

# 変成 P-T 経路の見積りにおける相平衡熱力学的 フォワードモデリングの適用

大森 聡 一\* 眞 砂 英 樹\*\*

## Application of Thermodynamic Forward-modeling to Estimation of a Metamorphic P-T Path

Soichi OMORI\* and Hideki MASAGO\*\*

### Abstract

One of the important aims of metamorphic petrology is to unveil the physicochemical conditions of the Earth's interior. Decoding the record of metamorphism is a case of the inverse problem based on observations of stable equilibrium mineral assemblages and mineral compositions. Mineralogical forward-modeling is an alternative approach to estimate the metamorphic conditions of a rock. It enables a prediction of equilibrium composition of zoned minerals or mineral inclusions with the matrix phase assemblage. Thus, the forward-approach tests the assumption of an equilibrium mineral assemblage, which is critical for inversion analysis.

In this paper, we introduce thermodynamic forward-modeling in the field of metamorphic petrology. Then, we show an example of its application in estimating a prograde metamorphic P-T path of a whiteschist from the Kokchetav ultrahigh-pressure terrane in Kazakhstan. Garnet in the whiteschist shows prograde compositional zonation and contains mineral inclusions. We carried out geothermobarometric estimates using ilmenite-rutile composite inclusions in garnet, combined with an evaluation of the equilibrium mineral assemblage in a P-T pseudosection of the whiteschist in the  $K_2O$ -CaO-MgO-FeO- $Al_2O_3$ - $SiO_2$ - $H_2O$  system. The result yielded a counter-clockwise prograde P-T path for the rock. The amount and equilibrium composition of garnet were sequentially calculated for model P-T conditions along the P-T path, and the results were compared with a line-profile observation of the garnet. A consistency between the model and the observations was confirmed for  $X_{Ca}$  in garnet, however  $X_{Fe}$  and  $X_{Mg}$  had a large inconsistency. Both uncertainties in the equilibrium model and non-equilibrium effects during the crystal growth are possible reasons for such a discrepancy. Hence, it must be noticed that there are complexities in estimating the equilibrium composition of a zoned garnet and matrix minerals.

---

\* 東京工業大学大学院理工学研究科地球惑星科学専攻

\*\* 海洋研究開発機構・地球深部探査センター

\* Department of Earth and Planetary Sciences, Tokyo Institute of Technology

\*\* Center for Deep Earth Exploration, JAMSTEC

**Key words :** prograde P-T path, forward-modeling, ultrahigh-pressure metamorphism, thermodynamic calculation, geothermobarometry

キーワード：埋没変成 P-T 経路, フォワードモデリング, 超高压変成岩, 熱力学計算, 地質温度圧力計

## I. はじめに

変成岩研究の意義の一つは、地殻-マントルテクトニクスの物理化学的条件の提示にある。岩石が地下深部にもたらされる過程や、地下深部から地表に到達する過程の物理化学的条件と、その変化を変成岩は記録し、我々はその一部を解読することができる。

相平衡熱力学は、変成岩の生成条件解析の主な手法であり、地質温度圧力計や岩石成因論的グリッドというアプリケーションがこの目的のために用いられている。熱力学計算には造岩鉱物の熱力学データが不可欠であるが、相平衡実験データや天然の岩石の相平衡関係をコンパイルして、大規模な線形計画計算や最小二乗法計算により生成された内部整合的熱力学データセット (internally consistent dataset) は、計算に含めることができる鉱物種の数と、データの実用性を飛躍的に向上させた (たとえば, Helgeson *et al.*, 1978; Berman, 1988; Holland and Powell, 1998)。内部整合的熱力学データセットの充実により登場した新たなツールが、多反応平衡地質温度圧力計 (Multi Equilibrium Thermobarometer: MET) や Gibbs 法, およびシュードセクションと呼ばれる、全岩組成を固定して鉱物組み合わせや固溶体鉱物の等濃度線などを表示する岩石成因論的グリッドである。

MET は、観察により得た鉱物組み合わせと鉱物の化学組成を与えて、可能なすべての平衡反応を計算して、平衡温度圧力条件を得る方法である (たとえば, Liberman and Petrakakis, 1991; Holland and Powell, 1998; Bucher and Frey, 2002)。Gibbs 法は、累帯構造を持つ鉱物を利用して、ある初期条件から出発して、岩石のたどった P-T 経路を推定する手法である (Spear, 1993; Inui and Toriumi, 2002)。これらは、観察からパラメータを推定する逆解析のための方法である。

岩石成因論的グリッドは、温度、圧力、組成比、化学ポテンシャル等を軸に取り、鉱物組み合わせの安定領域を示し、観察された鉱物組み合わせを図上に照らして、岩石の生成条件を推定する逆解析のためのツールとして主に用いられてきた。しかし、造岩鉱物と流体相の熱力学データベースが充実し、主要造岩鉱物を固溶体を含めて扱うことができるようになるにつれて、岩石成因論的グリッドは、平衡状態における岩石の、鉱物組み合わせ、鉱物量比、および鉱物の化学組成を予測するためのツールとしての重要性を持つようになった。このような「予測」を目的とした手法は、逆解析の対として、一般的にフォワードモデリングと呼ばれている。これまでの変成岩岩石学研究的蓄積の上に、我々は、地表に現れていない地殻・マントルの岩石の鉱物の量比や鉱物の化学組成を計算で予測することができるようになったと言える。このような地球内部物質の岩石学的性質のフォワードモデリングは、地球物理学 (Connolly and Kerrick, 2002; Hacker *et al.*, 2003; Vasilyev *et al.*, 2004) や地表環境モデリング (Omori *et al.*, 2003) の研究で活用されるようになってきている。

ある物理化学的条件下で平衡状態にある岩石を予測することは、変成岩岩石学の逆解析的作業の一つである変成 P-T 条件の見積りににおいても有効である。たとえば, Connolly *et al.* (1994) は、泥質変成岩を対象に、変成作用により消滅した埋没過程の鉱物組み合わせを熱力学計算により復元し、変成 P-T 経路と流体相組成の見積りに活用している。また、丸山ほか (2004 本特集号) が議論しているように、近年、逆解析の前提である平衡の認定に対してより注意深い検討が必要となってきた。この時、平衡状態の岩石を予測することは、観察による平衡の検証に用いることができる。そこで、本論文では、変成岩岩石学における相平衡熱力学的フォワードモデリングの理論と意義を概観し、逆解析との関連をあらためて確認する。次に、カ

ザフスタン、コクチェタフ超高压変成帯の白色片岩にこの方法を適用して、埋没ステージの変成 P-T 経路を見積った例を示す。その後、フォワードモデリングを用いる際の問題点を議論する。

## II. 逆解析と相平衡熱力学的フォワードモデル

変成岩岩石学では、これまでに、相平衡熱力学を用いて岩石中の鉱物組み合わせ・量比と鉱物の化学組成を予測する意味 (Connolly *et al.*, 1994) と、Gibbs 法による逆解析と対になる手法として、鉱物の組成累帯構造形成過程をシミュレートするという意味 (Spear, 1993; Inui and Toriumi, 2004) で、フォワードモデリングという語が用いられてきた。本論では、以下、前者の意味で平衡状態における岩石の状態を予測する場合を対象として、逆解析とフォワードモデリングの関連を整理する。

### 1) 相平衡熱力学的フォワードモデリング

相平衡熱力学における逆解析-フォワードモデリングの関連は、およそ図 1 の様に表すことができる。相平衡岩石学のエッセンスは、温度、圧力、全岩組成、および移動成分の化学ポテンシャルを与えると、その条件下で安定な鉱物組み合わせ、鉱物の化学組成、鉱物量比が一つ決まる、ということであろう。この様に、岩石生成の物理化学条件を与えて、そこで平衡に存在するであろう鉱物組み合わせと鉱物の化学組成を求める、という問題は岩石学におけるフォワード問題である。この問題は、与えられた全岩組成を再現するのに必要な相が計算に含まれているならば、原理的に必ず解ける。これに対して、鉱物組み合わせ、鉱物の化学組成、および鉱物量比から、これらの鉱物が安定である条件を見積るのが逆解析となる。この問題の場合は、常に解が一つに定まるとは限らない。解が一つに定まるのは、観察された鉱物組み合わせの自由度が 0 の場合だけである。

