変成鉱物の化学組成の累進的变化

都 城 秋 穂*

Progressive Compositional Change of Metamorphic Minerals

Akiho MIYASHIRO*

Abstract

The chemical compositions of solid-solution minerals in metamorphic rocks are controlled by equilibria not only of exchange reactions but also of net-transfer reactions among coexisting minerals. In rocks with a variance of 2, the compositions of solid-solution minerals are functions of temperature and pressure alone as is illustrated in Figs. 2 and 3, and so can be used as a measure of the P-T condition under which the rocks were recrystallized. In rocks with a variance of 3 or greater, on the other hand, the compositions of solid-solution minerals vary not only with temperature and pressure but also with the bulk-rock composition (Fig. 4). The growth of zoned crystals causes fractional crystallization, resulting in a change of composition of the reacting system. If the variance of the system is 3 or greater, the change of the composition of the reacting system causes a change in the composition of the crystallizing mineral.

Pelitic metamorphic rocks are commonly simplified as belonging to the 6-component system: Al_2O_3 -FeO-MgO-K₂O-SiO₂-H₂O. In this case the mineral assemblages may be shown on the THOMPSON AFM diagram. Any 3-AFM phase assemblage in the diagram has a variance of 2, whereas any 2-AFM phase assemblage has a variance of 3.

In the paragenetic relations of garnet, MnO commonly plays an essential role, and so garnet-bearing metapelites are commonly treated as belonging to the 7-component system: Al_2O_3 -FeO-MgO-MnO-K₂O-SiO₂-H₂O. Most metapelites with MnO-rich garnet have a variance of 3 or greater. Garnets in low- and middle-grade metamorphic rocks are usually strongly zoned. Hence, the composition (or the MnO content) of garnet is strongly influenced by the initial bulk-rock composition and fractional crystallization. SPEAR (1988) has calculated the progressive compositional change of garnet that grows not only under complete equilibrium condition but also with fractional crystallization for garnet-bearing 3-AFM phase assemblages that are observed in the Barrovian sequence.

In the Sanbagawa high P/T ratio metamorphic belt, progressive metamorphism is represented by a sequence of the chlorite zone, garnet zone (with no biotite), and biotite zone (with garnet) for metapelites. In other words, garnet begins to occur at a considerably lower temperature than biotite. In the garnet zone, garnet probably forms by reaction involving Tschermak exchange component like (4), whereas in the biotite zone, garnet

* ニューヨーク州立大学 (オルバニー) *State University of New York at Albany

forms by the same reactions as in the garnet zone of the Barrovian sequence. Such a change in the garnet-producing reactions between the two zones may cause a break in the MnO and FeO curves in the composition profile of zoned garnets. Some of the observed features of the compositional trends of garnets could be ascribed to the effect of a variation in bulk-rock composition.

The average composition of zoned garnets in metapelite shows a progressive decrease of the MnO content with increasing metamorphic grade. This is probably related mainly to a progressive increase of the amount of garnet. Higher pressure tends to increase the amount of garnet, and to decrease its MnO content.

I. はじめに

変成岩のなかの固溶体鉱物の化学組成の組織的な研究は1950年代にはじまった。そのころは、変成鉱物の組成についてはほとんど何もわかっていなかったから、何をやっても新鮮であった。分析を一つしてもその報告を發表することができ、実際そういうものを發表することに意味があった。そういう時代が1960年代の中ごろの終わりかかったころ、マイクロプローブが導入されて、それまでに測れなかったものが容易に測れるようになった。そのために、ただ分析しさえすれば何かがでてくるというようなノンキな時代が、もう10年くらい続いた。

しかし1970年代の中ごろ、変成岩岩石学は新しい理論の建設の時代に入った。やがてほとんどすべての問題について、それまで支配的であった理論が再検討され、それらの限界が発見されたり、否定された。1980年代に入ると、それらの代わりになる新しい理論が、しだいに体系を整えてきた。その結果として、パラダイムの変換が起ころいはじめた。この経過の一部分については、先ごろの雑誌「科学」に書いておいたから、読者はそれを参照されたい(都城, 1990)。

1970年代の中ごろに始まる岩石学のそのような理論上の変化に対応して、変成鉱物の研究も理論的になってきた。それより前の時代の変成鉱物の研究は、だいたい経験的または半経験的であって、議論は厳密でなく、当然誤りも多かったが、1970年代の中ごろからしだいに熱力学的に厳密な理論が形をなしてきた。今日では変成作用の化学平衡をも、変成鉱物の化学組成をも、熱力学的に定量的に計算する研究が進みつつある。熱力学的データが増加し、その信頼度が増し、ギブスの方法とよばれるようになった新しい有力な計算法も開発された(SPEAR *et al.*, 1982)。

今日では1960年代とは全く違った時代になったのであるから、変成鉱物の分析データを出すことに何かの意味があるためには、理論の現状に応じた研究計画を立てて出発し、理論と結びついた解釈が行なわれなくてはならない。

変成鉱物の近年の理論的研究にもいろいろあるが、本稿では最も基礎的なその考え方を日本の読者のために解説することにする。1960年代にはそういう考え方にも混乱があったが、近年ではその点をはるかにすっきりしてきた。近年 SPEAR が、ザクロ石やその他の変成鉱物の組成を熱力学的に計算しているの、具体的な例としては多くそれを用いよう。

