# 相対地質温度圧力計とギブス法による領家変成岩類の 温度圧力条件と温度圧力経路

池田剛\*

# Pressure-temperature Conditions and Pressure-temperature Paths of the Ryoke Metamorphic Rocks Based on Relative Geothermobarometry and Gibbs Method

Takeshi IKEDA \*

#### Abstract

Thermodynamic consideration of equilibria among garnet, biotite, plagioclase, and quartz enables us to estimate pressure-temperature conditions of pelitic and siliceous rocks occurring in a wide range of metamorphic grades, as a difference from the condition of a reference sample. Application of this technique to the Ryoke metamorphic rocks in the Yanai district provides the thermobaric structure of the area in more detail than was available before.

The Gibbs method applied to a low-grade siliceous rock of the area yields a decompressional pressure-temperature path. The validity of the result is still ambiguous and should be evaluated petrographically in terms of constancy of mineral assemblage during garnet growth.

Key words: relative geothermobarometer, Gibbs method, pressure-temperature conditions, pressure-temperature paths, Ryoke metamorphic rocks キーワード:相対地質温度圧力計,ギプス法,温度圧力条件,温度圧力経路,領家変成岩類

#### I.はじめに

白亜紀後期のユーラシア大陸東縁で生じた地質 現象は,近年飛躍的に理解されてきた(本特集号)。 多くの数値シミュレーションはこのプレート収束 域の地殻内部の温度圧力やその時間変化を予言し ている(例えば, Iwamori, 2000, 2002; Miyazaki and Okumura, 2002; Okudaira and Yoshitake, 2004)。そのモデルの妥当性を検討する意 味でも,当時の収束域で形成された三波川,領家 の両変成岩類の温度圧力条件の空間分布や,個々 の岩石の温度圧力の時間変化(温度圧力経路)は, 非常に重要な情報である。 三波川変成帯では, Enami *et al.*(1994)によっ て地域による圧力差が検出され,温度圧力分布が 高い空間分解能で明らかになった。さらに,ギブ ス法(Spear *et al.*, 1982)がザクロ石や角閃石の 累帯構造に適用され,温度圧力経路が定量的に議 論されるようになった(Okamoto and Toriumi, 2001, 2004; Inui and Toriumi, 2002)

一方,領家変成岩類では,中変成度で有効な圧 力計がないために圧力の空間分布がよくわかって いなかった。近年,Ikeda(2004a)が圧力を相対 的に評価する新しい手法を提案し,温度圧力の空 間分布を求めた。本論文では,Ikeda(2004a)の 手法を解説すると共に,ギブス法が未だ領家変成

<sup>\*</sup> 九州大学大学院理学研究院地球惑星科学部門

<sup>\*</sup> Department of Earth and Planetary Sciences, Graduate School of Science, Kyushu University

岩類に適用されていない原因について議論する。

# II. ザクロ石 黒雲母 斜長石 石英の 平衡温度圧力を求める手法

#### 1)原理

領家変成岩類に卓越する泥質岩の鉱物共生は, 変成度の上昇に伴って規則的に変化し,変成分帯 に用いられている(Morikiyo, 1986; Wang *et al.*, 1986; Okudaira *et al.*, 1993; Hokada, 1998; Ikeda, 1998a; Kawakami 2001)。帯の分布は定 性的に温度,圧力の空間分布を示していると考え られている。しかし,鉱物共生が変化することは, 共通の地質温度圧力計をすべての帯に適用するこ とを困難にする。異なる地質温度圧力計を異なる 帯に適用すると,手法間の系統的な差異と真の温 度圧力の差異を区別する必要が生じるが,それは 一般に容易ではない。

一方で, ザクロ石, 黒雲母, 斜長石, 石英の4 相共存は広い温度範囲の泥質, 珪質岩類に見られ る。白雲母の安定な低温領域ではこの共生を用い た地質圧力計が提案されている(Hoisch, 1990)。 しかし, 白雲母不安定の高温領域までの外挿の妥 当性は保証されていない。Ikeda(2004a)はこの 4 相共存の平衡圧力を, ある基準値との相対値と して求める方法を示した。基準値は珪線石とこの 4 相が共存する試料の圧力であり, 従来の地質温 度圧力計によって求められる。以下に相対圧力を 求める手法の原理を示す。

ザクロ石,斜長石,黒雲母,石英の4相共存では, ザクロ石と黒雲母の間のFeとMgの交換反応のほかに,次の化学量論的な関係が成立する。

$$\begin{array}{c|c} Mg_{3}Al_{2}Si_{3}O_{12}+2\ Ca_{3}Al_{2}Si_{3}O_{12}\\ pyrope grossular\\ +3\ KMg_{2}AlSi_{2}Al_{2}O_{1}(OH) + 6\ SiO_{2}\\ estonite quartz\\ = 3\ KMg_{3}Si_{3}AlO_{1}(OH) + 6\ CaAl_{2}Si_{2}O_{8}\\ phlogopite anorthite\\ \end{array}$$

ある条件 (P<sub>0</sub>, T<sub>0</sub>) でザクロ石, 黒雲母, 斜長石,

石英が共存する時,反応(1)について以下の等式 が成立する。

$$0 = G_{P_0,T_0}^0 + RT_0 \ln K_{P_0,T_0}$$
 (2)

