

解 説

高温熱量測定法によるマントル岩石の融解熱測定

赤荻正樹, 梶谷 浩

(平成8年8月8日受理)

High-temperature Calorimetric Measurements of Melting Enthalpies of Earth's Mantle Rocks

Hiroshi Kojitani and Masaki Akaogi

(Received August 8, 1996)

Calorimetric data on heats of fusion of rocks have been very limited. In our investigation, high-temperature drop calorimetry was performed to measure heats of fusion of mantle rocks in the system $\text{CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$. Heats of fusion of natural mantle rocks under high pressure were estimated by correcting effects of FeO and Na_2O components, pressure and temperature on melting enthalpies to the observed heats of fusion. It is suggested that mixing enthalpy of silicate melt in the system $\text{CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ is nearly zero by comparing the heats of fusion determined calorimetrically with those calculated by summing melting enthalpies of $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$, $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$, MgSiO_3 and Mg_2SiO_4 .

1. はじめに

地球の内部は、地表から中心に向かって、地殻、マントル、核と層構造を成している。現在の火成活動を引き起こしているマグマは、地殻またはマントルの比較的浅いところ(上部マントル)で生成され、地表に噴出すると考えられている。特に海洋底を形成している岩石は、地表から約30kmの深さにおいて上部マントル岩石の部分的融解により生成されたマグマが冷却したものであるという考え方が主流である^{1) - 3)}。また、約25億年以前に噴出したマグマは、その組成からマントルのかなり深部(約200km以深)において生成されたのではないかと推測されている⁴⁾。このような

上部マントルにおけるマグマの生成を物理モデルで扱う場合に、高圧下におけるマントル岩石の融解熱は基本的かつ重要な物理量の1つとなる。

これまで、玄武岩について、端成分鉱物の融解熱の和またはガラス化のエンタルピーから間接的に融解熱が推定されてきた^{5) - 6)}。しかしながら、推定値を求める際に、ガラス化のエンタルピーや端成分鉱物の融解熱に関して100～600Kもの温度外挿が行われるため、得られた値にはかなりの不確かさが含まれていた。直接的に融解熱を測定できなかったのは、“落下法”と呼ばれる従来の熱量測定法⁷⁾において、高温の炉中から落下させた珪酸塩メルトが、熱量計内で急冷されるときに結晶化せずガラス化してしまうためであった。このため、直接測定による珪酸塩鉱物やその集

学習院大学理学部化学科：〒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

合物である岩石の融解熱は、これまで非常に限られていた。しかし、この10年間で熱量測定装置の開発改良が進み、約1870Kまでの高温下における熱量測定が可能となった。最近では、珪酸塩鉱物や天然の岩石、そして2～3の鉱物を含む多相系について、従来の落下法とは逆に室温の試料を高温の熱量計内に落下させる「逆落下法」⁸⁾ (以下、落下法高温熱量測定と記す) やstep-scanning法^{9)、10)} と呼ばれる高温熱量測定法が行われるようになり、いくつかの直接測定による岩石の融解熱が報告されている。本稿では、マントル岩石について落下法高温熱量測定を用いた1気圧での融解熱の決定と熱力学的手法による高压下での融解熱の推定、さらに測定から得られた融解熱をもとに見積もられたCaO-MgO-Al₂O₃-SiO₂系珪酸塩メルトの非理想性について紹介する。

2. CaO-MgO-Al₂O₃-SiO₂系マントル岩石の初生メルト組成

上部マントル岩石を構成している主要な鉱物の組み合わせは、約0.8GPa (深さ25km) までにおいて斜長石 (Pl) + カンラン石 (Ol) + 単斜輝石 (Cpx) + 斜方輝石 (Opx), 0.8～2GPa (深さ約25～60km) においてスピネル (Sp) + Ol + Cpx + Opx, 約2GPa以上 (約60km以深) においてガーネット (Gt) + Ol + Cpx + Opx である。上部マントル岩石の組成は深さによらず均質であると考えられており、その平均的な全岩組成の酸化物成分のうち、CaO, MgO, Al₂O₃, SiO₂の4成分で全体の約90wt%を占める。このCaO-MgO-Al₂O₃-SiO₂ (CMAS) 系からなるマントル岩石は非常に単純な組成であるが、天然のマントル岩石の挙動を代表する重要な系である。使用した測定装置では酸素分圧制御ができなためFeO成分が酸化されてしまうことや、多成分系珪酸塩メルトの混合特性が明確になっていないことなどの理由から、実験は得られるデータの解釈がより容易なCMAS系で行った。高压高温下での融解実験^{11) -13)} から、さまざまな圧力においてCMAS系マントル岩石が部分融解を開始した時に生じるメルト (以下、初生メルトと記す) の組成が決定されており、それらの組成を4つの鉱物CaMgSi₂O₆ (diopside : Di) - Mg₂SiO₄ (forsterite : Fo) - CaAl₂Si₂O₈ (anorthite : An) - SiO₂ (quartz : Qz) を頂点とする四面体内にプロットしたものをFig.1 (a), (b) に示した。SiO₂以外は、約1GPa以下で安定なCMAS系マントル岩石の構成鉱物 (単斜輝石, カンラン石, 斜長石) であり、また斜方輝石のMgSiO₃ (enstatite : En) はMg₂SiO₄+SiO₂で表される。Fig.1 (a) はDi頂点からAn-Fo-Qz面へ、Fig.1 (b) はAn頂点からDi-Fo-Qz面へデータ点を投影させたものである。これら2つの投影図から、CaO-MgO-Al₂O₃-SiO₂系マントル岩石の初生メルトの組成

は、圧力の増加に伴って、1気圧～1GPaの領域ではMg₂SiO₄成分が増加し、1～1.5GPaの領域では変化がみられず、1.5～15GPaの領域ではCaAl₂Si₂O₈成分が減少していく傾向にあり、初生メルトの組成は圧力とともに変化していくことがわかる。

