

南海トラフ ODP Site 808の火山灰層の自生粘土鉱物とその酸素同位体比から推定した生成条件

中 川 聖 子^{*,†}・益 田 晴 恵^{*}・奥 平 敬 元^{*}・千 葉 仁^{**}

(2008年1月16日受付, 2008年11月5日受理)

Authigenic clay minerals in volcanic ash layers from ODP Site 808 in the Nankai Trough, and their formation condition estimated from those oxygen isotope ratios

Seiko NAKAGAWA^{*,†}, Harue MASUDA^{*},
Takamoto OKUDAIRA^{*} and Hitoshi CHIBA^{**}

^{*} Department of Geosciences, Osaka City University,
3-3-138 Sugimoto, Sumiyoshi-ku, Osaka 558-8585, Japan

^{**} Department of Earth Sciences, Okayama University,
3-1-1 Tsushima-Naka, Okayama 700-8530, Japan

Mineralogy and oxygen isotope ratios of $<0.1\mu\text{m}$ authigenic clay minerals were determined for the nine volcanic ash layers in the sediment column from 580 to 1255 meters below sea floor at ODP Site 808 in the Nankai Trough. Seven of 9 samples comprise of monomineralic smectite, and 2 samples from 922.2 and 998.6 mbsf comprise of R=1 illite-smectite mixed-layered clay minerals. Assuming that oxygen isotope compositions of the clay minerals are equilibrated with those of the coexisting porewater, of which composition is the same as that of sea water, formation temperature of the clay minerals was estimated to be ca 50°C regardless of burial depth. It means that the smectite was formed most actively when the temperature of sediments rose at ca 50°C during burial, and no distinctive change of oxygen isotope composition occurred after its formation. Three samples from 775.6, 812.3 and 1253.8 mbsf gave the high formation temperature of ca 75°C, probably due to the simultaneous formation of clinoptilolite and/or analcime. R=1 illite-smectite mixed-layered clay minerals may be formed at the same temperature as smectite but under different condition(s) of water/rock ratio and/or porewater chemistry.

Key words: smectite, I-S mixed-layer minerals, zeolite, illite, diagenesis, volcanic ash layers, accretionary prism sediment

1. はじめに

沈み込み帯に発達する付加体堆積物中の間隙流体の

分布や移動は、物質や熱の輸送および続成作用による自生鉱物の生成等を左右する重要な要因であり、付加体の成長過程や海溝型地震の発生機構に関して重要な役割を担っている (Kastner *et al.*, 1991; Vrolijk *et al.*, 1991; Shipboard Scientific Party, 2002)。南海付加体では、間隙水の化学組成や間隙率および音波探査などから間隙流体の起源と流動様式が解析されてきた。中でも、間隙水中にみられる塩化物イオン濃度の

^{*} 大阪市立大学大学院理学研究科地球学教室
〒588-8585 大阪市住吉区杉本3-3-138

^{**} 岡山大学理学部地球惑星科学科
〒700-8530 岡山市津島中3-1-1

[†] 連絡先, nseiko@iris.eonet.ne.jp

減少は、初生の間隙水とは異なる水の付加を示す証拠とされ、付加体内の流体移動が議論されてきた。Kastner *et al.* (1993) は、水の起源が陸側深部でのスメクタイトのイライト化に伴う脱水によるものであるとし、高温の水が深部からデコルマに沿って流動し付加体内を上昇するモデルを提案した。それに対し、Henry and Bourlange (2004) は現位置に近い場所でのスメクタイトのイライト化で排出された水が上方へ移流することで塩素濃度の減少が説明できるとしている。しかし、淡水の起源については現在もなお結論が出されていない。

軽元素の安定同位体比は流体を含む物質の起源と反応過程を推定する有用な手段である。中でも自生鉱物の酸素同位体比は生成時の温度と間隙水の起源を記録している可能性があり、自生鉱物の酸素同位体比の系統的な解析から、付加体堆積物の温度履歴や間隙流体についての情報を解析できることが期待される。

本研究では ODP Site 808 から得られた堆積物コアの火山灰層から $0.1\mu\text{m}$ 以下の自生粘土鉱物を抽出し、鉱物の同定を行ったのち、酸素同位体比を測定した。その結果にもとづいて、ODP Site 808 の堆積物

中の自生粘土鉱物の形成条件を見積もり、付加体における粘土鉱物の形成過程に関して議論する。

2. 試料採取地点周辺の地質と試料

1989年の ODP Leg 131 では、南海トラフ Site 808 ($32^{\circ}21'\text{N}$ and $134^{\circ}57'\text{E}$) において (Fig. 1a), デコルマ帯を貫く海洋性地殻玄武岩層直上までの1300 m の堆積物コアが掘削された。堆積物コアの上位約560 m は陸源性のタービダイト、下位約700 m は半遠洋性の海底堆積物からなる (Shipboard Scientific Party, 1991)。ODP Site 808 の地温勾配は Taira *et al.* (1992) により $111^{\circ}\text{C}/\text{km}$ と見積もられている。デコルマ帯は945~964 mbsf (meter below sea floor) にあり、Frontal thrust zone は357~395 mbsf にある。半遠洋性の海底堆積物は、火山灰層を豊富に含有する Upper Shikoku Basin (620~824 mbsf) とその下位にありほとんど火山灰層を含まない Lower Shikoku Basin (824~1243 mbsf), および1243 mbsf から下位約47 m の厚い酸性火山碎屑物堆積層に分けられている。Upper and Lower Shikoku Basin に含有される火山灰層はいずれも半遠洋性泥岩 (以下、頁岩

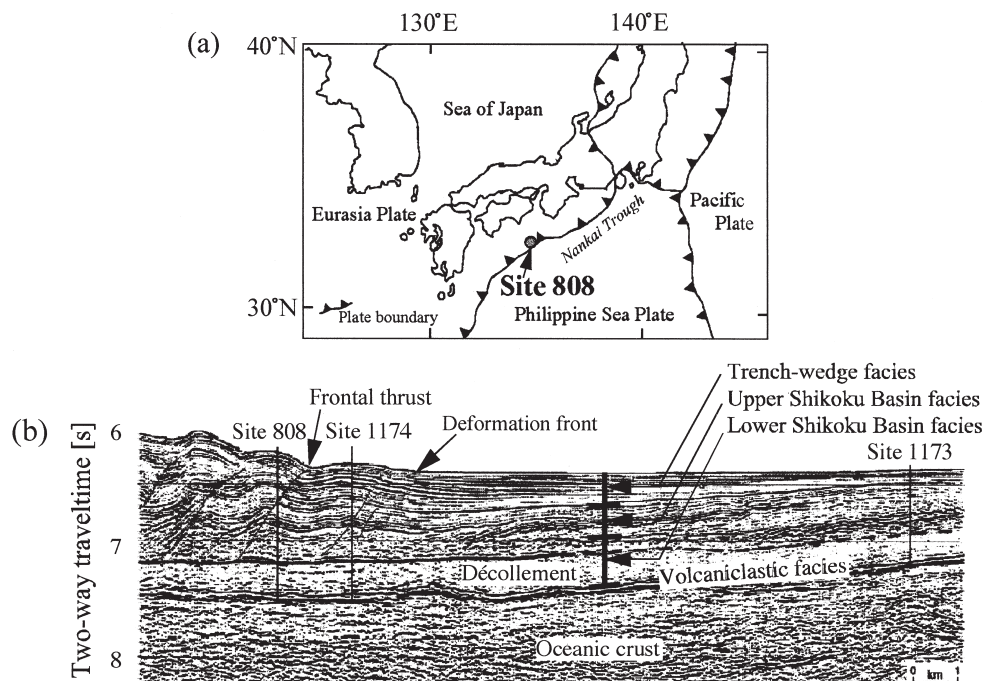


Fig. 1 (a) Map showing the locality of ODP Site 808 (modified from Masuda *et al.*, 1996). (b) Cross-section of the toe of Nankai accretionary wedge and trough along Muroto transect showing drilling sites, based on seismic reflection data (modified from Moore *et al.*, 2001).

