

1 Appendix 2 試料及び方法

2

3 1. 1. U-Pb 及び FT 法の試料

4 調査地域 (Fig. 3) の楡原層から三田層にかけて以下の計 8 試料を採取し、年代測定を行った。

5 **試料 150730-1 (楡原層 芦生砂岩部層の花崗岩質細粒砂岩)** : 富山市八尾町桐谷から小井波にか
6 けての道路沿い (Fig. A3A) の楡原層 芦生砂岩部層の露頭 (Fig. A1) より、花崗岩質の淘汰の良い
7 細粒砂岩を採取した。本試料は、楡原層の供給源の解析のための碎屑性ジルコンの年代測定を
8 目的とした試料である。砂岩は、やや摩耗した石英、長石を主体とし、有色鉱物をほとんど含
9 まない。

10 **試料 140520-1 (岩稻層中部の珪長質溶結凝灰岩)** : 富山市八尾町桐谷の北北西のポゾラン興業
11 (株) 採土場 (Fig. A3A) において、岩稻層中部の白色塊状軽石質粗粒凝灰岩を覆う硬い珪長質溶
12 結凝灰岩を採取した。

13 **試料 120901-3 (山田中凝灰岩層)** : 富山市山田中村の山田川河岸の山田中凝灰岩層模式地 (Fig.
14 A3B) より山田中凝灰岩層の中部の塊状軽石質粗粒凝灰岩を採取した。

15 **試料 120901-2 (天狗山層千光寺砂岩層中部の塊状軽石質粗粒凝灰岩)** : 砺波市千光寺南方の和
16 田川沿いの道路脇 (Fig. A3C)。天狗山層千光寺砂岩層の中部の塊状軽石質粗粒凝灰岩 (Fig. 4)
17 を採取した。

18 **試料 140519-2 (音川層下部 OT1 凝灰岩層)** : 砺波市千光寺南方の道路沿い (Fig. A3C)。音川層
19 下部 OT1 凝灰岩層基底の白色～明灰色塊状中粒凝灰岩 (Fig. 4) を採取した。

20 **試料 140518-9 (三田層 OT3 凝灰岩層)** : 富山市八尾町平林の赤江川河岸 (Fig. A3D)。三田層 OT3
21 凝灰岩層基底の発泡の良い軽石に富む細礫サイズの粗粒軽石凝灰岩 (Fig. 5) を採取した。

22 **試料 120901-4 (三田層下瀬凝灰岩層)** : 富山市婦中町下瀬の富三建設 (株) 採土場 (Fig. A3E)。
23 三田層下瀬凝灰岩層中部の白色塊状ガラス質凝灰岩を採取した。

24 **試料 140518-5 (三田層中部の粗粒軽石質凝灰岩層)** : 富山市八尾町平林の赤江川河岸 (Fig. A3D)。
25 三田層中部の MT2 凝灰岩層の 18 m 下位の層厚 4.5 m+ の粗粒軽石質凝灰岩層中部の塊状軽石質凝
26 灰岩 (Fig. 5) を採取した。

27 1. 2. U-Pb 及び FT 法の測定方法

28 抽出したジルコン結晶からランダムに約 100 粒子を選び、外部面が露出するように PFA テフ
29 ロンシートに埋め込んだ。8 試料のうち 3 試料 (140520-1, 120901-2, 120901-4) は結晶外部面
30 において適切な観察領域を確保できなかったためダイヤモンドペーストで研磨し、内部面を採用
31 した。他の 5 試料は外部面をそのまま分析に用いた。FT のエッチングは 225 ° C の KOH + NaOH
32 共融液 (Gleadow et al., 1976) を用いた。FT が等方的にエッチングされた粒子を 30 粒子選別し、
33 光学顕微鏡 (Nikon Eclipse E1000) + 高解像度デジタルカメラ (HAMAMATSU digital camera Model

