

KAWAMURA Toshio and UCHINO Takayuki (2023) Zircon U–Pb ages from the Mesozoic strata of the Ofunato area, southeastern Kitakami Massif. *Bulletin of the Geological Survey of Japan*, vol. 74 (2), p. 87–105, 8 figs, 4 tables.

**Abstract:** Mesozoic strata are distributed within three zones separated by NNW–SSE trending major faults in the Ofunato area, southeastern Kitakami Massif, Northeast Japan. The representative stratigraphic sections from the Triassic to the unconformably overlying Early Cretaceous strata are seen in the western zone. We reviewed the stratigraphic divisions and examined the zircon U–Pb ages for three strata: the Triassic Myojinmae and the Lower Cretaceous Kobosoura formations in the western zone, and the undivided Early Cretaceous strata in the central zone.

The Triassic Myojinmae Formation is characterized by terrestrial conglomerate and reddish purple sandstone indicating  $219.2 \pm 4.1$  Ma (Norian) as a weighted mean U–Pb age for the youngest cluster of detrital zircons. Considering the occurrence of *Monotis* fossils, the formation is regarded as the Norian deposits. Early Cretaceous strata (Ofunato Group) in the western zone consist of terrestrial conglomerate (Hakoneyama Formation), marine deposits (Funagawara and Hijochi formations) and marine to terrestrial volcanics (Kobosoura Formation) in ascending order. A weighted mean U–Pb age of zircons for the welded tuff in the Kobosoura Formation indicates  $124.7 \pm 0.6$  Ma (early Aptian). Early Cretaceous strata of the eastern zone are composed of thick volcanics (Ryori Formation) and marine to terrestrial overlayers (Attari Formation). In the central zone, the undivided Early Cretaceous strata consisting mainly of volcanics are distributed and a weighted mean U–Pb age of the zircons for its felsic tuff indicates  $121.9 \pm 0.6$  Ma (early Aptian).

Integrating previous studies on fossil ages, whole sequences of the Early Cretaceous strata in the Ofunato area were formed by a transgression with andesite-dominated volcanism in the Hauterivian to Barremian, and then by a subsequent regression with felsic volcanism in the Barremian to early Aptian. In the early Aptian, terrigenous clastics including ejecta might have partly coevally deposited on the land surfaces while intrusions of felsic-andesitic magma caused the Cretaceous granitoids and dyke rocks in the Kitakami Massif.

**Keywords:** zircon U–Pb dating, South Kitakami Belt, Kitakami Massif, Ofunato, Iwate Prefecture, Triassic, Early Cretaceous

### 要 旨

北上山地南東部, 大船渡地区の中生代層は, 北北西–南南東方向の主断層により西列・中列・東列の3列に分かれて分布する。西列には三畳紀層とそれを不整合に覆う前期白亜紀層がある。今回, 西列の三畳紀層(明神前層)の砂岩, 前期白亜紀層(小細浦層)の溶結凝灰岩, 中列の未区分前期白亜紀層の珪長質凝灰岩に含まれるジルコン U–Pb年代を測定した。明神前層は, 陸成の礫岩や赤紫色砂岩で特徴づけられる。砂岩の碎屑性ジルコンU–Pb

年代は $219.2 \pm 4.1$  Maの最若クラスター年代を示す。二枚貝*Monotis*化石の産出を加味すると, 明神前層はノーリアン期の堆積物である。前期白亜紀層(大船渡層群)は下位より, 陸成層(箱根山層), 海成層(船河原層と飛定地層), 海成~陸成層(小細浦層)に細分される。小細浦層上部の溶結凝灰岩のジルコンU–Pb年代は $124.7 \pm 0.6$  Ma (アプチアン期前期)の加重平均年代値を示す。東列は火山岩類主体の地層(綾里層)とそれを覆う海成~陸成層(合足層)に区分される。中列は陸成火山碎屑岩主体の未区分層であり, その中の珪長質凝灰岩のジルコンU–

<sup>1</sup> 宮城教育大学 (Miyagi University of Education)

<sup>2</sup> 産業技術総合研究所 地質調査総合センター 地質情報研究部門 (AIST, Geological Survey of Japan, Research Institute of Geology and Geoinformation)

\* Corresponding author: KAWAMURA T., Aramaki Aoba 149, Aoba-Ku, Sendai 980-0845, Japan. Email: t-kawa@staff.miyakyo-u.ac.jp

Pb年代は $121.9 \pm 0.6$  Ma (アプチアン期前期)の加重平均年代値を示す。

これまでの年代論を合わせると、大船渡地区の前期白亜紀層は全体として、オーテリビアン期～パレミアン期の海進と安山岩主体の火山活動、その後のパレミアン期～アプチアン期前期の海退と珪長質火山活動によって形成された。アプチアン期前期には、脈岩類や花崗岩類をもたらしたマグマの上昇・貫入による火成活動とともに、地表部では噴出物を含む陸源性砕屑物が一部同時に堆積していたと考えられる。

## 1. はじめに

北上山地南東部に位置する岩手県大船渡市は、古くより古生代と中生代の地層が広く分布することで知られる。市内南西部の大船渡湾を囲む地区(以下、「大船渡地区」)には特に中生代の地層(以下、「中生代層」)が分布し、海岸部に風光明媚な景観をなして露出している。

大船渡地区の中生代層の中で前期白亜紀の地層(以下、「前期白亜紀層」)は、海生動物化石を産することから、古くから層序の研究が進められてきた。この地層は、同じく化石を多産する気仙沼地域大島地区の前期白亜紀層とともに、日本の白亜系層序の比較対比を行う上で、年代的にも地理的にも重要な位置にある。さらにこの地層は、前期白亜紀花崗岩類貫入前の火山砕屑物を主とする堆積物とされ、花崗岩類の熱影響を受けているとともに、褶曲と劈開の形成、さらには大小様々な断層による改変が見られる。古くより「大島造山運動」(Kobayashi, 1941)と呼ばれて総括される前期白亜紀東北日本の火成活動と構造運動を記録した重要な情報源としても注目される。

北上山地において、前期白亜紀に形成された地層、脈岩類、花崗岩類(以下、それらをまとめて「下部白亜系」)は、古生代～中生代の地質体からなる南部北上帯、根田茂帯、北部北上帯の3帯にまたがって分布するため、いずれの地質帯にも属さず、3帯が結合した後にできたものである(第1図A)。層位的にみると、①先白亜系を不整合に覆う火山噴出物を主とする陸成ないし海成層(大船渡層群や原地山層など)、②古期脈岩類、③花崗岩類、④新規脈岩類、⑤新規脈岩類より古い地層や岩石を不整合に覆う非変形海成層(宮古層群)の順に成立し、主断層や劈開は主に①～③に伴って形成されたとされる(例えば、小貫, 1981)。このうち大船渡地区周辺には①から③の地質が分布しており(第1図B)、①とそれより下位の先白亜系は②の貫入を受け、さらにそれすべてが③の貫入と接触変成作用を受けている。①は北北西-南南東方向の褶曲をなす下位の中古生層を傾斜不整合で覆い、北北西-南南東方向の主断層は②の一部や③により途切れる。①や②に見られる北-南～北北東-南南西方向の劈開は、③の貫入時の強圧縮応力場でできたもので

ある(Kanagawa, 1986)。一連の火成活動と構造運動の背景には、前期白亜紀当時の海嶺を挟んだ二つのプレートの沈み込みあるいはスラブロールバックによるアセノスフェア上昇とマグマ発生が推定されている(土谷ほか, 2015)。

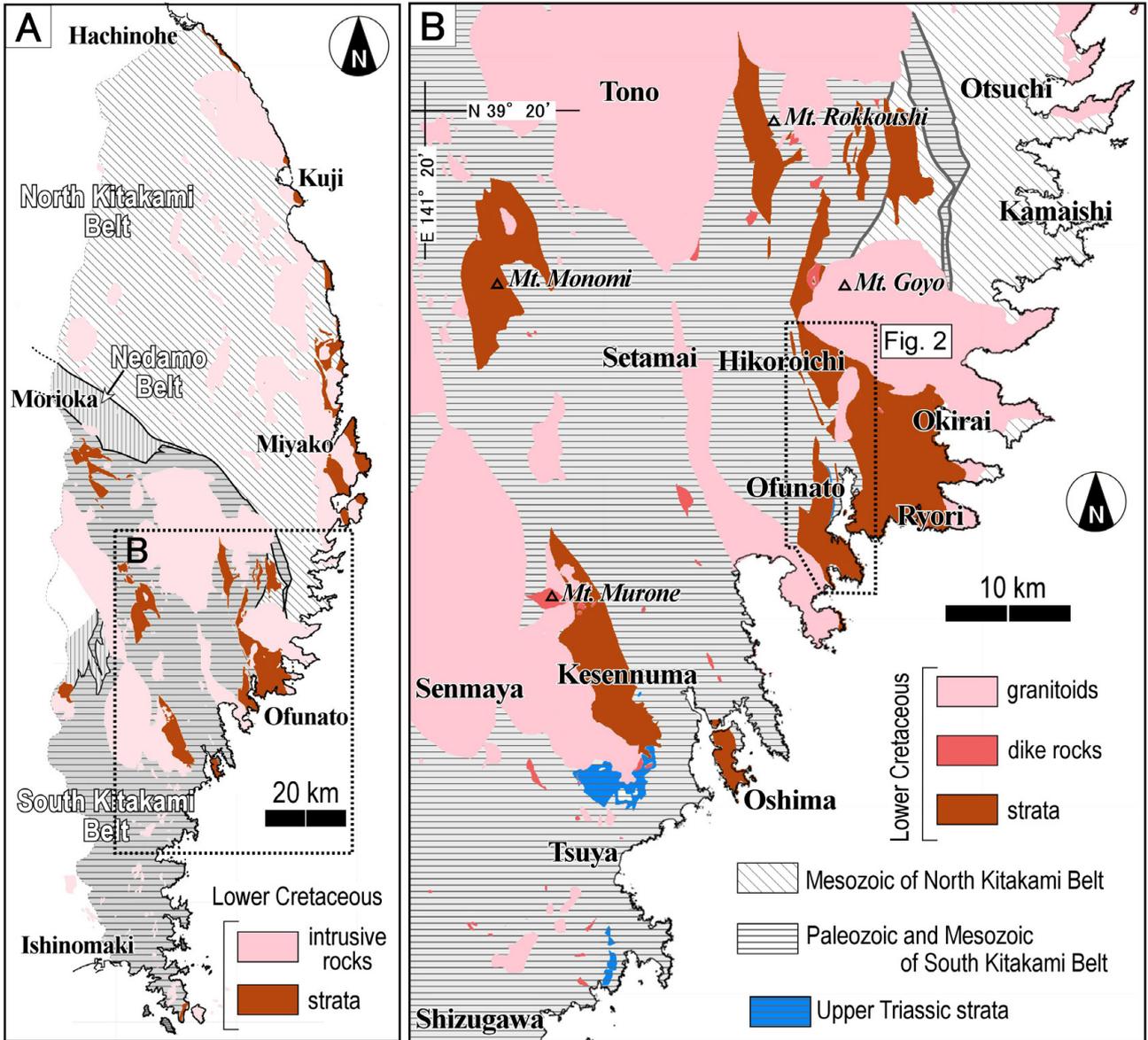
大船渡地区の前期白亜紀層は、前述したような前期白亜紀に起こった様々な地質事象の記録媒体であるにも関わらず、層序設定と年代に関して解決すべき課題を多く残している。特に古くより層序が設定された大船渡層群の年代は、従来の化石による対比では大まかな尺度にとどまっている。また、分布と岩相の把握が不十分のため、層序と年代が不明なままの地層も含まれている。当時の「大島造山運動」のテクトニクスと火成活動について、時間変化の精度を高めてより克明にするためにも、層序の見直しに加えて年代資料の補完と蓄積が必要と言える。

大船渡層群は、小貫・森(1961)により設定され6累層に区分された。産出化石によってオーテリビアン期～パレミアン期の地層とされ、東北日本における代表的な最下部白亜系層序の一つとされてきた。しかし、化石内容として示準性の高い種が少ないことや、産出層準の多くが下部に限られ、凝灰岩が卓越する上部は海生動物化石に乏しいため、層群全体の年代は未だに不明の部分が多い。

金川・安藤(1983)は、大船渡層群最下部から三疊紀二枚貝*Monotis*を発見して、三疊系明神前層を設立した。これにより、それまでの南部北上帯中生界の分布と地質構造に関する理解が大きく進展した。しかし、化石が礫岩の礫から局所的に産出したものであったため、堆積時期に関する検討がその後十分なされていない。また、三疊系設定に伴って変更された大船渡層群下部の層序が依然不明確のままとなっている。

北上山地内陸部に分布する前期白亜紀層のうち、遠野市東方の六角牛山周辺の地層からは化石が報告され(Nakazawa and Murata, 1966)、その分布が大船渡地区まで連続するとされる(例えば、Kanagawa, 1986)。大船渡地区北部の日頃市町小通～立根町に分布する凝灰岩主体の地層がそれにあたる。この地層は大船渡層群や東方の綾里層とも断層で隔てられて分布しており、これまで未区分白亜系として扱われ、ときにペルム系やデボン系とみなされていた(例えば、20万分の1地質図幅「一関」：竹内ほか, 2005)。

以上の問題点を解決するために、大船渡地区の中生代層の層序を再検討するとともに、これまで年代決定に有効な大型化石や微化石の産出が乏しかった地層について、今回新たに放射年代の検討を行った。特に、明神前層の砂岩、大船渡層群小細浦層及び層序未区分の前期白亜紀層(以下、「未区分前期白亜紀層」)の凝灰岩にそれぞれ含まれるジルコンのU-Pb年代を測定した。ここではその結果を報告し、層序対比と年代について議論する。



第1図 北上山地における下部白亜系の分布(A)と北上山地南東部における下部白亜系及び上部三畳系の分布(B)。いずれも産総研地質調査総合センター(2022)の「20万分の1日本シームレス地質図V2」を基にして作成。

Fig.1 A: Distribution of the Lower Cretaceous rocks in the Kitakami Massif. B: Detailed distribution of the Lower Cretaceous rocks and of the Upper Triassic strata of the South Kitakami Belt. Base map was referred from the Seamless Digital Geological Map of Japan (1:200,000) V2 of the Geological Survey of Japan, AIST (2022).

