マントル鉱物の熱力学的性質〔I〕

川 崙 智 佑*

Thermodynamic Properties of Mantle Minerals I.

Toshisuke KAWASAKI

Abstract

Thermodynamic properties of mantle minerals, involving olivine, pyroxenes, spinel and garnet are critically reviewed on the basis of the theory of the single- and multi-sited solid solutions. The activity-composition relationships of these minerals are given. Regular solution models are sufficient to describe thermodynamic properties of olivine and garnet. Pyroxenes behave as the multi-sited solutions. The microscopic model shows that pyroxenes are macroscopically regular solutions with positive excess free energies of mixing. By the application of these thermodynamic models to mantle minerals involving olivine, orthopyroxene and garnet, equilibration pressures and temperatures of garnet lherzolites are calculated.

1. はじめに

鉱物の熱力学的性質を研究する目的は、鉱物相互の間に生ずる化学反応を解析し岩石生成の物理条件を明らかにする事にある。その為には有力な武器となり得る温度計圧力計を提案する必要がある。地質温度計圧力計は鉱物相互の間に生じる化学反応の平衡定数 K を温度 T ・圧力 P の関数として定式化する事によって確立される。つまり、天然の鉱物相互の間に生じる2個以上の独立な化学反応に対してその平衡定数 $K_1=K_1(T, P)$, $K_2=K_2(T, P)$ を P および T に関する連立方程式と考え、これらの連立方程式を解く事によって、岩石が生成した平衡温度圧力を求める事が可能となる。我々が実際に入手できる天然の岩石中に生じた化学反応に関する情報は、共存する鉱物の組み合わせと、その化学組成に関するデータであるので、平衡定数 K を共存する鉱物の化学組成により表現する必要がある。この事は化学反応に関与した鉱物の成分の活動度 a と組成 X との関係によって決定される。活動度 a と組成 X との関係は、鉱物の熱力学的性質そのものに関わる問題である。鉱物の熱力学的性質についての優れた入門書が坂野・松井¹⁾により上梓されているので、彼等が触れなかった問題もしくは彼等が提出したモデルをより一般化した形で、上部マントル鉱物の熱力学的性質(活動度 a と組成 X との関係)について簡単に紹介する。本稿では主として単一席固溶体(例えばカンラン石やザクロ石)の熱力学を紹介し、続稿では多席固溶体(例えば、スピネルや輝石類)の

1986年11月30日受理

* 高知大学教育学部

Institute of Earth and Planetary Sciences, Faculty of Education, Kochi University, Kochi 780

熱力学的性質を紹介する。そして、これらの応用としてカンラン石—斜方輝石—ザクロ石地質温度計圧力計を使って、ザクロ石レゾライトの生成温度圧力を推定する方法を述べる。

2. 平衡定数

岩石中の鉱物相互の間に生じた化学反応を

の形に記述したと仮定する。ここで X, Y, Z, U は $\alpha, \beta, \gamma, \delta$ 相の成分を表わし, x, y, z, u は化学反応(1)に記述された成分のモル数とする。この場合、平衡定数Kは、次の様に与えられる²⁾：

$$K = \frac{(A_X^\delta)^z (A_Y^\delta)^u}{(A_X^\alpha)^x (A_Y^\beta)^y} \quad (2)$$

ここで、 a_X^α は α 相中の X 成分の活動度であり、鉱物の熱力学モデルによりその表式が決定される。平衡定数Kは、化学反応式が記述されて始めて定義される量であり、共存する鉱物間の化学反応をどの様に記述するかによって異なる量である。また反応式をどの様に記述するのかという事は一意的に決まっている訳ではなく、全く任意に記述すればよく、熱力学計算を簡単に実行できる様な形の反応式を定義すれば良い。

2.1. 固溶体鉱物を含まない化学反応の平衡定数

Coes³⁾がコーサイトを合成して以来、石英(qz)—コーサイト(co)転移に関して、非常に多くの実験的研究がなされた⁴⁻¹¹⁾。この反応は、ピストンシリンダー型高圧力発生装置の高温条件下での圧力校正に用いられるので、正確な相平衡図を確立する事が実験岩石学学者にとって重要である。またコーサイトがキンバレー岩中のエクロジャイト捕獲岩¹²⁾や青色片岩¹³⁾中に見いだされ、その安定領域を正確に決定する事は岩石学にとって非常に重要である。Weaver et al.⁷⁾の熱力学計算によると石英—コーサイト転移曲線は、高温で $dP/dT > 0$ となり、低温では $dP/dT < 0$ となる結果が得られていた。最近、Bohlen and Boettcher¹¹⁾が 300°C の低温まで、注意深く逆反応実験を行なう事により、(3a)の反応曲線が低温で $dP/dT > 0$ である事を示した。

この石英—コーサイト転移の反応式は

の形に記述しても良く、また

や

の形に記述しても良い。石英—コーサイト移転の反応式を(3a)式で記述するかそれとも(3b)式や(3c)式で記述するかは趣味に属する問題である。つまり石英—コーサイト転移を2相1成分系と考えるか((3a)式の場合)、2相2成分系と考えるか((3b), (3c)式の場合)である。要は熱力

学計算が簡単に実行できる反応式を選べば良い。

石英とコーサイトが平衡に共存する場合、化学反応(3a)の平衡定数は、

$$K = \frac{a_{\text{SiO}_2}^{\text{co}}}{a_{\text{SiO}_2}^{\text{qt}}} \quad (4a)$$

と定義される。\$a_{\text{SiO}_2}^{\text{co}}\$ はサーサイトの \$\text{SiO}_2\$ 成分の活動度である。これは標準状態での化学ポテンシャル \$\mu_{\text{SiO}_2}^{\text{co}}\$ と、ある温度圧力での化学ポテンシャル \$\mu_{\text{SiO}_2}^{\text{co}}\$ とによって、

$$\mu_{\text{SiO}_2}^{\text{co}} = \mu_{\text{SiO}_2}^{\text{co}} + RT \ln a_{\text{SiO}_2}^{\text{co}} \quad (5)$$

と表わされる。ここで、\$R\$ は気体定数である。平衡の条件は、

$$\mu_{\text{SiO}_2}^{\text{qt}} = \mu_{\text{SiO}_2}^{\text{co}} \quad (6a)$$

であるので、反応の自由エネルギー変化 \$\Delta G^\circ\$ は、

$$\begin{aligned} \Delta G^\circ &= \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ + P\Delta V^\circ \\ &= \mu_{\text{SiO}_2}^{\text{co}} - \mu_{\text{SiO}_2}^{\text{qt}} \\ &= -RT \ln \frac{a_{\text{SiO}_2}^{\text{co}}}{a_{\text{SiO}_2}^{\text{qt}}} \\ &= -RT \ln K \end{aligned} \quad (7)$$

と表わされる。(7)式に表われた \$\Delta H^\circ\$, \$\Delta S^\circ\$, \$\Delta V^\circ\$ はそれぞれ反応のエンタルピー変化、エントロピー変化、体積変化 (\$\Delta V^\circ = -2.047\$ cc/mol) である。もし石英—コーサイト転移を反応式(3b)や(3c)で記述すると、(6a)式に対応する平衡の条件は

$$\mu_{\text{Si}^{4+}}^{\text{qt}} = \mu_{\text{Si}^{4+}}^{\text{co}}, \mu_{\text{O}^{2-}}^{\text{qt}} = \mu_{\text{O}^{2-}}^{\text{co}}, \mu_{\text{Si}^{4+}}^{\text{qt}} + 2\mu_{\text{O}^{2-}}^{\text{qt}} = \mu_{\text{SiO}_2}^{\text{qt}} \quad (6b)$$

$$\mu_{\text{SiO}_2^{+}}^{\text{qt}} = \mu_{\text{SiO}_2^{+}}^{\text{co}}, \mu_{\text{O}^{2-}}^{\text{qt}} = \mu_{\text{O}^{2-}}^{\text{co}}, \mu_{\text{SiO}_2^{+}}^{\text{qt}} + \mu_{\text{O}^{2-}}^{\text{qt}} = \mu_{\text{SiO}_2}^{\text{qt}} \quad (6c)$$

の様になり、解を得る為には(6b)式や(6c)式に与えられた独立な条件方程式3個を同時に満足しなければならない。石英—コーサイト転移を反応式(3b)や(3c)で記述すると熱力学計算が煩雑になるばかりではなく、しかも \$\text{Si}^{4+}\$, \$\text{SiO}_2^{+}\$, \$\text{O}^{2-}\$ の成分が石英やコーサイト中でどの様な熱力学的性質を持つのか不明である。また、\$V_{\text{Si}^{4+}}\$, \$V_{\text{SiO}_2^{+}}\$, \$V_{\text{O}^{2-}}\$ 等のデータも完備していない。それ故、石英—コーサイト転移を(3b)式や(3c)式で記述するよりも(3a)式で記述する方が便利である。

石英もコーサイトも共に固溶体を形成しないので、標準状態をある温度圧力におくと、化学ポテンシャルは

$$\mu_{\text{SiO}_2}^{\text{qt}} = \mu_{\text{SiO}_2}^{\text{qt}}, \mu_{\text{SiO}_2}^{\text{co}} = \mu_{\text{SiO}_2}^{\text{co}} \quad (8)$$

と表わされる。従って、

$$a_{\text{SiO}_2}^{\text{qt}} = a_{\text{SiO}_2}^{\text{co}} = 1 \quad (9)$$

となり、結局 \$K=1\$ を得る。これは、反応の自由エネルギー変化が(7)式により

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ + P\Delta V^\circ = 0 \quad (10)$$

と表わされる事を意味する。

反応曲線を実験的に決定する際に、石英とコーサイトとの両相が共存した反応生成物を得る事 (\$\Delta G^\circ = 0\$ となる温度圧力条件で実験を行なう事) は、ほとんど不可能である。たまたま反応生成物中にコーサイトと石英の両相を見いだす事があっても、それは実験に使った試料容器内で温度分布

Table 1. Experimental results for the reaction quartz-coesite by Bohlen and Boettcher (1982).

