総 説

岩石中の非平衡組織

西山 忠男*

Non-equilibrium Textures in Rocks

Tadao NISHIYAMA*

Abstract: This review presents a recent progress in theoretical analysis of non-equilibrium textures in rocks. Classical irreversible thermodynamics provides a powerful tool for the analysis in a linear non-equilibrium regime not far from equilibrium. First we discuss the rate-determining processes and resulting non-equilibrium textures based on Fisher's¹⁾ method. This analysis clarifies the relationship between three rate-determining processes: the diffusion-controlled, the reaction-controlled, and the heat-flow-controlled processes in metamorphism. Discussions extends into characteristics of various non-equilibrium textures such as reaction zones, composite veins, oscillatory zoning, comb layering, and metamorphic layering. Strategies for the analysis of these non-equilibrium textures and what informations we can get from them are also discussed. Finally, the most successful method for the analysis of diffusion-controlled structures developed by Fisher³⁾ and Joesten²⁾, the steady diffusion model, is explained in detail, and the application to a natural example, an olivine-plagioclase corona, by Nishiyama³⁾ is summarized. Steady state coupling of diffusional fluxes and chemical reactions at the layer contacts reduces to mass balance relationships having phenomenological coefficients' ratios as unknown parameters. The parameters control the stability of zonal arrangements and also determine the exchange relationships of diffusing components between mineral layers.

1. はじめに

地球科学者の目指すところは、地球の構造と進化の解明と言っても過言ではないであろう。岩石・鉱物・鉱床学者も岩石や鉱物、鉱床の構造や成因の解明を通じて、この問題に取り組んでいる。ところで、岩石・鉱物・鉱床の“成因”と言った時、我々は何を知れば“分った”と満足するのだろうか。ちなみにBowenは、“火成岩の多様性を生み出すメカニズムは何か”という問題意識をその著書の中で強く表明している。Bowenにとっては、そのメカニズムを知ることが、火成岩の成因を知る事と同義であったに違いない。一方、変成岩岩石学においては、変成相と変成相系列の確立を通じて変成帯の進化を議論することが学問の王道であった。その目的がほとんど達成せられた現在、変成岩の研究は実に多様な方向に分岐して進みつつある。その中の一つの方向が、岩石に記録された非平衡組織から、変成作用の動的プロセスに

関する情報を読み取ろうという努力である。平衡状態にあった時の温度圧力条件を推定することが、岩石の成因を解明することの一つの柱であるとすれば、平衡状態に到達しようとする過程を読み取る事で変成作用のメカニズムを明らかにすることは、そのもう一つの柱であると言えるだろう。これらは車の両輪の如く、相補うべき研究であるが、残念ながら日本においては、非平衡組織や動的プロセスに取り組んでいる人は、世界の研究者の比率から見て極めて少ない。その理由の一つは、分りやすい日本語の解説がないために、若い人がこの分野に参入しづらいという状況にあるのではないだろうか。非平衡組織の研究には実に多様なアプローチがあり、初学者にとっては、何から手をつけたらよいか見当が付きにくいだろう。そこでここでは、そのアプローチの一つである線形不可逆過程の熱力学を基礎とする解析法¹⁻³⁾を紹介したい。この解析法の基礎は80年代初頭にはほぼ完成し、その後多くの応用と理論の拡張^{4,6)}が試みられている。本論では、初学者を念頭において、理論の基礎的部分を丁寧に説明し、最近の進歩を追うための足掛かりを与えたい。また、岩石中の非平衡組織の実例を幾つか紹介し、その各々に対して、どのような解析法が可能で、それに

1993年11月22日受理

*九州大学理学部地球惑星科学教室

Department of Earth & Planetary Sciences, Kyushu University, 10-1, Hakozaki 6-chome, Higashi-ku, Fukuoka 812, Japan

よってどのような情報が得られるかということも併せて議論する。

2. 不可逆過程の熱力学の現在

この総説では、古典的不可逆過程の熱力学 (classical Irreversible thermodynamics: CIT) の岩石鉱物科学への応用を述べるのであるが、その前に今日の熱力学の体系におけるCITの占める位置について述べておきたい。

今日、不可逆過程の熱力学と呼ばれるものには少なくとも3つの定式化がある。CIT, 連続体の熱力学(Rational Thermodynamics: RT), 拡張された不可逆過程の熱力学(Extended Irreversible Thermodynamics: EIT) の3つがそれである。局所平衡の仮定¹⁾を最大の柱とするCITは、1960年代にはほぼ完成し、多くの有用な応用が物理化学の諸分野でなされた。deGroot & Mazur²⁾を始めとする数冊の教科書⁸⁻¹¹⁾が現在も手に入り、地球科学者にとって最も取付き易く、応用範囲も広い定式化である。これに対してCITとはまったく異なる定式化が、Coleman, Noll, Truesdellといった連続体力学の研究者によってなされた。これは“記憶を有する”物質の構成方程式を正しく導くことに主眼をおいた定式化で、RTと呼ばれる(“rational”は“有理”と訳されることが多いが、Truesdellによれば“正統的、健全な、合理的”といったニュアンスの言葉であるが、ここでは端的に内容を表す上記の訳語を用いた)。

RTは1970年代にはほぼ完成し、その応用を含めた成書¹²⁾が利用できる。また最近、局所平衡の仮定に拠らず、線形領域を越えた広い応用範囲を持つ理論の建設が進行中であり、これらはEITと呼ばれている。EITは、学派によって幾つかの定式化があり¹³⁻¹⁴⁾、現段階では、CITのように統一された理論体系とはなっていない。これらとは別に、非平衡非線形領域の構造形成の問題に対する熱物理学的なアプローチとして、Prigogine一派の散逸構造の理論¹⁵⁾やHakenによるシナジェティクスの理論¹⁶⁾がある。この総説では、CITの範囲で議論を進めるので、以下にCITの骨子を簡単にまとめておく。

2.1 古典的不可逆過程の熱力学(CIT)

CITは、局所平衡(local equilibrium)の仮定の上に建設された理論である。局所平衡の仮定とは“全体としては非平衡状態にある系も、巨視的熱力学関数が定義できる程度の微小部分(セル)に分けて考えれば、その各々にお

いて、平衡状態にある均一な巨視的系におけるのと同様な熱力学的関係が成立する”というものである。この仮定の意味するところは、

(1) 平衡の熱力学で定義される熱力学量(温度やエントロピーなど)は、分割された各セル内において、平衡状態にある場合と同じ量として厳密に定義される。それらは各セル内で均一であるが、セル毎に異なった値をとる。それらの量は、空間と時間の関数として連続的に変化することができる。

(2) 平衡状態で成立する状態変数間の関係が、各セル内においても成立する。

(3) 局所平衡の仮定は、局所的な熱力学的安定性の条件(比熱の正値性など)を満足させる。

このような局所平衡の仮定に基づいて構築されたCITは、次のような有用な理論体系を有する。

(1) エントロピー生成

系内の局所エントロピー生成 σ は、熱力学的流れ J とそれに共役な熱力学的力 X との積で表される。

$$\sigma = \sum J_i X_i \quad (1)$$

ここに和は系内の全ての力と流れの対について取る。

(2) エントロピー生成極小の原理

系内に、固定された力と固定されていない力がある時、定常状態では固定されていない力に力に共役な流れは消失し、固定された力に共役な流れは一定値を取る。この時、エントロピー生成は極小となる。非定常状態にある系は、エントロピー生成が減少する方向に変化し、十分時間が経つと、エントロピー生成は極小値に達する(定常状態に達する)。

