

MgSiO₃ メージャライトの落下溶解エンタルピー測定 Drop-solution enthalpy measurement of MgSiO₃ majorite

*梶谷 浩¹、野田 昌道²、井上 徹^{2,3}、赤荻 正樹¹

*Hiroshi Kojitani¹, Masamichi Noda², Toru Inoue^{2,3}, Masaki Akaogi¹

1. 学習院大学理学部化学科、2. 愛媛大学 GRC、3. 広島大学大学院地球惑星システム学科

1. Department of Chemistry, Faculty of Science, Gakushuin University, 2. GRC, Ehime University, 3. Dept. of Earth and Planetary systems Science, Hiroshima University

地球の主要なマントル構成鉱物の一つと考えられている珪酸塩ガーネットには、深さの増大に伴って輝石成分が固溶していく。MgSiO₃メージャライト (Mj) は、そのような輝石成分を固溶した珪酸塩ガーネットを熱力学的に取り扱うための重要な端成分である。最近、我々はMgSiO₃ Mjの定圧熱容量および標準エンタルピーを実験的に決定した。これらの新しい熱力学データとYusa et al. (1993)やSaikia (2008)により報告されているMgSiO₃ Mjのエンタルピーデータを組み合わせてMgSiO₃系のP-T相図の熱力学計算を行うと、計算されるMgSiO₃ Mjの安定領域は、これまでのMgSiO₃系の高圧相関係実験結果と調和的ではない。そこで、本研究では、落下溶解エンタルピー測定を行うことによりMgSiO₃ Mjの標準生成エンタルピー値を再決定し、熱力学的手法を用いてMgSiO₃ Mjの安定領域について検討を行った。

落下溶解エンタルピー測定用のMgSiO₃ Mjは、愛媛大学GRC設置の高圧プレス装置を用いて19 GPa, 2173 Kで高圧合成した焼結体試料を粉砕したものであり、一部は定圧熱容量測定に用いたのと同じ試料である。落下溶解エンタルピー測定は、SETARAM社製カルペー型高温熱量計を用いて行った。約4 mgの粉末試料をペレット状にし、熱量計の外から978 Kの熱量計内に置かれたホウ酸鉛溶媒 (2PbO·B₂O₃.) に落下・溶解させ、その時の室温から978 Kまでの熱含量と978 Kでの溶解エンタルピーの和である落下溶解エンタルピー (ΔH_{d-s}) を測定した。なお、試料の溶解を促進させるため、Arガスを溶媒に通すことにより発生する泡により溶媒を攪拌させた。

5回分のデータの平均値から、 ΔH_{d-s} (MgSiO₃ Mj)は69.57±0.77 kJ/molと決定された。この値は、先行研究で決定された80.0±2.5 kJ/mol (Yusa et al., 1993) と59.5±3.2 kJ/mol (Saikia, 2008) との中間値である。また、 ΔH_{d-s} (MgO) (33.74±0.99 kJ/mol, Kojitani et al. 2012) + ΔH_{d-s} (SiO₂ 石英) (40.05±0.36 kJ/mol, Akaogi et al. 1995) との差より、1気圧、298 Kにおける酸化物からの標準生成エンタルピーは4.2±1.3 kJ/molと求められた。本研究のエンタルピー値を適用することにより熱力学的に計算されたMgSiO₃系P-T相図は、Mj相の安定領域がこれまで認識されてきたものよりもさらに低温側に広がっていることを示唆する。

キーワード：ガーネット、メージャライト、エンタルピー、熱力学的安定性、熱力学計算

Keywords: garnet, majorite, enthalpy, thermodynamic stability, thermodynamic calculation