II. 累進変成作用と自由度

変成岩のなかの固溶体鉱物の化学組成は、何よりもまず相律という自由度に支配されている。或る変成岩(あるいは鉱物の組み合わせ)の自由度が1であれば、或る与えられた圧力の下では、その鉱物の組み合わせはある特定の温度だけで平衡であり、そのときのすべての構成鉱物の化学組成は特定の値(その岩石の化学組成によって変化しない値)をもっている。これは累進変成地域でいうと、アイソグラッド上で起こる不連続反応の平衡を表わしている。

自由度が2の場合には、その鉱物の組み合わせは圧力と温度の一定の範囲内で平衡することが可能で、その変成岩の状態（すべての構成鉱物の化学組成をも含めて）は圧力と温度の関数である。累進変成地域上では、その鉱物の組み合わせは一つの地帯（たとえば十字石帯というような）内で安定であって、その鉱物の組み合わせを示す岩石のなかの構成鉱物の化学組成は、その地帯の圧力の下で温度の上昇とともに規則的に変化する。したがって、この場合には、その岩石のなかのどの固溶体鉱物の化学組成でも、変成度の尺度として使えるわけである。

自由度が3以上になってくると、温度と圧力だけでなく、母岩の化学組成が構成鉱物の化学組成に影響してくる。この場合でも、母岩の化学組成が比較的一定しているならば、圧力と温度の効果を相対的に経験的に見出しうる可能性はある。しかし一般には、一つの変成地域のなかで或る特定の鉱物の組み合わせを示す変成岩は、かなり広い範囲の全岩組成変化を示すことが多いから、全岩組成の影響から区別して圧力と温度の効果を確定することは、一般に困難になってくる。

以上の関係は、形成的には極めて簡単であるが、実際の変成岩について自由度をうまく使いこなすことは容易ではない。昔から今まで、多くの人が誤った。実際の変成岩について自由度をうまく使いこなした最初の人 J. B. THOMPSON (1957) である。

近似的に自由度を2として取扱えるような岩石は、泥質変成岩にはかなり多い。したがって、THOMPSON 自身もその後の人たちも、この種の議論を主として泥質変成岩について行なってきた。本稿も、泥質変成岩の例を使うことにする。ESKOLA の変成相の区分は、メタペイサイトの鉱物組成に基づいて定義されている。しかしメタペイサイトは一般に自由度が大きく、この種の論議をすることは容易ではない。

以上のような自由度の機能は非常に形式的なものであるから、実際に変成鉱物の化学組成を計算したいというような場合には、それでは足りない。化学平衡の条件式を定量的に計算しなくてはならない。したがって本稿でも、化学平衡の条件に言及することにしよう。自由度自体が、実は化学平衡の条件式の数に関係している。

III. 6成分系の泥質変成岩

変成岩の記載的な仕事に結びつけて自由度の観念を説明するには、THOMPSON (1957) の AFM 図表から出発するのがわかり易いであろう。多くの読者は AFM 図表を知っているであろうが、念のためにその簡単な解説から始めよう。

図1 或るザクロ石帯の泥質変成岩群における鉱物の共生関係を示す AFM 図表

図上には書いてないが、すべての岩石は石英と白雲母を含む。

1) AFM 図表

一つの比較的狭い地域のなかの泥質変成岩は、ほとんど同じ圧力と温度と H_2O の化学ポテンシャルの下で変成されたと考えられる。そういう岩石でも、一つ一つで化学組成の違いがあり、それに応じて鉱物組成が違っている。AFM 図表は、そういう一群の泥質変成岩で化学組成の変化に応じて鉱物組成がどう変わるかという関係を示そうとする。

この図表では、泥質変成岩を単純化して6成分系 $SiO_2-Al_2O_3-FeO-MgO-K_2O-H_2O$ に属するものと見なす。石英と白雲母を含む泥質変成岩だけを取り上げて、四面体 $Al_2O_3-FeO-MgO-K_2O$ のなかの白雲母の点から、その他の鉱物を $Al_2O_3-FeO-MgO$ 面上に投影する。こういう投影でできた AFM 図表の一例を、図1に示す。

この図表では、比較的普通の化学組成をもつ泥質変成岩はザ

クロ石と緑泥石を結ぶ線よりも下側に投影される。したがって、普通の泥質変成岩のなかで FeO の多い岩石はザクロ石と黒雲母を含み、それよりすこし MgO の多い岩石はザクロ石と緑泥石と黒雲母を含み、もっと MgO の多い岩石は、緑泥石と黒雲母を含む (異常に Al_2O_3 の多い岩石がもしあれば、この地帯はザクロ石帯であるにもかかわらず、ラン晶石や十字石を含むはずである。ザクロ石帯というような名前は、普通の化学組成をもつ岩石のなかの特徴的な鉱物に基づいている)。

この図表は、変成岩の鉱物粒の間に H_2O や CO_2 を主成分とする流体相があっても、なくても使える。以下の議論を簡単にするために、われわれは純粋な H_2O からなる流体相がある場合だけを論ずる。それよりほかの場合も、同様にして取扱うことができる。

図1の AFM 図表上には、ザクロ石+緑泥石+黒雲母とか、ザクロ石+緑泥石+十字石というような3つの相 (3つの AFM 相) の共存を示す三角形領域がある。こういう領域にはいる岩石は、そのほかに石英、白雲母、 H_2O 流体相を含んでいるわけであるから、6成分6相系であって、自由度は2である。

そういう三角形領域の間やまわりには、ザクロ石+黒雲母とか、ザクロ石+緑泥石というような2つの相の共存を示す領域がある。こういう領域にはいる岩石も、そのほかに石英、白雲母、流体相を含んでいるから、6成分5相系であって、自由度は3である。