## 2. 地質概説

大船渡地区とその北方の日頃市地区(主に大船渡市日頃市町)の地質は、主に古生界・中生界で占められる。古生界は、オルドビス紀氷上山崗岩類を不整合で覆うシルル系、その上位に重なるデボン系、石炭系、ペルム系の一連の地層からなる。各系は複数の累層に層序区分されており、ペルム系はさらに、主断層で区切られた区域同士で異なった層序設定となっている。これらの古生界

はすべて南部北上帯に属する(第1図B)。

中生界は後述する三畳紀と前期白亜紀の地層、及びそれらに貫入する前期白亜紀の脈岩類と花崗岩類であり、三畳紀の地層(以下、「三畳紀層」)は南部北上帯に属し、それ以外は南部北上帯には含まれない。前期白亜紀層は、大船渡地区東方の綾里~越喜来地区(主に大船渡市三陸町)で南部北上帯起源のカンブリア紀珪長質岩類を岩塊として局地的に含み(土谷ほか, 2016)、さらに北部北上帯中生界とは断層で接するが、本来はそれを不整合に覆

うものと考えられる。

大船渡地区の地質は、主に北北西-南南東方向の主断層と北北東-南南西方向の軸をもつ褶曲、その後生じた東-西方向の断層によって、分布と構造が規制されている。複数の主断層が延びる日頃市町南部から大船渡湾沿いでは、間にペルム系を挟んで、中生代層が西列・中列・東列に分かれて分布する(第2図)。西列は向斜に支配され、東列では一部逆転している。中生代層には、斜長石や角閃石の粗粒斑晶を含む安山岩あるいは無斑晶の安山岩の脈岩が貫入する。また、細粒の堆積岩に劈開が普通に見られ、さらに前期白亜紀花崗岩類による熱影響を受けている。

### 3. 中生代層の層序区分と年代

#### 3.1 層序区分の経緯

大船渡地区の中生代層として、白亜紀の地層が分布することは古くより知られていた。関・今泉(1941)は、大船渡湾周辺の前白亜系の層序を最初に設定し、大船渡層群とそれを不整合に覆う末崎層群とに区分した。彼らは、大船渡層群を下位より、船河原礫岩層、船河原層、下部飛定地山層、上部飛定地山層、長磯層に区分し、末崎層群を下位より小山層、長崎層に区分した。さらに両層群を箱根山礫岩層が不整合に覆うとした。

小貫・森(1961)は、大船渡地区の古・中生界を再検討し、関・今泉(1941)の前白亜系層序を大船渡層群として一括し、下位より箱根山層、船河原層、飛定地層、小細浦層、蛸浦層に再区分した。箱根山層は下位のペルム系を不整合に覆うものとみなした。また、各層より産出する化石から、大船渡層群の年代をオーテリビアン期~パレミアン期とみなした。

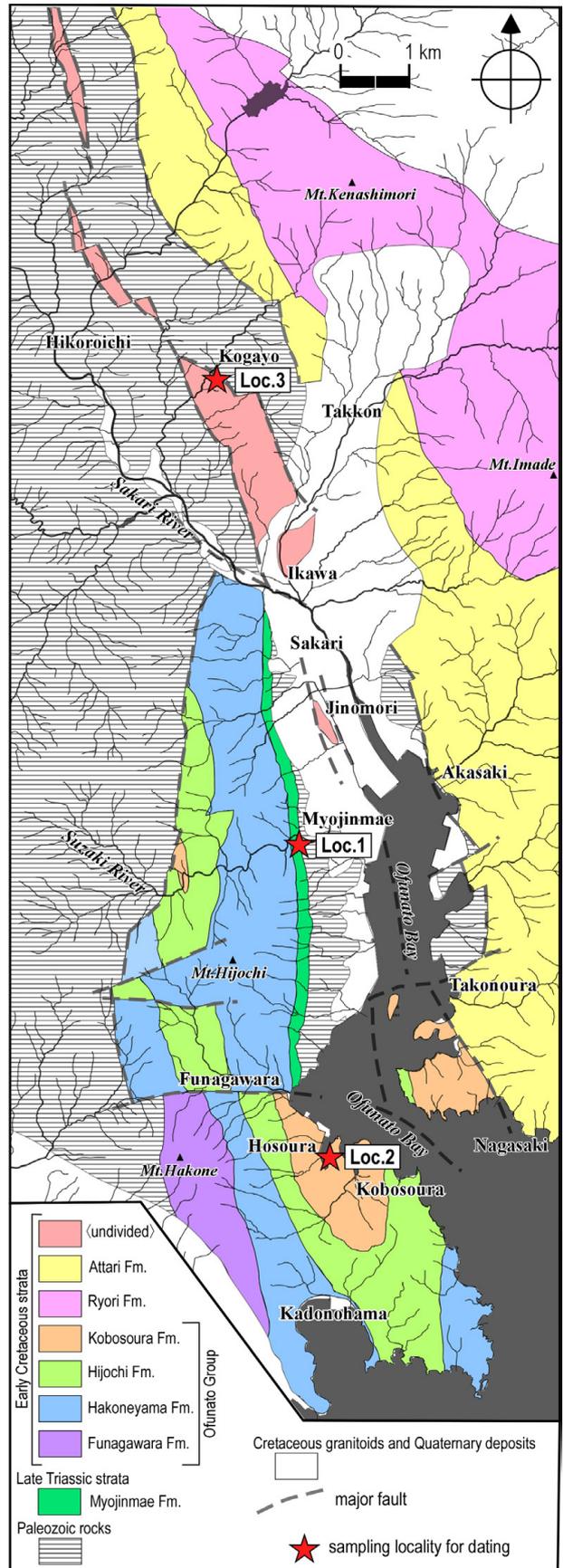
Murata (1966)は、日頃市町東部の小通地区において、前期白亜紀の化石を見出して、その産出層を小通層とした。

小貫(1969)は、それまでの下部白亜系層序を総括して、大船渡地区東部の赤崎から綾里地区に分布する下部白亜系について、下位より綾里層、合足層、尾崎層、蛸浦層に区分し、日頃市地区東部のそれは釜石鉦山南部の土倉峠付近から延長する土倉層(盛合, 1968)として取り扱った。小貫(1981)は、大船渡層群の層序を一部改めて、蛸浦層を除外した。

金川・安藤(1983)は、須崎川入口付近で三畳紀を示準

第2図 大船渡地区における中生代層の分布。  
位置は第1図Bを参照。Loc.1-3は本報告の年代測定試料の採取位置。Fm.: 層。

Fig. 2 Distribution of the Mesozoic strata in Ofunato area. The location is shown in Fig. 1B. Loc.1 to 3 are sampling localities for dating in this study. Fm.: Formation.



する二枚貝化石 *Monotis* を見出し、それを含む凝灰岩・礫岩の卓越する地層として三疊系明神前層を設定した。そして明神前層とそれに側方漸移するとみなした箱根山層を、ともに大船渡層群から除外した。また、明神前層は大船渡層群の船河原層に不整合に覆われるとした。

西岡・吉川(2004)は、赤崎・綾里地区の下部白亜系について、下位より合足層、綾里層、蛸浦層に区分し直した。それに対し佐藤(2011)は、赤崎～綾里地区では合足層が綾里層の上に重なり、綾里層と蛸浦層は同時異相とする層序を示した。その上で、綾里層と蛸浦層を大船渡地区の船河原層に、合足層を飛定地層に対比した。また、赤崎～綾里地区南部の尾崎岬では、飛定地層とその上位の小細浦層が分布するとした。

以上の層序区分の比較を第3図に示す。

### 3.2 化石年代

明神前層から産した *Monotis* は、*M. ochotica* (Keyserling) に同定され、後期三疊紀のノーリアン期を示すとされた(金川・安藤, 1983)。ただし、*Monotis* は明神前層上部の礫岩中の礫から産したもので、厳密には明神前層の堆積年代を示すとは言えない。

大船渡層群の船河原層と飛定地層、赤崎～綾里地区の蛸浦層と合足層からは、二枚貝、巻貝、サンゴ、アンモナイトなどの海生動物化石が報告されている(小貫・森, 1961; 松本ほか, 1982)。これらの化石内容と他地域の下部白亜系との岩相比較によって、大船渡層群はオーテリビアン期～パレミアン期の地層とされてきた。特に、年代がより明らかな気仙沼大島地区の大島層群との比較で、箱根山層と船河原層下部は火山岩類からなる鼎ヶ浦層に、船河原層上部と飛定地層は碎屑岩を主とする横沼層に、それぞれ対比されている(小貫・森, 1961)。さらに船河原層上部からアンモナイトの *Crioceratites ishiwarai* (Yabe and Shimizu), 飛定地層最上部から同じく *Holcodiscus* sp. が産することから、船河原層上部がオーテリビアン期後期、飛定地層最上部がパレミアン期前期とされている(小島・松本, 1977; 松本ほか, 1982)。蛸浦層や合足層は、産する化石内容と岩相が類似することを根拠に、船河原層～飛定地層と同じオーテリビアン期～パレミアン期として扱われている(佐藤, 2011)。安藤・高橋(2017)は、日本列島の白亜紀層を総括する中で、大船渡層群の年代幅をパラングニアン期後期～アプチアン期前期としている。しかし、年代決定で有効なアンモナイトの産出、あるいは放散虫や有孔虫などの微化石の検出は他に報告されていないため、年代尺度の精度は依然として低い。

## 4. 三疊紀層の層序と岩相

### 4.1 層序区分

三疊紀層は明神前層として層序区分される。明神前層

は、金川・安藤(1983)により、大船渡町明神前の須崎川沿い(三陸自動車道須崎川橋の下付近)を模式地として設定された。大船渡市盛町天神山公園付近から模式地周辺、さらに大船渡市末崎町船河原海岸まで、南北方向に帯状に連続して分布する(第4図A)。模式地周辺において、明神前層は下位の上部ペルム系田茂山層を不整合で覆っている(第4図B)。

金川・安藤(1983)では、大船渡層群箱根山層の礫岩中に多い安山岩礫が明神前層下部の安山岩に岩質上類似すること、及び明神前層上部では箱根山に近い南部ほど安山岩礫を多く含むことを理由に、箱根山層も明神前層に含めた。しかし、箱根山層礫岩の安山岩礫や玄武岩礫は、量的にわずかな明神前層下部の安山岩よりもむしろ、前期白亜紀層の綾里層あるいは気仙沼地域の前期白亜紀層の鼎ヶ浦層や新月層を構成する大量の溶岩や火砕岩に岩相が類似している。安山岩の年代や化学組成は未検討ながら、箱根山層礫岩の給源は前期白亜紀層の方がより適当と考えられる。そのため、ここでは小貫・森(1961)を踏襲して、箱根山層を大船渡層群の最下部に位置づける。

### 4.2 岩相

明神前層は、緑灰色や赤紫色あるいは両者の混在した斑色を呈する砂岩及び礫岩、赤紫色の砂質泥岩からなり、主に下部に安山岩質火砕岩(凝灰岩礫岩ないし火山礫凝灰岩)または同質溶岩を含む。層厚は、模式地～盛付近で80～120 m以上、丸森西方で180 m以上である(第4図)。

礫岩は、礫支持または部分的に砂質基質支持の淘汰の悪い中礫～大礫岩であり、泥岩層や砂岩層を挟むことが多い(第5図A, B)。礫は垂角礫～垂円礫であるが、後生的な変形により多くは扁平化している。礫種として、細粒～中粒砂岩と泥岩が圧倒的であり、砂岩礫には周囲が赤色風化変質したものも多い。細粒砂岩の礫の中には、殻がすべて溶脱した *Monotis* とみられる貝化石がごくまれに含まれている(第5図C)。泥岩礫には内部に葉理や生物擾乱が見られる。他に礫岩、珪長質凝灰岩、チャート、石灰岩、花崗岩、炭質物の礫もわずかに見られる。基質は赤紫色または緑灰色の細粒砂ないし泥で、石英、斜長石、花崗岩などの粒子や岩片を含む。砂岩は、塊状で一部礫質、または層状で泥岩層を挟み、内部にトラフ型斜交層理が見られる。細粒～粗粒で淘汰が悪く、赤紫色を呈する砂岩は不透明鉱物(主に赤鉄鉱)に富む泥質基質の多いワッケであり(第6図A)、中に緑灰色の石灰質スポットを含む。砂質泥岩は、層厚0.1～10 mで礫岩や砂岩の中に挟在し、所により礫岩と不規則な互層をなす。多くは石英や長石類、泥岩岩片などの粒子や岩片を含んで不均質である。

安山岩質火砕岩は、層厚5～30 mで、黄緑色～緑灰色を呈し、塊状またはやや不明瞭な層理を示す。不均質な安山岩質凝灰岩中に、0.2～10 cmの軽石片や火山岩角礫

	Seki and Imaizumi (1941)	Onuki and Mori (1961)	Murata (1966)	Onuki (1969)			Onuki (1981)	Kanagawa and Ando (1983)
	W.-E. zone (south)	W.-E. zone (south)	E. zone (north)	W.-E. zone (south)	E. zone (south)	E. zone (north)	W.-E. zone (south)	W. zone (south)
Lower Cretaceous	Hakoneyama Conglomerate Fm.							
	Massaki Gr. Nagasaki Fm.	Takonoura Fm.		Takonoura Fm.	Takonoura Fm.		Takonoura Fm.	
	Oyama Fm.							
	Nagaiso Fm.	Kobosoura Fm.	Kogayo Fm.	Kobosoura Fm.	Osaki Fm.		Kobosoura Fm.	
	Ofunato Gr. Upper Hijochi Fm.	Hijochi Fm.		Hijochi Fm.	Attari Fm.	Tsuchikura Fm.	Hijochi Fm.	
	Lower Hijochi Fm.							
	Funagawara Fm.	Funagawara Fm.		Funagawara Fm.	Ryori Fm.		Funagawara Fm.	Funagawara Fm.
Funagawara Conglomerate Fm.	Hakoneyama Fm.		Hakoneyama Fm.			Hakoneyama Fm.		
Trias.							Myojinmae Fm.	
Perm.	Tamoyama Fm.	Toyoma Fm.		< Permian >			< Permian >	< Permian >
	Nagahama Fm.	Nagahama Fm.						

及び斜長石を含む凝灰角礫岩ないし火山礫凝灰岩である。角礫は緑泥石化した軽石と安山岩が多く、砂岩や流紋岩も少量含まれる。凝灰質な基質部には、斜長石と緑泥石化した単斜輝石をわずかに含み、それらの周囲は緑泥石、アクチノ閃石、緑れん石、不透明鉱物の集合体からなる。模式地の火砕岩は、扁平な軽石片を層状に大量に含んでおり、一部溶結凝灰岩の様相を呈する。

## 5. 前期白亜紀層の層序と岩相

### 5.1 層序区分

大船渡地区北部の盛町-立根町付近において、前期白亜紀層は、北北西-南南東方向に延びる複数の主断層で区切られ、西列・中列・東列の3列に分かれて分布する(第2図)。西列では、上部三疊系明神前層の上位に層序関係を保って累重するが、西縁は断層でペルム系または石炭系と接する。一方東列では、中部ペルム系永浜層と断層で接し、東方の綾里地区や北方の住田町上有住方面に延長する。さらに、ペルム系の田茂山層と永浜層の間には、両層と断層で接して、中列の前期白亜紀層が狭長に分布し、北方の遠野市六角牛山周辺まで追跡される。これら3列の分布は、地区南部の長崎北方では断層を介して接合する。

前期白亜紀層は、主断層が走る大船渡湾の西側と東側とでは、岩相層序が異なることから各々異なった区分となっている。西列とその延長である大船渡湾南側の末崎周辺の前期白亜紀層は、小貫・森(1961)により大船渡層群として層序設定され、現在では下位より箱根山層、船河原層、飛定地層、小細浦層に区分されている(小貫, 1981: 第3図, 第7図)。東列の前期白亜紀層は、綾里層と合足層及び蛸浦層に区分されている(佐藤,

2011)が、ここでは、以下の理由により、下位から綾里層、合足層に二分する(第3図, 第7図)。

- ・東列の蛸浦層は主要断層で西列の小細浦層と接しており、従来の小細浦層の上位に蛸浦層が重なるとする層序区分設定(小貫・森, 1961; 佐藤, 2011)は成り立たない。
- ・蛸浦層は、地質構造上、綾里層とその上の合足層の上位に分布する。
- ・合足層の上部と蛸浦層とされる部分は、ともに凝灰岩や火砕岩に富み、両者の岩相は類似しかつ漸移的な重なりを示すため、一括した岩相層序区分単位とすることが望ましい。

