鉱 物 学 雑 誌

第7巻 特別号 第1号 1966年3月

講 演

鉱物の安定性と結晶化学

Stability of Minerals in Relation to Crystal Chemistry

都 城 秋 穂 * (Akiho Miyashiro)

今から20年くらい前、すなわち1945年ごろまでは、岩石学は結晶学とまるで無関係な別世界であった。岩石学者は、鉱物の結晶構造についての知識も関心も、ほとんどもっていなかった。しかしそのころ、岩石学者の間に結晶学あるいは結晶化学を取り入れることによって、岩石学に何か新しい見方を開くことができるのではないかという期待が、しだいに強くなってきた。わたくしも、そのころ結晶学に興味をもった。そしてしだいに熱中して、1952-1955年ごろの期間は、私の研究時間の大部分は結晶学的な鉱物学の研究に向けられた。

しかし、そのうちに、結晶学に対する私の期待がしぼんできた。いったい岩石学の立場から見ると、鉱物に対する主たる興味は、温度・圧力などの条件に関連させたその安定性にあるといえよう。そして、結晶学や結晶化学は、安定性についてよく発言しているが、どうもその発言があてにならない。そのために、岩石学者としての私の心情を、とても満足させなくなったのである。そのようにして、私の主たる興味の方向は、まもなく結晶学的な鉱物学を去っていった。

今日は、私のそういう経験に立脚して、従来の結晶学あるいは結晶化学が、なぜ岩石学者としての私の心情を満足させないかということ、やや具体的にお話してみよう。もちろん、みなさんのなかには、こういう破壊的な感想を好まれない方も多いであろう。また、私はまちがっているかもしれない。

しかし、このお話をする私の目的は、こういう破壊的な話が刺激になって、何とかして、

* 東京大学理学部地質学教室

もっと岩石学者の心情を満足させるような結晶化学が生れるようにしたいということなのである。Goldschmidtが結晶化学を建設したのは、地球化学を理論化するという目的からであった。私のこの話も、同じような目的をもっているものであって、この種の問題は結晶化学にとっては昔から重要な問題であったともいえる。

したがって私は、結晶学や結晶化学が現在それ自体として有意義な学問であり、また将来は岩石学や地球化学にとって有意義な学問になるだろうということを否定するつもりは、全くないのである。結晶学者のかたがたは、どうか腹を立てないでください。

1. 安定という概念

鉱物は巨視的な物体である。したがって、鉱物の安定性の問題は、熱力学（あるいは統計力学）の範囲の問題である。はじめに、このことに十分の注意を求めておきたい。熱力学（や統計力学）よりほかの方面から安定性について発言されることもあるが、そのときは、それが熱力学の立場から見て何を意味するかを、よく反省せねばならない。そのような発言を受け入れるためには、それが少なくとも熱力学と矛盾しないことが必要である。

熱力学的にみると、安定の条件は、束縛条件が違うのに応じて違っている。地球上で鉱物が生成する場合の具体的な地質学的状況に応じて、それを熱力学的に見たときの束縛条件も違いうるわけである。われわれは、たいいてい場合には、温度と圧力が一定という束縛条件のもとで鉱物が生成するものと考え、この条件のもとにおける安定な平衡を論ずるのである。地球の内部で鉱物が生成する場合のなかの大部分のときには、温度と圧力が一定という条件が近似的に満されているのであろうと考えることができる。温度と圧力が一定の場合の、閉じた系の安定な平衡の条件は、その系のGibbsの自由エネルギー G 、すなわち、

$$G = H - TS = U + PV - TS$$

が最小の値をとることである。ここで、 H はエンタルピー、 T は絶対温度、 S はエントロピー、 U は内部エネルギー、 P は圧力、 V は体積である。

系のGibbsの自由エネルギー G が最小だということは、その束縛条件のもとで系がとりうる可能性のあるすべての状態を比較して、そのなかのある一つの状態の G の値が最小だという意味である。したがって、安定性の概念は、いつでも幾つかの状態を比較することによって生ずる概念である。ある二つの状態のなかではこちらの状態の方が安定だとか、考えうるすべての状態のなかでこの状態が一番安定だというように、比較によって生ずるのである。換言すれば、ある鉱物が安定かどうかは、その鉱物の性質だけでは決らない。問題の条件の許す範囲内で、生ずる可能性のある他の鉱物と比較して、はじめてそれが安定かどうかかわかるのである。鉱物学や岩石学の文献では、この点をはっきり意識しないで安定という言葉を使っている場合が少なくない。このことは、誤りを生じやすい。

