沈み込むスラブにおける CaAl 珪酸塩鉱物の Sr コンテナとしての重要性

榎 並 正 樹*

CaAl-silicates : An Important Sr Container in Subducted Slab

Masaki ENAMI*

Abstract

SrO contents of epidote group minerals and lawsonite are 1-4 order magnitude higher than those of coexisting major constituent minerals in eclogitic rocks. Epidote group minerals contain >70 % of the whole-rock SrO. CaAl-hydrous silicates are regarded as the most important Sr reservoirs in subducted slab and are capable of transporting Sr deep into the mantle. Their breakdown would contribute significantly to the Sr budget of the mantle and to its Sr isotopic evolution.

Key words : epidote group, lawsonite, strontium, reservoir, crust-mantle interaction, subduction zone, metamorphic fluid

キーワード : 緑れん石族鉱物, ローソン石, ストロンチウム, 貯蔵槽 (相), 地殻-マントル相互作用, 沈み込み帯, 変成流体

I. はじめに

西アルプス ドラ・マイラ岩体からのコース石の発見に端を発した超高压変成岩の研究は、海洋地殻のみならず大陸地殻を構成する種々の岩石も、少なくとも深さ 100-150 km の地球深部まで沈み込みうることを明らかにした (坂野ほか, 1997)。また、最近の高压合成実験に基づいた研究により、含水 CaAl 珪酸塩鉱物は予想以上に高压側に広い安定領域を持ち、特にローソン石は深さ 300 km までの H₂O のコンテナとして重要であるとの指摘がなされた (Pawley, 1994; Schmidt and Poli, 1994; Poli and Schmidt, 1995)。これらの事実は、沈み込むスラブが地殻-マントルの相互作用をひきおこし上部マントルの進化に決定的

な役割をはたしている可能性を示唆する。一方、Sorensen and Grossman (1989) や Hickmott *et al.* (1992) は、沈み込むスラブにおいて、いくつかの変成鉱物が微量元素のコンテナの役割をはたしており、それらの安定関係が微量元素の移送を強く制御していることを指摘している。スラブの脱水によるウェッジマントルの汚染・溶融が島弧の火成活動に大きく影響している点や、マントル全体の同位体的不均一性の原因が注目されていること (巽, 1995) を考えると、我々は変成岩・火成岩・マントル物質などの研究分野相互の接点を見つけたようである。

塩基性変成岩の主要構成鉱物である CaAl 珪酸塩鉱物は、次章で述べるように無視できない量の SrO を含むことがあり、高压側に広い安定領域を

* 名古屋大学大学院理学研究科地球惑星理学

* Department of Earth and Planetary Sciences, Graduate School of Science, Nagoya University

有することを考慮すると、その挙動はマンツルの Sr 同位体組成、ひいては $\epsilon_{\text{Nd-I}_{\text{Sr}}}$ 図などを用いた 岩石成因論に大きな影響を与えるであろう。本稿では、緑れん石族鉱物とローソン石が沈み込むスラブの中で Sr の主要な貯蔵相であり、地殻-マンツル間の Sr 循環に重要な役割をはたしているであろうことを述べる。

II. CaAl 鉱物中の Sr

〔緑れん石族鉱物〕単斜晶系の緑れん石族鉱物（特に断らない限り以下では緑れん石と呼ぶ）は、大きさの異なる 9 配位の A (1) 席と 10 配位の A (2) 席とを持っている。通常、両席は Ca (1.18–1.28 Å) で占有されているが、A (2) 席はむしろより大きなイオン半径を持つ元素にふさわしいサイズを有している (Dollase, 1971) (図 1 参照)。このため、狭義の緑れん石 $[\text{Ca}_2(\text{Fe}^{3+}, \text{Al})\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}(\text{OH})]$ のみならず紅れん石 $[\text{Ca}_2(\text{Mn}^{3+}, \text{Fe}^{3+}, \text{Al})\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}(\text{OH})]$ や褐れん石 $[(\text{Ca}, \text{REE})_2(\text{Fe}^{2+}, \text{Mg}, \text{Fe}^{3+}, \text{Al})\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}(\text{OH})]$ 中からも SrO が報告されており (表 1)、特に紅れん石では A (2) 席の 70 % 以上が Sr によって占有されているものも存在する (Mottana, 1986; Perseil, 1990)。一方、斜方晶系のゆうれん石 $[\text{Ca}_2(\text{Al})\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}(\text{OH})]$ の A(1)・A(2) 両席は 7 配位をとり、ともに緑れん石よりも小さく、ほぼ Ca にふさわしいサイズである。このため、緑れん石とゆうれん石が平衡共存する場合は前者に Sr は濃集する。しかし、緑れん石が存在しない場合や、ゆうれん石のほうがより早期に再結晶したとき時には、Sr がゆうれん石に濃集する (Nagasaki and Enami, 1998)。