1 C9440-05G)+高品位タッチパネルモニター(TOUCH PANEL SYSTEMS 17-inch LCD TouchMonitor)の
2 測定システム(Danhara and Iwano, 2009)でジルコン結晶面上の自発 FT 密度を測定した. あわ
3 せて同条件の Fish Canyon Tuff スタンダード(28.4Ma: Danhara and Iwano, 2013)も準備した.
4 **U-Pb 年代測定**: LA-ICP-MS 法による U-Pb 年代測定を実施した. アルカリ溶液による FT のエッ
5 チングが U-Pb 分析結果に影響しないことが明らかにされている(岩野ほか, 2012)が, 念のため
6 鉛汚染源となるアルカリエッチャントを除去するために希塩酸または希硝酸(常温)で一晩洗浄
7 後, 蒸留水で再洗浄した. 分析装置は京都大学地質学鉱物学教室の二重収束型 ICP-MS (Nu
8 Instruments AttoM)または四重極型 ICP-MS (Thermo Fisher Scientific, iCAP-Qc)と, レーザ
9 ーアブレーションサンプリングのためのレーザー装置として ArF エキシマレーザー(New Wave
10 Research NWR-193)またはフェムト秒レーザー(New Wave Research NWR Femto)を組み合わせた(例
11 えば Yokoyama et al., 2011; Sakata et al., 2014; Maruyama et al., 2016). 本研究でのレ
12 ーザービーム径は 25 μm または 20 μm とした. ジルコン表面の鉛汚染を避けるワンショットク
13 リーニング(Iizuka and Hirata, 2004)の後, レーザー照射を 20 秒間行った. 測定装置の詳細
14 および測定試料ごとの使用分析装置とその条件を Table A1, A2 に示す. 測定では ^{202}Hg , ^{204}Pb ,
15 ^{206}Pb , ^{207}Pb , ^{208}Pb , ^{232}Th , ^{238}U をモニターし, ^{238}U - ^{206}Pb 年代および ^{235}U - ^{207}Pb 年代を求めた. 同位
16 体分別の補正には 1 次スタンダードとして Nancy 91500 ジルコン(Wiedenbeck et al., 1995)を
17 用い, $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U} = 0.17917$, $\text{Th}/\text{U} = 0.3444$ の値を用いた. さらに, 年代測定結果の正確性を評
18 価するために, 2 次スタンダードとして OD-3 ジルコン(岩野ほか, 2012; Iwano et al., 2013;
19 Lukács et al., 2015)も分析した. 試料の分析前後に測定した 91500 ジルコンの $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ およ
20 び $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ 比の繰り返し再現性(%2SD)を外部誤差として年代誤差に伝播させた. 各同位体信号
21 に由来する計数統計誤差も年代誤差に伝播させた. なお, U-Pb 年代の正当性, すなわち U と Pb
22 の閉鎖系が保たれたかどうかを評価する手段として, ^{238}U - ^{206}Pb 年代と ^{235}U - ^{207}Pb 年代の一致性(コ
23 ンコードダンス)を採用した. 本文中では両年代が 2σ で一致する場合をコンコードラント、一致
24 しない場合をディスコードラントと呼ぶことにする.

25 **FT 年代測定**: U-Pb 年代分析と同時に得られたウランのシグナルを利用して FT 年代測定を行っ
26 た. 上述の U-Pb 分析において, 四重極型 ICP-MS (iCAP-Qc)を用いた時のみ, 内標準元素として
27 ^{29}Si をモニターした. FT 年代算出式については後述の通りである. ウラン濃度の標準物質とし
28 て Nancy 91500 ジルコンスタンダード(Wiedenbeck et al., 1995), 年代較正の 1 次標準試料と
29 して Fish Canyon Tuff (Danhara and Iwano, 2013)を用いた.

