

CaTiO₃-CaSiO₃系ペロブスカイトの熱量測定とCaMg₂SiO₆ダイオプサイドの高圧分解相境界線

Calorimetry of CaTiO₃-CaSiO₃ perovskites and high pressure dissociation boundary of CaMg₂SiO₆ diopside

小糸 繁之 [1], # 赤荻 正樹 [1], 鈴木 敏弘 [1]

Shigeyuki Koito [1], # Masaki Akaogi [2], Toshihiro Suzuki [1]

[1] 学習院大・理

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

CaSiO₃ - CaTiO₃系ペロブスカイト系固溶体の805 °Cでのdifferential drop-solution法による熱量測定により、CaSiO₃ペロブスカイトの ΔH の外挿値 11.3 ± 10.0 kJ/molを得た。CaSiO₃のウォラストナイト→ペロブスカイト転移に伴う ΔH を 108.5 ± 10.7 kJ/molと求めた。今回の熱力学データを用いて、CaMgSi₂O₆ダイオプサイド→CaSiO₃ペロブスカイト+0.5SiO₂スティショバイト+0.5Mg₂SiO₄スピネルの分解の相境界線を熱力学計算から $P(\text{GPa}) = (2.45 \pm 0.61) \times 10^{-3}(K) + (14.4 \pm 0.9)$ と求めた。

CaSiO₃ペロブスカイトは下部マントルの構成物質の一つであると考えられている。そして、下部マントルにおいて体積パーセントにおいて15%程度を占めていると考えられている。ゆえに、CaSiO₃ペロブスカイトの物性は下部マントル組成を知る上で重要である。しかし、CaSiO₃ペロブスカイトは常圧下でクエンチ不可能である。そのため、ペロブスカイト構造を保ったまま、CaSiO₃と連続固溶体を作る物質の研究が行われてきた。Kubo et al.(1997)によってCaTiO₃-CaSiO₃系ペロブスカイトにおいてCaSiO₃ペロブスカイトが66mol%まで固溶した連続固溶体が高圧下で合成でき、クエンチ可能と確かめられた。これにより、種々のペロブスカイト固溶体の物性を調べれば、CaSiO₃ペロブスカイトの物性を外挿値として得る事が出来るようになった。そこでCaSiO₃ - CaTiO₃系ペロブスカイト系固溶体の熱量測定を行った。

高圧発生には、油圧式6-8型マルチアンビル装置を用いた。CaTiO₃-CaSiO₃系ペロブスカイトの熱量測定用試料合成には、先端5mmのアンビルを使用した。圧媒体としてMgO正八面体、断熱材にはランタクロマイト、ヒーターには厚さ50 μmの白金円筒を使用した。固溶体の合成には、出発物質にCaTiO₃ペロブスカイトとCaSiO₃シェードウォラストナイトの混合物を用いた。CaTiO₃-CaSiO₃系ペロブスカイト固溶体(CaTiO₃ : CaSiO₃ = 75:25, 50:50)は、圧力15GPa温度1100 ~ 1500 °Cで5時間保持して合成した。

熱量測定装置にはSetaram社製のCalvet型双子高温微少熱量計(HT1000-)を用いた。今回の測定は805 °Cで実験を行った。測定にはdifferential drop-solution法を用いた。試料を溶解する溶媒に2PbO・B₂O₃、試料を入れる容器にシリカガラス、重りにPt片を用いた。

CaSiO₃ - CaTiO₃系ペロブスカイト系固溶体の805 °Cでのdifferential drop-solution法による熱量測定により、805 °CでのCaSiO₃ペロブスカイトへの外挿値 11.3 ± 10.0 kJ/molを得た。また、同時に行ったCaSiO₃ウォラストナイトの805 °Cでのdifferential drop-solution法による熱量測定の結果と組み合わせて、室温におけるCaSiO₃のウォラストナイト→ペロブスカイト転移に伴う ΔH を 108.5 ± 10.7 kJ/molと求めた。このCaSiO₃の相転移に伴う ΔH と他の熱力学データを用いて、CaMgSi₂O₆ダイオプサイド→CaSiO₃ペロブスカイト+0.5SiO₂スティショバイト+0.5Mg₂SiO₄スピネルの転移エンタルピーを 173.5 ± 10.8 kJ/molと求めた。これから、この系の相境界線を熱力学計算から $P(\text{GPa}) = (2.45 \pm 0.61) \times 10^{-3}(K) + (14.4 \pm 0.9)$ と求めた。この結果はダイオプサイドの分解に関する高圧実験の結果とほぼ一致し、CaSiO₃ペロブスカイトの805 °Cでのdifferential drop-solution法による熱量測定での外挿値が、十分信頼できる値であると分かった。