

外的条件と鉱物組成の相関関係\*

D. S. Korzhinskii

小 西 善 治 訳

成分の含量と化学的ポテンシアル値との相関関係

温度  $t$ , 圧力  $p$  が一定の場合には, 等温・等圧ポテンシアルが極小値をもつ状態が安定である。このように安定状態の2成分系は成分  $a$ ,  $b$  の含量 (モール) およびその化学ポテンシアルによつて次のように表わされる。

$$Z = a\mu_a + b\mu_b \text{ または } \frac{Z}{a+b} = \zeta = \frac{a}{a+b}\mu_a + \frac{b}{a+b}\mu_b \quad (58)$$

$\zeta$  = モール等温等圧ポテンシアル

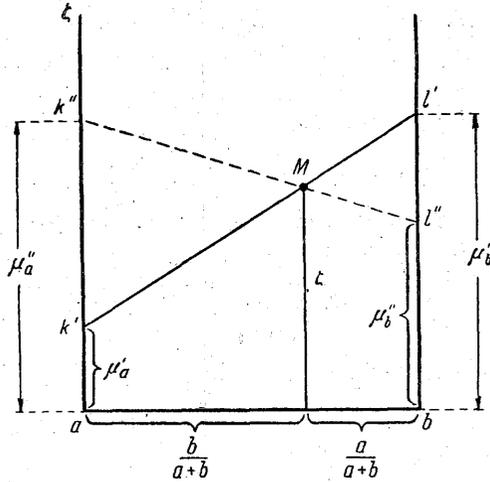
この式によつて, 成分組成—モール・ポテンシアルの周知の図表が求められる。この種図表には,  $T$  と  $p$  とが不変の場合の, 2成分系における化学ポテンシアル値の間の相互的結び付きが明らかに現われている。  $a$  点を原点とした横軸には, 物質系の組成に対して  $\frac{b}{a+b}$  比の値がとられ, 物質系の考えられうるあらゆる組成は,  $a$  点と  $b$  縦座標軸との間に重心 (座標) 的に描かれている。横座標には, 与えられた相状態における与えられた組成の物質系のモール・ポテンシアル  $\zeta$  の値がとられている。例えば,  $M$  点には, 一定組成のある種鉱物の組成とポテンシアル値がとられている。次に  $M'$  を通つて任意の直線  $k'l'$  を引く。このような直線で切断されて求められる  $ak'$  と  $bl'$  断面 (右縦座標および左縦座標の両端との間の) は, 基本的な幾何学的考察により, (58) 方程式と比較される方を満足さす。

$$\zeta = ak' \cdot \frac{a}{a+b} + bl' \cdot \frac{b}{a+b} = \frac{a}{a+b}\mu a' + \frac{b}{a+b}\mu b'$$

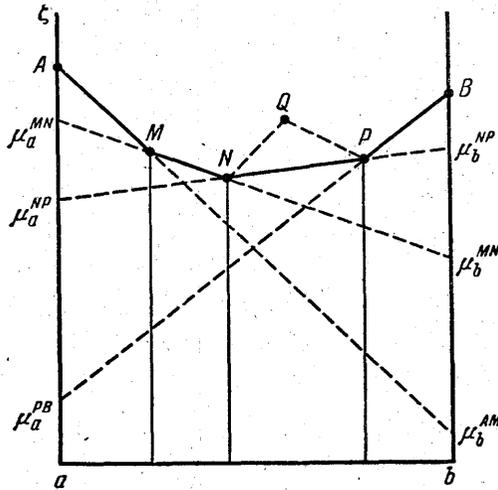
こゝで  $ak'$  と  $bl'$  とは, 鉱物  $M$  における  $\mu a'$  と  $\mu b'$  成分の化学ポテンシアル値中の1確率対 (probability pair) を代表するものである。  $M$  点を通る他の任意の直線は, また  $M$  結合物における成分の化学ポテンシアル値の確率対を与える。例えば  $k''l''$  直線は  $\mu a''$  と  $\mu b''$  との値の確率対を与えている。このように第54図に示されてある型の図表は, 一定組成の与えられた相における化学ポテンシアルの確率値間の相関関係を表わしている。1成分の化学ポテンシアルが増大すると, 他成分の化学ポテンシアルの低下を招く。(丸太の上にわたされた板のシーソー運動を想起させる。)

いま  $a-b$  系では, さまざまな組成の若干鉱物類,  $A, M, N, Q, P, B$  が安定であるとしよう。2鉱物の混合物のモール・ポテンシアル  $\zeta$  は, (58) 式と類似の転移式—鉱物の構成混合物のポテンシアルからなる—によつて求められるであろう。すなわち図表では, 混合物に対応する点は, 造岩鉱物のポテンシアルに対応する点を結び付けた直線上に, 常に存在するからである。したがつて安定鉱物の組成およびポテンシアルを代表する (直線上) 諸点の線分を結び付けると, 物質系のポテンシアルとその組成との相関関係を表わす  $A, M, N, P, B$

\* Д. С. Коржинский: физико-химические основы анализа парагенезисов минералов, Глава IV, Зависимость минерального состава от внешних условий, p. 103, Издательство академии наук СССР, 1957



第54図 2成分結合物 M の化学ポテンシャルの相関関係を示す



第55図 一定成分 A, M, N, P, B 鉱物を含む2成分系内における成分の化学ポテンシャル  $\mu_b$  と組成との結び付きを示す

破線が求められる (第55図)。この破線は、全拡張 (extension) 上で (下へ) 凸となるはずである。いま物質系自体内で、 $a$  鉱物一凸破線の  $Nb$  環より上方に分布するものとする一凸条件が乱されるならば、 $NP$  鉱物の混合物に自然崩壊が起こり、崩壊はポテンシャルの低下を伴う。

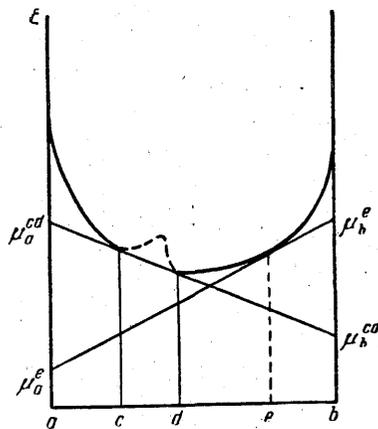
2相が平衡を保持するためには、各成分の化学ポテンシャル値が2相において個々別々に等しいことが必要とされる。この条件によつて、2成分系の2相混合物中における化学ポテンシャル値は、完全に一定となる。すなわち成分の化学ポテンシャル値を代表する諸点は、対応鉱物を表わす点を通る直線上にある。例えば (第55図)、 $M, N$  鉱物を表わす2点を通つて引かれた直線は、 $M, N$  鉱物の混合物中における成分  $\mu_a^{MN}$  および  $\mu_b^{MN}$  化学ポテンシャル値を表わす点と図表の端座標上で交わる。1鉱物  $M$  が存在する場合には、そのなかの  $b$  成分の化学ポテンシャルは、 $\mu_b^{MN}$  より大きくなるはずである。そうでないと、 $M$  鉱物中に

おける  $N$  鉱物の占める領域が自然に増大するからである。さらにまたその値は、 $\mu_b^{AM}$  より低くならないはずである。このような現象が起こらないならば、 $A$  鉱物の占める領域が増加するはずである。

第 55 図に代表される型の図表は、完全移動成分  $b$  の化学ポテンシャルの緩変化の下で、1 不活性成分  $a$  からなる物質系の状態がいかに変わるはずであるかを、きわめて明確に示している。 $b$  成分のきわめて低い化学ポテンシャルが物質系中で成立している場合には、不活性成分  $a$  は、1 成分  $a$  からなる  $A$  鉱物の存在を誘導する。このような現象が起きるのは、残余の鉱物類  $M, N, P, B$  は、 $b$  成分のポテンシャルが若干高いので、この種鉱物は、 $b$  成分の遊離に伴って分解するからである。いま外的媒質一例えば  $a$  成分からなる（岩石を媒介として吸収される）溶液—中の  $b$  成分の化学ポテンシャル値が、 $\mu_b^{AM}$  — $AM$  直線と  $b$  成分座標との交点に対応する一より大きい場合には、鉱物  $A$  は、外的媒質と反応し、 $M$  鉱物におきかわる。さらに  $\mu_b$  が増大しても（外的媒質から  $b$  成分を吸収して  $N$  鉱物による  $M$  鉱物のおきかえが起きることを示す）、 $\mu_a^{MN}$  の値を超えない間は、系の状態に変化が現われない。さらに  $\mu_b$  が増大すると  $\mu_b > \mu_b^{NP}$  の下で  $N$ — $b$  のおきかえが起きる。反応は、完全移動成分  $b$  の化学ポテンシャルの連続変化の下で、不連続的（ $\mu_b$  が一定の値で）に行なわれ、そのさいには、これらの値の間の  $\mu_b$  の変化は、定組成鉱物に影響を及ぼさないようである。したがって与えられた各モーメントにおける不活性成分  $\mu_a$  の化学ポテンシャル値は、完全移動成分の化学ポテンシャル値で決定されるであろう。

可変組成の 2 成分鉱物にあつては、組成と従属函数関係にあるモルポテンシャル値は、2, 3 の曲線で表わされる（第 56 図）。この種曲線は、可変組成の全区間（この区間内では鉱物は安定である）で下方に凸となるはずである。いま物質系自体内で、この凸条件が  $c$ — $d$  組成区間内で乱されるならば、この鉱物の全可変組成類は不安定となり、 $c$  組成および  $b$  組成の鉱物混合物には自然崩壊の可能性が発生し、それとともにモルポテンシャルの値が低下する。 $c$ — $d$  の非混合領域の境界面を求めるためには、与えられた曲線に 2 点において接する  $\mu_a^{cd}$ — $\mu_b^{cd}$  直線を引くことが必要である（横座標は  $c$  点と  $d$  点を表す）。

可変組成の鉱物類に対しては、成分化学ポテンシャルは、与えられた鉱物各組成に対して一定の値をもっている。いま組成  $e$  に対応する点の鉱物のポテンシャル曲線に切線を引く（第 56 図）。この切線と縦座標の両端と交わる点は、 $\mu_a^e$  と  $\mu_b^e$  成分の化学ポテンシャル値を与える。この点から次のことが考えられる。与えられた鉱物グループの組成がマイナスの無限大に近い



