

高温熱量測定法による
玄武岩とマントル岩石の
融解熱に関する研究

学習院大学

自然科学研究科

桃谷 浩

高温熱暈測定法による
玄武岩とマントル岩石の
融解熱に関する研究

学習院大学大学院
自然科学研究科化学専攻

梶谷 浩

目次

Abstract.....	1
---------------	---

第1章 はじめに

1.1 玄武岩の融解熱.....	2
1.2 珪酸塩鉱物と岩石の融解熱測定.....	3
1.3 本研究の目的.....	7

第2章 実験方法

2.1 試料組成の決定.....	8
2.1.1 玄武岩のモデル化.....	8
2.1.2 CaO-MgO-Al ₂ O ₃ -SiO ₂ 系マントルペリドタイトの初生メルト組成.....	12
2.2 試料合成.....	17
(1) Mg ₂ SiO ₄ (Fo).....	17
(2) CaAl ₂ Si ₂ O ₈ (An).....	20
(3) CaMgSi ₂ O ₆ (Di).....	20
(4) MgSiO ₃ (En).....	20
2.3 落下法高温熱量測定.....	23
2.3.1 装置.....	23
2.3.2 温度較正.....	28
2.3.3 熱量値の較正.....	35
(1)ジュール熱効果による較正.....	35
(2)コランダム単結晶による較正.....	37
2.3.4 落下法熱量測定用の試料.....	42
2.3.5 1気圧での試料のソリダスとリキダスの決定.....	43

第3章 落下法高温熱量測定の結果

3.1 モデル玄武岩組成.....	47
3.2 1.1GPa初生メルト組成.....	50
3.3 3GPa初生メルト組成.....	54
3.4 4GPa初生メルト組成.....	57

第4章 CaO-MgO-Al₂O₃-SiO₂系メルトの非理想性..... 61

第5章 高压高温下での玄武岩の融解熱

5.1 FeO, Na ₂ O成分付加による ΔH_f への効果.....	68
5.2 ΔH_f の圧力温度補正.....	68
5.3 玄武岩の融解熱に関する従来の研究との比較.....	74

第6章 マントルペリドタイトのソリダス上における初生メルト生成時の融解熱

6.1 FeO, Na ₂ O成分を加えたメルト組成の決定.....	79
6.2 CaO-Na ₂ O-MgO-FeO-Al ₂ O ₃ -SiO ₂ 系初生メルト組成の1気圧での ΔH_f	80
6.3 マントルペリドタイトのソリダス上での融解反応.....	83
6.4 ΔH_f の圧力温度補正.....	88
6.5 断熱上昇するマントルダイアピルへの応用.....	91

謝辞.....	97
---------	----

参考文献.....	98
-----------	----

Fig. 1. 珪酸塩鉱物の融解エンタルピーとガラス化のエンタルピーの関係.....	5
Fig. 2. 玄武岩の組成を表す四面体.....	9
Fig. 3. 玄武岩組成の分類.....	10
Fig. 4. Di-An-Fo系に単純化された天然カンラン石ソレイト玄武岩の組成.....	13
Fig. 5. CaO-MgO-Al ₂ O ₃ -SiO ₂ 系マントルペリドタイトの高圧下における 初生メルトの組成-(1).....	15
Fig. 6. CaO-MgO-Al ₂ O ₃ -SiO ₂ 系マントルペリドタイトの高圧下における 初生メルトの組成-(2).....	16
Fig. 7. MHTC高温熱量計断面図.....	24
Fig. 8. 熱量検出器の垂直断面図.....	25
Fig. 9. 熱量検出器の立体断面図。.....	27
Fig. 10. Auの融解ピークとon-set-temperatureの決定.....	31
Fig. 11. Niの融解ピーク.....	33
Fig. 12. 温度校正曲線.....	34
Fig. 13. ジュール熱効果による熱量校正.....	36
Fig. 14. 試料落下時の吸熱ピーク.....	38
Fig. 15. 試料および標準物質の落下によるheat flow変化.....	41
Fig. 16. モデル玄武岩試料の落下法高温熱量測定の結果.....	49
Fig. 17. 1.1GPa初生メルト組成試料の落下法高温熱量測定の結果.....	52
Fig. 18. 3GPa初生メルト組成試料の落下法高温熱量測定の結果.....	56

Fig. 19. 4GPa初生メルト組成試料の落下法高温熱量測定の結果.....	59
Fig. 20. 端成分鉱物の融点以外の温度での融解熱の推定.....	62
Fig. 21. CaO-MgO-Al ₂ O ₃ -SiO ₂ 系におけるAn-Di-En-Fo系の組成領域.....	66
Fig. 22. 1気圧での仮想的な共融反応An+Ne+Cpx+Opx+Ol→Liquidと 高压融解反応Sp+Cpx+Opx→Liquid+Olのエンタルピー関係図.....	84
Fig. 23. 1気圧での仮想的な共融反応An+Ne+Cpx+Opx+Ol→Liquidと 高压融解反応Gt+Cpx+Ol→Liquid+Opxのエンタルピー関係図.....	86
Fig. 24. ポテンシャルマントル温度が1260℃のマントルダイアピルに おける断熱上昇時の温度変化.....	95
Fig. 25. ポテンシャルマントル温度が1560℃のマントルダイアピルに おける断熱上昇時の温度変化.....	96

Table 1. 天然カンラン石ソレアイト玄武岩の単純化.....	11
Table 2. CaO-MgO-Al ₂ O ₃ -SiO ₂ 系初生メルト組成決定に使用した式の係数.....	18
Table 3. CaO-MgO-Al ₂ O ₃ -SiO ₂ 系の試料の組成.....	19
Table 4. EPMAによる合成鉱物の組成分析の結果.....	22
Table 5. 熱電対による温度較正.....	30
Table 6. AuとNiの融解による温度較正.....	32
Table 7. 温度較正曲線.....	32
Table 8. 1.1GPa初生メルト組成試料を1320°Cから急冷して作成した ガラスについてのEPMA組成分析の結果.....	44
Table 9. 3GPa初生メルト組成試料を1430°C及び1460°Cから急冷して 作成したガラスについてのEPMA組成分析の結果.....	45
Table 10. 4GPa初生メルト組成試料を1500°C及び1530°Cから急冷して 作成したガラスについてのEPMA組成分析の結果.....	46
Table 11. モデル玄武岩組成の落下法高温熱量測定の結果.....	48
Table 12. 1.1GPa初生メルト組成の落下法高温熱量測定の結果.....	51
Table 13. 3GPa初生メルト組成の落下法高温熱量測定の結果.....	55
Table 14. 4GPa初生メルト組成の落下法高温熱量測定の結果.....	58
Table 15. 鉱物の融点と融解熱.....	63
Table 16. 実測による ΔH_f と、端成分鉱物の融解熱の和から計算された ΔH_f との比較.....	64
Table 17. 熱力学計算に用いたCp式の係数.....	75

Table 18. 熱力学計算に用いた1気圧,298Kでのモル体積と熱膨張率及び 等温圧縮率の式の係数.....	76
Table 19. 酸化物メルトの熱力学パラメーター.....	77
Table 20. FeO, Na ₂ O成分補正後の試料組成.....	81
Table 21. 高圧下におけるマントルペリドタイトの ΔH_f の推定.....	90

Abstract

Basalts are important major constituent rocks of earth's crust. It is widely accepted that basaltic magmas are generated by partial melting of mantle rocks. Heat of fusion of basalt, therefore, is an important physical quantity for physical modeling of the generation of basalts, especially mid-ocean ridge basalt (MORB). The heats of fusion of basalts have been estimated in several petrological studies from summation of melting enthalpies of endmember minerals which were determined indirectly by using both drop calorimetry and high-temperature solution calorimetry or from solution calorimetry of partially melted natural peridotite. However the estimated values involved considerable uncertainties, because of large extrapolation of melting enthalpies at melting point of each endmember minerals or of vitrification enthalpies.

In this study, high-temperature drop calorimetry was performed to determine the heats of fusion of basalt and mantle peridotite in the temperature range between 1390K and 1790K. Because the samples were dropped from room temperature into high temperature calorimeter, melting enthalpy of the sample was directly obtained. The calibration method for heat contents was improved by alternate dropping of standard corundum crystals and the samples. The improved calorimetric method allowed us to measure heat contents of samples whose weights were about 100mg per one drop run, which is significantly smaller than those of standard drop calorimetry. By employing the new method, heats of fusion at 1atm of the simplified basalt and 1.1GPa-, 3GPa-, 4GPa-primary melt composition samples, which consist of mixture of synthetic anorthite, diopside, enstatite and forsterite, were determined to be $509 \pm 39 \text{ J.g}^{-1}$, $531 \pm 39 \text{ J.g}^{-1}$, $604 \pm 21 \text{ J.g}^{-1}$ and $646 \pm 21 \text{ J.g}^{-1}$, respectively. These four values indicated that mixing enthalpies of melts in the system $\text{CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ were approximately zero within the compositional region of the measured samples. Considering melting reactions under high pressure, and the effects of the pressure, temperature and additional Na_2O , FeO components, heats of fusion determined at 1atm were converted to the heats of fusion of basalt at 1.5GPa and of peridotite at 1.1GPa, 3GPa and 4GPa just above solidus. The estimated heats of fusion at high pressures are 528 J, 590 J, 692 J and 807 J, respectively, with respect to melting reactions which produce 1g liquid.

Melting entropies of mantle peridotite were also obtained from these melting enthalpies. The melting entropies were applied to an adiabatically upwelling mantle diapir model, and the temperature change of mantle diapir with decreasing pressure was calculated more accurately than the previous studies.

第1章 はじめに

1.1 玄武岩の融解熱

玄武岩は、地球の地殻を構成する岩石において大多数を占める岩石である。この玄武岩の源となったマグマが、地殻やマントルにおいてどのように生成されたのかは、これまでに多くの岩石学者によって議論されてきた（例えばYoder[1976]）。その代表的な例は、海洋底にある中央海嶺と呼ばれる場所で噴出し、海洋地殻を形成している玄武岩（mid-ocean ridge basalt: MORB）である。MORBの組成が世界的に均質であること、また海洋地殻の厚さがどこでも約7kmであり、MORBの生成量も世界的に一定であることから、あるメカニズムにしたがってMORBマグマが生成されていることが推測される。そのマグマ生成を説明するための有力なメカニズムの1つにマントルダイアピルが挙げられる。マントル中において、周囲より高温の部分があると、その高温部分は周囲に比べて低密度となるため、地表に向けて上昇する。その上昇する高温のマントル物質をマントルダイアピルと呼ぶ。マントルダイアピルによるマグマ生成を物理モデルによって定量的に扱う場合には、様々な物理パラメーターが必要となるが、特にマントル岩石（マントルペリドタイト）の融解熱は、ダイアピルが地表に到達するときの温度、つまりマグマの噴出温度や、生成されるマグマの量を決定する重要なパラメーターである。このため、玄武岩の融解熱は、多くの研究者によって推定されてきたが、次節で詳しく述べるように、実測値はほとんど得られていない。このように、現在でも1気圧での玄武岩の融解熱が十分に決定されていないにも関わらず、マントルダイアピルモデルに用いられてきた高圧下でのマントルペリドタイトの融解熱には、それらの1気圧での推定による融解熱が使用されてきた（例えば、McKenzie and O'Nions[1991]）。さらに、高圧下で生じる珪酸塩メルトの組成は、圧力が高くなるにしたがって、MORB的な組成からはずれていき、メルトが生成されるときに融解反応も変化していく。よって、メルトの組成や融解反応を考慮した高圧下でのマントルペリドタイトの融解熱を見積もる必要がある。

1.2 珪酸塩鉱物と岩石の融解熱測定

火成岩は、マントル物質や地殻物質の融解による珪酸塩メルトが冷却により固化したものであるため、珪酸塩鉱物やその集合体である岩石の融解熱は、非常に基本的な物性である。そこで、まず、岩石の構成要素である珪酸塩鉱物の融解熱を求めるために、これまで多くの努力がなされてきた。珪酸塩鉱物の融解熱を決定するために用いられてきた方法は、ほとんどが落下法による熱量測定である。落下法による熱量測定とは、Carmichael et al.[1977]で用いられた測定方法を例に挙げると、次のようなものである。熱量計は、銅管でできた試料室をジフェニルエーテルが取り囲むような構造になっており、ジフェニルエーテルの融点(300.03K)に保ち、固相と液相が平衡に共存する状態にしておく。熱量計の上方には炉があり、そこで加熱し融解させた試料を熱量計内に落下させる。そうすると、高温の試料が、熱量計内の温度と平衡になるまで放出する熱によりジフェニルエーテルが融解し、そのときのジフェニルエーテルの体積変化を読みとることにより、炉の温度と熱量計の温度における試料のエンタルピー差を求めることができる。ジフェニルエーテル以外に、水-氷の相変化を用いた方法も一般的である。この方法では、観測できる程度のジフェニルエーテルや水-氷の体積変化を生じさせるために、1回の落下につき、かなり多量(1~10g)の試料を必要とする。また、落下法で得られるのは、炉中で加熱された高温の試料と熱量計内の温度で急冷されたときに生じる急冷生成物とのエンタルピー差である。したがって、急冷生成物が全て結晶化する場合に限って、落下法のみで融解熱を決定することができる。ところが、珪酸塩メルトの多くは、急冷されたときにガラス化してしまい、全て結晶化する場合はごく限られている。この理由から、1960年代までは、珪酸塩鉱物の融解熱データはほとんど得られていなかった。

1970年代になると、ホウ酸鉛($2\text{PbO}\cdot\text{B}_2\text{O}_3$)などの酸化物メルト溶媒を用いた珪酸塩の高温溶解熱測定が可能となったことから、落下法熱量測定と組み合わせることで、珪酸塩鉱物の融解熱を間接的に求めることができるようになった。落下法熱量測定において、急冷された珪酸塩メルトが全てガラス化した場合に、

$$\Delta H_f = \Delta H_v(T_s) + [H^l(T_f) - H^g(T_r)] - [H^c(T_f) - H^c(T_r)] - [H^g(T_s) - H^g(T_r)] + [H^c(T_s) - H^c(T_r)] \quad (1.1)$$

より ΔH_f を得ることができる。ここで、 ΔH_v はガラス化のエンタルピー、 T_f , T_s , T_r はそれぞれ鉱物の融点, 高温溶解熱測定 of 温度, 落下法熱量測定 of 熱量計内の温度 (水-氷の場合は 273.15K, ジフェニルエーテルの場合は 300.03K) である。そして、添え字 l, g, c は、それぞれメルト, ガラス, 結晶を示す。Fig. 1 に、式(1.1) を図で表現したものを示した。 ΔH_v は、高温溶解熱測定により得られる珪酸塩鉱物の溶解熱 $\Delta H_{sol}^c(T_s)$ と、珪酸塩鉱物と同じ組成のガラスの溶解熱 $\Delta H_{sol}^g(T_s)$ より

$$\Delta H_v(T_s) = \Delta H_{sol}^c(T_s) - \Delta H_{sol}^g(T_s) \quad (1.2)$$

で決定される。式(1.1) は、メルト, ガラス, 結晶のそれぞれの定圧熱容量 (C_p) とガラス転移温度 (T_g) が既知である場合に、

$$\Delta H_f = \Delta H_v(T_s) + \int_{T_s}^{T_g} C_p^g dT + \int_{T_g}^{T_f} C_p^l dT - \int_{T_s}^{T_f} C_p^c dT \quad (1.3)$$

と表現することもできる。このようなガラス化のエンタルピーを介在させる方法では、落下法熱量測定において、急冷されたメルトは全てガラス化する必要があるが、フォルステライト ($Mg_2SiO_4: Fo$) やスピネル ($MgAl_2O_4: Sp$) といった重要な造岩鉱物については、急冷時に一部結晶化してしまうため、それらの融解熱を見積もることは困難であった。

約10年前から、測定装置の技術的進歩により、約1500°Cまでの高温下での熱量測定が可能となった。Ziegler and Navrotsky[1986]は、それまで高温の試料を低温の熱量計内に落下させていた方法とは反対に、室温の試料を一定の高温に保たれた熱量計内に落下させて熱含量を測定する方法 (本研究では、以後、落下法高温熱量測定と記す) で、直接ダイオプサイド ($CaMgSi_2O_6: Di$) の融解熱を求めた。この方法では、高温の熱量計内でメルトが安定相となるため、ガラス化のエンタルピーを介在させること無く、室温の珪酸塩鉱物と熱量計の温度の珪酸塩メルトとのエンタルピー差を直接測定することができる。また、Lange et al.[1991]は、やはり Di につい

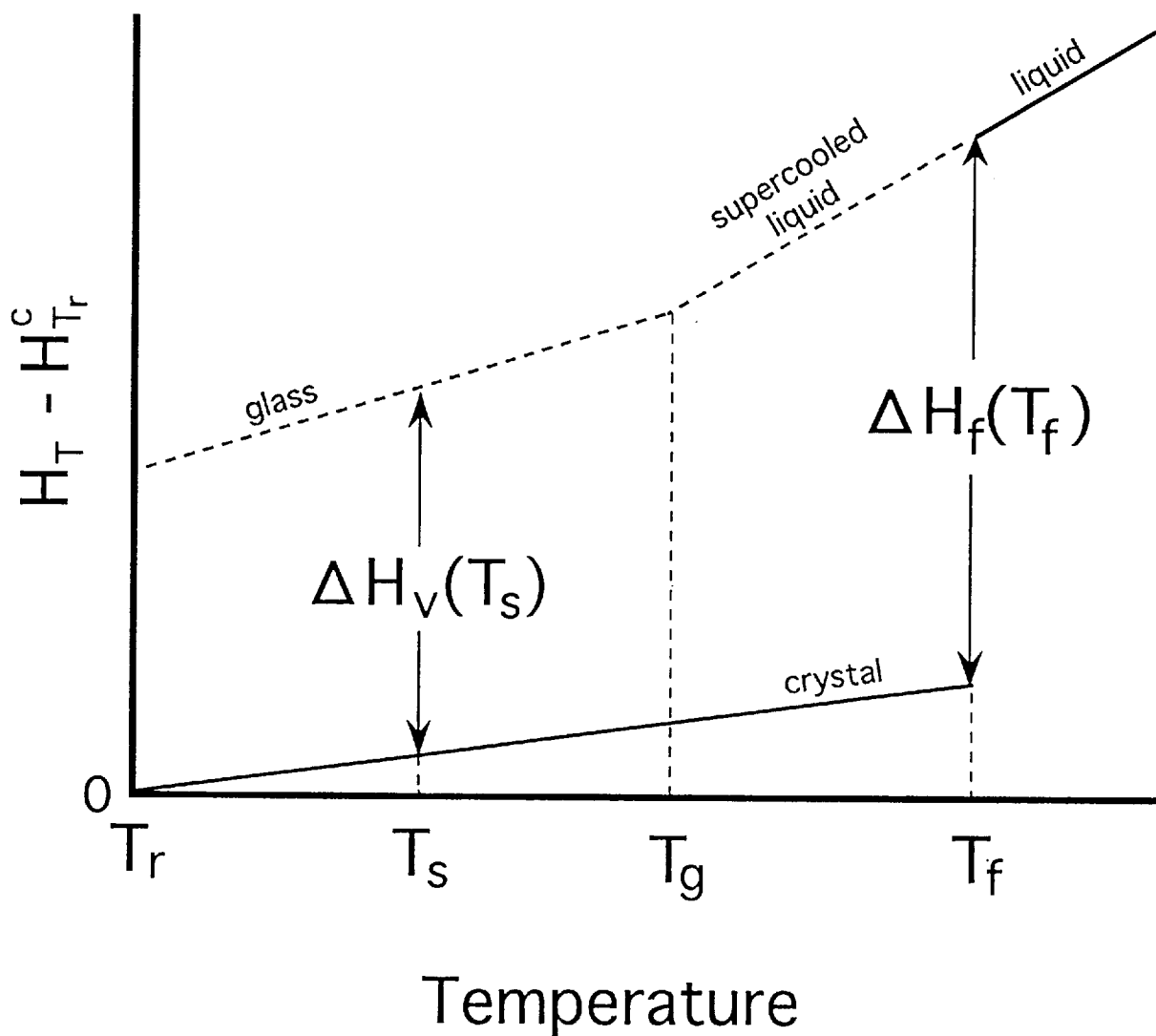


Fig. 1. 珪酸塩鉱物の融解エンタルピーとガラス化のエンタルピーの関係。 T_r , T_s , T_g , T_f は、それぞれ落下法における熱量計内の温度, 高温溶解熱量測定温度, ガラス転移温度, 鉱物の融点である。また、 $\Delta H_f(T_f)$ は T_f での融解エンタルピー、 $\Delta H_v(T_s)$ は T_s でのガラス化のエンタルピーを示す。縦軸は T_r での結晶の熱含量値($H_{T_r}^c$)を基準とした。

て、高温下で10℃間隔の熱容量を測定し、その熱容量の温度積分から熱含量を求める方法（step-scanning法）によりDiの融解熱を得た。Diの場合は、比較的低融点（約1400℃）のため、それらの方法により融解熱を直接得ることができたが、玄武岩を構成している主要珪酸塩鉱物のFo, エンスタタイト(MgSiO₃:En), アノーサイト(CaAl₂Si₂O₈:An)は、現段階における測定装置の最高測定温度よりも融点が高く、現在でもそれらの方法によって融解熱を直接求めることはできない。また、高温下での熱量測定では、輻射による熱の逃げなどにより、高温から低温への落下法による測定に比べて測定精度が落ちるため、まだ測定方法において改良の余地が残されている。

岩石、特に玄武岩の融解熱は、以上の方法で求めた端成分珪酸塩鉱物の融解熱や、それらを求めるのと同じ手法を用いて推定されてきた。Yoder[1975]は、Di-An-Fo系の共融点組成に対し、Di, An, Foの各鉱物の融点での融解熱を用いて、共融点温度1270℃での融解熱を計算し、それらの和から玄武岩の融解熱を358J.g⁻¹と推定した。この方法の場合、端成分鉱物の融点が玄武岩のものに比べて高いため、融解熱の低温側への外挿が行われる。特に、Foにおいては、約600℃の外挿となる。また、Foは落下法における結晶化の問題の他に、融点が高いため融解熱の直接決定は困難であり、これまでに114～142kJ.mol⁻¹(Navrotsky et al.[1989], Richet et al.[1993])の融解熱が報告されているが、精度の良い値は得られていない。さらに、多成分系珪酸塩メルトの非理想性は、また明らかになっていない。これらのことから、得られる推定値には、ある程度の誤差が伴う。玄武岩の融解熱の推定にはFukuyama[1985]によるもう1つの方法がある。Fukuyama[1985]は、Di-Fo-SiO₂系の共融点組成のガラスと、天然ペリドタイトを15%部分融解させて急冷したときに生じるガラスについて、750℃で高温溶解熱量測定を行うことにより、750℃での鉱物混合物から同組成のガラスへのガラス化のエンタルピーを決定した。そして、式(1.3)を用いることにより、ガラス化のエンタルピーを高温側へ外挿し、それぞれの試料に対し、1390℃で659J.g⁻¹, 1260℃で676J.g⁻¹の融解熱を与えた。この方法による場合は、500～700℃もの高温側への外挿が行われるため、得られる推定値にはかなりの不確かさが含まれる。最近、Lange et al.[1994]は、step-scanning法により、オリビン玄武岩の融解熱の直接測定を行い、705J.g⁻¹の値を報告している。しかし、現在でも端成分鉱物の融解熱を直接精度良く測定するのはかなり困難であ

り、岩石においては、Lange et al.[1994]のような直接測定の例は極めて少ない。

1.3 本研究の目的

本研究では、落下法高温熱量測定において、従来に比べより信頼性のある測定値が得られるように、精度良く定圧熱容量が求められているコランダム単結晶を用いて熱量値の較正方法を改良し、約80~100mgという従来よりも少量の鉍物混合試料での測定を可能にした。まず、Di:An:Fo=49.0:43.5:7.5wt%の組成に単純化した玄武岩の落下法高温熱量測定を行い、玄武岩の1気圧下での融解熱を直接決定した。得られた結果について、FeO成分やNa₂O成分を加えたときの融解熱への効果や、融解熱の圧力温度効果を見積り、1.5GPaにおける天然玄武岩の融解熱の推定を行う。次に、高圧下でのマントルペリドタイトの融解熱を求めるため、CaO-MgO-Al₂O₃-SiO₂系の無水マントルペリドタイトの1.1GPa, 3GPa, 4GPaにおけるソリダス直上で生じるメルト組成について、それらと同じ組成を持つ1気圧下で安定な鉍物混合物(An+Di+En+Fo)の落下法高温熱量測定を行い、それぞれの1気圧での融解熱を決定した。そして、熱量測定により得られた1気圧での融解熱に対して、熱力学的に高圧下での融解反応への修正と圧力温度補正を行うことにより、高圧下でのマントルペリドタイトの融解熱を推定した。見積もられた高圧下での融解熱は、断熱上昇するマントルダイアピルモデルに適用され、断熱上昇の際のマントルダイアピルの温度変化を推定する。また、4つの異なる組成の試料について、落下法高温熱量測定から得られる1気圧での融解熱を用いて、CaO-MgO-Al₂O₃-SiO₂系珪酸塩メルトの混合特性についても議論する。

第2章 実験方法

2.1 試料組成の決定

2.1.1 玄武岩のモデル化

ほとんどの玄武岩の組成は、Fig.2に示した単斜輝石(Cpx)-石英(Qz:SiO₂)-カンラン石(Ol)-ネフェリン(Ne)を頂点とする四面体の内側にプロットされる(Yoder and Tilley[1962])。その四面体は、さらにSiO₂-Cpx-斜長石(Pl)-斜方輝石(Opx)を頂点とするソレアイト玄武岩、Ol-Cpx-Pl-Opxを頂点とするカンラン石ソレアイト玄武岩、Ne-Cpx-Pl-Olを頂点とするアルカリ玄武岩、の3つに分類される(Fig.3)。海洋底を形成している玄武岩やハワイのホットスポットから産する玄武岩など世界で最も多量に存在する玄武岩がカンラン石ソレアイト玄武岩であるため、本研究では、いくつかの典型的な天然カンラン石ソレアイト玄武岩の組成について単純化を行った。単純化には、Muir et al.[1957], Tilley[1960], Ringwood[1975], Bender et al.[1978], Fujii and Bougault[1983]による玄武岩組成を用いた。まず、Fe₂O₃成分は、地球内部の酸素分圧から考えてFeO成分に還元されていたとみなした。Fe²⁺やMn²⁺はMg²⁺と地球化学的挙動が類似しているため、FeO成分とMnO成分は等モルのMgO成分に置換した。また、同様の理由から、Cr₂O₃成分は等モルのAl₂O₃に置換した。以上の方法により天然の組成をCaO-MgO-Al₂O₃-SiO₂系の組成に単純化し、その組成についてC.I.P.W.ノルム計算を行った。ここで、C.I.P.W.ノルム計算とは、メルトの組成を1気圧で安定な鉱物の量比に換算する操作のことである。得られたノルム計算の結果に対し、さらに次のような単純化を行った。存在量の少ないアルバイト(Na-長石, Ab:NaAlSi₃O₈)とオルソクレイス(K-長石, Or:KAlSi₃O₈)を等モルのアノーサイト(Ca-長石, An:CaAl₂Si₂O₈)に置換し、斜長石成分をAnで代表させた。それから、エンスタタイト(En:MgSiO₃)の融解熱146.4 ± 12.0kJ.mol⁻¹(Richet and Bottinga [1986])がダイオプサイド(Di:CaMgSi₂O₆)の137.7 ± 2.0kJ.mol⁻¹(Richet and Bottinga[1984a])と非常に近い値をとるため、等モルのEnをDiに置換し、輝石成分をDiで代表させた。以上の単純化により、天然ソレアイト玄武岩の組成は、より単純なDi-An-フォルステライト(Fo:Mg₂SiO₄)三成分系の組成に変換された(Table 1)。

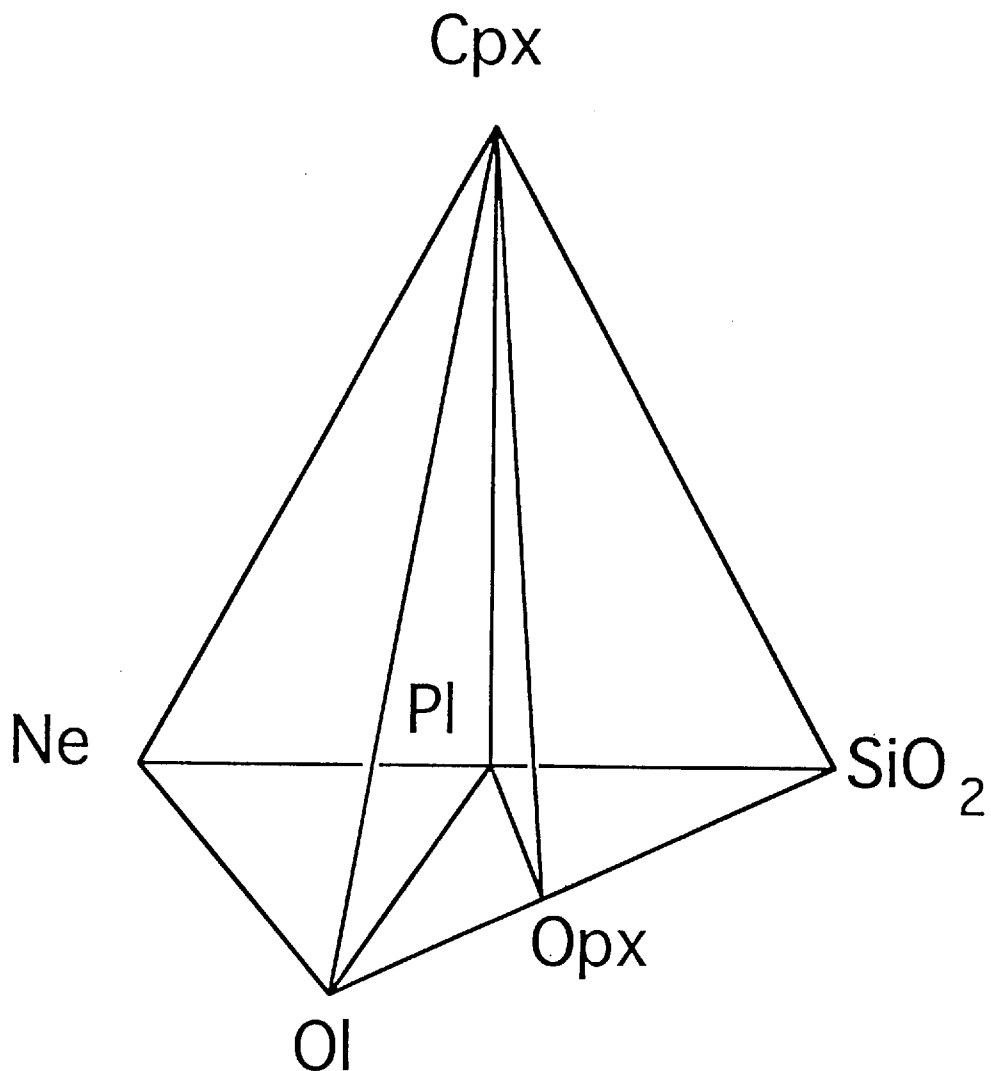


Fig. 2. 玄武岩の組成を表す四面体(Yoder and Tilley[1962]による)。略号で記した鉱物の、鉱物名と化学組成は次の通りである；Cpx: 単斜輝石 $\text{Ca}(\text{Mg}, \text{Fe})\text{Si}_2\text{O}_6$, Opx: 斜方輝石 $(\text{Mg}, \text{Fe})\text{SiO}_3$, Ol: カンラン石 $(\text{Mg}, \text{Fe})_2\text{SiO}_4$, Ne: ネフェリン $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$, Pl: 斜長石 $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8(\text{An}) + \text{NaAlSi}_3\text{O}_8(\text{Ab})$ 。