RUN	$\Delta\bar{G}^\circ$ *	RUN	$\Delta\bar{G}^\circ$
421	$\Delta\bar{H}^\circ - 573\Delta\bar{S}^\circ - 1125 > 0$	695	$\Delta\bar{H}^\circ - 873\Delta\bar{S}^\circ - 1296 < 0$
495	$\Delta\bar{H}^\circ - 573\Delta\bar{S}^\circ - 1174 > 0$	682	$\Delta\bar{H}^\circ - 973\Delta\bar{S}^\circ - 1311 > 0$
402	$\Delta\bar{H}^\circ - 573\Delta\bar{S}^\circ - 1223 < 0$	681	$\Delta\bar{H}^\circ - 973\Delta\bar{S}^\circ - 1331 < 0$
766	$\Delta\bar{H}^\circ - 623\Delta\bar{S}^\circ - 1199 > 0$	680	$\Delta\bar{H}^\circ - 973\Delta\bar{S}^\circ - 1350 < 0$
819	$\Delta\bar{H}^\circ - 623\Delta\bar{S}^\circ - 1213 < 0$	696	$\Delta\bar{H}^\circ - 1073\Delta\bar{S}^\circ - 1360 > 0$
496	$\Delta\bar{H}^\circ - 673\Delta\bar{S}^\circ - 1204 > 0$	691	$\Delta\bar{H}^\circ - 1073\Delta\bar{S}^\circ - 1370 < 0$
824	$\Delta\bar{H}^\circ - 673\Delta\bar{S}^\circ - 1213 < 0$	820	$\Delta\bar{H}^\circ - 1173\Delta\bar{S}^\circ - 1394 > 0$
683	$\Delta\bar{H}^\circ - 773\Delta\bar{S}^\circ - 1223 > 0$	731	$\Delta\bar{H}^\circ - 1173\Delta\bar{S}^\circ - 1404 < 0$
689	$\Delta\bar{H}^\circ - 773\Delta\bar{S}^\circ - 1242 > 0$	694	$\Delta\bar{H}^\circ - 1173\Delta\bar{S}^\circ - 1419 < 0$
730	$\Delta\bar{H}^\circ - 773\Delta\bar{S}^\circ - 1252 < 0$	821	$\Delta\bar{H}^\circ - 1173\Delta\bar{S}^\circ - 1394 > 0$
692	$\Delta\bar{H}^\circ - 773\Delta\bar{S}^\circ - 1262 < 0$	822	$\Delta\bar{H}^\circ - 1173\Delta\bar{S}^\circ - 1409 < 0$
693	$\Delta\bar{H}^\circ - 873\Delta\bar{S}^\circ - 1282 > 0$	763	$\Delta\bar{H}^\circ - 1273\Delta\bar{S}^\circ - 1433 > 0$
765	$\Delta\bar{H}^\circ - 1273\Delta\bar{S}^\circ - 1458 < 0$	764	$\Delta\bar{H}^\circ - 1273\Delta\bar{S}^\circ - 1443 > 0$

* $\Delta\bar{G}^\circ$ is given by $\Delta\bar{G}^\circ = \mu_{\text{SiO}_2}^{0, \text{coe}} - \mu_{\text{SiO}_2}^{0, \text{qz}}$. $\Delta\bar{V}^\circ = -48.92 \text{ cal/kbar}$

Fig. 1. Diagram of enthalpy vs. entropy change of reaction for quartz-coesite. Line labelled run number and small arrow show the feasible solution to the single inequality. The portion with oblique line contains values satisfying all inequalities simultaneously.

が不均一である事に起因する。試料容器内のどの部分においても温度が一定であるような理想的な実験を行なう事が出来た場合においても、我々は石英 ($\Delta G^\circ > 0$) かまたはコーサイト ($\Delta G^\circ < 0$) かのどちらかの生成物しか実際に得る事ができない。このような場合に ΔH° や ΔS° の様な熱力学パラメーターを実験データから決定するのに図形的方法¹⁴⁾を適用する事ができる。Bohlen and Boettcher¹¹⁾の石英—コーサイト転移の実験結果から得られた ΔG° の正負を Table 1 に示した。この表から ΔH° および ΔS° が満足すべき領域が決定される (Fig. 1)。この図形的方法から、石英—コーサイト転移曲線が

$$P(\text{kbar}) = 21.4 + 0.0081 T(^{\circ}\text{C}) \quad (11)$$

と決定される。これは、Bohlen and Boettcher¹¹⁾が決定した転移曲線

$$P(\text{kbar}) = 21.6 + 0.0079 T(^{\circ}\text{C}) \quad (12)$$

とほとんど一致している。この様に図形的方法により反応曲線を決定する事ができる。逆に、この図形的方法を使って実験そのものの consistency をチェック出来る。石英—コーサイト転移を(3b)式や(3c)式の形に記述すると、上述した程容易には反応曲線を求める事はできない。しかしながら、得られる結果は全く同じである。

2.2. 固溶体鉱物を含む反応の平衡定数

2.2.1. カンラン石と斜方輝石との間の Fe^{2+} と Mg^{2+} との交換反応の平衡定数

Ramberg and DeVore¹⁵⁾が共存するカンラン石 (ol) と斜方輝石 (opx) との間における Fe^{2+} と Mg^{2+} との交換反応:

を地質温度計として使用する事を試みて以来、この反応について、多くの研究がなされた¹⁶⁻²⁶⁾。この反応の平衡定数は、(2)式により、

$$K = \frac{(a_{\text{Fe}_2\text{SiO}_4}^{\text{ol}})^{1/2} (a_{\text{Mg}_2\text{Si}_2\text{O}_6}^{\text{opx}})^{1/2}}{(a_{\text{Mg}_2\text{SiO}_4}^{\text{ol}})^{1/2} (a_{\text{Fe}_2\text{Si}_2\text{O}_6}^{\text{opx}})^{1/2}} \quad (14)$$

と定義される。活動度 a と組成 X との関係は、鉱物の熱力学的性質によってその関数型が異なってくる。例えば、カンラン石固溶体 Fe_2SiO_4 — Mg_2SiO_4 と斜方輝石固溶体 $\text{Fe}_2\text{Si}_2\text{O}_6$ — $\text{Mg}_2\text{Si}_2\text{O}_6$ とが共に理想溶液 (後述) ならば、活動度は、

$$a_{\text{Fe}_2\text{SiO}_4}^{\text{ol}} = (X_{\text{Fe}}^{\text{ol}})^2, \quad a_{\text{Mg}_2\text{SiO}_4}^{\text{ol}} = (X_{\text{Mg}}^{\text{ol}})^2, \quad a_{\text{Fe}_2\text{Si}_2\text{O}_6}^{\text{opx}} = (X_{\text{Fe}}^{\text{opx}})^2, \quad a_{\text{Mg}_2\text{Si}_2\text{O}_6}^{\text{opx}} = (X_{\text{Mg}}^{\text{opx}})^2 \quad (15)$$

と与えられる。ここで X は陽イオンモル分率である。(15)式を(14)式に代入すると、平衡定数は、

$$K = \frac{X_{\text{Fe}}^{\text{ol}} X_{\text{Mg}}^{\text{opx}}}{X_{\text{Mg}}^{\text{ol}} X_{\text{Fe}}^{\text{opx}}} \quad (16)$$

となる。この(16)式は次の事を意味している。即ち、もしカンラン石と斜方輝石とが共にその熱力学的性質が理想溶液であるならば、ある一定の温度圧力のもとでは系の $\text{Fe}/\text{Fe}+\text{Mg}$ の値が変化しても(16)式の右边で与えられる量は一定の値を持つ。実際には、カンラン石と斜方輝石は共に非理想溶液である^{21,25,27,28)}ので、(16)式は成り立たない。そこで、(16)式の右边で表わされる量

$$K' = \frac{X_{\text{Fe}}^{\text{ol}} X_{\text{Mg}}^{\text{opx}}}{X_{\text{Mg}}^{\text{ol}} X_{\text{Fe}}^{\text{opx}}} \quad (17)$$

Fig. 2. Apparent equilibrium coefficient vs. Fe content in olivine for the exchange of Fe^{2+} and Mg^{2+} between olivine and orthopyroxene at 30 kbar and 1000°C .
Data source: Matsui and Nishizawa [21]. Curve: calculated Fe-Mg partitioning.