相平衡熱力学によるフォワードモデリングの実際は、系を設定し、計算に含める相を設定し、組み合わせ的に可能なすべての組み合わせの中で、化学組成の束縛を満たし、かつ系の Gibbs エネルギーが最小となるものを探す、という問題を解く

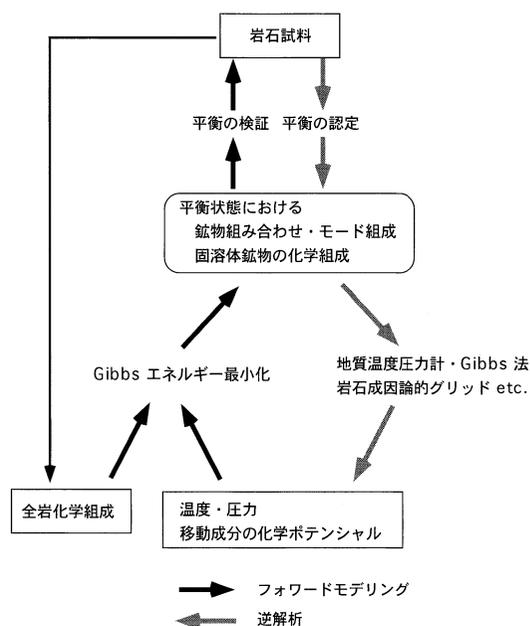


図 1 変成岩岩石学における相平衡熱力学的フォワードモデリングと逆解析の流れ図。

Fig. 1 Flowchart of the phase-equilibrium thermodynamic forward-modeling and the inversion analysis in metamorphic petrology.

ことである。この問題は、一般的には最適化問題と呼ばれている。Gibbs エネルギー最小化計算の原理は、Gibbs エネルギーの大きさの相対的な比較である。すなわち、既知の相の組み合わせの中から最適なものを求めるのであって、未知の相の出現を予測することはできない。実際の岩石には、未知の鉱物が出現する可能性は多かれ少なかれあるので、平衡熱力学は天然の岩石を完全なフォワードモデルにより取り扱うことができない。また同じ理由から、系を設定する際には、解が存在するために必要な相を計算に含めるだけでなく、予測という目的のために十分な種類の相を考慮しなくてはならない。論理的には、データが存在する限りすべての相を計算に含めることが望ましいのであるが、現状では計算時間等の現実的束縛から、ある程度の経験的な相の選択が系の設定には必要である。計算に含める相の選定には、天然の

岩石の観察や実験による研究が参考となるであろう。この様に予測範囲に限界を持つモデルであるので、一般的なフォワードモデルとは区別して、このモデルを相平衡熱力学的フォワードモデルと呼ぶことにする。相平衡熱力学的フォワードモデリング（以下、フォワードモデリングと略す）の結果の表示法として、岩石成因論的グリッドの進化形であるシュードセクション（pseudosection; 擬似断面）が最も頻繁に用いられている。

岩石成因論的グリッドは、以前より岩石の生成条件推定に広く用いられてきた。しかし、かつては岩石成因論的グリッドを計算で作成する場合、系に含める鉱物の数は限られたものであり、また、固溶体の取り扱いも、活動度補正など恣意的に組成を固定する方法で対応されており、予測としての機能は高くなかった。先に述べた様に、相平衡の非予測性の問題を薄め、フォワードモデリングに耐え得る岩石成因論的グリッドを作成するためには、できるだけ多くの鉱物を計算に含めることが好ましい。よって、できるだけ多くの鉱物の熱力学データが必要である。熱量測定によるデータを基に、実験により求められた反応の位置を制約として、全体として大きく間違った結果を出さない様に個別の相のデータを修正する、内部整合的熱力学データセットの考え方は、造岩鉱物の実用的な熱力学データの充実に大きく貢献している。内部整合的熱力学データセットは、初め Helgeson *et al.* (1978) により提示され、これを用いて、荒い近似ではあるが沈み込む海洋プレートの岩石のフォワードモデリングが Delany and Helgeson (1978) によって試みられている。80年代後半から90年代の内部整合的熱力学データセット（たとえば、Berman, 1988; Holland and Powell, 1998）の充実は、さらに一般的な岩石へ応用範囲を広げ、フォワードモデルとしての利用に耐え得るシュードセクションが作成されるようになったのである。

## 2) なぜフォワードモデリングが必要か

岩石の生成条件を推定するということは、基本的に逆解析である。しかし、実際には、地質温度圧力計などによる逆解析と、岩石成因論的グリッ

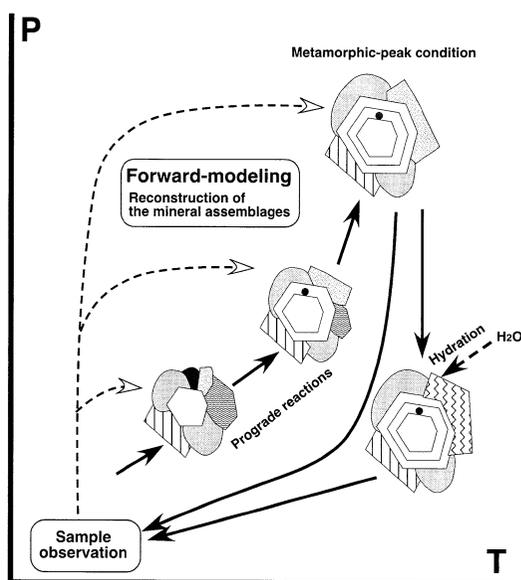


図 2 変成作用で岩石が持つ記録が変化の様を示した模式図。

フォワードモデリングは、失われた記録も復元する役割を持つ。詳細は本文を参照。

Fig. 2 Schematic diagram showing the change of petrogenetic records during a metamorphism.

Forward-modeling plays a role to reconstruct the records. See text for detail explanations.

ドのようなフォワードモデルによる予測を組み合わせることが望ましい。また、それにより、より多くの情報を解析することが可能となる場合がある。図2は、一連の変成作用において、岩石に記録された情報がどの様に失われるのか、またどの様な情報が保存されるのかを示した模式図である。ピーク変成条件に向かう埋没過程で起きる変成反応により、低変成度時に安定であった鉱物のいくつかは消滅し、最高変成度の鉱物組み合わせに至る。この時、低変成度時の鉱物が他の鉱物に包有され基質と隔離されることにより、保存される場合がある。ピーク変成条件から、地表に戻る途中では、外部から流体 ( $H_2O$ ) が供給されることにより、ピーク変成時の鉱物組み合わせが改変される場合がある。超高压変成岩の観察は、ざくろ石などの斑状変晶の内部を除き、鉱物組み合わせが

すべて上昇時の加水後退変成作用により上書きされる場合があることを示している（たとえば、Katayama *et al.*, 2001; Liu *et al.*, 2001; 丸山ほか, 2004 本特集号）。

地質温度圧力計や多反応平衡による平衡条件の見積りを、ある岩石に適用する場合に前提となるのは、計算に用いる鉱物組み合わせと鉱物の化学組成がある一つの条件で平衡に形成された、ということである。通常、この前提は鉱物共生組織の観察により判断される。しかし、地表で観察することのできる変成岩は図2で示した様な過程を経てきたものであるから、平衡と認定された鉱物組み合わせや化学組成が、どのステージのものであるかを検証する必要がある。