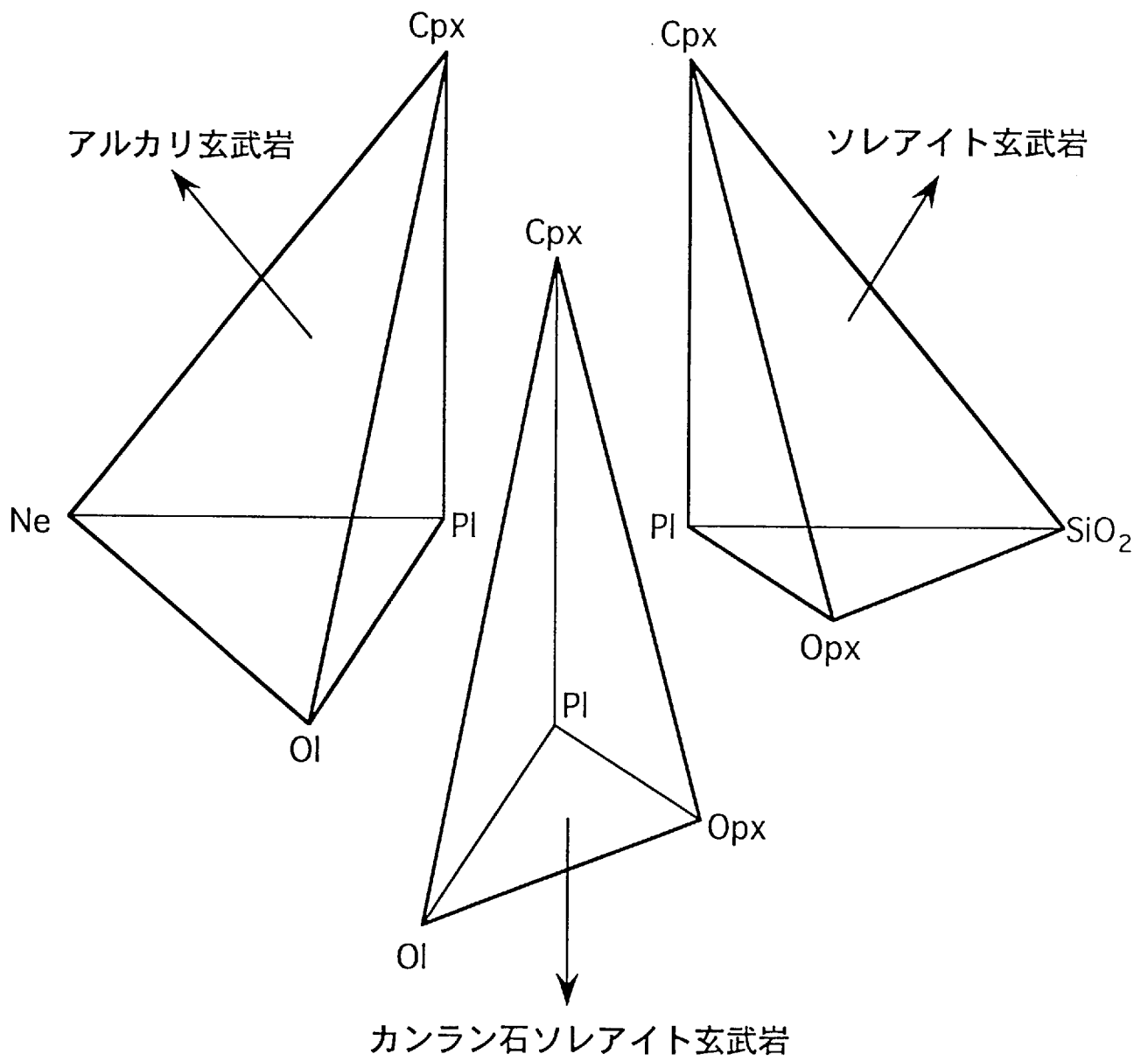


Fig. 3. 玄武岩組成の分類。Fig. 2の四面体を3つの四面体に分割したもの。

Table 1. 天然カンラン石ソレアイト玄武岩の単純化

	1	2	3	4	5	6
oxide (wt%)						
SiO ₂	50.07	49.49	49.16	50.26	50.3	48.6
TiO ₂	2.96	2.78	2.29	0.82	1.2	0.61
Al ₂ O ₃	13.70	13.14	13.33	15.05	16.5	16.3
Fe ₂ O ₃	1.54	1.49	1.31	—	—	—
FeO	9.80	9.83	9.71	8.04	8.5	8.69
MnO	0.17	0.17	0.16	0.14	—	0.15
MgO	7.10	8.96	10.41	10.13	8.3	10.2
CaO	11.59	11.19	10.93	12.09	12.3	12.3
Na ₂ O	2.39	2.24	2.15	2.07	2.6	1.9
K ₂ O	0.56	0.52	0.51	0.16	0.2	0.07
Normative mineralogy (mol%)						
Ab	6.98	6.23	5.63	5.00	6.38	4.02
An	28.25	25.82	25.63	31.39	34.20	34.58
Cpx	36.51	33.53	29.30	28.61	29.28	24.13
Opx	19.68	17.21	14.08	18.89	8.98	12.33
Ol	8.57	17.21	25.35	16.11	21.16	24.93
Compositions in the system Di-Fo-An (wt%)						
Di	52.50	49.22	43.37	45.36	36.74	35.66
Fo	5.20	10.84	16.47	9.99	13.20	15.84
An	42.29	39.94	40.16	44.65	50.06	48.50

略号で示した鉱物の組成は次の通りである ; Ab: NaAlSi₃O₈, An: CaAl₂Si₂O₈, Cpx: Ca(Mg,Fe)Si₂O₆, Opx: (Mg,Fe)SiO₃, Ol: (Mg,Fe)₂SiO₄, Di: CaMgSi₂O₆, Fo: Mg₂SiO₄

1, 2: Tilley [1960]

3: Muir et al. [1962]

4: Fujii and Bougault [1983]

5: Ringwood [1975]

6: Bender et al. [1978]

Di-An-Fo系に単純化された6つのカンラン石ソレアイト玄武岩の組成を、Osborn and Tait[1952]によるDi-An-Fo系のリキダス面を示した相図上にプロットすると、Fig.4のようになる。Fig.4より、単純化されたソレアイト玄武岩組成は、E点の組成の周囲に分布することが分かる。従って、本研究では、モデル化されたカンラン石ソレアイト玄武岩の組成としてE点の組成(Di:An:Fo=49.0:43.5:7.5 wt%)を選んだ。落下法高温熱量測定には、Di, Fo, Anがそれらの量比となるような混合物を測定試料とした。ここで、E点の組成を持つメルトは、端成分の一つCaMgSi₂O₆とは平衡になく、CaAl₂SiO₆成分やMg₂Si₂O₆成分を少量含んだダイオプサイドと平衡にあるため、厳密には共融点とは言えずピアシングポイント(piercing point)である(Osborn and Tait[1952])。Presnall et al.[1978]によるE点組成のメルトと共存するDiの組成から、CaAl₂SiO₆成分とMg₂Si₂O₆成分の固容量を見積もると、それぞれ6.4と7.9wt%となる。このように、Di中の他成分の固容量は比較的少ないので、本研究ではE点を擬似共融点として扱った。

2.1.2 CaO-MgO-Al₂O₃-SiO₂系マントルペリドタイトの初生メルト組成

マントルペリドタイトの高圧下での融解熱の推定には、無水のマントルペリドタイトの部分融解が開始したとき(ソリダス)の融解反応を用いた。これは、実際のマントルで生成されるマグマは、マントルペリドタイトが部分融解し始めたときに生じるメルトが集積してできると考えられていることによる。この場合、生成されたメルトが融解前は全て固相であることから、融解反応を定義し易い。天然の系において、現段階の測定装置では、酸素分圧を制御していないために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、実験は単純なCaO-MgO-Al₂O₃-SiO₂系で行った。CaO-MgO-Al₂O₃-SiO₂系は非常に単純であるが、マントルペリドタイトの組成中CaO, MgO, Al₂O₃, SiO₂の4成分で約90wt%を占め、マントルペリドタイトの挙動を代表すると考えられる重要な系である。また、CaO-MgO-Al₂O₃-SiO₂系ペリドタイトのソリダスは、天然のペリドタイトと7GPaまでの圧力において調和的である(Takahashi[1990])ことから、ソリダス直上での融解反応についても定性的には同じ

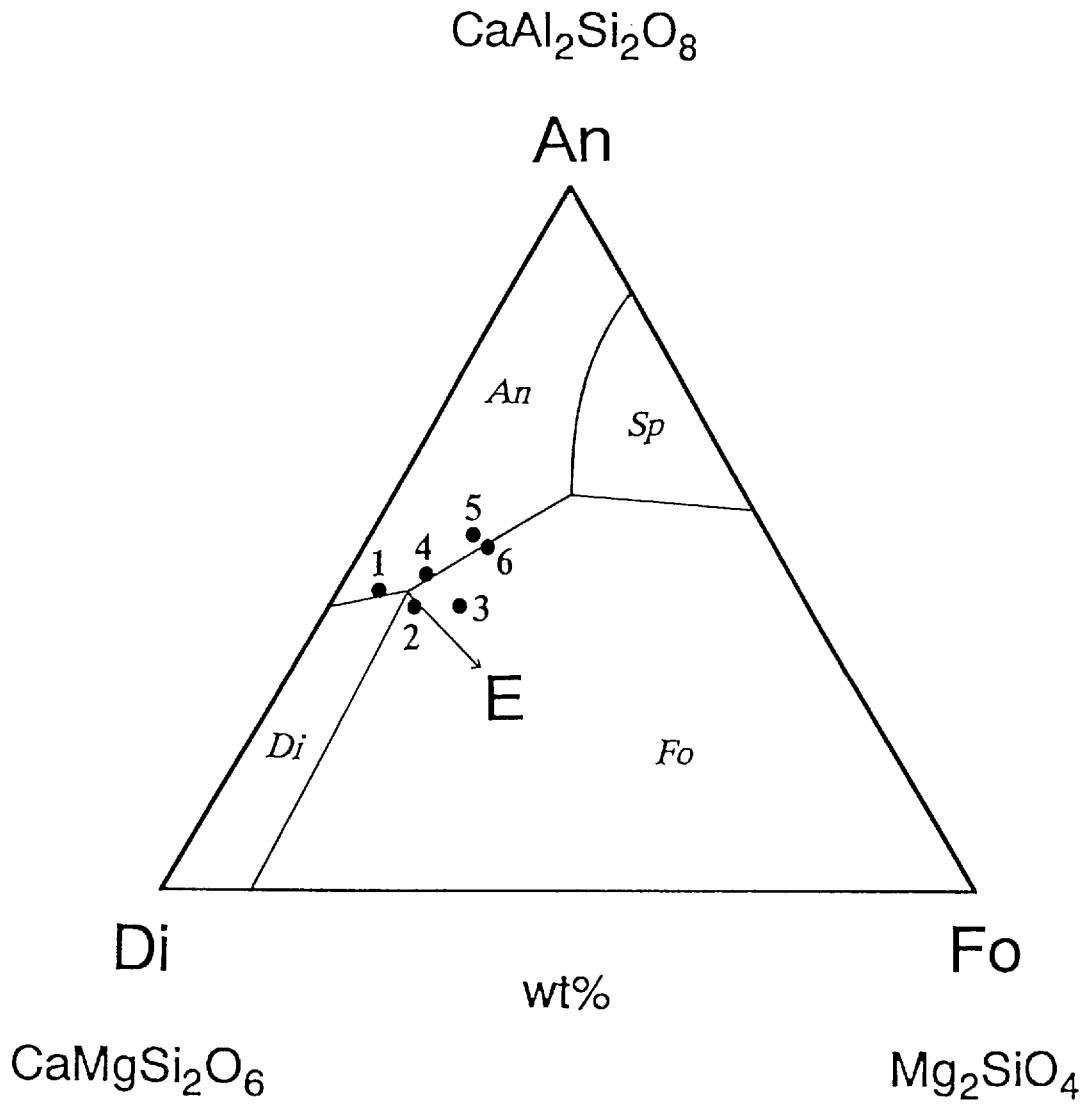


Fig. 4. Di-An-Fo系に単純化された天然カンラン石ソレアイト玄武岩の組成。図は、Osborn and Tait[1952]によるDi-An-Fo系のリキダス面を示したものである。斜体で示した鉱物は、それぞれの領域におけるリキダス相である。Eは、この系の擬似共融点組成 (Di:An:Fo=49.0:43.5:7.5wt%)を表す。黒丸は、Di-An-Fo系に単純化された天然玄武岩の組成を示す：1, 2. Tilley [1960]; 3. Muir et al. [1957]; 4. Fujii and Bougault [1983]; 5. Ringwood [1975]; 6. Bender et al. [1978]。

であると見なせる。高圧高温実験(Presnall et al.[1979], Herzberg[1992])や1気圧での融解実験(Longhi[1987])により、様々な圧力におけるCaO-MgO-Al₂O₃-SiO₂系マントルペリドタイトのソリダス直上の温度で生成されるメルト（以下、初生メルトと記す）の組成が決定されている。それらの組成についてC.I.P.W.ノルム計算を行い、得られた結果をDi-Fo-An-SiO₂を頂点とする四面体内にプロットさせるとFig.5とFig.6のようになる。Fig.5はDi頂点からAn-Fo-SiO₂面に、Fig.6はAn頂点からDi-Fo-SiO₂面にデータ点を投影させたものである。Fig.5では、圧力の増加に伴いメルトの組成は、1atm～1GPaにおいてSiO₂成分が減少し、1～1.5GPaではほとんど変化がなく、1.5～15GPaにおいてAn成分すなわちCaO成分とAl₂O₃成分に乏しくなる傾向が見られる。一方、Fig.6では、圧力の増加に伴ってメルトの組成は、1atm～1GPaにおいてDi成分が減少（Fo成分が増加）し、1～1.5GPaにおいてはSiO₂成分が僅かであるが減少し、1.5～15GPaにおいて再びDi成分が減少（Fo成分が増加）していく傾向が見られる。これら2つの投影図から、CaO-MgO-Al₂O₃-SiO₂系マントルペリドタイトの初生メルトの組成は、圧力の増加に伴って、1atm～1GPaの斜長石ルールゾライトに相当する領域ではFo成分が増加し、1～1.5GPaのスピネルルールゾライトに相当する領域では変化がみられず、1.5～15GPaのガーネットルールゾライトに相当する領域（厳密には、約2.5GPa以上がガーネットルールゾライト）ではCaO成分とAl₂O₃成分が減少していくということが言える。

本研究では、マントルダイアピルによるマグマ生成を考える際、主な融解が起きていると推定される1GPaより高い圧力での融解熱を決定するため、初生メルト組成がほとんど変化しないスピネルルールゾライト領域においては1.1GPaでの初生メルト組成について、またガーネットルールゾライト領域においては、現段階での装置の測定限界温度(1530℃)よりも1気圧におけるリキダス温度の低い、3GPaと4GPaの初生メルト組成について落下法高温熱量測定を行うことにした。1.1GPaにおける初生メルト組成は、Presnall et al.[1979]の高圧高温実験結果において、組成の合計が100wt%となるように規格化したものを用いた。一方、3GPaと4GPaでの初生メルト組成は、高圧高温実験で直接得られていない。Herzberg[1992]は、ガーネットが安定となる2.5GPa以上の初生メルト組成データをCaO, MgO, Al₂O₃, SiO₂の各成分について

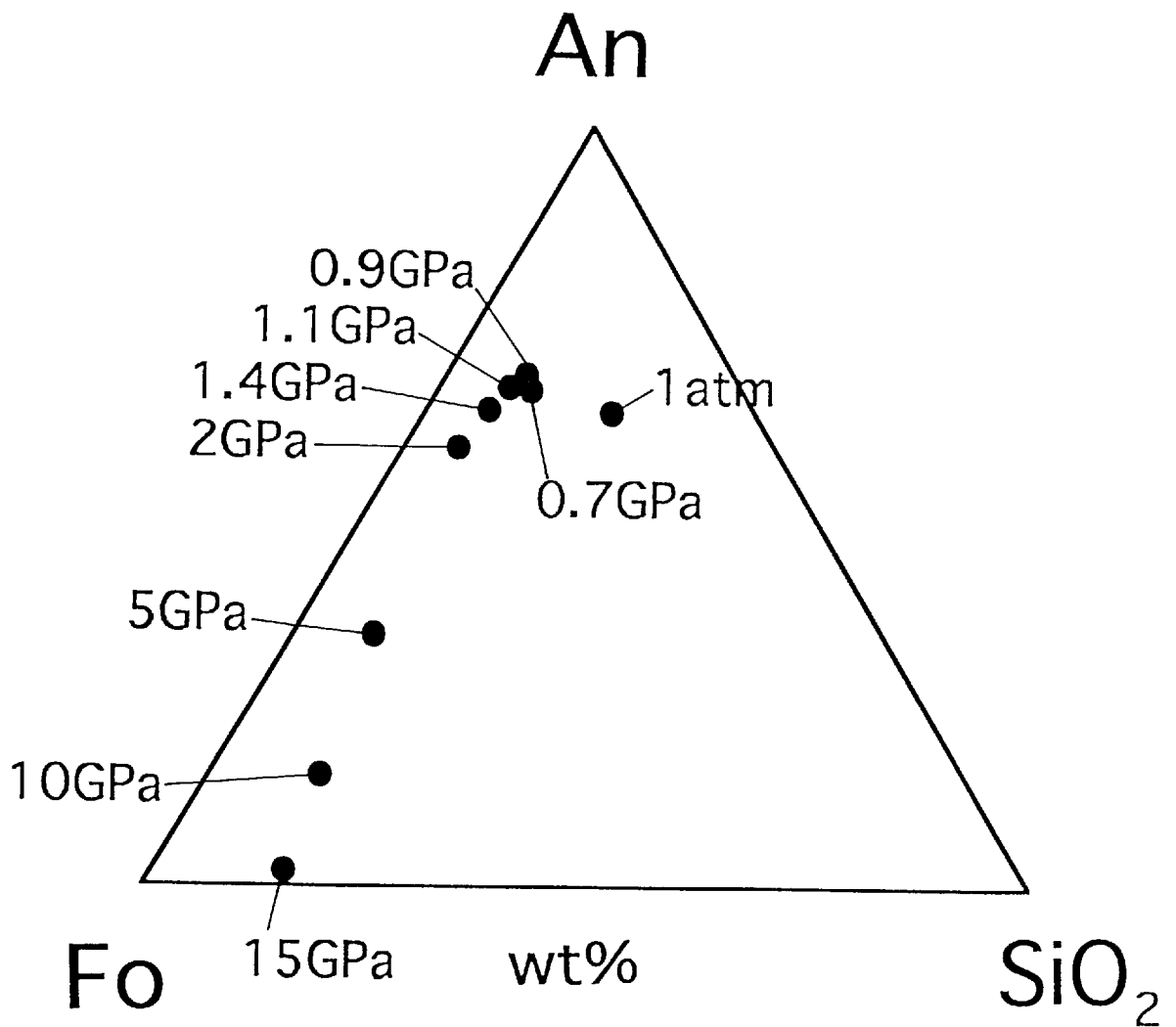
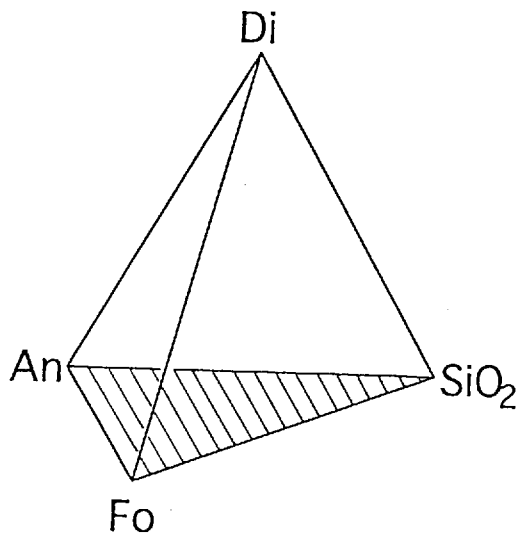


Fig. 5. CaO-MgO-Al₂O₃-SiO₂系マントルペリドタイトの高圧下における初生メルトの組成-(1)。Di-Fo-An-SiO₂四面体のDi頂点からAn-Fo-SiO₂面に高圧初生メルト組成を投影したもの。

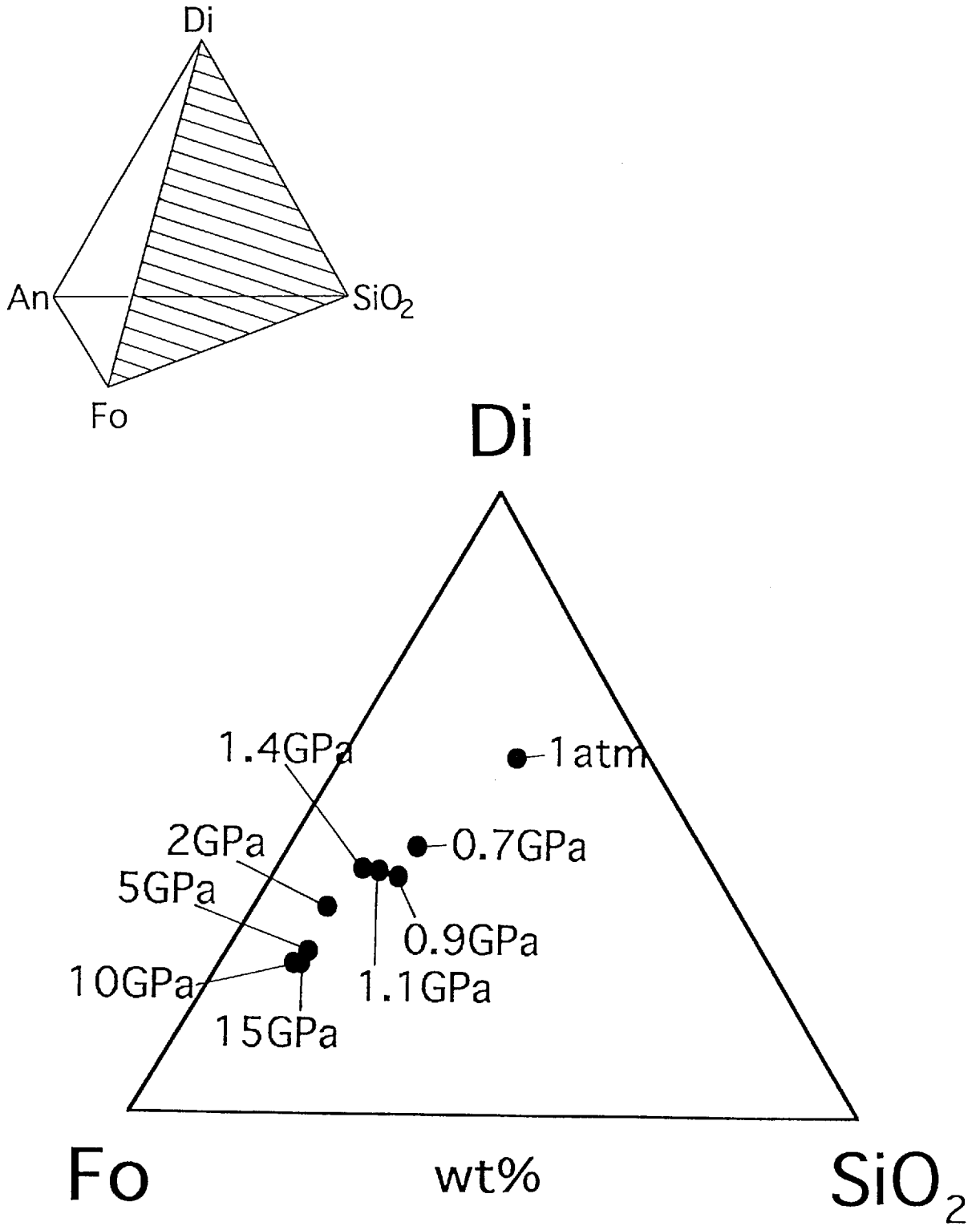


Fig. 6. CaO-MgO-Al₂O₃-SiO₂系マントルペリドタイトの高圧下における初生メルトの組成-(2)。Di-Fo-An-SiO₂四面体のAn頂点からDi-Fo-SiO₂面に高圧初生メルト組成を投影したものの。

$$\text{oxide (wt\%)} = a + b \times P + c \times P^2 + d \times P^3 \quad (P \text{ in kbar}) \quad (2.1)$$

で表される圧力Pの3次式にフィッティングしたときの係数a, b, c, dを与えている (Table 2)。そこで、本研究では、それらを用いて計算により3GPaと4GPaの初生メルトの組成を決定した。以降、例えばCaO-MgO-Al₂O₃-SiO₂系の1.1GPaで生じる初生メルトのことを「1.1GPa初生メルト」と表現し、3GPa, 4GPaの初生メルトについても同様とする。以上の方法により決定された1.1GPa, 3GPa, 4GPa初生メルト組成のそれぞれについてC.I.P.W.ノルム計算を行い、酸化物で表されたメルトの組成を1気圧で安定な鉱物であるAn, Di, En, Foの量比に換算した。酸化物で表したそれぞれのメルトの組成とC.I.P.W.ノルム計算結果をTable 3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。したがって、落下法高温熱量測定では、1気圧で安定な鉱物(An+Di+En+Fo)の融解熱が得られる。しかし、高圧下ではAn+Di+En+Foの鉱物組み合わせの岩石が融解するわけではないので、実際の高圧下での融解反応に修正した後、エンタルピーの圧力温度補正を加えることにより、4GPaまでの高圧下におけるマントルペリドタイトの融解熱の推定を行う。

2.2 試料合成

(1) Mg₂SiO₄(Fo)

和光純薬製特級試薬のMgOと、Mallinckrodt製SiO₂·xH₂Oを用いた。SiO₂·xH₂Oは、含水量測定から11.0wt%のH₂Oを含んでいることがわかっている。MgOとSiO₂のモル比が2:1となるように秤量し、それらにエタノールを混ぜ、メノウ乳鉢中においてペーストの状態です約1時間半~2時間混合した。この混合物をペレットにし、カンタルスーパー電気炉中で1600℃で72時間加熱しFoを合成した。

Table 2. CaO-MgO-Al₂O₃-SiO₂系初生メルト組成決定に使用した式の係数 (Herzberg[1992])

	a	b	c(10 ⁻³)	d(10 ⁻⁶)
SiO ₂	46.15	0.0913	-0.561	1.54
Al ₂ O ₃	26.04	-0.4775	3.677	-10.86
MgO	9.21	0.6562	-5.415	16.12
CaO	18.60	-0.2699	2.299	-6.80

$$\text{oxide}(\text{wt}\%) = a + bP + cP^2 + dP^3 \quad : P \text{ is in kbar}$$

Table 3. CaO-MgO-Al₂O₃-SiO₂系の試料の組成

	model baslt	1.1GPa PMC	3GPa PMC	4GPa PMC
oxide (wt%)				
SiO ₂	49.2	49.1	48.4	49.0
Al ₂ O ₃	15.9	19.7	14.7	12.1
MgO	13.4	15.7	24.5	27.8
CaO	21.5	15.5	12.4	11.1
normative mineralogy				
An (CaAl ₂ Si ₂ O ₈)	43.5	53.7	40.2	33.1
Di (CaMgSi ₂ O ₆)	49.0	18.0	16.5	16.9
En (MgSiO ₃)	—	22.7	19.9	23.2
Fo (Mg ₂ SiO ₄)	7.5	5.6	23.4	26.8

PMC : 初生メルト組成(primary melt composition)の略

(2) $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8(\text{An})$

和光純薬製特級試薬の CaCO_3 と Al_2O_3 そしてMallinckrodt製 $\text{SiO}_2 \cdot 11.0\text{wt}\% \text{H}_2\text{O}$ を用いた。モル比で $\text{CaCO}_3:\text{Al}_2\text{O}_3:\text{SiO}_2=1:1:2$ となるようにそれぞれを秤量し、メノウ乳鉢中エタノールを混ぜたペーストの状態です約2時間混合した。ペレットにした混合物をPt箔を敷いたアルミナボートに乗せてカンタルスーパー電気炉中 1450°C で72時間加熱した。その回収試料を再び粉末にした後、エタノールを混ぜたペーストの状態です約1時間半混合し、ペレットにして再度 1450°C で72時間加熱してAnを合成した。

(3) $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6(\text{Di})$

和光純薬製特級試薬のMgOと CaCO_3 そしてMillinckrodt製 $\text{SiO}_2 \cdot 11.0\text{wt}\% \text{H}_2\text{O}$ を用いた。モル比で $\text{MgO}:\text{CaCO}_3:\text{SiO}_2=1:1:2$ となるように秤量し、メノウ乳鉢中エタノールを混ぜたペーストの状態です約1時間半混合した。まず最初に、約1g分の混合物をPtの容器($\phi 10 \times 25\text{mm}$)に詰め、 1600°C で2時間加熱後水中で急冷し、 $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ glassを作成した。これを4~5回繰り返して約5gの $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ glassを用意した。次に、約5g分の $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ glassをPt箔を敷いたアルミナボートに乗せ、シリコニット電気炉中 1200°C で72時間加熱し、結晶化させてDiを合成した。

(4) $\text{MgSiO}_3(\text{En})$

和光純薬製特級試薬MgOとMillinckrodt製 $\text{SiO}_2 \cdot 11.0\text{wt}\% \text{H}_2\text{O}$ を用いた。モル比で $\text{MgO}:\text{SiO}_2=1:1$ となるように秤量し、メノウ乳鉢中においてエタノールを混ぜたペーストの状態です約1時間半混合した。はじめに、約0.5gの混合物をPt容器($\phi 10 \times 25\text{mm}$, 肉厚0.3mm)に詰め、カンタルスーパー電気炉中において 1680°C で2時間加熱後、水中もしくは液体窒素中で急冷して MgSiO_3 glassを作成した。使用したPt容器の大きさや形状では、約0.5gを越えて混合試料を詰め込むと、最も冷却速度の遅い液体の中心部分に、必ずと言ってよいほどFoが晶出した。このことから、1回に作成する MgSiO_3 glassの量は、0.5g以下とした。次に、5~6回分の MgSiO_3 glassをPt箔を敷いたアルミナボートに乗せ、シリコニット電気炉中において 1200°C で72時間加熱後、自然放冷させてEnを合成した。Foが晶出した場合のglassは MgSiO_3 組成よりも SiO_2 成分に富むことが予想されるので結晶化させなかった。また、結晶化の

温度はプロトエンスタタイト(P-En)の安定領域であるが、自然放冷させたため全て低温型クリノエンスタタイト(C-En)に相転移すると予想された。しかし、実際には回収試料の粉末X線回折法による解析から斜方エンスタタイト(O-En)やP-Enの存在も認められた。C-En, O-En, P-Enの量比は、合成の度に異なった。上部マントルではO-Enが安定であるので落下試料として使用するEnは全てO-Enであることが望ましいが、上記の合成方法で落下法高温熱量測定に必要な量のO-Enを作成することは非常に困難である。そこで、O-EnのほかにC-EnやP-Enが混合した場合の熱含量値への影響を見積もってみた。Bermann[1988]のCpを用いると、25℃から1300℃までの熱含量値は、C-Enが $1466\text{J}\cdot\text{g}^{-1}$ 、O-EnとP-Enは $1533\text{J}\cdot\text{g}^{-1}$ と計算される。さらに、試料1gあたりに含まれるEnを最大量である4GPa初生メルト組成の0.23gとすると、C-Enは337J、O-Enは353Jとなる。従って、全てのEnがC-Enである場合と、En中に全くC-Enを含まない場合の差は16Jとなる。また、Berman[1988]の1気圧、25℃での元素からの生成エンタルピーとCpを使用して、相転移エンタルピーを計算により求めたところ、C-EnからO-Enへの相転移エンタルピーは600℃で0.2gの量に対し5J、同様にしてO-EnからP-Enへの相転移エンタルピーは1000℃で3Jとなった。実際には全てがC-EnまたはP-Enであることはないので、見積もった値よりもさらに小さな値となる。これらのことから、落下法高温熱量測定の測定精度を考慮すると、EnがC-En, O-En, P-Enの混合物であることによる測定値への影響は無視できる。よって、本研究では、Enを全てO-Enとみなし、熱力学計算で用いる熱力学パラメーターは全てO-Enのものを使用した。

