地球化学 46, 217-230 (2012) Chikyukagaku (Geochemistry) 46, 217-230 (2012)

総説

断層岩の微量元素組成・同位体組成からみた 地震時の流体岩石相互作用

石 川 剛 志*·廣 野 哲 朗**

(2012年4月26日受付, 2012年8月10日受理)

Trace element and isotope characteristics of fault rocks and coseismic fluid-rock interactions in fault zones

Tsuyoshi Ishikawa* and Tetsuro Hirono**

- Kochi Institute for Core Sample Research, Japan Agency for Marine-Earth Science and Technology (JAMSTEC) 200 Monobe-otsu, Nankoku, Kochi 783-8502, Japan
 ** Department of Earth and Space Science, Graduate School of Science, Osaka University,
 - 1-1 Machikaneyama, Toyonaka, Osaka 560-0043, Japan

In this paper, we review recent progress on an attempt at evaluating coseismic fluid-rock interactions in fault zones on the basis of trace element and isotope analyses of fault rocks. The slip zone rocks from Taiwan Chelungpu fault at 1 km depth exhibit marked decreases of lithium, rubidium, cesium and ⁸⁷Sr/⁶⁶Sr and an increase of strontium relative to adjacent host sedimentary rocks. Model calculations reveal that these trace element and isotope spectra were produced by coseismic fluid-rock interactions at >350°C, which may have caused a dynamic decrease of friction along the fault through thermal pressurization. The slip zone rocks from a major reverse fault in the Boso Emi accretionary complex at 1-2 km depth also show similar evidence for coseismic fluid-rock interactions at high temperatures. For the slip zone rocks from the Shimanto accretionary complex in Kure area, which represent rocks of ancient megaspray fault at 2.5-5.5 km depth, the signals derived from high-temperature fluids overlap with those from melting, indicating coseismic fluid-rock interactions followed by frictional melting. These results demonstrate that high-temperature fluid-rock interactions widely occur during seismic slip and geochemical characteristics of the fault rocks are useful indicators of such coseismic events.

Key words: Fluids, High temperature, Fault rocks, Trace elements, Isotopes, Earthquake

1. はじめに

地震とは地震波を伴う断層面のせん断破壊現象であ り、断層に加わる応力が断層の強度を超えた時に発生 する。間隙水圧の上昇は有効応力(=垂直応力-間隙

- * 海洋研究開発機構高知コア研究所 〒783-8502 高知県南国市物部乙200
- ** 大阪大学大学院理学研究科 〒560-0043 大阪府豊中市待兼山町1-1

水圧)の低下につながり、断層の強度低下をもたらす ため、流体は震源核形成過程(nucleation process) に大きな影響を与えると考えられている(Sibson, 1992; Collettini *et al.*, 2005)。また、断層帯内部に水 が存在し、かつ透水性が低い場合、地震による高速す べりで発生した摩擦熱によって水が加熱され膨張しよ うとするが断層帯から抜けきることができず間隙水圧 が上昇する。このため断層のせん断強度が著しく低下 する可能性がある。これが熱圧化(thermal pressurization) である。熱圧化は Sibson (1973) が提唱し て以来,理論的・実験的な研究が進んでおり(例えば Rice, 2006; Bizzarri and Cocco, 2006), 地震時の断 層の強度低下をもたらす要因の1つと見なされるよう になってきた。沈み込み帯の付加体等を構成する堆積 岩中に発達する断層帯は間隙水に富み、粘土質断層ガ ウジ (断層岩のうち, 軟弱で粘土質の細粒基質部が多 いもの)が低い透水性を示すため理論的には熱圧化を 起こしやすい。この場合、熱圧化は地震時の破壊伝播 を促進し、断層変位量を大きく増大させることで、 巨 大津波発生の引き金ともなりうる。また、近年南海ト ラフ地震発生帯やその周辺で観測され注目を集めてい るスロースリップや低周波微動に関しても、高間隙水 圧帯との関係が強く示唆されている(Kodaira et al., 2004; Shelly et al., 2006; Ito et al., 2007; Park et al., 2010; Sugioka et al., 2012).

上で述べた諸過程は、地球化学的には地震時の断層 帯で起こる流体岩石相互作用と見なすことができる。 そして、各温度・圧力における流体・鉱物間の化学反 応や、含水鉱物の脱水反応による流体の供給、あるい は岩石の動的破壊に伴う化学的成分の溶出・固定など は、流体相・岩石相の両方に特有の化学的痕跡を残す はずである。流体に関しては、例えば、1995年兵庫 県南部地震で地震前後に断層周辺の地下水のラドン濃 度や塩化物濃度に異常が認められたことがよく知られ ており,震源域での微小クラック発生との関連が議論 されている (Igarashi et al., 1995; Tsunogai and Wakita, 1995)。また、コスタリカ沈み込み帯のプ レート境界面に設置された観測井で、スロースリップ の発生に対応して間隙水圧の上昇とストロンチウム濃 度の上昇が捕らえられた例もある (Solomon et al., 2009)。一方,岩石相に関しては、断層帯で流体から 沈殿した鉱物脈の研究がよく行われている。例えば、 鉱物脈の元素組成、酸素・水素・炭素・ストロンチウ ム同位体比等の地球化学的データと微小構造の観察と に基づき、様々な化石断層帯やサンアンドレアス断層 等における流体の起源や流体岩石相互作用に関する 議論がなされている(Kerrich, 1986; Evans and Chester, 1995)。また, 沈み込み帯の断層帯に関して は、炭酸塩鉱物脈の酸素同位体比に基づき、南海・ペ ルー・バルバドス・カスカディア付加体中の断層沿い に2 km 以深から比較的高温(~100°C)の流体が急 速に上昇した証拠が得られているほか (Sample, 1996),四万十帯延岡衝上断層中の炭酸塩鉱物脈の主 成分元素組成・希土類元素組成からは、地震時の動的 破壊によって生じた還元的な流体の流入が指摘されて いる(Yamaguchi et al., 2011)。しかしながら、断層 岩の全岩化学組成そのものに基づき、地震時の断層帯 における流体岩石相互作用を論じた研究は従来皆無で あった。

筆者らのグループは,1999年台湾集集(チチ)地 震で活動したチェルンプ断層の研究を契機として,断 層岩の微量元素・同位体分析に基づく新しいアプロー チを用い,熱圧化など地震時の流体岩石相互作用の研 究を展開している。本稿では著者らの最近の研究に焦 点を当て,その概要について解説する。