(3) 線形現象論関係式

流れと力の間には、次のような線形現象論関係式が成立する。

$$J_i = \sum L_{ij} X_j \quad (2)$$

ここに L_{ij} は現象論係数。(2)式の意味は“流れはそれと共役な力によってのみ駆動されるのではなく、他の力によっても駆動される”である。この現象論関係式と、質量・エネルギー・運動量の保存則を連立させ、初期境界条件を与えることで、系の振舞いを調べる事ができる。

(4) Onsager の相反定理

現象論係数の間には次の関係が成立する。

$$L_{ij} = L_{ji} \quad (i \neq j) \quad (3)$$

この関係式は流れと力の間に重要な制約条件を与える。

3. 律速過程と非平衡組織

非平衡組織は、その形成を支配する律速過程(rate-determining process)によって、次の3つの構造タイプに分

*1 “局所平衡”という言葉は、本論では原理的には同じだが表現のまったく異なる2つの意味で用いられるので、注意されたい。一つはCIT成立の基本的要請としての“局所平衡”の概念であり、他の一つは単に鉱物と溶液との間の局所的な平衡条件を指す。

けることができる¹⁾。拡散律速型構造(diffusion-controlled structure)、反応律速型構造(reaction-controlled structure)、熱流律速型構造(heat-flow-controlled structure)。これらは、変成岩中の構造に対して定義されたものであるが、火成岩にも適用できる概念である。

3. 1 拡散律速型構造(diffusion-controlled structure)

粒間流体(intergranular fluid)中の成分と隣接する鉱物との反応が、拡散に比べて速やかに進行する場合、粒間流体と鉱物との間には局所平衡が成立する。この時、相互作用する鉱物あるいは岩石の間の拡散は、化学ポテンシャル勾配によって駆動される。粒間流体中の濃度の時間変化は

$$\partial c_i / \partial t = -\text{div } J_i + \sum v_i^r J_{ch}^r \quad (4)$$

と書ける。ここに右辺第1項は拡散項、第2項は反応項である。反応項の和は、問題としている微小体積内で r 個の反応が同時に進行している場合、各々の反応における化学量論係数 v_i とその反応の反応速度 J_{ch}^r との積を作って、和を取ることを意味する。(4)式を一次元で書き、定常状態の仮定(濃度の時間変化がない)を用いて

$$dJ_i / dx = \sum v_i^r J_{ch}^r \quad (5)$$

を得る。ここに J_i は J_i の x 成分である。(5)式より、鉱物生成反応(net-transfer reaction)は拡散流速 J_i が急激に変化する場所、即ちzone boundaryで起こる事が分る。結果的に拡散律速型構造は、明瞭な境界を有する鉱物帯を伴う。

Fig. 1に典型的な拡散律速型構造の概念的な例を示した。ここでは、定温定圧下で、化学的に非平衡な石英とフォーステライトの間に形成されるエンスタタイト層(enstatite layer)を考える。拡散律速型構造が成立するための最も重要な条件は、拡散に対する鉱物の安定性が保障されることである。定温定圧では、その条件は、Gibbs-Duhemの関係式

$$\sum v_i d\mu_i = 0 \quad (6)$$

から導かれる。なぜならば、局所平衡の要請より、

$$\mu_i^{\text{fluid}} = \mu_i^{\text{mineral}} \quad (7)$$

即ち、粒間流体中の成分 i の化学ポテンシャル μ_i^{fluid} は、鉱物中の成分 i の化学ポテンシャル μ_i^{mineral} に等しくなければならない。(6)式をエンスタタイトについて書けば、

$$d\mu_{\text{MgO}}^{\text{En}} + d\mu_{\text{SiO}_2}^{\text{En}} = 0 \quad (8)$$

を得る。これより、

$$d\mu_{\text{MgO}}^{\text{fluid}} / dx + d\mu_{\text{SiO}_2}^{\text{fluid}} / dx = 0 \quad (9)$$

拡散流(2)を

$$J_i = -L_{ii} (d\mu_i^{\text{fluid}} / dx) \quad (10)$$

のように単純化して書けば、(9)と組み合わせて

$$J_{\text{MgO}} + (L_{\text{MgMg}} / L_{\text{SiSi}}) J_{\text{SiO}_2} = 0 \quad (11)$$

Fig. 1 A conceptual model for the growth of enstatite reaction zone between quartz and forsterite. Chemical potential gradients should satisfy the Gibbs-Duhem relation for enstatite, but are not necessarily linear.

を得る。即ち、拡散流は全く独立ではありえず、Gibbs-Duhemの関係によって拘束されている。もし拡散流が(11)の関係を満たさなければ、エンスタタイトは安定ではなくなり、溶解することになる。

Lemma: 局所平衡の要請=拡散に対する鉱物の安定性=拡散流に対する拘束条件

<粒間流体中の拡散流は、共存する鉱物に対するGibbs-Duhemの関係式を満足しなければならない。>

この事は、拡散反応帯を構成する各鉱物帯が、少数の鉱物種から構成されているという経験的事実を良く説明する。例えば、蛇紋岩と結晶片岩の間には、滑石・緑泥石・アクチノ閃石などからなる反応帯が形成されることが多いが、それらは滑石帯・緑泥石帯などの単鉱物層(monomineralic layer)或いは滑石アクチノ閃石帯、アクチノ閃石緑泥石帯などの2鉱物層(bimineralic layer)として産するのが普通である。鉱物種が多いと拡散流に対する拘束条件は厳しく、強制的な流れの場では拡散流はそれを満足し得ない。こうして拡散流が満足し得ないGibbs-Duhemの関係式を持った鉱物は不安定となって溶解し、鉱物種の数が減ることになる。以上の話は、Korzhinskiiの開いた系の鉱物学的相律を言い換えただけの話であって“相の数が少なくなれば、粒間流体中の組成の自由度が増し、独立な拡散流の数が増える”と表現することもできる。

さて賢明なる読者は、上の文章中の“粒間流体中の組成の自由度が増し”という表現を奇妙に思われるに違いない。粒間流体の組成が変われば、鉱物の組成も変わるはずではないか？確かに変わる。しかし、それは化学量論組成からのごく僅かのずれの範囲でしかない。この事を明らかにするために、Gibbs-Duhemの関係式(6)の意味するところをもう一度良く考えてみよう。これらの式

Fig. 2 Plot of Gibbs free energy of minerals in MgO-SiO₂ binary system against composition. A and B represent compositions of enstatite at the contacts with quartz and forsterite, respectively.

は、エンスタイト層中に化学ポテンシャル勾配が存在することを意味し、それは

$$\mu_{\text{MgO}}^{\text{En-Qtz}} \neq \mu_{\text{MgO}}^{\text{En-Fo}} \text{ and } \mu_{\text{SiO}_2}^{\text{En-Qtz}} \neq \mu_{\text{SiO}_2}^{\text{En-Fo}} \quad (12)$$

を意味する。ここで $\mu_{\text{MgO}}^{\text{En-Qtz}}$ は、エンスタイト-石英境界におけるエンスタイト中のMgOの化学ポテンシャルを示し、他も同様である。即ち、石英と接する部分のエンスタイトはフォスセライトと接する部分のエンスタイトとは非平衡であることを意味している。この事はどのように考えたら理解できるのであろうか。Fig. 2に定温定圧下でのGibbs自由エネルギー-組成図を示した。よく知られているように、2つの鉱物の自由エネルギー曲線に対する共通接線が各組成軸と交わる点が、それぞれの成分の化学ポテンシャルを与える。そして石英・エンスタイト対の接線のエンスタイト自由エネルギー曲線との接点と、フォスセライト・エンスタイト対の接線のそれとは、僅かに異なる組成を有している。その僅かな組成差が化学ポテンシャル差を生み出しているのである。