を“みかけ”の分配係数と呼ぶ。この量(K')は、カンラン石と斜方輝石とが共に理想溶液であるかどうかを検証する (Fig. 2) のに便利なパラメーターである。しかしながら K' は物理的には意味のない量である。しばしば、この“みかけ”の分配係数 K' を平衡定数 K と混同して用いられる事がある。あくまでも平衡定数 K は化学反応式が(1)式の様に与えられて、始めて(2)式の様に定義される量である。

2.2.2. カンラン石—スピネル間の Fe^{2+} — Mg^{2+} 分配の平衡定数

カンラン石 $(\text{Fe, Mg})_2\text{SiO}_4$ とスピネル $(\text{Fe, Mg})(\text{Al, Cr})_2\text{O}_4$ との間の Fe^{2+} — Mg^{2+} 分配は

および

の2つの独立な化学反応式によって記述される。反応式(18a)および(18b)に対応して平衡定数は(2)式にしたがって次の様に与えられる。即ち、

$$K_a = \frac{(a_{\text{Mg}_2\text{SiO}_4}^{\text{ol}})^{1/2} a_{\text{FeAl}_2\text{O}_4}^{\text{sp}}}{(a_{\text{Fe}_2\text{SiO}_4}^{\text{ol}})^{1/2} a_{\text{MgAl}_2\text{O}_4}^{\text{sp}}} \quad (19a)$$

$$K_b = \frac{(a_{\text{Mg}_2\text{SiO}_4}^{\text{ol}})^{1/2} a_{\text{FeCr}_2\text{O}_4}^{\text{sp}}}{(a_{\text{Fe}_2\text{SiO}_4}^{\text{ol}})^{1/2} a_{\text{MgCr}_2\text{O}_4}^{\text{sp}}} \quad (19b)$$

この場合スピネルの端成分 FeAl_2O_4 , MgAl_2O_4 , FeCr_2O_4 , MgCr_2O_4 に対して、それぞれのモル分率を

$$X_{\text{FeAl}_2\text{O}_4}^{\text{sp}} = X_{\text{Fe}}^{\text{sp}} (Y_{\text{Al}}^{\text{sp}})^2, \quad X_{\text{MgAl}_2\text{O}_4}^{\text{sp}} = X_{\text{Mg}}^{\text{sp}} (Y_{\text{Al}}^{\text{sp}})^2 \quad (20 \text{ a})$$

$$X_{\text{FeCr}_2\text{O}_4}^{\text{sp}} = X_{\text{Fe}}^{\text{sp}} (Y_{\text{Cr}}^{\text{sp}})^2, \quad X_{\text{MgCr}_2\text{O}_4}^{\text{sp}} = X_{\text{Mg}}^{\text{sp}} (Y_{\text{Cr}}^{\text{sp}})^2 \quad (20 \text{ b})$$

の様に(後述)定義すると, Fe^{2+} と Mg^{2+} との分配に対する反応式(18 a)および(18 b)に対して次の様に同一の“みかけ”の分配係数が得られる.

$$K_a = K_b = \frac{X_{\text{Mg}}^{\text{ol}} X_{\text{Fe}}^{\text{sp}}}{X_{\text{Fe}}^{\text{ol}} X_{\text{Mg}}^{\text{sp}}} \quad (21)$$

この様な多席固溶体を含む反応の場合平衡定数を単に $K = \frac{X_{\text{Mg}}^{\text{ol}} X_{\text{Fe}}^{\text{sp}}}{X_{\text{Fe}}^{\text{ol}} X_{\text{Mg}}^{\text{sp}}}$ と定義すると(18 a)についての化学反応を議論しているのか, または(18 b)についての化学反応を議論しているのか不明になる. 従って, 我々は厳密に化学反応式を定義した上で元素分配の議論をしなければならない. 以上述べた様に平衡定数は化学反応式が与えられて始めて定義される物理量である.

3. 単一席固溶体

3.1. 単一席固溶体の自由エネルギーと活動度

$(A, B, C, \dots)_m Z$ で表わされる固溶体 α を考える. $A, B, C, \dots$ は置換可能な原子, Z は固溶体 α に於いて置換に関与しない部分, m は 1 化学単位当りの等価な席の数とする. この場合固溶体 α の端成分は $A_m Z, B_m Z, C_m Z, \dots$ 等と表わされる. 端成分の化学ポテンシャル $\mu_{A_m Z}^\alpha$ は標準状態の化学ポテンシャル $\mu_{A_m Z}^{\circ \alpha}$ と活動度 $a_{A_m Z}^\alpha$ とにより,

$$\mu_{A_m Z}^\alpha = \mu_{A_m Z}^{\circ \alpha} + RT \ln a_{A_m Z}^\alpha \quad (22)$$

と表わされる. この活動度 $a_{A_m Z}^\alpha$ は組成 $X_{A_m Z}^\alpha$ と活動度係数 $\gamma_{A_m Z}^\alpha$ との積

$$a_{A_m Z}^\alpha = X_{A_m Z}^\alpha \gamma_{A_m Z}^\alpha \quad (23)$$

で表わされる. この活動度係数は常に正である. 後述する様に活動度係数 $\gamma_{A_m Z}^\alpha$ が 1 に等しい時固溶体 α を理想溶液といい, $\gamma_{A_m Z}^\alpha > 1$ の時固溶体 α は正の非理想性を持つという. また $0 < \gamma_{A_m Z}^\alpha < 1$ の場合固溶体 α は負の非理想性を持つという. α 相の自由エネルギー G は, 各端成分の化学ポテンシャルを用いて,

$$G = n_{A_m Z}^\alpha \mu_{A_m Z}^\alpha + n_{B_m Z}^\alpha \mu_{B_m Z}^\alpha + n_{C_m Z}^\alpha \mu_{C_m Z}^\alpha + \dots \quad (24)$$

と与えられる. ここで, $n_{A_m Z}^\alpha$ は端成分 $A_m Z$ のモル数である.

A 原子のモル分率 X_A^α と A 原子のモル数 mn_A とは次の関係がある.

$$n_{A_m Z}^\alpha = n X_A^\alpha = n_A \quad (25)$$

ここで,

$$n = n_{A_m Z}^\alpha + n_{B_m Z}^\alpha + n_{C_m Z}^\alpha + \dots \quad (26 \text{ a})$$

である. また, $A_m Z$ 成分のモル分率 $X_{A_m Z}^\alpha$ と A 原子のモル分率 X_A^α とには

$$X_{A_m Z}^\alpha = (X_A^\alpha)^m \quad (27 \text{ a})$$

の関係がある. (24)式で与えられた自由エネルギーを端成分のモル数で微分する事により, 化学ポテンシャルが,

$$\mu_{AmZ}^{\alpha} = \left(\frac{\partial G}{\partial n_{AmZ}^{\alpha}} \right)_{P,T} \quad (28)$$

により求められる。従って、自由エネルギー G が定式化されていさえすれば、(28)式の微分を実行する事により化学ポテンシャルが定式化される。また(22)式により、活動度が求められる。

結晶 α の自由エネルギー G は各端成分の純相における自由エネルギーの和（各端成分の機械的混合による自由エネルギー）、混合のエントロピー S^{mix} からの寄与、混合による過剰エネルギー G^{ex} によって次の様に与えられる。即ち、

$$G = \sum_i n_i^{\alpha} \mu_i^{\alpha} - TS^{\text{mix}} + G^{\text{ex}} \quad (29)$$

ここで i は、端成分 $A_mZ, B_mZ, C_mZ \dots$ を表わす。混合のエントロピー S^{mix} は統計力学の要請により、配置の数 Ω と、

$$S^{\text{mix}} = \kappa \ln \Omega \quad (30)$$

なる関係がある。ここで κ は Boltzmann 定数である。今、結晶 α 中に $A, B, C, \dots$ 原子が $mN_A, mN_B, mN_C, \dots$ 個存在していると、配置の数 Ω は

$$\Omega = \left(\frac{N!}{N_A! N_B! N_C! \dots} \right)^m \quad (31)$$

$$(N = N_A + N_B + N_C + \dots)$$

で与えられる。Stirling の公式 $\ln N! = N \ln N - N$ を使うと、

$$\begin{aligned} S^{\text{mix}} &= -\kappa m (N_A^{\alpha} \ln X_A^{\alpha} + N_B^{\alpha} \ln X_B^{\alpha} + N_C^{\alpha} \ln X_C^{\alpha} + \dots) \\ &= -Rm (n_A^{\alpha} \ln X_A^{\alpha} + n_B^{\alpha} \ln X_B^{\alpha} + n_C^{\alpha} \ln X_C^{\alpha} + \dots) \\ &= -Rmn (X_A^{\alpha} \ln X_A^{\alpha} + X_B^{\alpha} \ln X_B^{\alpha} + X_C^{\alpha} \ln X_C^{\alpha} + \dots) \end{aligned} \quad (32)$$

ここで、気体定数 R と Avogadro 数 N_0 との間の $R = \kappa N_0$ なる関係式を使った。また n は式(25)より

$$n = n_A + n_B + n_C + \dots \quad (26b)$$

の関係がある。

異種原子が対になる確率に比例する様な過剰エネルギーを仮定すると、 G^{ex} は、

$$G^{\text{ex}} = nm \sum_{i,j} W_{ij}^{\alpha} X_i^{\alpha} X_j^{\alpha} \quad (33)$$

と与えられる。 W_{ij}^{α} は異種原子 i, j 間の1モル当りの相互作用エネルギーである。

(33)式で与えられる過剰エネルギーは、組成に関して対称である。もし非対称な過剰エネルギーを固溶体 α が持つならば、例えば、(33)式の W_{ij}^{α} のかわりに

$$W_{ij}^{\alpha} = W_{ij}^{\alpha} X_i^{\alpha} + W_{ji}^{\alpha} X_j^{\alpha} \quad (34)$$

なる過剰エネルギーを仮定すればよい。また過剰エネルギー G^{ex} が温度圧力の変化に対し、増減するならば、(33)式の W_{ij}^{α} を

$$W_{ij}^{\alpha} = (W_{ij}^{\alpha})_H - T(W_{ij}^{\alpha})_S + P(W_{ij}^{\alpha})_V \quad (35)$$

と考えればよい。各端成分の化学ポテンシャルは、(29)式に、(32)式、(33)式を代入して、(28)式に従って、微分を実行すると次の様に得る事が出来る。

$$\mu_{AmZ}^{\alpha} = \mu_{AmZ}^{\alpha_0} + mRT \ln X_A^{\alpha} + m \sum_{i \neq A} W_{Ai}^{\alpha} X_i^{\alpha} (1 - X_A^{\alpha}) - m \sum_{\substack{i > j \\ i \neq A \\ j \neq A}} W_{ij}^{\alpha} X_i^{\alpha} X_j^{\alpha} \quad (36)$$