ここで, *G*<sup>o</sup>は *P*<sub>o</sub>, *T*<sub>o</sub>における反応(1)の純相 のギブス自由エネルギー差 *R*は気体定数である。 *K*はその時の平衡定数で,相成分 *i*の活動度 *ai*を 用いて次のように定義される。

$$K = \frac{a_{\text{anorthite}}^{6} a_{\text{phologopite}}^{2}}{a_{\text{pyrope}} a_{\text{grossular}}^{2} a_{\text{eastonite}}^{3}}$$
(3)

別の条件(P<sub>1</sub>, T<sub>1</sub>)でこれら4相が共存する時, (2)式同様に以下の等式が成立する。

$$0 = G_{P_1,T_1}^0 + RT_1 \ln K_{P_1,T_1}$$
(4)

この2つの条件での *G*の間には次のような関係 が示される。

$$G_{P_1,T_1}^0 = G_{P_0,T_0}^0 - \sum_{T_0}^{T_1} SdT + VdP \quad (5)$$

ここで, *S*, *V*はそれぞれ反応のエントロピー と反応による体積変化である。(2)式と(5)式を (4)式に代入すると

$$RT_{1}\ln K_{P_{1},T_{1}} = RT_{0}\ln K_{P_{0},T_{0}} + \int_{T_{0}}^{T_{1}} SdT - \int_{P_{0}}^{P_{1}} VdP$$
(6)

を得る。考える温度圧力領域で , *S* , Vを一定 と仮定すると ,

$$RT_{1} \ln K_{P_{1},T_{1}} = RT_{0} \ln K_{P_{0},T_{0}} + S(T_{1} - T_{0}) - V(P_{1} - P_{0})$$
(7)

となる。

今, ザクロ石, 黒雲母, 斜長石, 石英の4相に 加え, 珪線石が共存する試料(基準試料)を考え る。この試料の平衡温度圧力は, 既存の地質温度

(1)

圧力計を用いて求めることができるし,この試料の反応(1)の平衡定数も求めることができる。これらをそれぞれ T<sub>0</sub>,P<sub>0</sub>,K<sub>P0T0</sub>とすると,珪線石を欠く試料の温度圧力(T<sub>1</sub>,P<sub>1</sub>)は(7)式と既存の ザクロ石 黒雲母地質温度計を連立させることによって求めることができる。つまり,圧力 P<sub>1</sub>を P<sub>0</sub>との相対値として求めることができる。

#### 2)計算手順

まず,基準試料およびその温度圧力条件(*T*<sub>0</sub>, *P*<sub>0</sub>)を次のように求めた。後述する柳井地域の珪 線石 カリ長石帯では,ザクロ石,黒雲母,斜長 石,石英,珪線石が共存する。同一露頭から採集 した2試料に2種のザクロ石 黒雲母地質温度計 (Ferry and Spear, 1978 と Hodges and Spear, 1982)と2種のザクロ石 珪線石 石英 斜長石 (GASP)地質圧力計(Ghent, 1976 と Koziol and Newton, 1988)を適用し,合計8個の温度圧力の 解を求めた。それらは 1.0 kbar,20 の範囲で一 致したので,2つのうちの1つの試料を基準試料 とし,平均値(745, 6.05 kbar)をその温度圧 力条件(*T*<sub>0</sub>, *P*<sub>0</sub>)とした。

次に,基準試料の温度圧力条件での反応(1)の *S*, *V*の値は,Holland and Powell(1998) のデータベースを用いて計算した。この値の変動 は1bar~10kbar,300~1,000 の範囲で2% 未満なので,定数とみなす仮定は妥当であろう。

最後に,(3)式で示される平衡定数の値は活動 度モデルに依存する。従って,結果の温度圧力条 件(T<sub>i</sub>,P<sub>i</sub>)も活動度モデルによって変動する可 能性がある。そこで,2種類の活動度モデルの組 合せを検討した。1つはすべての鉱物に理想溶液 モデルを適用し(組合せ1:Ghent,1976;Ferry and Spear,1978;Holland and Powell,1990), もう1つはすべての鉱物に正則溶液モデルを適用 する組合せである(組合せ2)。後者の場合,ザク 口石にはGanguly and Kennedy(1974)の表記 に Hodges and Spear(1982)の相互作用パラメー ターを用いた。黒雲母と斜長石には,それぞれ Holland and Powell(1998)と Newton and Haselton(1981)のモデルを使用した。基準試料 の構成鉱物の化学分析値に対し,反応(1)の平衡 定数の値は,組合せ1,2でそれぞれ17.2,19.5 となった。平衡定数の等値線の温度圧力図上での 傾き(*dP/dT*)は,(2)式を微分して以下のよう に平衡定数の関数として与えられる。

$$\left(\frac{-P}{T}\right)_{f} = \frac{S - R \ln K_{P_{0},T_{0}}}{V}$$
(8)

平衡定数の等値線の傾きと間隔は,活動度モデルの組合せによって異なる(図1)。

活動度の違いが実際の T<sub>i</sub>, P<sub>i</sub>の計算結果にどの 程度影響するかを検討するために, Hodges and Spear (1982) が記載した 7 試料を検討した。い ずれの試料でも珪線石, ザクロ石, 黒雲母, 斜長 石,石英が共存しており,平衡温度圧力条件はア ルミノ珪酸塩鉱物の3重点付近であると考えられ ている。Hodges and Spear (1982) はこの7 試 料が3重点の温度圧力を示すように,ザクロ石黒 雲母地質温度計と GASP 地質圧力計を開発した。 今回はこの7 試料に対し, Hodges and Spear (1982)の地質温度計と,反応(1)についての (7) 式を連立させて,上述の基準試料のT<sub>0</sub>, P<sub>0</sub>か らの差として温度圧力条件(T<sub>i</sub>, P<sub>i</sub>)を求めた(図 2)。活動度モデルの組合せ1と2を用いて計算し た各試料の温度圧力条件はおおむね一致し,しか も Holdaway (1971) や Bohlen et al. (1991) が提案した3重点付近の温度圧力条件を示してい る。このことから、今回の手法は GASP 地質圧力 計と調和的であり,活動度モデルの違いにあまり 依存しない方法であることがわかる。

