輝石温度計の評価と改良

Evaluations and a revision of the pyroxene geothermometry

石橋 秀巳 (Hidemi ISHIBASHI)*

池田 剛 (Takeshi IKEDA)**

This study evaluates the validity of several pyroxene geothermometers by comparing calculations with recent experimental studies that cover wide range of pressure and pyroxene composition. The most accurate thermometer for the multicomponent system among previously proposed models is that of Taylor (1998). This model yields temperatures $\pm 32^\circ\text{C}$ (1σ) for the multicomponent system, but provides temperatures lower than the experimental temperatures at low pressures in the $\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$ (CMS) system.

We propose a revised model of Wells (1977)'s pyroxene thermometer as,

$$\ln K = \frac{3867 - 9.686(P - 20)}{T} + 5.518 \times 10^{-3}T + 2.44X_{\text{Fe}}^{\text{Opx}} - 12.48$$

, where the equilibrium constant K is the same as that of Wood and Banno (1973). This yields temperatures $\pm 35^\circ\text{C}$ (1σ) for the multicomponent system and $\pm 21^\circ\text{C}$ for the CMS system.

Keywords: Pyroxene geothermometer, Orthopyroxene, Clinopyroxene, Geothermometry

I. はじめに

輝石温度計は、共存する斜方輝石と単斜輝石の間の下記の反応の平衡定数の温度依存性を利用して平衡温度を見積もる手法である。

Davis and Boyd (1966) が実験的にその有用性を示して以来、この温度計は注目されてきた。反応 (1) を温度計に使う利点は、まず反応 (1) の圧力依存性が小さいことである。また、斜方輝石と単斜輝石を含む鉱物組み合わせが下部地殻、上部マントルを構成する岩石中に広く出現するため、適用範囲が広いことも利点のひとつといえる。こうした利点があるので反応 (1) に関する研究は精力的に行われ、これまで多くの輝石温度計モデルが提案されてきた (例えば、Wood and Banno, 1973; Wells, 1977; Nickel and Brey, 1984; Bertrand and Mercier, 1986; Carlson and Lindsley, 1988; Brey and Köhler, 1990; Taylor, 1998)。これらの多くは $\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$ (CMS) 系での実験データに基づいた関係式に、経験的な組成の関数を組み合わせられてい

る。組成の関数は、CMS 系に FeO や Al_2O_3 を加えた比較的単純な系での実験データをもとに作成されている。このため、さらに複雑な多成分系である天然の岩石の平衡温度をどの程度正確に再現するかは、多成分系の実験によって検討される必要がある。

近年、多成分系におけるサブソリダス温度領域で平衡な斜方輝石と単斜輝石の組み合わせの実験データが複数報告された (Sen and Jones, 1989; Brey *et al.*, 1990; Taylor, 1998)。また、かんらん岩溶融実験での固相鉱物の組成データも公表されるようになり、広い温度、圧力、組成範囲での平衡な斜方輝石と単斜輝石の組み合わせの実験データが多数蓄積されている (例えば、Baker and Stolper, 1994; Gaetani and Grove, 1998; Pichering-Witter and Johnston, 2000; Schewab and Johnston, 2001; Wasylenki *et al.*, 2003)。そこで、本研究ではこれらの実験データを用いて、代表的な輝石温度計の多成分系での再現性を検討した。そして、Wells (1977) の輝石温度計を改良した新しいモデルを提案する。

II. 輝石温度計概論

斜方輝石と単斜輝石が平衡に共存するとき、反応 (1) に

(平成 16 年 9 月 1 日受付, 平成 16 年 12 月 8 日受理)

* 九州大学大学院理学府地球惑星科学専攻, 〒812-8581 福岡市東区箱崎 33

** 九州大学大学院理学府地球惑星科学部門, 〒812-8581 福岡市東区箱崎 33

* Department of Earth and Planetary Sciences, Graduate School of Science, Kyushu University, 33 Hakozaki, Fukuoka 812-8581, Japan E-mail: hidemi@geo.kyushu-u.ac.jp

** Department of Earth and Planetary Sciences, Graduate School of Science, Kyushu University, 33 Hakozaki, Fukuoka 812-8581, Japan E-mail: ikeda@geo.kyushu-u.ac.jp