そこで、主なマグマの生成が行われていると考えられる

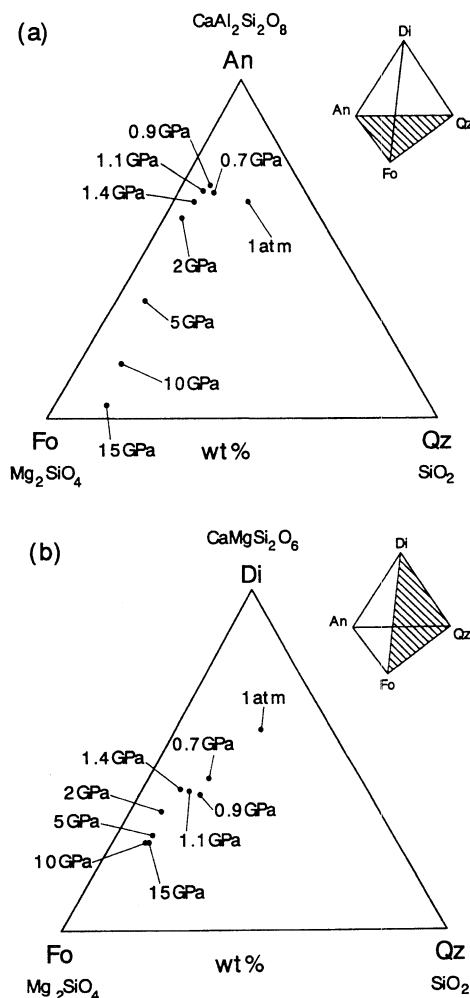


Fig.1 Primary melt compositions of mantle rocks in the system CaO-MgO-Al₂O₃-SiO₂ by high-pressure melting experiments. (a) A projection of melt compositions from diopside (Di : CaMgSi₂O₆) apex into anorthite (An : CaAl₂Si₂O₈) - forsterite (Fo : Mg₂SiO₄) - quartz (Qz : SiO₂) plane in the Di-An-Fo-Qz tetrahedron, (b) a projection of melt compositions from anorthite apex into Di-Fo-Qz plane.

Table 1 Compositions of primary melts in the system CaO-MgO-Al₂O₃-SiO₂

	1.1GPa ^a	3GPa ^b	4GPa ^b
	PMC	PMC	PMC
Oxide (wt%)			
SiO ₂	49.1	48.4	49.0
Al ₂ O ₃	19.7	14.7	12.1
MgO	15.7	24.5	27.8
CaO	15.5	12.4	11.1
Normative mineralogy (wt%)			
An (CaAl ₂ Si ₂ O ₈)	53.7	40.2	33.1
Di (CaMgSi ₂ O ₆)	18.0	16.5	16.9
En (MgSiO ₃)	22.7	19.9	23.2
Fo (Mg ₂ SiO ₄)	5.6	23.4	26.8

PMC refers to primary melt composition.

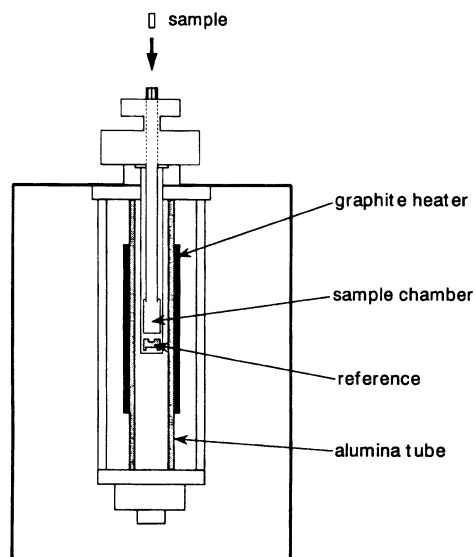
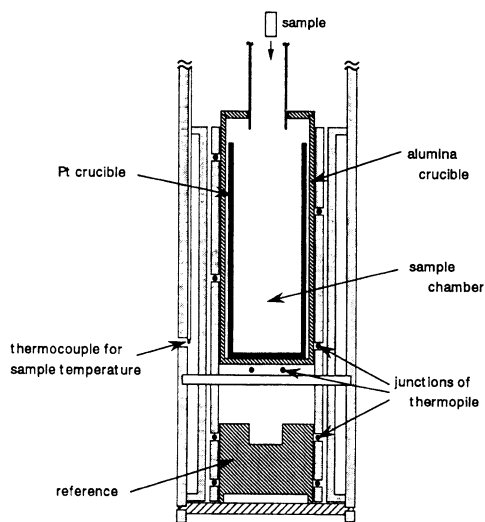
a : Data from high-pressure melting experiment⁽¹⁾.b : Calculated by using equations⁽²⁾.

1GPa より高压において、1～1.5GPa の代表として1.1GPa で生じる初生メルト（以降簡単のため1.1GPa 初生メルトと表記する）の組成を、また1.5GPa より高压では3GPa と4GPa の初生メルト組成を測定試料として落下法高温熱量測定を行った。ここで、4GPa より高压の初生メルト組成については、使用した熱量計の最高測定温度（1820K）で試料が完全に融解しないため測定できなかった。酸化物の割合で表したCMAS系の1.1GPa、3GPa、4GPa 初生メルト組成、および初生メルト組成を1気圧で安定な鉱物であるAn、Di、En、Foの量比に換算した値をTable 1に示す。落下法高温熱量測定には、An、Di、En、Foが1.1GPa、3GPa、4GPa 初生メルト組成のそれぞれの量比となるような混合物を測定試料として用いた。An、Di、En、Foはいずれも合成によるものを使用した。

