

マグマの熱力学的性質: レビューと今後の課題

菅原 透*

(2004年7月15日受付, 2005年2月2日受理)

Thermodynamic Properties of Magmatic Liquid: Review and Future Directions

Toru SUGAWARA*

Advances in calorimetric measurements for magmatic liquids in the recent two decades are reviewed. This paper summarized previously reported values of heat capacities of silicate glasses and liquids and heats of fusion of minerals. Some of the values for heats of fusion are recalculated using the recently reported heats of vitrification and more reliable heat capacities of solids compared with those previously used. Heats of mixing of silicate liquids are also re-examined using excess enthalpies of glasses, heat capacities of end-members, excess heat capacities of liquids and recalculated values of heats of fusion. Excess enthalpies of pseudobinary silicate liquids are generally within ± 30 kJ/mol and mostly $+5 \sim -10$ kJ/mol. Although the excess enthalpies reach only 3–10% of enthalpies of fusion, those cannot be ignored, because liquidus temperatures and compositions of minerals are greatly affected by small excess enthalpies. Based on the compilation of the excess enthalpies by direct and indirect measurements, we found that interactions among network-forming oxides (SiO_2 , NaAlO_2 , KAlO_2), network-modifying oxides (CaO , MgO) and intermediate oxide (CaAl_2O_4) control the excess enthalpy of silicate liquid. As a preliminary test for generalized prediction of enthalpy of magmatic liquids, regular solution parameters for $\text{K}_2\text{O-Na}_2\text{O-CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ liquids are determined using compiled calorimetric enthalpies using a least square method. Finally, Adam-Gibbs theory for viscosity and configurational entropy of silicate liquid are reviewed. In order to express Gibbs free energy of magmatic liquids, the following studies will be required in future: (1) measurements of excess heat capacity by drop calorimetry for liquids including interactions between NaAlO_2 , KAlO_2 and CaO , MgO , (2) measurements of excess enthalpy by solution calorimetry and relative enthalpy by drop calorimetry for Fe-bearing multicomponent glasses and liquids, and (3) determinations of entropy of mixing and configurational entropy by systematic viscosity measurements for multicomponent silicate liquids.

Key words: magma, calorimetry, thermodynamics, silicate melt, enthalpy, entropy

1. はじめに

地球深部でのマグマの生成とその後の進化の過程を議論する火山岩岩石学において、熱力学は広い範囲に渡り応用できる可能性をもっている。しかしながら、固相の熱力学が議論の中心である変成岩岩石学と比較して、固相と液相からなるマグマの熱力学的性質に基づく火山岩成因論はそれほど活発であるとは言いがたい。これは、(1) 明瞭な構造を有する結晶の場合は混合エントロピー

が厳密に計算できるのに対し、シリケートメルトの構造は不明な点が多く、混合エントロピーの正確な定式化が困難である、(2) メルトは結晶よりもより高温で安定なため、直接的な熱量測定実験が困難である、および (3) マグマを構成するシリケートメルトは、主成分に限っても一般に8つ以上の成分を含む系であるために、その熱力学的性質の組成変化が複雑である、という3つの理由に起因する。

シリケートメルトの熱力学的性質を熱量測定実験に基づいて明らかにしようとする研究は、1980年代に飛躍的に進展したものの、現在もなお不明な点が多く残されており、マグマの熱力学は完成に至っていない。本稿の目的は、最近20年間に明らかにされてきたシリケートメルトの熱力学的性質を整理し、今後のこの分野の研究方

* 〒682-0193 鳥取県東伯郡三朝町山田 827

岡山大学 固体地球研究センター

Institute for Study of the Earth's Interior, Okayama University at Misasa, 827 Yamada, Misasa, Tottori 682-0193, Japan.

e-mail: toru@misasa.okayama-u.ac.jp

針をまとめることである。

本稿では、まずシリケートメルトとガラスの熱力学量の相互関係及び熱量測定の実験手法について解説した。次に、これまでに行われてきたメルトの熱力学的諸量の測定結果についてレビューした。造岩鉱物の融解熱とメルトの過剰エンタルピーに関して従来のデータの評価及び再検討を行い、現段階で妥当と思われる値をまとめ、 $K_2O-Na_2O-CaO-MgO-Al_2O_3-SiO_2$ 系メルトのエンタルピーを正則溶液モデルで一般化した。最後に、マグマの熱力学を完成させるために、上記3つの問題を如何にして解決するのかという観点で、今後の研究課題をまとめる。

なお従来は、ガラス転移温度の違いや過剰比熱の存在に起因するシリケートメルトの熱力学量の変化について不明な点が多かったために、それらを考慮している研究や総説は少ない。しかし本稿では、それらの事項が熱力学の岩石学的应用に際して無視できない大きさの熱力学量の変化を与えると考えており、既報文献で行われてきた熱力学計算がそのままでは適用できない部分が多い。そのため、本稿の全体に渡って各熱力学量の導出過程についてもやや詳しく記述した。

2. マグマの熱力学研究の目的

シリケートメルトの熱力学的性質の議論に入る前に、火山岩岩石学におけるマグマ（シリケートメルト）の熱力学研究の意義と目的として、いくつかの具体的な応用例を挙げる。なお、本稿で用いる鉱物端成分の略称について Table 1 にまとめる。

2-1 マグマにおける相平衡および元素分配関係の定式化

既報の多数の相平衡と元素分配の実験データを体系的に回収し、熱力学関係式に従って整理・定式化することにより、それらの温度、圧力、組成についての内挿および外挿に関して、より信頼できる予測が可能になる。しかしながら、マグマの相平衡と元素分配の熱力学的定式化に必要な熱力学データは現在もなお不足しており、実際には、相平衡や元素分配関係を経験的に再現し得るモデルの探索や、モデル変数の決定を主題とした研究が多くなされてきた（例えば、Longhi, 1978; Ghiorso and Carmichael, 1980; Langmuir and Hanson, 1981; Ghiorso *et al.*, 1983; Nielsen and Dungan, 1983; Berman and Brown, 1984; Bhattacharya and Viswanath, 1985; Ryerson, 1985; Blander and Pelton, 1987; Beattie, 1993; Ariskin *et al.*, 1993; Hallstedt *et al.*, 1994; Ghiorso and Sack, 1995; 菅原, 1998; Chartrand and Pelton, 1999; Sugawara, 1999; Ghiorso *et al.*, 2002)。しかしこの方法では、エンタルピーの値がメルトの構造モデルの仮定に依存するため、得られるエンタルピーとエントロピーが、本来そのメルトが

持っている物理化学的に意味のある実態に即した値である保証は無い。これまでのところ、熱量測定実験から得られた多成分系メルト（ガラス）のエンタルピーの組成変化を考慮した相平衡関係の考察としては An-Ab-Di 系 (Weill *et al.*, 1980; Hon *et al.*, 1981; Henry *et al.*, 1982), Ab-Or-Qt 系 (Hervig and Navrotsky, 1984) および An-Gh-Wo 系 (Nerád *et al.*, 1999; Fabricznaya and Nerád, 2000) について試みられているのみであり、多成分系メルトのエンタルピーとエントロピーに関する熱量測定データの蓄積が求められている。

2-2 マグマの発生、分化、混合のシミュレーション

上記の応用として、マグマで出現し得るすべての鉱物相とメルトの間の元素分配関係が熱力学的に定式化できれば、任意の温度、圧力変化に応じた平衡結晶作用及び分別結晶作用による相変化の予測が可能である。この目的の計算プログラムとして、端成分について既知の熱力学データを用い、相平衡実験データに基づいてメルトの正則溶液変数を決定した“MELTS” (Ghiorso and Sack, 1995; Ghiorso *et al.*, 2002) と、すべての熱力学的定数を相平衡実験データに基づいて経験的に決定する“COMAGMAT” (Ariskin *et al.*, 1993; Ariskin, 1999, 2003) が知られている。

MORB やホットスポットの火山活動のソースとなる上昇流では、周囲のマントルへの熱伝導による熱拡散よりも対流による熱の移流が支配的であるために、断熱減圧過程で上昇すると近似できる。この仮定をもとにして、メルトの生成率が融解熱、比熱、体積等の熱力学量を用いて定式化され、部分融解の挙動が議論されている (McKenzie and Bickle, 1988; Iwamori *et al.*, 1995, Hirschmann *et al.*, 1998, 1999a, b; Asimow and Stolper, 1999)。

その他に、マグマ溜まりを小さなセルに分割し、各セルに MELTS モデルを適用して相平衡と熱収支計算を行い、熱拡散と物質移動を考慮してマグマ分化の時間・空間変化をモデル化する試み (Kuritani, 1999a, b) や、マグマ混合で生ずる熱収支に基づいて混合後の温度と相変化を予測する方法 (Ussler and Glazner, 1992) などが議論されている。

これらのシミュレーションの適用可能範囲と確かさは、想定している組成、温度、圧力範囲内に渡る熱力学データの有無とその精度に依存する。

2-3 マグマの粘性

Richet (1984) は、マグマの粘性が Adam-Gibbs の関係式によりメルトの配置エントロピーと関連づけることができることをはじめて指摘した。粘性率からメルトの端成分および混合のエントロピーを予測する、またはその逆が可能であり、シリケートメルトの粘性率の理論的定

式化においてエントロピーの情報は欠かせないものになっている (Richet and Neuville, 1992; Neuville *et al.*, 1993; Richet *et al.*, 1996; Bottinga and Richet, 1996; Davis, 1999; Bouhifd *et al.* 1999; Toplis and Richet, 2000; Romano *et al.*, 2001; Toplis, 2001). この事項については「5-4-1 シリケートメルトの粘性と配置エントロピー」において詳細に述べる。

2-4 マグマにおける元素拡散

元素拡散の駆動力は化学ポテンシャルの勾配であるため、相互拡散係数を各成分の活量係数（活動度係数）及び自己拡散係数と関連づけることができる (Darken, 1948; Cooper, 1965; Charkraborty and Ganguly, 1994; Charkraborty, 1995). 現在のところ熱量測定実験によるメルトのエンタルピーを応用した元素拡散の解析や予測は行われていないものの, Richter (1993), Chakraborty *et al.* (1995), Kress and Ghiorso (1995), Liang and Davis (2002) がマグマ組成のケイ酸塩メルトの拡散について熱力学的考察を行っている。

2-5 マグマの微視的構造

熱力学は本来物質の巨視的性質の記述に基づくものであるが、熱力学的性質（メルトのエントロピー、過剰エンタルピー、比熱、鉱物の融解熱、体積等）の組成、温度、圧力による変化を比較することによって、微視的スケールでの構造や化学種に関する知見を得ることができる (Stebbins *et al.*, 1984; Lange and Carmichael, 1990; Lange and Navrotsky, 1993; Richet *et al.*, 1993b; Navrotsky, 1995; Hess, 1995; Gan *et al.*, 1996; Tangeman and Lange, 1998; Toplis, 2001). NMR (例えば, Stebbins, 1995), ラマン分光 (例えば, Mysen, 1997), EXAFS (例えば, Brown *et al.*, 1995) 等の分光学的手法によって、メルトの短距離構造（配位数、結合角、結合距離）および中距離構造（ Q_n 種の分布）に関する具体的な情報は得られるが、それらの手法は実験可能な成分や組成範囲がきわめて限定されている。また分光学的手法はメルトに対する高温その場観察がしばしば困難であり、その代理としてガラスが研究対象とされることが多い。このとき、天然組成のマグマの微視的構造と分光学的研究の対象となる単純系のガラスやメルトの構造の関係について、多成分系メルトの熱力学データに基づく考察を加えることによって、両者を橋渡しすることができる。

3. シリケートメルトのエンタルピー、エントロピー、ギブス自由エネルギーと化学ポテンシャル
3-1 端成分メルトの G, H および S

シリケートメルト、ガラスおよび結晶のエンタルピーとエントロピーの温度変化の概念図を Fig. 1 に示す。温

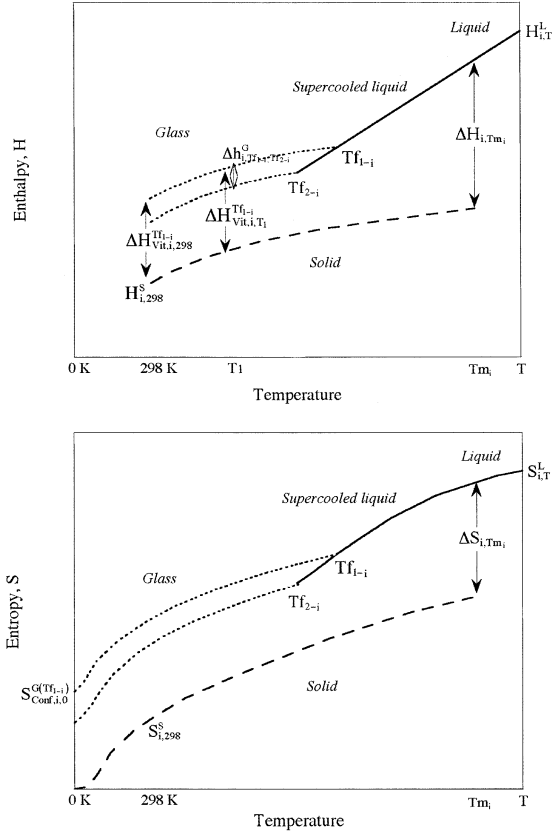


Fig. 1. Schematic relationships between enthalpies and entropies of liquid, solid (crystal) and glass (amorphous) and temperatures.

