

## U-Pb年代測定と元素分析のスタンダードとしてのBishop Tuffについて

伊藤久敏\*

### Bishop Tuff as a reference material for U-Pb dating and elemental analyses Hisatoshi Ito\*

\* 電力中央研究所地圏科学領域, Geosphere Science Sector, Central Research Institute of Electric Power Industry (CRIEPI)

Abstract: The Bishop Tuff is well-known and well-studied as a widespread tephra that erupted just above the Matuyama-Brunhes geomagnetic boundary. To date many radiometric dating approaches and elemental analyses have been performed on the Bishop Tuff, therefore it should be useful to use the Bishop Tuff as a secondary standard for LA-ICP-MS analyses. Here zircon U-Pb dating and 35 elemental analyses on zircons and volcanic glass shards from the Bishop Tuff were performed using LA-ICP-MS system at CRIEPI. The obtained U-Pb age of  $770 \pm 18$  ka is in agreement with a TIMS U-Pb age of  $767.1 \pm 0.9$  ka (Crowley et al., 2007). The Ti content of  $2.7 \pm 0.2$  ppm and the REE pattern are similar with those of Reid et al. (2011). As for volcanic glass shards, concentrations of all elements except Sr and Ba are in agreement with results from previous literatures. Overall, the Bishop Tuff zircons and volcanic glass shards are found to be useful to check data reliability.

#### はじめに

Bishop Tuffは米国カルフォルニア州東部の Long Valley Caldera起源の広域テフラであり, Matuyama-Brunhes地磁気境界直上の広域テフラとしても有名である。最も良く引用されるジルコンのU-Pb年代はTIMSで決定された $767.1 \pm 0.9$  ka ( $2\sigma$ ) (Crowley et al., 2007) であると思われる。この他にもBishop Tuffには主としてU-Pb法, Ar/Ar法による多くの年代測定例があり (例えば, Reid and Coath, 2000; Chamberlain et al., 2014; Ickert et al., 2015; Mark et al., 2017; Sakata et al., 2017), また, Long Valley Calderaについてもその成因等に関して, 先駆的な研究を含め, 多くの研究がなされている。著者は, 昨年オレゴン州ポートランドで開催されたIAVCEI 2017のプレ巡検「Mammoth Mountain, Long Valley Caldera, and the Bishop Tuff」に参加し, Bishop Tuffを観察し, 採取する機会を得た。

採取したBishop Tuffからジルコンを分離し, 電力中央研究所の所有するLA-ICP-MSにより, U-Pb年代測定を行うとともに, 初めての試みとして, ジルコンと火山ガラスの多元素同時測定を実施した。ここではその結果をinitial reportとして報告するとともに, Bishop Tuffが第四紀のジルコンのU-Pb年代測定およびジルコンと火山ガラスの元素分析のスタンダードとして有用であることを述べる。なお, 今回の巡検案内書にはBishop Tuffの詳細な記載があり, オープンファイルとして公開されている (Hildreth and Fierstein, 2017)。今回採取したBishop Tuffは, F8ユニットに相当し, Hildreth and Fierstein (2017)のp36に露頭写真が掲載されている。

#### ジルコンのU-Pb年代測定結果

Fig. 1, Table 1に電力中央研究所において2017年12月22日に実施したU-Pb ( $^{238}\text{U}$ - $^{206}\text{Pb}$ ) 年代測定結果を示す。分析手順

