

DSC によるマントル構成鉱物の比熱容量測定

大 迫 正 弘

国立科学博物館 理化学研究部

Specific Heat Capacity Measurements of Mantle Candidate Minerals by DSC Method

By

Masahiro OSAKO

Department of Physical Sciences, National Science Museum, Tokyo

1. は じ め に

ここ 10 数年の高压高温実験技術の進歩により、地球深部を構成する物質についてのわれわれの知識は急に豊かになった。なかでも、地球の上部マントルの温度圧力条件下の造岩鉱物の相転移に関する研究が進み、深さ 380 km から始まるカンラン石→変形スピネル→スピネル転移が確かめられ、さらに深いマントル内で予想されるいわゆるポストスピネル転移、複雑な組成の珪酸塩複合体の高压下での相平衡、などが明らかにされつつある。マントル構成物質の物性に関する測定も続けられていて、天然の造岩鉱物や新たに合成された珪酸塩や酸化物を用いて、常圧あるいは高压下で、電気伝導度、流動特性、熱伝導率等の輸送現象の定数、圧縮率、熱膨張、比熱容量等の状態に関する物性定数または熱力学的量が明らかにされつつある。

マントルを構成する珪酸塩および酸化物の熱力学的情報は、これらを用いることにより高温高压下の相平衡を推定することができるので、高压下で行われた相転移の実験と比較して、独立に得られた両結果を互いに確認することが可能であるという点で、さらに、現在直接実験することができないような高い圧力領域での転移圧を熱力学的計算により推定することが可能であるという点で重要である(たとえば秋本 (1978) を参照)。熱力学的情報はまた、Birch (1952) 以降、地震波速度分布から作られたマントルのモデルに、そこでの物質の組成構造を結びつけるのにくり返し用いられてきている。ここでは、重要な熱力学的定数である比熱容量を、珪酸塩および酸化物について、少量の試料で測定することを試みたので報告する。

2. 測 定 方 法

通常、比熱容量の測定には断熱熱量計等を用い精密な絶対測定が行われるが、g 単位の試料が必要であり、これでは地球内部を研究する上で関心があるような高压下でのみ安定な物質を必要量合成し測定に供するのは、場合によっては不可能に近い。そこで、試料が 10 mg ないし 20 mg で示差走査熱量計を用いて、比熱容量既知の物質と比較する方法をとった(渡辺・川田, 1978)。示差走査熱量計 (DSC) は本来、示差熱分析装置と同様、物質の相変化、反応に伴う発熱吸熱を温度を連続的

に変えて測定するように考案された装置である。この装置は、標準試料と測定試料とを、おのおのにとり付けられたヒーターで定められた昇温速度に従い加熱し、それに費される双方の電力の差を記録計に示すようになっている (内田ら, 1970)。いま標準側と試料側の熱容量をそれぞれ C_r , C_s , 昇温速度を $\dot{\theta}$ とすれば双方の加熱に費される電力の差 ΔP は

$$\Delta P = (C_s - C_r)\dot{\theta}$$

で、 C_r , C_s , ΔP , $\dot{\theta}$ は既知なので、これから試料の比熱容量が求まる。しかし実際には標準側と試料側が熱的に完全に対称にならないこと等の問題があるので、標準側を同一の空容器にして試料側を①空容器、②比熱容量既知物質、③試料にして走査を3回行い、既知物質との比較により試料の比熱容量を求める。本測定で用いた機種は理学電機(株)製低温型 DSC である。

試料は粉末にして指定された内径 5 mm 深さ約 4 mm のアルミニウム製試料容器 (重さ約 13 mg) に詰め封をする。これを装置のホルダーにはみ出した試料等が付着しないように十分注意を払いのせる。走査前にホルダーを含む測定部を液化窒素で冷却すれば、室温より低い温度から昇温することができる。この装置の最高測定可能温度は 420K である。昇温が始まっても、試料の熱容量と、試料とホルダー間の熱抵抗で決まる緩和時間を経ないと記録の読み取りはできない。途中で1回または2回昇温を止め定温保持をし、熱容量 0 に対応する定温基線の位置を確認した。このために測定不能な温度が出来てしまうのはやむを得ない。

