地質温度計圧力計の最近の進展 I : 変成温度圧力の数値解析

Recent progress of geothermobarometry I: Numerical method of P – T evaluation

Abstract

川寄智佑*

Toshisuke Kawasaki*

2016年10月15日受付.

2017年5月2日受理.

* 愛媛大学理学部

Department of Earth Sciences, Faculty of
Science, Ehime University, Bunkyo-cho 2-5,
Matsuyama 790-8577, Japan

Corresponding author: Toshisuke Kawasaki,
toshkawa@sci.ehime-u.ac.jp

This study describes numerical estimates of P – T conditions based on chemical reactions among metamorphic minerals. Firstly, the availability of the P – T curve of the chemical reactions among minerals for geothermobarometry is discussed by assessing the slope of the curve. Steeply sloping and shallowly sloping P – T curves are suitable for use as geothermometers and geobarometers, respectively. Secondly, the uncertainty in the metamorphic conditions inferred from the intersection of two P – T curves and the difference in their dP/dT is discussed. If the difference in the slopes is significant, the uncertainties in the estimated pressure and temperature are low. In addition, uncertainty increases with decreasing difference in the slope of the curves. Furthermore, the intersection of two curves with similar slopes may yield an unrealistic estimate of metamorphic conditions, even if the two curves pass through the probable P – T field estimated by other methods. This result arises from improper thermodynamic modelling of the chemical reaction, an error in the P – T curve, or the use of a nonequilibrium composition and/or a nonequilibrium assemblage. Thirdly, the systematic least squares calculation is presented and the reliability of the estimated P – T conditions is assessed from the statistical point of view. The result of the weight-free least squares analysis is plotted near the intersection of the steepest and shallowest P – T curves and is located at a considerable distance from the weight-free average of the intersections of the curves. The weighted least squares show that the calculated P – T conditions can be used to plot near the curves with the highest and second-highest weights and plot near the weighted average of the intersections of the P – T curves.

Keywords: mineral equilibria, metamorphic path, numerical method, P – T evaluation, least squares technique, assessment of reliability

はじめに

変成岩の総化学組成や構成鉱物の化学組成を用いて、変成岩の温度圧力履歴を推定するために様々なソフトウェア(例えば, THERMOCALC, Perple_X, Theriak-Domino)が開発されている。これらのソフトウェアは、「系が平衡状態にあれば、系の Gibbs 自由エネルギーは最小である」という熱力学の基本原則に基づいて構築されている。これはどういうことかという、ある温度圧力で、変成鉱物の Gibbs 自由エネルギーと化学組成との関係が既知であれば、変成岩の平衡状態、すなわち、与えられた温度圧力条件下、安定な鉱物とその化学組成を決定することができるということである。これらは、1980年代から1990年代にかけて用いられてきた岩石成因論的グリッド: FeO–MgO–Al₂O₃–SiO₂系(Hensen and Harley, 1990; Harley, 1998), K₂O–MgO–Al₂O₃–SiO₂系(Ellis et al., 1980; Grew, 1982), K₂O–FeO–MgO–Al₂O₃–SiO₂系(Ellis et al., 1980; Grew,

1982), K₂O–FeO–MgO–Al₂O₃–SiO₂–H₂O系(Carrington and Harley, 1995; Harley, 1998; McDade and Harley, 2001)による変成岩の温度圧力履歴を推定する方法と原理的には同じ手法である。これら THERMOCALC, Perple_X, Theriak-Dominoなどのソフトウェアでは、得られた温度と圧力の不確かさ(推定誤差)は±50 °Cおよび±1 kbarとしているが、そのつど温度圧力の誤差を計算しているわけではない。

既存のソフトウェアの解説は他に譲り、この小論文では、岩石の温度や圧力を見積もるための数値計算法を述べて、温度・圧力の推定誤差を計算する方法を述べる。続く川寄(2017)では、微量元素分配の熱力学的基礎について述べる。その応用として微量元素分配を用いた地質温度計、特に、Ti ジルコン温度計、Zr ルチル温度計、Ti 石英温度計について述べる。

Fig. 1. Hypothetical P - T curves for a mineral reaction for different values of K_i under equilibrium. A. P - T curves for constant K_i with a steep slope would be suitable as a geothermometer. B. P - T curves with a low-gradient are suitable as a geobarometer.

