

## Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> ワズレアイトのエンタルピーの再決定

梶谷浩\* (学習院大・理)、井上徹、野田昌道 (広島大・院先進理工)、  
赤荻正樹 (東大・院理)

### Redetermination of enthalpy of Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> wadsleyite

Hiroshi Kojitani\* (Sci., Gakushuin Univ.), Toru Inoue, Masamichi Noda (Advanced Sci. and Eng.,  
Hiroshima Univ.), Masaki Akaogi (Sci., Univ. Tokyo)

鉱物の高温高压下での安定性を熱力学的に検討する場合、ギブスエネルギーの大部分を占めるのがエンタルピーであり、熱力学計算による相転移圧はこのエンタルピー値に大きく影響を受ける。マントル遷移層の主要構成鉱物の一つと考えられているワズレアイト (Wd) の Mg 端成分 Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> Wd のエンタルピー値は、Akaogi et al. (2007) による落下溶解エンタルピー測定によって既に決定されている。しかし、かなり大きな測定誤差のため、計算される相転移境界線には大きな不確かさが伴っていた。そこで、本研究では単結晶の Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> フォルステライト (Fo) から高压合成された純粋な Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> Wd について再度落下溶解エンタルピー測定を行うことにより、精度のよいエンタルピーの決定を試みた。

熱量測定用の Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> Wd は、愛媛大学 GRC 設置の川井型マルチアンビル高压発生装置を用いて、出発物質の単結晶 Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> Fo を 16 GPa, 1773 K で 1 時間半保持後、急冷回収することにより高压合成した。X 線回折測定とラマン分光測定により、高压回収試料は Wd 単相であることを確認した。熱量

測定にはカルベール型高温熱量計を使用し、試料の溶解を促進させるため Ar ガスによるバブリング法を併用した。約 3~4 mg の粉末状の試料をペレットに押し固め、熱量計の外 (室温) から 978 K に保たれた熱量計内のホウ酸鉛 (2PbO · B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) 溶媒に落下・溶解させたときのエンタルピーを測定した。

7 回分の測定データの平均値から、Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> Wd の落下溶解エンタルピーは 141.38±1.13 kJ/mol と決定された。本研究の測定値は、Akaogi et al. (2007) の 142.19±2.65 kJ/mol と比べると誤差の範囲内で一致してはいるが、落下溶解エンタルピー値自体は約 0.8 kJ/mol 小さい。また測定誤差は半分以下に抑えられた。この結果は、Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> Wd が従来考えられていたよりも格子エネルギー的にわずかながら不安定であることを示し、熱力学的に計算される Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> Wd の温度-圧力安定領域は、従来のものに比べ狭くなることが予想される。

#### 引用文献

Akaogi et al. (2007) *Phys. Chem. Miner.*, 34, 169–183.

Keywords: wadsleyite, enthalpy, drop-solution calorimetry, thermodynamics, high-pressure synthesis.

\*Corresponding author: hiroshi.kojitani@gakushuin.ac.jp