鉱物学雑誌

 第9巻 特別号第1号 1969年3月

講演

造岩鉱物の熱力学的モデル

金沢大・理・地学 坂野昇平

1. はじめに

岩石学は、岩石の生成の温度や圧力を、造岩鉱物の安定関係に基づいて求め、その上に岩石の成因論を展開してきた。岩石の温度や圧力を定めるために、相転移や多成分系での化学反応が研究されてきたが、近年になって共存鉱物間での元素の分配の解析も、岩石生成条件の解明のために用いられるようになった。共存鉱物間での元素分配の解析は、1960年ごろより盛んになり、現在では年々極めて多数の論文が発表されている。この問題については他の機会に論じた(松井と坂野, 1968)。元素の分配の研究が盛んになるにつれて岩石学では今まであまり論じられなかった2つの分野での研究が推進されねばならなかった。その1つは鉱物中の微量元素の正確な定量法であり、他の一つは固溶体鉱物の熱力学的性質の研究である。後者については、岩石学では他の諸科学と比較しても研究はむしろ進んでいたといえるが、現在分配関係の解析に要求される固溶体に関する知識は、天然の鉱物の固溶体の範囲を決めたり、実験的にごく簡単な系の安定関係を定めるといった従来行われてきたものでは不十分で、理論的にも、実験的にもずっと精度の高いものである。

鉱物の熱力学的性質を研究するための、最も直接的な手段は、実験的方法であり、すでにいくつかの重要な成果をあげている。だがこの方法が近い将来、固体反応が中心的な役割を占める変成作用の行われる温度領域で精度よく行なわれるかどうかは疑わしい。したがって精度のよい高温での実験結果を低温にまで外押すための理論が必要である。

固溶体鉱物の熱力学的性質を求める理論の構成には2通りの方法がありうる。1つは、端成分の化学ポテンシャルを T と X （成分濃度）との級数に展開する方法であり、他は単純な結晶化学的モデルに対して、熱力学的表現を求める方法である。そのいずれがよいかは問題によって定まる。定量的表現では前者がすぐれ、結晶化学との関連においては後者の方が実体的である。級数展開法についてはThompson (1967)の秀れた論文を参照されたい。この論文では、固溶体鉱物の結晶化学的性質の2・3の単純なモデルを考え、それに対する熱力学的表現を求めて行きたい。これははじめにのべた精度のよい理論ということころへはとって行きていないが、現状の簡単なまとめである。

2, 理想固溶体

理想固溶体の表式の求め方については、他の機会に論じたので（坂野・1967）ここでは簡単にのべる。理想固溶体を作る条件は、

- 1) エンタルピー H の加成性
- 2) 置換粒子の結晶内での席が結晶学的に（つまりエネルギー論的に）等価であること
- 3) 置換粒子の配置はランダムである。
- 4) 振動エントロピー S^V の加成性 H の加成性に対しては

$$H = U + PV \quad (1)$$

の関係から、内部エネルギー U と体積 V の加成性があればよいが U か V かの方だけの加成性だけでは理想固溶体の条件は満たされない。また U と V との非加成性が相殺すれば、 H の加成性が得られるが置換によって U が非加成性である結晶、つまり構造が置換と共にどんどんひずんでいく結晶で、 S^V の加成性や置換粒子のランダムな配置が実現されるとも簡単には信じられないから、実際にそのような理想固溶体があるかどうかは疑わしい。^{註1}一方、 V の加成性はVegardの法則として知られていて理想固溶体の条件とされているが、 V の加成性がなければ H の加成性もないだろうという意味以上にこの法則なるものを理解することはできない。厳密には、理想固溶体は V の変化のある固溶体には成り立たず理想固溶体の理論はアイソトープの混合に最も重要であるというGuggenheim (1967)の見解は正しい。