ついて次式が成立する。

$$0 = \Delta G^0 + RT \ln K \quad (2)$$

ここで ΔG^0 は平衡温度 (T), 圧力における $\text{Mg}_2\text{Si}_2\text{O}_6$ 組成の単斜輝石と斜方輝石のギブス自由エネルギー差である。 R は気体定数, K は平衡定数で次のように表される。

$$K = \frac{a_{\text{Mg}_2\text{Si}_2\text{O}_6}^{\text{CPX}}}{a_{\text{Mg}_2\text{Si}_2\text{O}_6}^{\text{OPX}}} \quad (3)$$

ここで $a_{\text{Mg}_2\text{Si}_2\text{O}_6}$ は輝石中の $\text{Mg}_2\text{Si}_2\text{O}_6$ 成分の活動度を表す。 ΔG^0 を温度と圧力 (P) の関数として展開すると式 (2) は以下のように表せる。

$$0 = \Delta H - T\Delta S + (P - P_0)\Delta V + RT \ln K \quad (4)$$

ここで ΔH , ΔS はそれぞれ圧力 P_0 での反応エンタルピーおよび反応エントロピー, ΔV は反応体積変化である。(4) 式より任意の圧力における平衡温度を求めることができる。

輝石温度計の研究は, Davis and Boyd (1966) が CMS 系で斜方輝石と単斜輝石の間の二相共存領域の温度依存性を実験的に示して以来注目されてきた。初期の輝石温度計は, Fe や Al に乏しく Mg に富む斜方輝石と単斜輝石の分析データを, 実験に基づいて描いたエンスタタイト-ディオブサイド系の相図と直接比較するという経験則的なものであった (例えば Davis and Boyd, 1966; Boyd, 1969)。

輝石温度計に (4) 式のような熱力学的解析をはじめて導入したのは Wood and Banno (1973) である。彼らは単斜輝石, 斜方輝石の両方に理想 2 席固溶体モデルを適用し, 次式によって CMS 系での平衡定数を表した。

$$K_{\text{WB}} = (\text{Mg}^{\text{M2}} \times \text{Mg}^{\text{M1}})_{\text{CPX}} / (\text{Mg}^{\text{M2}} \times \text{Mg}^{\text{M1}})_{\text{OPX}} \quad (5)$$

ここで Mg^{M2} および Mg^{M1} はそれぞれ M2 および M1 席中の Mg のモル分率である。化学分析のみから席の含有量は求められないので, Mg^{M2} および Mg^{M1} を以下の仮定に基づいて計算している。まず, Ca, Na, Mn は M2 席に, Al^{vi} , Cr, Ti, Fe^{3+} は M1 席に分配される。つぎに, M1 席と M2 席で Fe^{2+} と Mg は均等に分配される。つまり $X_{\text{Fe}}^{\text{M2}} = X_{\text{Fe}}^{\text{M1}} = X_{\text{Fe}}^{\text{PX}}$ [ここで $X_{\text{Fe}} = \text{Fe}/(\text{Fe} + \text{Mg})$]。彼らは Davis and Boyd (1966) の CMS 系実験データを, $\Delta V = 0$ とおいて (4) 式に最小二乗回帰して, ΔH , ΔS を求めた。さらに Fe に富む系の実験データ (Smith, 1972; Lindsley and Munoz, 1969) を用いて, 補正項 $Z = [3.88RT(X_{\text{Fe}}^{\text{OPX}})^2 - 7.65RTX_{\text{Fe}}^{\text{OPX}} + 0.75RT]$ を (4) 式の右辺に加えることで, CMS 系での関係式を多成分系へと拡張した。

Wood and Banno (1973) の提案以降にも, 斜方輝石と単斜輝石の平衡実験が数多く行われ, 900 °C から 1500 °C, 高压側 60 kbar までの範囲で逆実験のなされた信頼できる実

Fig. 1. Relation between $\ln K$ and reciprocal T (in Kelvin) of experiments by Lindsley *et al.* (1976) and Perkins and Newton (1980) at 20 kbar in the CMS system. Equilibrium constant is defined by Eq. (5). Dotted line is the calibration line of Wells (1977) model. Solid line is defined by Eq. (9).