同質多形相の相互の安定関係のような問題の場合には、それらの相がいずれも同一の化学組成の鉱物である限りは、環境から物質的に切り離された閉じた系の化学変化の問題として取扱える。したがって、同質多形相のなかで、問題の温度・圧力のもとで最小の自由エネルギーをもつものが、安定である。

合成実験のときにある鉱物ができるということは、直接的には、その実験ではその鉱物の生成・生長速度が大きいということを意味するのである。それは、その鉱物が安定であるということとは、違うことである。合成実験である鉱物できたからといって、その条件のもとではその鉱物が安定だと結論しては、誤りを生ずることがある。

以上は閉じた系の場合であるが、閉じた系の場合における Gibbs の自由エネルギーと同じような役割を演ずる熱力学的特性函数を、開いた系について求めることは、Korzhinskii や Thompson によって試みられた。温度 T 、圧力 P 、および完全移動性成分の化学ポテンシャルが一定という条件のもとにある開いた系は、

$$\begin{aligned} G_0 &= f(T, P, n_a, \dots, n_e, \mu_f, \dots, \mu_k) \\ &= U_0 - TS + PV \\ &= \sum_i^e \mu_i n_i \end{aligned}$$

という函数が最小の値をもつときに安定な平衡にあるということを、彼らは示した。ここで、 $n_a \dots n_e$ は固定性成分のモル数で、 $\mu_f \dots \mu_k$ は完全移動性成分の化学ポテンシャルを表わす。 U_0 は開いた系の内部エネルギーである。しかし、この函数 G_0 から平衡状態についての有用な関係式を導くことはできない。この場合にも、一般の関係式は Gibbs の古典的方法に立ちかえて導かれる。

なお、ふつうは、束縛条件として温度と圧力とが一定とするが、地球上における鉱物の生成の条件がいつでもこれで十分よい近似で表わされるか否かは、すこし心配がある。たとえば、温度と体積とが一定とした方がよいこともあるかもしれない。これは、地殻のなかにおける岩石の変形可能性に関係している。ただし従来は、交代作用のときに岩石の体積が一定にとどまるということが、あまり根拠なしに出張されすぎたきらいがある。

2. 結晶化学の危険性

ある結晶が、ある結晶化学的性質をもっているから安定であるとか、ある結晶化学的性質をもつ場合には安定であるとかいうような表現が、鉱物学や結晶化学の文献にはよく見られる。しかし、このような判断は、よほど注意して、熱力学的立場をも考慮するようにしないと、かなり危険である。

1 例として、2 価のアルカリ土属の元素の水酸化物を考えてみよう。イオン半径は、 Be^{+2} 、 Mg^{+2} 、 Ca^{+2} 、 Sr^{+2} 、 Ba^{+2} の順序に大きくなる。そこで、これらのイオンが水酸基 OH^- と結合するときには、イオン間の距離はこの順序に大きくなる。そこで簡単に考えると、結

合する力は、この順序に弱くなり、したがってこの順序に後のものほど低い温度で分解するだろうと推定されるかもしれない。ところが、事実はその逆で、Ramberg が指摘しているように、この順序に後のものほど高い温度で分解するのである。すなわち、

分解反応の式	圧力 10 mmHg での分解温度 (°C)	ΔH (kcal)
$\text{Be}(\text{OH})_2 = \text{BeO} + \text{H}_2\text{O}$	175	2.5
$\text{Mg}(\text{OH})_2 = \text{MgO} + \text{H}_2\text{O}$	325	8.9
$\text{Ca}(\text{OH})_2 = \text{CaO} + \text{H}_2\text{O}$	390	15.6
$\text{Sr}(\text{OH})_2 = \text{SrO} + \text{H}_2\text{O}$	460	19.9
$\text{Ba}(\text{OH})_2 = \text{BaO} + \text{H}_2\text{O}$	650	24.5

