

# 化学平衡計算とキネティクス

## —深部地熱系における接触変成作用解明に向けて

竹野直人<sup>1)</sup>

### 1. はじめに

最近我が国の地熱探査は深部に向かい、深度3,000 mに達する坑井がいくつも掘削されるようになった(斎藤, 1993)。これに伴って、いくつかの地熱井では、地表からは知られていなかった花崗岩体に突き当たることとなった。これらの花崗岩体は、年代が詳らかでないものの、周囲の地層との関係で新しい時代のものであることが推定され、新期花崗岩と称されている(加藤他, 1993)。地熱という視点から、この花崗岩体を見ると、その留意点は、1) 花崗岩の貫入に伴う構造運動による裂罅系の形成と熱水貯留の関係、および2) 花崗岩の熱源としての役割、の2つであろう。これらは、今後「深部地熱資源調査」等のプロジェクトにおいて評価が明らかにされなくてはならないが、いずれにせよ、この場合、花崗岩体が、地熱系の重要な要素の一つであることに違いはない。

さて、このような花崗岩の周りでは、従来の地熱地帯で普通に報告されている変質鉱物より高温で産出する鉱物が出現し、接触変成作用とみなしうるものがある。実際このような接触変成作用で形成されたと考えられる薑青石や黒雲母の出現が、花崗岩体への坑井の逢着深度の予測に利用されている例があり(加藤他, 1993)、このような接触変成の評価も花崗岩体のそれと不可分である。そのような評価の基礎として、化学平衡計算の手法と適用例に、キネティクスの話題を交えて、以下に紹介したい。なお、紙数が限られていることもあり、文献は最小限にとどめた不完全なものであることをお断りする。

### 2. 岩石の化学平衡計算

ここに紹介するのは、従来からよく行われている相図を描くタイプの相平衡計算ではなく、系全体の化学平衡状態を計算で求める手法とその応用である。すなわち系全体の化学組成(全岩組成+流体組成)から、化学平衡にある鉱物のモル数、固溶体および流体の化学組成を計算するタイプのものである。例えば、岩石の化学組成を一定と仮定して、温度圧力の変化に対して岩石中の鉱物組み合わせおよび固溶体組成が実際にどのように変化するかを検討する目的でこのような計算がなされる(Saxena and Eriksson (1983a, 1985), Flowers and Helgeson (1983))。

この計算は鉱物の生成温度、圧力条件を求めることには必ずしも向いていない(原理的には不可能ではないが手間のかかる作業になる)。このような目的には、流体包有物、特定鉱物間の元素や同位体分配など、系の一部を取り出して組み立てた温度計や圧力計を用いるほうが精度や簡便さで優っている。しかし、これらのデータを用いて、地化学モデルを組み立てる段階になると、この計算が力を発揮することになる。

ここに紹介する化学平衡計算によって(当然ながら化学平衡という制限があるが)、地化学モデルを構成するパラメータの変化に対する系全体の化学的ふるまいを調べることができる。これにより、出現鉱物や固溶体組成の変化を実際と比較することで、モデルの正当性を検討したり、さらにそれに基づいた各種の予測を試みたりすることができる。パラメータとして、温度圧力の他、反応に関与した流体の