しかし岩石学でFe-Mg ケイ酸塩鉱物間の分配平衡を取扱う場合に、多くの固溶体のFe-Mgの置換に関して理想固溶体近似が有効なこともまた事実である。たとえばAlbee (1965)の示したように黒雲母と緑泥石との間のMgとFeとの分配はこれらの固溶体のTschermak置換に関して組成が一定であれば、理想固溶体間の交換平衡として取扱える。理想溶液は液体混合物にも稀れであるからといって必ずしも理想固溶体近似は意味がなかろうと考える必要はないだろう。ケイ酸塩においては、FeとMgとのイオン半径は、 $0.761\text{\AA}$ と $0.705\text{\AA}$ とで（Matsui & Banno, in press）大きい違いがあるが、大きさや形の異なる陽イオンの置換による構造のひずみは、結晶の骨格を作る他の部分の微少な変位によって吸収され、全体として内部エネルギーの加成性が近似的に保たれるのだと説明で

きるかも知れない。

3. 非理想固溶体のモデル

ケイ酸塩鉱物の非理想固溶体の結晶化学的モデルを定量的に構築することは現在まず不可能であるから、非理想固溶体のモデルとしては、理想固溶体の条件を少しゆるめたものを作り、それが実在固溶体の熱力学的性質をどの程度説明しうるかを検討するのが現在可能な唯一の方法である。これは定量性でおとるとはいえ、熱力学的性質を結晶構造との関連でとらえるためには有効であろう。以下に2・3の簡単なモデルの概略を示すが、くわしい考察は引用される論文を参照されたい。

A) 秩序、無秩序転移

理想溶液の条件のうち、Hの加成性に含まれている相互作用が存在しないという条件をゆるめて、置換粒子A・Bの間には何等かの相互作用があつて、異種粒子が近接した方が安定であると考ええる。いいかえればA BまたはA A (B B)の粒子の対を考えた時、

$$2 U_{AB} - (U_{AA} + U_{BB}) = w < 0 \quad (2)$$

という条件を入れる。そうすると、結晶全体の内部エネルギーはA B対の数の関数となりまたランダムな配置も実現されなくなる。系の自由エネルギーGは

$$G = H - TS \quad (3)$$

であるから、系の状態はA B対の数 n_{AB} の増加によるHの減少と、 S^m の減少による $-TS$ の増加とのかね合いでまざる。Tが大きければ $-TS$ の項、つまりA B対の数の減少がGに効き、Tが小さければHの減少、 n_{AB} の増加が効く。さらに n_{AB} が1つ増加することによる混合エントロピー S^m の減少は協同現象で、 n_{AB} の関数になるから、 n_{AB} はある温度の附近で急激に減少し、第1図のようにラムダ点を生ずる。

このモデルでGをTの関数として計算するためには、式(2)で定義される相互作用のエネルギーを温度によらないと仮定する。置換粒子は形も大きさも等しく、置換は w を通じて以外には内部エネルギーに影響せず1つの粒子に割当てられる U_A は一定とする。このようにモデルを簡化し、体心立方格子といった簡単な構造を考えても、厳密解は得られていない。近似計算は種々提案されているが、それらは n_{AB} の数え方に対する近似法である。最も簡単な近似はBragg-Williams近似で、それではAにとんだ格子席とBにとんだ格子席の上でのA、Bの配置はランダムとする。もっと精度のよい準化学平衡の近似では、A B対とA A, B B対は気体の解離平衡の式に従うとする。さらに近似度の高い方法も提案されているが、たとえば転移点附近の異常比熱に対してBragg-Williamsの近似と、それ以上の近似とでも、定性的な点とはともかく、定量的には実験値を同じ程度に悪くしか近似できない。^{註2}

秩序・無秩序転移の理論をケイ酸塩に適用する場合には、簡単な等軸晶系の合金に対しても、転移が教科書的な形ではおこらないことがあることに留意しておく必要があろう。たとえば面心格子型の(AuCu)合金ではAuCuでは本来の2次相転移が起るが、Au₃Cuや

第 1 図

λ 点附での比熱の異常。実線：実測値，細破線：Bragg-Williams 近似，長破線：準化学平衡による近似，MM：異常比熱が起らない場合の比熱。
準化学平衡の場合には， λ 点の上で短距離規則度が残ることまで近似されている。

