カンラン石, 斜方輝石, ザクロ石を含む超塩基性岩の 温度圧力推定への最小 2 乗法の応用

Least squares technique to the P-T estimation of ultramafic rocks
involving olivine, orthopyroxene and garnet

川 崎 智 佑 (Toshisuke Kawasaki)*

The mathematical background has been established to evaluate the equilibrium pressure and temperature of ultramafic xenolith by the application of least squares technique to the equilibrium among olivine, orthopyroxene and garnet. Estimated pressures in the approximated system SiO_2 - Al_2O_3 - FeO - MgO - CaO are slightly greater than those in the additional correction of Mn - Ni - Cr - Ti for the granular type of lherzolites and are shifted to lower pressure sides for the sheared lherzolites. The inflection in the paleogeotherm beneath northern Lesotho is observed at the depths 150 km.

1. 序 論

マントルの主要構成鉱物相互の間に生ずる化学反応に関する実験的理論的研究を応用して, キンバレー岩や玄武岩中の超塩基性捕獲岩の平衡温度圧力を推定しようという試みが近年多く行われている (Boyd, 1973; MacGregor, 1974; Mercier and Carter, 1975; Meyer and Tsai, 1976; Herzberg, 1978; Fabriès, 1979; Hervig *et al.*, 1980; Carswell and Gibb, 1980; Finnerty and Boyd 1984)。1973 年に Boyd が共存する輝石の *Di* ソルバス (Davis and Boyd 1966; Fig. 1) と, ザクロ石と共存する斜方輝石中への Al_2O_3 の固溶反応 (MacGregor 1974; Fig. 2) とを使って, Lesotho のキンバレー岩中のザクロ石レールゾライト捕獲岩の平衡温度圧力を推定した時, 岩石の生成条件が初めて, 定量的な議論の対象となり得たという事によって, 我々は大きな衝撃を受けた。

しかしながら, Boyd が使用した輝石温度計圧力計には, 次の問題点がある。まず第一に, 温度計圧力計の基礎となった実験結果が真の平衡関係を示しているかどうか? という事と, 第二に, 実験で扱われた系が天然の超塩基性岩に対して, よい近似を与えているかどうか? という 2 点である。つまり, 実験の質と実験の系の選び方が問題となる。

第一の問題点については, En-Di 系の斜方輝石と単

斜輝石との相関係の圧力依存性 (Nehru and Wyllie, 1974; Mori and Green, 1975; Lindsley and Dixon, 1976) を Boyd は見逃した。その為に, 高温側では, "正しい" En-Di 系の相図で見積ったよりも低く温度を見積る事になり, 逆に低温側では, より高く温度を見積る事になった (Fig. 3)。

第二の問題点, つまり, 系の選び方については, Mori (1978) が示した様に, FeSiO_3 成分の効果によって, 輝石のソルバスが大きく狭められるので, En-Di 系の相図に基づいて, 天然の FeSiO_3 成分が固溶した輝石の化学組成から温度を見積ると, 一般的に実験の温度よりも高く見積る事になる (Fig. 4)。そして, MgSiO_3 - $\text{Mg}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ 系の相関係を圧力推定に用いると, ザクロ石の中の $\text{Fe}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ 成分, $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ 成分, 輝石中の FeSiO_3 成分の効果を見逃す事により, 実際よりも高く圧力を見積る事になる (Kawasaki and Matsui 1983)。以上のべた様に, 輝石温度計圧力計をそのままの形で天然の超塩基性岩の温度圧力推定に用いると大きな誤差を生ずる。

我々が実験データを基礎にして, 超塩基性岩の生成温度圧力を見積る場合には, 次の点に留意しなければならない。即ち, 主成分元素に関して, 天然の岩石と同じ系での質の高い実験データが完備されていて, 関連する鉱物の熱力学的性質が解明されている事が必要となる。これらの条件を満足する鉱物組合せは,

* 高知大学教育学部

Fig. 1. Phase diagram of the enstatite-diopside join at 30 kbar from Davis and Boyd (1966). The enstatite content in the clinopyroxene of PHN1611 nodule (Boyd and Finger, 1975) is shown by an arrow. Equilibration temperature (T) is determined from the diopside solvus.

カンラン石, 斜方輝石, ザクロ石である。

これら 3 相間に生ずる化学反応:

は, Kawasaki and Matsui (1983) により解析された。共存するカンラン石とザクロ石との間における Fe^{2+} と Mg^{2+} との交換反応 (4) が地質温度計として使える事を O'Neil and Wood (1979) と Kawasaki (1979) が独立に示した。反応式 (1) は, Wood and Banno (1973) によって導き出されたザクロ石と共存する斜方

輝石中への Al_2O_3 固溶反応である。斜方輝石とザクロ石との間の相関係を記述するには, 反応式 (1) 以外にも, (2), (3) が必要である (Kawasaki and Matsui 1983)。

斜方輝石とザクロ石との間の相関係を, (1), (2), (3) の様に記述すると, 斜方輝石中の M1 席と M2 席との間における Fe^{2+} と Mg^{2+} との結晶内交換反応 (Banno and Matsui 1967) が次の様に表現される。即ち,

反応式 (5A) は, Oka (1977) によって導き出された結晶内交換反応:

と, 物理的に同等である。

この小論文では, 斜方輝石の結晶内交換反応を考慮して, 化学反応 (1), (2), (3) および (4) から, カンラ

Fig. 2. Isopleths showing the Al_2O_3 contents (wt%) of orthopyroxene coexisting with pyrope from MacGregor (1974). The heavy curve shows the reaction boundary: $4\text{MgSiO}_3 + \text{MgAl}_2\text{O}_4 = \text{Mg}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12} + \text{Mg}_2\text{SiO}_4$. The equilibration pressure (P) is estimated from T determined by the diopside solvus and from the Al_2O_3 content (1.36 wt%) of orthopyroxene is PHN1611 xenolith.

