

マントル珪酸塩鉱物の熱測定

糀谷 浩, 赤荻正樹, 鈴木敏弘

(平成5年12月17日受理)

Calorimetry of Mantle Silicate Minerals

Hiroshi Kojitani, Masaki Akaogi and Toshihiro Suzuki

(Received December 17, 1993)

Thermodynamic data of silicate minerals are indispensable to calculate equilibrium phase relations in the Earth's mantle. High-temperature calorimetric techniques were developed for measurements of enthalpies of solution, transition, and fusion of some silicate minerals. The heats of solution of Mg_2SiO_4 - Fe_2SiO_4 olivine solid solutions were measured by lead borate solution calorimetry method. The results gave a positive mixing enthalpy for the olivines. The enthalpy of orthopyroxene-perovskite transition of $MgSiO_3$ was obtained by differential drop-solution method. The heat of fusion of $CaMgSi_2O_6$ diopside was measured by DSC method. These thermodynamic data are used to calculate phase equilibrium boundaries at high pressures and high temperatures and are also applied to better understanding of generation of magmas.

1. 序 論

地球の内部の深さ約30kmから2900kmまではマントルと呼ばれ、鉄-マグネシウム系珪酸塩鉱物からできている。マントル上部は、主として Mg_2SiO_4 - Fe_2SiO_4 系オリビン(和名、かんらん石), $MgSiO_3$ - $FeSiO_3$ 系オルソパイラキシン(斜方輝石), $CaMgSi_2O_6$ - $CaFeSi_2O_6$ 系クリノパイラキシン(单斜輝石)と呼ばれる三種類の鉱物からなる($Mg:Fe$ モル比はどの鉱物でも約9:1)。これらの鉱物は、地球内部の高圧力、高温下で、より高密度の結晶構造へ相転移を起こす。例えば、 $(Mg,Fe)_2SiO_4$ オリビンは、変形スピネル型及びスピネル型構造へと転移した後、24GPa程度の圧力でペロブスカイト型 $(Mg,Fe)SiO_3$ と岩塩型 $(Mg,Fe)O$ に分解する。これらの鉱物とその高压相

を本論文ではマントル珪酸塩鉱物と呼ぶ。これらの鉱物の転移エンタルピー、転移エントロピーや鉄-マグネシウム系固溶体の非理想性を明らかにすることは、これら鉱物の相関係を熱力学的に計算する上で不可欠であり、さらにマントル深部の物質構成を解明する上で有用である。また、マントルを構成する鉱物の融解熱に関するデータは、マグマ(珪酸塩溶融体)の発生とその分化過程を熱力学的に解析するための基礎データとなる。

本論文では最初に、高温での溶解熱測定法(solution calorimetry)による、 Mg_2SiO_4 - Fe_2SiO_4 系オリビン固溶体の混合エンタルピーの測定について報告する。ここでは、700°C付近で Fe^{2+} を含む鉱物の溶解熱を不活性雰囲気中で測定する技術とその結果を述べる。測定に用いられる試料の量は、一回に約5~15mgである。第二に、高压相であるペロブスカイト型 $MgSiO_3$ がオルソパイラキシン型(常圧相)に転移する時の転移エンタルピーの測定について述べる。 $MgSiO_3$ ペロブスカイトは、高圧力下で合成されるため微量(1回の合成で5mg程度)しか得られず、また常圧下で約420K以上ではアモルファス化

学習院大学理学部化学教室: 〒171 東京都豊島区目白1-5-1

Department of Chemistry, Faculty of Science, Gakushuin University, 1-5-1 Mejiro, Toshima-ku, Tokyo 171, Japan.