今回の手法は,反応(1)に限らない。従って, ザクロ石と黒雲母の間の Fe と Mg の交換反応に ついても(7)式を適用することが可能である。そ の場合,Holland and Powell(1998)のデータ ベースを用いて計算した S, Vの値は, Hodges and Spear (1982)の地質温度計で採用 した値(つまり,Ferry and Spear, 1978の推奨 値)と異なる。しかし,従来の地質温度圧力計と 異なり,(7)式で S, Vの値は温度差,圧力差 にかかる係数となるので,結果に与える影響は小 さい。実際,次章で述べる領家変成岩類への適用



- 図 1 2種の活動度モデル組合せを用いた反応(1) の平衡定数の等値線.a)組合せ1,b)組合 せ2(Ikeda,2004a).等値線は(7)式を用 い,基準試料の温度圧力を745,6.05kbar (黒丸)として計算した.
- Fig. 1 Two sets of isopleths of reaction(1)based on different activity models for case 1 (a) and case 2 (b), after Ikeda (2004a). Isopleths are drawn using Eq. (7) and treating the *P*-*T* condition of a reference sample as 745 , 6.05 kbar, shown as a *solid circle*.

例では,地質温度計の代わりに今回の手法を用いることによって生じた温度差は15 以下である。



- 図 2 (7) 式と Hodges and Spear (1982)の地質 温度計を用いて,基準試料から求めた Hodges and Spear (1982)の7試料の温度 圧力.アルミノ珪酸塩の相転移曲線は Bohlen *et al.* (1991)に従う. And:紅柱石, Ky:藍晶石,Sil:珪線石
- Fig. 2 Pressure and temperature conditions of seven samples described by Hodges and Spear (1982) based on Eq. (7) and the geothermometer of Hodges and Spear (1982). Phase transition curves of aluminosilicates are after Bohlen *et al.* (1991). And : andalusite, Ky : kyanite, Sil : sillimanite

#### III. 柳井地域の温度圧力構造

### 1) 変成分帯

前章の手法を用いて領家変成岩類の温度圧力構 造を推定する。まず,対象とした柳井地域の変成 分帯を図3に示す。最高変成度のザクロ石 菫青 石帯はグラニュライト相に属し(Ikeda, 2002), その北側では,北から南に緑泥石帯,緑泥石 黒雲 母帯,黒雲母帯,白雲母 菫青石帯,カリ長石 菫 青石帯と変成度が上昇する。しかし,2番目に変 成度の高い珪線石 カリ長石帯は南側に出現する が,北側には見られない。

紅柱石と珪線石の転移は,カリ長石 菫青石帯 中で起きている。この帯の最低温部では紅柱石が マトリクスに産するが,ザクロ石とは共存しない。 この帯のそれ以外の地域では,アルミノ珪酸塩鉱 物は菫青石に囲まれている。ザクロ石 菫青石帯 ではアルミノ珪酸塩鉱物はすべて珪線石で,かつ,



- 図 3 泥質岩の共生に基づく柳井地域領家変成岩類の変成分帯と,産状ごとに分けた紅柱 石,珪線石の産地(Ikeda, 2004a を簡略化). MTL:中央構造線, ISTL:糸魚川 静岡構造線,TTL:棚倉構造線
- Fig. 3 Metamorphic zonation of the Ryoke metamorphic rocks in the Yanai district, SW Japan, and the localities of sillimanite and andalusite with its mode of occurrence, simplified after Ikeda (2004a). MTL : Median Tectonic Line, ISTL : Itoigawa-Shizuoka Tectonic Line, TTL : Tanakura Tectonic Line

董青石および一部,斜長石に囲まれている。珪線 石がマトリクスに産するのは珪線石カリ長石帯 だけである(図3)。そして,珪線石カリ長石帯だけに,珪線石,ザクロ石,黒雲母,斜長石,石英の5相共存が見られる。ザクロ石,黒雲母,斜長石,石英 石,石英の4相共存は緑泥石帯を除くすべての帯に産する。

#### 2)計算結果

再度, 珪線石 カリ長石帯の試料を基準試料と し, その温度圧力条件を745 ,6.05 kbar とおい て, Hodges and Spear (1982)の地質温度計と 反応(1)についての今回の手法((7)式)を適用 して,他の帯に産するザクロ石,黒雲母,斜長石, 石英の共存する試料の温度圧力を求めた。活動度 モデルの組合せ1と2の結果の差は1.4 kbar 未満 だった。また, Hoisch(1990)の圧力計との差も 1.3 kbar 未満であり,系統的な差は認められな かった。図4にはこれら3つの計算の平均値を示 している。