(36)式は対称型正則溶液の化学ポテンシャルを表わしている。この式と(22)式とから、活動度 a_{AmZ}^{α} は

$$RT \ln a_{AmZ}^{\alpha} = mRT \ln X_A^{\alpha} + m \sum_{i \neq A} W_{Ai}^{\alpha} X_i^{\alpha} (1 - X_A^{\alpha}) - m \sum_{\substack{i > j \\ i \neq A \\ j \neq A}} W_{ij}^{\alpha} X_i^{\alpha} X_j^{\alpha} \quad (37)$$

と与えられる。固溶体 α が理想溶体ならば、 $G^{\text{ex}}=0$ となり、活動度は

$$RT \ln a_{AmZ}^{\alpha} = mRT \ln X_A^{\alpha} \quad (38)$$

と表わされ、結局

$$a_{AmZ}^{\alpha} = (X_A^{\alpha})^m \quad (\text{もしくは, } a_{AmZ}^{\alpha} = X_{AmZ}^{\alpha}) \quad (39)$$

と表わされる。これは(23)式に於いて活動度係数 γ を 1 とおいた場合に相当する。

3.2. 二相分離

2成分系固溶体 $(A, B)_{mZ}$ において、化学ポテンシャルは(28)式から、

$$\begin{aligned} \mu_{AmZ}^{\alpha} &= \left(\frac{\partial G}{\partial n_{AmZ}^{\alpha}} \right)_{P, T} \\ &= \bar{G} + n \left(\frac{\partial \bar{G}}{\partial n_{AmZ}^{\alpha}} \right)_{P, T} \\ &= \bar{G} + (1 - X_A^{\alpha}) \left(\frac{\partial \bar{G}}{\partial X_A^{\alpha}} \right)_{P, T} \end{aligned} \quad (40)$$

Fig. 3. G-X diagram.

From Eq. (3.19) the extrapolation of the tangent at C to the points at A and B gives, respectively, chemical potentials of end components A_{mZ} and B_{mZ} at composition C.

Fig. 4. The free energy of an $(A, B)_mZ$ symmetrical regular solution. Solid solutions between the compositions at X_1 and X_2 are unstable. Compositions X_1 and X_2 define the limbs of a symmetrical miscibility gap in the system.

を得る。

$\bar{G}$ は 1 モル当りの自由エネルギー ($\bar{G} = X_A^\alpha \mu_{A_mZ}^\alpha + X_B^\alpha \mu_{B_mZ}^\alpha$; $X_A^\alpha + X_B^\alpha = 1$) である。(39)式は自由エネルギー $\bar{G}$ の X_B における接線が端成分 $X_B = 0$, $X_B = 1$ における切辺がそれぞれ化学ポテンシャル $\mu_{A_mZ}^\alpha$ および $\mu_{B_mZ}^\alpha$ であり、また $\mu_{A_mZ}^\alpha$ と $\mu_{A_mZ}^\beta$ との差が $RT \ln a_{A_mZ}^\alpha$ である事を意味している (Fig. 3)。

固溶体 α が正の非理想性を持つならば、非理想性の程度により、二相分離が生じる場合がある (Fig. 4)。この場合、固溶体 α が X ($X_1 < X < X_2$) の組成を持って、一相で存在するよりも、 X_1 と X_2 の組成を持つ二相に分離した方が、エネルギー的に安定となる。この二相分離の条件は、Fig. 4 より明らかな様に $\bar{G}$ が共通接線を持てばよい。すなわち、

$$\frac{\partial^2 \bar{G}}{\partial X^2} < 0 \quad (41)$$

が成立すればよい。また、二相に分離したそれぞれの相において、

$$\left. \mu_{A_mZ}^\alpha \right|_{X=X_1} = \left. \mu_{A_mZ}^\alpha \right|_{X=X_2}, \quad \left. \mu_{B_mZ}^\alpha \right|_{X=X_1} = \left. \mu_{B_mZ}^\alpha \right|_{X=X_2} \quad (42)$$

が平衡の条件となる。対称型正則溶液の場合、二相分離の条件は(41)式より、

$$\frac{\partial^2 \bar{G}}{\partial X^2} = \frac{RT}{X(1-X)} - 2W_{AB}^\alpha < 0 \quad (43)$$

である。この式から

Fig. 5. Graphical solution of Eq. (3.27) for two-phase unmixing in a symmetric regular solution.

The function of the left-handed side of Eq. (3.27) has a slope of 45° at $s=0$. If $W_{AB}/2RT > 1$, two curves intersect at $s \neq 0$. If not, two curves has no point of an intersection except for $s=0$.

$$\frac{RT}{2W_{AB}^\alpha} < X(1-X) \leq \frac{1}{4} \quad (44)$$

故,

$$W_{AB}^\alpha > 2RT \quad (45)$$

を得る. 二相の組成は(42)式から, 次の連立方程式を解く事によって与えられる. すなわち,

$$RT \ln X_1^\alpha + W_{AB}^\alpha (1-X_1^\alpha)^2 = RT \ln X_2^\alpha + W_{AB}^\alpha (1-X_2^\alpha)^2 \quad (46a)$$

$$RT \ln (1-X_1^\alpha) + W_{AB}^\alpha (X_1^\alpha)^2 = RT \ln (1-X_2^\alpha) + W_{AB}^\alpha (X_2^\alpha)^2 \quad (46b)$$

この連立方程式の解は $X=0.5$ について対称であるので,

$$X_1^\alpha = 0.5(1-S), \quad X_2^\alpha = 0.5(1+S) \quad (0 \leq S < 1) \quad (47)$$

とおく, S に関して次の方程式

$$0.5 \ln \frac{1+S}{1-S} = \frac{W_{AB}^\alpha}{2RT} S \quad (48)$$

を得る. (48)式の左辺は $S=0$ において傾斜が1の曲線であるので, $S=0$ 以外の解を持つ為には, 右辺の勾配 $W_{AB}^\alpha/2RT$ が1より大でなければならない(Fig. 5). 従って, (45)式の条件を得る. $T_c = W_{AB}^\alpha/2R$ なる温度 T_c を臨界温度と呼ぶ. Fig. 6 に二相分離曲線を示した. 図中の $\frac{\partial^2 \bar{G}}{\partial X^2} = 0$ で表わされる曲線は, スピノーダル曲線と呼ばれ, この曲線の内側では, 相は不安定となる²⁹⁾.

Fig. 6. Solvus (solid) and spinodal (dotted) for a symmetric regular solution. Phases within the spinodal are unstable.

この事は $X \approx 0.5$ の組成を持つ均質なある固溶体鉱物を温度 T で合成する事が可能であるならば、逆にこの固溶体の非理想性パラメータの値 W が $W < 2RT$ である事を物語っている。この考えにより、Ganguly and Kennedy³⁰⁾ はパイロープザクロ石 $\text{Mg}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ —グロシュラーザクロ石 $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ の固溶体について $W_{\text{Mg-Ca}}^{\text{gar}}$ の取り得る値の上限を求めた。彼等は、パイロープザクロ石 $\text{Mg}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ とグロシュラーザクロ石 $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ をほぼ等量混合した結晶集合体を 40 kbar, 750°C の条件下で 15 日間反応させ、得られた再結晶生成物を粉碎後、更に 20 日間同じ温度圧力条件下で反応させた。その結果 $X_{\text{Mg}}^{\text{gar}} = 0.45$ なる均質な組成を持つザクロ石固溶体を合成する事ができた。この事から、Ganguly and Kennedy³⁰⁾ は $\text{Mg}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ — $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ ザクロ石が二相分離する温度は高くとも 750°C 以下であるとした。そして、ザクロ石中の Ca^{2+} と Mg^{2+} イオンの混合によって生じる非理想性について、 $W_{\text{Mg-Ca}}^{\text{gar}} = 2RT_c < 4.05 \text{ kcal}$ とした。

3.3. 単一席固溶体を含む反応の平衡定数

3.3.1. 灰長石 ($\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$) の高圧分解反応と $\text{Mg}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ — $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ ザクロ石固溶体の熱力学的性質

Hensen et al.³¹⁾ は $\text{Mg}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ — $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ ザクロ石固溶体の活動度と組成との関係を灰長石の分解³²⁾：

と藍晶石—珪線石相境界：³³⁾³⁴⁾

とを利用して求めた。

化学反応(49)の反応の自由エネルギー変化は

$$\begin{aligned} -\Delta G^0_1 &= -\Delta H^0_1 + T\Delta S^0_1 - P\Delta V^0_1 \\ &= RT\ln K \\ &= RT\ln \frac{a_{\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}}^{\text{gar}} (a_{\text{Al}_2\text{SiO}_5}^{\text{ky}})^2 a_{\text{SiO}_2}^{\text{qz}}}{(a_{\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8}^{\text{pl}})^3} \end{aligned} \quad (51)$$

と与えられる。CaO-Al₂O₃-SiO₂ 系において斜長石、ザクロ石、藍晶石および石英が共存する場合は自由度が1であり、(51)式に表われている各々の相の成分の活動度は全て1となり(a=1)、平衡定数KはK=1となる。従って、ある温度Tにおける化学反応(49)の反応境界の圧力P₁は次の式により、一義的に決定される。すなわち、

$$-\Delta G^0_1 = -\Delta H^0_1 + T\Delta S^0_1 - P_1\Delta V^0_1 = 0 \quad (52)$$

ところがMgO-CaO-Al₂O₃-SiO₂ 系において斜長石、ザクロ石、藍晶石、石英が共存する場合には自由度は2となり(ザクロ石はpyrope-grossular 固溶体を形成する。), ΔG^0 はある温度T圧力Pに対して、

$$\begin{aligned} -\Delta G^0_1 &= -\Delta H^0_1 + T\Delta S^0_1 - P\Delta V^0_1 \\ &= RT\ln K \\ &= RT\ln a_{\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}}^{\text{gar}} \quad (\neq 0) \end{aligned} \quad (53)$$