図 2-a は、中国・蘇魯超高压エクロジヤイトおよび三波川結晶片岩を構成するゾイサイトを含めた緑れん石族鉱物（以下では緑れん石族と略する）の SrO 濃度範囲を示している。同図から明らかに、SrO を 0.5 wt % 以上含むものもまれではなく、緑れん石族にとって、Sr はむしろ主要構成元素と見なしたほうがよい。この事実や Sr が一般的には緑れん石族のコアに濃集していることから (図 3)、ちょうどざくろ石に対する Mn のよう

図 1 緑れん石族鉱物・ローソン石族鉱物およびパンペリー石の Ca 席-配位酸素間の距離の比較。

〔データの出典〕緑れん石族鉱物：Bonazzi *et al.* (1990, 1992), Catti *et al.* (1988, 1989), Dollase (1968, 1969, 1971), Gabe and Portheine (1973), Peacor and Dunn (1988), Rouse and Peacor (1993), Smith *et al.* (1987); ローソン石族鉱物：Armbruster *et al.* (1992), Baur (1978), Comodi and Zanazzi (1996), Libowitzky and Armbruster (1996); パンペリー石：Yoshizawa and Matsumoto (1985). Ca および Sr のイオン半径は、Shannon (1976) による。

Fig. 1 Comparison of A(1)-O and A(2)-O distances among epidote- and lawsonite-groups and pumpellyite.

〔Data are from〕Epidote groups: Bonazzi *et al.* (1990, 1992), Catti *et al.* (1988, 1989), Dollase (1968, 1969, 1971), Gabe and Portheine (1973), Peacor and Dunn (1988), Rouse and Peacor (1993), Smith *et al.* (1987); Lawsonite group: Armbruster *et al.* (1992), Baur (1978), Comodi and Zanazzi (1996), Libowitzky and Armbruster (1996); Pumpellyite: Yoshizawa and Matsumoto (1985). Ionic radii of Ca and Sr are from Shannon (1976).

に、Sr は緑れん石族に選択的に分配されると見なすことができる。Griffin and Brueckner (1985) によれば、藍晶石-エクロジヤイトにおいてゾイサイトは、他の主要構成鉱物に比べて 1–4 桁高い Sr 濃度を示す。この結論は、中国産超高压エクロジヤイトの分析結果からも支持される。また、緑れん石族は Sr を濃集するとされるリン灰石に

表 1 代表的な Sr を含む緑れん石族鉱物。

Table 1 Representative Sr-bearing epidote group minerals.

Mineral	References
Epidote	10.3 wt % SrO Metabasite from the Motadua Fault Zone, Guatemala (Harlow, 1994)
	8.5 wt % SrO Metasomatized eclogite from Bjørkedalen, West Norway (Brastad, 1985)
	4 wt % SrO Metasediments from Southern Alps, New Zealand (Grapes and Watanabe, 1984)
Piemontite	15.1 wt % SrO Manganese deposits from Grison Canton, Switzerland (Perseil, 1990)
	10.3 wt % SrO Hematite ore deposits from Tokoro belt, Hokkaido (Akasaka <i>et al.</i> , 1988)
	8.5 wt % SrO Manganiferous cherts from Mt. Marcel, Alps (Mottana, 1986)
Allanite	4.1 wt % SrO Orthogneiss from Su-Lu ultra-high pressure terrane, China (Enami, unpublished data)
	1.5 wt % SrO Altered basalt from Glen Sligachan, Skye, Scotland (Exley, 1980)
Zoisite	7.4 wt % SrO Metasomatized eclogite from Bjørkedalen, West Norway (Brastad, 1985)
	3.2 wt % SrO Eclogite from Su-Lu ultra-high pressure terrane, China (Nagasaki and Enami, 1998)
	1.4 wt % SrO Albite-mica rock from the Motadua Fault Zone, Guatemala (Harlow, 1994)
	1.2 wt % SrO Zoisite-muscovite pegmatite from Galicia, NW Spain (Maaskant, 1985)