合成された上記の全ての鉱物において、粉末X線回折法とEPMAにより未反応物がないことと組成の均一性を確認した。Table 4には、EPMAによる合成鉱物の組成分析結果を示した。

Table 4. EPMAによる合成鉱物の組成分析の結果

	Fo	Di	En	An
oxide(wt%)				
SiO ₂	41.59	55.47	58.89	42.24
MgO	57.13	18.09	40.09	
Al ₂ O ₃	0.00<	0.01		35.69
CaO	0.07<	25.93	0.07<	20.13
total	98.79	99.50	99.05	98.06
oxygen cations	4	12	3	8
Si	0.99	4.00	0.99	2.00
Mg	2.02	2.01	1.01	
Al	0.00<	0.00<	0.00<	1.99
Ca	0.00<	2.00	0.00<	1.02
total	3.01	8.01	2.00	5.01

2.3 落下法高温熱量測定

2.3.1 装置

実験には、Setaram社製MHTC高温熱量計を用いた。この熱量計は熱量検出器としてdrop用とDSC用の2種類を選択できるようになっており、本研究では、落下法高温熱量測定としてdrop用検出器を装着した。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。また、測定用の温度プログラム作成及び測定データの解析は、MHTC高温熱量計dropタイプ専用のコンピューターソフトを用いて行った。Fig.7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1600℃まで加熱が可能である。ただし、加熱温度の上限はプログラム温度で1550℃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。Arガスは、熱量計前面にある圧力メーターで1.5barとなるように、すなわち4.4 l.hour⁻¹の流量で流された。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、それを隔てたさらに内側に熱量検出器がある。円筒形の熱量検出器は、水平方向の温度分布の影響を受けてベースラインが不安定とならないように、炉心管の中心と熱量検出器の中心が同じとなるように調整された。同様の理由により垂直方向の温度分布を考慮して、熱量検出器の先端部にある試料室やリファレンスは、グラファイトヒーターの高さ方向の中心に位置している。炉心管内部にも炉の内部と同様に1.5barのガス圧（この場合、流量は1.2 l.hour⁻¹）でArガスが流された。試料は、熱量検出器の上方にある試料落下用の穴から落下させた。この穴は、通常蓋がなされており、落下時のみ蓋を開けて試料を落下させた。

熱量検出器は、Fig.8のような構造になっている。試料室はアルミナ製の円筒の容器(φ 17.5 × 45.5mm)から成っており、その内側にさらにPtの容器(φ 13.6 × 39.5mm)が置かれている。試料は、試料導入管を通してこの試料室内に落下される。試料が融解してできた珪酸塩メルトが、しばしば試料を包んでいるPtカプセルから漏れ出るため、アルミナ容器に直接試料を落下させると、容器と珪酸塩メルトが反応することが起こり得る。この事態を避けるため、アルミナ容器の内側にPt容器が置かれている。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。試料室とリファレンスの周囲には、合計56本の熱電対が直列に接続されてできたサー

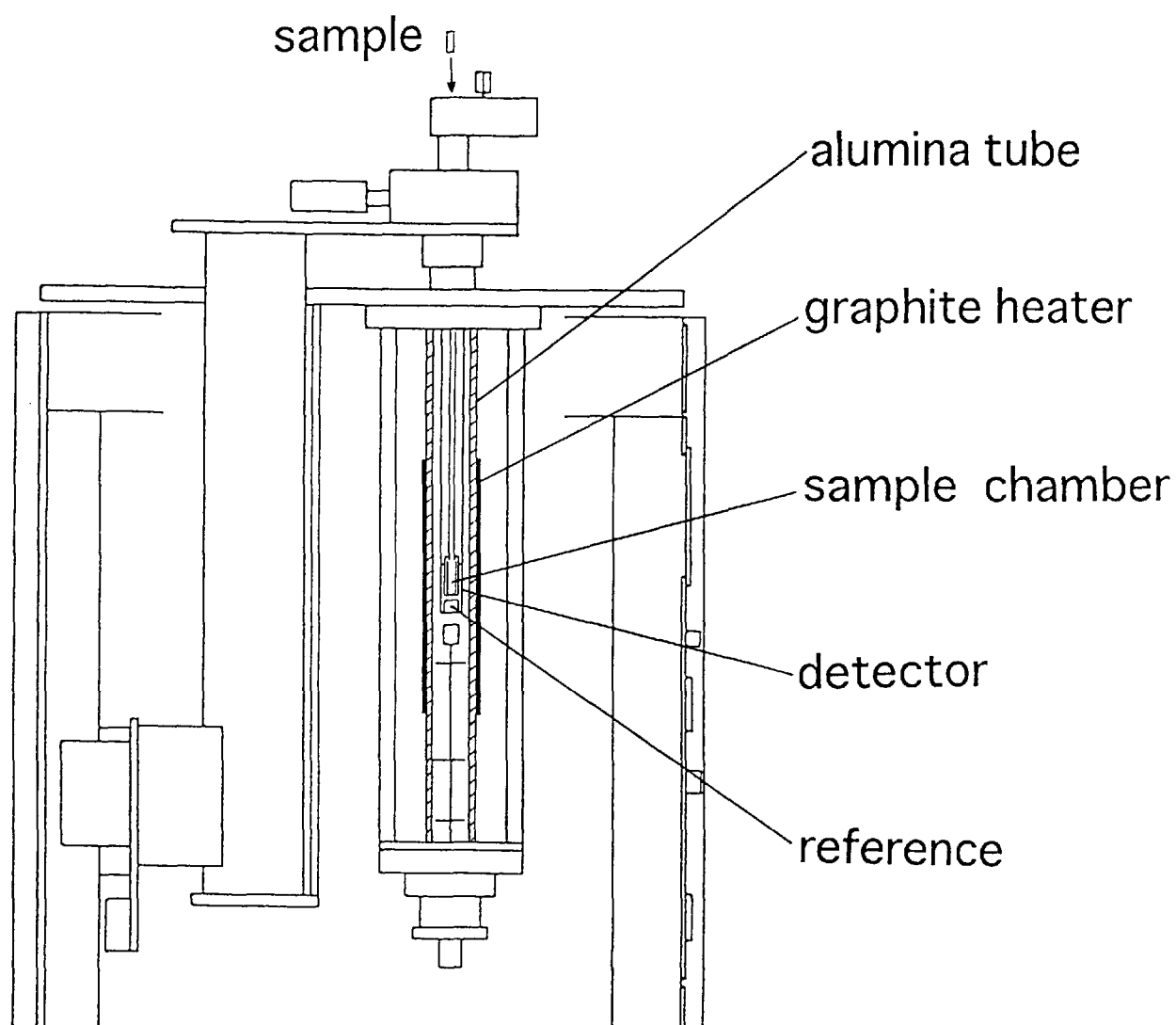


Fig. 7. MHTC高温熱量計断面図。

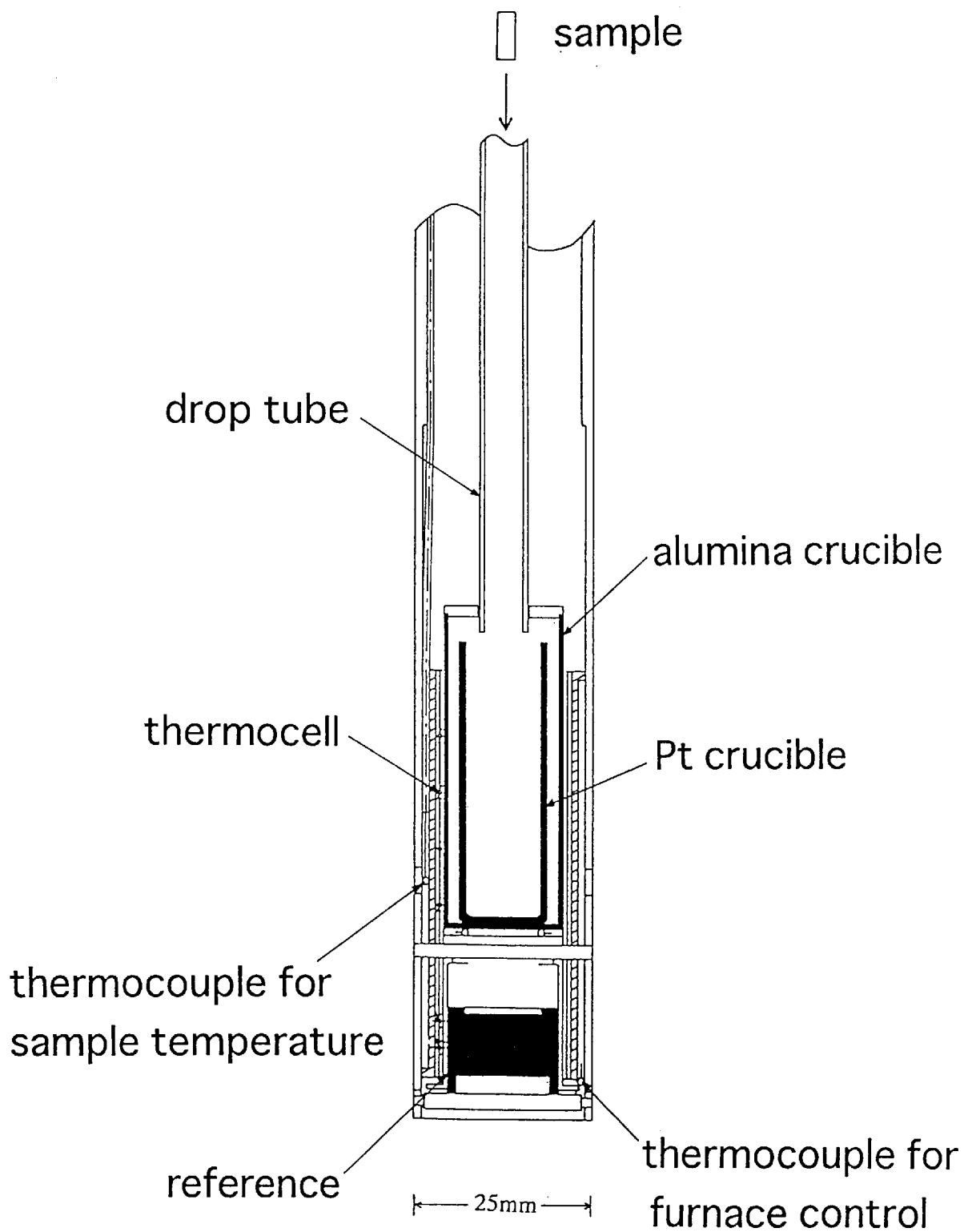


Fig.8. 熱量検出器の垂直断面図。

モセ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(Fig.9)。また、落下した試料は上方に積み重なっていくことから、空間的検出感度をあげるために、試料室の周囲において熱電対の接点は試料室底面から35mmの高さまで対称的に配置されている。試料室部分とリファレンス部分との間に温度差がある場合、試料室とリファレンスの間に渡されている熱電対を通して熱流が生じる。その温度差が小さい時は、熱流の大きさ W は、Newton則

$$W = \kappa (T_S - T_R) \quad (2.2)$$

で示されるように、熱電対の試料室側の温度(T_s)とリファレンス側の温度(T_R)の差に比例する。ここで、 κ は熱伝達係数と呼ばれる比例係数である。したがって、56本ある熱電対のうちの1つ i を通して伝わる熱流は、

$$W_i = \kappa_i (T_{S,i} - T_{R,i}) = \kappa_i \Delta T_i \quad (2.3)$$

で表される。また、熱電対には、温度差 ΔT_i に比例する熱起電力

$$e_i = \varepsilon_i \Delta T_i \quad (2.4)$$

が生じるので、式(2.3)と(2.4)より

$$e_i = \frac{\varepsilon_i}{\kappa_i} W_i \quad (2.5)$$

が導かれる。全ての熱電対は、直列に接続されているため、熱起電力の総和 E は、

$$E = \sum e_i = \sum \frac{\varepsilon_i}{\kappa_i} W_i \quad (2.6)$$

となる。さらに、 ε_i , κ_i は全ての熱電対で同じと考えることができるので、

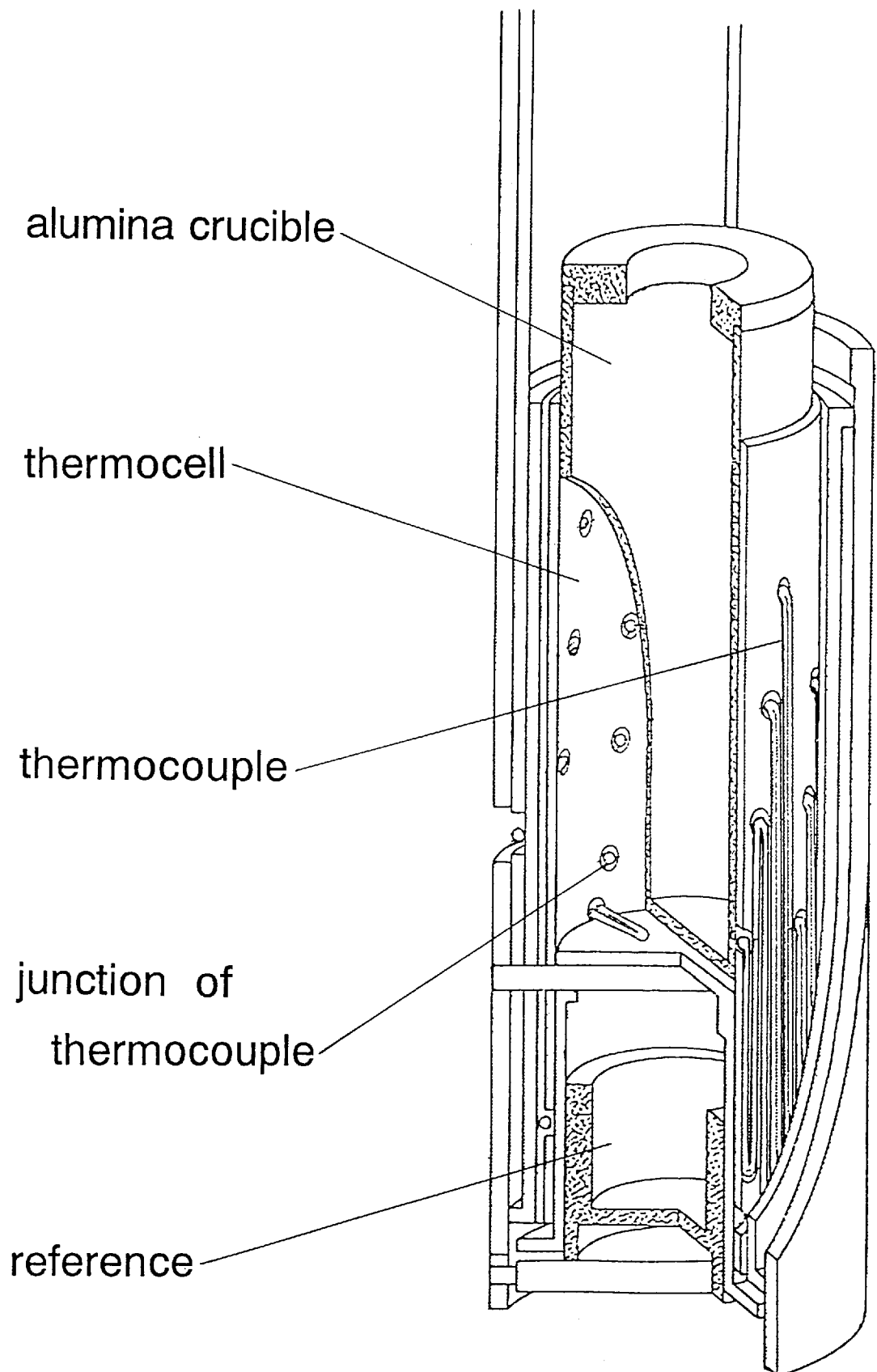


Fig. 9. 熱量検出器の立体断面図。サーモセルの熱電対の接点は、試料室とリファレンスが交互となるように、かつ対称的に配置されている。

$$E = \frac{\varepsilon}{\kappa} \sum W_i = \frac{\varepsilon}{\kappa} W \quad (2.7)$$

が得られる。従って、試料室部分からリファレンス部分への熱流 W は、熱電対の熱起電力の総和 E に比例することになる。熱量測定は、この原理に基づいて行われている。試料落下により生じる熱流は全て熱電対を通して伝わるわけではないが、熱電対以外を通る熱流と熱電対を通る熱流が常に一定の比であると考え、式(2.7)の比例係数にその比が含まれることになる。なお、比例係数は、第2章の2.3.3-(1)で後述するジュール熱による較正で求める。使用した装置は、カルベ型双子微小熱量計のように、試料室と試料室外壁との間に渡された熱電対の熱流が熱平衡の時ゼロになるタイプではなく、定常状態においても試料室とリファレンス（カルベ型熱量計の試料室外壁に相当する）の間に温度分布があるため、常に熱流が生じている。従って、試料を試料室内に落下させることによる W の変化は、実質的には定常状態での熱流 W_0 からの変化ということになる。この W と W_0 との差を、試料落下から再び定常状態に戻るまでの時間で積分すれば、試料落下による熱量値 Q が求められる。

$$Q = \int_0^t (W_0 - W) dt \quad (2.8)$$

なお、定常状態での W_0 を一定にするためには、リファレンス部分の温度を一定にする必要がある。このため、リファレンスの横には、グラファイトヒーターの温度コントロール用熱電対が位置しており、リファレンス部分の温度を一定に保っている。また、試料室部分の温度は、熱量検出器最外壁のすぐ内側で、試料室底面から約5mmの高さに位置している熱電対により測定される。

2.3.2. 温度較正

試料室の温度として熱量計コントローラーG11に表示され、コンピューターに表示、記録される温度(T_{G11})は、実際に試料が落下するPt容器の位置では測定されていない。このため、 T_{G11} をPt容器内の温度に修正する目的で温度較正を行った。

まず、熱電対の接点を試料室内のPt容器の底に置き、直接温度の測定を行った。使用した熱電対は、Pt/Pt-Rh13%である。熱電対の保護管には、アルミナ製の外径3mmの円柱状で中に2本の穴があいているタイプのものを用いた。測定は、昇温速度 $5^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ で温度を上昇させ、一定温度で1時間保持する方法と、降温速度 $5^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ で温度を降下させ、一定温度で1時間保持する方法の2種類について行った。測定結果をTable 5に示す。昇温させた場合と降温させた場合では、同じ T_{G11} 温度において約 2°C の違いがある。この相対的な温度の違いは、その時々々の熱電対接点の位置の違いやPt容器底面の温度分布などによるものであり、 T_{G11} に対する $T_{G11}-T_{obs}$ の変化率はほぼ同じである。

次に、AuとNiの融解温度の測定を行った。AuはPt容器との合金化を避けるため、Pt容器の内側にさらに $\phi 7\times 22\text{mm}$ の大きさのアルミナ容器を置きその中に入れた。Niは酸化を防ぐために、中を真空に引いた石英ガラスのチューブに封じ込め、それをPt容器内に入れた。昇温速度は、Au,Niともに $2^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ とした。測定による融解温度は、融解ピークの立ち上がり側を直線フィットで決定した融解開始温度(on-set-temperature) (Fig.10)を採用した。測定結果をTable 6に示す。Auの融解ピークは、Fig.10に見られるように明確なもので、on-set-temperatureを決定する際の任意性は少ない。一方、Niに関しては、Auに比べてかなりの高温で測定を行っているためベースラインの安定性が悪く、Fig.11に示したように融解のピークがはっきりしないことから、決定されたon-set-temperatureにはAuに比べて少し大きい誤差が含まれる。

Fig.12において、熱電対によって直接測定した結果とAu及びNiの融解温度測定による結果には約 10°C の違いがある。これは、アルミナの熱電対保護管の熱容量が大きいことや、熱電対と保護管から熱伝導によって熱が逃げることから、測定部分の温度が相対的に低下し、それが T_{G11} と T_{obs} の差を大きくしているためだと考えられる。このため、熱含量測定の状態に近い測定環境で行ったAuとNiの融解温度測定による結果を絶対値とし、熱電対による温度測定結果は、 T_{G11} に対する $T_{G11}-T_{obs}$ の変化率を決定するために用いた。具体的には $(T_{G11}, T_{G11}-T_{obs})$ データを最小二乗法で2次式にフィットし、さらに得られた2次式をAuの融解温度データの平均値を通るように平行移動させて、新たな2次式

Table 5. 熱電対による温度較正

run No.	$T_{\text{program}}/^{\circ}\text{C}$	$T_{\text{G11}}/^{\circ}\text{C}$	$T_{\text{obs}}/^{\circ}\text{C}$	$T_{\text{G11}}-T_{\text{obs}}/^{\circ}\text{C}$
1	1400	1386.0	1364.2	21.8
	1200	1186.6	1166.1	20.5
	1000	987.8	970.1	17.7
2	1100	1087.7	1069	18.7
	1200	1187.0	1167.0	20.0
	1300	1286.0	1265.1	20.9
	1400	1385.3	1364.0	21.3
	1500	1483.7	1461.7	22.0
3	1500	1483.5	1461.0	22.5
	1400	1385.9	1363.1	22.8
	1300	1286.4	1264.2	22.2
	1200	1187.2	1165.8	21.4
	1100	1087.7	1067.6	20.1
	1000	988.6	969.8	18.8
4	1550	1528.9	1504.3	24.6
	1450	1433.0	1407.7	25.3
	1350	1335.6	1310.7	24.9
	1250	1236.7	1212.2	24.5
	1150	1137.3	1114.1	23.2
	1050	1038.0	1016.0	22.0
5	1530	1509.7	1483.8	25.9
	1450	1433.8	1407.4	26.4
	1350	1336.1	1309.6	26.5
	1250	1237.1	1211.1	26.0
	1150	1137.8	1113.1	24.7
	1050	1038.3	1014.9	23.4
6	1050	1038.0	1013.0	25.0
	1150	1137.5	1111.2	26.3
	1250	1236.6	1209.2	27.4
	1350	1335.6	1307.6	28.0
	1450	1433.7	1405.1	28.5
	1530	1509.6	1480.7	29.0
7	1500	1484.7	1451.8	32.9
	1400	1386.5	1353.8	32.7
	1300	1287.3	1255.2	32.1
	1200	1187.9	1156.7	31.2
	1100	1088.4	1058.8	29.6
	1000	989.0	960.8	28.2

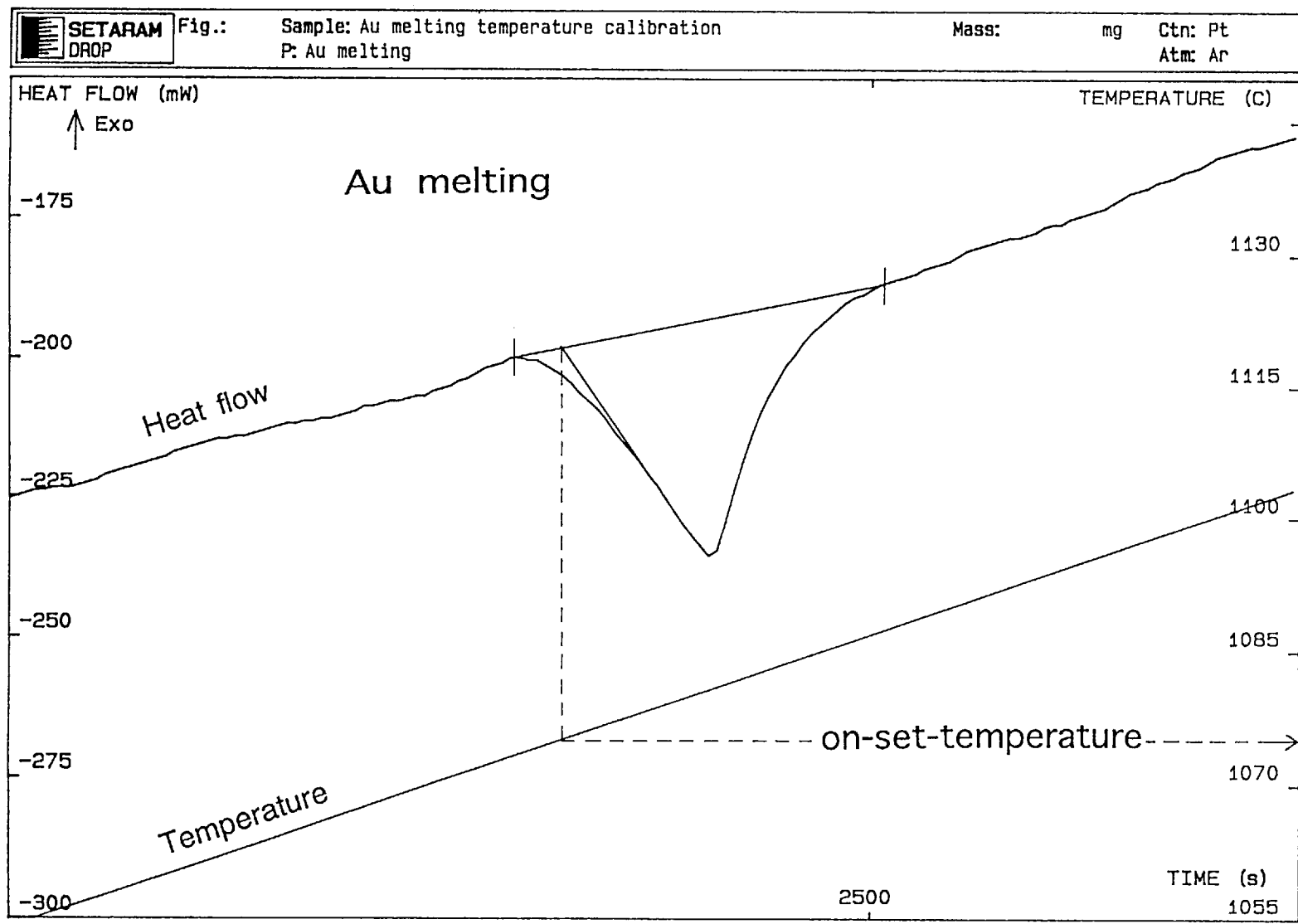


Fig. 10. Auの融解ピークとon-set-temperatureの決定。

Table 6. AuとNiの融解による温度較正

run No.	$T_{\text{fusion}}/^{\circ}\text{C}$	on set temp./ $^{\circ}\text{C}$	$T_{\text{fusion}} - (\text{on set temp.})/^{\circ}\text{C}$
Au			
1	1064.43 ^a	1072.93	8.50
2		1073.61	9.18
			Av. 8.84
3		1075.09	10.66
4		1075.35	10.92
			Av. 10.79
5		1076.43	12.00
6		1076.85	12.42
			Av. 12.21
Ni			
1	1455 ^a	1464.7	9.7
2		1467.7	12.7
3		1467.8	12.8

a. 新版物理定数表 (朝倉書店)

Table 7. 温度較正曲線

	a	b	c
	$f(T_{G11}) = a + b \times T_{G11} + c \times T_{G11}^2$		
1	-20.19	4.460×10^{-2}	-1.341×10^{-5}
2	-18.05	4.069×10^{-2}	-1.289×10^{-5}
3	-25.19	5.435×10^{-2}	-1.805×10^{-5}

SETARAM DROP Fig.: Sample: Ni melting temperature calibration 2 Mass: mg Ctn: Pt
Atm: Ar
P: Ni melting

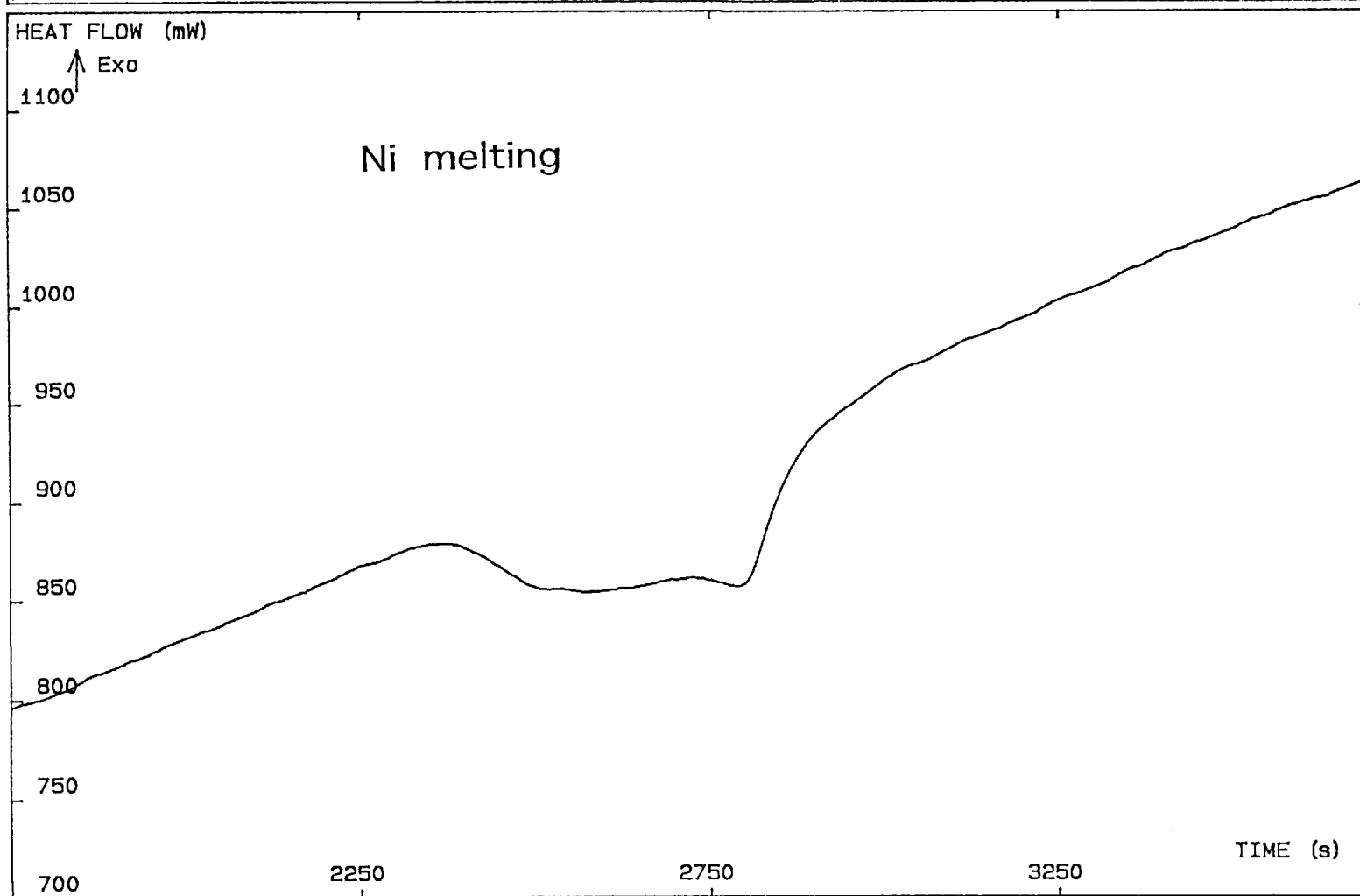


Fig. 11. Niの融解ピーク。

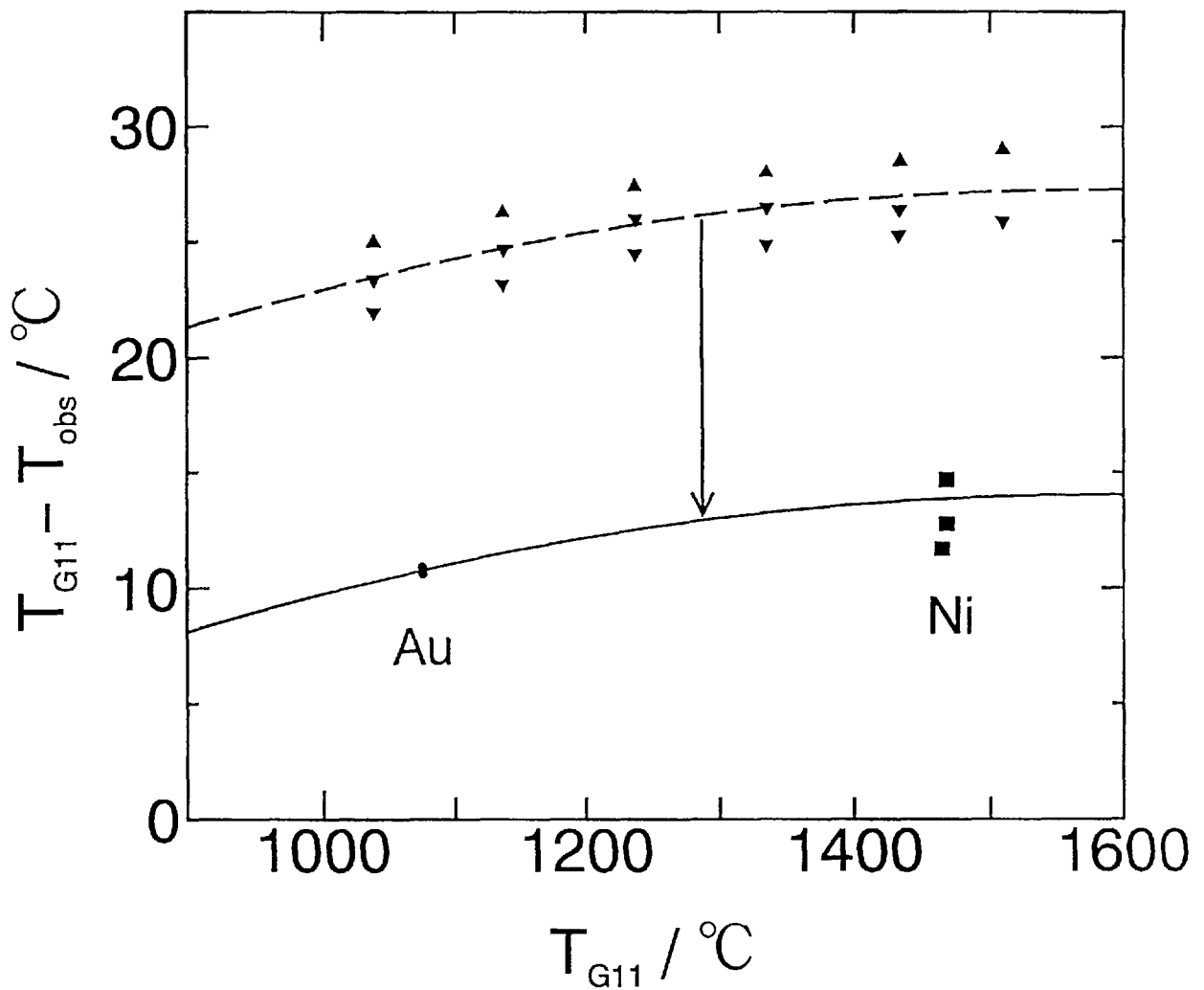


Fig. 12. 温度較正曲線。黒三角は熱電対による温度測定結果を示し、上向きは昇温、下向きは降温しながら測定したことを表している。また、黒丸と黒四角は、それぞれAuとNiの融解による温度較正結果を示す。破線は、熱電対による温度測定結果を最小二乗法によりフィッティングした2次曲線であり、実線は、黒丸の平均値を通るようにその2次曲線を平行移動させたものである。

$$f(T_{G11}) = a + b \times T_{G11} + c \times T_{G11}^2 \quad (2.9)$$

を決定することにより温度較正曲線とした。ここで、a,b,cは係数である。Pt容器内の推定温度は $T_{G11}-f(T_{G11})$ で与えられる。全部で3回の温度較正を行ったが、第1回目は熱電対測定run1,2,3とAu融解温度測定1,2、第2回目は熱電対測定run4,5,6とAu融解温度測定3,4、第3回目は熱電対測定run7とAu融解温度測定5,6を用いて温度較正曲線を決定した。それぞれの温度較正によって決定されたa,b,cの値をTable 7に示した。