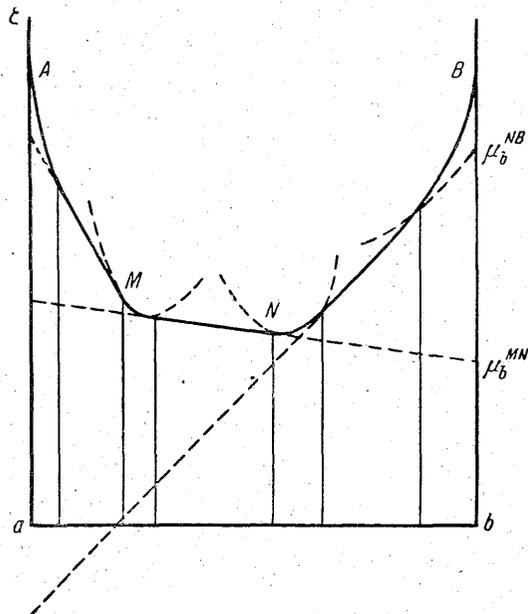
第 56 図 可変組成の 2 成分相における成分の化学ポテンシャルと組成との相関関係を示す。ただし非混合領域  $c$ — $d$  をもつものとする

近似性を示す場合には、その組成は平衡状態に近い限界内にあるはずであり、そのためには、成分の化学ポテンシャルは等しいはずである。すなわち1切線で決定される。

可変組成の鉱物のポテンシャル曲線は、凸(下方へ)であるから、物質系中の1成分の含量が増加すると、その成分の化学ポテンシャルの増大を誘導し、 $\frac{d\mu_i}{di} > 0$  となるはずである。いま成分含量の増加によつて、異なる組成の鉱物生成物と反応、例えば第56図にみられるように  $c$  組成の鉱物と  $d$  組成の鉱物との置き換えによつて発生するとするならば、反応過程では化学ポテンシャルの値は不変である。すなわち  $\frac{d\mu_i}{di} = 0$  である。したがつて任意の反応が行なわれる場合には  $\frac{d\mu_i}{di} \geq 0$  である。可逆過程では、導函数は負となるであろう。(事実上このような現象は、以下においてみられるように任意の構成の物質系において起きる。)

ポテンシャル値は、条件水準を設定して算出される。この値は、負となり、無限小に近い小さな負の値をもつことさえある。事実上では、溶液内における成分の化学ポテンシャル値  $i$  は、次のように、そのモル部分  $N_i$  によつて表わされる。すなわち  $\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln N_i$ 、 $N_i = 0$  に対しては  $\mu_i = -\infty$  が与えられる。こゝからとくに、前述の組成—ポテンシャル図—では、可変組成の鉱物のポテンシャル線は、純粋成分を示す縦座標の切線となるはずである。(第56, 57図および鉱物の共生解析の熱力学的基礎の(43)方程式を参照)。

第57図は、可変組成の数鉱物  $A, M, N, B$  が安定な2成分系の組成—ポテンシャル図表が示されてある。 $a$  は不活性成分を、 $b$  は完全移動成分をそれぞれ表わすものとする。この場合化学ポテンシャル  $\mu_b$  の連続変化は、物質系内において2型の交番反応 (alternate reaction) を誘導する。ある特定の値  $\mu_B$  では、完全移動成分  $b$  のポテンシャルは、不連続変換をなし、1鉱物は他鉱物で置き換わり、 $b$  成分の吸収または遊離が起こるのである。(例えば  $\mu_b = \mu_b^{MN}$  の場合には、 $M-N$  置換反応または可逆反応が進行する。) この特定値間の区間での  $\mu_b$  の変化は、可変組成の鉱物成分の含量の連続変化のみを誘導する。例えば  $\mu_b^{MN}$  値から  $\mu_b^{NB}$  まで  $\mu_b$  が増大する場合には、 $N$  鉱物は安定状態を保持するが、 $b$  成分によつて徐々に富化される。

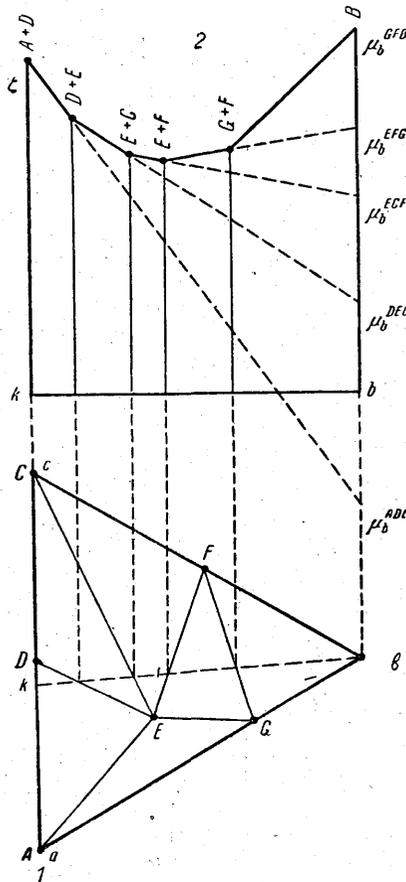


第57図  $A, M, N, B$  可変組成鉱物をもつ2成分系における組成と化学ポテンシャルとの相関関係を示す

次に3成分系の1成分の含量と化学ポテンシャルとの相関関係をみてみよう。第58図(1)の下部は、 $p, t$  が不変の場合に安定な3成分系の鉱物組成と  $a-b-c$  成分比との相関関係を表わしている。いま成分三角形各点において、対応化学、相組成系の物質の単位量あたりの等ポテンシャル値により、図面に垂直のベクトルを作ると、ベクトル端には、数面が形成される。この種ポテンシャル面は3鉱物混合系のポテンシャルが結合法則により個々の鉱物ポテンシャルから求められるから、下方に凸となり、平面三角形からなるであろう。すなわち結合は一次従属となる。しかしこゝでは、ポテンシャル面の1断面のみを検討しよう。

三角形の座標点  $b$  から、任意の  $bk$  半直線を引き、 $bk$  断面に対するポテンシャル面の戴線を第58図(2)につくる。この戴線は、その構造についてみれば、すでに検討した組成図—2成分系のポテンシャル—に類似しているであろう。しかし与えられた場合には、単純成分  $a$  の代りに  $k=a+c$  総成分数を持ち、 $a$  および  $b$  成分の一定の相関関係によつて決定される。第58図(1)の円錐曲線体と半直線  $bk$  との切点では、物質系は、2共生鉱物からなっている。切点間では3鉱物が同時に安定である。全鉱物が安定な場合には、第58図(2)のモールポテンシャル線は第55図のように下方に凸の破線形態をもつはずである。いま鉱物が可変組成をもつ場合には、3成分系の組成—ポテンシャルモデルの任意の戴線に対するポテンシャル線は第57図のような形態をもつであろう。

$k$  が任意の数成分の総和を表示するならば、ポテンシャル線の性質は保持される。したがつて2成分系に対して求められた成分  $b$  の含量とその化学ポテンシャルとの結び付きは、任意



第58図  $a-b-c$  (1) 3成分系の共生組成とそのポテンシャル面の断面(2)とを示す

の成分数の物質系に対しても作用する。

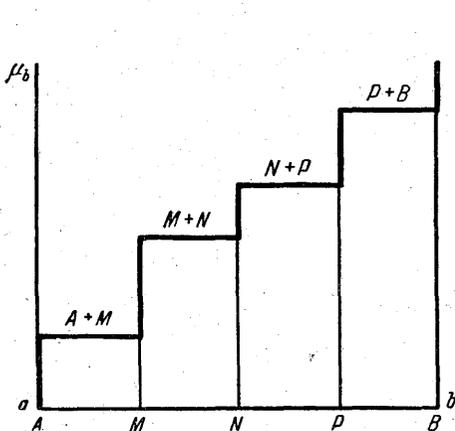
このようにして、任意の成分数をもつ物質系では、等温、等圧、可逆反応 — 1成分  $b$  の含量のみが変わる — には、2種類がある。反応が1鉱物またはそれ以上の鉱物の消滅または生成を伴うならば、この種反応は成分  $b$  の化学ポテンシャルが不変で、かつ全鉱物の組成が一定の場合に行なわれる。いまこの種反応が主要鉱物組成の変化に帰結されるならば、成分  $b$  の吸収は、物質系内の  $b$  成分の化学ポテンシャルの上昇を必然的に誘導するが、その分離は化学ポテンシャルの低下を招く。

この状態は、熱力学の既知の方程式  $\frac{\partial \mu_i}{\partial n_i} \geq 0$  によつて数学的に表わされる。こゝでは等記号は、新しい相の形成を伴う反応を、不等記号は、新しい相の形成を伴わない反応を示すものとする。

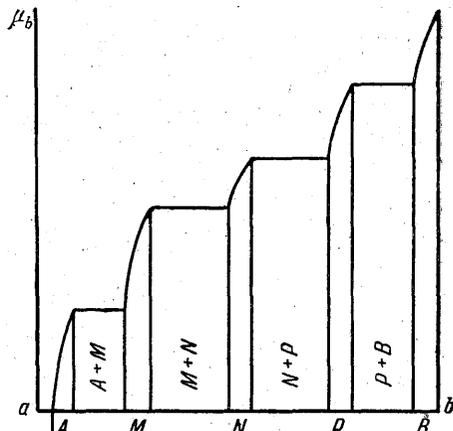
定組成鉱物は、組成の可変区間がきわめて狭い可変性組成鉱物の限界産物とみなすことができよう。したがつてこのような場合には、ある成分の化学ポテンシャルの端増分は、この種成分含量の無限小の増分を誘導する。 $\left(\frac{\partial \mu_b}{\partial n_b} = +\infty\right)$

$\frac{b}{a+b}$  含量と成分  $b$  の化学ポテンシャルとの結び付きは、第59図および第60図に示されてある。組成、モールポテンシャルと図表(第55図と第57図)とこの種図表との差異は、全モールポテンシャルの代りに、 $\xi$ 系の縦座標には  $b$  成分の化学ポテンシャルがとられている点だけである。第59図は定組成の鉱物の場合であり、第60図は可変組成の鉱物の場合である。 $a$ 成分は  $A, M, N, P$  が、個々の鉱物を代表するさいの単一成分であるか、あるいは  $A, M, N, P$  が異なる共生鉱物を代表するときに、一定の相関関係でとられる数鉱物の総和を表わすものとする。