3. 落下法高温熱量測定

実験には、Setaram 社製MHTC 高温熱量計を用いた。熱量計の温度コントロールは、Setaram 社製G11 コントローラーによって行われた。Fig.2 に熱量計の断面図を示した。炉は、グラファイトヒーターにより1870K まで加熱が可能である。ただし、測定温度の上限はプログラム温度で1820K となる。炉の内部は、グラファイトヒーターの酸化を防ぐためにAr ガス雰囲気となっている。グラファイトヒーターの内側にはアルミナ製の炉心管があり、それを隔ててさらに内側に熱量検出器がある。炉心管内部には1.2 l.h⁻¹ の流量でAr ガスが流された。

熱量検出器は、Fig.3 のような構造になっている。粉末状の試料は、Pt カプセルに入れられており、試料導入管を通

**Fig.2** The high-temperature calorimeter. Samples and corundums were dropped from outside of the calorimeter at room temperature into the sample chamber at a constant high temperature.**Fig.3** The drop-type calorimetric detector. The thermopile consists of 28 pairs of thermocouples connected in series. Junctions of thermocouples which are represented as solid circles are arranged symmetrically and are placed alternately between the sample chamber and reference. The thermocouple placed in the left side of alumina crucible is used for measurement of the sample chamber temperature.

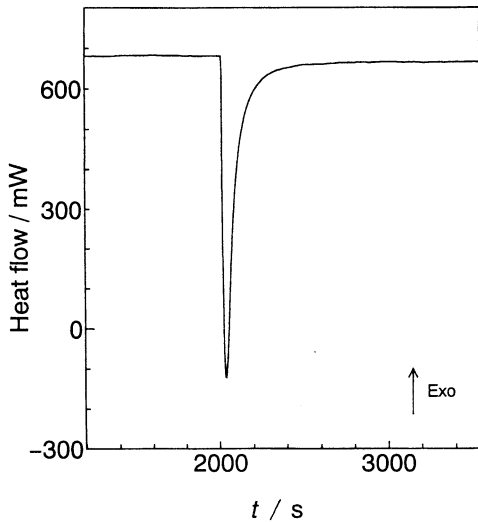


Fig.4 A heat flow change for one sample drop. A heat flow level after drop of a sample or a corundum was usually slightly lower than that before drop. Heat contents were obtained by integrating with time the differences in heat flow between the peak and base line after the sample drop.

ってこの試料室内に落下される。一度に落下させた試料とPtカプセルの重量は、それぞれ80～100mgと90～100mgである。試料室はアルミナ製の円筒の容器(φ17.5×45.5mm)から成っており、その内側にさらにPtの容器(φ13.6×39.5mm)が置かれている。このPt容器は、試料を包んでいるPtカプセルから珪酸塩メルトが漏れ出した場合にアルミナ容器との反応を避けるために用いられた。試料室の下方には、アルミナ製のリファレンスが位置している。そして、試料室とリファレンスの周囲には、28対の熱電対が直列に接続されてきたサーモパイルが取り囲んでおり、それらの熱電対の接点は、リファレンスと試料室が交互となるように配置されてる。試料室とリファレンス間に温度差がある場合には熱流が生じるが、その温度差が小さい場合は、Newton則

$$W = h(T_S - T_R) \quad \dots\dots\dots (1)$$

で示されるように、熱流の大きさ(W)は試料室の温度(T_S)とリファレンスの温度(T_R)の差に比例する。ここで、 h は熱伝達係数である。したがって、試料室とリファレンス間の熱流は、その温度差、すなわちサーモパイルの熱起電力として検出される。

Fig.4に、試料を熱量計内に落下させたときの熱流の時間

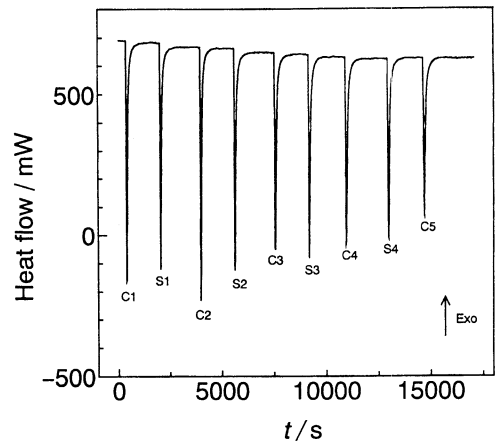


Fig.5 Heat flow vs. time during a series of drop runs. C and S under peaks show the signals of corundums and samples, respectively. Samples and corundums were dropped alternately. Calibration factors of corundums just before and after a sample were averaged and used for a calibration factor of the sample.

変化を示す。一般的には、試料落下後のベースラインは落下前のものに比べて相対的に小さな熱流値を示した。これは、試料落下によって試料室内の熱容量が変化したことによる影響と考えられる。このため、ベースラインは、試料落下と同時にシフトしたとみなし、試料落下後のベースラインとピークに囲まれた面積から測定による熱含量を求めた。熱含量値は、定圧熱容量¹⁴⁾が精度良く求められているコランダム($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$)を標準物質として用いることにより較正を行った。使用したコランダムは、NBS製の単結晶でほぼφ2.5×5mmの円柱形をしている。一度に落下させたコランダムの重量は0.08～0.1gである。

落下法高温熱量測定では、落下させた試料やコランダムの積み重なりのためPt容器内の状況が落下の度に変化し、それに呼応して較正值の値も変化していく傾向が見られた。このため、**Fig.5**のように測定試料が必ずコランダムに挟まれるようにコランダムと試料とを交互に落下させ、試料のピークを挟んでいる2つのコランダムの較正值の平均値を試料の較正值とした。