ン石, 斜方輝石, ザクロ石を含む超塩基性岩の平衡温度圧力の推定法をのべる。

2. 熱力学的基礎

カンラン石, 斜方輝石, ザクロ石三相共存系における化学反応 (1), (2), (3) および (4) の自由エネルギー変化 (ΔG_i° ; $i=1, 2, 3, 4$) は, 次の様に与えられる。

$$\begin{aligned}
 -\Delta G_1^\circ = & RT \ln \frac{(X_{\text{Mg}}^{\text{gar}})^3}{(X_{\text{Mg}}^{\text{M2}})^2 X_{\text{Mg}}^{\text{M1}} X_{\text{Al}}^{\text{M1}}} \\
 & + 3(1 - X_{\text{Mg}}^{\text{gar}})(W_{\text{Fe-Mg}}^{\text{gar}} X_{\text{Fe}}^{\text{gar}} + W_{\text{Mg-Ca}}^{\text{gar}} X_{\text{Ca}}^{\text{gar}}) \\
 & - 3X_{\text{Ca}}^{\text{gar}} X_{\text{Fe}}^{\text{gar}} W_{\text{Ca-Fe}}^{\text{gar}} - 2X_{\text{Fe}}^{\text{M2}}(1 - X_{\text{Mg}}^{\text{M2}}) W_{\text{Fe-Mg}}^{\text{M2}} \\
 & - X_{\text{Fe}}^{\text{M1}}(1 - 2X_{\text{Mg}}^{\text{M1}}) W_{\text{Fe-Mg}}^{\text{M1}} - (X_{\text{Mg}}^{\text{M1}} + X_{\text{Al}}^{\text{M1}} \\
 & - 2X_{\text{Mg}}^{\text{M1}} X_{\text{Al}}^{\text{M1}}) W_{\text{Mg-Al}}^{\text{M1}} - (1 - 2X_{\text{Al}}^{\text{M1}}) \\
 & \times X_{\text{Fe}}^{\text{M1}} W_{\text{Al-Fe}}^{\text{M1}} + (1 - X_{\text{Mg}}^{\text{M2}}) X_{\text{Fe}}^{\text{M1}} \delta_1 \\
 & + (1 - X_{\text{Mg}}^{\text{M2}})(1 - 2X_{\text{Mg}}^{\text{M2}}) \delta_2 \\
 & - P \rho_{\text{Fe-Mg}}^{\text{opx}} X_{\text{Fe}}^{\text{opx}} (3 - 4X_{\text{Mg}}^{\text{opx}}) \quad (6)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 -\Delta G_2^\circ = & RT \ln \frac{(X_{\text{Fe}}^{\text{gar}})^3}{(X_{\text{Fe}}^{\text{M2}})^2 X_{\text{Fe}}^{\text{M1}} X_{\text{Al}}^{\text{M1}}} \\
 & + 3(1 - X_{\text{Fe}}^{\text{gar}})(W_{\text{Fe-Mg}}^{\text{gar}} X_{\text{Mg}}^{\text{gar}} + W_{\text{Ca-Fe}}^{\text{gar}} X_{\text{Ca}}^{\text{gar}})
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 & - 3X_{\text{Mg}}^{\text{gar}} X_{\text{Ca}}^{\text{gar}} W_{\text{Mg-Ca}}^{\text{gar}} - 2X_{\text{Mg}}^{\text{M2}}(1 - X_{\text{Fe}}^{\text{M2}}) W_{\text{Fe-Mg}}^{\text{M2}} \\
 & - (1 - 2X_{\text{Fe}}^{\text{M1}}) X_{\text{Mg}}^{\text{M1}} W_{\text{Fe-Mg}}^{\text{M1}} - X_{\text{Mg}}^{\text{M1}}(1 - 2X_{\text{Al}}^{\text{M1}}) \\
 & \times W_{\text{Mg-Al}}^{\text{M1}} - (X_{\text{Al}}^{\text{M1}} + X_{\text{Fe}}^{\text{M1}} - 2X_{\text{Fe}}^{\text{M1}} X_{\text{Al}}^{\text{M1}}) \\
 & \times W_{\text{Al-Fe}}^{\text{M1}} + (1 - X_{\text{Fe}}^{\text{M2}})(1 - 2X_{\text{Fe}}^{\text{M1}}) \delta_1 \\
 & + 2(1 - X_{\text{Fe}}^{\text{M2}}) X_{\text{Mg}}^{\text{M1}} \delta_2 - P \rho_{\text{Fe-Mg}}^{\text{opx}} X_{\text{Mg}}^{\text{opx}} \\
 & \times (3 - 4X_{\text{Fe}}^{\text{opx}}) \quad (7)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 -\Delta G_3^\circ = & RT \ln \frac{X_{\text{Fe}}^{\text{gar}} (X_{\text{Mg}}^{\text{M2}} X_{\text{Mg}}^{\text{M1}})^{1/2}}{X_{\text{Mg}}^{\text{gar}} (X_{\text{Fe}}^{\text{M2}} X_{\text{Fe}}^{\text{M1}})^{1/2}} \\
 & + (X_{\text{Mg}}^{\text{gar}} - X_{\text{Fe}}^{\text{gar}}) W_{\text{Fe-Mg}}^{\text{gar}} - (W_{\text{Mg-Ca}}^{\text{gar}} - W_{\text{Ca-Fe}}^{\text{gar}}) \\
 & \times X_{\text{Ca}}^{\text{gar}} - \frac{1}{2} (X_{\text{Mg}}^{\text{M2}} - X_{\text{Fe}}^{\text{M2}}) W_{\text{Fe-Mg}}^{\text{M2}} \\
 & - \frac{1}{2} (X_{\text{Mg}}^{\text{M1}} - X_{\text{Fe}}^{\text{M1}}) W_{\text{Fe-Mg}}^{\text{M1}} + \frac{1}{2} X_{\text{Al}}^{\text{M1}} \\
 & \times (W_{\text{Mg-Al}}^{\text{M1}} - W_{\text{Al-Fe}}^{\text{M1}}) + \frac{1}{2} (1 - X_{\text{Fe}}^{\text{M2}} - X_{\text{Fe}}^{\text{M1}}) \delta_1 \\
 & - \frac{1}{2} (1 - X_{\text{Mg}}^{\text{M2}} - X_{\text{Mg}}^{\text{M1}}) \delta_2 - P \rho_{\text{Fe-Mg}}^{\text{opx}} \\
 & \times (X_{\text{Mg}}^{\text{opx}} - X_{\text{Fe}}^{\text{opx}}) \quad (8)
 \end{aligned}$$

$$-\Delta G_4^\circ = RT \ln \frac{X_{\text{Mg}}^{\text{ol}} X_{\text{Fe}}^{\text{gar}}}{X_{\text{Fe}}^{\text{ol}} X_{\text{Mg}}^{\text{gar}}} - (X_{\text{Mg}}^{\text{ol}} - X_{\text{Fe}}^{\text{ol}}) W_{\text{Fe-Mg}}^{\text{ol}}$$

