

KAlSi₃O₈ と NaAlSi₃O₄ の高圧相平衡と高圧相の熱力学的性質High-pressure phase equilibria of KAlSi₃O₈ and NaAlSi₃O₄ and thermodynamic properties of the high-pressure phases

赤荻 正樹[1], 神井 典子[2], 岸 愛弥美[2], 田中 玲[1], 小林 真[1]

Masaki Akaogi[1], Noriko Kamii[2], Ayami Kishi[2], Akira Tanaka[3], Makoto Kobayashi[3]

[1] 学習院大・理, [2] 学習院大・理・化学

[1] Dept. of Chem., Gakushuin Univ., [2] Dept. Chem., Gakushuin Univ., [3] Depart. Chem. Gakushuin Univ.

玄武岩質海洋地殻や大陸起源堆積物は上部マントル組成よりもアルカリ元素に富み、沈み込むスラブによって下部マントルに運ばれると考えられている。そのため K や Na がマントル深部でどのような高圧相に取り込まれるかは重要な問題の一つである。K や Na のホスト相となりうる高密度の高圧相として、hollandite、calcium ferrite、六方晶相が挙げられる。今回は KAlSi₃O₈ と NaAlSi₃O₄ の高圧相転移を高温高圧実験によって調べた。さらに各高圧相のエンタルピーを測定し、また KAlSi₃O₈ hollandite の熱容量を測定することによって、高圧相平衡関係を計算し安定関係を確かめた。

高温高圧実験にはマルチアンビル装置を用い、27GPa、1600C までの相転移実験を行った。出発物質には NaAlSi₃O₄ nepheline(Ne)と KAlSi₃O₈ sanidine が用いられた。1000C では、nepheline は 4GPa で NaAlSi₃O₄ jadeite(Jd)と beta-NaAlO₂ に分解し、後者が alpha-NaAlO₂ に 7GPa で転移した後、19GPa で Jd+alpha から NaAlSi₃O₄ calcium ferrite(Cf)が生成することが明らかになった。この相は 27GPa まで安定であった。カルペー型高温微量熱量計で測定された転移エンタルピー(298K の値)は、Ne=Jd+beta が 6.2kJ/mol、beta=alpha が 23.6kJ/mol、Jd+alpha=Cf が 79.6kJ/mol であった。これらの転移エンタルピーから計算される相境界線は高圧実験による境界線にほぼ一致したが、Cf の生成反応ではより小さな勾配になった。

KAlSi₃O₈ sanidine(Sa)は 6GPa で K₂Si₄O₉ wadeite(Wa)、Al₂Si₅O₁₅ kyanite(Ky)、SiO₂ coesite(Co)に分解し、9GPa で KAlSi₃O₈ hollandite(Ho)に転移することが知られている (Yagi et al., 1994)。カルペー型高温微量熱量計で測定された転移エンタルピーは、前者の転移では 59.4kJ/mol、後者は 100.6kJ/mol であった。また 160-710K の温度範囲で hollandite の熱容量を DSC 法で測定し、その測定値と Raman 分光データを用いて Kieffer モデルに基づく熱容量を計算した。これらのエンタルピー、熱容量を使って上記の sanidine 分解反応と hollandite 生成反応の相境界線を計算した。両者は Yagi et al. (1994)と Urakawa et al. (1994)の高圧実験の結果とほぼ一致した。最近 Fasshauer et al. (1998)は熱力学計算に基づいて、sanidine が Wa + Ky + Co に分解せず、KAlSi₃O₈ kalsilite(Ka) + Co を経てから、上記の 3 相に分解することを示唆した。これを検討するために、1100C、5.9GPa と 6.6GPa で相転移実験を行ったが、Fasshauer et al. (1998)の計算を支持する結果は得られず、Sa が Wa+Ky+Co へ直接分解することが示された。なおこの分解圧力はグラファイト-ダイヤモンド転移の圧力より約 2GPa 高い。このことは、キンバーライト中に見出された sanidine 包有物を含むダイヤモンドの生成圧力を制約するために利用できる。今回の実験から、KAlSi₃O₈ hollandite は 9GPa 以上で、NaAlSi₃O₄ calcium ferrite は 19GPa 以上で安定になることが示された。Tutti et al. (2000, 2001)の実験では、これらの相は少なくとも 70-95GPa まで安定であるとされている。これらを総合すると、両相が下部マントル上部から 2000km 程度の深さにわたって K と Na のホスト相になることが推測される。