Table 1 Major-element chemistry of studied volcanic ashes in ODP Site 808, Nankai Trough (from Masuda *et al.*, 1993).

Sample (wt%)	mbsf	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MnO	MgO	CaO	K ₂ O	Na ₂ O	P ₂ O ₅	Total	IL*
30R-5, 119-120	585.5	57.26	0.58	19.25	8.80	0.07	2.91	3.75	0.93	2.62	0.16	96.33	6.98
43R-2, 115-117	705.9	63.87	0.68	18.29	6.64	0.08	2.66	1.75	2.68	2.05	0.10	98.79	7.62
50R-5, 2-4	775.6	62.31	0.53	17.11	7.37	0.05	2.35	3.42	2.35	1.94	0.70	98.11	6.76
54R-3, 15-17	812.3	63.48	0.41	17.34	5.62	0.03	2.01	2.95	0.71	3.50	0.12	96.16	7.99
57R-4, 142-144	844.0	58.10	0.48	20.11	10.96	0.01	2.21	1.78	1.02	1.18	0.06	95.90	9.58
73R-1, 11-13	922.2	64.78	0.73	17.34	6.51	0.14	2.52	0.80	3.47	1.16	0.07	97.51	6.15
73R-5, 46-48	998.6	50.96	0.56	2.98	28.28	0.05	1.78	0.72	2.79	1.11	0.05	99.26	8.67
75R-1, 67-68	1012.0	61.84	0.34	23.35	5.47	0.06	3.65	1.56	0.63	2.12	0.10	99.12	11.92
101R-2, 12-14	1253.8	72.82	0.20	14.76	1.60	0.05	0.77	0.94	1.55	4.94	0.18	97.81	6.22

*IL is ignition loss.

と称する)に上下を挟まれている (Shipboard Scientific Party, 1991)。堆積物コアの年代は600, 800, 900および1000 mbsfでそれぞれおよそ0.5, 1.6, 4.0および6.1 Maと見積もられ, 海洋性地殻玄武岩層直上ではおよそ15 Maである (Olafsson, 1993)。

南海トラフでは, 年間約4 cmの速度でフィリピン海プレートが西南日本下に沈み込む (Seno *et al.*, 1993)。室戸沖では, Site 808の他, Site 1174と Site 1173 (それぞれ, Site 808より海溝側約2 kmと12 km地点)において, 堆積物コアが掘削された。Fig. 1bは Site 808から Site 1173間とその周辺の地震波探索図である。海洋性地殻玄武岩層上に半遠洋性海底堆積物 (下位から, 酸性火山碎屑物堆積層, Lower Shikoku Basin, Upper Shikoku Basin) が堆積し, その上に陸源性のタービダイトが堆積する。Site 1174と Site 1173の堆積物コアでもまた Upper Shikoku Basinに数多く火山灰層が含有されている。

Site 808で掘削された堆積物コアから船上で72の火山灰層が確認・採取された。そのうち, 変質の進んだ約580 mbsfより下位の火山灰層から, XRD強度 (Masuda *et al.*, 1993)により粘土鉱物の含有量が高いことが確認された7層; 30 R-5, 119-120 (585.5 mbsf), 43 R-2, 115-117 (705.9 mbsf), 50 R-5, 2-4 (775.6 mbsf), 54 R-3, 15-17 (812.3 mbsf), 57 R-4, 142-144 (844.0 mbsf), 75 R-1, 67-68 (1012.0 mbsf), 101 R-2, 12-14 (1253.8 mbsf)とデコルマを挟む2層; 73 R-1, 11-13 (922.2 mbsf), 73 R-5, 46-48 (998.6 mbsf)の計9層の火山灰層を本研究の試料として選んだ。試料名の表示はコア番号-セクション番号, 試料採取位置 (cm)を表す。これらの火山灰試料は主要化学組成から, 安山岩質~流紋岩質であるとされている (Table 1, Masuda *et al.*, 1993)。

もっとも深い1253.8 mbsfの試料は海洋性地殻玄武岩層上に堆積する厚い酸性火山碎屑物堆積層中のものである。

3. 分析方法

3.1 自生粘土鉱物の分離

試料は木槌で粉碎した後, ビーカーに入れ, Milli-Q水を適量加えて超音波洗浄器で微粒にした。その後, Jackson (1973)に従い, 膠結物質を除去するために, 30%過酸化水素水により有機物とマンガン酸化物を溶解除去した後, 0.6 M クエン酸ナトリウムとハイドロサルファイトナトリウムにより鉄酸化物と方解石を溶解除去した。これらの化学処理の後, pH 8のアンモニア水で試料粒子を分散させ, その懸濁液から0.1 μm 以下の粒径粒子を遠心分離器で沈降濃縮させて分画した。一般に0.1 μm 以下の画分は, 自生鉱物粒子のみからなると考えられている (例えば, Yeh and Savin, 1977; Yeh and Eslinger, 1986)。また, これらの化学処理は粘土鉱物の酸素同位体組成に影響を与えない (Yeh and Savin, 1977)。

3.2 粉末X線回折 (XRD) 分析と化学組成分析

0.1 μm 以下の画分を懸濁させた Milli-Q水を石英板上にのせ, 乾燥させて薄膜状の定方位試料を作成し, 粉末X線回折装置 (理学 Geiger flex RAD-IA)により, 10 mA, 30 kVのCuK α 線で走査した。同じ試料を60°Cで一晩エチレングリコール蒸気内に置いた後, 同様に走査し, 粘土鉱物を同定した。0.1 μm 以下の画分におけるイライト-ス멕タイト混合層鉱物中のイライト含有量は, Moore and Reynolds (1997)の方法に従って求めた。

遠心分離器により沈降濃縮させ, 乾燥・固化させた0.1 μm 以下画分の薄片を樹脂 (アラルダイト)を薄

く塗布したスライドガラスに貼付け、走査型電子顕微鏡 (JEOL JSM-5500) に付設されたエネルギー分散型 X 線分析装置 (EDAX DX-4 system) を用いて化学組成を分析した。加速電圧は20 kV, 照射電流は500 pA で天然の鉱物を標準試料として定量分析を行った。

3.3 酸素同位体比分析

0.1 μm 以下の粒子 (試料量約16 mg) を Clayton and Mayeda (1963) の方法により前処理を行い、その酸素同位体比を測定した。粘土鉱物の層間水および吸着水を取り除くために、室温で24時間デシケーターに置いた後、真空乾燥器で120°C で5時間脱水した。粘土鉱物の分解にはニッケル反応管を用いたが、反応管への導入時に膨潤性の粘土鉱物試料が再吸水するのを防ぐために、ドライボックス中で真空ラインから取り外した反応管に試料を導入し一晩放置した。翌日、反応管を再び真空ラインに取り付け、250°C で5時間加熱し吸着水を完全に除去した後、五フッ化臭素を加え、550°C で11時間反応させた。この反応で生成した酸素ガスを加熱したグラファイトと反応させて二酸化炭素に変換した後、質量分析計 (VG PRISM) によって酸素同位体比を測定した。酸素同位体比 ($^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$) は標準平均海水 (SMOW) の同位体比からの千分偏差 (δ 値) で示した。研究室での分析における標準試料として石英 MSQ-4 (本田編, 1976) を用いた。測定した $\delta^{18}\text{O}$ 値の平均は9.02‰で、標準試料として認められている MSQ-4の値 $8.88 \pm 0.20\text{‰}$ の範囲内であった。