2) 自由度2の泥質変成岩のなかの鉱物

AFM 図表で3相 (3つの AFM 相) の共存を示す岩石の自由度は、上述のように、2である。したがって、そういう岩石のなかの鉱物の化学組成は圧力と温度との関数になる。そういう場合の例を図2に示す。

図2 6成分系 $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-FeO-MgO-K}_2\text{O-H}_2\text{O}$ の鉱物の間の一変系反応の平衡曲線 (実線) と、ザクロ石と黒雲母を含む3 AFM 相集合のなかのザクロ石の $\text{FeO}/(\text{FeO}+\text{MgO})$ 比 (破線) 問題の3相集合を AFM 図上で黒く塗って示してある。Kya (ラン晶石), And (紅柱石), Sil (珪線石), Als (以上3鉱物のどれか), Ctd (クロリトイド), Ann (アナイト), Bio (黒雲母), Alm (アルマンディン), Gar (ザクロ石), Chl (緑泥石), Stt (十字石), Mus (白雲母), Ksp (カリ長石), Qz (石英), Cord (堇青石)。SPEAR and CHENEY (1988) による。

したがって、それぞれの3相集合のなかでは、ザクロ石の $\text{FeO}/(\text{FeO}+\text{MgO})$ 比は温度・圧力とともに変化する。その比の変化の様子を図2では破線で示してある(図1に示す黒雲母+ザクロ石+緑泥石という3相共存は、図2では 500° と 600° の間の比較的低圧で安定なことになっている。)

図3は SPEAR and SELVERSTONE (1983) の計算に基づいている。図2と図3とでは計算の基礎になる熱力学的データも違い、計算法も違うので、その結果はひどく違っている。しかしここでは、そういう

数値の正確さが問題ではなくて、原理的に自由度2の岩石のなかの鉱物の組成がいかにかに決定されているかという問題の例としてそれらを使っているのである（実際は、ザクロ石+黒雲母+Al珪酸塩という3相集合は、図3で破線を引いた温度・圧力範囲のなかでも低温の部分では準安定である。しかし準安定であっても、計算はできる）。

3相集合を示す泥質変成岩で、その3相がすべて Fe-Mg 固溶体であると考えられる場合には、そのおのこのについて組成を示す変数（たとえば $\text{FeO}/(\text{FeO}+\text{MgO})$ ）のごときが1つある。その3相の間に独立な Fe-Mg 交換反応が2つある。そのほかに構成鉱物の間の鉱物増減反応（net-transfer reaction）が1つあるから、反応の総数は3つである。たとえば図1の黒雲母+ザクロ石+緑泥石という3相集合についていうと、その鉱物増減反応は次の型をしている。

この式の各項は係数をもっているわけであるが、その係数の値は緑泥石や黒雲母の化学式としてどういう $\text{Al}_2\text{O}_3/(\text{FeO}+\text{MgO})$ 比のものをを使うかによって違うので、ここでは係数を省略して書く。

これら3つの反応のおのこのに対して、

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K \quad (2)$$

という平衡条件が成立つ。ここで、 ΔG° は反応の標準ギブス・エネルギーで、温度と圧力の関数、 K は平衡定数ですべての固溶体の組成を示す変数（と温度と圧力）の関数である。したがって、温度と圧力と組成を示す変数との間の関係式が3つあることになる。組成を示す変数の数も3つであるから、結局、組成を示す変数は温度と圧力の関数になる。3相共存する岩石のなかの構成鉱物の化学組成は温度と圧力との関数であるという上述の相律の関係は、このようなメカニズムによって達成されている。

3相集合を示す泥質変成岩で、その3相のなかの1つが、一定組成の鉱物（たとえば珪線石）である場合には、固溶体の組成を示す変数が2つで、平衡条件式も2つ（交換反応の平衡条件が1つと、鉱物増減反応の平衡条件が1つ）である。したがって、この場合にも、組成に関する変数は温度と圧力の関数になる。

実際は、Fe-Mg 置換のほかに、もっとちがう種類の置換をする鉱物も多い。その場合には、組成を示す変数の数が増加するが、それと同時に交換反応や鉱物増減反応の数も増加し、したがって平衡条件式の数が増加する。そのために、結局は上の場合と同じように、組成を示す変数は温度と圧力の関数になる。

3) 自由度3の泥質変成岩のなかの鉱物

図1の AFM 図表で2相集合の領域にはいる泥質変成岩は、6成分系で5相（その2相と石英、白雲母、流体相）をもつので、自由度が3である。2つの変数（温度と圧力）の値を指定しても、系の状態はまだ決まらない。さらに固溶体鉱物の化学組成を示す変数を1つ指定してはじめて、系の状態が決まる。

共存する2相がどちらも Fe-Mg 固溶体であると仮定すると、その間に1つの交換反応が成立つ。鉱物増減反応はない。したがって、2相の組成を示す変数は2つあるのに、平衡条件式の数は1つであるから、組成を示す2つの変数のなかの一方のものの値を、勝手に選ぶことができる。

そのほかの置換を考えに入れると、組成を示す変数が増加し、それと同時に平衡条件式の数も増加する。したがって、われわれが勝手に選ぶことのできる変数の数は上の場合と同じく1つである。