定組成の鉱物図表(第59図)では、 $b$ 成分の不活性および完全移動挙動を伴う反応過程間の差異がとくに明白に示すことができる。独立パラメータが  $b$ 成分の含量( $b$ 不活性)であるならば、規則により鉱物が最大数の( $A+M, M+N, N+P$ となる)共生が形成されるであろう。鉱物が最小数( $A, M, N, P$ )の共生 —  $b$ 成分のある一定含量に対応する — は、偶発除外となるであろう。独立パラメータが  $b$ 成分( $b$ 完全移動する)の化学ポテンシャルである場合には、規則により、単位あたりの鉱物数が前述の場合( $A, M, N, P$ )より少ない共生を示すであろう。この場合には、鉱物が最大数となる共生は、対応特定値のように、偶発除外(accidental exception)となるであろう。第58図および59図に代表されている型の図表によれば、成分の移動性と不活性性に関する概念が基本的に誘導されるであろう(Korzhinski



第59図  $b$ 成分の化学ポテンシャル  $\mu_b$  と、定組成の  $A, M, N, P, B$  鉱物をもつ  $a-b$  物質系の組成との相関関係を示す



第60図 第59図と同様であるが、可変組成の鉱物をもつている

1936)。

方程式  $\frac{\partial \mu_b}{\partial m_b} \geq 0$  には、完全移動成分と過剰成分とを含む多成分系に対する証明が残されている。しかしこの場合には、 $b$  成分の含量の増加は、それぞれの化学ポテンシャルの値が不変のさいに、鉱物内における他の完全移動成分ならびに過剰成分の含量の変化を伴うものである。完全移動成分に対しては、証明は次のことから明らかである。すなわちその含量および化学ポテンシャルは、関係の等圧、等温ポテンシャル式—前述の共生解析の熱力学的解析の(33)(34)式参照)、に含まれないが、組成—ポテンシャル図を作成するさいのすべての論証は、物質系の等温・等圧ポテンシャル式に基づくから、物質系内における完全移動成分の含量と無関係に効力がある。

過剰成分は、物質系のあらゆる許容された状態では化学ポテンシャルが不変である関係において、完全移動成分と類似している。いま物質系から過剰鉱物を除外した虚成分 (virtual component) —あらゆる (研究) 対象共生成分および構成過剰分に共通にみられる—を含む鉱物のみが入る物質系の部分だけを検討するならば、物質系は、対象にとりあげられた鉱物の過剰成分の含量が虚成分との比率の変化に伴って変るから、関係となるが、過剰成分は、完全移動成分の役割を引受けることになる。したがって対象にとりあげられた虚成分以外に、過剰成分および完全移動成分が物質系に存在しても、この章で導入した成分含量とその化学ポテンシャルの結び付きの規則性は乱されない。

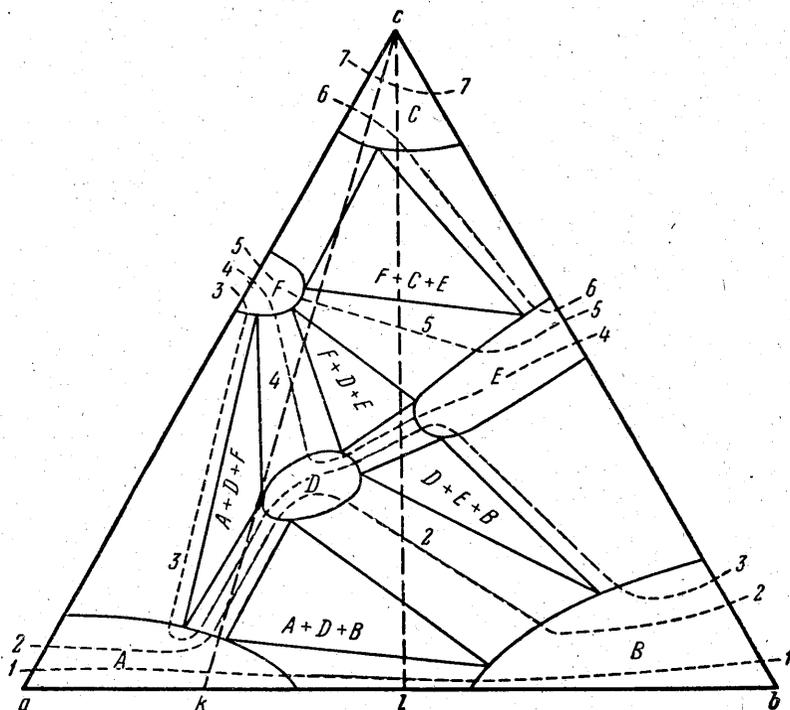
#### 組成—共生関係図の等ポテンシャル線方法

普通の3成分図表では、図表の各点の共生関係は、一定の化学的組成および一定の相状態に対応するから、各成分に対する化学的ポテンシャルの一定の値を示す。次に組成—共生関係図表上において、実不活性成分の化学的ポテンシャルの値が同一の点を結び付けるならば、これらの諸成分に対する等ポテンシャル線が求められる。等ポテンシャル線の性質を検討しよう。

図表の2相系(2鉱物)領域では、等ポテンシャル線は、図表の円錐形に一致する直線をもつはずである。すなわち円錐形は、鉱物組成が相互に平衡を示し、個々の各成分に対しては化学的ポテンシャルが相等しい値をもつものを結合して作成するからである。3相領域の3鉱物は、個々の各成分に対して同一ポテンシャルをもつはずであるから、3相領域内の等ポテンシャル線は、あたかも三角形に分布するような状態になるであろう。単鉱物領域では、等ポテンシャル線は一般的にいえば、曲線となる。

成分の含有量とその化学ポテンシャルとの間の上述の結び付きを基におけば、等ポテンシャル線の相互分布にみられる、ある種の規則性が求められる。すなわち図表上の1実成分に対する等ポテンシャル線は、この成分の座標点から引かれた放射状線が、たゞ1回限り等ポテンシャル線を切るように分布するはずである。その上点線が与えられた成分の座標点に近づくと、 $\frac{\partial \mu_i}{\partial n_i} \geq 0$  式(第58図)から直接誘導できるこの種成分の、一層高位のポテンシャル線をすべて切るはずである。したがって対応成分点の、同種点線によつて切られる領域内における成分の等ポテンシャル線の、相対的分布を求められる可能性がでてくる。しかしもちろん、この方法によつては、1つの放射状線の異なる側に悉く分布するような図表の2領域に対する相対的ポテンシャル値を推定できない。すなわち与えられた成分の座標点から引かれた同種放射状線で切られないことになるからである。

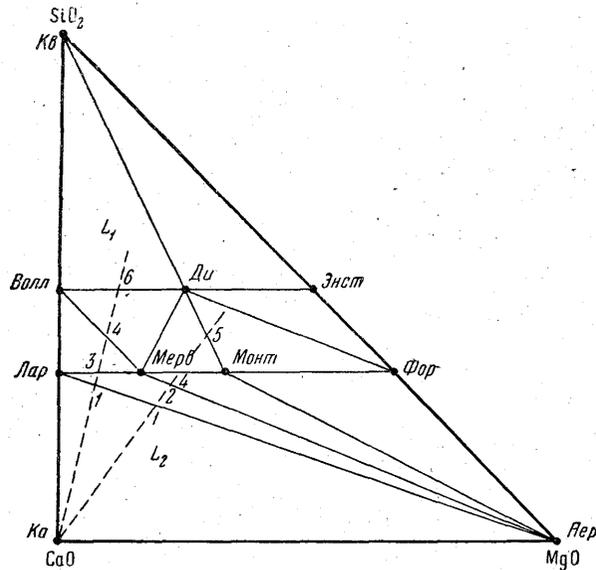
第61図では、移動成分の鉱物をもつ組成—共生関係の3成分図には、1成分( $c$ 成分)の等ポテンシャル線の考えられうる分布が示されてある。この線の分布におけるおもな特性は、三角形形の $c$ 点から引かれた放射状線によつて確認されるように、必然的に図表上の共生の場および円錐状領域から誘導される。例えば $ck$ 点線によつて、成分 $A+D+F$ におけるポテンシャル $c$ は、 $A+B+D$ の共生関係よりも高いはずであるが、 $F+D+E$ の共生関係では $A+D+F$ よりも高くなる。すなわち $c$ 点からでる $ck$ 線は最初に $F+D+E$ の場を切り、



第61図 c成分に対する等ポテンシャル線をもつ組成-共生関係図表

次で  $A+D+F$  を切り、 $A+D+B$  場に近づくからである。しかしこの方法では  $A+D+F$  と  $D+E+B$  との共生関係の間のポテンシャル比  $\mu_c$  を確認できない。これは、対応領域または過渡共生関係 (transition paragenesis) が  $ck$  から引かれた放射状線と交わらないからである。したがって第61図に示された変種の代りに等ポテンシャル線が  $F, A, D, B-E$  領域を通過する一の鉱物の場を通るような変種が考えられる。さらに  $F, D, B$  の鉱物の場を通る4線が求められるが、この4線は、 $A+D+F$  の共生関係よりも  $D+E+B$  の共生関係が一層高ポテンシャル  $\mu_c$  に対応していることを示している。

