評論・解説

共存鉱物間での元素分配の分配係数の表式について

Some considerations on the expression of the partition
coefficient in the analysis of element partition
between coexisting minerals.

坂 野 昇 平 (Shohei Banno)*

1. は じ め に

共存鉱物間での元素の分配を岩石学に応用することが試みられてからすでに 15 年以上にもなる。特に Kretz (1961) や Mueller (1961) が Ca に富んだ輝石と Ca に乏しい輝石との Mg と Fe との分配係数が地質学的温度計として使えることを示して以来、この問題は岩石学の一つの流行ともなった。

岩石学で実際に分配関係を論ずるときには、でき合いの理論を借りてくれれば、後は特別な技術や考え方は必要としない。分配をあつかった多くの論文の序論では、必ず熱力学の公式が出て来るが、それらの意味を十分に考察した論文は少ない。以下も十分な論議とはいえないが、分配関係を岩石学に適用する場合に留意すべきことを 2, 3 論じておきたい。議論の一部は本誌に Onuki (1966) が発表したものと重複するが、論旨を明確にするために、それをあえてさげなかった。

2. 分配係数の導き方

2つの固溶体、たとえば Ca に富んだ単斜輝石 (以下単斜輝石と書く) と斜方輝石、または斜方輝石とカンラン石、が共存する場合に、それらの間での元素の分配は温度と圧力とが与えられれば一義的に定まる。特に 2つの固溶体が理想溶体である場合には、元素の分配は簡単な関係式で与えられる。単斜輝石と斜方輝石とが共存する場合には、元素の分配を支配する関係は化学式を用いて次のように表現できる。

これを化学ポテンシャルを用いて表現すると

$$\mu_{cpx}^{Di} + \mu_{cpx}^{Fs} = \mu_{cpx}^{Hd} + \mu_{cpx}^{En} \quad (2)$$

となる。ここで、 Di , Hd , En と Fs はそれぞれ $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$, $\text{CaFeSi}_2\text{O}_6$, MgSiO_3 と FeSiO_3 とを表わす。 cpx と opx とは単斜および斜方輝石固溶体を表わすが、混乱の恐れのない時は省略する。

* 東京大学理学部地質学教室

(昭和 42 年 10 月 19 日受理)

式 (2) に理想固溶体の組成と化学ポテンシャルとの関係を表わす式

$$\mu = \mu^0 + RT \ln X \quad (3)$$

を代入し、単斜輝石の $Mg / (Mg + Fe^{2+})$ を改めて X 、斜方輝石のそれを Y で表わすと、2つの理想固溶体の間での Mg と Fe^{2+} の分配係数を得る。

$$\left(\frac{X}{1-X} \right) / \left(\frac{Y}{1-Y} \right) = K_1 (T, P) \quad (4)$$

$$K_1 = \exp \frac{-4G_1}{RT}$$

$$4G_1 = (\mu_{Di}^0 + \mu_{Fs}^0) - (\mu_{Hd}^0 + \mu_{En}^0)$$

次に斜方輝石とカンラン石とが共存している場合を考えよう。化学式による表現は

カンラン石の $Mg / (Mg + Fe^{2+})$ を Z で表わし、式 (3) をそのまま用いると

$$\left(\frac{Y}{1-Y} \right) / \left(\frac{Z}{1-Z} \right) = K_2 (T, P) \quad (6)$$

$$K_2 = \exp \left[\frac{-1}{RT} \left\{ \left(2\mu_{En}^0 + \mu_{Fa}^0 \right) - \left(2\mu_{Fs}^0 + \mu_{Fo}^0 \right) \right\} \right] \quad (7)$$

を得る。ここで Fo と Fa とは、それぞれ Mg_2SiO_4 、 Fe_2SiO_4 とを表わす。

ところで式 (5) の代りに、化学反応を

と書いてもよい。そおすると

$$\left(\frac{Y}{1-Y} \right) / \left(\frac{Z}{1-Z} \right) = K_3 (T, P) \quad (9)$$

$$K_3 = \exp \left[\frac{-1}{RT} \left\{ \left(\mu_{En'}^0 + \mu_{Fa}^0 \right) - \left(\mu_{Fs'}^0 + \mu_{Fo}^0 \right) \right\} \right] \quad (10)$$