IV. MnO を含む7成分系の泥質変成岩

1) MnO を含む7成分系

泥質変成岩の鉱物のなかで、ザクロ石は最も取扱いにくい鉱物である。その理由の1つは、この鉱物がたいていはかなりの量の MnO を含み、ときには CaO をも含んでいて、その影響を無視できないことである。もう一つは、次節で扱う分別結晶作用がこの鉱物とくに強くおこることである。

前章で扱った6成分に MnO を追加して7成分系として泥質岩を取扱う場合には、MnO に富む鉱物と

してイルメナイトをも考えに入れる必要がおこる。イルメナイトは泥質岩によく出る鉱物で、MnO を数パーセント含むことはよくある。さらに CaO をも考慮すると、泥質変成岩のなかによくある斜長石やエピドートも反応に参加してくる。しかし本稿の目的は、ザクロ石の平衡を厳密に論ずることではなくて、変成鉱物の組成についての一般的な原理を解説することであるから、以下の議論では泥質岩は前章の6成分に MnO を加えた7成分系に属すると考え、イルメナイトはないものと仮定しよう。

この7成分系では、図1の3相集合領域にはいる変成岩の自由度は3であり、2相集合領域にはいる変成岩の自由度は4である。したがって、温度と圧力の値を指定しても、まだ固溶体鉱物の組成に関する変数をそれぞれ1つまたは2つ変化させうることになる。換言すれば、固溶体鉱物の組成は、温度や圧力だけでなく、母岩の化学組成とともに変化する。

共存する他の Fe-Mg 固溶体鉱物にくらべて、ザクロ石ははるかに大きな MnO/(FeO+MgO) 比をもつ。母岩の MnO 含有量が増すと、共存するどの Fe-Mg の鉱物の MnO 含有量も増すが、ことに選択的にザクロ石の MnO 含有量が大きな増加を示す。それにともなう、ザクロ石を含む鉱物集合の安定な温度・圧力の範囲が大きくなる(たとえば、SPEAR and CHENEY, 1989, Fig. 4)。

7成分系であるから、4つの AFM 相や5つの AFM 相の共存もおこりうる。その自由度はそれぞれ2および1である。

2) 完全平衡の下で温度が上昇する累進変成作用

LOOMIS and NIMICK (1982) は、この7成分系のなかのザクロ石やそれと共存する鉱物の組成が、温度の上昇とともにどの様に変化するかを熱力学的に計算した。彼らは自由度を小さくするために、ザクロ石はパイロフィライト(または Al 珪酸塩鉱物)およびもう1つの Fe-Mg-Mn 鉱物(緑泥石、黒雲母または堇青石)と共存すると仮定した。もちろんそのほかに石英、白雲母、H₂O 流体相もあると仮定してある。7成分系なので、それでもまだ自由度が大きすぎるので、或る1つの全岩化学組成を仮定した。計算はそれでできるわけであるが、ここに仮定された3相集合は、実際は低温では不安定である。そのために、計算の結果は、現実性にやや乏しいことになる。

その後 SPEAR (1988) が、バロウ型 (Barrovian) の累進変成地域の普通の泥質変成岩に実際に温度の上昇につれて順次に出現するいろいろな鉱物の組み合わせについて、そのなかのザクロ石の組成の変化を計算した。その上彼は、3つの異なる全岩組成について計算したので、その結果を比較することによって、全岩組成の効果がよくわかる。

ザクロ石帯の泥質岩では、温度上昇にともなう前にあげた反応(1)が進み、ザクロ石の量が増加する。それにともなう、ザクロ石の MnO 含有量が激減する。このことを SPEAR (1988) の計算の結果により、図4の3つの実線 G₁, G₂, G₃ として示してある。岩石のなかの MnO の大きな部分はザクロ石に集中している。ザクロ石の量が増加すると、当然そのなかの MnO の濃度は薄められて減少するのである。もちろん、温度とともに分配係数も多少は変わるであろう。この図から明らかなように、母岩の MgO/FeO 比が大きいほど、そのなかにザクロ石がで始める温度が高くなり、ザクロ石の MgO 含有量が系統的に大きくなる。

この系は自由度が3であるから、或る1つの圧力と温度の下でザクロ石の MnO 含有量を指定すれば、ザクロ石の組成もそれと共存する緑泥石の組成も決まってしまう。571°C (ザクロ石帯の最高温度) でザクロ石の MnO 含有量を変化させたときのザクロ石の組成の変化を、ザクロ石と書きこんだ直線で示してある。この線上のおおのこの点に対し、それと共存する緑泥石の組成があるわけで、そういう緑泥石の組成の変化を緑泥石と書きこんだ線で示してある。

この図をみると、この2本の線の間には、ザクロ石と緑泥石との間の不混和領域があるかのような印象をうけやすいが、実際はそれは普通の意味の不混和領域ではない。これら2本の線の位置は、Fe-Mg および Fe-Mn 交換反応だけでなく、鉱物増減反応(1)の平衡によって支配されているのである。たとえ

ば、ザクロ石+緑泥石+十字石という3相集合では(1)とは違う鉱物増減反応がおこるから、そのなかのザクロ石と緑泥石の組成を示す線の位置は、571°Cでも図4のそれとは違うわけである。

また、図1にはザクロ石+緑泥石という2相共存領域があるが、ここに入る泥質岩にMnOが加わった場合には、自由度が4である。特定の温度と圧力の下でも、ザクロ石と緑泥石の組成に関する変数を2つ勝手に変化させることができる。したがって、図4のようなMnO-FeO-MgO図表において、特定の温度と圧力の下におけるザクロ石の組成は、線ではなくて、1つの面積で表わされることになる。それと共存する緑泥石の組成も1つの面積で表わされるので、ザクロ石と緑泥石の関係は図4に示すものとは全く違った型になってくる。