中列の前期白亜紀層は、年代が不詳のため、これまで未区分とされている(第3図)。以下に、未区分前期白亜紀層も含めた各累層の岩相を記述する。

### 5.2 大船渡層群の層序と岩相

#### 5.2.1 箱根山層

主に礫岩からなり、安山岩質凝灰質砂岩を所々に挟む(第7図)。礫岩は、多くが礫支持または部分的に基質支持の中礫~大礫岩である。淘汰は不良で、円礫~亜円礫が多い。礫種は、安山岩と玄武岩が圧倒的に多く、珪長質凝灰岩、石英長石質細粒砂岩、チャートも少量認められる。礫間の基質は凝灰質砂岩ないし安山岩質凝灰岩であり、その粒間には珪質泥が充填する。凝灰質砂岩は、厚さ数十cmないし数mで、礫岩とともに斜交層理を示す所もある。主に安山岩や凝灰岩の岩片と斜長石片の粗粒砂からなり、石英、泥岩、チャートの粒子や岩片もわずかに見られる。

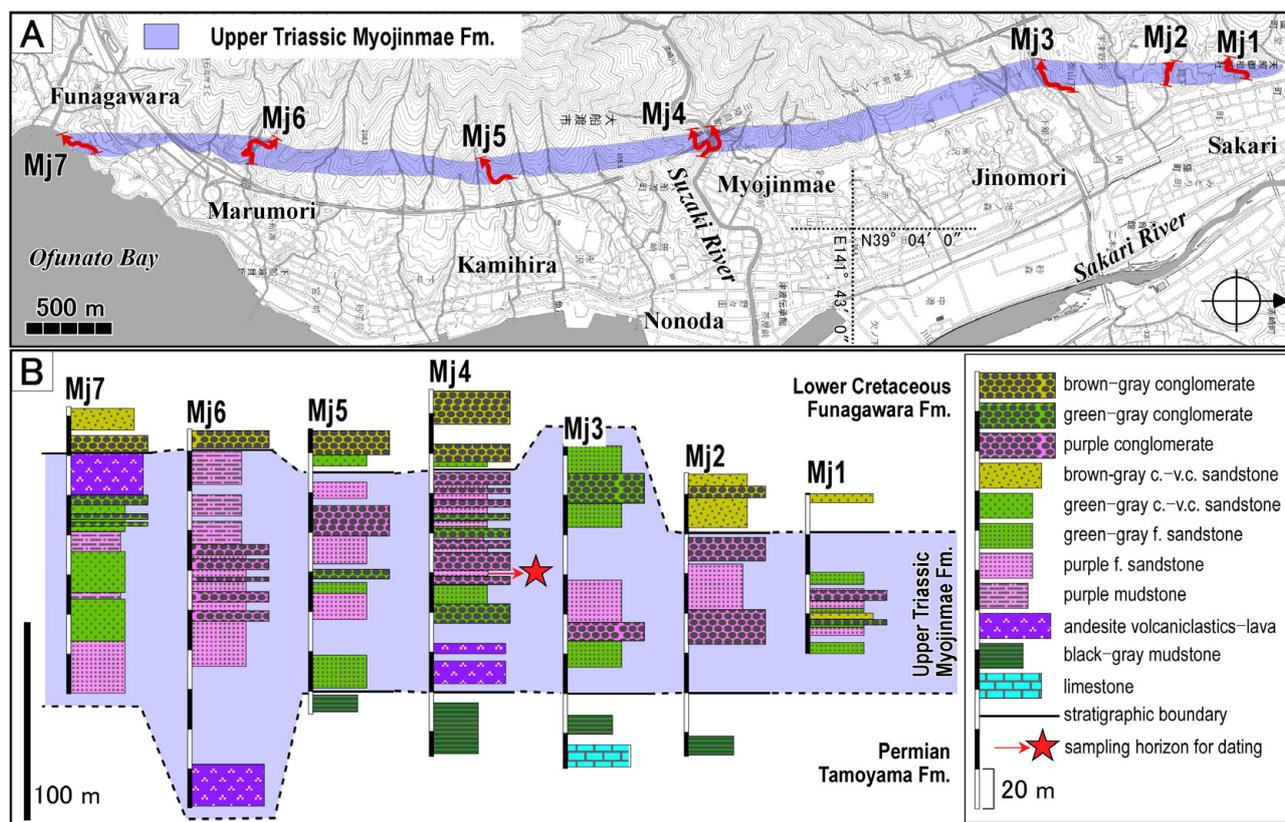
大船渡層群は地区南部の末崎町周辺では北にプランジした向斜構造をなして分布しており、箱根山層はその西

Nishioka and Yoshikawa (2004)	Sato (2011)		Kawamura and Uchino (this study)					
	E. zone (south)	E. zone (west)	E. zone (east)	W. zone	C. zone	E. zone		
Takonoura Fm.			Ofunato Gr.	< undivided >				
Ryori Fm.						Kobosoura Fm.		
	Attari Fm.	Attari Fm.				Hijochi Fm.		Attari Fm.
	Takonoura Fm.	Ryori Fm.				Funagawara Fm.		
Attari Fm.						Hakoneyama Fm.		Ryori Fm.
			Myojinmae Fm.					
			Tamoyama Fm.					

(p. 92-93)

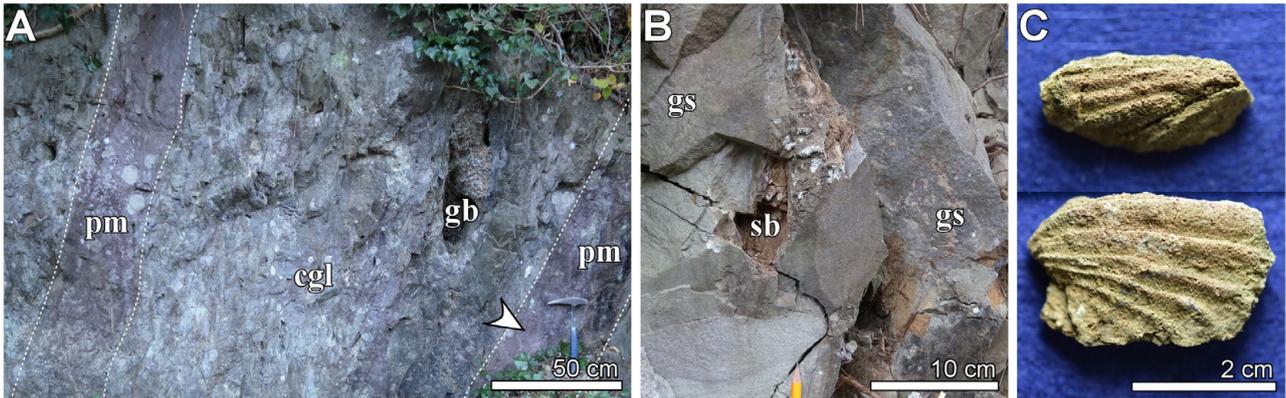
第3図 大船渡地区における三疊紀層及び前期白亜紀層の層序区分の経緯。C. zone: 中列, E. zone: 東列, W. zone: 西列。Fm.: 層, Gr.: 層群, Perm.: ペルム系, Trias.: 三疊系。

Fig. 3 History of stratigraphic divisions for the Triassic to Early Cretaceous formations in the Ofunato area. C. zone: central zone, E. zone: eastern zone, W. zone: western zone. Fm.: Formation, Gr.: Group, Perm.: Permian, Trias.: Triassic.



第4図 大船渡地区における上部三疊系明神前層の分布(A)とルートセクションの柱状対比(B)。地形基図は国土地理院発行5万分の1地形図(電子地図50000)の「盛」を使用。Fm.: 層, c.: 粗粒, f.: 細粒, v.c.: 極粗粒。

Fig. 4 A: Distribution of the Upper Triassic Myojinmae Formation in the Ofunato area. B: Correlation of route section columns for the Myojinmae Formation. Base topographic map is from the 1:50,000 Map of Sakari (Digital Map 50000, Geographical Survey Institute of Japan). Fm.: Formation, c.: coarse-grained, f.: fine-grained, v.c.: very coarse-grained.

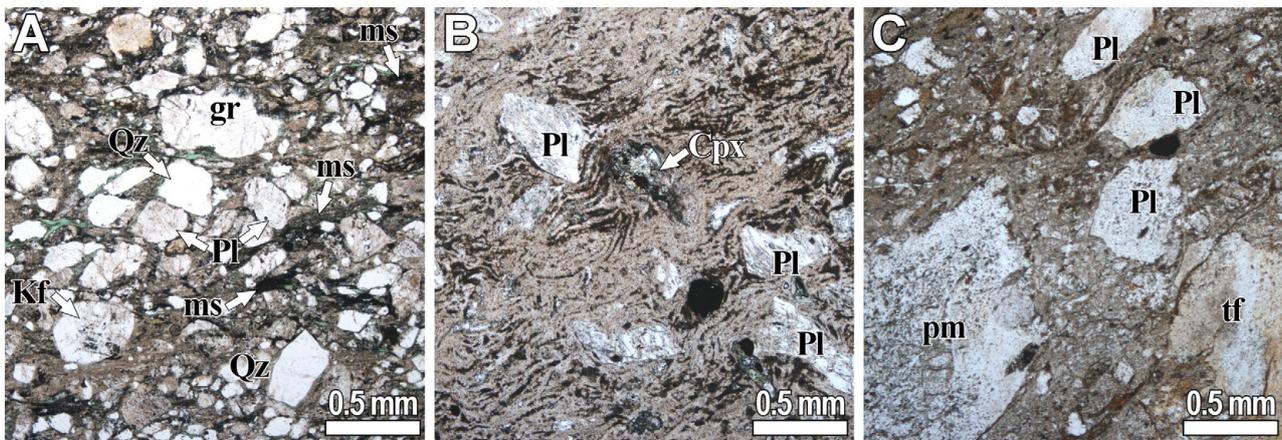


第5図 上部三畳系明神前層の年代測定試料採取地付近の岩相と産出化石。

A：赤紫色泥質砂岩 (pm) を2層挟んで礫岩の岩塊 (gb) を含む礫岩層 (cgl)。矢印は本報告の年代測定試料の採取箇所を指す。B：Aの礫岩の下位の緑灰色砂岩層 (gs)。二枚貝化石 (*Monotis?*) を産する砂岩の岩塊 (sb) が含まれる。C：Bの砂岩岩塊から得られた*Monotis?*の碎片。大船渡市明神前須崎川道路沿い。第4図のMj4セクション参照。

Fig. 5 Field lithology and fossils in the sampling locality for dating of the Upper Triassic Myojinmae Formation.

A: Conglomerate (cgl) containing a conglomerate block (gb) with two intercalations of reddish purple muddy sandstone bed (pm). Arrow shows the sampling point for dating in this study. B: Greenish gray sandstone (gs) underlying the conglomerate of Fig. 5A. The sandstone bed contains a sandstone block (sb) yielding fossil pelecypod *Monotis?*. C: *Monotis?* fragments obtained from a sandstone block of Fig. 5B. Road side along the Suzaki River, referring Mj4 Section in Fig. 4.

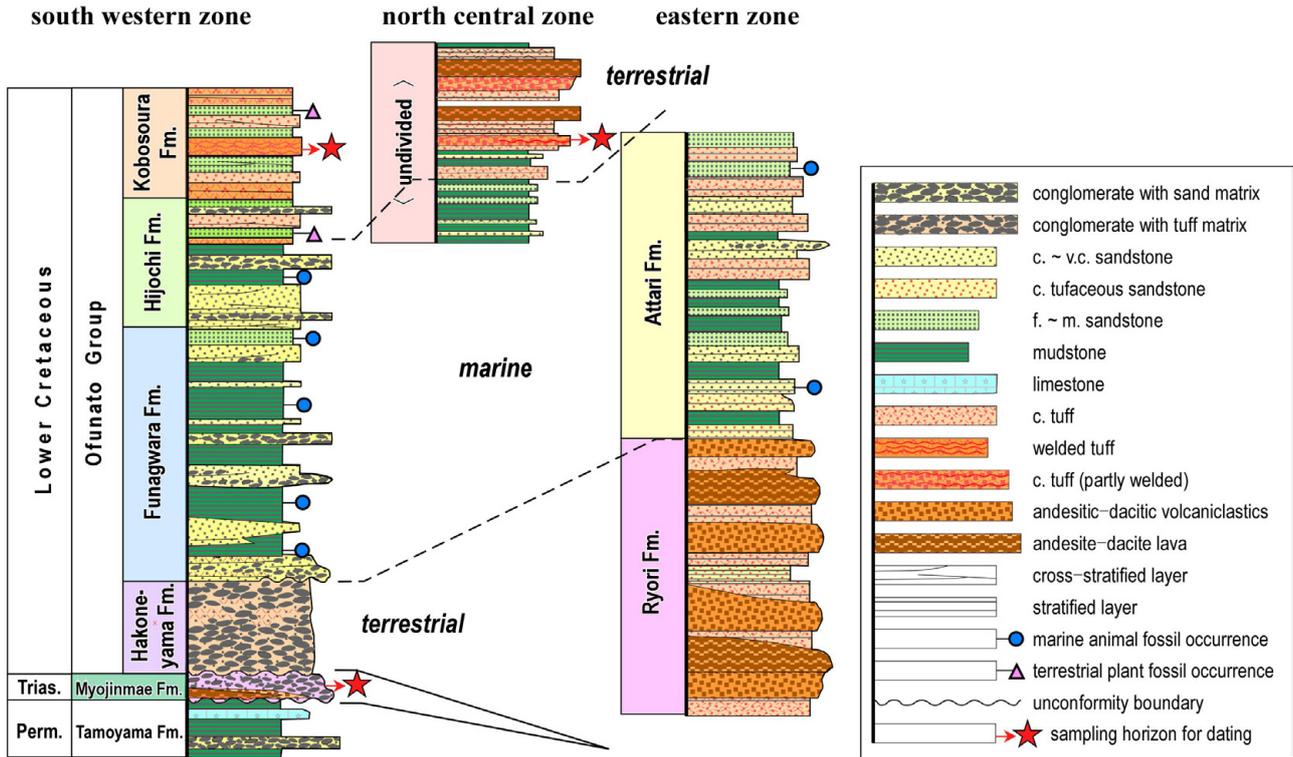


第6図 年代測定用試料の薄片画像。

A：上部三畳系明神前層の赤紫色泥質砂岩。石英 (Qz)、カリ長石 (Kf)、斜長石 (Pl) の粒子や花崗岩類 (gr)・泥岩 (ms) の岩片が含まれる。大船渡市明神前須崎川道路沿い。試料採取露頭の写真は第5図A。B：下部白亜系小細浦層の溶結凝灰岩。ユータキシティック組織を示す基質中に斜長石 (Pl) と単斜輝石 (Cpx) の結晶片が含まれる。末崎町細浦漁港東。C：未区分前期白亜紀層の火山礫凝灰岩。泥質かつ火山ガラス質な基質中に斜長石片 (Pl)、軽石 (pm) や珪長質凝灰岩 (tf) の岩片が含まれる。日頃市町中小通東。すべて単ポーラー。

Fig. 6 Photo-images of thin-section lithology for the dating.

A: Reddish purple muddy sandstone of the Upper Triassic Myojinmae Formation. Sand grains are K-feldspar (Kf), plagioclase (Pl), quartz (Qz), granitoids (gr) and mudstone (ms) fragments. Road side along the Suzaki River. Outcrop for sampling is shown in Fig. 5A. B: Welded tuff of the Lower Cretaceous Kobosoura Formation. Plagioclase (Pl) and clinopyroxene (Cpx) fragments are scattered within the glassy matrix showing the eutaxitic texture. East of Hosoura Fishing Port. C: Lapilli tuff of the undivided Early Cretaceous strata. Plagioclase (Pl), pumice (pm) and felsic tuff (tf) fragments are present in the muddy and glassy tuff matrices.