変成温度圧力を推定するための数値計算法

1. 鉱物化学反応

変成鉱物で起こった化学反応：

を考える。ここで、 A, B, C, D は相 $\alpha, \beta, \gamma, \delta$ 中の成分であり、 x, y, z, w は反応(1)に関与する成分のモル数とする。右辺と左辺の元素の原子数は等しい。この化学反応に対して、Fig. 1に描かれたような温度と圧力の関係式：

$$\Delta G_i^\circ = \Delta H_i^\circ - T\Delta S_i^\circ + P\Delta V_i^\circ = -RT \ln K_i \quad (2)$$

が実験や熱力学計算から導き出されたとする。ここで、 $\Delta G_i^\circ, \Delta H_i^\circ, \Delta S_i^\circ, \Delta V_i^\circ, K_i$ は、それぞれ、標準状態における反応(1)の自由エネルギー変化、エンタルピー変化、エントロピー変化、体積変化、平衡定数であり、 R, T, P は気体定数、絶対温度、圧力である。平衡定数 K_i は活動度 a を使って

$$K_i = \frac{(a_C^\gamma)^z (a_D^\delta)^w}{(a_A^\alpha)^x (a_B^\beta)^y} \quad (3)$$

と定義される。この平衡定数は、共存する鉱物の化学組成か

Fig. 2. Uncertainties derived from the intersection method using two mineral reactions. A. P - T curves with similar slopes each other: $(dP/dT)_i \approx (dP/dT)_j$, indicating a P - T estimate with poor reliability. B. P - T curves with greatly different slopes indicating a P - T estimate with high reliable. The size of the grey diamond represents the uncertainty of the P - T estimate.

ら得られるパラメータである。平衡定数の値が一つ与えられると一つの温度圧力曲線を得ることができる。Fig. 1に、平衡定数の値を変えた場合に得られる温度圧力曲線を模式的に示した。反応曲線の勾配：

$$dP/dT = \frac{\Delta S_i^\circ - R \ln K_i}{\Delta V_i^\circ} \quad (4)$$

が比較的大きい場合、つまり、体積変化が小さい場合($\Delta V_i^\circ \sim 0$)は、反応(1)を地質温度計として利用できる(Fig. 1A)。また、勾配が比較的小さい場合($\Delta S_i^\circ \sim R \ln K_i$)は、地質圧力計として利用できる(Fig. 1B)。この場合、反応(1)に対して、(2)式で与えられる温度と圧力の関係には、当然ながら、不確定性(誤差)を含んでいる。Fig. 2では P - T 曲線の太さで、温度圧力関係の不確定性を表した。これは、熱力学パラメータ($\Delta H_i^\circ, \Delta S_i^\circ, \Delta V_i^\circ$)の大きさを見積もる際に生じた実験誤差($\sigma_{\Delta H_i^\circ}, \sigma_{\Delta S_i^\circ}, \sigma_{\Delta V_i^\circ}$)と変成鉱物の化学組成から K_i を見積もる際に生じた誤差(σ_{K_i})とからなる。

他の異なる反応：

に対して, もう一つの温度圧力曲線

$$\Delta G_j^0 = \Delta H_j^0 - T\Delta S_j^0 + P\Delta V_j^0 = -RT \ln K_j \quad (6)$$

を得ることができるなら, 2つの曲線の交点(P_0, T_0):

$$\left. \begin{aligned} P_0 &= \frac{\Delta H_j^0 \Delta S_i^* - \Delta H_i^0 \Delta S_j^*}{\Delta V_j^0 \Delta S_i^* - \Delta V_i^0 \Delta S_j^*} \\ T_0 &= \frac{\Delta V_j^0 \Delta H_i^0 - \Delta V_i^0 \Delta H_j^0}{\Delta V_j^0 \Delta S_i^* - \Delta V_i^0 \Delta S_j^*} \end{aligned} \right\} \quad (7)$$

が考えている変成岩の変成温度圧力条件である (Fig. 2). ここで, ΔS_i^* および ΔS_j^* は, それぞれ, $\Delta S_i^* = \Delta S_i^0 - R \ln K_i$ および $\Delta S_j^* = \Delta S_j^0 - R \ln K_j$ である.

交点(P_0, T_0)の誤差($\sigma_{P_0}, \sigma_{T_0}$)は誤差伝搬法によって

$$\begin{aligned} \sigma_{P_0}^2 &= \left(\frac{\partial P_0}{\partial \Delta H_i^0} \right)^2 \sigma_{\Delta H_i^0}^2 + \left(\frac{\partial P_0}{\partial \Delta S_i^0} \right)^2 \sigma_{\Delta S_i^0}^2 \\ &+ \left(\frac{\partial P_0}{\partial \Delta V_i^0} \right)^2 \sigma_{\Delta V_i^0}^2 + \left(\frac{\partial P_0}{\partial \Delta K_i} \right)^2 \sigma_{\Delta K_i}^2 \\ &+ \left(\frac{\partial P_0}{\partial \Delta H_j^0} \right)^2 \sigma_{\Delta H_j^0}^2 + \left(\frac{\partial P_0}{\partial \Delta S_j^0} \right)^2 \sigma_{\Delta S_j^0}^2 \\ &+ \left(\frac{\partial P_0}{\partial \Delta V_j^0} \right)^2 \sigma_{\Delta V_j^0}^2 + \left(\frac{\partial P_0}{\partial \Delta K_j} \right)^2 \sigma_{\Delta K_j}^2 \end{aligned} \quad (8)$$