30 **FT 年代算出式**: FT 年代式は, Danhara and Iwano (2013) に従い次のように与えられる:

31

$$1 \quad t = \frac{1}{\lambda_D} \ln \left(1 + \frac{\lambda_D}{\lambda_f} C \cdot \frac{\rho_s}{U} \right) \quad (1)$$

2

3 ここで、 t は FT 年代、 λ_D は ^{238}U の全壊変定数 ($1.55125 \times 10^{-10} \text{ y}^{-1}$: Steiger and Jäger, 1977),
 4 λ_f は ^{238}U の自発核分裂壊変定数 ($8.5 \times 10^{-17} \text{ y}^{-1}$: Holden and Hoffman, 2000), C はその他の定
 5 数積、 ρ_s は自発トラック密度、 U は U 濃度 (ppm) である. 本研究での LA-ICP-MS を用いた U 濃
 6 度評価は、U 濃度値が既知で濃度分布が均質な標準物質との相対測定で行なった. 今回ジルコン
 7 の U 濃度標準物質として Nancy 91500 (破片ごとでは 74~100 ppm の幅があるが 1 破片内では均
 8 質な U 濃度をもつ) を採用した. LA-ICP-MS 分析では一般に、目的の同位体 (^{238}U) に対して主
 9 成分を構成する元素の中から内標準同位体 (^xX ; 例えばアパタイトなら $x = 43$, $\text{X} = \text{Ca}$, ジル
 10 コンなら $x = 29$, $\text{X} = \text{Si}$ など、他の元素・同位体でも可能) もモニターし、未知試料とスタ
 11 ンダードにおけるそれらの比 [$^{238}\text{U}/^x\text{X}$] を測定する (Vermeesch, 2017). 同一マトリクスのス
 12 タンダードを用いた場合、未知試料とスタンダード間で主成分元素濃度が等しいと仮定すると、
 13 測定した未知試料 (sp) と U 濃度スタンダード (U-std) 間の U 濃度の関係は次のようになる:

$$14 \quad \left[^{238}\text{U}/^x\text{X} \right]_{sp} : \left[^{238}\text{U}/^x\text{X} \right]_{U-std} = \frac{{}^{238}\text{U}_{sp-true} \cdot {}^{238}\text{U}_{U-std-true}}{\quad} \quad (2)$$

15 ここで[]で表された変数は LA-ICP-MS で得られた測定値を、 ${}^{238}\text{U}_{sp-true}$ と ${}^{238}\text{U}_{U-std-true}$ はそれぞれ測
 16 定試料とスタンダードの真の U 濃度値を意味する.

17 本研究では自発核分裂壊変定数に基づいた絶対年代較正の代わりにゼータ較正を選択した.
 18 これにより U 濃度の絶対値を求める必要がなくなる. ゼータ (ξ_{ICP}) 値には LA-ICP-MS による U
 19 濃度分析にまつわる条件 (変数) だけでなく U 濃度スタンダードの標準値、壊変定数なども含
 20 めて定義される. これは従来の原子炉を使ったやり方と同じで、年代式は以下のようになる:

$$21 \quad t = \frac{1}{\lambda_D} \ln \left(1 + \lambda_D \xi_{ICP} \cdot \rho_s \cdot \frac{\left[\frac{{}^{238}\text{U}}{^x\text{X}} \right]_{U-std}}{\left[\frac{{}^{238}\text{U}}{^x\text{X}} \right]_{sp}^*} \right) \quad (3)$$

22 ここで、内部標準による補正を行った未知試料 ^{238}U シグナルを $\left[\frac{{}^{238}\text{U}}{^x\text{X}} \right]_{sp}^*$ ($= \left[\frac{{}^{238}\text{U}}{^x\text{X}} \right]_{sp} \left[\frac{{}^{238}\text{U}}{^x\text{X}} \right]_{U-std} / \left[\frac{{}^{238}\text{U}}{^x\text{X}} \right]_{sp}$)
 23 と表わし、以下ではすべて内標準補正済みデータを扱うこととする.