第 2 図

($\text{Cu}_x\text{Au}_{1-x}$) 合金での固溶体の組成と入点との関係。第 1 図は準化学平衡による推定，第 2 図 B は実測。

AuCu_3 は 1 次・2 次混合型の相転位がおこる。したがって転移点附近での規則度の精密な測定がないと、たとえ規則度の急激な減少が観察されても、必ずしも秩序・無秩序転移だと結論はできない。秩序・無秩序転移は大ていの固体物理の教科書に概略が論じられているが、Guggenheim (1951) の "Mixtures" にきわめてくわしく説明されている。

合金における秩序・無秩序転移では高温の無秩序状態では、2 種の席の区別がなくなるから再び秩序状態に戻った時には以前の A 粒子の格子席が B 粒子のそれに変わりうる。

固溶体では一般に、ラムダ点は組成が 1 : 1 のとき最高で、それからはずれると無秩序になる温度は下がるが、構造に応じて 1 : 2, 1 : 3 等のところに、極大が現われる。理論的にはごく簡単な構造の合金について近似計算が行われているだけである。例として (Au, Cu) 合金の図を第 2 図に示した。

ケイ酸塩鉱物では、Si と Al との秩序・無秩序転移が存在するが、Fe や Mg 等に関しては、秩序・無秩序転移は知られていない。ケイ酸塩では等軸晶系結晶で Si と Al の秩序・無秩序転移のありそうな結晶は知られていない。

B) 正則固溶体 (単純固溶体)

上に論じた秩序・無秩序転移で $w > 0$ とすると全くちがった固溶体を得る。 $w > 0$ ということは、異種イオンの対 A B よりも同種イオンの対 AA, BB の方がエネルギーが低いということである。したがって式(3)で -TS の項の無視できる低温では、(A, B) X 固溶体は AX と BX との 2 相に分れる。高温では、A, B がランダムな配列をとつた方が S^m が大きいから、AA, BB 対はこわれる。相の状態はやはり 2 つの項のかね合いでまがるが、高温では A, B のランダム配置、低温では AB 対の分離が要求されるので、高温では連続固溶体、低温では 2 相分離がおこる。

正則固溶体の厳密な取扱いは、1) w は温度によらない、2) 置換粒子は大きさも形も同じだという仮定が入る。G の近似計算は形式的には秩序・無秩序転移と同じであり、Bragg-Williams や Bethe や Guggenheim の近似がそのまま使える。しかし、置換粒子の形も大きさも同じだという仮定からは、不混和域は常に、 $A = \frac{1}{2}$ $B = \frac{1}{2}$ に関して対称になる。対称な不混和域などは実際には存在しないから、このモデルで数学的に近似を高めていっても、鉱物学的には徒勞である。むしろ Thompson (1967) の級数展開法に実体的な意味づけをしていった方がよい。G の表式の級数展開には、種々のものが提案されているが、Thompson のものが一番すぐれているようだ。

正則溶液の理論は異種イオン間の力が 2 相分離の原因であることを明らかにしている。ケイ酸塩のように複雑な構造の場合には、これまでの取扱いは粒子とされてきたものはイオンでもイオン団でもよい。ケイ酸塩の場合にはイオン間の力を考えるよりも、異種イオンをとりまくイオン団の間の力が原因と考えた方がよいだろう。

大きさの異なる粒子が置換すれば構造はひずみを受ける。したがって結晶は最適の A/B 比を持った構造の相に分れようとする筈で、このひずみのエネルギーが w であると考えれ

第3図

$(A, B)^I (A, B)^{II}$ X 固溶体における $\frac{1}{2} (A^I A^{II} X)$ の活動度と組成との関係

ばよい。秩序・無秩序転移でも、正則溶液でも、この相互作用のエネルギー w は、規則度や2相分離の組成と T との関係を求める時には、温度によらないとされている。しかしこれは便宜的な簡単化である。熱膨張があれば原子間距離は変るから、 w も T によつて変る筈であるし、粒子の振動の変化も w に効く筈である。 w は原子間距離で主として決まるとすれば、正則溶液では $\frac{\partial w}{\partial T} < 0$ である。厳密な実験の行なわれている大きさのほぼ等しい或種の有機化合物では $\frac{\partial w}{\partial T} < 0$ であることが確認されている。(Gnggenheim, 1951)。正則溶液で連続固溶体を作る領域でも、 w は効いているので連続固溶体でかつきわめて非理想的な固溶体ができる。Fe-Mgケ1酸塩の連続固溶体でもカンラン石は正則溶液であり(Nafziger and Muan, 1967)この他にも近似的に正則であるFe-Mg 鉱物があるらしい。(Matsui and Banno, 準備中)