台湾チェルンプ断層に記録された高温 流体の痕跡

1999年9月21日、台湾中西部を震源とする集集地震 (Mw 7.6) が起こった。台湾で20世紀最大, 甚大な 被害をもたらしたこの地震ではチェルンプ衝上断層が 活動し、地表に達した断層変位は南北方向に総延長85 km にもわたって観察された (Central Geological Survey, 1999)。この地震で注目されたのはチェルン プ断層の南北で大きく異なるすべり挙動である。破壊 はチェルンプ断層を南から北へと伝播したが、震源に 近い南部域に比べ、北部域ではすべり速度と断層変位 量が非常に大きく(それぞれ最大4.5 m/s, 12 m),地 震波には高周波成分が非常に少なかったことが地震波 形インバージョンにより明らかにされた(Ma et al., 2001)。このことは、チェルンプ断層の南部と北部と で断層面における地震時の動的摩擦特性に違いがあっ たことを示しており、何らかの機構により断層北部の 摩擦強度が著しく低下したことを示唆している(Ma et al., 2003)。地震時にこのような動的摩擦挙動をも たらした機構を探るため、台湾チェルンプ断層掘削計 画 (TCDP; Taiwan Chelungpu fault Drilling Project)が開始された。掘削は断層北部域で行われ、2 本の掘削孔 (Hole A, Hole B) が深度約1.1~1.2 km で,頁岩層中に発達した断層に到達した(Fig.1)。 TCDPの詳細や主要な成果に関しては、徐ほか (2009), 東(2009)を参照されたい。

Fig. 2は TCDP Hole B で掘削された岩石試料について筆者らが金属微量元素分析とストロンチウム・鉛同位体分析を行った結果である(Ishikawa *et al.*, 2008)。TCDP Hole B には,深度1136 m, 1194 m, 1243 m 付近に主活断層帯が見出されており(FZB



Fig. 1 Geological map of central Taiwan, with the site of the Taiwan Chelungpu-fault Drilling Project (TCDP) and an E-W cross section through the site location (Hirono *et al.*, 2006). Drilling was carried out near the town of DaKeng in the northern part of the fault system, where a large slip of about 8 m was observed. Two vertical holes, Holes A and B, were drilled about 2 km east of the surface rupture and penetrated the east-dipping Chelungpu fault at about 1.1-1.2 km depth. The Chelungpu fault is predominantly developed within and parallel to the bedding of the Pliocene Chinshui shale.

1136, FZB 1194, FZB 1243; Hirono *et al.*, 2006), 集 集地震ですべったのは FZB 1136であるとされている (Kano *et al.*, 2006; Ma *et al.*, 2006)。分析結果を見 ると, 3つの断層帯すべてについて, 黒色ガウジ帯 (Fig. 2中の BGZ。地震時のすべり帯: slip zone を 含むと考えられる)で明瞭な組成変化が認められる。 すなわち、リチウム・ルビジウム・セシウム含有率と ストロンチウム同位体比(⁸⁷Sr/⁸⁶Sr)が減少し、スト ロンチウム含有率が増加している。一方で、チタン・ ランタン・サマリウム・鉛含有率は母岩(泥岩・シル ト岩)と同一であった。黒色ガウジ帯における組成変 化を母岩組成からのずれで表すと(Fig. 3)、元素の 増減はFZB 1136と FZB 1194でほぼ同程度、FZB 1243ではその半分程度と極めて規則的であることが わかる。このことは、黒色ガウジ帯の断層岩で認めら れたこれらの組成変化が決して偶然ではなく、何らか の共通の機構により生じたことを示している。

黒色ガウジで増減が認められる元素はいずれも一般 に高温の熱水変質や変成作用で移動しやすい元素であ ることから、これらの変化が高温の流体によるもので あることが直感される。それを確信させたのが、You *et al.* (1996) が南海トラフの泥質堆積物 (TCDP の 堆積物と類似した鉱物組成を有している)と NaCl-CaCl₂水溶液とを用いて25°C~350°C で行った水熱実 験のデータである (Fig. 4)。Dickson 型の装置 (装 置の詳細については鈴木ほか,2009の解説を参照) を用いたこの実験では、試料(堆積物+流体)を入れ た容器の温度を段階的に変化させ、各温度を72時間 保った後、温度・圧力を変化させることなく流体相が 採取され分析された。Fig. 4を見ると, 流体中のリチ ウム,ルビジウム,セシウムの濃度は200°C~300°C 以上で急激に増加しており, 固相中に含まれていたこ れらの元素が流体相に移動したことが分かる。一方, 流体中のストロンチウムは逆に200°C以上で減少し, 固相に取り込まれている。リチウム, ルビジウム, セ シウムの流体相への移動はスメクタイトの分解やイラ イト、緑泥石などの粘土鉱物と流体との相互作用、流 体中のストロンチウムの減少は、新たに生じたアルバ イト (Na 斜長石) への取り込みの結果であると解釈 されている (You et al., 1996)。水熱実験の流体相に 認められるこれらの傾向は TCDP の黒色ガウジで認 められる組成変化(Fig. 2, Fig. 3)と見事な鏡像関 係になっている。また, Fig. 4で特筆されるのは, 350 °Cまで昇温したのち引き続いて行われた降温実験に おいて、流体中のリチウム・ルビジウム・セシウム濃 度は高いレベル、ストロンチウム濃度は低いレベルの まま保たれていることである。このことは、高温で獲 得された固相中の元素組成の特徴が冷却後も保たれる ことを意味している。これらのことは、TCDPの黒



Fig. 2 Depth profiles of magnetic susceptibility, trace element concentrations and Sr and Pb isotope ratios across the three fault zones in TCDP Hole B after Ishikawa et al. (2008). FZB 1136 (upper), FZB 1194 (middle) and FZB 1243 (lower). The magnetic susceptibility data are from Hirono et al. (2006). BGZ, black gouge zone; GGZ, grey gouge zone; BrZ, breccia zone; FDZ, fracture damaged zone; BM, 2-3 cm-thick disk-shaped, relatively stiff black material observed in the BGZs of FZB 1194 and FZB 1243.



Fig. 3 Trace element and isotope compositions of the black gouges (BG) in TCDP FZB 1136, FZB 1194 and FZB 1243 and calculated gouge compositions after Ishikawa *et al.* (2008). The calculated compositions were obtained using the *D* values at 350° C from the data of You *et al.* (1996). The gouge compositions are expressed as relative deviations from the host rock values.