$$\begin{aligned} \sigma_{T_0}^2 &= \left(\frac{\partial T_0}{\partial \Delta H_i^0} \right)^2 \sigma_{\Delta H_i^0}^2 + \left(\frac{\partial T_0}{\partial \Delta S_i^0} \right)^2 \sigma_{\Delta S_i^0}^2 \\ &+ \left(\frac{\partial T_0}{\partial \Delta V_i^0} \right)^2 \sigma_{\Delta V_i^0}^2 + \left(\frac{\partial T_0}{\partial \Delta K_i} \right)^2 \sigma_{\Delta K_i}^2 \\ &+ \left(\frac{\partial T_0}{\partial \Delta H_j^0} \right)^2 \sigma_{\Delta H_j^0}^2 + \left(\frac{\partial T_0}{\partial \Delta S_j^0} \right)^2 \sigma_{\Delta S_j^0}^2 \\ &+ \left(\frac{\partial T_0}{\partial \Delta V_j^0} \right)^2 \sigma_{\Delta V_j^0}^2 + \left(\frac{\partial T_0}{\partial \Delta K_j} \right)^2 \sigma_{\Delta K_j}^2 \end{aligned} \quad (9)$$

から求めることができる^{注1)}.

ここで, 注意すべきことは, Fig. 2 に示したように, 鉱物化学反応から得られた温度-圧力曲線が同程度の誤差(曲線の太さで示した)を持っている場合であっても, 2曲線の傾きが同じような値

$$\frac{R \ln K_i - \Delta S_i^0}{\Delta V_i^0} \cong \frac{R \ln K_j - \Delta S_j^0}{\Delta V_j^0} \quad (10)$$

であれば, 2曲線の交点で得られる温度と圧力の信頼性は下がる (Fig. 2A). 2つの曲線の傾きが大きく異なっておれば, 得られた温度圧力の信頼性は高くなる (Fig. 2B). また, 2曲線の傾きが同じような値を持っている場合, 推定温度圧力の信頼性が低くなるだけでなく, あり得ないような温度圧力を導き出すことがある (Fig. 3). Fig. 3 に示すように, 2つの P - T 曲線がともに, 他の別の方法で推定された変成温度圧力領域内 (Fig. 3 で灰色に塗色した領域) を通過しても, 2曲線が遙かに離れたところで交差することがあり得る. この原因として, (1) 使用した温度圧力曲線が“真”のものから外

^{注1)} Supplementary programme 1 に交点(P_0, T_0)とその誤差($\sigma_{P_0}, \sigma_{T_0}$)を算出する FORTRAN77 プログラム“Intersection”を与えた.

Fig. 3. Two P - T curves of similar slope pass through the field of possible metamorphic conditions (grey area), but the intersection of the curves is far from this field.

れている. (2) 平衡にないデータを解析に使った. などが考えられる.

岩石は多相多成分系であるので, 鉱物化学反応は多数存在する. 一つの岩石内で起こった鉱物化学反応であるにもかかわらず, 現実には, これら計算で求めた3つ以上の温度圧力曲線が1点に収斂することは, 以下に述べる理由でまずないだろう. 実験や熱力学計算で得られた温度圧力曲線に誤差が存在しており, “真”の校正曲線から外れているかもしれない. それ故, 一つの鉱物化学反応に対して, 多くの地質温度計圧力計が提案されている. 例えば, Zr ルチル温度計は, 川寄 (2017) で議論するように, Zack et al. (2004), Watson et al. (2006), Tomkins et al. (2007), Ferry and Watson (2007) らが提案している. また, ザクロ石-単斜輝石 Fe-Mg 交換温度計については, 1960 年代から現在まで 27 編の論文が上梓されており, 実に 2 年に 1 編の割合で新しい温度計が生産されている. このような状況の下では, どの温度計がより正しく温度圧力を校正しているのかが問題となってくる (Nakamura, 2009). 研究対象の変成温度圧力をより正確に推定するために, どの温度計を使えばいいか判定する基準をユーザーは持っていない. 算出された温度圧力がユーザーの生理感覚に合うかどうか, 言い換えると, こうであって欲しいと望む結果を出してくれる地質温度計圧力計を取捨選択しているのが現状であろう. また, 温度圧力曲線を使う際に利用する鉱物の化学組成にも誤差が存在する. 我々が変成温度圧力を推定する際に利用する鉱物の化学組成のすべてが, 同時期の変成作用によってもたらされたものであるとは限らない. 変成作用の異なった時期における化学組成を利用しているのかもしれない.