4. 測定結果

4.1 1.1GPa初生メルト組成

1.1GPa初生メルト組成試料についての落下法高温熱量測定の結果を**Fig.6**に示す。測定は、1390～1690Kの異なる

18の温度で行われた。熱含量 H_T-H_{298} は、1530Kより低温側と1580Kより高温側では緩やかな直線の変化を示すが、1530Kから1580Kにかけては急激に変化する。1530Kと1540Kの間の急激な熱含量の変化は、回収試料の観察から試料の部分融解開始温度（ソリダス）に対応することが確認された。また、落下法高温熱量測定とは別に、電気炉で1560～1600Kのいくつかの異なる温度で加熱した試料の急冷回収物について、偏光顕微鏡と反射電子顕微鏡像で観察することにより試料が完全に融解する温度（リキダス）の決定を行った。そのリキダス決定実験から確認された1.1GPa初生メルト組成のリキダス温度は1583Kであり、1570K付近における熱含量の増加量の急激な変化が試料の部分融解終了と対応している。ソリダスより低温側のデータを最小二乗フィットして得られる直線は、An, Di, En, Foの C_p ¹⁵⁾から計算される熱含量を示す破線と良い一致を示している。このことから、固相データによるフィッティングラインを高温側へ外挿した場合でも、高温外挿で生じる真の準安定熱含量値からの誤差はかなり小さいと予想される。また、リキダスより高温側のデータを最小二乗フィットして得られる直線の傾き $1.68 \pm 0.54 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ は、メルトの C_p を示しており、酸化物メルトの部分モル熱容量¹⁶⁾の和から計算される $1.62 \pm 0.02 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ と誤差範囲内で一致した。

1気圧において、1.1GPa初生メルト組成の試料は、1530～1580Kの約50Kの温度幅で部分融解するが、実際のメルトは1.1GPaにおけるソリダス上の温度で生じる。このため、初生メルトの融解熱は、ある1つの温度における液相と

固相の熱含量の差、つまり液相データによるフィッティングラインと固相データによるフィッティングラインの差となる。液相データはばらつきや標準偏差が大きく、そのフィッティングラインの傾きにはかなり大きな誤差が伴うため、液相データの測定範囲を大きく越えてフィッティングラインを外挿することは危険である。したがって、信頼性の高い固相データのフィッティングラインのみを外挿させることによって融解熱を決定するために、1気圧でのリキダス温度を固相と液相の熱含量の差をとる温度として選んだ。以上により、1気圧、1583Kでの1.1GPa初生メルト組成試料の融解熱 $531 \pm 39 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$ が得られた。

4.2 3GPa初生メルト組成

3GPa初生メルト組成試料の落下法高温熱量測定の結果をFig.7に示す。測定は、1390～1770Kの異なる21の温度で行われた。約1510Kよりも低温側と約1700Kより高温側では、熱含量は緩やかな直線の変化を示すが、1510～1700Kの間では1510～1580Kと1675～1700Kで急激な熱含量の変化が見られる。約1510Kでの急激な熱含量の変化は、回収試料の観察から試料の部分融解の開始と一致した。また、リキダス決定実験より、3GPa初生メルト組成試料の1気圧におけるリキダスが1703Kであると確認されたことから、部分融解の終了と1700K付近の熱含量の不連続な変化とが一致していることがわかる。1510～1700Kの熱含量-温度プロファイルに見られる変化は、1気圧における試料の融解過程と大きく関係している。そこで、試料を1523Kから1633Kの間のいくつかの温度で加熱後急冷した生成物について、EPMAにより観察を行った。その結果、

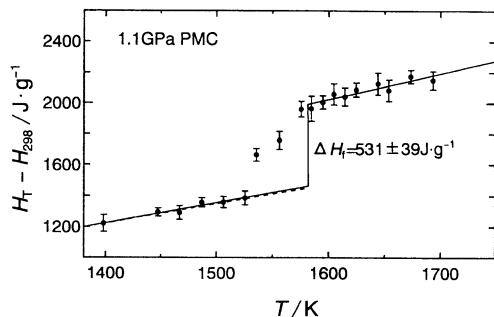


Fig.6 Measured heat contents of the 1.1GPa primary melt composition sample. Solid circles with error bars show the mean values of data at the temperatures with one standard deviation. The upper and lower solid lines were fitted to data above 1580K and below 1530K, respectively, by least squares method. The broken line represents heat content of solid phases calculated using C_p values of An, Di, En and Fo.

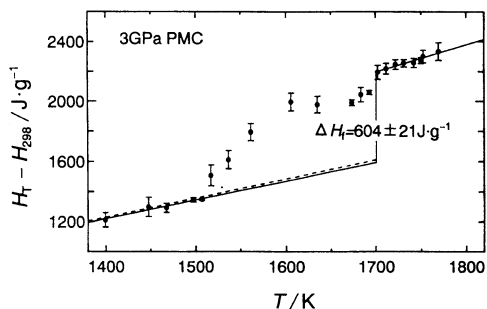


Fig.7 Measured heat contents of the 3GPa primary melt composition sample. The upper and lower solid lines were fitted to data above 1710K and below 1510K, respectively, by least squares method. Solid circles with error bars and the broken line are the same as those of Fig. 6.

1600Kまでは主にEn, Di, 続いてAnが融解し、約1680Kから急激にFoが融解する反応が起こっていると判断された。リキダスより高温側のデータを最小二乗法によりフィットして得られる直線の傾きは $1.84 \pm 0.79 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ であり、誤差はかなり大きい。酸化物メルトの部分モル熱容量¹⁶⁾の和から計算される $1.68 \pm 0.03 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ と調和した値となった。

3GPa 初生メルト組成試料は、1気圧下において約200Kの幅で部分融解するが、1.1GPa 初生メルトと同様にして、リキダス温度の1703Kでの共融的な融解を仮定することで融解熱の決定を行った。1703Kでの準安定固相の熱含量値は、固相データについての最小二乗法によるフィッティングラインを高温側に外挿することで求めた。この外挿に際し、200Kもの外挿を行うため、得られる熱含量値にかなり誤差が含まれると予想されるが、ソリダスより低温側のデータを最小二乗法によりフィットして得られた直線は、An, Di, En, Foの C_p ¹⁵⁾から計算される熱含量値を示す破線と非常に良い一致を示していることから、その誤差は小さいと考えられる。よって、1703Kでの液相データによるフィッティングラインと固相データによるフィッティングラインの差を取ることで、3GPa 初生メルト組成試料の1気圧、1703Kでの融解熱 $604 \pm 21 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$ が決定された。