比べても、1 桁以上高い濃度を有することもある (図 3, 4)。

〔ローソン石とパンペリー石〕ローソン石 $[\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_7(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}]$ は、緑れん石よりも小さい 8 配位の Ca 席を持っている。一方、パンペリー石 $[\text{Ca}_4(\text{Mg}, \text{Fe}^{2+})\text{Al}_5\text{Si}_6\text{O}_{23}(\text{OH})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$ では、それよりもはるかに小さい 7 配位席を Ca が占める (図 1)。このため、緑れん石族とローソン石やパンペリー石が共存する場合、Sr の大部分は緑れん石族に分配される。しかし、緑れん石族が不安定なローソン石-エクロジャイトでは、アラレ石やリン灰石とともに他の主要鉱物に比べて 1~3 桁高い Sr 濃度を有し (図 5)、結晶によっては 0.3 wt % 以上の SrO を含む場合もある (図 2-b)。また、最近ローソン石の Sr 完全置換体である糸魚川石 $[\text{SrAl}_2\text{Si}_2\text{O}_7(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O} : \text{宮島ほか (1998)}]$ やローソン石と同じ結晶構造を持ち SrO を 24 wt % 以上含む Hennomartinite $[\text{Sr}(\text{Mn}^{3+})_2\text{Si}_2\text{O}_7(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O} : \text{Armbruster et al. (1996)}]$ が報告されている。したがって、条件によっては、ローソン石は Sr の主要なコンテナとなりうるはずである。一方、パンペリー石中の Sr 量は、これまでに分析した 5 試料のいずれも検出限界 (100ppm) 以下であった。これは、パンペリー石の Ca 席が、緑れん石族やローソン

石に比べてはるかに小さいためであろう。

III. Sr コンテナとその安定性

エクロジャイト質変成岩中の Sr の分布は、Nagasaki and Enami (1998) によってより定量的に論じられている。彼女らは全岩 Sr 量が 23~1,490 ppm と変化に富む 7 試料を扱い、Sr はいずれの試料でもその 70 % 以上が緑れん石族に濃集していることを示した (図 6)。なお、これらの試料において、リン灰石や白雲母は比較的高い Sr 濃度を示すが、最高でも全岩 Sr 量のそれぞれ 10 % および 1 % 程度しか説明することができない。ローソン石の寄与率は、まだ定量的には議論されていないが、ローソン石-エクロジャイトの場合、そのモードはアラレ石と同程度でありリン灰石に比べると 1 桁以上大きい。したがって、全岩の Sr 量に対するローソン石の寄与率は、アラレ石と同程度でありリン灰石に比べると 1 桁以上高いと考えられ、ローソン石は、緑れん石族が不安定な超高 P/T 条件下では、それらに代わって Sr の主要な貯蔵相の役割を担っていると考えられる。

主に H_2O の地球深部への輸送に関する興味から、変成岩中の CaAl 鉱物の安定関係に関して多くの研究がなされた。そして、エクロジャイトは安定な CaAl 珪酸塩鉱物によって、ゾイサイト-

図 2 CaAl 珪酸塩鉱物の SrO 量の頻度分布.

- (a) 三波川結晶片岩および蘇魯超高压変成岩中の緑れん石族鉱物 (Nagasaki and Enami, 1998; Ozu, 1998MS; Mori, 1998MS; 榎並, 未公表).
- (b) 三波川・神居古潭・フランシスカン結晶片岩およびニューイングランド・エクロジイト中のローソン石 (榎並, 未公表).

Fig. 2 Frequency distributions of SrO contents of CaAl-silicates.

- (a) Epidote group minerals in Sanbagawa schists and Su-Lu ultra high-pressure metamorphic rocks (Nagasaki and Enami, 1998; Ozu, 1998MS; Mori, 1998MS; Enami, unpublished data).
- (b) Lawsonite in Sanbagawa, Kamuikotan and Franciscan schists and New England eclogites (Enami, unpublished data).