を得る。式 (10) では Mg_2SiO_6 を En' で表わした。これは $MgSiO_6$ に対する En と区別するためである。 $\mu_{En'}^0 = 2\mu_{En}^0$ であるから、式 (7) と (10) とは等しく、 $K_2 = K_3$ である。しかし同じ平衡状態に2つの式があり得る筈はないから、式 (6) と (9) とのどちらかが誤っている。

式 (6) と (9) を導くに当って、化学ポテンシャルに式 (3) を用いた以外に仮定は入っていないから、この問題は式 (3) の妥当性の問題となる。

普通岩石学や熱力学の教科書では、式 (3) は理想気体に対して導いて、固溶体に対してはそれをもって理想固溶体の定義としていることが多い。しかし気体と固溶体の違いの一つは、前者には分子が存在するが、後者には存在しないことであるから、式 (3) を固溶体に適用する場合には、固体ではそれが何を意味するかを、あらためて確認しなければならない*。固溶体における化学ポテンシャルの公式は、すでに金属学で論じられているので、我々はそれを借用する事ができる。以下にそれを簡単にまとめてみよう。くわしい考

* $\mu = \mu^0 + RT \ln X$ は理想気体の状態方程式 $PV = nRT$ から導かれるが、この中にはモルという分子の存在を前提とした量が入っている。

察は金属学もしくは、統計力学の入門書にのべられている。

今、固溶体の自由エネルギー G を

$$G = H - T (S^v + S^m) \quad (11)$$

と書くことにしよう。 H はエンタルピー、 S^v と S^m とはそれぞれ粒子の熱振動と配置とによるエントロピーである。ここで理想化された斜方輝石を例にとりて、固溶体の内部エネルギー U 、体積 V と S^v とは相加的であるとしよう。これは体積を例にとり、 n_{En} で $MgSiO_3$ のモル数を表わせば

$$V = n_{En} V^0_{En} + n_{Fs} V^0_{Fs} \quad (12)$$

となる。 V^0_{En} は純粋な $MgSiO_3$ 1 モルの体積である。これから、固溶体の自由エネルギーは次式で表わされることがわかる。

$$G = n_{En} \mu^0_{En} + n_{Fs} \mu^0_{Fs} - TS^m \quad (13)$$

ここでモルの単位を $MgSiO_3$ でなく、 $Mg_2Si_2O_6$ としよう。 n'_{En} でこの場合のモル数を表わせば

$$G = n'_{En} \mu^0_{En'} + n'_{Fs} \mu^0_{Fs'} - TS^m \quad (14)$$

を得る。しかし、 $2n'_{En} = n_{En}$ 、 $\mu^0_{En'} = 2\mu^0_{En}$ であるから、式 (13) と (14) との始めの 2 項は等しい。

自由エネルギーの S^m 以外の項に相加性があるということは、固溶体の粒子あるいは粒子群の 1 つ当りの熱振動や結合のエネルギーは近くにある置換粒子の種類とは無関係であるということである。そうすると置換粒子 Mg と Fe との配列は完全に無秩序である。したがって配置のエントロピーは、可能な配置法の数の対数に比例し次式で表わされる。

$$S^m = k \ln \frac{(N_{Mg} + N_{Fe})!}{N_{Mg}! \cdot N_{Fe}!} \quad (15)$$

ここで、 N_{Mg} 、 N_{Fe} はそれぞれ Mg と Fe との粒子数、 k は Boltzmann 定数である。

第 1 表 いくつかの交換反応における体積の変化

透輝石	鉄珪石	ヘデンベルグ輝石	ガンカ輝石	ΔV cm ³
$CaMgSi_2O_6 + FeSiO_3 =$	$CaFeSi_2O_6$	$+$	$MgSiO_3$	1.8
ガンカ輝石	鉄カンラン石	鉄珪石	クドカンラン石	
$MgSiO_3 +$	$1/2 Fe_2SiO_4 =$	$FeSiO_3 +$	$1/2 Mg_2SiO_4$	0.6
透輝石	透角閃石			
$CaMgSi_2O_6 + 1/5 (Ca_2Mg_5Si_8O_{22}OH)_2 =$				
ヘデンベルグ輝石	鉄透角閃石			
$CaFeSi_2O_6 +$	$1/5 (Ca_2Fe_5Si_8O_{22}OH)_2$			3.2
透輝石	アルマンディン	ヘデンベルグ輝石	パイローブ	
$CaMgSi_2O_6 + 1/3 Fe_3Al_2Si_3O_{12} =$	$CaFeSi_2O_6 +$	$1/3 Mg_3Al_2Si_3O_{12}$		-1.7