Fig. 4A に, 変成作用の温度圧力の時間的変化を模式的に示した. ここでは温度ピークの時期が圧力ピークの時期よりも後になる場合を想定している. これは十分にあり得ることである. 沈み込むプレートに伴って, 周囲よりも低温の地殻物質が地下深部にもたらされ, 次第に高温になっていき, 最深部 (圧力ピーク) に達して上昇に転じるのであるが, 上昇に

Fig. 4. Schematic diagram showing the pressure and temperature changes that a rock undergoes during metamorphism (A) and a possible pressure–temperature path (B). The thermal peak, t , follows the pressure peak b , resulting in a clock-wise P – T path (right). The start of prograde metamorphism p precedes the peak pressure stage. Retrograde stage begins after the period r .

転じても周囲よりも低温であるため、しばらくは岩石の温度が上昇し続ける事が考えられる。Fig. 4A のような変成作用を被った岩石は、Fig. 4B に描いたような時計回りの温度圧力履歴を示す。ある鉱物は、圧力ピークの時期(b 点)を反映した化学組成を保持しているかもしれないし、変成温度がピークに達した時期(t 点)を反映した化学組成を保持しているのかもしれない。また、それに続く後退変成作用の時期(r 点)の温度圧力条件を反映した化学組成を持っているかもしれない。

岩石が被った変成作用の過程で同時期の鉱物の化学組成を入手することができて、正しい熱力学モデルのもとで得られた温度圧力曲線が正しければ、3 つ以上の温度圧力曲線は 1 点で交わるだろう。3 つ以上の P – T 曲線が 1 点で交わるには、化学組成と年代を同時に測定することができて初めて可能となるであろう。現在の分析技術では、鉱物の化学組成と年代を同時に決定できるのは、ごく限られた場合のみである。温度圧力推定に利用するデータの全てが同時期の鉱物化学反応に由来するものであるとしても、 P – T 関係式が 1 点に収斂しない場合 (Fig. 5), 最小 2 乗法 (Deming, 1943) を利用することで、最もありそうな変成温度 T 圧力 P を求めることができる (例えば, 川崎, 1984; Kawasaki, 1987)。

鉱物化学反応の温度圧力関係 (2) 式に基づいて解析する今回の最小 2 乗法では、次節に述べるように条件関数の重みが観測値の重みに依存しているので、単一の化学反応に対して数多く提案されている地質温度計圧力計を恣意的に選択することなく複数個組み込んでデータ解析できる。次節で述べる最小 2 乗法は、観測値 (X , Y) が誤差を持つ場合に回帰直線 $Y = C_0 + C_1X$ を求める方法と同じである。また、この方法は Rb–Sr アイソクロン決定に一般的に用いられている York 法 (York, 1966, 1967, 1969) と同様な方法である。

2. 最小 2 乗法を用いた変成温度圧力の決定方法

議論を単純化するために、(2) 式で与えられる温度圧力曲線 ($i = 1, 2, \dots, n$) を

$$P = a_i T + b_i \quad (11)$$

のように書き換える。ここで、 $a_i = (\Delta S_i^\circ - R \ln K_i) / \Delta V_i^\circ$ および $b_i = -\Delta H_i^\circ / \Delta V_i^\circ$ である。温度 T と圧力 P に関する条件関数 F_i を

$$F_i = P - a_i T - b_i \quad (12)$$

とすると、真の温度 t , 真の圧力 p , 真のパラメータ a_p , b_i に対して、 F_i は

$$F_i(p, t, a_i, b_i) = p - a_i t - b_i = 0 \quad (13)$$

である。真の温度 t , 真の圧力 p , 真のパラメータ a_p , b_i に十分近い温度 T ($T = t + \Delta T$), 圧力 P ($P = p + \Delta P$), 近似値 A_i ($A_i = a_i + \Delta A_i$), B_i ($B_i = b_i + \Delta B_i$) に対して、関数 F_i は

$$F_i(P, T, A_i, B_i) = P - A_i T - B_i \neq 0 \quad (14)$$

である。

真の温度、真の圧力、真のパラメータに十分近い T , P , A_i , B_i に対して、 t , p , a_p , b_i の周りで F_i を ΔT , ΔP , ΔA_i , ΔB_i で Taylor 展開し、 ΔT , ΔP , ΔA_i , ΔB_i の 2 次以降の項を無視すると

$$F_i(P, T, A_i, B_i) = \frac{\partial F_i}{\partial T} \Delta T + \frac{\partial F_i}{\partial P} \Delta P + \frac{\partial F_i}{\partial A_i} \Delta A_i + \frac{\partial F_i}{\partial B_i} \Delta B_i \quad (15)$$

となる。ここで、 $F_i(p, t, a_i, b_i) = 0$ を使った。

最小 2 乗法の要請は観測値である $obs'd(A_i, B_i)$ と計算値である $calc'd(a_i, b_i)$ との差の 2 乗に重み ($weight = 1/error^2$: $W_{a_i} = 1/\sigma_{a_i}^2$ および $W_{b_i} = 1/\sigma_{b_i}^2$) を乗じたものの総和が最小となるように未知数である温度 T 圧力 P を決定するということである。したがって、次式で与えられる S

