

角閃石のギブス法解析

岡 本 敦*

Application of Gibbs Method to Amphibole

Atsushi OKAMOTO *

Abstract

The differential thermodynamic method (Gibbs method) is applied to amphibole zonings in a metabasaltic system. A common mineral assemblage in metabasites (amphibole+epidote+plagioclase+chlorite+quartz water) is analyzed in the system of $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-FeO-MgO-CaO-Na}_2\text{O-H}_2\text{O}$. Because the number of end-members of amphibole is larger than the degree of thermodynamic freedom, we can estimate pressure-temperature conditions solely from amphibole chemistries. Analyses for numerous amphiboles from Sanbagawa schists show stable P-T fields of calcic and subcalcic amphiboles, and reveal that typical zoning of the albite-biotite zone (barroisite-hornblende-actinolite) yields the decompression P-T path.

The gibbs method analysis minimizes systematic uncertainty when choosing the equilibrium set of mineral compositions, because the composition set of coexisting minerals are not needed for the analysis. On the other hand, the propagated random uncertainty for calculated dT and dP becomes larger, as the change of monitor parameter becomes larger. To obtain accurate P-T paths, an appropriate way of minimizing total uncertainty is required.

Key words : amphibole, Gibbs method, activity model, Sanbagawa metamorphic belt, P-T path

キーワード : 角閃石, ギブス法, 活動度モデル, 三波川変成帯, 温度圧力経路

I. はじめに

個々の変成岩の連続的な温度圧力経路を定量的に推定することは、変成帯の動的過程、また地下深部における温度圧力場の時間発展を明らかにする上で非常に重要である。近年、固溶体の端成分の熱力学的データが充実してきたこと (Holland and Powell, 1990, 1998) により、より解像度の高い温度圧力経路の解析が可能になってきた。「ギブス法」(Gibbs method) とは、鉱物組み合わせが一定の領域において、固溶体成長時の組成履歴

(組成累帯構造) から岩石の経験した連続的な温度圧力履歴を定量的に解析する手法である。ギブス法は Spear *et al.* (1982) により提案されて以降、主にザクロ石の組成累帯構造を用いた解析で大きな成果を収めてきている (例えば, Spear and Selverstone, 1983; Spear, 1993; Inui and Toriumi, 2002)。本邦には池田 (1995) により紹介されている。解析の特徴として以下の2つが挙げられる。

1) 多成分系について、線形独立なすべての反応式の平衡条件を連立して解く。

* 静岡大学理学部地球科学教室

* Institute of Geosciences, Shizuoka University

2) 非線形方程式である平衡条件式をテイラー展開し、高次の項を無視することにより、線形化近似をする。

通常、温度・圧力は2個の反応曲線の交点を求めることにより推定されるが、その場合2反応に関わるすべての組成変数が必要となる(地質温度・圧力計)。しかし、組成累帯構造を持つ固溶体を解析する場合は、粒内で変化する共生鉱物のすべての組成を与えるのは非常に困難である。ギブス法では独立な反応式をすべて用いることにより、温度・圧力推定に用いる組成変数を最低限の数(熱力学的自由度)に押さえる。また、その数より多くの組成変数を持つ固溶体を用いることで、その各組成から温度・圧力の推定が可能になる。

本総説では、Okamoto and Toriumi (2000, 2004) に従い、ギブス法の塩基性片岩中の角閃石固溶体への適用を解説する。解析には三波川変成帯四国別子地域の組成累帯構造を持つ角閃石を用いる。角閃石固溶体は多様な置換の組み合わせにより構成され、ザクロ石と比べても組成変数を数多くとることができる。このことは、熱力学的自由度が高い(相の数が系成分に対して少ない)系についての解析を可能にする。一方、固溶体の複雑さのために、角閃石固有のいくつかの問題を解決しなければならない。本総説では角閃石の組成変数をどのように取り扱うか、また角閃石の固溶体モデルをどのように組み込むかを解説する。また、精度の高い温度・圧力経路を推定するための手法としての、角閃石のギブス法解析の有用性と現時点での問題点を論じる。

II. 解析手法とモデル

1) ギブス法の一般式

ギブス法解析では熱力学的平衡条件と化学量論的制約条件という2種類の関係式を用いる(Spear, 1993)。熱力学的平衡条件は線形独立なそれぞれの反応式について、以下のように書かれる。

$$G = 0 = H(298,1) + \int_{298}^T C_p dT + \int_1^P V dP - T \left\{ S(298,1) + \int_{298}^T \frac{C_p}{T} dT \right\} + RT \ln K_{eq} \quad (1)$$

T, P, K_{eq}, R はそれぞれ温度、圧力、平衡定数、ガス定数を表す。また、 G, H, C_p, V, S はそれぞれ反応におけるギブスの自由エネルギー、エンタルピー、比熱、体積、エントロピーの変化を示す。一方、化学量論的制約条件は各固溶体について以下のように書かれる。

$$1 = \prod_{j=1}^{npct} X_j^k \quad (2)$$

X_j^k は k 相の j 成分のモル分率、 $npct$ は k 相における相成分の数を表す。熱力学的自由度 v の系の場合、上の式(1)と(2)をそれぞれ書き出した連立式は、 v 個の変数を与えて解を得ることができる。しかし、式(1)は対数項を含む非線形方程式であり、解析的に解くことはできない。そこで、全微分することにより式を線形に近似する。式(1)を全微分すると

$$0 = \left\{ - \int_{298}^T \frac{C_p dT}{T} - T \int_{298}^T \frac{C_p}{T^2} dT \right\} S(298,1) + R \ln K_{eq} \Bigg\} dT + V_s dP + RT d(\ln K_{eq}) \quad (3)$$

式(3)の $RT d(\ln K_{eq})$ は $RT \ln K_{eq}$ の組成変数に関する全微分を示す。化学量論的制約条件(式2)の全微分表現は以下ようになる。

$$1 = \prod_{j=1}^{npct} dX_j^k \quad (4)$$

式(3)と式(4)は温度、圧力、組成の微小変化量(dT, dP, dX_i)を変数として持つ線形方程式である。熱力学的自由度の数だけ独立変数(モニターパラメータ)を与えることにより、残りの従

表 1 解析に用いた相の端成分 .

Table 1 End-members of analyzed phases.

