

固溶体(solid solution)結晶構造は一定の状態、イオン半径、電荷がほぼ等しい元素が置換して連続した組成範囲を有するもの。

## [5] 元素分配

### A. 元素の地殻存在度／元素の宇宙存在度

Oddo-Harkins の法則

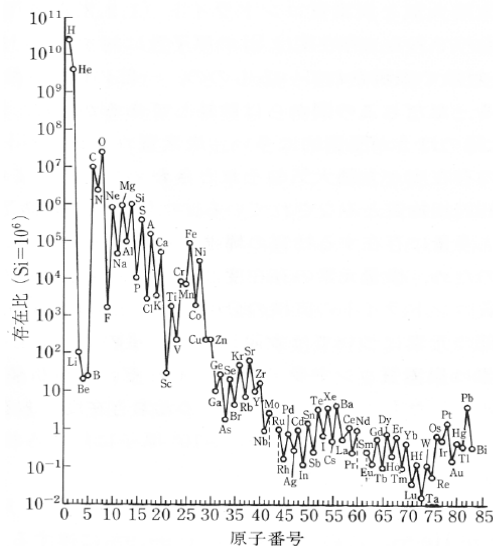


図 1.2 元素の宇宙存在度。

### 宇宙存在度(cosmic abundance)

太陽系始源物質(C1コンドライト, 太陽大気成分)  
→ 核, マントル, 地殻(大陸地殻, 海洋地殻)  
への分化(地球型惑星)

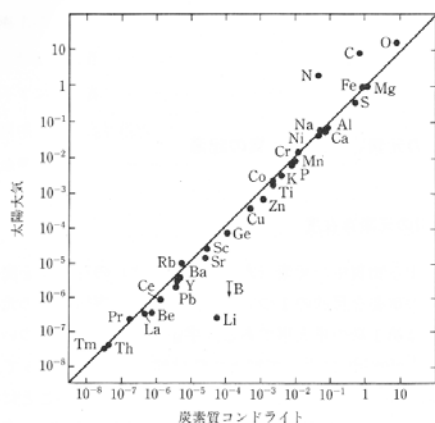


図 1.1 太陽大気と炭素質コンドライトにおける元素存在度の比較 (Si を基準とする)。(Ringwood, A. E., *Origin of the Earth and Moon*, p.33, Springer-Verlag (1979))

地殻存在度 (大陸地殻表面の平均組成:

泥の分析 → 安山岩質(なぜか?)  
液相に入りやすい元素が濃縮、  
親鉄元素は抜けている(白金族)

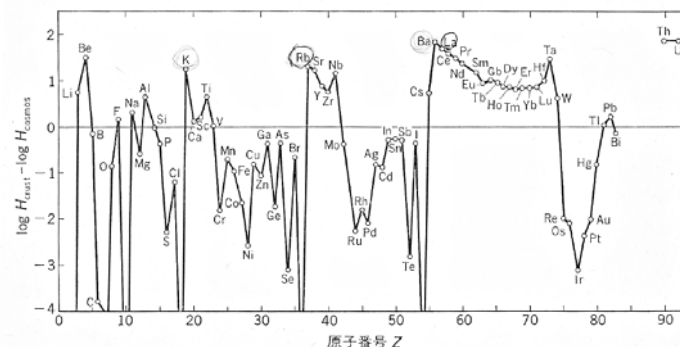


図 8.3 元素の地殻存在度  $H_{\text{crust}}$  と宇宙存在度  $H_{\text{cosmos}}$  との比 (Si に対して規格化したもの)。この図は縦軸、横軸とも図 8.2 と同一のスケールで描いてあるので、図 8.2 にこの図に示された偏差を加えれば地殻存在度と原子番号との関係を得ることができる。

### B. 元素の挙動による分類:

親石元素: lithophile: Mg, Ca, Na, Al, K

親鉄元素: siderophile: Fe, Ni, Co, Pt,

親銅元素: chalcophile: Cu, Zn, W, Mo,

揮発性元素: volatile:

「固体惑星の進化は分配係数で決まる」

(清水孚道, 1971)

### C. 元素分配係数(distribution coefficient, partition c.)

$$D_i = C_i(\text{crystal}) / C_i(\text{melt})$$

$$K = D_i / D_j \quad (\text{交換反応分配係数})$$

主成分化学組成 >0.1 重量%(wt%)