2.3.3 熱量値の較正

(1) ジュール熱効果による較正

2.3.1で述べたように、熱電対の熱起電力の総和Eと発生する熱流Wの間には比例関係

$$E = S W \quad (2.10)$$

が成り立つ。Sは比例係数である。このSは、ジュール熱効果を用いることで決定できる。一定の温度において抵抗Rの電熱線に一定の電流Iを流した場合、電熱線からの単位時間当たりの発熱量（電力）はジュールの法則により

$$P = R I^2 \quad (2.11)$$

と表される。試料室内で電力Pを時間tかけ続けたとき、サーモセルによる熱起電力は時間と共にFig.13の下側に示されているような曲線を描きながら変化する。式(2.10)の両辺を、電流を流し始めてからの時間で積分すると

$$\int_0^t E dt = S \int_0^t W dt \quad (2.12)$$

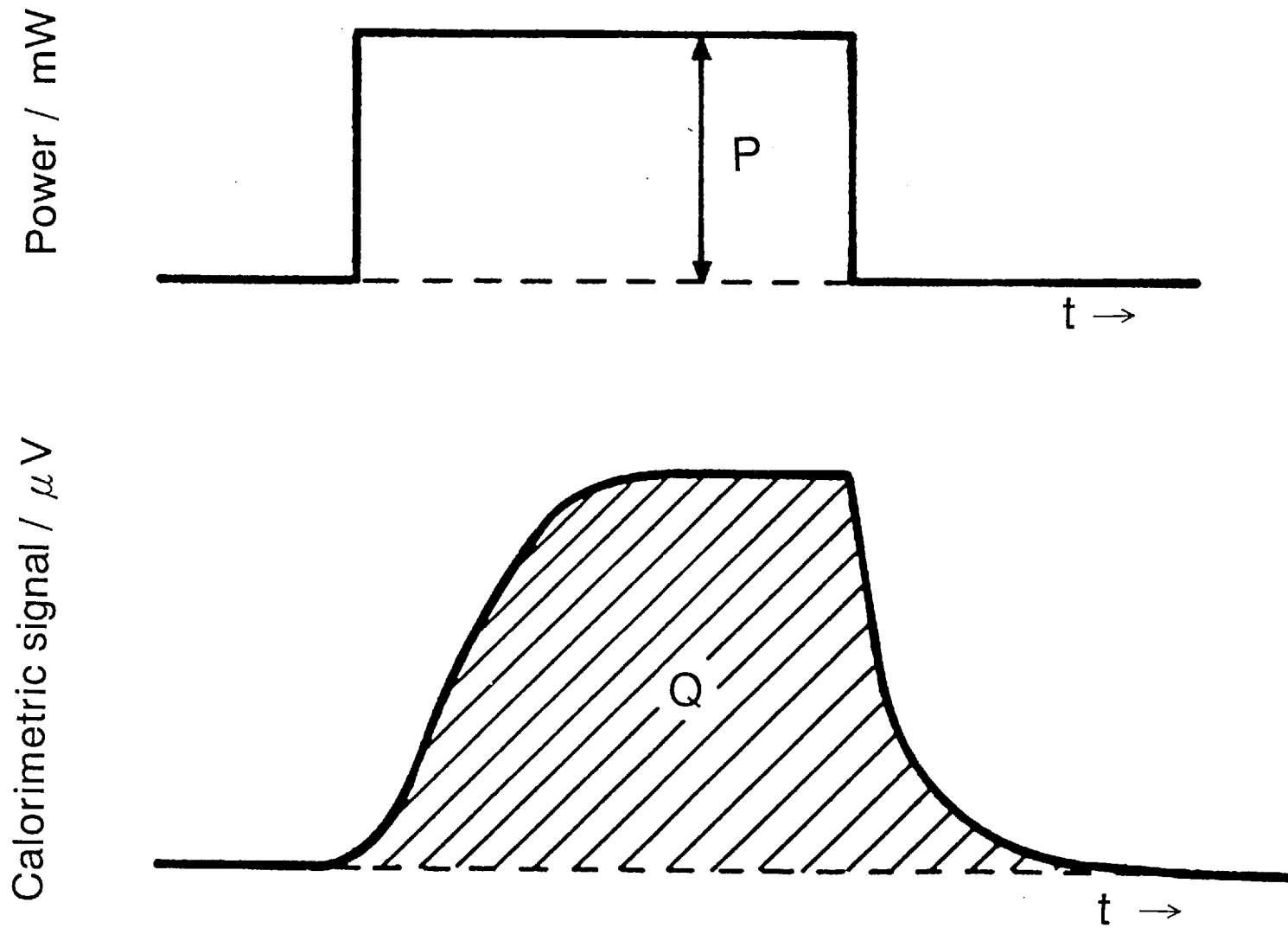


Fig.13. ジュール熱効果による熱量較正。図の上側は、電力 P をある一定時間かけたことを示し、下側の曲線は、その時に熱量計の検出器が感知する熱起電力の変化を表している。

となる。 $\int E dt$ はFig.13の斜線で示した面積Qに相当する。また、発生した熱量が100%熱流によって伝えられるとした場合、 $\int w dt$ はジュールの法則から計算される発熱量 $P \times t$ に等しくなるため、式(2.12)は、

$$Q = S \times P \times t \quad (2.13)$$

のように変形できる。従って、比例係数Sは

$$S = \frac{Q}{P \times t} \quad (2.14)$$

より求めることができる。また、温度が高くなるにしたがって、輻射によって伝わる熱の割合が高くなるなどの理由で、Sの値は温度により変化することになる。使用した装置では、Sの値を温度Tの関数

$$S(T) = -1.4391 \times 10^{-2} + 2.2346 \times 10^{-4}T + 1.6868 \times 10^{-6}T^2 - 1.9189 \times 10^{-9}T^3 + 5.6088 \times 10^{-13}T^4 \quad (2.15)$$

として与えており、実際にサーモセルにより観測される熱起電力値をこのS(T)で割ることによって、heat flow値を得ている。

(2) コランダム単結晶による較正

室温の試料を熱量計の試料室内に落下させたとき、温度の低い物質が試料室内に入ることによって試料室内の温度が低下し、定常状態にあったリファレンスと試料室部分との間の温度差が変化する。この温度変化がサーモセルによる熱起電力変化となり、2.3.3-(1)で述べた較正值 Sによりheat flow変化に変換される。測定では、試料室内の温度変化は、そのheat flow の変化 (Fig.14のピーク) として得られる。落下した試料が試料室内の温度と同じになったとき、再び熱起電力は定常状態 (ベー

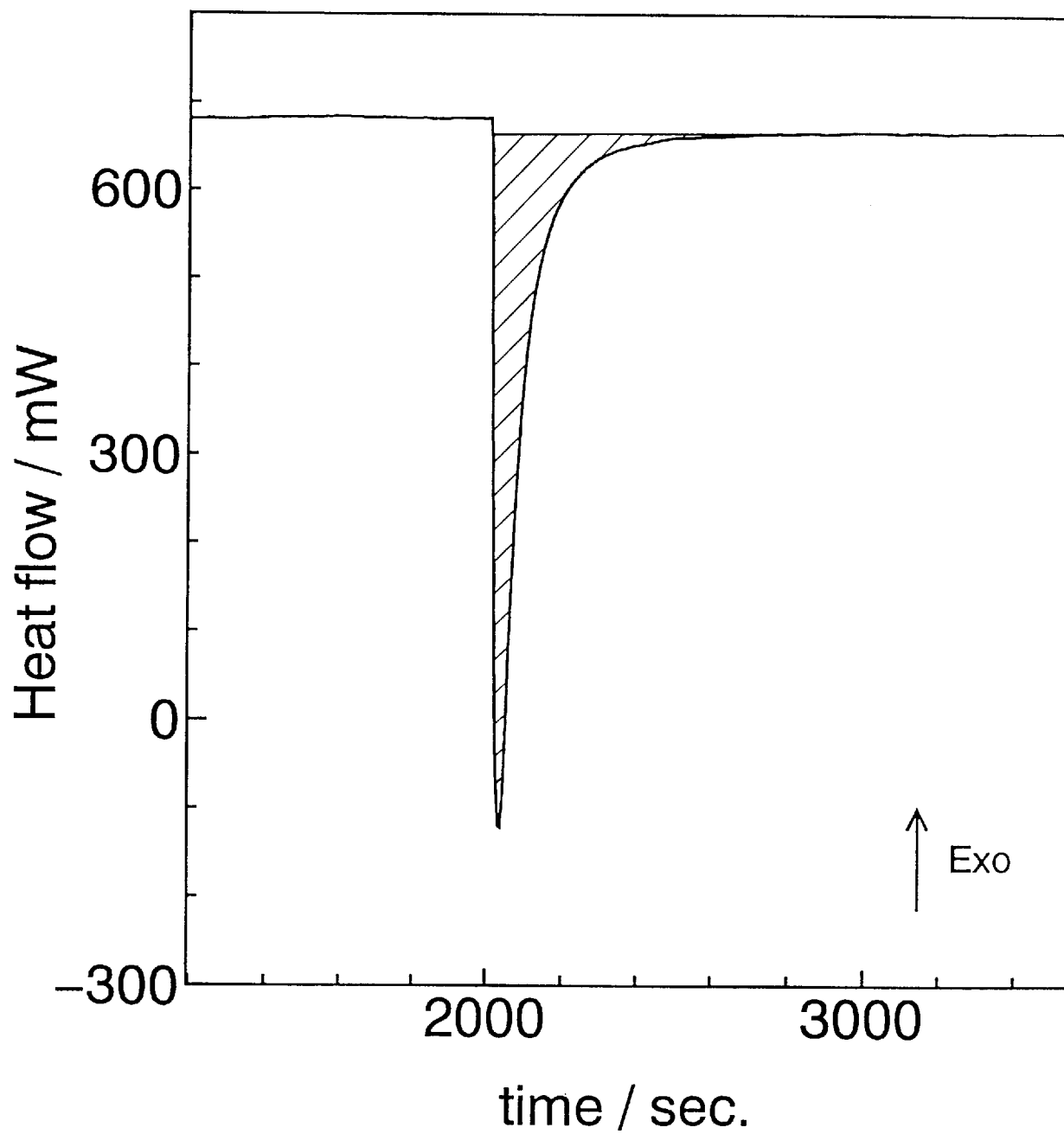


Fig. 14. 試料落下時の吸熱ピーク。試料またはコランダム1個の落下についてのheat flow変化。ピークとベースラインとで囲まれる斜線部分の面積が、熱含量値となる。

スライン)となる。一般的には、試料落下後のベースラインは試料落下前よりもわずかに小さなheat flow値を示す。これは、落下した試料により試料室部分の熱容量が増加することになり、リファレンス部分の温度が一定である限りは、グラファイトヒーターにより供給される熱量に変化はないので、熱容量増加分だけの熱量が供給される熱量から差し引かれ、試料室部分からリファレンスへのheat flowが減少するためであると考えられる。

Heat flow の変化量を時間で積分したもの、つまりFig.14の斜線部分の面積が落下させた試料の熱量値(HC^{obs})に相当する。試料落下前と落下後におけるベースライン位置の移動は、試料落下による試料室部分の熱容量変化に起因すると見なせるので、試料が落下した直後にベースラインの移動が生じたと仮定し、積分は試料落下後のベースラインを用いて行った。この積分計算に際して、おそらくコンピューターソフトの計算プログラム上の問題と考えられるが、heat flow 変化のない、平らな直線上を積分計算させると、0J とはならずにある微小な値を算出してくるという問題があった。この値は、積分区間の長さにはよらず、ベースラインのheat flowの値に左右されていることが分かった。最初に得られる熱量値には、計算で用いたベースラインの位置によって決まる、この過剰な熱量値が含まれていることになる。このため、試料落下後のベースライン上のheat flow変化のない部分を積分して過剰な熱量値(HC^{xs})を求め、最初に得られた熱量値からそれを差し引くことで補正を行った。しかし、この補正量は、試料落下によるピークの積分値に比べて極めて小さい。

HC^{xs}を補正された熱量値は、定圧熱容量が精度良く求められているコランダム(α -Al₂O₃)を標準物質として用い、さらに較正が行われた。使用したコランダムは、NBS製の単結晶で ϕ 2.5×5mm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。コランダムの計算による熱含量は、

$$HC^{calc} = \int_{T_R}^{T_C} \frac{C_p^{\alpha-Al_2O_3} \times w}{101.96} dT \quad (2.16)$$

で求めることができる。ここで、C_pは定圧モル熱容量、wは落下させたコランダムの重量(g)、T_cとT_rはそれぞれ熱量計の温度と室温である。また、コランダムのC_p

としてRichet and Fiquet[1991]による

$$\begin{aligned} C_p^{\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3} = & 47.878 + 11.754 \times \ln T - 3.150 \times 10^{-2} T^{-1} \\ & - 5.042 \times 10^{-6} T^{-2} + 5.257 \times 10^{-8} T^{-3} \end{aligned} \quad (2.17)$$

を用いた。式(2.17)で得られる HC^{calc} を測定により得られた熱量値(HC^{obs})で割った値をコランダムによるキャリブレーションファクター(F)とした。

$$F = \frac{HC^{\text{calc}}}{HC^{\text{obs}}} \quad (2.18)$$

落下法高温熱量測定では、試料の落下の度にPt容器内の状況が変化し、それに呼応してFの値も変化していく。このため、Fig.15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,試料,コランダム,試料・・・と交互に落下させ、試料を挟んでいる2つのコランダムのFの平均値を試料のFとした。例えば、Fig.15において、試料S1のFは、コランダムC1とC2のFの平均値となる。試料の HC^{obs} に、この方法によって求められた試料のFを掛けた値を試料の熱量値とした。Ziegler and Navrotsky[1986]では、試料を詰めているのと同じ大きさ,形状のPtカプセルにコランダムの粉末を入れてそれを標準物質とし、本研究と同様に試料と標準物質を交互に落下させた。しかし、彼らは、同じ温度で得られた全ての標準物質のFの平均値を用いて熱量値の較正を行っている。したがって、試料と標準物質が試料室に蓄積されていくことによる較正值の変化は考慮されないことになる。このため、彼らは1度の測定で2個の試料しか落下させていない。一方、本研究では、1つ1つの試料について較正值を決定しているため、較正值には試料の蓄積の効果も含まれており、1度の測定で4個の試料落下が可能となっている。

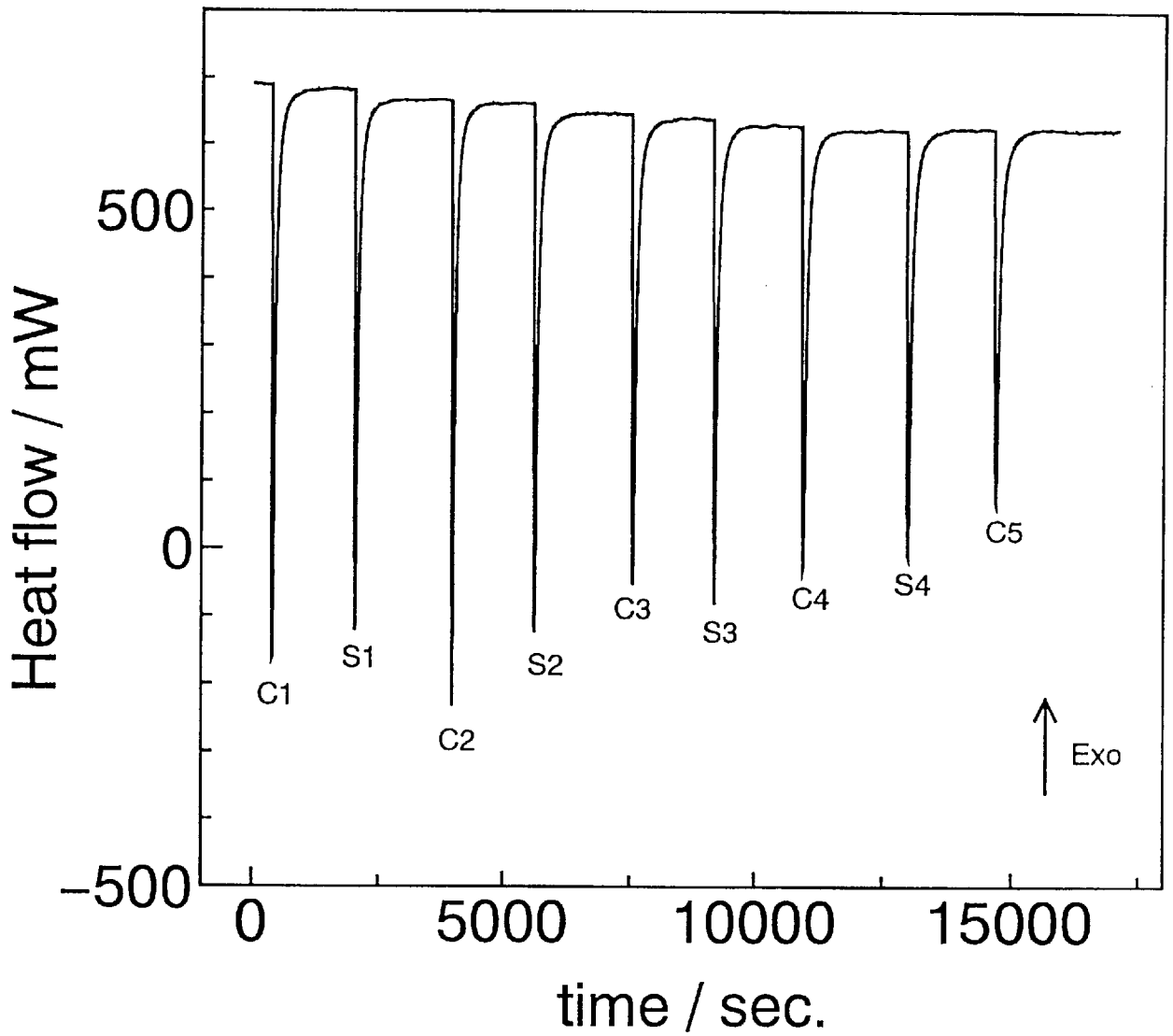


Fig. 15. 試料および標準物質の落下によるheat flow変化。横軸は、測定開始からの時間である。ピークの下側に記したS, Cは、それぞれ試料と標準物質であるコランダム（ Cr_2O_3 ）の落下を示す。

2.3.4 落下法熱量測定用の試料

測定用の試料は、合成されたAn, Di, En, Foの粉末を目的の組成比となるように秤量し、メノウ乳鉢を用いてエタノールを混ぜたペーストの状態です約1時間半～2時間混合した。混合後は、試料中に混入した有機物と吸着水を除くため、白金ルツボに試料を入れ500～600℃の電気炉中で2～3時間加熱した。試料は、加熱後直ちにデシケーター中に保存された。

粉末状の試料は、Ptカプセルに詰めて落下させた。落下させる試料の大きさは、試料落下口の大きさがφ6mmであるためそれよりも小さい径のもの、さらにdrop tubeの内径がφ8.5mmであるため落下中に引っ掛からないように長さがそれよりも短いことが要求される。従って、Ptカプセルの大きさをφ4×6mmとし、それを12×13mm厚さ30μmのPt箔から作成した。Ptカプセルは、一切溶接無しで作成されたが、隙間無く作られていれば、珪酸塩メルトの漏れはなかった。逆に、溶接により完全にシールしてしまうと、カプセル内の空気の膨張により、肉厚30μmでは強度不足のため破裂することになる。また、溶接無しの場合でも、Ptカプセル内の空気が多い場合は、急激な膨張のため、破裂ないしは弱い箇所に穴が開き、珪酸塩メルトが漏れ出ることがあった。このことから、ドリルの底などで試料を十分に充填させてPtカプセル内の空隙を減らしておく必要があった。落下測定用試料は落下前に500～600℃の電気炉中で2～3時間加熱し、吸着水や有機物などを除いた。

試料の熱量値は、測定で得られる熱含量からPtカプセルの熱含量を差し引いて求められるため、補正値をできるだけ小さくするためにPtカプセルの重量はより少ない方が好ましい。厚さ20μmの白金箔で作成したカプセルで測定を行った場合、強度的には問題はなかったが、軽い分だけPtの温度上昇が速いため、着地したときに先に落下したPtカプセルに付着し、次々にカプセルが積み上がっていく場合が多かった。これを防ぐには、本研究で使用したPtカプセルの大きさに対し、Pt箔の厚さは25μm以上必要であった。

2.3.5 1気圧での試料のソリダスとリキダスの決定

モデル玄武岩組成、1.1GPa, 3GPa, 4GPa初生メルト組成の何れの試料においても、融解熱を決定する際に、部分融解し始める温度（ソリダス温度）と部分融解が完了する温度（リキダス温度）を決定することが必要となる。ソリダス温度は、部分融解により試料の見かけの体積が減少することや、融解したメルトがガラス化してセメントの役目をするため試料全体が固結することから、熱量測定後の回収試料を観察する方法で容易に判断できる。一方、リキダスの決定には回収試料を用いることはできない。熱量計内部、特に熱量検出器のほとんどの材質はアルミナであり、急激な熱変化による損傷を避ける目的で、熱量計内部の温度はゆっくりと変化させる必要がある。このため、落下された試料は、熱量計内で約4時間かけてゆっくり冷却された後回収されることになる。したがって、冷却中に結晶化し易いFoなどが晶出してしまう可能性があり、正確なリキダスが決定できなくなるのが理由である。そこで、熱量測定とは別に、それぞれの試料について数種類の温度での急冷生成物を作成し、それを偏光顕微鏡とEPMAにより残留結晶の有無を観察することにより、リキダス温度の決定を行った。急冷生成物は、落下法高温熱量測定に使用されるのと全く同じ大きさのPtカプセルに同量の試料を詰め、一定の高温に保たれた電気炉中で30分保持後、水中で急冷して作成した。また、リキダス温度より高温から急冷された急冷ガラスについてEPMAにより組成分析を行ったところ、それぞれの試料のガラスについて組成の均一性が確認された(Table 8,9,10)。このことは、落下高温熱量測定で試料落下からベースラインが安定となるまでの20~30分間にメルトの組成が均一になっていること示している。

Table 8. 1.1GPa 初生メルト組成試料を1320°Cから急冷して作成したガラスについてのEPMA組成分析の結果

	1	2	3	4
oxide(wt%)				
SiO ₂	48.61	48.06	47.74	47.93
MgO	15.25	15.46	15.29	15.25
Al ₂ O ₃	19.66	19.51	19.60	19.75
CaO	15.44	15.44	15.67	15.46
total	98.96	98.47	98.30	98.39
normalized composition				
SiO ₂	49.12	48.80	48.56	48.72
MgO	15.41	15.70	15.56	15.50
Al ₂ O ₃	19.87	19.82	19.94	20.07
CaO	15.60	15.68	15.94	15.71
total	100.00	100.00	100.00	100.00

Table 9. 3GPa 初生メルト組成試料を1430°C及び1460°Cから急冷して作成したガラスについてのEPMA組成分析の結果

	1430°C-1	1430°C-2	1460°C-1	1460°C-2
oxide(wt%)				
SiO ₂	47.00	46.91	46.39	46.53
MgO	23.17	23.54	23.33	23.22
Al ₂ O ₃	14.60	14.50	14.43	14.46
CaO	12.60	12.35	12.43	12.55
total	97.37	97.30	96.58	96.76
normalized composition				
SiO ₂	48.27	48.21	48.03	48.09
MgO	23.80	24.19	24.16	24.00
Al ₂ O ₃	14.99	14.91	14.94	14.94
CaO	12.94	12.69	12.87	12.97
total	100.00	100.00	100.00	100.00

Table 10. 4GPa 初生メルト組成試料を1500°C及び1530°Cから急冷して作成したガラスについてのEPMA組成分析の結果

	1500°C-1	1500°C-2	1530°C-1	1530°C-2
oxide(wt%)				
SiO ₂	47.06	47.14	47.07	46.60
MgO	26.52	26.64	26.50	26.41
Al ₂ O ₃	11.82	11.78	11.85	11.93
CaO	11.00	10.94	10.96	10.52
total	96.40	96.50	96.38	95.47
normalized composition				
SiO ₂	48.85	48.81	48.84	48.81
MgO	27.61	27.51	27.50	27.67
Al ₂ O ₃	12.21	12.27	12.29	12.50
CaO	11.33	11.41	11.37	11.02
total	100.00	100.00	100.00	100.00

第3章 落下法高温熱量測定の結果

3.1 モデル玄武岩組成

測定結果をTable 11とFig.16に示す。測定は、1125～1434Kの異なる21の温度で行われた。図中の黒丸は各温度で得られた3～8個のデータの平均値、またエラーバーはその標準偏差を表している。熱含量値($H_T - H_{298}$)は、1540Kと1550Kの間において急激な増加がみられる。これは、試料の融解にともなって融解熱が熱含量値に含まれるためである。1540K付近の急激な熱含量の増加は、1539Kでの落下実験後の回収試料が落下前と同じ粉末の状態であったのに対し、1543Kでの落下実験後の回収試料は粉末試料の一部が融解したために見かけの体積が減少して固結した状態であったという観察事実と一致する。一方、測定試料の1548Kと1553Kからの急冷生成物を作成し、それらについて偏光顕微鏡観察とEPMAによりリキダス温度を決定した。1548Kからの急冷生成物中にはたくさんの残留結晶が存在していたが、1553Kからのものは全く結晶が見られなかったため、リキダス温度を1553Kとした。この観察結果もまた、1553K付近にみられる熱含量増加の勾配の急激な変化と一致する。これらの結果は、Di-Fo-An系擬似共融点組成の融解温度を1543KとしたOsborn and Tait[1952]の報告と調和している。次に、得られた熱含量データを用いて、既存の熱容量データから計算された熱含量値や珪酸塩メルトの熱容量と比較することで測定値の質について議論してみる。Fig.16の下側の実線は、ソリダス温度より低温側のデータについて、また上側の実線はリキダス温度より高温側のデータについて、それぞれを最小二乗法により一次式にフィットしたものである。また、破線は、Berman[1988]によるDi, Fo, Anの定圧熱容量から計算される熱含量を一次式で近似したものである。ここで、1273～1543Kの計算による熱含量値を一次式にフィットした場合の相関係数 r は0.999であり、その温度範囲であれば一次式による表現は全く問題がない。ソリダス温度以下のデータによる下側のフィッティングラインと破線を比較すると、両者の傾き及び位置ともかなりのよい一致を示している。このことは、測定により得られた熱含量値の平均値の信頼性を裏付けていると言える。珪酸塩メルトの定圧熱容量 C_p' が、得られたデータの精度の範囲内で温度及び組成の変化に依存しない(Stebbins et al.[1984], Richet and Bottinga[1986], Lange and

Table 11. モデル玄武岩組成の落下法高温熱量測定の結果

T (K)	Phases	$H_T - H_{298}$ (J.g ⁻¹)	
		observed data	average
1400	crystal	1168, 1190, 1237	1198 ± 35
1459	crystal	1244, 1263, 1280, 1238	1256 ± 19
1479	crystal	1297, 1185, 1350, 1288	1280 ± 69
1499	crystal	1285, 1268, 1375, 1288	1300 ± 51
1509	crystal	1273, 1255, 1378, 1327	1308 ± 56
1518	crystal	1353, 1312, 1354	1340 ± 24
1528	crystal	1389, 1331, 1382, 1382	1371 ± 27
1538	crystal	1357, 1412, 1375	1381 ± 28
1543	crystal+liquid	1506, 1496, 1532, 1600	1534 ± 47
1547	crystal+liquid	1637, 1562, 1605, 1579	1596 ± 33
1552	liquid	1740, 1785, 1798, 1831	
		1709, 1883, 1882, 1790	1802 ± 62
1557	liquid	1856, 1880, 1925, 1790	1862 ± 56
1567	liquid	1876, 1880, 1946, 1922	
		1946, 1937	1918 ± 32
1577	liquid	1975, 1917, 2010, 2022	
		1873, 1949, 2024	1967 ± 56
1587	liquid	1972, 1994, 1932, 1926	
		1955, 1941	1953 ± 26
1597	liquid	1943, 2104, 1943, 2130	
		2024, 2100, 2030, 1962	2030 ± 76
1607	liquid	1958, 1975, 2081, 1972	1997 ± 57
1616	liquid	2006, 2035, 2006, 2086	
		2030, 2069, 2113	2049 ± 41
1636	liquid	2075, 2046, 2047, 1982	2038 ± 39
1676	liquid	2104, 2163, 2150, 2086	2126 ± 37