度 T 、圧力 P における i 成分のメルトのギブス自由エネルギー、 $G_{i,T,P}^L$ は

$$G_{i,T,P}^L = H_{i,T}^L - TS_{i,T}^L + \int_1^P V_{i,T,P}^L dP \quad (1)$$

と表すことができる。H, S, V はそれぞれ、エンタルピー、エントロピーおよび体積である、右上の添字の L, G, S によりそれぞれ液相、ガラス、結晶を表すこととする。本稿では 1 気圧におけるシリケートメルトのギブス自由エネルギーを得ることを問題とし、メルトの体積の温度、圧力変化に起因するギブス自由エネルギーの圧力依存性（式 1 の右辺第三項）については議論しない。なお、多成分系シリケートメルトの体積に関するレビューとしては Lange and Carmichael (1990)、1 気圧のメルトの体積についての最近の総括的研究としては Knoche *et al.* (1995), Lange (1997), Toplis and Richet (2000) がある。メルトの体積の圧力依存性（圧縮率）を論じた最近の研究としては, Gaetani *et al.* (1998), Webb (1998), Ochs and Lange (1999), Lange (2003), Suzuki and Ohtani

(2003) などがある。

温度 T における i 成分のシリケートメルトのエンタルピー, $H_{i,T}^L$ とエントロピー, $S_{i,T}^L$ は, それぞれ

$$H_{i,T}^L = H_{i,298}^L + \int_{298}^{T_{m_i}} C_{p_i}^L dT + \Delta H_{i,T_{m_i}} + \int_{T_{m_i}}^T C_{p_i}^L dT \quad (2a)$$

$$S_{i,T}^L = S_{i,298}^L + \int_{298}^{T_{m_i}} \frac{C_{p_i}^L}{T} dT + \Delta S_{i,T_{m_i}} + \int_{T_{m_i}}^T \frac{C_{p_i}^L}{T} dT \quad (2b)$$

と表される。ここで $C_{p_i}^L$ は j 相の等圧比熱である。 i の融点では固相-液相間のギブス自由エネルギーの差がゼロ ($\Delta G_{i,T_{m_i}} = \Delta H_{i,T_{m_i}} - T_{m_i} \Delta S_{i,T_{m_i}} = 0$) であるために, 融解エンタルピー, $\Delta H_{i,T_{m_i}}$ (Enthalpy of fusion) と融解エントロピー, $\Delta S_{i,T_{m_i}}$ (Entropy of fusion) の間には

$$\Delta S_{i,T_{m_i}} = \Delta H_{i,T_{m_i}} / T_{m_i} \quad (3)$$

の関係がある。298 K における固相のエンタルピー $H_{i,298}^S$ とエントロピー $S_{i,298}^S$, および比熱 $C_{p_i}^S$ については, 多数の造岩鉱物に関して内部整合熱力学特性としてデータベース化されている (Berman, 1988; Holland and Powell, 1990; Berman and Aranovich, 1996; Gottschalk, 1997)。

3-2 端成分メルトとガラスの H 及び S の関係

$H_{i,T}^L$ と $\Delta H_{i,T_{m_i}}$ はガラス化のエンタルピーを用いて, 次のように表すこともできる:

$$H_{i,T}^L = H_{i,298}^S + \int_{298}^{T_1} C_{p_i}^S dT + \Delta H_{Vib,i,T_1}^{Tf_{i-1}} + \int_{T_1}^{Tf_{i-1}} C_{p_i}^G dT + \int_{Tf_{i-1}}^T C_{p_i}^L dT \quad (4a)$$

$$\Delta H_{i,T_{m_i}} = \Delta H_{Vib,i,T_1}^{Tf_{i-1}} + \int_{T_1}^{Tf_{i-1}} (C_{p_i}^G - C_{p_i}^S) dT + \int_{Tf_{i-1}}^{T_{m_i}} (C_{p_i}^L - C_{p_i}^S) dT \quad (4b)$$

ここで Tf_{i-1} は i 成分のガラスの仮想温度 (Fictive temperature) である。 $\Delta H_{Vib,i,T_1}^{Tf_{i-1}}$ は固相から Tf_{i-1} の仮想温度を有するガラスへのガラス化のエンタルピーを表す。ガラスは熱履歴によって構造が異なる非平衡相であり, その熱力学的性質は温度, 圧力, 組成によっては一義的には決まらない。仮想温度とは, ガラスの構造は必ずそれと平衡なメルトのどこかの温度の構造を凍結している, という仮定のもとに設定された, ガラスの状態を規定するための変数であり, メルトからガラスを冷却合成する際のガラス転移温度に相当する。仮想温度はガラス化の冷却速度の減少につれて低下する。また, 高温溶解熱測定や粘性測定などの実験において急凍凍結したガラスを用いると, 実験中に構造緩和が進行し, そのガラスの仮

想温度は変化する。本稿では, 急冷ガラスの仮想温度を Tf_{i-1} , 徐冷ガラスまたは十分な構造緩和を経たガラスの仮想温度を Tf_{2-i} とする。

$S_{i,T}^L$ と $C_{p_i}^L$ は原子の熱振動の寄与による項 (振動エントロピー及び振動比熱, vibrational entropy and heat capacity, $S_{Vib,i,T}^L$, $C_{p_{Vib,i,T}}^L$) と原子の配置状態で決まる項 (配置エントロピー及び配置比熱, configurational entropy and heat capacity, $S_{Conf,i,T}^L$, $C_{p_{Conf,i,T}}^L$) の和として表すこともできる:

$$S_{i,T}^L = S_{Vib,i,T}^L + S_{Conf,i,T}^L \quad (5a)$$

$$C_{p_i}^L = C_{p_{Vib,i,T}^L} + C_{p_{Conf,i,T}^L} \quad (5b)$$

このとき, $S_{Vib,i,T}^L$ と $C_{p_{Vib,i,T}^L}$ および $S_{Conf,i,T}^L$ と $C_{p_{Conf,i,T}^L}$ には以下の関係がある:

$$S_{Vib,i,T}^L = \int_0^T \frac{C_{p_{Vib,i,T}^L}}{T} dT \quad (6a)$$

$$S_{Conf,i,T}^L = S_{Conf,i,Tf_{i-1}}^L + \int_{Tf_{i-1}}^T \frac{C_{p_{Conf,i,T}^L}}{T} dT \quad (6b)$$

ガラスは構造が凍結されているため配置比熱は存在せず, ガラスの比熱はメルトの振動比熱に等しいと仮定できる ($C_{p_{Vib,i,T}^L} = C_{p_i}^G$)。またガラスの比熱の温度変化率は温度の増加で減少し, Tf_{i-1} 以上では組成によらず比熱がほぼ一定値を示す (5-1-1 鉱物組成メルトとガラスの比熱を参照)。従って, (6a) と (6b) はガラスの比熱を用いてそれぞれ次のように表すこともできる:

$$S_{Vib,i,T}^L = \int_0^{Tf_{i-1}} \frac{C_{p_i}^G}{T} dT + \int_{Tf_{i-1}}^T \frac{C_{p_i}^G}{T} dT \quad (7a)$$

$$S_{Conf,i,T}^L = S_{Conf,i,Tf_{i-1}}^L + \int_{Tf_{i-1}}^T \frac{(C_{p_i}^L - C_{p_i}^G)}{T} dT \quad (7b)$$

ここで $S_{Conf,i,Tf_{i-1}}^L$ と $C_{p_i}^G$ はそれぞれ Tf_{i-1} におけるメルトの配置エントロピーとガラスの比熱である。 $S_{Conf,i,Tf_{i-1}}^L$ は Tf_{i-1} で凍結されたメルト構造の無秩序度を表す。シリケートガラスの配置エントロピーの温度変化は無視できるほど小さい (Richet and Bottinga, 1985) ため, $S_{Conf,i,Tf_{i-1}}^L$ は Tf_{i-1} の仮想温度を持つガラスの 0 K におけるエントロピー (残余エントロピー, Residual entropy) に等しい:

$$S_{Conf,i,Tf_{i-1}}^L = S_{i,0}^{G(Tf_{i-1})} \quad (8)$$

完全結晶のエントロピーは絶対零度でゼロ (熱力学第三法則) であることから, $S_{i,0}^{G(Tf_{i-1})}$ は, 結晶, メルト, ガラスの比熱と融解エントロピーを利用して次式により求め

ることができる：

$$\begin{aligned} S_{i,0}^{G(Tf_{1-i})} = & \int_0^{Tm_i} \frac{Cp_i^S}{T} dT + \Delta S_{i,Tm_i} + \int_{Tm_i}^{Tf_{1-i}} \frac{Cp_i^L}{T} dT \\ & + \int_{Tf_{1-i}}^0 \frac{Cp_i^G}{T} dT \end{aligned} \quad (9)$$

メルトを徐冷して Tf_{2-i} の仮想温度を有するガラスが形成されたとすると、このガラスには急冷ガラスと比較して

$$\Delta h_i^{Tf_{1-i}-Tf_{2-i}} = \int_{Tf_{2-i}}^{Tf_{1-i}} (Cp_i^L - Cp_i^G) dT \quad (10a)$$

$$\Delta s_i^{Tf_{1-i}-Tf_{2-i}} = \int_{Tf_{2-i}}^{Tf_{1-i}} \frac{(Cp_i^L - Cp_i^G)}{T} dT \quad (10b)$$

に相当するエンタルピーとエントロピーの差が生ずる (例えば $\Delta h_i^{Tf_{1-i}-Tf_{2-i}} = \Delta H_{\text{Rel},i,T}^L - \Delta H_{\text{Rel},i,T}^G$, Fig. 1). これはガラスの構造緩和に起因する **H** (Enthalpy of annealing) と **S** の変化である. ガラスのエンタルピーとエントロピーはガラス合成の際の冷却速度や実験中の試料の熱履歴に依存するが、 Tf_{2-i} と式 (10a), (10b) を用いることで、それらを一義的に定義することができる. なお、ガラスの比熱は仮想温度により変化しないと考えられており (Richet and Bottinga, 1986), $\Delta h_i^{Tf_{1-i}-Tf_{2-i}}$ と $\Delta s_i^{Tf_{1-i}-Tf_{2-i}}$ は Tf_{2-i} 以下では温度によらず一定である.

3-3 多成分系メルトの **G**, **H** 及び **S**

端成分 (i, j, k...) のメルトを混合して組成 α のメルトを作ると、混合それ自体に起因する **H** と **S** の変化が生ずる. エンタルピーの点では、端成分同士の反応でより安定な化学種を構築することに伴う発熱反応、または端成分間でエネルギー的な斥力が生ずることにより吸熱反応が起こる. これらを過剰エンタルピー (Excess enthalpy, $H_{\text{Ex},\alpha,T}^L$) と呼び、組成 α のメルトの **H** と端成分の **H** の総和の差により定義される：

$$H_{\text{Ex},\alpha,T}^L = H_{\alpha,T}^L - \sum_i X_i H_{i,T}^L \quad (11)$$

ここで、 X_i は i 成分のモル分率である. 本稿では、添字 i の熱力学量は i 成分の部分モル量、 α の熱力学量は相全体についての値を表すこととする. 上式の温度微分をとると、過剰比熱 ($Cp_{\text{Ex},\alpha}^L$) が定義される：

$$Cp_{\text{Ex},\alpha}^L = Cp_{\alpha}^L - \sum_i X_i Cp_i^L \quad (12)$$

式 (11) と (12) はガラスについても同様に定義できる. ここで、温度 $Tf_{1-\alpha}$ における組成 α のメルトの過剰エンタルピーを $H_{\text{Ex},\alpha,Tf_{1-\alpha}}^L$ とすると、

$$H_{\text{Ex},\alpha,T}^L = H_{\text{Ex},\alpha,Tf_{1-\alpha}}^L + \int_{Tf_{1-\alpha}}^T Cp_{\text{Ex},\alpha}^L dT \quad (13)$$

の関係がある.

エントロピーの点では、混合に伴い端成分の構成粒子の再配置が生ずることによりエントロピーが増加する. 過剰比熱の寄与も考慮すると、混合組成 α でのメルトの振動エントロピーと配置エントロピーはそれぞれ、

$$\begin{aligned} S_{\text{Vib},\alpha,T}^L = & \sum_i X_i S_{\text{Vib},i,T}^L + \int_0^{Tf_{1-\alpha}} \frac{Cp_{\text{Ex},\alpha}^G}{T} dT \\ & + \int_{Tf_{1-\alpha}}^T \frac{Cp_{\text{Ex},\alpha,Tf_{1-\alpha}}^G}{T} dT \end{aligned} \quad (14a)$$

$$\begin{aligned} S_{\text{Conf},\alpha,T}^L = & \sum_i X_i \left(S_{\text{Conf},i,Tf_{1-i}}^L + \int_{Tf_{1-i}}^T \frac{(Cp_i^L - Cp_i^G)}{T} dT \right) \\ & + \int_{Tf_{1-\alpha}}^T \frac{(Cp_{\text{Ex},\alpha}^L - Cp_{\text{Ex},\alpha,Tf_{1-\alpha}}^G)}{T} dT + S_{\text{Mix},\alpha}^L \end{aligned} \quad (14b)$$

となる. ここで、 $S_{\text{Mix},\alpha}^L$ は組成 α における混合エントロピー (Entropy of mixing), $Cp_{\text{Ex},\alpha,Tf_{1-i}}^G$ は仮想温度 Tf_{1-i} における組成 α のガラスの過剰比熱である.