もとにかえて、ザクロ石帯では温度上昇にともなって反応(1)が進んだが、ザクロ石帯の最高温度をこえると、次の鉱物増減反応により十字石がではじめる。

ザクロ石+緑泥石+白雲母=

十字石+黒雲母+石英+H₂O (3)

われわれが考えている系は7成分系であるから、この反応は自由度2の連続反応である。一定の圧力の下で、温度の或る範囲内でそれは連続的に進行し、ザクロ石の量が減少する。したがって、反応(1)とは逆で、ザクロ石のMnO含有量は増加する。

このように、累進変成作用で温度が単調に増加しても、反応が変わるとザクロ石は増加することもあり、減少することもある。それに応じて、MnO含有量は減少することもあり、増加することもある。

3) 分別結晶作用の意味と効果

低温または中程度の温度で変成された変成岩のなかのザクロ石は、一般に非常に強い累帯構造をしている。図5に示すように、一般に結晶粒の中心部はMnOが多く、周縁部へ向かってMnOが急減する。それにともなって、中心から周縁部へ向かってFeOやMgOが増加することが多い。

つまり最初に来たザクロ石はMnOの多い中心部をつくり、それから後になるほどMnOのより少ないザクロ石がそれを取り巻くように成長する。しかも、ザクロ石の内部では原子の拡散がおそくて、ザクロ石はその結晶の外にあるマトリックスの鉱物からは遮断されていると考えられる。

この場合、温度が上昇するのでザクロ石が成長するわけであるから、ちょっと考えると、温度の上昇にともなってザクロ石とマトリックスとの間の元素の分配関係が変化し、そのためにしだいにMnOの少ないザクロ石を生ずるのだというような誤解を生じやすい。しかし、ザクロ石の内部がマトリックスから遮

図4 3つの泥質変成岩1, 2, 3の全岩組成を×で示す(左から右へ1, 2, 3である)。温度が上昇して、これらの岩石に反応(1)がおこり、ザクロ石がではじめるときのザクロ石の組成を○で示す(左から1, 2, 3)。その温度は440°, 487°, 524°C)。さらに温度が上昇して、ザクロ石の組成が変化する経路をG₁, G₂, G₃で示す。この太い実線は岩石全体に平衡が保たれる場合で、それにともなう破線は分別結晶のおこる場合の経路を示す。それぞれの経路を通して、ザクロ石帯の最高温度(571°C)に達したときのザクロ石の組成をそれぞれ●と○で示し、C₁, C₂, C₃と書き、それを共存するザクロ石の組成と太い直線で結んである。ザクロ石および緑泥石と書いた直線は、この温度でその2つの鉱物が(1)の平衡にあるときの組成変化(母岩の組成の変化に応じておこる)を示す線である。SPEAR (1988) による。

図5 ザクロ石帯の泥質変成岩のなかのザクロ石の累帯構造の1例

断されるということは、いったん生じたザクロ石は反応しつつある系から取り去られるということであり、したがって反応しつつある系の化学組成はしだいに变化する。これは一種の分別結晶作用 (fractional crystallization) である。(火成岩の場合に、マグマから結晶した鉱物が反応縁に取り巻かれてマグマと反応しなくなると、その鉱物の周縁部でマグマと反応する部分とマグマとを合わせた系の化学組成が変化してくるという、分別結晶作用によく似ている)。

かりに、ザクロ石とマトリックスとの間の元素の分配関係は温度の上昇にもかかわらず変化しないような場合でも、反応しつつある系の化学組成が分別結晶作用によってしだいに变化するならば、その系から新たに結晶するザクロ石の組成は変化するはずである。HOLLISTER (1966) はこの点を指摘し、この分別結晶作用にともなうザクロ石の成長だけで、累帯構造は近似的に説明できることを論じた。

マトリックスの緑泥石や黒雲母にくらべて、それから新たに結晶するザクロ石は何十倍かの高い $\text{MnO}/(\text{FeO}+\text{MgO})$ 比をもっている。したがって、ザクロ石が結晶するや否や反応しつつある系 (つまりマトリックスの系) から取り去られると、反応しつつある系の $\text{MnO}/(\text{FeO}+\text{MgO})$ 比は小さくなる。すでに述べたように、 MnO を含む泥質変成岩の自由度はたいていは3か、またはそれより大きい。したがって、たとえ元素の分配関係が一定であっても、

分別結晶作用によって系の $\text{MnO}/(\text{FeO}+\text{MgO})$ 比が小さくなれば、そこから結晶するザクロ石のその比も小さくなり、累帯構造を生ずる。これが HOLLISTER (1966) の与えた説明の趣旨である。

温度が上昇してザクロ石が成長するということは、鉱物増減反応が進むことであり、したがって前項に述べたようにザクロ石の量の増加にともなう MnO 含有量の減少も重なってくる。また、温度が上昇する以上、元素の分配関係にも何かの変化が起こるのが普通であろう。HOLLISTER (1966) にしても、そういうことの影響を否定するつもりはなかったが、自由度が3以上の系で総化学組成がそのなかの鉱物の組成に影響する点を強調した点で新しかった。