図4の温度圧力条件は以下の2点で従来の岩石 学的記載と矛盾しない。まず,紅柱石と珪線石の 転移がカリ長石 董青石帯で生じている事実は, この帯の変成条件が転移曲線と重複することと調 和的である。次にザクロ石 董青石帯および珪線 石 カリ長石帯の条件は,K<sub>2</sub>O-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O系 の白雲母と石英の分解反応曲線の高温側に位置し, カリ長石 董青石帯の条件は重複する。白雲母と 石英の分解反応曲線は,調査地域のように石墨を 含む系で,かつ,カリ長石にアルバイト成分を含 む場合には低温側に移動する。従って,カリ長 石 董青石帯の条件が,白雲母と石英の安定領域 より高温側にあることとなり,共生関係と矛盾し ない。

このように柳井地域の変成条件が,従来の鉱物 共生の記載と矛盾せず,低変成度から高変成度ま で同一の手法によって得られた。図5に温度と圧 力を黒雲母アイソグラッドからの距離で示す。低 変成度からカリ長石 菫青石帯にかけては温度と 圧力が上昇するが,ザクロ石 菫青石帯と珪線石 カリ長石帯はさらに高圧の5~6kbarの圧力下で 異なる温度を示す。つまり,北から南に変成度が



Temperature ( $^{\circ}$ C)

図 4 各帯の温度圧力条件(Ikeda, 2004a). 各点は,活動度モデルの組合せ1,2 および Hoisch (1990)の平均値を示す.

誤差線は測定誤差に起因する誤差(2)を示し, 1.0 kbar, 35 である.アルミノ珪酸塩の相転移曲 線は Bohlen *et al.*(1991)に,白雲母+石英の分解 反応曲線は Chatterjee and Johannes(1974)に従 う.

Fig. 4 Pressure-temperature conditions of each zone ( Ikeda, 2004a ).

Averaged conditions of three geobarometers are shown, *i.e.*, case 1, case 2 and geobarometer of Hoisch (1990). Error bars show uncertainties derived from the analytical errors of mineral composition that are 1.0 kbar and 35 (2). Phase transition curves of aluminosilicates and breakdown reaction of muscovite + quartz are after Bohlen *et al.* (1991) and Chatterjee and Johannes (1974), respectively.

上昇し最高変成度のザクロ石 菫青石帯に達した 後,さらに南側で北側になかった珪線石 カリ長 石帯が出現するのは,カリ長石 菫青石帯と珪線 石 カリ長石帯の圧力条件が異なるためであるこ とがわかる。

#### IV.ギブス法を用いた温度圧力経路推定

#### 1)領家変成岩類の温度圧力経路

図5に示す温度圧力構造は定常的な地殻断面で は決してあり得ず,その理解には個々の岩石の履



横軸は黒雲母アイソグラッドからの距離を示す(Ikeda, 2004a). 誤差線は図4と同じ.

Fig. 5 Pressure and temperature along the N-S traverse measured from the biotite isograd ( Ikeda, 2004a ). Error bars are the same as those in Fig. 4.

歴が重要な情報となる。領家変成岩類の温度圧力 経路は主に岩石微細組織の解釈に基づいて推定さ れているが,全体像が見えるほどの情報は集まっ ていない(Okudaira, 1996a, b; Ikeda, 1998b; Brown, 1998; Kawakami 2002)。また, Spear *et al.*(1982)が提案したギブス法を領家変成岩類 に適用する試みはなされているが,未だ成功して いない。ここでは実例を示しながら,ギブス法を

## 領家変成岩類に適用する際の問題点を議論する。 2) 試料と構成方程式

ギブス法とは岩石のある時点の平衡温度圧力が 既知である場合,相律が示す自由度と同じ数の独 立組成変数をもつ鉱物の成長累帯構造から,温度 と圧力の変化量を見積もる方法である(原理の詳 しい解説は Spear *et al.*, 1982 参照)。領家変成 岩類では,低変成度地域に産するザクロ石が成長



Fig. 6 Zoning profile of two grains of garnet in a siliceous rock from the chlorite-biotite zone.

The left margin of the figure represents the rim of a garnet grain.

累帯構造を保存している(Ikeda, 1993)。中変成 度から高変成度地域では拡散や後退変成時の反応 によって成長累帯構造が改変されており,ギブス 法には不適当である(Ikeda, 1993; Okudaira, 1996a; Brown, 1998)。低変成度地域の泥質,珪 質岩中のザクロ石は Mg, Fe, Mn, Ca の4つの 端成分で近似できるので,独立な組成変数の数は 3となる。即ち,ギブス法が適用可能な試料は,自 由度の数が3以下である必要がある。しかし,一 般に低変成度地域では共存する鉱物種が少なく, 自由度3以下の試料を得ることが非常に困難であ る。このことは領家変成岩類にギブス法が未だ適 用されていない原因の1つである。

緑泥石 黒雲母帯中の珪質岩が上記の条件を満 たし,以下の解析に使用できた。試料はザクロ石, 黒雲母,緑泥石,カリ長石,白雲母,石英,斜長 石を含む。これらの間に顕著な反応組織は見ら れず,共存していたと考えられる。H<sub>2</sub>O に富む流 体が存在する条件では,K<sub>2</sub>O-Na<sub>2</sub>O-CaO-FeO-MnO-MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O の9成分系で,この 7鉱物共存の自由度の数は3となる。ザクロ石内 部の等濃度線は同心多角形を呈し,成長累帯構造 が後の拡散によって改変されていない。累帯構造 は Mn がリムに向かって減少するいわゆる正累帯 構造である(図6)。