End-members		Formula	Molar fraction
Amphibole	(amp)		
tremolite	(tr)	$\text{Ca}_2\text{Mg}_5\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2$	$X_{\text{tr}} = X_{\text{Mg},\text{M2}} - X_{\text{Na},\text{A}}$
edenite	(ed)	$\text{NaCa}_2\text{Mg}_4\text{AlSi}_7\text{O}_{22}(\text{OH})_2$	$X_{\text{ed}} = X_{\text{Na},\text{A}}$
tschermakite	(ts)	$\text{Ca}_2\text{Mg}_3\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{22}(\text{OH})_2$	$X_{\text{ts}} = X_{\text{ALM2}} - X_{\text{Na},\text{M4}} + X_{\text{Fe3+},\text{M2}}$
glaucoplane	(gln)	$\text{Na}_2\text{Mg}_3\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{22}(\text{OH})_2$	$X_{\text{gln}} = X_{\text{Na},\text{M4}} - X_{\text{Fe3+},\text{M2}}$
magneseoriebeckite	(mrb)	$\text{Na}_2\text{Mg}_3\text{Fe}^{3+}_2\text{Si}_6\text{O}_{22}(\text{OH})_2$	$X_{\text{mrb}} = X_{\text{Fe3+},\text{M2}}$
farroactinolite	(fact)	$\text{Ca}_2\text{Fe}_5\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2$	$X_{\text{fact}} = X_{\text{Fe2+},\text{M1}}$
ordered-tremolite	(otr)	$\text{Ca}_2\text{Mg}_3\text{Fe}_2\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2$	$X_{\text{otr}} = X_{\text{Fe2+},\text{M2}} - X_{\text{Fe},\text{M1}}$
Epidote	(ep)		
pistacite	(pst)	$\text{CaAl}_2\text{Fe}^{3+}_2\text{Si}_3\text{O}_{11}(\text{OH})_2$	$X_{\text{pst}} = 3X_{\text{Fe3+}}$
clinozoisite	(czo)	$\text{CaAl}_3\text{Si}_3\text{O}_{11}(\text{OH})_2$	$X_{\text{czo}} = 1 - 3X_{\text{Fe3+}}$
Chlorite	(chl)		
clinochlore	(cln)	$\text{Mg}_4\text{Al}_4\text{Si}_2\text{O}_{10}(\text{OH})_2$	$X_{\text{cln}} = X_{\text{Mg}}$
daphnite	(daph)	$\text{Fe}_4\text{Al}_4\text{Si}_2\text{O}_{10}(\text{OH})_2$	$X_{\text{dph}} = X_{\text{Fe2+}}$
Plagioclase	(pl)		
albite	(ab)	$\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$	$X_{\text{ab}} = X_{\text{Na}}$
anorthite	(an)	$\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$	$X_{\text{an}} = X_{\text{Ca}}$
Quartz	(qtz)	SiO_2	
Water	(w)	H_2O	

属変数の値を得ることができる。モニターパラメータは解く問題によって任意に選ぶことができるが、組成累帯を持つ固溶体から温度圧力を求める場合はその組成変数を与える。また、計算には必ず基準となる温度、圧力、組成のデータセット (T^r, P^r, X^r) が必要となり、変化量として得られた解は基準値に加えることで絶対値化される (例えば、 $T = T^r + dT$)。

2) 塩基性片岩中の角閃石への適用

Okamoto and Toriumi (2001, 2004) に従って、塩基性片岩中の角閃石についての定式化を行う。本解析は $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-FeO-MgO-CaO-Na}_2\text{O-H}_2\text{O}$ の 8 成分系において、角閃石 緑簾石 緑泥石 斜長石 石英 水という 6 相の平衡 (熱力学的自由度 = 4) について取り扱う。この鉱物組み合わせは緑色片岩相、藍閃石片岩相、緑簾石 角閃石相といった広い範囲の温度圧力条件で安定である (Liard and Albee, 1981)。

解析に用いる角閃石、緑簾石、緑泥石および斜

長石の端成分を表 1 に示す。角閃石は Na 角閃石、Ca 角閃石、Na-Ca 角閃石を想定して 7 端成分で表す (透閃石 フェロアクチノ閃石 エデン閃石 ツェルマク閃石 藍閃石 マグネシオリーベック閃石 ordered-tremolite)。ordered-tremolite は一般的な端成分ではないが、正則溶液モデルを導入するために便宜的に定義した。取り扱う示強変数は $T, P, X_{\text{tr}}, X_{\text{ftr}}, X_{\text{ed}}, X_{\text{ts}}, X_{\text{gln}}, X_{\text{mrb}}, X_{\text{otr}}, X_{\text{czo}}, X_{\text{pst}}, X_{\text{cln}}, X_{\text{daph}}, X_{\text{an}}, X_{\text{ab}}, X_{\text{SiO}_2}, X_{\text{H}_2\text{O}}$ の 17 個である。式 (4) に相当する化学量論的制約条件は以下のように書かれる。

$$\text{角閃石: } dX_{\text{tr}} + dX_{\text{ftr}} + dX_{\text{ed}} + dX_{\text{ts}} + dX_{\text{gln}} + dX_{\text{mrb}} + dX_{\text{otr}} = 0$$

$$\text{緑簾石: } dX_{\text{pst}} + dX_{\text{czo}} = 0$$

$$\text{緑泥石: } dX_{\text{cln}} + dX_{\text{dph}} = 0$$

$$\text{斜長石: } dX_{\text{ab}} + dX_{\text{an}} = 0$$

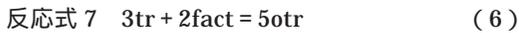
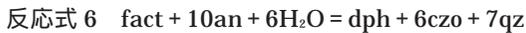
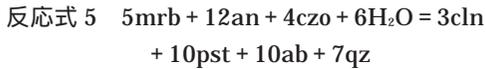
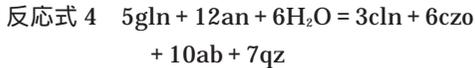
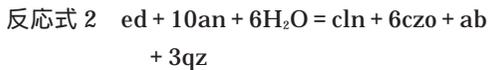
$$\text{石英: } dX_{\text{SiO}_2} = 0$$

$$\text{水: } dX_{\text{H}_2\text{O}} = 0$$

(5)