なぜこのように、簡単な結晶化学的考察は間違いを起したかという、前に書いたように安定性の概念はいつでも比較によって生ずる概念であることを忘れたからなのである。分解反応の方程式を見ればわかるように、水酸化物の安定性は、水酸化物だけの性質によって決めるのではない。水酸化物の分解によって酸化物が生ずるので、分解が進むかどうかは、水酸化物と酸化物との自由エネルギーの比較によって決ることである。おそらく、陽イオンのイオン半径が大きくなるにつれて、結晶化学的考察の示すとおりに水酸化物の結合力は弱くなるのだが、その程度以上に酸化物の結合力も弱くなるのであろう。そのために、水酸化物の分解温度や反応熱 ΔH は、かえって大きくなるのである。

Ramberg (1954) は、ケイ酸塩のなかの希ガス型陽イオンの大きさが大きく、その荷電が小さいほど、そのケイ酸塩の結晶は安定性を増すという通則を立てた。この場合にそのケイ酸塩の結晶が安定であるというのは、そのケイ酸塩がそれを構成する陽イオンの酸化物に分解した状態よりも安定であるという意味であって、そのような安定さの程度を、さらにいろいろなケイ酸塩相互について比較しているのである。

結晶化学的考察というものは、一般に、熱力学的意味を意識していないと、論理がいまいになりやすい。こじつけになりやすい。結晶化学が従来非生産的であった原因の一部分は、ここにあるように感ぜられる。結晶化学は、確定的な予言をする力がない。

ある鉱物の結晶の安定性は Gibbs の自由エネルギーの問題であるとしても、場合によっては近似的にもっと簡単な量を使うことができる。自由エネルギー G の変化に対しては、

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S = \Delta U + P\Delta V - T\Delta S$$

低温では $T\Delta S$ が小さいので、 ΔG はほとんど ΔH に等しくなる。さらに固相や液相だけの関係する変化では、 ΔV も小さく、したがって ΔH は ΔU に近い値をもっている。この理由から、そしてこの理由の成立つ限りでのみ、 ΔG の代りに ΔH や ΔU を使って安定関係を論ずることができる。たとえば Ramberg は、このような近似をもってよく ΔH を使用

した。しかし世間には、このような取扱いがどんな近似であるかを意識していない人もあって、まちがいをおこしやすい。

結晶化学の分野に、結晶構造の「安定性」に関するいくつかの経験的法則がある。たとえば、半径比の法則とか、イオン結晶の構造についての Pauling の五つの法則とかである。こういう法則は、経験的な通則として見だされたわけであるが、その成立する理由は結晶のポテンシャル・エネルギーの変化にあるように思われる。これらの法則にしたがうような構造をとった方から、結晶の格子構造のポテンシャル・エネルギー、すなわち格子エネルギーがより小さくなる傾向があるからである。もしそうとすれば、これらの法則は、比較的低温で成立つものであろう。なぜならば、低温では振動のエネルギーが小さく、内部エネルギーの大部分はポテンシャル・エネルギーによって占められる。そこで、 G の代わりに U を用い、 U のなかのポテンシャル・エネルギーにあたる格子エネルギーに注目することになるわけである。

このように、いわゆる格子エネルギーにもとづく議論は、本来いつでも大きな条件つきでのみいえることである。鉱物学の文献に格子エネルギーというものを、ひどく有用なもののように書いてあるのはいだけない。格子エネルギーでは、温度や圧力の効果を問題にすることができない。ところが、鉱物の安定性の問題の大半は、温度や圧力の効果の問題なのである。

3. Bowen の 反 応 系 列 の 意 味

ある一つの鉱物が生成するためには、化学組成上の条件が満たされなければならない。これは、ちょっと考えればだれにでも自明のことなのであるが、実際は案外しばしば無視されている。

たとえば、 K を含まない岩石のなかには、黒雲母は生成しえない。ただけがあっても、それだけでは黒雲母は生成しえない。ある鉱物が生成するためには、いろいろな化学的条件が満たされねばならない。こういう化学的条件の分析にいちばん有効なのは、変成岩石学で広く用いられている組成 - 共生図表や、化学ポテンシャル図表である。これらについては、後でのべることにしよう。

このような化学的条件を無視すると、岩石学あるいは鉱床学上の現象から、極めて簡単な結晶化学的法則に帰せられるように外見上見えることがある。その1例は、Bowen の反応系列に対して与えられた、いわゆる結晶化学的あるいは結晶構造的説明である。