ざくろ石の様に累帯構造を持つ鉱物は、その成長過程の P-T 条件を化学組成として保存している。これは、変成岩研究においてメリットであると同時に、地質温度圧力計を適用する際に、どの組成が基質の鉱物と平衡であったのか、という問題を常に内包している。一般に外縁部の組成同士の組み合わせであれば平衡を仮定できるが、外縁部は後退変成時に改変された組成の場合もあり、注意深い平衡の認定が必要である。また、テクトニクスを議論する際に重要な埋没ステージの P-T 経路を求めるためには、変成反応で失われてしまった鉱物組み合わせの情報が必要である。この様な場合に、累帯構造を持つ鉱物と、その鉱物に結晶成長過程で包有された鉱物を手がかりとして、フォワードモデリングで鉱物組み合わせを再現できる場合がある。加水後退変成作用による上書きで、ピーク変成時の鉱物組み合わせが失われているような場合にも、ざくろ石などに包有され保存された鉱物が変成条件解析のための重要な手がかりであり、やはり相平衡熱力学的フォワードモデルによる鉱物組み合わせの復元が変成条件解析の鍵となる。図1に示したように、変成条件解析の作業において、逆解析とフォワードモデリングは、ループをなすことになり、適当な収束条件を見つけることが重要と言える。

実際に逆解析とフォワードモデリングを用いて天然の岩石を解析する際には、両者で用いる手法

間の整合性に注意する必要がある。逆解析で最も一般的な手法である、実験によるキャリブレーションに基づく、いわゆる「従来の地質温度圧力計 (conventional geothermobarometer)」は、実験に近い組成の鉱物と温度圧力範囲を対象にしている限りでは、信頼性は高いと言える。Gibbs 法や多相平衡地質温度圧力計 (Multi Equilibrium Thermobarometer: MET) は熱力学データを用いて計算を行うため、熱力学データの信頼性が直接その結果に反映される。Gibbs 法には、初期値の温度・圧力条件と平衡鉱物組成を計算の初めに与えるため、熱力学データの中で最も誤差の大きい標準生成エンタルピーを用いないですむという利点がある。

フォワードモデリングの信頼性も、使用する熱力学データに依存している。よって、逆解析との併用にあたっては、両者の整合性について注意する必要がある。地質温度圧力計とフォワードモデリングに用いる熱力学データベースが完全に整合性を持つ場合、両者が矛盾する結果を与えた時には、地質温度圧力計適用時の平衡の認定に問題があると判断することができる。厳密には、逆解析を、すべて熱力学データに依存した MET で行い、フォワード計算に同じ熱力学データセットを用いた場合のみ両者の整合性が保証される。しかし、実験によるキャリブレーションに基づく「従来の地質温度圧力計」と MET の結果は、大きな違いを示す場合が報告されており (El-Shazly, 2001)、熱力学データセットには未だ改善の余地があることに注意しなくてはならない。

以上をまとめると、次の様になる。変成岩岩石学における逆解析で最も重要な前提は、平衡の認定である。フォワードモデリングは、その前提を検証するための重要なツールである。また、フォワードモデリングにより、変成過程で失われた鉱物組み合わせを復元し、その鉱物組み合わせに対して逆解析の手法を用いることにより、より多くの情報を読みとることができる可能性がある。しかし、熱力学データセットに存在する誤差には注意が必要である。

### III. フォワードモデルの適用例：カザフスタン， コクチェタフ超高压変成帯，白色片岩の埋没 期変成 P-T 経路

これまでに述べた，変成条件の見積りにおけるフォワードモデリングを，実際の岩石に応用した例として，カザフスタン，コクチェタフ超高压変成帯の白色片岩の埋没期変成 P-T パスを見積った例を示す。コクチェタフ変成帯は，中央アジア褶曲帯に位置し，古生代初期の大陸衝突により形成した変成帯である。この地域の地質・変成帯の詳細については Dobretsov *et al.* (1995), Kaneko *et al.* (2000) などを参照されたい。

#### 1) 岩石記載

白色片岩は，変成分帯の超高压帯に位置する Kulet 地域から採取された。この岩石については，Parkinson (2000) および Masago (2003) が記載を行っている。今回は，Masago (2003) による記載を基に議論を進める。

白色片岩は，ざくろ石および藍晶石の斑状変晶を特徴的に含み，基質は，フェンジャイトおよび石英を主成分とし，副成分鉱物として，りん灰石，ジルコン，およびルチルを含む（図 3）。斑状変晶のざくろ石は埋没時の組成累帯構造を良く保存している。図 4a は，典型的なざくろ石の組成累帯構造を示す X 線像である。ざくろ石斑状変晶を分離して，粒径の大きいものの断面の組成マップを作成することで，ほぼ正確に粒子の中心を通る断面の累帯構造を得ている。線分析の結果によれば，中心から周縁部に向かって，Mn は減少，Mg と Fe は緩やかに増加する。Ca は中間部でピークを呈し，その後急減して，踊り場状の平坦部を経て，周縁部で再び減少する。最外縁部では再び Mn の増加を示す（図 4b），以後，最も累帯構造が明瞭なグロシュラー（Ca）成分の変化から，中心からグロシュラー（Ca）成分が急減する境界までをコア，比較的含有量が一定な部分をマントル，そして，再びグロシュラー成分の急減を示す最外縁部をリムと呼ぶことにする（図 4c）。

ざくろ石中には多くの固体包有物が観察された。

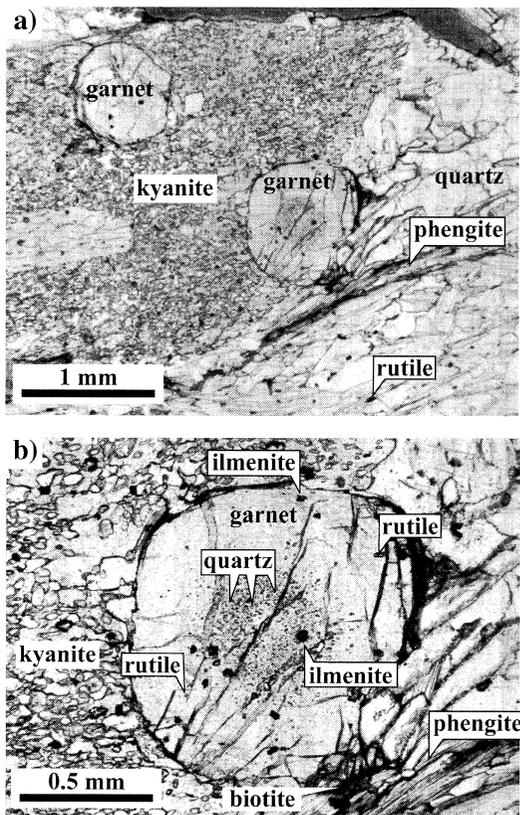


図 3 a) 白色片岩の偏光顕微鏡写真  
b) 白色片岩中のざくろ石斑状変晶。  
中心部にダスト状の石英包有物，コア部とリム部の不透明鉱物包有物はイルメナイト。

Fig. 3 a) Photomicrographs of the whiteschist.  
b) Garnet porphyroblast in the whiteschist.  
Inclusions in the core part are quartz. Opaques in the rim part are ilmenite.

