扱う反応

$$\mathrm{Jd}\ (\mathrm{NaAlSi_2O_6}) \to \mathrm{Ab}\ (\mathrm{NaAlSi_3O_8}) + \mathrm{Ne}\ (\mathrm{NaAlSiO_4})$$

系全体のギブスエネルギー変化として,

$$(-\Delta G) = (-\Delta G)_{\mathrm{rf}} + (-\Delta G)_{\mathrm{ext}}.$$

各成分について,

$$\boldsymbol{n}_{\mathrm{Jd}} = v_{\mathrm{Ab}}\boldsymbol{n}_{\mathrm{Ab}} + v_{\mathrm{Ne}}\boldsymbol{n}_{\mathrm{Ne}}$$

ここで,

$$\boldsymbol{n}_{\mathrm{Jd}} = \begin{pmatrix} n^{\mathrm{Jd}}_{\mathrm{Na}} \\ n^{\mathrm{Jd}}_{\mathrm{Al}} \\ n^{\mathrm{Jd}}_{\mathrm{Si}} \end{pmatrix}, \boldsymbol{n}_{\mathrm{Ab}} = \begin{pmatrix} n^{\mathrm{Ab}}_{\mathrm{Na}} \\ n^{\mathrm{Ab}}_{\mathrm{Al}} \\ n^{\mathrm{Ab}}_{\mathrm{Si}} \end{pmatrix}, \boldsymbol{n}_{\mathrm{Ne}} = \begin{pmatrix} n^{\mathrm{Ne}}_{\mathrm{Na}} \\ n^{\mathrm{Ne}}_{\mathrm{Al}} \\ n^{\mathrm{Ne}}_{\mathrm{Si}} \end{pmatrix}$$

moral propotion を次のように定義する.

$$m_{\mathrm{Ab}} = \frac{v_{\mathrm{Ab}}\Omega_{\mathrm{Ab}}}{v_{\mathrm{Ab}}\Omega_{\mathrm{Ab}} + v_{\mathrm{Ne}}\Omega_{\mathrm{Ne}}},\ m_{\mathrm{Ne}} = 1 - m_{\mathrm{Ab}} = \frac{v_{\mathrm{Ne}}\Omega_{\mathrm{Ne}}}{v_{\mathrm{Ab}}\Omega_{\mathrm{Ab}} + v_{\mathrm{Ne}}\Omega_{\mathrm{Ne}}}$$

reaction front の Jd 接触における成長速度 v と, Sym 接触における成長速度 u について, 体積変化反応なので, $u \neq v$. 体積因子 f_Ω について,

$$v = uf_\Omega,\ f_\Omega = \frac{v_{\mathrm{Ab}}\Omega_{\mathrm{Ab}} + v_{\mathrm{Ne}}\Omega_{\mathrm{Ne}}}{\Omega_{\mathrm{Jd}}}.$$

また反応のギブスエネルギー G_{re} について,

$$\Delta G_{\mathrm{re}} = \Delta_r \overline{g} + \frac{2}{\lambda} f_\Omega \sigma = \frac{\Delta g}{\Omega_{\mathrm{Jd}}} + \frac{2}{\lambda} f_\Omega \sigma$$

Thermodynamic model for eutectoidal reactions

幅 δ, フラックス J_i, 成長速度 u, 実効的濃度差 S_i として,

$$\delta \frac{dJ_i}{dy} = uS_i^{\mathrm{Ne}} \ \left(0 \le y \le \frac{\lambda}{2} m_{\mathrm{Ne}}\right)$$
$$\delta \frac{dJ_i}{dy} = uS_i^{\mathrm{Ab}} \ \left(\frac{\lambda}{2} m_{\mathrm{Ne}} \le y \le \frac{\lambda}{2}\right)$$

ここで

$$S_i^{\mathrm{Ab}} = \frac{n_i^{\mathrm{Jd}}}{\Omega_{\mathrm{Jd}}} - f_\Omega \frac{n_i^{\mathrm{Ab}}}{\Omega_{\mathrm{Ab}}},\ S_i^{\mathrm{Ne}} = \frac{n_i^{\mathrm{Jd}}}{\Omega_{\mathrm{Jd}}} - f_\Omega \frac{n_i^{\mathrm{Ne}}}{\Omega_{\mathrm{Ne}}}$$