相形成元素(鉱物の安定性に必須の元素)  $D_i \gg 1$

微量元素組成

適合元素(コンパティブル元素):  $D_i \gg 1 \Rightarrow \text{Cr, Ni}$

不適合元素(インコンパティブル元素):  $D_i \ll 1$

K, Ba, Rb, Sr, La, Zr, Nb 他

LIL 元素 (large ion lithophile elements) K, Ba, Rb, Sr,

イオン半径の大きな親石元素

HFS 元素 (high field strength elements) 電荷の大きな

元素: Hf, Nb, Ta など

同位体組成  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ,  $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ ,  $^{18}\text{O}/^{17}\text{O}$ , D/H,

$^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ , Hf, Li, Be, B, U,  $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ ,  $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ ,

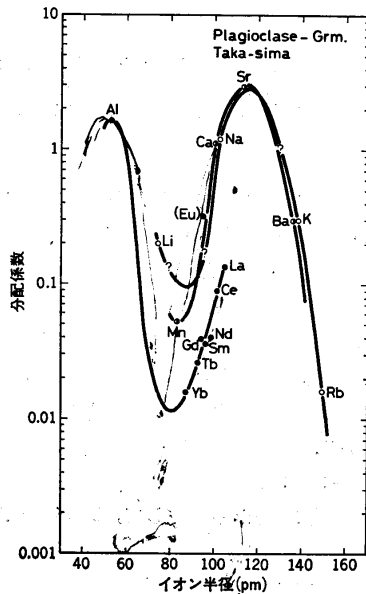
$^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ ,

同位体元素は分配係数はほぼ1

(給源組成を保存する)

分配係数を決定する要因: イオン半径、電荷

(Goldschmidt), 電気陰性度 (Pauling), 結晶場安定エネルギー (Burns) 等. 1960 年代に長沢宏・小沼直樹らが結晶構造コントロールモデルを提唱し、その後 Blundy & Woods ('94Nature) などによりエネルギー計算から求める手法が開発された。



分配計数—イオン半径の図

イオン半径表: Shannon & Prewitt(1970)  
多くの無機物質の X 線構造解析に基づく

付表Ⅱ イオン半径

| 族 | Ia                          | IIa                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                               | IIIa                     | IVa                             | Va                    | VIa                             | VIIa                                           | VIII                                |                          |
|---|-----------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------|---------------------------------|-----------------------|---------------------------------|------------------------------------------------|-------------------------------------|--------------------------|
| 1 | H<br>1+I-38<br>II-18        | この表は、元素を周期表の形式に配列して、それぞれのイオン半径を<br>び配位数ごとに示したものである。イオン半径は Shannon と Prewitt<br>d 参照) した経験的半径。単位は pm (1 pm=0.01 Å)。酸化数のうち地球化<br>オン半径のうち比較的信頼度の高いものは太字で示してある。ローマ数<br>対する配位数 (IVSQ は平面 IV 配位)。*O <sup>2+</sup> : 140 pm, *F <sup>-</sup> : 133 pm は定<br>斜体で示した値は Pauling (1960) または Ahrens (1952) による推定<br>N <sup>3-</sup> , Cl <sup>1+</sup> , Te <sup>4+</sup> , I <sup>7+</sup> , Xe <sup>8+</sup> , 3 価 VII 配位の La およびランタニド, 5<br>Pu <sup>4+</sup> , Am <sup>3+</sup> に対する値は Shannon (1976) による。 |                          |                                 |                       |                                 |                                                |                                     |                          |
| 2 | Li<br>1+W59<br>W74          | Be<br>2+W27<br>W35                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                |                          |                                 |                       |                                 |                                                |                                     |                          |
| 3 | Na<br>1+W102<br>W116        | Mg<br>2+W72.0                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                     |                          |                                 |                       |                                 |                                                |                                     |                          |
| 4 | K<br>1+W138<br>W151<br>W160 | Ca<br>2+W100<br>W112                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                              | Sc<br>3+W74.5<br>W87     | Ti<br>3+W67<br>4+W60.5<br>W60.5 | V<br>2+W79<br>3+W64.0 | Cr<br>2+W62<br>3+W61.5<br>6+W30 | Mn<br>2+W83.0<br>3+W78.0<br>4+W64.5<br>6+W54.0 | Fe<br>2+W78.0<br>3+W68.5<br>4+W64.5 | Co<br>2+W74.5<br>3+W61   |
| 5 | Rb<br>1+W152<br>W172        | Sr<br>2+W113<br>W125                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                              | Y<br>3+W90.0<br>W101.5   | Zr<br>4+W72<br>W84              | Nb<br>5+W64           | Mo<br>6+W60                     | Tc<br>4+W64                                    | Ru<br>3+W68<br>4+W62.0              | Rh<br>3+W66.5<br>4+W61.5 |
| 6 | Cs<br>1+W170<br>W188        | Ba<br>2+W136<br>W142                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                              | La<br>3+W104.5<br>W116.0 | Hf<br>4+W71<br>W83              | Ta<br>5+W64           | W<br>6+W60                      | Re<br>4+W63                                    | Os<br>4+W63.0                       | Ir<br>4+W63              |
| 7 | Fr<br>1+W180                | Ra<br>2+W143<br>W148                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                              | Ac<br>3+W118             |                                 |                       |                                 |                                                |                                     |                          |