Fig. 5. Estimated P - T conditions of metamorphic rocks. Curves with letters indicate the hypothetical P - T relations of chemical reactions among metamorphic minerals. A. Regression of three P - T curves. B. Four-curve regression. C. Five-curve regression. Weight-free (left) and weighted (right) least squares are applied to the virtual P - T curves. White circles indicate the intersection of two P - T curves. Grey circles with an arrow labelled AV indicate the weight-free (left) and weighted (right) average of the intersections. Dark grey circles with an arrow labelled LSQ indicate the result of the weight-free (left) and weighted (right) least squares regressions. Uncertainties of the calculated pressures and temperatures are shown by vertical and horizontal bars, respectively. The result of the weight-free least squares regression (left) plots near the intersection of the steepest (dash-dot line) and shallowest (dotted line) lines, and is located away from the average P - T condition. The result of the weighted least squares regression (right) plots near the P - T curves with highest weight (dash-dot line) and the second highest weight (dotted line), and near the average P - T conditions.

$$S = \sum \text{weight} \times (\text{obs'd} - \text{calc'd})^2 \\ = \sum_{i=1}^n [W_{a_i} (\Delta A_i)^2 + W_{b_i} (\Delta B_i)^2] \quad (16)$$

に対し、 S が最小、つまり、 S の全微分 δS が0となること
が最小2乗法の要請である。すなわち

$$\frac{1}{2} \delta S = \sum_{i=1}^n [W_{a_i} \Delta A_i \delta(\Delta A_i) \\ + \sum_{i=1}^n [W_{b_i} \Delta B_i \delta(\Delta B_i)] = 0 \quad (17)$$

である。(15)式は一定の値を持っているので、微量変化 δF_i は

$$\delta F_i = \frac{\partial F_i}{\partial T} \delta(\Delta T) + \frac{\partial F_i}{\partial P} \delta(\Delta P) \\ + \frac{\partial F_i}{\partial A_i} \delta(\Delta A_i) + \frac{\partial F_i}{\partial B_i} \delta(\Delta B_i) \\ = 0 \quad (18)$$

となる。

未定乗数 λ_i を(18)式に乗じて、(17)式との差から

$$\begin{aligned}
& - \sum_{i=1}^n \lambda_i \frac{\partial F_i}{\partial T} \delta(\Delta T) - \sum_{i=1}^n \lambda_i \frac{\partial F_i}{\partial P} \delta(\Delta P) \\
& + \sum_{i=1}^n \left(W_{a_i} \Delta A_i - \lambda_i \frac{\partial F_i}{\partial A_i} \right) \delta(\Delta A_i) \\
& + \sum_{i=1}^n \left(W_{b_i} \Delta B_i - \lambda_i \frac{\partial F_i}{\partial B_i} \right) \delta(\Delta B_i) = 0 \quad (19)
\end{aligned}$$

を得る。(19)式が常に成り立つためには、 $\delta(\Delta T)$ 、 $\delta(\Delta P)$ 、 $\delta(\Delta A_i)$ 、 $\delta(\Delta B_i)$ の係数が常に0でなければならない。従って、

$$\sum_{i=1}^n \lambda_i \frac{\partial F_i}{\partial T} = 0 \quad (20)$$

$$\sum_{i=1}^n \lambda_i \frac{\partial F_i}{\partial P} = 0 \quad (21)$$

$$W_{a_i} \Delta A_i - \lambda_i \frac{\partial F_i}{\partial A_i} = 0 \quad (22)$$

$$W_{b_i} \Delta B_i - \lambda_i \frac{\partial F_i}{\partial B_i} = 0 \quad (23)$$

を得ることができる。観測値(A_i , B_i)と計算値(a_i , b_i)との差(ΔA_i , ΔB_i)は(22)式および(23)式から

$$\Delta A_i = A_i - a_i = \frac{\lambda_i}{W_{a_i}} \frac{\partial F_i}{\partial A_i} \quad (24)$$

$$\Delta B_i = B_i - b_i = \frac{\lambda_i}{W_{b_i}} \frac{\partial F_i}{\partial B_i} \quad (25)$$

と与えられる。これらを(15)式に代入すると、条件関数 F_i に対して

$$F_i = \frac{\partial F_i}{\partial T} \Delta T + \frac{\partial F_i}{\partial P} \Delta P + \lambda_i L_i \quad (26)$$

を得る。ここで、

$$L_i = \frac{1}{W_{a_i}} \left(\frac{\partial F_i}{\partial A_i} \right)^2 + \frac{1}{W_{b_i}} \left(\frac{\partial F_i}{\partial B_i} \right)^2 \quad (27)$$

