

CaSiO₃-CaGeO₃ 系ペロブスカイト固溶体の熱量測定Calorimetric study of perovskite solid solutions in the CaSiO₃-CaGeO₃ system

糀谷 浩[1], 赤荻 正樹[2], Alexandra Navrotsky,[3]

Hiroshi Kojitani[1], Masaki Akaogi[2], Alexandra Navrotsky[3]

[1] 九大・比文・地球変動, [2] 学習院大・理, [3] カリフォルニア大・デビス

[1] Dept. of Earth Sci., Kyushu Univ, [2] Dept. of Chem., Gakushuin Univ., [3] UC Davis, Chem. Eng. and Materials Sci.

本研究では CaSiO₃-CaGeO₃ 系ペロブスカイト固溶体について 973 K での 2PbO・B₂O₃ 溶媒を用いた落下溶解熱量測定を行ない、CaSiO₃ ペロブスカイトの生成エンタルピーを推定した。ペロブスカイト固溶体の熱量測定結果から、CaSiO₃ ペロブスカイトの落下溶解エンタルピーは 0.2 ± 4.4 kJ/mol と推定された。そして、その値と CaSiO₃ ウォラストナイトの熱化学データより CaSiO₃ ペロブスカイトの CaO + SiO₂(quartz)からの生成エンタルピーは、 14.8 ± 4.4 kJ/mol と求められた。得られた CaSiO₃ ペロブスカイトの生成エンタルピーは、Ca₂SiO₄+CaSi₂O₅ 相との相平衡境界線の熱力学的計算に用いられた。

ペロブスカイト型 CaSiO₃ は、地球下部マントルにおける主要構成鉱物の一つと考えられている。その CaSiO₃ ペロブスカイトは、高圧下でのみ安定であり、常圧への急冷を行なうことができない。このため、CaSiO₃ ペロブスカイトの直接的な熱量測定は不可能である。カルシウム・ゲルマン酸塩 CaGeO₃ は、CaSiO₃ と同様に高圧下ではペロブスカイト構造をとることが知られており、そのペロブスカイト構造は常圧への急冷が可能である。そこで、本研究では、CaSiO₃-CaGeO₃ 系ペロブスカイト固溶体について高温熱量測定を行うことにより、CaSiO₃ ペロブスカイトの生成エンタルピーの決定を試みた。

ペロブスカイト固溶体試料は、学習院大学のマルチアンビル高圧発生装置を使用して合成された。出発物質は、CaSiO₃-CaGeO₃ 系ウォラストナイト固溶体で、CaGeO₃, Ca(Si_{0.1}Ge_{0.9})O₃, Ca(Si_{0.2}Ge_{0.8})O₃, Ca(Si_{0.3}Ge_{0.7})O₃ の4種類のペロブスカイト固溶体試料が用意された。合成された試料が、ペロブスカイト相のみであること、そして固溶体の組成が均質であることを XRD および EPMA により確認した。それらの試料について、従来の標準的なカルペー型熱量計に比べて約6倍の感度を持つ"超高感度熱量計"を用いることにより、落下溶解熱量測定を行なった。一旦粉末にした試料は、一回の測定につき約2~3 mg のペレットに成形され、室温から 973 K の 2PbO・B₂O₃ 溶媒中に落下された。

高温熱量測定の結果、ペロブスカイト固溶体の落下溶解エンタルピーは、 62.70 ± 1.98 kJ/mol 相成長ダイヤモンドの取り込み、などが主張されている。本講演では、ユレイライト隕石の一つである Kenna について、薄片試料とプレート試料について顕微レーザーラマン分光器による炭素質化合物のイメージングを行い、隕石組織中における炭素質化合物の分布状態を検討したので報告する。 ・ニ

B ・ニ

・ On the origin of the diamond in the ureilite, several mechanisms, such as impact metamorphism from the graphite and uptakes of the vapor phase growth diamond etc. have been proposed, In this paper, distribution pattern of the carbonaceous matter in Kenna meteorite will be discussed on the basis of imaging of carbonaceous matp された。高圧実験による2つのリファレンスポイントを用いて、それぞれについて相平衡境界の計算を行なった。計算された2つの相平衡境界の勾配は Gasparik et al. (1994) や Wang and Weidner (1994) の高圧実験によるものよりも緩やかであり、Wang and Weidner (1994) による 1200 K 以下かつ 11.5 GPa 以下に見られるペロブスカイト相は、非平衡であることを示唆している。また、計算された2つの境界線から、相平衡境界は、1500 K 付近で 11.5 ~ 12.5 GPa の間にあると考えられる。