Fig. 3. Comparison of the phase diagram of the enstatite-diopside join at 30 kbar. The heavy curves, Mori and Green (1975); dotted curves, Davis and Boyd (1966). The temperature (T_2) estimated from Davis and Boyd is lower than the estimate (T_1) from Mori and Green in the case of the high temperature assemblage, and vice versa in the low temperature assemblage.

$$+(X_{\text{Mg}}^{\text{gar}} - X_{\text{Fe}}^{\text{gar}})W_{\text{Fe-Mg}}^{\text{gar}} - X_{\text{Ca}}^{\text{gar}} \times (W_{\text{Mg-Ca}}^{\text{gar}} - W_{\text{Ca-Fe}}^{\text{gar}}) \quad (9)$$

ここで、ザクロ石を $\text{Fe}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ - $\text{Mg}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ - $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ 3成分正則溶液で、カンラン石を Fe_2SiO_4 - Mg_2SiO_4 2成分正則溶液で近似した。斜方輝石を M2 席で Fe と Mg との 2成分正則溶液で、M1 席においては、Fe-Mg-Al 3成分正則溶液で近似し、斜方輝石結晶は、全体として、完全溶液であると仮定した (Kawasaki and Matsui, 1983)。式 (6)~(9) に表われる X , W , δ , $\beta_{\text{Fe-Mg}}^{\text{px}}$ は、それぞれ、陽イオンモル分率、相互作用エネルギー、過剰体積を表わす。 R , T はそれぞれ、ガス定数、温度である。

斜方輝石結晶内交換反応 (5A, 5B, 5C) は、式 (6),

(7) および (8) とから次の様に与えられる。

$$\begin{aligned} -2\Delta G_2^{\circ} + 2\Delta G_1^{\circ} + 6\Delta G_3^{\circ} = RT \ln & \frac{X_{\text{Mg}}^{\text{M2}} X_{\text{Fe}}^{\text{M1}}}{X_{\text{Fe}}^{\text{M2}} X_{\text{Mg}}^{\text{M1}}} \\ & - (X_{\text{Mg}}^{\text{M2}} - X_{\text{Fe}}^{\text{M2}}) W_{\text{Fe-Mg}}^{\text{M2}} + (X_{\text{Mg}}^{\text{M1}} - X_{\text{Fe}}^{\text{M1}}) \\ & \times W_{\text{Fe-Mg}}^{\text{M1}} - X_{\text{Al}}^{\text{M1}} (W_{\text{Mg-Al}}^{\text{M1}} - W_{\text{Al-Fe}}^{\text{M1}}) \\ & - (1 - X_{\text{Fe}}^{\text{M2}} + X_{\text{Fe}}^{\text{M1}}) \delta_1 + (1 - X_{\text{Mg}}^{\text{M2}} + X_{\text{Mg}}^{\text{M1}}) \delta_2 \quad (10) \end{aligned}$$

式 (6), (7), (8) および (9) は、温度 (T)、圧力 (P) に関して、実用上は線型に近似できる (但し、斜方輝石中の Fe-Mg 席選択 (10) が温度の関数であるので、厳密な意味では、式 (6), (7) および (8) は、 T , P に関して非線型である)。

共存するカンラン石、斜方輝石およびザクロ石の化学組成が与えられると、陽イオンモル分率 X を式 (6)~

Fig. 4. The pyroxene quadrilateral at 30 kbar from Mori (1978). Using the chemical composition of the clinopyroxene (open circle) actually coexisting with orthopyroxene at 1,000°C, the equilibration temperature is estimated to be 1200°C from the enstatite-diopside method.

Fig. 5. Graphical method of the estimation of the equilibration pressures and temperatures of ultrabasic xenoliths. Curves 1, 2, 3 and 4 indicate the P-T relations determined from the chemical reactions (1), (2), (3) and (4), respectively. The granular lherzolite (PHN1567) shows four curves intersect at one point. In the case of the sheared nodule (PHN1611) four curves do not intersect at one point.

(10)に代入する事により, T, P に関する連立方程式が得られる。連立方程式を解く事から平衡温度圧力を求める事が可能となる(Fig. 5)。又, 独立な方程式 (6), (7), (8) および (9) の 4 ケから未知数 T, P の 2 ケを最小 2 乗法を使って求める事ができる。

3. 最小 2 乗法による温度圧力推定法

反応の自由エネルギー変化 (ΔG_i° ; $i=1, 2, 3, 4$) に対する表式 (6), (7), (8) および (9) において, 左辺と右辺との差を F_i ($i=1, 2, 3, 4$) とする。平衡の条件は, F_i が真の平衡温度 (t), 平衡圧力 (p), 平衡組成 (x_j) に対して,

$$F_i(p, t, x_1, x_2, \dots, x_n) \equiv 0 \quad (i=1, 2, 3, 4) \quad (11)$$

である。ここで, n は独立な陽イオンモル分率の数であり, (A) CaO-FeO-MgO-Al₂O₃-SiO₂ 系で近似した場合は, $n=7$ で, (B) Mn-Ni-Cr-Ti の補正を加えた場合には, $n=11$ である (Table 1 参照)。

Fig. 5 に, 式 (6)~(9) から求めた P と T との関係を示す。PHN 1611 のザクロ石レーンゾライトの場合に示される様に, 式 (6)~(9) は, 一点で交わらない。今回の最小 2 乗法は, 4 ケの T, P に関する曲線から, 最もありそうな温度圧力を統計学的に決定しようという

方法である。

温度 T ($T=t+\Delta T$), 圧力 P ($P=p+\Delta P$), 観測された組成 X_j ($X_j=x_j+\Delta x_j$) に対して, 関数 F_i は, 一般に,

$$F_i(P, T, X_1, X_2, \dots, X_n) \neq 0 \quad (i=1, 2, 3, 4) \quad (12)$$

である。

平衡温度, 平衡圧力, 平衡組成に十分近い T, P, X_j の場合, F_i を t, p, x_j で Taylor 展開すると,

$$F_i(P, T, X_1, X_2, \dots, X_n) = \frac{\partial F_i}{\partial T} \Delta T + \frac{\partial F_i}{\partial P} \Delta P + \sum_{j=1}^n \frac{\partial F_i}{\partial X_j} \Delta x_j \quad (i=1, 2, 3, 4) \quad (13)$$