|                  |                        |                         |                             |                       |                         |                                           |
|------------------|------------------------|-------------------------|-----------------------------|-----------------------|-------------------------|-------------------------------------------|
| ランタニド<br>(6IIIa) | Ce<br>3+W101<br>W114.8 | Pr<br>3+W99.7<br>W112.6 | Nd<br>3+W98.3<br>W110.9     | Pm<br>3+W97<br>W109.3 | Sm<br>3+W95.8<br>W107.9 | Eu<br>2+W117<br>W125<br>3+W94.7<br>W106.6 |
| アクチニド<br>(7IIIa) | Th<br>4+W100<br>W104   | Pa<br>5+W78<br>W91      | U<br>4+W97<br>W100<br>6+W73 | Np<br>5+W75           | Pu<br>4+W86             | Am<br>2+W126<br>3+W100                    |

微量元素については、分配係数一定としてモデル化

Henry の法則 (濃度が低い場合 Di 一定)

平衡溶融作用 (equilibrium fusion):  $C_l/C_0 = 1/(1-F+FD)$

平衡結晶作用 (equilibrium crystallization): 同上

分別溶融作用 (fractional fusion):

$$C_l/C_0 = 1/D * (1-F)^{(1/D-1)}$$

分別結晶作用 (fractional crystallization):

$$C_l/C_0 = (1-F)^{(D-1)}$$

但し、 $C_l$ : 液相中の濃度、 $C_0$ : 系全体の濃度、F: 固相  
の割合 (0—1)、D: 分配係数

・平衡過程では系全体で固相と液相の間の平衡が成立す  
ると仮定

・分別溶融過程では生じた液相は系から次々と取り去られ、  
取り去られた液は固相とは反応しない

・分別結晶過程では生じた固相は系から取り去られ、液  
相とは反応しない

Quiz-4: 平衡溶融作用および分別結晶作用の場合の  
元素組成変化の式を導き、D=0.1 と D=3 の場合の  $C_l/C_0$ —  
F の関係をそれぞれ図示せよ。但し F は固相の割合。