次に拡散律速型構造の成長則について考察する。拡散律速型構造の成長速度は、時間の平方根に比例することが実験的に確かめられている¹⁷⁾。これは直観的には次のように理解できる。板状の反応帯の場合、反応帯の幅 W の時間変化率は、 W に反比例し、現象論係数 L に比例するだろう。何故ならば、拡散流の式(10)より化学ポテンシャル勾配を平均的な値で近似すると、

$$J_i = -L_{ii}(d\mu_i/dx) \cong -L_{ii}(\Delta\mu/W) \quad (13)$$

となるから、 L が大きく W が小さい方が拡散流は大きくなるからである。こうして

$$dW/dt \propto L_{ii}/W \quad \text{i.e.} \quad W \propto (2L_{ii}t)^{1/2} \quad (14)$$

を得る。(14)はparabolic growth lawと呼ばれる。その厳密な導出は、Fisher¹⁾やWeare, Stephens and Eugster¹⁸⁾に与えられている。

3.2 反応律速型構造(reaction-controlled structure)¹⁾

反応速度が拡散に比べて遅い場合には、系内の化学ポテンシャル勾配は解消され、鉱物の成長は各々の場所における化学ポテンシャルの平衡値 ($\mu_i^{\text{fluid}}|_{\text{Eq}}$) と実際の値 (μ_i^{fluid}) との差 ($\Delta\mu_i$) によって駆動される。定温定圧で、基質鉱物を消費して斑状変晶Cが成長するような状況を考えよう。この時、基質中の拡散は十分に速く、斑状変晶と基質の境界におけるCの沈澱反応が律速段階になっているとする。拡散律速型構造の場合とは異なり、斑状変晶の周囲に基質とCとは異なる鉱物組み合わせから成るdiffusion zone(depletion zone)は形成されない。平衡に近い領域では、反応速度は反応の親和力 A_c に比例すると仮定できるので、

$$J_{ch} = L_{cc} A_c \quad (15)$$

と置く。定温定圧下での反応の親和力は反応によるギブス自由エネルギー変化の符号を変えたものである。 L_{cc} は比例定数である。この時Cの成長速度は

$$dV_c/dt = v_c \bar{V}_c J_{ch} X_{gb} S_c \quad (\text{m}^3/\text{s}) \quad (16)$$

と書ける。 V_c はCの体積、 $\bar{V}_c$ はCのモル体積、 v_c はCの沈澱反応におけるCの化学量論係数、 X_{gb} は粒界の厚さ、 S_c は斑状変晶の全表面積である。 $X_{gb} S_c$ は反応体積を表している。Cが半径 R_c の球だとすると、

$$dV_c/dt = 4\pi R_c^2 (dR_c/dt) \quad \text{and} \quad S_c = 4\pi R_c^2 \quad (17)$$

と書けるから

$$dR_c/dt = v_c \bar{V}_c L_{cc} A_c X_{gb} \quad (18)$$

積分して

$$R_c = v_c \bar{V}_c L_{cc} A_c X_{gb} t \quad (19)$$

を得る。即ち、反応律速型構造の成長則は時間に対して線形である。これは反応の親和力が反応進行度に依存しない定数であることからくる帰結であって、(15)式の線形関係を仮定した事による帰結ではない。

3.3 熱流律速型構造(heat-flow controlled growth)¹⁾

ある鉱物Cを生成する反応があるとする。系に熱が加えられて、系の温度がその反応の平衡温度を越えと、Cの核形成が起り、反応の進行と共に温度は平衡値に戻っていく。引き続いて起る成長は平衡にごく近いところで起ると推定される。鉱物の成長には当然拡散と反応が関与するが、熱の供給速度よりも拡散や反応速度の方が十分に速ければ、鉱物の成長速度は熱の供給速度によって決定される。この場合、化学ポテンシャルは、反応律速型の場合と同様に、岩石の大半の部分において

とんど一定であり、鉱物Cの周囲にdiffusion zone の発達 は認められない。広域変成岩を構成する鉱物の多くが、 このメカニズムで形成されると考えられる。熱流律速型 構造と反応律速型構造を見ただけで識別することは不可 能で、両者の識別には後に述べるような注意深い検討を 必要とする。

熱流律速型構造における鉱物Cの生成速度は 1 m^3 当り

$$dV_c/dt = v_c \bar{V}_c J_{QE} S_c / \Delta H_c \quad (20)$$

と書ける。 S_c は 1 m^3 の岩石中の鉱物Cの全表面積、 ΔH_c は反応によるエンタルピー変化、 J_{QE} は実効熱流量 (1 m^3 中の岩石に含まれる鉱物Cの表面積 1 m^2 当りに達する熱 量)である。底面積 1 m^2 の岩柱の長さを D_R とし、この岩 柱に底面から流入した全熱量を J_Q とすると、

$$J_{QE} = J_Q / D_R S_c \quad (21)$$

と書ける。従って

$$dV_c/dt = v_c \bar{V}_c J_Q / \Delta H_c D_R \quad (22)$$

鉱物Cが半径 R_c の球として成長すると仮定し、 1 m^3 の 岩石中に N_c 個のCの球状結晶があるとすると、

$$dV_c/dt = N_c 4 \pi R_c^2 (dR_c/dt) \quad (23)$$

(22)と(23)から積分によって

$$R_c = (3 v_c \bar{V}_c J_Q t / 4 \pi \Delta H_c D_R N_c)^{1/3} \quad (24)$$

を得る。ここでは鉱物Cの粒子は、ある時刻において全 て同じ半径を有するという単純化(全ての粒子が同時に核 形成したとする仮定からの帰結)を行っている事に注意し なければならない。またFisherは、鉱物が板状体として 成長する時には、成長則は時間に対して線形になること も示している。この違いは、板状体では表面積が一定で 厚さのみが増大するのに対して、球状体では表面積が時 間と共に増大するためである。

3.4 律速過程の支配領域

以上述べた3つの律速過程は相互にどのような関連を 持っているのだろうか。Fisher¹⁾は各成長則に従う非平衡 組織の大きさを時間に対してプロットすることで、この 問題を論じた。例題として用いたのは、いわゆるフレッ キー片麻岩の一種で、珪線石を含む基質中に成長した紅 柱石に富む斑紋である。斑紋の核は、紅柱石+黒雲母+ 斜長石+石英、基質は珪線石+黒雲母+長石+石英の組 み合わせを有し、両者の間に斜長石+マイクロクリン+ 石英より成るマントルが2~3 mmの厚さで発達してい る。この斑紋は、岩石が珪線石の安定領域から紅柱石の 安定領域に移った際に、核形成した紅柱石が、周囲の準 安定な珪線石を含む基質を消費しながら成長する事で形 成されたと考えられる。マントル部の存在は、この構造 が拡散律速型であることを示唆しているが、実際に上記 の成長則を適用してみるとどうなるだろうか? Fig. 3は、

Fig. 3 Plot of growth curves for reaction-controlled(RC), diffusion-controlled(DC), and heat-flow-controlled (HFC) processes(after Fisher¹⁾)

斑紋の核の大きさを、時間に対してプロットしたもので ある。各成長則を示す直線は3か所で交わるが、最も遅 いプロセスが成長を支配すると考えれば、実線で示した 部分が実際の成長則を与える。この図から次の事が分る。 (1)原理的には、反応律速、拡散律速、熱流律速の3つの メカニズムの全てが、構造形成に寄与し、構造が大きくな るにつれて、支配的なメカニズムがこの順に移り変 わっていく。

(2)実際には、反応律速型成長則が支配的な領域は、紅柱 石の核(nuclei)の大きさよりも小さい領域である。従って、 斑紋は最初から拡散律速型構造として成長を始めた。また 斑紋は、熱流律速型成長則が支配的な領域に達する以 前に成長を止めてしまったので、結果的には最後まで拡 散律速型構造として成長した。