4) 分別結晶作用によるザクロ石の組成変化

ザクロ石が成長して累帯構造ができる間には、変成作用の温度は上昇し、鉱物増減反応が進行し分別結晶作用も起こる。そこで鉱物増減反応と分別結晶作用との両方を考えに入れて、LOOMIS and NIMICK (1982) や SPEAR (1988) が累帯構造をしたザクロ石の組成変化のコースを計算した。すでに図4に関連して述べたように、SPEARの計算は、バロウ型累進変成地域の普通の泥質変成岩に実際に見られる鉱物の組み合わせについて行なわれているので、以下にはそれを紹介する (図6)。

SPEAR が3つの異なる全岩組成に対し、完全平衡の下で温度が上昇する場合のザクロ石の組成変化のコースを計算した結果は、すでに図4に実線 G_1 , G_2 , G_3 で示したが、さらに彼はザクロ石の分別結晶作用が加わる場合についても、ザクロ石の化学組成が変化するコースを計算した。そのなかで、ザクロ石帯の温度範囲内でおこる組成変化のコースを、図4では3つの全岩組成のおのおのについて、破線で示してある。岩石全体が化学平衡にあるような状態の下でザクロ石が結晶する場合の組成変化のコースにくらべると、分別結晶がおこる場合の方が、 MnO の減少ははるかに急激である。図5に示すような普通の累帯構造で、結晶粒の中心部から周縁へ向かって急激に MnO が減少するのは、そのためである。

図5のような普通の累帯構造の外側に、逆累帯の(MnOが増加する)薄い層ができていることがある。こういう逆累帯は後に下降変成作用がおこってできることもあろう。しかし SPEAR は、累進変成作用によって逆累帯ができる可能性を指摘している。

ザクロ石帯の温度範囲内では、反応(1)によってザクロ石は成長をつづけるが、温度がもっと上がって十字石帯に入ると、反応(3)が始まってザクロ石は消費されるようになる。この反応が実際におこれば、既にできているザクロ石の縁が溶ける。そのときにもしマトリックスと縁との間に交換反応がおこれば、逆累帯の縁ができる。いずれにしても、十字石帯およびそれ以上の温度では、温度の上昇にともなってザクロ石が成長する反応や溶ける反応がいろいろ起こりうるので、累進変成作用だけで逆累帯をも含む複雑な累帯構造を生じうる可能性がある。

珪線石帯に達すると、ザクロ石の内部での原子の拡散が大きくなり、もっと低温でできた累帯構造がしだいに崩れてくる。

一般にグラニュライト相(カリ長石・珪線石帯)の温度に達すると、累進変成作用のときにできたザクロ石の累帯構造はほとんど完全に崩れて、結晶は均質になる傾向がある。岩石の MnO 含有量が特に大きくない限り、そういうザクロ石の MnO 含有量もあまり大きくないのが普通である。したがって、ザクロ石を含む岩石に対しては、近似的に図2や図3に示すような6成分系の相関係が成立つようになる。そして図2に示すように、温度が上がると3相共存を示す普通の泥質岩のなかのザクロ石の FeO/(FeO+MgO) 比が小さくなる。こうして、グラニュライト相の高温部には、比較的 MgO の多いザクロ石が生ずることになる。

グラニュライト相の変成作用は温度が高いから、温度がピークを過ぎて下降しはじめても、まだ反応速度が大きい。そのために、グラニュライト相の変成岩はよく強い下降変成をうけている。ザクロ石も、温度のピークでできた比較的均質な粒の周縁部が、温度の下降にともなう変化をうけていることが多い。

V. 三波川帯の泥質変成岩のザクロ石

これまで主として SPEAR の計算の結果を紹介してきたが、彼の計算はバロウ型の変成作用について行なわれているので、それと違う変成作用にすぐに使うことはできない。その上彼は、ザクロ石やその他の Fe-Mg 鉱物については Fe-Mg-Mn 置換だけを仮定しているので、その他の置換が本質的意味をもつ場合には使えない(そのほかにももちろん、彼が使った熱力学的データはいくらかの誤差を含んでいるにちがいないことからくる問題もある)。日本には、バロウ型とは違った変成作用が多い。そこで、バロウ型でない変成地域の1例として三波川帯を取上げて、将来そういう理論を適用していくための研究計画を考えてみよう。

1) ザクロ石帯と黒雲母帯での反応の違い

三波川変成帯の泥質変成岩では、黒雲母が出現しはじめるより低い温度で MnO に富んだザクロ石が出現しはじめるので、そこをザクロ石帯とよび、それより高温のところに黒雲母帯がある。そのザクロ石帯の泥質岩の普通の鉱物組み合わせは、石英+白雲母+緑泥石+ザクロ石+エビドート+アルバイトである。AFM 図表でいうと、ザクロ石+緑泥石という 2 AFM 相の共存する領域に入る。個々の岩石によって $Al_2O_3/(FeO+MgO)$ 比はかなり違うであろうに、ほとんどすべての岩石がこういう2相領域に入ること

図6 Frank S. SPEAR

カリフォルニア大学(ロサンゼルス)で1976年学位をとり、Geophysical LaboratoryやMITにいたが、今は Rensselaer Polytechnic Institute (ニューヨーク州トロイにある古い工業大学)の教授である。

(1984年筆者の部屋で撮影)