Fig. 4 Plots of element concentrations in the experimental fluids against temperature during the heating and cooling episodes of a hydrothermal experiment by You *et al.* (1996). Element concentrations in parenthesis represent those in starting material, hemipelagic sediment from the Nankai Trough.

色ガウジに認められる組成変化が高温流体との相互作 用で生じた可能性を明確に示している。

3. 流体温度の推定と熱圧化

水熱実験のデータ(Fig. 4)は、流体による移動度 が元素により、また温度により異なること示してい る。このことを利用すれば黒色ガウジの組成的特徴が 生じた温度が推定できるはずである。そこで、出発点 として化学平衡を仮定すると、高温流体と相互作用し た断層岩のある微量元素の濃度(*C*_s)は、元の流体と 岩石中の濃度(*C*_n, *C*_{s0})が与えられたとき、単純な バッチ平衡モデルで、流体/岩石比(*R*)および岩石 一流体間のその元素の全岩分配係数(*D*)の関数とし

て次のように求められる(Ishikawa *et al.*, 2008)。
$$C_s = D \cdot \frac{C_{s0} + R \cdot C_{r0}}{R + D}$$

各元素のD値は, You *et al.* (1996)の実験における 250°C, 300°C, 350°Cのデータから見積もった。 C_{so} 値としては母岩の値を使い, C_m 値としては TCDP と 類似した深度・温度の間隙水の値を,元の流体の ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr, ²⁰⁶Pb/²⁰⁴Pb は TCDP 母岩の水溶性成分の値 を用いた。350°C, 300°C, 250°C における計算結果 を Fig. 5に示した。Fig. 4から予想されるように, *R* 値を上昇させると断層岩のリチウム, ルビジウム, セ シウムは減少し,ストロンチウムは増加する。350°C で*R*=7の時,計算値は, FZB 1136, FZB 1194の黒



Fig. 5 Calculated compositions of the black gouge in TCDP FZB 1136 as a function of the fluid/ rock mass ratio (R) after Ishikawa *et al.* (2008). The calculations at 350°C (a), 300°C (b), and 250°C (c). The gouge compositions are expressed as relative deviations from the host rock values. D values from the data of You *et al.* (1996) were used. The initial fluid concentration (C_{n}) values for Li, Rb, Sr, Cs and Ba were estimated from the compositions of pore waters of 49-67°C collected from neritic sediment in the High Island Field, offshore Texas, at depths of about 1800-2100 m (Kharaka and Hanor, 2003). For La, Sm, and Pb, the C_{n} values were taken from the fluid compositions obtained by hydrothermal experiments at 25 and 63°C (You *et al.*, 1996). The values indicated by the arrowheads at the right side correspond to the peak values of the signals observed in the depth profiles (Fig. 2). The dotted vertical bars in (a) indicate the R values, for which calculated trace element and isotope spectra are shown in Fig. 2.

色ガウジの値とよく一致する (Fig. 3, Fig. 5a)。一 方,300℃以下ではルビジウム,セシウムのD値が 高すぎるため, R 値を上げてもそれらの元素を黒色 ガウジのレベルまで減少させることができない (Fig. 5b, c)。ここでは You et al. (1996)の実験に 基づくD 値を使った計算例のみを示したが、エスカ ナバトラフの堆積物を使った James et al. (2003)の 水熱実験データを用いても同様の結果が得られる (Ishikawa et al., 2008を参照)。これらのことは、黒 色ガウジが350°Cに達する高温流体と相互作用したこ とを示している。なお,高温流体と相互作用した断層 岩のストロンチウム含有率はCn値が増加すればより 高くなるが、リチウム・ルビジウム・セシウム含有率 に関しては、Cno値がCso値に比べて一般に非常に低い ことから、どのような間隙水の値を使っても事実上計 算結果に大きな違いはない。

現在のところ,残念ながら350°Cを超える水熱実験 のデータは無いが,泥質変成岩中のイライトのセシウ ム含有率が変成温度400°C~550°Cの範囲で温度上昇 に伴い減少する例(Bebout *et al.*, 1999)からみて, ルビジウム,セシウムのD値は350°C以上でさらに 低下する可能性がある。この場合,350°Cは流体温度 の下限値と言えるであろう。Fig.3の実測値および計

算値で注目されるのはランタン、サマリウムといった 通常流体で移動しにくい希土類元素のみならず、高温 流体との親和性が高い鉛の値も変化していないことで ある。変成温度500°C~600°Cの遠洋性堆積物起源変 成岩では鉛の減少が認められることから(Ishikawa et al., 2005), 黒色ガウジと相互作用した流体の温度 は500°Cには達しなかったのかもしれない。現在,断 層周辺の温度は46°C~49°C である(Kano *et al.*, 2006)。350°C以上に達する高温は地震時の摩擦加熱 でしか生じえないこと, また地震後の高温流体流入を 示唆する鉱物脈形成や母岩の変質が認められないこと から、この高温流体岩石相互作用が生じたのは地震時 に間違いないであろう。摩擦加熱による磁性鉱物形成 を示す帯磁率上昇(Fig. 2の左端のグラフ: Hirono et al., 2006)から得られた400°C以上という温度見積も り (Mishima et al., 2006) が筆者らのものと整合的 であることからもこれは支持される。

一方,黒色ガウジの組成的特徴が化学平衡を仮定したモデルで再現できるのは、反応速度論の立場から見れば実は驚くべきことである。なぜならば地震時といえども、350°Cもの高温を維持できるのはおそらく数10秒に過ぎないからである。本稿で扱っている*D*値は熱力学的に定義されたものではなく、複数の鉱物と

流体との間の複雑な反応の結果をトータルとして表したものであるので,現時点では反応速度論的取り扱いが難しい。そこで,ここでは,固相一流体間の同位体交換反応における平衡達成度(F)を表す次式(Beck et al., 1992)を使った検討を行う。