この例題は3つの律速過程の関係を原理的に示したと いう点で重要である。しかし、実際の応用としては、 成長則に現れる各種のパラメーターの推定が問題であ る。例えば、拡散律速型構造の成長則としてFisherが与 えた準定常状態近似の式は、

$$R_i = \{ 2 \bar{V}_c L_{kk} (v_c^{IR} / v_k^{IR} - v_c^{OR} / v_k^{OR}) (\mu_k^O - \mu_k^I) t / [1 - R_i / R_O + (R_O / R_i)^2 - (R_O / R_i)^3] \}^{1/2} \quad (25)$$

である。ここに $\bar{V}_c$ はマントルを構成する鉱物Cのモル体 積、 v_c^{IP} , v_c^{OP} , v_k^{IP} , v_k^{OP} は核-マントル境界(IR), マント ル-基質境界(OR)における反応での鉱物C, 拡散成分k の化学量論係数、 L_{kk} は拡散成分Kの現象論係数 $\mu_k^O - \mu_k^I$ は マントルの両端での拡散成分Kの化学ポテンシャル差で ある。核部の半径 R_i と(核+マントル)部の半径 R_O の比 は、定常状態近似では定数として扱えるので、実測値を 用いる。このように成長則を正しく評価するためには、

多くのパラメーターを見積もらねばならないが、それはそう簡単なことではない。とりわけ問題なのは、境界における反応の化学量論係数の見積もりである。この問題は定常拡散モデルの章で詳しく議論する。

4. 岩石中の非平衡組織

岩石に記録されている非平衡組織は、その形成時の初期・境界条件がどの程度読み取れるかに依存して、いくつかの型に分けられる。我々の解析の目的も方法もその型に応じて色々と変化する。

4.1 変成岩中の反応帯(reaction zones in metamorphic rocks)

化学的に非平衡な鉱物同士或いは岩石同士の間には、しばしば複数の鉱物帯(mineral layer)が帯状に配列した反応帯が発達する。例えば比較的高圧の条件下で変成されたカンラン石ハンレイ岩では、カンラン石と斜長石の間に斜方輝石、単斜輝石、スピネルなどから成る反応帯の発達が認められる。Fig. 4には領家帯のノーライト中の例を示した。この例では、カミングトン閃石がカンラン石側に、ホルンブレンド+スピネル・シンプレクタイトが斜長石側に生じている。このような反応帯の特徴は、

- (1) 初期・境界条件が明確であること(反応物質の化学組成を知ることができ、反応帯の成長を通じてそれが一定であるという意味において)。
- (2) 一方向性の化学ポテンシャル勾配が期待されること(全ての成分が一方向性の勾配を有するとは限らないが、アップヒル拡散をする成分は例外的である)。
- (3) 明瞭な境界を有する複数の鉱物帯から構成される拡散律速型構造である事。

の3点である。我々がこのような反応帯を目にしてまず知りたいと思うことは、どのような成分がどのような動き方をして、このような反応帯を形成するのだろうかという事である。この事は実は各鉱物帯の境界における反応を明らかにすることとほとんど同義である(5章参照)。反応について言えば、我々はこの反応帯が

という反応で生じた事を鉱物の化学組成から推定することができる。しかし、カンラン石と斜長石が接していない状況での反応を(26)のように書くことはできない。拡散律速型構造の特徴は鉱物帯境界における反応によって成長が行われる事であった。従って、各鉱物帯境界においてそれぞれ異なる反応式が書けるはずであり、それらの反応は拡散によって連結されていると期待される。そして全ての鉱物帯境界反応を足し合せると、全反応

Fig. 4 Photomicrograph of olivine-plagioclase corona in noritic gabbro from Mt. Ikoma, Nara Pref.

Fig. 5 Composite veins in serpentinized dunite at Isanoura, Nagasaki Pref.

(26)が得られるはずである。このように全反応(26)は岩石の中で生じている個々の反応を表現しているのではなく、拡散によって連結された反応の総体を現している事が分る。ではその鉱物帯境界反応やそれらの拡散による結合の様式はどのようにして知る事ができるのだろうか？この問いに答えてくれるのが、定常拡散モデル(5章)である。

もう一つの疑問は、累帯配列の様式がどのようにして決まるのかという事である。何故カミングトン閃石はカンラン石側にあって、斜長石側にないのだろうか？何故ホルンブレンドとスピネルはシンプレクタイトをつくっていて、それぞれ独立した鉱物帯をつくらないのだろうか？Korzhinskiiは化学ポテンシャル図を用いる事によ

て、この問いに答えた。しかし、化学ポテンシャル図の方法は、無数の可能な拡散経路のうちの特定の一つが実現される事の必然性を説明しない。定常拡散モデルはこの問いにも答える。実は、定常拡散モデルは、化学ポテンシャル図上の拡散経路の定量的表現に他ならないのである。

4.2 複合脈(composite veins)

岩石中には大小の脈がしばしば発達する。それらには岩石中の裂隙を流体が浸透し、鉱物を沈澱させたものや、裂隙の形成によって生まれた圧力勾配に駆動されて母岩から特定の成分が浸みだして、鉱物を沈澱させた分泌脈¹⁹⁾などがある。Fig. 5に蛇紋岩中に発達する脈の例を示した。この脈は中心部の緑泥石脈、その両側の緑泥石・透閃石脈、さらにその外側の薄い緑泥石脈から構成される複合脈である。透閃石は脈壁に垂直に母岩側に向かって成長している。この事は、蛇紋岩の裂隙を満たした流体から直接鉱物が沈澱したのではなく(もしそうならば、透閃石は脈の中央部に向かって成長するだろう)、流体と蛇紋岩が反応してこの複合脈が形成された事を示している。このような複合脈は蛇紋岩中やスカルンの中²⁰⁾にはしばしば認められる。それらの特徴は、

- (1) 初期・境界条件が明瞭でない。即ち、裂隙を充填していたであろう流体の化学組成を知ることができない。
 - (2) 脈壁に垂直な方向への一方向性の化学ポテンシャル勾配が期待される。
 - (3) 複数の鉱物帯から構成され、それらの境界が明瞭な拡散律速型構造である。
- とまとめられる。

この複合脈の成因に関する第一の疑問は、裂隙を充填した或いは裂隙内を浸透した流体が、どこから来て、どのような化学組成を有していたかという問題である。また、反応帯の場合と同じ疑問(鉱物帯境界反応と累帯配列を支配する要因の解明)にも答えねばならない。この問題に対する可能なアプローチとしては、定常拡散モデルの適用が考えられるが、この場合は、流体の初期組成を仮定し、かつ反応の間、それが変動しないこと(固定境界条件)を仮定しなければならない。もう一つの方法としては、反応拡散方程式の数値シミュレーション²¹⁾が考えられる。この場合も流体の初期組成を仮定しなければならないが、境界条件は様々な取り方が可能であり、流体の組成変化を許すこともできる。ただ数値シミュレーションの場合は非定常状態を扱うため、鉱物帯内部の沈澱反応(internal precipitation)が重要な役割を果たす事が多く、それに伴う体積変化と粒間流体の移動を正しく評価することが必要となる。これらの問題を数値シミュレーション

Fig. 6 Photomicrograph showing oscillatory zoning in plagioclase from Ureshino, Saga Pref.

Fig. 7 Orbicular structure in granite from Miyanoura, Fukuoka Pref.