第7図 大船渡地区における前期白亜紀層層序の模式柱状図と比較。

Fm: 層, c.: 粗粒, f.: 細粒, m.: 中粒, v.c.: 極粗粒. Trias.: 三畳系, Perm.: ペルム系。

Fig. 7 Comparison between the general columnar sections of the Lower Cretaceous strata in the Ofunato area.

Fm: Formation, c: coarse-grained, f: fine-grained, m.: medium-grained, v.c.: very coarse-grained. Trias.: Triassic, Perm.: Permian.

翼にのみ分布する(第2図)。西縁は中部ペルム系と接し、三畳系明神前層を欠いてそれを不整合に覆うとみられる。

### 5. 2. 2 船河原層

下部は主に礫岩や砂岩、上部は主に泥岩砂岩互層からなる(第7図)。礫岩は、厚さ1~10 mで、凝灰質砂岩を基質とする基質支持礫岩である。径0.5~30 cmの垂円礫~円礫が多く、淘汰は不良である。礫種は泥岩、砂岩が圧倒的であり、珪長質凝灰岩、安山岩、玄武岩なども見られる。砂岩は中粒~極粗粒砂岩で、礫岩の基質や層間に挟在するほか、一部で厚さ数mの厚層をなす。所により平行葉理や斜交層理が見られる。一部は石灰質であり、中に二枚貝やサンゴなどの化石を含むことがある。泥岩砂岩互層は、泥岩層に厚さ5~50 cmの中粒~極粗粒砂岩層を頻りに挟む。中に小褶曲、ロール状構造、砂岩層の破断変形などの小規模なスランプ構造が認められる。砂岩層には、泥岩の同時侵食礫を含む級化がよく見られ、平行葉理やコンポリュート葉理、まれにハンモック状斜交層理も認められる。

船河原層は下位の三畳系明神前層を不整合に覆う。箱根山層とは、露出不良で不明確ながら、整合的に累重する関係にあるとみられる。

### 5. 2. 3 飛定地層

泥岩砂岩互層、泥岩、砂岩、礫岩、珪長質凝灰岩からなり(第7図)、層相変化が大きい。下部では比較的厚い礫岩が挟在する。泥岩砂岩互層は黒色砂質泥岩中に中粒~粗粒砂岩を頻りに挟む。泥岩は所により植物化石片を多く含む炭質である。砂質泥岩は石灰質団塊を含み、二枚貝や巻貝などの化石を含む所がある。砂岩は中粒~極粗粒砂岩で、一部に中礫を含む。また、平行葉理やコンポリュート葉理が見られ、斜交層理を示す部分もある。一部に二枚貝や巻貝などの化石片が含まれる。礫岩は、厚さ2~30 mで、砂岩や泥岩砂岩互層の間に挟在する。礫径は2~20 cmで淘汰や円磨の程度は不良である。礫種として、砂岩、泥岩、安山岩、珪長質凝灰岩が多い。珪長質凝灰岩は、灰白色を呈し、厚さ2~5 mで泥岩砂岩互層や砂岩の間に挟在する。火山ガラス片に富み、細粒の石英、斜長石や安山岩岩片を含む。

本層は下位の船河原層の上に整合的に重なる。

### 5. 2. 4 小細浦層

砂岩、砂質泥岩、凝灰質砂岩、珪長質凝灰岩、礫岩からなり(第7図)、層相変化が比較的大きい。砂岩は、厚さ3~30 cmの層状またはレンズ状で、所により2~15

mの厚層をなす。中粒～極粗粒で、一部に細礫を含み、淘汰は概して不良である。トラフ型斜交層理や平行層理が見られ、単層下部に泥岩同時礫を含むことがある。砂粒は斜長石、石英、軽石片、植物片(?)に富み、基質は火山ガラスや微粒な石英、緑泥石などからなる。砂質泥岩は、1～5 mm間隔でシルト～細粒砂を挟んで葉理をなす。炭質物に富んで暗灰色を呈する泥岩もある。凝灰質砂岩は、平行葉理を示す細粒～粗粒砂岩である。火山ガラス片に富む基質に、軽石、斜長石、石英、磁鉄鉱などの粒子を含む。珪長質凝灰岩は、灰白色～緑灰色を呈し、砂質泥岩中に挟在する細粒凝灰岩と厚さ20～40 mの粗粒凝灰岩とがある。細粒凝灰岩は砂質泥岩中に挟在しており、平行葉理が発達するガラス質凝灰岩である。粗粒凝灰岩は、塊状または厚層理であり、中に軽石やデイサイトなどの岩石片、泥岩同時礫などが散在する。斜長石、石英、軽石片などの粒子と火山ガラスを主とする基質からなる。部分的に軽石が扁平となり層状を示す溶結部を含む(第6図B)。礫岩は、厚さ1～10 mで、砂岩や砂質泥岩の間にレンズ状に挟在する。基質支持の細礫～中礫岩である。礫種として安山岩、デイサイト～流紋岩、凝灰岩が多い。

小細浦層は飛定地層の上に整合的に重なる。小貫・森(1961)は、小細浦層基底に礫岩があり、それを飛定地層との区分境界とした。しかしその礫岩は局所的な分布であるため、ここでは珪長質凝灰岩が卓越する下限をもって飛定地層と区分する。

### 5.3 綾里層・合足層の層序と岩相

#### 5.3.1 綾里層

主に安山岩～デイサイト質溶岩、凝灰角礫岩ないし火山礫凝灰岩、凝灰岩、凝灰質砂岩～泥岩や細礫岩を挟む(第7図)。安山岩～デイサイト質溶岩は、塊状で所により板状節理を示す。斜長石斑晶を含んで斑状であることが多いが、無斑晶の部分もある。鏡下では、斑晶として、径数mmの斜長石と単斜輝石?が認められる。斜長石の多くは、内部が変質により汚濁している。凝灰角礫岩ないし火山礫凝灰岩は、径0.5～20 cmの安山岩～デイサイトの角礫を多く含み、礫間を同質の凝灰岩が埋める。凝灰岩は細粒～粗粒で、不均質ながら弱い層理を示す。中に大量の火山ガラス片、斜長石、石英などの粒子を含み、粗粒の場合にはさらに斜長石片や安山岩岩片を多く含む。一部では溶結凝灰岩の様相を呈する。凝灰質砂岩は、細粒～極粗粒で、所により平行層理や斜交層理を示す。石英、斜長石、安山岩岩片などの粒子と火山ガラスを大量に含む基質からなり、淘汰は一般に不良である。細礫岩は、数十～数mの厚さで、凝灰質砂岩に伴われる。斜長石片の多い粗粒砂の基質支持で、礫の多くが角状の安山岩～デイサイトである。

綾里層の下限は断層のため不明である。ただし、綾里

層下部に礫岩が見られ、礫としてチャート、変形泥岩、砂岩の礫が多く含まれており、それらが近傍の北部北上帯の付加体(釜石層など：西岡・吉川, 2004)に由来することが示唆される。

#### 5.3.2 合足層

主に砂質泥岩砂岩互層、珪長質凝灰岩、凝灰質砂岩、礫岩からなり、デイサイト質凝灰角礫岩ないし火山礫凝灰岩を挟有する。下部では泥岩砂岩互層が卓越し珪長質凝灰岩を伴う一方、上部では珪長質凝灰岩、凝灰質砂岩、礫岩が多く、デイサイト質凝灰角礫岩を伴うという傾向にある(第7図)。泥岩砂岩互層は、泥岩に1～30 cmの細粒～粗粒砂岩を頻繁に挟んでリズムカルな互層をなす。泥岩は細粒砂を含んで一般に砂質であり、生物擾乱により不均質の場合がある。砂岩層には級化が見られ、平行葉理やハンモック状斜交層理を示してレンズ状となる部分もある。砂岩の一部は石灰質となり、所により二枚貝や巻貝などの化石片が密集して含まれる。珪長質凝灰岩は、泥質ないし細粒砂質のものが多く、所により斜長石片や安山岩岩片を含み粗粒となる。鏡下観察によると、火山ガラス片を多く含み、その他、微粒な斜長石、石英、デイサイトなどの火山岩片を含む。凝灰質砂岩は、主に中粒～極粗粒砂岩であり、厚さ1～15 mで泥岩砂岩互層や珪長質凝灰岩中に挟在する。礫岩は、細礫～中礫岩で、砂岩中に厚さ2～10 mで挟在する。礫支持または粗粒砂の基質支持であり、淘汰や円磨の程度は比較的良好。礫種として、チャート、砂岩、泥岩と、安山岩～デイサイトが多く、ほかに玄武岩、珪長質凝灰岩が含まれる。デイサイト質凝灰角礫岩は、厚さ数m～20 mで塊状である。斜長石や角閃石のほか、融食形の石英の斑晶を多く含み、2～15 cm大の角礫を含む。礫間は、礫とほぼ同質の凝灰岩であり、石英や斜長石の碎片やデイサイト岩片を多く含む。

合足層は下位の綾里層の上に整合的に重なる。ただし、西岡・吉川(2004)は、合足層上部(蛸浦層に相当)の砂岩が綾里層の安山岩をアバットで覆う関係を示唆している。

#### 5.4 未区分前期白亜紀層の岩相

主に珪長質凝灰岩、凝灰質砂岩、泥岩からなり、下部で泥岩や砂岩が、上部で珪長質凝灰岩や凝灰質砂岩がそれぞれ卓越し、上部には加えて安山岩～デイサイト質火砕岩ないし溶岩が含まれる(第7図)。泥岩は一般に砂質であり、数cm～数十cmの厚さの砂岩や凝灰岩を挟んで互層をなし成層することが多い。中に凝灰岩や泥岩などの岩片及び炭質物片を含む。砂岩は、細粒～粗粒で凝灰質であり、所により細礫質となる。砂粒種や礫種として斜長石と凝灰岩岩片が多く、石英を少量含む。珪長質凝灰岩は、細粒ガラス質凝灰岩と粗粒凝灰岩に分けられる。粗粒凝灰岩は、不均質で中に数cm大の角礫を多く含み、

所により厚さ数mの塊状の凝灰角礫岩となる。角礫の多くは流紋岩～デイサイト、細粒凝灰岩、軽石であり、粗粒の斜長石、石英などの結晶片が散在し大量の火山ガラス片からなる基質をもつ(第6図C)。所により軽石や凝灰岩が扁平化し流理状を示す溶結凝灰岩が見られる。安山岩～デイサイト質溶岩は、凝灰岩に伴われる。斜長石や黒雲母の斑晶と、粘土化した火山ガラス、短冊状斜長石、微粒石英の集合した石基からなる。

この地層は、断層で区切られて狭長に分布するため、上限と下限が不明である。

## 6. ジルコン U-Pb 年代

### 6.1 測定試料

#### 6.1.1 明神前層砂岩

[試料採取位置] 大船渡市明神前須崎川に沿う道路崖(N39° 3' 34.8", E141° 42' 37.7" : 第2図のLoc. 1)。

[試料採取層準] 明神前層上部(第4図, 第7図)。金川・安藤(1983)の明神前層上部層に相当する。

[産状] 試料採取位置付近では、走向N0-5° E, 傾斜70° Wの層理をなして明神前層の地層が露出する。地層は下位より、①赤紫色泥岩薄層を挟む緑灰色の中粒～極粗粒砂岩(5 m), ②厚さともに約20 cmの赤紫色細粒砂岩～砂質泥岩層を2層挟む礫岩(5 m), ③赤紫色砂岩(5 m), ④緑灰色礫質砂岩(10 m)が順次重なっており、このうち②の礫岩に挟む赤紫色砂岩を試料(番号: 21031201)として採取した(第5図A)。なお、①の砂岩には径30 cm大の粗粒砂岩の巨礫が含まれており、その中に*Monotis*とみられる貝化石が密集する(第5図B, C)。この露頭から50 m南の須崎川右岸において金川・安藤(1983)が*Monotis*の産出を報告しており、今回はそれを追認した。

[岩相] 赤紫色を呈するシルト質基質の細粒～中粒ワッケであり、生物擾乱により不均質となって粗粒～極粗粒砂を混入する(第6図A)。砂粒は、石英が20～40%、長石類が10～30%程度、岩片類20～60%程度の組成比である。岩片類は泥岩、極細粒砂岩、花崗岩が多く、珪長質凝灰岩や石灰岩なども見られる。他に緑れん石、黒雲母、磁鉄鉱、ジルコンがわずかに認められるほか、基質部や泥岩片には不透明鉱物(赤鉄鉱?)が密に含まれる。

#### 6.1.2 小細浦層凝灰岩

[試料採取位置] 大船渡市末崎町細浦漁港東側崖(N39° 1' 7.4", E141° 43' 2.45" : 第2図のLoc. 2)。

[試料採取層準] 小細浦層上部(第7図)。

[産状] 試料採取位置付近では、小細浦層の凝灰岩や凝灰質砂岩が約50 mの幅で露出する。層理は不明瞭ながら走向N30-50° W, 傾斜20-50° NEをなす。凝灰岩は褐灰色ないし黒灰色を呈し、塊状または層状を示す。試料(番号: SKTKB1)は塊状の凝灰岩から採取した。凝灰質砂岩は流紋岩や軽石などの細礫～中礫を多く含み、一部に低角

度斜交葉理ないし平行葉理が見られる。

[岩相] 基質部がユータキシティック組織の明瞭な溶結凝灰岩であり、0.2～2 mm大の斜長石や単斜輝石の結晶を含む(第6図B)。斜長石の多くは自形であるが、一部に融食形のものも見られる。斜長石の内部は微細なセリサイト、アルバイト、方解石、不透明鉱物の集合に置換されている。単斜輝石は自形ながら、内部の大部分が方解石で置換された仮晶である。基質部は火山ガラス片が比較的密に層状に重なり結晶を取り囲む。間隙部はセリサイト、緑泥石、微晶シリカ鉱物で充填される。不透明な粒子(炭質物?)が多く含まれるほか、磁鉄鉱や微粒のアパタイトやジルコンが見られる。

#### 6.1.3 未区分前期白亜紀層凝灰岩

[試料採取位置] 大船渡市日頃市町なかこがよの南東斜面(N39° 7' 11.70", E141° 41' 47.50" : 第2図のLoc. 3)。

[試料採取層準] 未区分前期白亜紀層の中部(第7図)。

[産状] 試料採取位置付近では、未区分前期白亜紀層の凝灰岩や凝灰質砂岩が分布する。凝灰岩は粗粒で不均質であり、中に径0.5～3 cmの流紋岩～デイサイトや軽石の礫が含まれる。試料(番号: 22030506)は、軽石片を多く含む黒灰色の礫質凝灰岩から採取した。

[岩相] 流紋岩～デイサイト、同質凝灰岩、軽石などの角礫と斜長石片を多く含む凝灰岩である(第6図C)。基質支持で、礫の淘汰の程度は悪い。基質は火山ガラス破片や炭質物を含む泥質凝灰岩であり、微小シリカ鉱物のほか、酸化して褐色化した緑泥石などで置換されている。基質中に微粒のアパタイトやジルコンが含まれる。

### 6.2 測定方法

U-Pb年代測定は株式会社京都フィッシュン・トラックに依頼した。測定に用いた機器は東京大学大学院理学系研究科附属地殻化学実験施設の四重極型及び二重収束型結合誘導プラズマ質量分析装置であり、ともにフェムト秒レーザーシステムを搭載している(Yokoyama *et al.*, 2011; Sakata *et al.*, 2014)。測定前にジルコン表面の鉛汚染を避けるために、一度、短時間レーザー照射によるワンショット・クリーニングを施した。測定のためのレーザー照射に際しては、極力、包有物や割れ目を避け、また、ジルコン粒子の中心部を狙った。レーザー照射及び測定条件を第1表に示す。

年代の議論には、 $^{235}\text{U}$ - $^{207}\text{Pb}$ 年代よりも誤差の小さい $^{238}\text{U}$ - $^{206}\text{Pb}$ 年代を採用し、 $^{238}\text{U}$ - $^{206}\text{Pb}$ 年代及び $^{235}\text{U}$ - $^{207}\text{Pb}$ 年代が $2\sigma$ の誤差範囲で重複する場合をコンコダントとみなした。具体的には、 $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ 年代が $A \pm B$  Ma (A: 年代値, B:  $2\sigma$ の誤差),  $^{207}\text{Pb}/^{235}\text{U}$ 年代が $C \pm D$  Ma (C: 年代値, D:  $2\sigma$ の誤差)として、 $^{207}\text{Pb}/^{235}\text{U}$ 年代が $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ 年代よりも古い場合に式1(下記)が成り立つか、 $^{207}\text{Pb}/^{235}\text{U}$ 年代が $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ 年代よりも若い場合に式2が成り立てばコ

第1表 四重極型及び二重収束型結合誘導プラズマ質量分析装置の測定条件.