4.3 4GPa 初生メルト組成

4GPa 初生メルト組成試料の落下法高温熱量測定の結果をFig.8に示す。測定は、1390～1790Kの間の異なる20の温度で行われた。熱含量値は温度の上昇に伴い、1510K付近以下と1710K以上で緩やかな直線的増加を示し、1510～1710Kでは3GPa 初生メルト組成の測定結果と同様の熱含量-温度プロファイルを示す。約1510Kでみられる熱含量増加の勾配変化は、回収試料の観察からソリダスと一致することが確認された。一方、リキダスは、約1710Kの熱含量増加の勾配変化に相当すると予想されたが、リキダス決定実験より、実際にはFoが1750K付近までメルトと共存しており、4GPa 初生メルト組成試料の1気圧でのリキダス温度は、1753Kである。また、3GPaと4GPa 初生メルト組成試料の部分融解区間における熱含量-温度プロファイルの類似性は、2つの組成がAn,Di,En,Foの量比において類似していることから、同じ融解過程を経て融解することを示唆している。

ソリダスより低温側のデータを最小二乗法によりフィットした直線は、 C_p ¹⁵⁾から計算された熱含量値を示す破線と良い一致を示した。また、リキダスより高温側のデータを最小二乗法によりフィットした直線の傾きは $1.51 \pm 1.59 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ である。フィットしたデータの温度範囲が狭いため誤差が大きいが、傾きの値自体は酸化物メルトの部分モル熱容量¹⁶⁾の和から計算される $1.70 \pm 0.03 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ と調和している。

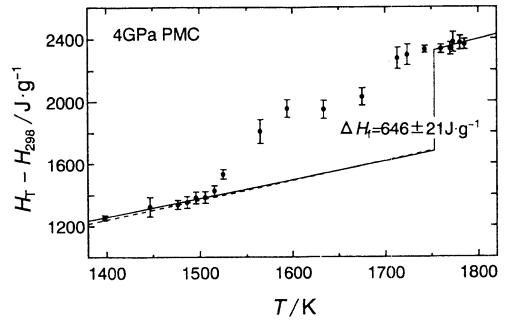


Fig.8 Measured heat contents of the 4GPa primary melt composition sample. The upper and lower solid lines were fitted to data above 1760K and below 1510K, respectively, by least squares method. Solid circles with error bars and the broken line are the same as those of Fig. 6.

4GPa 初生メルト組成試料は、1気圧下で約250Kの幅で融解するが、リキダス温度1753Kでの共融的な融解を仮定することで融解熱の決定を行った。1.1GPa, 3GPa 初生メルト組成試料と同様にして、準安定固相を考えることで固相データのフィッティングラインを高温側に外挿し、1753Kでの液相データのフィッティングラインとの差を取ることで、1気圧、1753Kにおける4GPa 初生メルト組成試料の融解熱 $646 \pm 21 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$ を得た。

5. マントル岩石の高圧下における融解熱の推定

5.1 FeO, Na₂O 成分を加えた場合の初生メルトの融解熱

CaO-MgO-Al₂O₃-SiO₂ (CMAS) 系初生メルト組成の試料について得られた融解熱を天然のマントル岩石に適用するためには、CaO, MgO, Al₂O₃, SiO₂成分の他にマグマ中の存在度が高いFeOやNa₂O成分を加えたCaO-Na₂O-MgO-FeO-Al₂O₃-SiO₂ (CNMFAS) 系での融解熱を考える必要がある。そこでMgOとCaO成分の一部をそれぞれ等モルのFeOとNa₂O成分で置換し、CMAS系のメルト組成をCNMFAS系のメルト組成に変換した。付加するFeO, Na₂O成分の量比は高圧融解実験結果^{12), 17)}に基づき決定した。変換後の初生メルト組成をTable 2に示す。

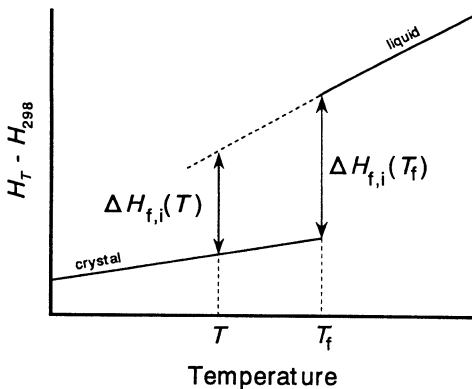
CMAS系の初生メルト組成にFeO, Na₂O成分を付加したときの融解熱への効果 (ΔH_{corr}) は、

$$\Delta H_{\text{corr}} = \sum \Delta H_{f,i}(T) \cdot \Delta X_i \dots\dots\dots (2)$$

を用いて計算した。ここで、iは端成分鉱物 NaAlSi₃O₈ (Ne), CaAl₂Si₂O₈ (An), Mg₂SiO₄ (Fo), Fe₂SiO₄ (Fa), CaMgSi₂O₆ (Di), CaFeSi₂O₆ (Hd), MgSiO₃

Table 2 Calculated compositions of primary melts in the system CaO-Na₂O-MgO-FeO-Al₂O₃-SiO₂.

	1.1GPa PMC	3GPa PMC	4GPa PMC
Oxide (wt%)			
SiO ₂	47.4	45.5	45.6
Al ₂ O ₃	19.0	13.2	10.7
FeO	11.0	11.1	12.5
MgO	7.3	19.1	21.4
CaO	12.5	10.3	9.8
Na ₂ O	2.7	0.8	—
Normative mineralogy (wt%)			
Di (CaMgSi ₂ O ₆)	12.6	11.0	11.4
Hd (CaFeSi ₂ O ₆)	5.4	4.1	4.3
En (MgSiO ₃)	15.9	12.6	13.9
Fs (FeSiO ₃)	7.8	5.4	6.0
Fo (Mg ₂ SiO ₄)	4.0	20.9	23.9
Fa (Fe ₂ SiO ₄)	2.2	9.9	11.3
An (CaAl ₂ Si ₂ O ₈)	39.7	32.4	29.2
Ne (NaAlSi ₃ O ₈)	12.4	3.7	—

**Fig.9** The relationship between melting enthalpy of a mineral at the melting temperature (T_f) and that estimated at a certain temperature (T).