となり、平衡定数Kは $K = a_{\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}}^{\text{gar}}$ と与えられる。(52)式と(53)式との差から、

$$(P_1 - P)\Delta V^0_1 = RT\ln a_{\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}}^{\text{gar}} \quad (54)$$

が得られる。ここで、P₁は化学反応(49)の温度Tにおける反応境界の圧力であるので、Hariya and Kennedy³²⁾による灰長石の高压分解の実験結果から、P₁は

$$P_1(\text{kbar}) = -1.2 + 0.233T(^{\circ}\text{C}), \quad \Delta V^0 = 66\text{cc} \quad (55)$$

と与えられる。ある温度T、圧力Pにおいて、灰長石、藍晶石、石英と共存するザクロ石の活動度が(54)式によって与えられるので、ザクロ石の組成を知る事ができれば、活動度と組成との関係が決定される。Hensen et al.³¹⁾は実験生成物のほとんどが、灰長石+Ca-Mg ザクロ石+珪線石+石英であったので、藍晶石-珪線石境界³³⁾²³⁾:

$$P_2(\text{kbar}) = -6.5 + 0.021T(^{\circ}\text{C}) \quad (56)$$

を利用して、つまり

の化学反応に対して、(54)式と同様な式:

$$(P_2 - P)\Delta V^0_2 = RT\ln a_{\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}}^{\text{gar}} \quad (58)$$

を得た。ここで、P₂は

$$P_2(\text{kbar}) = -0.46 + 0.0242T(^{\circ}\text{C}); \quad \Delta V^0_2 = -54.4\text{cc} \quad (59)$$

である。ザクロ石に pyrope-grossular 二成分正則溶液を仮定し、(37)式を使うと、(58)式は

$$(P_2 - P)\Delta V^0_2 = 3RT\ln X_{\text{Ca}}^{\text{gar}} + 3W_{\text{Mg-Ca}}^{\text{gar}}(1 - X_{\text{Ca}}^{\text{gar}})^2 \quad (60)$$

Fig. 7. Excess enthalpy of mixing in $(\text{Ca}, \text{Mg})_3\text{Al}_2\text{Si}_8\text{O}_{12}$ for an asymmetric regular solution model (solid curve) and a symmetric regular solution model (dotted curve). Closed circles plus vertical bars: results of calorimetric measurements[37]. Open squares: results at 1300°C[31]. Rotated squares: results at 1200°C[31]. Plus: results at 1100°C [31]. Triangle: results at 1000°C [31].

と変形される。Hensen et al.³¹⁾は、15–21kbar の圧力条件下で、1000–1300°C の温度条件下で合成した灰長石、珪線石、石英と共存するザクロ石の組成を(60)式に代入する事により、

$$W_{\text{Mg-Ca}}^{\text{gar}} (\text{cal/mole}) = 7460 - 4.3T (\text{K}) \quad (61)$$

を得た。これは、過剰エントロピー S^{ex} が $X_{\text{Ca}}^{\text{gar}} = 0.5$ において 1.1 cal/mol/k である事を意味し、 $X_{\text{Ca}}^{\text{gar}} = 0.5$ における混合のエントロピー：

$$\left. S^{\text{mix}} \right|_{X=0.5} = -R(X_{\text{Ca}}^{\text{gar}} \ln X_{\text{Ca}}^{\text{gar}} + X_{\text{Mg}}^{\text{gar}} \ln X_{\text{Mg}}^{\text{gar}}) \Big|_{X=0.5} = 1.38 \text{ cal/mol/k} \quad (62)$$

と奇妙に一致する。彼等の実験では、灰長石とエンスタタイトとが等モルである組成のガラス、珪線石、石英の混合体を出発物質として使っており、その為にガラスが結晶化する際の混合のエントロピーが結果として見掛け上 pyrope-grossular ザクロ石の S^{ex} として表われたと考えられる。

また(61)式は温度上昇に伴って pyrope-grossular ザクロ石の非理想性パラメーターの値が小さくなり、1460°C で $W_{\text{Mg-Ca}}^{\text{gar}} = 0$ となり、pyrope-grossular ザクロ石が理想溶体として、振る舞う事を意味している。ところが、900–1400°C の温度範囲でザクロ石とカンラン石との間における Fe^{2+} と Mg^{2+} との交換平衡（後述）の実験データを解析する事によって、求められた $W_{\text{Mg-Ca}}^{\text{gar}}$ の温度依存性は極めて小さいと考えられる²⁵⁾³⁵⁾³⁶⁾。

一方、Newton et al.³⁷⁾は 970K において、pyrope-grossular ザクロ石の溶解熱を測定し、この系が

$$H^{\text{ex}} (\text{kcal/mol}) = 3(2.0X_{\text{Ca}}^{\text{gar}} + 3.82X_{\text{Mg}}^{\text{gar}})X_{\text{Ca}}^{\text{gar}}X_{\text{Mg}}^{\text{gar}} \quad (63)$$

の過剰エンタルピーを持つ事を示した(Fig. 7)。この非対称型過剰エンタルピーは實際上 $W_{\text{Mg-Ca}}^{\text{gar}} = 2.9 \text{ Kcal/mol}$ の対称型二成分正則溶体と同等の過剰エンタルピーを持ち、我々²⁵⁾²⁵⁾³⁶⁾の結果と一致

している。

更に Hensen et al.³¹⁾ の実験の生成物は $X_{Ca}^{gr} = 0.1 - 0.22$ までの非常に限られた組成範囲のものであるので, pyrope-grossular ザクロ石の全組成範囲をカバーする熱力学的性質を決定した訳ではない。以上の事から Hensen et al.³¹⁾ が得た pyrope-grossular ザクロ石の非理想性パラメーターの値を与えた(61)式は疑わしいと言えよう。

3.3.2. 酸化還元反応

Nafziger and Muan¹⁶⁾ は $FeO-MgO-Al_2O_3$ 系において斜方輝石 $(Mg, Fe)SiO_3$ の活動度 a と組成 X との関係を酸化還元反応を利用して求めた。彼等の方法は鉱物が Fe^{2+} イオンを含む場合、酸素分圧をさげて金属鉄を生じさせ、その時の酸素分圧 P_{O_2} を測定する事によって、鉱物の活動度を求めようとする方法である。斜方輝石を還元すると

の反応により斜方輝石から金属鉄と石英が生ずる。この時、平衡定数は

$$K = \frac{a_{Fe}^{metal} a_{SiO_2}^{qz} (a_{O_2}^{gas})^{1/2}}{a_{FeSiO_3}^{opx}} \quad (64)$$

により与えられる。生じた金属相が Fe だけを含む純相であれば $a_{Fe}^{metal} = 1$ となる。また、 $a_{SiO_2}^{qz} = 1$ である。この時酸素分圧が非常に低いので、酸素ガスは理想気体と考えられる。従って、 $a_{O_2}^{gas}$ は

$$a_{O_2}^{gas} = P_{O_2} \quad (65)$$

とする事ができる。この時反応の自由エネルギー変化は

$$\begin{aligned} \Delta G^0 &= -RT \ln K \\ &= RT \ln a_{FeSiO_3}^{opx} - 1/2 RT \ln P_{O_2} \end{aligned} \quad (66)$$

と与えられる。斜方輝石の熱力学的性質を正則溶液で近似すると、活動度係数 $\gamma_{FeSiO_3}^{opx}$ は(36)式と(23)式とから

$$RT \ln \gamma_{FeSiO_3}^{opx} = W_{Fe \cdot Mg}^{opx} (1 - X_{Fe}^{opx})^2 \quad (67)$$

と与えられるので、反応の自由エネルギーは(66)式から

$$\Delta G^0 = RT \ln X_{Fe}^{opx} + W_{Fe \cdot Mg}^{opx} (1 - X_{Fe}^{opx})^2 - 1/2 RT \ln P_{O_2} \quad (68)$$

と変形される。斜方斜石を正則溶液として仮定する事が正しければ、一定の温度条件のもとでは、 $(1 - X_{Fe}^{opx})^2$ に対して $\ln X_{Fe}^{opx} - 1/2 \ln P_{O_2}$ をプロットすると一つの直線が得られる筈である。そしてその直線の傾きが $-W_{Fe \cdot Mg}^{opx}/RT$ であり、 $(1 - X_{Fe}^{opx})^2 = 0$ での $\ln X_{Fe}^{opx} - 1/2 \ln P_{O_2}$ の値が $\Delta G^0/RT$ として与えられる筈である。Fig. 8 に Nafziger and Muan¹⁶⁾ による $1250^\circ C$ での実験結果を示す。彼等はこの結果から斜方輝石の非理想性パラメーターの値として

$$W_{Fe \cdot Mg}^{opx} = 490 \pm 840 \text{ cal/mol}$$

を得た。

Kawasaki and Matsui²⁵⁾ は斜方輝石とザクロ石と相関係(後述)からこれよりはるかに大きな $W_{Fe \cdot Mg}^{opx}$ を与えた。

Fig. 8. $(\ln X_{\text{FeSiO}_3} - 1/2 \ln P_{\text{O}_2})$ vs. $(1 - X_{\text{FeSiO}_3})^2$ for the pyroxene-quartz equilibria at 1250°C [16].