を得る。

最小 2 乗法の要請は, 観測値と計算値との差 (Δx_j) の 2 乗に重み (W_{x_j}) を乗じたものの総和が最小となる様に, 未知パラメーターを決定するという事である (Deming, 1943)。即ち, 次式で与えられる S に対して,

$$S = \sum_{j=1}^n W_{x_j} \Delta x_j^2 \quad (14)$$

$$\frac{1}{2} \delta S = \sum_{j=1}^n W_{x_j} \Delta x_j \delta(\Delta x_j) = 0 \quad (15)$$

となる事である。

Table 1. Mole fractions of components

Component	CaO-FeO-MgO-Al ₂ O ₃ -SiO ₂ System	Mn-Ni-Cr-Ti Correction
$x_{\text{Fe}_2\text{SiO}_4}^{\text{ol}}$	$\left(\frac{\text{Fe}}{\text{Fe}+\text{Mg}}\right)^2$	$\left(\frac{\text{Fe}}{\text{Fe}+\text{Mg}+\text{Ni}+\text{Mn}}\right)^2$
$x_{\text{Mg}_2\text{SiO}_4}^{\text{ol}}$	$\left(\frac{\text{Mg}}{\text{Fe}+\text{Mg}}\right)^2$	$\left(\frac{\text{Mg}}{\text{Fe}+\text{Mg}+\text{Ni}+\text{Mn}}\right)^2$
$x_{\text{Fe}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}}^{\text{gar}}$	$\left(\frac{\text{Fe}}{\text{Fe}+\text{Mg}+\text{Ca}}\right)^3$	$\left(\frac{\text{Fe}}{\text{Fe}+\text{Mg}+\text{Ca}+\text{Mn}}\right)^3 \left(\frac{\text{Al}}{\text{Al}+\text{Cr}+\text{Ti}}\right)^2$
$x_{\text{Mg}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}}^{\text{gar}}$	$\left(\frac{\text{Mg}}{\text{Fe}+\text{Mg}+\text{Ca}}\right)^3$	$\left(\frac{\text{Mg}}{\text{Fe}+\text{Mg}+\text{Ca}+\text{Mn}}\right)^3 \left(\frac{\text{Al}}{\text{Al}+\text{Cr}+\text{Ti}}\right)^2$
$x_{\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}}^{\text{gar}}$	$\left(\frac{\text{Ca}}{\text{Fe}+\text{Mg}+\text{Ca}}\right)^3$	$\left(\frac{\text{Ca}}{\text{Fe}+\text{Mg}+\text{Ca}+\text{Mn}}\right)^3 \left(\frac{\text{Al}}{\text{Al}+\text{Cr}+\text{Ti}}\right)^2$
$x_{\text{Fe}_2\text{Si}_2\text{O}_6}^{\text{opx}^*}$	$\left(\frac{\text{Fe}}{\text{Fe}+\text{Mg}+\text{Ca}}\right)^{\text{M2}} \left(\frac{\text{Fe}}{\text{Fe}+\text{Mg}+\text{Al}}\right)^{\text{M1}}$	$\left(\frac{\text{Fe}}{\text{Fe}+\text{Mg}+\text{Ca}+\text{Mn}}\right)^{\text{M2}} \left(\frac{\text{Fe}}{\text{Fe}+\text{Mg}+\text{Mn}+\text{Al}+\text{Cr}}\right)^{\text{M1}}$
$x_{\text{Mg}_2\text{Si}_2\text{O}_6}^{\text{opx}}$	$\left(\frac{\text{Mg}}{\text{Fe}+\text{Mg}+\text{Ca}}\right)^{\text{M2}} \left(\frac{\text{Mg}}{\text{Fe}+\text{Mg}+\text{Al}}\right)^{\text{M1}}$	$\left(\frac{\text{Mg}}{\text{Fe}+\text{Mg}+\text{Ca}+\text{Mn}}\right)^{\text{M2}} \left(\frac{\text{Mg}}{\text{Fe}+\text{Mg}+\text{Mn}+\text{Al}+\text{Cr}}\right)^{\text{M1}}$
$x_{\text{FeAl}_2\text{SiO}_6}^{\text{opx}}$	$\left(\frac{\text{Fe}}{\text{Fe}+\text{Mg}+\text{Ca}}\right)^{\text{M2}} \left(\frac{\text{Al}}{\text{Fe}+\text{Mg}+\text{Al}}\right)^{\text{M1}}$	$\left(\frac{\text{Fe}}{\text{Fe}+\text{Mg}+\text{Ca}+\text{Mn}}\right)^{\text{M2}} \left(\frac{\text{Al}}{\text{Fe}+\text{Mg}+\text{Mn}+\text{Al}+\text{Cr}}\right)^{\text{M1}}$
$x_{\text{MgAl}_2\text{SiO}_6}^{\text{opx}}$	$\left(\frac{\text{Mg}}{\text{Fe}+\text{Mg}+\text{Ca}}\right)^{\text{M2}} \left(\frac{\text{Al}}{\text{Fe}+\text{Mg}+\text{Al}}\right)^{\text{M1}}$	$\left(\frac{\text{Mg}}{\text{Fe}+\text{Mg}+\text{Ca}+\text{Mn}}\right)^{\text{M2}} \left(\frac{\text{Al}}{\text{Fe}+\text{Mg}+\text{Mn}+\text{Al}+\text{Cr}}\right)^{\text{M1}}$

*Following assumptions are applied :

$$\frac{\text{Mn}^{\text{M2}}}{\text{Mn}^{\text{M1}}} = \frac{\text{Fe}^{\text{M2}}}{\text{Fe}^{\text{M1}}}, \quad \text{Al}^{\text{M1}} + \text{Cr}^{\text{M1}} = \text{Al}^{\text{T}}$$