(En), FeSiO₃ (Fs) を示す。Δ $H_{f,i}(T)$ は、**Fig.9** に示されるように過冷却液体を考えて

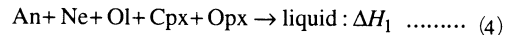
$$\Delta H_{f,i}(T) = \Delta H_{f,i}(T_f) + C_{p,i}^l (T - T_f) - \int_{T_f}^T C_{p,i}^c dT \quad \text{..... (3)}$$

の式より求めた。ここで、 T_f , Δ $H_{f,i}(T_f)$ は端成分鉱物 i の融解温度とその温度での融解熱、 $C_{p,i}^l$, $C_{p,i}^c$ はそれぞれメル

トと鉱物の定圧熱容量である。また $C_{p,i}^l$ は定圧熱容量の測定精度の範囲内において組成と温度に依存しないと言える (16) . 18) . 19) ため一定とした。また Δ X_i は端成分鉱物 i のCMAS系からCNMFAS系の組成に変換した際のモル変化量である。ただし、多成分系メルトの混合特性についてはまだ詳細な研究がなされていないため、混合エンタルピーは融解熱に比べて無視できるほど小さいと仮定し、混合エンタルピーは考慮しなかった。組成変換に関する補正値は、1.1GPa 初生メルト組成では−33.4 J.g^{−1}, 3GPa 初生メルト組成では−31.7 J.g^{−1}, 4GPa 初生メルト組成では−35.1 J.g^{−1}と求められた。

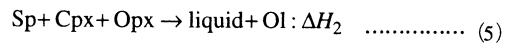
5.2 マントル岩石のソリダス上での融解反応

前節で補正された融解熱は、1 気圧で安定な鉱物組み合わせ (アノーサイト (An) + ネフェリン (Ne) + カンラン石 (Ol) + 単斜輝石 (Cpx) + 斜方輝石 (Opx)) が共融的に融解すると仮定したときのものである。しかしながら、実際の高圧下ではそのような反応によって岩石は融解していない。したがって、共融反応

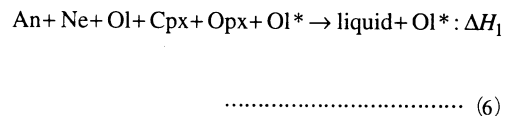


の融解熱を、次の操作を行うことにより、1.1GPa, 3GPa, 4GPa のそれぞれのソリダス上における融解反応に対する融解熱に変換した。

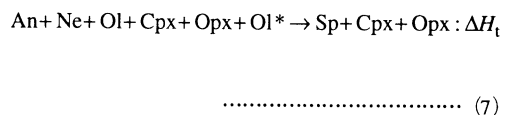
1.1GPa の圧力下では、An 成分を含む斜長石の代わりにスピネル (Sp) が安定となり、ソリダス上において包晶反応



によって初生メルトが生成されていると考えられている²⁾ . 11) . ここで、反応 (4) と (5) の liquid は同じ組成であるため、反応 (4) の両辺に反応 (5) の右辺の Ol (反応 (4) の左辺の Ol と区別するために Ol* と表す) を加えると、

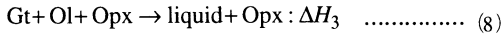


となるが、融解熱には変化が無く反応 (4) と同じである。次に、反応 (6) の左辺の鉱物組み合わせを反応 (5) の左辺の鉱物組み合わせに変換する固相反応

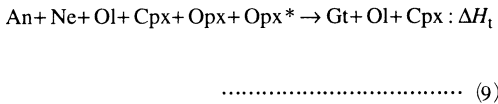


を考える。この反応に伴うエンタルピー変化 ΔH_f は、式(7)の左辺と右辺のそれぞれの鉱物組み合わせに対する生成エンタルピーの差から計算される。よって、反応(4)の ΔH_1 から反応(7)の ΔH_f を差し引くことによって、反応(5)に伴う融解熱 ΔH_2 を求めることができる。

3GPaおよび4GPaの圧力下では、1.1GPaで安定であるSpの代わりにガーネット(Gt)が安定となり、包晶反応



によって初生メルトが生成されると考えられている^{20), 21)}。したがって、反応(4)の融解熱(ΔH_1)から反応(8)に伴う融解熱(ΔH_3)への変換は、1.1GPa初生メルトの場合と同様の方法により、次の反応式を用いることで求めることができる。



ここで、 Opx^* は式(8)のOpxを示す。1.1GPa、3GPaおよび4GPa初生メルト組成の ΔH_f は、1gのメルトを生成する反応に対してそれぞれ-22.3J、1.4J、-16.6Jと計算された。これらの ΔH_f は、それぞれのCMAS系メルト組成試料の融解熱の測定誤差よりも小さいが、それらの値をFeO、Na₂O成分補正後の融解熱に加え、高压融解反応に伴う1気圧での反応エンタルピーを決定した。

5.3 圧力温度補正

融解熱の圧力温度補正は以下のように行った。圧力P、温度Tにおける融解反応のエンタルピー $\Delta H_f(P, T)$ は、標準状態をその圧力温度にとると、

$$\Delta H_f(P, T) = H(P, T)^{\text{pd}} - H(P, T)^{\text{rc}} \quad \dots\dots\dots (10)$$

により定義される。 $H(P, T)^{\text{pd}}$ 、 $H(P, T)^{\text{rc}}$ はそれぞれ生成物および反応物の生成エンタルピーである。標準状態を1気圧(1atm)、温度 T_0 とした場合、次のエンタルピーの定圧温度微分と定温圧力微分

$$\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P = C_p \quad \dots\dots\dots (11)$$

$$\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T = V - \alpha VT \quad \dots\dots\dots (12)$$

を用いることにより、式(10)は

Table 3 Estimation of melting enthalpies of the primary melt compositions under high pressure.