24 原子炉内での熱中性子照射を用いた従来の FT 年代算出式では、 ^{238}U の自発トラック密度と ^{235}U
 25 の誘導トラック密度の測定が各粒子で同一面積だったことから、粒子データの合算が合理的か
 26 つ単純に行うことができた. その方法を踏襲することで、LA-ICP-MS-FT 法の粒子データでも自
 27 発トラック密度測定面積と LA 面積を同一に補正することで合算できることを以下に示す.

28 j 番目の粒子の自発トラック密度が計数面積 A_j (cm^2) と計数した自発トラック数 N_{sj} (本) で

1 与えられるとする.

$$2 \quad \rho_{s,j} = \frac{Ns_j}{A_j} \quad (4)$$

3 一方, ウラン濃度測定のための LA 固定面積を α (cm^2) とすると, 単位面積あたりのウランカ
4 ウント数 ρ_U (count/cm^2) は

$$5 \quad \rho_U = \frac{[^{238}\text{U}]}{\alpha} \quad (5)$$

6 ここで, (4) (5) 式を (3) 式に代入し, 年代測定試料の LA 面積を自発トラック測定面積にあわせ
7 るように補正すると以下のようになる:

$$8 \quad t = \frac{1}{\lambda_D} \ln \left(1 + \lambda_D \xi Ns \frac{\rho_{U_{U-std}}}{A \rho_{U_{sp}}} \right) \quad (6)$$

9 よって j 個の粒子を測定した場合, その合算したデータは次式で与えられる:

$$10 \quad t = \frac{1}{\lambda_D} \ln \left(1 + \lambda_D \xi \frac{\sum Ns_{s,j}}{\sum (A \rho_{U_{sp}})_j} \rho_{U_{U-std}} \right) \quad (7)$$

11 また, ゼータ値も同様に, 合算データから算出できる:

$$12 \quad \xi = \frac{1}{\lambda_D} \frac{\sum (A \rho_{U_{sp}})_j}{\sum Ns_{s,j}} \frac{1}{\rho_{U_{U-std}}} (\exp(\lambda_D \cdot t_{std}) - 1) \quad (8)$$

13

14 なお, 二重収束型 ICPMS を用いた 6 試料の分析では ^{29}Si がモニターされていない. ここでは
15 $[\text{Si}]_{U-std} = [\text{Si}]_{sp}$ を仮定して年代計算していることを付記しておく.

16 1. 3. 火山灰分析の試料

17 **試料 161107-1 (三田層、MT2 凝灰岩層)**: 富山市八尾町平林の赤江川河岸 (Fig. A3D). 三田層
18 中部の MT2 凝灰岩層の基底部の, 層理が弱く発達した薄茶色の細粒凝灰岩.

19 **試料 120901-4 (三田層、下瀬凝灰岩層)**: U-Pb 法及び FT 法用試料と同一試料 (Fig. A3E). 三
20 田層下瀬凝灰岩層中部.

21 **試料 140518-5 (三田層中部、粗粒軽石質凝灰岩)**: 三田層中部の MT2 凝灰岩層の 18 m 下位の
22 凝灰岩層の基底部の粗粒軽石質凝灰岩 (Fig. A3D). U-Pb 法及び FT 法用試料と同じ凝灰岩層の基
23 底部.

24 **試料 161107-3 (三田層、谷口凝灰岩層)**: 富山市八尾町常楽寺西方の千里トンネル入り口付近
25 (Fig. A3E). 三田層上部の谷口凝灰岩層最上部の灰白色の塊状軽石質粗粒凝灰岩.

1 試料 941020-1 (模式地上市町の谷口凝灰岩層) : 富山県上市町丸山の谷口凝灰岩層のリファレ
2 ンスサンプル (鈴木毅彦氏提供).