Table 1 Operating conditions of instrumentations using a quadrupole and a multi-collector inductively coupled plasma mass spectrometry for the analysis.

Sample no.	21031201	SKTKB1 and 22030506
<b>Laser ablation</b>		
Model	CARBIDE (Light Conversion)	CARBIDE (Light Conversion)
Laser type	Femtosecond laser	Femtosecond laser
Pulse duration	290 fs	290 fs
Wave length	257 nm	257 nm
Energy density	2.6 J/cm <sup>2</sup>	3.8 J/cm <sup>2</sup>
Spot size	10 μm (single spot)	10 μm (single spot)
Repetition rate	100 Hz	10 Hz
Duration of laser ablation	12.5 s	10 s
Carrier gas (He)	0.60 L/min	0.60 L/min
<b>ICP-MS</b>		
Model	iCAP-TQ ICP-MS (Thermo Fisher Scientific)	Nu Plasma II (Nu Instruments Ltd.)
ICP-MS type	Quadrupole	Multi-collector
Forward power	1550 W	1300 W
Make-up gas (Ar)	0.95 L/min	0.80 L/min
ThO <sup>+</sup> /Th (oxide ratio)	<1 %	<1 %
Data acquisition protocol	Time-resolved analysis	Time-resolved analysis
Data acquisition	25 s (15 s gas blank, 10 s ablation signal)	16 s (8 s gas blank, 8 s ablation signal)
Monitor isotopes	<sup>29</sup> Si, <sup>202</sup> Hg, <sup>204</sup> Pb, <sup>206</sup> Pb, <sup>207</sup> Pb, <sup>208</sup> Pb, <sup>232</sup> Th, <sup>235</sup> U	<sup>202</sup> Hg, <sup>204</sup> Pb, <sup>206</sup> Pb, <sup>207</sup> Pb, <sup>208</sup> Pb, <sup>232</sup> Th, <sup>235</sup> U
<b>Standards</b>		
Primary standard	Nancy 91500 <sup>*1</sup>	Plešovice
Secondary standard	OD-3, <sup>2, 3, 4</sup> Plešovice <sup>*5</sup>	Nancy 91500, OD-3/GJ-1 <sup>*6</sup>

\*1: Wiedenbeck *et al.*, (1995); \*2: Iwano *et al.* (2012); \*3: Iwano *et al.* (2013); \*4: Lukács *et al.* (2015); \*5: Sláma *et al.* (2008); \*6: Jackson *et al.* (2004).

ンコーダントとみなした.

$$\frac{(A+B)-(C-D)}{A} \times 100 > 0 \quad \text{式 (1)}$$

$$\frac{(C+D)-(A-B)}{C} \times 100 \times (-1) < 0 \quad \text{式 (2)}$$

測定した粒子のコンコーディア図及び<sup>238</sup>U-<sup>206</sup>Pb年代分布図は、マイクロソフト社の表計算ソフトExcel用のアドインモジュールであるIsoplot/Ex 4.15 (Ludwig, 2012)を用いて作成した.

砂岩の堆積年代については、Dickinson and Gehrels (2009)のYC2σ法に従い、誤差2σで重複するジルコン粒子集団(3粒子以上)のうち最も若い集団の加重平均値(誤差2σ)を「最若クラスター年代」として求めた. また、凝灰岩の形成年代については、Isoplot/Ex 4.15の「Weighted Average」を用い、ジルコン粒子の加重平均値から求めた. その際、「Weighted Average」内のIsoplot/Ex 4.15のリジェクト機能を用いて粒子集団から年代的に大きく外れる粒子を除外した.

なお、ジルコンの標準試料による補正には、1次スタン

ダードとして1062.4 ± 0.4 Maを示すNancy 91500 (Wiedenbeck *et al.*, 1995)あるいは337.1 ± 0.4 Maを示すPlešovice (Sláma *et al.*, 2008)を用い、2次スタンダードとして上記2試料と610.0 ± 0.9 Maを示すGJ-1 (Jackson *et al.*, 2004)及び33.0 ± 0.1 Maを示すOD-3 (岩野ほか, 2012; Iwano *et al.*, 2013; Lukács *et al.*, 2015)を未知試料の予想年代やウラン濃度に応じて適宜選択して用いた(第1表).

### 6.3 測定結果

3地点から採取した試料における各ジルコンの同位体比及び<sup>238</sup>U-<sup>206</sup>Pb年代を第2表~第4表に示す.

#### 6.3.1 明神前層砂岩

測定した粒子数は60で、すべてがコンコーダントを示す. ほとんどの粒子が300 ~ 200 Maに集中し(第8図A)、2粒子のみ古原生代を示す(第8図B). 200 Maより若い年代の粒子は含まれない. 顕生代を示す粒子の年代分布は双峰型を示し、270 Ma辺りに最大ピークを持つ(第8図B). 最若クラスター年代は219.2 ± 4.1 Ma (MSWD: 1.0)であり、その年代値は後期三畳紀に相当する(第8図C).

大船渡地区中生代層のジルコン U-Pb 年代 (川村・内野)

第2表 四重極型結合誘導プラズマ質量分析装置による明神前層砂岩中の碎屑性ジルコンのU-Pb-Th同位体データ及びU-Pb年代.  
Table 2 U-Pb-Th isotopic data and U-Pb age for analyzed detrital zircon from the sandstone in the Myojinmae Formation determined using a quadrupole inductively coupled mass spectrometry.

Grain no.	Isotopic ratios								U-Pb age (Ma)		
	$\frac{^{207}\text{Pb}}{^{206}\text{Pb}}$	Error 2 $\sigma$	$\frac{^{206}\text{Pb}}{^{238}\text{U}}$	Error 2 $\sigma$	$\frac{^{207}\text{Pb}}{^{235}\text{U}}$	Error 2 $\sigma$	$\frac{^{208}\text{Pb}}{^{232}\text{Th}}$	Error 2 $\sigma$	Th U	$\frac{^{206}\text{Pb}}{^{238}\text{U}}$	Error 2 $\sigma$
1	0.0512 ± 0.0103		0.0496 ± 0.0028		0.3504 ± 0.0831		0.0137 ± 0.0027		0.40	312.3 ± 18.2	
2	0.0478 ± 0.0084		0.0353 ± 0.0018		0.2328 ± 0.0459		0.0109 ± 0.0018		0.36	223.9 ± 11.7	
3	0.0465 ± 0.0072		0.0452 ± 0.0021		0.2896 ± 0.0514		0.0138 ± 0.0016		0.70	284.7 ± 13.8	
4	0.0547 ± 0.0059		0.0451 ± 0.0019		0.3403 ± 0.0426		0.0139 ± 0.0012		0.96	284.2 ± 12.1	
5	0.0457 ± 0.0066		0.0436 ± 0.0020		0.2748 ± 0.0450		0.0124 ± 0.0015		0.49	275.4 ± 12.8	
6	0.0406 ± 0.0199		0.0491 ± 0.0052		0.2754 ± 0.1543		0.0121 ± 0.0060		0.31	309.1 ± 33.6	
7	0.0515 ± 0.0089		0.0332 ± 0.0017		0.2361 ± 0.0458		0.0106 ± 0.0015		0.57	210.7 ± 11.1	
8	0.0505 ± 0.0073		0.0397 ± 0.0019		0.2761 ± 0.0456		0.0122 ± 0.0014		0.70	250.7 ± 11.9	
9	0.0521 ± 0.0098		0.0430 ± 0.0024		0.3091 ± 0.0673		0.0143 ± 0.0020		0.60	271.3 ± 15.1	
10	0.0534 ± 0.0059		0.0354 ± 0.0015		0.2606 ± 0.0327		0.0110 ± 0.0010		0.74	224.1 ± 9.6	
11	0.0530 ± 0.0162		0.0425 ± 0.0033		0.3104 ± 0.1101		0.0139 ± 0.0039		0.38	268.0 ± 21.5	
12	0.0517 ± 0.0043		0.0399 ± 0.0015		0.2844 ± 0.0270		0.0126 ± 0.0011		0.35	252.2 ± 9.8	
13	0.0530 ± 0.0087		0.0394 ± 0.0020		0.2884 ± 0.0542		0.0126 ± 0.0014		0.87	249.4 ± 12.8	
14	0.0466 ± 0.0118		0.0469 ± 0.0031		0.3020 ± 0.0886		0.0135 ± 0.0024		0.71	295.7 ± 19.6	
15	0.0513 ± 0.0082		0.0407 ± 0.0020		0.2875 ± 0.0529		0.0121 ± 0.0015		0.64	256.9 ± 13.0	
16	0.0568 ± 0.0083		0.0449 ± 0.0022		0.3519 ± 0.0606		0.0131 ± 0.0015		0.74	283.0 ± 14.0	
17	0.0539 ± 0.0073		0.0391 ± 0.0018		0.2905 ± 0.0449		0.0120 ± 0.0013		0.73	247.0 ± 11.5	
18	0.0541 ± 0.0074		0.0343 ± 0.0016		0.2561 ± 0.0393		0.0104 ± 0.0012		0.54	217.3 ± 10.2	
19	0.0487 ± 0.0073		0.0431 ± 0.0020		0.2891 ± 0.0497		0.0119 ± 0.0013		0.92	271.8 ± 13.1	
20	0.0559 ± 0.0063		0.0436 ± 0.0019		0.3367 ± 0.0441		0.0135 ± 0.0014		0.53	275.4 ± 12.0	
21	0.0544 ± 0.0080		0.0411 ± 0.0022		0.3084 ± 0.0515		0.0136 ± 0.0018		0.44	259.5 ± 14.4	
22	0.0505 ± 0.0054		0.0397 ± 0.0019		0.2766 ± 0.0325		0.0130 ± 0.0011		0.71	251.0 ± 12.4	
23	0.0567 ± 0.0114		0.0422 ± 0.0027		0.3301 ± 0.0766		0.0141 ± 0.0021		0.69	266.6 ± 17.4	
24	0.0469 ± 0.0066		0.0477 ± 0.0025		0.3083 ± 0.0492		0.0140 ± 0.0016		0.62	300.1 ± 16.1	
25	0.0527 ± 0.0079		0.0410 ± 0.0022		0.2981 ± 0.0504		0.0123 ± 0.0015		0.57	258.8 ± 14.4	
26	0.0443 ± 0.0061		0.0446 ± 0.0023		0.2725 ± 0.0421		0.0139 ± 0.0013		0.97	281.4 ± 14.8	
27	0.0501 ± 0.0168		0.0491 ± 0.0043		0.3395 ± 0.1339		0.0147 ± 0.0041		0.47	309.0 ± 27.7	
28	0.0483 ± 0.0088		0.0451 ± 0.0026		0.3003 ± 0.0623		0.0151 ± 0.0021		0.58	284.3 ± 17.0	
29	0.0483 ± 0.0103		0.0459 ± 0.0029		0.3057 ± 0.0746		0.0136 ± 0.0025		0.44	289.0 ± 18.8	
30	0.0472 ± 0.0133		0.0438 ± 0.0033		0.2852 ± 0.0921		0.0125 ± 0.0027		0.57	276.5 ± 21.3	
31	0.0489 ± 0.0056		0.0408 ± 0.0020		0.2755 ± 0.0349		0.0115 ± 0.0011		0.62	258.1 ± 13.0	
32	0.0534 ± 0.0098		0.0460 ± 0.0028		0.3389 ± 0.0722		0.0133 ± 0.0019		0.65	290.2 ± 17.9	
33	0.0487 ± 0.0051		0.0431 ± 0.0021		0.2893 ± 0.0334		0.0118 ± 0.0010		0.92	271.8 ± 13.4	
34	0.0592 ± 0.0128		0.0438 ± 0.0030		0.3575 ± 0.0908		0.0153 ± 0.0032		0.36	276.1 ± 19.2	
35	0.0508 ± 0.0083		0.0423 ± 0.0024		0.2967 ± 0.0550		0.0152 ± 0.0020		0.49	267.2 ± 15.3	
36	0.0561 ± 0.0071		0.0405 ± 0.0021		0.3136 ± 0.0448		0.0113 ± 0.0013		0.61	255.9 ± 13.5	
37	0.0491 ± 0.0068		0.0401 ± 0.0021		0.2714 ± 0.0418		0.0129 ± 0.0016		0.44	253.2 ± 13.5	
38	0.0473 ± 0.0062		0.0409 ± 0.0021		0.2668 ± 0.0390		0.0130 ± 0.0015		0.51	258.3 ± 13.5	
39	0.0458 ± 0.0049		0.0424 ± 0.0020		0.2678 ± 0.0314		0.0113 ± 0.0010		0.68	267.5 ± 13.1	
40	0.0561 ± 0.0085		0.0431 ± 0.0024		0.3340 ± 0.0581		0.0132 ± 0.0018		0.49	272.3 ± 15.4	
41	0.0571 ± 0.0092		0.0420 ± 0.0021		0.3310 ± 0.0609		0.0128 ± 0.0021		0.72	265.4 ± 13.8	
42	0.0495 ± 0.0073		0.0352 ± 0.0016		0.2405 ± 0.0386		0.0101 ± 0.0019		0.30	223.1 ± 10.6	
43	0.1147 ± 0.0079		0.3550 ± 0.0135		5.6147 ± 0.5903		0.1020 ± 0.0125		1.39	1958.3 ± 86.5	
44	0.0461 ± 0.0121		0.0488 ± 0.0032		0.3099 ± 0.0942		0.0150 ± 0.0030		0.72	307.0 ± 20.9	
45	0.0585 ± 0.0096		0.0428 ± 0.0022		0.3458 ± 0.0649		0.0137 ± 0.0023		0.54	270.3 ± 14.2	
46	0.0509 ± 0.0090		0.0427 ± 0.0022		0.2997 ± 0.0602		0.0142 ± 0.0023		0.66	269.4 ± 14.4	
47	0.0561 ± 0.0102		0.0473 ± 0.0026		0.3660 ± 0.0775		0.0148 ± 0.0026		0.65	297.8 ± 16.6	
48	0.0466 ± 0.0058		0.0387 ± 0.0017		0.2491 ± 0.0337		0.0123 ± 0.0018		0.56	245.0 ± 10.7	
49	0.0507 ± 0.0069		0.0407 ± 0.0018		0.2844 ± 0.0429		0.0127 ± 0.0019		0.58	257.1 ± 11.9	
50	0.0472 ± 0.0052		0.0411 ± 0.0017		0.2673 ± 0.0319		0.0128 ± 0.0019		0.38	259.4 ± 10.9	
51	0.0525 ± 0.0054		0.0341 ± 0.0014		0.2470 ± 0.0273		0.0106 ± 0.0014		0.74	216.1 ± 9.0	
52	0.0446 ± 0.0060		0.0425 ± 0.0019		0.2613 ± 0.0388		0.0127 ± 0.0019		0.54	268.1 ± 12.1	
53	0.0577 ± 0.0092		0.0446 ± 0.0023		0.3549 ± 0.0652		0.0140 ± 0.0025		0.46	281.1 ± 14.5	
54	0.0514 ± 0.0143		0.0453 ± 0.0033		0.3212 ± 0.1035		0.0142 ± 0.0038		0.40	285.6 ± 21.0	
55	0.0495 ± 0.0062		0.0396 ± 0.0017		0.2703 ± 0.0373		0.0121 ± 0.0017		0.63	250.4 ± 11.1	
56	0.1142 ± 0.0073		0.3296 ± 0.0121		5.1924 ± 0.4120		0.0923 ± 0.0126		0.08	1836.3 ± 77.7	
57	0.0472 ± 0.0105		0.0461 ± 0.0027		0.2998 ± 0.0759		0.0154 ± 0.0033		0.38	290.3 ± 17.5	
58	0.0513 ± 0.0047		0.0393 ± 0.0015		0.2779 ± 0.0271		0.0118 ± 0.0016		0.35	248.4 ± 9.9	
59	0.0503 ± 0.0085		0.0455 ± 0.0023		0.3155 ± 0.0605		0.0146 ± 0.0025		0.47	286.6 ± 14.8	
60	0.0525 ± 0.0094		0.0396 ± 0.0021		0.2868 ± 0.0579		0.0123 ± 0.0019		0.92	250.3 ± 13.5	

第3表 二重収束型結合誘導プラズマ質量分析装置による小細浦層凝灰岩中ジルコンのU-Pb-Th同位体データ及びU-Pb年代。アスタリスクはディスコードアントデータを示す。

Table 3 U-Pb-Th isotopic data and U-Pb age for analyzed zircon from the tuff in the Kobosoura Formation determined using a multi-collector inductively coupled plasma mass spectrometry. Asterisk indicates a discordant data.