ザクロ石中の Ca, Fe, Mn 端成分を独立変数に 選ぶと,解くべき構成方程式は表1のようになる。 最初8つの行ベクトルは,それぞれの相が安定に 存在するためのギブス-デュエムの関係式である ( $\overline{S}$ , $\overline{V}$ はそれぞれ鉱物のモルエントロピー, モル体積)。次の7つの行ベクトルは,相成分の化 学ポテンシャル間の化学量論的関係を示す。この

, H₂O 流体共存での構成方程式.
石瑛
斜長石
白雲母,
カリ長石,
绿泥石,
黒雲母 ,
ザクロ石,
表 1

		0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
		Grt Mg	Egt	Wut	cart	Mg	Fe	Mn	Mg	E E	U RE	E a	PI	Kfs cfs	Ms ms	zz złb	33	Grt Se	분분	t e
dT	db	βήp	β'np	β'np	ηb	ήp	dр	ήp	βήp	β'np	βήp	ρμ	dр	ήp	μb	ηb	μþ	dX	βχ	gXp
	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	IJ	$X_{\rm Ca} \ X_{\rm Fe}$	IJ	$X_{\rm Ca} \ X_{\rm Mn}$	$\frac{{}^{2}G}{X_{Ca}^{2}}$
	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	IJ	$X_{\rm Mn} \ X_{\rm Fe}$	$^{2}$ G	$\mathbf{X}^2_{\mathrm{Mn}}$	$\frac{G}{X_{Mn} \ X_{Ca}}$
	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	$^{2}$ G	$\mathbf{X}_{\mathrm{Fe}}^{2}$	IJ	$X_{\rm Fe} \ X_{\rm Mn}$	$\frac{G}{X_{Fe}}$
	0	0	0	0	0	0	0	1	2	5	12	0	0	0	0	c	0	¢	D	0
	0	0	0	0	0	0	1	0	- 3	- 3	- 3	0	0	0	0	c	0 0 0 0		D	0
	0	0	0	0	0	1	0	0	- 2	- 1	- 1	0	0	0	0	c			0	0
	0	0	0	0	1	0	0	0	2	5	0	0	0	0	0	c			D	0
	0	0	0	$\mathbf{X}_{\mathrm{Na}}^{\mathrm{Pl}}$	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	c	0 0		0	0
	0	0	0	$X_{\rm Ca}^{\rm Pl}$	0	0	0	0	3	0	0	0	0	0	0	Ċ	0	0		0
	0	0	$X_{\mathrm{Mn}}^{\mathrm{Chl}}$	0	0	0	0	0	0	0	0	0	3	0	0	Ċ	0	Ċ	0	0
	0	0	$X_{\rm Fe}^{\rm Chl}$	0	0	0	0	0	0	0	- 3	S	- 3	0	0	Ċ	D	¢	D	0
	0	0	$X_{\rm Mg}^{\rm Chl}$	0	0	0	0	0	0	0	0	- 3	0	0	0	Ċ	0	Ċ	0	0
	0	$X_{\rm Mn}^{\rm Bt}$	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	c	0	¢	0	0
	0	$X_{\rm Fe}^{\rm Bt}$	0	0	0	0	0	0	0	- 1	1	0	0	1	- 1	Ċ	Ο	Ċ	Ο	0
	0	$X_{\rm Mg}^{\rm Bt}$	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	- 1	0	Ċ	0		0	0
	$\mathbf{X}_{\mathrm{Ca}}^{\mathrm{Grt}}$	0	0	0	0	0	0	0	- 1	0	0	0	0	0	0 0 0		¢	0	- 1	
	$X_{\rm Mn}^{\rm Grt}$	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	- 5	0	- 1	Ċ	D	- 1		0
	$\mathbf{X}_{\mathrm{Fe}}^{\mathrm{Grt}}$	0	0	0	0	0	0	0	0	1	4	- 5	5	- 1	1	-		¢	D	0
	$\mathbf{X}_{Mg}^{Grt}$	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	5	0	1	0	-	-	•	-	1
	- V <sup>Grt</sup>	- V <sup>Bt</sup>	- $V^{chl}$	- $V^{p_1}$	- $V^{\rm Kfs}$	- V <sup>Ms</sup>	- $V^{quz}$	- V <sup>w</sup>	0	0	0	0	0	0	0	:	VFe - VMg		V <sub>Mn</sub> - V <sub>Mg</sub>	V <sub>Ca</sub> - V <sub>Mg</sub>
	$\mathbf{S}^{\text{Grt}}$	$\mathbf{S}_{\mathrm{B}}$	$\mathbf{S}^{\mathrm{chl}}$	$\mathbf{S}^{\mathrm{Pl}}$	$\mathbf{S}^{\mathrm{Kls}}$	$\mathbf{S}^{Ms}$	$S^{\rm Qtz}$	$\mathbf{S}^{w}$	0	0	0	0	0	0	0		(SFe - SMg)		(SMn - SMg )	$(S_{Ca} - S_{Mg})$

うち上3つは鉱物増減反応に,あと4つは交換反 応に対応している。最後の3つの行ベクトルは, 導入した3つの組成変数と,ほかの示強変数との 関係を示す式である(*si*,*vi*はそれぞれザクロ石の 成分 i の部分モルエントロピー, 部分モル体積)。