する。そのような試料のエンタルピーを高精度に測定するための示差落下溶解熱測定法(differential drop-solution calorimetry)について述べる。第三に、クリノバイロキシンの主要な端成分である $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ (ディオブサイド)が、約1620-1670Kで分解融解を起こす際の融解熱を、150mg程度の少量試料を用い、DSC法(示差走査法)で測定した結果を報告する。

2. 実験

2.1 試料合成

$\text{Mg}_2\text{SiO}_4\text{-Fe}_2\text{SiO}_4$ 系オリビンとして、 $(\text{Mg}_{1-x}\text{Fe}_x)_2\text{SiO}_4$, $x=0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1.0$ の6種類を合成した。端成分である Mg_2SiO_4 と Fe_2SiO_4 の合成は、 Mg_2SiO_4 については、 MgO と SiO_2 の混合物を1723Kで3日間加熱して、また Fe_2SiO_4 については、 Fe_2O_3 と SiO_2 の混合物を1453Kで30時間加熱して合成した。中間組成の4つの固溶体は、それぞれの組成となるように Mg_2SiO_4 と Fe_2SiO_4 を混合し、それを1470~1670Kで2日間加熱して合成した。なお Mg_2SiO_4 以外の Fe^{2+} を含む試料については、酸素分圧コントロールの可能な電気炉を用いて、 $\text{H}_2:\text{CO}_2:\text{Ar}=1:1:2$ (体積比)の混合ガスを流しながら還元雰囲気下で加熱した。

MgSiO_3 ペロブスカイトは、フラックス法で合成された MgSiO_3 オルソバイロキシンを、分割球型6-8面体アンビル高圧発生装置により、25GPa, 1953Kで約30分保持した後、室温に急冷し、常圧に準安定相として取り出した。

$\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ ディオブサイドは、 CaCO_3 , MgO , SiO_2 の混合物を1823Kで2時間加熱後、急冷して得た均質なガラスを1523Kで120時間再加熱して結晶化させた。

これらの合成試料は、粉末X線回折法によりすべて単一相であることを確認した。またオリビン固溶体とディオブサイドについては、電子線マイクロアナライザー(EPMA)で、試料の化学組成とその均一性を確認した。

2.2 オリビン固溶体の溶解熱測定

溶解熱測定には、Setaram社製カルバー型双子高温微量熱量計を用いた。Fig.1にこの装置の概略を示す。この熱量計の詳細はすでに前報¹⁾に報告されている。熱的に対称な位置に2つのセルがあり、それぞれの周囲のサーモパイルによって、試料で発生、吸収した熱量を測定する。2つのサーモパイルの極性を逆につないだため、両者の出力の差を測ることになる。セル内は一定温度(979K)に保たれており、溶解装置をセルに挿入して測定が行われる。熱量計の較正は、白金を落下させ、その熱含量を用いて行った。

Fig.2に溶解装置を示す。試料を溶解させるための溶媒

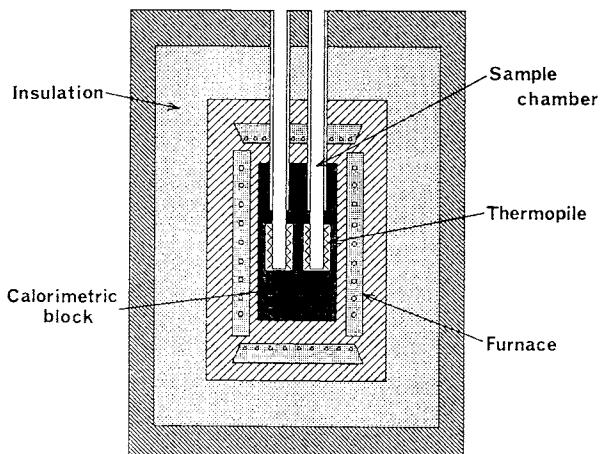


Fig.1 Calvet-type twin microcalorimeter.