Bowen の反応系列というのは、不幸にもあまり有名すぎて、実はその内容が一般にほとんど理解されていないものである。多くの鉱物学者や岩石学者の誤解によると、カンラン石→輝石→角閃石→雲母→石英という反応系列は、マグマから鉱物が晶出する順序を表わすものである。そこでこれは一般に、温度の下降の順序を表わすものと誤解される。一

方ではそれは、かつて、von Eckermann (1944) によって強調されたように、結晶構造上、独立 SiO_4 型 → 単鎖型 → 複鎖型 → 板状構造型 → 三次元網状構造型 という順序であって、 SiO_4 四面体が隣接する SiO_4 四面体と連結する程度の増大の順序を表わしている。そこで、温度の下降の順序に四面体の連結の程度の増大したケイ酸塩が安定になるという結論をもってこられるわけである。そしてこれに対しても結晶化学的説明が与えられるだろうということになる。

ところが実際は、そうではない。カンラン石 → 輝石 → 角閃石 → 雲母 → 石英 という反応系列は、一般的ナグマから鉱物が晶出する順序を表わすものではない。玄武岩質マグマのなかの一種であるカルクアルカリ岩系列の玄武岩質マグマが分別結晶したときに鉱物が晶出する順序なのである。玄武岩質マグマのなかでも、ソレイ岩質玄武岩マグマやアルカリ玄武岩マグマが結晶したのでは、このような鉱物の順序を生じない。そのことは、この反応系列は、カルクアルカリ岩系列のマグマの化学的性質と密接な関係があることを示している。

その上、上記のような反応系列は、単なる温度下降による結晶作用によってできるのではない。おそらく分別結晶作用をする必要がある。つまり、分別結晶作用によってマグマの化学組成が変化することが必要なのである。角閃石や雲母が晶出するためには、マグマが Na, K, その他の成分により富むようになる必要があるであろう。

このように、Bowen の反応系列というものは、その出発点においても、途中においても、マグマの化学組成と密接な関係をもっているものであって、決して単なる温度下降に対する鉱物変化というような性質のものではない。したがって、温度下降だけに関係づけて結晶化学的に説明できるものでもない。

地球上に玄武岩質マグマができることは、地球が今日のような構造や化学組成をもつということに関係しているのである。もしかりに、地球が MgO と SiO_2 だけからできているとしたら、玄武岩質マグマなどはできやがらないし、結晶する鉱物の順序は MgO と SiO_2 との量の割合や圧力によって、まことにさまざまであろう。いつも Bowen の順序のようにはゆかない。

岩石学においては、温度や圧力を比較的純粋に（すなわち Bowen の反応系列よりは純粋に）取り出しているのは、鉱物相の概念である。しかし残念ながら、これは、反応系列ほどポピュラーではない。

マグマの結晶作用の最初期にカンラン石が晶出するのみならず、結晶分化作用の最末期に至って、フェヤライト (fayalite) やアルマンディン = スペサルティン系のザクロ石のような独立 SiO_4 四面体をもつ鉱物が晶出することがあるのも広く知られている。これを見ても、 SiO_4 群の連結様式が温度によって決まるというようなものではないことがわかるであろう。

4. Bragg の ケ イ 酸 塩 の 分 類 の 限 界

大たい私は、1930年ごろに Bragg の提案したケイ酸塩の結晶構造的分類というものが、あまりにも濫用されていると思っている。Bragg の分類は、よく知られている通り、 SiO_4 四面体が角を共有する程度によって分類しようとするものである。この計画にしたがって、今日ではほとんどすべてのケイ酸塩が分類され、分類上のおのおのの種類にはネソケイ酸塩、ソロケイ酸塩、サイクロケイ酸塩、イノケイ酸塩、フィロケイ酸塩、テクトケイ酸塩というような名前がついている。この分類は、簡単明瞭で、だれにでもわかりよい。複雑なケイ酸塩の世界を、こういう簡単な原理で処理しようということは、一つの重要な発見である。その点で Bragg が大きな貢献をしたということは、全く疑問の余地はない。ただ私は、この分類がその正当なる範囲を超えて乱用されることを好まないのである。