エンタルピーについて式 (11) と (13) より、エントロピーについて式 (14a) と (14b) を $S_{\alpha,T}^L = S_{\text{Vib},\alpha,T}^L + S_{\text{Conf},\alpha,T}^L$ に代入して (7b) を用いてまとめると、端成分 i の混合からなる組成 α のメルトの温度 T におけるモルエンタルピー、モルエントロピー及びモルギブス自由エネルギー ($G_{\alpha,T}^L$) は、 $H_{i,T}^L$ と $S_{i,T}^L$ を用いて以下のように表すことができる：

$$H_{\alpha,T}^L = \sum_i X_i H_{i,T}^L + H_{\text{Ex},\alpha,Tf_{1-\alpha}}^L + \int_{Tf_{1-\alpha}}^T Cp_{\text{Ex},\alpha}^L dT \quad (15a)$$

$$\begin{aligned} S_{\alpha,T}^L = & \sum_i X_i S_{i,T}^L + S_{\text{Mix},\alpha}^L + \int_0^{Tf_{1-\alpha}} \frac{Cp_{\text{Ex},\alpha}^G}{T} dT \\ & + \int_{Tf_{1-\alpha}}^T \frac{Cp_{\text{Ex},\alpha}^L}{T} dT \end{aligned} \quad (15b)$$

$$\begin{aligned} G_{\alpha,T}^L = & \sum_i X_i H_{i,T}^L - TS_{\text{Mix},\alpha}^L + H_{\text{Ex},\alpha,Tf_{1-\alpha}}^L \\ & + \int_{Tf_{1-\alpha}}^T Cp_{\text{Ex},\alpha}^L dT \\ & - T \left(\int_0^{Tf_{1-\alpha}} \frac{Cp_{\text{Ex},\alpha}^G}{T} dT + \int_{Tf_{1-\alpha}}^T \frac{Cp_{\text{Ex},\alpha}^L}{T} dT \right) \end{aligned} \quad (15c)$$

3-4 多成分系メルトの化学ポテンシャル

組成 α のメルトにおける成分 i の化学ポテンシャル, $\mu_{i,T}^L$ は, $G_{\alpha,T}^L$ を i の物質量 (モル, n_i) で微分することで得られる. 従って, $\mu_{i,T}^L$ を温度と組成の関数として得るためには, $S_{\text{Mix},\alpha}^L$, $H_{\text{Ex},\alpha,Tf_{1-\alpha}}^L$, $Cp_{\text{Ex},\alpha}^L$, $Cp_{\text{Ex},\alpha}^G$ のそれぞれを組成の関数として表す必要がある.

$S_{\text{Mix},\alpha}^L$ は, 混合前の端成分組成メルトにおける原子の配置状態の数を Ω_0 , 混合後のメルト構造における原子の配置状態の数を Ω_{Mix} とすると, 統計力学的に

$$S_{\text{Mix},\alpha}^L = k \ln(\Omega_{\text{Mix}}/\Omega_0) \quad (16)$$

と計算される. ここで k はボルツマン定数である. 2~4 成分の合成系メルトについては様々な構造モデルが仮定され, $S_{\text{Mix},\alpha}^L$ が計算されてきた (例えば, Temkin, 1945; Toop and Samis, 1962; Weill *et al.*, 1980; Bhattacharya and Viswanath, 1985; Blander and Pelton, 1987; Hillert, 1997; Chartrand and Pelton, 1999). 現在のところ, 9~10 成分から成るマグマに対して適用できる汎用的なモデルは知られていない.

H_{Ex} については, 歴史的には, 熱量測定による直接決定よりも相平衡や元素分配関係を再現し得るモデルの探索の方が先に行われてきたために, 複雑なリキダス曲線又は元素分配挙動を経験的に近似させることを目的として, H_{Ex} の組成依存性を表す数学的モデルが発展してきた (例えば, Thompson, 1967; Berman and Brown, 1984; Fei *et al.*, 1986; Helffrich and Wood, 1989; Jackson, 1989; Mukhopadhyay *et al.*, 1993; Cheng and Ganguly, 1994).

例えば最も単純な近似として, 2つの端成分分子の無秩序混合から成る混合組成メルトを考え, それが対称単純溶液 (Symmetric simple solution, Thompson, 1967) であると仮定するとき, $S_{\text{Mix},\alpha}^L$ と $H_{\text{Ex},\alpha,Tf_{1-\alpha}}^L$ はそれぞれ

$$S_{\text{Mix},\alpha}^L = -R(X_i \ln X_i + (1-X_i) \ln(1-X_i)) \quad (17a)$$

$$H_{\text{Ex},\alpha,Tf_{1-\alpha}}^L = X_i(1-X_i)W_H \quad (17b)$$

と表すことができる. W_H はこの2成分系の相互作用係数である. ここで, $H_{\text{Ex},\alpha,Tf_{1-\alpha}}^L \neq 0$ かつ $Cp_{\text{Ex},\alpha}^L = Cp_{\text{Ex},\alpha}^G = 0$ のメルトは正則溶液 (Regular solution) と呼ばれている. メルトの過剰比熱についても式 (17b) と同様に近似し ($Cp_{\text{Ex},\alpha}^L = X_i(1-X_i)W_{Cp}$), 一方シリケートガラスについてはこれまでのところ有意な過剰比熱が報告されていないため $Cp_{\text{Ex},\alpha}^G = 0$ とすると, このときの i 成分の化学ポテンシャルは

$$\begin{aligned} \mu_{i,T}^L &= \left(\frac{\partial G_{\alpha,T}^L}{\partial n_i} \right)_T \\ &= H_{i,T}^L - T \left(S_{i,T}^L + \left(\frac{\partial S_{\text{Mix},\alpha}^L}{\partial n_i} \right) \right) + RT \ln \gamma_i^L \end{aligned}$$

及び

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial S_{\text{Mix},\alpha}^L}{\partial n_i} \right)_T &= -R \ln X_i \\ RT \ln \gamma_i^L &= (1-X_i)^2 (W_H + (T-Tf_{1-\alpha}) \\ &\quad - T \ln(T/Tf_{1-\alpha})) W_{Cp} \end{aligned} \quad (18)$$

と成る. ここで, R と γ_i はそれぞれ気体定数及び i の活量係数 (活動度係数) を表す.

マグマ組成の多成分系メルトに対して, 上記のような端成分分子の無秩序混合と対称単純溶液の仮定が妥当であるかどうかは, まだよく分かっていない. $H_{\text{Ex},\alpha,Tf_{1-\alpha}}^L$, $S_{\text{Mix},\alpha}^L$ 及び $Cp_{\text{Ex},\alpha}^L$ をどのようにモデル化すべきかは, 十分な組成範囲に渡ってそれぞれのデータを得た上で議論すべき問題である. 本稿では, それぞれの項をどのように関数近似するかという部分については深入りせず, メルトのエンタルピー, エントロピー, 比熱について, どのような値が決定されてきたのか, という部分を中心にレビューする.

4. 熱量測定の実験手法

熱量測定と熱分析の解説書としては神戸・小澤 (1992) 及び日本熱測定学会 (1998) があり, 金属, 無機化合物, 有機・高分子化合物等の広い範囲に渡る各種実験手法について解説がなされている. ここでは特にシリケートメルトとガラスに対してこれまで実施されてきた熱量測定の手法について簡単にまとめる.

シリケートガラスやメルトの熱力学的性質に比べて, 鉱物端成分の熱力学的性質は比較的良好に研究されている. そのため, 任意の温度における H_i^\ddagger を求めるために, 結晶とガラスおよび結晶とメルトのエンタルピーの差 ($H_i^G - H_i^\ddagger$, $H_i^\ddagger - H_i^\ddagger$), さらにガラスとメルトそれぞれの比熱 (Cp_i^G , Cp_i^\ddagger) を得ることが, 熱量測定実験の目的となる.

4-1 落下法熱量測定 (Drop calorimetry)

落下法熱量測定は, 装置上部の電気炉で加熱した温度 T のメルトまたはガラス状態の試料を装置下部の室温に近い状態 (278-298 K) の熱量計に落下急冷させることにより, 温度 T と 278-298 K の状態のエンタルピーの差を測定する. 熱量計の放熱室は銅製で, 多数の放熱フィンが水平に付いている円筒形チューブまたは放熱ブロック

と検出器から構成され、放熱ブロックの温度を直接測定する方法 (Southard, 1941; Proks *et al.*, 1977a), 放熱室の周囲に満たしたジフェニル・エーテルまたは水を融解させ、その体積変化を読み取る方法 (Ginnings and Corruccini, 1947; Furukawa *et al.*, 1956; Bacon, 1977; Carmichael *et al.*, 1977; Richet *et al.*, 1982; Cordfunke and Westrum, 1988), 放熱ブロックの周囲に満たした純水の温度変化を読み取る方法 (Lee and Itagaki, 1986; Blachnik *et al.*, 1996) がある。検出器は自作製であることが多い。熱含量の補正は比熱が既知の固体物質の測定実験に基づいて行われ、落下過程における熱の輻射や伝導による損失は空の試料容器の測定実験の結果から求める。試料容器は直径と高さがそれぞれ 1-2 cm 程度の白金ルツボであり、ケイ酸塩試料の場合 1-9 g 程度が 1 回の実験に使用される。

仮に氷熱量計の検出器を用いた落下法熱量測定において、もしも液体状態にある試料が落下急冷の冷却速度 ($\sim 5 \text{ K/s}$) で完全に固体に相転移するならば、このとき熱量計で検出される値は $H_{273}^G - H_T^L$ であり、固体と液体のエンタルピーの差が求まる。しかし、地質学的組成のケイ酸塩試料は多くの場合落下急冷の冷却速度ではガラス化するため、この場合は得られるエンタルピーの差は $H_{273}^{G(T_f-1)} - H_T^L$ となる。出発状態がガラスであり、 T_{f-1} 以下の温度で構造緩和に必要な時間保持をした試料について落下法熱量測定により得られるエンタルピーの差は、 $H_{273}^{G(T_f-1)} - H_T^{G(T_f-1)}$ である。 $H_{273}^G - H_T^L$, $H_{273}^{G(T_f-1)} - H_T^L$ 及び $H_{273}^{G(T_f-1)} - H_T^{G(T_f-1)}$ の値を T を変化させて測定し、それらを温度で微分することにより、 C_{pT}^G および C_{pT}^L が求まる。

地質学的試料を含む無機化合物に対する落下法熱量測定実験は 1940 年代から 1960 年代にかけて米国内務省鉱山局において集中的に実施され、 CaTiSiO_5 (King *et al.*, 1954), Mn_2SiO_4 (Mah, 1960), Fe_2SiO_4 (Orr, 1953), FeTiO_3 (Naylor and Cook, 1946) のような、一般的な落下急冷速度ではガラス化しない鉱物の融解熱とメルトの比熱が比較的早期に報告された。その後、多くの造岩鉱物組成のガラスとメルトの比熱が落下法熱量測定により測定された (例えば, Proks *et al.*, 1977b; Carmichael *et al.*, 1977; Adamkovicova *et al.*, 1980; Stebbins *et al.*, 1982, 1983, 1984; Richet and Bottinga, 1984a,b; Richet, 1987; Richet *et al.*, 1991)。

4-2 逆温度落下法熱量測定 (Transposed-temperature-drop calorimetry)

逆温度落下法熱量測定では、熱量検出器が電気炉の中心に設置されており、装置上部より常温 (298 K) の結晶を、温度 T の電気炉内部に落下させて融解させ、それら

のエンタルピーの差、 $H_{298}^G - H_T^L$ を測定する。熱量検出器は上部の試料室 (直径 1 cm × 高さ 3 cm 程度) と下部の参照室からなる。両者の周囲は複数の熱電対が直列に接続されてきたサーモパイルにより、接点が両者に対して交互になるように囲まれており、試料投入前後のサーモパイルの熱起電力の変化を読み取ることで熱含量を得る (Tamura *et al.*, 1975; Gaune-Escard and Bros, 1974; Pool *et al.*, 1979; Ziegler and Navrotsky, 1986)。学習院大学理学部所有の逆温度落下法熱量測定装置である Setaram 社製 MHTC 装置を Fig. 2 に示す。アルミナ製炉心管を隔てて内側に検出器、外側に 1870 K まで加熱可能なグラファイトヒーターが設置され、それぞれを独立にガス置換が可能となっている (通常は Ar 雰囲気)。実験は標準試料である Al_2O_3 と Pt カプセルに入れた未知試料 (30-100 mg) を交互に落下させることで行う。