は、たぶん白雲母と緑泥石がかなり広い範囲のツェルマク置換をするために可能になっているのであろう。

ザクロ石の CaO まで考えると、エピドートを考慮しなくてはならなくなるので複雑である。ここでは簡単化して、ザクロ石と緑泥石を Fe-Mg-Mn 固溶体とみることにする。この場合、アルバイトをも除外すると、石英+白雲母+緑泥石+ザクロ石+水という相集合は、 MnO を含む 7 成分 5 相系で、自由度は 4 である。温度と圧力のほかに、ザクロ石の組成に関する変数を 2 つも指定することができる。この場合、相成分の数は 9、系成分の数は 7 であるから、相成分の間に 2 つの関係式がある。それは、緑泥石とザクロ石との間の Fe-Mn および Mg-Mn 交換反応式である。換言すれば、鉱物増減反応は存在しないことになる。

これは明らかに、経験的事実に反している。上記の 5 相集合の反応でザクロ石ができ、成長し、累帯構造をつくっている。これまでに発表されているデータを見ると、そういう岩石のなかの白雲母や緑泥石は、同一岩石のなかでも広い範囲のツェルマク置換の程度の変化を示している。したがって、この場合にはツェルマク置換が本質的に重要なのだと推定される。

上記の石英+白雲母+緑泥石+ザクロ石+水という 7 成分 5 相集合において、白雲母と緑泥石はツェルマク置換、白雲母と緑泥石とザクロ石は Fe-Mg-Mn 置換をすると仮定すると、相成分は 13 になるから、相成分の間には 6 つの関係式がある。交換反応の数は 5 つである。したがって、鉱物増減反応が 1 つある。それは次の型の反応である。

このツェルマク交換成分 ($\text{Al}_2\text{Mg}_{-1}\text{Si}_{-1}$) は、緑泥石と白雲母に含まれる。

この反応が進むに応じて、ザクロ石が成長し、緑泥石と白雲母のツェルマク置換の程度に変化がおこるのであろう。

次に温度が上がって黒雲母帯に入ると、石英+白雲母+黒雲母+緑泥石+ザクロ石+水という 6 相集合をつくり、自由度は 3 である。この平衡は、SPEAR の論じているバロウ型変成作用のザクロ石帯の平衡と同じである。 Fe-Mg 置換だけ考えても、鉱物増減反応 (1) がおこる。ツェルマク置換まで考えると、そのほかにもツェルマク交換成分を含む反応がおこる (MIYASHIRO and SHIDO, 1985)。

黒雲母帯の泥質変成岩はエピドート、 Ca 角閃石、方解石、イルメナイト、スフェーン、ルチルをよく含んでいるから、もっと厳密にはそのことを考慮せねばならない。

ザクロ石の組成は、ザクロ石帯では反応 (4) によって、黒雲母帯では反応 (1) とそれともなうツェルマク交換成分を含む反応によって近似的に支配されている。したがって、ザクロ石の成長にともなう組成変化の割合が、ザクロ石帯と黒雲母帯で違うはずである。三波川帯のなかの黒雲母帯のザクロ石の累帯構造の組成を示すプロファイルを見ると、 MnO 、 FeO 、 CaO などの線にいくつかの折れ目がある。こういう折れ目のなかのどれかは、ザクロ石帯の温度から黒雲母帯の温度へ移るときの、上記のような反応の変化に対応しているのかもしれない。

以上のような簡単化した系で考えた場合に、三波川変成岩のなかのザクロ石を含む岩石の自由度は 4、あるいは 3 であるから、ザクロ石の組成は温度と圧力のほかに母岩の全岩組成ととも変化する。このことは、完全平衡の場合でも分別結晶作用がおこる場合でも、同じである。

三波川変成帯のなかのいくつかの異なる地域について、図 4 の G_1 、 G_2 、 G_3 のように温度の上昇にともなうザクロ石の組成変化を示す曲線が測定されている。その結果を見ると、ちょうど G_1 、 G_2 、 G_3 と同じように、地域によって異なる MgO 含有量をもつが、お互いにほぼ並行する曲線となって現われている (BANNO *et al.*, 1986, Figs. 3, 4)。こういう違いは母岩の全岩組成の地域的な違いによるのであろう。ことにこの場合には、 MgO 含有量が系統的に多い直線ほど、その示す最大 MnO 量 (つまり曲線の上端

の MnO の値) が小さいことも、母岩の組成の効果として期待される通りになっている。

2) 黒雲母をつくる反応

ザクロ石帯と黒雲母帯とでザクロ石をつくる反応が違うと上に述べたが、ほんとうは帯というよりも、個々の岩石が黒雲母をもつか、もたないかで反応が違うのである。そこで、黒雲母をつくる反応は何かということが問題になる。普通は

というような型の反応が仮想されているらしいが、しかしそうではなくて反応 (1) であるかもしれない。

さらに、三波川帯の泥質変成岩のなかには炭酸塩やエピドートを 含む岩石が広く分布するから、それらの関与する反応で黒雲母がつくられた場合もあろう。たとえば、次の反応を考える：

この反応式の左辺を表わす鉱物集合は、三波川帯についての従来の記載データから判断すると緑泥石帯、ザクロ石帯、黒雲母帯のいずれにも出現する。ところがこの式の両辺の共存、あるいは右辺を表わす鉱物集合は、黒雲母帯にだけ出現する。したがって、この反応は黒雲母帯でおこり、黒雲母をつくる反応のなかの 1 つであろう。さらにこのほかに、ドロマイト (アンケライト) を消費する反応でできた黒雲母もあるかもしれない。