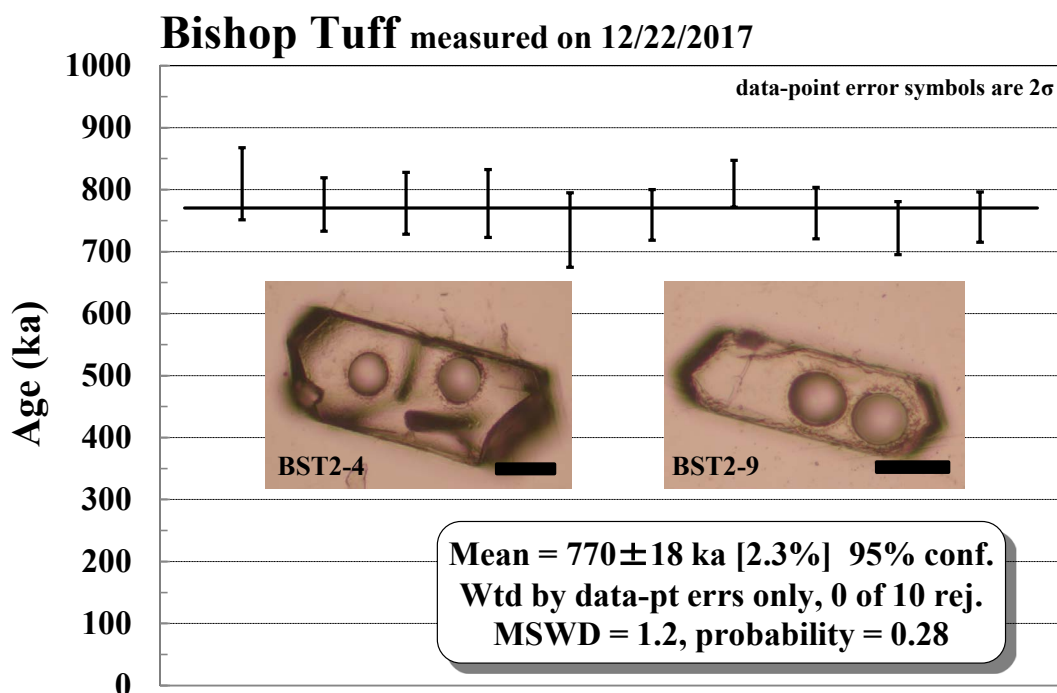


Fig. 1. LA-ICP-MS zircon U-Pb age of the Bishop Tuff collected from the F8 fall unit at Chalfant Valley pumice quarry (Hildreth and Fierstein, 2017). Transmitted light photograph of two zircons with two 30 μm laser beam holes (one for dating, the other for elemental analyses) are also shown. Scales in the photographs are 50 μm.

Table 1. LA-ICP-MS zircon U-Pb analytical results for the Bishop Tuff.

Sample name	Th [ppm]	U [ppm]	<sup>232</sup> Th/ <sup>238</sup> U	f <sup>a</sup>	f <sub>206</sub> % <sup>b</sup>	Total		Radiogenic		Age [ka] <sup>c</sup>		MSWD <sup>d</sup>			
						<sup>207</sup> Pb/ <sup>206</sup> Pb	2σ	<sup>206</sup> Pb/ <sup>238</sup> U	2σ	<sup>206</sup> Pb/ <sup>238</sup> U	2σ				
<i>Bishop Tuff (collected from the F8 fall unit at Chalfant Valley pumice quarry (location: 37.45958055, -118.36655); reference age: 767.1±0.9 ka; Crowley et al., 2007) measured on 12/22/2017</i>															
BST2-1	1048	1643	0.64	0.23	-0.2	0.04485	0.02307	0.00078	0.00042	0.00013	0.00001	0.00013	0.00001	809	58
BST2-2	895	1951	0.46	0.16	0.9	0.05322	0.01404	0.00089	0.00020	0.00012	0.00001	0.00012	0.00001	776	43
BST2-3	866	1556	0.56	0.20	-0.1	0.04501	0.01727	0.00075	0.00030	0.00012	0.00001	0.00012	0.00001	778	50
BST2-4	1158	2210	0.52	0.19	-1.3	0.03611	0.00993	0.00060	0.00016	0.00012	0.00001	0.00012	0.00001	778	55
BST2-5	1218	2435	0.50	0.18	6.1	0.09399	0.01703	0.00157	0.00034	0.00012	0.00001	0.00011	0.00001	735	60
BST2-6	1323	2558	0.52	0.18	-1.2	0.03648	0.00833	0.00059	0.00012	0.00012	0.00001	0.00012	0.00001	759	41
BST2-7	1073	2037	0.53	0.19	0.3	0.04857	0.00652	0.00084	0.00013	0.00013	0.00001	0.00013	0.00001	809	38
BST2-8	1284	2400	0.54	0.19	0.2	0.04730	0.00872	0.00077	0.00016	0.00012	0.00001	0.00012	0.00001	762	41
BST2-9	1421	2632	0.54	0.19	-1.1	0.03716	0.00591	0.00059	0.00009	0.00011	0.00001	0.00011	0.00001	738	43
BST2-10	995	2014	0.49	0.18	-0.1	0.04511	0.01171	0.00073	0.00018	0.00012	0.00001	0.00012	0.00001	756	40
<i>Number of grains=10</i>	<i>1128</i>	<i>2144</i>	<i>0.53</i>									<i>Weighted mean</i>	<i>770</i>	<i>18</i>	<i>1.2</i>

<sup>a</sup> f = (Th/U)<sub>zircon</sub> / (Th/U)<sub>magma</sub>. (Th/U)<sub>magma</sub> of 2.8 was used.

<sup>b</sup> f<sub>206</sub>% denotes the percentage of <sup>206</sup>Pb that is common Pb. Correction for common Pb was made using measured <sup>206</sup>Pb/<sup>238</sup>U and <sup>207</sup>Pb/<sup>206</sup>Pb ratios. Data calculated less than 0% were treated as 0%.

<sup>c</sup> Error of weighted mean is shown as 95% confidence level.

<sup>d</sup> MSWD: mean square weighted deviation.

30 μm laser beam with ~7 J/cm<sup>2</sup> fluence was used.