また、8 成分系に 15 個の相成分を導入したので、

15 - 8 = 7 個の独立な反応式がこれらの相成分の間に成立する。



式(3)で示した熱力学的平衡条件は上記のそれぞれの反応式について書かれる。

本解析では角閃石の活動度モデルの理想溶液部分について Mixing on sites model を導入するために、角閃石の組成変数を各結晶サイトの陽イオンのモル分率で表現すると便利である。そこで角閃石については式(5)の代わりに等価である以下の6個の制約条件を用いる。

$$\begin{aligned}
 \text{A site:} & \quad dX_{Na,A} + dX_{v,A} = 0 \\
 \text{M4 site:} & \quad dX_{Na,M4} + dX_{Ca,M4} = 0 \\
 \text{M1-3 site:} & \quad dX_{Mg,M1-3} + dX_{Fe,M1-3} = 0 \\
 \text{M2 site:} & \quad dX_{Mg,M2} + dX_{Fe,M2} + dX_{Fe3+.M2} \\
 & \quad + dX_{AlM2} = 0 \\
 \text{T1 site:} & \quad dX_{Al,T1} + dX_{Si,T1} = 0 \\
 \text{Charge balance:} & \quad dX_{Na,A} + 2dX_{Na,M4} + 4dX_{Ca,M4} \\
 & \quad + 6dX_{Mg,M1-3} + 6dX_{Fe,M1-3} \\
 & \quad + 4dX_{Mg,M2} + 4dX_{Fe,M2} \\
 & \quad + 6dX_{Fe3+.M2} + 6dX_{AlM2} \\
 & \quad + 12dX_{Al,T1} + 16dX_{Si,T1} = 0
 \end{aligned}
 \tag{7}$$

$X_{v,A}$ は A サイトにおける空孔のモル分率を示す。端成分のモル分率の表現では端成分の数が7個、式(5)が1個なのに対し、サイトの占有率を用いると変数が12個になるが式(7)が6個なので、角閃石の組成に関する独立変数はいずれも6で不変である。

また、熱力学的平衡条件について、反応式7のみは式(3)を用いることができない。2種類のMサイトでの Mg/Fe²⁺ 比を EPMA で個別に測定す

ることが不可能であり、ordered-tremolite の熱力学データが欠けているからである。従って、Mg/Fe²⁺ 比が M1-3 と M2 サイトの間で等しくなるという仮定で代用する。

$$\begin{aligned}
 & (X_{Fe,M1-3})^{-1} dX_{Mg,M1-3} - X_{Mg,M1-3} (X_{Fe,M1-3}) \\
 & \quad \cdot dX_{Fe,M1-3} - (X_{Fe,M2})^{-1} dX_{Mg,M2} + X_{Mg,M2} \\
 & \quad \cdot dX_{Fe,M2} = 0
 \end{aligned}
 \tag{8}$$

結果として、独立な反応式に関する6個の熱力学的平衡条件、角閃石固溶体に関する7個の制約条件、および他の相についての5個の化学量論的制約条件の計18個の関係式が得られる。一方で、変数は22個(T, P, $X_{Na,A}$, $X_{v,A}$, $X_{Na,M4}$, $X_{Ca,M4}$, $X_{Mg,M1-3}$, $X_{Fe,M1-3}$, $X_{Mg,M2}$, $X_{Fe,M2}$, $X_{Fe3+.M2}$, X_{AlM2} , $X_{Al,T1}$, $X_{Si,T1}$, X_{czo} , X_{pst} , X_{cln} , X_{dph} , X_{an} , X_{ab} , X_{SiO2} , X_{H2O})となり、独立な変数の数(22 - 18 = 4)は、熱力学的自由度と一致する。本解析では角閃石の組成から温度圧力を知ることが目的にするため、モニターパラメータとして角閃石の4組成($X_{Na,A}$, $X_{Na,M4}$, $X_{Mg,M2}$, $X_{Al,T1}$)を用いる。解析に用いた連立方程式を表2に示す。表2の中では、固溶体の活動度モデルは理想溶液として書かれているが、活動度モデルに従って、各項の表現を変えることができる。Okamoto and Toriumi (2004) では以下に述べるように非理想溶液として取り扱った。また、純成分として取り扱う石英($X_{SiO2} = 1$)と水($X_{H2O} = 1$)については表2の行列には組み込んでいない。

3) 活動度モデルと非理想パラメータの評価

角閃石の活動度モデルの理想溶液部分は、Dale *et al.* (2000) に従い、Mixing on Sites モデルを用いる (Okamoto and Toriumi, 2004, Table 2)。また、非理想部分は Powell and Holland (1993) に基づき、最もシンプルな正則(対称)溶液モデルを採用する。多結晶サイトを持つ多成分固溶体について、正則溶液モデルの活動度の非理想項は以下のように与えられる。

$$RT \ln a = (X_i^0 - X_i) \sum_j (X_j^0 - X_j) W_{ij} \tag{9}$$

a は端成分 a の活動度係数、 W_{ij} は端成分 i と j の間の相互作用エネルギー(マーズパラメータ)

である。X_iはそれぞれ端成分 i のモル分率、X_i⁰は純成分のモル分率である。7 端成分の場合、以下のような C₂ = 21 個の W_{ij} のセットが必要となる。

$$\begin{pmatrix} W_{tr-ed} & W_{tr-ts} & W_{tr-gln} & W_{tr-mrb} & W_{tr-fact} & W_{tr-otr} \\ - & W_{ed-ts} & W_{ed-gln} & W_{ed-mrb} & W_{ed-fact} & W_{ed-otr} \\ - & - & W_{ts-gln} & W_{ts-mrb} & W_{ts-fact} & W_{ts-otr} \\ - & - & - & W_{gln-mrb} & W_{gln-fact} & W_{gln-otr} \\ - & - & - & - & W_{mrb-fact} & W_{mrb-otr} \\ - & - & - & - & - & W_{fact-otr} \end{pmatrix} \quad (10)$$

式 (10) の W_{ij} を用いて、例えば透閃石の活動度係数部分は以下のように表される。

$$\begin{aligned} RT \ln \quad & \text{tr} \\ = & -(1 - X_{tr}) \chi - X_{ed} W_{tr-ed} - X_{ts} W_{tr-ts} - \\ & X_{gln} W_{tr-gln} - X_{mrb} W_{tr-mrb} - X_{fact} W_{tr-fact} - \\ & X_{otr} W_{tr-otr} \\ & - (-X_{ed} \chi - X_{ts} W_{ed-ts} - X_{gln} W_{ed-gln} - \\ & X_{mrb} W_{ed-mrb} - X_{fact} W_{ed-fact} - X_{otr} W_{ed-otr}) \\ & - (-X_{ts} \chi - X_{gln} W_{ts-gln} - X_{mrb} W_{ts-mrb} - \\ & X_{fact} W_{ts-fact} - X_{otr} W_{ts-otr}) \\ & - (-X_{gln} \chi - X_{gln} W_{gln-mrb} - X_{fact} W_{gln-fact} - \\ & X_{otr} W_{gln-otr}) \\ & - (-X_{mrb} \chi - X_{mrb} W_{gln-fact} - X_{otr} W_{mrb-otr}) - \\ & (-X_{fact} \chi - X_{otr} W_{fact-otr}) \quad (11) \end{aligned}$$

