

シリケイトメルトの混合熱測定のための落下型熱量計の製作

The making of drop calorimeter for measurement of heats of mixing of magmatic liquids

菅原 透[1]

Toru Sugawara[1]

[1] 岡大・固地研

[1] ISEI, Okayama Univ.

シリケイトメルトのエンタルピーは、マグマにおける相平衡，元素分配，元素拡散を熱力学的に定式化する上で不可欠な物理量である。任意の温度と組成におけるメルトのエンタルピーは鉱物端成分の融解熱，メルトの比熱，およびシリケイトメルトの混合熱を用いて計算される。このうち鉱物端成分の融解熱と鉱物端成分メルトの比熱については多くのデータが報告されてきた。一方，多成分系メルトの比熱と混合熱については測定例が少ないために不明な点が多い。

これまでの報告によると，シリケイトメルトの混合熱は一般に $\pm 10 \text{ kJ/mol}$ 程度の小さな値であると考えられている。しかし，これは相平衡でのリキダス温度に換算して $\pm 100 \text{ K}$ もの差に相当し，熱力学計算に基づく岩石成因論においては無視することができない大きさである。また，組成の異なるさまざまなメルトについての混合熱の値を比較することはシリケイトメルトの微視的構造を探る上でも有用であり，その値を正確に決定することが求められている。

シリケイトが有する混合熱の大きさは逆温度落下法による実験誤差 ($\sim \pm 15 \text{ kJ/mol}$) と同程度の大きさであるので，それを高温で直接測定することは困難である。示差走査熱測定ならばより高精度な直接測定が可能であるが，測定範囲が共融点組成のみに限定されることが欠点がある。

一方，メルトの混合熱はガラスの高温溶解熱測定による混合熱とメルトの落下法熱量測定による熱含量との組み合わせから間接的に求めることも可能であり，この方法ならば任意の組成のメルトについて $\pm 3 \text{ kJ/mol}$ 程度の誤差で値を得ることができる。本研究の目的は，様々な系のメルトについて落下法熱量測定を行い，既報のガラスの溶解熱データと組み合わせることでメルトの混合熱を広い組成範囲で決定し，マグマ組成のメルトのエンタルピーを温度と組成の関数として定式化することである。

具体的には，未だ正確な測定実験が行われておらず不明な点が多い以下の熱力学的諸量を落下法熱量測定により得ることを目的とする。

- (1) 多成分系シリケイトメルトの過剰比熱 (Sa-Di, Ab-Fo, Jd-Di 系など)
- (2) 多成分系シリケイトメルトの落下急冷ガラスの仮想温度
- (3) Fe²⁺を含むシリケイトメルトの比熱 (Di-Fa-An-Ab, Fo-Fa-Di-An-Ab-Sa 系など)

著者はこれらの値を測定するために，電気炉に氷熱量計の検出器を組み合わせた落下型熱量計を製作した。落下法熱量測定は，装置上部の Ar または CO/CO₂ ガス雰囲気中の電気炉で加熱した温度 T のメルトまたはガラス状態の試料を装置下部の 273K の熱量計に落下急冷させることにより，温度 T と 273 K の状態のエンタルピーの差を測定する。電気炉は LaCrO₃ ヒーターを用いており最大 2080K までの加熱が可能である。氷熱量計の検出器は 13 枚の放熱フィンが水平に付いている銅製ブロックと Pyrex ガラス製のジュワー瓶により構成され，その内部には蒸留水と水銀が満たしてある。電気炉からの熱放射を避けるために，検出器の上方二カ所にアルミ合金製のシャッターを設けた。測定は銅ブロックの周囲に成長させた氷を落下試料の潜熱によって融解させ，そのときの体積変化で生ずる外界との水銀の出入りを質量測定することで行う。

発表ではこの落下型熱量計の構造，測定精度，及びいくつかの系のシリケイトメルトに対する測定データの実例を報告する予定である。