

Mg₁₄Si₅O₂₄ anhydrous phase B の熱量測定とその安定領域Calorimetry and stability field of Mg₁₄Si₅O₂₄ anhydrous phase B

寺田 早希 [1]; 糀谷 浩 [1]; 赤荻 正樹 [2]

Saki Terata[1]; Hiroshi Kojitani[1]; Masaki Akaogi[2]

[1] 学習院大・理; [2] 学習院大・理・化学

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

Phase B には水を含む Hydrous phase B(Mg₁₂Si₄O₁₉(OH)₂) と、水を含まない Anhydrous phase B(Mg₁₄Si₅O₂₄) が存在する。これらの鉱物は、地球深部の上部マントル中に存在する可能性が考えられている。Finger et al.(1991) は、それらの結晶構造を研究した。Ganguly and Frost(2006) は、高圧実験によって、Forsterite(Mg₂SiO₄) と Periclase(MgO) から生成する Anhydrous phase B(以下 Anh-B) の安定領域を決定した。また、その高圧実験の結果から Anh-B の熱力学的特性を推定し、それらに基づいて沈み込むスラブ中で Wadsleyite=Anh-B+Stishovite=Ringwoodite が起こる可能性を議論した。本研究では、高圧実験によって合成した Anh-B の熱量測定を行うことで熱力学的にその安定領域を求めることを目的とした。

Anh-B の合成には、MgO と SiO₂ をモル比 14:5 に秤量し、6-8 マルチアンビル型高圧発生装置を用いて、圧力 15 GPa、温度 1723 K の高温高圧条件下で 3 時間保持し、急冷して試料を回収した。粉末 X 線回折装置と微小領域 X 線回折装置を用いて Anh-B であることを確認した。

熱量測定には、978 K に保たれているカルベ型熱量計を用いた。ホウ酸鉛 (2PbO.B₂O₃) を溶媒とし、bubbling 法を組み合わせた drop-solution 法によって、Anh-B の落下溶解熱を測定した。

Anh-B の落下溶解熱は 868(23) kJ.mol⁻¹ であった。Forsterite の落下溶解熱は 168.2(9) kJ.mol⁻¹、Periclase の落下溶解熱は 33.7(10) kJ.mol⁻¹ である (糀谷、未発表) ことから、5 Forsterite+4 Periclase=Anh-B の反応における delta H_{trans} が 109(24) kJ.mol⁻¹ が求まった。この反応の平衡な圧力温度条件を 11.1 GPa、1573 K(Ganguly and Frost, 2006) とし、delta H_{trans} と delta V=-11.56cm³ の値により、delta S_{trans}= -12.6 J.mol⁻¹.K⁻¹ を求めた。これらの値から Anh-B の生成する相境界線は P (GPa)=0.0011(14)T (K) +9.39 で表される直線となった。

Ganguly and Frost の高圧実験の結果 (P (GPa)=0.0037T (K)+6.33) よりも勾配の値が小さくなったが、Anh-B はほぼ上部マントルから遷移帯中に安定領域があるという結果は一致した。

また、delta H_{trans}、delta S_{trans} の値と文献値を用いて Anh-B が Forsterite の高圧相である Wadsleyite と Periclase に分解する境界を計算した。この反応における delta S_{trans} は -3.8 J.mol⁻¹.K⁻¹、delta H_{trans} は 21.58 kJ.mol⁻¹、delta V は -4.2 cm³ であることから、Anh-B の分解反応の相境界は、P (GPa) =0.01(2)T (K)+5.14 で表される直線となった。これより Anh-B は約 17 から 22 GPa で Wadsleyite と Periclase に分解する可能性が考えられる。Ganguly and Frost(2006) は Wadsleyite=Anh-B+Stishovite=Ringwoodite がマントル中の比較的低温部である沈み込むスラブ内で起こる可能性を議論した。しかし、今回測定された Anh-B のエンタルピーと計算で求めたエントロピーは、その可能性に否定的な結果が得られた。