はIto et al. (2017)と同様である。なお、年代計算に用いたマグマ中のTh/U比はCrowley et al. (2007)の値 (Th/U=2.8) を採用した。加重平均年代として770±18 ka (95% conf., MSWD=1.2, n=10)が得られ、Crowley et al. (2007)のTIMSによるU-Pb年代 (767.1±0.9 ka) と一致した。良好な年代が得られることが確認できたので、今後、第四紀を対象としたジルコンのU-Pb年代測定の二次スタンダードとして活用する道が拓けたと考えられる。Bishop TuffのジルコンU-Pb年代については、

マグマ中のTh/U比を2.8とすることの妥当性に関する問題提起 (Ickert et al., 2015; Mark et al., 2017) があるが、二次スタンダードとして利用する上で問題はないと思われる。

#### LA-ICP-MSを用いた多元素同時測定

U-Pb年代測定に使用しているLA-ICP-MSを用い、ジルコンと火山ガラスを対象に35個の元素を測定した (Table 2)。測定は、ジルコンの場合、スタンダード (ガラス: SRM 610,

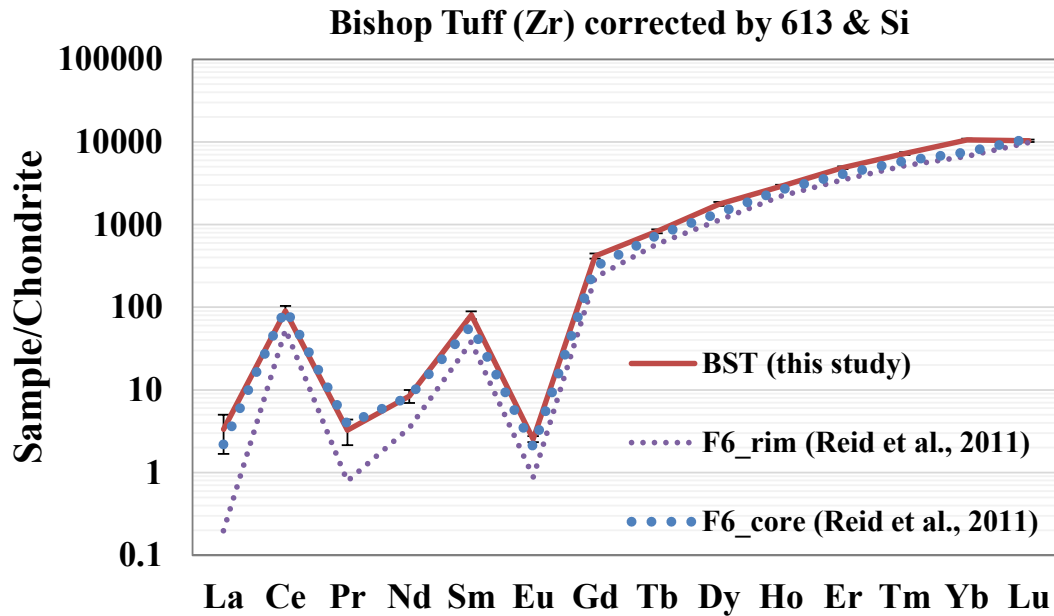


Fig. 2. Chondrite-normalized REE diagram for the Bishop Tuff zircons. Error bars are 1 standard error (number of analyses = 10). Chondrite values are from Sun and McDonough (1989).

613；ジルコン：91500）の測定の間未知試料を10個測定するパターンを基本とした。火山ガラスの場合は、スタンダードとしてBCR-2GとATHO-G (Jochum and Stoll, 2008) を追加し、未知試料10個測定毎にスタンダードを測定するパターンを基本とした。なお、シグナルはジルコンの場合は、U-Pb年代測定と同様に、レーザー照射後10～20秒区間を採用した。火山ガラスの場合は、レーザー照射開始後10秒程度でレーザーが火山ガラスを貫通する場合があるため、レーザー照射開始後5～10秒区間をシグナルとして採用した。ジルコンと火山ガラスの測定結果をそれぞれTable 3とTable 4, 5に示す。なお、採取したBishop Tuffには粒径500  $\mu\text{m}$ 程度のバブルウォール型火山ガラスが含まれており、これを樹脂（ペトロポキシ154）に埋め込み、ダイヤモンドペーストで1  $\mu\text{m}$ まで研磨したものを分析に用いた。今回示した5個の分析データ（Table 4, 5）のうち、2個は同じ火山ガラス片で、他は異なる火山ガラス片のデータである。

#### ジルコンのTi含有量

ジルコン中のTi含有量はジルコンがマグマか

ら晶出した時の温度と相関があるとされ、マグマの温度の推定に適用されている（例えば、Reid et al., 2011）。今回、スタンダードとして用いた91500ジルコンのTi含有量を6.0 ppmとし（Jochum and Stoll, 2008）、Siを内標準（SiO<sub>2</sub>: 32.7 wt%）にして未知試料のジルコンのTi含有量を求めた。Bishop Tuffについては、10個のジルコンから2.7±0.2 ppm（誤差は標準誤差）が得られた（Table 3）。この値は、Reid et al. (2011)のF6ユニット（F8ユニットとほぼ同じ層準）のジルコンの値（リム部で2.5±0.1 ppm；コア部で2.8±0.1 ppm）と誤差の範囲で一致する。

#### ジルコンの希土類元素組成

ジルコン中の希土類元素（REE）濃度はSRM 613ガラスをスタンダードとし（Jochum and Stoll, 2008）、Siを内標準にして求めた。なお、91500をスタンダードにしない理由として、91500のLaやPrの濃度が0.1 ppm以下と低く、バックグラウンドを差し引いたシグナルがマイナスの値になる場合があり、スタンダードとして不適と判断したためである。C1コンドライトで規格化したREEパターンを