ギブス法の計算では、端成分のモル分率に各サイトの陽イオンのモル分率 (表 1) を代入し、全微分した形で導入される。例えば、RT ln tr の X_{Na,A} による偏微分は以下のように書かれる。

$$\begin{aligned} (RT \ln \quad & \text{tr}) X_{Na,A} \\ = & -(X_{Mg,M2} - 2X_{Na,A} - 1) W_{tr-ed} + (X_{Al,M2} - X_{Na,M4} + \\ & X_{Fe3+.M2}) \chi W_{tr-ts} - W_{ed-ts} + (X_{Na,M4} - X_{Fe3+.M2}) \\ & (W_{tr-gln} - W_{ed-gln}) + X_{Fe3+.M2} (W_{tr-mrb} - \\ & W_{ed-mrb}) + X_{Fe,M2} (W_{tr-fact} - W_{ed-fact}) + \\ & (X_{Fe,M2} - X_{Fe,M13}) \chi W_{tr-otr} - W_{ed-otr} \quad (12) \end{aligned}$$

この項は、表 2 の行列の dX_{Na,A} の係数として加えられる。

角閃石固溶体はその組成不混和から非常に大きな非理想性が予想されてきたが、その評価には不十分な点が多い。2 成分の正則溶液ではソルバス

の臨界温度 T_c との関係、W_{ij} = 2RT_c から W_{ij} の大きさが推定される。しかし、角閃石が低温で安定であるため実験が困難であること、天然の角閃石は 2 成分系からはほど遠いことから、実際に端成分の間の臨界温度を個別に推定することは難しい。そこで、Okamoto and Toriumi (2004) では天然の多数の角閃石組成サンプルを用いて W_{ij} の値を最適化した。表 3 は得られた W_{ij} の値を示している。最適化の詳しい手法はここには記さないが、Holland and Blundy (1994) の角閃石 斜長石温度計 (tr + ab = ed + 4qtz) を利用しているため、得られた活動度の適用範囲は温度計の適用可能範囲に限定される。

緑泥石、斜長石および緑簾石固溶体の活動度モデルはそれぞれ 2 成分系で既存の論文のモデルに従った (Okamoto and Toriumi 2004, Table 5)。

4) 熱力学データ

解析には Holland and Powell (1990, 1998) の内的に一貫性のあるデータセットを用いる。エデン閃石、フェロアクチノ閃石については、彼らより新しいバージョンのデータを用いる (Holland and Blundy, 1994; Dale *et al.*, 2000)。また、水のフガシィおよび比熱に関しては、前者が温度と圧力の関数、後者が温度の関数として計算の中に導入した (Holland and Powell, 1990, 1998)。

III . 三波川変成帯の塩基性片岩への適用

1) 解析試料

ギブス法による解析は三波川変成帯四国中央部別子地域の塩基性片岩中の角閃石の組成累帯構造を用いて行う。三波川変成帯は日本列島に沿って数百キロメートルにわたって分布する典型的な高圧中間型変成帯である (Miyashiro, 1961)。その中で四国中央部は低変成度から高変成度までの岩石が連続的に露出するという特徴を持つ。図 1 は泥質片岩の鉱物組み合わせによって定義された鉱物分帯図である (Higashino, 1990)。変成度の低い方から、緑泥石帯、ザクロ石帯、曹長石黒雲母帯、灰曹長石黒雲母帯と呼ばれる。塩基性片岩は厚さ数センチから数十メートルの層またはレンズとし

表 3 最適化によって得られた角閃石固溶体のマージラスパラメータ (W_{ij}) の値とその誤差 (2σ) (Okamoto and Toriumi, 2004) .

表中の⁺印は最適化の際、既存のデータを採用したもの。最適化はギブス法のアルゴリズムを利用し、三波川変成帯の 421 個の角閃石組成を用いて行った。ギブス法のアルゴリズムを用いると、任意の角閃石の組成に対して 6 個の変数 (T, P, X_{pst} , X_{cln} , X_{ab} , $X_{\text{Al,Tl}}$) が解として得られる。この 6 個のうち $X_{\text{Al,Tl}}$ と T の値はギブス法解析によらずに独立に得ることができる。この 2 種類の変数について、ギブス法の解と ' 既知 ' の値との差の 2 乗和が最小となるように W_{ij} の値を最適化した。' 既知 ' の温度を求める際、Holland and Blundy (1994) の角閃石 斜長石温度計を利用したため、表 4 の W_{ij} は Na 角閃石には対応していない。

Table 3 Magnitudes (KJ/mole) of obtained Margules parameters with 2σ error.

	ed	ts	gln	mrb	fact	otr
tr	19.6 ± 0.6	20 ⁺	- 2.4 ± 3.7	- 15.9 ± 2.6	0 ⁺	- 9.0 ± 3.4
ed		38.2 ± 2.2	2.2 ± 3	33.4 ± 2.2	6.8 ± 6.4	- 2.2 ± 3.0
ts			20.2 ± 2.4	- 12.3 ± 4.7	78.6 ± 13.3	69.6 ± 8.9
gln				0 ⁺	60.4 ± 7.7	51.4 ± 4.3
mrb					34.8 ± 14.2	25.8 ± 10.8
fact						0 ⁺