C) 相内交換平衡

秩序・無秩序転移や正則溶液では、A/B対の数だけに関係した相互作用項を導入した。次に再び相互作用は無視して、その代りに置換粒子は2種以上の格子席をもち、A、B粒子の各々の席におけるエネルギーは異なるとする。 V や S^V の加成性は保持されるが、A、B粒子の体積や V や S^V は席によって異なるから、系全体の V や S^V は、全体としての A/B 比の他に各席間での A/B 比を決める関係の関数でもある。この種の固溶体の活動度とモル分率との関係は図3に示されている。この固溶体は、あたかも非等価格子席の間に、2つの理想固溶体間の分配平衡が成立しているとみなすのと同じなので、相内交換平衡と呼ばれ、この固溶体の熱力学的性質は他の機会に論じたのでここではふれない(松井・坂野 1968, Banno and Matsui in press)

相内交換平衡固溶体では、各等価席での、 A/B 比は温度の関数であるという点で、秩序・無秩序転移と似ているが、各席間での元素の分布は協同現象ではないので、ラムダ点は存在せず、高温になつても完全な無秩序の状態になるとは期待されない。

このモデルもきわめて理想化されたもので、非等価格子席があるからといって直ちに実在結晶にあてはめうるものではないが、いくつかの固溶体に対しては、その結晶構造と熱力学的性質との関連をうまく説明できることが示されている (Mueller, 1962 Matsui and Banno, 1965 Banno and Matsui, 1966)。

D) 混合型

理想固溶体の条件を弱めて、それに対応する結晶化学的モデルとその熱力学的性質とを求めるという方法で簡単に得られるモデルは差当り以上の3つであるように思われる。これらのモデルのうち、秩序、無秩序転移と正則溶液のモデルは w の符号の違いに起因するので、簡単には重ね合わせることはできない。実在の固溶体では両者が重なっているとされているものもあるが、その結晶化学的モデルについては筆者は知らない。

しかし相内交換平衡と他の2つの相互作用によるモデルとを重ね合わせることはさして難しくない筈である。そこで以下に秩序・無秩序転移と相内交換平衡とを重ね合わせてみ

よう。簡単のために $(A, B) \times$ 固溶体で, $A = \frac{1}{2}$, $B = \frac{1}{2}$ の場合を考える。

モデルとしては ABX の組成の相に対し, A, B を受け入れられる大きさの似た 2 つの格子席 I と II とがあって, I と II とは全体で共に単純立方格子を作り, I と II とは組みあって体心立方格子を作っているとする。相の X で表わされる部分の構造は必ずしも等軸晶系に属さず, そのため I と II とはエネルギー的に (もちろん結晶学的にも) 非等価であるとする。今 I の席の格子を I 副格子 (Sublattice, 小格子と訳されることもある) と呼び, A 粒子が I にあるときのエネルギーを U_A^I で表わすと,

$$U_A^I \sim U_A^{II} \quad (4)$$

$$U_B^I \sim U_B^{II}$$

の関係がある。さらに隣接する A, B 粒子間の相互作用項 w を式(2)と同じく定義する。

ここで粒子の I と II との副格子への配置の変更

$$A^I + B^{II} \rightleftharpoons A^{II} + B^I \quad (4)$$

を行うときのエネルギーを W (1 モル当り) とする。そうすると, ごく普通の秩序・無秩序転移の導き方 (例えば高木豊, 1959) に従って

$$S = \tanh \left\{ \frac{1}{4RT} \frac{\alpha (wS)}{\alpha S} \right\} \quad (5)$$