式(13)は、 T, P, X_j ($j=1, \dots, n$)に対して、一定値を持っているので、次式を得る。

$$\begin{aligned} \frac{\partial F_i}{\partial T} \delta(\Delta T) + \frac{\partial F_i}{\partial P} \delta(\Delta P) \\ + \sum_{j=1}^n \frac{\partial F_i}{\partial X_j} \delta(\Delta x_j) = 0 \\ (i=1, 2, 3, 4) \end{aligned} \quad (16)$$

未定数 $\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3, \lambda_4$ を(16)式に乗じて、(15)式との差を取ると、次式を得る。即ち、

$$\begin{aligned} - \sum_{i=1}^4 \lambda_i \frac{\partial F_i}{\partial T} \delta(\Delta T) - \sum_{i=1}^4 \lambda_i \frac{\partial F_i}{\partial P} \delta(\Delta P) \\ + \sum_{j=1}^n \left(W_{X_j} \Delta x_j - \sum_{i=1}^4 \lambda_i \frac{\partial F_i}{\partial X_j} \right) \delta(\Delta x_j) = 0 \end{aligned} \quad (17)$$

を得る。この(17)式が常に成り立つためには、 $\delta(\Delta T), \delta(\Delta p), \delta(\Delta x_j)$ ($j=1, 2, \dots, n$)の係数が常に0でなければならない。従って、次の式を得る。

$$\sum_{i=1}^4 \lambda_i \frac{\partial F_i}{\partial T} = 0 \quad (18)$$

$$\sum_{i=1}^4 \lambda_i \frac{\partial F_i}{\partial P} = 0 \quad (19)$$

$$\begin{aligned} W_{X_j} \Delta x_j - \sum_{i=1}^4 \lambda_i \frac{\partial F_i}{\partial X_j} = 0 \\ (j=1, 2, \dots, n) \end{aligned} \quad (20)$$

式(20)から、観測された組成 X_j と計算された組成 x_j と差 Δx_j が次の様に与えられる。即ち、

$$\begin{aligned} \Delta x_j = \frac{1}{W_{X_j}} \sum_{i=1}^4 \lambda_i \frac{\partial F_i}{\partial X_j} \\ (j=1, 2, \dots, n) \end{aligned} \quad (21)$$

この Δx_j を(13)式に代入すると、 F_i に対して、次の表式を得る。

$$\begin{aligned} F_i = \frac{\partial F_i}{\partial T} \Delta T + \frac{\partial F_i}{\partial P} \Delta P \\ + \sum_{j=1}^n \frac{\partial F_i}{\partial X_j} \left(\frac{1}{W_{X_j}} \sum_{i=1}^4 \lambda_i \frac{\partial F_i}{\partial X_j} \right) \\ (i=1, 2, 3, 4) \end{aligned} \quad (22)$$

式(22)中の λ_i の係数 (L_{hk}) は次の様に与えられる。

$$\begin{aligned} L_{hk} = \sum_{j=1}^n \frac{1}{W_{X_j}} \frac{\partial F_h}{\partial X_j} \frac{\partial F_k}{\partial X_j} \\ (h=1, 2, 3, 4; k=1, 2, 3, 4) \end{aligned} \quad (23)$$

式(18), (19), (22) から次の一般正規方程式を得る。

$$\begin{cases} L_{11}\lambda_1 + L_{12}\lambda_2 + L_{13}\lambda_3 + L_{14}\lambda_4 \\ + \frac{\partial F_1}{\partial T} \Delta T + \frac{\partial F_1}{\partial P} \Delta P = F_1 \\ L_{21}\lambda_1 + L_{22}\lambda_2 + L_{23}\lambda_3 + L_{24}\lambda_4 \\ + \frac{\partial F_2}{\partial T} \Delta T + \frac{\partial F_2}{\partial P} \Delta P = F_2 \\ L_{31}\lambda_1 + L_{32}\lambda_2 + L_{33}\lambda_3 + L_{34}\lambda_4 \end{cases}$$

$$\begin{cases} + \frac{\partial F_3}{\partial T} \Delta T + \frac{\partial F_3}{\partial P} \Delta P = F_3 \\ L_{41}\lambda_1 + L_{42}\lambda_2 + L_{43}\lambda_3 + L_{44}\lambda_4 \\ + \frac{\partial F_4}{\partial T} \Delta T + \frac{\partial F_4}{\partial P} \Delta P = F_4 \\ \frac{\partial F_1}{\partial T} \lambda_1 + \frac{\partial F_2}{\partial T} \lambda_2 + \frac{\partial F_3}{\partial T} \lambda_3 + \frac{\partial F_4}{\partial T} \lambda_4 = 0 \\ \frac{\partial F_1}{\partial P} \lambda_1 + \frac{\partial F_2}{\partial P} \lambda_2 + \frac{\partial F_3}{\partial P} \lambda_3 + \frac{\partial F_4}{\partial P} \lambda_4 = 0 \end{cases} \quad (24)$$

連立方程式(24)を解けば、未知数 $\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3, \lambda_4, \Delta T, \Delta P$ を求める事ができる。

一旦 $\Delta P, \Delta T$ が求まると、最初に近似値として与えた T, P とから、

$$p = P - \Delta P \quad (25)$$

$$t = T - \Delta T \quad (26)$$

とにより、 p, t が計算される。この p, t を初期値として、 $\Delta P, \Delta T$ が微小量(今回の計算では、 $|\Delta P| < 0.1$ kbar; $|\Delta T| < 1^\circ\text{C}$ とした)となるまで繰り返し計算を実行し、観測値 X_j に対する“平衡”温度圧力を求める事ができる。

4. 計算手順

我々が入手できる共存するカンラン石、斜方輝石、ザクロ石の化学組成データには、斜方輝石の M2 席における Fe^{2+} の占有率 ($X_{\text{Fe}^{2+}}^{\text{M2}}$) が一般的に与えられていない。従って、与えられた初期温度 T に対して、(10)式から、 $X_{\text{Fe}^{2+}}^{\text{M2}}$ を求めた。Fig. 6 に、計算手順を示した。

今回の計算では、ザクロ石レーゾライトを、(A) $\text{CaO-FeO-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 系で近似し、さらに、(B) Mn-Ni-Cr-Ti の補正を加えた。Table 1 に、各々の相における各成分のモル分率を与えた。斜方輝石において、Mn は Fe と同じ挙動を取ると仮定した。局所電荷を中和する為に、M1 席における Al と Cr との原子数の和は T 席における Al の原子数に等しいと仮定した。

微量元素 (Mn-Ni-Cr-Ti) の補正は、各成分の組成に対する補正であって、微量元素が加わる事によって生ずる非理想性の補正は加えていない。

5. 計算結果

5a. ダイヤモンド中の包有物

Table 2 に、ダイヤモンドに包有されたカンラン石—斜方輝石—ザクロ石鉱物組合せから求めた平衡温度圧力、および、Lesotho のザクロ石レーゾライトの平衡温度圧力を与えた。ダイヤモンド包有物 (AV-34,

Fig. 6. Calculation scheme for the equilibration pressure and temperature.