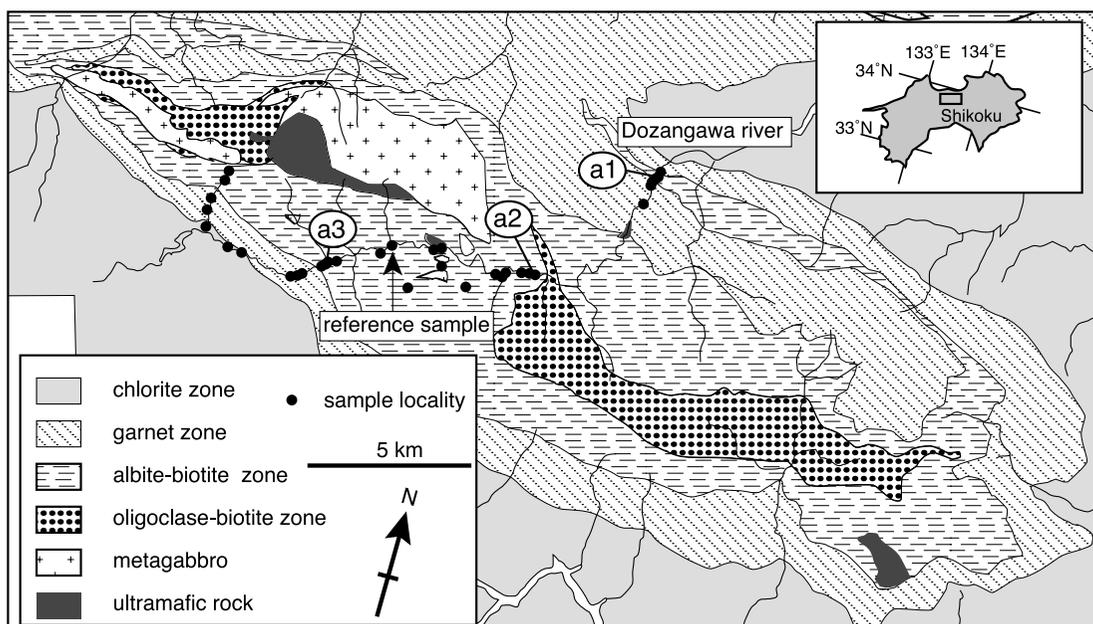


図 1 三波川変成帯四国中央部の変成分帯図 (Higashino, 1990 を一部改変) .
黒丸は解析に用いた塩基性片岩を採取した場所を示す .

Fig. 1 Metamorphic zonation of the Sanbagawa metamorphic belt in the central Shikoku (Higashino, 1990) with sample localities.

表 4 計算に用いた基準温度，圧力，組成の値。

T()	P(Gpa)	X ^r _{czo}	X ^r _{pst}	X ^r _{cln}	X ^r _{daph}	X ^r _{ab}	X ^r _{an}	X ^r _{V,A}	X ^r _{Na,A}
386	0.3	0.096	0.904	0.540	0.460	0.992	0.008	0.947	0.053
X ^r _{Na,M4}	X ^r _{Ca,M4}	X ^r _{Mg,M13}	X ^r _{Fe,M13}	X ^r _{Mg,M2}	X ^r _{Fe,M2}	X ^r _{Fe3+ ,M2}	X ^r _{Al,M2}	X ^r _{Al,T1}	X ^r _{Si,T1}
0.196	0.804	0.631	0.369	0.531	0.310	0.069	0.087	0.016	0.984

て，どの鉱物帯の中に数多く分布している。解析には曹長石黒雲母帯，ザクロ石帯および緑泥石帯から採取した塩基性片岩を用いる（図 1）。

別子地域の塩基性片岩には一般的に角閃石 + 緑簾石 + 緑泥石 + 斜長石 + 石英 + 白雲母 + スフェーン ± ザクロ石 ± 方解石 ± 電気石 ± アパタイト ± 酸化物 ± 硫化物という鉱物が存在する。解析に用いる角閃石 + 緑簾石 + 緑泥石 + 斜長石 + 石英という鉱物組み合わせは全体の体積のおよそ 80% 以上を占め，角閃石の成長時には常に存在していたと考えられる（Otsuki and Banno, 1990; Okamoto and Toriumi, 2004）。鉱物の化学組成は東京大学の電子プローブ顕微鏡（EPMA; JEOL8900）を用いて分析した。加速電圧は 12kV，電流は 12nA を用いた。角閃石の Fe²⁺/Fe³⁺ 比は Holland and Blundy (1994), Dale *et al.* (2000) に従って計算し，緑泥石についてはすべて Fe²⁺ として取り扱う。

三波川変成帯四国中央部別子地域の角閃石は Na 角閃石，Ca 角閃石，Na-Ca 角閃石の組成領域に入り，一般的に非常に明瞭な組成累帯構造を持つ。ザクロ石のようにきれいな同心円状の組成累帯を持つものは少ないが，コアからリムまでの組成変化パターンは同一の試料の中では変化しない。角閃石の名前は組成領域により細かく区分されているが，ここでは Na[M4] と Al[T1] の量を用いて，アクチノ閃石（act: Al[T1] < 0.5, Na[M4] < 0.5），ホルンブレンド（hbl: Al[T1] > 0.5, Na[M4] < 0.5），ウィンチ閃石（win: Al[T1] < 0.5, 0.5 < Na[M4] < 1.5），パロア閃石（bar: Al[T1] > 0.5, 0.5 < Na[M4] < 1.5），Na 角閃石（Na-amp: Na[M4] > 1.5）と呼ぶことにする。四国中央部の角閃石の組成累帯構造は

変成分帯に対してほぼ系統的な変化を示し，これまでも多くの詳細な記載がなされている（例えば，Otsuki and Banno, 1990; Nakamura and Enami, 1994; Banno, 2000; Yagi and Takeshita, 2002）。

高変成度の曹長石黒雲母帯の岩石のマトリックスに存在する一般的な角閃石は，bar hbl act という組成変化を示す。また，bar hbl win act もしばしば見られ，まれに act hbl という組成パターンも観察される。一方，低変成度の緑泥石帯では（Na-amp）win act，または Al-, Na-rich act Al-, Na-poor act という組成変化を持つ。ザクロ石帯では曹長石黒雲母帯近傍では bar hbl act という組成変化を示し，低変成度側では（Na-amp）win act という組成変化を示す。

2) 解析結果

表 4 は計算に必要な基準となる温度・圧力・固溶体組成を示している。本解析では曹長石黒雲母帯の 1 試料のマトリックスの角閃石のリム（アクチノ閃石）が緑簾石，緑泥石，斜長石のリムと平衡であったと仮定し，基準組成とした。基準温度は Holland and Blundy (1994) の角閃石 斜長石の温度計を用いて推定した。しかし，上記の鉱物組み合わせでは適用可能な圧力計が存在しない。本解析ではアクチノ閃石の組成の安定領域から 0.3 GPa に設定した。基準圧力の計算への影響を小さくするために，すべての試料の角閃石組成を 1 つの基準セットからの差として計算した。また，ギブス法では線形化を行っているために（式 3），組成変化は微小である方が望ましい。本解析では，一回の行列計算の中で角閃石各組成の変化が 0.01 より小さくなるよう設定し，任意の組成まで