である。 L_i は条件関数 F_i の重み W_{F_i} の逆数($L_i = 1/W_{F_i}$)、つまり、条件関数 F_i の誤差の2乗 $\sigma_{F_i}^2$ を誤差伝搬法で求めたものである。この $L_i = \sigma_{F_i}^2$ は観測値(A_i , B_i)の重み(W_{a_i} , W_{b_i})と求める温度 T とで

$$L_i = \sigma_{F_i}^2 = \frac{1}{W_{a_i}} T^2 + \frac{1}{W_{b_i}} \quad (28)$$

となる。これは、求める温度 T が全ての条件関数に対して同一であるので、条件関数の重み W_{F_i} が観測値の重み(W_{a_i} , W_{b_i})の大小に依存していることを意味している。

未定乗数 λ_i は(26)式から

$$\lambda_i = \frac{1}{L_i} \left(F_i - \frac{\partial F_i}{\partial T} \Delta T - \frac{\partial F_i}{\partial P} \Delta P \right) \quad (29)$$

と与えられる。(25)、(27)、(29)式を(16)式に代入して S を求めると、

$$\begin{aligned}
S &= \sum_{i=1}^n L_i \lambda_i^2 \\
&= \sum_{i=1}^n \frac{1}{L_i} \left(F_i - \frac{\partial F_i}{\partial T} \Delta T - \frac{\partial F_i}{\partial P} \Delta P \right)^2 \quad (30)
\end{aligned}$$

となる。ここで、我々が解こうとしている未知数は λ_i 、 ΔT 、 ΔP の $n+2$ 個である。

(26)式を(20)式と(21)式に代入すると ΔT と ΔP は、行列表現で以下の連立方程式：

$$\begin{pmatrix} \left[\frac{F_T F_T}{L} \right] & \left[\frac{F_T F_P}{L} \right] \\ \left[\frac{F_P F_T}{L} \right] & \left[\frac{F_P F_P}{L} \right] \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \Delta T \\ \Delta P \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \left[\frac{F_T F}{L} \right] \\ \left[\frac{F_P F}{L} \right] \end{pmatrix} \quad (31)$$

を得る。ここで、 $[\]$ は全ての観測値に対する総和を示し、

F_T と F_P は $\frac{\partial F_i}{\partial T}$ および $\frac{\partial F_i}{\partial P}$ である。

この連立方程式から、 ΔT と ΔP を求めると

$$\Delta T = \frac{\begin{vmatrix} \left[\frac{F_T F}{L} \right] & \left[\frac{F_T F_P}{L} \right] \\ \left[\frac{F_P F}{L} \right] & \left[\frac{F_P F_P}{L} \right] \end{vmatrix}}{\begin{vmatrix} \left[\frac{F_T F_T}{L} \right] & \left[\frac{F_T F_P}{L} \right] \\ \left[\frac{F_P F_T}{L} \right] & \left[\frac{F_P F_P}{L} \right] \end{vmatrix}}} \quad (32)$$

$$\Delta P = \frac{\begin{vmatrix} \left[\frac{F_T F_T}{L} \right] & \left[\frac{F_T F}{L} \right] \\ \left[\frac{F_P F_T}{L} \right] & \left[\frac{F_P F}{L} \right] \end{vmatrix}}{\begin{vmatrix} \left[\frac{F_T F_T}{L} \right] & \left[\frac{F_T F_P}{L} \right] \\ \left[\frac{F_P F_T}{L} \right] & \left[\frac{F_P F_P}{L} \right] \end{vmatrix}}} \quad (33)$$

となる。 $\begin{vmatrix} \cdots & \cdots \\ \cdots & \cdots \end{vmatrix}$ は行列式である。

近似値として与えた T と P から

$$p = P - \Delta P, t = T - \Delta T \quad (34)$$

により、 t と p を計算できる。この t と p を初期値として ΔT と ΔP が微量量 $|\Delta T| < 10^{-6}$ および $|\Delta P| < 10^{-6}$ となるまで、繰り返し計算を行えば、変成温度圧力を求めることができる。

次に、温度と圧力の推定誤差を求めてみよう。連立方程式(31)において ΔT と ΔP の係数からなる行列の逆行列を $\begin{pmatrix} c_{11} & c_{12} \\ c_{21} & c_{22} \end{pmatrix}$ とすると、温度 T と圧力 P の推定誤差 σ_T と σ_P は(30)式で求めた S を使って

$$\sigma_T = \sqrt{c_{11} \frac{S}{n-2}}, \quad \sigma_P = \sqrt{c_{22} \frac{S}{n-2}} \quad (35)$$

となる。

以上が、熱力学パラメータの誤差(σ_{a_i} , σ_{b_i})が与えられている場合の計算手順である。往々にして熱力学パラメータの誤差が与えられていない場合が多い。この場合、熱力学パラメータ a_i , b_i の重み W_{a_i} , W_{b_i} がすべて等しいとすれば、温度 T と圧力 P を決定できる (Supplementary Programme 2. “Weight-free P - T estimate” 参照)。