 $F = 1 - e^{-\frac{Cs}{C_f}\frac{A}{M}kt}$

ここで, h は反応速度, t は時間, C_a/C_f は固相と流体 の間の元素濃度比, A/M は表面積と流体質量の比で ある。本研究で扱う系に合致したh 値は報告されて いないので, 類例として流体中での方解石再結晶化時 におけるストロンチウム同位体交換反応の値(Beck et al., 1992)を仮に用いると,反応時間10秒におけ るF 値は Fig. 6のようになる。TCDPの黒色ガウジ では, 250°C くらいからF 値が上昇し始め, 350°C でほぼ平衡に達する。これは,もし仮に黒色ガウジが 100%方解石でできていたなら,流体との間のストロ ンチウム同位体平衡が350°C においてわずか10秒で 達成されることを意味している。この直感に反する結 果は,黒色ガウジが地震時の動的破壊による超微細粒 子形成で,非常に大きな表面積(A=3.23×10⁷m²m⁻³: Ma et al., 2006)を持つことによる。中央海嶺におけ る熱水変質など通常の流体岩石相互作用であれば,た とえこのような表面積が初期段階で与えられたとして も反応生成物が表面を覆う効果等で有効表面積は速や かに低下し,Fig.6のような理想的な結果を得ること は事実上不可能である。ところが地震時の断層では, 動的破壊により反応の間中莫大な表面積が確保され続 けること,さらに動的破壊に伴うメカノケミカル効果 が反応を促進する可能性がある(Tanikawa et al., 2007)ことから,温度が十分に高ければ驚くべき短 時間で平衡に近い条件が達成されるのであろう

(Ishikawa et al., 2008)。逆に言うならば,地震時の 断層における動的過程以外でこのような条件を達成す ることは困難と考えられる。地震直後に断層帯深部か ら高温流体がパルス的に上昇する可能性はあるが,そ の場合は既に十分な表面積の確保が困難であり,ま た,そのようなケースで予想される顕著な鉱物脈の形



Fig. 6 The degree to which solid-fluid Sr isotopic equilibrium is achieved (F) in 10s as a function of temperature. The F values were calculated for the TCDP black gouge with 20% porosity and surface area of $3.23 \times 10^7 \text{ m}^2 \text{ m}^{-3}$ (Ma *et al.*, 2006) and for the sediment with 50% porosity and $1 \times 10^6 \text{ m}^2 \text{ m}^{-3}$, assuming P = 30 MPa and $C_s/C_f = 60$, using the equation and the reaction rate (k) by Beck *et al.* (1992). The k values for recrystallization of calcite and Sr isotope exchange at 300, 350, and 400°C are $10^{-8.33}$, $10^{-7.55}$, and $10^{-6.88} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1}$, respectively (Beck *et al.*, 1992).

成はTCDPのいずれの断層帯でも認められていな い。

FZB 1136で測定された水頭拡散率(透水係数/比 貯留率) $k_7 \times 10^{-5} \text{m}^2 \text{s}^{-1}$ であり (Doan *et al.*, 2006), 数値モデルによれば (例えば Rice, 2006; Bizzarri and Cocco, 2006), 熱圧化を起こすに十分な低さである。 また, Tanikawa et al. (2009) は FZB 1136コア試料 の透水係数・比貯留率測定に基づく水頭拡散率の導出 と熱圧化の数値実験を行い,熱圧化が起こった場合, 温度上昇が400°Cかそれより少し低い程度であること を示した。したがって、この断層帯で地震時に350°C 以上の流体が存在していたという筆者らの結論は熱圧 化の発生を強く示唆し、集集地震で認められたチェル ンプ断層北部における摩擦強度の著しい低下は熱圧化 によるものであった可能性が高い。ここで注意すべき 点は, FZB 1136が複数のすべり帯から形成されてい ること (Ma et al., 2006), また, FZB 1194, FZB 1243にも同様な地震時の高温流体岩石相互作用が記 録されていることである。このことは、3つの主断層 帯が、その歴史の中で地震ごとに熱圧化を繰り返して きたことを示唆している。Cn値が同様であれば、地 震時の高温流体岩石相互作用の繰り返しは見かけ上, R 値の増大を与える。したがって, R = 7という見か

け上大きな流体/岩石比(Fig.3)は、そのような繰り返された地震の効果が積分された結果である可能性がある。

4. もう1つの熱圧化の事例?— 房総江見 付加体の断層

チェルンプ断層の事例は、海底の付加体中の断層に おいても地震時に熱圧化が起こる可能性が十分あるこ とを示している。そこで, 房総半島に露出する漸新世 ~中新世江見付加体中に発達する主逆断層帯について の研究が行われた(Hamada et al., 2011)。この化石 断層帯はHirono (1995) により詳細な研究が行わ れ,海底下1~2km,母岩温度50~70°Cの場所で地 震時に活動したことが明らかとなっている。断層の母 岩は火山砕屑物を含むシルト岩であり、厚さ5~10 mm のすべり帯 (slip zone) は流動組織を示す黒色 の緻密な岩石となっている。このすべり帯試料の全岩 組成,および特に黒色緻密な部分(BM)の組成を, 母岩組成からのずれで表したのが、Fig.7である。一 見して明らかなのは、江見のすべり帯試料が TCDP の黒色ガウジと同様、明瞭なリチウム、ルビジウム、 セシウムの減少を示すことで、減少の程度がリチウム >セシウム>ルビジウムであるのも TCDP の場合と



Fig. 7 Trace-element compositions of the slip zone (SZ) rocks from the Emi accretionary complex normalized with respect to the host-rock compositions. The error bars indicate the standard deviations of the host rock compositions. After Hamada *et al.* (2011).

まったく同じである。モデル計算の結果,これらの組 成変化はやはり350°Cの流体岩石相互作用で生じるも のとよく一致した(Hamada *et al.*, 2011)。TCDPの 場合と異なりストロンチウムの増加が明瞭でないの は,江見の母岩のストロンチウム含有率(平均220 μg/g)が,TCDPの母岩(120μg/g)に比べてもと もと高いため,流体からのストロンチウムの取り込み 効果が顕著に現れないためであると考えられる。

このほか,江見のすべり帯試料では,ヒ素,タリウ ムの減少と,クロム,ニッケル,モリブデン,バリウ ム,ユーロピウムの増加が認められた。ヒ素は水熱実 験でリチウム,ルビジウム,セシウムと同様の挙動を 示すため (Fig.4),断層すべり帯での減少は350°C 以上の流体岩石相互作用と調和的である。バリウムの 増加は,TCDPでもFZB1136にだけ認められたもの であるが (Fig.2, Fig.3),You et al. (1996)が指 摘したように,バリウムは硫酸塩鉱物の安定条件に支 配されて複雑な挙動を示すため (Fig.4)解釈が難し い。その他の元素に関しては現段階では解釈困難であ るが,将来的に水熱実験でD値が得られればモデル 計算の精度向上や流体の酸化還元状態の推定等に役立 つであろう。