分子容は、ヘデンベルグ輝石と鉄珪石以外は Robie et al., (1966) による。Robie et al., は Hess (1949) の値を採用して、ヘデンベルグ輝石の分子容を 65.97cm³ としているが、この値は透輝石の値 66.1cm³ と誤差の範囲で一致する。Winchell and Tilling (1960) が最小自乗法で推定した値は 68.5cm³ と 66.1cm³ である。このどちらをとるかによって ΔV の符号は変る。測定誤差を考えると、この対比についての値はあまり信頼がおけない。鉄珪石の値は Akimoto et al., (1964) による。

式 (15) から

$$S^m = k \left\{ N_{Mg} \ln \left(\frac{N_{Mg}}{N_{Fe} + N_{Mg}} \right) + N_{Fe} \ln \left(\frac{N_{Fe}}{N_{Mg} + N_{Fe}} \right) \right\} \quad (16)$$

を得る。あるいは気体定数 R , 斜方輝石の $Mg / (Mg + Fe^{2+}) = Y$, Avogadro 数 L を用いて

$$\begin{aligned} S^m &= \frac{R (N_{Mg} + N_{Fe})}{L} \{ Y \ln Y + (1 - Y) \ln (1 - Y) \} \\ &= Rn \{ Y \ln Y + (1 - Y) \ln (1 - Y) \} \end{aligned} \quad (17)$$

を得る。ここで n はモル数となる。したがって自由エネルギーは

$$G = n_{En} \mu_{En}^0 + n_{Fs} \mu_{Fs}^0 + RT \{ n_{En} \ln Y + n_{Fs} \ln (1 - Y) \} \quad (18)$$

または

$$\begin{aligned} G &= n'_{En} \mu_{En}^0 + n'_{Fs} \mu_{Fs}^0 \\ &\quad + 2RT \{ n'_{En} \ln Y + n_{Fs} \ln (1 - Y) \} \end{aligned} \quad (19)$$

を得る。化学ポテンシャルについても μ と μ' で、それぞれ $MgSiO_3$ と $Mg_2Si_2O_6$ とに對するものを区別すれば

$$\mu_{En} = \mu_{En}^0 + RT \ln Y \quad (20)$$

$$\mu'_{En} = \mu_{En}^0 + 2RT \ln Y \quad (21)$$

ここで μ' は μ の 2 倍でなければならぬが、 $\mu_{En}^0 = 2\mu_{Fs}^0$ であるから、式 (20) と (21) はモル単位のとおり方で表現が形式的に変わっただけである。カンラン石では最小の化学式単位は $(Mg, Fe)_2SiO_4$ であるから、化学ポテンシャルは

$$\mu_{Fo} = \mu_{Fo}^0 + 2RT \ln Z \quad (22)$$

でなければならない。したがって、式 (6) と式 (9) との左辺はいずれも

$$\left(\frac{Y}{1-Y} \right)^2 \bigg/ \left(\frac{Z}{1-Z} \right)^2 = K_3 (T, P) \quad (23)$$

とならねばならない。右辺は定数なのだから式 (23) の代りに

$$\left(\frac{Y}{1-Y} \right) \bigg/ \left(\frac{Z}{1-Z} \right) = \sqrt{K_3} = K_4 \quad (24)$$

と書いてもよい。この場合には K_4 は

$$K_4 = \exp \left[\frac{-1}{RT} \left\{ (\mu_{En}^0 + \frac{1}{2} \mu_{Fs}^0) - (\mu_{Fs}^0 + \frac{1}{2} \mu_{Fo}^0) \right\} \right] \quad (25)$$