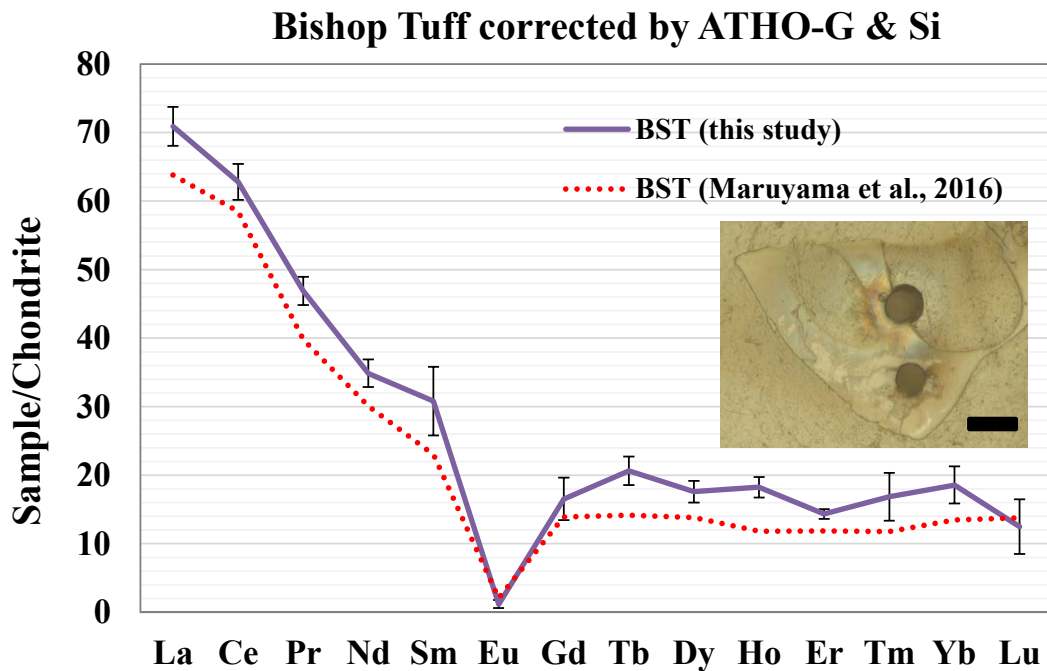


Fig. 3. Chondrite-normalized REE diagram for the Bishop Tuff glass shards. Error bars are 1 standard error (number of analyses = 5). Chondrite values are from Sun and McDonough (1989). Reflected light photograph of a glass shard with two 30  $\mu\text{m}$  laser beam holes (upper for GB19-BST6, lower for GB19-BST2) is also shown. Scale in the photographs is 50  $\mu\text{m}$ .

Reid et al. (2011)の値とともにFig. 2に示す。今回の測定結果はReid et al. (2011)のジルコンのコア部の値とほぼ一致する。

#### 火山ガラスの元素濃度とREEパターン

Bishop Tuffの火山ガラス中の元素濃度を求めるために、組成の似た流紋岩質のガラスであるATHO-Gをスタンダードとして補正に用いた。また、内標準として $\text{SiO}_2$ が78 wt% (Maruyama et al., 2016) となるように補正した (Table 4)。さらに、 $\text{SiO}_2$ の補正前の値 (wt%) を $\text{SiO}_2$ の補正值 (今回は78 wt%) で割った値が0.7~2.0の間にあるデータのみを採用した。C1コンドライトで規格化したREEパターンをMaruyama et al. (2016)の値とともにFig. 3に示す。全体的にMaruyama et al. (2016)の値よりやや高い傾向を示すが、Maruyama et al. (2016)の試料採取層準が不明であることと、今回の採取層準 (F8ユニット) に近い層準のデータと推定されるGardner et al. (1991)の結果とは概ね整合している (Table 4) ため、REEの測定値の信頼性

は高いと判断される。

REE以外の微量元素では、SrとBaの値がHildreth and Wilson (2007)とGardner et al. (1991)の値に比べ低いが、Maruyama et al. (2016) とは概ね整合している (Table 4)。Hildreth and Wilson (2007)とGardner et al. (1991)はSrとBaをXRFで求めており、Maruyama et al. (2016)は全ての元素をLA-ICP-MSで測定している。SrとBaの不一致は測定機器の種類の違いが影響している可能性が考えられる。あるいは、Hildreth and Wilson (2007)とGardner et al. (1991)は火山ガラスではなく、パミスを粉末化等により分析していることが不一致の生じた原因かもしれない。

