

## 熱力学的手法による $Mg_2SiO_4$ のポストスピネル相転移境界の再決定 Thermodynamic re-determination of post-spinel phase transition boundary in $Mg_2SiO_4$

糺谷 浩<sup>1\*</sup>, 井上 徹<sup>2</sup>, 赤荻 正樹<sup>1</sup>  
Hiroshi Kojitani<sup>1\*</sup>, Toru Inoue<sup>2</sup>, Masaki Akaogi<sup>1</sup>

<sup>1</sup> 学習院大学理学部, <sup>2</sup> 愛媛大学, GRC  
<sup>1</sup>Dept. of Chemistry, Gakushuin Univ., <sup>2</sup>GRC, Ehime Univ.

地球深部の 660 km 地震波不連続面は、スピネル型結晶構造を持つ  $(Mg,Fe)_2SiO_4$  リングウツダイトが、より高密度である  $(Mg,Fe)SiO_3$  ペロブスカイト +  $(Mg,Fe)O$  フェロペリクレスに分解していることが原因であると考えられている。このポストスピネル相転移の相転移境界線のクラペイロン勾配は、マントル対流のパターンを考える上で非常に重要なパラメータである。このため、これまで多くの高圧高温実験や熱力学計算により  $Mg_2SiO_4$  のポストスピネル相転移境界線の決定が行われてきた。しかしながら、報告されているクラペイロン勾配の値は  $-0.4 \sim -4$  MPa/K と幅広く、まだ十分に制約されていない。特に、熱力学計算により求められたクラペイロン勾配には、使用された熱力学データの精度に問題があったために大きな不確かさが伴っていた。本研究では、 $MgSiO_3$  ペロブスカイトおよび  $Mg_2SiO_4$  リングウツダイトの落下溶解エンタルピー測定を行うことにより、従来よりも信頼性の高い相転移エンタルピーを決定した。さらに、Kojitani et al. (2012a) による最新の  $Mg_2SiO_4$  リングウツダイトの定圧熱容量など、より信頼できる熱力学データセットを用いることにより、 $Mg_2SiO_4$  のポストスピネル相平衡境界線を熱力学的に再決定した。

落下溶解エンタルピー測定は、カルペー型双子微小熱量計を用いて行われた。試料を室温から 978 K の  $2PbO \cdot B_2O_3$  溶媒に落下させ溶解させた。測定に用いた  $Mg_2SiO_4$  リングウツダイトと  $MgSiO_3$  ペロブスカイト試料は、川井型マルチアンビル高圧発生装置を用いて高圧合成した。なお、試料カプセル兼ヒーターには Pt を用いた。 $MgSiO_3$  ペロブスカイトの測定では、アモルファス化を避けるため粉末にはせず、焼結体のまま熱量計中に落下させた。

$MgSiO_3$  ペロブスカイトと  $Mg_2SiO_4$  リングウツダイトの落下溶解エンタルピー ( $H_{d-s}$ ) は、それぞれ  $16.47 \pm 0.52$ ,  $128.75 \pm 1.99$  kJ/mol と得られた。それらに加え  $MgO$  の  $H_{d-s} = 33.74 \pm 0.99$  kJ/mol (Kojitani et al., 2012b) を用いると、相転移エンタルピーは  $78.54 \pm 2.28$  kJ/mol と決定された。この値は、従来報告されているものよりも  $10 \sim 20$  kJ/mol 小さい。また、 $MgSiO_3$  ペロブスカイトと  $Mg_2SiO_4$  リングウツダイトの熱膨張率と定圧熱容量は、格子振動モデルに基づき熱力学的に計算で求めた。本研究の熱力学計算によるポストスピネル相転移境界線は、1873 K で  $22.7 \pm 0.9$  GPa を通る。クラペイロン勾配は、 $-1.2 \pm 0.3$  MPa/K と求められた。この値は、これまでの熱力学計算によるものよりも緩やかであり、近年の高圧その場観察実験により決定されている値と調和的である。本研究による結果は、ポストスピネル相転移境界がマントル対流の障壁となる効果はあまり大きくないであろうことを示唆している。

キーワード: ポストスピネル相転移境界,  $Mg_2SiO_4$ , エンタルピー測定, 熱力学計算, クラペイロン勾配, マントル対流  
Keywords: post-spinel phase transition boundary,  $Mg_2SiO_4$ , enthalpy measurement, thermodynamic calculation, Clapeyron slope, mantle convection