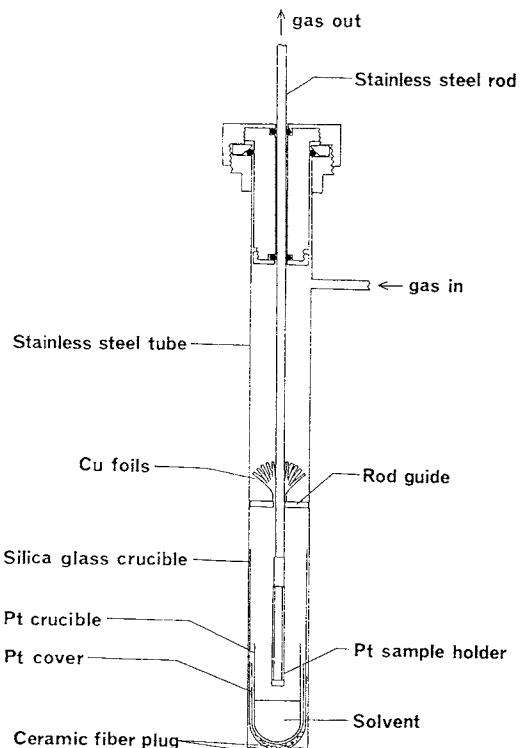


Fig.2 Device for solution calorimetry in Ar atmosphere.

には、 $2\text{PbO}\cdot\text{B}_2\text{O}_3$ を使用した。この溶媒は、1) 主要な珪酸塩鉱物を容易に溶解できる、2) 非吸湿性である、3) 使用温度である970K付近では十分に粘性が低い、などの

利点がある。溶媒容器には、純白金製と0.16%ZrO₂を含む白金製の、2種類の試験管を用いた。溶媒容器の違いによる溶解エンタルピー値の差はなかった。ただし、白金は鉄を吸収するため、鉄を含む試料の測定を行う前にあらかじめ一定量のFe₂SiO₄を溶媒に溶解させ、容器の内壁を鉄で飽和させた。試料は、白金製のサンプルホルダー上に粉末状にして乗せておく。そして、サンプルホルダーを取り付けた金属パイプを上下させることで試料を溶媒に溶解させる。1回の実験で、2PbO·B₂O₃溶媒約11gに、約5~15mgの試料を溶解させる。以上に述べた方法を用いて、大気中で安定な試料の溶解熱測定は支障なく行える。この方法による大気中での測定の概略は前報¹⁾に記述されている。しかし、本研究のようにFe²⁺を含む試料の場合は、酸化を防ぐ工夫が不可欠である。このため、979KにおいてFe²⁺が安定な状態で測定が行えるように溶解装置を改良した。本研究では、試料の酸化を防ぐために、アルゴンガス(純度99.9995%以上)を溶解装置内に流す方法を採用した。アルゴンガスは、ステンレス管の上部側面から3cm³·min⁻¹の流速で送り込まれ、試料と溶媒の部分を通り、攪拌用パイプ内を通って外へ出る。さらに、アルゴンガスが試料に達する前の経路に、酸素トラップとして多数の銅箔片を置いた。また、攪拌用パイプとそれを支持する金具の間は、攪拌用パイプが上下方向に動けるようにOリングと真空用グリースでシールした。これらの改良によって、Fe₂SiO₄を熱量計の試料室内で約7時間保持しても全く酸化が見られなかった。なお、毎回の溶解熱測定実験において、サンプルホルダーの約10cm上方に小さな白金容器に入れたFe₂SiO₄を吊し、実験後回収して酸化が起こっていないことを確認した。

2.3 MgSiO₃ペロブスカイトの示差落下溶解熱測定

上記のカルバー型高温微少熱量計を用いて、MgSiO₃ペロブスカイトを熱量計の外(室温)から熱量計内の2PbO·B₂O₃溶媒(979K)に落下させ、溶解させたときのエンタルピーを測定した。またMgSiO₃オルソパイロキシンについても同様な測定を行い、その差をとることによって298KでのΔH_cを求めた。具体的には、以下に述べる示差落下溶解熱測定法を用いた。その原理をFig.3に示す。ここで述べる方法は前報²⁾の方法をより少量の試料でも高精度に測定できるように改良したものである。

MgSiO₃ペロブスカイトは約420K以上の温度では急速にアモルファス化する。この熱量計では、溶解装置挿入後約2.5~3時間で安定するが、その間979Kで試料を保持する2.2の方法ではペロブスカイトの溶解熱を測定することができない。そのため、ペロブスカイト試料(約5mg)を、一端を開じた肉薄の石英ガラス毛細管(約3mg)