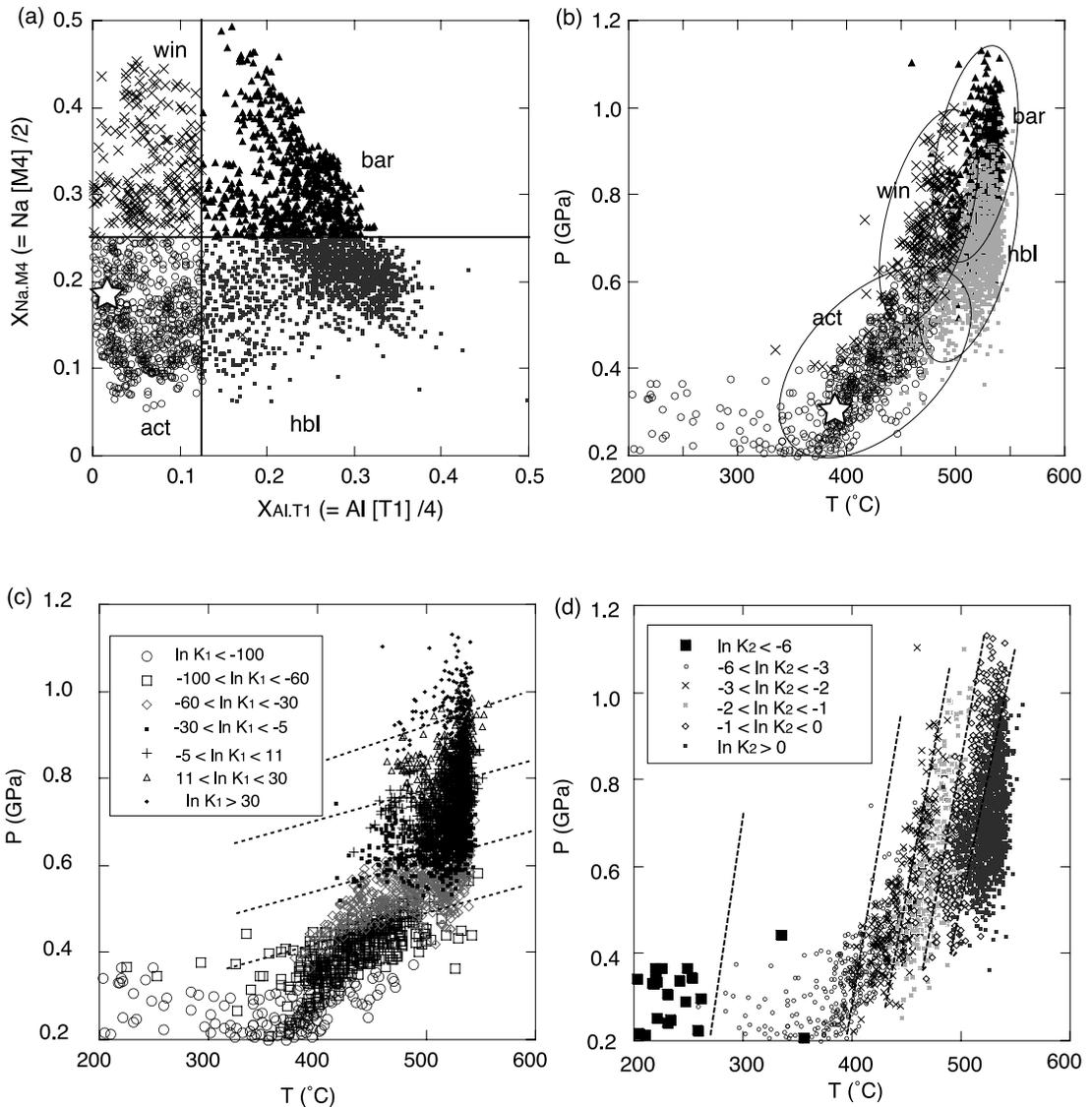


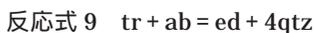
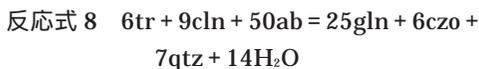
図 2 別子地域の 3065 角閃石組成 (アクチノ閃石 591, パロア閃石 692, ホルンブレンド 1564, ウィンチ閃石 218) に対する解析結果 (試料採取場所は図 1 の黒丸)。

(a) 解析した角閃石の $X_{Al,T1} - X_{Na,M4}$ プロット。(b) 解析によって得られた温度圧力。すべての温度圧力は一つの基準点 (星印) からの差として計算している。楕円は hbl, act, win, bar の安定領域を示す。(c), (d) 計算された組成をそれぞれ反応式 8 と反応式 9 の分配係数に直し, その大きさにプロットしたもの。 $K_1 = a_{gl}^{25} a_{cz} a_{f_{H_2O}}^{14} / a_{tr}^6 a_{cl}^9 a_{ab}^{50}$, $K_2 = a_{ed} / a_{ab}$ 。分配係数の計算の際には, それぞれの活動度は理想部分のみを用い, f_{H_2O} を P で代用した。このため, 等 $\ln K$ の点がきれいに曲線には乗っていないが, 大きな傾向は Maruyama *et al.* (1986), Holland and Blundy (1994) の結果と調和的である。

Fig. 2 Calculated results for 3065 amphibole compositions (act 591, bar 692, hbl 1564, win 218) from Bessi area.

繰り返し計算を行った (Okamoto and Toriumi, 2004, Fig. 1)

図2は三波川変成帯四国別子地域のNa-Ca角閃石, Ca角閃石の3065点の角閃石組成 (win 218, act 591, hbl 1564, bar 591) を解析した結果を温度圧力上にプロットしたものである。結果例の詳細はOkamoto and Toriumi (2004) のTable 8を参照して頂きたい。活動度モデルの最適に用いたHolland and Blundy (1994) の温度計と整合性を持たせるため, $Na[M4]$ が1.0を超えるような角閃石には適用していない。図2(b) からそれぞれの角閃石組成の温度圧力上における安定領域が類推できる。Ca角閃石 (hbl, act) はNa-Ca角閃石 (bar, win) よりも高压側で安定であり, またhblとbarはそれぞれactとwinより高温側に存在することがわかる。このような相対的な関係はOtsuki and Banno (1990) で予想されている安定領域と調和的である。また, それぞれの角閃石の安定領域は重なり合っており, $Na[M4]$ と $Al[T1]$ 以外の組成の影響も受けていることがわかる。図3(c) と (d) は計算結果を用いて, よく知られている以下の2反応について分配係数の大きさごとに区別して温度圧力上にプロットしてみたものである。



反応式 8, 9 はそれぞれ反応式 1 と 2, 反応式 1 と 4 によって導かれる。gln-tr に関連する分配 K_1 は圧力依存性が高く, ed-tr に関連する分配 K_2 は温度依存性が高いことが見てとれる。この傾向はMaruyama *et al.* (1986), Holland and Blundy (1994) などの既存の研究により明らかになっている傾向と調和的である。ギブス法解析は反応曲線を書く場合とは異なり視覚的にわかりづらい部分があるが, 解析結果を分配係数に直すことによって他の例えば実験的なデータと比較することができる。