分析した江見付加体中の断層は化石断層であるた め,活動当時の断層帯の透水性を直接求めることはで きない。しかしながら,チェルンプ断層の場合と酷似 した地震時の高温流体岩石相互作用の痕跡が認められ ること,地震後の高温流体流入を示唆する鉱物脈形成 や母岩の変質が認められないことから,断層帯の熱圧 化が起こった可能性はあると考えられる。江見付加体 の断層の分析結果でもう1つ重要な点は,古い年代の ものであるにも関わらず,すべり帯試料の分析値が, 活断層であるチェルンプ断層のものと同等の明快な組 成変化を示していることである。このことは,地震時 の高温流体岩石相互作用で断層岩に記録された微量元 素・同位体のシグナルが長期間安定に保存されること を示しており,この地球化学的手法の高い応用性を示 すものである。

5. 摩擦溶融と高温流体の共存—四万十付 加体の断層

摩擦溶融で生じるシュードタキライト (pseudotachylyte) は、地震性断層岩であることの最も確実 な証拠として有名である (高木, 1991の総説参照)。 これは摩擦発熱が岩石の融点 (1000°C 程度) を超え

るためには、断層すべりの速度が地震で起こるレベル の高速 (m/sのオーダー) である必要があるからであ る。付加体におけるシュードタキライトは高知県興津 地域の四万十帯の断層帯において世界で初めて見つ かった(Ikesawa et al., 2003)のを皮切りに次々と発 見されて研究が進んでいる。高知県久礼地域の四万十 帯で見つかったもの(Mukoyoshi et al., 2006) もそ の1つである。久礼地域には、白亜紀の久礼メラン ジュと野々川層を切って発達する数多くの断層帯が認 められる。ビトリナイト反射率に基づき推定された母 岩の最高被熱温度は各断層の間で段階的に変化してお り,全体としては上盤側で230~240°C,下盤側で160 ~185°Cである。これらのデータと地質構造とに基づ き, 久礼地域の断層はかつての巨大分岐断層(プレー ト境界を構成する巨大衝上断層から上盤側に、より高 角で分岐したもの)の深さ2.5~5.5 km に相当する 部分であると考えられている (Mukoyoshi et al., 2006)。筆者らはこの断層帯について研究を行った (Honda *et al.*, 2011).

分析したのはシュードタキライトを含む厚さ5~10 mmの黒色のすべり帯試料と、周囲の母岩(砂岩, 頁岩)である。すべり帯試料は母岩に比べ明瞭に不適 合元素 (incompatible elements) に富んでいるが, 奇妙なことに、ベリリウム、カリウム、チタン、イッ トリウム, ジルコニウム, ニオブ, イッテルビウム, ルテチウム,ハフニウム、タンタル、タングステン、 タリウム,鉛、トリウム、ウランといった化学的挙動 の異なる元素の値がすべて母岩が示す組成トレンドの 延長上にプロットされる(Fig. 8a はジルコニウム, ニオブの例。図中の直線は母岩データの回帰直線を表 す)。このようなことは岩石の平衡部分溶融では決し て起こりえない。また,主成分元素組成を見ると,す べり帯試料は母岩に比べて著しくSiO₂に乏しく, Al₂O₃に富んでいる。試みに主成分元素組成から CIPW ノルムを計算すると、すべり帯試料は母岩に 比べてノルム石英、ノルム斜長石の値が大幅に減少し ている。これらは以下のように解釈できる。母岩は主 として石英,斜長石の粒子とその間を埋めるイライト 等の細粒の粘土鉱物で構成されている。上記の不適合 元素は石英,斜長石にはほとんど含まれず,粘土鉱物 等に多く含まれており、いわば全岩の値は石英、斜長 石によって希釈されたものである。ここで、粘土鉱物 等が選択的に、かつほぼ全溶融すれば、メルトには石 英,斜長石による希釈効果が軽減されて Fig. 8a に見



Fig. 8 Trace element compositions of the slip zone (SZ) rocks and host rocks from the Shimanto accretionary complex in Kure area after Honda *et al.* (2011). (a-c) Nb, Li and La concentrations plotted against Zr concentration. Symbols are: diamonds, host rocks; squares, bulk of slip zone rocks; circles, black part collected from the slip zone rocks. (d) Trace element compositions of slip zone samples normalized with respect to "expected" compositions (see text). Error bars indicate standard deviations of the estimated expected values. (e) Deviations of compositions of slip zone rocks from "expected" compositions plotted along with calculated values for fluid/rock mass ratio R = 7 at 250°C, 300°C, and 350°C. Error bars indicate standard deviations of the slip zone rocks.

られるような特徴的な組成変化を生じる。このような 非平衡溶融は、摩擦発熱による急速な短時間の加熱で 生じるもので、天然のシュードタキライトや高速摩擦 実験生成物の微細組織観察で明らかにされている (Spray, 1992; Lin and Shimamoto, 1998)。筆者ら のデータは、化学組成に基づいてそのような非平衡溶 融の存在を明らかにしたものであり、Mukoyoshi *et al.* (2006) によるシュードタキライトの微細組織の 観察結果とも整合的である。

さて,ここで Fig. 8a, b, cのようにジルコニウム 含有率に対して各不適合元素の含有率をプロットする と,すべり帯試料の組成が,母岩の組成トレンドとジ ルコニウム含有率とから予想される値に比べどの程度 ずれているかを評価することができる。Fig. 8d はこ のようにして求められた,各すべり帯試料における不 適合元素含有率の「予想値」からのずれを示したもの である。上で述べたベリリウム,カリウムをはじめと する多くの不適合元素は0%前後の値を示し、すべり 帯試料の組成が確かに母岩の組成トレンドの延長線上 にあることが分かる。ところが、リチウムおよびセシ ウムは例外的に「予想値」よりも著しく低い値を示す (Fig. 8b, d)。ルビジウムの値の低さはあまり明確 ではないものの、この傾向は基本的にチェルンプや江 見で見たものと同一であり、「予想値」からの負の方 向へのずれの程度は、やはりリチウム>セシウム>ル ビジウムの順になっている。これらのずれを流体岩石 相互作用による減少と解釈してモデル計算を行うと、 チェルンプや江見の場合と同様350°C での計算値とよ く一致する (Fig. 8e)。このことは、久礼のすべり帯 が、摩擦溶融と高温流体岩石相互作用の両方を経験し たことを意味している。