ゾイサイト・ローソン石-, ローソン石-, およびドライ-エクロジイトに分類されている (Schmidt and Poli, 1994; Schmidt, 1995; Poli

and Schmidt, 1997, 1998)。図 7 は ThermoCalc (Ver. 2.5.1) (Holland and Powell, 1998) によって求めた各エクロジイトの安定関係を示してい

図 3 緑れん石のストロンチウム組成マップ。
明るい部分ほど Sr 濃度が高い。鉱物の略号は Kretz (1983) に従う。

Fig. 3 Strontium X-ray map of epidote.
Lighter part indicates higher Sr-content. Mineral abbreviations follow Kretz (1983).

図 4 ゾイサイト-エクロジャイトを構成する主要鉱物の Sr 濃度の比較。

Fig. 4 Comparison of Sr contents among major constituent minerals in zoisite-eclogites.

る。同図 (a) は、グロシュラーを含めて端成分を用いた計算結果であり、ゾイサイトおよびローソン石の安定領域の上限を示している。実際の岩石では、ざくろ石が純粋なグロシュラーではないことや、ゾイサイトやローソン石が他の鉱物とのタイライン交換反応によって不安定になることもあり得ることから、ゾイサイト-エクロジャイトやローソン石-エクロジャイトの安定領域は、今回

の計算結果より低圧・低温側にシフトしているであろう (図 7-b 参照)。Poli and Schmidt (1995) の合成実験の結果によれば、ゾイサイトの単独分解反応を含む不変点 (図 7 の点 P) の位置は、玄武岩組成でおよそ 660 °C · 3.1 GPa, 安山岩組成ではおよそ 700 °C · 3.3 GPa である。沈み込み帯の地温勾配は、多くのモデル計算に基づいて議論されている (例えば, Peacock *et al.*, 1994)。そ

図 5 ローソン石-エクロジャイトを構成する主要鉱物の Sr 濃度の比較。
鉱物の略号: Amp, 角閃石。

Fig. 5 Comparison of Sr contents among major constituent minerals in lawsonite-eclogites.
Mineral abbreviation is: Amp, amphibole.

図 6 蘇魯エクロジャイトの全岩 Sr 量に対する各
鉱物に含まれる Sr の寄与率. (Nagasaki
and Enami, 1998)

Fig. 6 Calculated strontium "budgets" of Su-Lu
eclogites. (Nagasaki and Enami, 1998)

れによれば、沈み込むスラブの上面の地温勾配は、多くの場合ローソン石-エクロジャイトの領域内を通っており、若くて熱いスラブが比較的ゆっくりともぐり込むような限られた場合にのみ、地温勾配がゾイサイト-エクロジャイトからドライ-エクロジャイトの領域を横切ることになる (Poli and Schmidt, 1995 の Fig. 7 参照)。Poli and Schmidt (1995) の見積もりによれば、200km の深さにおいても、多くの場合塩基性のスラブ中に

は約 10 wt % のローソン石が存在している。

以上のことは、比較的高い地温勾配のもとで、Sr はゾイサイトをコンテナとして深さ 100 km までは移送され、地温勾配の低い成熟した沈み込み帯ではローソン石とともにさらに地球深部まで達する可能性を強く示唆する。ところで、マントル組成を直接反映していると思われる、ホットスポットもしくは海洋島玄武岩の Nd および Sr 同位体組成の変化を説明するため、枯渇した同位体組成 (低い $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 値と高い $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ 値) を持つマントルと放射起源の Sr や Nd に富むもう一つのマグマ起源物質の存在が想定されている。そして、後者には大陸起源物質やウェッジマントルが何らかの形で関与しているとの考えが強いが、そのプロセスについては不明な点が多い (巽, 1995)。緑れん石族が、希土類元素 (REE) を濃集することは周知の事実である。最近、三波川変成岩中から REE を 1 wt % 以上含むローソン石が見いだされた (上野貴司氏私信, 1998)。また、オーストラリア東部の New England 褶曲帯のエクロジャイト中のローソン石には局所的に REE の濃集が認められる (図 8)。これらのことは, Tribuzio *et al.* (1996) がすでに指摘しているように、ローソン石も REE のコンテナになりうることを示して

図 7 ThermoCalc (Ver. 2.5.1) によって計算した, H_2O を過剰成分としたときの $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 系の相平衡 [(a) $a_{\text{grs}}=1.0$, (b) $a_{\text{grs}}=0.125$].