Bragg の分類は、それによって純粋に形式的にケイ酸塩の構造を分類できるということのほか、何を達成し、何に役立ったか。それは、化学式（示性式）を確立させた。それはまた、劈開を説明した。あるいはまた、化学式と劈開との間の関係を明らかにしたといってもよいであろう。しかし、それだけである。それ以上の目的に使うのは、正当なる範囲をこえた濫用といわねばならない。Bragg の分類をもってケイ酸塩の安定性を論じようとするのも、濫用の一種である。Bowen の反応系列に関係した、前節で指摘したような誤った解釈は、根本的に Bragg の分類のこういう濫用と結びついている。

たとえば、ザクロ石は独立 SiO_4 群をもつネソケイ酸塩であるが、そのなかにはいる2価の陽イオンの種類によって安定関係ははなはだしく異っている。 Mn^{+2} のはいったスペサルティンは、1 atm のもとでも安定であるが、 Mg^{+2} のはいったパイロープは、1 万 atm 以上の高压のもとで安定になる。カンラン石のなかで、フォルステライトはシリカ鉱物と安定に共存することはできないが、ファヤライトは石英と共存して産することが多い。このように、同じ結晶構造をもっていてさえ、そのなかの陽イオンの置換が起ると、熱力学的性質はまるで違っているのである。それなのに、ただ SiO_4 四面体の連結様式が同じだというだけの理由で何か共通の熱力学的性質をもつと考えるのは、誤解である。

同じ三次元網状構造のシリカ鉱物である石英、トリディマイト、クリストバライト、コーサイトを比較しても、トリディマイトやクリストバライトは高温低压で安定であり、石英は低温で安定であり、コーサイトは高压で安定である。

要するに、熱力学的性質あるいは安定関係は、Bragg の分類によって支配されるものではなく、結晶構造の骨組みだけによって支配されるものでもない。具体的な構造とイオンの性質との相互作用によって決まるものである。われわれは、その関係を、個々の場合に就いて解析するように試みねばならないであろう。

したがって、ケイ酸塩の分類も、Bragg で終るものではない。目的によって、そのほかにさまざまなものがありうるはずである。かりに結晶化学的に分類するとしても、 SiO_4

四面体の連結様式とは違った特徴による分類法が、いろいろ可能なはずである。

多様な目的を含んでいる一般的な教育などでは、ケイ酸塩の講義をするのに Bragg の分類を使うのは現在では一つの無難な方法かもしれない。実際私も、undergraduate の学生に造岩鉱物の各論を講義するときには、Bragg の分類にしたがって行なっている。しかし、目的がはっきりと限定されている研究上でまで、何でも Bragg の分類で用が足りると考えるのは、まちがいである。

5. 共存する鉱物の影響

鉱物の安定性や成因を考える場合には、その鉱物と共存する鉱物に注意をはらわなくてはならない。共存する鉱物が何であるかによって、安定な温度や圧力の範囲がちがうからである。変成岩のなかで鉱物が出現あるいは消滅する場合の大部分は、共存する鉱物の間の反応によって出現あるいは消滅するのである。したがって、共存する鉱物の種類や量によって、反応のおこり方も温度もちがうのである。

ある一つの鉱物と共存するいろいろな鉱物のなかで、一般に最も広く出現するものの一つは石英であろう。また、石英はほとんど固溶体をつくらないので、熱力学的な取扱いが簡単である。非常に多くの鉱物において、石英が共存すると、それが共存しない場合よりも安定領域が狭くなる。この問題の熱力学的取扱い方は、拙著「変成岩と変成帯」(1965, 岩波書店)の129-132ページを参照して頂きたい。

鉱物を合成して安定な温度や圧力の範囲を決めるような場合に、まず第一歩としては、問題の鉱物を純粋に合成して、分解温度を決める実験をすることが多い。こういう実験結果が、そのまま天然の鉱物や岩石に適用できるというような誤解が、広くゆきわたっている。ある一つの鉱物が、純粋に合成されているときと、それが他の鉱物と共存するときとでは、安定な温度や圧力の範囲は違いうるのである。

6. 鉱物の安定関係の図的分析

鉱物の生成を支配している条件は、(1)その鉱物の生成に直接関与する空間範囲(すなわち熱力学的系)の化学組成と、(2)系外の事情によって決定する外的条件との二つである。外的条件とは、閉じた系では温度や圧力、開いた系では温度や圧力のか他に、系に自由に出入りする移動性成分の化学ポテンシャルを含むものである。こういう条件に関係づけた安定性の分析を、直観的にわかりやすく行なうには、図表を用いるのがよい。この種のいろいろな図表の書き方や読み方は、長年の間に物理化学者および岩石学者によって研究されている。