包有される鉱物種も累帯分布を示し，その分布は，組成累帯構造と良好な相関を示す（図 5）。コア部では，石英が卓越する。これらの石英は単結晶で，コース石からの転位を示唆する多結晶集合体組織や周囲のざくろ石の放射状割れ目を伴わない。また，イルメナイト＋ルチルの複合包有物，および藍晶石がコア部に観察される。これに対し，マントル部では含 Ti 鉱物はルチルのみでイルメナイトに欠けるのが特徴である。リム部では，再びイルメナイトが出現するようになる。コース石包有物は比較的まれで，マントル外縁部に限って包有さ

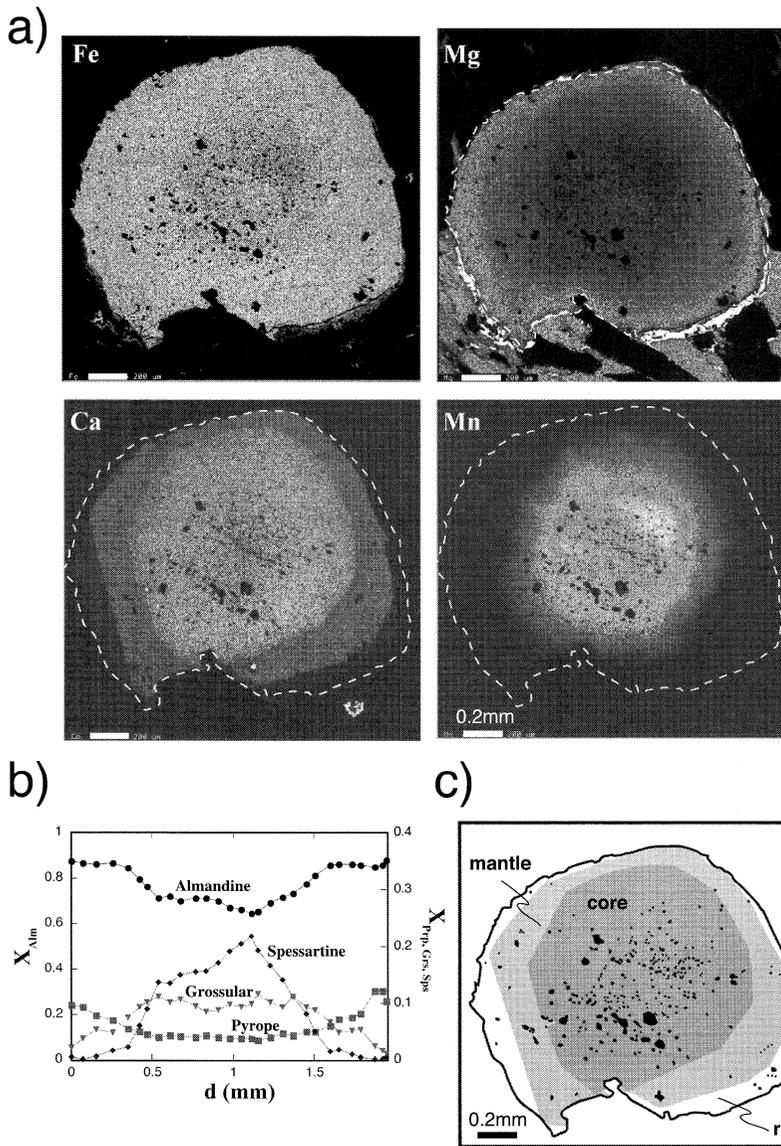


図 4 ざくろ石の組成累帯構造。  
 a) X線 ( $K\alpha$ ) 像, b) 線分析, c) Ca ( $K\alpha$ ) 像に基づく分帯。  
 Fig. 4 Compositional zoning of the garnet.  
 a) X-ray ( $K\alpha$ ) images, b) Compositional line-profile, c) Three zones identified from the Ca ( $K\alpha$ ) image.

れる。また、りん灰石が、コア、マントル部両方に分布する。ざくろ石の化学組成の累帯構造と  $\text{SiO}_2$  多形鉱物の分布より、白色片岩中のざくろ石は、石英安定領域から超高压条件（コース石安定領域）に至る埋没ステージの組成累帯構造を保持していると考えられる。

## 2) ざくろ石中の包有物による変成温度・圧力の見積り

ざくろ石中の包有物鉱物の中で、Ti 鉱物とざくろ石間の平衡関係については、よく較正された地質温度計（ざくろ石-イルメナイト間 Fe-Mn 分配）と地質圧力計（ざくろ石（アルマンディン）-ルチル-Al 珪酸塩鉱物-イルメナイト-SiO<sub>2</sub> 鉱物 [Garnet-Rutile-Al<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub>-Ilmenite-SiO<sub>2</sub>: GRAIL])

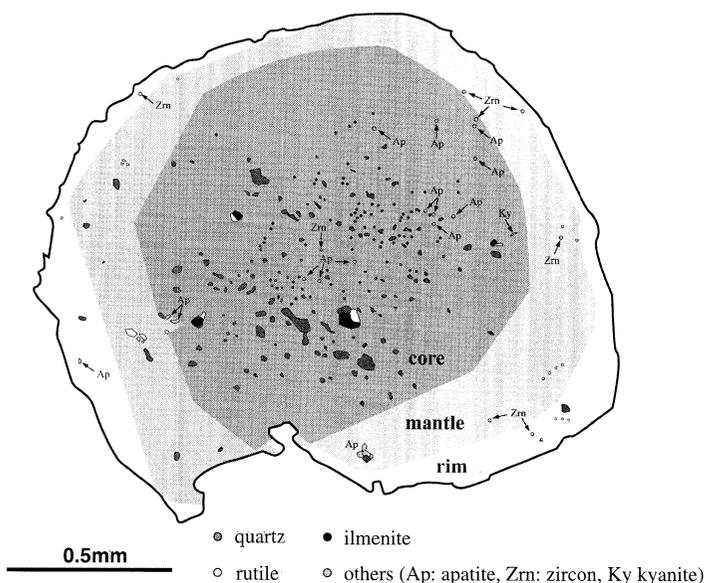


図 5 ざくろ石中の包有物鉱物の分布。

Fig. 5 Distribution of the inclusion minerals in a garnet porphyroblast.

が知られている。後者を用いるためには、ざくろ石の結晶成長時に Al 珪酸塩鉱物と SiO<sub>2</sub> 鉱物がルチル、イルメナイトと共存していたことが前提となるが、現在のマトリクスの鉱物組み合わせから、第 1 次近似的にこれらの鉱物の共存を仮定して議論を進める。この仮定は、次章でフォワードモデリングによって検証する。温度圧力の見積りに用いた鉱物の化学組成は、Masago (2003) の分析値を用いた。その代表的な分析値を表 1 に示した。

ざくろ石-イルメナイト地質温度計には Pownceby *et al.* (1991) のキャリブレーションを用いた。GRAIL 地質圧力計には Berman and Aranovich (1996) によるキャリブレーションから導かれた、端成分と固溶体モデルに関する内部整合的データセットを用いて計算を行った。ざくろ石端成分の活動度は、Berman and Aranovich (1996) により与えられているグロシュラー (Ca)-パイロープ (Mg)-アルマンディン (Fe) 系ざくろ石の固溶体モデルを基に、スペサルティン (Mn) 成分を理想混合と仮定して計算した。イルメナイトはゲイキエライト (MgTiO<sub>3</sub>) 成分についての活動度補正を加えた。また、ルチル、Al 珪酸塩、および SiO<sub>2</sub> 鉱物の活動度は 1 とした。

図 6 は包有物地質温度圧力計の結果である。温度計の較正に起因する誤差 ± 50°C を考慮したとしても、ざくろ石の中心部から周縁部に向かって温度増加の傾向が保存されていることが分かる。圧力は、温度計で 600°C 以下の温度を得た組み合わせについては 0.75 ~ 1 GPa, 温度計で 680, および 740°C を得た組み合わせでは、それぞれ 1.2 および 1.3 GPa を示した。

### 3) P-T シュードセクションを用いた包有物地質温度圧力計の評価

包有物地質温度圧力計の妥当性を評価するために、コクチャタフ白色片岩の全岩組成における P-T シュードセクションを作成した。白色片岩を K<sub>2</sub>O-CaO-MgO-FeO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O (KCMFASH) 系で近似し、系の化学組成には、H<sub>2</sub>O を除き、鉱物のモード組成と化学組成から計算した全岩化学組成 (K:Ca:Mg:Fe:Al:Si = 4.01:0.51:1.7:5.3:24.6:62.6 in mol) を用いた。H<sub>2</sub>O については、過剰であると仮定した。計算に用いたデータセットは Holland and Powell (1998) とその 2001 年アップデート版 (<http://www.esc.cam.ac.uk/astaff/holland/thermocalc.html>), プログラムは UniEQ (Omori and Ogasawara, 1998) である。

表 1 りくろ石とイルメナイトの代表的化学組成 (Masago, 2003 より抜粋).