に正しく組み込む事にはまだ誰も成功していない(ただしHoshino²²⁾は孔隙率の変化する系のシミュレーションに取り組んで、逆流効果の発生などの問題点を指摘している)。

4.3 マグマ系の周期的組成変化を示す非平衡組織

マグマからの結晶作用によって、周期的な組成変化を示す非平衡組織が形成されることがある。最も普通に見られるのは、波動累帯構造で(Fig. 6), 斜長石・輝石・角閃石などに見られる。ただし、変成岩中の角閃石にも希に波動累帯構造が観察される事があるので、波動累帯構造はマグマ系に特有のものではない。もう少し巨視的な構造としては、球状花崗岩(Fig. 7)や Comb layering (Fig. 8)がある。Fig. 8の例は、花崗閃緑岩中に貫入するランプロファイヤー質岩脈に見られるComb layeringである。この岩脈では、斜長石と角閃石が脈壁から岩脈中央部に向かって成長し、斜長石に富む層と角閃石に富む層が厚さ数mmで互層する。このようなcomb layeringは深成岩

Fig. 8 Comb layering in lamprophyre dyke in gabbroic hybrid from Shikanoshima, Fukuoka Pref.

Fig. 9 A model for pattern formation in reaction-diffusion system after Kuramoto²⁴⁾. a(above): Initial fluctuations in concentrations of X and Y. b(below): Development of chemical wave due to auto-catalytic reaction and feedback mechanism.

体の周縁部に発達する事が多く、しばしば球状花崗岩を伴う事が知られている²³⁾。これらの構造の特徴である周期的な組成変化は、拡散と界面反応のカイネティクス、並びに熱移動の相互作用によって形成されたものと考えられ、線形領域の不可逆過程の熱力学で記述できる現象とは思われない。散逸構造¹⁵⁾やパターン形成の理論では、自己触媒反応(ある成分の濃度の時間増加率が、自身の濃度が高いほど大きくなるような反応)とフィードバック機構(濃度ゆらぎを抑制する機構)の組み合わせで、時間的・空間的周期構造がつくれる事が示されてい

る。その事を蔵本²⁴⁾に従って簡単に説明する。XとYの2種の成分があり、反応によるそれらの時間変化は

$$dX/dt = 2X - 3Y \quad \text{and} \quad dY/dt = -5Y + 4X \quad (27)$$

のように表されるとする。ここでX, Yはそれぞれの濃度をも表すとする。この反応速度式は、Xは自己触媒的に増加するが、YにはXの増加を抑制する働きがある事を示している。それぞれの拡散係数の間に

$$D_{YY} \gg D_{XX} \quad (28)$$

なる関係がある時、Xに正の空間的ゆらぎを与えると、どのような変化が生じるだろうか。まずXの局所的ゆらぎは、(27)に従ってYを増加させる。しかし、(28)の関係があるので、Yの濃度ゆらぎはXの濃度ゆらぎよりも裾広がりの形になる(Fig. 9 a)。少し時間が経つと、Xは自己触媒的に増大しようとするが、Yの濃度との相対的大きさによってその成長が抑制される場所が生ずる(Fig. 9 b) こうしてXのピークの両側にはXの負の濃度ゆらぎが形成される。このようにして、空間的濃度ゆらぎが伝播していく事が可能である。これをマグマ系の結晶作用に適用するには、メルト中の濃度ゆらぎを結晶として定着させるステップが必要なのでその分離しなくなる。また、無機系では自己触媒反応は希であるとされており、マグマ系でこのようなモデルが成立しうるかどうか疑問である。Haaseら²⁵⁾は、斜長石表面の組成と成長速度の両方が、それと接するメルト中の Al^{3+} の濃度の3次関数になるようなモデルをつくって、波動累帯構造の成因を説明した。しかし、そこで採用された反応速度式と成長速度式はあまりにも容意的なモデルと言わざるをえない²⁶⁾同様にAllegreら²⁷⁾は、結晶成長速度が界面におけるメルトの濃度変化に対して、時間遅れをもって応答するというモデルによって波動累帯構造を説明した。ここでもモデルの物理的必然性は何も示されていないし、波動累帯構造の波長やそれが起る組成領域についても、定量的な説明を与えるには至っていない。結局、可能なモデルは複数ありうるが、モデルの物理的妥当性をどのように吟味するかが問題になる。モデルを作る努力も評価されなければならぬが、一方天然の系の研究からモデルに対する制約条件を読み取る努力も必要であろう。

4.4 変成岩の縞状構造(metamorphic layering)

変成岩には周期的な組成変化を示す構造として、縞状構造がかなり普遍的に観察される。Fig. 10にその一例を示した。この例では角閃石+緑レン石+緑泥石+曹長石よりなる塩基性岩中に、曹長石を主とし少量の緑泥石を含む白色の層が互層状に含まれている。この種の縞状構造の特徴は、

(1) 異種の縞には共通する鉱物種が含まれており、縞の違

Fig. 10 Photograph of metamorphic layering from the Nagasaki metamorphic rocks.

いは構成鉱物の量比の多寡によって認識される。

(2) 縞を構成する鉱物同士は化学的に非平衡ではない。異種の縞同士の間には別種の鉱物を生成するような反応関係は存在しない。

(3) 縞に垂直な方向の、一方向性の化学ポテンシャル勾配は期待されない。

(4) 異種の縞同士の境界は明瞭であり、拡散律速型構造に類似する。とまとめる事ができる。縞状構造の成因には多くの議論があり、そもそもそれが非平衡組織であるか否かという点においてすら、意見が分れる。縞状構造が原岩である堆積岩・火成岩の層状構造の単なる反映であるならば、それは非平衡組織ではありえない。しかし、泥質片岩の縞状構造を構成する石英層には非常に石英に富むものが多い事を考えると、縞状構造がたとえ原岩の構造を反映したものであるとしても、原岩内部の組成差を強調するような物質移動が生じたと考えざるをえない。縞状構造を非平衡組織として捉える立場からは、圧力溶解を主たるメカニズムとするモデル²⁸⁾やアップヒル拡散によるモデル²⁹⁾などが提出されている。これについては既に解説を書いた³⁰⁾ので、ここでは繰り返さないが、この場合もモデルの物理的妥当性をどのように検証するかという課題が残されている。

5. 定常拡散モデル

中谷宇吉郎博士の御令嬢 Sakiko N. Olsen が、ジョンスホプキンス大学で Baltimore gneiss を研究していた時、George W. Fisher とフレッキー片麻岩の成因を議論したの

がきっかけで、構造岩石学者 Fisher は非平衡組織とそのカインेटイクスの研究にのめりこむことになった (S. N. Olsen 談)。こうして彼は不可逆過程の熱力学を岩石学に適用する道を、世界に先駆けて独力で開拓していった。パイオニアの偉大さとは、役に立つかどうか分らない他分野の学問を、自分の血肉になるまで勉強して、それを自らの研究の対象に应用できるように工夫していくところにある。役に立つかどうか分らなければ勉強しないのが普通の人だから、パイオニアは滅多に出現しない。Fisher の定常拡散モデル³¹⁾を、拡散律速型構造の典型である反応帯の解析に使えるようにしたのが Joesten²⁾である。彼は化学ポテンシャル図上の拡散経路を定常拡散モデルによって定量化できる事に気がついた。そして、現象論係数の比をパラメータとして、鉱物帯境界反応が定義できること、また累帯配列の安定性を議論できる事を示す事に成功した。Joesten のモデルはいくつかの限定的な条件と理想化を含んでいるけれども、これまで定性的にしか議論できなかった問題を一挙に定量化する事に成功した点において、交代作用の研究における飛躍的な進歩であったと言えるだろう。Nishiyama³⁾は、この方法を初めて天然の系に应用することに成功した。以下では、我田引水ではあるが、3)に従って定常拡散モデルを説明する。