|                      | Ib                                                                                                                                               | IIb                  | IIIb                      | IVb                             | Vb                            | VIb                   | VIIb                  | 0                  |
|----------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------|---------------------------|---------------------------------|-------------------------------|-----------------------|-----------------------|--------------------|
|                      |                                                                                                                                                  |                      |                           |                                 |                               |                       |                       | He                 |
|                      | 主要な酸化数 (電荷数) およ<br>(1969, 1970) の集成 (§1.2-<br>学的に重要なもの、およびイ<br>字は最近接反対電荷イオンに<br>対する配位数。<br>値をそのまま流用したもの、<br>価 VI 配位の Pa と Np, Yb <sup>3+</sup> 。 |                      |                           |                                 |                               |                       |                       | Ne                 |
|                      | B<br>3+III2<br>V12                                                                                                                               | C<br>4+III-8         | N<br>3+III146<br>5+III-12 | O<br>2+III136<br>V140<br>V142   | F<br>1+III130<br>V133         |                       |                       | Ar                 |
|                      | Al<br>3+V39<br>V53.0                                                                                                                             | Si<br>4+V26<br>V40.0 | P<br>5+V17                | S<br>2+V184<br>6+V12            | Cl<br>1+V181<br>7+V8          |                       |                       | Kr                 |
| Ni<br>2+V69.0        | Cu<br>2+V59.6<br>V73                                                                                                                             | Zn<br>2+V60<br>V75.0 | Ga<br>3+V47<br>V62.0      | Ge<br>4+V40<br>V54.0            | As<br>3+V58<br>5+V33.5<br>V50 | Se<br>2+V198<br>6+V29 | Br<br>1+V196<br>7+V26 |                    |
| Pd<br>2+V86<br>4+V62 | Ag<br>1+V115<br>V130                                                                                                                             | Cd<br>2+V80<br>V95   | In<br>3+V80.0             | Sn<br>4+V69.0                   | Sb<br>5+V61                   | Te<br>4+V97<br>6+V56  | I<br>1+V220<br>7+V53  | Xe<br>8+V40<br>V48 |
| Pt<br>4+V63          | Au<br>1+V137                                                                                                                                     | Hg<br>2+V96<br>V102  | Tl<br>1+V150<br>V176      | Pb<br>2+V118<br>V149<br>4+V77.5 | Bi<br>3+V102                  | Po<br>4+V94<br>V108   | At<br>7+V62           | Rn                 |

|                         |                         |                         |                         |                         |                        |                                          |                        |
|-------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|------------------------|------------------------------------------|------------------------|
| Gd<br>3+V93.8<br>V105.3 | Tb<br>3+V92.3<br>V104.0 | Dy<br>3+V91.2<br>V102.7 | Ho<br>3+V90.1<br>V101.5 | Er<br>3+V89.0<br>V100.4 | Tm<br>3+V88.0<br>V99.4 | Yb<br>2+V102<br>V114<br>3+V86.8<br>V98.5 | Lu<br>3+V86.1<br>V97.7 |
| Cm<br>3+V98             | Bk<br>3+V96             | Cf<br>3+V95             | Es<br>3+V94             | Fm<br>3+V93             | Md<br>3+V92            | No<br>3+V91                              | Lr<br>3+V90            |

#### D. 結晶作用/部分溶融過程での濃度の変化:

Rayleigh Fractionation モデル

マグマ組成変化は主に固相—液相間の元素分別による  
主成分については、鉱物相の量比・安定性に左右される。  
(相平衡図) 最小2乗法での検討

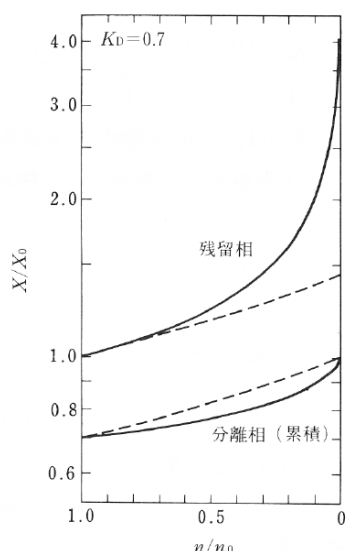


図 10.4 レイリー蒸留による組成変化 (実線) と 1 段階分離による組成変化 (点線).

### E. 結晶分化作用 (Crystallization differentiation)

マグマ溜りでは密度差による結晶の沈降・浮上速度は Stokes の法則に従う

$$v = 2 \Delta \rho g r^2 / 9 \eta$$

ここで、 $\Delta \rho$  は密度差 (500 kg/m<sup>3</sup> 程度)、 $g$  は重力加速度 (10 m/s<sup>2</sup>)、 $r$  は結晶の半径 (1 mm 程度)、 $\eta$  は粘性係数 (10<sup>-4</sup> Pa s 程度)

この速度は一般に、マグマ溜り周縁の熱境界層の厚さの増加速度 ( $U$ ) よりも大きい

$$U = k^{1/2} t^{-1/2}$$

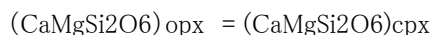
ただし、 $k$  は熱拡散係数 (10<sup>-6</sup> m<sup>2</sup>/s 程度)、 $t$ : 時間