3. 試 料

測定で用いた試料はすべて実験室内で合成された 8 種類の珪酸塩 α -Fe₂SiO₄, α -Co₂SiO₄, α -Ni₂SiO₄ (以上カンラン石構造), γ -Fe₂SiO₄, γ -Ni₂SiO₄ (スピネル構造), FeSiO₃ (斜方輝石), Mg₃Al₂Si₃O₁₂, Fe₃Al₂Si₃O₁₂ (ザクロ石) と酸化物 CrO₂ (ルチル構造) 1 種類である。表 1 に試料の一覧を示す。使われた試料量は 11 mg ないし 26.9 mg であった。合成条件は、著者自身が準備した試料で明らかになっているものについて記した。

このような物質は地球のマントルを構成すると考えられている鉱物の一部、あるいはこれと同構造

Table 1. Samples.

Sample	Structure	Starting* materials	Synthetic conditions*				Weight (mg)
			P	T	Time		
α -Fe ₂ SiO ₄	olivine	Fe, Fe ₂ O ₃ , SiO ₂	(1 atm)	1150°C	30 h	sealed in evacuated fused silica tube	11.0
α -Co ₂ SiO ₄	olivine	CoO, SiO ₂	1 atm	1150°C	30 h	in air	26.9
α -Ni ₂ SiO ₄	olivine						22.8
γ -Fe ₂ SiO ₄	spinel						23.4
γ -Ni ₂ SiO ₄	spinel						25.7
FeSiO ₃	orthopyroxene						19.5
Mg ₃ Al ₂ Si ₃ O ₁₂	garnet	MgSiO ₃ , Al(OH) ₃	40 kbar	1200°C	45 min	in Pt capsule in tetrahedral anvil apparatus	20.8
Fe ₃ Al ₂ Si ₃ O ₁₂	garnet	α -Fe ₂ SiO ₄ ,SiO ₂ Al(OH) ₃	30 kbar	1100°C	60 min	same as above	13.4
CrO ₂	rutile						17.6

* starting materials and synthetic conditions are given if the sample was prepared by the author.

の結晶物質の端成分で、これらの結晶では酸素イオンが比較的密にパッキングしている。試料のうち γ -Fe₂SiO₄, γ -Ni₂SiO₄, Mg₃Al₂Si₃O₁₂, FeSiO₃, CrO₂ は高压下でのみ安定であり、安定温度圧力領域で合成された後急冷により常圧下に準安定相として取り出されたものである。

なお、比熱容量既知物質として無色の合成サファイアを用いた。

4. 測定結果

DSC 記録の一部を図1に示す。昇温速度は 10K/min である。試料を昇温することで現われる熱容量線の基線からの高さを、比熱容量既知物質のとき y_r , 未知試料のとき y_s , また試料容器だけを昇温したときの熱容量線であるブランク線の高さを y_0 とすれば、求める比熱容量 c_{ps} は既知物質のそれを c_{pr} として