一例として、カルシウムおよびマグネシウム鉱物の炭酸化作用の succession の結論に対する等ポテンシャル線法の適用例をみてみよう。このような結論は、変成溶液中における炭酸圧が深度とともに増がするという仮説に基づいて、深所鉱物相の分離・形成を説明したさいに誘導された (Korzhinskii 1937, 1940)。方解石は、定組成をもっているから、温度が不変の場合には等温・等圧ポテンシャル  $Z$  は  $\text{CaCO}_3$  分子に対しては、 $\text{CaO}$  と  $\text{CO}_2$  の化学的ポテンシャルの総和分  $-Z_{\text{CaCO}_3} = \mu_{\text{CaO}} + \mu_{\text{CO}_2}$  または  $\mu_{\text{CaO}} = Z_{\text{CaCO}_3} - \mu_{\text{CO}_2}$  が不変であり、かつ等しい。したがって圧が増大し、炭酸の化学的ポテンシャルが上昇すると、方解石内のカルシウムのポテンシャルは低下する。同時にすべての他の鉱物に含まれているカルシウムのポテンシャルは低下するはずである。すなわちこの場合には、炭酸は易動性であるので、一層高ポテンシャルのカルシウムをもつ鉱物の分解が可能となり、方解石が形成されるからである。鉱物のポテンシャルおよびその不活性成分に全圧が及ぼす僅かな影響を無視するならば、深度の絶えざる増大の下での鉱物の生成と、それに関連する炭酸の圧およびポテンシャルの上昇が、カルシウム珪酸塩—カルシウムのポテンシャルの通減の順序—の炭酸化作用の発生を誘導することが期待できるはずである。そのために鉱物のカルシウムの相対的ポテンシャル値を明らかにするには、組成-共生関係図表の等ポテンシャル線方法が利用される。



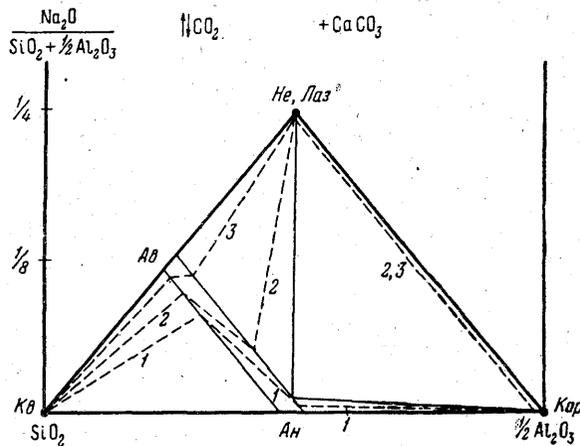
第 62 図 CaO—MgO—SiO<sub>2</sub> 組成—共生関係図の等ポテンシャル線に基づいて炭酸圧上昇下の炭酸化作用の反応の遂次性 (succession) を求める方法を示す  
 Voll: 珪灰石, Du: 透輝石, Ka: 方解石, Kb: 石英, Lap: Larnit, Merv: Mervinit, Mont: モンテセリ石, Per: ペリクレーズ, For: 苦土橄欖石, Enstatite: 頑火石

貫入岩の接触部に形成される CaO—MgO—SiO<sub>2</sub> 系の極大高温共生関係に対しては、第 62 図に示されてある組成—共生関係図が提案されている。この図表は、文献に記載されている接触 (火成岩) 部の石灰岩および白雲岩を基礎にして作成されたものである。いま CaO 点から L<sub>1</sub> および L<sub>2</sub> の放射線を引くと、カルシウムの等ポテンシャル線の分布および炭酸化作用のオーダーとに関する次のような結論が得られる (第 62 図)。

この場合カルシウムの極大ポテンシャル線は、円錐状 Larnit—ペリクレーズ領域に一致するはずである。炭酸圧が若干上昇すると、この共生関係は不安定となり、方解石 + mervinite の共生関係と置き換わる。さらに、2 反応が考えられる。この種の反応は、この方法では求められないが、その succession については地質学的データによつて確認されている。換言すれば最初に mervinite とペリクレーズとの共生関係が不安定となり、その代りに方解石とモンテセリ石との共生関係が出現する。一層深所条件へ移行すると、Larnit は不安定となり、そのために方解石と珪灰石との共生関係が形成される。炭酸圧がさらに上昇すると、mervinite の分解 (mervinite + CO<sub>2</sub> = 方解石 + 透輝石) が発生するはずである。その後でモンテセリ石かまたは珪灰石の分解が起きるはずである。接触変成大理石の共生関係に関する地質学的データによると、モンテセリ石の存在する接触部では、珪灰石は常に生成される可能性がある。(苦土質の比較的低下の石灰質領域)。このような場合には、珪灰石—モンテセリ石の代りに一層伴う鉄床中では、方解石 + (透輝石 + 苦土橄欖石) の共生関係が安定である。これから次の結論が生じる。すなわち当初にはモンテセリ石 + CO<sub>2</sub> = 方解石 + 透輝石 + 頑火石の反応が起きるが、炭酸圧が一層高い場合には、珪灰石 + CO<sub>2</sub> = 方解石 + 石英の反応が発生するから、モンテセリ石では珪灰石よりもカルシウムが一層高いポテンシャルをもっていることになる。したがつて白雲石は、モンテセリ石の分解後で珪灰石の分解前に、ペリクレーズの炭酸化作用によつて形成される。すなわちペリクレーズ + CO<sub>2</sub> = 白雲石の共生関係は、炭酸塩のマグネシウムのポテンシャル低下によつて誘導される。このようにして変成作用の行なわれる深度が増加すると、方

解石の共生の場はそれに対応して通増する。CaO-MgO-SiO<sub>2</sub> および CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> 系の共生関係、組成図を基礎におくこの方法によれば、高温接触部に対するさまざまな深所(鉱物)相の鉱物学的特性を区別することができる。

他の例として、雲母・花崗岩・片麻岩系の含方解石高温岩石系をみてみよう。この種の岩石系は、CaCO<sub>3</sub> が過剰で、かつ CO<sub>2</sub> が完全移動性の SiO<sub>2</sub>-1/2Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Na<sub>2</sub>O とみなされる。Na<sub>2</sub>O の純粹成分点は、無限に離れた点(上方)となるので、Na<sub>2</sub>O の成分点から引かれた放射状線の集合は、垂直線の集合に変換する。(第63図の縦座標の平行軸) この方法は次のような長所をもっている。すなわち任意の組成点の上向運動は、残余の2成分の比が不変の場合には Na<sub>2</sub>O 成分で富化されることを意味している。所与の(鉱物)相では、この系の安定鉱物は、石英・曹長石から灰長石にわたる斜長石類・鋼玉・霞石 (Cl, SO<sub>3</sub>, S が易動性の場合には、霞石の代りに藍方石、青金石が生成されるが、柱石は斜長石とともに生成される) である。霞石は、任意組成の斜長石類-灰長石まで一を伴うこの種鉱物相に共生するから、方解石が存在する場合には、灰長石よりも一層酸性の斜長石と鋼玉との共生関係は疎外される。Na<sub>2</sub>O の等ポテンシャル線を求める方法を適用すると、ナトリウムのポテンシャルの上昇に伴って、霞石-斜長石および石英・斜長石の円錐状領域は、第63図の一層上方位置を占めるはずである。すなわちこの種の共生関係を示す斜長石は、曹長石分子で一層富化されることになるはずである。第63図では、ナトリウムが生成過程で完全移動性を示す変成岩の観察データに対応する石英および霞石と、共生関係の斜長石類の組成が同一等ポテンシャル線に対して異なることを示している。このような現象は、斜長石類のナトリウムポテンシャルが、そのなかの曹長石分子の含量ばかりでなく、珪酸(珪酸の含量関係が及ぼす組成の現実の不安定性は、きわめて低度であり、含量によつて左右されるから可能となる。第63図にはこの種の現象を明確に表わすために拡大された蓋然型態で示されてある。さらにこの図は、大理石中の鉱物の共生関係がナトリウムのポテンシャルによつてどのように変わるかが示されてある。ナトリウムのポテンシャルが低い場合には、霞石および酸性度の最も高い斜長石は、方解石が存在すると不安定となる。石英はこの場合には、組成が中性の斜長石と共生することが可能となる。脱珪酸塩化過程の場合には、ペグマタイトと白雲石との間の複交代性フリッジ (bimetasomatic fring) 中の斜長石は、一層塩基性となり、灰長石に変移し、次で灰長石は、アルミニウムを媒介として、鋼玉に発達する。ナトリウムのポテンシャルが高い場合には、石英は、方解石が存在しているにもかかわらず、灰曹長石・曹長石と共生することが可能となる。脱珪酸塩化過程



第63図 方解石過剰の場合の SiO<sub>2</sub>-1/2Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Na<sub>2</sub>O 系(東部シベリヤの古生代鉱物相)におけるナトリウムの等ポテンシャル線 Ab:曹長石, An: 灰長石, Kb:石英, Kor:鋼玉, Laz:青金石, Ne:霞石

では、灰曹長石・曹長石の塩基性は、若干高まり、次で霞石（または青金石）に置き換わるであろう。このような条件下では、塩基性斜長石は不安定である。

上述方法に基づく組成-共生関係図上の等ポテンシャル線の分布に関する結論は、出発点となる図が所与の条件、すなわち温度が不変で、かつ完全移動成分のポテンシャル不変の下での化学的組成と鉱物組成との同意義的結び付きが与える場合には、信頼度がきわめて大きい。

組成-共生関係の3成分図とともに、4成分のダイメーションモデルを作成すれば、1成分点から引かれた放射状線を媒介として、この種成分に対する等ポテンシャル面の（モデルにおける）分布が確認できるであろう。

#### 組成-共生関係図の三角形図化変化にみられる逐次性について

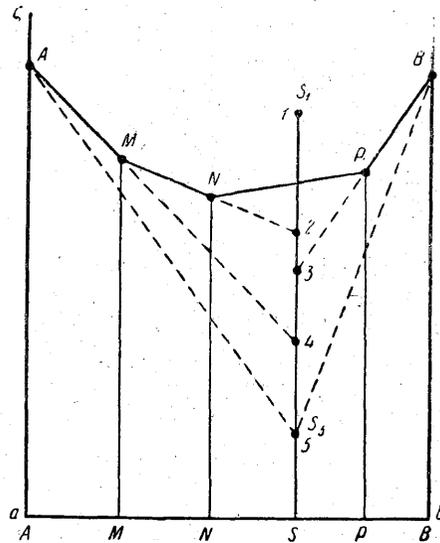
外的条件の変化に伴って、組成-共生関係図も変化するはずである。外的条件が逐次的に変わると、この種の図の変化も逐次的に発生するはずである。この場合には、平衡鉱物の組成の量的変化に伴って全図表にわたって、質的变化が同時に起こり、新鉱物が出現するとともに、一方では鉱物間に化学的反応が起こり、そのため古い反応領域（円錐状領域）を切る、新領域の出現が誘導される。一般的には、この種反応は、交番的に、すなわち反応が他の反応の完了後に発生し、図の変化にみられる逐次性が誘導される。とくに個々の鉱物が外的条件の変化に伴って、ポテンシャルの著しい変化が起きる成分を含んでいるような場合の、組成-共生関係図の三角図形化にみられる変化の規則性は興味がある。