5.1 定常拡散方程式

まず大前提として、系は平衡から遠く離れておらず、流れと力の間には線形の現象論方程式が成立すると仮定する。即ち、CIT の基本原理が全て適用できると仮定する。前述のように、反応帯は、複数の鉱物帯から構成され、それらの境界が明瞭な、拡散律速型構造である。拡散律速型構造では、反応は主として鉱物帯境界で起る (3.1) ので、鉱物帯内部では化学反応は起らないと仮定できる。鉱物帯内部の微小体積における質量保存則は

$$\partial c_i / \partial t = - \operatorname{div} J_i$$

エントロピー生成極小の定理より、線形不可逆過程はいずれ定常状態に達する事が期待されるので

$$\partial c_i / \partial t = 0 \quad (29)$$

従って、鉱物帯内部では拡散流は一定という関係

$$J_i = \text{const.} \quad (30)$$

を得る。次に鉱物帯境界における微小体積での質量保存則は、

$$\partial c_i / \partial t = - \operatorname{div} J_i + v_i J_{ch} \quad (31)$$

と書ける。ここに $v_i J_{ch}$ は反応項で、成分 i の化学量論係数 v_i と反応速度 J_{ch} の積で表される。これに対して定常状態の仮定を適用し、一次元で書き下すと

$$J_i^{p/out} - J_i^{p/in} = v_i J_{ch} \quad (32)$$

Fig. 11 Steady diffusion modeling of the olivine-plagioclase corona showing relationship between diffusional fluxes and layer-contact reactions (after Nishiyama³⁾).

を得る。ここに $J_i^{p/out}$, $J_i^{p/in}$ はそれぞれ境界 p からの成分 i の出力流, p への入力流である。(32)式は、出力流と入力流の差が化学反応によって生成・消費される量とバランスしている事を意味する。領家帯ノーライト中のカンラン石-斜長石コロナ(Fig. 4)に対してこの定常拡散流の関係を図示したのが、Fig. 11である。ここではカンラン石側からの流れのみを示しているが、同じ関係は斜長石側からの流れについても成立する。Fig. 11のように鉱物帯境界に番号をつけると、この関係は

$$\begin{aligned} J_i^{1/out} - J_i^{1/in} &= v_i^1 J_{ch}^1 \\ J_i^{2/out} - J_i^{2/in} &= v_i^2 J_{ch}^2 \\ J_i^{3/out} - J_i^{3/in} &= v_i^3 J_{ch}^3 \end{aligned} \quad (33)$$

のように表されるが、(30)より鉱物帯内部では拡散流は一定なので

$$J_i^{1/out} = J_i^{2/in} \quad \text{and} \quad J_i^{2/out} = J_i^{3/in} \quad (34)$$

が成立する。またカンラン石や斜長石中の固体拡散は粒界拡散に比べて十分に遅いので、

$$J_i^{1/in} = 0 \quad \text{and} \quad J_i^{3/out} = 0 \quad (35)$$

と置く事ができる。実際、カンラン石にも斜長石にも組成帯構造は存在しない(即ち、これらの鉱物内部には化学ポテンシャル勾配は存在しない)。(33)の3つの式を足し合わせて、(34)、(35)を考慮すると

$$v_i^1 J_{ch}^1 + v_i^2 J_{ch}^2 + v_i^3 J_{ch}^3 = 0 \quad (36)$$

を得る。ここで(33)から明らかなように、物理的に意味があるのは v_i と J_{ch} の積であって、 v_i , J_{ch} の個々の値ではない。従ってここでは全ての J_{ch} を1と置くことにする(J_{ch} の値を変えればそれに反比例して v_i の値が変わるだけの話しである)。こうして

$$v_i^1 + v_i^2 + v_i^3 = 0 \quad (37)$$

が得られる。即ち、定常拡散方程式が、境界反応の化学量論係数の間の関係式に還元された事になる。

5.2 拡散流に対する拘束条件とFlux-ratio equation

鉱物が粒界拡散の場において安定に存在するために

は、拡散流はその鉱物に対するGibbs-Duhemの式を満足しなければならない事は既に述べた。この事をカミングトン閃石($\text{Mg}_7\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2$)帯に適用するとGibbs-Duhemの関係式

$$7(d\mu_{\text{Mg}}/dx) + 8(d\mu_{\text{Si}}/dx) = 0 \quad (38)$$

と、単純化した拡散流の式

$$J_i = -L_{ii}(d\mu_i/dx) \quad (39)$$

の2つを組み合わせると

$$7(L_{\text{SiSi}}/L_{\text{MgMg}})J_{\text{Mg}}^{1/out} + 8J_{\text{Si}}^{1/out} = 0 \quad (40)$$

を得る。一方、カンラン石-カミングトン閃石境界における定常拡散方程式

$$J_i^{1/out} = v_i^1 J_{ch}^1 \quad (41)$$

より、

$$v_{\text{Si}}^1 + (7L_{\text{SiSi}}/8L_{\text{MgMg}})v_{\text{Mg}}^1 = 0 \quad (42)$$

が得られる。こうして再び拡散流の間の関係を、鉱物帯境界反応の化学量論係数の関係に置き換える事ができた。Joesten は、(40)の形の式をflux-ratio equationと呼んだが、最終的にはfluxは陽には表れない式となる。

5.3 鉱物帯境界反応の質量保存式

対象とするカンラン石-斜長石コロナに出現する鉱物の組成を次のように近似する。カンラン石: Mg_2SiO_4 , カミングトン閃石: $\text{Mg}_7\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2$, スピネル: MgAl_2O_4 , ホルンブレンド: $\text{Na}_{0.2}\text{Ca}_{1.8}\text{Mg}_{4.5}\text{Al}_{2.0}\text{Si}_{6.5}\text{O}_{22}(\text{OH})_2$, 斜長石: $\text{Na}_{0.1}\text{Ca}_{0.9}\text{Al}_{1.9}\text{Si}_{2.1}\text{O}_8$. Fe-Mg 固溶体をMg端成分で近似した他はEPMAによる分析値に基づいている。Feを無視した理由は、Feを考慮すると質量保存則が成り立たず、全体を開いた系と考えねばならないからである。この点が後の研究者に批判されたが、全体を開いた系にすると、未知のパラメータ(系外とやり取りする成分の流量)が増えて、一義的な解が得られないので、3)ではまず第一次近似として、閉じた系の振舞いを調べてみようとしたのである。

この立場に立てば、上記の鉱物組成は、 $\text{MgO-AlO}_{3/2}\text{-SiO}_2\text{-Na}_{0.1}\text{Ca}_{0.9}\text{O}_{0.95}$ (NC成分)の4成分系で記述できる。 $\text{NaO}_{1/2}$ と CaO は斜長石とホルンブレンドに同じ比で含まれるので、 $\text{Na}_{0.1}\text{Ca}_{0.9}\text{O}_{0.95}$ という一つの成分(NC)として扱う事ができる。これらの各成分について、鉱物帯境界反応における質量保存則を立てる。例えば、カンラン石-カミングトン閃石境界の反応は、一般的に

と書ける筈であるから、MgOとSiO₂についてそれぞれ

$$\begin{aligned} v_{\text{Mg}}^1 + 2v_{\text{Ol}}^1 + 7v_{\text{Cum}}^1 &= 0 \\ v_{\text{Si}}^1 + v_{\text{Ol}}^1 + 8v_{\text{Cum}}^1 &= 0 \end{aligned} \quad (44)$$

という質量保存則が書ける。このようにして各成分の全

$$\begin{pmatrix}
 2 & 7 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
 1 & 8 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 7 & 4.5 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 2 & 2 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 8 & 6.5 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 2 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 4.5 & 1 \\
 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 6.5 & 0 \\
 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 2 & 1.9 \\
 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \\
 0 & 0 & 8a & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -9b & 6.5a & 2c & 0 & 0 \\
 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 2b & 0 & 0 & 0 & 0
 \end{pmatrix}
 \cdot
 \begin{pmatrix}
 v_{O1}^1 \\
 v_{Cum}^1 \\
 v_{Si}^1 \\
 v_{Mg}^2 \\
 v_{Al}^2 \\
 v_{Si}^2 \\
 v_{NC}^2 \\
 v_{Cum}^2 \\
 v_{Hb}^2 \\
 v_{Sp}^2 \\
 v_{Mg}^3 \\
 v_{Al}^3 \\
 v_{Si}^3 \\
 v_{NC}^3 \\
 v_{Hb}^3 \\
 v_{Sp}^3 \\
 v_{Pl}^3
 \end{pmatrix}
 =
 \begin{pmatrix}
 -1 \\
 0 \\
 0 \\
 0 \\
 0 \\
 0 \\
 0 \\
 0 \\
 0 \\
 0 \\
 -1 \\
 0 \\
 0 \\
 0 \\
 -7 \\
 0 \\
 0
 \end{pmatrix}$$

Fig.12 Matrix equations describing steady diffusion growth of the olivine-plagioclase corona(after 3)).