1) 地質調査所 地殻熱部

キーワード: 化学平衡計算, 接触変成作用, キネティクス, 大深度地熱調査井

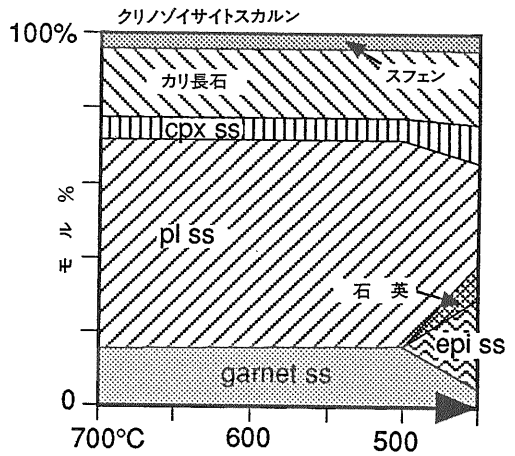
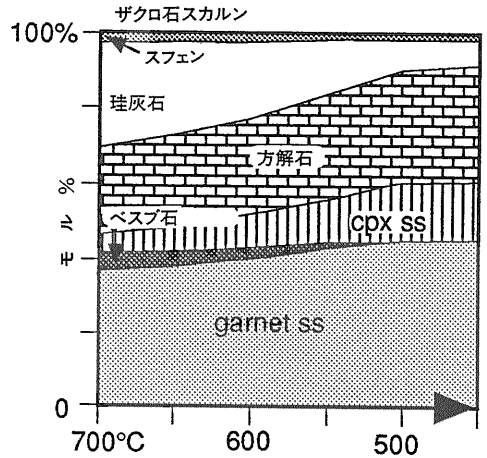
組成や、流体と岩石の比、系外から支配される化学ポテンシャル、輸送に伴う化学成分の増減など様々なものが、問題設定や対象に応じて取り扱われる。

こうした汎用性は熱力学計算の原理的な強味とも言え、この計算は、マントル(Saxena and Eriksson (1983a, 1985) から原始太陽系 (Saxena and Eriksson (1983b, c), Wood and Hashimoto (1993)) まで対象として適用されている。そして勿論この計算は地熱系における接触変成作用の岩石学へも適用しうるであろう。そこで筆者は、接触変成作用により形成されたスカルン中の初生鉱物の分解に関する2つのモデルについて、化学平衡計算を用いた検討を試みたので紹介したい。

### 3. 計算手法

ここに利用される化学平衡計算の手法そのものの研究は、地球化学の分野よりも無機化学工学の分野に多くを見出すことができる。その中で、Eriksson and Rosén (1973) の計算法は非常に強力で、広く利用されている。その計算コードは SOLGAS-MIX として知られている。このような熱力学計算の原理は、無機化学工学であろうと地球化学であろうと異なるところはないので、筆者は、Eriksson and Rosén (1973) の方程式を基に独自にコーディングしたものを地球化学的研究に用いている。

計算に必要な方程式は、マスバランスと化学平衡が主要なものであるが、より現実的な議論のためにはガス種のフガシティーや、固溶体の活動度を記述する方程式が追加的に必要である。Eriksson and Rosén (1973) の方法は、温度圧力および系の組成が与えられたときの化学平衡を、ギブス自由エネルギーを最小にする鉱物およびガス種のモル数を探すことにより求めるもので、その最小条件はラグランジュの未定乗数法により求める。このようにして未定乗数を用いた方程式系は、任意の点においてテイラー展開したときの2次以上の高次の項を省略した式にまとめられ、この式をコンピュータを用いて適当な初期値から数値的に繰り返し解くことで解を得るものである。この方法では、平衡となる鉱物のモル数(および固溶体組成)のほかに、未定乗数が化学ポテンシャルとして求まるというメリットがある。計算に際して、方程式系に入れる鉱物をあらか



第1図 ザクロ石スカルン(上)およびクリノゾイサイトスカルン(下)の温度降下にもなる鉱物組成(モル%)の変化。化学平衡と系の化学組成が一定であることを仮定し、0.2 GPa, メタンに富む流体組成の条件下で、700°Cから50°Cごとに450°Cまで計算した。cpx ss: 透輝石-灰鉄輝石固溶体, garnet ss: 灰バンザクロ石-灰鉄ザクロ石-鉄バンザクロ石-苦バンザクロ石固溶体, pl ss: 灰長石-曹長石固溶体, epi ss: クリノゾイサイト-緑簾石固溶体。

じめ指定しなければならないが、この鉱物は必ずしも安定鉱物とは限らないから、計算結果を次のようにチェックしなくてはならない。

- a) 解として得られた鉱物のモル数が正であること。
- b) 計算で考慮した以外に安定な鉱物が存在しないこと。

後者の条件は、計算で求められた化学ポテンシャルと鉱物の自由エネルギーを比較することで判定さ

れる。鉱物が固溶体を作るときは少し工夫が必要であるが基本的には同様である。そこで、もし、a) のような鉱物があれば、除かれねばならないし、b) のような鉱物があれば、計算に考慮せねばならない。そこでこうした鉱物を追加削除して再計算するわけだが、何回か繰り返すうちに、a) および b) の条件を満たす鉱物を見つけたところで終了となる。