Figs. 5A-5C は n ($n = 3, 4, 5$) 個の仮想的な鉱物化学反応 (温度-圧力曲線群) から温度 T と圧力 P を求めた結果である。左の図に、反応曲線に対して、(27) 式または (28) 式で定義される L_i が全て等しいとして、重みを付けずに最小 2 乗法 (Supplementary Programme 2. “Weight-free P - T estimate” 参照) を実行して得られた結果 (濃い灰色の丸, LSQ) と曲線の交点 (白丸) の重み無し平均 (灰色の丸, AV) を示した。右の図は、熱力学パラメータ a_i , b_i の誤差をランダムに与えて重みを付けて処理した (Supplementary Programme 3. “Weighted P - T estimate” 参照) 結果 (濃い灰色の丸, LSQ) である。また、この図には曲線の交点 (白丸) の重み平均 (灰色の丸, AV) を示してある。縦棒と横棒は、それぞれ、圧力と温度の推定誤差である。Fig. 5 の左 (重み無し最小 2 乗法の結果) には、最も勾配の大きい反応曲線を一点鎖線で、最も勾配が小さい反応曲線を点線で示してある。第 1 節で急勾配の P - T 曲線が地質温度計に有用で、緩勾配の P - T 曲線がと圧力計に適していると議論したように、これらの図は、重みなしで最小 2 乗法を実行すると、勾配が最も大きい P - T 曲線と勾配が最も小さい P - T 曲線の交点の近くに求める温度圧力が得られることを示している。

Fig. 5 の右 (重み付き最小 2 乗法の結果) には、条件関数の重み $1/L$ が最も大きな P - T 曲線を一点鎖線で、条件関数の重み $1/L$ が 2 番目に大きい P - T 曲線を点線で示した。この図のように、重み付き最小 2 乗法を用いると条件関数の重みが最も大きい P - T 曲線と 2 番目に大きい P - T 曲線の近くに求める温度圧力が計算される。重みがより小さい (精度が劣る) 他の P - T 曲線の影響を受けるので、 P - T 曲線の交点の重み平均の近くに重み付き最小 2 乗法を用いて求めた温度圧力がプロットされる。

ま と め

変成温度圧力を推定するための数値計算法を述べた。 P - T 曲線の勾配が大きい鉱物化学反応は温度推定に役立ち、 P - T 曲線の勾配が小さい鉱物化学反応は圧力推定に有用である。これは、重み無し最小 2 乗法を温度圧力推定に用いると、最も勾配が大きい P - T 曲線と最も勾配が小さい P - T 曲線の交点近くに温度圧力が算出されることを反映している。統計学的に正しい重み付き最小 2 乗法を実行すると、用いる P - T 曲線の精度に依存した結果が得られることになる。重みがより小さい (精度が劣る) 他の P - T 曲線の影響を受けるので、 P - T 条件関数の重みが最も大きい P - T 曲線と 2 番目に大き

い P - T 曲線の近くに求める温度圧力が計算されるが、この計算結果は、 P - T 曲線の交点の重み平均の近くとなる。

謝 辞

この論文は、これまで学会やセミナーなどで行った講演やそこでの議論をもとにまとめたものである。Leonid Ya. Aronovich, 馬場壮太郎, 榎並正樹, Simon L. Harley, 廣井美邦, 外田智千, 石塚英男, 亀井淳志, 加納 隆, 本吉洋一, 永嶋真理子, 中野伸彦, 西原 遊, 大和田正明, 小山内康人, M. Satish-Kumar, 志村俊昭, 白石和行の諸氏から貴重なご意見やご批判を賜った。河上哲生, 山路 敦, 池田 剛, 小畑正明の諸氏には、この論文の最終段階で建設的なご意見をいただいた。また、この研究では科学研究費補助金 24540509, 25400516, 15H03748 および 17K05709 を使用した。記して謝意を表する。