験データが蓄積された (例えば Nehru and Wyllie, 1974; Warner and Luth, 1974; Mori and Green, 1975, 1976; Lindsley and Dixon, 1976; Perkins and Newton, 1980; Brey and Huth, 1984; Nickel and Brey, 1984)。これらの実験データから, 反応 (1) の平衡定数には圧力依存性があることや (例えば Mori and Green, 1975; Lindsley *et al.*, 1981; Nickel and Brey, 1984), $\ln K$ は $1/T$ に対して直線にならず, 下に凸の曲線的な関係を示すことなどがわかってきた (例えば Brey and Köhler, 1990; Fig. 1)。平衡定数の圧力依存性は Lindsley *et al.* (1981) 以降, モデルに組み込まれるようになった。 $\ln K$ と $1/T$ の曲線関係は, 輝石の非理想性で説明されたり (例えば Nickel and Brey, 1984; Bertrand and Mercier, 1986; Carlson and Lindsley, 1988), (4) 式を離れ $(\ln K)^2$ を用いた双曲線で表現されたりしている (Brey and Köhler, 1990; Taylor, 1998)。

Wood and Banno (1973) 以降の輝石温度計に関する研究は大きく 2 つに区分できる。そのひとつは輝石温度計の開発よりむしろ, 輝石相図を説明する熱力学モデルの開発に重点をおいた研究である (例えば Lindsley *et al.*, 1981; Nickel and Brey, 1984; Carlson and Lindsley, 1988)。これらの研究では CMS 系を対象とし, 非理想活動度モデルを導入して, 輝石相図を再現する熱力学的パラメーターの決定を目的としている。このとき用いられる制約条件として反応 (1) に加え, ディオブサイド成分に関する反応

の平衡条件の両方を同時に満たすこと, ピジョン輝石の出現温度などがあげられる。輝石温度計は, 決定された熱力学的パラメーターを (4) 式に代入することで得ることができる。このタイプの輝石温度計のうち比較的高圧領域

(< 60 kbar) まで適用できるモデルとして Nickel and Brey (1984) と Carlson and Lindsley (1988) があげられる。前者は単斜輝石と斜方輝石の両方について対称溶液モデルを適用しており、後者は斜方輝石について対称溶液モデル、単斜輝石について非対称溶液モデルを適用している。これらの研究では反応 (1) と (6) のそれぞれに基づいて別個の輝石温度計が得られるが、反応 (1) に基づく輝石温度計の方がより高精度である。これは 1000 °C 以下の低温領域で斜方輝石中のデオプサイド成分の濃度が低く、分析誤差に由来する平衡定数の誤差が大きくなるためである (Nickel and Brey, 1984)。

もうひとつは多成分系の天然の岩石に適用できる輝石温度計の開発を目的とした研究である (例えば Wells, 1977; Bertrand and Mercier, 1986; Brey and Köhler, 1990; Taylor, 1998)。これらの研究では、CMS 系で定式化した (4) 式に組成に関する補正項を加えることで、多成分系で使用可能な温度計を開発している。以下に4つの代表的なモデルについて簡単に解説する。

Wells (1977) は、当時入手できた信頼できる高圧実験データ (Nehru and Wyllie, 1974; Mori and Green, 1975; 1976; Lindsley and Dixon, 1976) を用いて Wood and Banno (1973) のモデルを再校正したものである。CMS 系での平衡定数を (5) 式で与え、 $\Delta V = 0$ を仮定している点で Wood and Banno (1973) と同じである。Wood and Banno (1973) と異なる点は、より多くの CMS 系の実験を回帰した結果、 ΔH , ΔS の値が変わったことと、多成分系への拡張として (4) 式の右辺に加える補正項 Z を $-2.44RTX_{Fe}^{OPX}$ とした。Wood and Banno (1973) の式は多成分系での式が CMS 系での回帰式と一致しない ($X_{Fe}^{OPX} = 0$ で $Z = 0$ とならない) が、Wells (1977) ではこの問題が解決されている。このモデルは現在もっとも頻繁に使われている輝石温度計である。

Bertrand and Mercier (1986) は CMS 系で斜方輝石を理想溶液、単斜輝石を対称溶液として扱っている。分配係数は、輝石の M2 サイト中の元素分配のみに注目して次のよ

うに定義した。

$$K_{BM} = (Mg^{M2})_{Cpx} / (Mg^{M2})_{Opx} = (1 - Ca^{M2})_{Cpx} / (1 - Ca^{M2})_{Opx} \quad (7)$$

彼らは CMS 系で分配係数と絶対温度の関係式を定式化した。多成分系への拡張は、(7) 式中の Ca^{M2} のかわりに、これに Fe と Na に関する補正を加えたパラメーター (Ca^*) を用いることで行っている。