23, F5-75)は、 $\text{CaO-FeO-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 系で近似しても、 Mn-Ni-Cr-Ti の補正を加えても、いずれにしてもダイヤモンド安定領域 (Bundy *et al.*, 1961; Bundy, 1980) にその平衡温度圧力がプロットされる (Fig. 7)。

BD2125(含ダイヤモンド金雲母ザクロ石レールゾライト: Dawson and Smith, 1975)は、 $\text{CaO-FeO-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 系で近似するとグラファイト安定領域に、又、 Mn-Ni-Cr-Ti の補正を加えると、ダイヤモンド安定領域に、その平衡温度圧力が、それぞれ、プロットされる。Carswell and Gibb (1980) は、Wells (1977), Mori and Green (1975) による輝石のソルバス, Mori and Green (1978), Ellis and Green (1979) によるザクロ石と単斜輝石との間における Fe^{2+} と Mg^{2+} との交換反応, O'Neil and Wood (1979) によるザクロ石

—カンラン石間の $\text{Fe}^{2+}\text{-Mg}^{2+}$ 分配とから、BD2125 に対して、“最も良い” 温度圧力の推定値として、39.5 kbar 1031°C を与えた。この温度圧力は、グラファイト安定領域に、プロットされる。今回提出したカンラン石—斜方輝石—ザクロ石温度計圧力計 (Mn-Ni-Cr-Ti の補正を加えた) は、Carswell and Gibb (1980) の“最も良い” 温度圧力推定値よりも良い温度圧力推定値を与える。

5b. Lesotho のザクロ石レールゾライト

Fig. 8 に Lesotho のザクロ石レールゾライト (Nixon and Boyd 1973; Boyd and Finger 1975) の平衡温度圧力を示した。Fig. 8 に示される様に微量元素(特に Cr)の影響を無視することはできない。シェアード型レールゾライトは、微量元素の補正を加えると高温高圧側にシフトし、グラニュー型レールゾライトは低温低圧側にシフトする。 $\text{CaO-FeO-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 系で近似した場合でも、微量元素の補正を加えた場合でも、いずれの場合も、Boyd (1973) によるマントル内温度分布に見られる折れ曲りが依然として存在する。

Table 2 に示される様に、シェアード型レールゾライトの推定温度圧力の誤差は、グラニュー型レールゾライトのそれよりも、大きく、fitting が悪い事が分る。この事は、シェアード型レールゾライト中のザクロ石に観察される輝石側への固溶体形成 (Yamada and Takahashi, 1982) に伴う活動度の変化を無視できない事を示唆している。ザクロ石中への輝石の固溶反応を考慮に入れると、シェアード型レールゾライトの平衡圧力は、さらに高圧側へ、シフトするであろうと思われるが、現在のところザクロ石—輝石固溶体の熱力学が不明であるので、予測だけに止まらざるを得ない。

6. 結 論

最小 2 乗法により、Lesotho のザクロ石レールゾライトの平衡温度圧力を推定した。グラニュー型レールゾライトでは、762-1021°C 21.7-42.2 kbar の平衡温度圧力を得、シェアード型レールゾライトでは、1000-1543°C, 39.7-58.7 kbar の平衡温度圧力を得た。Boyd (1973) が指摘した様に、上部マントル内温度分布は、150 km の深さにおいて、急激な折れ曲りが認められた。

謝 辞 本研究は、文部省科学研究費総合研究(課題番号 58340052)および一般研究(課題番号 59460048)の補助を受けてなされた。森本信男先生には、終始、激

Table 2. P-T estimations of olivine-orthopyroxene-garnet inclusions in diamonds and garnet lherzolites from Thaba Putsoa and Mothae, Lesotho

Sample Number		CaO-FeO-MgO-Al ₂ O ₃ -SiO ₂ System		Mn-Ni-Cr-Ti Correction		Ref
		P(kbar)	T(°C)	P(kbar)	T(°C)	
AV-34	Garnet Lherzolite Assemblage*	54.2(8)**	1192(9)	57.6(10)	1229(12)	1
23	Garnet Lherzolite Assemblage*	40.0(2)	826(2)	42.2(10)	845(8)	2
F5-75	Garnet Harzbergite Assemblage*	41.9(7)	862(7)	49.0(2)	911(2)	3
BD2125	Coarse-tabular Garnet Lherzolite***	38.1(5)	1019(5)	44.7(3)	1085(4)	4
1595	Granular Garnet Lherzolite	29.2(12)	847(14)	25.2(9)	800(10)	5
1567	Granular Garnet Lherzolite	29.6(1)	852(1)	29.4(1)	849(1)	6
1592	Granular Garnet Lherzolite	28.1(1)	829(1)	28.9(1)	835(2)	6
1570	Granular Garnet Lherzolite	31.4(5)	880(7)	30.8(4)	868(4)	6
1573	Granular Garnet Lherzolite	27.0(9)	811(10)	21.7(7)	762(8)	6
1569	Granular Garnet Lherzolite	31.9(11)	901(13)	29.7(12)	851(14)	7
1568	Granular Garnet Lherzolite	26.4(7)	811(9)	23.2(5)	777(7)	6
1572	Granular Garnet Lherzolite	31.2(12)	883(15)	30.4(9)	859(10)	6
1917	Granular Garnet Lherzolite	41.9(1)	1020(1)	42.2(3)	1021(2)	6
1559B	Granular Garnet Lherzolite	36.3(6)	961(7)	36.9(7)	972(8)	6
1582	Sheared Garnet Lherzolite	37.8(21)	1001(21)	39.7(12)	1000(12)	6
2001	Sheared Garnet Lherzolite	50.9(30)	1340(45)	51.4(56)	1345(86)	6
1591	Sheared Garnet Lherzolite	49.5(26)	1306(39)	50.5(24)	1331(36)	7
E3	Sheared Garnet Lherzolite	45.2(13)	1259(22)	50.3(15)	1314(26)	6
1924	Sheared Garnet Lherzolite	45.7(38)	1288(62)	50.5(35)	1338(61)	6
1925	Sheared Garnet Lherzolite	43.0(36)	1258(61)	48.3(34)	1312(60)	6
1611	Fluidal-mosaic Garnet Lherzolite	49.8(10)	1395(17)	54.8(16)	1454(26)	7
1610	Sheared Garnet Lherzolite	44.8(32)	1318(51)	48.8(30)	1370(52)	6
1566	Sheared Garnet Lherzolite	44.4(41)	1312(66)	48.1(38)	1355(66)	6
1596	Sheared Garnet Lherzolite	52.9(47)	1505(85)	58.7(46)	1543(86)	6
1597	Sheared Garnet Lherzolite	51.4(68)	1470(121)	53.8(60)	1440(83)	6