個々の角閃石の組成を温度圧力に転換できるため, 粒子のコアからリムまでの組成変化は角閃石成長時の温度圧力経路を表す。図3は曹長石黒雲

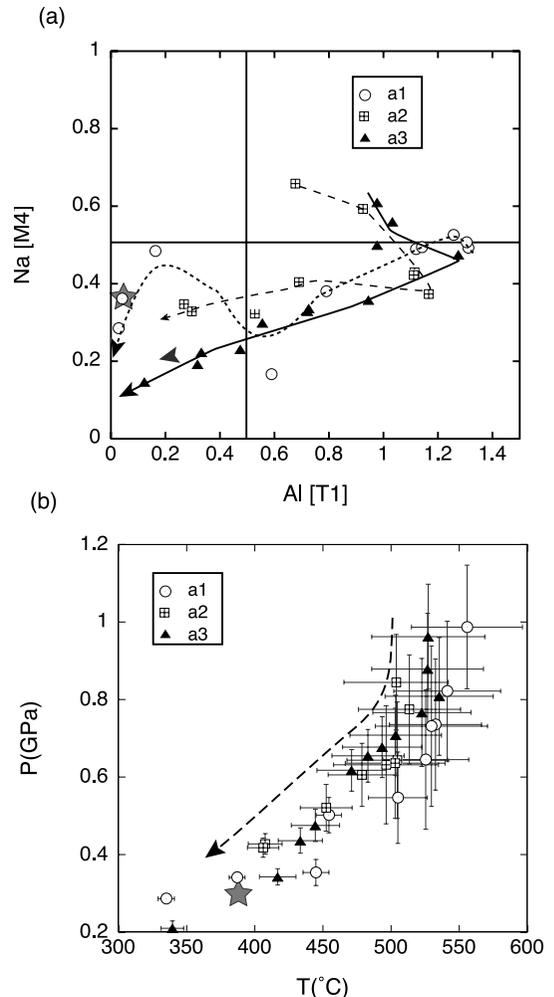


図3 曹長石黒雲母帯のマトリックスに存在する代表的な角閃石の組成変化と温度圧力経路。矢印はコアからリムまでの変化を示す。エラーバーはKohn (1993) に従い誤差伝播方程式により推定された dT , dP のランダム誤差 (1)。

Fig. 3 Representative compositional zonings and corresponding P-T paths of the albite-biotite zone samples.

母帯の代表的な bar hbl act という組成累帯構造を持つ角閃石から得た温度圧力経路である。試料 a1, a2, a3 の場所は図1に示している。基準圧力には仮定が入っているが, 相対的な経路の形に対する基準圧力の影響は小さい (Okamoto and Toriumi, 2001)。また, 得られた最高温度圧

力は Enami *et al.* (1994) によって推定されている曹長石黒雲母帯の値とほぼ調和的である。最高温度圧力は Na₄A] に富むパロア閃石組成に対応する。ザクロ石から推定される温度圧力経路が主に温度圧力上昇期のものである (Inui and Toriumi, 2004) のに対して、角閃石から得られる温度圧力経路は変成帯上昇期 (減圧) に対応する。また、その温度圧力経路には大きく二つの部分があることがわかる。高温部 (bar hbl) では非常に dP/dT が大きいのにに対して、500 , 0.6 Gpa あたりで屈曲し、低温部 (hbl act) の dP/dT は小さくなる。

図 3 で温度圧力についてのエラーバーは、基準点から離れるほど、すなわち角閃石の組成変化が大きいほど大きくなっている。ここでいう誤差とは、各パラメータ (S^0 , V^0 , T^0 , V^i , X^i 's, $dX_{Na,A}$, $dX_{Na,M4}$, $dX_{Mg,M2}$, $dX_{Al,T1}$) が潜在的に持つランダム誤差が計算の中で伝播した dP, dT の誤差 (1) である (Kohn, 1993)。アクチノ閃石を基準組成としているため、パロア閃石、ホルンブレンド組成に対応する誤差は大きく、 dT , dP が 30 , 0.2 Gpa を超えるものも存在する (図 3)。角閃石を用いた本解析における誤差は Kohn (1993) で評価されているザクロ石を用いたギブス法解析の場合と比べて大きい。このことはモニターパラメータの変化の大きさのみでは説明がつかない。取り扱う系、すなわち解くべき行列がもともと大きな誤差を生じやすいものであったと考えられる。Kohn (1993) では、同じザクロ石の組成累帯構造を用いた解析でも、計算に用いる共生鉱物を変えると結果の温度圧力経路は変わらないにも関わらず、 dT と dP の大きさが変化することを指摘している。曹長石黒雲母帯内の異なる場所から得られた温度圧力経路には微小な違いが見られるが、誤差が大きいために現時点ではその空間的变化を議論することは残念ながら難しい。

IV. おわりに

一般的に解析の誤差は 2 種類に分類される。一つは、統計的に扱うことのできるランダム誤差で、もう一つは系統誤差でこちらは繰り返し測定に

よっても統計的に扱うことはできない。天然の岩石を熱力学的に解析するには、系統誤差の要因として、組成分析機器、平衡組織の認定、化学組成 (モル分率, Fe^{2+}/Fe^{3+} 比) の決定、活動度モデルなどが挙げられる。固溶体を用いた温度圧力履歴の解析を行う場合、「平衡な鉱物の組成セット」を天然の岩石から選び出すことは、通常困難な作業であり、おもな系統誤差の原因となる。ギブス法の最大の利点は「平衡な鉱物組み合わせ」の仮定のみを必要とし、組成のセットを選ぶ際の系統誤差を最小にすることといえる。

ギブス法解析では組成変数が多いより複雑な固溶体を対象にするほど、適用できる全岩組成、温度圧力領域が広がる。角閃石固溶体は組成変数 (端成分) の数が多く、一般的に組成累帯構造を持つためにギブス法解析に非常に適しているといえる。すなわち、広い範囲で連続的な温度圧力経路を得るのに有用である。しかし、角閃石を用いた解析は大きな行列計算 (表 3) を行うために、dP と dT のランダム誤差は大きくなってしまふ。ランダム誤差を小さくするには以下の 2 つの方法が考えられる。

- 1) 基準点を多く設定し、モニターパラメータの変化を小さくする。
- 2) 系の自由度に対して余剰に組成変数を与え、平衡の条件式を減らす。

Okamoto and Toriumi (2001) では角閃石のすべての組成を与えることにより、平衡の条件式を 1 つ減らして、行列を簡素化し解析を行っている。また、共存鉱物のすべての組成変化まで与えるならば、平衡の条件式 2 つのみで解くことができる (Ikeda, 2004)。ただし、基準組成を多く定めること、共生鉱物の組成を与えることは、系統誤差を増大させることを留意する必要がある。現時点では、ギブス法と Ikeda (2004) の解析法を組み合わせることが、全体としてより誤差の小さい温度圧力経路の推定するために有効であろう。