Table 1 Governing equations describing steady state growth of olivine-plagioclase corona (after 3)).

Mass balance equations

Olivine-cummingtonite layer contact (1)

$$v_{Mg}^1 + 2v_{O1}^1 + 7v_{Cum}^1 = 0, \quad v_{Si}^1 + v_{O1}^1 + 8v_{Cum}^1 = 0$$

Cummingtonite-hornblende+spinel layer contact (2)

$$\begin{aligned}
 v_{Mg}^2 + 7v_{Cum}^2 + 4.5v_{Hb}^2 + v_{Sp}^2 &= 0 \\
 v_{Al}^2 + 2v_{Hb}^2 + 2v_{Sp}^2 &= 0, \quad v_{Si}^2 + 8v_{Cum}^2 + 6.5v_{Hb}^2 = 0 \\
 v_{NC}^2 + 2v_{Hb}^2 &= 0
 \end{aligned}$$

Hornblende+spinel-plagioclase layer contact (3)

$$\begin{aligned}
 v_{Mg}^3 + 4.5v_{Hb}^3 + v_{Sp}^3 &= 0, \quad v_{Si}^3 + 6.5v_{Hb}^3 + 2.1v_{Pl}^3 = 0 \\
 v_{Al}^3 + 2.0v_{Hb}^3 + 2.0v_{Sp}^3 + 1.9v_{Pl}^3 &= 0 \\
 v_{NC}^3 + v_{Pl}^3 + 2.0v_{Hb}^3 &= 0
 \end{aligned}$$

Steady diffusion equations

$$\begin{aligned}
 v_{Mg}^1 + v_{Mg}^2 + v_{Mg}^3 &= 0, \quad v_{Si}^1 + v_{Si}^2 + v_{Si}^3 = 0 \\
 v_{NC}^2 + v_{NC}^3 &= 0, \quad v_{Al}^2 + v_{Al}^3 = 0
 \end{aligned}$$

Flux ratio equations

$$\begin{aligned}
 7v_{Mg}^1 + 8av_{Si}^1 &= 0, \quad v_{Mg}^3 + 2bv_{Al}^3 = 0 \\
 2cv_{NC}^3 + 4.5v_{Mg}^3 + 6.5av_{Si}^3 &= 0
 \end{aligned}$$

$$\text{where } a = L_{MgMg}/L_{SiSi}, \quad b = L_{MgMg}/L_{AlAl} \quad \text{and} \quad c = L_{MgMg}/L_{NCNC}.$$

Olivine

$$(-) 1.56901 + 0.875SiO_2 + 0.306H_2O \quad \uparrow$$

$$(+) 0.306Cum + 1.000MgO$$

Cummingtonite Layer

$$(-) 0.259Cum + 1.055AlO_{3/2} + 0.583Na_{0.1}Ca_{0.9}O_{0.95} + 0.033H_2O \quad \uparrow$$

$$(+) 0.292Hb + 0.236Sp + 0.266MgO + 0.178SiO_2$$

Hornblende + Spinel Layer

$$(+) 0.230Hb + 0.233Sp + 1.055AlO_{3/2} + 0.697SiO_2 + 0.583Na_{0.1}Ca_{0.9}O_{0.95}$$

$$(-) 1.042Pl + 1.266MgO + 0.230H_2O \quad \downarrow$$

Plagioclase

Fig. 13 The exchange cycle for the values of $L_{MgMg}/L_{SiSi} = 1.0$, $L_{MgMg}/L_{AlAl} = 0.6$ and $L_{MgMg}/L_{NCNC} = 1.0$ (after 3)).

ての鉱物帯境界反応における質量保存則を書き下す。

5.4 鉱物帯境界反応と交換サイクル

以上のようにして、コロナの成長を記述する方程式系は、現象論係数の比をパラメータに持つ化学量論係数の連立一次方程式系として表現される。Table 1はそれらをまとめたもの、Fig. 12はそれらを行列表示したもので、実際にはFig. 12を計算機で解くことになる。パラメータである現象論係数の比に任意の値を与えると、この方程式系は、18個の変数に対して17個の関係を有している。そこで任意の変数の一つ指定してやると、全ての解が得られる。ここでは、 $v_{Mg} = 1$ とおいたが、この値を変えたと他の変数の値がそれに比例して増減するだけだから、この値の指定に本質的な意味はない。このようにして解いた解を図的に表示したのが交換サイクルと呼ばれるものである。一例をFig. 13に示した。鉱物帯境界反

Fig. 14 Stability relations of possible layer sequences in L-ratio diagrams. The stability field of the natural layer sequence is denoted as ZS1 with isopleths of the mole fractions of spinel produced at layer contact 2 (X_{sp}^2) and that produced at layer contact 3 (X_{sp}^3) (after 3)).

応の(+)は生産される側を、(-)は消費される側を示し、矢印は境界の移動方向を示す。この図が示す各成分の動きをMgOを例にとって説明すると次のようになる。1モルのMgOがカンラン石を消費してカミングトン閃石をつくる反応によって放出され、カミングトン閃石-(ホルンブレンド+スピネル)境界で放出された0.266モルのMgOと一緒に(ホルンブレンド+スピネル)-斜長石境界へと流れて行き、そこで全て消費される。交換サイクルは、このような成分の動きと鉱物帯成長の様子を、境界反応を示す事によって可視化したものと言える。

5.5 累帯配列の安定性

交換サイクルを、パラメータを変えて色々と計算してみると、現在見られる累帯配列とは非調和的な結果が得られる場合がある。例えば(ホルンブレンド+スピネル)-斜長石境界反応において、ホルンブレンドの生成量が正であるのに、スピネルの生成量が負であるような場合である。この時、与えられたパラメータに対して、現在見られる累帯配列は不安定で、代わりにホルンブレンド単鉱物層が(ホルンブレンド+スピネル)層と斜長石の間に存在するような累帯配列が安定であることが示される。このようにして、累帯配列の安定領域を現象論係数の比を軸に取った空間内に定義することができる。Fig. 14にその一例を示した。ここでは $L_{MgMg}/L_{NCNC} = 1$ の場合に、 L_{MgMg}/L_{SiSi} と L_{MgMg}/L_{AIAI} で定義される平面内に累帯配列の安定領域を示している。この図から、天然で見られる累帯配列は L_{MgMg}/L_{SiSi} については広い範囲で安定であるが、 L_{MgMg}/L_{AIAI} についてはある限定的な領域でしか安定でない事が分る。Fig. 15には、この安定領域が L_{MgMg}/L_{NCNC} の値によってどのように変化するかを示した。

Fig. 15 L-ratio diagrams for $c = L_{MgMg}/L_{NCNC} = 0.1$ and for $c = 5.0$ superimposed on Fig. 14 (after 3)).