3.4 主要構成物質分析

火山灰試料を木槌で粉碎し、超音波洗浄器で粘土鉱物を除去して分離した粒子を封入剤 (カナダバルサム) に分散させてスミアスライドを作成した。分散させた粒子はスライドの数ヵ所の顕微鏡写真を撮り、偏光顕微鏡によるスミアスライドの同位置の観察からそれら写真上の粒子の同定を行った。実体顕微鏡で観察した粒子の形態に基づいて写真上のそれぞれの粒子に厚さを考慮し、それらより粘土鉱物を除いた試料中の主要構成物質のモード (容量%) を見積もった。

4. 結 果

4.1 XRD データと化学組成

火山灰試料から分離した0.1 μm 以下の粒径粒子の XRD パターンを Fig. 2に示す。また、844.0, 922.2 および998.6 mbsf の試料のエチレングリコール処理

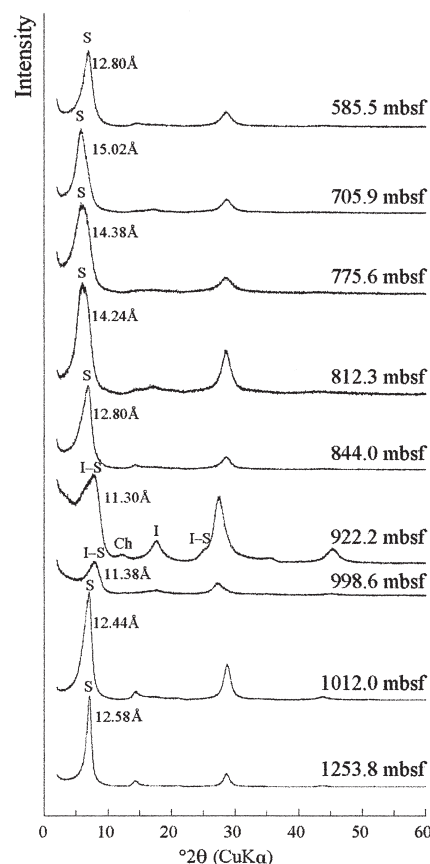


Fig. 2 X-ray diffraction patterns of fractions with size $<0.1 \mu\text{m}$, served for the oxygen isotope analysis. S: Smectite, I-S: Illite-smectite mixed-layer, Ch: Chlorite, I: Illite.

後の XRD パターンを Fig. 3に示す。粘土鉱物組成はエチレングリコール処理した試料の XRD パターンから同定した。9試料のうち7試料は、空気乾燥試料にみられる12.44~15.02 Åのピークがエチレングリコール処理によって17 Åに移動したことから、スメクタイトであると判断した。922.2と998.6 mbsfの空気乾燥試料でのそれぞれ11.30と11.38 Åのピークをもつ粘土鉱物は、エチレングリコール処理により出現する Illite (001)/Smectite (002) と Illite (002)/Smectite (003) の2つのピーク (Fig. 3) の d 値にもとづいて、イライト-スメクタイト混合層鉱物であると判断した。922.2 mbsf の試料にはイライトとごく少量の緑泥石も含有されていた。

Moore and Reynolds (1997) にしたがって、粘土鉱物中のイライト含有量を上記 Illite (001)/Smectite (002) と Illite (002)/Smectite (003) の2ピーク間の 2θ の距離から見積もると、922.2と998.6 mbsf の試

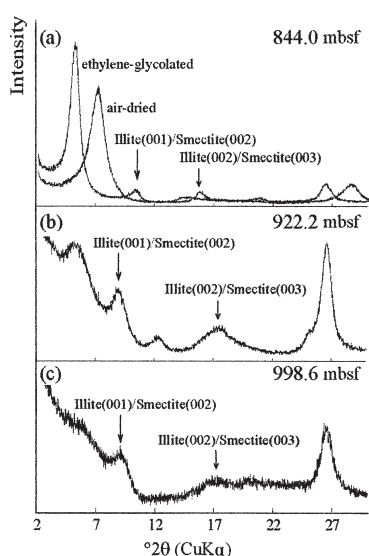


Fig. 3 (a) X-ray diffraction patterns of air-dried and ethylene glycolated $<0.1 \mu\text{m}$ fractions from 844.0 mbsf. The peak of d(001) shifted from 12.80 to 17.0 Å and 2 peaks of Illite (001)/Smectite(002) and Illite(002)/Smectite (003) appeared by ethylene-glycol treatment. (b) and (c) X-ray diffraction patterns of ethylene glycolated $<0.1 \mu\text{m}$ fractions from 922.2 and 998.6 mbsf, respectively.

料を除く7試料で6~7%であった。しかし、エチレングリコール処理によってスメクタイトのピーク位置がずれることにより、スメクタイトのパーセントには±5%程度の誤差が生じる可能性がある (Srodon, 1980)。したがって現実的には、イライトの形成はかならずしも明確でないため、ここでは7試料についてはスメクタイトのみとみなした。同じコアの頁岩ではイライト含有量が1250 mbsfで80%にまで達している (Underwood *et al.*, 1993) ので、火山灰層の中では頁岩と対照的にスメクタイトのイライト化が進んでいないといえる。ただし、922.2と998.6 mbsfの2試料におけるイライト含有量はそれぞれ80および75%であった。イライト-スメクタイト混合層鉱物の構造判定図 (渡辺, 1986) と $2\theta = 6^\circ$ 近くにピークのあること (Moore and Reynolds, 1997) からそれらは積層構造が $R=1$ のイライト-スメクタイト規則的混合層鉱物であると判断される。このような $R=1$ のイライト-スメクタイト混合層鉱物は、スメクタイトからの固相転移ではなく溶液から直接沈殿したものである事が指摘されている (例えば, Whitney and Northrop, 1988; Dong *et al.*, 1997)。998.6 mbsfの粘

土鉱物は、他の8試料と同様の薄膜方位での測定を行っているにもかかわらず、ピーク強度が弱い。これは、この粘土鉱物試料の結晶度が低いためであると考えられる。粘土鉱物では粒径が小さく、低温で形成した場合には、非晶質な部分や格子欠陥も多いことからピーク強度が弱くなる現象がしばしば見られる。エチレングリコール処理後の試料に現れる2つのピークも弱いながら出ているので、それを用いてイライト含有量を算出し積層構造を求めた。

9試料の化学組成と酸素を22としたイオン数を Table 2に示す。54 R-1, 125-128 (810.4 mbsf) の試料を用いて化学処理を施したものと施さなかったものについて化学組成を比べた結果、両者に明瞭な差が認められなかった (Table 2, a, b)。従って、粘土鉱物の分離時に行う化学処理は化学組成に影響を与えないと判断した。7試料がスメクタイトの理想式イオン数にほぼ対応しているが、922.2と998.6 mbsfの試料は、Siのイオン数が小さかった。この化学組成は2試料の粘土鉱物がイライト-スメクタイト混合層鉱物であることと対応している。

4.2 酸素同位体比

測定した9試料の酸素同位体比は、+17.0から+21.4‰の範囲であった (Table 3, Fig. 4)。複数回測定を行った6試料のうち5試料は、±0.3‰の範囲で一致していた。1試料 (705.9 mbsf) はそれよりも大きく、標準偏差が0.54‰であった。酸素同位体比と深度には、一見したところ単純な関係は存在しない。775.6, 812.3および1253.8 mbsfの3試料はほぼ17‰程度で他試料より低い値を示した。その他の試料は深度によらず、それより高く、比較的一定の $\delta^{18}\text{O}$ 値 (18.8~21.0‰) を示した。

4.3 主要構成物質

Fig. 5は585.5 mbsfの火山灰層にみられる粘土鉱物のSEM像である。9層の火山灰試料における粘土鉱物の重量%は Masuda *et al.* (1993) により測定されており、それを Table 4と Fig. 6aに示す。

粘土鉱物を除いた試料中の主要構成物質の容量%を Table 4に示す。試料中には、火山ガラスは認められなかった。石英、長石などの碎屑性鉱物や岩片の他に自生鉱物としてフッ石 (クリノプチロライトとアナルサイム) が観察された。ただし、フッ石は844.0から1012.0 mbsfの間では観察されない。クリノプチロライトは585.5 mbsfの火山灰試料においてごく少量、775.6, 812.3 mbsfでは多量に観察された (Fig. 6b)。

Table 2 Representative chemical compositions of authigenic $<0.1\ \mu\text{m}$ smectites in ash layers at Site 808.