誤差は、標準偏差(1σ)である。

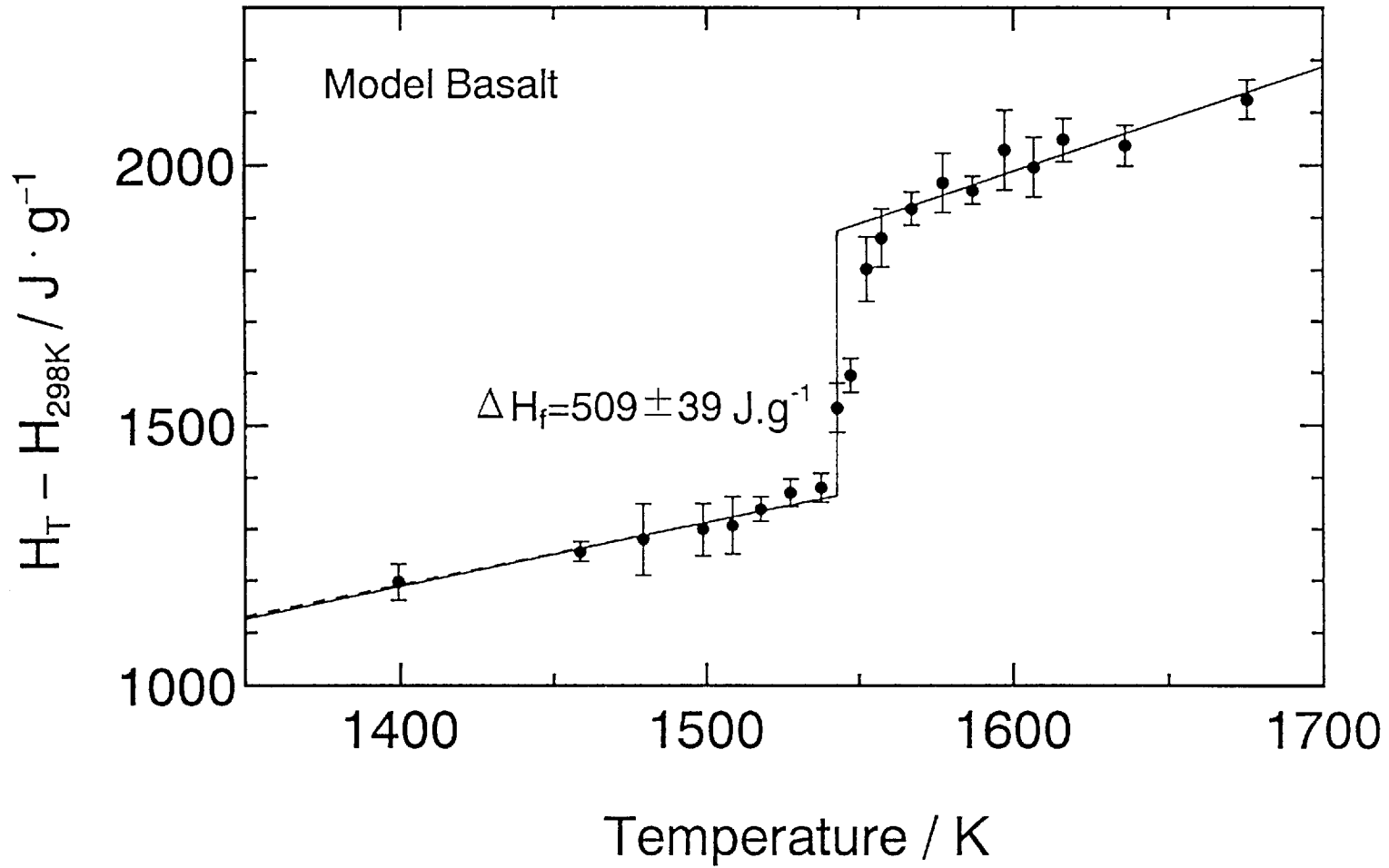


Fig. 16. モデル玄武岩試料の落下法高温熱量測定の結果。黒丸は、各温度での3~8個の測定データの平均値、エラーバーはその標準偏差を示す。上側の実線は1558K以上のデータを、また下側の実線は1540K以下のデータをそれぞれ最小二乗法によりフィットして得られる直線である。破線は、Di, An, FoのCpから計算された固相の熱含量を表している。

Navrotsky[1992])と仮定すると、モデル玄武岩組成メルトの C_p' はメルトを構成する酸化物の部分モル熱容量の和から得られる

$$C_p' = \sum \overline{C_{p_i}'} \times X_i \quad (3.1)$$

ので、リキダスより高温側の熱含量は

$$\begin{aligned} H_T - H_{298} &= \int_{T_f}^T C_p' dT + C \\ &= C_p' (T - T_f) + C \quad (C: \text{定数}) \end{aligned} \quad (3.2)$$

のように、温度に関する一次式で表現でき、 C_p' は直線の勾配となる。Lange and Navrotsky[1992]による酸化物メルトの部分モル熱容量を用いると、モデル玄武岩組成メルトの C_p' は、 $1.60 \pm 0.02 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ と計算される。リキダスより高温側のデータをフィットして得られる上側の直線の傾き $d(H_T - H_{298})/dT$ は $1.96 \pm 0.37 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ であり、玄武岩組成メルトの C_p' と誤差範囲内で一致した。このことは、上記の仮定がこのモデル玄武岩組成のメルトでも成り立つことを意味する。モデル玄武岩は、約15Kの間隔をもって融解するが、本研究では1543Kで試料が共融的に融解すると仮定し、1543Kでの2つのフィッティングラインの差をとることでモデル玄武岩の1気圧での融解熱 $509 \pm 39 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$ を得た。

3.2 1.1GPa初生メルト組成

1.1GPa初生メルト組成を持つAn, Di, En, Fo混合試料についての落下法高温熱量測定の結果をTable 12及びFig.17に示す。測定は、1390~1690Kの異なる18の温度で行われた。図の見方はFig.16と同じである。熱含量 $H_T - H_{298}$ は、1530Kから1580Kにかけて急激に変化し、1530Kより低温側と1580Kより高温側では直線的な緩やかな増加を示す。1530Kと1540Kの間の急激な熱含量の増加は、回収試料の観察から試料の部分融解開始であると確認された。また、リキダス確認実験より、1.1GPa

Table 12. 1.1GPa初生メルト組成の落下法高温熱量測定の結果

T (K)	Phases	$H_T - H_{298}$ (J.g ⁻¹)	
		observed data	average
1398	crystal	1201, 1207, 1180, 1303	1223 ± 55
1448	crystal	1255, 1304, 1320, 1315 1283	1295 ± 27
1467	crystal	1339, 1249, 1287	1292 ± 45
1487	crystal	1335, 1369, 1395, 1332	1358 ± 30
1507	crystal	1390, 1367, 1393, 1312, 1337, 1318, 1393	1359 ± 36
1526	crystal	1358, 1442, 1358, 1445 1368, 1354	1388 ± 44
1536	crystal+liquid	1633, 1700, 1705, 1629	1667 ± 41
1566	crystal+liquid	1724, 1698, 1806, 1812	1760 ± 58
1575	crystal+liquid	1965, 2001, 1891, 1996	1963 ± 51
1585	liquid	1937, 1880, 2076, 1968	1965 ± 82
1595	liquid	1973, 2092, 1992, 1990 1991, 2003	2007 ± 43
1605	liquid	1982, 2108, 2095, 2006 2011, 2155	2060 ± 69
1614	liquid	1976, 2087, 2048, 2014 2134, 2006	2044 ± 58
1624	liquid	2095, 2120, 2106, 2134 2007, 2071	2089 ± 46
1644	liquid	2148, 2098, 2134, 2050 2214, 2192, 2009, 2189	2129 ± 72
1654	liquid	2109, 2162, 1993, 2074	2085 ± 71
1673	liquid	2143, 2113, 2216, 2178 2173, 2226	2175 ± 43
1693	liquid	2204, 2220, 2092, 2191 2098, 2100	2151 ± 60

誤差は、標準偏差(1σ)である。

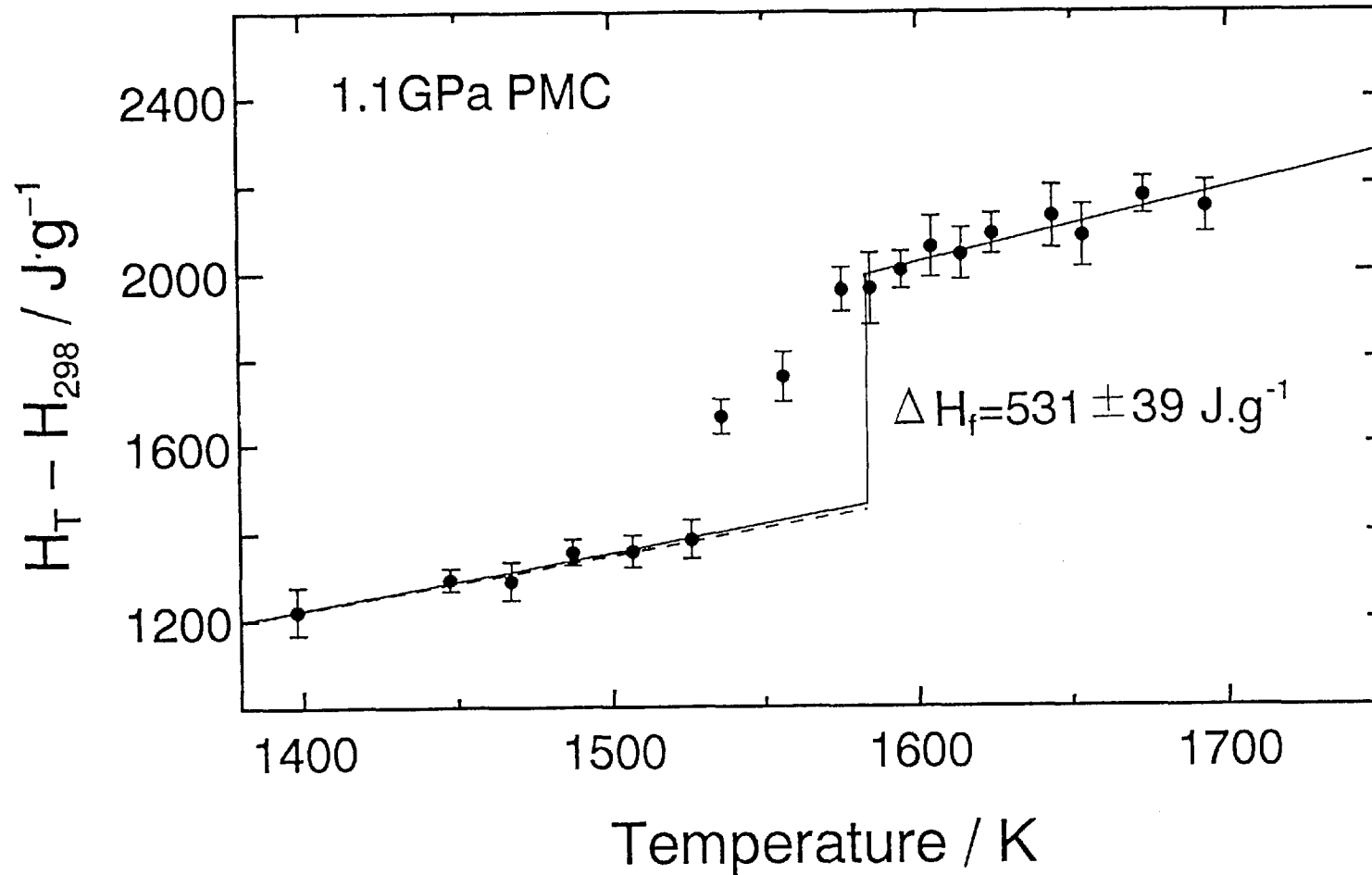


Fig. 17. 1.1GPa初生メルト組成試料の落下法高温熱量測定の結果。黒丸は、各温度における3~8個の測定データの平均値、エラーバーはその標準偏差を示す。上側の実線は1965K以上のデータを、また下側の実線は1530K以下のデータをそれぞれ最小二乗法によりフィットして得られる直線である。破線は、An, Di, En, FoのCpから計算された固相の熱含量を表している。

初生メルト組成のリキダス温度が1583Kであると確認されており、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。1520～1570Kの間の部分融解区間において、熱含量値はソリダスから約10Kの間に急激に増加しており、それ以降は比例的に増加している。この変化は、試料が部分融解開始から僅かの温度でかなりの程度融解することを示している。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、Berman[1988]によるAn, Di, ortho-En, FoのCpから計算される熱含量を示した破線と良い一致を示している。このことから、ソリダス温度より高温側において試料が準安定で固相のまま存在すると仮定し、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、定圧熱容量から計算される熱含量値とはほとんど違いがないことから、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は $1.68 \pm 0.54 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ であり、Lange and Navrotsky[1992]の酸化物メルトの部分モル熱容量Cp'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結果が得られたが、実際には1.1GPa初生メルトは高压下のソリダス直上の温度で生じる。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。熱含量の差をとる温度が、高压下のソリダス温度に近いほど、後で加える融解熱の温度補正值は小さくなる。しかしながら、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。一方、前述したように、固相データのフィッティングラインには信頼性があるので、その直線の外挿に伴う不確かさは小さい。本研究では、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。液相データのフィッティングラインを外挿させず、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の決定ができるためである。よって、リキダス温度での試料の共融的な融解を仮定し、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1583Kでの差をとることにより、1気圧、1583Kでの融解熱 $531 \pm 39 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$ を得た。

3.3 3GPa初生メルト組成

3GPa初生メルト組成を持つAn, Di, En, Fo混合試料の落下法高温熱量測定の結果をTable 13とFig.18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、熱含量は直線的な増加を示すが、1510~1700Kの間は不規則な曲線を描きながら増加している。1508Kと1518Kの間の急激な熱含量の増加は、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付近の熱含量増加の不連続な変化とが一致していることが分かる。部分融解区間において特に注目すべきなのは、熱含量は単調な増加ではなく、1600~1675Kにおいてフラットもしくは負の勾配を持っていること、さらに1520Kのみならず1680K付近で熱含量増加の勾配が大きくなることである。熱含量に現れたこれらの変化は、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、1523K, 1533K, 1553K, 1573K, 1583K, 1593K, 1613K, 1623K, 1633Kからの急冷生成物について、EPMAにより残留結晶の観察を行った。その結果、1523Kから急冷された試料の固相中には、既にEnは見られなかった。続いて、1533Kから急冷された試料では、Diが固相から消失していた。また、Anは1583Kから急冷された試料中には確認されたが、それより高温から急冷された試料には見られなかった。1593K以上の温度から急冷された試料中の残留結晶は、全てFoであった。このことから、1600Kまでは主にEn, Di, Anが融解し、1600~1675Kのフラットな部分では、わずかのFoが融解するのみで、約1680Kから急激に残留Foが融解するような融解反応が起こっていると考えられる。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て得られた直線は、Berman[1988]によるAn, Di, Ortho-En, FoのCpから計算された熱含量値を示す破線と非常に良い一致を示している。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。Lange and Navrotsky[1992]による酸化物メルトの部分モル熱容量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。

Table 13. 3GPa初生メルト組成の落下法高温熱量測定の結果

T (K)	Phases	$H_T - H_{298}$ (J.g ⁻¹)	
		observed data	average
1399	crystal	1256, 1164, 1177, 1254	1213 ± 49
1448	crystal	1329, 1226, 1344	1300 ± 64
1468	crystal	1319, 1303, 1261	1294 ± 30
1497	crystal	1331, 1358, 1352	1347 ± 14
1507	crystal	1341, 1354, 1352	1349 ± 7
1517	crystal+liquid	1538, 1432, 1562	1511 ± 69
1537	crystal+liquid	1537, 1677, 1607, 1633	1614 ± 59
1561	crystal+liquid	1855, 1746, 1750, 1835	1797 ± 57
1606	crystal+liquid	1956, 2066, 1968	1997 ± 60
1635	crystal+liquid	1966, 1909, 2003, 2039	1979 ± 56
1673	crystal+liquid	1986, 1975, 2014	1992 ± 20
1684	crystal+liquid	2077, 1999, 2098, 2011	2046 ± 49
1693	crystal+liquid	2068, 2045, 2071	2061 ± 14
1702	crystal+liquid	2173, 2239, 2202, 2153 2247, 2139, 2259, 2158	2196 ± 47
1712	liquid	2177, 2207, 2237, 2260	2220 ± 36
1722	liquid	2234, 2209, 2269, 2280	2248 ± 33
1731	liquid	2237, 2284, 2246	2256 ± 25
1742	liquid	2275, 2277, 2244, 2285 2202, 2273	2259 ± 31
1750	liquid	2260, 2254, 2286, 2299	2275 ± 21
1752	liquid	2324, 2289, 2338, 2228 2298, 2337	2302 ± 42
1770	liquid	2417, 2284, 2346, 2297	2336 ± 60

誤差は、標準偏差(1σ)である。

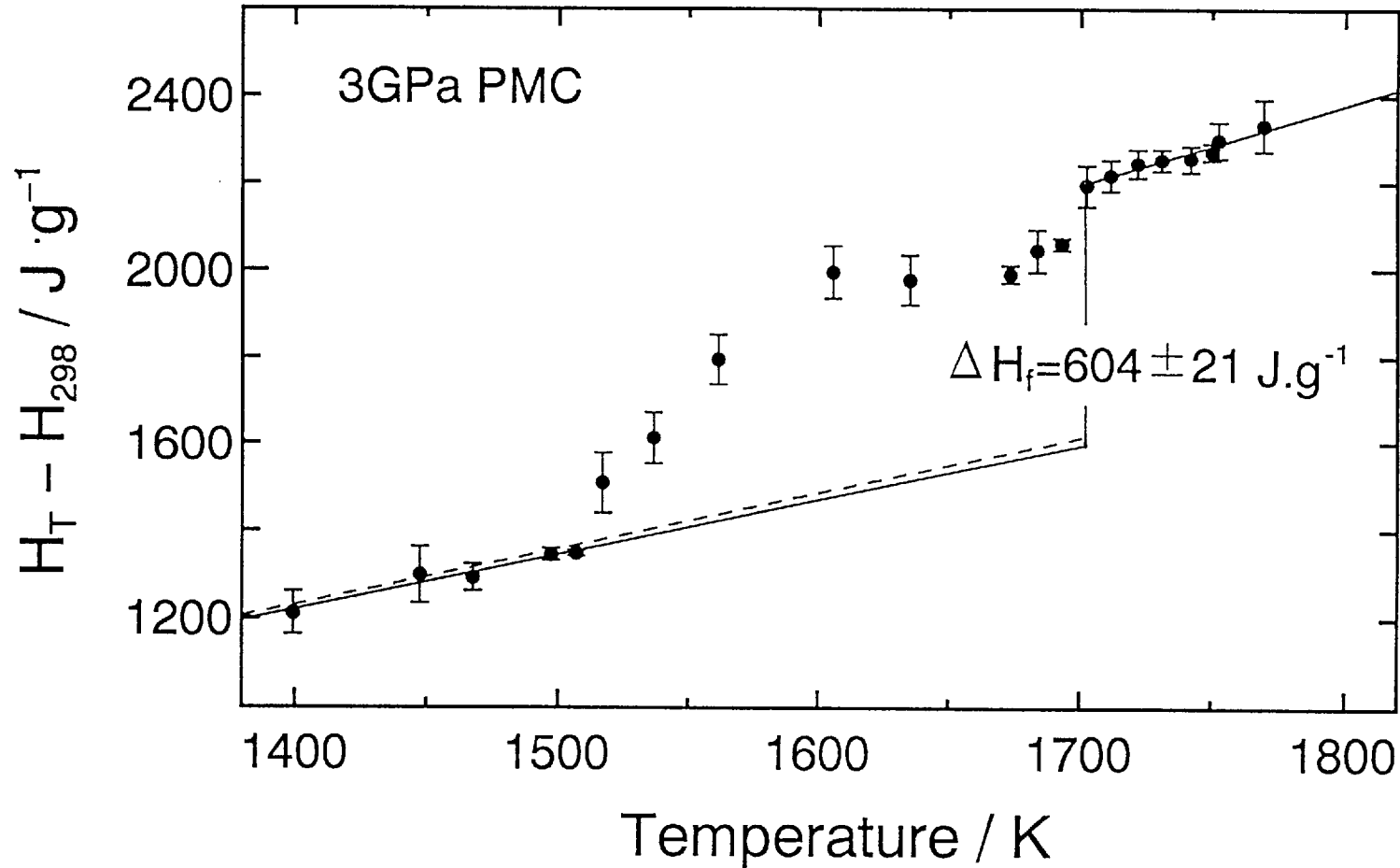


Fig. 18. 3GPa初生メルト組成試料の落下法高温熱量測定の結果。黒丸は、各温度における3~8個の測定データの平均値、エラーバーはその標準偏差を示す。上側の実線は1710K以上のデータを、また下側の実線は1510K以下のデータをそれぞれ最小二乗法によりフィットして得られる直線である。破線は、An, Di, En, FoのCpから計算された固相の熱含量を表している。

3GPa初生メルト組成試料は、1気圧下において1500~1700Kの約200Kの幅で部分融解しながら融解するが、本研究ではリキダス温度の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、1.1GPa初生メルト組成試料と同様に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、実測値によるフィッティングラインとCpを用いた計算による破線とがよく一致していることから、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。

3.4 4GPa初生メルト組成

4GPa初生メルト組成を持つAn, Di, En, Fo混合試料の落下法高温熱量測定の結果をTable 14とFig.19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付近以下で緩やかな直線的増加を示し、1510~1740Kでは3GPa初生メルト組成の測定結果と同様にして不規則な曲線を描きながら増加していく。そして、1740K以上では再び緩やかな増加となる。1508Kと1518Kの間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部分融解の開始によるものであ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、部分融解に相当する1510~1750Kにおいて、熱含量増加のプロファイルは3GPa初生メルト組成試料とほぼ同じになった。特に、3GPa初生メルト組成でみられた1600~1675Kのフラットな部分は、4GPa初生メルト組成試料においても全く同じ1600~1675Kで見られ、そのときの熱含量値も約 $2000 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$ と同じである。3GPa及び4GPa初生メルト組成において、Anの量比が大きく異なるほかはFoとEnの量比が多少異なる程度で2つの組成は類似していることから、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プロファイ

Table 14. 4GPa初生メルト組成の落下法高温熱量測定の結果

T (K)	Phase	$H_T - H_{298}$ (J.g ⁻¹)	
		observed data	average
1398	crystal	1245, 1263, 1264, 1277	
		1253, 1262, 1223	1255 ± 17
1447	crystal	1397, 1253, 1297, 1349	1324 ± 63
1476	crystal	1297, 1376, 1332, 1354	
		1333	1338 ± 29
1486	crystal	1362, 1396, 1305, 1356	1355 ± 38
1496	crystal	1424, 1406, 1366, 1355	
		1332, 1420	1384 ± 38
1506	crystal	1377, 1348, 1383, 1436	1386 ± 37
1516	crystal+liquid	1429, 1427, 1469, 1388	1428 ± 33
1525	crystal+liquid	1552, 1554, 1500	1535 ± 31
1565	crystal+liquid	1788, 1833, 1900, 1718	1810 ± 77
1594	crystal+liquid	1933, 2022, 1916	1957 ± 57
1634	crystal+liquid	1986, 1892, 1911, 2012	1950 ± 58
1675	crystal+liquid	2051, 2095, 2019, 1963	2032 ± 56
1713	crystal+liquid	2314, 2203, 2358, 2240	2279 ± 70
1724	crystal+liquid	2382, 2314, 2270, 2228	2299 ± 66
1743	crystal+liquid	2347, 2345, 2304	2332 ± 24
1760	liquid	2323, 2348, 2353, 2363	
		2336, 2289	2335 ± 27
1770	liquid	2368, 2389, 2302, 2300	
		2325	2337 ± 40
1773	liquid	2392, 2281, 2370, 2456	
		2340, 2429	2378 ± 63
1781	liquid	2412, 2430, 2344, 2395	
		2321, 2398, 2327	2375 ± 44
1785	liquid	2384, 2333, 2391, 2314	
		2379, 2387	2365 ± 33

誤差は、標準偏差(1σ)である。

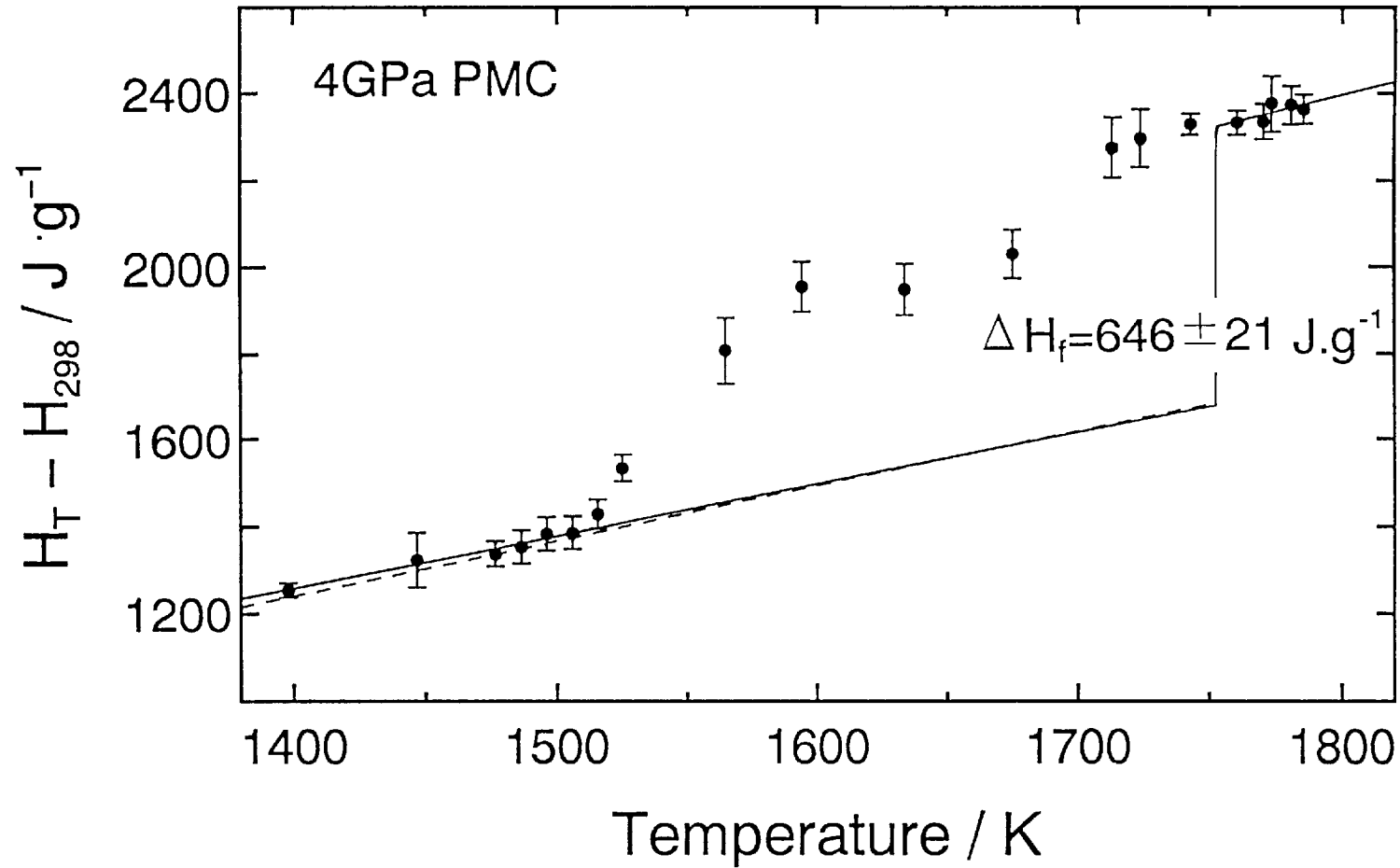


Fig. 19. 4GPa初生メルト組成試料の落下法高温熱量測定の結果。黒丸は、各温度における3~7個の測定データの平均値、エラーバーはその標準偏差を示す。上側の実線は1760K以上のデータを、また下側の実線は1510K以下のデータをそれぞれ最小二乗法によりフィットして得られる直線である。破線は、An, Di, En, FoのCpから計算された固相の熱含量を表している。

ルの類似性は、2つの試料が同じ融解過程を経て融解することを示している。

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、他の組成で得られた結果と同様に、Berman[1988]のCpから計算された熱含量値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ですが、傾きの値自体はLange and Navrotsky[1992]による酸化物メルトの部分モル熱容量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。

4GPa初生メルト組成試料は、1気圧下で1500~1750Kの約250Kの幅で融解するという結果が得られたが、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。

第4章 CaO-MgO-Al₂O₃-SiO₂系メルトの非理想性

モデル玄武岩組成、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であるDi, Fo, An, Enの融解熱の和から計算される融解熱とを比較することで、CaO-MgO-Al₂O₃-SiO₂系メルトの非理想性の大きさについての考察を行った。

モデル玄武岩の融解熱は1543K、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、端成分鉱物の融解熱はそれぞれの融点での値である。このため、まず、端成分鉱物が先述の4つの温度で融解するときの、仮想的な融解熱を求める必要がある。端成分鉱物の温度Tでの融解熱は、Fig.20に示されるように過冷却液体を考えて

$$\Delta H_f(T) = \Delta H_f(T_f) - C_p^l \times (T - T_f) + \int_{T_f}^T C_p^c dT \quad (4.1)$$

より計算を行った。ここで、 T_f , $\Delta H_f(T_f)$ は鉱物の融点とその温度での融解熱、 C_p^l , C_p^c はそれぞれメルトと鉱物の定圧熱容量である。また、第3章の3.1で議論したように、 C_p^l は測定誤差の範囲内において組成と温度に依存しないと言えるので一定とした。この様に端成分鉱物の融解熱を、上記の4つの温度において式(4.1)により計算した後、それぞれの試料の組成に合わせて和をとった。計算に使用した端成分鉱物の融解熱（1気圧における融点での値）をTable 15に示した。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、Navrotsky et al.[1989]とRichet et al.[1993]とによる2つの値を使用した。

端成分鉱物の融解熱の和から計算された融解熱は、Foの融解熱にNavrotsky et al.[1989]を使用したとき、モデル玄武岩試料では498J.g⁻¹、1.1GPa初生メルト組成試料では504J.g⁻¹、3GPa初生メルト組成試料では555J.g⁻¹、4GPa初生メルト組成試料では589J.g⁻¹となった。また、Foの融解熱にRichet et al.[1993]を用いた場合は、モデル玄武岩試料では513J.g⁻¹、1.1GPa初生メルト組成試料では515J.g⁻¹、3GPa初生メルト組成試料では602J.g⁻¹、4GPa初生メルト組成試料では642J.g⁻¹と計算された。これらの値は、Table 16に比較して示されている。測定による融解熱とRichet et al.[1993]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、今回行った4つの組成の試料についてはメルト