いま  $ab$  系において、1可能鉱物 (possible mineral)  $S$  が、 $ab$  成以外に、系の他の鉱物に欠失する完全移動性成分  $c$  を含んでいたとしよう。移動性成分をもつ等温・等圧ポテンシャルは、混合法則により1不活成分のポテンシャルからなる(方程式(34)参照)。すなわち  $S$  鉱物は、 $\zeta_s = \frac{n_a}{n_a+n_b}\mu_a + \frac{n_b}{n_a+n_b}\mu_b$  で表わされるからである。それとともに、完全移動成分のポテンシャルが上昇すると、このような物質系のポテンシャル（温度・圧力が不変の場合）は、減少するはずである。 $\frac{\partial \zeta}{\partial \mu_c} = -\frac{n_c}{n_a+n_b}$  (方程式(38)参照)、一定の外的条件下では、組成が、 $a$  と  $b$  との比に依存する2実成分  $a$  および  $b$  を含む物質系  $\zeta$  のモールポテンシャル値は、第64図に示されてある。いま  $S$  鉱物に対する初期のモールポテンシャルは、この種鉱物が不安定となるほど(第64図の1点)高いが、 $A, M, N, P, B$  は、 $a$  成分の減少によつて、安定となるとしよう。さらに、現在外的条件は、不変の温度条件の下で完全移動成分  $c$  の化学的ポテンシャルが増大し、この成分を含む  $S$  鉱物に対するモールポテンシャルの低下を誘導する意味において変わるものとする。

$\zeta_s$  が  $NP$  の円錐状領域下にさかると、 $N+P$  の共生関係とともに、 $S$  鉱物が安定となるから、安定鉱物系列として、 $A, M, N, S, P, B$  鉱物 ( $a$  成分の含有量によつて重複する) が求められる。さらに  $\mu_c$  が上昇すると、 $\zeta_s$  点は2点以下にさがる(第64図)。この場合には、 $N$  鉱物は、不安定となり、ポテンシャル値の低い  $M$  および  $S$  鉱物の混合物に分解し、安定鉱物系列として  $A, M, S, P, B$  が求められる。さらに  $\zeta_s$  が3点以下(第64図)にさかると、 $P \rightarrow S+B$  反応はポテンシャルの低下を伴うから、 $P$  鉱物は不安定となる。この場合の安定鉱物系列は  $A, M, S, B$  である。最後に、 $\zeta_s$  が4点以下、例えば5点まで下ると、 $M$  鉱物は不安定となるが、 $A, S, B$  鉱物系列は安定となるであろう。この場合の物質系の安定状態に対するポテンシャル線は、第64図では、 $A-S_0-B$  の点線で示されてある。

以上の現象は次のことを明らかにしている。すなわち与えられた物質系の1鉱物中にのみ含まれている完全移動成分の化学的ポテンシャルが、逐次的に上昇する場合には、この種鉱物の安定度は増大するとともに、この種鉱物が形成する組成領域は、反応系列を媒介として増大する。そのために所与の鉱物の共生の場合は、残余の1鉱物の犠牲において拡大することになる。

3実不活性成分を含む物質系では、1鉱物のみを含む完全移動成分の化学的ポテンシャルの上昇は、あたかも連鎖反応のような状態を誘導し、一般的には、この種鉱物の共生の場合は、反

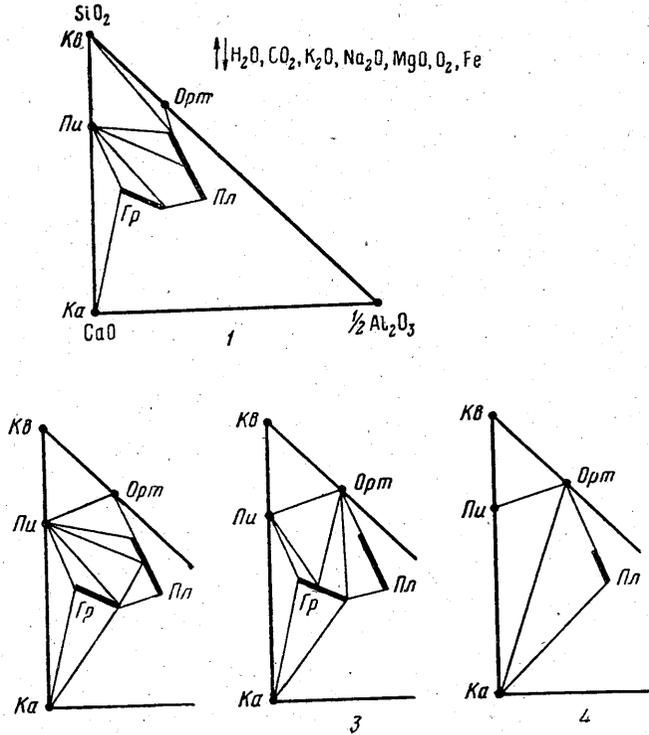


第64図 S 鉱物の a, b 不活性成分の化学的ポテンシャルの逐次低下, 完全移動成分 c 一鉱物 S にのみ含まれている一化学的ポテンシャルの上昇とは, a-b 系における共生関係の逐次変化を誘導する。

応ごとに, 1 三角形の場のみを拡大する。

等ポテンシャル線方法によれば, 完全移動成分  $\text{CO}_2$  のポテンシャルが上昇すると,  $\text{CO}_2$  を含む鉱物としての方解石の共生の場が通増することをすでに検討した (第62図)。同一結果は,  $L_1$  および  $L_2$  の放射状線 (第62図) を引かずに, 方解石の共生の場の通増法則 — 1つの三角形により一のみを適用して求められる。方解石・透輝石線上の mervinite の組成が特別の分布をなすために, mervinite の分解は, 方解石の場を2つの三角形に直ちに拡大するに至る。(珪灰石および透輝石と方解石と透輝石 および モンテセリ石と方解石との共生関係は, 珪灰石・透輝石・mervinite と 透輝石—mervinite—モンテセリ石との初期共生関係の代りに, 同時に安定となる。)

次に, 鉱物組成点一すなわち増大するはずの共生の場は組成三角形の隅に存在しない場合を例としてとりあげてみよう。第65図の1にはトルウイン銅鉱山のスカルン接触部の化学的組成と鉱物組成との比が与えられている。組成三角形と順列をなして記載されている成分級数は, この鉱物相では完全移動性である。他の外的条件が変わらないものとして, 1つの完全移動成分, 例えばカリウムの化学的ポテンシャルが逐次的に変わる場合には, 組成—共生関係図にどのような変化が起こるべきであるか? カリウムは図の1 鉱物, すなわち正長石のみの組成中にはいる。したがってカリウム岩石を通して吸収される溶液中に存在するポテンシャルが上昇すると, 正長石の共生の場の増大を誘導するはずである。同一仮成分 (virtual component) を含む第65図の1, 2, 3, 4 図表系列は, この種変化の逐次性にみられる主モメントが示されている。いま初成カリウムが, 石英および斜長石とのみ共生する場合には, カリウムの化学的ポテンシャルの上昇に伴って, 斜方輝石との共生 (第65図2) が安定となり, 次でザクロ石 (第65図3), 最後には方解石 (第65図4) との共生関係が安定となる。正長石と共生する斜長石の塩基性は連続的に上昇する。事実においては, 第65図1の鉱物共生関係は, カリウムに乏しい火成岩 (石英閃緑岩) の接触部に典型的なものである。閃緑岩質組成の岩石の接触部では, 第65図2に示されてある型の共生関係が特徴的である。しかし閃長岩のようなカリ質岩石の接触部では, 第65図3に代表されている型の共生関係が出現するが, 例外的な場合には,



第 65 図 カリウムの化学的ポテンシャルが上昇すると、正長石の干渉を伴う共生の場が増大する意味において、スカルン組成-共生関係図の変化を誘導する。1, 2, 3, 4 は変化の succession を示す。

第 65 図 4 に描かれている型の共生関係も現われる。

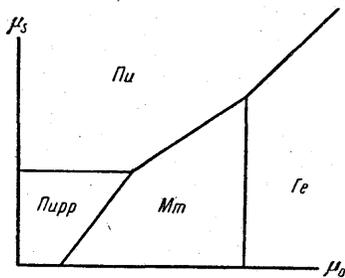
1 直線上に存在しない組成図の任意の 3 点は、座標としてみなすことができるから、組成三角形の内部またはその隅の鉱物組成点の分布（配列）は、原則的な差異を示さない。この種の例としては、正長石を構成する仮不活性成分グループがあげられるであろう。この種の不活性成分を、1 組成成分とみなすと、その成分に対して、物質系の組成-共生関係図上に、等ポテンシャル線を（正長石の点から放射状線を引くことによつて）作図することができる。この場合には、カリウムの化学的ポテンシャルの上昇は、正長石に含まれている仮不活性成分のポテンシャルの低下に対応する。したがつて正長石は、一層低ポテンシャルの鉱物類と共生するとともに、正長石の不活性成分と共生する成分を含有するという結論が得られる。以上の諸現象から次のことが考えられる。すなわち等ポテンシャル線法と、外的条件下における（鉱物）共生の場の拡大の遂次性法則とは、それ自体密接な関連性をもっている。

化学的ポテンシャル図. 3 成分に対する単純例

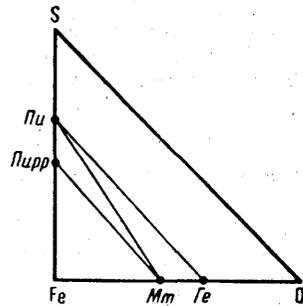
化学的ポテンシャル図は、3 成分中の 2 成分の化学的ポテンシャル値と物質系の鉱物組成との依存関係を明らかにする。この種図表は、2 完全移動成分様式と鉱物生成下における物質系の状態との相関関係を明らかにすることが必要なときには有効である。しかしある場合には、多成分系における共生関係（成分）比を投影する目的で、2 成分を移動性とみなして形式的に分離する場合にも有用である。