鉱物の略号: Coe, コース石; Stv, スティショフ石; Toz-OH, トパーズの OH 相; V, H_2O .

Fig. 7 Phase relationships in the $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ model system with excess H_2O calculated using dataset of ThermoCalc (Ver. 2.5.1) [(a) $a_{\text{grs}}=1.0$, (b) $a_{\text{grs}}=0.125$].

Abbreviations for minerals are: Coe, coesite; Stv, stishovite; Toz-OH hydroxyl analogue of topaz.

図 8 C1 コンドライト (Anders and Grevesse, 1989) で規格化したローソン石の希土類元素の存在度パターン. (榎並・木村・吉田, 未公表)

Fig. 8 C1 chondrite (Anders and Grevesse, 1989)-normalized REE distribution pattern of lawsonite. (Enami, Kimura and Yoshida, unpublished data)

いる。沈み込むスラブ中の緑れん石族やローソン石が、地殻の同位体組成を反映した Sr や Nd をマントル深部まで輸送し、マントルの同位体組成を改変するのに重要な役割をはたしているのではないだろうか。

IV. Sr モニターとしての CaAl 鉱物

緑れん石族は、Sr を濃集すると同時に極めて低い Rb/Sr 値を持つことが知られている [4×10^{-4} (Griffin and Brueckner, 1985)]。ローソン石も、エクロジイトの他の主要構成鉱物に比べると低い Rb/Sr 値を持っている (榎並・木村・吉田, 未公表データ)。したがって、これらの鉱物では時間が経過しても ^{87}Rb に由来する ^{87}Sr の増加は起こらず、再結晶 (変成) 作用時の全岩の $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 値をそのまま保持していると見なすことができる。このことは、CaAl 鉱物の $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 値を、そのまま Rb-Sr 鉱物アイソクロン年代の初生値として使うことが可能であるほかに、変成作用時の流体挙動のモニターとしても使用できる可能性を示唆している。中国東部の蘇魯変成帯には、超高压変成岩が大小のブロックとして点在している。Nagasaki (1997MS) は、これら各変成岩ブロック内で Sr 量を含めた全岩組成が大きく変動する場合でも、ゾイサイトの $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 値は一定であることをいくつかの地域で確認した。超高压変成岩の原岩の少なくとも一部は、塩基性岩と堆積岩の混合物質と考えられるので、その Sr 同位体比はもともとはブロック内で一定ではなかったと思われる。したがって、ゾイサイトの Sr 同位体組成データは、変成作用時 (ゾイサイトの形成時) に少なくとも数 m~数十 m にわたって、 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 値の均質化が起こったことを意味する。Nagasaki and Enami (1998) は、同じ地域の試料を使って、全岩の Sr 量とゾイサイトのモード組成が正の相関をなすことを示した (図 9)。ゾイサイトのモードは、全岩の Ca, Al および Si 相互の比率によって決まり、本来は Sr 量に依存する必然性はない。したがって、両者の相関が偶然でないとすると、それは再結晶時にゾイサイトが一定の割合で流体中の Sr を濃集した (ブロック内で

図 9 蘇魯エクロジイトにおける全岩 Sr 量と緑れん石族のモード組成の関係. (Nagasaki and Enami, 1998)

Fig. 9 Relationships between whole-rock SrO contents and modal abundances of epidote group in Su-Lu eclogites. (Nagasaki and Enami, 1998)

は両相間で分配が成立していた) ことを意味すると思われる。蘇魯超高压変成岩の Sr 同位体組成の均質化には、変性流体が大きく関与していたのであろう。

Rb-Sr 全岩年代を求める場合、ある時期に Sr 同位体組成が均一であったことを前提としている。しかし、これまではそれを独立したデータから検証することは困難であった。Nagasaki (1997MS) のデータは、少なくとも脱水反応を経験したある種の変成岩では、その暗黙の前提が幸いにも成立することを示している点でも重要である。