である。

ここにのべた議論は以前から金属学で用いられていたもので、新しいことは何も含んでいない。岩石学の本や論文では Ramberg (1952) や Mueller (1961) 等はあまりにも自明であったためか、細かな証明を省いて、言葉で式 (6) でなく式 (24) でなければならぬとのべた。

しかし、化学式による交換反応の表現は任意である為、式 (6) が成り立つかのような錯覚を与えることがある。筆者もかつてそのような誤りを冒した (Kanehira et al., 1965)。

3. 交換係数に対する温度の影響

次に温度や圧力による K の変化についても簡単に論じておこう。分配係数 K の温度変化は次式から得られる。

$$\frac{\partial \ln K}{\partial T} = \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{-\Delta G}{RT} \right) = \frac{\Delta H}{RT^2}$$

$$\Delta H = \Delta H_{T=T_0} + \int_{T_0}^T \Delta c_p dT \quad (26)$$

温度が十分に高いときは、 Δc_p はほとんど無視できるから

$$\Delta H = \Delta H_{T_0}$$

$$\ln K = \int_{T_0}^T \frac{\Delta H}{RT^2} dT = -\frac{\Delta H}{RT} + C \quad (27)$$

得る。

$$T = T_0 \text{ では } \ln K(T_0) = -\frac{\Delta G(T_0)}{RT_0} = -\frac{\Delta H_{T_0}}{RT_0} + \frac{\Delta S_{T_0}}{R}$$

したがって

$$C = \frac{\Delta S_{T_0}}{R} \quad (28)$$

となる。

T が大きくなると式 (2) の第 1 項は減少して、遂には 0 に近くなるだろう。しかし第 2 項は変化しないから、Albee (1965) が考えたように、高温で比熱が一定だということからは K が 1 に近づくことにはならない。実際には ΔS_{T_0} の値はあまり小さくなく、 $\frac{\Delta S_{T_0}}{K}$ は 0 に近い数になって、 K は 1 に近い数になるだろう。これは固体化合物のエントロピーは構成成分のエントロピーに等しいという Neumann-Kopp の通則からくる。この通則自身が成り立つ筈はないが、固体のエントロピーの差はあまり大きくないことを示すのであろう。

式 (28) で C_p の値は T_0 の関係だから、 T_0 のとり方で K の ΔS_{T_0} 値が違ってくるように見えるが、 $\Delta C_p \sim 0$ の近傍では T_0 のとり方は C にはほとんど影響しない。

また式 (27) から、 $\ln K$ を $1/RT$ に対してプロットすれば直線が得られることが見てとれる。 K と T との関係を指数関数を使って表わすよりも直線で表わした方が、実験値の評価などがずっとやり易いに違いない。

T がどの程度るとき、 ΔC_p が 0 に近くなるかどうかは、今のところ実験値によるしか方法がない。最近のいいデータをよく知らないのですが、都城 (1960) のまとめた比熱のデータから、平均原子比熱を計算したのが第 1 図である。この図から、約 500°C 以上では $\Delta C_p \sim 0$ として差支えなからうということが知れる。

4. 分配係数に対する圧力の効果

圧力が一定ならば、 K は温度だけの関数であるが、もちろん K は ΔV を通じて圧力の

第1図 いくつかの鉱物の平均原子比熱

都城 (1960) のまとめた表による。

略号 W: 珪灰石; Fo: クドカンラン石; An: 灰長石;

Di: 透輝石; K: 藍晶石; A: 紅柱石; Or: 正長石; Q: 石英

関数でもある。圧力の効果は Kretz (1963) によっても論じられ、案外無視できないことが示されている。 K の圧力効果は次式で求められる。

$$\frac{\partial \ln K}{\partial P} = \frac{\partial}{\partial P} \left(-\frac{\Delta G}{RT} \right) = -\frac{\Delta V}{RT} \quad (29)$$

$$\ln K = -\frac{\Delta V}{RT} (P - P_0) + \ln K_{P=P_0} \quad (30)$$

鉱物のモル体積はモル・エントロピーよりもずっと見積りやすいから、圧力の効果の方が温度の効果よりもずっと評価しやすい。第2表にいくつかの交換反応に対する圧力の効果を計算してみた。圧力の効果は地殻の岩石の間では大してきかないが、地殻の岩石とマントルの岩石とを比較する場合には無視できない。だから、 K のきわどい違いから岩石の生成温度を推定するのは危険である。それでも K は主として温度によってきまるのだから、 K の違いから温度のちがいを推論するのは悪くはない。しかし K から圧力だの生成の深さなどがそのままてくる筈はない。 K から圧力や生成の深さがでてくるように思われるとすれば、 K は岩石の産状によって異なる事と、それらの産状についての分配関係以外の地質学的推論による深さの決定とを結びつけたただけであって、 K から深さを求めているのではない筈である。