このような手法により、筆者のプログラムの場合、Holland and Powell (1990) に熱力学データのある 100 種以上の鉱物(固溶体鉱物を含む)と C-H-O ガス種の中から安定鉱物を探し出している。

#### 4. 適用例

ここでは、接触変成作用により形成されたスカルの後退変成作用を例として検討してみる。このスカルンはフランスピレネー東部のケリギュット花崗岩体による接触変成作用により、石灰岩と頁岩の互層の境界に形成されたスカルの反応帯で、石灰岩側にザクロ石スカルンが、頁岩側にクリノゾイサイトスカルンが縞状にできている。岩石の組織およびスカルンの化学組成から、ザクロ石スカルンは実はベスプ石が初生的に生じ、クリノゾイサイトスカルンでは灰長石が初生的に生じたことが推定された。

そこでこの様な産状、特にベスプ石の不安定化をもたらした原因は何かが問題となった。ベスプ石の安定関係が、 $\text{SiO}_2$  化学ポテンシャルに大きく依存する(低  $\text{SiO}_2$  化学ポテンシャルで安定)ことが相図から推定され、貫入花崗岩に由来する石英に飽和した熱水にその因を求めるか、あるいは温度降下に因を求めるかの 2 通りの可能性が考えられた。そこで上記の手法を用いて、温度降下の影響を見積もることとした。初生鉱物が生成した時の温度は他の鉱物の安定関係などから  $700^\circ\text{C}$  程度と推定され、圧力はおよそ  $0.2\text{ GPa}$  と推定されている。また流体包有物の組成はメタンに富むものであったのでスカルンと反応した流体もそのようなものを仮定した。

この計算で変化させているパラメータは温度だけで、他のパラメータは一定にしている。第 1 図の右側に向かって温度が降下するにつれ、ザクロ石スカルン中のベスプ石が減少し消失し、それに変わってザクロ石および単斜輝石が増えていることがわか

る。またクリノゾイサイトスカルンでは、低温側で灰長石が減少し(完全には無くならないが)、クリノゾイサイトが出現することがわかる。併せて計算で求められたベスプ石出現時の  $\text{SiO}_2$  化学ポテンシャルは十分低く、別途相図から推定された結果ともよく一致するものであった。おそらく、このスカルンの産状は、主として温度降下によってもたらされたものであり、熱水によるシリカのスカルンへの添加はベスプ石の不安定化を促すものではあるけれども、副次的なものにとどまるものではないかと思われる。

#### 5. キネティクスへ

実際の変成作用では、系全体が完全に平衡に達するような上記の仮定は満たされないことも多い。鉱物中の累帯構造がその例であることはよく指摘されるところである。累帯構造の成因には種々のものがあるが、ある種の累帯構造は、温度降下(あるいは上昇)にともなう鉱物間の元素の再分配により形成される。そのようなものの中には、鉱物中の元素の拡散速度を用いて、温度降下速度を求めるのに利用しうるものがあり、geospeedometry と呼ばれている。

Ozawa (1984) により示されたカンラン石-スピネル geospeedometry の場合、カンラン石とスピネルはある温度で、鉄-マグネシウムについて均質で、その分配は平衡にあったとする。その後、この鉱物対が、温度降下すると、元の組成のままでは平衡からずれているので、平衡に達しようと互いにその組成を変える。組成の変化は、両鉱物の境界面で化学平衡を保ちつつ鉄-マグネシウムが相互拡散することにより実現されると考える。この結果、両鉱物の境界面に沿って累帯構造が形成される。両鉱物の径が十分大きければ、累帯構造は鉱物の中心部にまでは及ばず、その組成は最初の平衡時の組成を保持するが、実際は、スピネルの粒径は小さく、量的に多いカンラン石中に埋まっている。したがって、カンラン石の組成がスピネルから十分離れば、元の組成を保持しているのに対し、スピネルの中心部は、元の組成を保持できずにマグネシウム濃度が下がってしまう。この両者の組成をスピネル-カンラン石温度計に適用して温度( $T^*$ )を求めると、それがス