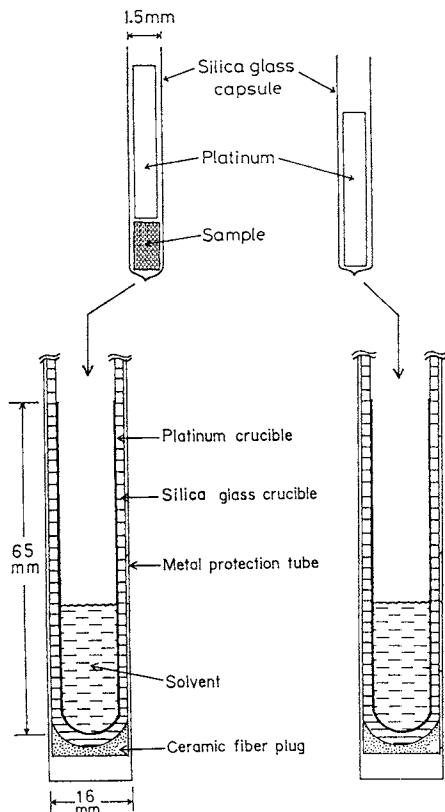


Fig.3 Sample assemblies and solvents for differential drop-solution calorimetry

に入れ、短い白金線(約100~150mg)と共に熱量計に挿入した一方の溶解装置内に落下させ、溶媒に石英ガラス毛細管と試料を溶解させる。ここでカルバー型熱量計が双子型である点を生かして、ほぼ同重量の石英ガラス毛細管と白金線を熱量計中の他方のステンレス管に同時に落下させることにより、双方の石英ガラス管と白金線の熱効果を相殺することができる。白金線の重りは、数mgの軽い試料を溶媒中へ垂直に再現性よく落下させるために必要である。

2.4 CaMgSi₂O₆ディオブサイドの融解熱測定

Setaram社製MHT型高温熱量計を用いて、ディオブサイドの融解熱を測定した。この装置は熱流束DSC装置であり、最高1873Kまでの測定が可能である。試料室と基準側には各々20個の熱電対が取り付けられている。装置の熱量較正と温度較正は、高純度の各種金属(鉛、アルミニウム、銀、金、ニッケル)の融解熱を用いて行った。試料室内に、一方には白金容器に入れたディオブサイド約150mgを、他方には白金容器だけを入れ、2K·min⁻¹

Table 1 Solution enthalpies of olivine solid solutions in the join $\text{Mg}_2\text{SiO}_4\text{-Fe}_2\text{SiO}_4$ in $2\text{PbO}\cdot\text{B}_2\text{O}_3$ at 979K.

weight mg	$\Delta H^\circ_{\text{sol}}$ $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	weight mg	$\Delta H^\circ_{\text{sol}}$ $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	weight mg	$\Delta H^\circ_{\text{sol}}$ $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
Fe_2SiO_4		$(\text{Mg}_{0.2},\text{Fe}_{0.8})_2\text{SiO}_4$		$(\text{Mg}_{0.4},\text{Fe}_{0.6})_2\text{SiO}_4$	
11.84	18.52	8.38	28.20	7.75	36.39
12.90	18.80	7.36	25.95	8.02	34.66
14.54	20.35	6.97	29.32	7.81	39.25
10.00	20.99	5.41	25.45	7.53	40.22
6.37	20.81	5.58	27.86	7.63	37.52
9.10	18.73	5.35	31.55	8.45	35.84
7.19	18.44				
Av. 19.52 ± 0.86		Av. 28.06 ± 1.83		Av. 37.31 ± 1.72	
$(\text{Mg}_{0.6},\text{Fe}_{0.4})_2\text{SiO}_4$		$(\text{Mg}_{0.8},\text{Fe}_{0.2})_2\text{SiO}_4$		Mg_2SiO_4	
7.75	45.09	7.39	61.27	11.31	69.49
8.45	48.01	7.27	58.37	10.75	71.31
8.33	47.21	8.12	56.62	10.94	71.54
9.28	47.78	7.34	57.86	10.08	70.38
7.52	48.20	8.47	56.36	11.42	69.38
8.32	48.39	8.20	59.52	12.69	69.29
8.16	50.09				
Av. 47.82 ± 1.13		Av. 58.33 ± 1.51		Av. 70.51 ± 0.62	

The uncertainty is two standard deviations of the mean.