$$c_{ps} = \frac{y_s - y_0}{y_r - y_0} \frac{m_r}{m_s} c_{pr}$$

ここに m_r , m_s はそれぞれ既知物質および未知試料の質量である。実際には昇温につれて移動してし

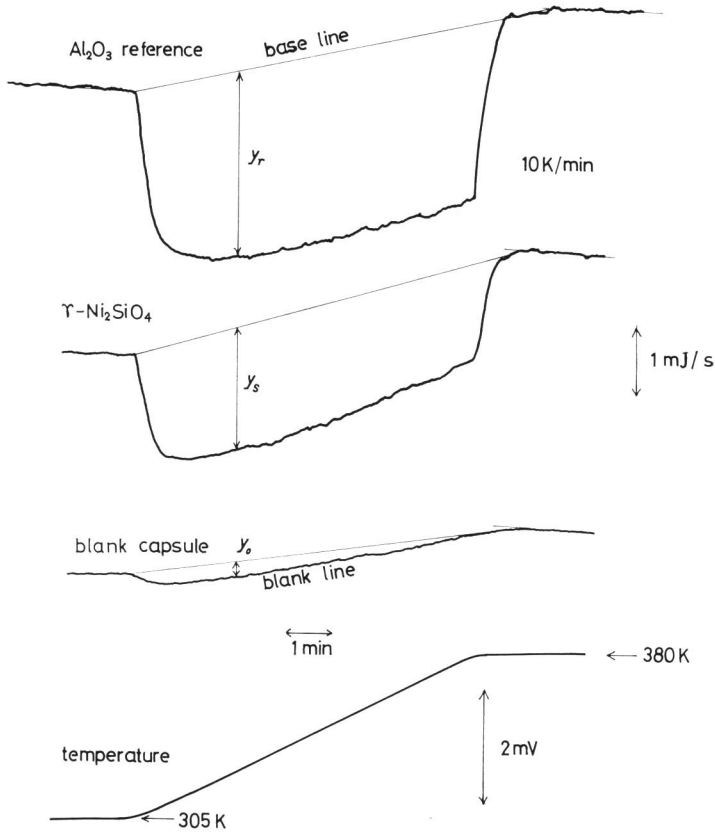


Fig. 1. DSC records of reference Al₂O₃, γ -Ni₂SiO₄ and a blank capsule between hold temperatures 305 K and 380 K. Heat capacity of the sample is calculated as $(y_s - y_0 / y_r - y_0) C$, where C is the heat capacity of the reference.

もう基線の位置は、昇温開始点の定温基線の位置と定温保持後緩和時間を経て熱容量線が定温基線と一致したとみなせる位置とを結ぶ直線にとった。熱容量線、ブランク線、それに仮定した基線のノイズに起因する c_{ps} の値の不規則な変動は 5% 以下である。

既知物質として用いたサファイアの量 m_r は 24.1 mg である。またその比熱容量の値として Furukawa ら (1956) のものを採った。

図 2-a にカンラン石とスピネルの測定値を 2-b にザクロ石, FeSiO_3 , CrO_2 の結果を示す。

比熱容量の温度依存を表わす実験式として

$$c_p = a + b/T^2$$

を用い、係数 a および b を最小自乗法で求め平滑化した c_p の値を得た。なお、この式はデバイの比熱容量の式を温度のべきで展開したときの初めの 2 項までとった形である。この c_p の値を表 2 と図 2-a, b の曲線で示す。

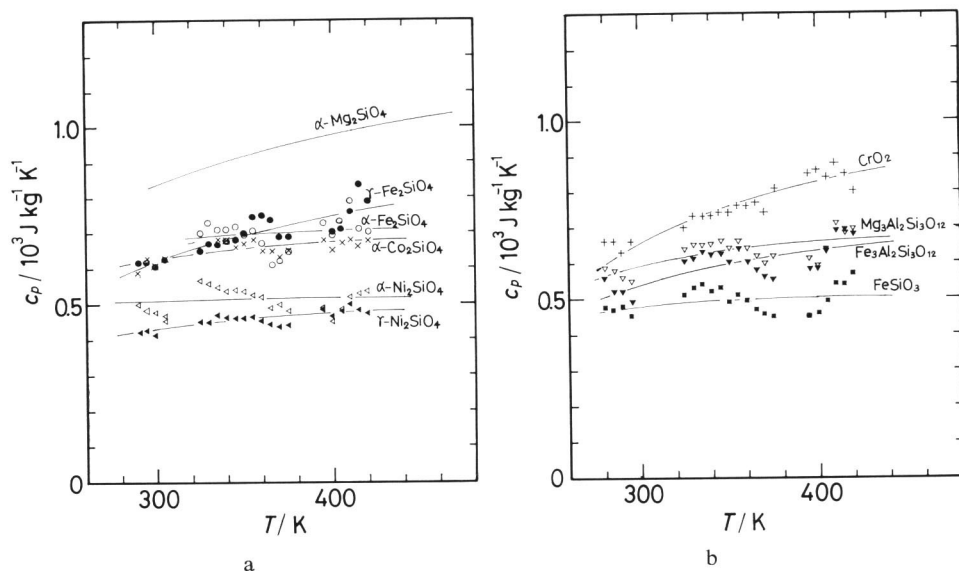


Fig. 2. Specific heat capacities of silicates and oxide versus temperature. Curve for $\alpha\text{-Mg}_2\text{SiO}_4$ after Kelley (1941) and Orr (1953).