したがって、三波川帯の泥質変成岩で黒雲母のできる反応は岩石 (または地域) によってさまざまで、その温度もさまざまであるかもしれない。

もしそうだとすると、ザクロ石帯でザクロ石を生ずる反応 (4) から黒雲母帯でザクロ石を生ずる反応への移りかわりも、岩石 (または地域) によって違った温度でおこるかもしれない。このことは、当然ザクロ石の累帯構造のプロファイルにも影響を与えるはずである。

VI. ザクロ石の平均化学組成の変化

1960年代の中頃マイクロプローブが普及して、HOLLISTER (1966) やその他の人たちがザクロ石の累帯構造を記載するまでは、普通のザクロ石の多くが強い累帯構造をしていることは知られていなかった。累進変成作用のときは、温度の上昇とともにザクロ石の MnO 含有量が減少することは、それよりほかに前からよく知られていたが、それは変成岩から分離したザクロ石の粉について行なった古典的分析に基づいた知識であった。したがってそれは、岩石のなかのザクロ石の平均化学組成に基づいていたと考えてよいであろう。

ザクロ石の平均化学組成の MnO 量は、完全平衡の下で温度が上昇しながらその岩石のなかで成長するザクロ石の同じ温度での組成の MnO 量に近いかもしれないが、同じではない。なぜかというそれと共存する緑泥石や黒雲母の MnO 含有量は、前者の場合の方がはるかに小さいからである。

ザクロ石帯の低温部では、泥質岩のザクロ石の量は一般に少なく、その MnO 含有量は大きいから、それと共存する緑泥石や黒雲母の量の割合は大きく、それらの MnO 含有量も比較的大きい。したがって、岩石のなかの MnO のかなり大きな割合が緑泥石や黒雲母に含まれている。ところが、ザクロ石帯の高温部やそれ以上の変成度では、緑泥石や黒雲母の量は減少済みであり、しかもそれらの MnO 含有量ははるかに小さくなっている。したがって、岩石のなかの MnO の大部分はザクロ石に含まれているであろう。こういう状況の下では、個々の岩石のなかのザクロ石の平均組成の MnO 量は、その岩石の MnO 含有量とはほぼ比例し、ザクロ石の量とはほぼ逆比例して、増減するはずである。

この点からいうと、変成温度の上昇とともにザクロ石の平均 MnO 含有量が減少するということは、一般に温度の上昇とともにザクロ石の量が増加するという傾向と関係している。岩石によって鉱物組成は多少とも違い、したがって温度の上昇による反応も違いうるわけである。また、累進反応のなかには、すでに述べたようにザクロ石を減少させるものもある。しかし、ザクロ石は輝石とともに例外的に無水の Fe-

Mg 鉱物である。したがって多くの岩石の累進変成作用を全体としてみれば、ザクロ石は一般に増加の傾向を示し、その MnO 含有量は減少の傾向を示すであろう。

ザクロ石は Fe-Mg 鉱物のなかで特別に高い密度をもっている。したがって圧力が上昇すると、ザクロ石をつくる反応の多くは進行する。したがって、比較的高圧の変成作用をうけた岩石の方が平均的にザクロ石の量が多く、MnO 含有量が少ない傾向があるであろう。

いずれの場合にも、もっと厳密な議論には、ザクロ石を含む個々の鉱物集合の平衡を論じなくてはならない。

追記 本稿のもとになった原稿を九州大学の西山忠男氏が読んで下さって、そのご注意により、すこし表現を変えた。編集委員長松田時彦氏にたいへんお世話になった。

文 献

- BANNO, S., SAKAI, C., and HIGASHINO, T. (1986): Pressure-temperature trajectory of the Sanbagawa metamorphism deduced from garnet zoning. *Lithos*, **19**, 51-63.
- HOLLISTER, L. S. (1966): Garnet zoning: an interpretation based on the Rayleigh fractionation model. *Science*, **154**, 1647-1651.
- LOOMIS, T. P. and NIMICK, F. B. (1982): Equilibrium in Mn-Fe-Mg aluminous pelitic compositions and the equilibrium growth of garnet. *Canadian Mineral.*, **2**, 393-410.
- 都城秋穂 (1990): 岩石学のパラダイム転換——変成作用の化学反応は何に支配されるか. 科学, **60**, 29-38.
- MIYASHIRO, A. and SHIDO, F. (1985): Tschermak substitution in low- and middle-grade pelitic schists. *J. Petrol.*, **26**, 449-487.
- SPEAR, F. S. (1988): Metamorphic fractional crystallization and internal metasomatism by diffusional homogenization of zoned garnets. *Contr. Mineral. Petrol.*, **99**, 507-517.
- SPEAR, F. S. and CHENEY, J. T. (1988): A petrogenetic grid for pelitic schists in the system $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-FeO-MgO-K}_2\text{O-H}_2\text{O}$. *Contr. Mineral. Petrol.*, **101**, 149-164.
- SPEAR, F. S., FERRY, J. M., and RUMBLE, D., III (1982): Analytical formulation of phase equilibria: the Gibbs' method. In FERRY, J. M. (ed.): *Characterization of Metamorphism through Mineral Equilibria*. Mineralogical Society of America, Chapter 4 (pp. 105-152).
- SPEAR, F. S. and SELVERSTONE, J. (1983): Quantitative P-T paths from zoned minerals: theory and tectonic applications. *Contr. Mineral. Petrol.*, **83**, 348-357.
- THOMPSON, J. B. (1957): The graphical analysis of mineral assemblages in pelitic schists. *Amer. Mineral.*, **42**, 842-858.

(1989年12月13日受付, 1990年1月22日受理)