Sample	30R-5, 119-120	43R-2, 115-117	50R-5, 2-4	54R-3, 15-17	57R-4, 142-144	73R-1, 11-13	73R-5, 46-48	75R-1, 67-68	101R-2, 12-14	54R-1, 125-128 810.4	
Depth (mbsf)	585.5	705.9	775.6	812.3	844.0	922.2	998.6	1012.0	1253.8	a	b
	(wt%)										
SiO ₂	54.5	54.0	55.6	56.5	55.1	49.5	51.8	54.9	56.3	58.8	58.7
Al ₂ O ₃	16.6	16.8	16.0	15.1	18.6	22.8	19.4	18.9	20.9	15.6	15.5
Fe ₂ O ₃ *	6.2	6.6	10.0	8.1	5.3	7.9	11.0	3.8	2.6	8.7	9.2
MgO	3.0	2.9	2.6	3.0	2.9	4.3	4.1	3.4	3.0	3.4	3.2
CaO	0.1	0.0	0.0	0.0	0.0	0.4	0.3	0.0	0.1	0.5	0.1
Na ₂ O	4.1	4.1	2.4	2.8	2.8	1.9	2.0	2.6	3.1	2.4	2.5
K ₂ O	0.2	0.1	0.0	0.2	0.6	4.3	4.1	0.4	0.5	0.2	0.2
Total	84.7	84.4	86.6	85.6	85.4	91.0	92.8	83.9	86.5	89.8	89.7
Numbers of cation on the basis of 20 oxygens and 4 (OH)											
Si	7.79	7.74	7.79	7.96	7.75	6.82	7.06	7.78	7.72	7.93	7.94
Al	2.79	2.84	2.64	2.51	3.08	3.70	3.12	3.15	3.38	2.48	2.48
Fe	0.67	0.71	1.06	0.86	0.56	0.82	1.13	0.41	0.27	0.89	0.93
Mg	0.64	0.62	0.54	0.63	0.61	0.88	0.84	0.72	0.61	0.69	0.64
Ca	0.02	0.00	0.00	0.00	0.00	0.06	0.04	0.00	0.02	0.08	0.02
Na	1.14	1.14	0.65	0.77	0.76	0.51	0.53	0.71	0.82	0.62	0.65
K	0.04	0.02	0.00	0.04	0.11	0.76	0.70	0.07	0.09	0.03	0.05

* All iron assumed as Fe₂O₃.

a : chemical composition of chemically untreated sample at 810.4 mbsf.

b : chemical composition of sample at 810.4 mbsf dispersed in pH 8 NH₄⁺ solution after chemical treatment.Table 3 Illite contents of smectite with size $<0.1\ \mu\text{m}$ and their oxygen isotopic composition.

Sample	Depth (mbsf)	Illite in I-S (%)	I-S ordering (R)	$\delta^{18}\text{O}$ (‰)	Std dev (‰)	
30R-5, 119-120	585.5	0	0	21.0	—	(1)*
43R-2, 115-117	705.9	0	0	19.2	0.54	(2)
50R-5, 2-4	775.6	0	0	17.2	0.25	(4)
54R-3, 15-17	812.3	0	0	17.1	0.21	(4)
57R-4, 142-144	844.0	0	0	19.7	0.27	(2)
73R-1, 11-13	922.2	80	1	18.8	—	(1)
73R-5, 46-48	998.6	75	1	20.2	0.19	(2)
75R-1, 67-68	1012.0	0	0	20.4	—	(1)
101R-2, 12-14	1253.8	0	0	17.0	0.06	(2)

* Numbers of measurements.

一方、アナルサイムは1253.8 mbsfの試料で多量に観察された (Fig. 6b)。922.2と998.6 mbsfの試料において検出された粘土鉱物は少量で、岩片の割合が高かった。

5. 考 察

自生粘土鉱物は、間隙水と同位体平衡を保って生成される (Savin and Epstein, 1970a, b; Lawrence and Taylor, 1972)。そして、その酸素同位体比には、温

度と間隙水の酸素同位体組成が反映される (Savin and Epstein, 1970a)。したがって、間隙水の酸素同位体比が与えられると、自生粘土鉱物の酸素同位体比からその生成温度を求めることができる。Site 808での堆積物コアの間隙水の酸素同位体比は、Kastner *et al.* (1993) によって頁岩から絞り取られた間隙水について報告されている ($-3.3\sim-0.1\%$) が、研究に用いた火山灰層の間隙水の採取が困難であった。間隙水が鉛直方向に活発に輸送されている場合は、隣接す

Table 4 Material assemblage of the studied ash samples.

Sample	Depth (mbsf)	Clay (wt %)*	Cp	Anal	Qz	Feld	Hor	L.F.
(vol %)**								
30R-5, 119–120	585.5	40	4	0	20	16	60	0
43R-2, 115–117	705.9	20	0	0	25	21	0	53
50R-5, 2–4	775.6	20	51	0	10	39	0	0
54R-3, 15–17	812.3	45	81	0	7	8	4	0
57R-4, 142–144	844.0	45	0	0	50	46	0	0
73R-1, 11–13	922.2	5	0	0	20	5	0	75
73R-5, 46–48	998.6	10	0	0	30	3	0	67
75R-1, 67–68	1012.0	80	0	0	68	32	0	0
101R-2, 12–14	1253.8	20	0	47	48	4	0	0

Cp: clinoptilolite, Anal: analcime, Qz: quartz, Feld: feldspar, Hor: hornblende, L.F.: lithic fragment.

* Weight percent of clay minerals in the ash samples (from Masuda *et al.*, 1993).

** Volume percent of minerals and lithic fragment within the particles separated from the ash samples by removing clay minerals.

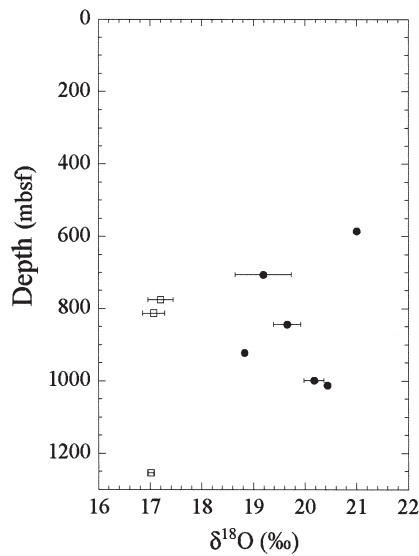


Fig. 4 Oxygen isotope ratios of $<0.1 \mu\text{m}$ fractions from the studied volcanic ash layers with 1σ -error bar. The solid circles are for sample with only a few zeolite, and the open squares are for sample with zeolites.