Brey and Köhler (1990) と Taylor (1998) のモデルは (4) 式の形式ではなく、次式の実験則的な形式を用いている。

$$(\ln K_D)^2 = \frac{a + bP}{T} + c \quad (8)$$

ここで a , b , c は定数である。Brey and Köhler (1990) は分配係数 K_D を (7) 式で定義し、Taylor (1998) は Wood and Banno (1973) と同様、(5) 式を採用している。Brey and Köhler (1990) のモデルはまず CMS 系での分配係数と絶対温度の関係を (7) 式に従って定式化し、これに Na と Fe に関する補正を加えて多成分系に拡張している。一方、Taylor (1998) は他の研究と異なり、CMS 系データを用いずに直接多成分系データを用いて分配係数と絶対温度の関係式を得ている。

III. 輝石温度計の評価

1. 評価方法と実験データ

公表されている単斜輝石と斜方輝石の平衡実験データに実際に輝石温度計を適用し、見積もられた温度と実験温度を比較することによって、既存の輝石温度計を評価した。CMS 系実験データは Nickel and Brey (1984) および Bertrand and Mercier (1986) によって編集されたデータセットを用いた。このデータセットはすべて逆実験がなされている。CMS 系実験データの温度圧力範囲は 15 ~ 60 kbar, 900 ~ 1500 °C である。多成分系データのデータソー

Table 1. Data sources of multicomponent experiments and experimental conditions

	Reference	P(kbar)	T(°C)
Sub-solidus	Akella (1976)	3 - 44	1100 - 1300
	Sen and Jones (1989)	10 - 15	925 - 1150
	Brey et al. (1990)	10 - 60	900 - 1400
	Taylor (1998)	10 - 35	1050 - 1260
Above-solidus	Falloon and Green (1987)	10	1230 - 1400
	Baker and Stolper (1994)	10	1270 - 1330
	Gaetani and Grove (1998)	12 - 20	1170 - 1370
	Pickering-Witter and Johnston (2000)	10	1260 - 1300
	Schewab and Johnston (2001)	10	1245 - 1345
	Wasylenki et al. (2003)	10	1250 - 1325

Fig. 2. Comparisons between experimental conditions and ΔT of Wood and Banno (1973) model. Data sources for the multicomponent system are listed in Table 1. ΔT vs. experimental temperatures in the CMS system (a) and the multicomponent system (b). ΔT vs. experimental pressures in the CMS system (c) and the multicomponent system (d). (e) ΔT vs. X_{Fe}^{OPX} .

スを Table 1 に示す。多成分系データは逆実験が行われていないので、以下のような条件を満たすものだけを採用した。ピジョン輝石が出現する実験データは除外した。分析した斜方輝石、単斜輝石の陽イオンのモル数が酸素 6 に対して 4 ± 0.02 の範囲内のデータのみ採用した。実験中

に Fe が系外に散逸する問題为了避免のためにグラファイトカプセルまたはかんらん石カプセルを用いた実験のみを採用した。その結果、実験の温度範囲は 900 ~ 1400 °C、圧力範囲は 10 ~ 60 kbar、 X_{Fe}^{OPX} は斜方輝石、単斜輝石とも 0.04 ~ 0.14 の範囲である。また斜方輝石は $Al_2O_3 < 8$ wt.%, 単

Fig. 3. Comparisons between experimental conditions and ΔT of Wells (1977) δ model. Data are the same as those in Figure 2. ΔT vs. experimental temperatures in the CMS system (a) and the multicomponent system (b). ΔT vs. experimental pressures in the CMS system (c) and the multicomponent system (d).

Fig. 4. Ca content in clinopyroxene (CPX) and ΔT of Bertrand and Mercier (1986) δ model in the multicomponent system. Data are the same as those in Figure 2.

Fig. 5. Na content in clinopyroxene (CPX) and ΔT of Brey and Kohler (1990) δ model in the multicomponent system. Data are the same as those in Figure 2.

Fig. 6. Experimental pressure and ΔT of Taylor (1998) δ model in the CMS system. Data are the same as those in Figure 2.

斜輝石は $\text{Al}_2\text{O}_3 < 9 \text{ wt.}\%$, $\text{Na}_2\text{O} < 3 \text{ wt.}\%$ である。

評価した輝石温度計は Wood and Banno (1973), Wells (1977), Bertrand and Mercier (1986), Brey and Köhler (1990), Taylor (1998), Nickel and Brey (1984), および Carlson and Lindsley (1988) の 7 つである。これらのうち、最後の 2 つは多成分系に拡張していないので CMS 系のみを評価した。他の 5 つに関しては CMS 系および多成分系の実験結果と比較した。