Table 1 Representative chemical compositions of garnet and ilmenite (excerpts from Masago, 2003).

	Garnet				Ilmenite inclusion in Garnet	
	in-core	out-core	in-mantle	out-mantle	in garnet in-core	in garnet out-core
SiO <sub>2</sub>	37.3	37.34	37.42	37.25	0.03	0.07
TiO <sub>2</sub>	0.19	0.24	0	0.07	52.25	50.99
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	21.7	21.12	21.48	21.19	0.02	0.05
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0	0	0	0	0.02	0.01
FeO *	30.98	33.13	36.64	36.89	44.67	44.75
MnO	4.92	3.04	0.43	0.24	1.12	0.86
MgO	1.29	1.6	2.18	2.01	0.15	0.02
CaO	2.85	3.13	1.76	2.04	0	0.1
Na <sub>2</sub> O	0.01	0.01	0.01	0.04	0	0.04
K <sub>2</sub> O	0.04	0.02	0	0.01	0.04	0.03
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0	0	0	0	0	0
Total	99.28	99.63	99.9	99.74	98.29	96.91
Si	3.017	3.019	3.015	3.013	0.001	0.002
Ti	0.011	0.015	0	0.004	1.006	0.998
Al	2.069	2.013	2.039	2.021	0.001	0.002
Cr	0	0	0	0	0	0
Fe <sup>2+</sup>	2.096	2.24	2.469	2.495	0.956	0.974
Mn	0.337	0.208	0.029	0.016	0.024	0.019
Mg	0.156	0.193	0.262	0.242	0.006	0.001
Ca	0.247	0.271	0.152	0.176	0	0.003
Na	0.001	0.002	0.001	0.006	0	0.002
K	0.004	0.002	0	0.001	0.001	0.001
P	0	0	0	0	0	0
Total	7.939	7.962	7.966	7.975	1.994	2.001
X <sub>Alm</sub>	0.739	0.769	0.848	0.852	X <sub>Fe-ilm</sub> 0.97	0.98
X <sub>Prp</sub>	0.055	0.066	0.09	0.083	X <sub>Prp</sub> 0.025	0.019
X <sub>Sps</sub>	0.119	0.072	0.01	0.006	X <sub>Gei</sub> 0.006	0.001
X <sub>Grs</sub>	0.087	0.093	0.052	0.06		

FeO \*: Total Fe as FeO, in-core : inner-core, out-core : outer-core, in-mantle : inner-mantle, out-mantle : outer-mantle.

固溶体鉱物は、固溶体を中間組成の仮想的な相 (シュードコンパウンド) の集合として離散的に近似する、シュードコンパウンド近似 (Connolly, 1990) で取り扱った。計算に含めた相と固溶体モデル、およびシュードコンパウンドの設定を表 2 に示した。図 7 が計算結果である。鉱物組み合わせ

せごとの安定領域境界を示し、包有物地質温度圧力計の結果を重ねて示している。

ここで、GRAIL 地質圧力計を適用する際に仮定した、イルメナイトおよびルチルが包有された際の Al 珪酸塩鉱物と SiO<sub>2</sub> 鉱物の存在を検証する。図 7 に示されているように、680°C および 740°C

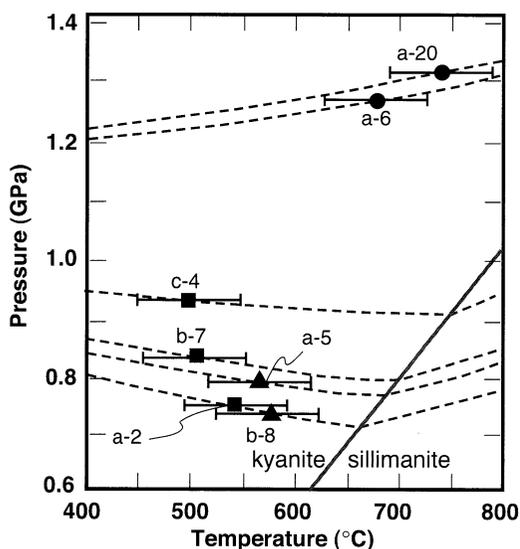


図 6 ざくろ石-イルメナイト地質温度計, およびざくろ石-ルチル-Al 珪酸塩鉱物-イルメナイト-石英地質圧力計の結果.

a, b, c は粒子の ID, 番号は大きいものほど外縁部に近いことを示す. 実線は温度計の誤差範囲, 点線は圧力計の平衡曲線である.

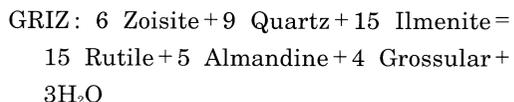
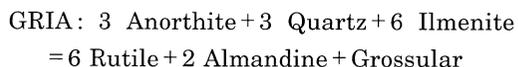
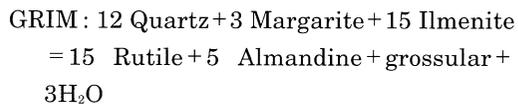
Fig. 6 Results of garnet-ilmenite geothermometry and Garnet-Rutile-Al-silicates-Ilmenite-quartz geobarometry.

a, b, c are grain identifiers, and larger number means outer location of the inclusion in the grain of garnet. Solid line: error bar of the geothermometer. Dashed line: equilibrium condition for the geobarometer.

の包有物は, 地質温度圧力計により求められた温度圧力条件がシュードセクションの藍晶石-ゾイサイト-石英-ざくろ石 (Ky-Zo-Qz-Grt) の安定領域にある。よって, これらの包有物については GRAIL 地質圧力計が要求する鉱物組み合わせを満たしていると言える。しかし, 温度 600°C 以下を示した包有物では, その地質温度圧力計の示す温度圧力条件が Al 珪酸塩が存在しない領域にプロットされている。よって, これらの点については, GRAIL 地質圧力計の結果が示す温度圧力条件と, 地質圧力計適用のための前提条件が矛盾することになる。また, 温度計の結果が 540°C 以下を示すものは, 図 7 のざくろ石の安定領域外に位置し, ざくろ石-イルメナイト地質温度計の適用

条件にも反する様に見える。Mn を含む系で一般的な泥質岩について作成されたシュードセクション (Tinkham *et al.*, 2001) によれば, Mn を含む系ではざくろ石の安定領域は低温側に拡大する。白色片岩の系でも, 同様の傾向は存在すると考えられるため, KCMFASH 系のざくろ石の安定領域と地質温度計の不一致の原因は, シュードセクションの系に Mn が含まれていないことに起因すると考えられる。よって, 540°C 以下の包有物については, Mn を含まない系のシュードセクションよりも, 地質温度計による逆解析の結果を優先して考えることにする。

560 ~ 580°C の温度条件では, 藍晶石の安定領域に隣接して, マーガライト, 灰長石, およびゾイサイトの安定領域が位置している。そこで, GRAIL の示した圧力が, 実際の圧力からそれほど離れていないと仮定して, ざくろ石-ルチル-イルメナイト-マーガライト-石英 (Garnet-Rutile-Ilmenite-Margarite-Quartz: GRIM), ざくろ石-ルチル-イルメナイト-灰長石-石英 (Garnet-Rutile-Ilmenite-Anorthite-Quartz: GRIA), および, ざくろ石-ルチル-イルメナイト-ゾイサイト-石英 (Garnet-Rutile-Ilmenite-Zoisite-Quartz: GRIZ) 組み合わせの平衡条件を計算し, 560 ~ 580°C の包有物の包有圧力の推定を試みた。それぞれの組み合わせについて, GRAIL 地質圧力計に相当する反応として,



が考えられる。

H<sub>2</sub>O の存在を仮定し, その活動度を 1 として GRAIL 地質圧力計と同じ熱力学データセットを用いて, 観察された鉱物の化学組成とざくろ石-イルメナイト地質温度計による温度条件を与えて, 各反応の平衡圧力を求めた (図 8)。その結果,

表 2 図 7 のシュードセクションの計算に含めた相。

Table 2 Phases included to the calculation of a pseudosection in Fig. 7.