V. おわりに

Sr から見た地殻-マントルの相互作用に関する以上の議論は、緑れん石族やローソン石が Sr コンテナになりうることを前提にしている。しかし、その仮定は 3GPa 以下で形成された試料について確認されたのみである。緑れん石族とローソン石は比較的大きな体積弾性率を持つが、その値は論文によって大きく食い違っている (Holland *et al.*, 1996; Pawley *et al.*, 1996; Comodi and Zanazzi, 1996, 1997)。そして Comodi and Zanazzi (1996, 1997) の報告では、4GPa の加圧

によってゾイサイトとローソン石は、それぞれ約4.5%および3.5%の体積減少を起こす。この単位胞サイズの減少が、大きなイオン半径を持つSr [1.21-1.36 Å: Shannon (1976)] の分配にどのような影響を与えるのかは、確かめなければならない、緊急の課題である。

本論では、Sr を例にとり特定の鉱物が元素の挙動を大きくコントロールしていることを論じた。このことは、地殻-マントルの相互作用について、これまでのように全岩と流体・メルトの間の分配を基本にした検討から、鉱物レベルに踏み込んだ議論が必要であることを示している。緑れん石族は、Sr のみならずREEにとっても重要な貯蔵相である。おそらくHREEの挙動にはざくろ石の研究が、BaやRbに関しては雲母類の情報が不可欠であろう。それは、変成岩岩石学の研究手法を火成岩岩石学・マントル岩石学に応用することの必要性を示唆する。

謝 辞

小論の内容は、長崎見子さん(当時院生)および木村純一・吉田武義両博士との共同研究に負うところが大きい。吉田武義博士と鈴木和博教授には、原稿を読んでもいただき、内容を改訂するのに有益なコメントをいただいた。また、宮島 宏氏と上野貴司氏には、糸魚川石とローソン石に関する貴重な情報を教えていただいた。記して感謝します。

文 献

- Akasaka, M., Sakakibara, M. and Togari, K. (1988): Piemontite from the manganiferous hematite ore deposits in the Tokoro belt, Hokkaido, Japan. *Mineralogy and Petrology*, **38**, 105-116.
- Anders, E. and Grevesse, N. (1989): Abundances of the elements: Meteoritic and solar. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **53**, 197-214.
- Armbruster, T., Oberhansli, R. and Bermanec, V. (1992): Crystal structure of $\text{SrMn}_2[\text{Si}_2\text{O}_7](\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, a new mineral of the lawsonite type. *European J. Mineral.*, **4**, 17-22.
- Armbruster, T., Oberhansli, R., Bermanec, V. and Dixon, R. (1993): Hennomartinite and kornite, two new Mn^{3+} rich silicates from the Wessels Mine, Kalahari, South Africa. *Schweizerische Mineralogische und Petrographische Mitteilungen*, **73**, 349-355.
- 坂野昇平・Wallis, S.R.・平島崇男 (1997): 大陸衝突帯の深部から一超高压変成岩の発見とその意義. 科学, **67**, 39-47.
- Baur, W.H. (1978): Crystal structure refinement of lawsonite. *Amer. Mineral.*, **63**, 311-315.
- Bonazzi, P., Menchetti, S. and Palenzona, A. (1990): Strontiopiemontite, a new member of the epidote group, from Val Graveglia, Liguria, Italy. *European J. Mineral.*, **2**, 519-523.
- Bonazzi, P., Garbarino, C. and Menchetti, S. (1992): Crystal chemistry of piemontites: REE-bearing piemontite from Monte Brugiana, Alpi Apuane, Italy. *European J. Mineral.*, **4**, 23-33.
- Brastad, K. (1985): Sr metasomatism, and partition of Sr between the mineral phases of a meta-eclogite from Bjørkedalen, west Norway. *Tschermaks Mineralogische und Petrographische Mitteilungen*, **34**, 87-103.
- Catti, M., Ferraris, G. and Ivaldi, G. (1988): Thermal behavior of the crystal structure of strontian piemontite. *Amer. Mineral.*, **73**, 1370-1376.
- Catti, M., Ferraris, G. and Ivaldi, G. (1989): On the crystal chemistry of strontian piemontite with some remarks on the nomenclature of the epidote group. *Neues Jahrbuch für Mineralogie Monatshefte*, **1989**, 357-366.
- Comodi, P. and Zanazzi, P.F. (1996): Effects of temperature and pressure on the structure of lawsonite. *Amer. Mineral.*, **81**, 833-841.
- Comodi, P. and Zanazzi, P.F. (1997): The pressure behavior of clinozoisite and zoisite: An X-ray diffraction study. *Amer. Mineral.*, **82**, 61-68.
- Dollase, W.A. (1968): Refinement and comparison of the structures of zoisite and clinozoisite. *Amer. Mineral.*, **53**, 1882-1898.
- Dollase, W.A. (1969): Crystal structure and cation ordering of piemontite. *Amer. Mineral.*, **54**, 710-717.
- Dollase, W.A. (1971): Refinement of the crystal structures of epidote, allanite and hancockite. *Amer. Mineral.*, **56**, 447-464.
- Exley, R.A. (1980): Microprobe studies of REE-rich accessory minerals: Implications for Skye granite petrogenesis and REE mobility in hydrothermal systems. *Earth Planet. Sci. Lett.*, **48**, 97-110.
- Gabe, E.J. and Portheine, J.C. (1973): A reinvestigation of the epidote structure: Confirmation of the iron location. *Amer. Mineral.*, **58**, 218-223.
- Grapes, R. and Watanabe, T. (1984): Al-Fe^{3+} and Ca-Sr^{2+} epidotes in metagreywacke-quartzofeldspathic schist, Southern Alps, New