3.3.3. カンラン石—ザクロ石間の Fe^{2+} — Mg^{2+} 交換反応

カンラン石 $(\text{Fe}, \text{Mg})_2\text{SiO}_4$ とザクロ石 $(\text{Ca}, \text{Fe}, \text{Mg})_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ との間における Fe^{2+} と Mg^{2+} との交換反応^{23) 25) 35) 36)} :

はザクロ石レーゾライトの岩石学的研究に欠かす事のできない重要な系である。Kawasaki³⁶⁾ と O'Neill and Wood³⁵⁾ はこの化学反応がよい地質温度計である事を独立に示した。化学反応(70)の平衡の条件は、

$$\frac{1}{2} \mu_{\text{Fe}_2\text{SiO}_4}^{\text{ol}} + \frac{1}{3} \mu_{\text{Mg}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}}^{\text{gar}} = \frac{1}{2} \mu_{\text{Mg}_2\text{SiO}_4}^{\text{ol}} + \frac{1}{3} \mu_{\text{Fe}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}}^{\text{gar}} \quad (71)$$

である。反応の自由エネルギー変化 ΔG^0 は

$$\begin{aligned} -\Delta G^0 &= -\frac{1}{2} (\mu_{\text{Mg}_2\text{SiO}_4}^{\text{ol}} - \mu_{\text{Fe}_2\text{SiO}_4}^{\text{ol}}) - \frac{1}{2} (\mu_{\text{Fe}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}}^{\text{gar}} - \mu_{\text{Mg}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}}^{\text{gar}}) \\ &= RT \ln \frac{(a_{\text{Mg}_2\text{SiO}_4}^{\text{ol}})^{1/2} (a_{\text{Fe}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}}^{\text{gar}})^{1/3}}{(a_{\text{Fe}_2\text{SiO}_4}^{\text{ol}})^{1/2} (a_{\text{Mg}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}}^{\text{gar}})^{1/3}} \end{aligned} \quad (72)$$

と定義される。ln の中身を平衡定数 $K_{\text{Fe-Mg}}^{\text{ol-gar}}$ と定義する。この $K_{\text{Fe-Mg}}^{\text{ol-gar}}$ は温度圧力が一定であれば、一定の値を持つ。カンラン石に Fe_2SiO_4 — Mg_2SiO_4 二成分正則溶液を仮定し、ザクロ石に $(\text{Ca}, \text{Fe}, \text{Mg})_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ 三成分正則溶液を仮定すると、各端成分の活動度は(36)式により、次の様に与えられる。

$$RT \ln a_{\text{Fe}_2\text{SiO}_4}^{\text{ol}} = 2RT \ln X_{\text{Fe}}^{\text{ol}} + 2W_{\text{Fe-Mg}}^{\text{ol}} (X_{\text{Mg}}^{\text{ol}})^2 \quad (73 \text{ a})$$

$$RT \ln a_{\text{Mg}_2\text{SiO}_4}^{\text{ol}} = 2RT \ln X_{\text{Mg}}^{\text{ol}} + 2W_{\text{Fe-Mg}}^{\text{ol}} (X_{\text{Fe}}^{\text{ol}})^2 \quad (73 \text{ b})$$

$$RT \ln a_{\text{Fe}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}}^{\text{gar}} = 3RT \ln X_{\text{Fe}}^{\text{gar}} - 3W_{\text{Mg-Ca}}^{\text{gar}} X_{\text{Mg}}^{\text{gar}} X_{\text{Ca}}^{\text{gar}} + 3(1 - X_{\text{Fe}}^{\text{gar}}) (W_{\text{Fe-Mg}}^{\text{gar}} X_{\text{Mg}}^{\text{gar}} + W_{\text{Ca-Fe}}^{\text{gar}} X_{\text{Ca}}^{\text{gar}}) \quad (73 \text{ c})$$

Fig. 9. The apparent equilibrium coefficients vs. Fe^{2+} contents in olivine for the exchange of Fe^{2+} and Mg^{2+} between olivine and garnet at 30 kbar and 1200°C [35].

Curves are the calculated Fe-Mg partitioning for the various content of Ca^{2+} in garnet. Closed circles: results in Ca-free systems. Rotated squares: garnets contain less than 10 mole % in grossular component. Plus: garnets less than 20 mol % in grossular component.

$$RT \ln a_{\text{Mg}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}}^{\text{gar}} = 3RT \ln X_{\text{Mg}}^{\text{gar}} - 3W_{\text{Ca}\cdot\text{Fe}}^{\text{gar}} X_{\text{Ca}}^{\text{gar}} X_{\text{Fe}}^{\text{gar}} + 3(1 - X_{\text{Mg}}^{\text{gar}}) (W_{\text{Fe}\cdot\text{Mg}}^{\text{gar}} X_{\text{Fe}}^{\text{gar}} + W_{\text{Mg}\cdot\text{Ca}}^{\text{gar}} X_{\text{Ca}}^{\text{gar}}) \quad (73 \text{ d})$$

$$RT \ln a_{\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}}^{\text{gar}} = 3RT \ln X_{\text{Ca}}^{\text{gar}} - 3W_{\text{Fe}\cdot\text{Mg}}^{\text{gar}} X_{\text{Fe}}^{\text{gar}} X_{\text{Mg}}^{\text{gar}} + 3(1 - X_{\text{Ca}}^{\text{gar}}) (W_{\text{Ca}\cdot\text{Fe}}^{\text{gar}} X_{\text{Fe}}^{\text{gar}} + W_{\text{Mg}\cdot\text{Ca}}^{\text{gar}} X_{\text{Mg}}^{\text{gar}}) \quad (73 \text{ e})$$

(73) 式を (72) 式に代入すると ΔG° は

$$\begin{aligned} -\Delta G^\circ = & RT \ln \frac{X_{\text{Mg}}^{\text{ol}} X_{\text{Fe}}^{\text{gar}}}{X_{\text{Fe}}^{\text{ol}} X_{\text{Mg}}^{\text{gar}}} - (1 - 2X_{\text{Fe}}^{\text{ol}}) W_{\text{Fe}\cdot\text{Mg}}^{\text{ol}} \\ & + (X_{\text{Mg}}^{\text{gar}} - X_{\text{Fe}}^{\text{gar}}) W_{\text{Fe}\cdot\text{Mg}}^{\text{gar}} - X_{\text{Ca}}^{\text{gar}} (W_{\text{Mg}\cdot\text{Ca}}^{\text{gar}} - W_{\text{Ca}\cdot\text{Fe}}^{\text{gar}}) \end{aligned} \quad (74)$$

となる。平衡定数 $K_{\text{Fe}\cdot\text{Mg}}^{\text{ol}\cdot\text{gar}}$ と区別する為に、

$$K' = \frac{X_{\text{Mg}}^{\text{ol}} X_{\text{Fe}}^{\text{gar}}}{X_{\text{Fe}}^{\text{ol}} X_{\text{Mg}}^{\text{gar}}} \quad (75)$$

で表わされる量 K' をみかけの分配係数と呼ぶ。(74) 式の最後の項はザクロ石中の Ca^{2+} と Mg^{2+} との相互作用による過剰エネルギー $W_{\text{Mg}\cdot\text{Ca}}^{\text{gar}}$ と Ca^{2+} と Fe^{2+} 対の相互作用エネルギー $W_{\text{Ca}\cdot\text{Fe}}^{\text{gar}}$ との差であり、ザクロ石中の Ca^{2+} の存在によるカンラン石—ザクロ石間の Fe^{2+} — Mg^{2+} 分配に及ぼす効果と解釈される。つまり、もし

$$\Delta W^{\text{gar}} = W_{\text{Mg}\cdot\text{Ca}}^{\text{gar}} - W_{\text{Ca}\cdot\text{Fe}}^{\text{gar}}$$

なる量が正であるならば、ザクロ石中の Ca^{2+} 含有量が増加すると、みかけの分配係数 K' が増加

する事が(74)式により明らかである (Fig. 9).

Ca を含まない系では(74)式は次の様に変形される。即ち、

$$- \Delta G^0 = RT \ln K' - (1 - 2X_{\text{Fe}}^{\text{ol}}) W_{\text{Fe} \cdot \text{Mg}}^{\text{ol}} + (1 - 2X_{\text{Fe}}^{\text{gar}}) W_{\text{Fe} \cdot \text{Mg}}^{\text{gar}} \quad (76)$$

ある与えられた温度圧力条件下で、平衡に共存するカンラン石とザクロ石との化学組成のデータが与えられると、(74)式または(76)式に $X_{\text{Fe}}^{\text{ol}}$, $X_{\text{Fe}}^{\text{gar}}$ を代入して代数的に、もしくは最小二乗法により熱力学パラメーター $\Delta G^0 (= \Delta H^0 - T \Delta S^0 + P \Delta V^0)$, $W_{\text{Fe} \cdot \text{Mg}}^{\text{gar}}$, $W_{\text{Fe} \cdot \text{Mg}}^{\text{ol}}$, ΔW^{gar} を求める事ができる。この場合次の事に注意を払わなければならない。即ち

(A) 観測量 X に対して(74)式または(76)式は非線型である事。

(B) 最小二乗法を(74)式または(76)式に適用すると $W_{\text{Fe} \cdot \text{Mg}}^{\text{ol}}$ や $W_{\text{Fe} \cdot \text{Mg}}^{\text{gar}}$ そのものの値よりも $\Delta W (= W_{\text{Fe} \cdot \text{Mg}}^{\text{ol}} - W_{\text{Fe} \cdot \text{Mg}}^{\text{gar}})$ の値の方が精度良く決定される^{24,35)}。(A)に関して、例えば、式(76)を次の様に変形して、

$$A = Z - B(1 - 2X) + C(1 - 2Y) \quad (77)$$

ここで、

$$A = -\Delta G^0/RT, \quad B = W_{\text{Fe} \cdot \text{Mg}}^{\text{ol}}/RT, \quad C = W_{\text{Fe} \cdot \text{Mg}}^{\text{gar}}/RT, \quad X = X_{\text{Fe}}^{\text{ol}}, \quad Y = X_{\text{Fe}}^{\text{gar}}, \quad Z = \ln K'$$