2. 結果

実験温度と各モデルで算出される温度との差 ΔT (= 見積もり温度 - 実験温度) と、実験温度、実験圧力、輝石の組成との相関を調べ、各モデルの特性を調べた。Wood and Banno (1973) のモデルは、CMS 系と多成分系の両方で ΔT と温度、圧力の間に相関がみられる。実験温度 900 °C から 1300 °C にかけて ΔT は、CMS 系ではおよそ +200 °C から +100 °C まで (Fig. 2a)、多成分系ではおよそ +150 °C から

0 °C まで減少する (Fig. 2b)。CMS 系では実験温度 1300 °C 以上で再び ΔT が増加する傾向がみられる。また CMS 系と多成分系のいずれでも圧力の増加に伴って ΔT が減少する傾向がみられる (Fig. 2c, d)。さらに $X_{\text{Fe}}^{\text{OPX}}$ と ΔT の間にも相関がみられ、 $X_{\text{Fe}}^{\text{OPX}}$ が小さい方が ΔT が大きい (Fig. 2e)。CMS 系で系統的に高温を示すことから、CMS 系でのモデルに問題があると考えられる。また CMS 系と多成分系で ΔT の大きさが著しく異なることから (Fig. 2a, b), CMS 系から多成分系へ拡張する項にも問題があるのであろう。

Wells (1977) のモデルでは CMS 系と多成分系の間で ΔT に著しい差はみられなかった (Fig. 3)。このモデルでも温度、圧力に対して系統誤差がみられた (Fig. 3)。CMS 系と多成分系の両方で、実験温度 900 °C から 1300 °C にかけて ΔT が +30 °C から -50 °C まで減少し、1300 °C 以上で再び ΔT が増加した (Fig. 3a, b)。また CMS 系と多成分系の両方で圧力の増加に伴って ΔT が減少する傾向がみられた (Fig. 3c, d)。CMS 系と多成分系の間で ΔT に差がみられなかったことから、多成分への拡張がうまく行われているといえる。一方で、CMS 系でも系統誤差を生じることから、CMS 系でのモデルに問題があると考えられる。この点について次章で改善する。

Bertrand and Mercier (1986) のモデルは、CMS 系では温度、圧力のいずれに対しても系統誤差はみられない。一方で ΔT は単斜輝石中の Ca 含有量と明瞭な相関を示し、単斜輝石中の Ca 含有量の少ないサンプルほど ΔT が大きい傾向がみられる (Fig. 4)。このことからこのモデルの CMS 系でのモデルは問題ないが、多成分への拡張は適当でないといえる。

Brey and Köhler (1990) の ΔT は温度、圧力に対しては相関がみられなかった。一方で ΔT は単斜輝石中の Na 含有量と相関を示す (Fig. 5)。単斜輝石中の Na 含有量が酸素 6 に対して 0.1 以上のサンプルでは 100 °C 程度高めに出る傾向がみられる。このことからこのモデルの CMS 系でのモデルは問題ないが、多成分への拡張は適当でないといえる。

Table 2. Summary of evaluation of the pyroxene geothermometers in terms of mean value of ΔT (ΔT_M) and standard deviation (σ)

	WB73	W77	BM86	BK90	T98	NB84	CL88	This study
CMS								
Mean ΔT (ΔT_M)	156	-8	0	3	-52	2	-30	1
Standard deviation (σ)	37	37	19	20	35	29	44	21
Multicomponent								
Mean ΔT (ΔT_M)	37	-19	5	16	-11	—	—	-5
Standard deviation (σ)	51	45	66	47	32	—	—	35

Abbreviations: WB73, Wood and Banno (1973); W77, Wells (1977); BM86, Bertrand and Mercier (1986); BK90, Brey and Köhler (1990); T98, Taylor (1998); NB84, Nickel and Brey (1984); CL88, Carlson and Lindsley (1988).

Fig. 7. Progressive correction of $\ln K$ with respect to pressure (a) and composition of orthopyroxene (b), together with Al and Na contents in clinopyroxene (c,d). Dotted lines in (a) are defined by Eqs. (11), those in (b), (c) and (d) are by Eq. (13). Symbols are as follows. Open square, 900 °C; filled circle, 1000 °C; open triangle, 1100 °C; cross, 1200 °C; filled square, 1300 °C; open circle, 1400 °C; filled triangle, 1500 °C.