- Zealand. *Amer. Mineral.*, **69**, 490-498.
- Griffin, W.L. and Brueckner, H.K. (1985): REE, Rb-Sr and Sm-Nd studies of Norwegian eclogites. *Chem. Geol.*, **52**, 249-271.
- Harlow, G.E. (1994): Jadeitites, albitites and related rocks from the Motadua Fault Zone, Guatemala. *J. Metamorphic Geol.*, **12**, 49-68.
- Hickmott, D.D., Sorensen, S.S. and Rogers, P.S.Z. (1992): Metasomatism in a subduction complex: Constraints from microanalysis of trace elements in minerals from garnet amphibolite from the Catalina Schist. *Geology*, **20**, 347-350.
- Holland, T.J.B. and Powell, R. (1998): An internally consistent thermodynamic data set for phases of petrological interest. *J. Metamorphic Geol.*, **16**, 309-343.
- Holland, T.J.B., Redfern, S.A.T. and Pawley, A.R. (1996): Volume behavior of hydrous minerals at high pressure and temperatures: II. Compressibilities of lawsonite, zoisite, clinozoisite and epidote. *Amer. Mineral.*, **81**, 341-348.
- Kretz, R. (1983): Symbols for rock-forming minerals. *Amer. Mineral.*, **68**, 277-279.
- Libowitzky, E. and Armbruster, T. (1996): Lawsonite-type phase transitions in hennotmartinite, $\text{SrMn}_2[\text{Si}_2\text{O}_7](\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. *Amer. Mineral.*, **81**, 9-18.
- Maaskant, P. (1985): The iron content and the optic axial angle in zoisites from Galicia, NW Spain. *Mineral. Mag.*, **49**, 97-100.
- 宮島 宏・松原 聡・宮脇律郎・伊藤加奈子 (1998): 糸魚川産ヒスイ中の Sr analogue of lawsonite. 日本鉱物学会 1998 年度年会 (福岡) 講演要旨集, 18.
- Mori, S. (1998MS): Piemontite in quartz schist from the Asemi river area of the Sanbagawa metamorphic belt, central Shikoku, Japan. Graduation Thesis, Nagoya University.
- Mottana, A. (1986): Blueschist-facies metamorphism of manganiferous schists: A review of the alpine occurrences. In Evans, B.W. and Brown, E.H. eds.: *Blueschists and eclogites*. Geol. Soc. Amer. Memoir, 267-299.
- Nagasaki, A. (1997MS): Petrology and geochemistry of Su-Lu ultra high-pressure metamorphic rocks, China. Master Thesis, Nagoya University.
- Nagasaki, A. and Enami, M. (1998): Sr-bearing zoisite and epidote in ultra high-pressure (UHP) metamorphic rocks from the Su-Lu province, eastern China: An important Sr-reservoir under UHP conditions. *Amer. Mineral.*, **83**, 240-247.
- Ozu, H. (1998MS): Zonal structure of alkali-amphibole in the Sanbagawa metamorphic rocks from Sikoku, Japan and their interpretations. Master Thesis, Nagoya University.
- Pawley, A.R. (1994): The pressure and temperature stability limits of lawsonite: Implications for H_2O recycling in subduction zones. *Contrib. Mineral. Petrol.*, **118**, 99-108.
- Pawley, A.R., Redfern, S.A.T. and Holland, T.J.B. (1996): Volume behavior of hydrous minerals at high pressure and temperatures: I. Thermal expansion of lawsonite, zoisite, clinozoisite and diaspore. *Amer. Mineral.*, **81**, 335-340.