とする。この(77)式が X, Y, Z に関して線型であるとして、 X, Y, Z のそれぞれの重みを各データについて等しいと仮定した上で、(77)式に最小二乗法を適用してパラメーター A, B, C を求めるという方法がしばしば行なわれる、この方法を使うと、Fe に富んだデータもしくは Mg に富んだデータに不当に大きな重みがかかってしまう事になる²⁴⁾。この事は、みかけの分配係数 $K' (= \frac{X_{\text{Mg}}^{\text{ol}} X_{\text{Fe}}^{\text{gar}}}{X_{\text{Fe}}^{\text{ol}} X_{\text{Mg}}^{\text{gar}}})$ の誤差を見積ると容易に理解できる。例えば $X_{\text{Fe}}^{\text{ol}} = 0.500 \pm 0.001$, $X_{\text{Fe}}^{\text{gar}} = 0.600 \pm 0.001$ という組成が与えられた場合みかけの分配係数は誤差伝播法：

$$\begin{aligned} (\sigma_{K'})^2 &= \left(\frac{\partial K'}{\partial X_{\text{Fe}}^{\text{ol}}} \right)^2 (\sigma_{X_{\text{Fe}}^{\text{ol}}})^2 + \left(\frac{\partial K'}{\partial X_{\text{Fe}}^{\text{gar}}} \right)^2 (\sigma_{X_{\text{Fe}}^{\text{gar}}})^2 \\ &= (K')^2 \left\{ \frac{(\sigma_{X_{\text{Fe}}^{\text{ol}}})^2}{(X_{\text{Fe}}^{\text{ol}})^2 (1 - X_{\text{Fe}}^{\text{ol}})^2} + \frac{(\sigma_{X_{\text{Fe}}^{\text{gar}}})^2}{(X_{\text{Fe}}^{\text{gar}})^2 (1 - X_{\text{Fe}}^{\text{gar}})^2} \right\} \end{aligned} \quad (78)$$

により $K' = 1.500 \pm 0.009$ を得る。この K' の相対誤差は 0.6% となる。ところが系が Mg に富む場合、例えば $X_{\text{Fe}}^{\text{ol}} = 0.07 \pm 0.001$, $X_{\text{Fe}}^{\text{gar}} = 0.100 \pm 0.001$ の組成に対して $K' = 1.48 \pm 0.03$ となり K' の相対誤差は 2% に達する。従って、(77)式の形の線型方程式で X, Y, Z のそれぞれの重みを各データについて等しいと仮定して、熱力学パラメータを求めるという方法は統計学的に誤りである。付録に(76)式型の条件方程式に最小二乗法を適用する場合の数学的基礎を与えた。

(B)に関して、(76)式は次の様に変形される。即ち

$$- \Delta G^0 = RT \ln K' - (W_{\text{Fe} \cdot \text{Mg}}^{\text{ol}} - W_{\text{Fe} \cdot \text{Mg}}^{\text{gar}}) (1 - 2X_{\text{Fe}}^{\text{ol}}) - 2W_{\text{Fe} \cdot \text{Mg}}^{\text{gar}} (X_{\text{Fe}}^{\text{gar}} - X_{\text{Fe}}^{\text{ol}}) \quad (79)$$

共存する相の組成が $X_{\text{Fe}}^{\text{ol}} = 0$ から $X_{\text{Fe}}^{\text{ol}} = 1$ まで変化する場合、(79)式の $(W_{\text{Fe} \cdot \text{Mg}}^{\text{ol}} - W_{\text{Fe} \cdot \text{Mg}}^{\text{gar}})$ の係数 $(1 - 2X_{\text{Fe}}^{\text{ol}})$ の値は -1 から 1 まで変化する。ところが $2W_{\text{Fe} \cdot \text{Mg}}^{\text{gar}}$ の係数 $(X_{\text{Fe}}^{\text{gar}} - X_{\text{Fe}}^{\text{ol}})$ の値はせいぜい 0 から 0.2 程度までしか変化しない。この事は、非理想パラメーターの差 $\Delta W (= W_{\text{Fe} \cdot \text{Mg}}^{\text{ol}} - W_{\text{Fe} \cdot \text{Mg}}^{\text{gar}})$ の値の方が非理想パラメーターそのもの $(W_{\text{Fe} \cdot \text{Mg}}^{\text{ol}}$ や $W_{\text{Fe} \cdot \text{Mg}}^{\text{gar}})$ の値よりも精度良く決定されるという事を物

Table. 2. Values of thermodynamic parameters for the Fe-Mg partitioning between olivine and garnet (values in cal/mol).

ΔG°	$-1248 + 0.8242T(K) - 14.27P(\text{kbar})$
$W_{\text{Fe} \cdot \text{Mg}}^{\text{ol}}$	$1568 + 1.56P(\text{kbar})$
$W_{\text{Fe} \cdot \text{Mg}}^{\text{gar}}$	$949 - 0.33P(\text{kbar})$
ΔW^{gar}	2935

Fig. 10. The P-T relations (solid lines) estimated from Fe-Mg partitioning between olivine and garnet. Vertical and horizontal bars are the standard errors in the estimated temperatures and pressures from the olivine-orthopyroxene-garnet geobarometry and geothermometry (see text).

語っている^{21,23,24,35}。

Table 2 にカンラン石とザクロ石との間における Fe^{2+} と Mg^{2+} との分配平衡に関する熱力学パラメータの値²⁵⁾を与えた。これらのパラメータの値を使うと、共存するカンラン石とザクロ石の化学組成のデータから平衡温度と圧力との関係³⁶⁾が求められる (Fig. 10)。

付録. 元素交換反応のデータを使って熱力学パラメータの値を推定する為の最小二乗法。
(76)式は

$$F = A - \ln \frac{(1-X)Y}{X(1-Y)} + B(1-2X) - C(1-2Y) \quad (\text{A1})$$

の条件式に書き直す事が出来る。

ここで

$$A = -\Delta G^\circ/RT, B = W_{\text{Fe} \cdot \text{Mg}}^{\text{ol}}/RT, C = W_{\text{Fe} \cdot \text{Mg}}^{\text{gar}}/RT$$

である。観測値 X, Y がそれぞれ σ_X, σ_Y の誤差もしくは $\omega_X (=1/\sigma_X^2)$, $\omega_Y (=1/\sigma_Y^2)$ の重みを持つとする。観測値 X, Y に対応する計算値をそれぞれ x, y とし熱力学パラメーターの真の値を a, b, c 近似値を A, B, C とすると、

$$F(x, y; a, b, c) = 0 \quad (\text{A2})$$

$$F = F(X, Y; A, B, C) \neq 0 \quad (\text{A3})$$

となる。観測値と計算値との差を

$$V_x = X - x, \quad V_y = Y - y \quad (\text{A4})$$

とすると、最小二乗法の要請⁸⁰⁾は

$$\begin{aligned} S &= \sum \omega_X (X - x)^2 + \sum \omega_Y (Y - y)^2 \\ &= \sum \omega_X V_x^2 + \sum \omega_Y V_y^2 \end{aligned} \quad (\text{A5})$$

で与えられる S が最小となる様子をパラメーターの値を見積るという事である。つまり、

$$1/2 \delta S = \sum \omega_X V_x \delta V_x + \sum \omega_Y V_y \delta V_y = 0 \quad (\text{A6})$$

である。(A3)式を x, y, a, b, c のまわりで Taylor 展開すると、

$$F = F_x V_x + F_y V_y + F_a A_0 + F_b B_0 + F_c C_0 \quad (\text{A7})$$

となる。ここで、

$$A_0 = A - a, \quad B_0 = B - b, \quad C_0 = C - c, \quad F_x = \frac{\partial F}{\partial x}, \quad \dots, \quad$$

とする。(A7)式から

$$dF = F_x \delta V_x + F_y \delta V_y + F_a \delta A_0 + F_b \delta B_0 + F_c \delta C_0 = 0 \quad (\text{A8})$$

を得る。未定数 λ を使って、(A6)式と(A8)式とから

$$\sum (\omega_X V_x - \lambda F_x) \delta V_x + \sum (\omega_Y V_y - \lambda F_y) \delta V_y + \sum \lambda F_a \delta A_0 + \sum \lambda F_b \delta B_0 + \sum \lambda F_c \delta C_0 = 0 \quad (\text{A9})$$

を得る。(A9)式が常に成立する為には、

$$\omega_X V_x - \lambda F_x = 0 \quad (\text{A10x})$$

$$\omega_Y V_y - \lambda F_y = 0 \quad (\text{A10y})$$

$$\sum \lambda F_a = 0 \quad (\text{A10a})$$

$$\sum \lambda F_b = 0 \quad (\text{A10b})$$

$$\sum \lambda F_c = 0 \quad (\text{A10c})$$

でなければならない。(A10x)式および(A10y)式とから、組成 X, Y の観測値と計算値との差は

$$V_x = \lambda F_x / \omega_X, \quad V_y = \lambda F_y / \omega_Y \quad (\text{A11})$$

となる。これを(A5)式に代入すると、 S は(A5)式のかわりに、

$$S = \sum \lambda^2 (F_x^2 / \omega_X + F_y^2 / \omega_Y) \quad (\text{A5a})$$

を得る。(A11)式を(A7)式に代入すると、(A7)式のかわりに次の様な F の表式を得る。

$$F = \sum \lambda (F_x^2 / \omega_X + F_y^2 / \omega_Y) + F_a A_0 + F_b B_0 + F_c C_0 \quad (\text{A7a})$$