Taylor (1998) の ΔT は CMS 系では圧力に対して相関がみられ、50 kbar から 15 kbar にかけて ΔT が 0 °C から -100 °C まで変化する (Fig. 6)。一方で多成分系では温度、圧力、組成のいずれに対しても明瞭な相関がみられなかった。既存の輝石温度計ではこのモデルがもっともよく実験温度を再現できる。

上述の 5 つのモデルの ΔT の平均値、 ΔT_M 、とその標準誤差 σ を Table 2 にまとめる。多成分系への拡張のない 2 つのモデル (Nickel and Brey, 1984; Carlson and Lindsley, 1988) の結果も合わせて示す。CMS 系でもっとも ΔT_M 、 σ が小さいのは Bertrand and Mercier (1986) と Brey and Köhler (1990) のモデルである。これらに続いて Nickel and Brey (1984) のモデルが ΔT_M 、 σ が小さい。多成分系でもっとも ΔT_M 、 σ が小さいのは Taylor (1998) のモデルである。CMS 系でもっとも ΔT_M 、 σ が小さかった Bertrand and Mercier (1986) のモデルは、 ΔT_M は小さいが σ は大きい。これは前述の単斜輝石の Ca に ΔT が相関を持つことに起

因する。Wells (1977) と Brey and Köhler (1990) のモデルは ΔT_M 、 σ ともに大きい。Nickel and Brey (1984) のモデルでは ΔT は実験温度、圧力に対して相関を示さない。Carlson and Lindsley (1988) のモデルの ΔT も実験温度、圧力に対して相関を示さないが、平均的に 30 °C 程度低めに温度を見積もる傾向がみられる。

IV. Wells (1977) の輝石温度計の改良

前述のように Wells (1977) のモデルは多成分系への拡張がうまく説明できている。しかし $\ln K$ と $1/T$ の関係を直線近似することによって ΔT が大きくなっている。そこで Wells (1977) が採用した平衡定数 [(5) 式] を用いて、CMS 系での $\ln K$ と $1/T$ の関係を曲線近似するモデルを提案する。さらに圧力依存性を評価し、最後に多成分系への拡張を試みた。

まず $\ln K$ と $1/T$ の間の曲線的関係 (Fig. 1) を二次曲線に回帰した。CMS 系、20 kbar での $\ln K$ と $1/T$ の関係を最小

二乗回帰すると次式が得られる。

$$\ln K_{\text{CMS},20\text{kbar}} = \frac{3867}{T} + 5.518 \times 10^{-3}T - 12.48 \quad (9)$$

(9) 式は CMS 系, 20 kbar のデータの実験温度を $\Delta T_M = -2^\circ\text{C}$, $\sigma = 9^\circ\text{C}$ で再現できる。(9) 式は経験則的なものであり, この式の熱力学的な意味は現在考察中である。

次に圧力依存性について考える。(4) 式より温度一定のとき, 任意の圧力での $\ln K(P, T_0)$ は圧力 P_0 での $\ln K(P_0, T_0)$ と ΔV によって次式で表すことができる。

$$\ln K(P, T_0) = \ln K(P_0, T_0) - \frac{\Delta V}{R} \frac{(P - P_0)}{T_0} \quad (10)$$

(10) 式は $\ln K$ を P/T の一次関数として記述できることを示している。そこで Figure 7a に CMS 系での $\ln K_{\text{CMS}}$ と $(P - 20)/T$ の関係を示した。1300 °C における任意の圧力での $\ln K_{\text{CMS}}$ と 20 kbar での $\ln K_{\text{CMS},20\text{kbar}}$ との間には次式の関係がみられる。

$$\ln K_{\text{CMS}} = \ln K_{\text{CMS},20\text{kbar}} - 9.686(P - 20)/T \quad (P; \text{kbar}) \quad (11)$$

ここで係数 9.686 は 1300 °C のデータから最小二乗法により求めた値である。この関係は他の温度のデータについても成り立つ (Fig. 7)。(11) 式中の係数 9.686 は $\Delta V/R$ に相当するので, これから $\Delta V = 80.53$ (J/kbar/mol) と見積もられる。(9), (11) 式より CMS 系での任意の圧力での $\ln K_{\text{CMS}}$ と T の関係が次式で与えられる。

$$\ln K_{\text{CMS}} = \frac{3867 - 9.686(P - 20)}{T} + 5.518 \times 10^{-3}T - 12.48 \quad (12)$$

(12) 式は CMS 系のデータの実験温度を $\Delta T_M = 1^\circ\text{C}$, $\sigma = 21^\circ\text{C}$ で再現できる (Table 2)。