Fig. 8c, dでランタン, セリウムをはじめとする希 土類元素が異常な挙動を示していることは注目に値す る。特に軽希土から中希土にかけては, 正, 負両方の

226

顕著な異常が認められる。他の不適合元素の整然とし た挙動を見ると、摩擦溶融よりはむしろ高温流体によ り希土類元素を選択的に移動させる何らかの機構が働 いているように思える。この点に関しては今後検討が 必要であろう。

また、すべり帯試料の⁸⁷Sr/⁸⁶Sr,¹⁴³Nd/¹⁴⁴Nd は摩擦 溶融と高温流体岩石相互作用による均質化を受けてい る。Rb-Sr アイソクロン図においては、母岩がこの地 域の四万十帯で推定された堆積年代(89.3~70.6 Ma: Taira *et al.*, 1988)と整合的な約80 Ma の見かけ上の 年代を示すのに対し、すべり帯試料は約18 Ma の見 かけ上の年代を示す別のラインに乗る(Honda *et al.*, 2011)。Rb-Sr 同位体系が完全にリセットされていた ならば、後者は地震によるすべりを最後に経験した年 代ということになるが、この点に関しても今後のさら なる検討が必要であろう。

シュードタキライトがガラス質の組織を保っている こと(Mukoyoshi et al., 2006)から考えて高温流体 岩石相互作用が生じたのは摩擦溶融の前でなければな らない。一方、高温流体岩石相互作用の痕跡が認めら れるのはシュードタキライトを伴うすべり帯試料だけ であるので,これが地震時の断層すべりによるもので あることも明らかである。熱圧化は、摩擦強度の著し い低下により断層面の摩擦係数低下をもたらし、それ 以上の温度上昇を抑制する方向に働く(たとえば Rempel and Rice, 2006)。したがって、断層帯で熱圧 化と摩擦溶融が共存したとは考えにくい。そこで、地 震時の断層すべりによる摩擦熱で間隙水が350℃以上 に加熱されたが、断層帯の透水性が十分に低くなかっ たため熱圧化が起こるレベルまで間隙水圧が上昇せ ず、そのまま温度が上昇して摩擦溶融に至ったという のが考えられるシナリオである。このシナリオは基本 的には四万十帯延岡衝上断層周辺のシュードタキライ トを伴う小断層において, 微小構造と鉱物脈中の流体 包有物の均質化温度に基づき指摘されたもの

(Okamoto et al., 2006; 2007)と類似している。こ の場合,最終的に断層の摩擦強度を低下させたのは摩 擦溶融であるので,高温流体が地震時の破壊伝播にど の程度の影響を与えたのか評価は難しい。しかし,摩 擦融解を経験した断層帯といえども地震時のすべり機 構を考察する際は流体の存在を考慮に入れる必要があ ることは確かである。

6. おわりに

断層岩の金属微量元素・同位体分析に基づく地球化 学的アプローチは、地震時の断層における高温流体岩 石相互作用の評価に有効であることがこれまでの研究 で明らかとなった。現時点でも地震時の流体温度の推 定がある程度可能となり、付加体では深度によって地 震時の断層すべりに対する流体の関わりが異なってい る可能性もおぼろげながら見えてきている。将来的に は、断層岩の分析により、各断層における熱圧化履歴 の有無、さらには今後地震時に津波を起こすようなす べりを起こす危険性があるかどうかを評価するための ツールとして利用できる可能性もあるかもしれない。

一方で、本手法で地震時の流体岩石相互作用と断層 すべりとの関係をさらに深く追及してゆくためにはま だまだ多くの課題がある。流体温度の見積もりを精密 化するためには、水熱実験等により350°Cを超える温 度での各元素の固相一流体間の分配係数を、様々な組 成の堆積物・岩石について決定する必要がある。ま た、現状では扱いが困難な反応速度論的効果の評価に ついても何らかの方法で道を拓かなければならない。 そのためには、流体岩石間の元素・同位体の交換反応 を担う鉱物相を同定し、そこで起こっている様々な素 過程を明らかにしてゆく必要があることはもちろんで ある。

本稿は、断層岩の金属微量元素・同位体組成から地 震時の流体岩石相互作用の情報を読み解く手法と具体 的な解析事例の紹介を主眼としたため、紙面の都合で 断層変位量、摩擦発熱量などの理論的な解析や、背景 にある地質・岩石・鉱物学的な面にはほとんど触れる ことができなかった。また、明確な組成変化が検出さ れなかった南海トラフ巨大分岐断層掘削試料の事例 (Hirono et al., 2009)からも興味深い考察が得られ ているが、それについての記述も割愛した。本稿の内 容に興味を持たれた方は、元の論文および参考文献に 当たって理解を深めていただければ筆者として幸甚で ある。

謝 辞

本稿を執筆する機会を与えてくださった小木曽哲博 士に感謝いたします。本稿の内容は谷水雅治博士,濱 田洋平氏,本多剛氏をはじめとする方々との共同研究 の成果であり,それらの方々に感謝いたします。2名 の匿名査読者からは有益なコメントをいただきまし た。本研究には文部科学省および日本学術振興会の科 学研究費を使用しました。