次に単純な例として、磁鉄鉱  $Fe_3O_4$ 、赤鉄鉱  $Fe_2O_3$ 、磁鉄鉱  $FeS$ 、黄鉄鉱  $FeS_2$  の鉱物を含む Fe—O—S 系を検討しよう (Korzhinskii)。第 66 図では、この種物質系内の化学的組成

と鉱物組成との相関関係が与えられている。この物質系では、磁硫鉄鉱と赤鉄鉱との不安定な共生関係の下で磁鉄鉱と黄鉄鉱とが特徴的の共生関係をもっている。しかしほとんど大部分の場合には、この種鉱物類中の1鉱物のみが(物質系の状態変化で)同時に発生し、3成分中の2成分が完全移動性であることを示す。共生関係の地質学的観察によれば、鉱物の生成される場合には、 $S$ はとくに易動性で、酸素一溶液によつて搬入・搬出される—は、比較的移動度が低く、鉄は著しく不活性を示すことは、疑う余地がないようである。したがつて多くの場合、1不活性成分の鉄と2完全移動成分の $S$ および $O$ によつて構成されているものとして3成分系を考えることができる。酸素および硫黄の化学的ポテンシャルに左右されるこのような物質系の状態は、第67図に掲げられてある。この図は第66図に描かれている組成—共生関係図を基にして容易に作図できる。



第66図 Fe-O-S系の組成—共生関係図



第67図 第66図の組成—共生関係図を基にして誘導された鉄鉱物に対する硫黄および酸素の化学的ポテンシャル図。

$t, p$  不変の場合の3成分系では、事実上において3鉱物の共生関係は、相律により不変系である。すなわち、おのおのの化学的ポテンシャルの、特定の値、とくに $\mu_o$ および $\mu_s$ —第67図の特定の点—に対する特定の値に対応する。この種図のこのような3点は、 $Pirr+Mm+Ge+Pi$ の3共生関係に対して2つあることになるであろう。第67図の各3点からは、2鉱物共生関係の安定度に対応する3線がでてくる。(相律によれば $t$ と $p$ が変わらない場合には一変系である。)この種一変系線は、完全移動成分が関与し、不変成分(鉄)の含量が維持される条件の下で、与えられた系の1鉱物が他の鉱物に変換する場合に求められる。例えば反応により $Fe_3O_4 (Mm) + 6S = 3FeS_2 (Pi) + 4O$ となる。したがつて質量不変の法則により、 $6\mu_s - 4\mu_o = \text{一定}$ となる。(方程式(47)による)この等式を微分すると、 $\frac{d\mu_s}{d\mu_o} = \frac{2}{3}$ となり、第67図上の $Mm+Pi$ の2成分平衡線の傾きの tangent が与えられる。同様な手続きにより、鉱物質の変換反応方程式からすべての残余の一変系線の傾きが求められる。

求められた図は、鉛石と酸素および硫黄様式(反応)との相関関係を明らかに示している。例えば磁硫鉄鉱の生成の必要条件としては、硫黄ばかりか、酸素の低ポテンシャルがあげられる。

いま温度および全圧の変化によつて、組成—共生関係図が変わらないとするならば、化学ポテンシャル図の全構成と同一図の線(ポテンシャル)の傾きとは、変わりはないが、この線は、若干平行(それに)に転位するはずである。そのうえ3点間の距離も変わってくる。しかし、化学的ポテンシャル図を作図する場合には、一般には、成分の化学ポテンシャルの実際値(real value)のデータ—ある条件水準から算出される—をもっていないことに留意すべきである。したがつて3点間の距離は、條件的に決められる。

3 成分系化学ポテンシャル面とその投影

外的条件が不変、すなわち温度、全圧力が不変で、かつ完全移動成分の化学的ポテンシャルがかわらない条件下の3不活性成分  $a, b, c$  の物質系を検討しよう。まず空間内において、相互に垂直の3座標軸をとり、その座標軸にそつて与えられた不活性成分  $\mu_a, \mu_b, \mu_c$  の化学的ポテンシャル値をプロットしよう。相律によれば、1 鉱物のみが本物質系に存在する場合には、自由度2（外的条件が不変の下では）をもつ。すなわち各鉱物にはある化学的ポテンシャル面が対応することになる。2 鉱物共生関係は一変系である。すなわちその共生関係は、化学的ポテンシャルの2 単鉱物面の交線に対応する。3 鉱物共生関係は、不変系である。このような共生関係は、3 単鉱物面の交点に対応する。このようにして、外的条件が不変の場合には3 成分系は、ある化学的ポテンシャル面（物質系における座標は  $\mu_a - \mu_b - \mu_c$  である）に対応し、その面は各鉱物のポテンシャル面、交線および交点からなつている。

$a^M, b^M, c^M$  は、 $M$  鉱物組成に含まれている  $a, b, c$  成分のモル量を表わし、鉱物成分の化学的ポテンシャルは  $\mu_a, \mu_b, \mu_c$ 、鉱物  $M$  の等温・等圧ポテンシャルは  $Z^M$  で、それぞれ示すものとする、次のようになる。

$$Z^M = a^M \mu_a + b^M \mu_b + c^M \mu_c, \tag{59}$$

そのうえ外的条件  $T, p$  がかわらない場合には、方程式 (27) により、

$$dZ^M = \mu_a da^M + \mu_b db^M + \mu_c dc^M. \tag{60}$$

(59) を微分し、(60) を控除すると、次の結果が求められる。

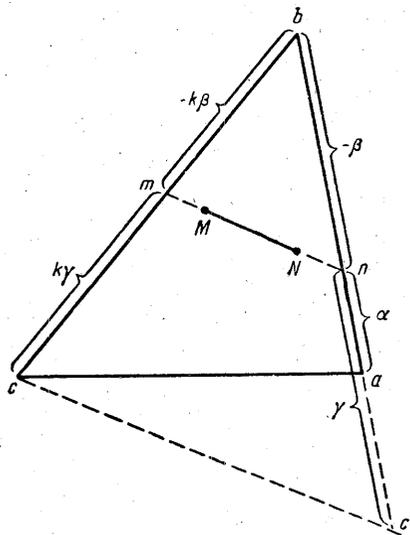
$$a^M d\mu_a + b^M d\mu_b + c^M d\mu_c = 0, \tag{61}$$

すなわちこの式は、微分型態で  $M$  鉱物の化学的ポテンシャル面を表わしている。

一定の組成の鉱物 ( $a^M, b^M, c^M$  一定) に対しては、(61) により、化学的ポテンシャル面は、平らな面となる。変移組成の鉱物に対しては、化学的ポテンシャル面は曲線となる。

2 鉱物  $M, N$  とのポテンシャル面の交線の方程式は次のようになる。

$$\begin{aligned} a^M d\mu_a + b^M d\mu_b + c^M d\mu_c &= 0 \\ a^N d\mu_a + b^N d\mu_b + c^N d\mu_c &= 0 \end{aligned} \tag{62}$$



第68図  $a-b-c$  3成分系の  $M$  と  $N$  との2 鉱物共生関係に対する  $d\mu_a : d\mu_b : d\mu_c = \alpha : \beta : \gamma$  方程式の  $\alpha, \beta, \gamma$  の比例係数によつて線分を求める図式方法

微分幾何学の公式により、次の型をもっている。

$$d\mu_a : d\mu_b : d\mu_c = (b^M c^N - b^N c^M) : -(a^M c^N - a^N c^M) : (a^M b^N - a^N b^M) = \alpha : \beta : \gamma. \quad (63)$$

係数  $\alpha, \beta, \gamma$  は、次の行列式を解いて求められる。

$$\begin{vmatrix} a & b & c \\ a^M & b^M & c^M \\ a^N & b^N & c^N \end{vmatrix} = \alpha a + \beta b + \gamma c = 0, \quad (64)$$

$$\text{こゝで } \alpha = b^M \cdot c^N - b^N c^M, \quad \beta = -(a^M c^N - a^N c^M), \quad \gamma = a^M b^N - a^N b^M$$

$\alpha, \beta, \gamma$  は、上の行によつて上の行列式を Laplace 展開して求められた小行列式である。この行列式は、 $M, N$  鉱物の組成点を通る内包線の方程式を代表し、 $a, b, c$  組成の重心 (barycentre) 図表(第68図)か、あるいは、デカルト空間座標  $o-a, o-b, o-c$  に属する。

實際上 (63) 方程式は、第1には、線型方程式を代表し、第2には面と交わる線を表わすことが容易に考えられる。第1のことは (63) 式では、3変数  $d\mu_a, d\mu_b, d\mu_c$  がそれぞれ自体と2独立方程式の3定数と結び付いていることから明らかである。すなわち、 $d\mu_a : d\mu_b = \alpha : \beta, d\mu_b : d\mu_c = \beta : \gamma$  となり、内包線に対応する自由度1が残ることになる。第2のことは、(63) 方程式と2方程式 (62) とを集めて1つにすると明らかになる。實際上、(62) 方程式に  $d\mu_a, d\mu_b, d\mu_c$  の代りに (63) による比例数  $\alpha, \beta, \gamma$  を置き換え、(64) と比較すると次式が求められる。

$$a^M d\mu_a + b^M d\mu_b + c^M d\mu_c = a^M \alpha + b^M \beta + c^M \gamma = \begin{vmatrix} a^M & b^M & c^M \\ a^M & b^M & c^M \\ a^N & b^N & c^N \end{vmatrix} = 0$$

$$a^N \alpha + b^N \beta + c^N \gamma = \begin{vmatrix} a^N & b^N & c^N \\ a^M & b^M & c^M \\ a^N & b^N & c^N \end{vmatrix} = 0$$

(2行列式は、各行列式が2つの同一列を含むから、零に等しいことを示す。) 質量作用の法則によつて求められた (63) 方程式の結論 (Korzhinskii 1944) は、きわめて明確な長所をもっていることに気付くであろう。

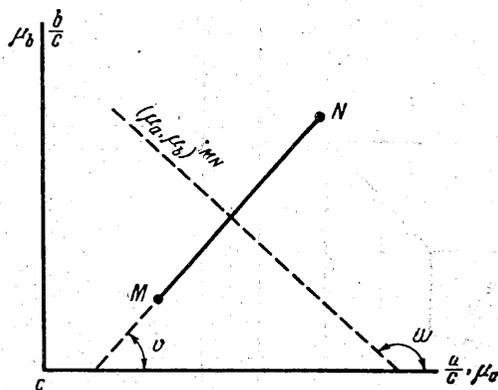
鉱物組成 ( $\alpha, \beta, \gamma$  が定数) が変わらない場合には、化学的ポテンシャル面の2鉱物共生関係線は、直線となるが、一般の場合には、可変性鉱物では、曲線となるであろう。