る火山灰層と頁岩層の間隙水の同位体組成は類似したものになるであろう。しかし、Site 808においては自生鉱物の化学組成から鉱物形成は閉鎖系で起こったと推定されている (Masuda *et al.*, 1996)。したがって火山灰層の間隙水は孤立 (閉鎖系) していた可能性が高い。また、堆積物の間隙水の酸素同位体比は局所的な溶解-沈殿過程にも支配されることが知られている (例えば、Morton and Land, 1987; Wilkinson *et al.*, 1992)。したがって、火山灰層の間隙水の酸素同位体比は頁岩のそれとは異なる可能性がある。溶解-沈殿過程による間隙水の酸素同位体組成の変化は、溶解または沈殿する鉱物の種類や量と間隙水の量 (間隙率)

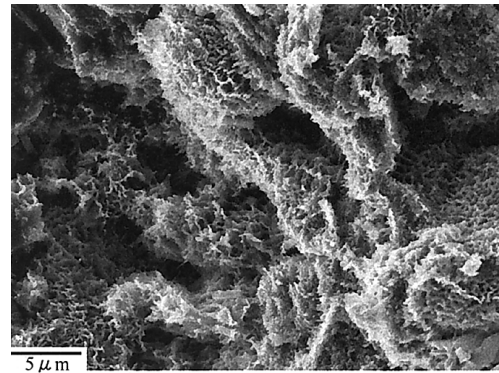


Fig. 5 SEM photomicrograph of authigenic smectite in the ash from 585.5 mbsf (untreated sample), showing characteristic curled edges and fluffy and cellular texture.

に大きく依存する。火山灰層の間隙率は測定されていないため明確ではないが、Site 1173の上位70 mの砂岩層/火山灰層ではほぼ50%の間隙率を示すので (Shipboard Scientific Party, 2001)、初生的には50%程度の間隙率があったと推定される。また、火山灰層が半遠洋性堆積物中に存在することから、初生間隙水は海水であったと推定される。実際、ODP Sites 794, 795および796での海底面直下の堆積物中の間隙水の酸素同位体比はほぼ0‰である (Brumsack *et al.*, 1992)。

間隙水と同位体平衡を保って形成された自生粘土鉱物に取り込まれた水の量に対して間隙水が十分に多かったと仮定すると、粘土鉱物の酸素同位体比から生成温度は次の同位体分別式によって計算できる。

$$1000 \ln \alpha = \frac{A \times 10^6}{T^2} + B \quad (1)$$

$$\alpha_{\text{mineral-H}_2\text{O}} = \frac{\delta^{18}\text{O}_{\text{mineral}} + 10^3}{\delta^{18}\text{O}_{\text{water}} + 10^3} \quad (2)$$

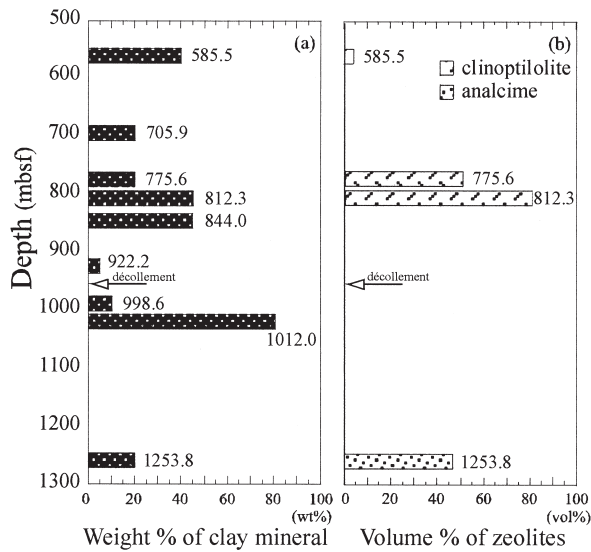


Fig. 6 (a) Weight percent of clay minerals (smectite and I-S) (from Masuda *et al.*, 1993) and (b) volume percent of zeolites in the studied ash layers at ODP Site 808 in the Nankai accretionary prism (this study).

本研究の以下の考察では、定数 A と B は、スメクタイトについてはスメクタイト-水系の2.55と-4.05 (Sheppard and Gilg, 1996) を用い、922.2と998.6 mbsfのイライト-スメクタイト混合層鉱物については、イライト-水系の2.39と-3.76 (Sheppard and Gilg, 1996) を用いた。本研究で得られた酸素同位体比から推定される粘土鉱物の生成温度を Fig. 7に示す。間隙水の酸素同位体比は、海水のそれ (0‰) とした。

算出された自生粘土鉱物と海水との同位体平衡温度は、50°C 前後 (44~60°C) のもの (585.5, 705.9, 844.0, 922.2, 998.6, 1012.0 mbsf) と75°Cのもの (775.6, 812.3, 1253.8 mbsf) とに大きく分けることができ、採取深度との間に相関はみられなかった。但し、すべての推定値は、Fig. 7における地温勾配の上あるいは左側、すなわち低温側にプロットされた。

上記の算出温度のばらつきが、試料火山灰層周辺の熱伝導率や透水性の違いで生じた局所的な地温の違いによる可能性もある。Site 808の頁岩の熱伝導率は400~800 mbsfでほぼ一定の幅 (1.6~1.8 W/m°C) に一致し、約800 mbsf以深では深度に伴い増大し、ほぼ1.6~2.0 W/m°Cの範囲にある (Fisher *et al.*, 1993)。試料火山灰層直下の頁岩の深度と熱伝導率は次のとおりである。カッコ内には試料火山灰層の深度

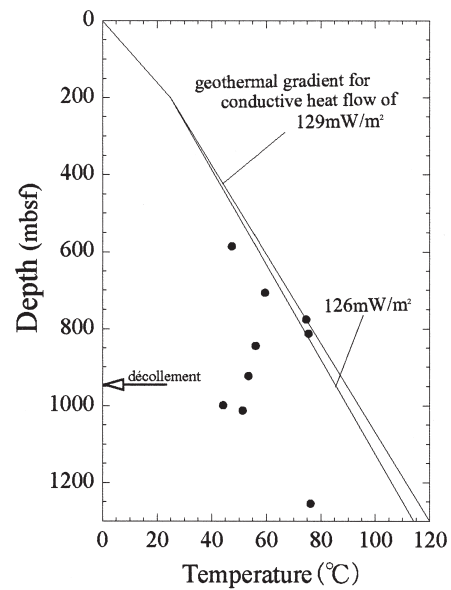


Fig. 7 Oxygen isotope equilibrium temperatures calculated using the equation (1) and (2) from the $\delta^{18}\text{O}$ of $<0.1 \mu\text{m}$ fraction and the sea water (0‰). Solid lines are temperature gradient for conductive heat flows of 126 and 129 mW/m² at ODP Site 808 (Taira *et al.*, 1992).