の速度で昇温させて、融解熱を測定した。

3. 結果および考察

3.1 オリビン固溶体のエンタルピーの非理想性

オリビン固溶体の溶解熱のデータをTable 1に示す。Fig.4に示したオリビン固溶体の溶解熱と組成の関係から、固溶体の溶解熱が理想固溶体のものから負の偏差を示すことが分かる。このことは、 $\text{Mg}_2\text{SiO}_4\text{-Fe}_2\text{SiO}_4$ 系オリビン固溶体の過剰エンタルピーが正であることを示す(Fig.5)。従来、同様の溶解熱測定実験³⁾から、オリビン固溶体のエンタルピーの非理想性は組成に関して対称であるとされてきた。一方、本研究では、Fig.5に示すように組成に関して対称となる結果が得られた。そこで、非理想性が小さいことや測定誤差を考慮して、我々はこの過剰相互作用エンタルピー(H^{xs})を対称正則固溶体モデル⁴⁾:

$$H^{\text{xs}} = 2W_H \cdot X_{\text{Mg}} \cdot (1-X_{\text{Mg}}) \quad (1)$$

を用いて表現した。 X_{Mg} は固溶体中の Mg_2SiO_4 成分のモル分率、 W_H はエンタルピーの非理想パラメータであ

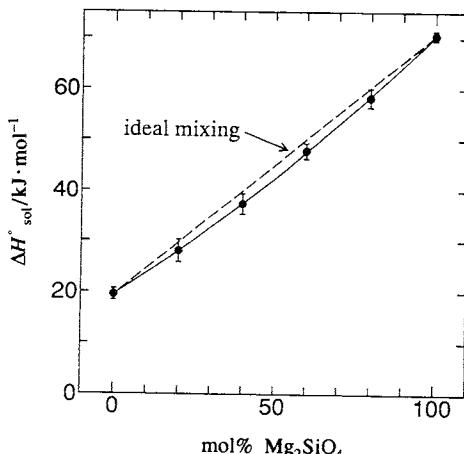


Fig.4 Solution enthalpies of $\text{Mg}_2\text{SiO}_4\text{-Fe}_2\text{SiO}_4$ olivine solid solutions in $2\text{PbO}\cdot\text{B}_2\text{O}_3$ solvent at 979K. Solid curve shows the least squares fit of the data in this study. Dashed line represents the ideal enthalpies of solution of the olivine solid solutions in this system.

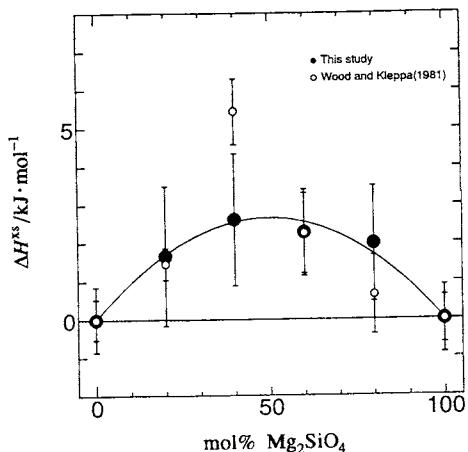
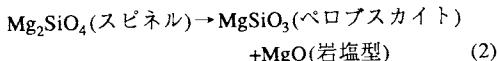


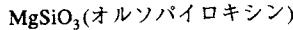
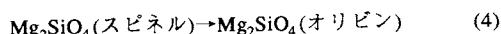
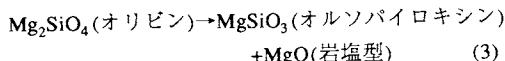
Fig.5 Excess enthalpies of mixing of olivine solid solutions in the system Mg_2SiO_4 - Fe_2SiO_4 . Closed and open circles represent the data in this study and by Wood and Kleppa (1981), respectively. Solid curve shows the excess enthalpy for the symmetric regular solution model with $W_H=5.3 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, obtained in this study.