Table 5に合計が100 wt%になるように再計算した火山ガラスの主要元素組成を示す。今回の結果は既存の結果と概ね整合する。

#### 火山ガラスのTh/U比

テフラ中の火山ガラスのTh/U比は、テフラの噴出時のマグマのTh/U比を反映しており、

第四紀テフラのジルコンのU-Pb年代を求める際には、これをジルコンがマグマから晶出した時のマグマのTh/U比として用いる場合がある(例えばIto et al., 2017)。今回、火山ガラス5個からTh/U比として $2.5 \pm 0.2$ が得られた(Table 4)。Crowley et al. (2007)はBishop Tuffの石英の流体包有物のTh/U比として $2.81 \pm 0.32$  ( $2\sigma$ )を報告し、ジルコンのU-Pb年代測定に用いている。また、Ickert et al. (2015)はBishop Tuffの火山ガラスのTh/U比として290個のデータから得られた $2.71 \pm 0.57$ を推奨している。今回得られた火山ガラスのTh/U比はCrowley et al. (2007)やIckert et al. (2015)の値と誤差の範囲で一致している。なお、Th/U=2.5とした場合、U-Pb年代は $768 \pm 18$  kaと計算され、Th/U=2.8の場合( $770 \pm 18$  ka)との差は無視できる程度である。

#### まとめ

Bishop Tuffのジルコンと火山ガラスを対象に同一のLA-ICP-MS装置を用い、ジルコンのU-Pb年代、Ti濃度、REEパターンと火山ガラスのREEパターン、微量元素と主要元素の組成、Th/U比を求め、文献値と比較した。その結果、ジルコンについては各項目とも文献値と整合する結果が得られたので、Bishop Tuffを二次スタンダードとして活用する上で問題ないと思われる。火山ガラスについては、SrとBa以外は概ね文献値と誤差の範囲で一致した。不一致の生じた理由についてはさらなる検討が必要であるが、火山ガラスについても二次スタンダードとして利用する上で大きな問題はないと考えられる。

#### 謝辞

Bishop Tuffの採取に当たっては、巡検案内者であったUSGSのWes Hildreth氏とJudy Fierstein氏に大変お世話になりました。LA-ICP-MSの多元素測定では、電力中央研究所(現：北海道大学)の足立佳子氏に大変お世話になりました。金沢大学の長谷部徳子氏と田村明弘氏にはそれぞれ原稿の編集と査読を

して頂きました。ここに記して謝意を表します。

#### 文献

- Chamberlain, K.J., Wilson, C.J.N., Wooden, J.L., Charlier, B.L.A., and Ireland, T.R., 2014, New perspectives on the Bishop Tuff from zircon textures, ages and trace elements. *Journal of Petrology*, 55, 395–426.
- Crowley, J.L., Schoene, B., and Bowring, S.A., 2007, U-Pb dating of zircon in the Bishop Tuff at the millennial scale. *Geology*, 35, 1123–1126.
- Gardner, J.E., Sigurdsson, H., and Carey, S.N., 1991, Eruption dynamics and magma withdrawal during the plinian phase of the Bishop Tuff eruption, Long Valley caldera. *Journal of Geophysical Research*, 96, 8097–8111.
- Hildreth, W., and Fierstein, J., 2017, Geologic field-trip guide to Long Valley Caldera, California: U.S. Geological Survey Scientific Investigations Report 2017-5022-L, 119 p., <https://doi.org/10.3133/sir20175022L>.
- Hildreth, W., and Wilson, C.J.N., 2007, Compositional zoning of the Bishop Tuff. *Journal of Petrology*, 48, 951–999.
- Ickert, R., Mundil, R., Magee, C.W., and Mulcahy, S.R., 2015, The U–Th–Pb systematics of zircon from the Bishop Tuff: A case study in challenges to high-precision Pb/U geochronology at the millennial scale. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 168, 88–110.
- Ito, H., Spencer, C.J., Danišik, M., and Hoiland, C.W., 2017, Magmatic tempo of Earth's youngest exposed plutons as revealed by detrital zircon U-Pb geochronology. *Scientific Reports*, 7:12457, [DOI:10.1038/s41598-017-12790-w](https://doi.org/10.1038/s41598-017-12790-w).

- Jochum, K.P., and Stoll, B., 2008, Reference materials for elemental and isotopic analysis by LA-(MC)-ICP-MS: successes and outstanding needs. In: Sylvester, P. (Ed.), *Laser Ablation-ICP-MS in the Earth Sciences, Current Practices and Outstanding Issues*. Mineralogical Association of Canada (MAC) Short Course Series, Vancouver, pp. 147–168.
- Mark, D.F., Renne, P.R., Dymock, R.C., Smith, V.C., Simon, J.I., Morgan, L.E., Staff, R.A., Ellis, B.S. and Pearce, N.J.G., 2017, High-precision  $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$  dating of pleistocene tuffs and temporal anchoring of the Matuyama-Brunhes boundary. *Quaternary Geochronology*, 39, 1–23.
- Maruyama, S., Hattori, K., Hirata, T., and Danhara, T., 2016, A proposed methodology for analyses of wide-ranged elements in volcanic glass shards in widespread Quaternary tephra. *Quaternary International*, 397, 267–280.
- Sakata, S., Hirakawa, S., Iwano, H., Danhara, T., Guillong, M., and Hirata, T., 2017, A new approach for constraining the magnitude of initial disequilibrium in Quaternary zircons by coupled uranium and thorium decay series dating. *Quaternary Geochronology*, 38, 1–12.
- Sun, S.-S., and McDonough, W.F., 1989, Chemical and isotopic systematics of oceanic basalts: Implications for mantle composition and processes, in *Magmatism in the Ocean Basins*, Geol. Soc. Spec. Publ., edited by A. D. Saunders and M. J. Norry, pp. 313–345, Geol. Soc., London, U. K.
- Reid, M.R., and Coath, C.D., 2000, In situ U-Pb ages of zircons from the Bishop Tuff: No evidence for long crystal residence times. *Geology*, 28, 443–446.
- Reid, M.R., Vazquez, J.A., Schmitt, A.K., 2011, Zircon-scale insights into the history of a Supervolcano, Bishop Tuff, Long Valley, California, with implications for the Ti-in-zircon geothermometer. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 161, 293–311.