計算手順は以下の通りである。まず, ザクロ石 のリムでの平衡温度圧力を前章で述べた手法で決 定し,基準値とする。次に,表1の行列式からdT, dPを3つの組成変数の関数として解く。得られた 式を用いて, リムと1つ内側の組成差から1つ内 側が平衡であった時の温度圧力を基準値からの差 として求める。その温度,圧力,組成での $\overline{S}$ , $\overline{V}$ , si, viを Holland and Powell (1990)の熱力学 データを用いて計算する。最後2つの操作をリム から内部へと順次くり返す。つまり, ザクロ石は 内部からリムへと成長したが,計算は内部の温度 圧力へとリムの温度圧力から時間を遡って追跡す る。

#### 3)結果と問題点

すべての固溶体鉱物を理想溶液とみなして計算 した結果を図7に示す。ザクロ石に Ganguly et al.(1996)の非理想溶液モデルを適用すると圧力 の変動量が若干少なくなるが,大局的には同じ結 果となる(乾,私信)。図6の累帯構造が形成され るのに温度が10 上昇し, 圧力が2kbar 減少し た、という結果を得た。

この結果は,中変成度(カリ長石 菫青石帯)で 反応組織から推定される温度圧力経路と大きく異 なる。カリ長石 菫青石帯では,紅柱石から珪線 石への相転移組織が見られ,さらに紅柱石や珪線 石が菫青石に包囲されるという組織が見られる (Ikeda, 1998a)。後者の組織は

の反応と考えられる。紅柱石 珪線石相転移反応 と反応(9)はそれぞれ負と正の dP/dT 勾配をも つため,両反応を経験した岩石は,圧力変化が小 さく温度が上昇するような温度圧力経路を経てき たと考えられる(Ikeda, 1998b)。そのような経路



Temperature (℃)

図 7 ギブス法で計算した温度圧力経路. リムの平衡温度圧力条件は 492 , 0.51 kbar. 粒子 1,2の累帯構造は図6に示す.粒子3~5は同じ 試料中の別の粒子.

Fig. 7 Pressure - temperature path based on Gibbs method.

The rim was equilibrated with matrix minerals at 492 , 0.51 kbar. Zoning profiles of grains 1 and 2 are shown in Fig. 6. Grains 3 to 5 occur in the same sample as grains 1 and 2.

は図7に示す温度圧力経路と明らかに矛盾する。

反応組織はカリ長石 菫青石帯に見られ,ギブ ス法を適用した試料は緑泥石 黒雲母帯に産出す るので,地域によって経路が異なるという解釈も 成り立つかも知れない。しかし,ギブス法の温度 圧力経路がどれ程確からしいかを検討することが 必要である。ギブス法は系の自由度がザクロ石の 成長過程で変化しないことを仮定している。しか し, ザクロ石中に包有物が少なく, 石英が散在す るのみで,マトリクスに産する6種の鉱物がすべ てザクロ石の成長期間中に存在していた証拠は得 られていない。

この不確実性が結果に与える効果を評価するた めに次のような簡単な系での計算を行なった。視 覚的に理解できるように,実際の系から斜長石を



除き,K<sub>2</sub>O-FeO-MnO-MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>Oの7 成分系を考える。ザクロ石の組成は Fe, Mn, Mg 端成分で表現される。黒雲母,緑泥石,カリ 長石,白雲母,石英,H<sub>2</sub>O 流体と共存するザクロ 石は,図8aのように以下の2つの反応の平衡条件 を満たす。

緑泥石 + 白雲母 + 石英 = ザクロ石 + カリ長石 + H₂O 流体 (10) 黒雲母 + 白雲母 + 石英 = ザクロ石 + カリ長石 + H₂O 流体 (11)

反応(10)は緑泥石と共存するザクロ石の組成を 与え,反応(11)は黒雲母と共存するザクロ石の

- 図 8 ザクロ石累帯構造と温度圧力経路の対応を 示す模式図.
- a) 過剰相から投影した Mn-Fe-Mg 図.黒雲母,緑 泥石の Mn 含有量は見やすいように誇張してい る.黒雲母,緑泥石と共存するザクロ石の組成 は,黒雲母と共存するザクロ石の組成を示す単 変曲線と緑泥石と共存するザクロ石の組成を示 す単変曲線との交点で示される.
- b)緑泥石と黒雲母,過剰相と共存するザクロ石の 組成. Holland and Powell(1990)と Loomis and Nimick(1982)の熱力学データセットを用 いて計算した.
- c) 同一の累帯構造を形成するのに必要な温度圧力 経路の多様性.ギブス法で求めた解は,緑泥石, 黒雲母と共存しながら成長したと考えた経路に 相当する.
- Fig. 8 Schematic diagrams showing garnet zoning and relevant *P*-*T* paths.
- a ) Mn-Fe-Mg diagram projected from excess phases. Mn contents of biotite and chlorite are exaggerated. The composition of garnet coexisting with biotite and chlorite is represented as an intersection of two univariant curves that describe the composition of garnet coexisting with either biotite or chlorite.
- b) The composition of garnet that coexists with chlorite, biotite and excess phases, calculated using the thermodynamic properties of Holland and Powell(1990) and Loomis and Nimick (1982).
- c ) Variation of P-T path to produce a certain zoning profile of garnet. The result of Gibbs method corresponds to the path during which garnet coexisted with chlorite and biotite.