を得る。ここでは S は ABX における A, B の規則度で, 副格子 I での A の濃度を x とすれば,

$$S = 1 - 2x \quad (6)$$

で定義される。

秩序・無秩序転位では(4)の配置の変更にもなう内部エネルギー変化は, これにもとずく A, B 対の数の変化に比例し, それは規則度の関数である。Bragg-Williams 近似では

$$W = wS \quad (7)$$

となる。

もし相互作用項がなく, 相内交換平衡だけが存在すれば, 配置の変更 1 つ当りのエネルギーは S に関係しないから

$$W = RT \ln k_i \quad (8)$$

ここで k_i は内部交換平衡定数で, 自由エネルギーとは

$$\ln k_i = \frac{G_{ABX} - G_{BAX}}{RT} \quad (9)$$

で表わされる (Banno and Matsui 1967)

2 つの要素が存在すれば,

$$W = 2wS + RT \ln k_i \quad (10)$$

であるから,

図

Bragg-Williams 近似 ($T_\lambda = 1000^\circ\text{C}$) と相内交換平衡との複合モデル

相内交換平衡の $K_i = 1$ の温度 $T_{ki} = 1$ が T_λ より高い場合

実線 BW: Bragg-Williams が単独に存在する場合

実線 IC: 相内交換平衡が単独に存在する場合

破線: 複合モデル

高温になっても無秩序状態にはならず, S は相内交換平衡の収斂値に向かって収斂する。

相内交換平衡の $T_{ki} = 1$ が T_λ より低い場合

実線 BW Bragg-William 単独

実線 IC: 相内交換平衡単独

長破線: 複合モデルの解

短破線: 複合モデルの解で鉱物学的に意味のない部分

$T_{ki} = 1$ で, S が $+S$ と $-S$ と 2 つあるが, 等価格子席の場合には, $+S$ と $-S$ とは同じことである。

$$\begin{aligned}
 S &= \tanh \left\{ \frac{1}{4RT} (2ws + RT \ln Ki) \right\} \\
 &= \tanh \left\{ \left(\frac{ws}{2RT} + \frac{\ln K}{4} \right) \right\} \\
 &= \tanh \left\{ \frac{ws}{2RT} + \frac{1}{4} (a + bT) \right\} \quad (11)
 \end{aligned}$$

となる。ここで、 w, a, b は独立な定数であるから、 S と T との関係は簡単に示すことはできない。そこで $w = 5060 \text{ cal/mole}$ つまり $\ln Ki = 0$ であれば 1000°C にラムダ点があるようにして、種々の a と b を選んで S と T との関係を示したのが第4図である。図をみると相内交換平衡が存在すると、1)ラムダ点が存在しなくなること 2)高温でも完全な無秩序状態は実現されないこと 3)低温と高温とでは格子席に優先的に入る粒子の種類が逆になること 4)協同現象による S の急激な減少はゆるめられる、等の結論を得ることが出来る。 A/B 比を一般の値をもてるようにした場合の問題は解かなかった。これらの結論はきわめて理想化されたもので、それが直接にケイ酸塩の秩序・無秩序転位に適用できるというものではない。しかし第4図の結論は別にしてもモデルとしては多少の意味はある。例としてBrown (1962)のまとめたK-feldsparのSi-Alの配置を考えてみよう。単斜晶系のサニディンとセイチ■一石には、(Si, Al)に対して Si_1 と Si_2 との2つの非等価席がある。第1表はBrownから引用した各席のAl量を示す。これをみると、高温では(Al, Si)が無秩序・温度が下ると、秩序的になるが、単純に秩序・無秩序転位だけでは、セイチ■一石の Si_1 にAlが濃集する必然性はなく、 Si_1 と Si_2 とのどちらにAlが濃集するかを予測できない筈である。現実には Si_1 に濃集が起るのは、 Si_1 の非等価席が存在するためで、そうであれば前に論じた論法からは、高温になれば無秩序化するという保証は存在しない。配置が無秩序で、かつ非等価点が存在するということは不思議としかいいようがない。この点でチ■一石の構造解析は必ずしも筆者を納得せしめないものである。セイチ■一石とビシャチ■一石との間のSi-Alの配置は、 Si_1 (○)と Si_2 (□)との原子間距離の