5. お わ り に

分配係数の定義を行った上で、それに対する温度や圧力の影響を論じた。この議論は全

第 2 表 種々の ΔV について K/K_0 に対する圧力の影響
 $\Delta V=5\text{cm}^3$

	1000°K	1250°K	1500°K
(P-P ₀) 5Kb	1.3	1.27	1.2
10Kb	1.8	1.6	1.5
30Kb	6.4	4.5	3.4

$\Delta V=2\text{cm}^3$

	1000°K	1250°K	1500°K
(P-P ₀) 5Kb	1.03	1.1	1.08
10Kb	1.3	1.2	1.17
30Kb	2.1	1.8	1.6

$\Delta V=1\text{cm}^3$

	1000°K	1250°K	1500°K
(P-P ₀) 5Kb	1.06	1.05	1.04
10Kb	1.14	1.10	1.08
30Kb	1.4	1.3	1.26

K_0 は各温度についての圧力の基点での値をとる。 ΔV が負の場合は下の値の逆数となる。

て理想溶体に対するものである。実際の鉱物の間での分配を論ずるためには温度や圧力の影響よりも、組成の影響の方がより切実な問題である。この問題は別の機会に論じたいと思っている。

交換平衡の問題を考えるに当って、都城秋穂、松井義人、中村保夫の三氏に様々な有益な討論をして頂いた。これらの人々に心からの感謝の意を表したい。もちろん本文中にあり得る誤りは全て筆者の責任である。

この仕事の一部は筆者がオーストラリア国立大学地質学教室に滞在した間に行った。

引 用 文 献

- Akimoto, S., Fujisawa, H. and Katsura, K. (1964), Synthesis of FeSiO_3 (ferrosilite) at high pressure, Proc. Japan Acad. 15, 40, 272-275.
 Albee, A.L. (1965), Phase equilibria in three assemblages of central Vermont, Jour. Petr., 6, 246-301.
 Hess, H.H. (1949), Chemical compositions and optical properties of common clinopyroxenes, Part I, Am. Min. 34, 621-666.
 Kanehira, K., Banno, S. and Nishida, K. (1964), Sulfide and oxide minerals in some metamorphic terranes in Japan, Japan. Jour. Geol. Geogr., 35, 175-192.
 Kretz, R. (1961), Some applications of thermodynamics to co-existing minerals of variable compositions. Examples: orthopyroxene-clinopyroxene

- and orthopyroxene-garnet, *Jour. Geol.* **69**, 361-387.
- (1963), Distribution of magnesium and iron between orthopyroxene and calcic pyroxene in natural mineral assemblages, *Jour. Geol.* **71**, 773-785.
- 都城 秋穂 (1960) 岩石、鉱物の熱力学, 地団研., 東京.
- Mueller, R.F. (1961), Analysis of relations among Mg, Fe and Mn in certain metamorphic minerals, *Geoch. Cosmoch. Acta*, **25**, 267-296.
- Onuki, H. (1966), Mg-Fe⁺² distribution between coexisting hornblende and Ca-rich pyroxene, *Jour. Assoc. Petr. Min. Econ. Geol.*, **56**, 246-255.
- Ramberg, H. (1952), The origin of metamorphic and metasomatic rocks, Univ. Chicago Press.
- Robie, R.A., Bethe, P.M., Toulmin, M.S. and Edward, J.L. (1966), X-ray crystallographic data, densities, and molar volumes in "Handbook of physical constants," Ed. by S. P. Clark, Mem **97**, Geol. Soc. Am.
- Winchell, A.N. and Tilling, R. (1960), Regressions of physical properties on the compositions of clinopyroxenes I. Lattice constants, *Am. Jour. Sci.*, **258**, 529-547.