組成を与える。それぞれの反応で定義されるザク ロ石の組成は温度や圧力を変えると変化するので, その交点で示される黒雲母と緑泥石と共存するザ クロ石の組成も温度圧力と共に変化する(図8b)。 ギブス法とは,実測されるザクロ石の組成軌跡を, この反応(10),(11)が示すザクロ石の組成の交 点の軌跡とみなすことで,温度と圧力の軌跡を求 めているのである。

しかし,記載岩石学的な情報がなければ,リム に向かって Mn が減少するザクロ石組成軌跡は, 反応(10),(11)のいずれか1つの反応でも実現 することができる。つまり,図8cに示すように, 実測の累帯構造を7相共存でできたと考えたのが ギプス法の温度圧力経路であり,もし,ザクロ石 の成長過程に黒雲母がなく反応(10)だけで実測 の累帯構造ができたと考えると,圧力変化の少な い無限通りの温度圧力経路が可能となる。

ザクロ石の成長過程のどの段階でマトリクスと 同じ共生になったかが非常に重要な情報であるこ とがわかるが,現時点でそれを特定できていない。 これが領家変成岩類にギブス法が適用できていな い原因の2つめである。

#### V.おわりに

ギブス法を領家変成岩類に適用する上で検討す べきことは,ザクロ石成長中の鉱物共生変化の可 能性の検討と成長累帯構造の改変の評価であると 言えよう。前者について,前提となる鉱物共生が 変化しないという仮定を直接に保証するためには, マトリクスの鉱物すべてが包有物として産するこ とを確認する必要がある。しかし,それができる ならばギブス法を用いなくとも,包有物の組成と 接するザクロ石の組成を用いた従来の地質温度圧 力計によって温度圧力経路を求めることができる。 もっとも,pseudosectionを作成してギブス法で 求めた経路中に鉱物共生が変化する可能性がある かどうかを調べることによって,間接的に鉱物共 生が変化しないという仮定を保証することが可能 であろう。

後者について,成長累帯構造の改変はギブス法 だけの問題ではなく,温度圧力条件の推定にも本 質的である。変成岩の構成鉱物は最高温度時の組 成を保持しているという前提は,特に高温の変成 岩類に対しては十分に検討する必要がある (Ikeda, 2004b)。ユーラシア大陸東縁での地質現 象の理解という意味では,近畿や中部地方の領家 変成岩類でも同様の解析がなされ,東西方向の温 度圧力構造の変化を捉えることは興味深い課題で ある。しかし,一方で我々が拠って立つこのよう な前提を吟味することも重要であろう。

#### 謝辞

, 章は Ikeda (2004a)を解説したものである。 その論文執筆では,坂野昇平名誉教授,西山忠男教授に 議論して頂いた。乾 睦子博士にはギブス法を非理想溶 液モデルで計算して頂いた。榎並正樹教授には査読で有 益な助言を頂いた。鳥海光弘教授には小論文を書く機会 を与えて頂いた。これらの方々に深く感謝します。

#### 文 献

- Bohlen, S.R., Montana, A. and Kerrick, D.M. (1991) Precise determination of the equilibria kyanite = sillimanite and kyanite = andalusite and a revised triple point for  $Al_2SiO_5$  polymorphs. *Amer. Mineral.*, **76**, 677 680.
- Brown, M. (1998): Unpairing metamorphic belts: *P-T* paths and a tectonic model for the Ryoke Belts, southwest Japan. *J. Metamorphic Geol.*, **16**, 3 22.
- Chatterjee, N.D. and Johannes, W. (1974). Thermal stability and standard thermodynamic properties of synthetic 2M1-muscovite, KAl<sub>2</sub> [AlSi<sub>3</sub>O<sub>1</sub>(OH)] *Contrib. Mineral. Petrol.*, **48**, 89 114.
- Enami, M., Wallis, S.R. and Banno, Y. (1994). Paragenesis of sodic pyroxene-bearing quartz schists: Implications for the *P*-*T* history of the Sanbagawa belt. *Contrib. Mineral. Petrol.*, **116**, 182 198.
- Ferry, J.M. and Spear, F.S. (1978) Experimental calibration of the partitioning of Fe and Mg between biotite and garnet. *Contrib. Mineral. Petrol.*, **66**, 113 117.
- Ganguly, J. and Kennedy, G.C. (1974) The energetics of natural garnet solid solution I. Mixing of the aluminosilicate end-members. *Contrib. Mineral. Petrol.*, **48**, 137 148.
- Ganguly, J., Cheng, W. and Tirone, M. (1996). Thermodynamics of aluminosilicate garnet solid solution: New experimental data, an optimized model, and thermometric applications. *Contrib.*

Mineral. Petrol., 126, 137 151.