3 1. 4. 火山灰分析の分析方法

4 前処理 : 試料は, 50 ° C で 15 時間乾燥して秤量後, 2 L ビーカーで超音波洗浄器により水洗し,
5 上澄み液を取り除いた. 再度乾燥器で乾燥後, ポリエステル製使い捨てメッシュ (30, 60, 120,
6 250 メッシュ) を用いて篩い分けし, 30-60 メッシュ (1~2 φ), 60-120 メッシュ (2~3 φ), 120-250
7 メッシュ (3~4 φ) の各フラクションの試料を回収し秤量した.

8 全鉱物組成モード分析 : 篩い分けした試料のうち, 120-250 メッシュ (3~4 φ) 試料を封入して
9 薄片にし, 偏光顕微鏡下での薄片の観察により, 含有粒子を 200 個以上無作為にカウントする
10 ことで火山ガラス・軽鉱物・重鉱物・岩片・その他の 5 項目に分類し, 量比百分率を測定した.

11 重鉱物組成モード分析 : 偏光顕微鏡下での, 全鉱物組成分析に用いた薄片の観察によりカンラ
12 ン石・斜方輝石・単斜輝石・褐色普通角閃石・緑色普通角閃石・不透明鉱物・カミングトン閃
13 石・ジルコン・黒雲母・緑泥石を識別し, ポイントカウンターを用いて無作為に 200 個体を計
14 数してその量比を求めた.

15 火山ガラス形態分析 : 検鏡用薄片中に含まれる火山ガラス形態を, 吉川(1976)に準拠して扁平
16 型(Ha, Hb), 中間型(Ca, Cb), 多孔質型(Ta, Tb)に分類し, これらの形態に属さないものを It
17 (不規則型) とし, 200 粒子を分類し含有率を求めた. また, 火山ガラスの水和の程度について
18 も半定量的に記載した.

19 火山ガラス・斜方輝石の屈折率測定 : 前処理により調整された 3~4 φ 粒径試料を対象に, 温度
20 変化型屈折率測定装置(RIMS: Danhara et al., 1992)を用いて火山ガラス及び斜方輝石の屈折
21 率を測定した. 斜方輝石は最大屈折率(γ)を測定対象とした. 原則として1試料あたり 50 個以
22 上の火山ガラス片・斜方輝石結晶を測定した. 斜方輝石の細分については, International
23 Mineralogical Association (1988)により命名規約の変更が行われているが, 本論ではテフラ
24 の分析で今でも普通に用いられている, 最大屈折率による旧来の細分法を用いる.

25 1. 5. 珪藻化石分析の試料及び方法

26 本研究では音川層と楡原層について珪藻化石年代分析を行った. 音川層の下部層準について
27 は, 柳沢(1999c)が多くの試料を処理しているが, 全く珪藻は検出されなかった. しかし, 谷村
28 (1979)は射水市野手南方に露出する音川層中位層準から比較的保存のよい珪藻を含む試料
29 (TGJ-9)を見出している. そこで本研究では, この試料を現在の珪藻化石層序の観点から再分析
30 するとともに, この試料の採取地点付近で, 追加試料8個を採取して分析した(Fig. A3F). 楡原
31 層の芦生砂岩部層については, Fig. A1の桐谷一小井波間林道ルートで, 最上部の厚い泥岩(Fig.
32 A2)を含む泥質部 7 試料を採取して分析したものの, 全く珪藻は検出されなかった.

- 1 試料処理法と珪藻化石の算定・同定方法は、柳沢(1999a)に従った。珪藻化石帯区分はAkiba
- 2 (1986)とYanagisawa and Akiba (1998)の新第三紀北太平洋珪藻化石帯区分を適用し、化石帯は
- 3 NPDコード、生層準はDコード(D10-D120)を用いた。年代はWatanabe and Yanagisawa (2005)を
- 4 用いて修正し、Gradstein et al. (2012)の地磁気極性年代尺度に合わせて調整した。
- 5