と算出温度を示した。587.9 mbsf; 1.77 W/m°C (585.5 mbsf; 47°C), 707.2 mbsf; 1.68 W/m°C (705.9 mbsf; 60°C), 776.6 mbsf; 1.52 W/m°C (775.6 mbsf; 75°C), 813.6 mbsf; 1.48 W/m°C (812.3 mbsf; 76°C), 844.3 mbsf; 1.90 W/m°C (844.0 mbsf; 56°C), 926.1 mbsf; 1.89 W/m°C (922.2 mbsf; 53°C), 999.6 mbsf; 1.91 W/m°C (998.6 mbsf; 44°C), 1013.1 mbsf; 1.91 W/m°C (1012.0 mbsf; 51°C), 1254.7 mbsf; 1.93 W/m°C (1253.8 mbsf; 76°C)。明らかに、試料火山灰層直下の頁岩の熱伝導率と酸素同位体比による算出温度の間には相関性はみられない。また、Site 808の頁岩の透水性は580 mbsf以深で横方向は 10^{-7} から 10^{-9} cm/s、縦方向ではほぼ 10^{-8} cm/sの範囲に入り (Taylor and Fisher, 1993), Site 808を含め南海付加体は透水性の低い半海洋性堆積物からなる (Bangs and Gulick, 2005)。したがって、算出温度にみられるばらつきは、試料火山灰層周辺の熱伝導率や透水性の違いなど外部から受ける作用より、火山灰層自体のそれぞれの特質 (間隙率、溶解または沈殿する鉱物の種類や量) により生じている可能性が高い。

今回分析した火山灰試料には火山ガラスが残存して

いないことから、初生的に含まれる火山ガラスは間隙水と反応して、自生粘土鉱物を生成したと考えられる。本研究での自生粘土鉱物の酸素同位体比測定はバルクで行ったため、その酸素同位体比は最も多量に粘土鉱物が生成したときの条件を反映したものになる。ガラスの変質により生成したスメクタイト含有量は550 mbsfで急激に増加することが報告されており (Masuda *et al.*, 1993), この付近の温度は50~60°Cと推定される (Taira *et al.*, 1992)。つまり、スメクタイトの酸素同位体比から算出される50°C前後の温度は、ガラスの急激な溶解に伴うスメクタイトの生成時の温度条件を保持していることを示しており、生成後の同位体組成の大きな変化を経験していないと考えられる。スメクタイトの晶出は広い温度範囲で起きるとされているが、Site 808の堆積物コア中の火山灰層では50°C前後でスメクタイトが大量に晶出した後、火山灰層中の火山ガラスの消失や間隙水の減少により、スメクタイトの形成はあまり起こらなくなったと示唆される。Matsumoto and Matsuhisa (1986) は、DSDP Sites 438, 439および584における自生の方解石、ドロマイトおよび菱鉄鉱の酸素同位体比を測定し、それらが現在の間隙水の同位体平衡ではなく、それらはより浅い深度 (より低温) において生成されたことを指摘しているが、この指摘は本研究の結果と調和的である。

約75°Cの高い同位体交換平衡温度が見積もられた775.6, 812.3および1253.8 mbsfの火山灰層では、フッ石類 (クリノプチロライトあるいはアナルサイム) が多量に含まれる。たとえば812.3 mbsfの火山灰層ではスメクタイトとクリノプチロライトはどちらも45 wt%程度を占めている。Tribble and Wilkens (1994) により、725 mbsfの火山灰層でスメクタイトの生成期間中に火山ガラスが大規模に溶解し、その空隙を小さな自形結晶のクリノプチロライトが徐々に埋めていくのが観察され、809 mbsfの火山灰層では火山ガラスが直接クリノプチロライトに置き換わるのが観察されている。彼らは、それらの違いが局所的もしくはは一時的な間隙水の組成の違いや火山ガラスの組成の違いにより説明できることを示唆している。本研究でも775.6と812.3 mbsfの各試料で、縁が丸みをもつ火山ガラス片の形状に凝集した多量のクリノプチロライト粒子が分離された。空隙を埋めていく段階であろうと思われる小さな自形のクリノプチロライトが数個集まったものも観察されている。したがって、

775.6, 812.3 mbsfの火山灰層のスメクタイトはクリノプチロライトと同時期に生成していると考えられる。Hay and Sheppard (2001) は、火山ガラスからクリノプチロライトへの変化は約41~55°Cで起こるとしたが、この温度は酸素同位体比から推定した本研究でのスメクタイト生成温度に近く、クリノプチロライトとスメクタイトの同時成長を支持する。

クリノプチロライトとアナルサイムの40°Cで求められている酸素同位体の分別係数は、それぞれ1.027 (Nähr *et al.*, 1998) と1.025 (Karlsson and Clayton, 1990) でスメクタイトの1.022より大きい。フッ石が同時に生成する場合、スメクタイトの酸素同位体比は分別係数の異なるフッ石の影響を受けると考えられる。たとえば50°Cで、0%の間隙水のもとで生成したとすると、クリノプチロライトの酸素同位体比はNähr *et al.* (1998) のクリノプチロライト-水系の分別係数に従って24.0%になり、一方スメクタイトの酸素同位体比は20.4%であるので、クリノプチロライトはスメクタイトより3%程度高い同位体比をもつことになる。775.6, 812.3および1253.8 mbsfの火山灰層の場合、クリノプチロライトあるいはアナルサイムはスメクタイトと同等かそれ以上の含有量をもつ。仮に、スメクタイトとクリノプチロライトの重量比を1:1とした場合、化学組成の分析値から算出した1グラムあたりの酸素のモル数は、スメクタイトとクリノプチロライトでそれぞれ15.2 mM O₂/g, 15.7 mM O₂/gとなり、取り込まれた両者の酸素の数はほぼ同量かクリノプチロライトのほうが多い。812.3 mbsfの火山灰層では、より重い酸素をとりこむクリノプチロライトの量が十分に多いために、同時に晶出するスメクタイトの同位体比は、スメクタイト-間隙水だけで同位体平衡が成り立つ場合より低い値になる。したがって、775.6, 812.3, 1253.8 mbsfの試料中のスメクタイトから見積もられた生成温度は高く見積もられている可能性がある。75°Cは高い地温でのスメクタイトの生成を示すのではなく、フッ石の同時生成による間隙水の酸素同位体比の変化による見かけの温度と考えられる。

デコルマを挟む922.2と998.6 mbsfの火山灰層に含まれる粘土鉱物は、イライト含有量の高い積層構造がR=1のイライト-スメクタイト混合層鉱物であった。積層構造R=0からR=1への転移は温度に依存し (土田ほか, 1998), その転移温度は100°C以上とされていた (例えば, Hoffman and Hower, 1979; Jennings

and Thompson, 1986; Ramseyer and Boles, 1986)。しかし、922.2と998.6 mbsfの火山灰層に含まれる $R=1$ イライト-スメクタイト混合層鉱物の酸素同位体比からそれぞれ、 53°C と 44°C の低い晶出温度が算出された。 $R=0$ から $R=1$ への転移はスメクタイトの溶解-再沈殿によって起こる (Whitney and Northrop, 1988; Dong *et al.*, 1997)。仮に、温度が規制因子となつて、 $R=1$ への転移が起こったとすると、2つの火山灰層は同位体比が5%より重い間隙水と 100°C 以上の昇温を経験したはずである。しかし、透水性の低い半海洋性堆積物中で、80 m 近い深度差のあるこの2層の火山灰層だけが昇温する原因は考えにくい。また、Site 808の頁岩の間隙水の酸素同位体比には、特定の深度域で高い同位体比を経験した痕跡は見られない (Kastner *et al.*, 1993)。したがって、この2層での $R=0$ から $R=1$ への転移は、高い地温や熱水などの温度が因子となつて促進されたのではないと判断される。

一方、水-岩石比が高いと溶解・沈殿反応は促進され、積層構造の転移が容易に起きるとされている (例えば、Whitney, 1990; Altaner and Ylagan, 1997; Dong *et al.*, 1997)。また、間隙水の化学組成や有機物の熟成も大きく影響する可能性が指摘されている (例えば、Lindgreen *et al.*, 1991; Masuda *et al.*, 2001)。Masuda *et al.* (2001) は、Site 808の頁岩のTEM観察から、比較的低温で溶解沈殿によりスメクタイトから直接 $R=1$ イライト-スメクタイト混合層鉱物へ転移していると推定した。2層の火山灰層では、転移のメカニズムは特定できないものの温度以外の水-岩石比あるいは間隙水の化学組成などの要因によって、約 50°C で $R=1$ イライト-スメクタイト混合層鉱物が形成されたことが示唆された。