3成分系の化学的ポテンシャル面は、平面に投影して表わされる。例えば、 $\mu_a - \mu_b$  の投影を作図する場合には、(63) 方程式の偏相関比、 $d\mu_a : d\mu_b = \alpha : \beta$  を利用する。投影面では、面自体のように、各鉱物には次の場に対応する。すなわち2鉱物共生関係には、線が、3鉱物共生関係には場がそれぞれ対応する。第67図に示されてある Fe—O—S 系の  $\mu_o - \mu_s$  図は、この物質系の化学的ポテンシャル面の3可能投影図の1つである。 $\mu_a - \mu_b$  投影の各点は、3成分—もちろん各点に対して異なる—の化学的ポテンシャル  $\mu_c$  の全定数値に対応する。

ある場合、 $\alpha, \beta, \gamma$  係数の計算を容易にするには、図法を利用するのが有用である。いま  $a, b, c$  組成三角形に、鉱物組成  $M, N$  をプロットする (第68図)。 $M, N$  内包線の方程式は、(64) の行列式の型をもっている

$$\begin{vmatrix} a & b & c \\ a^M & b^M & c^M \\ a^N & b^N & c^N \end{vmatrix} = \alpha a + \beta b + \gamma c = 0, \quad (65)$$

この行列式は、 $a^M, b^M, c^M$  および  $a^N, b^N, c^N$  に  $b, c$  の変数を置き換えると零となる。したがつてこの行列式は、 $M, N$  組成点を通る直線の線型方程式である。第68図において、この種の  $MN$  内包線を引き、それを組成三角形の2辺と交わるまで延長する。 $MN$  内包線と  $ab$  辺との交点では、 $c=0$  である。したがつて (65) 式によれば  $\alpha a + \beta b = 0$ 、または  $\frac{\alpha}{\beta} = -\frac{b}{a}$



第 69 図  $\mu_a - \mu_b$  化学的ポテンシャル面の投影上の濃度図  $\frac{a}{c} - \frac{b}{c}$  と、それに対応する 2 鉱物線上に  $M+N$  鉱物の混合内包線が相互に垂直に交わることを示す

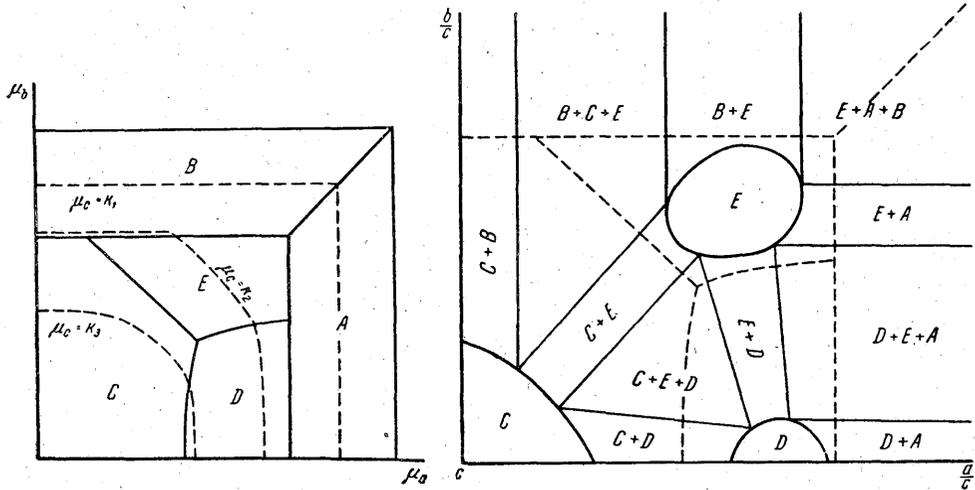
が求められる。この法則によれば、 $N$  点で表わされる組成に対しては、 $\frac{b}{a}$  成分含量比は、 $\frac{\bar{na}}{\bar{nb}}$  の線分比で表わされる。したがって  $\frac{\alpha}{\beta} = -\frac{b}{a} = -\frac{\bar{na}}{\bar{nb}}$  となる。 $MN$  内包線と  $bc$  辺との類似の交点は、 $\frac{\bar{mb}}{\bar{mc}} = \frac{c}{b} = -\frac{\beta}{\gamma}$  線分比を与える。平行直線  $CC' \parallel MN$  を利用して投影すると、 $ab$  辺の  $\bar{mb}$  と  $\bar{mc}$  との線分を  $\alpha, \beta, \gamma$  に比列する線分がこの側で求められる。 $(\bar{na} : \bar{nb} : \bar{nc}) = \alpha : \beta : \gamma$  その上  $n$  から異なる側に存在する線分は、異なる符号をもっている。かりに第 68 図の  $\bar{na}$  と  $\bar{nc}'$  線分の長さが正と考えられるならば  $\bar{nb}$  は負と考えるべきである。

この相関関係は、出発点となる組成、共成関係図を濃度図によつて作図すると一層簡単になる。すなわち、第 3 成分  $c$  の定量に対する  $a, b$  成分の含量の比を座標軸に沿つてプロットすればよい。この方法によれば  $a$  と  $b$  との純粋成分点は無限に離れた座標軸の点となる。第 69 図は、2 の図が相互に重なつてゐることを示している。すなわち、(1) は、組成の濃度図を表わし、横軸には  $\frac{a}{c}$  が、縦軸には  $\frac{b}{c}$  がプロットされている。(2) は 3 成分系  $a, b, c$  の化学的ポテンシャル面が投影され、横軸には  $\mu_a$  が、縦軸には  $\mu_b$  がそれぞれプロットされている。このような場合には化学的ポテンシャル面の 2 鉱物線の投影面は、組成濃度図の対応内包線に対して垂直となることを示している。

事実上において、組成濃度図 (第 69 図) では、 $M$  と  $N$  との点は、2 鉱物の組成を表わすものとされる。そのうえ  $MN$  内包線は  $\text{tg}V = \frac{\Delta \frac{b}{c}}{\Delta \frac{a}{c}} = \frac{\Delta b}{\Delta a}$ ,  $-\Delta$  は  $M$  鉱物から  $N$  鉱物へ

変移する場合の増分符号— から横座標と  $V$  角をなす。それと同時に、与えられた場合には  $M$  と  $N$  との鉱物組成点で満足されるはずの (65) 方程式からは、次の式が誘導される。すなわち  $\alpha a^M + \beta b^M + \gamma c^M = 0$ ,  $\alpha a^N + \beta b^N + \gamma c^N = 0$  であるから、 $\alpha \Delta \frac{a}{c} + \beta \Delta \frac{b}{c} = 0$  または  $\frac{\Delta b}{\Delta a} = -\frac{\alpha}{\beta}$ , すなわち  $\text{tg}V = \frac{\Delta b}{\Delta a} = \frac{\alpha}{\beta}$  となる。他方において  $\text{tg}W$  に対する化学的ポテンシャル面の投影  $\mu_a \mu_b$  では、 $\mu_a$  軸に対する 2 鉱物線  $M, N$  の傾き角  $W$  は、(63) 方程式から次のようになる。すなわち  $\text{tg}W = \frac{d\mu_b}{d\mu_a} = -\frac{\beta}{\alpha}$  であるから、 $\text{tg}W = \frac{\beta}{\alpha} = -\frac{1}{\text{tg}V}$  または  $W = V \pm 90^\circ$  となり、こゝで対象にとりあげられた 2 線は、相互に垂直に交わることを示している。

第 70 図には、組成—共生関係図の例があげられている。この図の点線は、化学的ポテンシャル面の投影面の 2 鉱物線の方向を示す。たゞし組成軸  $\frac{a}{c}$  には  $\mu_a$  を、 $\frac{b}{c}$  軸には  $\mu_b$  が



第70図  $\frac{a}{c} - \frac{b}{c}$  の組成-共生関係の濃度図表

第71図 第70図の組成-共生関係図表に対応する化学的ポテンシャル面  $\mu_a - \mu_b$  の投影図

プロットされるものとする。ポテンシャル面の投影線の方法は、求められた法則により、それが対応内包線と垂直となるように引かれる。E+DとC+Dの2鉱物—化学的ポテンシャルの2鉱物線に対応する—では、内包線は扇型に発散するので、この方向線は曲線となる。求められたポテンシャル方向線は、化学的ポテンシャル面の  $\mu_a - \mu_b$  の投影を表わす各図(第71図)—第70図の組成、共生関係図に対応する—上に移される。第71図の各場は1鉱物に対応し、第70図に対応する文字で示されてある。

そのほかに第70図上では点線によつて第3成分の等ポテンシャル線— $\mu_c$  線 = constant—が引かれてある。この線は、化学的ポテンシャル面の投影面上では、水平状態を示す。各鉱物Mの場におけるこの種のポテンシャル線の方法は、与えられた鉱物に対する化学的ポテンシャル面の方程式から求めることができる。 $a^M d\mu_a + b^M d\mu_b + c^M d\mu_c = 0$ 。等ポテンシャル線に対しては  $d\mu_c = 0$ 、したがつて次のようになる。