ある一定の外的条件のもとで、系の化学組成が変化した場合にみられる鉱物組成の変化は、組成-共生図表によって表現される。閉じた系であっても、開いた系であっても、こ

の図表ではよく似た取扱い方ができる。

外的条件のなかで、温度や圧力が変化した場合の鉱物の安定関係は、温度 - 圧力図表によって表現される。また、外的条件のなかで、移動性成分の化学ポテンシャルが変化した場合の鉱物の安定関係は、化学ポテンシャル図表によって表現される。

これらの図表の書き方は、拙著「変成岩と変成帯」の147-161ページに詳細に解説しておいたから、ここでは省略したい。ただここで強調したいのは、鉱物の安定性というものは、このようにいろいろな条件に関係づけて取上げねばならないのであるということである。鉱物の生成する場合の条件と無関係に、その鉱物の結晶学的性質だけから導かれるものではない。結晶化学的考察は、こういう関係と調和し、その理解に役立つようなものでありたい。これが私の願いである。

〔 討 論 〕

中平：ただ今、都城さんから問題点を要領よく話して頂いた。ここで提起された問題に対して、われわれが直接やっていたり、平素考えていることをさらけ出すのが、この討論の目的であろう。岩石学者の立場から鉱物の安定性を見た場合、Braggのケイ酸塩の分類はあまり役に立たないといわれた。いいかえると、それぞれの目的をはっきりさせて、それによって可能な分類をし、その範囲で物をいえることなのであろう。実験的な立場からいうと、安定な領域に達するbarrierが高すぎて、なかなか安定にならないというようなこともあろう。まず、桐山さんあたりから口を切って下さい。

桐山：私はお話をきいていなかったのです。いま中平さんの解説にありましたが、Braggの分類が岩石学には役に立たないという発言の意味を説明して下さい。

都城：Braggのケイ酸塩の分類は、ケイ酸塩鉱物の劈開による分類と同じであります。劈開に興味のある人には有用であろうが、岩石学者は不幸にも、劈開にはあまり興味がありませんから、役に立ちません。Braggの分類は、鉱物の安定性にあまり密接な関係をもっていません。結晶化学的分類も、目的によっていろいろあってよいと思います。

桐山：熱力学的データを供給するという意味では、結晶構造の知識は役立たないでしょう。岩石の成因を論ずるときに、結晶構造はほとんど無意味であるとのお説には同感である。また、orthosilicates, metasilicates というように分類してみても、同じように、何の意味ももたないだろう。しかし岩石ができる場合、固相間の反応は別問題として液相から結晶が晶出する。これを熱力学的に扱った場合、一つの相が固相である限り、固相の格子エネルギーが熱力学的な一つの要素をもって来ることは確かであろう。従って構造の立場からは格子エネルギーは何らかの意味で整理されなければならない性格のものである。同時に結合の問題になるが、その結合がなんであれ、とにかく格子エネ

ギーは熱力学的意味を充分もっているから、そこをいかに現実結びつけるかを考えると結晶相の熱力学的データは格子エネルギーと結びつくものであり、これを無視して系の中に現れる相の安定、不安定を論ずるわけにはいかないだろう。格子エネルギーとして計算がもしできたら安定な条件のものが求められるであろう。現在のところイオン結晶論だけでは話が見つからないようなものが大部分を占めるケイ酸塩や酸化物であるから、どういう計算法を使うかが問題になる。その計算ができないとは、われわれ固体や結晶を扱っているものとしてはいえない。むしろ逆に、現実の物質の格子エネルギーは熱容量その他を正確にかければでてこないはずのものではないわけである。安定相か否かは、熱容量の精密測定で求まるはずである。このようにして熱力学的な一方のデータはとれる。ただ Bragg の分類に基いて安定性を論ずることは、陽イオンとの関連があるから、ことごとくの間だけの議論では話が見つからない。

都城：結晶の熱力学的性質は、究極的には原子論的に説明できねばならないでしょう。それはもちろんです。しかし、今のところ、それはよくできない。現実熱力学的な数値が必要ならば、熱化学的な測定をやって求めているわけです。格子エネルギーというのは、鉱物の安定性に対する関係は間接的なものですから、そんなものにばかり目をつけていたのでは、ぐあいが悪いと思います。格子エネルギーではなくて、Gibbs の自由エネルギーが大切です。