6. ま と め

本研究で分析した火山灰層では、スメクタイトは 50°C 前後で最もさかんに形成し、その後に同位体組成の大きな改変を経験していないと考えられる。すなわち、火山灰層を含む堆積物が埋没後 50°C 程度に昇温した時期に、火山ガラスの溶解とそれに伴うスメクタイトの形成が急激に進行した。間隙水組成によってはスメクタイトと同時期にクリノプチロライトもしくはアナルサイムが生成されることもあった。 50°C 前後より高い生成温度が見積もられた層準にはクリノプチロライトもしくはアナルサイムが例外なく生成されて

おり、得られた平衡温度は見かけ上高くなっている可能性が高い。今後、フッ石の同位体分析を行うことで、このことを明らかにすることが可能であろう。また、922.2と998.6 mbsfの火山灰層に含まれるイライト含有量の高い $R=1$ のイライト-スメクタイト混合層鉱物は、水-岩石比または間隙水の化学組成のような要因の作用により、スメクタイトと同程度の温度で形成されたと推定される。また、今回の結果は、酸素同位体比が続成過程における粘土鉱物の生成温度を示す温度計として有用であることを示している。現在あるいは過去の付加体内部での粘土鉱物の生成や転移による現象、たとえばスメクタイトのイライト化に伴う脱水温度などの指標として使える可能性が高い。

謝 辞

鉱物の分離に際しては岩手大学農学部溝田智俊教授にご指導いただきました。同位体の分析は、岡山大学固体地球研究センターにおける共同利用研究員制度のもとで行わせていただき、岡山大大学院理学部の日下部実教授 (現富山大学) には全般にわたり貴重なご助言をいただきました。分析に際しましては、同センターの野儀多鶴恵さん、田中幸恵さん、九州大学大学院生の坂本丈明さんから有益なアドバイスをいただきました。同センターの皆様方には大変お世話になりました。またスメクタイトの生成温度に関して、千葉大学大学院理学部の井上厚行教授と広島大学理学部の北川隆司教授には有益なご意見をいただきました。本研究を遂行するにあたり、大阪市立大学の新見尚之博士には貴重なご助言をいただきました。また、査読頂いた海洋研究開発機構高知コア研究所の徐垣先生、匿名の査読者および編集委員の方々からは、本稿改善のために考察に際する視点を教示していただき、また有益な論文を紹介して頂くと共に貴重なコメントをいただきました。以上の方々に深く感謝しお礼を申し上げます。

文 献

- Altaner, S. P. and Ylagan, R. F. (1997) Composition of structural models of mixed-layer illite/smectite and reaction mechanisms of smectite illitization. *Clays and Clay Minerals* **45**, 517-533.
- Bangs, N. L. B. and Gulick, P. S. (2005) Physical properties along the developing décollement in the Nankai Trough: Inferences from 3-D seis-

- mic reflection data inversion and Leg 190 and 196 drilling data. In Mikada, H., Moore, G. F., Taira, A., Becker, K., Moore, J. C. and Klaus, A. (Eds.), *Proceedings of the Ocean Drilling Program, Scientific Results 190/196*: College Station, Texas, Ocean Drilling Program: <http://www-odp.tamu.edu/publications/190196SR/354/354.htm> (October 2008).
- Brumsack, H. -J., Zuleger, E., Gohn, E. and Murray, R. W. (1992) Stable and radiogenic isotopes in pore waters from Leg 127, Japan sea. In Pisciotta, K. A., Ingle, J. C., Jr., von Breymann, M. T., Barron, J., *et al.*, *Proceedings of the Ocean Drilling Program, Scientific Results 127/128, pt.1*: College Station, Texas, Ocean Drilling Program, 635–649.
- Clayton, R. N. and Mayeda, T. K. (1963) The use of bromine pentafluoride in the extraction of oxygen from oxides and silicates for isotopic analysis. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **27**, 43–52.
- Dong, H., Peakor, D. R. and Freed, R. L. (1997) Phase relations among smectite, R1 illite-smectite, and illite. *American Mineralogist* **82**, 379–391.
- Fisher, A. T., Foucher, J. P., Yamano, M. and Hyndman, R. (1993) Data report: Corrected thermal conductivity data, Leg 131. In Hill, I. A., Taira, A., Firth, J. V., *et al.*, *Proceedings of the Ocean Drilling Program, Scientific Results 131*: College Station, Texas, Ocean Drilling Program, 451–456.
- Hay, R. L. and Sheppard, R. A. (2001) Occurrence of zeolites in sedimentary rocks: An overview. In: Bish, D. L. and Ming, D. W. (Eds.), *Natural Zeolites: Occurrence, Properties, Applications*, Mineralogical Society of America, 217–234.
- Henry, P. and Bourlange, S. (2004) Smectite and fluid budget at Nankai ODP sites derived from cation exchange capacity. *Earth and Planetary Science Letters* **219**, 129–145.
- Hoffman, J. and Hower, J. (1979) Clay mineral assemblages as low grade metamorphic geothermometers: Application to the thrust faulted disturbed belt of Montana, U. S. A. In: *Aspects of Diagenesis*, Scholle, P. A. and Schluger P. S. (Eds.), SEPM Special Publication **26**, 55–79.
- 本田雅健編 (1976) 新実験化学講座10, 宇宙地球化学. 丸善, 東京, 523 pp.
- Jackson, M. L. (1973) Soil Chemical Analysis-Advanced Course. 2nd Edition, 7th Printing. Published by the Author, 895 pp.
- Jennings, S. and Thompson, G. R. (1986) Diagenesis of Plio-Pleistocene sediments of the Colorado River delta, southern California. *Journal of Sedimentary Petrology* **56**, 89–98.
- Karlsson, H. R. and Clayton, R. N. (1990) Oxygen and hydrogen isotope geochemistry of zeolites. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **54**, 1369–1386.
- Kastner, M., Elderfield, H. and Martin, J. B. (1991) Fluids in convergent margins: what do we know about their composition, origin, role in diagenesis and importance for oceanic chemical fluxes? *Philosophical Transactions of the Royal Society of London A* **335**, 243–259.
- Kastner, M., Elderfield, H., Jenkins, W. J., Gieskes, J. M. and Gamo, T. (1993) Geochemical and isotopic evidence for fluid flow in the western Nankai subduction zone, Japan. In Hill, I. A., Taira, A., Firth, J. V., *et al.*, *Proceedings of the Ocean Drilling Program, Scientific Results 131*: College Station, Texas, Ocean Drilling Program, 397–413.
- Lawrence, J. R. and Taylor, H. P., Jr. (1972) Hydrogen and oxygen isotope systematics in weathering profiles. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **36**, 1377–1393.
- Lindgreen, H., Jacobsen, H. and Jacobsen, H. J. (1991) Diagenetic structural transformation in North Sea Jurassic illite/smectite. *Clays and Clay Minerals* **39**, 54–69.
- Masuda, H., O'Neil, J. R., Jiang, W.-T. and Peakor, D. R. (1996) Relation between interlayer composition of authigenic smectite, mineral assemblages, I/S formation rate and fluid composition in silicic ash of the Nankai Trough. *Clays and Clay Minerals* **44**, 443–459.