Q10-1: 通常のマグマ溜りで  $v \gg U$  であることを確かめよ。

但し、マグマ溜りの時定数は 1000 年とすし、結晶の半径は 1 mm、密度差は 300 kg/m<sup>3</sup>、粘性係数は 10<sup>4</sup> Pa s とする。

### F. 元素分配係数の温度・圧力依存性

例として、Diopside 成分 (di) について、斜方輝石 (opx) と単斜輝石 (cpx) の間の分配反応式を考える



平衡条件は両辺の化学ポテンシャル (モル自由エネルギー) が等しくなること。

$$\mu_{\text{opx}}^{\text{di}} = \mu_{\text{cpx}}^{\text{di}}$$

固溶体での化学ポテンシャルとモル分率 ( $X$ ) の関係

$$\mu_{\text{opx}}^{\text{di}} = \mu_0^{\text{di}}_{\text{opx}} + RT \ln X_{\text{opx}}^{\text{di}} \gamma_{\text{opx}}^{\text{di}}$$

ここで  $\gamma$  は活動度係数。理想溶液では  $\gamma = 1$ 。簡単のため以下、全て固溶体は理想溶液と仮定する。右辺の第一項

は 1 モル当りの純粋な CaMgSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub> 組成の斜方輝石の自由エネルギー。

同様に cpx についても式が書けて、平衡条件式は

$$RT \ln X_{\text{opx}}^{\text{di}} / X_{\text{cpx}}^{\text{di}} = -\mu_0^{\text{di}}_{\text{opx}} + \mu_0^{\text{di}}_{\text{cpx}}$$

左辺の  $X_{\text{opx}}^{\text{di}} / X_{\text{cpx}}^{\text{di}} = \text{Di}$  (分配係数)

従って、 $\ln \text{Di} = -\Delta \mu_0^{\text{di}} / RT$

$$= -\Delta h_0^{\text{di}} / RT + \Delta s_0^{\text{di}} / R$$

ここで  $\Delta h_0^{\text{di}}$  はモル当りの純相のエンタルピー差、 $\Delta s_0^{\text{di}}$  はモル当りの純相のエントロピー差で、それぞれ温度依存性は殆どないため、一般に分配係数 (反応定数) の対数は  $1/RT$  に対して線形な関係を示す。(下図)

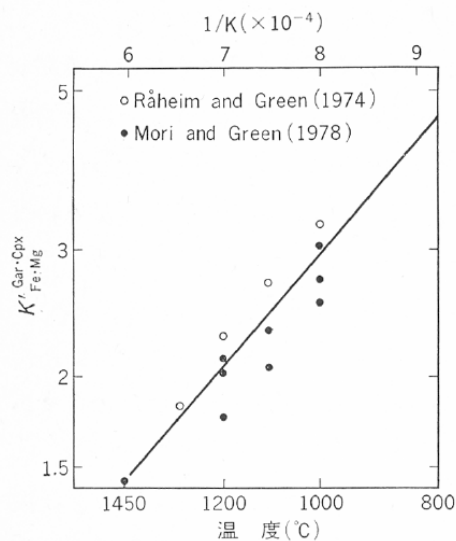


図 4.6 ざくろ石-単斜輝石間の Fe<sup>2+</sup>-Mg 分配係数.

$K' = (\text{Fe}^{2+}/\text{Mg})_{\text{Gar}} / (\text{Fe}^{2+}/\text{Mg})_{\text{Cpx}}$  の温度依存性。Råheim and Green (1974)、森と Green (1978) の実験結果をまとめたもの。

圧力依存性は、同様に次式で表される。

$$(\delta \ln \text{Di} / \delta P) = \Delta V_0^{\text{di}} / RT$$

但し、 $\Delta V_0^{\text{di}}$  は純相のモル体積の差。

従って、 $\Delta h$  が大きな反応は温度依存性が強いので温度計として利用でき、 $\Delta V$  が大きな反応は圧力依存性が強いので圧力計として利用される。

実際の地質温度計・圧力計にはこの他に固溶体の非理想的な性質を利用するものも多い。

⇒ 輝石温度計

磁鉄鉱-チタン鉄鉱温度計、酸素分圧計

ざくろ石-斜方輝石圧力計

角閃石温度・圧力計