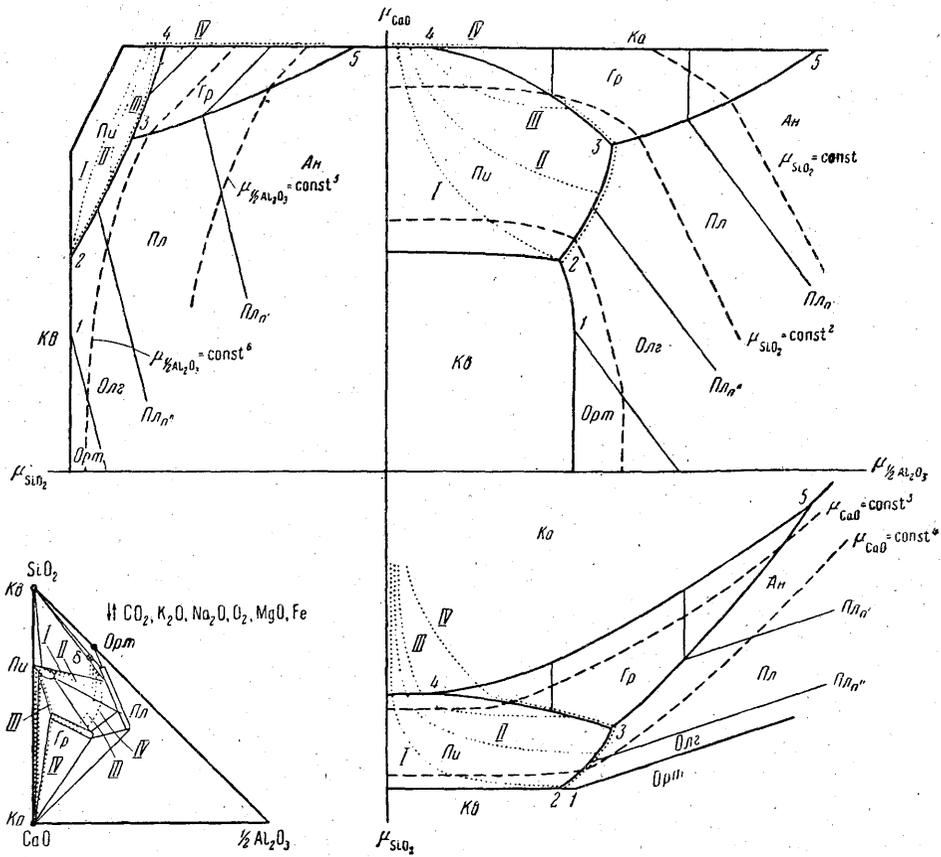
$$\frac{d\mu_a}{d\mu_b} = -\frac{b^M}{a^M}$$

等ポテンシャル線  $\mu_c = \text{const}$  である。したがつて組成濃度図において座標の原点(c点)から鉱物組成点へ引かれたベクトル線に垂直となる。たゞし化学的ポテンシャル面の投影面では場に接して、ベクトル線が引かれるものとする。易動性組成の鉱物の場では、この種等ポテンシャル線は曲線となるであろう。

第71図のポテンシャル図では、B鉱物はC成分を含まないが、A鉱物はb成分を含み、両鉱物はc成分を含む場合を考慮に入れられている。この場合B鉱物に対する化学的ポテンシャル面は、線型となり、 $\mu_a$  軸に平行となるが、A鉱物は、 $\mu_b$  に線型となり、かつ  $\mu_b$  に平行である。

化学的ポテンシャル面の投影は、複交代性(li-metasomatic)生成物における分散過程の研究においてとくに有効である。鉱物類に対してみられる共生関係の規則性を反映している組成-共生関係図を利用してKorzhinskiiは1947年に、金雲母鉱床の交代岩石類およびTurin鉱山のスカルン、緑簾石帯に対する化学的ポテンシャル面の投影図を作成した。

Turin銅鉱山に普通にみられるスカルン帯を例として検討してみよう。第72図には、この種鉱床のスカルン帯の交代性岩石に対する  $\text{CaO} - \frac{1}{2}\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$  組成-共生関係図とこの種図表から誘導された  $\mu_{\text{Al}_2\text{O}_3} - \mu_{\text{CaO}} - \mu_{\text{SiO}_2}$  化学的ポテンシャル面の3投影図が  $\times$  げられている。スカルン系の鉱物組成中に含まれている  $\text{CO}_2$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{Fe}$  成分は、



第72図 Turin 銅鉱山のスカム帯に対する  $H_2O, CO_2, K_2O, Na_2O, O_2, MgO, Fe$  完全移動下における  $CaO-1/2Al_2O_3-SiO_2$  系の組成-共生関係図とそれに対応する化学的ポテンシャル面 ( $\mu_{Al_2O_3}-\mu_{CaO}-\mu_{SiO_2}$ ) の3成分投影によって与えられる

ポテンシャル面の3点は、1-5数字で番号が付けられている。ポテンシャル面の各投影上では、破線は3成分に対する等ポテンシャル線の方向を示し、化学的ポテンシャル面の水平棒 (horizontal) の役割をなす。細い密集線は、可変性組成鉱物の2主要同質異像成分のおおのこの定比例に対応する。I, II, III, IV, の点線は、斜長石類のさまざまな脱珪化作用を伴う複交代作用が働く場合に対応する。

An: 灰曹長石, Gr: ざくろ石, Ka: 方解石, Kb: 石英, Olg: 灰曹長石, Ort: 正長石, Pi: 輝石・透輝石・灰鉄輝石・普通輝石領域, Pl: 斜長石

完全移動成分であるが、その化学的ポテンシャルは、不変にとられている。

投影図の作図にあたっては、内包線で組成三角形を2分する上述の図式法によつた。(第68図参照)とくに、この方法の原則として、斜長石およびざくろ石のような1変系可変性組成鉱物類に対する等組成線が引かれている。斜長石中では、曹長石および灰曹長石分子の相関関係が可変性であるが、ざくろ石では、灰礬柘榴石および紅柱石分子が可変性である。いまこの種鉱物系列が不連続的であるとすれば、系列の隣接項を結ぶ内包線は、系列の発散方向にその方向をとるであろう。このことを利用すると1化学的ポテンシャル面の投影上に、2隣接組成の平衡線の方向を作図するさいに、系列の発散方向が内包線の方向として利用できる。この線は、等組成線となるであらう。厳密な一変系組成の鉱物(2成分類質同像系列)に対しては、等組成線は、1直線となるはずである。この種の線は、第72図の斜長石およびざくろ石の場合では、細い密集線で示されてある。各投影図での不連続線は化学的ポテンシャル面の投影面に水

平となる第3成分の等ポテンシャル線の方向を示している。

さらに、1成分鉱物および2成分鉱物のポテンシャル面についてとりあげよう。石英は一つの珪素からなる。したがって石英に対するポテンシャル面方程式は、 $\mu_{\text{SiO}_2} = \text{constant}$  または  $d\mu_{\text{SiO}_2} = 0$  の形をもつ。これは、座標軸  $\mu_{\text{SiO}_2}$  に垂直な面となるであろう。物質系の不活成分系が方解石のみを含んでいる方解石の場合も、また同じく座標軸  $\mu_{\text{CaO}}$  に垂直な面を表わすから、 $\mu_{\text{CaO}} - \mu_{\text{AlO}^{3/2}}$  および  $\mu_{\text{CaO}} - \mu_{\text{SiO}_2}$  の投影面は、 $\mu_{\text{CaO}}$  軸に垂直な直線に退化 (degenerate) する。正長石のような3不活性成分の2成分のみを含む鉱物類では、化学的ポテンシャル面の方程式は、3成分の化学ポテンシャルに左右される項を含まない。したがってこの鉱物の場合は、この種3成分の化学的ポテンシャル軸に平行となるであろう。したがって投影する場合には、残存成分の化学的ポテンシャルの平行軸—2成分鉱物の場合は、線型に退化する。例えば斜(直)線型態の  $\mu_{\text{SiO}_2} - \mu_{\text{AlO}^{3/2}}$  の投影では、正長石の場が投影される。

石灰石と斜長石との反応(複交代作用)場の形成および拡大は、斜長石のカルシウムが拡散するので発生する。しかし珪素と(一部)アルミニウムとは石灰石中へ拡散する。拡散が可能となるためには、拡散成分の化学的ポテンシャル値が全反応帯の延長線にわたって連続的に通減することが必要とされる。これは拡散が、与えられた成分の化学的ポテンシャルの低下の側に発生するからである。したがって長石質岩石類の側では、カルシウムの化学的ポテンシャルの低下、石灰岩側では珪素の化学的ポテンシャルの低下がそれぞれ起きるはずである。石灰岩の接触帯を横切る反応帯の鉱物組成は対応的に変わるはずである。第72図の化学的ポテンシャル面の投影では、長石質岩石類の脱珪酸作用のさまざまな度合を示す複交代作用のさまざまな場合に対応するI, II, III, IV点線が引かれている。第72図にみられるように、拡散成分の化学的ポテンシャルの変化は連続的に行なわれるから、鉱物学的および化学的組成の変化は、不連続的となるはずである。III点線で示されてある最も普通にみられる複交代作用の場合は、次のような交代、変成帯の succession に対応している。すなわち(1)石英・正長石・灰曹長石帯、次いで石英・透輝石—灰曹長石帯は、初成長石質岩石の変化によつて形成されるが、このような交代変成作用は、複交代作用帯の外部で行なわれる。(第72図のポテンシャル面の1, 2の3点)(2)斜方輝石、斜長石縁スカルン岩石帯、次帯に接近するにしたがつて、斜長石は一層塩基質に緩変移するが、輝石はアルミニウムによつて富化される。(第72図の2—3の3点間でみられる)(3)斜輝石・ざくろ石質スカルン帯、次帯に接近すると、ざくろ石および斜輝石は、一層鉄質となる。(4)斜方輝石質(しばしばで灰鉄輝石質)スカルン帯(5)大理石化石灰岩帯である。

各変成帯の限界内では、化学的組成の緩変化が起きる。化学的・鉱物学的組成の変成帯間は連続的であつて、顕著な置換フロントを伴っている。いま3鉱物帯、例えば斜方輝石・斜長石・ざくろ石組成帯—1ブロックから他ブロックにわたつて量的鉱物学的組成が緩変化する—を考へてみるならば、このような変成帯の全延長上にわたつて、全成分の化学的ポテンシャル値は変わらないはずである。したがつて変成帯を通る成分の拡散と、拡散過程の下でのこの種変成帯自体の生成とは、不可能である。

アルミニウムに対する極大化学的ポテンシャル帯の上述の succession 下での化学的ポテンシャル面の投影上では、斜方輝石、斜長石帯と斜方輝石、ざくろ石帯との間の界面が確認される。したがつてこの点からみて、アルミニウムは、石灰岩側—ざくろ石組成、一部は輝石組成へ入る—ならびに縁スカルン岩石類へ拡散することが考えられる。

このようにして化学的ポテンシャル面の投影によれば、拡散性交代、変成帯の構造および共生関係のある種の重要な特性を予知するとともに解明することができる。