

マグネシウムケイ酸塩高圧相の低温熱容量、エンタルピーの測定と高圧相平衡

Low temperature heat capacities and enthalpies of high-pressure magnesium silicates with high-pressure phase equilibria

赤荻 正樹 [1]; 高山 はるみ [2]; 森田 智子 [3]; 糀谷 浩 [4]; 川路 均 [5]; 阿竹 徹 [5]

Masaki Akaogi[1]; Harumi Takayama[2]; Tomoko Morita[3]; Hiroshi Kojitani[4]; Hitoshi Kawaji[5]; Tooru Atake[5]

[1] 学習院大・理; [2] 東工大・理・地球惑星; [3] 学習院大・理・化学; [4] 学習院大・理・化学; [5] 東工大・応セラ研

[1] Dept. of Chem., Gakushuin Univ.; [2] Earth and Planetary Sci., Tokyo Inst. Tech.; [3] Dept. of Chem., Gakushuin Univ.; [4]

Dept. of Chemistry, Gakushuin Univ.; [5] Mater. and Struct. Lab., Tokyo Inst. Tech.

マントル鉱物の高圧相転移を明らかにするために、 Mg_2SiO_4 と $MgSiO_3$ の高圧相関係は高温高圧実験により詳細に研究されてきた。高圧相平衡関係を熱力学的に取り扱うためには、転移に伴うエンタルピー変化、エントロピー変化といった熱力学データが不可欠である。これらの内、エンタルピーは高温熱量実験によって測定されてきた (e.g. Akaogi et al., 1989, 2002)。一方、エントロピーは極低温からの熱容量測定によって決定されるが、従来から行われてきた断熱法による熱容量測定では 1 g ~ 数 g の試料が必要であり、コーサイトなどを除き、高圧鉱物は全く測定されてこなかった。しかし最近、数 mg の試料で熱緩和法による低温熱容量測定が可能になり、マントル鉱物高圧相への応用が開けるようになった。本研究では、 Mg_2SiO_4 変型スピネル相、スピネル相、 $MgSiO_3$ イルメナイト相を高温高圧下で合成し、熱緩和法により極低温から熱容量を測定した。また Mg_2SiO_4 オリピン、変型スピネル、スピネルのエンタルピーを高温熱量測定法で測定した。これらのデータを総合し、オリピン - 変型スピネル - スピネル転移の相平衡関係を熱力学的に計算した。

マルチアンビル装置を使用して、 Mg_2SiO_4 オリピン及び $MgSiO_3$ ガラスを出発物質に用い、16-23GPa、1373-1573K の範囲で各相の安定領域内で、 Mg_2SiO_4 変型スピネル、スピネル、 $MgSiO_3$ イルメナイトを合成した。これらの焼結体試料 (6.1-7.3mg) を使い、PPMS 装置によって 1.8-305K の温度範囲で熱容量を測定した。またカルベ型高温微量熱量計を用い、298K の試料を 978K の $2PbO \cdot B_2O_3$ 溶媒に落下溶解させるときのエンタルピー変化を、気泡攪拌法を併用して測定した。また Mg_2SiO_4 変型スピネルを 298K から 978K の熱量計に投下し、熱含量を測定した。

1.8-305K での熱容量測定の結果、オリピン、変型スピネル、スピネルの順に熱容量が減少すること、変型スピネル、スピネルの 298.15K における標準エントロピーがそれぞれ 86.4、82.7JK-1mol-1 であること、 $MgSiO_3$ イルメナイトは 53.7 JK-1mol-1 であることが示された。これらより Mg_2SiO_4 のオリピン - 変型スピネル転移、変型スピネル - スピネル転移のエントロピー変化は 298K で -7.7、-3.6 JK-1mol-1 であった。また高温熱量測定法で測られた落下溶解熱から求められた 298K でのオリピン - 変型スピネル転移、変型スピネル - スピネル転移のエンタルピー変化は 28.9+-3.7、12.9+-3.3kJmol-1 であった。

今回測定されたエンタルピーとエントロピーを用いると、高圧実験とは独立に相平衡境界線を計算できる。しかしエンタルピーとエントロピーの温度依存性を計算するために、各相の高温での熱容量が必要である。変型スピネルの高温熱容量については、測定された熱含量の値に最も合う Chopelas (1991) の高温熱容量の式を用いた。スピネルについては、Chopelas et al. (1994) と Saxena and Shen (1992) を用いた。この結果、計算されたオリピン - 変型スピネル転移の相境界線の勾配は 1000K で Morishima et al. (1994) と Akaogi et al. (1989) の中間の値になり、変型スピネル - スピネル転移の相境界線の勾配は Suzuki et al. (2000) より大きく、Akaogi et al. (1989) とほぼ等しくなった。