る。測定結果から得られる過剰エンタルピー H^{xs} を式(1)で最小二乗法により解析した結果、オリビン固溶体のエンタルピーの非理想パラメータは、 $W_H=5.3\pm1.7 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ となった。最近のオリビンと他の鉱物間の Mg^{2+} と Fe^{2+} の分配平衡実験^{5),6)}から、オリビンの非理想性は組成に関して対称であり、非理想パラメータは、約4~5 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ であると報告されている。したがって、本研究による結果はそれらと調和的である。

3.2 MgSiO_3 ペロブスカイト生成反応のエンタルピー
示差落下溶解法によって測定された、 MgSiO_3 ペロブスカイトとオルソパイロキシンのエンタルピーは、それぞれ 113.0 ± 1.6 , $10.8\pm2.0 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ であり、その差 $102.2\pm2.5 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ が 298K での転移エンタルピー ΔH_t である。このデータを用いて、



の反応に伴うエンタルピーを計算できる。この反応のエンタルピーは、



で表される三つの反応のエンタルピーの和に等しい。(3), (4)のエンタルピーの値^{7),8)}と今回測定された(5)の値を用いると、(2)の $\Delta H_{t, 298}$ は $86.1\pm3.6 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ と求められた。次に反応(2)の相境界線を熱力学計算で求めることを試みる。そのためには(2)のエントロピー変化を知る必要がある。高圧相である Mg_2SiO_4 スピネルと MgSiO_3 ペロブスカイトは微少量しか合成できないため、極低温からの熱容量測定に基づくエントロピーの測定は困難である。そこで、高圧相平衡実験に基づくある温度での平衡転移圧を用いて転移エントロピーを計算し、それを用いて相境界線を計算する。その計算法を以下に簡単に述べる。(詳細は文献⁹⁾を参照)

平衡相境界線の圧力、温度条件では、

$$\Delta G_{P, T} = \Delta H^{\circ}_{T, T} - T\Delta S^{\circ}_{T, T} + \int_{1\text{atm}}^P \Delta V_{P, T} dP = 0 \quad (6)$$

が成立立つ。ここで $\Delta G_{P, T}$, $\Delta V_{P, T}$ は圧力 P , 温度 T における反応の Gibbs エネルギー, モル体積の変化であり、 $\Delta H^{\circ}_{T, T}$, $\Delta S^{\circ}_{T, T}$ は一気圧, 温度 T でのエンタルピー, エントロピーの変化である。 $V_{P, T}$ に関する項を計算する際、各相のモル体積の圧力による変化は Birch-Murnaghan の状態方程式で、その温度による変化は熱膨張率で補正した。この補正に用いたデータはすでに報告されている⁹⁾。また $\Delta H^{\circ}_{T, T}$, $\Delta S^{\circ}_{T, T}$ は、 ΔH°_{298} , ΔS°_{298} に各相の熱容量の式⁹⁾で温度補正をして計算した。 ΔH°_{298} には先に求めたエンタルピー値を用いた。さらに高温高圧実験¹⁰⁾による 1573K での(2)の平衡転移圧力(23.7GPa)を使うことにより、式(6)から ΔS°_{298} が $1.2\pm2.3 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ と計算された。以上のようにして計算に必要な諸量を求め、相境界線を計算した結果を Fig.6 に示す。図の破線は ΔH°_{298} の誤差による相境界線の勾配の誤差を示す。ここで計算された相境界線の勾配は、高圧相平衡実験¹⁰⁾の結果とよく一致する。 Mg_2SiO_4 に富むスピネルが MgSiO_3 に富むペロブスカイトと $(\text{Mg}, \text{Fe})\text{O}$ に分解する反応は、Fig.6 のように負の dP/dT を持ち、その負の勾配はマントルにおける対流様式を考察する上で重要である⁹⁾。