文 献

- Carrington, D. P. and Harley, S. L., 1995, Partial melting and phase relations in high-grade metapelites: an experimental petrogenetic grid in the KFMASH system. *Contrib. Mineral. Petrol.*, **120**, 270-291.
- Deming, W. E., 1943, *Statistical Adjustment of Data*. Wiley, New York, 261p.
- Ellis, D. J., Sheraton, J. W., England, R. N. and Dallwitz, W. B., 1980, Osumilite-sapphirine-quartz granulites from Enderby Land Antarctica-Mineral assemblages and reactions. *Contrib. Mineral. Petrol.*, **72**, 123-143.
- Ferry, J. M. and Watson, E. B., 2007, New thermodynamic models and revised calibrations for the Ti-in-zircon and Zr-in-rutile thermometers. *Contrib. Mineral. Petrol.*, **154**, 429-437.
- Grew, E. S., 1982, Osumilite in the sapphirine-quartz terrane of Enderby Land, Antarctica: implications for osumilite petrogenesis in the granulite facies. *Amer. Mineral.*, **67**, 762-787.
- Harley, S. L., 1998, On the occurrence and characterization of ultrahigh-temperature crustal metamorphism. In Treloar, P. J. and O'Brien, P., eds., *What Drives Metamorphism and Metamorphic Reactions?* Geol. Soc. London, Spec. Publ., **138**, 75-101.
- Hensen, B. J. and Harley, S. L., 1990, Graphical analysis of P - T - X relations in granulite facies metapelites. In Ashworth, J. R. and Brown, M., eds., *High-temperature Metamorphism and Crustal Anatexis*, Unwin Hyman, London, 19-56.
- 川寄智佑 (Kawasaki, T.), 1984, 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). 岩 鉱 (*Jour. Japan. Assoc. Min. Petr. Econ. Geol.*), **79**, 443-454.
- Kawasaki, T., 1987, Palaeogeotherms: Olivine-orthopyroxene-garnet geothermometry and geobarometry. *Lithos*, **20**, 263-278.
- 川寄智佑 (Kawasaki, T.), 2017, 地質温度計圧力計の最近の進展 II. 微量元素分配を用いた地質 温度計 (Recent progress of geothermobarometer II. Geothermometer based on the trace element partitioning). 地 質 雑 (*Jour. Geol. Soc. Japan*), **123**, 707-716. (本特集号)
- McDade, P. and Harley, S. L., 2001, A petrogenetic grid for aluminous granulite facies metapelites in the KFMASH system. *Jour. Metamor. Geol.*, **19**, 45-59.
- Nakamura, D., 2009, A new formulation of garnet-clinopyroxene geothermometer based on accumulation and statistical analysis of a large experimental data set. *Jour. Metamorph.*

- Geol.*, **27**, 495–508.
- Tomkins, H. S., Powell, R. and Ellis, D. J., 2007, The pressure dependence of the zirconium-in-rutile thermometer. *Jour. Metamorph. Geol.*, **25**, 703–713.
- Watson, E. B., Wark, D. A. and Thomas, J. B., 2006, Crystallization thermometers for zircon and rutile. *Contrib. Mineral. Petrol.*, **151**, 413–433.
- York, D., 1966, Least-squares fitting of a straight line. *Can. Jour. Phys.*, **44**, 1079–1086.
- York, D., 1967, The best isochron. *Earth Planet. Sci. Lett.*, **2**, 479–482.
- York, D., 1969, Least squares fitting of a straight line with correlated errors. *Earth Planet. Sci. Lett.*, **5**, 320–324.
- Zack, T., Moraes, R., Kronz, A., 2004, Temperature dependence of Zr in rutile: empirical calibration of a rutile thermometer. *Contrib. Mineral. Petrol.*, **148**, 471–488.

Supplementary materials

Supplementary materials をオープンファイルとして、学会ホームページ上で公開しています。 <<http://www.geo-society.jp/publication/content0006.html>>

Supplementary programme 1 に交点とその誤差を計算する FORTRAN77 プログラム“Intersection”を載せた。Supplementary programme 2 と 3 に最小 2 乗法を用いた変成温度圧力とその誤差、任意の P - T 曲線の交点とその誤差、交点の平均値とその誤差を計算する FORTRAN77 プログラム“Weight-free P - T estimate”と“Weighted P - T estimate”を与えた。

(要 旨)

川崎智佑, 2017, 地質温度計圧力計の最近の進展 I : 変成温度圧力の数値解析. 地質雑, **123**, 699–706. (Kawasaki, T., 2017, Recent progress of geothermobarometry I: Numerical method of P - T evaluation. *Jour. Geol. Soc. Japan*, **123**, 699–706.)

この論文では、変成鉱物間の化学反応から温度圧力を見積もるための数値解析法を述べた。まず最初に、鉱物化学反応から得られる P - T 曲線の勾配を評価することで、その鉱物化学反応が地質温度圧力計に使えるかどうかを議論した。急勾配の温度圧力曲線は温度計に緩傾斜の曲線は圧力計に使えることを述べた。次に、鉱物化学反応による P - T 曲線 2 本の交点から得られる変成温度圧力の不確かさを議論した。2 曲線の勾配が大きく異なっておれば推定誤差は小さくなり、2 曲線の勾配の差が小さければ、推定誤差は大きくなることを述べた。さらに、同じような勾配を持つ 2 曲線が他の方法によって得られた変成圧力領域を通過する場合であっても、しばしば、その交点が非現実的な温度圧力を算出することがあり得ることを述べた。そのような場合は、使った地質温度計圧力計が“真”のものから外れているか、または、非平衡の鉱物化学組成を用いて温度圧力を計算したためである。最後に、変成温度圧力を推定するための最小 2 乗法について統計学的に正しい原理に基づいて系統的に述べた。