これまで述べてきたように組成累帯構造を持つ角閃石を用いた解析は、連続的な温度圧力経路を得るための方法として極めて高いポテンシャルを持っているといえる。しかし、ザクロ石とは異なる

り、固溶体の諸性質の理解がまだ十分とはいえない。Okamoto and Toriumi (2004) では角閃石固溶体の活動度について正則溶液モデルの形で最適化を行ったが以下のような問題点がある。1) 共生鉱物の組成を完全には再現できていない、2) Na 角閃石には適用できない、3) エンタルピーに対しては最適化されていない、4) 非理想エネルギーの非対称性を考慮していない。

ギブス法解析の枠組みはほぼ確立しており、今後、角閃石固溶体の熱力学的な諸パラメータを天然の現象に対応するようより改善していくことにより、より信頼性の高い連続的な温度圧力履歴の解析が可能になると考えられる。

謝 辞

本総説の内容は Okamoto and Toriumi (2004) を加筆修正したものである。鳥海光弘教授、坂野昇平教授、臼杵直博士、岩崎一郎博士、乾 睦子博士、山口はるか博士には研究を進める上で多くの議論をしていただいた。匿名の査読者のご指摘は、本総説を改善する上で有益であった。ここに感謝の意を表したい。

文 献

- Banno, Y. (2000) Intermediate high-pressure exhumation of the northern segment of the Sanbagawa metamorphic belt, Saruta-gawa area, central Shikoku, Japan. *Lithos*, **50**, 289-303.
- Dale, J., Holland, T. and Powell, R. (2000) Hornblende-garnet-plagioclase thermometry: A natural assemblage calibration of the thermodynamics of hornblende. *Contrib. Mineral. Petrol.*, **140**, 353-362.
- Enami, M., Wallis, S.R. and Banno, Y. (1994) Paragenesis of sodic pyroxene-bearing quartz schists: Implications for P-T history of the Sanbagawa belt. *Contrib. Mineral. Petrol.*, **116**, 182-198.
- Higashino, T. (1990) The higher-grade metamorphic zonation of the Sanbagawa metamorphic belt, in central Shikoku Japan. *J. Metamorphic Geol.*, **8**, 413-423.
- Holland, T. and Blundy, J. (1994) Non-ideal interactions in calcic amphiboles and their bearing on amphibole-plagioclase thermometry. *Contrib. Mineral. Petrol.*, **116**, 433-447.
- Holland, T.J.B. and Powell, R. (1990) An enlarged and updated internally consistent thermodynamic data set with uncertainty and correlations: The system $\text{Na}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{MgO}-\text{MnO}-\text{FeO}-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{TiO}_2-\text{C}-\text{H}_2\text{O}$. *J. Metamorphic Geol.*, **8**, 89-124.
- Holland, T.J.B. and Powell, R. (1998) An internally consistent thermodynamic data set for phases of petrological interest. *J. Metamorphic Geol.*, **16**, 309-343.
- 池田 剛 (1995) Gibbs method を用いた変成岩の温度圧力の推定. 岩鉱, **90**, 1-12.
- Ikeda, T. (2004) Pressure-temperature conditions of the Ryoke metamorphic rocks in Yanai district, SW Japan. *Contrib. Mineral. Petrol.*, **146**, 577-589.
- Inui, N. and Toriumi, M. (2002) Prograde pressure-temperature paths in the pelitic schists of the Sambagawa metamorphic belt, SW Japan. *J. Metamorphic Geol.*, **20**, 563-580.
- Inui, M. and Toriumi, M. (2004) Prograde pressure-temperature paths in the pelitic schists of the Sambagawa metamorphic belt, SW Japan. *J. Metamorphic Geol.*, **20**, 563-580.
- Kohn, M.J. (1993) Uncertainties in differential thermodynamic (Gibbs' method) P-T paths. *Contrib. Mineral. Petrol.*, **113**, 24-39.
- Laird, J. and Albee, A.L. (1981) Pressure, temperature and time indicators in mafic schists: Their application to reconstructing the polymetamorphic history of Vermont. *Amer. J. Sci.*, **281**, 127-175.
- Maruyama, S., Cho, M. and Liou, J.G. (1986) Experimental investigations of blueschists-green schists transition equilibria: Pressure dependence of Al_2O_3 contents in sodic amphiboles? A new geobarometer. *Geol. Soc. Amer. Memoir*, **164**, 1-16.
- Miyashiro, A. (1961) Evolution of metamorphic belts. *J. Petrol.*, **2**, 277-311.
- Nakamura, C. and Enami, M. (1994) Prograde amphiboles in hematite-bearing basic and quartz schists in the Sanbagawa belt, central Shikoku: Relationship between metamorphic field gradient and P-T paths of individual rocks. *J. Metamorphic Geol.*, **12**, 841-852.
- Okamoto, A. and Toriumi, M. (2001) Application of differential thermodynamics (Gibbs' method) to amphibole zonings in the metabasic system. *Contrib. Mineral. Petrol.*, **141**, 268-286.
- Okamoto, A. and Toriumi, M. (2004) Optimal mixing properties of calcic and subcalcic amphiboles; Application of Gibbs' method to the Sanbagawa schists, SW Japan. *Contrib. Mineral. Petrol.*, **146**, 529-545.
- Otsuki, M. and Banno, S. (1990) Prograde and retrograde metamorphism of hematite-bearing basic schists in the Sanbagawa belt in central Shikoku. *J. Metamorphic Geol.*, **8**, 425-439.
- Powell, R. and Holland, T.J.B. (1993) On the formulation of simple mixing models for complex

- phases. *Amer. Mineral*, **78**, 1174-1180.
- Spear, F.S. (1993) *Metamorphic phase equilibria and Pressure-Temperature-Time Paths*. Mineral. Soc. Amer. Washington, DC.
- Spear, F.S. and Selverstone, J. (1983) Quantitative P-T paths from zoned minerals: Theory and tectonic applications. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, **83**, 348-357.
- Spear, F.S., Ferry, J.M. and Rumble, D. III (1982) Analytical formulation of phase equilibria: The Gibbs method. In Ferry J.M. ed.: *Characterization of Metamorphism through Mineral Equilibria*. (Rev. in Mineral., **10**), 105-152. Min. Soc. Amer.
- Yagi, K. and Takeshita, T. (2002) Regional variation in exhumation and strain rate of the high-pressure Sambagawa metamorphic rocks in central Shikoku, south-west Japan. *J. Metamorphic Geol.*, **20**, 633-647.

(2004年6月18日受付, 2004年9月13日受理)