- Masuda, H., Peacor, D. R. and Dong, H. (2001) Transmission electron microscopy study of conversion of smectite to illite in mudstones of the Nankai Trough: contrast with coeval bentonites. *Clays and Clay Minerals* **49**, 109–118.
- Masuda, H., Tanaka, H., Gamo, T., Soh, W. and Taira, A. (1993) Major-element chemistry and alteration mineralogy of volcanic ash, Site 808 in the Nankai Trough. In Hill, I. A., Taira, A., Firth, J. V., *et al.*, *Proceedings of the Ocean Drilling Program, Scientific Results* **131**: College Station, Texas, Ocean Drilling Program, 175–183.
- Matsumoto, R. and Matsuhisa, Y. (1986) Chemistry, carbon and oxygen isotope ratios, and origin of deep-sea carbonates at Sites 438, 439, and 584: inner slope of the Japan trench. In Kagami, H., Karig, D. E., Coulbourn, W. T. *et al.*, *Deep Sea Drilling Project, Initial Reports* **87**: Washington (U.S. Govt. Printing Office), 669–678.
- Moore, D. M. and Reynolds, R. C., Jr. (1997) X-ray Diffraction and the Identification and Analysis of Clay Minerals, 2nd edition. Oxford University Press, New York, 332 pp.
- Moore, G. F., Taira, A., Bangs, N. L., Kuramoto, S., Shipley, T. H., Alex, C. M., Gulick, S. S., Hills, D. J., Ike, T., Ito, S., Leslie, S. C., McCutcheon, A. J., Mochizuki, K., Morita, S., Nakamura, Y., Park, J. -O., Taylor, B. L., Toyama, G., Yagi, H. and Zhao, Z. (2001) Data report: Structural setting of the Leg 190 Muroto transect. In Moore, G. F., Taira, A., Klaus, A., *et al.*, *Proceedings of the Ocean Drilling Program, Initial Reports* **190**: College Station, Texas, Ocean Drilling Program: http://www-odp.tamu.edu/publications/190_IR/chap_02/chap_02.htm (October 2008).
- Morton, R. A. and Land, L. S. (1987) Regional variations in formation water chemistry, Frio Formation (Oligocene), Texas Gulf Coast. *American Association of Petroleum Geologists Bulletin* **71**, 191–206.
- Nähr, T., Botz, R., Bohrmann, G. and Schmidt, M. (1998) Oxygen isotopic composition of low-temperature authigenic clinoptilolite. *Earth and Planetary Science Letters* **160**, 369–381.
- Olafsson, G. (1993) Calcareous nannofossil biostratigraphy of the Nankai Trough. In Hill, I. A., Taira, A., Firth, J. V., *et al.*, *Proceedings of the Ocean Drilling Program, Scientific Results* **131**: College Station, Texas, Ocean Drilling Program, 3–13.
- Ramseyer, K. and Boles, J. R. (1986) Mixed-layer illite/smectite minerals in Tertiary sandstones and shales, San Joaquin basin, California. *Clays and Clay Minerals* **34**, 115–124.
- Savin, S. M. and Epstein, S. (1970) The oxygen and hydrogen isotope geochemistry of clay minerals. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **34**, 25–42.
- Savin, S. M. and Epstein, S. (1970) The oxygen and hydrogen isotope geochemistry of ocean sediments and shales. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **34**, 43–63.
- Seno, T., Stein, S. and Gripp, A. E. (1993) A model for the motion of the Philippine Sea plate consistent with NUVEL-1 and geological data. *Journal of Geophysical Research* **98**, 17941–17948.
- Sheppard, S. M. F. and Gilg, H. A. (1996) Stable isotope geochemistry of clay minerals. *Clay Minerals* **31**, 1–24.
- Shipboard Scientific Party (1991) Site 808. In Taira, A., Hill, I., Firth, J. V., *et al.*, *Proceedings of the Ocean Drilling Program, Initial Reports* **131**: College Station, Texas, Ocean Drilling Program, 71–269.
- Shipboard Scientific Party (2001) Site 1173. In Moore, G. F., Taira, A., Klaus, A., *et al.*, *Proceedings of the Ocean Drilling Program, Initial Reports* **190**: College Station, Texas, Ocean Drilling Program: http://www-odp.tamu.edu/publications/190_IR/chap_04/chap_04.htm (October 2008).
- Shipboard Scientific Party (2002) Leg 196 Summary: Deformation and fluid flow processes in the Nankai Trough accretionary prism: Logging while drilling and advanced CORKs. In Mikada, H., Becker, K., Moore, J. C., Klaus, A., *et al.*, *Proceedings of the Ocean Drilling Pro-*

- gram, *Initial Reports* **196**: College Station, Texas, Ocean Drilling Program: http://www-odp.tamu.edu/publications/196_IR/chap_01/chap_01.htm (October 2008).
- Srodon, J. (1980) Precise identification of illite/smectite interstratifications by X-ray powder diffraction. *Clays and Clay Minerals* **28**, 401–411.
- Taira, A., Hill, I., Firth, J., Berner, U., Brückmann, W., Byrne, T., Chabernaud, T., Fisher, A., Foucher, J. -P., Gamo, T., Gieskes, J., Hyndman, R., Karig, D., Kastner, M., Kato, Y., Lallement, S., Lu, R., Maltman, A., Moore, G., Moran, K., Olafsson, G., Owens, W., Pickering, K., Siena, F., Taylor, E., Underwood, M., Wilkinson, C., Yamano, M. and Zhang, J. (1992) Sediment deformation and hydrogeology of the Nankai Trough accretionary prism: Synthesis of shipboard results of ODP Leg 131. *Earth and Planetary Science Letters* **109**, 431–450.
- Taylor, E. and Fisher, A. (1993) Sediment permeability at the Nankai accretionary prism, Site 808. In Hill, I. A., Taira, A., Firth, J. V., *et al.*, *Proceedings of the Ocean Drilling Program, Scientific Results* **131**: College Station, Texas, Ocean Drilling Program, 235–245.
- Tribble, J. S. and Wilkens, R. H. (1994) Microfabric of altered ash layers, ODP Leg 131, Nankai Trough. *Clays and Clay Minerals* **42**, 428–436.
- 土田邦博, 牛 犇, 吉村尚久, 大久保進, 深澤光 (1998) 基礎試錐「富倉」にみられるイライト／スメクタイト混合層鉱物の続成変化と異常高圧層の関係. 石油技術協会誌, **63**, 221–228.
- Underwood, M. B., Pickering, K., Gieskes, J. M., Kastner, M. and Orr, R. (1993) Sediment geochemistry, clay mineralogy, and diagenesis: a synthesis of data from Leg 131, Nankai Trough. In Hill, I. A., Taira, A., Firth, J. V., *et al.*, *Proceedings of the Ocean Drilling Program, Scientific Results* **131**: College Station, Texas, Ocean Drilling Program, 343–363.
- Vrolijk, P., Fisher, A. and Gieskes, J. (1991) Geochemical and geothermal evidence for fluid migration in the Barbados accretionary prism (ODP Leg 110). *Geophysical Research Letters* **18**, 947–950.
- 渡辺隆 (1986) 混合層粘土鉱物の構造解析と判定法の諸問題. 粘土科学, **26**, 238–246.
- Whitney, G. and Northrop, H. R. (1988) Experimental investigation of the smectite to illite reaction; dual reaction mechanisms and oxygen-isotope systematics. *American Mineralogist* **73**, 77–90.
- Whitney, G. (1990) Role of water in the smectite-to-illite reaction. *Clays and Clay Minerals* **38**, 343–350.
- Wilkinson, M., Crowley, S. F. and Marshall, J. D. (1992) Model for the evolution of oxygen isotope ratios in the pore fluids of mudrocks during burial. *Marine and Petroleum Geology* **9**, 98–105.
- Yeh, H. -W. and Eslinger, E. V. (1986) Oxygen isotopes and the extent of diagenesis of clay minerals during sedimentation and burial in the sea. *Clays and Clay Minerals* **34**, 403–406.
- Yeh, H. -W. and Savin, S. M. (1977) Mechanism of burial metamorphism of argillaceous sediments: 3. O-isotope evidence. *Geological Society of America Bulletin* **88**, 1321–1330.