逆温度落下法では一連の実験で複数個の未知試料と標準試料を試料室内に落下させる必要があるために、1 回あたりの試料サイズが小さくなり、従って落下法に比較して感度が劣るという欠点がある。しかし、固体と液体のエンタルピーの差を直接測定可能であることが利点である。多成分系メルトのエンタルピー (Navrotsky *et al.*, 1989; Tarina *et al.*, 1994; Kojitani and Akaogi, 1995, 1997; Sugawara and Akaogi, 2004) や、 $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ (Ziegler and Navrotsky, 1986), Ni_2SiO_4 と Co_2SiO_4 (Sugawara and Akaogi, 2003a), Fe_2O_3 と $\text{NaFeSi}_2\text{O}_6$ の融解熱 (Sugawara and Akaogi, 2004) が逆温度落下法により測定されている。

4-3 溶解熱測定 (Solution calorimetry)

溶解熱測定法は溶媒に試料を溶かす際に発生する溶解熱を測定する方法である。ケイ酸塩試料に対する溶解熱測定としては、常温で HF と HNO_3 の水溶液を溶媒として用いる手法 (Proks *et al.*, 1967; Robie and Hemingway, 1972) と、高温 (970-985 K) で $2\text{PbO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ を溶媒として用いる手法 (Kleppa, 1972; Navrotsky, 1977; Akaogi, 1990; 梶谷・赤荻, 1994) がある。前者では、反応容器を設置した銅製放熱室の周囲の水温変化を読み取ることで溶解前後のエンタルピーの差を得るものであり、自作製の熱量検出器が用いられている。後者 (酸化メルト溶解熱測定, Oxide melt solution calorimetry) では、熱的に対称になるように並列に 2 つのセルがあり、一方に試料と溶媒と反応容器、他方には溶媒と反応容器のみを設置する。電気炉の温度制御で生ずる熱起電力のゆらぎを相殺するために、2 つのセルは極性が逆になるようにして直列に配置されたサーモパイルで囲まれており、試料の溶解前後の温度差 (熱起電力) の変化を読み取ることで溶解熱を得る。1 回の実験で溶解させる試料の量は溶媒

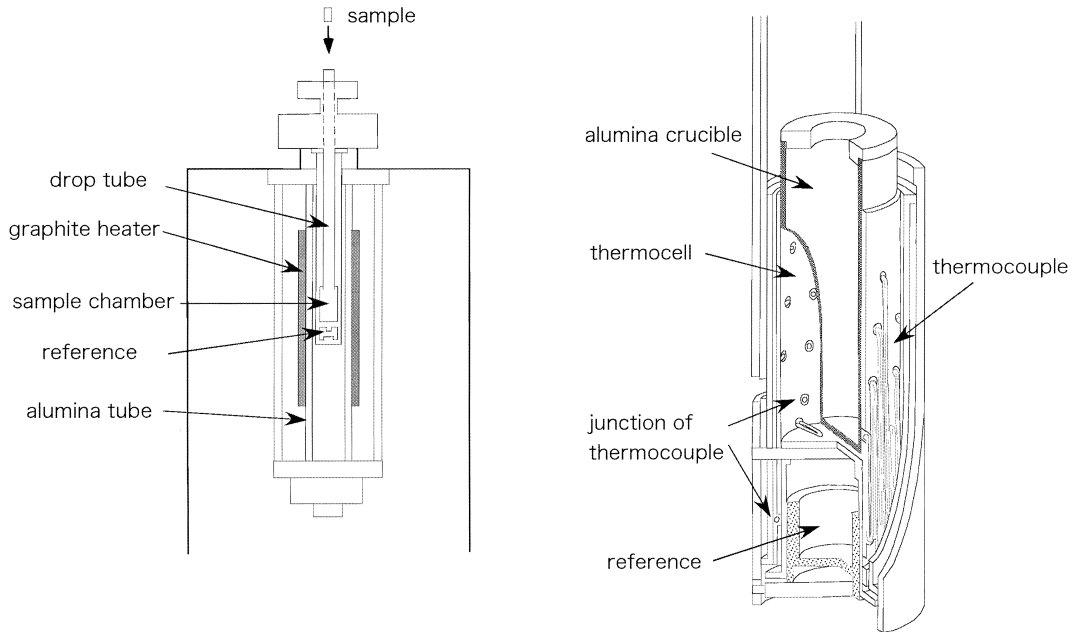


Fig. 2. The transposed-temperature drop calorimeter (a) and its detector (b). Samples are dropped from outside of the calorimeter at room temperature into the sample chamber at high temperature (~ 1800 K). In the calorimetric detector, the thermopile consists of 28 pairs of thermocouples connected in series. Junctions of thermocouples are arranged symmetrically and are placed alternately between the sample chamber and reference.

11 g につき 5–15 mg 程度である。酸化物メルト溶解熱測定には自作製の装置の他、Setaram 社製カルペー型双子高温微小熱量計が広く使用されている。

常温で溶解熱測定を行う場合、結晶とガラスのそれぞれについての溶解熱の差からガラス化のエンタルピー、 $\Delta H_{\text{Vit},i,T}^{\text{Tr}_1-i} = (H_{i,T}^{\text{sd}} - H_{i,T}^{\text{s}}) - (H_{i,T}^{\text{sd}} - H_{i,T}^{\text{G}(\text{Tr}_1-i)})$ が得られる。また、鉍物の混合組成のガラスとそれを構成する端成分のガラスの溶解熱の差から、ガラスの過剰エンタルピー、 $H_{\text{Ex},\alpha}^{\text{G}(\text{Tr}_1-i)} = (H_{\alpha,T}^{\text{sd}} - H_{\alpha,T}^{\text{G}(\text{Tr}_1-i)}) - \sum_i (H_{i,T}^{\text{sd}} - H_{i,T}^{\text{G}(\text{Tr}_1-i)})$ が得られる。酸化物メルト溶解熱測定では、実験温度がガラス転移の温度領域 ($\text{Tr}_{1-i} \sim \text{Tr}_{2-i}$) に近いために、ガラスの溶解前に検出器を熱平衡に到達させるための保持時間 (1.5–2.5 h) の間にガラスの構造緩和が生じ、仮想温度が Tr_{2-i} に変化する。従って、測定で得られる値はそれぞれ $\Delta H_{\text{Vit},i,T}^{\text{Tr}_1-i}$ および $H_{\text{Ex},\alpha}^{\text{G}(\text{Tr}_2-i)}$ となる。

溶解熱測定により鉍物の混合組成から成る多成分系シリケートガラスの過剰エンタルピー (Navrotsky *et al.*, 1980, 1983, 1990; Hovis, 1984; Hervig and Navrotsky, 1984; Hervig *et al.*, 1985) が、また溶解熱測定と落下法熱量測定とのデータを組み合わせることで、鉍物の融解熱 (Proks *et al.*, 1977b; Adamkovicova *et al.*, 1980; Weill *et al.*, 1980; Kosa *et al.*, 1981; Zigo *et al.*, 1987) およびメ

ルトの過剰エンタルピー (Kosa *et al.*, 1992; Adamkovicova *et al.*, 1996) が報告されている。

4-4 示差走査熱測定 (Differential scanning calorimetry)

熱的に対称な位置になるように設置した 2 つのセルに試料と基準物質を設置し、電気炉で加熱をするとそれぞれの物質の比熱に応じて温度勾配ができるため、1–10 K/min 程度の昇温速度で加熱しながら両者の温度差を測定することで、熱容量の変化を求めることができる。これを熱流束示差走査熱測定 (熱流束 DSC) と呼ぶ。一方、2 つのセルの周囲に独立に加熱ヒーターが設置され、両者の温度を等しく保つために必要な熱エネルギーの差から熱含量の差を計る方法もあり、これは入力補償 DSC と呼ばれている (神本・高橋, 1986; 神戸・小澤, 1992)。試料 (50–150 mg) の熱容量と容器 (Au, Pt) の熱容量の温度変化をそれぞれ独立に測定して両者の差を求め、さらに標準試料 (Al_2O_3) を用いた実験結果で補正をすることにより比熱が得られる。一般的なケイ酸塩ガラスのガラス転移温度よりも 50–100 K 上の温度 (~ 1000 K) まで測定可能な DSC が各種市販されており、ガラスの比熱やガラス転移温度近傍のメルトとガラスの比熱の変化を調べるために使用されている (例えば, Stebbins *et al.*, 1984; Lange and Navrotsky, 1993; Toplis *et al.*, 2001; Tangeman

and Lange, 1998, 2001; Roskosz *et al.*, 2004).

逆温度落下法熱量測定に用いる装置においても、試料をあらかじめ検出器に置いて連続または段階的に加熱をしながら熱起電力を測定することで、熱流束 DSC として使用することができ、1800 K 程度までの測定が可能である。この方法により、メルトにおける Fe_2O_3 の部分モル比熱 (Lange and Navrotsky, 1992), $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ の融解熱 (Lange *et al.*, 1991), 及び部分融解をする多成分系メルトのエンタルピー変化 (Lange *et al.*, 1994; DeYoreo *et al.*, 1995; Sugawara and Akaogi, 2003b) が測定されている。

4-5 その他の方法

上記以外の方法でシリケイトメルトの熱力学量を測定する手法のひとつとして、クヌーセンセル質量分析による活量測定がある。これはメルトと平衡にある成分の蒸気圧を測定し、気相-液相間の平衡関係の解析からメルトにおけるその成分の活量 (活動度) を求める手法であり、Na と K を含む偽 2 成分系 (Fraser and Bottinga, 1985; Fraser *et al.*, 1985) およびそれらに SiO_2 を加えた偽 3 成分系 (Rammensee and Fraser, 1987; Chastel *et al.*, 1987) についての報告がある。ただしクヌーセンセル質量分析では、測定対象となる成分の蒸気圧が十分に高い必要があり、マグマ組成のシリケイトメルトの主成分元素を考えると、Na と K を含む偽 2 成分系に限定されるため、汎用的な手法ではない。

金属製錬の分野では、スラグ (主に $\text{CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 系) における金属の飽和を熱力学的に定式化する目的で、金属-シリケイトメルトの平衡関係の温度、組成、酸素分圧依存性を実験的に決定し、それに基づいてスラグ中の酸化金属成分 (FeO , NiO , SiO_2) の活量を定式化する手法が一般に行われている (例えば, Belton *et al.*, 1973; Taniguchi *et al.*, 1997; Matsuzaki *et al.*, 1998; Pagador・他, 1998; Morita *et al.*, 2000)。同様な手法はマグマ組成のシリケイトメルトに対しても適用され、メルトにおける FeO , Fe_2O_3 , NiO , CoO 等の部分モル過剰エンタルピー ($RT\ln\gamma_i$) の組成依存性が考察された (Doyle and Naldrett, 1986, 1987; Doyle, 1988; Holzheid *et al.*, 1997; O'Neill and Eggins, 2002; Gaillard *et al.*, 2003)。ただしこの手法では、得られる γ_i 値が $S_{\text{Mix},a}$ をモデル化の際の仮定に依存し、また得られる値が対象としている成分の部分モル過剰エンタルピーのみであるので、相全体の過剰エンタルピー (H_{ex}^{e}) に関しては定量的な値は得られない。

5. シリケイトメルトの熱力学的諸量

5-1 シリケイトメルトとガラスの比熱

5-1-1 鉱物端成分組成のメルトとガラスの比熱

シリケイトガラスの比熱は材料科学における重要な研究対象のひとつとして多くの測定結果が報告されてきた (例えば, Anderson, 1946; Egorov *et al.*, 1972; Hirao and Soga, 1982)。地球科学の分野では、1980 年代に P. Richet と J.F. Stebbins がそれぞれ独立に落下法熱量測定を行い、主要造岩鉱物の端成分組成のメルトとガラスの比熱を報告した (Stebbins *et al.*, 1982, 1983, 1984; Stebbins and Carmichael, 1984; Richet *et al.*, 1982, 1986; Richet and Bottinga, 1980, 1984a, b, 1985)。Richet による比熱の報告は先に出版されていた Stebbins のデータも含めて総合的に解析と考察を行っており、また Stebbins によるメルトの比熱データは各鉱物の融点付近の温度に限られるのに対し、Richet による実験は融点付近からガラス転移温度近傍に渡る広い温度範囲で行われ、落下急冷ガラスの仮想温度を正確に求めている、という 2 つの理由により、本稿では主に Richet による一連の報告に基づいて議論を進める。

Table 1 に造岩鉱物組成のガラスとメルトの比熱の温度依存性の係数と仮想温度を示す。ガラスとメルトの比熱はそれぞれ次式により計算される:

$$C_{p,T}^{\text{G}} = a_i + b_i T + c_i T^{-2} + d_i T^{-0.5} \quad (19a)$$

$$C_{p,T}^{\text{L}} = a_i + b_i T \quad (19b)$$

ここで、等積比熱 C_v と等圧比熱 C_p の間には次の関係がある。

$$C_v = C_p - (TV\alpha^2)/\beta_T \quad (20)$$

ここで α は等圧熱膨張率、 β_T は等温圧縮率を表す。Fig. 3 に単位原子数 (gram-atom) あたりのガラスとメルトの等圧比熱の温度変化を示した。シリケイトガラスでは C_v と C_p の違いは普通 1% 以下である (Richet and Bottinga, 1980)。ガラスの比熱は 3R に近づくとガラス転移を生じて過冷却メルトとなり、結晶の等積比熱が高温で 3R に近づくと Dulong-Petit 則に類似した特徴が観察される (Haggerty *et al.*, 1968; Richet and Bottinga, 1986; Martens *et al.*, 1987)。

ガラスの比熱が温度の増加でゆるやかに増加するのに対し、メルトの比熱は温度によらずほぼ一定であることは、前者が原子の熱振動に由来することにに対し、後者は主に原子の配置状態で決まることによる。ガラス転移温度における配置比熱 ($C_{p,T}^{\text{L,Conf},i,T_{T-1}} = C_{p,T}^{\text{L},T_{T-1}} - C_{p,T}^{\text{G},T_{T-1}}$) に着目すると、一般に重合度の低い組成 (例えば Di, An)

Table 1. Abbreviations, chemical formulae and heat capacities of glass and liquid.

