

## 平成9年度共同利用成果報告書

### 高圧安定相の熱化学に関する研究

学習院大学理学部化学科 赤荻正樹

下部マントル条件で安定な珪酸塩鉱物、特にアルミニウム含有高圧相について、それらを超高圧高温下で合成し、そのエンタルピーを測定して、熱力学的に相平衡関係を決定する研究を行っている。

平成10年3月に一週間滞在し、カルシウムフェライト型 $MgAl_2O_4$ の合成を試みた。5000トン分割球型マルチアンビル装置を用いて2回合成実験を行い、微小部X線回折装置によって相を同定した。2mmテーパ付き超硬合金アンビルによる27GPa、1600°Cの実験では、 $MgO$ と $Al_2O_3$ の分解相しか得られなかったが、28GPa、1800°Cのrunでは、試料中央部にカルシウムフェライト相が合成された。このため、カルシウムフェライト相の安定領域の下限は、超硬合金アンビルによる発生圧力の限界近くにあると思われる。今後、合成実験を繰り返して、熱測定に必要な量を合成することを計画している。

また前回の共同利用の時に合成した、 $Mg_4Si_4O_{12}$ - $Mg_3Al_2Si_3O_{12}$ 系ペロブスカイト固溶体のエンタルピー測定を、筆者の研究室に設置されているCalvet型高温微少熱量計を用いて行い、全測定を完了した。必要な補正を施した結果、80mol% $Mg_4Si_4O_{12}$ -20mol% $Mg_3Al_2Si_3O_{12}$ ペロブスカイト固溶体の落下溶解法によるエンタルピーは $17.0 \pm 0.4$  kJ/mol、60mol% $Mg_4Si_4O_{12}$ -40mol% $Mg_3Al_2Si_3O_{12}$ ペロブスカイト固溶体では $25.5 \pm 0.5$  kJ/molであった（酸素3個の組成式に対して）。これらのデータと $MgSiO_3$ ペロブスカイトの落下溶解エンタルピー（Akaogi and Ito, 1993）を合わせることにより、 $Mg_3Al_2Si_3O_{12}$ ガーネットのペロブスカイトへの転移エンタルピーが約60kJ/molと見積もられた。この値を用いて $Mg_4Si_4O_{12}$ - $Mg_3Al_2Si_3O_{12}$ 系のガーネット→ペロブスカイト転移の相平衡関係を計算中である。予備的計算では、この転移は正のP-T勾配をもち、負のP-T勾配をもつ $Mg_2SiO_4$ - $Fe_2SiO_4$ 系ポストスピネル転移とは明らかに異なっている。

本研究を行うに当たって、伊藤英司教授には多くの議論していただき、実験期間中に桂智男助教授と小野重明博士には高圧実験とX線回折実験で大変お世話になった。厚くお礼申し上げます。