試料によっては、320K から 380K の間で著しい系統誤差、305K での定温保持前後での読み取り値の急変による誤差が目につく。実験式のとり方により評価は変わるであろうが、測定精度は試料によって $\pm 5\%$ ないし $\pm 10\%$ である。

$\alpha\text{-Fe}_2\text{SiO}_4$ は既に絶対測定が行われているのでこれと比較して表 3 に示す。両者は 300K から 400K の範囲内では 6% 以内で一致した。

測定に使われた各試料の熱容量を比熱容量の測定結果から求めてみると、既知物質として使われたサファイア試料の熱容量の 0.4 倍ないし 0.8 倍である。これと測定精度との相関をみると、両者の熱容量の差の小さい $\gamma\text{-Fe}_2\text{SiO}_4$, $\alpha\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$, CrO_2 の場合測定誤差が小さいことがわかる。試料の熱容量が逆に既知物質のそれを上回った場合がなかったので、そのときの系統誤差の様子を見ることができなかった。

Table 2. Smoothed values of specific heat capacities (c_p) and coefficients a and b of the empirical equation $c_p = a + b/T^2$.

T/K	$c_p/10^3 \text{ J kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$								
	$\alpha\text{-Fe}_2\text{SiO}_4$	$\alpha\text{-Co}_2\text{SiO}_4$	$\alpha\text{-Ni}_2\text{SiO}_4$	$\gamma\text{-Fe}_2\text{SiO}_4$	$\gamma\text{-Ni}_2\text{SiO}_4$	FeSiO_3	$\text{Mg}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$	$\text{Fe}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{21}$	CrO_2
280	0.67	0.61	0.51	0.58	0.42	0.48	0.57	0.51	0.59
300	0.68	0.63	0.51	0.62	0.43	0.48	0.59	0.54	0.65
320	0.69	0.64	0.51	0.66	0.44	0.49	0.61	0.56	0.70
340	0.69	0.65	0.51	0.69	0.45	0.49	0.62	0.59	0.74
360	0.70	0.66	0.51	0.71	0.46	0.50	0.64	0.61	0.77
380	0.70	0.66	0.51	0.73	0.47	0.50	0.65	0.62	0.80
400	0.70	0.67	0.51	0.75	0.47	0.50	0.65	0.63	0.83
420	0.71	0.67	0.52	0.77	0.48	0.51	0.66	0.64	0.85
$a/10^3 \text{ J kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$	0.732	0.723	0.517	0.918	0.526	0.530	0.733	0.754	1.048
$b/10^4 \text{ J kg}^{-1} \text{ K}$	-4.6	-9.0	-0.47	-26.6	-8.4	-4.3	-12.7	-19.2	-35.6

Table 3. Specific heat capacity of $\alpha\text{-Fe}_2\text{SiO}_4$.

T/K	$c_p/10^3 \text{ J kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$	
	Kelley (1941) and Orr (1953)	This work
300	0.65	0.68
350	0.70	0.69
400	0.74	0.70

5. 考 察

測定精度からみて詳しい検討は無理であるが、次のような傾向を知ることができる。

(1) カンラン石とその高圧相のスピネルとの比熱容量の差は小さい (実験誤差である 10% 以内)。デバイ温度が高いスピネルの方が同じ温度では比熱容量がカンラン石より小さいことが予想されるが、そこまで定量的な結果を得ることができなかった。

(2) それよりも、カンラン石構造およびスピネル構造については、組成の違いによる比熱容量の差が目立ち、その 2 価の金属イオンに着目すると、 Mg カンラン石が最も比熱容量が大きく、鉄族遷移元素をもつものでも Fe_2SiO_4 と Co_2SiO_4 がそれに次ぎ、 Ni_2SiO_4 は最も小さいというように三分される。 Fe_2SiO_4 、 Co_2SiO_4 、 Ni_2SiO_4 の間の平均原子量の差はわずかであり、弾性的性質もさほど違うことを考えれば、 Ni_2SiO_4 の比熱容量は異常に小さい。

(3) $\text{Mg}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ と $\text{Fe}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ との比熱容量の差は実験誤差以内である。すなわちザクロ石構造ではカンラン石と違い Mg-Fe 置換の影響が小さい。 Mg-Fe ザクロ石の屈折率、弾性的性質、熱的性質がカンラン石の場合より組成による差が小さいという傾向がここにも見られる。