森本：Bragg の分類はむしろ幾何学的な configuration の規範として重要であり、役に立つ。それを安定関係と結びつけたのは岩石学者の罪であろう。Bragg の分類の基底には Si-O の結合がつよいという一つの観念があったと思う。むしろ酸素イオンの packing や陽イオンの configuration の方が熱力学的性質に対して重要な要素になりうることをわれわれは一般的に理解しかかっている。これをどうやって分類するかは、お説の通り難しい問題である。しかし Belov のような大きい陽イオンをもとにした新しい分類もでてきている。

都城：私も大きい陽イオンを強調した Belov の説が役に立つかと思って見たが、どうも役に立たないようだ。また、こういう種類の問題が究極的には統計力学といったものに行かねば解決しないとしても、そこまでの途中に経験的なルールがもう少し出せるはずである。例えば Al が 6 配位をとるか 4 配位をとるかによって安定関係がちがうことをわれわれは知っている。これはある程度根拠がある。これと同様にして、いわゆる「結晶化学的」な経験的なルールが、まだいろいろ作られうる余地があるだろうと思います。Goldsmith の simplicity の原理なども、そういう試みの一つと見られるでしょう。ただ、そういう場合に、いつも熱力学を念頭におかないと、結晶化学だけでは危険だということを強調したいのです。

定永：藍閃石とリーベック閃石とは、産出状態が違うようだが、その二つの結晶学的研究についての意見を聞きたい。

都城：もっとも原則的なことをいうと、岩石学を結晶学に結びつけるのには、その中間に、熱力学と統計力学がはいらなくてはならないでしょう。まず熱力学的に見ると、藍閃石には、それとよく似た化学組成をもっているが、もっと体積の大きい鉱物としてアルバイトがあります。ところが、リーベック閃石には、そのようなものは存在しない。これが最も違う点です。そのために、圧力が低くなると、藍閃石を含む鉱物の組合せは、アルバイトを含んでいて、もっと体積の大きい組合せに変わろうとする。そこで、藍閃石は高压のもとで生じやすい。ところが、リーベック閃石には、そのようなことは起らないので、高压でも低压でもできます。この場合にも、鉱物の安定性は比較によって生ずる概念であります。なお、岩石の化学組成の問題が複雑に関係してくるが、いまは簡単のために省略することにします。

藍閃石やヒスイ輝石のように高压でできやすい鉱物は、エントロピーが異常に小さいらしい。藍閃石の場合は、あまり異常に小さすぎるので、何か測定の誤りかもしれないと思うほどであります。エントロピーは、ある程度、体積と平行関係があります。しかし厳密には、いつかは結晶構造と統計力学から説明できることを期待するわけです。

はっきりエントロピーといわなくても、何か結晶化学的通則のようなものを発見して、高压鉱物を特徴づけられれば、それも有意義なことである。したがって、精密な結晶学的研究は、もちろん望ましいことである。もっとも、この場合にも、さきに言及した岩石の化学組成の問題が複雑に関係してくるから、研究にはよほど注意が必要であろう。

床次：岩石の場合には、安定ということばが相対的に使われていることには異存はない。しかし、 BaTiO_3 の格子振動についての場合などは、絶対的な意味をもつだろう。原子論的にみると、低温ではペロブスカイト構造では安定ではない。一部がぬけると、ガタガタと結晶全部が不安定になる。

都城：私は BaTiO_3 のことを知らないのですが、この質問には答えることができません。しかし、どんな場合でも、安定というのは相対的な概念だと思っています。

松本：実際の地殻では、本日のお話のようなzeroth rankの取扱いができる問題以外に、より一般的な不可逆過程があるでしょう。この点についてのご意見を伺いたい。

都城：どんな鉱物ができ、岩石にどんな鉱物の組合せができるかというような問題は、本質的に平衡論の問題だと思います。しかし、地殻のなかや大きい変成地域のなかの条件の分布や変化のような問題は、本質的に不可逆過程の問題だと思います。平衡論と不可逆過程の熱力学とは、それぞれ取扱う問題の種類がちがうので、どちらにも必要だろうと思います。

中平：ではこのへんで。