

SMP044-P05

会場:コンベンションホール

時間:5月25日 14:00-16:30

## Anhydrous phase B ( $Mg_{14}Si_5O_{24}$ ) の高圧安定領域と熱力学特性に関する研究 High-pressure stability field and thermodynamic properties of anhydrous phase B ( $Mg_{14}Si_5O_{24}$ )

寺田 早希<sup>1\*</sup>, 梶谷 浩<sup>1</sup>, 稲熊 宣之<sup>1</sup>, 森 大輔<sup>1</sup>, 但住 俊明<sup>1</sup>, 赤荻 正樹<sup>1</sup>  
Saki Terata<sup>1\*</sup>, Hiroshi Kojitani<sup>1</sup>, Nobuyuki Inaguma<sup>1</sup>, Daisuke Mori<sup>1</sup>, Toshiaki Tazumi<sup>1</sup>, Masaki Akaogi<sup>1</sup>

<sup>1</sup> 学習院大理

<sup>1</sup> Dept. of Chem. Gakushuin Univ.

anhydrous phase B (Anh-B;  $Mg_{14}Si_5O_{24}$ ) は、高温高圧下で安定なマグネシウム珪酸塩である。Ganguly and Frost (2006) は 5forsterite(Fo)+4Periclase (Per)=Anh-B の相境界線を高温高圧実験により決定した。Ottonello et al. (2010) は第一原理計算から Anh-B の物性を決定した。しかし、Anh-B の物性の実測値は未だに明らかになっていないことが多い。本研究では、 $Mg_{14}Si_5O_{24}$  組成の高温高圧実験を行うと同時に、Anh-B の落下溶解熱、エントロピー、熱容量、熱膨張率を決定した。得られた物性データを用いて熱力学計算と高圧実験の双方から、Fo + Per = Anh-B と Anh-B = wadsleyite (Wads) + Per の相境界線を検討することを目的とした。

高温高圧実験は Fo+Per(モル比 4 : 5) を出発物質とし、圧力 12-23 GPa、温度 1673-2073K の範囲で実験を行った。試料の回収には急冷法を用いた。装置は 6-8 型マルチアンビル高圧発生装置 (油圧式 700t プレス) を用いた。分析装置は微小領域 X 線回折装置、粉末 X 線回折装置、SEM-EDS を用いた。反応のエントロピー変化を求めるために、Anh-B の落下溶解熱の測定を行った。装置は 978K に保たれているカルベ型熱量計を用いた。反応容器内の溶媒 ( $2PbO \cdot B_2O_3$ ) に Anh-B を落とし、そのときの試料の熱含量と溶解熱の和を測定した。溶解促進のために、溶媒中に Ar ガスによる bubbling 法を併用した。Anh-B の熱容量測定では、示差走査型熱量計 (DSC) を用いた。温度範囲 300-770K における熱容量を測定した。熱膨張測定は、高温 X 線回折装置 (CuK $\alpha$ ) を用いて行った。温度範囲は 303-773K で、50K 毎に測定を行った。常圧の Anh-B のエントロピーの計算を Kieffer モデルで行うための基礎データとしてラマン測定を行った。装置は顕微ラマン分光装置を用いた。得られたラマンスペクトルから格子振動モードの振動数を決定した。

高温高圧実験の結果、5 Fo + 4 Per = Anh-B と Anh-B = 5 Wads + 4 Per の転移圧は、1873K で 13 GPa、19 GPa であった。Anh-B の落下溶解熱は、844.3 +/- 29.9 kJ/mol であった。Fo、Per、Wads の落下溶解熱の値はそれぞれ 168.2 +/- 0.9 kJ/mol、33.7 +/- 1.0 kJ/mol (H. Kojitani, unpublished data)、142.2 +/- 2.7 kJ/mol (Akaogi et al., 2007) であるので、5 Fo + 4 Per = Anh-B と Anh-B = 5 Wads + 4 Per の反応のエントロピー変化はそれぞれ 130.9 +/- 30.5 kJ/mol、-1.46 +/- 33.08 kJ/mol、と得られた。Anh-B の熱容量は、 $C_{P(Anh-B)} = 1.531 \times 10^3 - 1.315 \times 10^4 T^{-0.5} - 7.925 \times 10^8 T^{-3}$  と決定された。高温 X 線回折から得られた格子体積の温度変化から、Anh-B の熱膨張率は  $2.07 \times 10^{-5} + 1.75 \times 10^{-8} T$  と決定された。Anh-B のラマンスペクトルは、第一原理計算から求められた Anh-B の格子振動モードの振動数 (Ottonello et al., 2010) と調和的である。得られた熱膨張率、 $C_P$  と  $K_{(T)}$  (Crichton et al., 1999) を用いた Kieffer model 計算の結果から、298 K での Anh-B のエントロピーは 563.37 J/(mol K) と求められた。したがって、5 Fo + 4 Per = Anh-B Anh-B = 5 Wads + 4 Per の 298K での反応のエントロピー変化はそれぞれ、-14.43 kJ/(mol K)、-24.07 kJ/(mol K) となる。本研究で決定した Anh-B の物性を用いて、熱力学計算を行い Anh-B の安定領域を検討した。高温高圧実験と熱力学計算の結果から、温度 1873K、圧力 13-19 GPa の範囲に Anh-B の安定領域が存在する。

キーワード: 無水 B 相, 高温高圧実験, 熱力学計算

Keywords: anhydrous phase B, high pressure high temperature experiment, thermodynamic calculation