

CaSiO₃ 及び CaSi₂O₅ - CaTiSiO₅ 系高圧相の熱量測定と CaSiO₃ の高圧相平衡関係 Calorimetry of high pressure phases of CaSiO₃ and CaSi₂O₅-CaTiSiO₅ systems and high pressure phase relations of CaSiO₃

手島 寧子[1], 梶谷 浩[2], 赤荻 正樹[3]

Yasuko Tejima[1], Hiroshi Kojitani[1], Masaki Akaogi[2]

[1] 学習院大・理・化, [2] 学習院大・理・化学, [3] 学習院大・理

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

CaSiO₃ は低圧では地殻の造岩鉱物の一成分であり、高圧では下部マントル構成物質の一つと推定されている。CaSiO₃ は高温高圧実験により相関係が研究されているが、熱力学計算からの安定性についての関係の研究は十分になされていない。CaSiO₃ は圧力の増加によって CaSiO₃ pseudowollastonite(pwo) wollastonite(wo) walstromite(wal) CaSi₂O₅ titanite(tit) + Ca₂SiO₄ larnite(lar) CaSiO₃ perovskite(pv)に転移する。()内を略称とする。これらの合成および熱量測定を行い、熱力学計算から CaSiO₃ の高圧相平衡図を決定することを目的とした。

CaO - SiO₂ 系の高圧相のうち CaSi₂O₅(tit)、Ca₂SiO₄(lar)、CaSiO₃ (pv)は急冷法で回収できない。CaSiO₃ (pv)のエンタルピーは Kojitani et al. (2001)によって CaSiO₃ - CaGeO₃ 系(pv)固溶体のエンタルピーから外挿法で求められている。本実験では CaSiO₃(pwo), (wo), (wal)と CaSi₂O₅ - CaTiSiO₅ 系(tit)固溶体の合成および熱量測定を行った。CaSi₂O₅ - CaTiSiO₅ 系(tit)固溶体の熱量測定によって得られたエンタルピーから外挿法により CaSi₂O₅(tit)のエンタルピーを求めた。

高温高圧合成には学習院大学にある 6-8 型マルチアンビル装置を使用した。CaSiO₃(pwo)は CaCO₃ と SiO₂・H₂O 11wt%を等モル比で混合しペレットにし 1350 °C 計 30 時間加熱し合成した。CaSiO₃(wo)は CaCO₃ と SiO₂・H₂O 11wt%を等モル比で混合しペレットにし 950 °C 計 73 時間加熱し合成した。CaSiO₃(wal)は CaSiO₃(pwo)を出発物質として、5GPa 1200 °C 2 時間保持しクエンチ法で回収した。CaSi₂O₅ - CaTiSiO₅ 系(tit)固溶体は同組成のガラスを出発物質とした。CaCO₃:TiO₂:SiO₂ = 1:x:(2-x)の組成に混合し、1650 °C 5 時間保持し急冷しガラスを合成した(x=0.1、0.2、0.5、0.75、1.0)。CaSi₂O₅ - CaTiSiO₅ 系ガラスを 11GPa 1300 °C 4 時間保持しクエンチ法で CaSi₂O₅ - CaTiSiO₅ 系(tit)固溶体を回収した。CaTiSiO₅(tit)は同組成のガラスを 1100 °C 100 時間加熱の後 1050 °C 24 時間加熱して合成した。それぞれの試料は粉末 X 線回折法を用いて単一相であることを確認した。

約 705 °C に保ったカルペ型熱量計を用いて試料を 2PbO・B₂O₃ 溶媒に落下溶解させる differential drop solution 法もしくは drop solution 法により熱量変化を測定した。CaSi₂O₅ - CaTiSiO₅ 系(tit)固溶体の熱量測定を行うにあたって、Ti 含有物は 2PbO・B₂O₃ 溶媒に溶解しにくいいため、Ar 気泡によって溶媒を攪拌する方法(bubbling 法)を採用した。Ti/(Si+Ti) = 0.5 の CaSi₂O₅ - CaTiSiO₅ 系(tit)固溶体は drop solution 法と bubbling 法を組み合わせて熱量測定を行った。

CaSiO₃(pwo)、(wo)、(wal)の熱量変化から転移エンタルピーを求めた。また CaSi₂O₅ - CaTiSiO₅ 系(tit)固溶体の熱量変化から CaSi₂O₅(tit)の熱量変化を外挿法で見積もった。CaSiO₃ (pv)の熱量は Kojitani et al. (2001)によって求められた値を用いて相境界線を計算した。

これらの計算結果を Huang and Wyllie (1975)による CaSiO₃(pwo) (wo) (wal)の相平衡実験と Gasparik et al.(1994)による CaSiO₃(wal) CaSi₂O₅(tit) + Ca₂SiO₄(lar) CaSiO₃(pv)転移の高圧実験の結果と比べると Huang らの実験とよく一致しているが、Gasparik らの実験とは非調和的であり、CaSiO₃(pv)の安定領域は Gasparik らの実験よりも高圧に存在すると考えられる。