ここで、

$$L = (F_x^2 / \omega_X + F_y^2 / \omega_Y) \quad (\text{A12})$$

とおくと、SおよびFは

$$S = \sum \lambda^2 L \quad (\text{A5 b})$$

$$F = \lambda L + F_a A_0 + F_b B_0 + F_c C_0 \quad (\text{A7 b})$$

となり、またLは観測値 X, Y の誤差 σ_x, σ_y を使うと、

$$L = (F_x \sigma_x)^2 + (F_y \sigma_y)^2 \quad (\text{A12 a})$$

と与えられる。このLは観測値 X, Y が σ_x, σ_y の誤差を持っている時、誤差伝播の法則によって、見積もられたFの誤差の二乗をあたえる。またこの場合Lは

$$L = \left\{ \frac{1}{X(1-X)} - 2B \right\}^2 \sigma_x^2 + \left\{ \frac{1}{Y(1-Y)} - 2C \right\}^2 \sigma_y^2 \quad (\text{A12 b})$$

であるので、 $X \rightarrow 0$, $X \rightarrow 1$ (又は $Y \rightarrow 0$, $Y \rightarrow 1$) の時Lの値は無限大となる。この事は端成分に近いデータ ($X=0$ または $X=1$) 程、Fの誤差が大きくなり、従って、Fの重み ($=1/L$) が小さくなる事を意味している²⁴⁾。これは本文で述べた様に中間組成 ($X \approx 0.5$) における元素分配のデータが端成分に近いデータよりも本質的に大きな重みを持つという事を意味している。またこのLは

$$\frac{1}{X(1-X)} - 2B = \frac{1}{Y(1-Y)} - 2C = 0 \quad (\text{A13})$$

の時、つまり共存する2相が同時にスピノーダル分解 ((46)式参照) を起こした場合、 $L=0$ となり、Fの重みが無限大となる。

(A7)式および(A12)式から λ は

$$\lambda = (F - F_a A_0 - F_b B_0 - F_c C_0) / L \quad (\text{A14})$$

と与えられる。これを(A10)式に代入すると、 A_0, B_0, C_0 に関する連立方程式

$$\left[\frac{F_a F_c}{L} \right] A_0 + \left[\frac{F_a F_b}{L} \right] B_0 + \left[\frac{F_a F_c}{L} \right] C_0 = \left[\frac{F F_a}{L} \right] \quad (\text{A15 a})$$

$$\left[\frac{F_b F_a}{L} \right] A_0 + \left[\frac{F_b F_b}{L} \right] B_0 + \left[\frac{F_b F_c}{L} \right] C_0 = \left[\frac{F F_b}{L} \right] \quad (\text{A15 b})$$

$$\left[\frac{F_c F_a}{L} \right] A_0 + \left[\frac{F_c F_b}{L} \right] B_0 + \left[\frac{F_c F_c}{L} \right] C_0 = \left[\frac{F F_c}{L} \right] \quad (\text{A15 c})$$

を得る。ここで Gauss 記号 $[]$ は総和を意味する。この連立方程式 (正規方程式) を解く事により A_0, B_0, C_0 が求められる。さらに、(A4b)式から

$$a = A - A_0, \quad b = B - B_0, \quad c = C - C_0$$

により、パラメーターの値を見積る事が出来る。またこれらの a, b, c を(A3b)式の A, B, C に代入して繰り返し計算を行なう事によって、より真の値に近いパラメーターの値を見積る事が出来る。

(A11)式から観測点(X, Y)と計算点(x, y)とを結ぶ直線方程式

$$Y - y = \frac{\omega_x F_y}{\omega_y F_x} (X - x) \quad (\text{A16})$$

が得られる。これは $\omega_x = \omega_y$ の時、観測点(X, Y)から曲線Fにたてた垂線と曲線との交点(X, Y)がに対応する計算点(x, y)である事を示している (Fig. 11)。

(A15)式の A_0, B_0, C_0 の係数から作られる行列 A の逆行列 A^{-1} を

Fig. 11. Relation between observed and calculated points.
The slope of the line segment Q joining the observed and calculated points is perpendicular to the tangent of calculated curve if $\omega_X = \omega_Y$.

If not, the slope of Q = $-\frac{\omega_X}{\omega_Y} \cdot \frac{1}{\text{the slope of the curve}}$.

$$A^{-1} = \begin{pmatrix} c_{11}c_{12}c_{13} \\ c_{21}c_{22}c_{23} \\ c_{31}c_{32}c_{33} \end{pmatrix} \quad (\text{A17})$$

とすると、パラメーター a, b, c の推定誤差は

$$\sigma_a^2 = c_{11} \frac{S}{n-3}, \quad \sigma_b^2 = c_{22} \frac{S}{n-3}, \quad \sigma_c^2 = c_{33} \frac{S}{n-3} \quad (\text{A18})$$

により与えられる³⁸⁾.

文 献

- 1) 坂野昇平・松井義人：地球の物質科学Ⅲ —岩石・鉱物の地球化学— 第2章, 63, 岩波講座地球科学4, 岩波書店.
- 2) Wood, B.J. and Fraser, D.G.: Elementary Thermodynamics For Geologists. Oxford Univ. Press (1977).
- 3) Coes, L. Jr.: Science, 118, 131 (1953).
- 4) Roy, R. and Frushour, R.H.: Jour. Amer. Ceramic Sci., 54, 589 (1971).
- 5) Naka, S., Ito, S. and Inagaki, M.: Jour. Amer. Ceramic Soc., 55, 323 (1972).
- 6) Bohler, R. and Arndt, J.: Contrib. Mineral. Petrol., 43, 149 (1974).
- 7) Weaver, J.S., Chipman, D.W. and Takahashi, T.: Amer. Mineral., 64, 606 (1979).
- 8) Akella, J.: N.Jb. Miner. Mh., H 5, 217 (1979).
- 9) Mirwald, P.W. and Massone, H.-J.: N.Jb. Miner. Mh., 469 (1980).
- 10) Mirwald, P.W. and Massone, H.-J.: Jour. Geophys. Res., 85, B 12, 6983 (1980).
- 11) Bohlen, S.R. and Boettcher, A.L.: Jour. Geophys. Res., 87, 7073 (1982).

- 12) Smyth, J.R. and Hatton, C.J.: *Earth Planet. Sci. Letters*, **34**, 284 (1977).
- 13) Chopin, C.: *Contrib. Mineral. Petrol.*, **86**, 107 (1984).
- 14) Gordon, T.M.: *Jour. Geol.*, **81**, 199 (1973).
- 15) Ramberg, H. and DeVore, G.: *Jour. Geol.*, **59**, 193 (1951).
- 16) Nafziger, R.H. and Muan, A.: *Amer Mineral.*, **52**, 1364 (1967).
- 17) Kitayama, K. and Katsura, T.: *Bull. Chem. Soc. Japan*, **41**, 1146 (1986).
- 18) Medaris, L.G.Jr.: *Amer. Jour. Sci.*, **267**, 945 (1969).
- 19) Larimer, J.W.: *Geochim. Cosmochim. Acta*, **32**, 1187 (1963).
- 20) Saxena, S.K.: *Contrib. Mineral. Petrol.*, **22**, 147 (1969).
- 21) Matsui, Y. and Nishizawa, O.: *Bull. Soc. Fr. Mineral. Cristallogr.*, **97**, 122 (1974).
- 22) Obata, M., Banno, S. and Mori, T.: *Bull. Soc. fr. Mineral. Cristallogr.*, **97**, 101 (1974).
- 23) Kawasaki, T. and Matsui, Y.: *Earth Planet. Sci. Letters*, **37**, 159 (1977).
- 24) Kawasaki, T. and Matsui, Y.: *Geochem. Jour.*, **12**, 173 (1978).
- 25) Kawasaki, T. and Matsui, Y.: *Geochim. Cosmochim. Acta*, **47**, 1661 (1983).
- 26) Sack, R.O.: *Contrib. Mineral. Petrol.*, **71**, 257 (1980).
- 27) Wood, B.J. and Kleppa, O.J.: *Geochim. Cosmochim. Acta*, **45**, 529 (1981).
- 28) Chatillon, C., Newton, R.C., Perkins, D. and Kleppa, O.J.: *Geochim. Cosmochim. Acta*, **47**, 1597 (1983).
- 29) Thompson, J.B.Jr.: in *Researches in Geochemistry 2*. (P.H. Abelson, ed.) Wiley, New York, N. Y., 340 (1967).
- 30) Ganguly, J. and Kenndy, G.C.: *Contrib. Mineral. Petrol.*, **48**, 137 (1974).
- 31) Hensen, B.J., Schmidt, R. and Wood, B.J.: *Contrib. Mineral. Petrol.*, **51**, 161 (1975).
- 32) Hariya, Y. and Kennedy, G.C.: *Amer. Jour. Sci.*, **266**, 193 (1968).
- 33) Richardson, S.W., Bell, P.M. and Gilbert, M.C.: *Amer. Jour. Sci.*, **266**, 513 (1968).
- 34) O'Hara, M.J.P., Richardson, S.W. and Wilson, G.: *Contrib. Mineral. Petrol.*, **32**, 48 (1971).
- 35) O'Neill, H. St. C. and Wood, B.J.: *Contrib. Mineral. Petrol.*, **70**, 59 (1979).
- 36) Kawasaki, T.: *J. Japan. Assoc. Petr. Econ. Geol.*, **74**, 395 (1979).
- 37) Newton, R.C., Charlu, T.V. and Kleppa, O.J.: *Geochim. Cosmochim. Acta*, **41**, 369 (1977).
- 38) Boyd, F.R. and Finger, L.W.: *Carnegie Inst. Wash. Yb.*, **74**, 519 (1975).
- 39) Deming, W.E.: *Statistical Adjustment of Data*. Wiley, New York (1943).