DSC を用いることにより 20 mg ほどの微少試料で上のような結果を得ることができた。これは一試料につき一回だけの走査で得たものである。さらに以下のような点に留意して測定を行えば、この方法はマントルの熱的状态を研究するためのデータを提供する有力な手段になるであろう。

- ① 2 種類以上の比熱容量既知物質を用いて互いに比較をして測定の数値を確かめること。たとえばサファイアと MgO 。
- ② 予め粗く測定をし、大よその c_p の値を求め、試料の熱容量と既知物質の熱容量の差をなるべく小さくして測定すること。
- ③ 定温保持により、その温度の上下で測定に大きな誤差を生じるおそれがある。定温保持の温度を次々と変えて測定を繰り返し精度を高めること。

ところで、マントル内の相転移の熱力学を論ずるためには、標準エントロピーや標準エンタルピーの値が必要であり、特に低温測へ測定範囲を広げる必要がある。しかし試料の熱容量が小さくなる低温では熱容量線の十分な高さが得られず測定が難しくなる。

謝 辞

試料の準備に関して東京大学物性研究所秋本俊一教授はじめ超高压研究部門の方々への援助をいただいた。また、測定については、理学電機分析センター桃田道彦技師の協力をいただいた。

Summary

Specific heat capacity measurements were made on silicates of olivine, spinel, pyroxene and garnet structures, and oxides of rutile structure in the temperature range 290 K to 420 K, using a differential scanning calorimeter (DSC). The heat capacities of the powdered samples 10 mg or 20 mg in weight were determined by comparing with synthetic sapphire as a standard material. Results of $\alpha\text{-Fe}_2\text{SiO}_4$ coincide with a reported value by an absolute calorimeter within 6 per cent. The following conclusions are inferred to the degree of precision or reliability of this experiment ($\pm 10\%$). (1) the change of specific heat capacity with the olivine-spinel polymorphic phase transformation is smaller ($<10\%$) than the variation in the isomorphs of Mg, Fe, Co and Ni olivines or in those of Fe and Ni spinels. (2) α - and γ - Ni_2SiO_4 have lower specific heat capacity in comparison with Fe_2SiO_4 and Co_2SiO_4 , nevertheless there is little difference in the mean atomic weight between Fe_2SiO_4 and Ni_2SiO_4 or between Co_2SiO_4 and Ni_2SiO_4 . (3) pyrope and almandine have very similar specific heat capacities. Effect of Fe-Mg exchange on the specific heat capacity in garnet is smaller than that in olivine structure. This tendency has been observed with other physical properties, e.g. refractive index, elasticity and thermal conductivity.

By strict control of experimental conditions more precise DSC measurements can be carried out, and this will enable more complete investigations of phase equilibria or of the constitution of the earth's mantle.

文 献

- 秋本俊一, 1978. 超高压高温実験と地球深部物質. 秋本俊一, 水谷仁 編 岩波講座, 地球科学 2 巻, 157-243, 岩波書店, 東京.
- BIRCH, F., 1952. Elasticity and constitution of the earth's interior. *J. Geophys. Res.*, **57**: 227-286.
- FURUKAWA, G. T., T. B. DOUGLAS, R. E. MACOSKEY and D. C. GINNINGS, 1956. Thermal properties of aluminium oxide from 0° to 1200°K . *J. Res. Natl. Bur. Std.* **57**: 67-82.

- KELLEY, K. K., 1941. The specific heats at low temperatures of ferrous silicate, manganeous silicate and zirconium silicate. *J. Am. Chem. Soc.* **63**: 2750–2752.
- KELLEY, K. K., 1943. Specific heats at low temperatures of magnesium orthosilicate and magnesium metasilicate. *J. Am. Chem. Soc.* **65**: 339–341.
- ORR, R. L., 1953. High temperature heat contents of magnesium orthosilicate and ferrous orthosilicate. *J. Am. Chem. Soc.* **75**: 528–529.
- 内田 博・桃田道彦・杉山 毅, 1970. 走査型差動熱量計の原理と測定技術. 色材協会誌 **43**: 304–310.
- 渡辺碩志・川田 薫, 1978. マントル構成鉱物の比熱の測定について (序報). 地震学会講演予稿集, 1978, No. 1, D 27.