Grain no.	Isotopic ratios								U-Pb age (Ma)		
	<sup>207</sup> Pb	Error	<sup>206</sup> Pb	Error	<sup>207</sup> Pb	Error	<sup>208</sup> Pb	Error	Th	<sup>206</sup> Pb	Error
	<sup>206</sup> Pb	2σ	<sup>238</sup> U	2σ	<sup>235</sup> U	2σ	<sup>232</sup> Th	2σ	U	<sup>238</sup> U	2σ
1	0.0482 ± 0.0031		0.0195 ± 0.0006		0.1296 ± 0.0091		0.0065 ± 0.0005		0.88	124.4 ± 4.0	
2	0.0457 ± 0.0021		0.0197 ± 0.0005		0.1244 ± 0.0066		0.0065 ± 0.0005		0.63	126.1 ± 3.3	
3	0.0491 ± 0.0024		0.0195 ± 0.0005		0.1324 ± 0.0073		0.0066 ± 0.0005		0.48	124.6 ± 3.3	
4	0.0508 ± 0.0026		0.0204 ± 0.0006		0.1429 ± 0.0081		0.0069 ± 0.0006		0.52	130.2 ± 3.6	
5	0.0488 ± 0.0024		0.0433 ± 0.0014		0.2913 ± 0.0170		0.0152 ± 0.0012		0.39	273.2 ± 8.9	
6	0.0485 ± 0.0041		0.0189 ± 0.0007		0.1267 ± 0.0113		0.0058 ± 0.0006		0.42	120.9 ± 4.7	
7	0.0455 ± 0.0022		0.0196 ± 0.0005		0.1232 ± 0.0067		0.0068 ± 0.0005		0.46	125.3 ± 3.3	
8	0.0499 ± 0.0023		0.0200 ± 0.0005		0.1379 ± 0.0073		0.0071 ± 0.0006		0.65	127.9 ± 3.4	
9 *	0.0548 ± 0.0026		0.0196 ± 0.0005		0.1478 ± 0.0079		0.0071 ± 0.0006		0.67	124.9 ± 3.4	
10	0.0497 ± 0.0029		0.0196 ± 0.0006		0.1343 ± 0.0087		0.0065 ± 0.0005		0.67	125.0 ± 3.8	
11	0.0521 ± 0.0023		0.0192 ± 0.0005		0.1377 ± 0.0070		0.0066 ± 0.0005		0.51	122.4 ± 3.2	
12	0.0438 ± 0.0032		0.0200 ± 0.0007		0.1207 ± 0.0094		0.0065 ± 0.0006		0.58	127.4 ± 4.3	
13	0.0483 ± 0.0022		0.0193 ± 0.0005		0.1289 ± 0.0068		0.0067 ± 0.0005		0.57	123.5 ± 3.2	
14	0.0478 ± 0.0022		0.0191 ± 0.0005		0.1261 ± 0.0067		0.0066 ± 0.0005		0.53	122.1 ± 3.2	
15 *	0.0536 ± 0.0024		0.0174 ± 0.0004		0.1289 ± 0.0065		0.0053 ± 0.0004		0.83	111.5 ± 2.8	
16	0.0495 ± 0.0022		0.0195 ± 0.0004		0.1336 ± 0.0059		0.0066 ± 0.0005		0.48	124.8 ± 2.3	
17	0.0482 ± 0.0025		0.0194 ± 0.0004		0.1289 ± 0.0066		0.0066 ± 0.0005		0.48	123.6 ± 2.6	
18	0.0494 ± 0.0031		0.0193 ± 0.0005		0.1313 ± 0.0083		0.0062 ± 0.0005		0.69	123.0 ± 3.2	
19	0.0515 ± 0.0039		0.0201 ± 0.0007		0.1432 ± 0.0112		0.0069 ± 0.0006		0.54	128.6 ± 4.2	
20	0.0515 ± 0.0024		0.0198 ± 0.0004		0.1404 ± 0.0066		0.0067 ± 0.0005		0.69	126.2 ± 2.5	
21	0.0487 ± 0.0014		0.0195 ± 0.0002		0.1312 ± 0.0038		0.0065 ± 0.0004		0.94	124.7 ± 1.5	
22	0.0486 ± 0.0021		0.0197 ± 0.0004		0.1319 ± 0.0059		0.0062 ± 0.0004		0.55	125.5 ± 2.3	
23	0.0476 ± 0.0025		0.0193 ± 0.0004		0.1266 ± 0.0067		0.0063 ± 0.0005		0.46	123.1 ± 2.6	
24 *	0.0537 ± 0.0029		0.0197 ± 0.0005		0.1463 ± 0.0080		0.0072 ± 0.0005		0.65	126.0 ± 3.0	
25	0.0480 ± 0.0020		0.0195 ± 0.0003		0.1291 ± 0.0055		0.0065 ± 0.0005		0.74	124.4 ± 2.2	
26	0.0504 ± 0.0029		0.0193 ± 0.0005		0.1342 ± 0.0079		0.0065 ± 0.0005		0.62	123.1 ± 3.0	
27	0.0483 ± 0.0015		0.0196 ± 0.0002		0.1305 ± 0.0040		0.0065 ± 0.0004		1.66	124.9 ± 1.6	
28	0.0481 ± 0.0023		0.0194 ± 0.0004		0.1287 ± 0.0063		0.0065 ± 0.0005		0.64	123.8 ± 2.5	
29	0.0485 ± 0.0022		0.0195 ± 0.0004		0.1303 ± 0.0061		0.0064 ± 0.0005		0.62	124.3 ± 2.4	
30	0.0502 ± 0.0028		0.0196 ± 0.0005		0.1356 ± 0.0077		0.0069 ± 0.0005		0.40	125.1 ± 2.9	

### 6.3.2 小細浦層凝灰岩

測定した粒子数は30で、27粒子がコンコードアントを示す(第3表)。ほとんどの粒子が130～120 Maに集中し、1粒子のみ約270 Maの古い年代値を示す(第8図D, E)。コンコードアントな粒子群の加重平均年代値は、124.7 ± 0.6 Ma (MSWD: 1.3)を示し、それは前期白亜紀に相当する(第8図F)。なお、Isoplot/Ex 4.15のリジェクト機能によって約270 Maの粒子は計算対象から除外されている。

### 6.3.3 未区分前期白亜紀層凝灰岩

測定した粒子数は30で、28粒子がコンコードアントを示す(第4表)。ほとんどの粒子が125～115 Maに集中する(第8図G, H)。コンコードアントな粒子群の加重平均年代は121.9 ± 0.6 Ma (MSWD: 1.4)を示し、前期白亜紀に相当する(第8図I)。なお、Isoplot/Ex 4.15のリジェクト機能により約115 Maを示す最若粒子が除外されている。

## 7. 議論

### 7.1 明神前層の年代対比と比較

明神前層上部の砂岩の碎屑性ジルコン粒子は、約219

Ma(三畳紀ノーリアン期前期)の最若クラスター年代を示すことから、その堆積年代はノーリアン期以降とみなされる。Monotis化石の産出も考慮すると、明神前層の堆積年代はノーリアン期である可能性が最も高く、金川・安藤(1983)がすでに指摘したように、津谷-志津川地域に分布する上部三畳系皿貝層群に対比される(第1図B)。皿貝層群は下位から新館層と長ノ森層に区分され(小貫・坂東, 1958)、長ノ森層に多産するMonotisの生層序学的研究によって、カーニアン期後期～ノーリアン期とされる(中沢, 1964)。また、Okawa *et al.* (2013)によれば、新館層の砂岩のジルコンU-Pb年代は222 Ma(ノーリアン期前期)とされており、本報告のそれ(219 Ma)に近い。

皿貝層群は、層厚200～350 mで、砂岩や泥岩を主とする地層であり(小貫・坂東, 1958)、後背湿地、潟湖、デルタから外浜の内湾性堆積物とみられている(鎌田, 1993)。下位の稲井層群を不整合で覆う新館層には、角礫岩や凝灰岩があり、炭質泥岩や乾裂痕が見られる基底部に陸成相を含む(安藤, 1986)。そうした特徴を明神前層と比較すると、明神前層では①層厚が小さい、②赤紫色を呈する砂岩や泥岩を伴う礫岩が卓越する、③下部に安山岩質火砕岩が含まれる、などの点で大きく異なる。

第4表 二重収束型結合誘導プラズマ質量分析装置による未区分前期白亜紀層凝灰岩中ジルコンのU-Pb-Th同位体データ及びU-Pb年代。  
アスタリスクはディスコードアントデータを示す。

Table 4 U-Pb-Th isotopic data and U-Pb age for analyzed zircon from the undivided Cretaceous strata determined using a multi-collector inductively coupled plasma mass spectrometry. Asterisk indicates a discordant data.

Grain no.	Isotopic ratios								U-Pb age (Ma)		
	$\frac{^{207}\text{Pb}}{^{206}\text{Pb}}$	Error 2 $\sigma$	$\frac{^{206}\text{Pb}}{^{238}\text{U}}$	Error 2 $\sigma$	$\frac{^{207}\text{Pb}}{^{235}\text{U}}$	Error 2 $\sigma$	$\frac{^{208}\text{Pb}}{^{232}\text{Th}}$	Error 2 $\sigma$	Th U	$\frac{^{206}\text{Pb}}{^{238}\text{U}}$	Error 2 $\sigma$
1	0.0508 ± 0.0019		0.0192 ± 0.0004		0.1346 ± 0.0051		0.0061 ± 0.0005		0.71	122.6 ± 2.3	
2 *	0.0532 ± 0.0020		0.0194 ± 0.0004		0.1422 ± 0.0054		0.0061 ± 0.0005		0.83	123.6 ± 2.3	
3	0.0495 ± 0.0023		0.0192 ± 0.0004		0.1314 ± 0.0061		0.0061 ± 0.0005		0.50	122.8 ± 2.6	
4	0.0475 ± 0.0025		0.0190 ± 0.0004		0.1243 ± 0.0067		0.0063 ± 0.0006		0.50	121.2 ± 2.9	
5	0.0494 ± 0.0029		0.0189 ± 0.0005		0.1291 ± 0.0078		0.0064 ± 0.0006		0.47	120.9 ± 3.2	
6	0.0490 ± 0.0020		0.0190 ± 0.0004		0.1287 ± 0.0053		0.0060 ± 0.0005		0.68	121.4 ± 2.4	
7	0.0521 ± 0.0024		0.0191 ± 0.0004		0.1373 ± 0.0063		0.0060 ± 0.0005		0.64	122.0 ± 2.6	
8	0.0496 ± 0.0022		0.0192 ± 0.0004		0.1314 ± 0.0060		0.0061 ± 0.0005		0.65	122.6 ± 2.6	
9	0.0483 ± 0.0020		0.0194 ± 0.0004		0.1295 ± 0.0054		0.0060 ± 0.0005		0.71	124.0 ± 2.4	
10	0.0483 ± 0.0021		0.0191 ± 0.0004		0.1273 ± 0.0056		0.0061 ± 0.0005		0.66	122.1 ± 2.5	
11	0.0510 ± 0.0025		0.0193 ± 0.0004		0.1359 ± 0.0069		0.0061 ± 0.0005		0.64	123.4 ± 2.9	
12	0.0496 ± 0.0024		0.0191 ± 0.0004		0.1310 ± 0.0065		0.0063 ± 0.0006		0.41	122.2 ± 2.8	
13	0.0478 ± 0.0020		0.0192 ± 0.0004		0.1264 ± 0.0054		0.0060 ± 0.0005		0.49	122.3 ± 2.4	
14	0.0488 ± 0.0023		0.0186 ± 0.0004		0.1253 ± 0.0059		0.0058 ± 0.0005		0.51	118.8 ± 2.5	
15	0.0521 ± 0.0023		0.0194 ± 0.0004		0.1391 ± 0.0063		0.0063 ± 0.0005		0.67	123.6 ± 2.6	
16	0.0494 ± 0.0023		0.0190 ± 0.0004		0.1297 ± 0.0063		0.0057 ± 0.0005		0.67	121.5 ± 2.7	
17	0.0480 ± 0.0022		0.0189 ± 0.0004		0.1250 ± 0.0059		0.0059 ± 0.0005		0.68	120.6 ± 2.6	
18	0.0476 ± 0.0042		0.0194 ± 0.0007		0.1278 ± 0.0115		0.0054 ± 0.0005		0.70	124.1 ± 4.7	
19	0.0506 ± 0.0034		0.0192 ± 0.0006		0.1342 ± 0.0094		0.0058 ± 0.0005		0.69	122.7 ± 3.7	
20	0.0480 ± 0.0025		0.0181 ± 0.0004		0.1196 ± 0.0064		0.0052 ± 0.0005		0.61	115.3 ± 2.7	
21	0.0472 ± 0.0025		0.0189 ± 0.0004		0.1233 ± 0.0067		0.0059 ± 0.0005		0.68	120.8 ± 2.9	
22	0.0464 ± 0.0022		0.0194 ± 0.0004		0.1243 ± 0.0060		0.0056 ± 0.0005		0.52	123.8 ± 2.7	
23	0.0479 ± 0.0021		0.0196 ± 0.0004		0.1295 ± 0.0058		0.0064 ± 0.0005		0.61	125.1 ± 2.6	
24	0.0507 ± 0.0024		0.0192 ± 0.0004		0.1340 ± 0.0065		0.0060 ± 0.0005		0.43	122.3 ± 2.7	
25	0.0479 ± 0.0021		0.0189 ± 0.0004		0.1248 ± 0.0054		0.0059 ± 0.0005		0.69	120.6 ± 2.4	
26	0.0519 ± 0.0022		0.0186 ± 0.0004		0.1334 ± 0.0058		0.0059 ± 0.0005		0.65	119.1 ± 2.4	
27	0.0457 ± 0.0029		0.0188 ± 0.0005		0.1183 ± 0.0077		0.0063 ± 0.0006		0.53	119.8 ± 3.3	
28	0.0496 ± 0.0031		0.0195 ± 0.0005		0.1334 ± 0.0085		0.0064 ± 0.0006		0.49	124.4 ± 3.5	
29	0.0505 ± 0.0022		0.0188 ± 0.0004		0.1309 ± 0.0059		0.0060 ± 0.0005		0.64	120.0 ± 2.5	
30 *	0.0543 ± 0.0025		0.0190 ± 0.0004		0.1423 ± 0.0066		0.0064 ± 0.0006		0.52	121.2 ± 2.7	