- Ghent, E.D. (1976). Plagioclase-garnet-Al₂SiO₅quartz: A potential geobarometer - geothermometer. *Amer. Mineral.*, 61, 710–714.
- Hodges, K.V. and Spear, F.S. (1982) Geothermometry, geobarometry and the Al<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub> triple point at Mt. Moosilauke, New Hampshire. *Amer. Mineral.*, 67, 1118 1134.
- Hoisch, T.D. (1990) Empirical calibration of six geobarometers for the mineral assemblage quartz+muscovite+biotite+plagioclase+garnet. *Contrib. Mineral. Petrol.*, **104**, 225 234.
- Hokada, T. (1998) Phase relations and P-T conditions of the Ryoke pelitic and psammitic metamorphic rocks in the Ina district, central Japan. *The Island Arc*, **7**, 609 620.
- Holdaway, M.J. (1971) Stability of andalusite and the aluminum silicate phase diagram. *Amer. J. Sci.*, **271**, 97 131.
- Holland, T.J.B. and Powell, R. (1990): An enlarged and updated internally consistent thermodynamic dataset with uncertainties and correlations: The system K<sub>2</sub>O-Na<sub>2</sub>O-CaO-MgO-MnO-FeO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>-C-H<sub>2</sub>-O<sub>2</sub>. 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.
- Ikeda, T. (1993). Compositional zoning patterns of garnet during prograde metamorphism from the Yanai district, Ryoke metamorphic belt, southwest Japan. *Lithos*, **30**, 109–121.
- Ikeda, T. (1998a) Progressive sequence of reactions of the Ryoke metamorphism in the Yanai district, southwest Japan: The formation of cordierite. J. Metamorphic Geol., 16, 39 52.
- Ikeda, T. (1998b) Phase equilibria and the pressure-temperature path of the highest-grade Ryoke metamorphic rocks in the Yanai district, SW Japan. *Contrib. Mineral. Petrol.*, **132**, 321 335.
- Ikeda, T. (2002) Regional occurrence of orthopyroxene-bearing basic rocks in the Yanai district, southwest Japan: Evidence for granulitefacies Ryoke metamorphism. *The Island Arc*, **11**, 185 192.
- Ikeda, T. (2004a) Pressur-temperature conditions of the Ryoke metamorphic rocks in Yanai district, SW Japan. *Contrib. Mineral. Petrol.*, **146**, 577 589.
- Ikeda, T. (2004b) Garnet-biotite geothermometry of a pelitic gneiss from the Lützow-Holm Complex in Skallen, East Antarctica: Constraints on retrograde metamorphism. *Polar Geosci.*, **17**, 45 56.
- Inui, M. and Toriumi, M. (2002): Prograde pre-

ssure-temperature paths in the pelitic schists of the Sambagawa metamorphic belt, SW Japan. J. Metamorphic Geol., **20**, 563–580.

- Iwamori, H. (2000) Thermal effects of ridge subduction and its implications for the origin of granitic batholith and paired metamorphic belts. *Earth Planet. Sci. Lett.*, **181**, 131 144.
- Iwamori, H. (2002) Some remarks on deformation and P-T conditions of the Cretaceous regional metamorphic belts in southwest Japan: Reply to comment by M. Brown on 'Thermal effects of ridge subduction and its implications for the origin of granitic batholith and paired metamorphic belts'. Earth Planet. Sci. Lett., 199, 493 501.
- Kawakami, T. (2001). Tourmaline breakdown in the migmatite zone of the Ryoke metamorphic belt, SW Japan. J. Metamorphic Geol., 19, 61 75.
- Kawakami, T. (2002). Magmatic andalusite from the migmatite zone of the Aoyama area, Ryoke metamorphic belt, SW Japan, and its importance in constructing the P-T path. *J. Mineral. Petrol. Sci.*, **97**, 241 253.
- Koziol, A.M. and Newton, R.C. (1988). Redetermination of the anorthite breakdown reaction and improvement of the plagioclase-garnet-Al<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>guartz geobarometer. *Amer. Mineral.*, 73, 216 223.
- Loomis, T.P. and Nimick, F.B. (1982). Equilibrium in Mn-Fe-Mg aluminous pelitic compositions and the equilibrium growth of garnet. *Can. Mineral.*, **20**, 393 410.
- Miyazaki, K. and Okumura, K. (2002) Thermal modelling in shallow subduction: An application to low P/T metamorphism of the Cretaceous Shimanto Accretionary Complex, Japan. J. Metamorphic Geol., 20, 441 452.
- Morikiyo, T. (1986) Hydrogen and carbon isotope studies on the graphite-bearing metapelites in the northern Kiso district of central Japan. *Contrib. Mineral. Petrol.*, **94**, 165 177.
- Newton, R.C. and Haselton, H.T. (1981) Thermodynamics of the garnet-plagioclase - Al<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub>quartz geobarometer. *In* Newton, R.C. ed.: *Thermodynamics of Minerals and Melts.* Springer Verlag, 131 147.
- 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.
- Okudaira, T., Hara, I., Sakurai, Y. and Hayasaka, Y. (1993) Tectono-metamorphic processes of the Ryoke belt in the Iwakuni-Yanai district, southwest Japan. *Mem. Geol. Soc. Japan.*, **42**, 91

120.

- Okudaira, T. (1996a). Temperature-time path for the low-pressure Ryoke metamorphism, Japan, based on chemical zoning in garnet. *J. Metamorphic Geol.*, **14**, 427–440.
- Okudaira, T. (1996b): Thermal evolution of the Ryoke metamorphic belt, southwestern Japan: Tectonic and numerical modeling. *The Island Arc*, **5**, 373–385.
- Okudaira, T. and Yoshitake, Y. (2004) Was a slab window opened during the subduction of plate boundaries at the Mid-Cretaceous SW Japan?: A two-dimensional numerical analysis of the

subduction of a spreading ridge. *The Island Arc*, **13**, in press.

- 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.
- Wang, G.F., Banno, S. and Takeuchi, K. (1986). Reactions to define the biotite isograd in the Ryoke metamorphic belt, Kii peninsula, Japan. *Contrib. Mineral. Petrol.*, **93**, 9 17.

(2004年6月29日受付,2004年8月27日受理)