	1.1GPa	3GPa	4GPa
	PMC	PMC	PMC
T_0 (K)	1583	1703	1753
ΔH_f (1atm, T_0) (J.g ⁻¹) ^a	531 ± 39	604 ± 21	646 ± 21
ΔH_{corr} (J.g ⁻¹) ^b	-33.4	-31.7	-35.1
$-\Delta H_f$ (J) ^{c, d}	22.3	-1.4	16.6
T (K)	1523	1773	1923
Temperature correction (J) from T_0 to T ^d	-3	12	64
Pressure correction (J) from 1 atm to P ^d	73	109	115
ΔH_f (P, T) (J) ^d	590	692	807

PMC refers to primary melt composition.

a : Measured by drop calorimetry in this study.

b : Effect of FeO and Na₂O components on melting enthalpy.

c : Corrections on enthalpy for converting melting reactions at 1 atm to those at high pressures. See text.

d : Values for reaction to generate melt of 1g.

$$\Delta H_f(P, T) = \Delta H_f(1\text{atm}, T_0) + \int_{T_0}^T \Delta C_p dT + \int_{1\text{atm}}^P \Delta V dP - T \int_{1\text{atm}}^P \Delta(\alpha V) dP \quad \dots (13)$$

と変形される。ここで C_p は定圧熱容量、 V 、 α はそれぞれ体積と熱膨張率である。したがって、1気圧、 T_0 で得られた ΔH_f に、式(13)を用いて熱力学的に圧力補正と温度補正を加えることにより、ある圧力P、温度Tでの $\Delta H_f(P, T)$ を計算することができる。

よって、測定から得られたCMAS系初生メルトの融解熱に、FeO、Na₂O成分を付加したときの効果と圧力温度補正を加えることにより、天然のマントル岩石のメルト1gを生成する融解反応に対する融解熱は、1.1GPa、1523Kにおいて590J、3GPa、1773Kにおいて692J、4GPa、1923Kにおいて807Jと推定された。**Table 3**に、1気圧での落下高温熱量測定による ΔH_f と、組成変換、圧力および温度の補正值、そして推定された高压下での ΔH_f をまとめた。

6. CaO-MgO-Al₂O₃-SiO₂系メルトの非理想性

1.1GPa、3GPa、4GPa初生メルト組成試料のそれぞれについて、測定より得られた融解熱と端成分鉱物Di(CaMgSi₂O₆)、Fo(Mg₂SiO₄)、An(CaAl₂Si₂O₈)、En(MgSiO₃)の融解熱の和から計算される融解熱とを比較す

Table 4 Comparison between observed ΔH_f of the primary melt composition samples at 1atm and those calculated by summing ΔH_f of An, Di, En and Fo.

Composition	ΔH_f^{obs} (J.g ⁻¹)	$\Delta H_f^{\text{calc-1}}$ (J.g ⁻¹)	$\Delta H_f^{\text{obs}} - \Delta H_f^{\text{calc-1}}$ (J.g ⁻¹)	$\Delta H_f^{\text{calc-2}}$ (J.g ⁻¹)	$\Delta H_f^{\text{obs}} - \Delta H_f^{\text{calc-2}}$ (J.g ⁻¹)
1.1GPa-PMC	531 ± 39	504	27	515	16
3GPa-PMC	604 ± 21	555	49	602	2
4GPa-PMC	646 ± 21	589	57	642	4

$\Delta H_f^{\text{calc-1}}$ and $\Delta H_f^{\text{calc-2}}$ were calculated using ΔH_f (Fo) = 114kJ · mol⁻¹ 22) and 142kJ · mol⁻¹ 23), respectively.

ることで、CMAS系メルトの非理想性の大きさを見積もることが可能である。1.1GPa, 3GPa, 4GPa 初生メルト組成の融解熱は、それぞれ1583K, 1703K, 1753Kで得られている。一方、上記4つの端成分鉱物は1気圧下におけるそれぞれの融解温度で融解する。このため、端成分鉱物の融解温度以外の温度での融解熱は、式(3)と同様の方法で求めた。得られた端成分鉱物の融解熱は、混合エンタルピーをゼロとし、それぞれの試料の組成に合わせて和をとった。特に、Foに関しては精度の良い融解熱が得られていないため、114 ± 20kJ · mol⁻¹ 22) および142 ± 14kJ · mol⁻¹ 23) の2つの場合について計算を行った。

Table 4に端成分鉱物の融解熱の和から計算された融解熱と測定による融解熱を比較して示した。測定による融解熱と ΔH_f (Fo) = 142kJ · mol⁻¹ 23) を用いて計算した融解熱を比較した場合、測定による融解熱は計算による融解熱とはほぼ等しいか少し大きい値となるが、測定誤差を考慮するとそれらの値は等しいといえる。したがって、3つの試料組成についてはメルトの混合エンタルピーは、ほぼゼロであると推定される。一方、測定による融解熱と ΔH_f (Fo) = 114kJ · mol⁻¹ 22) を用いて計算した融解熱と比較した場合、Foの含有量が比較的に少ない1.1GPa 初生メルト組成試料においては、誤差範囲内でそれらは一致しているといえる。しかしながら、Foを25wt %程度含む3GPa, 4GPa 初生メルト組成試料については、測定による融解熱は測定誤差を考慮しても計算による融解熱より大きくなり、かなり大きな正の混合エンタルピー (約10kJ · mol⁻¹) を示唆する結果となる。その非理想性の値は、組成中のFo成分の量比が増加するにしたがって大きくなる傾向にあり、正の混合エンタルピーは、むしろ比較的小さな ΔH_f (Fo) = 114kJ · mol⁻¹ 22) により見かけ上生じたと考えられる。よって ΔH_f (Fo) = 142kJ · mol⁻¹ 23) を用いた計算値との比較を信用すると、測定した試料の組成と測定温度の範囲内においてメルトの非理想性はほとんどないと結論付けられる。