Solid solutions			
phase	abbreviation	end-members	number and range of the pseudocopounds
garnet	Grt	grossular (grs) pyrope (pyp) almandine (alm)	36 ( $X_{grs} = 0.01 - 0.3$ , $X_{pyp} = 0.01 - 0.2$ )
phengite	Phe	celadonite (cel) Fe-celadonite muscovite (mus)	36 ( $X_{mus} = 0.5 - 0.98$ , $X_{cel} = 0.01 - 0.2$ )
staurolite	St	Mg-staurolite Fe-staurolite	5 ( $X_{Mg} = 0.01 - 0.25$ )
chloritoid	Cld	Mg-chloritoid Fe-chloritoid	5 ( $X_{Mg} = 0.1 - 0.5$ )
chlorite	Chl	clinochlore daphnite	7 ( $X_{Mg} = 0.2 - 0.9$ )
biotite	Bt	phlogopite annite	10 ( $X_{Mg} = 0.5 - 0.9$ )
talc	Tlc	talc Fe-talc	4 ( $X_{Mg} = 0.7 - 0.99$ )
Pure phases			
phase	abbreviation		
quartz	Qz		
coesite	Coe		
kyanite	Ky		
zoisite	Zo		
lawsonite	Lws		
margarite	Mrg		
anorthite	An		
andalusite	And		
silimanite	Sil		
H <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub> O		

GRIM および GRIA ではマーガライトまたは灰長石の安定領域の境界部付近の圧力が得られたが、GRIZ では与えられた温度条件では平衡圧力を持たなかった。包有物によっては、GRIM による見積りはマーガライトの安定領域の中に、GRIA による見積りは灰長石の安定領域の中に位置し、どちらの場合も圧力計の構成鉱物組み合わせとフォワードモデリングによる鉱物組み合わせ安定領域の見積りは整合的である。この結果から、包有物

がざくろ石に包有された時に共存した鉱物が、少なくともマーガライトか灰長石であると考えても矛盾はない。よって、イルメナイト-ルチル包有物の包有圧力が、この 0.2 GPa 程度の圧力幅内にあった可能性が高い。Parkinson (2000) は、同じ白色片岩のざくろ石中からマーガライト包有物を報告しており、マーガライト安定領域を経由した P-T 経路が示唆されている。この観察も今回のフォワード計算の結果を支持する。これらを総合



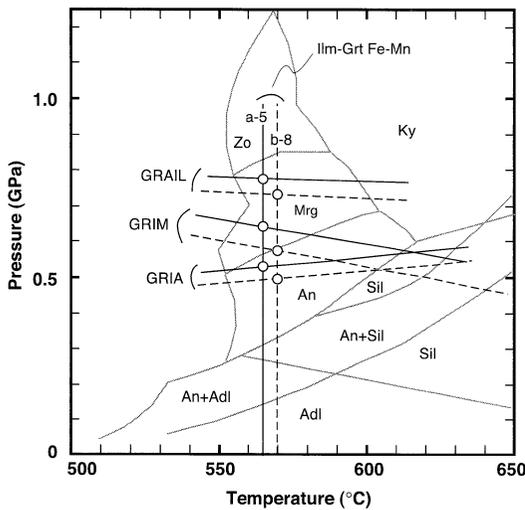


図 8 3 種類の地質圧力計による、a-5 および b-8 包有物の圧力再見積り結果とシュードセクションによる鉱物安定領域の対比。

GRAIL: ざくろ石-ルチル-Al-珪酸塩鉱物-イルメナイト-石英圧力計, GRIM: ざくろ石-ルチル-イルメナイト-マーガライト圧力計, GRIA: ざくろ石-ルチル-イルメナイト-灰長石圧力計. 実線および点線は、温度計または圧力計の平衡条件を示す. 鉱物の略号は表 2 に準ずる.

Fig. 8 Comparison between the recalculation results of the geobarometers for the a-5 and b-8 inclusions and the mineral stability fields in the pseudosection.

GRAIL: garnet-rutile-Al-silicate-ilmenite-quartz, GRIM: garnet-rutile-ilmenite-margarite, GRIA: garnet-rutile-ilmenite-anorthite. Solid and dashed lines represent the equilibrium condition of the geothermometer and geobarometers. Mineral abbreviations are shown in Table 2.

れた累帯構造と比較する。計算には、シュードセクション (図 7) と同じ系の設定と全岩組成を用い、埋没変成経路では過剰の  $H_2O$ 、減圧経路ではピーク時の鉱物組み合わせから見積られた全岩  $H_2O$  量を与えた。計算により得られたざくろ石量と平衡化学組成の変化を図 10a に示す。ざくろ石結晶成長は非平衡過程であり、また、ざくろ石斑晶の成長に伴う一種の分別結晶化作用による実効全岩組成変化を考慮していない点など、今回の平衡組成計算のモデルと実在の岩石には隔たりが大きい。計算結果とグロシュラー-パイロプ-ア

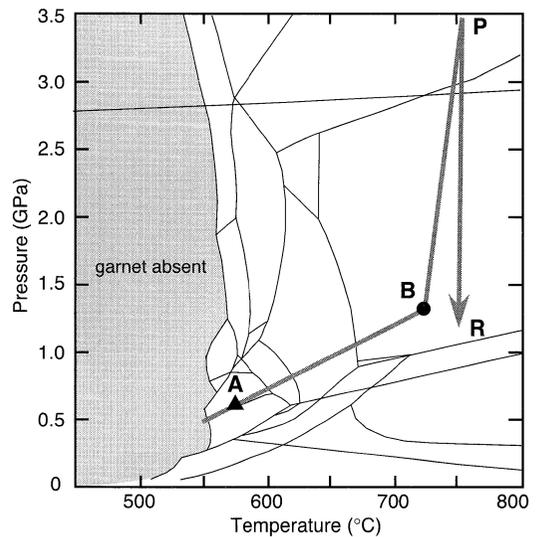


図 9 本研究で見積られた白色片岩の P-T 経路. 背景のグリッドは、図 7 のシュードセクションに対応する. A, B: ざくろ石中の包有物から見積られた埋没過程の温度圧力. P: ピーク圧力時の変成条件. R: 等温減圧後の仮想的温度圧力条件.

Fig. 9 P-T path of the whiteschist estimated in the present study.

Grid in the background corresponds to the pseudosection in Fig. 7. A and B: P-T conditions estimated from the inclusion minerals in the garnet. P: peak-metamorphic P-T condition. R: presumed P-T condition after isothermal decompression.

ルマンディン 3 成分系に規格化した線分析プロフィール (図 10b) を比較した。

全体として、パイロプ成分が分析値よりも計算値が高く、反面、アルマンディン成分の計算値は分析値よりも小さい。コア部におけるグロシュラー成分の増加は、モデル計算により良く再現されている。A 点の温度圧力条件を得た包有物 (図 6 の▲) の位置ともほぼ整合的である。しかし、分析値ではグロシュラー成分の増加時にアルマンディン成分が減少、パイロプ成分はほぼ変化がないが、計算ではパイロプ成分がグロシュラー成分とともに増加している。コア部-マントル部境界で特徴的なグロシュラー成分の減少も、定性的には計算で良く再現されている。しかし、B 点の P-T 条件を得た包有物 (図 6 の●) は、計算で