前章で述べたように, Wells (1977) のモデルは CMS 系から多成分系への拡張をうまく説明している。そこで, (12) 式に Wells (1977) が行った補正項 $Z = -2.44RTX_{\text{Fe}}^{\text{OPX}}$ を (12) 式の右辺に加え, 以下の式を得た。

$$\ln K = \frac{3867 - 9.686(P - 20)}{T} + 5.518 \times 10^{-3}T + 2.44X_{\text{Fe}}^{\text{OPX}} - 12.48 \quad (13)$$

Figure 7b は斜方輝石中の $X_{\text{Fe}}^{\text{OPX}}$ と圧力について補正した $\ln K$ との関係を示したものである。Wells (1977) の補正式を各温度について点線で示してある。これによると Wells (1977) の補正式は $\ln K$ に対する Fe の影響をよく補正していることがわかる。Figure 7c および 7d はそれぞれ単斜輝石中の Al, Na の含有量と圧力および Fe について補正した $\ln K$ との関係を示したものである。Fe について補正した $\ln K$ は Na や Al と相関をもたない。Cr や Ti と相関をも

Fig. 8. Correlation between multicomponent experimental temperatures and temperatures estimated by Eq. (13). Data sources are listed in Table 1. Eq. (13) yields temperatures $\pm 35^\circ\text{C}$ (1σ) in the multicomponent system.

たない。つまり, Wells (1977) の補正項で他の成分の付加による平衡定数への影響を説明していることになる。このモデルは CMS 系, 多成分系のいずれでも系統誤差を示さない (Fig. 8)。(13) 式は多成分系のデータの実験温度を $\Delta T_M = -5^\circ\text{C}$, $\sigma = 35^\circ\text{C}$ で再現でき (Table 2), 他のモデルより高精度で温度を見積もることができる。

V. 結 論

公表されている多成分系での単斜輝石-斜方輝石平衡実験データを用いて既存の輝石温度計を評価した。その結果, Taylor (1998) のモデルがもっともよく実験条件を再現できることがわかった。もっとも頻繁に使われる Wells (1977) のモデルは温度, 圧力に対して系統誤差がみられたので, この問題点を改良した Wells (1977) の改良モデルを提案した。このモデルは CMS 系と多成分系のいずれでも系統誤差がなく, 多成分系の実験温度を $\sigma = 35^\circ\text{C}$ で再現できた。

謝 辞 本研究をすすめるにあたり柳 哮九州大学名誉教授には多くのご指導, ご助言をいただきました。九州大学の横山麗子氏には議論していただきました。京都大学の小畑正明教授には査読して有益なコメントをいただきました。金沢大学の荒井章司教授には小論を発表する機会をあたえていただき, 有益なコメントをいただきました。以上の方々に感謝いたします。

引用文献

- Akella, J. (1976): Garnet-pyroxene equilibria in the system $\text{CaSiO}_3\text{-MgSiO}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ and in a natural mineral mixture. *Amer. Mineral.*, **61**, 589-598.

