

## 熱量測定、高温高压実験によるNaAlSiO<sub>4</sub>とNaAlSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub>の相平衡図

### Phase diagram of NaAlSiO<sub>4</sub> and NaAlSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub> by Calorimetry and High Temperature and High Pressure Experiment

# 田中 玲 [1], 鈴木 敏弘 [1], 赤荻 正樹 [1]

# Akira Tanaka [1], Toshihiro Suzuki [1], Masaki Akaogi [2]

[1] 学習院大・理

[1] Depart. Chem. Gakushuin Univ., [2] Dept. of Chem., Gakushuin Univ.

遷移層ではNaを有するホストとしてNaAlSiO<sub>4</sub>(CaFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-type)が有力であると考えられてきた。そこでNaAlSiO<sub>4</sub>を中心に関連する相との関係について実験を行った。これまでNaAlSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub>(Jadeite) NaAlSiO<sub>4</sub>(CaFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-type) + SiO<sub>2</sub>(Stishovite)の相境界は高温高压実験で決められてきた。本研究では熱量測定を行い、熱力学計算によって相境界線を決定した。さらに、NaAlSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub>(Jadeite)+NaAlO<sub>2</sub>( -type) 2NaAlSiO<sub>4</sub>(CaFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-type)については未だ相境界が決められていないので高温高压実験によって相境界を決めた。

地球内部におけるアルカリ金属元素(特にNa)を含む相として、遷移層から下部マントル上部においては、NaAlSiO<sub>4</sub>(CaFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-type)が有力な候補の一つであると考えられている。そこでNaAlSiO<sub>4</sub>を中心に、NaAlSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub>、SiO<sub>2</sub>、NaAlO<sub>2</sub>との関係について熱量測定と高温高压実験を行い、それらのデータからNaAlSiO<sub>4</sub>及びNaAlSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub>の高压相平衡図を決定した。

NaAlSiO<sub>4</sub>の合成には特級試薬SiO<sub>2</sub>、Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を2:1:1のモル比で混ぜ合わせ、常圧下1150 °Cで、50時間反応させ、1気圧相NaAlSiO<sub>4</sub>(Nepheline)を得て、これを出発物質として用いた。NaAlSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub>(Jadeite)の合成には上記の試薬を混ぜ合わせた後1400 °Cで融解させてから急冷し、NaAlSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub>組成のガラスを得た。それを5~6GPa、1200 °Cで1時間保持しNaAlSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub>(Jadeite)を回収した。各相の同定には粉末X線回折法を用いて一相であることを確認した。

この2つの物質をカルペ型熱量計で、溶媒に2PBO・B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を用いて、differential drop solution法により熱量変化を測定した。それらとSiO<sub>2</sub>(Stishovite)のデータ(Akaogi et al., 1995)によってNaAlSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub>(Jadeite)からNaAlSiO<sub>4</sub>(CaFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-type)とSiO<sub>2</sub>(Stishovite)への分解エントロピー(ΔH)を求め、150.3kJ/molを得た。この分解エントロピーと体積変化ΔV = -10.13cm<sup>3</sup>/mol、分解圧力、温度、22.5GPa, 1000 °C (Yagi et al., 1994)を利用して分解エントロピーΔSを算出し、相境界を求めた。その結果、P(GPa) = 0.0015T(K) + 20.6 と決定された。

また高温高压実験では、NaAlSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub>(Jadeite)+NaAlO<sub>2</sub>( -type) 2NaAlSiO<sub>4</sub>(CaFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-type)の相境界を求めた。実験は800 ~ 1400 °C、18~22GPaの範囲で行った。その結果1000 °C、19GPaと1400 °C、18GPaを通る緩やかな負の傾きを持つ相境界線であると決められた。

以上の実験及び熱力学計算から、NaAlSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub>(Jadeite)は最大22~23GPaまでしか安定でないこと、NaAlSiO<sub>4</sub>(CaFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-type)は約18~20GPa以上の圧力で安定になることが明らかになった。