第1表 カリチ■一石のAl/Al+si比 (Brown, 1962による)

	Si_1		Si_2	
サニジン	0.23		0.23	
セイチ■一石	0.29		0.15	
	(○)	(□)	(○)	(□)
ビシャチ■一石 ^U	0.65	0.25	0.03	0.01
Pellatsalo	0.94	0.03	0.01	0.01
Pontiskalk	0.88	0.01	0.01	0.09

差は秩序・無秩序転位の結果であると思なせばよい（この種の問題では三斜度程度の近似度のチオ一石の研究ではどうにもならぬ）。

以上論じたように、このモデルについての考察は現実のケイ酸塩の相転移に関して、多少の問題を提起しうる可能性をもっているといえよう。

同じ方法をもって正則溶液と相内交換平衡とを重ね合わせることができる筈で $A = \frac{1}{2}$, $B = \frac{1}{2}$ の場合には、S と T との関係や G は簡単に求まるが、一般の A/B 比でのこの重ね合わせについては十分な検討を行う余裕がなかった。

おわりに

前節までの議論は、モデルを作って計算してみても、どの道うまくはいかないということを実証したような結果となり、はじめの意気込み程のことはなかった。しかしそれでもカミングトン輝石や斜方輝石における規則的配列の問題、単斜、斜方輝石間の Fe-Mg 分配の問題等に対して、このようなモデルに基づいた実体的発想が、ある程度の寄与をしてきたことは否定できないであろう。各種のモデルに基づいた式に天然の鉱物の熱力学的性質をあてはめて行くこと、私もいくつかこうした事をした、が重要なのではなく、半定量的ではあつても、実体的に問題を立てることが、ここで論じたモデルに基いた考え方の利点である。これは逆にいえば、その定量性自身には、筆者自身もあまり信頼をおいていないことを示すのかも知れないが

本稿は、10月の鉱物学会での講演を基にしたものである。講演を引き受けたときから自信はなかったが、最後になつても自信のもてる原稿を書くことができなかった。この点は特に私に機会を与えて下さった杉浦教授におわびせねばならない。また原稿を読んで有益な批評をして下さった山崎教授に深く感謝の意を表する。

註1. この種の議論では式(1)だけが正しいので、それ以外の論法は、統計力学的に明確なモデルに対して計算されたもの以外は感じにすぎない。ここでの筆者の議論もまた感じをのべているのである。

註2. 2次元正方格子の場合、 w と T_c との関係には厳密解が得られている。 w/T_c (T_c ラムダ点の温度) で表現すると、次の表が得られる。準化学的方法と厳密解とは第3項までは完全に一致するが、収斂値はとてつもなく違う。どの道厳密解が得られないのだから定量的には $B \sim W$ 近似で十分である。定性的には準化学平衡の方法は $B \sim W$ 近似に現われない短距離規則度が現われて、圧倒的にすぐれてはいるが、

厳密解の級数展開 準化学平衡法

1	2	2
2	2. 5	2. 5
3	2. 667	2. 667
4	2. 792	2. 729
5	2. 879	2. 754
収 斂 値	3. 526	2. 773

