

## Fe(II)を含むケイ酸塩試料の酸化カロリメトリー法の開発

### Development of oxidative calorimetry method for Fe(II)-bearing silicate samples

横山 つかさ<sup>1\*</sup>, 糀谷 浩<sup>1</sup>, 赤荻 正樹<sup>1</sup>

Tsukasa Yokoyama<sup>1\*</sup>, Hiroshi Kojitani<sup>1</sup>, Masaki Akaogi<sup>1</sup>

<sup>1</sup>学習院大学理学部化学科

<sup>1</sup>Dept. Chemistry, Gakushuin Univ

地球内部の上部マントルに存在するカンラン石のFe端成分であるFe<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>と、輝石のFe端成分であるFeSiO<sub>3</sub>について、熱量測定実験が長年の間行われてきた。それらの研究の多くは、高温に保たれた熱量計内の溶媒に、不活性ガスの下で試料を溶解させる方法であった。しかし、高温下において、Fe(II)を含む試料は熱量測定実験中に酸化しやすく、実験に十分注意が必要である。そのため、より実験しやすい方法として、本研究ではFe<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>とFeSiO<sub>3</sub>を積極的に酸化させると共に熱量測定を行う、酸化カロリメトリー法の開発を行った。

Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>とSiO<sub>2</sub>をモル比1:1で混合し、1453Kで30時間加熱してFe<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>を合成した。この加熱の時にFeを二価の状態に保つために、1分間あたりH<sub>2</sub>:CO<sub>2</sub>:Ar=5cc:5cc:10ccの割合で混合ガスを流した。このFe<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>を用いてFeSiO<sub>3</sub>を合成した。Fe<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>とSiO<sub>2</sub>をモル比1:1で混合したものを出発物質とし、6-8マルチアンビル高圧発生装置を用いて圧力5GPa、温度1473Kで3時間保持し、急冷後、常圧に戻して試料を回収した。合成した試料は粉末X線回折装置を用いて解析し、それぞれFe<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>と、FeSiO<sub>3</sub>であることを確認した。

SiO<sub>2</sub>、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>と、合成したFe<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>、FeSiO<sub>3</sub>について、カルベ型熱量計を用いて落下溶解熱測定を行った。705°Cに保たれた熱量計内の2PbO・B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>溶媒に室温の試料を落下させたときの落下溶解熱を測定した。また、測定の際には試料を十分に酸化させるため、純空気を用いたバブリング法を併用した。

熱量測定結果は、Fe<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>が-49.9(17)kJ/mol、SiO<sub>2</sub>が38.7(9)kJ/mol、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>が169.2(59)kJ/mol、FeSiO<sub>3</sub>が-4.7(30)kJ/molとなった。測定結果より、Fe<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>(298K, solid)+1/2O<sub>2</sub>(298K, gas)→Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(978K, in solvent)+SiO<sub>2</sub>(978K, in solvent)の反応エンタルピーは-49.9(17)kJ/molとなり、文献値の-48.1 kJ/molと誤差の範囲内で一致した。

Fe<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>+SiO<sub>2</sub>→2FeSiO<sub>3</sub>の298Kにおける反応エンタルピーは-1.8(63) kJ/molとなり、Kojitani and Akaogi(1994)の978Kにおける反応エンタルピーである-3.9(18) kJ/molと、誤差の範囲内で一致した。そのため、この空気によるバブリング法を用いた酸化カロリメトリー法は実用可能と考えられる。

キーワード:二価鉄,ファヤライト,フェロシライト,酸化,エンタルピー

Keywords: Fe(II), fayalite, ferrosilite, oxidative, enthalpies