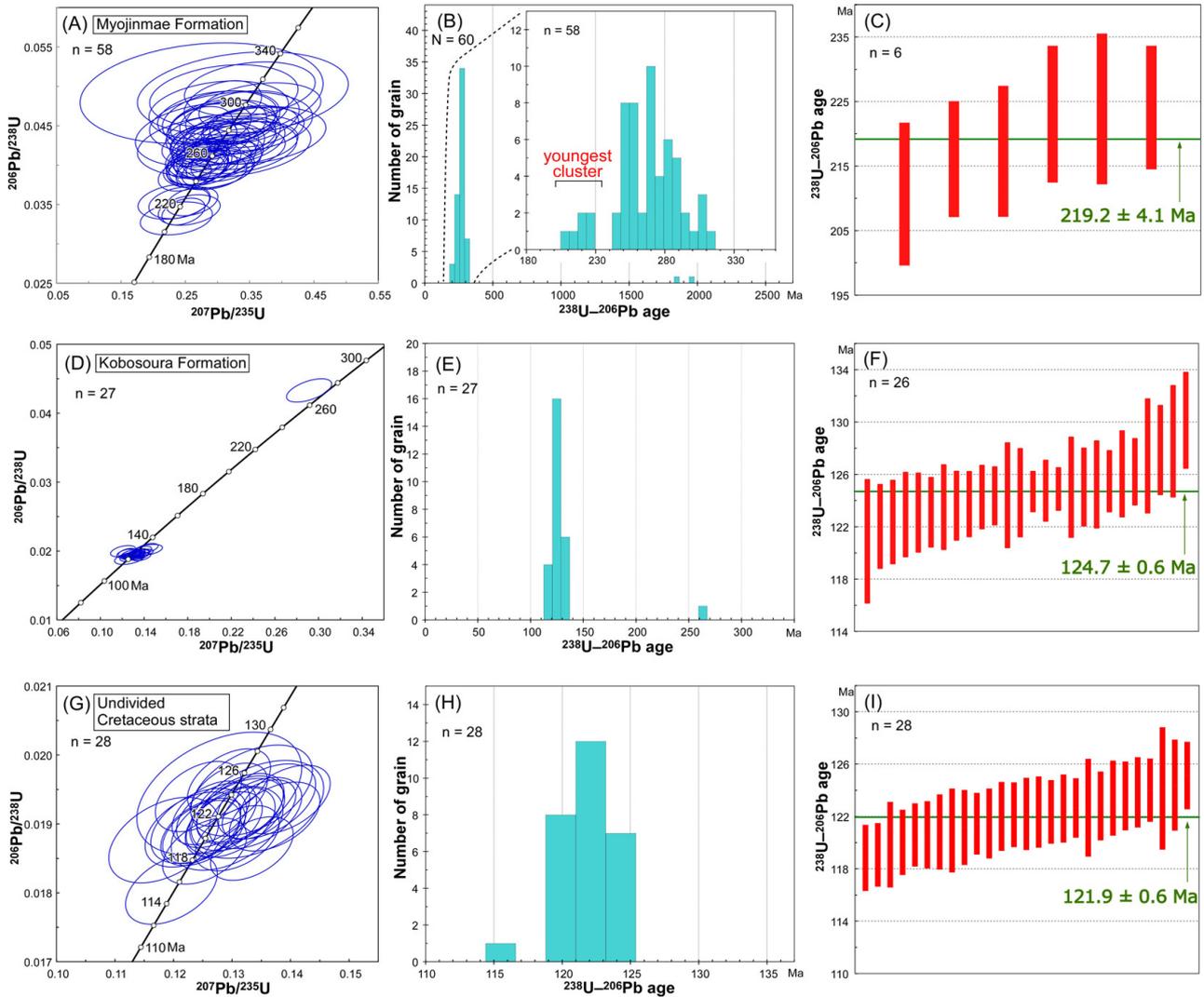
②の色調の特徴は下部三畳系平磯層基底層にも認められ、それはかつて一般に凝灰岩とされてきたが、不整合面上の陸成風化物あるいはそれに由来する堆積物との認識に改められており(堀川・吉田, 2006)、明神前層の場合でも同様の生成要因が考えられる。そのため明神前層は、*Monotis*化石を産する一部を除けば、溶結凝灰岩の下部も含めて多くが陸成相である可能性が高く、特に②は勾配の大きい網状河川流路と周囲の氾濫原の堆積物が示唆される。なお、③は新館層の凝灰岩とともにカーニアン期頃の火山活動を意味するが、その広域的対比とテクトニックな背景は不明である。

今回測定した明神前層上部砂岩の碎屑性ジルコン粒子のピーク年代は約270 Ma (ペルム紀中期)である(第8図B)。この年代値はOkawa *et al.* (2013)が報告した新館層の年代値でも、同じく265 Maに粒子集団のピークがあることと類似する。Pastor-Galán *et al.* (2021)によれば、南

部北上帯の三畳紀～ジュラ紀砂岩は270 ± 20 Maに碎屑性ジルコンU-Pb年代が卓越することを特徴とするが、日本列島のペルム系にその給源となり得る火成岩類はほとんどない。これについてPastor-Galán *et al.* (2021)は、南中国の給源域でペルム紀中期に大量のマグマ上昇があり、その後の構造侵食によって給源が変化した結果と捉えている。なお最近、内野(2023)は、北部北上帯の前期ジュラ紀付加体から約280 Maの流紋岩岩塊を見出し、当時露出していたペルム紀島弧火成岩の断片が付加体中に構造的に取り込まれたと考えている。

## 7.2 前期白亜紀層の年代と対比

小細浦層上部の溶結凝灰岩の堆積年代が約125 Maとすれば、最下部の箱根山層は年代未詳であるものの、大船渡層群は全体としてオーテリビアン期～アプチアン期前期の堆積物とみなされる。大船渡層群を通じた層序は、



第8図 コンコダントジルコンから求められた明神前層砂岩(A-C)、小細浦層凝灰岩(D-F)、未区分前期白亜紀層凝灰岩(G-I)のU-Pb年代。

A, D, G: コンコルディア図。Aでは先カンブリア紀ジルコンは示されていない。B, E, H: 年代分布ヒストグラム。C, F, I: 加重平均年代を示した図。Cは最若粒子集団として認定されたジルコン。FではIsoplot/Ex 4.15のリジェクト機能によって除去された約265 Maの、Iでは同機能で除去された約115 Maのジルコンは示されていない。

Fig. 8 U-Pb ages from concordant zircon from sandstone in the Myojinmae Formation (A-C), tuff in the Kobosoura Formation (D-F) and tuff in the undivided Early Cretaceous strata (G-I).

A, D, G: Concordia diagrams. Precambrian zircon is not shown in Fig. 8A. B, E, H: Age histograms. C, F, I: Bar charts showing the selected individual analyses and weighted mean ages (horizontal moss-green bar). Zircon in Fig. 8C is from the youngest cluster. The oldest ca. 265 Ma and the youngest ca. 115 Ma zircon eliminated by a reject function of the Isoplot/Ex 4.15 are not shown in Fig. 8F and Fig. 8I, respectively.

下位層を不整合に覆う陸成層の上に海成層が重なり、さらにその上位に陸成層が卓越することから、概略的にはオーテリビアン期～パレミアン期の海進とアップチアン期の海退によって形成されたものと捉えることができる。堆積相の検討は不十分ながら、最下部の箱根山層は局所的に発達した粗粒碎屑物であり、海進前の網状河川を主とした開析谷埋積物と予想される。続く船河原層は主に海進期堆積物であり、外浜～内側陸棚の堆積物から構成

されるが、一部に外側陸棚の波浪限界以深の泥底と流路埋積物を含んでいる。飛定地層は海進期～高海水準期の外浜～内側陸棚堆積物を主とする。小細浦層は、下部に外浜の堆積物を含むが、火山碎屑物の供給を頻繁に受けた陸成の氾濫原ないし小規模流路埋積物が卓越する。これらはパレミアン期末期～アップチアン期前期の高海水準期～海退期において形成されたものと考えられる。

一方、本報告で測定対象とした未区分前期白亜紀層

は、上部の凝灰岩がおよそ 122 Ma (アプチアン期前期)の年代を示すことにより、岩相層序が明確になれば一つの層序区分単元となり得る。この地層は、珪長質凝灰岩が卓越する点で、大船渡層群上部の小細浦層や合足層の岩相と類似しており、年代層序的にも両層と同等の位置を占める。さらにこの地層は、北方に分布が追跡されて、遠野市東部の六角牛地区に分布する馬木ノ内層(または猫川層:小貫, 1969)に相当する。馬木ノ内層からは海生二枚貝化石が産出する(前述)ので、それと合わせた層序として整理されれば、大船渡層群の層序との比較対比によって、北上山地の海岸部から内陸部にわたる広範囲の前期白亜紀層の岩相の発達状況がより明瞭になるであろう。

大船渡地区の前期白亜紀層である大船渡層群、綾里層-合足層、未区分前期白亜紀層の全体的な岩相層序と年代を比較すると、海進による海成層の発達と火山岩の岩質において、時代的な変化に一定の傾向が読み取れる。すなわち、下部(綾里層・箱根山層)では、安山岩を主とする多様な岩質の火砕岩やそれに由来する礫岩が多く、気仙沼地域の前期白亜紀層の下部(鼎ヶ浦層・新月層)にも共通する。中部(船河原層-飛定地層・合足層)は化石を含む海成層であることで共通し、さらに気仙沼地域の前期白亜紀層上部(横沼層)に対比される(小貫・森, 1961)。上部(小細浦層・合足層上部・未区分前期白亜紀層上部)では、いずれも珪長質凝灰岩に富む点で共通し、一部陸成層となる。こうしたことから前期白亜紀には、オーテリビアン期の中間質を主とした多様なものからアプチアン期には珪長質に富むものへと火山活動が変遷しつつ、それらの堆積物が海進とその後の海退によって一連の地層が形成されていったとみられる。

近年、北上山地の下部白亜系を構成する前期白亜紀の地層、脈岩類及び花崗岩類の各地質体からは、ジルコン U-Pb 年代値が報告されてきている。その中で、宮古地域の原地山層のデイサイト質溶結凝灰岩は  $131 \pm 1$  Ma とされる(土谷ほか, 2015)。大船渡層群にも熱影響を及ぼしている花崗岩類の気仙川岩体で  $125 \pm 2$  Ma (土谷ほか, 2015),  $122.1 \pm 1.3$  Ma (Osozawa *et al.*, 2019), 同五葉山岩体で  $121.7 \pm 1.0$  Ma,  $120.0 \pm 2.0$  Ma,  $125.5 \pm 2.4$  Ma (Osozawa *et al.*, 2019), 同遠野花崗岩体で縁辺相  $119 \pm 1$  Ma, 中心相  $117 \pm 2$  Ma (土谷ほか, 2015),  $118.0 \pm 1.2$  Ma (Osozawa *et al.*, 2019) が報告されている。また脈岩類として、牡鹿半島の高 Sr 安山岩で  $128 \pm 1$  Ma (土谷ほか, 2015), 盛岡地域の流紋岩で  $120.0 \pm 0.9$  Ma (内野・羽地, 2021) が報告されている。測定数が少なく測定精度の問題もあるが、本報告の小細浦層と未区分前期白亜紀層のジルコン U-Pb 年代値は原地山層より若く、さらに脈岩類や花崗岩類の一部よりもやや若い結果となっている。

北上山地における前期白亜紀火成活動の変遷について、土谷ほか(2015)は、132 Ma 頃までにスラブウィンドウ

からのアセノスフェアの上昇によって、宮古地域原地山層に代表される大量の火山噴出物の堆積をもたらす火成活動を想定した。その後、拡大直後の若いプレートの沈み込みによってアダカイト質花崗岩マグマが生成されて、128 ~ 124 Ma 頃に脈岩類やカルクアルカリ~シヨシヨナイト質岩などの多様な火成活動が起こった。120 Ma 頃以降、スラブウィンドウが背弧側に移動したのに伴いマグマ発生域がより西側の阿武隈山地に移って、北上山地では前弧域に変わっていったと推定した。もし仮に大船渡地区の前期白亜紀層が 132 ~ 122 Ma (オーテリビアン期~アプチアン期前期)だとすれば、アダカイト質花崗岩類の形成直前まで地表に噴出して堆積した地層ということになる。

一方、大船渡地区の前期白亜紀層とその下位層には、劈開や褶曲、ならびに断層が発達している。Kanagawa (1986) は、大船渡層群の堆積以前のバラングニアン期(140 ~ 132 Ma)に現在の北北西-南南東方向の曲げスリップ褶曲によって大構造が形成され、その上に地層が傾斜不整合で堆積したと想定した。その後、花崗岩類貫入時(120 ~ 115 Ma)に褶曲と斜交する現在の北-南ないし北北東-南南西の劈開形成と褶曲のフラットニングがあったとした。その上で構造方向の変化は沈み込み系の転換に起因する可能性を指摘している。大船渡地区では、前期白亜紀層の分布を規制する北北西-南南東方向の断層があり、それらは前期白亜紀層の堆積後にできたと考えられる。さらに、前期白亜紀層や花崗岩類は、北東-南西方向の断層によっても切られている。そうした断層の形成も含めると、北上山地における構造運動は、主に前期白亜紀花崗岩類の貫入以前に留まらずに、より長い時間スパンでのテクトニクス像として描く必要があるだろう。

## 8. まとめ

本報告では大船渡地区の中生代層の層序を検討し、新たなジルコン U-Pb 年代の測定結果とそれに基づく層序の比較対比と年代論を深めた。以下にその内容を要約する。

1. 明神前層上部の砂岩は、碎屑性ジルコンの最若クラスター年代として  $219.2 \pm 4.1$  Ma を示し、また二枚貝化石 *Monotis?* の産出が再確認されたことにより、同層は後期三畳紀ノーリアン期の地層とみなされる。
2. 明神前層は津谷地区の皿貝層群に対比されるが、主に粗粒碎屑物と風化物を含む陸成層が主である点で皿貝層群と異なる。
3. 箱根山層は、明神前層相当でなく大船渡層群最下部に位置づけられる。大船渡地区東部の前期白亜紀層の層序は、綾里層とその上の合足層に区分される。
4. 大船渡層群最上部の小細浦層の溶結凝灰岩に含まれるジルコン粒子の加重平均年代値は  $124.7 \pm 0.6$  Ma を示