Phase	Abbreviation	Formula	Heat capacity of glass				Heat capacity of liquid							
			$Cp(\text{Glass}) = a + bT + cT^2 + d/T^{0.5}$ (J/K mol)	$10^3 \cdot b$	$10^5 \cdot c$	d	ΔT (K) ^a	Reference ^b	T_f (K) ^c	Reference ^b	$10^3 \cdot b$	a	ΔT (K) ^a	Reference ^b
Acmite	Ac	NaFeSi ₂ O ₆	357.467	-2.3435	-12.7146	-2927.8								
Akermanite	Ak	Ca ₃ MgSi ₂ O ₇	379.422	26.966	-7.701	-2927.8								
Albite	Ab	NaAlSi ₃ O ₈	616.320	-75.480	24.641	-7117	270-1141	(1)	1037	(9)	430 ^e	0		(12), (13)
Anorthite	An	CaAl ₂ Si ₂ O ₈	501.620	-23.118	2.814	-4957.8	270-1133	(2)	1096	(2)	300.67	42.62	1120-1791	(2)
Cordierite	Cd	Mg ₂ Al ₄ Si ₅ O ₁₀	582.082	143.690	-145.840	0	862-1081	(3)	1160	(3)	400.772	20.243	1169-1859	(3)
Diopside	Di	CaMgSi ₂ O ₆	200.121	60.332	-45.470	0	373-991	(3)	1118	(3)	874.406	47.168	1135-1852	(3)
Enstatite	En	MgSiO ₃	219.260	-21.760	3.770	-2330		(3)	1005	(3)	334	0	1019-1811	(14)
Fayalite	Fa	Fe ₂ SiO ₄	190.740	66.253	4.289	-1463.9		(1)	1056	(10)	167.15	0		(4)
Forsterite	Fo	Mg ₂ SiO ₄	220.608	11.663	-22.247	-1463.9		(1)	990 ^d	(11)	240.7	0	1490-1800	(15)
Gehlenite	Ge	Ca ₂ Al ₂ SiO ₇	381.009	20.684	-12.203	-2833.9		(1)	1133	(9)	518.2	0	1873-1948	(16)
Grossular	Gr	Ca ₃ Al ₂ Si ₃ O ₁₂	790.629	-57.803	-1.121	-7478.1	867-1080	(4)	1085	(4)	669.39	0	1115-1820	(4)
Jadeite	Jd	NaAlSi ₃ O ₆	261.580	0	-112.730	0	903-1127	(2)	1130	(2)	242.77	31.344	1127-1810	(2)
Merwinite	Mw	Ca ₃ MgSi ₂ O ₈	418.581	45.616	-9.224	-2927.8		(1)			506.67	0.00		(13)
Nepheline	Ne	NaAlSi ₃ O ₈	317.074	-43.199	4.163	-3244.4	272-1033	(5)	990	(5)	172.283	25.941	1006-1863	(5)
Sandine	Sa	KAlSi ₃ O ₈	620.280	-82.255	26.793	-7193.3	270-1192	(2)	1221	(2)	261.84	61.872	1006-1863	(2)
Pyrope	Py	Mg ₃ Al ₂ Si ₅ O ₁₂	513.773	71.191	-58.566	-2439	340-990	(6)	1069	(3)	630	35	1083-1863	(6)
Quartz	Qz	SiO ₂	127.200	-10.777	4.313	-1463.8	270-1607	(7)	1480	(7)	81.37	0	1607-1882	(7)
Wollastonite	Wo	CaSiO ₃	96.892	34.246	-18.042	0	373-1064	(8)	1065	(8)	167.43	0	1064-1870	(3)

^a Temperature interval of the experimental data^b (1), calculated from partial molar Cp of Richet (1987); (2), Richet and Bottinga (1984a); (3), Richet and Bottinga (1984b); (4), Neuville and Richet (1991); (5), Richet et al. (1990); (6), Tequi et al. (1991); (7), Richet et al. (1982); (8), Richet et al. (1991); (9), Orsini et al. (1975); (10), Courtial and Richet (1993); (11) Richet et al. (1993a); (12), Adamkovicova et al. (1996); (13), calculated from partial molar Cp of Richet and Bottinga (1985); (14), Lange et al. (1991); (15), Orr (1953); (16), Zigo et al. (1987)^c Calorimetric fictive temperatures^d Estimated from viscometric fictive temperatures in the system MgO-Al₂O₃-SiO₂^e Average of (12) and (13)

は、重合度の高い組成 (例えば Qz, Ab) に比較して $Cp_{Conf,i,Tf_{i-1}}^L$ が大きい (Fig. 3). $Cp_{Conf,i,Tf_{i-1}}^L$ は後述する融解エンタルピーと相関があり、メルト状態の原子配置の無秩序度を表している (5-2-2 結晶の融解エンタルピー及びエントロピーを参照).

5-1-2 多成分系シリケートメルトとガラスの比熱

Richet (1987) はそれまでにガラス工学の分野で報告されてきた多数のシリケートガラスの比熱のデータをまとめ、彼自身が行った鉱物組成ガラスの比熱データと組み合わせることで、270~1000 K 程度まで適用可能な、多成分系シリケートガラスの部分モル比熱を求めた. 部分モル比熱の係数と以下の式から、任意の組成のシリケ

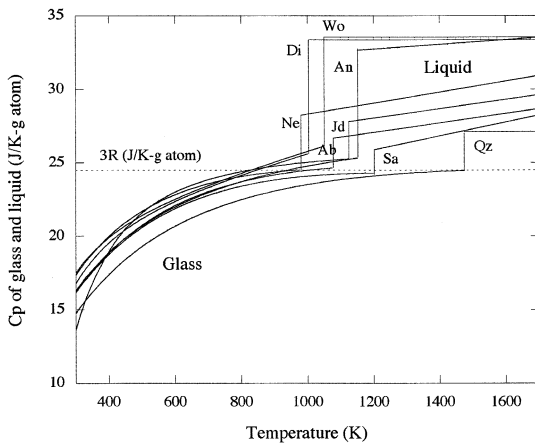


Fig. 3. Heat capacity of CaSiO₃ (Wo), CaMgSi₂O₆ (Di), CaAl₂Si₂O₈ (An), NaAlSi₃O₈ (Ne), NaAlSi₂O₆ (Jd), NaAlSi₃O₈ (Ab), KAlSi₃O₈ (Sa) and SiO₂ (Qz) glasses and liquids. Data from Richet and Bottinga (1984a, b) and Richet et al. (1982, 1990, 1991).

イトガラスの比熱を計算することができる:

$$Cp_{\alpha,T}^G = \sum_i X_i (a_i + b_i T + c_i T^{-2} + d_i T^{-0.5}) \quad (21)$$

また Richet et al. (1993b) は、0 K におけるガラスの配置エントロピー (残余エントロピー) を求める目的で、5~300 K の範囲において Jd, En, Gr ガラスの比熱を測定し、それまでのデータと組み合わせることで 0 K と 298 K のエントロピーの差 ($S_{298}^G - S_0^G$) の部分モル量を報告している. 式 (21) の係数および $S_{298}^G - S_0^G$ の部分モル量を Table 2 に示す.

多成分系シリケートメルトの比熱は 1970 年代中頃まで測定例が無かったが, Carmichael et al. (1977), Stebbins et al. (1982, 1983, 1984) が落下法熱量測定により天然組成および An-Ab-Di 系メルトの比熱を測定した. これらのデータは鉱物組成メルトの比熱と組み合わせることで解析が行われ、多成分系シリケートメルトの部分モル比熱が初めて報告された (Stebbins et al., 1984). その後、Lange and Navrotsky (1992) は熱流束 DSC により Na₂O-FeO-Fe₂O₃-SiO₂ 系, CaO-FeO-Fe₂O₃-SiO₂ 系および天然組成のメルトの比熱測定を行い、既報のデータと組み合わせることでメルトの部分モル比熱を再決定した. 一方、Richet and Bottinga (1985) は落下法熱量測定によるデータと既報文献に基づいて SiO₂-Na₂O-Li₂O-CaO-MgO-SrO 系メルトの比熱をまとめ、Al₂O₃ を含まないメルトに限り適用できる部分モル比熱を報告した. また Courtial and Richet (1993) は MgO-Al₂O₃-SiO₂ 系で落下法熱量測定を行い、この系で適用できる Al₂O₃ の部分モル比熱を報告している. これらの値についても Table 2 にまとめた. 部分モル比熱を用いて多成分系シリケートメルトの比熱は次式より計算される:

$$Cp_{\alpha,T}^L = \sum_i X_i Cp_i^L \quad (22)$$

Table 2. Partial molar quantities of $S_{298}-S_0$ of glass and heat capacities of glass and liquid.

i	$S_{298}-S_0$ of glass ^a (J/K gfw)	Partial molar heat capacity of glass ^b (J/K gfw)					Partial molar heat capacity of liquid (J/K gfw)		
		a_i	$10^{-5} \cdot b_i$	$10^{-5} \cdot c_i$	d_i	ΔT (K) ^c	Δx (mol%) ^d	Lange and Navrotsky (1992)	Richet and Bottinga (1985)
SiO ₂	43.4	127.200	-10.777	4.313	-1463.9	270-1600	33-100	82.6 (±1.2)	81.37
TiO ₂		64.111	22.590	-23.020	0.0	300-800	0-17	109.2 (±8.9)	75.21
Al ₂ O ₃	69.1	175.491	-5.839	-13.470	-1370.0	270-1190	0-33	170.3 (±5.1)	130.2 + 0.0357T(K) ^e
Fe ₂ O ₃		135.250	12.311	-39.098	0.0	300-800	0-13	240.9 (±7.9)	199.7
FeO	56.1	31.770	38.515	-0.012	0.0	300-800	0-40	78.8 (±4.6)	78.94
MgO	30.7	46.704	11.220	-13.280	0.0	270-1080	0-50	94.2 (±4.3)	85.78
CaO	42.8	39.159	18.650	-1.523	0.0	270-1130	0-50	89.8 (±3.1)	86.05
Na ₂ O	85 ^f , 96.7 ^g	70.884	26.110	-3.582	0.0	270-1170	0-33	97.6 (±3.1)	100.6
K ₂ O	108 ^f , 119.1 ^g	84.323	0.731	-8.298	0.0	270-1190	0-17	98.5 (±5.5)	

^a Richet et al. (1993b)

^b Richet (1987)

^c Value for binary M₂O-SiO₂ composition

^d Value for SiO₂-M₂AlO₃ glasses

^e Temperature interval of the experimental data

^f Range of mole fractions of the experimental data

^g Value for MgO-Al₂O₃-SiO₂ liquid (Courtial and Richet, 1993)

Fig. 4はAn-Ab系, An-Di系およびAb-Di系のメルトとガラス(873 Kの値)の比熱について, 実測値(Richet and Bottinga, 1984a, b; Stebbins *et al.*, 1983, 1984)と部分モル比熱(Richet, 1987; Lange and Navrotsky, 1992)を用いた計算値を示す. ガラスの比熱は組成に対して線形的に変化し, 部分モル比熱から求めた値は実測値とよく一致している. 一方, 部分モル比熱から求めたメルトの比熱は実測値とは完全には一致せず, 実測値の組成変化に対する平均的な値を示す. またTable 1に示すように, Richetらは Al_2O_3 を含む鉱物組成メルトの比熱は温度に依存することを報告しているが, Lange and Navrotsky (1992)は部分モル比熱の温度変化を考慮していない. 従って, Lange and Navrotsky (1992)が報告した部分モル比熱は, 多成分系シリケートメルトのおよその比熱を求める目的では有効であるものの, 計算値には実験誤差以上の予測誤差が伴うものと考えられる.