エネルギー散逸を Q_{diff} とすると,

$$Q_{\mathrm{diff}} = \int_V \sum_i J_i X_i dV$$

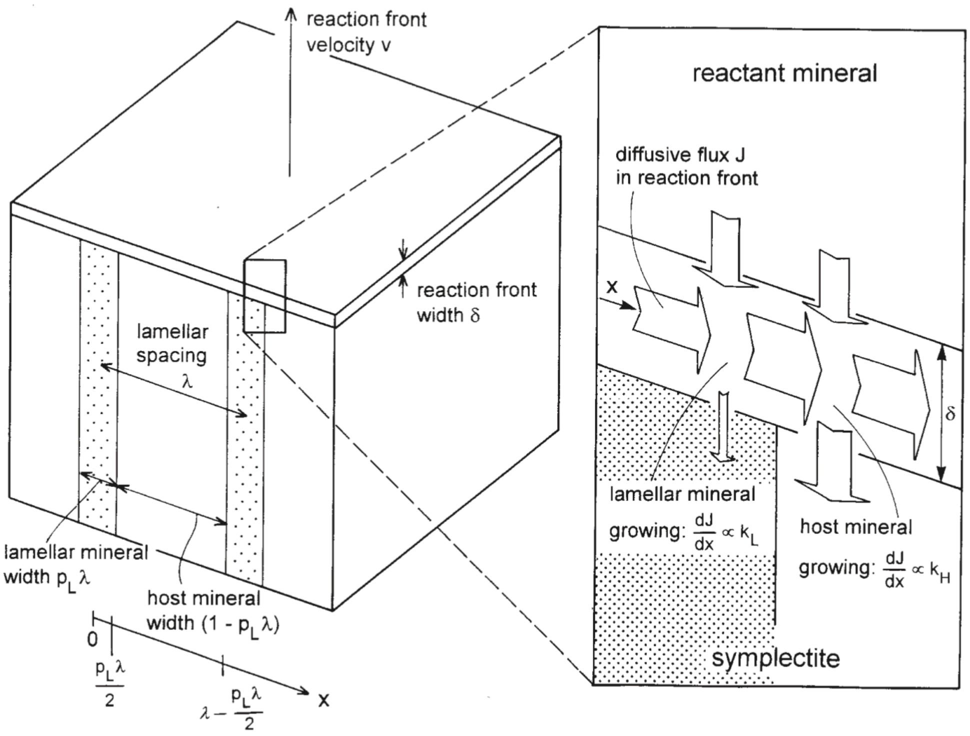

図 1　lamellar mineral ($=\alpha$) を Ne, host ($=\beta$) を Ab とした

ここで $J_i = \sum_j L_{ij} \dfrac{d\mu_j}{dx} \simeq L_{ii} \dfrac{d\mu_i}{dx} \therefore X_i = \dfrac{J_i}{L_{ii}}$. また, J_i に関して積分をして,

$$J_i = \begin{cases} \dfrac{u}{\delta} S_i^{\mathrm{Ne}} y \ \left(0 \le y \le \dfrac{\lambda}{2} m_{\mathrm{Ne}}\right) \\ \dfrac{u}{\delta} S_i^{\mathrm{Ab}} \left(y - \dfrac{\lambda}{2}\right) \ \left(\dfrac{\lambda}{2} m_{\mathrm{Ne}} \le y \le \dfrac{\lambda}{2}\right) \end{cases}$$

ラメラ 1 ユニットあたりのエネルギー散逸を求めると,

$$\begin{aligned} Q_{\mathrm{diff}} &= \int_0^{\delta} \int_0^{\frac{\lambda}{2}} \sum_i \frac{J_i^2}{L_{ii}} dx dy = \sum_i \int_0^{\delta} \left(\int_0^{\frac{\lambda}{2} m_{\mathrm{Ne}}} \frac{u^2 (S_i^{\mathrm{Ne}})^2}{\delta^2 L_{ii}} y^2 dy + \int_{\frac{\lambda}{2} m_{\mathrm{Ne}}}^{\frac{\lambda}{2}} \frac{u^2 (S_i^{\mathrm{Ab}})^2}{\delta^2 L_{ii}} \left(y - \frac{\lambda}{2}\right)^2 dy \right) \\ &= \sum_i \frac{u^2}{3\delta L_{ii}} \left((S_i^{\mathrm{Ne}})^2 \left(\frac{\lambda}{2} m_{\mathrm{Ne}}\right)^3 - (S_i^{\mathrm{Ab}})^2 \left(\frac{\lambda}{2} m_{\mathrm{Ne}} - \frac{\lambda}{2}\right)^3 \right) \\ &= \sum_i \frac{u^2 \lambda^3}{24 \delta L_{ii}} \left((S_i^{\mathrm{Ne}})^2 m_{\mathrm{Ne}}^3 + (S_i^{\mathrm{Ab}})^2 (1 - m_{\mathrm{Ne}})^3 \right) \end{aligned}$$

つまり界面 1 m^2 あたりのエネルギー散逸は,

$$
\begin{aligned}
Q_{\mathrm{diff}} &= \sum_i \frac{u^2\lambda^3}{24\delta L_{ii}} \left((S_i^{\mathrm{Ne}})^2 m_{\mathrm{Ne}}^3 + (S_i^{\mathrm{Ab}})^2 (1-m_{\mathrm{Ne}})^3\right) / (\lambda/2) \\
&= \sum_i \frac{u^2\lambda^2}{12\delta L_{ii}} ((S_i^{\mathrm{Ne}})^2 m_{\mathrm{Ne}}^3 + (S_i^{\mathrm{Ab}})^2 (1-m_{\mathrm{Ne}})^3) \\
&= u^2 \frac{\lambda^2}{\delta} \sum_i \frac{(S_i^{\mathrm{Ne}})^2 m_{\mathrm{Ne}}^3 + (S_i^{\mathrm{Ab}})^2 (1-m_{\mathrm{Ne}})^3}{12} \\
&= u^2 \frac{\lambda^2}{\delta M_{\mathrm{diff}}}.
\end{aligned}
$$

ここで, 系のギブスエネルギーの変化を追うと, 外的な物質供給による変化 $(-\Delta G)_{\mathrm{ext}}$ と, reaction front におけるギブスエネルギー変化 $(-\Delta G)_{\mathrm{rf}}$ に分けられる. $(-\Delta G)_{\mathrm{ext}}$ は分解元の鉱物の反応速度 v に比例すると考えられるので,

$$
(-\Delta G)_{\mathrm{ext}} = sv.
$$

また, $(-\Delta G)_{\mathrm{rf}}$ は, reaction front 内の拡散による変化 $(-\Delta G)_{\mathrm{diff}}$