- Baker, M.B. and Stolper, E.M. (1994): Determining the composition of high-pressure mantle melts using diamond aggregates. *Geochem. Cosmochim. Acta*, **41**, 369-377.
- Bertrand, P.B. and Mercier, J.C.C. (1986): The mutual solubility of coexisting ortho- and clinopyroxene: toward an absolute geothermometer for the natural system? *Earth Planet. Sci. Lett.*, **76**, 109-122.
- Boyd, F.R. (1969): Electron-probe study of diopside inclusions from kimberlites. *Amer. J. Sci.*, **267A**, 50-69.
- Brey, G.P. and Huth, J. (1984): The enstatite-diopside solvus to 60 kbar. Proc. Third Int. Komb. Conf., **2**, 257-264.
- Brey, G.P. and Köhler, T. (1990): Geothermobarometry in Four-phase Lherzolites II. New Thermobarometers, and Practical Assessment of Existing Thermobarometers. *J. Petrol.*, **31**, 1353-1378.
- Brey, G.P., Köhler, T., and Nickel, K.G. (1990): Geothermometry in Four-phase Lherzolites I. Experimental Results from 10 to 60 kb. *J. Petrol.*, **31**, 1313-1352.
- Carlson, W.D. and Lindsley, D.H. (1988): Thermochemistry of pyroxenes on the join $\text{Mg}_2\text{Si}_2\text{O}_6$ - $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$. *Amer. Mineral.*, **73**, 242-252.
- Davis, B.T.C. and Boyd, F.R. (1966): The join $\text{Mg}_2\text{Si}_2\text{O}_6$ - $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ at 30 kilobars pressure and its application to pyroxenes from kimberlites. *J. Geophys. Res.*, **71**, 3567-3576.
- Falloon, T.J. and Green, D.H. (1987): Anhydrous Partial Melting of MORB Pyroxene and Other Peridotite Compositions at 10 kbar: Implications for the Origin of Primitive MORB Glasses. *Mineral. Petrol.*, **37**, 181-219.
- Gaetani, G.A. and Grove, T.L. (1998): The influence of water on melting of mantle peridotite. *Contrib. Mineral. Petrol.*, **131**, 323-346.
- Lindsley, D.H. and Dixon, J.L. (1976): Diopside-enstatite equilibria at 850 to 1400 °C, 5 to 35 kbars. *Amer. J. Sci.*, **276**, 1285-1301.
- Lindsley, D.H. and Munoz, J.L. (1969): Subsolvus relations along the join hedenbergite-ferrosilite. *Amer. J. Sci.*, **267**, 295-324.
- Lindsley, D.H., Grover, J.E., and Davidson, P.M. (1981): The Thermodynamics of the $\text{Mg}_2\text{Si}_2\text{O}_6$ - $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ Join: A Review and an Improved Model. In *Thermodynamics of minerals and melts* (Newton, R.C., Navrotsky, A. and Wood, B.J. Eds.). Springer-Verlag, New York, 149-175.
- Mori, T. and Green, D.H. (1975): Pyroxenes in the system $\text{Mg}_2\text{Si}_2\text{O}_6$ - $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ at high pressure. *Earth Planet. Sci. Lett.*, **26**, 277-286.
- Mori, T. and Green, D.H. (1976): Subsolvus equilibria between pyroxenes in the CaO - MgO - SiO_2 system at high pressures and temperatures. *Amer. Mineral.*, **61**, 616-625.
- Nehru, C.E. and Wyllie, P.J. (1974): Electron microprobe measurements of pyroxenes coexisting with H_2O -undersaturated liquid in the join $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ - $\text{Mg}_2\text{Si}_2\text{O}_6$ - H_2O at 30 kilobars, with applications to geothermometry. *Contrib. Mineral. Petrol.*, **48**, 221-228.
- Nickel, K.G. and Brey, G.P. (1984): Subsolvus orthopyroxene-clinopyroxene systematics in the system CaO - MgO - SiO_2 to 60 kb: a re-evaluation of the regular solution model. *Contrib. Mineral. Petrol.*, **87**, 35-42.
- Perkins, D., and Newton, R.C. (1980): The composition of coexisting pyroxenes and garnet in the system CaO - MgO - Al_2O_3 - SiO_2 at 900-1000 °C and high pressures. *Contrib. Mineral. Petrol.*, **75**, 291-300.
- Pichering-Witter, J. and Johnston, A.D. (2000): The effects of variable bulk composition on the melting systematics of fertile peridotitic assemblages. *Contrib. Mineral. Petrol.*, **140**, 190-211.
- Schewab, B.E. and Johnston, A.D. (2001): Melting Systematics of Modally Variable Compositionally Intermediate Peridotites and the Effects of Mineral Fertility. *J. Petrol.*, **42**, 1789-1811.
- Sen, G. and Jones, R. (1989): Experimental Equilibration of Multicomponent Pyroxenes in the Spinel Peridotite Field: Implications for Practical Thermometers and a Possible Barometer. *J. Geophys. Res.*, **94**, 17871-17880.
- Smith, D. (1972): Stability of iron-rich pyroxene in the system CaSiO_3 - FeSiO_3 - MgSiO_3 . *Amer. Mineral.*, **57**, 1413-1428.
- Taylor, W.R. (1998): An experimental test of some geothermometer and geobarometer formulations for upper mantle peridotites with application to the thermobarometry of fertile lherzolite and garnet websterite. *N. Jahrb. Mineral. Abhand.*, **172**, 381-408.
- Warner, R.D. and Luth, W.C. (1974): The diopside-orthoenstatite two-phase region in the system $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ - $\text{Mg}_2\text{Si}_2\text{O}_6$. *Amer. Mineral.*, **59**, 98-109.
- Wasylenski, L.E., Baker, M.B., Kent, A.J.R., and Stolper, E.M. (2003): Near-solvus Melting of the Shallow Upper Mantle: Partial Melting Experiments on Depleted Peridotite. *J. Petrol.*, **44**, 1163-1191.
- Wells, P.R.A. (1977): Pyroxene Thermometry in Simple and Complex Systems. *Contrib. Mineral. Petrol.*, **62**, 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.