- Albee, A. L. (1965) Phase equilibria in three assemblages of kyanite zone pelitic Schists, Lincoln mountain Quadrangle, central Vermont. *J. Petrol.* 6 246-301
- 坂野昇平 (1967) 共存鉱物間での元素分配の分配係数の表式について 岩鉱 58 238-245
- Banno, S. and Matsui, Y. (1966) Intracrystalline exchange equilibria in orthopyroxene. *Proc. Japan academy* 42 629-633
- (1967) Thermodynamic properties of intracrystalline exchange solid solutions. *Proc. Japan Academy* 43 762-767
- (in press) Ordering of silicate solid solution by intracrystalline exchange equilibrium. *Korzhinskij volume*.
- Brown, B. E. (1962) Aluminium distribution in an igneous maximum microcline and the sanidine-microcline series. *Norsk Geol. Tidsskr.* 42 25-36
- Flock, E. W. (1956) Order-disorder phenomena, Methuen.
- Fujii, T. (1967) Long range order of aluminium and silicon in muscovite. *Jour. Geol.* 1-10
- Guggenheim, E. A. (1952) Mixtures. Oxford.
- (1967) Thermodynamics. North Holland Pub. Co.
- Matsui, Y. and Banno, S. (1965) Intracrystalline exchange equilibrium in silicate solid solutions. *Proc. Japan Academy*, 41 461-466
- (1969, in press) Partition of divalent transition metals between coexisting ferromagnesian minerals. *Chem. Geol.*
- 松井義人・坂野昇平 (1968) 結晶相互間における元素の分配 I, II, 化学の領域 22
I 156-174 II 256-265
- Mueller, R. F. (1962) Energetics of certain silicate solid solutions. *Geoch. Cosmochim. Acta*, 26 581-598
- Nafziger, R. H. and Muan, A. (1967) Equilibrium phase compositions and thermodynamic properties of olivine and orthopyroxene in the system $MgO-FeO-SiO_2$. *Am. Min.* 52 1364-1385
- 高木 豊 (1959) 固体における相転移, '結晶物理学' 155-204 共立出版
- Thompson, J. B. Jr (1967) Thermodynamic properties of simple mixtures. in *Researches in Geochemistry* 340-361

〔討 論〕

森本・御質問がありましたらどなたか御願います。

丸茂・相内交換平衡で格子席が非等価であるという意味についてももう少し詳しく説明して下さい。

坂野・非等価というのはエネルギー的に不等価という意味です。しかしおそらく結晶学的に非等価ならばエネルギー的にも非等価だろうと思いますがそれは equal ではない。

丸茂・それでは例えば spinel の A-site, B-site というような大きさの違いを考えておられるのですか。

坂野・そのようなものです。

丸茂・そうしますと、例えば A-site に入るイオンの種類によってまわりが多少歪むことが考えられますがそれは考えには入れないのですか。

坂野・それも含めます。実際には両方がきいてきますから。一番簡単な場合は、大きさは等しく、大きさの違いによる相互作用は無視するわけですが、実際にはそのような例は有り得ないから両方を含めます。そうするとどうしても定性的な事にならざるを得ない。

丸茂・例えば octahedral position はすべて等価と考えていいわけですか。

坂野・そうです。

松井・ある site に別のものが入ったために形が変わる場合に協同現象的なものがそこで起ってくるだろうという考えであり、あまり変わらないとした場合が相互作用無視というものです。けっして metal と oxygen の相互作用が 0 というものではありません。

森本・協同現象とそうでない孤立現象の定義は。

坂野・協同現象の場合には、Bragg-Williams の仮定だと、order-disorder を作る基本的な型として A-A と B-B という対から A-B という二つの対を作る場合を考え、このために使うエネルギーがまわりの全体での規則度の函数になっている。そのため、まわりが規則化するとこれが非常に起りやすい。なだれと同じ現象であるという言い方をしている人もいる。相内交換平衡の場合は、site 1 に A, site 2 に B が入っていて、この A B がお互いに交換するわけですが、これは普通の化学反応と同じに考えるから周りの状態とは関係ない。エネルギーは一定である。

松本・Bragg-Williams, Bethe, Guggenheim の理論と実測値とが合わないと言われましたがどの程度合わないのですか。

坂野・転移点における異常比熱の型で言うと、臨界温度が出来るという以上には合わない。定性的には、Bethe, Guggenheim の方がよい。しかし、Guggenheim 自身自分の理論について定量的には意味がないと言っている。

渋谷・spinel の normality の具体的な測定法は、

坂野・powderで強度を正確に測定し、厳密な温度因子を使う。

渋谷・その場合 lattice parameter は関係ないのですか。

坂野・勿論関係あります。しかし lattice parameter で求めているのではなく、A-site, B-site の濃度を求めているわけで lattice parameter から推定するのよりずっと正確な方法だと思う。