すことから、これまでの化石年代を加味すると、大船渡層群は全体としてオーテリビアン期～アプチアン期前期の地層である。

5. 大船渡市立根から北北西に断続的に分布する未区分前期白亜紀層とされた珪長質凝灰岩に含まれるジルコン粒子の加重平均年代値は $121.9 \pm 0.6$  Maを示す。この地層は大船渡層群小細浦層や合足層上部に対比される層序単位である。
6. 大船渡地区の前期白亜紀層は、全体的に見ると、下部(オーテリビアン期)で安山岩を主とした多様な火山岩類の多い陸成層から、中部(オーテリビアン期～パレミアン期)で頻海性の海成層、上部(パレミアン期～アプチアン期後期)で珪長質な火山岩類の多い陸成層へと変化する層序として捉えられる。
7. 大船渡地区の前期白亜紀層が示すアプチアン期前期の年代値は、これまでに報告されている脈岩類や一部の花崗岩類の年代値と較べて古いとは言えず、それらとほぼ同じかやや若い。そのため、脈岩類や花崗岩類をもたらしたマグマの上昇や貫入の火成作用と地表部での噴出物の堆積作用が一部同時的に進行したと考えられる。

**謝辞：**株式会社京都フィッシュン・トラックの岩野英樹博士及び檀原 徹博士には、ジルコンの抽出とU-Pb年代の測定をしていただくとともに、コンコダントの考え方もご教示いただいた。本郷栄大・山形凌雅の両氏には、宮城教育大学在学中に野外調査で協力していただいた。査読者の志村侑亮博士(地質情報研究部門)には、原稿改善のために有益なご意見をいただいた。記して感謝する。野外調査の一部に科研費(21K02566, 代表：川村寿郎)を使用した。

## 文 献

- 安藤寿男(1986)宮城県歌津地域の上部三畳系皿貝層群について。早稲田大学教育学部学術研究(生物学・地学編), no. 35, 35–49.
- 安藤寿男・高橋雅紀(2017)白亜紀古日本陸弧-海溝系の復元：日本列島の白亜紀地質記録からの再考。化石, **102**, 43–62.
- Dickinson, W. R. and Gehrels, G. E. (2009) Use of U-Pb ages of detrital zircons to infer maximum depositional ages of strata: A test against a Colorado Plateau Mesozoic database. *Earth and Planetary Science Letters*, **288**, 115–125.
- 堀川英隆・吉田孝紀(2006)南部北上帯登米地域に分布する三畳系稲井層群基底部の堆積環境。地質学雑誌, **112**, 469–477.
- 岩野英樹・折橋裕二・檀原 徹・平田岳史・小笠原正継(2012)同一ジルコン結晶を用いたフィッシュン・トラックとU-Pbダブル年代測定法の評価：島根県川本花崗閃緑岩中の均質ジルコンを用いて。地質学雑誌, **118**, 365–375.
- Iwano, H., Orihashi, Y., Hirata, T., Ogasawara, M., Danhara, T., Horie, K., Hasebe, N., Sueoka, S., Tamura, A., Hayasaka, Y., Katsube, A., Ito, H., Tani, K., Kimura, J., Chang, Q., Kouchi, Y., Haruta, Y. and Yamamoto, K. (2013) An inter-laboratory evaluation of OD-3 zircon for use as a secondary U-Pb dating standard. *Island Arc*, **22**, 382–394.
- Jackson, S. E., Pearson, N. J., Griffin, W. L. and Belousova, E. A. (2004) The application of laser ablation-inductively coupled plasma-mass spectrometry to in situ U-Pb zircon geochronology. *Chemical Geology*, **211**, 47–69.
- 鎌田耕太郎(1993)津谷地域の地質。地域地質研究報告(5万分の1地質図幅)。地質調査所, 70p.
- Kanagawa, K. (1986) Early Cretaceous folding and cleavage in the Kitakami Mountains, analysed in the Ofunato Terrane. *Journal of the Geological Society of Japan*, **92**, 349–370.
- 金川久一・安藤寿男(1983)南部北上山地大船渡地域からのMonotisの発見とその意義。地質学雑誌, **89**, 187–190.
- Kobayashi, T. (1941) The Sakawa orogenic cycle and its bearing of the origin of the Japanese Islands. *Journal of the Faculty of Science, Imperial University of Tokyo, Section 2*, **5**, 219–578.
- Ludwig, K. R. (2012) User's Manual for Isoplot 3.70: Geochronological Toolkit for Microsoft Excel. *Berkeley Geochronology Center Special Publication*, **5**, 75p.
- Lukács, R., Harangi, S., Bachmann, O., Guillong, M., Danišik, M., Buret, Y., von Quadt, A., Dunkl, I., Fodor, L., Sliwinski J., Soós, I. and Szepesi, J. (2015) Zircon geochronology and geochemistry to constrain the youngest eruption events and magma evolution of the Mid-Miocene ignimbrite flare-up in the Pannonian Basin, eastern central Europe. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, **170**, 1–26.
- 松本達郎・小島郁生・田代正之・太田喜久・田村 実・松川正樹・田中 均(1982)本邦白亜系における海成・非海成層の対比。化石, no. 31, 1–26.
- 盛合禧夫(1968)釜石地域の地質及び地質構造(その1)。東北工業大学紀要, **4**, 71–77.
- Murata, M. (1966) New evidence for classification of the so-called Permian terrain in the south of Kamaishi Mine, Iwate Prefecture, Japan. *Saito Ho-on Kai Museum, Research Bulletin*, no. 35, 43–50.
- 中沢圭二(1964)上部三畳系 Monotis tipica帯に就いて。地質学雑誌, **70**, 523–535.

- Nakazawa, K. and Murata, M. (1966) On the Lower Cretaceous fossils found near the Omine mine, Iwate Prefecture, Northeast Japan. *Memoirs of the College of Science, University of Kyoto, Series B*, **32**, 303–333.
- 西岡芳晴・吉川敏之(2004)綾里地域の地質. 地域地質研究報告(5万分の1地質図幅), 産総研地質調査総合センター, 49p.
- 小島郁生・松本達郎(1977)本邦下部白亜系の対比. 九州大学理学部研究報告(地質), **12**, 165–179.
- Okawa, H., Shimojo, M., Orihashi, Y., Yamamoto, K., Hirata, T., Sano S., Ishizaki, Y., Kouchi, Y., Yanai, S. and Otoh, S. (2013) Detrital zircon geochronology of the Silurian-Lower Cretaceous continuous succession of the South Kitakami Belt, northeast Japan. *Memoir of the Fukui Prefectural Dinosaur Museum*, no. 12, 35–78.
- 小貫義男(1969)北上山地地質誌. 東北大学理学部地質学古生物学教室研究邦文報告, no. 69, 1–239.
- 小貫義男(1981)北上川流域地質図(二十万分の一)及び説明書. 長谷地質調査事務所, 307p.
- 小貫義男・坂東祐司(1958)上部三疊系皿貝層群について北上山地における三疊系の層位学・古生物学的研究 1. 地質学雑誌, **64**, 481–493.
- 小貫義男・森 啓(1961)南部北上山地, 岩手県大船渡地方の地質. 地質学雑誌, **67**, 641–654.
- Osozawa, S., Usuki, T., Usuki, M., Wakabayashi, J. and Jahn, B. M. (2019) Trace elemental and Sr-Nd-Hf isotopic compositions, and U-Pb ages for the Kitakami adakitic plutons: Insights into interactions with the early Cretaceous TRT triple junction offshore Japan. *Journal of Asian Earth Sciences*, **184**, 103968.
- Pastor-Galán, D., Spencer, C. J., Furukawa, T. and Tsujimori, T. (2021) Evidence for crustal removal, tectonic erosion and flare-ups from the Japanese evolving forearc sediment provenance. *Earth and Planetary Science Letters*, **564**, 116893.
- Sakata, S., Hattori, K., Iwano, H., Yokoyama, T. D., Danhara, T. and Hirata, T. (2014) Determination of U-Pb ages for young zircons using laser ablation-ICP-mass spectrometry coupled with an ion detection attenuator device. *Geostandards and Geoanalytical Research*, **38**, 409–420.
- 産総研地質調査総合センター(2022)20万分の1日本シームレス地質図V2. <https://gbank.gsj.jp/seamless/> (閲覧日: 2022年4月1日)
- 佐藤 浩(2011)南部北上山地, 大船渡市東部の下部白亜系. 糸静線と北上山地の地質, セーコー印刷, 盛岡, 43–52.
- 関 武夫・今泉力蔵(1941)岩手県気仙郡大船渡湾沿岸の白堊紀層. 東北大学理学部地質学古生物学教室研究邦文報告, no. 35, 1–36.
- Sláma, J., Košler, J., Condon, J. D., Crowley, J. L., Gerdes, A., Hancher, J. M., Horstwood, M. S. A., Morris, G. A., Nasdala, L., Norberg, N., Schaltegger, U., Schoene, B., Tubrett, M. N. and Whitehouse, M. J. (2008) Plešovice zircon — A new natural reference material for U-Pb and Hf isotopic microanalysis. *Chemical Geology*, **249**, 1–35.
- 竹内 誠・鹿野和彦・御子柴(氏家)真澄・中川 充・駒沢正夫(2005)20万分の1地質図幅「一関」. 産総研地質調査総合センター.
- 土谷信高・足立達朗・中野伸彦・小山内康人(2016)南部北上山地, カンブリア紀甫嶺珪長質岩類の産状について. 日本地質学会第123年学術大会講演要旨, 113.
- 土谷信高・武田朋代・足立達朗・中野伸彦・小山内康人・足立佳子(2015)北上山地の前期白亜紀アダカイト質火成活動とテクトニクス. 岩石鉱物科学, **44**, 69–90.
- 内野隆之・羽地俊樹(2021)北上山地中西部の中古生代付加体を貫く白亜紀岩脈群の岩相・年代と貫入応力解析から得られた引張場. 地質学雑誌, **127**, 651–666.
- 内野隆之(2023)北部北上帯ジュラ紀付加体中に産する前期ペルム紀流紋岩とその帰属. 地質調査研究報告, **74**, 61–69.
- Wiedenbeck, M., Allé, P., Corfu, F., Griffin, W. L., Meier, M., Oberli, F., von Quadt, A., Roddick, J. C. and Spiegel, W. (1995) Three natural zircon standards for U-Th-Pb, Lu-Hf, trace element and REE analyses. *Geostandards and Geoanalytical Research*, **19**, 1–23.
- Yokoyama, T. D., Suzuki, T., Kon, Y. and Hirata, T. (2011) Determinations of rare earth element abundance and U-Pb age of zircons using multispot laser ablation-inductively coupled plasma mass spectrometry. *Analytical Chemistry*, **83**, 8892–8899.

( 受 付 : 2022 年 11 月 22 日 ; 受 理 : 2023 年 2 月 17 日 )



## 地質調査総合センター研究資料集

- 731 磐梯・吾妻・安達太良火山周辺の中期更新世～完新世テフラ層序 山元 孝広
- 732 富士火山の完新世テフラ層序 山元 孝広
- 733 富士火山の火口位置情報 石塚 吉浩・山元 孝広・中野 俊・宝田 晋治
- 734 第36回地質調査総合センターシンポジウム「3次元で解き明かす東京都  
部の地下地質」講演要旨集 中澤 努・野々垣 進・小松原  
純子・宮地 良典(編)
- 735 葛根田花崗岩の石英の岩石学的組織 佐々木 宗建・佐脇 貴幸・藤本 光  
一郎・笹田 政克
- 736 20万分の1日高変成帯地質図 高橋 浩
- 737 遺跡発掘調査において記載された桜島テフラ その1 西原 歩・下司 信夫・成尾 英仁
- 738 日本全国内陸部の地殻内応力マップと微小地震の発震機構解のデジタル  
データ 内出 崇彦・椎名 高裕・今西 和俊
- 739 熊本、阿蘇およびくじゅう地域の地下水および河川水の化学・同位体組成 高橋 正明・稲村 明彦・高橋 浩・  
森川 徳敏・東郷 洋子・風早 康平・  
佐藤 努・半田 宙子・仲間 純子・  
中村 有理・大和田 道子・宮越 昭  
暢・戸崎 裕貴・富島 康夫・大丸  
純・清水 日奈子・大沢 信二・網  
田 和宏・堀口 桂香・柴田 智郎・  
小泉 尚嗣・川端 訓代・安原 正也
- 740 第2白嶺丸重力異常データ 石原 丈実・小田 啓邦
- 741 津波堆積物の研究手法 澤井 祐紀・田村 明子

## 地質調査総合センターの最新出版物

---

5 万分の 1 地質図幅	桐生及足利 和気
20 万分の 1 地質図幅	宮津 (第 2 版)
海洋地質図	No. 93 野間岬沖海底地質図
火山地質図	No. 22 日光白根及び三岳火山地質図
海陸シームレス地質図	S-7 海陸シームレス地質情報集「相模湾沿岸域」
大規模火砕流分布図	No. 3 阿蘇カルデラ阿蘇 4 火砕流堆積物分布図
水文環境図	No.13 静清地域
重力図 (ブーゲー異常)	No.35 伊勢地域重力図
土壌評価図	E-9 表層土壌評価基本図 ～九州・沖縄地方～
その他	東・東南アジア磁気異常図 改訂版 (第 3 版) 中部地方の地球化学図

---

地質調査研究報告編集委員会

委員長 鈴木 淳  
副委員長 佐々木 宗建  
委員 宮城 磯 治  
松本 弾  
東郷 洋子  
持丸 華子  
藤井 孝志  
大谷 竜明  
長森 英明  
納谷 友規  
天野 敦子  
細井 淳  
森尻 理恵

Bulletin of the Geological Survey of Japan Editorial Board

Chief Editor: SUZUKI Atsushi  
Deputy Chief Editor: SASAKI Munetake  
Editors: MIYAGI Isoji  
MATSUMOTO Dan  
TOGO Yoko  
MOCHIMARU Hanako  
FUJII Takashi  
OHTANI Ryu  
NAGAMORI Hideaki  
NAYA Tomonori  
AMANO Atsuko  
HOSOI Jun  
MORIJIRI Rie

事務局

国立研究開発法人 産業技術総合研究所  
地質調査総合センター  
地質情報基盤センター 出版室  
<https://www.gsj.jp/inquiries.html>

Secretariat Office

National Institute of Advanced Industrial Science and Technology  
Geological Survey of Japan  
Geoinformation Service Center Publication Office  
<https://www.gsj.jp/en/>

地質調査研究報告 第74巻 第2号  
令和5年5月24日 発行

国立研究開発法人 産業技術総合研究所  
地質調査総合センター

〒305-8567  
茨城県つくば市東1-1-1 中央第7

Bulletin of the Geological Survey of Japan  
Vol. 74 No. 2 Issue May 24, 2023

**Geological Survey of Japan, AIST**

AIST Tsukuba Central 7, 1-1-1, Higashi,  
Tsukuba, Ibaraki 305-8567 Japan

# BULLETIN OF THE GEOLOGICAL SURVEY OF JAPAN

Vol. 74 No. 2 2023

## CONTENTS

- Early Permian rhyolite within a Jurassic accretionary complex in the North Kitakami Belt and its attribution  
UCHINO Takayuki ..... 61
- Multi-element analysis of geological samples using ICP-MS equipped with integrated sample introduction  
and aerosol dilution systems  
NAKAMURA Atsunori, KUBOTA Ran and OHTA Atsuyuki ..... 71
- Zircon U–Pb ages from the Mesozoic strata of the Ofunato area, southeastern Kitakami Massif  
KAWAMURA Toshio and UCHINO Takayuki ..... 87