Table 2. LA-ICP-MS operating conditions for multi element analyses.

Laser ablation system	
Make, model & type	New Wave Research UP-213
Ablation cell & volume	NWR standard 1-volume cell, volume ~3cm <sup>3</sup>
Laser wavelength	213 nm
Pulse width	4 ns
Energy density/fluence	~7 J/cm <sup>2</sup>
Repetition rate	10 Hz
Ablation duration	30 s; 10–20 s from the start of ablation were used for zircon signal data; 5–10 s from the start of ablation were used for volcanic glass signal data
Spot size	30 µm
Sampling mode	Single hole drilling, laser beam focused at the surface
Carrier gas and flow	100% He, 0.6 l/min
ICP-MS Instrument	
Make, model & type	Thermo Fisher Scientific ELEMENT XR, SF-ICP-MS
Sample introduction	Ablation aerosol only
RF power	1375 W
Make-up gas flow	0.8 l/min Ar
Detection system	Single detector triple mode
Analysis mode	TRA (time resolved analysis) mode
ThO <sup>+</sup> /Th <sup>+</sup> (oxide ratio)	~0.5% for zircon & ~1.5% for volcanic glass
Masses measured	<sup>23</sup> Na, <sup>25</sup> Mg, <sup>27</sup> Al, <sup>29</sup> Si, <sup>31</sup> P, <sup>39</sup> K, <sup>43</sup> Ca, <sup>40</sup> Ti, <sup>55</sup> Mn, <sup>57</sup> Fe, <sup>85</sup> Rb, <sup>88</sup> Sr, <sup>89</sup> Y, <sup>90</sup> Zr, <sup>93</sup> Nb, <sup>137</sup> Ba, <sup>139</sup> La, <sup>140</sup> Ce, <sup>141</sup> Pr, <sup>143</sup> Nd, <sup>147</sup> Sm, <sup>151</sup> Eu, <sup>158</sup> Gd, <sup>159</sup> Tb, <sup>163</sup> Dy, <sup>165</sup> Ho, <sup>166</sup> Er, <sup>169</sup> Tm, <sup>174</sup> Yb, <sup>175</sup> Lu, <sup>178</sup> Hf, <sup>181</sup> Ta, <sup>232</sup> Th, <sup>238</sup> U, <sup>248</sup> Cm
Integration time per peak	10 ms
Total integration time per reading	~1.5 s
Detector deadtime	12 ns

Table 3. LA-ICP-MS elemental analyses for the Bishop Tuff zircons.