Fig. 4の中でもうひとつ注目すべき点は, Ab-Di系メルトが正の過剰比熱を示すことである. この系の比熱は次のように近似できる:

$$\begin{aligned} \text{Cp}_{\text{Ab-Di}}^{\text{L}} = & X_{\text{Ab}} \text{Cp}_{\text{Ab}}^{\text{L}} + X_{\text{Di}} \text{Cp}_{\text{Di}}^{\text{L}} - 98.4 X_{\text{Di}} X_{\text{Ab}}^2 \\ & + 332.6 X_{\text{Ab}} X_{\text{Di}}^2 \end{aligned} \quad (23)$$

過剰比熱を示す他の例としては, この他に $\text{SiO}_2\text{-K}_2\text{O}$ 系メルトが負の過剰比熱を示すことが知られている(Richet and Bottinga, 1985). 過剰比熱は, 式(13)および(18)に示すように, メルトの $\text{H}_{\text{ex},\alpha}^{\text{L}}$ と部分モル過剰ギブス自由エネルギー($\text{RTln}\gamma_i$)の温度変化の原因となるために重要であるが, これまでのところAn-Ab-Di系以外の鉱物混合組成の系では比熱の組成変化が調べられていない. 正の過剰比熱の存在は正の $\text{H}_{\text{ex},\alpha}^{\text{L}}$ と関連があり, その意味については「5-3-3 鉱物混合組成メルトの過剰エンタルピー」にて議論する.

5-2 結晶の融解熱

結晶の融解エンタルピー($\Delta\text{H}_{\text{Tm}}$)はメルトのエンタルピーの絶対値を求める上で不可欠な熱力学量であると同時に, 多成分系メルトの過剰エンタルピーを定義する

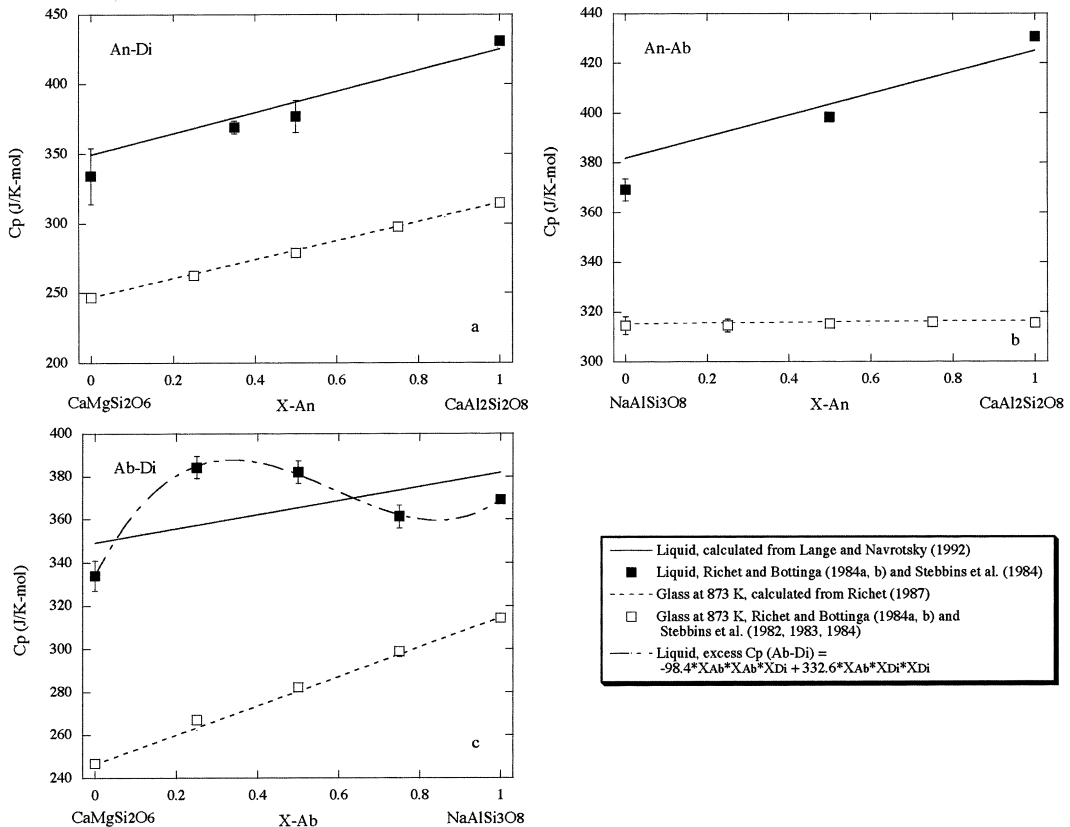


Fig. 4. Compositional variations of heat capacities of An-Di, An-Ab and Ab-Di liquids at 1773 K and glasses at 873 K.

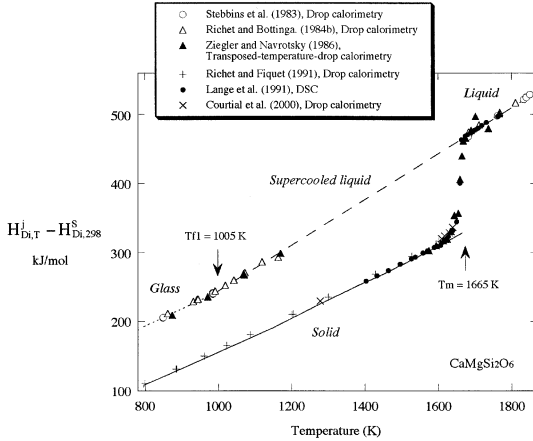


Fig. 5. Experimental data of relative enthalpies ($H_{Di,T}^j - H_{Di,298}^S$, $j=L, S$ or G) of $CaMgSi_2O_6$ liquid, supercooled liquid, glass and diopside. Enthalpies of glasses were calculated using enthalpy of vitrification reported by Weill *et al.* (1980). Solid line represents relative enthalpy of diopside calculated from formulation of heat capacity by Richet and Fiquet (1991). Dotted lines are enthalpies of liquid and glass calculated from heat capacity by Lange and Navrotsky (1992) and partial molar heat capacity by Richet (1987), respectively.

際の端成分の基準でもあるため、その値を正確に求めることはマグマのエンタルピーの定量化においてとても重要である。ここではまず、造岩鉱物の中で融解熱が最も詳しく調べられている Diopside についてレビューを行い、次に、これまで知られているすべての鉱物の融解熱の値をまとめ、その大きさの一般的傾向を議論する。

5-2-1 Diopside の融解エンタルピー

これまでに測定されてきた Diopside の結晶、ガラス、メルトのエンタルピーを Fig. 5 に示し、融点 1665K における融解エンタルピー (ΔH_{1665}^{Di}) の値を Table 3 にまとめた。

Diopside の ΔH_{1665}^{Di} の最初の報告は Ferrier (1968) による。彼は 353 K から 1885 K の温度範囲に渡り落下法熱量測定を行い、メルトと結晶のエンタルピーの差を求め、 $\Delta H_{1665}^{Di} = 128.5 \pm 3.3$ kJ/mol を得た (一般には落下によりガラス化する Diopside を結晶化させることができた理由は、1 回あたりの落下試料の量が多く、熱量計内で徐冷され急冷結晶が成長したためと思われる)。しかし、Ferrier (1968) の実験では落下生成物が Di 結晶とガラスまたは Wo との混合物であり、 ΔH_{1665}^{Di} を過小見積もりしていた可能性があることが、その後指摘されている

Table 3. Enthalpy of fusion of diopside (kJ/mol) at melting point, 1665 K.

References	ΔH_{Tm}
Ferrier (1968)	128.5±3.3
Weill <i>et al.</i> (1980)	142.7
Stebbins <i>et al.</i> (1983)	138.1±2.1
Richet and Bottinga (1984b)	137.7±2.0
Ziegler and Navrotsky (1986)	138.5
Lange <i>et al.</i> (1991)	137.7

(Stebbins *et al.*, 1983; Richet and Bottinga, 1984b; Lange *et al.* 1991).

Weill *et al.* (1980) は 985 K で酸化物メルト溶解熱測定を行い、Diopside のガラス化エンタルピーを求めた ($\Delta H_{Vit,Di,985}^{Tf_2-Di} = 85.6 \pm 1.7$ kJ/mol)。この値と Kelley (1960) による Cp_{Di}^G と Cp_{Di}^S 、Ferrier (1968) と Carmichael *et al.*, (1977) による Cp_{Di}^G 及び熱膨張測定によるガラス転移温度 ($Tf_{2-Di} = 1026$, Briggs, 1975) を用い、式 (4b) により $\Delta H_{1665}^{Di} = 142.7$ kJ/mol を得た。

その後、Weill *et al.* (1980) の方法では溶解熱測定におけるガラス試料の構造緩和エンタルピー ($\Delta h_{Di}^{Tf_1-i-Tf_2-i}$, 式 10a) が考慮されていなかったために、これを補正することが議論となった。Stebbins *et al.* (1983) は逆温度落下法により 298→985 K のガラスのエンタルピー変化を同一のガラスについて 2 回の測定し (1 回目は落下急冷合成ガラス, 2 回目は 985 K で数時間保持したガラス), その差から $\Delta h_{Di}^{Tf_1-i-Tf_2-i} = 4.7 \pm 1.5$ kJ/mol ($Tf_{1-Di} = 1026$ K, $Tf_{2-Di} = 985$ K) を得た。この値と彼らが新たに落下法熱量測定により求めた $Cp_{Di}^G = 353$ kJ/mol を用いることにより、 $\Delta H_{1665}^{Di} = 138.1 \pm 2.1$ kJ/mol と報告した。一方、Richet and Bottinga (1984b) は仮想温度の時間変化の温度依存性の理論式に基づいて、 $Tf_{2-Di} = 985$ K と推定した。彼らは落下法熱量測定により求めた $Cp_{Di}^G = 334$ kJ/mol と $Tf_{1-Di} = 1005$ K を用い、式 (4b) と (10a) から $\Delta H_{1665}^{Di} = 137.7 \pm 2.0$ kJ/mol とした。

1980 年代中頃までは、逆温度落下法熱量測定は酸化物メルト熱量測定に用いる検出器を代用していたため、1000 K 程度までの実験に限られていた。しかしその後、より高温で直接測定可能な検出器が開発され、Ziegler and Navrotsky (1986) はケイ酸塩試料に対する高温での逆温度落下法熱量測定を初めて行った。彼らは 1574 K から 1766 K にかけて Diopside の固相と液相のエンタルピーの差を直接測定し、 $\Delta H_{1665}^{Di} = 138.5$ kJ/mol を得た。この値は Stebbins *et al.* (1983) 及び Richet and Bottinga (1984b) によるそれまでの値とよく合っており、ガラス転移エンタルピーと $\Delta h_{Di}^{Tf_1-i-Tf_2-i}$ の補正に基づいてメルト

のエンタルピーを推定するという方法の正当性が確認された。

その後、Lange *et al.* (1991) は Ziegler and Navrotsky (1986) が用いたものと同じ検出器を用い、1403 K から 1762 K にかけて段階加熱による DSC 測定を行った。この実験では Diopside の融解の間のエンタルピー変化についての高精度のデータを得ることができ、Diopside が 1606 K で非調和融解を開始し、1650 K にかけて全体の 20% が融解し、残りの 80% はその後の 15 K で完全に融解することが観察された。さらに、融解エンタルピーに関しても、従来の研究と整合的な値 ($\Delta H_{\text{fus}}^{\text{Di}} = 137.7 \text{ kJ/mol}$) が得られた。

5-2-2 結晶の融解エンタルピー及びエントロピー

Diopside のように逆温度落下法や DSC などの直接熱量測定で融解熱が精密決定されている例はむしろ少なく、ほとんどの鉱物の ΔH_{Tm} は、溶解熱測定によるガラス転移エンタルピーと落下法熱量測定によるガラスとメルトのエンタルピーの差 (または比熱) を用いて間接的に決定されている。Richet and Bottinga (1984a, b) は、多数のケイ酸塩鉱物に対して、上記の Di で行った方法と同様な方法で、 $\Delta h_{\text{Tm}}^{\text{F}_1-\text{F}_2-i}$ の補正と融解熱の再決定を行っており、また Richet and Bottinga (1986) ではそれらをレビューするとともに一覧表にまとめている。本稿では、1980 年代後半以降に報告されたデータ (主に固相の比熱、ガラス化のエンタルピー) を用いて結晶の融解熱についての再計算を行った (詳細は付録 A1 に記す)。これらの値とその後報告された値も含め、鉱物及びケイ酸塩化合物の ΔH_{Tm} と ΔS_{Tm} ($= \Delta H_{\text{Tm}}/\text{Tm}$) の値を Table 4 にまとめた。

金属単体 (例えば、Na, K, Cu, Ag, Mg, Zn) の場合、 ΔS_{Tm} は 7.1~10.5 J/K-mol であり (Kubaschewski and Alcock, 1979)、種類によらず R に近いほぼ一定の値を示す。この経験則は ΔH_{Tm} が未知の金属や酸化物についてその値を ΔS_{Tm} と融点から推定するためにしばしば用いられており、Richards の法則として知られている。これに対し、ケイ酸塩鉱物と化合物の ΔS_{Tm} (J/K-g atom, 単位原子数あたりの融解エントロピー) は一般に 1.5 から 16 程度の大きさを示し、金属よりも顕著に大きな組成変化を有する。このためケイ酸塩鉱物では Richards の法則による ΔH_{Tm} の予測は適用できない。これらの ΔS_{Tm} がどのような規則性で決まるのかを考察する。