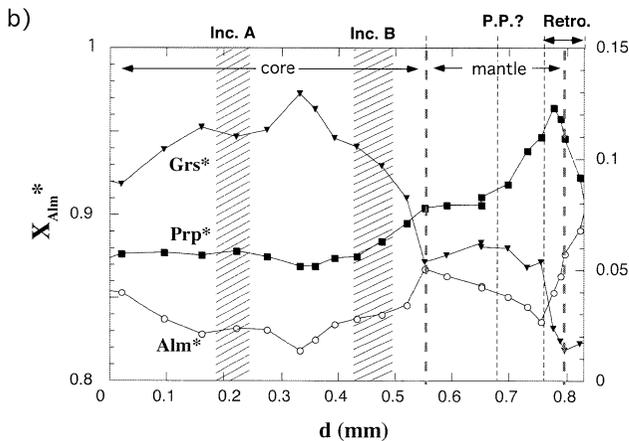
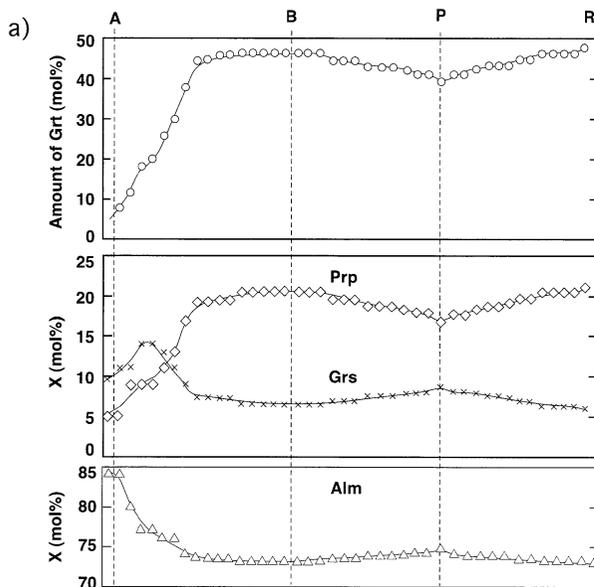


図 10

a) フォワードモデリングにより見積られたざくろ石の量・平衡化学組成変化。

A, B, P, Rはそれぞれ図9のP-Tパス上の温度圧力条件に対応する。

b) 3成分系に規格化した線分析プロファイル。Inc.: A, Bの温度圧力条件を見積った包有物のおよその位置, P.P.: ピーク圧力条件, Retro.: 後退変成ステージ

Fig. 10

a) Changes in amount and equilibrium composition of the garnet calculated by forward-modeling.

A, B, P, and R correspond to the P-T conditions along the P-T path in Fig. 9.

b) Line profile of the garnet normalized to three-component solid-solution.

Inc.: approximate location of mineral inclusions used for estimating P-T condition of A and B. P.P.: peak pressure condition. Retro.: retrograde stage.

はグロシュラー成分の変化が平坦化した部分に位置することになるが、観察ではグロシュラー減少途中に位置する。これは、P-T経路をB点で屈曲させたためであり、ざくろ石の累帯構造との対応を考えると、P-T経路の屈曲はより高温側に位置する方が、累帯構造と包有物の関係を良く説明することができる。分析値では、この領域でアルマンディン成分が増加するが、計算値では減少している。これは、Mg-Fe分配に関する熱力学データの問題や、元素の拡散に起因する可能性が考えられるが、現時点では理由を特定することはできな

い。計算結果は、この区間でざくろ石が連続的に成長したことを示している。これは、この領域でざくろ石が比較的自形面のはっきりした累帯構造を示すことと調和的である。

計算結果ではBP区間では、ざくろ石量が減少することが示されている。この反応は、パイロープ成分が選択的に消費される連続反応なので、実際の岩石中では、ざくろ石の結晶表面における反応で生じる化学ポテンシャル傾度に駆動される拡散により、既存のざくろ石の累帯構造が改変されることになる。計算で求められた組成はざくろ石

の平衡化学組成であるから、この様に拡散を考慮しなくてはならない過程で生成した部分について、観察との比較はできない。

PR 区間の減圧過程では、昇圧時の逆の過程でざくろ石は再び成長する。この区間では、グロシュラー、およびアルマンディン成分の減少とパイロブ成分の増加が予測されている。これを観察と比較すると、組成変動のパターンとしては、マントル部中間でパイロブ成分が増加を開始し、グロシュラー成分がやや減少し始める点を、ざくろ石が再び成長を開始した時点に対応させることができる。しかし、観察されたアルマンディン成分はマントル部全体で減少しており、グロシュラーおよびパイロブから推定した計算との対応関係とは矛盾する。観察されたリム部における組成変化は、計算を行った範囲では相当する個所がない。この部分は、R 点以降の過程で形成されたと考えられる。

以上の様に P-T 経路上でフォワード計算により求めたざくろ石の平衡組成は、観察されたグロシュラー成分の累帯構造とは定性的には整合的であった。しかし、パイロブおよびアルマンディン成分では、計算値と実測の間に差が大きい。これは、MnO を含まないモデル、ざくろ石と共存する鉱物との Fe-Mg 分配係数の誤差、鉱物のモード組成から見積った全岩組成の誤差、など平衡熱力学モデル内部における近似や仮定に起因する問題と、非平衡状態での結晶成長や拡散による累帯構造の改変など、平衡熱力学モデルと天然の現象との乖離に起因する問題の両方に起因すると考えられる。累帯構造形成における非平衡・拡散過程の検討は、変成条件の逆解析において重要な課題である。天然の岩石の観察から、これを議論するためには平衡熱力学モデル内に存在する誤差要素を減らし、その上で、平衡熱力学的フォワードモデルと観察の比較から非平衡過程の要素を抽出する必要がある。

## 2) 変成過程における H<sub>2</sub>O

今回のシュードセクションの計算では、H<sub>2</sub>O は常に存在すると仮定した。しかし、この仮定はより慎重に吟味される必要がある。変成作用は一般

的に等化学的な過程であるとして扱われているが、実際にはその本質は、岩石からの脱流体反応であり、放出された流体が岩石の外へ移動するとすると、その成分を失うプロセスである。脱流体とその後の流体の挙動、流体の影響による岩石物性の変化は、地震学や火山学などとの関連で、非常に重要である(たとえば、Iwamori, 1998; Omori *et al.*, 2004)。変成反応により生成した流体相が、すべて岩石から逃げていくとすると、外部から流体が供給されない限り、変成経路上では加水反応は起こり得ない。流体が供給されるとすれば、それは、より深部の岩石から放出された流体が移動して来る場合であって、定常的に H<sub>2</sub>O が存在するとは限らない。H<sub>2</sub>O に不飽和な系でも脱水反応は H<sub>2</sub>O 過剰の系と同じ位置で起こり得る。しかし、加水反応は起こらず、その代わりに固相-固相間反応により鉱物組み合わせが変化し、H<sub>2</sub>O が受け渡されることになる(たとえば、Komabayashi *et al.*, 2004)。シュードセクションは強力なツールであるが、この様な流体の出入りを伴う系には対応していないことに注意しておくべきである。

## V. ま と め

変成岩の生成条件を見積るという逆問題の手順において、フォワードモデリングを併用することで、より多くの情報を岩石の観察から得る方法を紹介した。コクチュタフ超高压変成帯の白色片岩を例に、ざくろ石中の包有物を用いて見積った P-T 経路について、フォワードモデリングにより見積った埋没ステージの鉱物組み合わせを用いて再見積りを行った。その結果得られた P-T 経路は、700°C 付近で反時計回りに屈曲した P-T 経路となった。この結果は、フィールドにおけるピーク変成条件変化と、超高压変成岩の上昇機構を総合して見積られた P-T 経路 (Ota *et al.*, 2000) と調和的である。衝突帯の変成岩がこの様な P-T 経路をたどることのテクニクな意義は、丸山ほか (2004 本特集号) および Masago *et al.* (2004, submitted) により詳しく議論されている。しかし、すべての情報が整合的であるわけではない。変成岩の生成条件の見積りのために、地質温度圧

力計, MET, Gibbs 法, シュードセクションなど, 多様な手法が利用可能になり, より精密な変成経路に関する議論が可能になったが, 一つの手法の結果だけに依存しない総合的な解釈が必要であろう。

## 謝 辞

本稿をまとめるにあたり, 丸山茂徳博士には, 建設的な議論と助言をしていただいた。白色片岩試料は, 東工大・早稲田大・カーネギー研究所合同カザフスタン調査グループの野外調査により採取されたものである。著者の一人 (HM) は, この研究を進めるにあたり, 日本学術振興会特別研究員研究奨励費 H13-05232 を用いた。