	H <sup>+</sup>	Ti <sup>+</sup>	Y	Nb	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Hf	Ta	Th	U	Th/U	ThO/Th	
	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	
<i>Bishop Tuff collected from the F8 fall unit at Chalfant Valley pumice quarry (location: 37.45958055, -118.36655)</i>																									
BST1ER	1145.1	2.5	4215.5	31.0	2.2	47.1	0.5	3.8	10.1	0.1	72.7	28.9	393.2	149.4	701.7	168.4	1681.3	237.3	10263.8	8.8	1538.7	2209.5	0.7	0.005	
BST1ER	1117.2	2.2	3418.4	23.3	0.4	29.5	0.1	2.1	7.1	0.1	58.4	22.5	330.3	126.1	627.2	146.0	1470.6	206.8	11060.6	7.5	986.4	1750.3	0.6	0.005	
BST14ER	1149.2	2.9	5022.4	32.4	0.0	45.1	0.2	4.1	15.3	0.2	95.2	35.2	500.9	188.5	857.3	199.1	1992.9	276.1	11061.7	9.3	1526.5	2315.2	0.7	0.005	
BST15ER	781.4	3.4	4885.3	61.4	0.2	71.5	0.2	3.8	13.5	0.2	97.8	36.7	489.9	183.9	852.4	207.1	2043.6	291.4	12383.9	19.8	2333.3	3450.8	0.7	0.005	
BST2-1E	631.7	2.2	5621.7	30.0	0.3	62.7	0.3	7.8	22.4	0.2	128.2	40.1	619.4	189.6	926.9	206.6	1851.5	279.8	13350.4	10.5	1586.0	2171.9	0.7	0.006	
BST2-2E	1183.4	3.6	4607.0	36.7	0.2	34.7	0.1	2.3	10.7	0.1	78.1	27.4	461.1	155.0	809.0	188.4	1819.3	272.5	13810.0	11.9	1317.1	2277.7	0.6	0.004	
BST2-3E	959.3	2.4	4478.3	38.2	0.1	56.3	0.1	2.7	10.9	0.2	80.6	25.1	444.5	140.3	703.6	165.1	1515.2	234.2	10975.3	10.6	1434.7	1991.4	0.7	0.005	
BST2-4E	1306.8	2.1	5429.0	35.0	0.4	48.8	0.2	2.6	12.8	0.2	89.8	34.2	444.5	181.1	906.7	203.0	2006.0	295.5	13338.1	11.6	1656.5	2409.6	0.7	0.005	
BST2-5E	1398.8	2.6	4752.9	34.5	3.9	120.8	1.2	8.1	9.7	0.1	78.1	29.8	419.2	163.6	818.6	180.1	1800.1	265.6	12267.0	11.2	1457.4	2318.7	0.6	0.004	
BST2-6E	1057.0	2.5	4307.6	36.0	0.2	43.8	0.2	2.1	10.4	0.1	78.1	29.8	403.1	163.0	873.7	179.4	1779.7	269.9	13789.6	11.3	1502.9	2279.9	0.7	0.004	
Average	1073.0	2.7	4673.8	35.9	0.8	55.0	0.3	3.9	12.3	0.1	85.7	31.0	450.6	164.1	807.7	184.3	1796.0	262.9	12230.1	11.2	1534.0	2317.5	0.66	0.0049	
Standard error	72.9	0.2	200.1	3.1	0.4	8.2	0.1	0.7	1.3	0.0	5.9	1.7	24.4	6.9	31.2	6.4	62.0	8.9	416.5	1.0	106.5	139.7	0.02	0.0001	

\* Corrected using 91500, others are corrected using SRM 613 glass.

Table 4. LA-ICP-MS trace element analyses for the Bishop Tuff glass shards.

	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Ba	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Hf	Ta	Th	U	Th/U	ThO/Th	
	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	
<i>Bishop Tuff collected from the F8 fall unit at Chalfant Valley pumice quarry (location: 37.45958055, -118.36655)</i>																											
GB19-BST2	197.8	3.2	21.4	76.6	27.8	3.6	16.6	36.6	4.6	17.3	3.0	0.15	4.3	0.9	3.3	0.8	2.1	0.3	3.7	0.2	1.6	4.0	18.3	8.7	2.0	0.000	
GB16-BST8	167.1	3.2	19.6	64.4	22.0	5.2	14.3	35.0	3.9	12.7	3.3	0.00	1.6	0.8	5.0	0.9	2.3	0.2	3.5	0.0	2.8	2.9	23.9	9.8	2.4	0.016	
GB16-BST9	179.4	8.3	26.3	86.5	25.0	12.6	17.5	36.1	4.2	16.4	4.6	0.16	5.3	1.0	3.8	1.2	2.4	0.5	4.3	0.5	6.4	3.8	30.2	9.5	3.2	0.017	
GB19-BST5	260.3	4.0	27.0	86.0	25.2	5.3	18.4	42.9	5.0	18.2	7.2	0.00	2.7	0.7	4.7	1.0	2.3	0.4	1.6	0.6	3.5	3.1	24.3	9.9	2.5	0.024	
GB19-BST6	162.5	4.3	23.0	83.8	26.2	5.2	17.2	41.6	4.7	16.9	5.5	0.04	3.1	0.6	5.5	1.2	2.8	0.7	2.6	0.3	4.4	2.9	25.5	11.1	2.3	0.015	
Average	193.4	4.6	23.5	79.5	25.3	6.4	16.8	38.4	4.5	16.3	4.7	0.07	3.4	0.8	4.5	1.0	2.4	0.4	3.2	0.3	3.7	3.3	24.4	9.8	2.5	0.014	
Standard error	17.8	0.9	1.4	4.2	1.0	1.6	0.7	1.6	0.2	0.9	0.8	0.04	0.6	0.1	0.4	0.1	0.1	0.1	0.1	0.5	0.1	0.8	0.2	1.9	0.4	0.2	0.004
<i>Hildreth and Wilson (2007)<sup>a</sup></i>																											
B-104-F6-F7	198.0	18.0	20.0	89.0	22.0	38.0																					
B-218-F6	176.0	17.0	28.0	92.0	22.0	21.0																					
B-244-F6	168.0	16.0	25.0	88.0	20.0	25.0																					
Average	180.7	17.0	24.3	89.7	21.3	28.0																					
Standard error	9.0	0.6	2.3	1.2	0.7	5.1																					
<i>Gardner et al. (1991) at Chalfant Valley<sup>a</sup></i>																											
BT-20	178.0	14.0	26.0	75.0	22.0	31.0	17.3	41.0			4.4	0.03							2.7	0.4	3.9	2.5	20.6	7.9	2.6		
BT-15	181.0	14.0	27.0	75.0	21.0	37.0	20.2	48.0			4.7	0.04							2.8	0.4	4.2	2.5	21.7	7.9	2.7		
BT-13	170.0	16.0	29.0	85.0	22.0	43.0	23.1	51.0			4.6	0.05							2.9	0.4	4.3	2.6	21.9	8.4	2.6		
Average	176.3	14.7	27.3	78.3	21.7	37.0	20.2	46.7			4.6	0.04							2.8	0.4	4.1	2.5	21.4	8.1	2.7		
Standard error	3.3	0.7	0.9	3.3	0.3	3.5	1.7	3.0			0.1	0.01							0.1	0.0	0.1	0.0	0.4	0.2	0.0		
<i>Maruyama et al. (2016)</i>																											
	184.5	2.1	20.1	65.5	21.6	2.3	15.1	35.8	3.8	14.1	3.5	0.12	2.9	0.5	3.5	0.7	2.0	0.3	2.3	0.4	3.1	1.9	18.8	7.9			