渋谷・非常に高い温度の場合、相変化とか解離とかいう組成的な意味での変化は起らないのでしょうか。

坂野・測定は quench して行います。又封圧のもとで高压で行いますから分解して一部が逃げてしまうということはありません。

森本・最後に加えられました局部的電気中性則の Rb-feldspar のお話について何か御質問は。

森本・あの場合、近傍というのはどういう意味ですか。

坂野・entropy の項には、Ca と Rb が置換する時と Si と Al との置換という二つの効果が関係するわけですが、100 ぐらいの範囲の局部的電気中性を考えると Al を置換する Si は Rb の近傍に位置しているために entropy は $1/2$ になる。

松井・feldspar の熔融実験によると、液相と固相との間では、確かに坂野さんの書かれた $\mu = \mu_0 + RT \ln x$ の中味というのは Albite の fraction であるわけです。そうしますと、もし液の方でたらめであれば固相の方では Na と Si, Ca と Al がほとんど 1 : 1 の correspond をしていなければならない。

坂野・X 線の観測結果は統計的に出てくると思うのですが例えば局所的に Rb のまわりにならず charge balance するような置換が起っているというようなことが X 線で確かめられているかどうか。

森本・もし、Rb のすぐ隣りの Al がいつも入れ変っているというのなら、それが X 線にかかる程度の量であれば、そのような近い位置で統計的に置換が多く起っているようなことが出て来るが、それが unit cell をいくつか越えた先という様な問題になるとむずかしいのではないか。

河合・今の置換の問題ですが、水晶の color center は Si が Al に置換しているわけですが、その場合近傍に Na がなければ E. S. R. としての spectra は測定出来ないという事実がわかっています。ですから少なくとも Na の electrostatic な field はそういうものにきいているのではないかと考えます。

森本・今までの御話のような考えを実際に鉱物に apply した場合の有用性について 御話願いたいのですが。

- 坂野・鉱物学にどの程度貢献するか私にはよくわかりませんが、1つ petrological な希望として order-disorder と言っている場合、実際に中間的なものが完全に温度の関数としてわかっているかどうか教えていただきたい。そしてさきほど spinel の話にもありましたが、このようないわゆる金属屋さんの order-disorder 以外に私共が言っている energy の非等価点の存在から来る order-disorder というものが相当あるのではないかということの検討を要望したい。
- 森本・現実には、坂野さんの言われる混合型というのがあるわけで、いままでの人は、そのような混合型という観念なしに、それを一つの type として考えていたわけですが、実際にはそれはどのような物理的な事実と対応しているのですか。
- 坂野・たまたま spinel がうまく行きそうに見える。規則度がゼロを越えてマイナスになるというのは、order-disorder 型では説明出来ないが energy 差を使えばそれはむしろ当然であるということが出来る。それから factor を増して parameter を多くして行けばいいが何でも合うわけだから混合型というのはあまりよくないのですが、しかし、それを出したのは二つの効果が、とにかく物理的に共存するというを言いたかったからです。spinel の場合は組合せなしでも site の差だけでうまく行ってしまうのではないかと思う。
- 武田・普通の混合型との違いということで、site の間の energy の差すなわち site preference を強調されたわけですが今、二つの site があってそこに二つの atom が分布する場合、あらかじめ何か結晶学的なデータがわかっている場合に、その site の preference をあらかじめ予測する idea をお持ちですか。
- 坂野・各々の site における energy の値は、そこに入る個々のイオンの化学的な性質に関係します。しかし spinel 等の場合には、crystal field, イオン半径等よりある程度、経験則も得られるし定性的な予測も十分出来る。非常におおざっぱにいうと、そこに入る原子のイオン半径の対数をとったものと経験的に結びつくことがある程度いえる。
- 森本・最後に坂野さんから、こういう問題を手がける場合に、field 合成、結晶解析等をやっておられる方への希望をお願いします。
- 坂野・field の場合でいうと、最近、分配関係の解析の研究が非常に盛んですがむちゃな論文が大変多いということです。例えば濃度と活動度との関係にしても、それを等しいとおくことは大変危険である。結晶学に関しては、私は良くわかりませんが、petrological な方面からの要望としてさきほども言いましたように、order-disorder の場合、実測と理論との間に大きなギャップがあるわけですが、実測で一応の order-disorder があった場合、それをただちに Bragg-Williams 型の協同現象の order-disorder で説明するのは考えものであるということです。