以上より、 ΔH_f (Fo) = 142kJ · mol⁻¹ 23) が真の値に近く、CaO-MgO-Al₂O₃-SiO₂ (An-Di-En-Fo) 系メルトの混合エンタルピーがほぼゼロであるとした場合、さまざまな混合

比のAn+Di+En+Fo混合物に対するある温度での仮想的な共融反応の融解熱を、端成分鉱物の融解熱の和から求めることが可能となる。この結果を用いると、4GPa以上のCaO-MgO-Al₂O₃-SiO₂系マントル岩石の初生メルトや、さらにAn-Di-En-Fo系で表現できるさまざまなメルトに対して、計算により融解熱を得ることができる。

7. おわりに

本稿で紹介した落下法高温熱量測定以外に、同じタイプの熱量計をDSCとして使用し、測定された約10Kのステップごとの見かけの熱容量を温度積分することにより熱含量を求める方法 (step-scanning法) も行われている。しかしながら、一般的に、岩石は融解開始から完了までかなり大きな温度幅を持ち、またその融解区間における複雑な融解反応のため、step-scanning法で得られる融解熱にはかなりの不確かさが伴うことになる。したがって、落下法高温熱量測定は、現在のところその測定誤差はまだ大きく測定方法に改良の余地は残されているものの、熱含量を直接求めることができるという利点から、岩石の融解熱の決定には最も有効な方法であると考えられる。また、マントル岩石の初生メルトの組成は、生成圧力が高くなればなるほどFo成分に富むようになることから、4GPa以上の高压におけるCaO-MgO-Al₂O₃-SiO₂系マントル岩石の初生メルトのより正確な融解熱を予測するためや、CaO-MgO-Al₂O₃-SiO₂系珪酸塩メルトの非理想性を正確に決定するためには、精度の良いFoの融解熱データが望まれるところである。

最後に、本稿の研究を進めていく上で、多くの有益な助言をして下さった東京工業大学理学部の高橋栄一教授、またEPMA分析でお世話になった学習院大学理学部の鈴木敏弘博士、久保敦氏に深く感謝致します。

文 献

- 1) H. S. Yoder, Jr, "Generation of Basaltic Magma", National Academy of Sciences, Washington, D. C., (1976) .
- 2) R. J. Kinzler and T. L. Grove, *J. Geophys. Res.*

- 97, 6885 (1992) .
- 3) R. J. Kinzler and T. L. Grove, *J. Geophys. Res.* **97**, 6907 (1992) .
- 4) E. Takahashi, *J. Geophys. Res.* **95**, 15941 (1990)
- 5) H. S. Yoder, Jr, *Carnegie Inst. Washington Yearb.* **74**, 515 (1975) .
- 6) H. Fukuyama, *Earth Planet. Sci. Lett.* **73**, 407 (1985) .
- 7) I. S. E. Carmichael, J. Nicholls, F. J. Spera, B. J. Wood, and S. A. Nelson, *Phill. Trans. R. Soc. Lond. A* **286**, 373 (1977) .
- 8) D. Ziegler and A. Navrotsky, *Geochim. Cosmochim. Acta* **50**, 2461 (1986) .
- 9) R. A. Lange, K. V. Cashman, and A. Navrotsky, *Contrib. Mineral. Petrol.* **118**, 169 (1994) .
- 10) J. J. DeYoreo, R. A. Lange, and A. Navrotsky, *Geochim. Cosmochim. Acta* **59**, 2701 (1995) .
- 11) D. C. Presnall, J. R. Dixon, T. H. O'Donnell, and S. A. Dixon, *J. Petrol.* **20**, 3 (1979) .
- 12) C. Herzberg, *J. Geophys. Res.* **97**, 4521 (1992) .
- 13) J. Longhi, *Am. J. Sci.* **287**, 265 (1987) .
- 14) P. Richet and G. Fiquet, *J. Geophys. Res.* **96**, 445 (1991) .
- 15) R. G. Berman, *J. Petrol.* **29**, 445 (1988) .
- 16) R. A. Lange and A. Navrotsky, *Contrib. Mineral. Petrol.* **110**, 311 (1992) .
- 17) K. Hirose and I. Kushiro, *Earth Planet. Sci. Lett.* **114**, 477 (1993) .
- 18) J. F. Stebbins, I. S. E. Carmichael, and L. K. Moret, *Contrib. Mineral. Petrol.* **86**, 131 (1984) .
- 19) P. Richet and Y. Bottinga, *Rev. Geophys.* **24**, 1 (1986) .
- 20) B. T. C. Davis, *Carnegie Inst. Washington Yearb.* **63**, 165 (1964) .
- 21) B. T. C. Davis and J. F. Schairer, *Carnegie Inst. Washington Yearb.* **64**, 123 (1965) .
- 22) A. Navrotsky, D. Ziegler, R. Oestrike, and P. Maniar, *Contrib. Mineral. Petrol.* **101**, 122 (1989) .
- 23) P. Richet, F. Leclerc, L. Benoist, *Geophys. Res. Lett.* **20**, 1675 (1993) .

◆お知らせ◆

前号で紹介した、関 集三先生の著書、「分子集合の世界 熱と温度の測定を通して見る」は、日本図書館協会の選定図書に選ばれました。
その入手方法は次の通りです。

1. 書店を通じて注文する。

2. 書店が注文を受け付けないとき、または急ぐときは、直接ブレーンセンターに注文する。

定価 ¥620, 送料 ¥250 (まとめて注文するときの送料は、ご相談くださいとのことです)

ブレーンセンターの連絡先：〒530 大阪市北区天神橋1-6-1

TEL. 06-355-3320 FAX. 06-355-3341

(神奈川大 中村茂夫)