引用文献

- Andrews, D. J. (2002) A fault constitutive relation accounting for thermal pressurization of pore fluid. *Journal of Geophysical Research*, **107**, 2363, doi:10.1029/2002 JB 001942.
- 東 垣 (2009) 1999年台湾集集地震を解析する―台湾チェル ンプ断層掘削のコア試料.木村学・木下正高編,付加体と 巨大地震発生帯―南海地震の解明に向けて.東京大学出版 会, pp. 168-185.
- Bebout, G. E., Ryan, J. G., Leeman, W. P. and Bebout, A. E. (1999) Fractionation of trace elements by subductionzone metamorphism - effect of convergent-margin thermal evolution. *Earth and Planetary Science Letters*, **171**, 63-81.
- Beck, J. W., Berndt, M. E. and Seyfried Jr., W. E. (1992) Application of isotopic doping techniques to evaluation of reaction kinetics and fluid/mineral distribution coefficients: an experimental study of calcite at elevated temperatures and pressures. *Chemical Geology*, 97, 125–144.
- Bizzarri, A. and Cocco, M. (2006) A thermal pressurization model for the spontaneous dynamic rupture propagation on a three-dimensional fault: 1. Methodological approach. *Journal of Geophysical Research*, **111**, B05303, doi: 10.1029/2005 JB003862.
- Central Geological Survey (1999) Map of Surface Ruptures along the Chelungpu Fault during the Chi-Chi Earthquake, Taiwan. Central Geological Survey, Ministry of Economic Affairs, ROC, scale 1: 25,000.
- Collettini, C., Chiaraluce, L., Pucci, S., Barchi, M. R. and Cocco, M. (2005) Looking at fault reactivation matching structural geology and seismological data. *Journal of Structural Geology*, 27, 937–942.
- Doan, M. L., Brodsky, E. E., Kano, Y. and Ma, K. -F. (2006) In situ measurement of the hydraulic diffusivity of the active Chelungpu Fault, Taiwan. *Geophysical Research Letters*, **33**, L16317, doi: 10.1029/2006 GL026889.
- Evans, J. P. and Chester, F. M. (1995) Fluid-rock interaction in faults of the San Andreas system: Inferences from San Gabriel fault rock geochemistry and microstructures. *Journal of Geophysical Research*, **100**, 13007–13020.
- Hamada, Y., Hirono, T. and Ishikawa, T. (2011) Coseismic frictional heating and fluid-rock interaction in a slip zone within a shallow accretionary prism and implications for earthquake slip behavior. *Journal of Geophysical Research*, **116**, B01302, doi: 10.1029/2010 JB007730.
- Hirono, T. (2005) The role of dewatering in the progressive deformation of a sandy accretionary wedge: Constraints from direct imagings of fluid flow and void structure. *Tectonophysics*, **397**, 261–280.
- Hirono, T., Lin, W., Yeh, E. -C., Soh, W., Hashimoto, Y., Sone,

H., Matsubayashi, O., Aoike, K., Ito, H., Kinoshita, M., Murayama, M., Song, S. -R., Ma, K. -F., Hung, J. -H., Wang, C. -Y. and Tsai, Y. -B. (2006) High magnetic susceptibility of fault gouge within Taiwan Chelungpu fault: Nondestructive continuous measurements of physical and chemical properties in fault rocks recovered from Hole B, TCDP. *Geophysical Research Letters*, **33**, L15303. doi: 10.1029/2006 GL026133.

- Hirono, T., Ujiie, K., Ishikawa, T., Mishima, T., Hamada, Y., Tanimizu, M., Soh, W. and Kinoshita, M. (2009) Estimation of temperature rise in a shallow slip zone of the megasplay fault in the Nankai Trough. *Tectonophysics*, 478, 215–220.
- Honda, G., Ishikawa, T., Hirono, T. and Mukoyoshi, H. (2011) Geochemical signals for determining the slip-weakening mechanism of an ancient megasplay fault in the Shimanto accretionary complex. *Geophysical Research Letters*, 38, L06310, doi: 10.1029/2011 GL046722.
- Igarashi, G., Saeki, S., Takahata, N., Sumikawa, K., Tasaka, S., Sasaki, Y., Takahashi, M. and Sano, Y. (1995) Ground -water radon anomaly before the Kobe earthquake in Japan. Science, 269, 60–61.
- Ikesawa, E., Sakaguchi, A. and Kimura, G. (2003) Pseudotachylyte from an ancient accretionary complex: Evidence for melt generation during seismic slip along master decollement? *Geology*, **31**, 637–640.
- Ishikawa, T., Fujisawa, S., Nagaishi, K. and Masuda, T. (2005) Trace element characteristics of the fluid liberated from amphibolite-facies slab: inference from the metamorphic sole beneath the Oman ophiolite and implication for boninite genesis. *Earth and Planetary Science Letters*, 240, 355–377.
- Ishikawa, T., Tanimizu, M., Nagaishi, K., Matsuoka, J., Tadai, O., Sakaguchi, M., Hirono, T., Mishima, T., Tanikawa, W., Lin, W., Kikuta, H., Soh, W. and Song, S. -R. (2008) Coseismic fluid-rock interactions at high temperatures in the Chelungpu fault. *Nature Geoscience*, 1, 679–683.
- Ito, Y., Obara, K., Shiomi, K., Sekine, S. and Hirose, H. (2007) Slow earthquakes coincident with episodic tremors and slow slip events. *Science*, **315**, 503–506.
- James, R. H., Allen, D. E. and Seyfried Jr., W. E. (2003) An experimental study of alteration of oceanic, crust and terrigenous sediments at moderate temperatures (51 to 350 °C): Insights as to chemical processes in near-shore ridgeflank hydrothermal systems. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 67, 681–691.
- Kano, Y., Mori, J., Fujio, R., Ito, H., Yanagidani, T., Nakao, S. and Ma, K. -F. (2006) Heat signature on the Chelungpu fault associated with the 1999 Chi-Chi, Taiwan earthquake. *Geophysical Research Letters*, **33**, L14306. doi: 10.1029/2006 GL026733.
- Kharaka, Y. K. and Hanor, J. S. (2003) Deep fluids in the continents: I. sedimentary basins. In: Surface and Ground

Water, Weathering, and Soils (ed. J. I. Drever), Treatise on Geochemistry Vol. 5, Elsevier, pp. 499–540.