- Peacock, S.M., Rushmer, T. and Thompson, A.B. (1994): Partial melting of subducting oceanic crust. *Earth Planet. Sci. Lett.*, **121**, 227-244.
- Peacor, D.R. and Dunn, P.J. (1988): Dollaseite-(Ce)(magnesium orthite redefined): Structure refinement and implications for $\text{F}+\text{M}^{2+}$ substitutions in epidote-group minerals. *Amer. Mineral.*, **73**, 838-842.
- Perseil, E.A. (1990): Sur la présence du strontium dans les minéralisations manganésifères de Falotta et de Parsettens (Grisons- uisse) — Evolution des paragenèses. *Schweizerische Mineralogische und Petrographische Mitteilungen*, **70**, 315-320.
- Poli, S. and Schmidt, M.W. (1995): H_2O transport and release in subduction zones: Experimental constraints on basaltic and andesitic systems. *J. Geophys. Res.*, **100**, 22299-22314.
- Poli, S. and Schmidt, M.W. (1997): The high-pressure stability of hydrous phases in orogenic belts: An experimental approach on eclogite-forming processes. *Tectonophysics*, **273**, 169-184.
- Poli, S. and Schmidt, M.W. (1998): The high-pressure stability of zoisite and phase relationships of zoisite-bearing assemblages. *Contrib. Mineral. Petrol.*, **130**, 162-175.
- Rouse, R.C. and Peacor, D.R. (1993): The crystal structure of dissakisite-(Ce), the Mg analogue of allanite-(Ce). *Can. Mineral.*, **31**, 153-157.
- Shannon, R.D. (1976): Revised effected ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. *Acta Crystallographica*, **A32**, 751-767.
- Schmidt, M.W. (1995): Lawsonite: Upper pressure stability and formation of higher density hydrous phases. *Amer. Mineral.*, **80**, 1286-1292.
- Schmidt, M.W. and Poli, S. (1994): The stability of lawsonite and zoisite at high pressures: Experiments in CASH to 92 kbar and implications for the presence of hydrous phases in subducted lithosphere. *Earth Planet. Sci. Lett.*, **124**, 105-118.

- Smith, J.V., Pluth, J.J. and Richardson, J.J.W. (1987): Neutron diffraction study of zoisite at 15K and X-ray study at room temperature. *Z. Kristallographie*, **179**, 305-321.
- Sorensen, S.S. and Grossman, J.N. (1989): Enrichment of trace elements in garnet amphibolites from a paleo-subduction zone: Catalina Schist, southern California. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **53**, 3155-3177.
- 巽 好幸 (1995): 沈み込み帯のマグマ学. 東京大学出版会, 186 p.
- Tribuzio, R., Messiga, B., Vannucci, R. and Bottazzi, P. (1996): Rare earth element redistribution during high-pressure-low-temperature metamorphism in ophiolitic Fe-gabbros (Liguria, northwestern Italy) implications for light REE mobility in subduction zones. *Geology*, **24**, 711-714.
- Yoshizawa, A. and Matsumoto, T. (1985): Crystal structure refinement and crystal chemistry of pumpellyite. *Amer. Mineral.*, **70**, 1011-1019.
- (1998 年 12 月 14 日受付, 1999 年 1 月 18 日受理)