ピネルの粒径と温度低下率の関数になることが理論的計算により示され(第2図), そこに超塩基性岩体等の実測値をプロットすると, それらが種々の冷却速度で冷却したことが読み取れる。

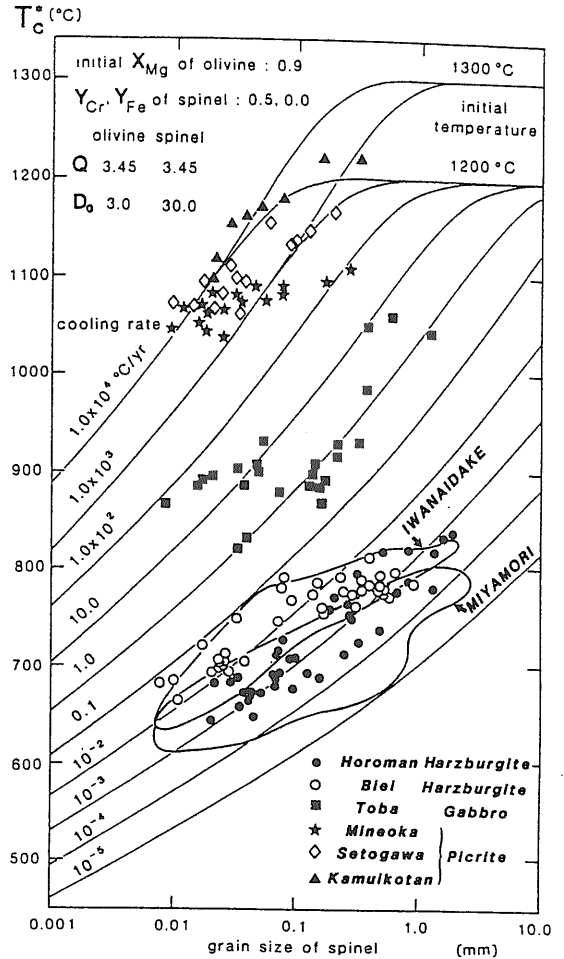
地熱においては岩体の温度低下速度というのはたいへん重要な量であるが, このような量が明らかにされた例は少ない。超塩基性岩体と地熱地帯とではその環境も出現鉱物も異なるので, そのまま利用できるわけではないが, 平衡からのずれを積極的に評価する考え方として, 多に参考にしてよい例ではないだろうか。

変成作用における流体相の役割についてはいろいろな考えがある(たとえば都城, 1990)が, 接触変成作用に, いくばくかの流体の流動を認めるならば, 変成岩と流動する流体の間の化学反応においてキネティクスが大きな影響を及ぼす場合があることをLasaga (1993)は指摘している。すなわち, 遅い反応速度の反応があると, 平衡論的には実現しないメタステーブルな反応が同時に起こる可能性がある。そのために多くの鉱物が出現することとなり, 平衡論的視点で解釈した場合, 自由度の減少として誤って解釈される場合がある。また, 平衡からずれている流体組成を平衡論的に扱った結果, 実際と異なる温度が得られる場合があることなどが示されている。地熱地帯において, 地化学温度計の示す温度と実際の地温とがずれる場合などにもこのような解釈がありうるかもしれない。

## 6. まとめ

この小文では, 岩石の化学平衡計算を紹介し, 従来から盛んに行われている相平衡計算については触れなかった。相平衡計算で得られる相図は, 温度, 圧力などの示強変数空間中での鉱物の安定関係や安定領域の広がりなどの図的視認性に優れている。しかし, 扱う成分数や固溶体鉱物種数が増加すると図は複雑になりそのメリットは失われる。一方, 岩石の化学平衡計算は, 系の化学的複雑さによらず個々の岩石中の鉱物の化学反応や含有量の変化を求めることができる。このように岩石の化学平衡計算は相平衡計算と相補的な関係にあると言えよう。