これまでに知られている最も大きな ΔS_{Tm} を示すケイ酸塩鉱物は Ni_2SiO_4 である ($\Delta S_{\text{Tm}}^{\text{Ni}_2\text{SiO}_4} = 16.4 \text{ J/K-g atom}$)。 Ni_2SiO_4 は非調和融解をするために融点 (1923 K) は相平衡関係からの推定値 (Hirschmann and Ghiorso, 1994) であり、大きな ΔS_{Tm} は逆温度落下法熱量測定で得られた

大きな ΔH_{Tm} に関係している。 Ni_2SiO_4 の ΔH_{Tm} は他のカンラン石端成分のそれと比較して約 2 倍の大きさを示す (Table 4)。これは、カンラン石構造では他の遷移金属と比較して 6 配位の Ni^{2+} が特に大きな結晶場安定化エネルギーを有し、融解によってそれが解放されるためであると解釈されている (Sugawara and Akaogi, 2003a)。カンラン石-メルト間の顕著に大きな Ni 分配係数と Ni-Mg 交換分配係数の組成依存性 (例えば、Takahashi, 1978; Hart and Davis, 1978; Beattie *et al.*, 1991) は、 Ni_2SiO_4 の大きな ΔH_{Tm} によって合理的に説明できる (Sugawara and Akaogi, 2003a)。

Fig. 6 に Table 1 に比熱データを示した鉱物および $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ と $\text{K}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ (Richet and Bottinga, 1985) についてのメルトの比熱、配置比熱 (それぞれガラス転移温度での値、 $\text{Cp}_{\text{conf.T}}^{\text{L}} = \text{Cp}_T^{\text{L}} - 3R$) と ΔS_{Tm} の関係を示す。 ΔS_{Tm} は Cp_T^{L} の増加により増加し、 $\text{Cp}_{\text{conf.T}}^{\text{L}}$ と類似した値をもつ。このことは、融解エントロピーが、その成分が融解する際の原子の配置状態の無秩序度と関連していることを示唆する。

結晶構造の類似する成分についてそれぞれの融解エントロピーの値を比較することで、その大きさの規則性やメルトの構造を概観することができる。例えば輝石類の ΔS_{Tm} は、En, Wo, Di については 6.3-8.3 J/K-g atom であるのに対し、Jd と Ac の ΔS_{Tm} はそれぞれ 5.3 及び 5.1 J/K-g atom と顕著に小さい。Jd と Ac がほぼ等しいを有することから、それぞれのメルト構造の類似性が示唆され、 $\text{NaFeSi}_2\text{O}_6$ メルトにおいて Fe^{3+} が Al^{3+} と同様に 4 配位を占めていることが想像される。長石類の ΔS_{Tm} は An が 6.2 J/K-g atom であるのに対し、Ab, Sa, Ne の ΔS_{Tm} はそれよりも小さな 2.9-3.9 J/K-g atom である。すべての鉱物の中では SiO_2 が最も小さな ΔS_{Tm} を示す ($\Delta S_{\text{Tm}}^{\text{Cristobalite}} = 1.5 \text{ J/K-g atom}$)。以上により、 ΔS_{Tm} がメルトの重合度あるいは SiO_2 量と関係していることがわかる。

ここで二通りの SiO_2 モル分率の計算方法を試してみよう。ひとつはすべての成分がメルトにおいて独立した酸化物 (SiO_2 , TiO_2 , Al_2O_3 , MgO , CaO , Na_2O ...) として振る舞うと仮定したモル分率である (model-1)。もうひとつは Al が Ca^{2+} , Na^+ , K^+ によって電荷補償を受けて 4 配位となり、 CaAl_2O_4 , NaAlO_2 , KAlO_2 成分を構成すると仮定したモル分率である (model-2)。後者のモル分率は、アルカリ及びアルカリ土類金属を含むアルミノシリケートメルトの粘性が $M/(M+Al) = 0.5$ で最大になり、その組成変化の比較から $\text{KAlO}_2 > \text{NaAlO}_2 > \text{CaAl}_2\text{O}_4 > \text{MgAl}_2\text{O}_4$ の順で仮定化学種を構成するとした Bottinga and Weill (1972) のモデルに従うものである。Fig. 7a は

Table 4. Melting temperatures and enthalpies and entropies of fusion of minerals and silicates.

	T _m K	ΔH _m kJ/mol	ΔS _m J/K-mol	ΔS _m J/K-atom	X _{SiO2} (mol) model-1 ^a Model-2 ^a Method ^a	References
Olivine						
Mg ₂ SiO ₄	2174	138.9 (±2.6)	63.9 (±1.2)	9.1 (±0.2)	0.333	SC+Cb
Fe ₂ SiO ₄	1490	89.3 (±1.1)	59.9 (±0.7)	8.6 (±0.1)	0.333	Drop
CaMgSiO ₄	1773 ^a	84.1	47.4	6.8	0.333	Drop
Ca ₂ MgSi ₂ O ₈	1848	125 (±15)	67.6 (±0.3)	4.8 (±0.6)	0.333	SC+Drop
Mn ₂ SiO ₄	1620	89.5 (±0.8)	55.2 (±0.3)	7.9 (±0.0)	0.333	Drop
Ni ₂ SiO ₄	1923 (±50) ^a	221 (±26)	114.9 (±13.5)	16.4 (±1.9)	0.333	TT-Drop
Co ₂ SiO ₄	1688	103 (±15)	61.0 (±8.9)	8.7 (±1.3)	0.333	TT-Drop
Pyroxene and pyroxenoid						
Mg ₂ SiO ₆	1834	139.0 (±5.8)	75.8 (±3.2)	7.6 (±0.3)	0.500	SC+Cb
Ca ₂ Si ₂ O ₆	1767	124.2 (±5.6)	70.3 (±3.2)	7.0 (±0.3)	0.500	SC+Drop
Ca ₂ SiO ₆	1817	114.6 (±5.6)	63.1 (±3.1)	6.3 (±0.3)	0.500	SC+Drop
CaMgSi ₂ O ₆	1665	137.9 (±1.0)	82.8 (±0.6)	8.3 (±0.1)	0.500	SC-Ca, TT-Drop, DSC
NaAlSi ₃ O ₈	1100 (±100) ^a	58.7 (±0.8)	53.4 (±0.7)	5.3 (±0.1)	0.500	SC+Cb
NaFeSi ₃ O ₈	1373 (±50) ^a	70.5 (±9.4)	51.3 (±6.8)	5.1 (±0.1)	0.500	TT-Drop
Feldspar and feldspathoid						
CaAl ₂ Si ₂ O ₈	1830	146.6 (±3.2)	80.1 (±1.7)	6.2 (±0.1)	0.500	SC+Cb
NaAlSi ₃ O ₈	1393	65.2 (±5.0)	46.8 (±2.2)	3.6 (±0.2)	0.750	SC+Cb
KAlSi ₃ O ₈	1500 (±100) ^a	56.8 (±2.3)	37.9 (±1.5)	2.9 (±0.1)	0.750	SC+Cb
NaAlSiO ₄	1720 (±40) ^a	46.4 (±0.5)	27.0 (±0.3)	3.9 (±0.0)	0.500	SC+Cb
Other minerals						
Mg ₂ Al ₂ Si ₂ O ₁₀	1570 (±30) ^a	241.9 (±12.0)	154.1 (±7.6)	7.7 (±0.4)	0.429	SC+Cb
Mg ₃ Al ₂ Si ₅ O ₁₅	1740 (±10) ^a	350.2 (±10)	201.3 (±5.7)	6.9 (±0.2)	0.556	SC+Cb
KMg ₂ Al ₂ Si ₂ O ₁₀ F ₂	1670	308.8 (±1.3)	184.9 (±0.8)	9.2 (±0.0)	0.333	Drop
Ca ₂ MgSi ₂ O ₇	1727	123.9 (±5.2)	71.7 (±1.9)	6.0 (±0.2)	0.400	SC+Drop
Ca ₂ Al ₂ SiO ₇	1868	172.1 (±6.0)	92.1 (±3.2)	7.7 (±0.3)	0.250	SC+Drop
SiO ₂	1999	8.92 (±1.0)	4.5 (±0.5)	1.5 (±0.2)	1.000	SC+Drop
SiO ₂	1700 ^a	9.4 (±1.0)	5.5 (±0.6)	1.8 (±0.2)	1.000	SC+Drop
Al ₂ O ₃	2323	107.5 (±5.4)	46.3 (±2.3)	9.3 (±0.5)	0.333	Drop
Fe _{9/8} O	1652	31.3 (±0.2)	18.9 (±0.1)	9.7 (±0.1)	0.333	Drop
CaTiSiO ₅	1670	123.8 (±0.4)	74.1 (±0.2)	9.3 (±0.0)	0.333	Drop
FeTiO ₃	1640	21.7 (±0.1)	13.2 (±0.1)	2.6 (±0.0)	0.333	Drop
Fe ₂ O ₃	1895	133.4 (±10.5)	70.4 (±5.5)	14.1 (±1.1)	0.333	TT-Drop
Fe ₃ O ₄	1870	138.1 (±8.4)	73.9 (±4.5)	10.6 (±0.6)	0.333	S-L-V
Mg ₃ Al ₂ O ₇	2408	107 (±11.0)	44.4 (±4.6)	6.3 (±0.7)	0.500	DSC
Other silicates						
Li ₂ SiO ₃	1474	12.2 (±0.3)	8.3 (±0.2)	1.4 (±0.0)	0.500	Drop
Na ₂ Si ₂ O ₅	1147	37.7 (±4.4)	32.9 (±3.8)	3.7 (±0.4)	0.667	SC+Drop
Na ₂ SiO ₃	1362	52.2 (±0.6)	38.3 (±0.4)	6.4 (±0.1)	0.500	Drop
K ₂ Si ₂ O ₅	1318	32.0 (±4.0)	24.3 (±3.0)	2.7 (±0.3)	0.667	SC+Drop
K ₂ SiO ₃	1249	19.6 (±4.0)	15.7 (±3.2)	2.6 (±0.5)	0.500	SC+Drop
Pb ₂ SiO ₄	1016	55.3	54.4	7.8	0.333	SC
PbSiO ₃	1037	36.7	35.4	7.1	0.500	SC

^a Metastable congruent melting
^b SiO₂ mole fraction as simple oxide components
^c SiO₂ mole fraction as SiO₂, NaAlO₂, KAlO₂, FeO, MgO, CaO etc
^d SC+Cb, solution calorimetry + heat capacity correction; Drop, drop calorimetry; TT-Drop, transposed-temperature drop calorimetry; DSC, differential scanning calorimetry; S-L-V, Solid-liquid-vapor(CO/CO₂) equilibrium

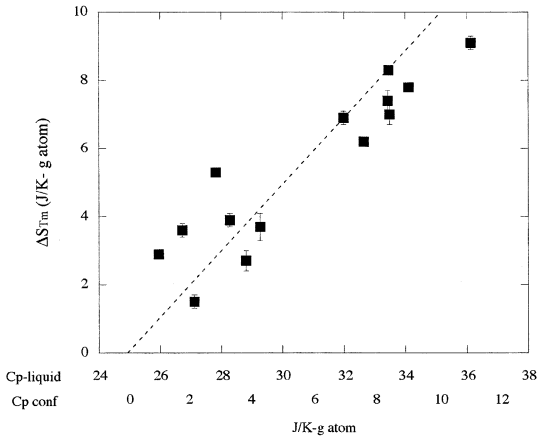


Fig. 6. Relationships between entropy of fusion of silicate minerals (An, Wo, Di, Py, Co, Qz, Ab, Jd, Ne, Sa, En and Fo) and crystals ($\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ and $\text{K}_2\text{Si}_2\text{O}_5$) and heat capacity or configurational heat capacity of those liquids at fictive temperature. Dotted line represent a 1:1 correlation between ΔS_{Tm} and $Cp^L_{Conf, Tr}$.