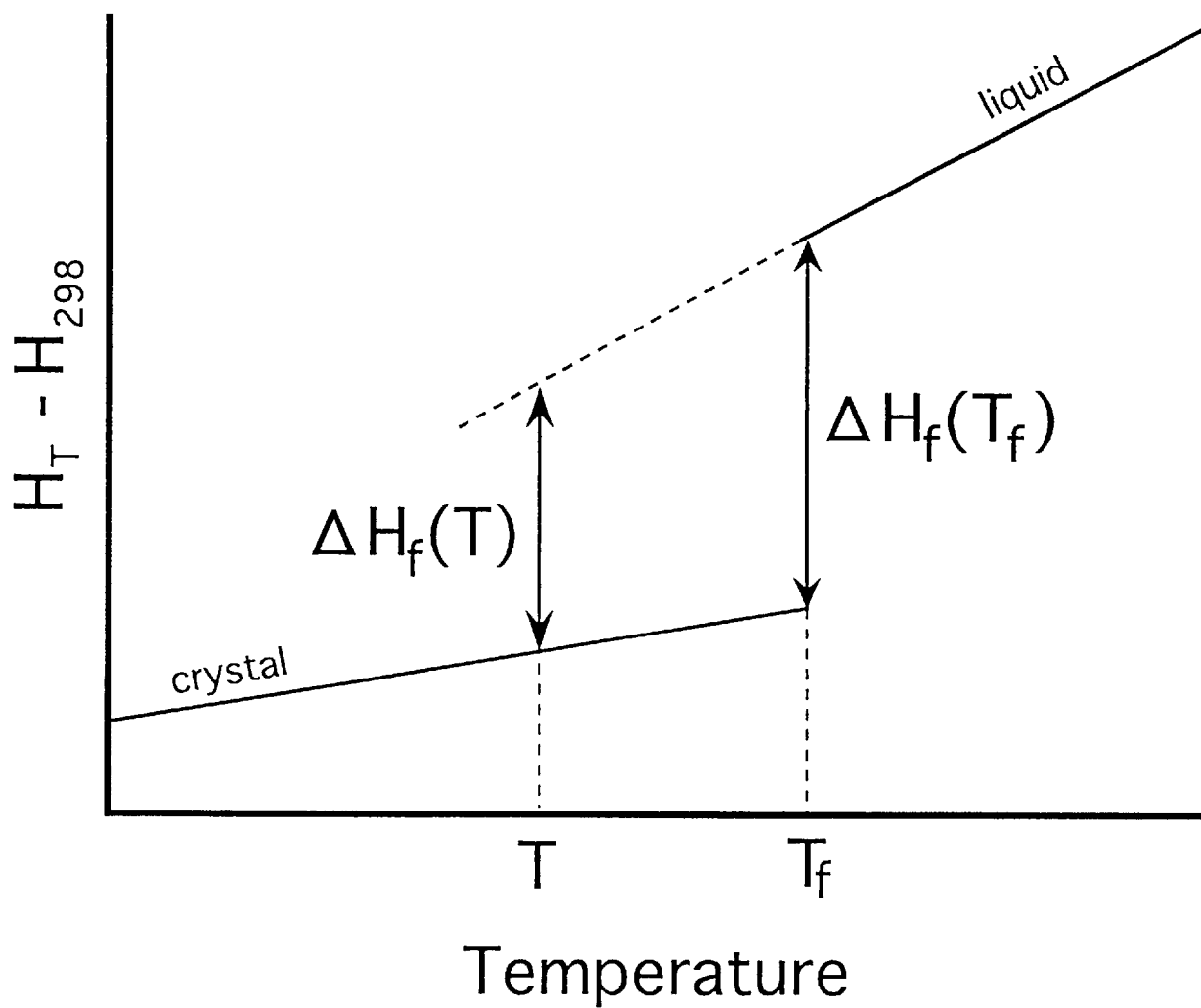


Fig. 20. 端成分鉍物の融点以外の温度での融解熱の推定。 T_f $\Delta H_f(T_f)$ は、それぞれ1気圧での融点と、その温度での融解熱を表す。過冷却液体を考えることにより、メルトの熱含量を示す直線を低温側に外挿し、任意の温度 T において、固相の熱含量との差をとることで、 $\Delta H_f(T)$ が求まる。

Table 15. 鉍物の融解熱と融点

mineral	T_f (K)	ΔH_f (kJ.mol ⁻¹)	Reference
An (CaAl ₂ Si ₂ O ₈)	1830	133.0 ± 4.0	a
Di (CaMgSi ₂ O ₆)	1665	138.5 ± 3.2	b
En (MgSiO ₃)	1834	75.3 ± 6.0	c, d
Fo (Mg ₂ SiO ₄)	2163	114 ± 20	e
	2174	142 ± 14	f

a: Richet and Bottinga [1984b]

b: Ziegler and Navrotsky [1989]

c: Richet and Bottinga [1986]

d: Stebbins et al. [1984]

e: Navrotsky et al. [1989]

f: Richet et al. [1993]

Table 16. 実測による ΔH_f と、端成分鉱物の融解熱の和から計算された ΔH_f との比較

	model basalt	1.1GPa PMC	3GPa PMC	4GPa PMC
$\Delta H_f^{\text{obs}} (\text{J}\cdot\text{g}^{-1})$	509 ± 39	531 ± 39	604 ± 21	646 ± 21
$\Delta H_f^{\text{calc-1}} (\text{J}\cdot\text{g}^{-1})$	498	504	555	589
$\Delta H_f^{\text{obs}} - \Delta H_f^{\text{calc-1}}$	11	27	49	57
$\Delta H_f^{\text{calc-2}} (\text{J}\cdot\text{g}^{-1})$	513	515	602	642
$\Delta H_f^{\text{obs}} - \Delta H_f^{\text{calc-2}}$	-4	16	2	4

PMCは、初生メルト組成(primary melt composition)の略。

$\Delta H_f^{\text{calc-1}}$ の計算には、Navrotsky et al. [1989]による $\Delta H_f(\text{Fo})$ を使用。

$\Delta H_f^{\text{calc-2}}$ の計算には、Richet et al. [1993]による $\Delta H_f(\text{Fo})$ を使用

の混合エンタルピーはほぼゼロであると推定される。このことは、Di-An系及びAn-Fo系メルトの非理想性がほとんど無いこと (Navrotsky et al.[1989], Tarina et al.[1994]) と調和的である。測定による融解熱とNavrotsky et al.[1989]を用いて計算した融解熱を比較した場合、Foの含有量が比較的少ないモデル玄武岩試料と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。ところが、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; ただしEnはMg₂Si₂O₆とした) を示唆する結果となる。Navrotsky et al.[1990]は、Di-Fo-An系ガラスの溶解エンタルピー測定を行い、Di-Fo-An系ガラスの混合エンタルピーが0~-5kJ.mol⁻¹程度であることを報告している。Diの代わりにEnを置き換えても、ガラスやメルトの構造と関係があるAlや2価の陽イオン(M²⁺)の量比: Al/(Al+Si)と(M²⁺)/(Al+Si)は変化しないことから、ガラスやメルトの構造は保たれると考えられる。したがって、Di-Fo-An-En系ガラスやその系のメルトの混合エンタルピーもそれとほぼ同程度であることが期待できる。このことから、En成分を加えることによって混合エンタルピーがかなり大きな正の値になるとは考え難く、正の混合エンタルピーは、むしろNavrotsky et al.[1989]の比較的小さなFoの融解熱により見かけ上生じたと考えられる。よって、Richet et al.[1993]によるFoの融解熱を用いた計算との比較を信用すると、本研究の試料の組成範囲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無いと結論づけられる。このことは、珪酸塩メルトを酸・塩基として捉えたとき、既にCaMgSi₂O₆やCaAl₂Si₂O₈などの形で中和されている端成分鉱物組成のメルトどうしを混合しても、塩基であるMgOやCaOがSiO₂やAl₂O₃によるネットワークを切るような反応、またはSiO₂やAl₂O₃により新たなネットワークが形成されるような反応がほとんど起こらないためと解釈することもできる。従って、厳密に言えば、Fig.21に示したように、CaO-MgO-Al₂O₃-SiO₂系ではあるがAn-Di-En-Fo系としてメルト組成を表現したときにのみ、端成分メルトに対する非理想性がほとんど無いということが言える。以上より、Richet et al.[1993]によるFoの融解熱が真の値に近く、CaO-MgO-Al₂O₃-SiO₂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、様々な混合比の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は、端成分鉱物の融解熱の和から求められることになる。この結果を用いると、4GPa以上のCaO-MgO-Al₂O₃-SiO₂系ペリドタイトの初生メルトについても、計算により初生メルト組成を持ったAn+Di+En+Fo混合物の1気圧下での

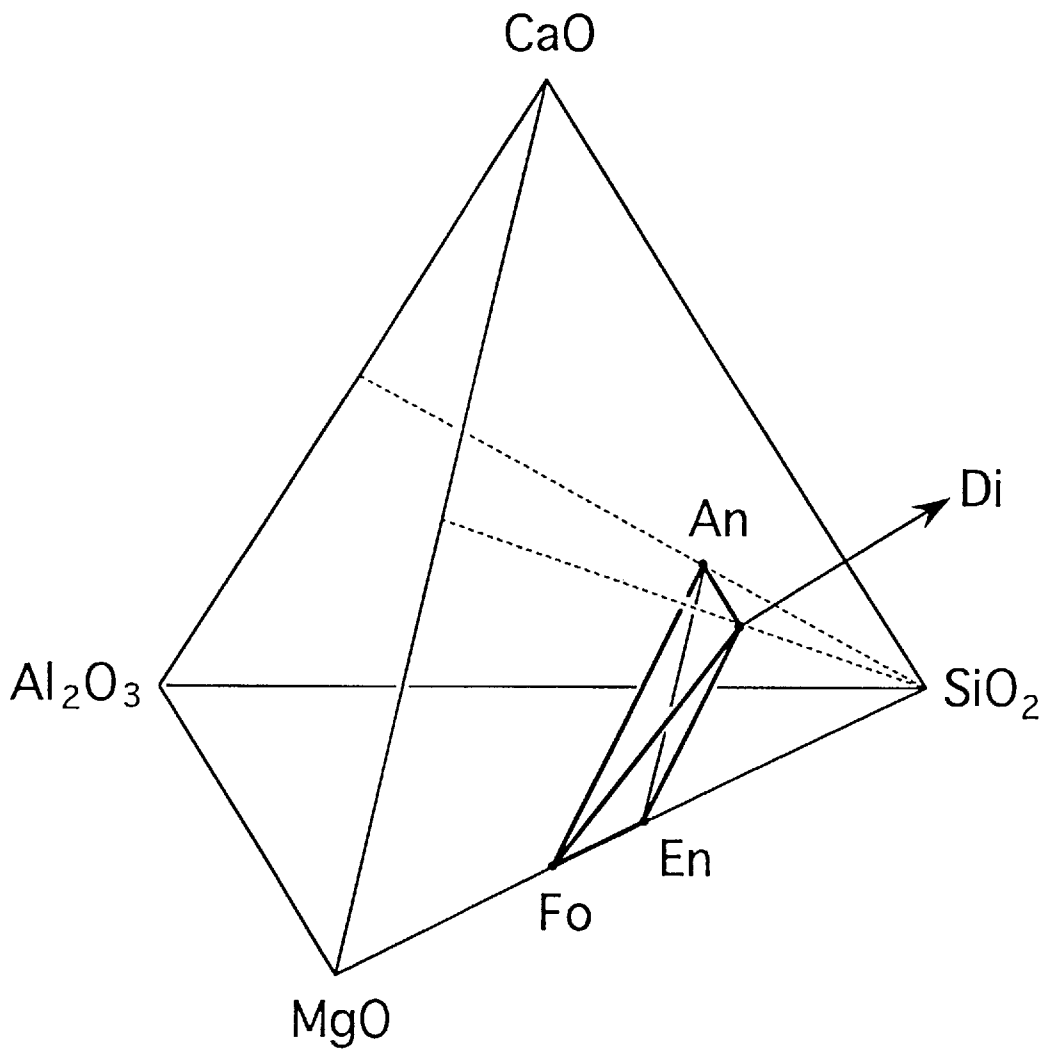


Fig. 21. CaO-MgO-Al₂O₃-SiO₂系におけるAn-Di-En-Fo系の組成領域

共融反応に対する融解熱を求めることができる。また、初生メルトのみならず、An-Di-En-Fo系で表現できる様々なメルトに対して適用が可能となる。しかしながら、初生メルトの生成圧力が高くなればなるほど、または融解の程度が高くなればなるほど、マントルから生じるメルトの組成はFo成分に富むようになることから、CaO-MgO-Al₂O₃-SiO₂系メルトの非理想性の大きさを決定するためだけではなく、Foのより精度の良い融解熱データが必要となる。

第5章 高圧高温下での玄武岩の融解熱

5.1 FeO, Na₂O成分付加による ΔH_f への効果

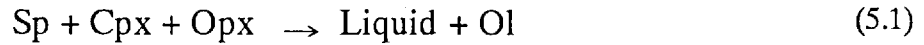
モデル玄武岩の組成は、天然の玄武岩に比べかなり単純であるため、CaO, MgO, Al₂O₃, SiO₂に次いで存在度の高いFeO, Na₂O成分を付加した場合の ΔH_f について検討を行った。他の成分は無視できる程度の存在度であるため考慮しなかった。FeO成分は、典型的な玄武岩のMgO:FeO=70:30(mol%)よりDiとFoをそれぞれ30mol%のヘデンバージャイト(CaFeSi₂O₆: Hd)とファヤライト(Fe₂SiO₄: Fa)に置換することで、またNa₂O成分は、典型的玄武岩のAn:Ab=85:15 (mol%)より、15mol%のAnをAbと置換することで、CaO-MgO-Al₂O₃-SiO₂系のモデル玄武岩組成に加えた。組成変換後の ΔH_f の計算には、Stebbins and Carmichael [1984]による $\Delta H_f(\text{Fa})$, Richet and Bottinga[1984b]による $\Delta H_f(\text{Ab})$, Diと同じ融解エントロピー $\Delta S_f=82.5 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ と調和融解温度 $T_f=1423\text{K}$ とを仮定することにより推定した $\Delta H_f(\text{Hd})$ を用いた。各鉱物の1543Kでの ΔH_f の計算方法は式(4.1)と同様である。また、An-Ab系のメルトについては、かなり大きな混合エンタルピーが知られているため、Navrotsky et al.[1989]による $\Delta H_{\text{mix, An-Ab}}$ を考慮した。以上より、FeO, Na₂O成分を加えたモデル玄武岩の ΔH_f は477 J.g⁻¹となる。このことから、FeO, Na₂O成分の付加はCaO-MgO-Al₂O₃-SiO₂系モデル玄武岩の ΔH_f を約6%減少させる効果を持つ。

5.2 ΔH_f の圧力温度補正

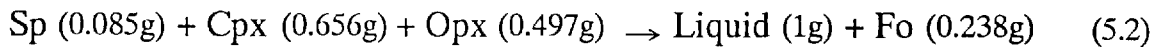
高圧高温実験より、MORBを代表とするソレアイト玄武岩のもととなるマグマは、圧力1~2GPaでマントルペリドタイトが少量部分融解することにより生成されると考えられている(高橋[1986])。一方、落下法高温熱量測定により得れたモデル玄武岩の ΔH_f は、1気圧, 1543Kでの値である。そこで、エンタルピーに圧力温度補正を加えることにより、ソレアイト玄武岩質マグマの平均融解圧力1.5GPa, 温度1573Kでのモデル玄武岩の ΔH_f を推定した。以下では、まず1.5GPaでの融解反応

が1気圧のものとは異なることへの補正を見積もり、次にその融解反応のエンタルピーについての圧力と温度の効果を計算し、2つを加えることによって、必要な補正を行った。

Kinzler and Grove[1992a]は、高圧高温実験から1.0~1.2GPaの圧力領域ではソリダス上において

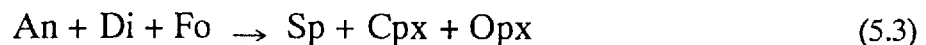


の包晶反応(peritectic reaction)によってメルトが生成されると述べている。そこで、1.5GPaにおいても同様の融解反応によりメルトが生成されるとした。1.5GPaで生成されるメルトの組成として、Presnall et al.[1979]の高圧高温実験によるCaO-MgO-Al₂O₃-SiO₂系1.4GPa初生メルトの組成を用いて、マスバランス計算を行ったところ、融解反応は



となった。ただし、CpxをCaMgSi₂O₆, CaAl₂SiO₆, Mg₂Si₂O₆成分の固溶体、OpxをMg₂Si₂O₆, MgAl₂SiO₆, CaMgSi₂O₆成分の固溶体と考え、Cpx中のCaAl₂SiO₆とMg₂Si₂O₆の固溶量は、Herzberg and Chapman[1976]よりそれぞれ23.5wt%, 21.3wt%とし、Opx中のMgAl₂SiO₆の固溶量はGasparik and Newton[1984]より19.9wt%、CaMgSi₂O₆成分の固溶量はMori and Green[1976]より12wt%とした。 ΔH_f の圧力温度補正計算は、単純化のためCpx, Opxをそれぞれ等モルのDi, Enとして行った。

ところで、第3章で述べたモデル玄武岩の ΔH_f は、融解反応An+Di+Fo → Liquidに対する値であるが、1.5GPaの圧力ではAnは安定でなく、代わりにSpが安定となる。したがって、融解する固相の鉱物組み合わせを変化させる必要がある。そこで、



の反応に伴うエンタルピー変化(ΔH_f)を考慮し、あらかじめ Sp+Cpx+Opx →

Liquid+Fo の反応による ΔH_f に修正した。 ΔH_f は、Wood[1987]による1000Kでの鉱物の酸化物からの生成エンタルピー $-\Delta_f H(1000K)$ と Berman[1988]による C_p を用いて、式(5.3)の右辺の S_p , C_{px} , O_{px} の生成エンタルピーの和から左辺の An , Di , Fo の生成エンタルピーの和を差し引くことで求められる。計算の結果、 ΔH_f は 14J となった。

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、

$$\Delta H_f(P, T) = \Delta_f H(P, T)_{pd} - \Delta_f H(P, T)_{rc} \quad (5.4)$$

と表される。 $\Delta_f H(P, T)_{pd}$, $\Delta_f H(P, T)_{rc}$ はそれぞれ生成物及び反応物の元素からの生成エンタルピーである。標準状態を圧力 1atm, 温度 T_0 にとり直すと、式(5.4)は

$$\begin{aligned} \Delta H_f(P, T) = & \Delta_f H(1atm, T_0)_{pd} + \int_{T_0}^T \left(\frac{\partial_f \Delta H}{\partial T} \right)_{pd} dT + \int_{1atm}^P \left(\frac{\partial_f \Delta H}{\partial P} \right)_{pd} dP \\ & - \Delta_f H(1atm, T_0)_{rc} - \int_{T_0}^T \left(\frac{\partial_f \Delta H}{\partial T} \right)_{rc} dT - \int_{1atm}^P \left(\frac{\partial_f \Delta H}{\partial P} \right)_{rc} dP \end{aligned} \quad (5.5)$$

と変形できる。また、エンタルピーの定圧温度微分と定温圧力微分はそれぞれ

$$\left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_P = C_p \quad (5.6)$$

$$\left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_T = V - \alpha VT \quad (5.7)$$

の式で表される。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。 $\Delta_f H$ を元素からの生成エンタルピーとし、式(5.5)に式(5.6), (5.7)を代入すると、

$$\begin{aligned} \Delta H_f(P, T) = & \Delta_f H(1atm, T_0)_{pd} + \int_{T_0}^T \{ C_p(pd) - C_p(elements) \} dT \\ & + \int_{1atm}^P \{ (V - \alpha VT)_{pd} - (V - \alpha VT)_{elements} \} dP \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& -\Delta_f H(1\text{atm}, T_0)_{rc} - \int_{T_0}^T \{ C_p(rc) - C_p(\text{elements}) \} dT \\
& \quad - \int_{1\text{atm}}^P \{ (V - \alpha VT)_{rc} - (V - \alpha VT)_{\text{elements}} \} dP \\
\Delta H_f(P, T) &= \Delta H_f(1\text{atm}, T_0) + \int_{T_0}^T \{ C_p(pd) - C_p(rc) \} dT \\
& \quad + \int_{1\text{atm}}^P \{ (V - \alpha VT)_{pd} - (V - \alpha VT)_{rc} \} dP \\
&= \Delta H_f(1\text{atm}, T_0) + \int_{T_0}^T \Delta C_p dT + \int_{1\text{atm}}^P \Delta V dP - T \int_{1\text{atm}}^P \Delta(\alpha V) dP
\end{aligned} \tag{5.8}$$

のように変形できる。したがって、1atm, T_0 で得られた ΔH_f に式(5.8)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 ΔH_f を計算することができる。

圧力補正において、 $\int V dP$ 項は部分積分による変形を行い

$$\int_{1\text{atm}}^P V(P, T) dP = \int_{V_0}^V P(V) dV + PV - P_0 V_0 \tag{5.9}$$

よりBirch-Murnaghanの状態方程式

$$P = \frac{3}{2} K_T \left\{ \left(\frac{V_0}{V} \right)^{\frac{7}{3}} - \left(\frac{V_0}{V} \right)^{\frac{5}{3}} \right\} \left[1 - \frac{3}{4} (4 - K_T) \left\{ \left(\frac{V_0}{V} \right)^{\frac{2}{3}} - 1 \right\} \right] \tag{5.10}$$

を用いて計算を行った。ここで、 V_0 , V は、それぞれ1atm, 温度 T での体積と、 P GPa, 温度 T での体積である。 V_0 において、固相の場合は

$$V_0(T) = V_0(298\text{K}) \times \exp \left\{ \int_{298\text{K}}^T \alpha(T) dT \right\} \tag{5.11}$$

により、一方メルトの場合は、Lange and Carmichael[1987]による酸化物メルトの部分モル体積を用い

$$V_0(T) = \sum \bar{V}_{i,1673K} + \left(\frac{d\bar{V}_i}{dT} \right) \times (T - 1673) \quad (5.12)$$

の式から求めた。また、式(5.10)の K_T , K_T' はそれぞれ温度 T における等温体積弾性率とその圧力微分であり、

$$K_T = - V \times \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T \quad (5.13)$$

$$K_T' = \left(\frac{\partial K_T}{\partial P} \right)_T \quad (5.14)$$

の式で表される。 K_T は、固相においてSaxena and Shen[1992]の等温圧縮率 β_T から構成鉱物の $K_T (= 1/\beta_T)$ を求め、Voigt-Reuss-Hill平均による実効体積弾性率を採用した。また、メルトについては、Rivers and Carmichael[1987]の1atm, 1673Kでの酸化物メルトの部分モル圧縮率を用いて、

$$\beta = \sum_i X_{i,v} \times \bar{\beta}_i \quad (5.15)$$

より圧縮率を求めた。ここで、 $X_{i,v}$ は、次式で示される、 i 成分の体積分率である。

$$X_{i,v} = \frac{X_i V_i}{V} \quad (5.16)$$

ただし、 X_i は i 成分のモル数、 V_i と V はそれぞれ i 成分の部分モル体積とメルト全体のモル体積を示す。そして、等温体積弾性率(K_T)は、Rivers and Carmichael [1987]で見積もられている断熱体積弾性率 K_S の温度依存性 $(\partial K_S / \partial T)_P = -0.0026 \text{ (GPa} \cdot \text{K}^{-1})$ を考慮し、

$$K_T = \frac{1}{\beta} - 0.0026 \times (T-1673) \quad (5.17)$$

より決定した。 K_T' は固相メルトともに $K_T'=4$ とした。メルトに関しては、現在のところデータがないため $K_T'=4$ と仮定して計算を行ったが、 $K_T'=8$ として計算した場合でも圧力補正值全体において約3~7%程度の増加であるので、 K_T' の値による圧力補正值への影響は小さいといえる。

式(5.8)の $T \int \alpha V dP$ 項は、 α の圧力依存性に関するデータが固相及びメルトの双方においてほとんど無いため、次のように計算で求めた。定圧熱膨張率の定義式

$$\alpha_p = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \quad (5.18)$$

を変形して

$$\alpha(P,T) V(P,T) = \frac{V(P,T+dT) - V(P,T)}{dT} \quad (5.19)$$

のように近似し、 $dT=1K$ としてある温度 T において様々な圧力での αV を計算した。ここで $V(P,T)$ の計算はBirch-Murnaghanの状態方程式を用いて行った。そして、得られた計算結果について最小二乗フィットを行うことで、 $\alpha(P)V(P)$ を P に関する3次の式

$$\alpha(P)V(P) = a + bP + cP^2 + dP^3 \quad (5.20)$$

で表現した。よって、 $T \int \alpha V dP$ は

$$T \int_{1atm}^P \alpha(P)V(P) dP = T \left[aP + \frac{1}{2}bP^2 + \frac{1}{3}cP^3 + \frac{1}{4}dP^4 \right]_{1atm}^P \quad (5.21)$$

より求められる。ここで、 $(\partial K_T'/\partial T)_p=0$ 即ち α が圧力によらず一定としたとき、メルトの $T \int \alpha V dP$ 項を式(5.21)により計算した結果と、 $T \alpha \int V dP$ として1atm, 温度 T での α とBirch-Murnaghanの状態方程式による $\int V dP$ から計算される結果には、大きくても0.3%の違いしかなく、今の議論においては式(5.21)により得られる近似値の精度に問題がないことが確認できた。

温度補正は、鉍物においてBerman and Brown[1985]による熱容量の式

$$C_p = a + bT + cT^{-0.5} + dT^{-2} + eT^{-3} \quad (5.22)$$

とBerman[1988]によるその係数a, b, c, dを使用した。一方、メルトの熱容量は、Lange and Navrotsky[1992]の酸化物メルトの部分モル熱容量を用いて

$$C_p = \sum_i X_i \bar{C}_{p_i} \quad (5.23)$$

により決定した。

以上の方法とTable 17, 18, 19に示した熱力学パラメーターを用いて計算を行った結果、1気圧から1.5GPaへの圧力補正は65J、1543Kから1573Kへの温度補正は3Jとなった。

この圧力温度補正の大きさは、1気圧でのモデル玄武岩の融解熱の約13%に相当する。FeO, Na₂O成分付加による ΔH_f への効果と ΔH_f そして ΔH_f の圧力温度補正を全て考慮すると、1.5GPa, 1573Kにおいて玄武岩質マグマが生成されるときに融解熱は $528 \pm 45 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$ と求められた。

5.3 玄武岩の融解熱に関する従来の研究との比較

これまでに報告されている以下に記した3つの玄武岩の融解熱と、本研究の値との比較を行う。Fukuyama[1985]は、天然ペリドタイトが15%部分融解したときに生じるメルトの組成を持ったガラスについて、750℃において2PbO·B₂O₃融体に溶解させる方法で高温溶解熱測定を行い、750℃での15%部分融解メルト組成のガラス化のエンタルピーを決定した。そして、ガラスを過冷却液体として、酸化物メルトの部分モル定圧熱容量と結晶の定圧熱容量を用いてガラス化のエンタルピーを750℃から1260℃まで高温外挿することにより、1気圧, 1260℃での玄武岩の融解熱676 J·g⁻¹を得た。この方法では、約500℃もの高温外挿が行われていることや、ガラス転移温度が高温熱量測定温度(750℃)より低いと仮定されていることなどが

Table 17. 熱力学計算に用いたCp式の係数

	$C_p = a + bT^{-0.5} + cT^{-2} + dT^{-3}$ (J.mol ⁻¹ .K ⁻¹)			
	a	$b \times 10^{-2}$	$c \times 10^{-5}$	$d \times 10^{-7}$
1. CaAl ₂ Si ₂ O ₈ (An)	439.37	-37.341	0.0	-31.702
2. CaMgSi ₂ O ₆ (Di)	305.41	-16.049	-71.660	92.184
3. CaAl ₂ SiO ₆ (Ca-Ts)	310.70	-16.716	-74.553	94.878
4. NaAlSi ₂ O ₆ (Jd)	311.29	-20.051	-53.503	66.257
5. MgSiO ₃ (orthoEn)	166.58	-12.006	-22.706	27.915
6. FeSiO ₃ (Fs)	169.06	-11.930	-20.971	29.253
7. Mg ₂ SiO ₄ (Fo)	238.64	-20.013	0.0	-11.624
8. Fe ₂ SiO ₄ (Fa)	248.93	-19.239	0.0	-13.910
9. Mg ₃ Al ₂ Si ₃ O ₁₂ (Py)	640.72	-45.421	-47.019	0.0
10. Fe ₃ Al ₂ Si ₃ O ₁₂ (Alm)	573.96	-14.831	-292.920	502.208
11. MgAl ₂ O ₄ (Sp)	235.90	-17.666	-17.104	4.062

	$C_p = a + bT + cT^{-2} + dT^{-3} + eT^{-1}$ (J.mol ⁻¹ .K ⁻¹)				
	$a \times 10^{-2}$	$b \times 10^2$	$c \times 10^{-7}$	$d \times 10^{-9}$	$e \times 10^{-5}$
12. CaFeSi ₂ O ₆ (Hd)	3.0930	1.405	3.0790	-4.7850	-0.9322

	$C_p = a + bT$ (J.mol ⁻¹ .K ⁻¹)	
	a	b
13. NaAlSiO ₄ (Ne)	172	0.00552

1~11: Berman [1988]

12: Saxena and Shen [1992]

13: Robie et al. [1978]

Table 18. 熱力学計算に用いた1気圧,298Kでのモル体積と熱膨張率及び等温圧縮率の式の係数

	V_{298K}^0 (kJ.mol ⁻¹ .GPa ⁻¹)	$\alpha = \alpha_0 + \alpha_1 T + \alpha_2 T^2 + \alpha_3 T^3$ (K ⁻¹)				$\beta = \beta_0 + \beta_1 T + \beta_2 T^2 + \beta_3 T^3$ (bar ⁻¹)			
		$\alpha_0 \times 10^4$	$\alpha_1 \times 10^7$	$\alpha_2 \times 10^2$	α_3	$\beta_0 \times 10^6$	$\beta_1 \times 10^9$	$\beta_2 \times 10^{12}$	$\beta_3 \times 10^{16}$
1. CaMgSi ₂ O ₆	66.20	0.3206	0.0811	0.1347	-1.8167	0.8419	0.1560	0.0109	0.1239
2. CaFeSi ₂ O ₆	69.22	0.8821	0.0372	-3.8431	5.5597	0.8583	0.1137	0.0831	0.0266
3. CaAl ₂ SiO ₆	63.56	0.3620	0.04755	0.8738	-4.0277	0.7995	0.2618	-0.0449	0.3684
4. NaAlSi ₂ O ₆	60.34	0.4832	0.1064	-2.4364	4.2932	0.9866	0.0299	0.0702	-0.0338
5. MgSiO ₃	31.33	0.3871	0.0446	0.03435	-1.7278	0.8892	0.1358	0.0316	0.1141
6. FeSiO ₃	32.96	0.4956	0.0876	-1.1856	1.5601	0.9277	0.3704	-0.1010	0.2910
7. Mg ₂ SiO ₄	43.66	0.2010	0.1390	0.1627	-0.3380	0.7427	0.1240	0.0069	0.1702
8. Fe ₂ SiO ₄	46.30	0.5673	0.0163	-0.2517	-1.6133	0.6631	0.2084	-0.0101	0.1167
9. MgAl ₂ O ₄	39.77	0.6969	-0.0108	-3.0799	5.0395	0.4801	0.0489	0.0589	-0.0375
10. Mg ₃ Al ₂ Si ₃ O ₁₂	113.16	0.0991	0.1165	1.0624	-2.5000	0.5546	0.0806	-0.0046	0.1567
11. Fe ₃ Al ₂ Si ₃ O ₁₂	115.11	0.308360	0.06659	-0.6106	0.6453	0.48076	0.30405	0.001635	0.39961

V_{298K}^0 : 2.Saxena et al. [1986], 2以外はBarman [1988]

α and β : 1~10.Saxena and Shen [1992], 11.Saxena et al. [1993]

Table 19. 酸化物メルトの熱力学パラメーター

	$\bar{V}_{1673\text{K}}^{\text{a}}$ (kJ.mol ⁻¹ .GPa ⁻¹)	$d\bar{V}/dT^{\text{a}}$ (J.mol ⁻¹ .GPa ⁻¹ .K ⁻¹)	\bar{C}_p^{b} (J.mol ⁻¹ .K ⁻¹)	$\bar{\beta}_{1673\text{K}}^{\text{c}}$ (10 ⁻¹¹ Pa ⁻¹)
SiO ₂	26.9	0.0	82.6 ± 1.2	6.32 ± 0.43
Al ₂ O ₃	37.11	2.62	170.3 ± 5.1	4.75 ± 0.86
FeO	13.65	2.92	78.8 ± 4.6	4.09 ± 1.31
MgO	11.45	2.62	94.2 ± 4.3	-1.80 ± 2.70
CaO	16.57	2.92	89.8 ± 3.1	0.56 ± 0.99
Na ₂ O	28.78	7.41	97.6 ± 3.1	9.04 ± 0.99

a: Lange and Carmichael [1987]

b: Lange and Navrotsky [1992]

c: Rivers and Carmichael [1987]