## 文 献

- Berman, R.G. (1988): Internally-consistent thermodynamic data for minerals in the system  $\text{Na}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{MgO}-\text{FeO}-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{TiO}_2-\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2$ . *J. Petrol.*, **29**, 445-522.
- Berman, R.G. and Aranovich, L.Y. (1996): Optimized standard state and solution properties of minerals I. Model calibration for olivine, orthopyroxene, cordierite, garnet and ilmenite in the system  $\text{FeO}-\text{MgO}-\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{TiO}_2-\text{SiO}_2$ . *Contrib. Mineral. Petrol.*, **126**, 1-24.
- Bucher, K. and Frey, M. (2002): *Petrogenesis of Metamorphic Rocks*, 7th ed. Springer-Verlag.
- C Connolly, J.A.D. (1990): Multivariable phase diagrams: An algorithm based on generalized thermodynamics. *Amer. J. Sci.*, **290**, 666-718.
- C Connolly, J.A.D. and Kerrick, D.M. (2002): Metamorphic controls on seismic velocity of subducted oceanic crust at 100-250 km depth. *Earth Planetary Sci. Lett.*, **204**, 61-74.
- C Connolly, J.A.D., Ricci, C.A., Memmi, I., Trommsdorff, V. and Franceschelli, M. (1994): Forward modeling of calc-silicate microinclusions and fluid evolution in a graphitic metapelite, northeast Sardinia. *Amer. Mineral.*, **79**, 960-972.
- Delany, J.M. and Helgeson, H.C. (1978): Calculation of thermodynamic consequences of dehydration in subducting oceanic crust to 100 kb and  $>800^\circ\text{C}$ . *Amer. J. Sci.*, **278**, 638-686.
- Dobretsov, N.L., Sobolev, N.V., Shatsky, V.S., Coleman, R.G. and Ernst, W.G. (1995): Geotectonic evolution of diamondiferous paragneisses, Kokchetav complex, northern Kazakhstan: The geologic enigma of ultrahigh-pressure crustal rocks within a Paleozoic foldbelt. *The Island Arc*, **4**, 267-279.
- El-Shazly, A.E.K. (2001): Are pressures for blueschists and eclogites overestimated? The case from NE Oman. *Lithos*, **56**, 231-264.
- Ghent, E.D. (1988): A review of chemical zoning in eclogite garnets, in Eclogites and eclogite-facies rocks. *Developments in Petrology*, **12**, 207-223.
- Hacker, B.R., Abers, G.A. and Peacock, S.M. (2003): Subduction factory 1. Theoretical mineralogy, densities, seismic wave speeds, and  $\text{H}_2\text{O}$  contents. *J. Geophys. Res.*, **108**, 2029, doi:10.1029/2001JB001127
- Helgeson, H.C., Delany, J.M., Nesbitt, H.W. and Bird, D.K. (1978): Summary and critique of the thermodynamic properties of rock-forming minerals. *Amer. J. Sci.*, **278A**, 1-229.
- Holland, T.J.B. and Powell, R. (1998): An internally consistent thermodynamic dataset for phases of petrological interest. *J. Metamorphic Geol.*, **16**, 309-343.
- Inui, M. 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): A theoretical study on the formation of growth zoning in garnet consuming chlorite. *J. Petrol.*, **45**, 1369-1392.
- Iwamori, H. (1998): Transportation of  $\text{H}_2\text{O}$  and melting in subduction zones. *Earth Planet. Sci. Lett.*, **160**, 65-80.
- Kaneko, Y., Maruyama, S., Terabayashi, M., Yamamoto, H., Ishikawa, M., Anma, R., Parkinson, C.D., Ota, T., Nakajima, Y., Katayama, I. and Yamauchi, K. (2000): Geology of the Kokchetav UHP-HP metamorphic belt, northern Kazakhstan. *The Island Arc*, **9**, 264-283.
- Katayama, I., Maruyama, S., Parkinson, C.D., Terada, K. and Sano, Y. (2001): Ion micro-probe U-Pb zircon geochronology of peak and retrograde stages of ultrahigh-pressure metamorphic rocks from the Kokchetav massif, northern Kazakhstan. *Earth Planetary Sci. Lett.*, **188**, 185-198.
- Komabayashi, T., Omori, S. and Maruyama, S. (2004): Petrogenetic grid in the system  $\text{MgO}-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$  up to 30 GPa,  $1600^\circ\text{C}$ : Applications to hydrous peridotite subducting into the Earth's deep interior. *J. Geophys. Res.*, **109**, B03206, 1-12.
- Lieberman, J. and Petrakakis, K. (1991): TWEEQU thermobarometry: Analysis of uncertainties and applications to granulites from western Alaska and Austria. *Canadian Mineralogist*, **29**, 857-887.
- Liu, F., Yang, J. and Maruyama, S. (2001): Mineral inclusions in zircons of para- and orthogneiss from pre-pilot drillhole CCSD-PP1, Chinese Continental Scientific Drilling Project. *Lithos*, **59**, 199-215.
- 丸山茂徳・眞砂英樹・片山郁夫・岩瀬康幸・鳥海光弘 (2004): 広域変成作用論の革新的変貌。地学雑誌, **103**, 727-768.

- Masago, H. (2003): *Metamorphic Evolution of the Kokchetav Massif, Northern Kazakhstan*. Ph.D thesis, Tokyo Institute of Technology.
- Masago, H., Omori, S. and Maruyama, S. (2004): Prograde counter-clockwise P-T path of the Kokchetav massif deduced from inclusion mineralogy and compositional zonation of pelitic garnet, northern Kazakhstan. *J. Geophys. Res.* (submitted)
- Omori, S. and Ogasawara, Y. (1998): "UniEQ" : A computer program package for constructing petrogenetic grids. *EOS Trans. AGU*, **79**, F999.
- Omori, S., Kitajima, K. and Maruyama, S. (2003): Subduction of the Carbonated Archean Oceanic-Crust and its Implication to Evolution of Earth's Early Atmosphere. *EOS Trans. AGU*, **84**, Fall Meet. Suppl., Abstract.
- Omori, S., Komabayashi, T. and Maruyama, S. (2004): Dehydration and earthquakes in the subducting slab: Empirical link in intermediate and deep seismic zones. *Phys. Earth Planet. Interior*, **146**, 297-311.
- Ota, T., Terabayashi, M., Parkinson, C.D. and Masago, H. (2000): Thermobaric structure of the Kokchetav ultrahigh-pressure-high-pressure massif deduced from a north-south transect in the Kulet and Saldat-Kol regions, northern Kazakhstan. *The Island Arc*, **9**, 328-357.
- Parkinson, C.D. (2000): Coesite inclusions and prograde compositional zonation of garnets in whiteschist of the Kokchetav UHP-HP massif, Kazakhstan: A record of progressive UHP metamorphism. *Lithos*, **52**, 215-233.
- Pownceby, M.I., Wall, V.J. and O' Neill, H.S.T. (1991): An experimental study of the effect of Ca upon garnet-ilmenite Fe-Mn exchange equilibria. *Amer. Mineral.*, **76**, 1580-1588.
- Spear, F.S. (1993): *Metamorphic Phase Equilibria and Pressure-Temperature-Time Paths*. Mineral. Soc. America, Monograph.
- Tinkham, D.K., Zuluaga, C.A. and Stowell, H.H. (2001): Metapelite phase equilibria in MnNCKFMASH: The effect of variable Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and MgO/(MgO+FeO) on mineral stability. *Geol. Materials Res.*, **3**, 1-42.
- Vasilyev, O.V., Gerya, T.V. and Yuen, D.A. (2004): The application of multidimensional wavelets to unveiling multi-phase diagrams and *in situ* physical properties of rocks. *Earth Planetary Sci. Lett.*, **223**, 49-64.

(2004年9月2日受付; 2004年10月23日受理)