

Ni<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>, Co<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> および Mn<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> カンラン石の融解エンタルピーFusion enthalpies for Ni<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>, Co<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> and Mn<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> olivines

# 菅原 透[1], 赤荻 正樹[1]

# Toru Sugawara[1], Masaki Akaogi[1]

[1] 学習院大・理

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

## 「研究目的」

多成分系珪酸塩メルトのエンタルピーは、マグマにおける相平衡関係の理論的定式化とエネルギーバランスに基づく物質収支計算のために必要な基本的物理量であるが、組成依存性も含めたその一般的性質はいまだに理解されていない。我々は多成分系珪酸塩メルトのエンタルピーを、直接測定により幅広い組成範囲にわたって決定することを計画している。本研究ではその第一段階として、これまでに実験報告例の少ない遷移金属を含むメルトのエンタルピーの一般的性質を調べるために、Ni<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>, Co<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> および Mn<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> カンラン石の融解エンタルピーを測定した。

## 「熱量測定実験」

## 1. 出発物質

Co<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> および Mn<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> は試薬を混合後、ケラマックス電気炉を用いて、それぞれ 1326 °C, CO<sub>2</sub>:H<sub>2</sub>=20:1 および 1220 °C, CO<sub>2</sub>:H<sub>2</sub>=20:15 の条件下で 60-70 時間加熱して合成した。Ni<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> はスーパーカンタル電気炉を用いて、1250-1450 °C で 50-70 時間の加熱と再混合を 6 回繰り返すことにより合成した。合成した試料は粉末 X 線装置と EPMA により調べ、目的の組成をもった一相のカンラン石であることを確認した。

## 2. 熱量測定実験

熱量測定実験は学習院大の Setaram MHTC 型高温熱量計を用いて行った。Mn<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> の融解エンタルピー (HT<sub>m</sub>) は DSC 法で Ar ガス雰囲気中で 1 分間に 2 °C の温度上昇率で測定した。温度補正及び融解熱計算は、同じ温度上昇率での Pb, Zn, Al, Au, Ni の各金属の融解実験に基づいて行った。Co<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> の HT<sub>m</sub> は Drop 法により求めた。実験は 1100~1500 °C の範囲に渡り Ar ガス雰囲気中で Co<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> を所定温度で 2-4 時間飽和させた PtCo カプセルを用いて行った。Ni<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> の融点は装置の最高実験温度よりも高温であるため、An50Di50-Ni<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> 系で Drop 法により実験を行った。実験は 1500 °C, 大気中で行い Pt カプセルを用いた。Drop 法実験による熱量計算は NBS 標準試料の Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 結晶および Pt カプセルに Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 粉末を充填した試料に対する熱含量とそれらの文献値の比較に基づいて行った。

## 「実験結果」

Mn<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> および Co<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> の HT<sub>m</sub> は、それぞれ 91.9±3.5 および 103±21 (kJ/mol) であった。また An<sub>50</sub>Di<sub>50</sub>-Ni<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> 系融体の XNi<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>=0, 25, 50(mol%) に対する 1500 °C の実験結果を XNi<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>=1 まで外挿した熱量と Ni<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> 固体の熱量の差は 150±41 (kJ/mol) であった。この値と文献値による Ni<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> 固体と液体の比熱を用いて計算された Ni<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> の HT<sub>m</sub> は 143±41(kJ/mol) であった。以上の HT<sub>m</sub> をそれぞれの融点で割ると、Mn<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>, Co<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>, Ni<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> の融解エントロピー (ST<sub>m</sub>) は、それぞれ 56±2.1, 61±12.4, 74±21 (J/K-mol) である。

## 「考察」

本研究から得られた Mn<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>, Co<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>, Ni<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> の ST<sub>m</sub> を既報の Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>, Fe<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> に対する ST<sub>m</sub> のデータと比較したところ、2価6配位のカチオンのイオン半径の減少とともに ST<sub>m</sub> が緩やかに増加する傾向があることが分かった。この事実は、オルソシリケートメルトにおいて金属イオンのサイズが小さいほど、メルト化した際の配置の自由度が大きいため大きなエントロピーを有するためであると解釈される。

従来、分配実験によりカンラン石-メルト間の MgO の分配係数 D(MgO) が一定のとき D(NiO), D(CoO), D(FeO), D(MnO) の順で分配係数が大きくなり、また Fe-Mg, Mn-Mg, Co-Mg 交換分配係数がほぼ一定であるのに対して、Ni-Mg 交換分配係数は D(MgO) の増加で増加することが知られている。本研究で得られた HT<sub>m</sub> と ST<sub>m</sub> を用いて熱力学関係式からカンラン石-メルト間の元素分配関係を予測したところ、メルトの非理想性の項の組成依存性等を考慮すること無しに HT<sub>m</sub> と ST<sub>m</sub> の相対的な大きさの違いのみで、これら分配実験で報告されてきた事実のすべてを十分に説明できることがわかった。