*Inclusions in diamonds. **Standard errors are in parentheses and refer to the last decimal place (Cf. Appendix). ***Diamond bearing. 1=Sobolev (1974); 2=Printz et al. (1975); 3=Hervig et al. (1980); 4=Dawson and Smith (1975); 6=Nixon and Boyd (1973); 7=Boyd and Finger (1975).

Fig. 7. Calculated pressures and temperatures for the olivine-orthopyroxene-garnet inclusions in diamonds and the diamond bearing lherzolite. Open diamonds, results from the CaO-FeO-MgO-Al₂O₃-SiO₂ approximation; closed diamonds, results from the Mn-Ni-Cr-Ti correction. The graphite-diamond inversion curve is from Bundy *et al.* (1961) and Bundy (1980). Sample numbers are illustrated.

励御鞭撻をいただいた。本研究の着想は、長友北村雅夫博士との議論の中で得た。坂野昇平教授、石塚英男氏、横山一己博士には、御批判、御助言を賜わった。上記の方々に厚く、御礼申し上げる。

付録、温度圧力の推定誤差

式 (24) を行列表示で書き直すと、

$$L\lambda + AX = F \quad (24a)$$

$$A'\lambda = 0 \quad (24b)$$

となる。ここで、

$$L = \begin{bmatrix} L_{11} & L_{12} & L_{13} & L_{14} \\ L_{21} & L_{22} & L_{23} & L_{24} \\ L_{31} & L_{32} & L_{33} & L_{34} \\ L_{41} & L_{42} & L_{43} & L_{44} \end{bmatrix}, \quad \lambda = \begin{bmatrix} \lambda_1 \\ \lambda_2 \\ \lambda_3 \\ \lambda_4 \end{bmatrix},$$

$$A = \begin{bmatrix} \frac{\partial F_1}{\partial T} & \frac{\partial F_1}{\partial P} \\ \frac{\partial F_2}{\partial T} & \frac{\partial F_2}{\partial P} \\ \frac{\partial F_3}{\partial T} & \frac{\partial F_3}{\partial P} \\ \frac{\partial F_4}{\partial T} & \frac{\partial F_4}{\partial P} \end{bmatrix}, \quad X = \begin{bmatrix} \Delta T \\ \Delta P \end{bmatrix}, \quad F = \begin{bmatrix} F_1 \\ F_2 \\ F_3 \\ F_4 \end{bmatrix}$$

とする。行列 'A は A の転置行列である。式 (24a) から λ を求めると、

$$\lambda = L^{-1}(F - AX) \quad (27)$$

を得る。ここで L^{-1} は、L の逆行列である。(27) 式を (24b) 式に代入すると X は次の様に求められる。即ち、

$$A'L^{-1}AX = A'L^{-1}F \quad (28)$$

となる。これは、

$$\begin{cases} a_{11}\Delta T + a_{12}\Delta P = b_1 \\ a_{21}\Delta T + a_{22}\Delta P = b_2 \end{cases} \quad (29)$$

の型の ΔT , ΔP に関する連立方程式である。

行列 $A = \begin{pmatrix} a_{11} & a_{12} \\ a_{21} & a_{22} \end{pmatrix}$ の逆行列を $A^{-1} = \begin{pmatrix} c_{11} & c_{12} \\ c_{21} & c_{22} \end{pmatrix}$

とすると、推定された温度圧力の誤差 σ_T , σ_P は、(14) 式で与えられた S を使って、

$$\sigma_T^2 = C_{11} \frac{S}{n-k} \quad (30a)$$

$$\sigma_P^2 = C_{22} \frac{S}{n-k} \quad (30b)$$

と与えられる (Deming, 1943)。ここで k は、未知パラメータの数 (今の場合 $k=2$) で、 n は、観測された変数の数 (CaO-FeO-MgO-Al₂O₃-SiO₂ 系では $n=7$; Mn-Ni-Cr-Ti の補正を加えた場合では $n=11$) である。表 2 に与えられた温度圧力の誤差は、式 (28) により計算された。

引用文献

- Banno, S. and Matsui, Y. (1967), Thermodynamic properties of intracrystalline exchange solid solution. *Proc. Japan Acad.*, **43**, 762-767.
- Boyd, F.R. (1973), A pyroxene geotherm. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **37**, 2533-2546.
- Boyd, F.R. and Finger, L.W. (1975), Homogeneity of minerals in mantle rocks from Lesotho. *Carnegie Inst. Wash. Yearbook*, **74**, 519-525.
- Bundy, F.P. (1980), The P,T phase and reaction diagram for element carbon, 1979. *J. Geophys. Res.*, **85**, 6930-6939.
- Bundy, F.P., Bovenkerk, H.P., Strong, H.M. and Wentorf, R.H. Jr. (1961), Diamond-graphite equilibrium line from growth and graphitization of diamond. *J. Chem. Phys.*, **35**, 383-391.
- Carswel, D.A. and Gibb F.G.F. (1980), Geothermometry of garnet lherzolite nodules with special reference to those from the kimberlite of northern Lesotho. *Contrib. Mineral. Petrol.*, **74**, 403-416.
- Davis, B.T.C. and Boyd, F.R. (1966), The join Mg₂Si₂O₆-CaMgSi₂O₆ at 30 kilobars pressures and its application to pyroxenes from kimberlites. *J. Geophys. Res.*, **71**, 3567-3576.
- Dawson, J.B. and Smith, J.V. (1975), Occurrence of diamond in a mica-garnet lherzolite xenolith from kimberlite. *Nature*, **254**, 580-581.
- Deming, W.E. (1943), Statistical Adjustment of Data. Wiley, New York.
- Ellis, D.J. and Green, D.H. (1979), An experimental study of the effect of Ca upon garnet-clinopyroxene Fe-Mg exchange equilibria. *Contrib. Mineral. Petrol.*, **71**, 13-22.
- Fabriès, J. (1979), Spinel-olivine geothermometry

