

Title	Phase Stabilities of Enstatite (MgSiO <sub>3</sub> ), Forsterite (Mg <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub> ) and Their High Pressure Polymorphs
Author(s)	芦田, 利文
Citation	大阪大学, 1990, 博士論文
Version Type	
URL	<a href="https://hdl.handle.net/11094/37551">https://hdl.handle.net/11094/37551</a>
rights	
Note	著者からインターネット公開の許諾が得られていないため、論文の要旨のみを公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、 <a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed">〈a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed"〉</a> 大阪大学の博士論文について〈/a〉をご参照ください。

***Osaka University Knowledge Archive : OUKA***

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

Osaka University

氏名・(本籍)	あし 芦	だ 田	とし 利	ふみ 文
学位の種類	工	学	博	士
学位記番号	第	9 2 7 0	号	
学位授与の日付	平成 2 年 6 月 22 日			
学位授与の要件	学位規則第 5 条第 2 項該当			
学位論文題目	Phase Stabilities of Enstatite ( $MgSiO_3$ ), Forsterite ( $Mg_2SiO_4$ ) and Their High Pressure Polymorphs (輝石 ( $MgSiO_3$ ), カンラン石 ( $Mg_2SiO_4$ ) とその高圧相の安定領域)			
論文審査委員	(主査) 教授	久米 昭一	教授	天谷 喜一
			教授	菅 宏
				教授 山中 高光

### 論文内容の要旨

地球内部における物質の状態を解析する上で最も重要な鉱物、カンラン石 ( $Mg_2SiO_4$ )、輝石とそのゲルマン酸塩 ( $MgSiO_3$ ,  $MgGeO_3$ ) およびそれらの高圧相を合成し、熱容量、熱膨張、溶解熱測定を行い、多形間の相境界を熱力学的に決定した。この研究では試料の調成に際し、一回の合成実験で得られる量が10数mgと少なく、通常の断熱型熱量計による熱容量測定は困難なため、示差走査型熱量計を用いて温度領域180~700Kの間で熱容量を測定した。得られた値の不精密度は、1~2%と良好であった。相境界の決定には、熱容量の高温域・低温域への外挿が必要である。ここでは高温域に対し、700 K以上でダミーの点を外挿に含めることにより信頼性を向上させ、低温域では格子振動を考慮した関係を用いて0 Kまで外挿し、これより300 Kにおける各相のエントロピー値を算出した。 $MgSiO_3$  については、溶解塩 ( $2PbO-B_2O_3$ ) を用いた溶解熱測定により、転移エンタルピーを求めたが、測定方法の改良により、これまでの報告値より信頼性の高い値を得た。各高圧相の熱膨張率は高温粉末X線カメラで求めた。またこの結果より、1気圧下では準安定である高圧相が、熱容量測定中に転移していないことを確認した。以上の熱力学的データをを用いて熱力学計算に立脚した相境界を決定することができ、合成実験に基づいて報告されている相境界との対比が可能になった。そして、 $MgGeO_3$  系と  $Mg_2SiO_4$  系では、合成実験と熱力学計算結果とがよい一致を示すことが判明した。一方、 $MgSiO_3$  系では、相境界の傾きの符号等の定性的な点に関しては、合成実験と熱力学的結論とは矛盾しないが、転移圧を含めた定量的な点では不一致も見られ、合成実験における温度・圧力の検定、熱力学データの処理における近似の改良などが今後の検討課題として残された。さらに熱容量測定した試料の300 Kにおけるエントロピー値の加成性を、単純酸化物のエントロピー値を用いて検討した。その結果、低圧相の場合と同様に高圧相であっても、体

積変化を考慮すれば良好な加成性の成立することがわかった。これは、類似のケイ酸塩物質に対しても同様な方法でエントロピー値を見積もれる可能性を示唆するものである。

## 論文審査の結果の要旨

地球内部の状態を知るためには、これを構成する物質の高温高圧下における挙動を解明する必要がある。この目的のため、合成による鉱物多形間の相平衡関係が詳しく調べられ、多くの情報が得られるようになった。しかし、この種の実験では、温度・圧力値の検定に問題が残されており、求められた結果の信頼性は全く別の独立した方法で裏づけられる必要がある。

本論文は、固体地球の主要構成物質と考えられるMgカンラン石 ( $Mg_2SiO_4$ ) およびキ石 ( $MgGeO_3$ ) とその高圧多形である $\beta$ -,  $\gamma$ - $Mg_2SiO_4$ , ならびにイルメナイト型 $MgSiO_3$ の相安定領域を熱力学的手法により求め、合成実験結果との比較を行って、相互の整合性を検討することを目的としたものである。

この目的達成のためには、各相の生成エンタルピー、エントロピー、圧縮率、熱膨張率および熱容量の温度変化量を正確に測らねばならないが、これには通常1 g程度の試料が必要とされる一方、1回の高圧合成により得られる量は10 mg以下であり、精度の高い実験は期待できなかった。

本実験では、まず新しく開発した加熱制御方式により示差走査型熱量計を作動させ、微量試料の熱容量温度変化を精度よく測定した。これにMaier-KelleyおよびKiefferの方法による外挿をおこない、OKから地球深部に対応する広い温度領域におけるエントロピーおよびエンタルピーの変化ならびに300 Kにおけるエントロピー値の決定に成功した。また生成エンタルピーを双子型微量試料熱量計、熱膨張率、圧縮率をX線回折とダイヤモンドアンビルセルの組合せにより測定した。得られた値から各相間の相境界線を熱力学的に算出し、合成実験の結果と対比して両者の間に本質的差異はなく、合成実験結果は信頼するに足るものであることを立証した。

以上のように、本論文に含まれる内容は地球の主要構成物質の安定領域を熱力学的手法により決定したものであって、地球深部の状態解明に貴重な情報を提供するものであり、地球科学の進歩への貢献著しく博士論文として価値あるものと認める。