3.3 $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ ディオブサイドの融解熱

Fig.7 に DSC 法を用いたディオブサイドの融解熱測定の結果を示す。DSC 出力には、約 1676K を中心とした大きな吸熱ピークが見られるが、 1625K 付近からベースラインの小さな変化が現れ、そこから 1665K 付近までゆるやかな吸熱シグナルが大きなピークにつながっている。ディオブサイドの高温相平衡実験¹¹⁾によると、 1620K 付近の温度で CaSiO_3 に富む微量のメルトとわずかに

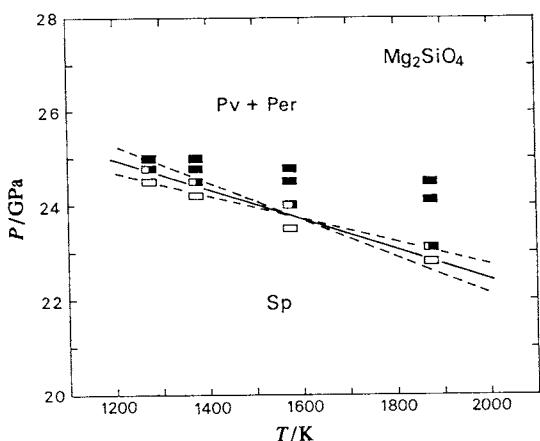


Fig.6 Phase boundaries for dissociation of Mg_2SiO_4 spinel to MgSiO_3 perovskite + MgO periclase. Solid line represents the calculated boundary in this study, with two dashed lines showing the uncertainty of the slope. Experimental data points are from Ito and Takahashi (1989).

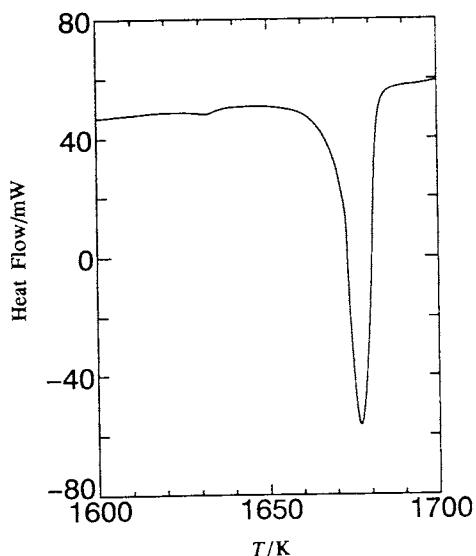


Fig.7 DSC curve for melting of $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ diopside.

MgSiO_3 に富むディオプサイド結晶に分解融解し始め、1664 Kで完全に融解する。Fig.7の約1625-1665 Kのゆるやかな変化は、この分解融解によるものと考えられる。今回の実験では、別々に合成した試料ごとに、1630 K付近の変動の大きさが若干異なった。これは、同じ昇温速度でも、分解融解のカイネティクスが試料ごとに微妙に

異なることによると考えられる。しかし、1620~1690 Kの温度範囲でピークを積分した吸熱量は4回の測定では一一致し、その平均は $139 \pm 2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ であり、従来の測定値^{12),13)} $137 \sim 140 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ とよく合う。従来報告されたディオプサイドの融解熱は、総量数gの試料を用いて、落下法またはステップスキャン法による数十回の測定結果から求められた^{12),13)}。一方、今回のDSCによる方法では、1回に約150mgの試料を用いて精度良く融解熱を得ることができた。