域が L_{MgMg}/L_{NCNC} の値によってどのように変化するかを示した。

現象論係数の比の値を指定するという事は、化学ポテンシャル図上での拡散経路を指定する事に等しい。その意味で、定常拡散モデルは、化学ポテンシャル図の方法の定量化なのである。こうして累帯配列の安定性は現象論係数の比の大きさによって決まる事、言い換えれば、拡散成分の流量の比によって決まることが定量的に記述された。

以上のように、定常拡散モデルは、拡散流と境界反応の連結現象を質量保存の関係式に帰着させて、系の“静的な”安定関係を明らかにするものであって、定常状態間の動的遷移のような系のダイナミクスを記述するものではない。その点で物足りない側面はあるけれども、拡散律速型構造の成長のメカニズムを記述し、累帯配列の安定性から拡散係数(現象論係数)の相対的大きさに関する情報を与えてくれる点において、極めて強力で有用な方法とすることができる。

6. おわりに

拡散律速型構造を中心に、岩石中に見られる非平衡組織の解析法として線形領域の不可逆過程の熱力学による方法を紹介した。紙数、時間、著者の力量のいずれも不足していたために、最近の進歩を含める事ができなかったが、ここに書いた事を理解すれば、最近の論文を読むことは(線形領域の論文に限れば)比較的容易であろう。

岩石の組織の解析は、鉱物学・岩石学・鉱床学の共通のテーマであり、地味ではあるが鉱物・岩石・鉱床の成因に関する本質的な情報を与えてくれるはずのテーマである。金沢大学大学院在学中に指導教官の坂野昇平氏が

「我々は岩石の組織について何ほどの事が語れるか。」と慨嘆された事が強く印象に残っている。記載から始まる組織の解析を、個別記載で終わらせることなく、より一般的な理論として確立するには、まだまだ多くの努力が必要であると思われる。

謝辞：この総説は、1992年11月に広島大学理学部で行った集中講義の内容の一部を、中牟田義博編集委員のお薦めにしたがってまとめたものである。講義の機会を与えて下さった星野健一・渡辺洵両先生、並びに“うどん”を御馳走して下さい下さった³²⁾原郁夫先生に感謝します。またこの研究の進展に関しては、坂野昇平・飯山敏道両教授の特定研究のグループに加えて戴いた事、並びに小畑正明・鳥海光弘氏らと動的岩石学のシンポジウムを開催した事が、大きな励みになった。最後に九州大学の柳峰教授・中田節也博士を始めとする岩石反応循環科学講座の皆様、日頃の討論と激励に謝意を表します。

文 献

- 1) Fisher, G. W. (1978): Rate laws in metamorphism. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **42**, 1035-1050.
- 2) Joesten, R. (1978): Evolution of mineral assemblage zoning in diffusion metasomatism. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **41**, 649-670.
- 3) Nishiyama, T. (1983): Steady diffusion model for olivine-plagioclase corona growth. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **47**, 283-294.
- 4) Grant, S. M. (1988): Diffusion models for corona formation in metagabbros from the Western Grenville Province, Canada. *Contrib. Mineral. Petrol.*, **98**, 49-63.
- 5) Ashworth, J. R. and Birdi, J. J. (1990): Diffusion modelling of coronas around olivine in an open system. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **54**, 2389-2401.
- 6) Johnson, C. D. and Carlson W. D. (1990): The origin of olivine-plagioclase coronas in metagabbros from the Adirondack Mountains, New York. *J. Metamorphic Geol.*, **8**, 697-717.
- 7) deGroot, S. R. and Mazur, P. (1984): *Non-equilibrium Thermodynamics*, Dover, 510pp.
- 8) Haase, R. (1969): *Thermodynamics of Irreversible Processes*, Dover, 513pp.
- 9) Fitts, D. D. (1962): *Nonequilibrium Thermodynamics*, McGraw Hill
- 10) Katchalsky, A. and Curran, P. F. (1965): *Nonequilibrium Thermodynamics in Biophysics*, Harvard U. P.
- 11) Prigogine, I. (1961): *Introduction to Thermodynamics of Irreversible Processes*, Interscience Pub., 147pp.
- 12) Trusdell, C. (1984): *Rational Thermodynamics*, Springer, 578pp.
- 13) Eu, B. C. (1992): *Kinetic Theory and Irreversible Thermodynamics*, John Wiley & Sons, 732pp.
- 14) Jou, D., Casas-Vazquez, J. and Lebon G. (1993): *Extended Irreversible Thermodynamics*, Springer, 319p.
- 15) Nicolis, G. and Prigogine, I. (1977): *Self-organization in nonequilibrium systems*, Wiley-Interscience, 491pp.
- 16) Haken, H. (1983): *Synergetics*, Springer, 371pp.
- 17) Wollast, R. (1967): Kinetics of the alteration of K-feldspar in buffered solution at low temperature. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **31**, 635-648.
- 18) Weare, J. H., Stephens, J. R. and Eugster, H. P. (1976): Diffusion metasomatism and mineral reaction zones: general principles and application to feldspar alteration, *Am. J. Sci.*, **276**, 767-816.
- 19) Ramberg, H. (1952): *The Origin of Metamorphic and Metasomatic Rocks*, Chicago U. P., 317pp.
- 20) Nishiyama, T. (1989): Kinetics of hydrofracturing and metamorphic veining. *Geology*, **17**, 1068-1071.
- 21) Iiyama, J. T., Suzuki, K., Akaogi, M., Nishiyama, T., Fujimoto, K. and Kato, Y. (1990): Material transfer during metamorphic processes: experimental approaches. In Marumo, F. ed. "Dynamics Processes of Material Transport and Transformation in the Earth's Interior", Terra Pub. 119-137.
- 22) Hoshino, K. (1992): Metasomatism as a self-controlled process. *J. Fac. Sci. Hiroshima Univ.*, **9**, 419-434.
- 23) Moore, J. G. and Lockwood, J. P. (1973): Origin of comb layering and orbicular structure, Sierra Nevada Batholith, California. *Geol. Soc. Am. Bull.*, **84**, 1-20.
- 24) 蔵本由紀(1979): 反応拡散系のダイナミクス. *生物物理*, **19**, 11-17.
- 25) Haase, C. S., Chadam, J., Feinn, D. and Ortoleva, P. (1980): Oscillatory zoning in plagioclase feldspar. *Science*, **209**, 272-274.
- 26) 西山忠男(1987): 岩石学における非平衡過程とパターン形成. *月刊地球*, **91**, 54-59.
- 27) Allegre, C. J., Provost, A. and Jaupart, C. (1981): Oscillatory zoning: a pathological case of crystal growth. *Nature*, **294**, 223-228.
- 28) Ortoleva, P., Merino, E. and Strickholm, P. (1982): Kinetics of metamorphic layering in anisotropically stressed rocks. *Am. J. Sci.*, **282**, 617-643.
- 29) Nishiyama, T. (1993): CDS modeling of chemical layering due to uphill diffusion in a mineral-fluid system. In T. Nishiyama ed. "Metamorphic Reactions: Kinetics and Mass Transfer" Proceedings of 29th IGC Kyoto, VSP, in press.
- 30) 西山忠男(1991): アップヒル拡散によるパターン形成. *月刊地球*, **143**, 311-319.
- 31) Fisher, G. W. (1973): Nonequilibrium thermodynamics as a model for diffusion-controlled metamorphic processes. *Am. J. Sci.*, **273**, 897-924.
- 32) 原 郁夫(1990): 日本の地質学の将来と学会の役割を考える. 添田晶先生退官記念事業会編, 鉱床学Pro Memoria 144-148.