<sup>a</sup> Pumices were analysed instead of volcanic glass shards using either XRF or INAA.

Table 5. LA-ICP-MS major element analyses for the Bishop Tuff glass shards.

	SiO <sub>2</sub> wt%	TiO <sub>2</sub> wt%	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> wt%	FeO wt%	MnO wt%	MgO wt%	CaO wt%	Na <sub>2</sub> O wt%	K <sub>2</sub> O wt%	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> wt%	Total
<i>Bishop Tuff collected from the F8 fall unit at Chalfant Valley pumice quarry (location: 37.45958055, -118.36655)</i>											
GB19-BST2	78.4	0.08	13.0	0.7	0.05	0.03	0.5	2.5	4.7	0.01	100.0
GB16-BST8	79.7	0.06	11.8	0.6	0.04	0.06	0.2	3.6	3.9	0.02	100.0
GB16-BST9	76.0	0.06	14.7	0.6	0.04	0.11	0.6	3.7	4.2	0.04	100.0
GB19-BST5	76.5	0.07	12.8	0.8	0.04	0.04	0.4	3.7	5.5	0.01	100.0
GB19-BST6	77.9	0.05	14.3	0.5	0.03	0.05	0.4	3.1	3.7	0.01	100.0
<i>Average</i>	<i>77.7</i>	<i>0.06</i>	<i>13.3</i>	<i>0.7</i>	<i>0.04</i>	<i>0.06</i>	<i>0.4</i>	<i>3.3</i>	<i>4.4</i>	<i>0.02</i>	<i>100.0</i>
<i>Standard error</i>	<i>0.7</i>	<i>0.01</i>	<i>0.5</i>	<i>0.1</i>	<i>0.00</i>	<i>0.01</i>	<i>0.1</i>	<i>0.2</i>	<i>0.3</i>	<i>0.01</i>	<i>0.00</i>
<i>Hildreth and Wilson (2007)<sup>a</sup></i>											
B-104: F6-F7	76.8	0.09	12.7	0.8	0.04	0.11	0.6	3.6	4.8	0.08	99.6
B-218: F6	76.9	0.09	12.7	0.7	0.04	0.01	0.5	3.7	4.8	0.01	99.6
B-244: F6	77.1	0.08	12.6	0.7	0.04	0.01	0.5	3.8	4.7	0.05	99.6
<i>Average</i>	<i>77.0</i>	<i>0.09</i>	<i>12.7</i>	<i>0.8</i>	<i>0.04</i>	<i>0.04</i>	<i>0.5</i>	<i>3.7</i>	<i>4.8</i>	<i>0.05</i>	<i>99.6</i>
<i>Standard error</i>	<i>0.1</i>	<i>0.00</i>	<i>0.0</i>	<i>0.0</i>	<i>0.00</i>	<i>0.03</i>	<i>0.0</i>	<i>0.0</i>	<i>0.0</i>	<i>0.02</i>	<i>0.00</i>
<i>Gardner et al. (1991) at Chalfant Valley<sup>a</sup></i>											
BT-20	77.4	0.14	12.5	0.7	0.04	0.07	0.6	3.2	5.4	0.02	100.0
BT-15	77.4	0.14	12.6	0.7	0.04	0.05	0.6	3.1	5.2	0.04	100.0
BT-13	77.6	0.14	13.1	0.8	0.04	0.03	0.6	3.0	5.0	0.03	100.2
<i>Average</i>	<i>77.5</i>	<i>0.14</i>	<i>12.7</i>	<i>0.7</i>	<i>0.04</i>	<i>0.05</i>	<i>0.6</i>	<i>3.1</i>	<i>5.2</i>	<i>0.03</i>	<i>100.1</i>
<i>Standard error</i>	<i>0.0</i>	<i>0.00</i>	<i>0.2</i>	<i>0.0</i>	<i>0.00</i>	<i>0.01</i>	<i>0.0</i>	<i>0.0</i>	<i>0.1</i>	<i>0.01</i>	<i>0.05</i>
Maruyama et al. (2016)	78.0	0.05	12.0	0.6	0.03	0.03	0.4	4.0	4.8	0.02	99.9

<sup>a</sup> Pumices were analysed instead of volcanic glass shards using either XRF or INAA.