キネティクスについては, 具体的な議論をするにはまだまだデータが不足しており, 今後の発展が期



第2図  $T_c$ とスピネルの粒径との関係。冷却速度ごとの計算値と種々の塩基性岩, 超塩基性岩における実測値を比較して示す。図中左上の説明は計算のための条件。Q: 活性化エネルギー(eV),  $D_0$ : 拡散係数式中で温度に依存しない係数( $\text{cm}^2/\text{sec}$ )。(Ozawa, 1984による)

待される。しかしながら化学平衡からのずれを認識し, それをキネティクスにより検討するためには, まず, 詳細な岩石の観察と, 本来あるべき化学平衡状態の認識があつてなされうことは強調されてよいであろう。

なお本文中で紹介した研究の一部(3, 4節)は筆者がフランス, サンテチェンヌのエコールデミンに滞在して研究した内容の一部を含んでいる。その際指導いただいた, Bernard Guy, Daniel Garcia および Jacques Moutte の各氏に謝意を表す。

## 文 献

- Eriksson and Rosén (1973) : Thermodynamic studies of high temperature equilibria. VIII. General equations for the calculation of equilibria in multiphase systems. *Chemica Scripta*, **4**, 193-194.
- Flowers, G. C. and Helgeson, H. C. (1983) : Equilibrium and mass transfer during progressive metamorphism of siliceous dolomites. *Am. Jour. Sci.*, **283**, 230-286.
- Holland, J. T. B. and Powell, R. (1990) : An enlarged and updated internally consistent thermodynamic dataset with uncertainties and correlations: the system  $K_2O-Na_2O-CaO-MgO-MnO-FeO-Fe_2O_3-Al_2O_3-TiO_2-SiO_2-C-H_2-O_2$ . *J. metamorphic Geol.*, **8**, 89-124.
- 加藤 修・土井宣夫・村松容一(1993) : 岩手県葛根田地熱地域における新期花崗岩類と地熱貯留層. *日本地熱学会誌*, **15**, 41-57.
- Lasaga, A. C. (1993) : Fluid flow and chemical reaction kinetics in metamorphic systems. *Am. Jour. Sci.*, **293**, 361-404.
- 都城秋穂(1990) : 岩石学のパラダイム転換—変成作用の化学反応は何に支配されるか—. *科学*, **60**, No. 1, 29-38.
- Ozawa, K (1984) : Olivine-spinel geospeedometry: Analysis of diffusion-controlled Mg-Fe<sup>2+</sup> exchange. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **48**, 2597-2611.
- 斉藤清次(1993) : 掘削. *日本地熱学会誌*, **15**, No. 4, 104-110 (15周年記念特集 21世紀のエネルギー「地熱」—新技術開発と地球環境への貢献—).
- Saxena, S. K. and Eriksson, G. (1983a) : Theoretical computation of mineral assemblages in pyrolyte and lherzolite. *Jour. Petrol.*, **24**, 538-555.
- Saxena, S. K. and Eriksson, G. (1983b) : Low- to medium-temperature phase equilibria in a gas of solar composition. *Earth Planet. Sci. Lett.* **65**, 7-16.
- Saxena, S. K. and Eriksson, G. (1983c) : High-temperature phase equilibria in a solar-composition gas. *Geochim. Cosmochim. Acta* **47**, 1865-1874.
- Saxena, S. K. and Eriksson, G. (1985) : Anhydrous phase equilibria in earth's upper mantle. *Jour. Petrol.*, **26**, 378-390.
- Wood, J. A. and Hashimoto, A. (1993) : Mineral equilibrium in fractionated nebular systems. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **57**, 2377-2388.

---

TAKENO Naoto (1994) : Calculation of chemical equilibrium and kinetics—approach to the analysis of the contact metamorphism in the deep geothermal system.

---

〈受付 : 1993年11月29日〉