- Kerrich, R. (1986) Fluid infiltration into fault zones: Chemical, isotopic, and mechanical effects. *Pure and Applied Geophysics*, **124**, 225–268.
- Kodaira, S., Iidaka, T., Kato, A., Park, J. -O., Iwasaki, T. and Kaneda, Y. (2004) High pore fluid pressure may cause silent slip in the Nankai Trough. *Science*, **304**, 1295–1298.
- Lin, A. and Shimamoto, T. (1998) Selective melting processes as inferred from experimentally generated pseudotachylytes. *Journal of Asian Earth Science*, **16**, 533–545.
- Ma, K. -F., Mori, J., Lee, S. -J. and Yu, S. -B. (2001) Spatial and temporal distribution of slip for the 1999 Chi-Chi, Taiwan, earthquake. *Bulletin of the Seismological Society* of America, 91, 1069–1087.
- Ma, K. -F., Brodsky, E. E., Mori, J., Ji, C., Song, T. -R. A. and Kanamori, H. (2003) Evidence for fault lubrication during the 1999 Chi-Chi, Taiwan, earthquake (Mw 7.6). *Geophysical Research Letters*, **30**(5), 1244, doi: 10.1029/2002 GL015380.
- Ma, K. -F., Tanaka, H., Song, S. -S., Wang, C. -Y., Hung, J. -H., Tsai, Y. -B., Mori, J., Song, Y. -F., Yeh, E. -C., Soh, W., Sone, H., Kuo, L. -W. and Wu, H. -Y. (2006) Slip zone and energetics of a large earthquake from the Taiwan Chelungpu-fault Drilling Project. *Nature*, 444, 473–476.
- Mishima, T., Hirono, T., Soh, W. and Song, S. -R. (2006) Thermal history estimation of the Taiwan Chelungpu fault using rock-magnetic methods. *Geophysical Research Let*ters, 33, L23311, doi: 10.1029/2006 GL028088.
- Mukoyoshi, H., Sakaguchi, A., Otsuki, K., Hirono, T. and Soh, W. (2006) Co-seismic frictional melting along an out-ofsequence thrust in the Shimanto accretionary complex: Implications on the tsunamigenic potential of splay faults in modern subduction zones. *Earth and Planetary Science Letters*, 245, 330–343.
- Okamoto, S., Kimura, G., Takizawa, S. and Yamaguchi, H. (2006) Earthquake fault rock indicating a coupled lubrication mechanism. *eEarth*, 1, 23–28.
- Okamoto, S., Kimura, G., Yamaguchi, A., Yamaguchi, H. and Kusuba, Y. (2007) Generation depth of the pseudotachylyte from an out-of-sequence thrust in accretionary prism: Geothermobarometric evidence. *Scientific Drilling*, Special Issue No. 1, 47–50.
- Park, J. -O., Fujie, G., Wijerathne, L., Hori, T., Kodaira, S., Fukao, Y., Moore, G. F., Bangs, N. L., Kuramoto, S. and Taira, A. (2010) A low-velocity zone with weak reflectivity along the Nankai subduction zone. *Geology*, **38**, 283– 286.
- Rempel, A. W. and Rice, J. R. (2006) Thermal pressurization and onset of melting in fault zones. *Journal of Geophysi*cal Research, **111**, B09314, doi: 10.1029/2006 JB004314.
- Rice, J. R. (2006) Heating and weakening of faults during earthquake slip. *Journal of Geophysical Research*, **111**, B 05311, doi: 10.1029/2005 JB004006.

- Sample, J. C. (1996) Isotopic evidence from authigenic carbonates for rapid upward fluid flow in accretionary wedges. *Geology*, 24, 897–900.
- Shelly, D. R., Beroza, G. C., Ide, S. and Nakamura, S. (2006) Low-frequency earthquakes in Shikoku, Japan, and their relationship to episodic tremor and slip. *Nature*, 442, 188 –191.
- Sibson, R. H. (1973) Interaction between temperature and pore-fluid pressure during earthquake faulting and a mechanism for partial or total stress relief. *Nature Physi*cal Science, 243, 66–68.
- Sibson, R. H. (1992) Implication of fault-valve behaviour for rupture nucleation and recurrence. *Tectonophysics*, 211, 283–293.
- 徐 垣・谷川亘・廣瀬丈洋・林為人・谷水雅治・石川剛志・廣 野哲朗・中村教博・三島稔明・Yeh, E. -C. ·Song, S. -R. · Ma, K. -F. (2009) 1999年台湾集集地震を引き起こしたチェ ルンプ断層の深部掘削の成果概要―明らかになってきた断 層岩の物質科学と今後の課題.地質学雑誌, 115,488-500.
- Solomon, E. A., Kastner, M., Wheat, C. G., Jannasch, H., Robertson, G., Davis, E. E. and Morris, J. D. (2009) Longterm hydrogeochemical records in the oceanic basement and forearc prism at the Costa Rica subduction zone. *Earth and Planetary Science Letters*, 282, 240–251.
- Spray, J. G. (1992) A physical basis for the frictional melting of some rock-forming minerals. *Tectonophysics*, 204, 205– 221.
- Sugioka, H., Okamoto, T., Nakamura, T., Ishihara, Y., Ito, A., Obana, K., Kinoshita, M., Nakahigashi, K., Shinohara, M. and Fukao, Y (2012) Tsunamigenic potential of the shallow subduction plate boundary inferred from slow seismic slip. *Nature Geoscience*, 5, 414–418.
- 鈴木勝彦・中村謙太郎・加藤真悟・山岸明彦(2009)海底熱水 循環系の生物地球化学的理解に向けた実験的アプローチ. 地学雑誌, 118, 1131-1159.
- Taira, A., Katto, J., Tashiro, M., Okamura, M. and Kodama, K. (1988) The Shimanto Belt in Shikoku Japan - Cretaceous to Miocene accretionary prism. *Modern Geology*, 12, 5–46.
- 高木秀雄 (1991) 地震の化石-シュードタキライト. 地質 ニュース, 437, 15-25.
- Tanikawa, W., Mishima, T., Hirono, T., Lin, W., Shimamoto, T., Soh, W. and Song, S. -R. (2007) High magnetic susceptibility reproduced in frictional tests on core samples from the Chelungpu fault in Taiwan. *Geophysical Research Letters*, 34, L15304, doi: 10.1029/2007 GL030783.
- Tanikawa, W., Sakaguchi, M., Hirono, T., Lin, W., Soh, W. and Song, S. -R. (2009) Transport properties and dynamic processes in a fault zone from samples recovered from TCDP Hole B of the Taiwan Chelungpu Fault Drilling Project. *Geochemistry Geophysics Geosystems*, **10**, Q 04013, doi: 10.1029/2008 GC002269.
- Tsunogai, U. and Wakita, H. (1995) Precursory chemical changes in ground water: Kobe earthquake, Japan. Sci-

ence, 269, 61-63.

- Yamaguchi, A., Cox, S. F., Kimura, G. and Okamoto, S. (2011) Dynamic changes in fluid redox state associated with episodic fault rupture along a megasplay fault in a subduction zone. *Earth and Planetary Science Letters*, **302**, 369– 377.
- You, C. -F., Castillo, P. R., Gieskes, J. M., Chan, L. H. and Spivack, A. J. (1996) Trace element behavior in hydrothermal experiments: implication for fluid processes at shallow depths in subduction zones. *Earth and Planetary Science Letters*, 140, 41–52.