ら、得られる融解熱にはかなりの誤差が含まれている。また、Yoder[1975]は、モデル玄武岩と同じ組成について、端成分鉱物An, Di, Foの融解熱の和から、1気圧での玄武岩の融解熱 358 J.g^{-1} を与えている。彼の計算では、Foの融解熱として推定値が用いられており、珪酸塩メルトの混合のエンタルピーは考慮されていないことから、かなりの不確かさが伴っている。本研究によるモデル玄武岩の1気圧での融解熱とYoder[1975]による値を比較すると、Yoder[1975]の方が約 150 J.g^{-1} も小さい。Yoder[1975]では、Anの融解熱として 78.2 kJ.mol^{-1} という値を使用しているが、現在得られているAnの融解熱は、例えばRichet and Bottinga[1984b]による $133.0 \pm 4.0 \text{ kJ.mol}^{-1}$ である。このことから、Yoder[1975]で求められた玄武岩の融解熱が、本研究のものに比べて小さいのは、主として非常に小さなAnの融解熱を計算で使用了ことが原因であると考えられる。

最近Lange et al.[1994]は、step-scanning法によりオリビン玄武岩の融解熱を測定し、 705 J.g^{-1} の値を報告している。この値は、本研究による 509 J.g^{-1} よりも、むしろFukuyama[1985]による 676 J.g^{-1} に近いが、実際にはLange et al.[1994]の値は、ソリダス(約 960°C)における熱含量とリキダス(約 1340°C)における熱含量の差であり、共融的に融解すると仮定した場合の融解熱である本研究やFukuyama[1985]の値と直接比較することはできない。そこで、Lange et al.[1994]によるオリビン玄武岩の融解熱を、リキダスの温度で共融的に融解すると仮定した場合の値に見積もってみた。固相のオリビン玄武岩の定圧熱容量は、Lange et al.[1994]のTable 3から約 $1.3 \text{ J.g}^{-1}.\text{K}^{-1}$ と計算される。そうすると、リキダス温度で準安定に存在する仮想的な固相の熱含量は、ソリダス温度における値よりも 494 J.g^{-1} 大きくなる。この値を 705 J.g^{-1} から差し引くと、 1340°C で共融的に融解するときの融解熱は 211 J.g^{-1} となる。この値は、かなり小さいと考えられるYoder[1975]の値よりもさらに小さい値である。したがって、Lange et al.[1994]の直接測定による玄武岩の融解熱は、実質的には小さ過ぎる可能性がある。

第6章 マントルペリドタイトのソリダス上における初生メルト生成時の融解熱

6.1 FeO, Na₂O成分を加えたメルト組成の決定

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成分の他にメルト中の存在比が高い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、次のようにCMAS系のメルト組成をCNMFAS系または CaO-MgO-FeO-Al₂O₃-SiO₂(CMFAS)系のメルト組成に変換した。

CMAS系の1.1GPa初生メルト組成は、代表的なマントル岩石と考えられているKLB-1の1GPa, 1300℃での高圧融解実験(Hirose and Kushiro[1993])で得られたメルト組成に類似している。従って、Hirose and Kushiro[1993]の1GPa, 1300℃のメルト組成より、MgO:FeO=73:27, CaO:Na₂O=84:16 (mol比)を用いて組成の変換を行った。

ガーネットが安定となる領域では、FeO成分の付加は等圧不変点でのメルトの組成において、SiO₂, Al₂O₃, CaO成分の低下を引き起こす(Herzberg[1992])。このため、CMAS系3GPa初生メルト組成においては、まずFeO成分のみを付加した場合を考えHerzberg[1992]による方法でCMFAS系に変換した。MgOとFeO成分は、 $K_D=(\text{MgO}/\text{FeO})^{\text{liquid}}/(\text{MgO}/\text{FeO})^{\text{olivine}}=0.34$ と、平均的マントルペリドタイト中のオリビンの組成Fo₉₀より、 $(\text{MgO}/\text{FeO})^{\text{liquid}}=3.06$ が得られるので、その比を用いて計算した。その他の成分は、ペリドタイト中のオリビンの組成Fo₉₀における $(\text{FeO}/\text{MgO})^{\text{Ol}}=0.1981$ (重量比)を使用し、Herzberg[1992]による式

$$\text{SiO}_2 = (a + bP + cP^2 + dP^3) \times [1 - 0.46 \times (\text{FeO}/\text{MgO})^{\text{Ol}}] \quad (6.1)$$

$$\text{Al}_2\text{O}_3 = (a + bP + cP^2 + dP^3) \times [1 - 0.69 \times (\text{FeO}/\text{MgO})^{\text{Ol}}] \quad (6.2)$$

$$\text{CaO} = (a + bP + cP^2 + dP^3) \times [1 - 0.69 \times (\text{FeO}/\text{MgO})^{\text{Ol}}] \quad (6.3)$$

から計算した。ここで、a, b, c, dはCMAS系のメルトの組成決定に使用したもの (Table 2)と同じである。次に、計算から得られたCMFAS系の組成が、Hirose and Kushiro[1993]による3GPa, 1525℃でのKLB-1の高圧融解実験で得られたメルト組成に類似しているため、Hirose and Kushiro[1993]によるメルト組成のCaO:Na₂O=93:7(mol比)を用いて、Na₂O成分を加えCNMFAS系への変換を行った。

CMAS系4GPa初生メルト組成は、3GPa初生メルト組成と全く同様に、K_D=0.34, Fo₉₀として計算を行い、CMFAS系に変換された。また、4GPaでの高圧融解実験結果がないことや圧力が高くなるほど初生メルト中のNa₂O成分の含有率が低下する傾向があり、4GPaではかなり少なくなると予想されることから、Na₂O成分は無視した。

変換後の1.1GPa, 3GPa, 4GPa初生メルトのそれぞれの組成と、その組成について行ったノルム計算結果をTable 20に示す。ただし、FeO成分はDi:Hd=En:フェロシライト(FeSiO₃;Fs)=Fo:Fa (mol比)となるように各鉱物に振り分けた。

6.2 CaO-Na₂O-MgO-FeO-Al₂O₃-SiO₂系初生メルト組成の1気圧でのΔH_f

CMAS系試料1gの1気圧での融解熱から、CNMFAS系またはCMFAS系試料1gの1気圧での融解熱を見積もるために、次のような2段階の方法で補正值C₁とC₂を求め、測定された融解熱にそれらを加えることによって補正を行った。第1に、変換後のCNMFAS系またはCMFAS系の組成において、FeOを等モルのMgOに置換し、

$$C_1 = \sum_i \Delta H_{f,i}(T) \times \Delta X_i \quad (6.4)$$

により最初の補正を行った。ここで、iはAn, Di, En, Fo, ネフェリン(NaAlSiO₄; Ne)の各成分、ΔH_{f,i}(T)は、CMAS系メルトの非理想性の項で述べたのと同じ方法で計算されるi成分の温度Tでの融解熱、ΔX_iは組成変換前と変換後のi成分の変化量である。C₁の値は、1.1GPa初生メルト組成が-30.9J、3GPa初生メルト組成が-24.7J、4GPa初生メルト組成が-25.4Jとなった。なお、NeのΔH_f(T)の計算には、Robie et al.[1987]によるNeのC_pと、Ne組成のメルトのC_pとしてLange and Navrotsky[1992]の酸化物メルトの部分モルC_pの和、そしてRichet and

Table 20. FeO, Na₂O成分補正後の試料組成

	1.1GPa	3GPa	4GPa
	PMC	PMC	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			
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 (NaAlSiO ₄)	12.4	3.7	—

PMC: 初生メルト組成(primary melt composition)の略

Bottinga[1984b]とStebbins et al.[1984]による融解熱と融点の平均値を用いた。第2に、Hd, Fs, Faをそれぞれ等モルのDi, En, Foと置換することで、第1の補正でMgOに置換したFeO成分を元に戻し、そのときの試料の融解熱に与える効果を補正した。

$$C_2 = \sum_i \{ \Delta H_f(T)_{i-Fe} - \Delta H_f(T)_{i-Mg} \} \times m_{i-Fe} \quad (6.5)$$

i はOl, Cpx, Opxを表し、 $\Delta H_f(T)_{i-Fe}$, $\Delta H_f(T)_{i-Mg}$, m_{i-Fe} は、それぞれ温度 T での i のFe端成分とMg端成分の融解熱、 i のFe端成分のモル数を示す。 $\Delta H_f(T)_{i-Fe}$ は式(4.1)の $\Delta H_f(T)$ と同様の方法で決定した。その計算において、Hd, Fs, Faのメルトの C_p は全てLange and Navrotsky[1992]による酸化物メルトの部分モル C_p の和を、FaとFsの C_p はBerman[1988]、Hdの C_p はSaxena and Shen[1992]によるものを使用した。また、Faの ΔH_f にはStebbins and Carmichael[1984]の89.3 kJ.mol⁻¹ (1490Kでの値)を用いた。一方、HdとFsは1気圧では調和融解しないので (Fsは1気圧下で安定ではない)、Di-Hd系及びEn-Fs系の1気圧における相図を基に調和融解温度を仮定し、 ΔS_f がそれぞれDiとEnのものと同じであるとして ΔH_f を見積もった。Hdにおいて、調和融解温度を1423K, $\Delta S_f=82.455$ J.mol⁻¹.K⁻¹とすると $\Delta H_f=117.33$ kJ.mol⁻¹、またFsは調和融解温度を1473K, $\Delta S_f=41.058$ J.mol⁻¹.K⁻¹とすると $\Delta H_f=60.48$ kJ.mol⁻¹となった。式(6.5)から得られた C_2 の値は、1.1GPa初生メルト組成が-2.5J、3GPa初生メルト組成が-7.0J、4GPa初生メルト組成が-9.7Jと計算された。

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が、メルトの非理想性の項で議論したように、Ne, Hd, Fs, Fa組成のメルトに関しても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。よって、補正 C_1 と C_2 を加えたものを、CMAS系の試料をCNMFAS系またはCMFAS系の試料に変換する際の1気圧での融解熱の補正值とした。その値は、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。これらの値は、CMAS系の試料で得られた融解熱の5~6%程度の値であり、FeO, Na₂O成分を加えることによる1気圧での融解熱への効果はそれほど大きいものではない。

6.3 マントルペリドタイト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An, Ne, Ol, Cpx, Opxが共融的に融解すると仮定したときのものである。それらの鉱物組み合わせは約0.8GPaまでの比較的浅いところのマントルペリドタイト（斜長石レーゾライト）と同じであるが、0.8~2GPaではスピネル(Sp)+Ol+Cpx+Opx（スピネルレーゾライト）、約2GPa以深ではガーネット(Gt)+Ol+Cpx+Opx（ガーネットレーゾライト）が安定となる。したがって、 $An+Ne+Ol+Cpx+Opx \rightarrow \text{Liquid}$ の融解反応を、それぞれのメルトが生じる圧力でのソリダス上における融解反応に変更する必要がある。

玄武岩の融解熱のところでも述べたように、スピネルレーゾライト相当の圧力領域のソリダス上において $Sp + Cpx + Opx \rightarrow \text{Liquid} + Ol$ の反応によりメルトが生成されると考えられている。従って、1.1GPa初生メルトはその融解反応によって生成されるとした。Sp, Cpx, Opx, Olの量比は次のように見積もった。まず、1gのCNMFAS系の1.1GPa初生メルト組成において、FeO成分を等モルのMgOに置換し、Na₂O成分を全てCpx中のNaAlSi₂O₆（ヒスイ輝石;Jd）成分と考えて、あらかじめメルト組成からそのJd成分を差し引いた。そして、CpxをCaMgSi₂O₆, CaAl₂SiO₆, Mg₂Si₂O₆成分の固溶体、OpxをMg₂Si₂O₆, MgAl₂SiO₆, CaMgSi₂O₆成分の固溶体と考えて、そのメルト組成についてマスバランス計算を行った。Cpx中及びOpx中の各成分の固容量は玄武岩の融解熱で用いたものと同じである。次に、晶出するOlにおいて、MgOとFeOの鉱物-メルト間の分配係数 $K_D=0.32$ (Takahashi and Kushiro[1983])からFo:Fa=89:11 (mol比)が得られるので、CNMFAS系メルトとOlを合計した組成のMgOとFeOの比率は、MgO:FeO= 77.38:22.64 (mol%)となる。メルト中のFeO成分が、どの鉱物のどの成分からもたらされたものなのかは現在のところまだ明かではないため、FeO成分はSp, Cpx中のCaMgSi₂O₆, Mg₂Si₂O₆成分, Opx中のMg₂Si₂O₆, MgAl₂SiO₆, CaMgSi₂O₆成分のそれぞれについてMgO:FeO=77.38:22.64 (mol%)となるように均等に配分した。

1気圧において $An+Ne+Cpx+Opx \rightarrow \text{Liquid}$ の反応を $Sp+Cpx+Opx \rightarrow \text{Liquid}+Ol$ の反応に変換するために、Fig.22に示したエンタルピーの関係を用いた。晶出する"Ol"を $An+Ne+Cpx+Opx+Ol \rightarrow \text{Liquid}$ の両辺に加え $An+Ne+Cpx+Opx+Ol+"Ol" \rightarrow \text{Liquid}+"Ol"$ とする。"Ol"は融解反応に関与しないので反応のエンタルピーは ΔH_f

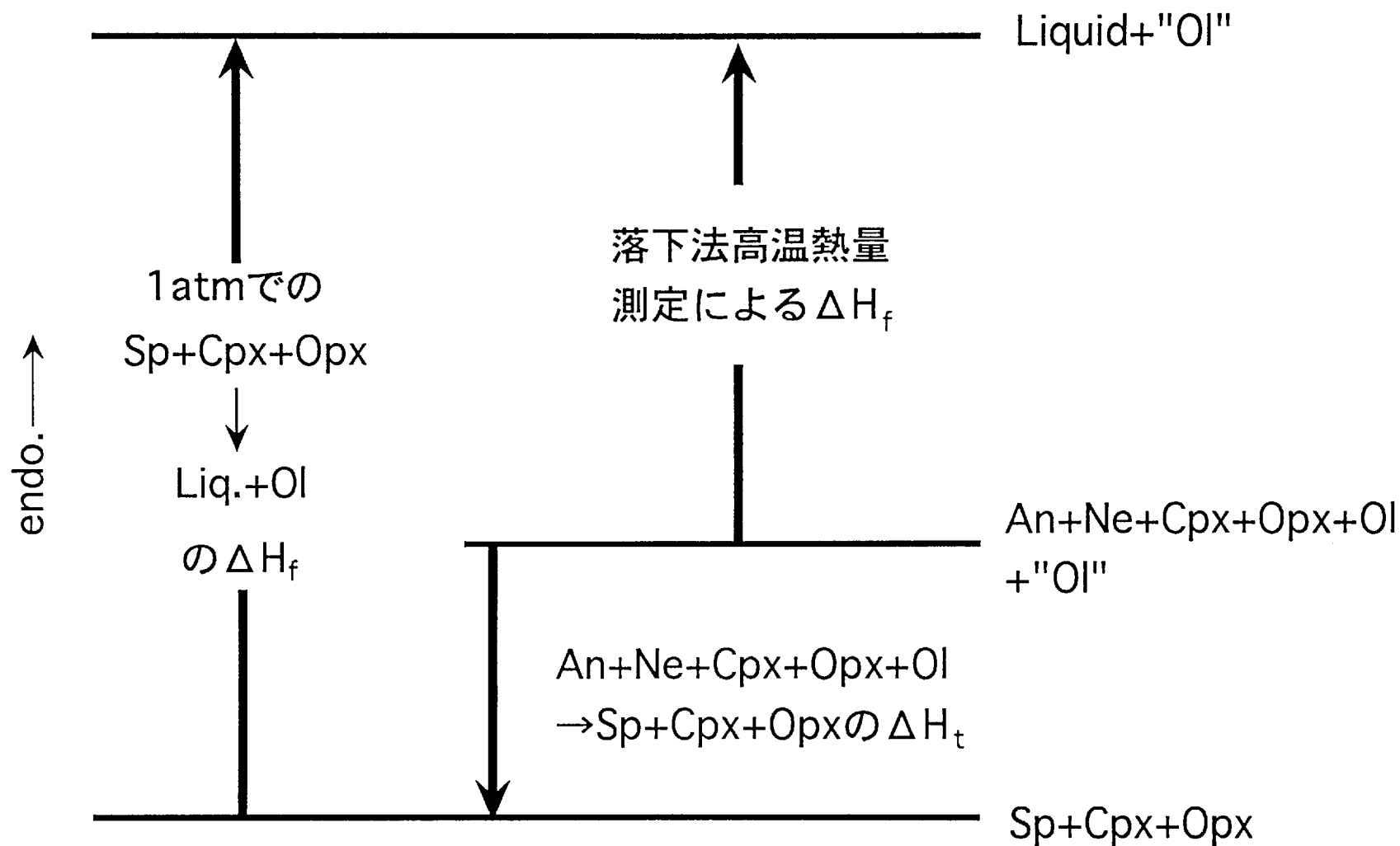


Fig. 22. 仮想的な共融反応 $An+Ne+Cpx+Opx+Ol \rightarrow Liquid$ と高圧融解反応 $Sp+Cpx+Opx \rightarrow Liquid+Ol$ との1気圧における反応エンタルピーの関係を示した図。図の上方向が吸熱である。

のままである。さらに、温度1583Kにおいて $An+Ne+Cpx+Opx+Ol+"Ol" \rightarrow Sp+Cpx+Opx$ の固相反応を考える。この固相反応に伴うエンタルピー変化 ΔH_f を ΔH_f に加えることにより、1気圧、1583Kでの $Sp+Cpx+Opx \rightarrow Liquid+"Ol"$ の反応に伴う反応熱が得られる。 ΔH_f は、各鉱物の1583Kでの生成エンタルピーを

$$\Delta_f H(1573K) = \Delta_f H(1000K) + \int_{1000K}^{1573K} \Delta C_p dT \quad (6.6)$$

から求め、 $Sp+Cpx+Opx$ と $An+Ne+Cpx+Opx+Ol+"Ol"$ のそれぞれの生成エンタルピーの差から計算した。それぞれの鉱物の $\Delta_f H(1000K)$ には、Wood[1987]による値を用いた。計算の結果、 ΔH_f は-22.3Jとなった。

ガーネットレールゾライトが安定となる圧力領域では、CMAS系ペリドタイトの高圧高温実験から3~4GPaのソリダス上において



の包晶反応によってメルトが生成されることが知られている(Davis[1964], Davis and Shairer[1965])。従って、3GPa及び4GPa初生メルトは、この包晶反応によって生成されたとした。

3GPa初生メルトのGt, Ol, Cpx, Opxの量比は、1.1GPa初生メルトと同様にして次のように求めた。CNMFAS系の3GPa初生メルト1gについて、 Na_2O 成分は全てCpx中のJd成分に起因すると考え、メルトの組成からJd成分をあらかじめ差し引いた。そして、残りの組成についてFeO成分を等モルのMgO成分に置換し、CMAS系でマスバランス計算を行った。Perkins and Newton[1980]によると、Gtと共存するCpx, Opx中の Al_2O_3 成分の含有量はかなり少なく、またOpx中のCaO成分の含有量もほとんど無いため、Gtは $Mg_3Al_2Si_3O_{12}$ 、Cpxは $CaMgSi_2O_6$ 、Opxは $MgSiO_3$ とした。Takahashi[1986]による3GPa, 1823Kでの高圧高温実験結果から得られたOpxの $FeO/(MgO+FeO)$ は0.07 (mol比)であるので、晶出するOpxの組成を $En_{93}Fs_7$ とするとメルトとOpxを合計した組成の $MgO:FeO$ は、78.19 : 21.81 (mol%)となる。そして、Gt, Cpx, OlのそれぞれのMgOとFeOがその比となるようにFeO成分を配分した。次に、1気圧での $An+Ne+Cpx+Opx+Ol \rightarrow Liquid$ の反応を $Gt+Cpx+Ol \rightarrow Liquid + Opx$ の反応に変換するため、Fig.23に示すように、晶出する"Opx"を

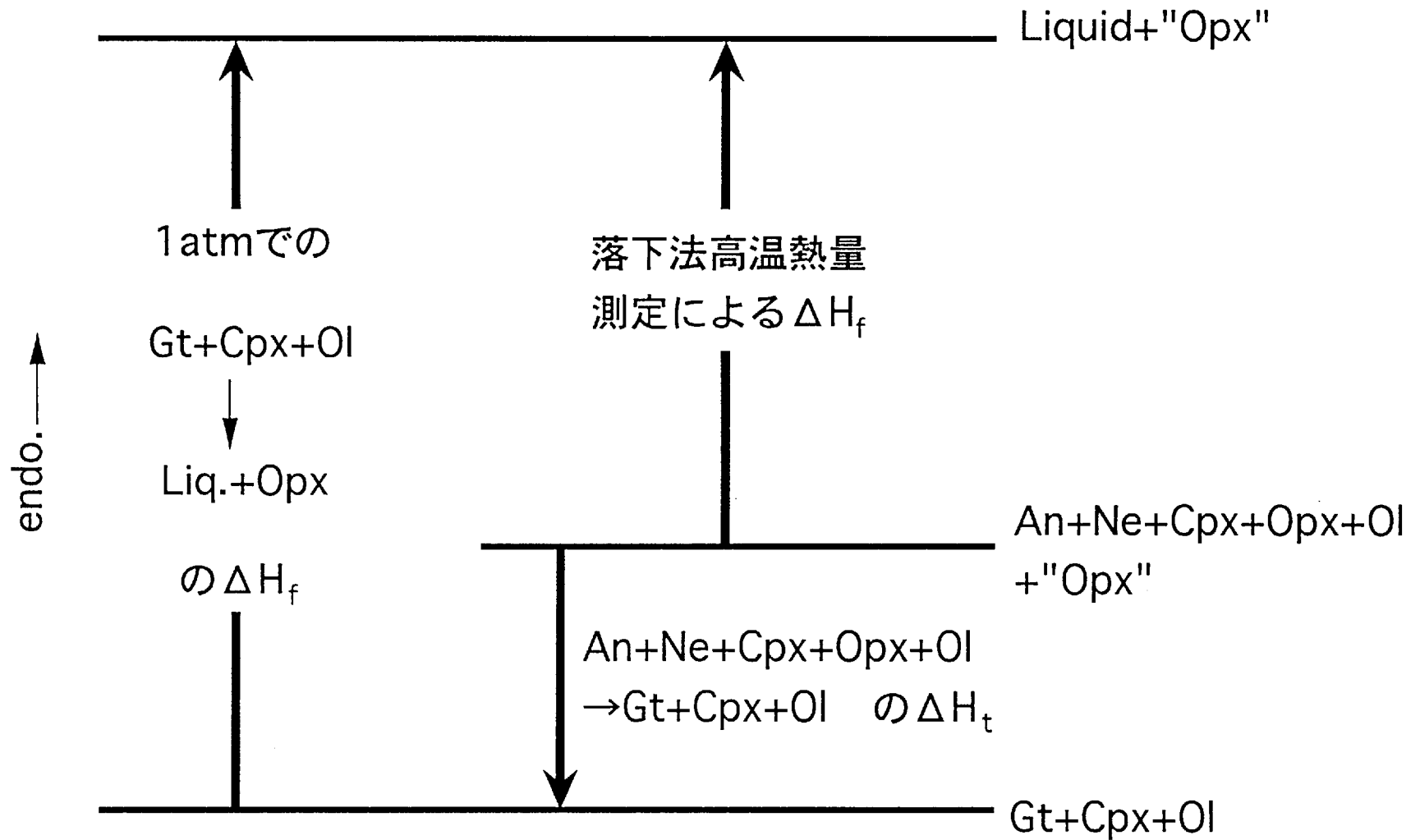
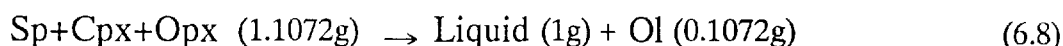


Fig. 23. 仮想的な共融反応 $An+Ne+Cpx+Opx+Ol \rightarrow Liquid$ と高圧融解反応 $Gt+Cpx+Ol \rightarrow Liquid+Opx$ との1気圧における反応エンタルピーの関係を示した図。図の上方向が吸熱である。

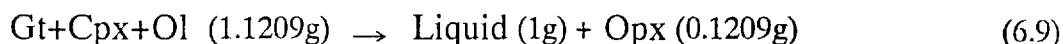
An+Ne+Cpx+Opx+Ol → Liquid の両辺に加え、An+Ne+Cpx+ Opx+Ol+"Opx" の鉱物組み合わせが Gt+Cpx+Ol に変化する時のエンタルピー変化 ΔH_f を求めた。

ΔH_f の求め方は1.1GPa初生メルトの場合と同じであるが、ただし、Ne以外はBerman[1988]による298Kでの標準生成エンタルピーとCpを、NeについてはRobie et al.[1987]によるものを使用した。以上の方法により ΔH_f は 1.4J と計算された。4GPa初生メルトにおいてもGt+Cpx+Ol → Liquid + Opxの反応によってメルトが生成されるので、3GPa初生メルトと同様の方法で An+Cpx+Opx+Ol → Liquid の反応を Gt+Cpx+Ol → Liquid+Opx の反応に変換した。計算の結果、 ΔH_f は -16.6J と求められた。

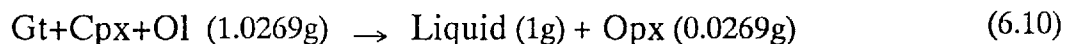
1.1GPa, 3GPa, 4GPaの3つの初生メルトについて計算された ΔH_f は、それぞれのCMAS系メルト組成試料の融解熱の測定誤差よりも小さい。しかしながら、それらの値をFeO, Na₂O成分補正後の融解熱に加え、実際のソリダス上で生じている融解反応に則した1気圧での反応エンタルピーを決定した。以下は、liquidが1g生成する反応である。1.1GPa初生メルトにおいて1583Kでの



の融解反応に対し ΔH_f は520 J、3GPa初生メルト組成において1703Kでの



の融解反応に対し ΔH_f は571 J、そして4GPa初生メルトにおいて1753Kでの



の融解反応に対し ΔH_f は628 Jとなった。

6.4 圧力温度補正

エンタルピーの圧力補正は、モデル玄武岩の融解熱の圧力補正で用いたものと同様の方法で行った。圧力が高くなればなるほど、 K' や $(\partial K_T/\partial T)_P$ の値に計算結果が影響されるが、特にメルトに関しては、精度の良いそれらの値は現在のところ存在しない。 K' については前述したので、ここでは $(\partial K_T/\partial T)_P$ について議論する。鉱物の場合はSaxena and Shen[1992]による K_T が温度の関数で与えられているため $(\partial K_T/\partial T)_P$ が既に含まれているが、メルトの場合は $(\partial K_T/\partial T)_P$ としてRivers and Carmichael[1987]の推定値を使用している。このため、 $(\partial K_T/\partial T)_P$ の値に依存する $\alpha(P)$ を含んだ $T \int \alpha V dP$ 項の計算結果には、ある程度の任意性が伴う。そこで、メルトにおいて $(\partial K_T/\partial T)_P=0.0026 \text{ GPa}\cdot\text{K}^{-1}$ の約2倍の値である $(\partial K_T/\partial T)_P=-0.005 \text{ GPa}\cdot\text{K}^{-1}$ と、全く K_T に温度依存性がないとした $(\partial K_T/\partial T)_P=0 \text{ GPa}\cdot\text{K}^{-1}$ の2通りについて、 $(\partial K_T/\partial T)_P=-0.0026 \text{ GPa}\cdot\text{K}^{-1}$ とした場合に比べて圧力補正值がどの程度変化するかを見積もってみた。圧力補正が最大となる4GPa初生メルトの計算において $(\partial K_T/\partial T)_P=-0.005 \text{ GPa}\cdot\text{K}^{-1}$ としたときは圧力補正值は約12%増加し $(\partial K_T/\partial T)_P=0 \text{ GPa}\cdot\text{K}^{-1}$ の時は約12%減少した。したがって、 K_T' の任意性と合わせると、圧力補正值には、パラメーターを変化させた範囲内において、 $K_T'=8$ 、 $(\partial K_T/\partial T)_P=-0.005 \text{ GPa}\cdot\text{K}^{-1}$ の時、最大で約14%の誤差が伴うことになる。しかしながら、この誤差はCMAS系試料の ΔH_f の測定誤差よりも小さいものである。

温度補正は、1気圧での融解熱測定におけるそれぞれの試料のリキダス温度を、実際のマントルペリドタイトのソリダス温度に修正するために行われる。1.1GPaと3GPaでのソリダス温度は、Hirose and Kushiro[1993]の無水のKLB-1の高圧融解実験結果からそれぞれ1523Kと1773Kとした。また、4GPaでのソリダス温度は、Takahashi et al.[1993]の無水のKLB-1の高圧融解実験結果を参考にして1923Kとした。温度補正計算に使用する定圧熱容量 C_p は、固相の場合 H_d 以外はBerman and Brown[1985]による

$$C_p = a + bT + cT^{-0.5} + dT^{-2} + eT^{-3} \quad (6.11)$$

とBerman[1988]による式(6.11)の係数 a , b , c , d , e を用い、 H_d のみSaxena and Shen[1992]による

$$C_p = a + bT + dT^{-2} + eT^{-3} + fT^{-1} \quad (6.12)$$

の式と係数を用いた。一方、メルトの場合はLange and Navrotsky[1992]による酸化物メルトの部分モル熱容量の和を使用した。

以上の方法とTable 17, 18, 19に示した熱力学パラメーターを用いて行った、温度補正值と圧力補正值の計算結果は、次の通りである。1.1GPa初生メルトでは、反応式(6.8)に対して、1583Kから1523Kへの温度補正值が-3 J、1523Kでの1atmから1.1GPaへの圧力補正值は73 Jとなった。ただし、 $FeAl_2O_4$ を $MgAl_2O_4$ 、ortho-Diと $MgAl_2SiO_6$ をortho-En、ortho-Hdと $FeAl_2SiO_6$ をortho-Fs、clino-Enをclino-Di、clino-Fsをclino-Hdと見なして計算を行った。3GPa初生メルトでは、反応式(6.9)に対して、1703Kから1773Kへの温度補正值が12 J、1773Kでの1atmから3GPaへの圧力補正值は、109 Jとなった。4GPa初生メルトでは、反応式(6.10)に対して、1753Kから1923Kへの温度補正值が64 J、1923Kでの1atmから4GPaへの圧力補正值は115 Jとなった。これらの圧力温度補正值の大きさを1気圧での落下高温熱量測定による ΔH_f と比較すると、1.1GPa初生メルト組成では、圧力温度補正值が1気圧での測定による ΔH_f の大きさの13.2%、3GPa初生メルト組成では20.0%、4GPa初生メルト組成では27.7%に相当する。このことから、最も圧力温度補正の大きくなる4GPa初生メルトの場合でもその大きさは、1気圧で測定された ΔH_f の3割程度である。したがって、本研究による方法で推定される高压高温下での ΔH_f は、融解反応こそ違うものの、ほとんどが1気圧での測定で得られた ΔH_f によることが分かる。

よって、FeO, Na_2O 成分を加えることによる ΔH_f への補正と、鉱物組み合わせを変える際のエンタルピー変化 ΔH_i 、そして温度圧力補正を全て考慮すると、マントルペリドタイトのソリダス上で生じている融解反応のエンタルピーは、1.1GPa, 1523Kで反応式(6.8)の融解反応に対し590 J、3GPa, 1773Kで反応式(6.9)の融解反応に対し692 J、4GPa, 1923Kで反応式(6.10)の融解反応に対し807 Jと推定された。Table 21に、1気圧での落下高温熱量測定による ΔH_f といくつかの補正值、そして推定された高压下での ΔH_f をまとめた。