4. まとめ

- (1) アルゴンガス雰囲気中において、 $\text{Mg}_2\text{SiO}_4\text{-Fe}_2\text{SiO}_4$ 系オリビン固溶体の溶解熱測定を行った。オリビン固溶体の溶解熱は、仮想的な理想固溶体の溶解熱から負の偏差を示し、オリビン固溶体が正のエンタルピーの非理想性を持つことを表している。その非理想性は組成に関して対称と見なせるので、対称正則固溶体モデルを用いてエンタルピーの非理想パラメータを求めたところ、 $W_H = 5.3 \pm 1.7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ となった。
- (2) 示差落下溶解熱量測定法による MgSiO_3 ペロブスカイトと MgSiO_3 オルソパイロキシンの測定値は、それぞれ $10.8 \pm 2.0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, $113.0 \pm 1.6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ となった。これらの差をとることにより、298 Kにおける MgSiO_3 オルソパイロキシンからペロブスカイトへの転移エンタルピーが $102.2 \pm 2.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ と求められた。このデータを他の熱力学データと組み合せることにより、高温高圧下において Mg_2SiO_4 スピネルが MgSiO_3 ペロブスカイトと MgO に分解する相境界線が計算された。
- (3) DSC法により測定された $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ ディオプサイドの融解熱は、 $139 \pm 2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ となった。この値は、従来の落下法やステップスキャン法により得られた値とよく一致する。

謝 辞

オリビン固溶体と MgSiO_3 ペロブスカイトの合成において、それぞれ東京大学物性研究所の八木健彦助教授、岡山大学地球内部研究センターの伊藤英司教授の協力を得ることができました。また、東京大学海洋研究所の石井輝秋氏には、合成試料のEPMA分析の際に大変お世話になりました。これらの方々に深く感謝いたします。

文 献

- 1) M. Akaogi, Dynamic Processes of Material Transport and Transformation in the Earth's Interior, edited by F. Marumo, Terra Scientific Publishing Co., Tokyo,

- pp. 239-251 (1990).
- 2) E. Ito, M. Akaogi, L. Topor and A. Navrotsky, *Science* **249**, 1275 (1990).
 - 3) B. J. Wood and O. J. Kleppa, *Geochim. Cosmochim. Acta* **45**, 529 (1981).
 - 4) J. B. Thompson, Jr, *Researches in Geochemistry* vol.2, edited by P. H. Abelson, Wiley, New York, pp. 340-361 (1967).
 - 5) N. M. Wiser and B. J. Wood, *Contrib. Mineral. Petrol.* **108**, 146 (1991).
 - 6) V. von Seckendorff and H. St. C. O'Neill, *Contrib. Mineral. Petrol.* **113**, 196 (1993).
 - 7) R. G. Berman, *J. Petrol.* **29**, 445 (1988).
 - 8) M. Akaogi, E. Ito and A. Navrotsky, *J. Geophys. Res.* **94**, 15671 (1989).
 - 9) M. Akaogi and E. Ito, *Geophys. Res. Lett.* **20**, 1839 (1993).
 - 10) E. Ito and E. Takahashi, *J. Geophys. Res.* **94**, 10637 (1989).
 - 11) I. Kushiro, *Carnegie Inst. Washington Year Book* **72**, 708 (1973).
 - 12) D. Ziegler and A. Navrotsky, *Geochim. Cosmochim. Acta* **50**, 2461 (1991).
 - 13) R. A. Lange, J. J. De Yoreo and A. Navrotsky, *Am. Mineral.* **76**, 904 (1991).

要 旨

珪酸塩鉱物の熱力学的データは、地球のマントルにおける相平衡関係を計算するために不可欠なものである。本研究では、いくつかの珪酸塩鉱物の溶解、転移、及び融解のエンタルピーを測定するための高温熱量測定法を開発した。 Mg_2SiO_4 - Fe_2SiO_4 オリビン固溶体の溶解エンタルピーは、ホウ酸鉛溶媒による溶解熱測定法で測定された。その結果は、オリビン固溶体が正の混合エンタルピーを持つことを示した。 $MgSiO_3$ オルソパイラキシン-ペロブスカイト転移のエンタルピーは、示差落下溶解熱測定法で得られた。 $CaMgSi_2O_6$ ディオブサイドの融解エンタルピーは、DSC法により測定された。これらの熱力学的データは、高圧力、高温下での相平衡境界を計算するためや、マグマの成因を議論するために用いられる。