Fig. 8. Estimated pressures and temperatures of the granular (open circles) and sheared (solid circles) types of garnet lherzolites from Lesotho. (A) The results in the system CaO-FeO-MgO-Al₂O₃-SiO₂. (B) The results from the Mn-Ni-Cr-Ti correction. The P-T fields of different mineral assemblage in pyrolite III composition (Green and Ringwood, 1970), the oceanic and Precambrian shield geotherms (Ringwood *et al.*, 1964), the pyroxene geotherm (Boyd, 1973) and the graphite-diamond inversion (Bundy *et al.*, 1961; Bundy, 1980) are also illustrated.

- in peridotites from ultramafic complexes. *Contrib. Mineral. Petrol.*, **69**, 329-336.
- Finnerty, A.A. and Boxd, F.R. (1984), Evaluation of thermobarometers for garnet peridotites. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **48**, 15-27.
- Green, D.H. and Ringwood, A.E. (1970), Mineralogy of peridotitic compositions under upper mantle conditions. *Phys. Earth Planet. Interiors*, **3**, 359-371.
- Hervig, R.L., Smith, J.V., Steele, I.M., Gurney, J.J., Meyer, H.O.A. and Harris, J.W. (1980), Diamonds: Minor elements in silicate inclusion: Pressure-temperature implications. *J. Geophys. Res.*, **85**, 6919-6929.
- Herzberg, C.T. (1978), The bearing of phase equilibria in simple and complex systems on the origin and evolution of some well-documented garnet websterites. *Contrib. Mineral. Petrol.*, **66**, 375-382.
- Kawasaki, T. (1979), Thermodynamic analyses on the Fe-Mg exchange equilibrium between olivine and garnet: An application to the estimation of P-T relations of ultramafic rocks. *J. Japan. Assoc. Min. Petr. Econ. Geol.*, **74**, 395-405.
- Kawasaki, T. and Matsui, Y. (1983), Thermodynamic analyses of equilibria involving olivine, orthopyroxene and garnet. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **47**, 1661-1679.
- Lindsley, D.H. and Dixon, S.A. (1976), Diopside-enstatite equilibria at 850° to 1400°C, 5 to 35 kb. *Amer. J. Sci.*, **276**, 1285-1301.
- MacGregor, I.D. (1974), The system MgO-Al₂O₃-SiO₂: Solubility of Al₂O₃ in enstatite for spinel and garnet peridotite composition. *Amer. Mineral.*, **59**, 110-119.
- Mercier, J.C. and Carter, N.L. (1975), Pyroxene geotherm. *J. Geophys. Res.*, **80**, 3349-3362.
- Meyer, H.O. and Tsai, H.M. (1976), Mineral inclusions in diamonds: Temperature and pressure of equilibration. *Science*, **191**, 849-851.
- Mori, T. (1978), Experimental study of pyroxene equilibria in the system CaO-MgO-FeO-SiO₂. *J. Petrol.*, **19**, 45-65.
- Mori, T. and Green, D.H. (1975), Pyroxenes in the system Mg₂Si₂O₆-CaMgSi₂O₆ at high pressure. *Earth Planet. Sci. Lett.*, **26**, 277-286.
- Mori, T. and Green, D.H. (1978), Laboratory duplication of phase equilibria observed in natural garnet lherzolites. *J. Geol.*, **86**, 83-97.
- Nehru, C.E. and Wyllie, P.J. (1974), Electron microprobe measurement of pyroxenes coexisting with H₂O-undersaturated liquid in the join CaMgSi₂O₆-Mg₂Si₂O₆-H₂O at 30 kilobars, with application to geothermometry. *Contrib. Mineral. Petrol.*, **48**, 221-228.
- Nixon, P.H. and Boyd, F.R. (1973), Petrogenesis of the granular and sheared ultrabasic nodule suite in kimberlites. In *Lesotho Kimberlites* (Nixon, P.H. Ed.). Lesotho National Development Corporation, Maseru, pp. 48-56.
- Oka, Y. (1977), A thermodynamic treatment of chemical reaction in orthopyroxene. *Geochem. J.*, **11**, 101-106.
- O'Neil, H.St. C. and Wood, B.J. (1979), An experimental study of Fe-Mg partitionings between garnet and olivine and its calibration as a geothermometer. *Contrib. Mineral. Petrol.*, **70**, 59-70.
- Ringwood, A.E., MacGregor, I.D. and Boyd, F.R. (1964), Petrological constitution of the upper mantle. *Carnegie Inst. Wash. Yearbook*, **63**, 147-152.
- Prinz, M., Manson, D.V., Hlava, P.F. and Keil, K. (1975), Inclusions in diamonds: Garnet lherzolite and eclogite assemblages. *Phys. Chem. Earth*, **9**, 797-815.
- Sobolev, N.V. (1974), The facies of diamond-bearing eclogites and peridotites. In *Deep-Seated Inclusions in Kimberlites and the Problem of the Composition of the Upper Mantle*. (Translated by D.A. Brown, English translation edited by F.R. Boyd), Amer. Geophys. Union Wash., Chapter 4, pp 83-153.
- Wells, P.R.A. (1977), Pyroxene thermometry in simple and complex systems. *Contrib. Mineral. Petrol.*, **46**, 129-139.
- Wood, B.J. and Banno, S. (1973), Garnet-orthopyroxene and orthopyroxene-clinopyroxene relationships in simple and complex systems. *Contrib. Mineral. Petrol.*, **42**, 109-124.
- Yamada, H. and Takahashi, E. (1982), Subsolvus phase relations between garnet pyroxenes at 50 to 100 kbar in the system CaO-MgO-Al₂O₃-SiO₂. *Terra Cognita*, **2**, 260-261.