Table 21. 高圧下におけるマントルペリドタイトの ΔH_f の推定

	1.1GPa PMC	3GPa PMC	4GPa PMC
T_0 (K)	1583	1703	1753
$\Delta H_f(1\text{atm}, T_0)$ ($\text{J}\cdot\text{g}^{-1}$)	531 ± 39	604 ± 21	646 ± 21
FeO, Na ₂ O補正($\text{J}\cdot\text{g}^{-1}$)	-33.4	-31.7	-35.1
	Sp+Opx+Cpx (1.1072g)	Gt+Ol+Cpx (1.1209g)	Gt+Ol+Cpx (1.0269g)
高圧下での 融解反応	↓ Liquid(1g) +	↓ Liquid(1g) +	↓ Liquid(1g) +
	Ol(0.1072g)	Opx(0.1209g)	Opx(0.0269g)
ΔH_f (J)	22.3	-1.4	16.6
T (K)	1523	1773	1923
$T_0 \rightarrow T$ への 温度補正(J)	-3	12	64
1atm \rightarrow P GPaへの 圧力補正(J)	73	109	115
$\Delta H_f(P, T)$ (J)	590	692	807

PMC : 初生メルト組成(primary melt composition)の略。

ΔH_f は、発熱を正として表示してある。

6.5 断熱上昇するマントルダイアピルへの応用

1気圧での珪酸塩鉱物の融解エントロピー ΔS_f は、例えば、En:8.2, Di:8.3, Fa:8.6, Py:8.1 J.mol-atm⁻¹.K⁻¹のように、1モル原子当たりR（気体定数）=8.3J.mol-atm⁻¹.K⁻¹で近似できる。ここで、モル原子とは、物質を構成する原子を単位としたモル数のことである。本研究で決定された、1.1GPa, 3GPa, 4GPa初生メルト生成時の ΔH_f から、 $\Delta S_f = \Delta H_f/T_f$ より ΔS_f を求めたところ、1.1GPa初生メルトでは8.39 J.mol-atm⁻¹.K⁻¹, 3GPa初生メルトでは8.50 J.mol-atm⁻¹.K⁻¹, 4GPa初生メルトでは9.20 J.mol-atm⁻¹.K⁻¹となった。これらの値から、1気圧だけでなく、約4GPaまでの高圧下においてもマントルペリドタイトのソリダス直上での融解反応の ΔS_f は、おおよそ8.3 J.mol-atm⁻¹.K⁻¹か、もしくはそれより少し大きな値であると見なせる。また、上述したEn, Di, Fa, Pyなどの端成分鉱物の調和的な融解に対してだけでなく、多成分系における包晶反応のような融解に対しても、その近似が成立していることが言える。1.1GPa, 3GPa, 4GPa初生メルト生成時の ΔH_f には、1気圧下での落下法高温熱量測定の実験誤差や、圧力温度補正などで使用した熱力学パラメーターの誤差から生じる計算誤差により、1gのメルトを生成させる反応について約50Jの誤差が伴う。この誤差を考慮すると、1.1GPa, 3GPa, 4GPa初生メルトのそれぞれの ΔS_f は誤差範囲内で一致するため、これら3つを平均することで $\Delta S_f = 8.7$ J.mol-atm⁻¹.K⁻¹を得た。そして、この値をマントルペリドタイトにおける任意の圧力温度での融解エントロピー値とした。

マントルペリドタイトの融解により生成されるメルトは、圧力温度条件により様々な組成を持つため、1モル原子当たりの値である8.7 J.mol-atm⁻¹.K⁻¹は、1g当たりの値に換算したときに、メルトの組成によって変化することが予想される。そこで、様々なメルト組成に関して1g当たりのモル原子数を求めてみたところ、1.1GPa, 3GPa, 4GPa初生メルト組成に対してそれぞれ0.0463, 0.0458, 0.0456 mol-atm.g⁻¹、またTakahashi[1986]による14GPa初生メルト組成については0.0475 mol-atm.g⁻¹、代表的なマントルペリドタイトと考えられているKLB-1を完全に融解させた場合は0.0473 mol-atm.g⁻¹となった。したがって、マントルペリドタイトから生じるメルトにおいては、1g当たりのモル原子数は0.045~0.047 mol-atm.g⁻¹の狭い範囲の値しかとらないことが分かる。よって、マントルペリドタイトから生成されるメルト

1gの平均的なモル原子数を $0.046 \text{ mol-atm.g}^{-1}$ とすると、4GPaまでの1g当たりの融解エントロピーは $\Delta S_f = 0.40 \pm 0.03 \text{ J.g}^{-1}.\text{K}^{-1}$ で一定と推定できる。この値は、McKenzie and Bickle[1988]で用いられた $\Delta S_f = 0.25 \text{ J.g}^{-1}.\text{K}^{-1}$ よりもかなり大きい。

中央海嶺やハワイのホットスポットなどでは、マントルダイアピルによって火成活動が起こっていると解釈されている。周囲よりも高温であるマントルダイアピルの熱に関して、周囲のマントル物質への熱伝導による熱拡散よりも、対流（物質移動）による熱拡散の方が支配的であるため、マントルダイアピルの地表への上昇を断熱的減圧と近似することが可能である(McKenzie and Bickle[1988])。マントルダイアピルの温度が十分に高い場合には、上昇中にある深さでマントルペリドタイトのソリダスを横切るため、部分融解が生じる。この部分融解を考慮にいたした断熱変化（エントロピー一定の変化）の式は、

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial X}\right)_{P,T} dX + \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{P,X} dT + \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_{T,X} dP = 0 \quad (6.13)$$

で表される。Xは融解により生じるメルトの質量分率である。エントロピーSの圧力Pによる偏微分は $(\partial S / \partial P)_{T,X} = \alpha V$ 、また温度Tによる偏微分は $(\partial S / \partial T)_{P,X} = C_p/T$ であり、固相とメルトの2相を考慮すると、X,T,PのそれぞれによるSの偏微分は

$$\left(\frac{\partial S}{\partial X}\right)_{P,T} = \Delta S_f \quad (6.14)$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{P,X} = X \frac{C_p^L}{T} + (1-X) \frac{C_p^S}{T} \quad (6.15)$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_{T,X} = -X \times \alpha_L V_L - (1-X) \times \alpha_S V_S \quad (6.16)$$

のように表される。したがって、式(6.13)は、

$$dS = \Delta S_f dX + \left\{ X \frac{C_p^L}{T} + (1-X) \frac{C_p^S}{T} \right\} dT + \left\{ X \times \alpha_L V_L + (1-X) \times \alpha_S V_S \right\} dP = 0 \quad (6.17)$$

と変形できる。ここで、 ΔS_f , α , V , C_p は、それぞれ融解エントロピー, 熱膨張率, 体積, 定圧熱容量を示し、添え字L,Sはそれぞれメルトと固相を表す。また、温度TがXとPの関数で得られるとき、

$$T = T(P, X) \quad (6.18)$$

$$dT = \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_X dP + \left(\frac{\partial T}{\partial X} \right)_P dX \quad (6.19)$$

となり、式(6.19)を式(6.17)に代入すると

$$\frac{dX}{dP} = \frac{\frac{C_p}{T} \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_X - \{ X \times \alpha_L V_L + (1-X) \times \alpha_S V_S \}}{\Delta S_f + \frac{C_p}{T} \left(\frac{\partial T}{\partial X} \right)_P} \quad (6.20)$$

が得られる。ただし、 $C_p^L = C_p^S = C_p$ とした。よって、式(6.18)と(6.20)により数値解析的に微分方程式を解くことで、断熱減圧でのマントルダイアピルの温度変化及び生じるメルトの量を求めることができる。この計算モデルは、McKenzie[1984], McKenzie and Bickle[1988]によるものである。このモデルで計算を行う際に使用する ΔS_f の値は、断熱減圧過程において、部分融解開始後のマントルダイアピルの温度低下率を決定する重要なパラメーターである。例えば、 ΔS_f が大きいとき、すなわち ΔH_f が大きいときは、岩石の融解による熱エネルギーの損出が大きいため、ダイアピル内の温度はより速く低下していくことになる。これまで、この ΔS_f の値は、高压高温実験の結果によるマントルペリドタイトのソリダスの勾配から Clausius-Clapeyronの式 $dP/dT = \Delta S/\Delta V$ を用いて推定するなどしてきたが、ソリダスの勾配自体にかなりの誤差を含むため、精度の良い ΔS_f は得られていなかった。本研究では、実験的に求めた ΔH_f から、独立的にこれまででない精度で ΔS_f が決定できたことから、断熱減圧によるマントルダイアピルのより確かな温度変化を見積もることが可能となった。そこで、本研究による $\Delta S_f = 0.40 \pm 0.03 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ を用いてマントルダイアピルの断熱減圧にともなう温度変化の数値計算によるシュミレーションを行った。計算は、Iwamori et al.[1995]の無水マントルペリドタイトのソリダスを用いた完全分別融解(perfect fractional melting)の場合に従った。

MORBやハワイのホットスポットから産する玄武岩は1200℃付近の噴出温度であることが知られている(高橋[1986])。上述の方法による計算では、マンテルダイアピルが1200℃で地表に到達するためには、ポテンシャルマンテル温度(固体のマンテル物質が全く融解せずに断熱的に上昇したときに、地表において示すはずの仮想的な温度のこと)は1260℃である必要がある(Fig.24)。よって、現在のMORBを生成しているようなマンテルダイアピルの平均ポテンシャルマンテル温度は、噴出温度から約1260℃であると推定できる。Fig.24には、 $\Delta S_f=0.40 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ の場合以外に、比較のためMcKenzie and Bickle[1988]で用いられた $\Delta S_f=0.25 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ の場合の断熱上昇するマンテルダイアピルの温度変化も示した。最近では、MORBマグマは、約0.4から約2GPaの様々な圧力で生じたマグマが集積してできるとする(near-fractional melting)モデルが考えられている(Kinzler and Grove[1992b])。マンテルペリドタイトが無水であると仮定し、計算で用いたソリダスに従うと、マンテルダイアピルのポテンシャルマンテル温度が1260℃の場合は、1GPaでソリダスを横切ることから、分別融解を開始する圧力は、Kinzler and Grove[1992]で推定されている約2GPaよりもさらに低圧である可能性がある。

また、過去において地球内部の温度は現在よりも高かったと考えられるが、同時にマンテルダイアピルも現在より高いポテンシャルマンテル温度であったことが予想される。そこで、より高いポテンシャルマンテル温度を持ったマンテルダイアピルについて同様の計算を行い、断熱減圧により生成されるマグマの噴出温度を見積もった。Fig.25には、ポテンシャルマンテル温度が先程の1260℃よりも300℃高い、1560℃の場合の計算結果を示した。ポテンシャルマンテル温度が1560℃であるとき、マンテルダイアピルは約4GPaでソリダスを横切って部分融解を始める。 $\Delta S_f=0.40 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ を用いた場合、マンテルダイアピルが地表に到達するときの温度(マグマの噴出温度)は約1360℃となることが計算される。

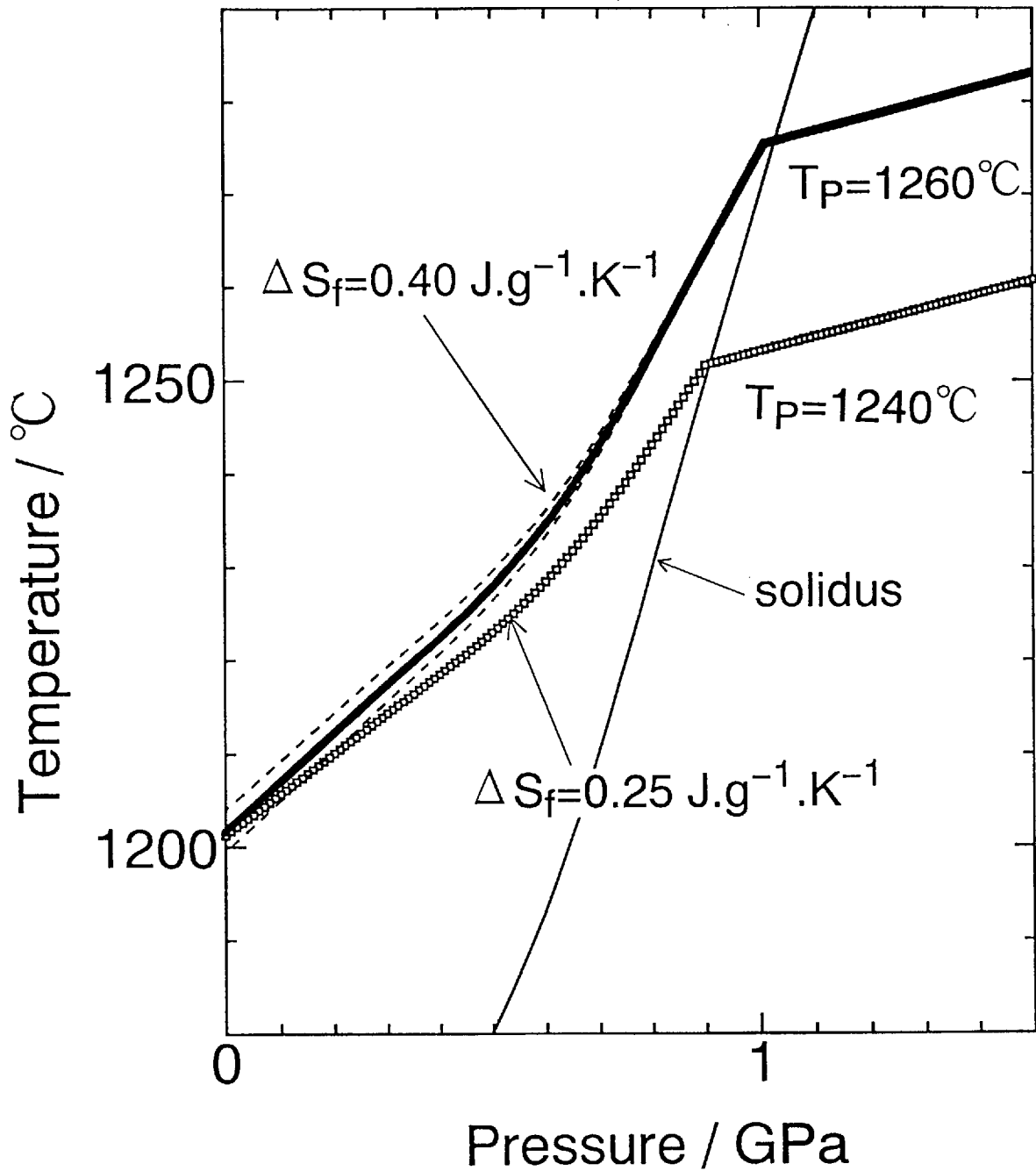


Fig. 24. ポテンシャルマントル温度が1260°Cのマントルダイアピルにおける断熱上昇時の温度変化。太い実線は、 $\Delta S_f = 0.40 \pm 0.03 \text{ J.g}^{-1}.\text{K}^{-1}$ の場合の計算結果であり、点線はその誤差範囲を示す。また、比較のため $\Delta S_f = 0.25 \text{ J.g}^{-1}.\text{K}^{-1}$ の場合の計算結果を白四角で示した。

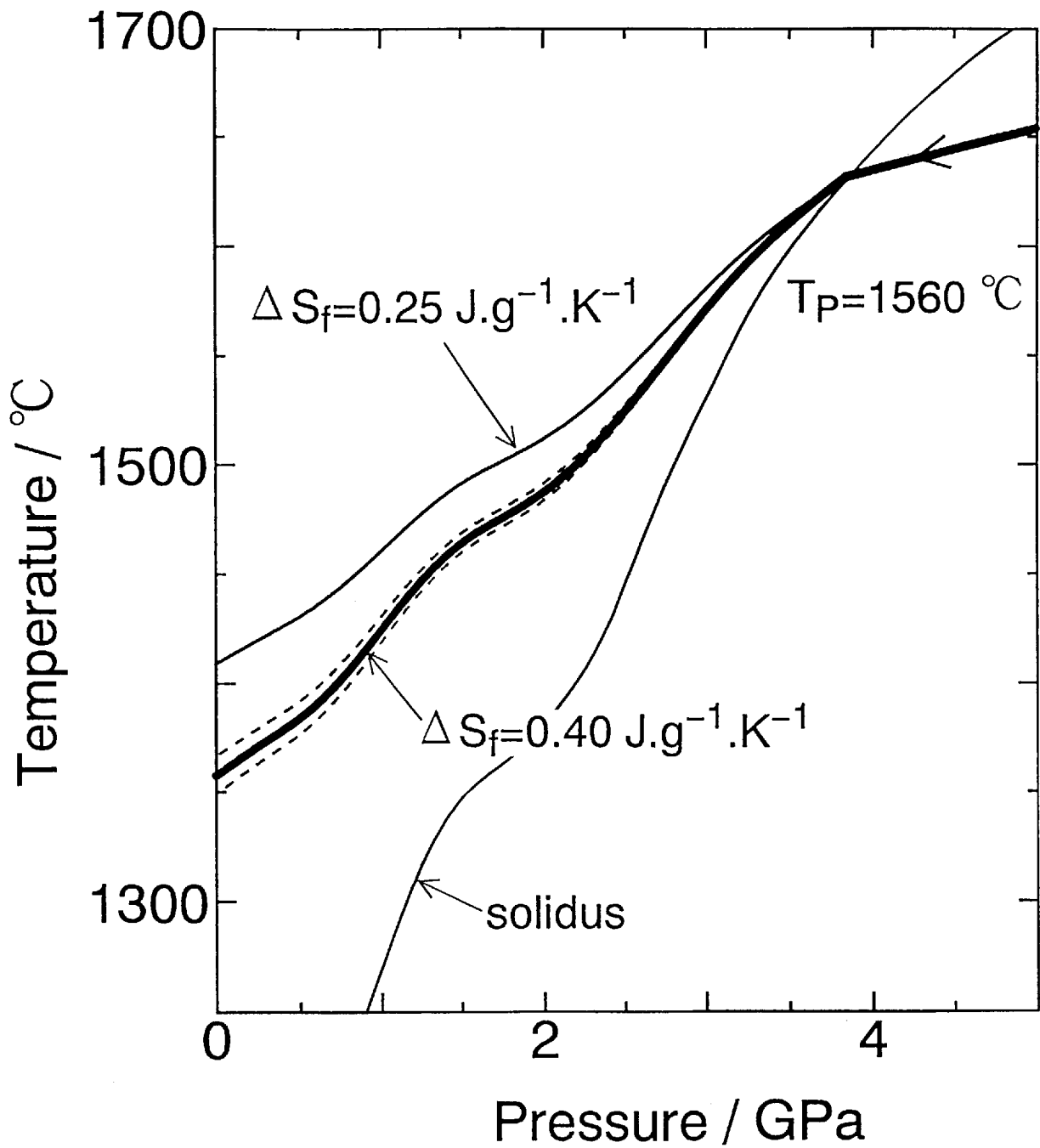


Fig. 25. ポテンシャルマントル温度が1560°Cのマントルダイアピルにおける断熱上昇時の温度変化。太い実線は $\Delta S_f = 0.40 \pm 0.03 \text{ J.g}^{-1}.\text{K}^{-1}$ の場合の計算結果、点線はその誤差範囲を示す。細い実線は、 $\Delta S_f = 0.25 \text{ J.g}^{-1}.\text{K}^{-1}$ の場合の計算結果である。

謝辞

本研究を進めていく上で、赤荻正樹教授には、始終、多岐にわたり懇切丁寧に御指導していただきました。心から深く感謝致します。

この論文のテーマの1つ「マントル岩石の融解熱の決定」の発端となるヒントを与えて下さったり、また、貴重な時間を割いて、マントル岩石の融解に関する議論や多くの有益な助言をして下さいました、東京工業大学の高橋栄一博士に心から感謝致します。

地球化学的な見地からの助言や様々な面で研究に刺激を与えて下さいました学習院大学の長沢宏博士に心から感謝いたします。

断熱上昇するマントルダイアピルについての計算プログラムを使用させていただいたり、その計算プログラムの使用方法やMcKenzieモデルについて丁寧に御指導して下さいました名古屋大学の岩森光博士に心から感謝致します。

横川敏雄博士と東京工業大学の河村雄行博士には、熱量測定法や珪酸塩メルトの非理想性に関して、また、九州大学の松井正典博士と名古屋大学の住田達哉氏には、珪酸塩メルトの熱膨張率の圧力依存性に関して、有益な助言をいただきました。心から感謝致します。

EPMA分析は、東京大学海洋研究所の装置を使用させていただきました。また、分析用試料の作成から装置の操作方法まで御指導下さいました学習院大学赤荻研究室の鈴木敏弘博士と久保敦氏に心から感謝致します。

試料合成用のPt容器の製作に協力して下さいました学習院大学工作工場の宮城博氏と下川祐司氏に心から感謝致します。

東京大学物性研究所の八木健彦博士、東京大学地震研究所の藤井敏嗣博士と東田進也博士、学習院大学年代測定室の木越邦彦博士は、著者が部外者であるにも関わらず、快く文献の閲覧およびコピーを許可して下さいました。これらの方々的心から感謝致します。

参考文献

- Berman, R.G., Internally-consistent thermodynamic data for minerals in the system $\text{Na}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{MgO}-\text{FeO}-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{TiO}_2-\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2$, *J. Petrol.*, 29, 445-522, 1988.
- Berman, R.G. and T.H. Brown, Heat capacity of minerals in the system $\text{Na}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{MgO}-\text{FeO}-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{TiO}_2-\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2$: Representation, estimation, and high-temperature extrapolation, *Contrib. Mineral. Petrol.*, 89, 168-183, 1985.
- Bender, J.F., F.N. Hodges and A.E. Bence, Petrogenesis of basalts from the project FAMOUS area : Experimental study from 0 to 15 kbars, *Earth Planet. Sci. Lett.*, 41, 277-302, 1978.
- Carmichael, I.S.E., J. Nicholls, F.J. Spera, B.J. Wood and S.A. Nelson, high-temperature properties of silicate liquids: Applications to the equilibration and ascent of basic magma, *Phil. Trans. R. Soc. Lond., A.* 286, 373-431, 1977.
- Davis, B.T.C., The system Diopside-Forsterite-Pyrope at 40 kilobars, *Year Book Carnegie Inst. Washington*, 63, 165-171, 1964.
- Davis, B.T.C and J.F. Shairer, Melting relations in the join diopside-forsterite-pyrope at 40 kilobars and at one atmosphere, *Year Book Carnegie Inst. Washington*, 64, 123-126, 1965.
- Fujii, T. and H. Bougault, Melting relations of magnesian abyssal tholeiite and the origin of MORBs, *Earth Planet. Sci. Lett.*, 62, 283-295, 1983.
- Fukuyama, H., Heat of fusion of basaltic magma, *Earth Planet. Sci. Lett.*, 73, 407-414, 1985.
- Gasparik, T. and R.C. Newton, The reversed alumina contents of orthopyroxene in equilibrium with spinel and forsterite in the system $\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$, *Contrib. Mineral. Petrol.*, 85, 186-196, 1984.
- Herzberg, C.T., Depth and degree of melting of komatiites, *J. Geophys. Res.*, 97, 4521-4540, 1992.
- Herzberg, C.T. and N.A. Chapman, Clinopyroxene geothermometry of spinel-lherzolites, *Am. Mineral.*, 61, 626-637, 1976.

- Hirose, K. and I. Kushiro, Partial melting of dry peridotites at high pressures: Determination of compositions of melts segregated from peridotite using aggregates of diamond, *Earth Planet. Sci. Lett.*, 114, 477-489, 1993.
- 飯田修一, 大野和郎, 神前熾, 熊谷寛夫, 沢田正三 共編, 新版物理定数表, 朝倉書店, 1978.
- Iwamori, H., D. McKenzie and E. Takahashi, Melt generation by isentropic mantle upwelling, *Earth Planet. Sci. Lett.*, 134, 253-266, 1995.
- Kinzler, R.J. and T.L. Grove, Primary magmas of mid-ocean ridge basalts 1. Experiments and methods, *J. Geophys. Res.*, 97, 6885-6906, 1992a.
- Kinzler, R.J. and T.L. Grove, Primary magmas of mid-ocean ridge basalts 2. Applications, *J. Geophys. Res.*, 97, 6907-6926, 1992b.
- Lange, R.A. and I.S.E. Carmichael, Densities of Na₂O-K₂O-CaO-MgO-FeO-Fe₂O₃-Al₂O₃-TiO₂-SiO₂ liquids: New measurements and derived partial molar properties, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 51, 2931-2946, 1987.
- Lange, R.A. and A. Navrotsky, Heat capacities of Fe₂O₃-bearing silicate liquids, *Contrib. Mineral. Petrol.*, 110, 311-320, 1992.
- Lange, R.A., J.J. DeYoreo and A. Navrotsky, Scanning calorimetric measurement of heat capacity during incongruent melting of diopside, *Am. Mineral.*, 76, 904-912, 1991.
- Lange, R.A., K.V. Cashman and A. Navrotsky, Direct measurements of latent heat during crystallization and melting of a ugandite and an olivine basalt, *Contrib. Mineral. Petrol.*, 118, 169-181, 1994.
- Longhi, J., Liquidus equilibria and solid solution in the system CaAl₂Si₂O₈-Mg₂SiO₄-CaSiO₃-SiO₂ at low pressure, *Am. J. Sci.*, 287, 265-331, 1987.
- McKenzie, D., The generation and compaction of partially molten rock, *J. Petrol.*, 25, 713-765, 1984.
- McKenzie, D. and M.J. Bickle, The volume and composition of melt generated by extension of the lithosphere, *J. Petrol.*, 29, 625-679, 1988.
- McKenzie, D. and R.K. O'Nions, Partial melt distributions from inversion of rare earth element concentrations, *J. Petrol.*, 32, 1021-1091, 1991.
- Mori, T. and D.H. Green, Subsolvus equilibria between pyroxenes in the CaO-MgO-SiO₂ system at high pressures and temperatures, *Am. Mineral.*, 61, 616-625, 1976.

- Muir, I.D., C.E. Tilley and J.H. Scoon, Contributions to the petrology of Hawaiian basalts. 1. The picrite basalt of Kilauea, *Am. J. Sci.*, 255, 241-253, 1957.
- Navrotsky, A., D. Ziegler, R. Oestrike and P. Maniar, Calorimetry of silicate melts at 1773K: measurement of enthalpies of fusion and of mixing in the systems diopside-anorthite-albite and anorthite-forsterite, *Contrib. Mineral. Petrol.*, 101, 122-130, 1989.
- Navrotsky, A., P. Maniar and R. Oestrike, Energetics of glasses in the system diopside-anorthite-forsterite, *Contrib. Mineral. Petrol.*, 105, 81-86, 1990.
- Osborn, E.F. and D.B. Tait, The system diopside - forsterite - anorthite, *Am. J. Sci., Bowen Vol.*, 413-433, 1952.
- Perkins III, D. and R.C. Newton, The compositions of coexisting pyroxenes and garnet in the system CaO-MgO-Al₂O₃-SiO₂ at 900° -1,100°C and High pressures, *Contrib. Mineral. Petrol.*, 75, 291-300, 1980.
- Presnall, D.C., S.A. Dixon, T.H. O'Donnell, N.L. Brenner, R.L. Schrock and D.W. Dycus, Liquidus phase relations on the join diopside-forsterite -anorthite from 1 atm to 20 kbar : Their bearing on the generation and crystallization of basaltic magma, *Contrib. Mineral. and Petrol.*, 66, 203-220, 1978.
- Presnall, D.C., J.R. Dixon, T.H. O'Donnell and S.A. Dixon, Generation of mid-ocean ridge tholeiites, *J. Petrol.*, 20, 3-35, 1979.
- Richet, P. and Y. Bottinga, Anorthite, andesine, wollastonite, diopside, cordierite and pyrope: Glass transitions, thermodynamics of melting, and properties of the amorphous phases, *Earth Planet. Sci. Lett.*, 67, 415-432, 1984a.
- Richet, P. and Y. Bottinga, Glass transitions and thermodynamic properties of amorphous SiO₂, NaAlSi_nO_{2n+2} and KAlSi₃O₈, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 48, 453-470, 1984b.
- Richet, P. and Y. Bottinga, Thermochemical properties of silicate glasses and liquids : A review, *Reviews of Geophysics*, 24, 1-25, 1986.
- Richet, P. and G. Fiquet, High-temperature heat capacity and premelting of minerals in the system MgO-CaO-Al₂O₃-SiO₂, *J. Geophys. Res.*, 96, 445-456, 1991.
- Richet, P., F. Leclerc and L. Benoist, Melting of forsterite and spinel, with

- implications for the glass transition of Mg_2SiO_4 liquid, *Geophys. Res. Lett.*, *20*, 1675-1678, 1993.
- Ringwood, A. E., *Composition and Petrology of the Earth's Mantle*, p.198, McGraw - Hill, New York, 1975.
- Rivers, M.L. and I.S.E. Carmichael, Ultrasonic studies of silicate melts, *J. Geophys. Res.*, *92*, 9247-9270, 1987.
- Robie, R.A., B.S. Hemingway and J.R. Fisher, *Thermodynamic properties of minerals and related substances at 298.15K and 1bar(10^5 Pascals) pressure and at higher temperatures*, p.416, U.S. Geol. Surve. Bull., 1978.
- Saxena, S.K. and G. Shen, Assessed data on heat capacity, thermal expansion, and compressibility for some oxides and silicates, *J. Geophys. Res.*, *97*, 19813-19825, 1992.
- Saxena, S.K., N. Chatterjee, Y. Fei and G. Shen, *Thermodynamic data on oxides and silicates*, p.180, Springer-Verlag, 1993.
- Stebbins, J.F. and I.S.E. Carmichael, The heat of fusion of fayalite, *Am. Mineral.*, *69*, 292-297, 1984.
- Stebbins, J. F., I.S.E. Carmichael and L.K. Moret, Heat capacities and entropies of silicate liquids and glasses, *Contrib. Mineral. Petrol.*, *86*, 131-148, 1984.
- 高橋栄一, 玄武岩マグマの起源—高温高压実験の結果を踏まえて—, 火山, 第2集 30巻, 17-40, 1986.
- Takahashi, E., Melting of a dry peridotite KLB-1 up to 14 GPa : Implications on the origin of peridotitic upper mantle, *J. Geophys. Res.*, *91*, 9367-9382, 1986.
- Takahashi, E., Speculations on the Archean mantle: Missing link between komatiite and depleted garnet peridotite, *J. Geophys. Res.*, *95*, 15941 -15954, 1990.
- Takahashi, E. and I. Kushiro, Melting of a dry peridotite at high pressures and basalt magma genesis, *Am. Mineral.*, *68*, 869-879, 1983.
- Tarina, I., A. Navrotsky, H. Gan, Direct calorimetric measurement of enthalpies in diopside-anorthite-wollastonite melts at 1773K, *Geochim. Cosmochim. Acta*, *58*, 3665-3673, 1994.
- Tilley, C.E., Differentiation of Hawaiian basalts : Some variants in lava suites of dated Kilauean eruptions, *J. Petrol.*, *1*, 47-55, 1960.

- Wood, B.J., Thermodynamics of multicomponent systems containing several solid solutions, *Reviews in mineralogy Vol.17 Thermodynamic modeling of geological materials: minerals, fluids and melts* edited by I.S.E. Carmichael and H.P. Eugster, p.82, Mineralogical Society of America, 1987.
- Yoder, H.S., Jr., *Generation of Basaltic Magma*, p.93, National Academy of Sciences, Washington, D. C., 1976.
- Yoder, H.S., Jr. and C.E. Tilley, Origin of basalt magmas: An experimental study of natural and synthetic rock systems, *J. Petrol.*, 3, 342-532, 1962.
- Ziegler, D. and A. Navrotsky, Direct measurement of the enthalpy of fusion of diopside, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 50, 2461-2466, 1986.