輝石類, 長石類および SiO_2 の ΔS_{Tm} と SiO_2 モル分率の関係である。model-2 のモル分率を用いると, model-1 の場合と比較して ΔS_{Tm} と SiO_2 量の負の相関がより明瞭となり, メルトにおける CaAl_2O_4 , NaAlO_2 , KAlO_2 種の存在を示唆している。

Table 4 のすべてのケイ酸塩鉱物とケイ酸塩化合物について ΔS_{Tm} と model-2 の SiO_2 モル分率の関係を Fig. 7 b に示す。ケイ酸塩鉱物の ΔS_{Tm} は X_{SiO_2} と負の相関があるが, いくつかの無機化合物の ΔS_{Tm} はこの規則性よりも小さな値である。オルソ, イノ及びフィロケイ酸塩化合物の ΔS_{Tm} と Cation field strength ($Z/(1.4+r)^2$, Z =価数, r =イオン半径 (\AA)) の関係を比較すると, 同一の X_{SiO_2} を有する結晶でも, イオンの大きさの増加につれて ΔS_{Tm} が小さくなる (Fig. 7c)。まとめると, ケイ酸塩結晶の ΔS_{Tm} は, メルトの重合度 (X_{SiO_2}) と陽イオンの大きさという2つの要因でコントロールされていることが示唆される。融解エントロピーとは, 結晶構造が壊れてメルト状態になった際の原子配置の無秩序度を表すという観点で考えると, より重合度が小さく, サイズの小さなカチオンから構成されるメルトであるほど ΔS_{Tm} が大きくなることは, 合理的であると思われる。

5-3 多成分系メルトの過剰エンタルピー

1980年代後半までは, 高温熱量計の使用温度上限の制約(約 1000 K 以下)によりメルトのエンタルピーを実測することが不可能であったために, 主に相平衡と元素分

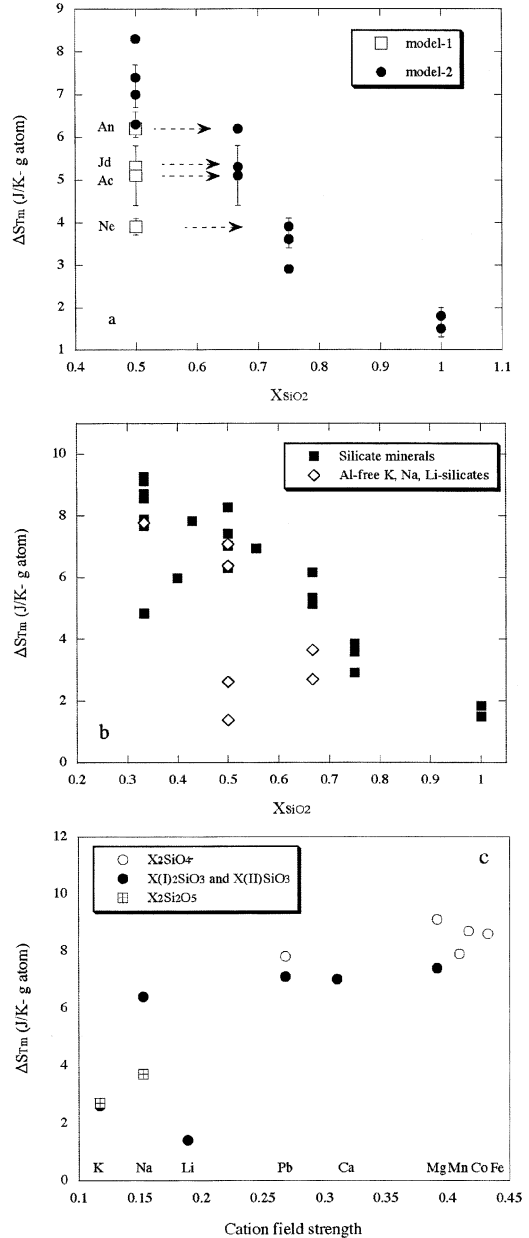


Fig. 7. Compositional variations of entropy of fusion of silicate minerals and crystals listed in Table 4. (a) Plot of ΔS_{Tm} for silicate minerals against mole fraction of SiO_2 by model-1 (An, Jd, Ac, Ne) and model-2 (all minerals); (b) plot of ΔS_{Tm} for silicate minerals and Al-free K, Na, Li-silicate crystals against mole fraction of SiO_2 by model-2; (c) plot of ΔS_{Tm} for ortho-, ino- and phyllosilicates against cation field strength. The cation field strength is defined as: $Z/(1.4+r)^2$, with Z being the nominal cation charge and r the Pauling-Ahrens radius in Angstroms.

配挙動の熱力学解析により H_{Ex} の組成依存性が定式化されてきた。ここでは、はじめに Di-An 系を例として相平衡解析による H_{Ex} の推定を行い、次に SiO_2 -MO 系メルトの相平衡解析から得られる H_{Ex} の値の一般的傾向について述べる。その後、熱量測定に基づく直接及び間接的な H_{Ex} の測定法を解説し、 K_2O - Na_2O - CaO - MgO - Al_2O_3 - SiO_2 系メルトの過剰エンタルピーの値をまとめる。

5-3-1 相平衡解析による過剰エンタルピーの予測

Di-An 系の相平衡関係を熱力学的に定式化することを考える。Fig. 4 に示したように、この系のメルトは $Cp_{Ex,a}^L = 0$ と仮定できるため、メルトおよび固相の化学ポテンシャルは式 (18) より、それぞれ

$$\mu_{i,T}^L = H_{i,T}^L - TS_{i,T}^L + \left(\frac{\partial S_{Mix}^L}{\partial n_i^L} \right) + (1 - X_i^L)^2 W_H \quad (24a)$$

$$\mu_{i,T}^S = H_{i,T}^S - TS_{i,T}^S + RT \ln a_i^S \quad (24b)$$

となる。ここで、 i は Di または An を表す。Di-An 系でメルトと共存している固相は実際には純相ではなく、Di は微量の $CaAl_2Si_2O_8$ 及び $Mg_2Si_2O_6$ 成分、An は微量の $CaMgSi_3O_8$ 成分を固溶する (Murphy, 1977)。従って、固相のモル分率、 X_i^S は 1 よりわずかに小さい。しかし、これらの固溶体は正の過剰エンタルピー (Sack and Ghiorso, 1994b; Sugawara, 2001) を有し、 γ_i^S が 1 よりもわずかに大きい。故に、見かけ上は $a_i^S = X_i^S \gamma_i^S = 1$ と近似できるとすれば、化学平衡条件では固相と液相の化学ポテンシャルが等しい ($\mu_{i,T}^L = \mu_{i,T}^S$) ことにより、

$$0 = (H_{i,T}^L - H_{i,T}^S) - T(S_{i,T}^L - S_{i,T}^S) + \left(\frac{\partial S_{Mix}^L}{\partial n_i^L} \right) + (1 - X_i^L)^2 W_H$$

$$H_{i,T}^L - H_{i,T}^S = \Delta H_{Tm_i} + \int_{Tm_i}^T (Cp_{i,T}^L - Cp_{i,T}^S) dT$$

$$S_{i,T}^L - S_{i,T}^S = \Delta S_{Tm_i} + \int_{Tm_i}^T \frac{(Cp_{i,T}^L - Cp_{i,T}^S)}{T} dT \quad (25)$$

を得る。

S_{Mix}^L については 2 つのモデルを試みてみよう。ひとつは、メルトが $CaAl_2Si_2O_8$ と $CaMgSi_2O_6$ という分子の無秩序混合から成ると仮定するモデルで、この場合は式 (17a) により計算される (単純酸化物モデル)。もうひとつは、メルトが 4 配位格子 (Tetrahedral sublattice) と中間格子 (Interstitial sublattice) を持つ構造を成し、前者では Si と Al が、後者では Ca と Mg が無秩序混合すると仮定するモデルである (2 格子モデル, Two-lattice model)。この場合の S_{Mix}^L は式 (16) を用いて、

$$S_{Mix}^L = -R \left[X_{An}^L \ln \left(\frac{16X_{An}^L}{(2 - X_{An}^L)(1 + X_{An}^L)^4} \right) + X_{Di}^L \ln \left(\frac{4(1 - X_{An}^L)}{(1 + X_{An}^L)^2(2 - X_{An}^L)^2} \right) \right] \quad (26)$$

となる (詳しくは Weill *et al.*, 1980 を参照)。Table 4 の融解熱、Table 1 のメルトの比熱及び Richet and Fiquet (1991) による Di と An の比熱を用いて、式 (25) から計算される Di-An 系のリキダスと、Osborn (1942) による相平衡実験の結果を比較した (Fig. 8)。 $X_{An} = 40$ wt% (Di と An のリキダスの交点) におけるリキダス温度を比較すると、 $W_H = 0$ を仮定するとき、単純酸化物モデルでは Di と An のリキダスが実際よりもそれぞれ 48 および 87 K 高く計算され、Two-lattice モデルではそれぞれ 15 および 90 K 高く計算される。計算と実験のリキダスが一致するように W_H を求めると、単純酸化物モデルでは $W_H = -21$ kJ/mol²、Two-lattice モデルでは $W_H = -15$ kJ/mol² が得られた。従って、式 (17b) により $X_{An}^L = 50$

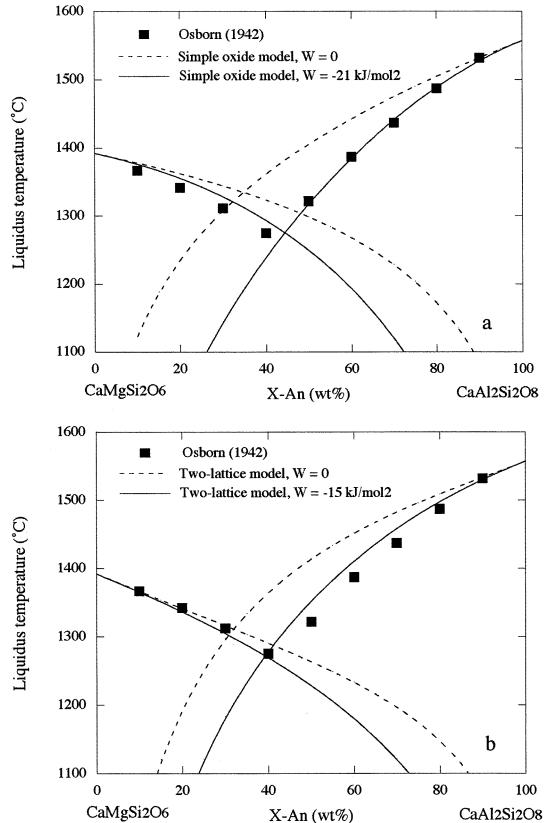


Fig. 8. Comparisons between observed and calculated liquids temperatures of An-Di system. (a) Simple oxide model; (b) two-lattice model.

mol% における過剰エンタルピーを求めると、それぞれ $H_{\text{Ex}}^{\text{L}} = -5.3 \text{ kJ/mol}$ および $H_{\text{Ex}}^{\text{S}} = -3.8 \text{ kJ/mol}$ となる。 H_{Ex}^{L} は Di と An の融解エンタルピー (Table 4) と比較して 3-4% 程度の大きさでしかないが、最大 90 K ものリキダス温度の降下を生み出す原因となっている。従って、熱力学計算によるマグマの相平衡予測において、シリケートメルトが有する小さな過剰エンタルピーの値を考慮することはとても重要である。

Table 5 には、 $\text{SiO}_2\text{-M}_x\text{O}$ 系 ($M = \text{Fe, Co, Mn, Zn, Mg, Ca, Na, K}$) に対する同様な相平衡解析 (一部は熱量測定) から計算されるそれぞれのメルトの $X_{\text{SiO}_2}^{\text{L}} = 0.5$ における過剰エンタルピーの値 (Reyes and Gaskell, 1983 および Havrotsky, 1994 によるコンパイル図から読み取った値), 1743 K におけるクリストバライトのリキダス組成及びそれぞれのイオンポテンシャル (イオン価数を $F = 119 \text{ pm}$ を定義定数としたイオン半径 (結晶イオン半径) で割った値) をまとめた。 $\text{SiO}_2\text{-M}_x\text{O}$ 系の相平衡解析による H_{Ex}^{L} の推定では、(1) H_{Ex}^{L} が $S_{\text{mix}}^{\text{L}}$ のモデルに依存する (2) 計算に用いているほとんどの酸化物の ΔH_{Tm} が推定値である、(3) SiO_2 固相は微量の MO 成分を固溶するが、固溶体を作ることによる固相活量の変化は考慮されていない、という 3 つの欠点がある。従って、得られる H_{Ex}^{L} が定量的に正しい保証は無いが、大きさの傾向など定性的な議論をする上では問題無いものと考えられる。

$\text{SiO}_2\text{-M}_x\text{O}$ 系メルトでは、イオンポテンシャルが減少するにつれて H_{Ex}^{L} が減少し、クリストバライトのリキダス組成はより SiO_2 に富む側にシフトする。 H_{Ex}^{L} の減少は $\gamma_{\text{SiO}_2}^{\text{L}}$ を減少させるため、クリストバライトの飽和に必要なある一定の SiO_2 活量を保つために $X_{\text{SiO}_2}^{\text{L}}$ を増加させる必要がある ($a_{\text{SiO}_2}^{\text{L}} = \gamma_{\text{SiO}_2}^{\text{L}} X_{\text{SiO}_2}^{\text{L}}$)。これが、クリストバライトのリキダス組成の変化として観察されている。

これらの系の H_{Ex}^{L} が $X_{\text{SiO}_2}^{\text{L}} = 0.5$ においていずれも負の値であることは、 $X_{\text{SiO}_2}^{\text{L}} = 0.5$ では、混合によって、エネルギー的により安定な新たな化学種の形成とそれらの再配置が生じていることを示す。共有結合性が小さくイオン結合性の大きな成分であるほど構造変化の自由度が大きくなり、従ってより安定な化学種と配置を取る確率が高くなると想像され、これがイオンポテンシャルと H_{Ex}^{L} の相関として観察されていると考えられる。

相平衡図を見ると、 $\text{SiO}_2\text{-M}_x\text{O}$ ($M = \text{Fe, Co, Mn, Zn, Mg, Ca}$) 系においては SiO_2 に富む組成で液相不混和を生ずるが、 $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O}$ 及び K_2O 系では観察されない。このことは、 $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O}$ 及び K_2O 系がより低い H_{Ex}^{L} を有することと調和的である。いずれの系も $X_{\text{SiO}_2}^{\text{L}} = 0.5$ では H_{Ex}^{L} が負であるが、液相不混和の存在は $X_{\text{SiO}_2}^{\text{L}} > 0.5$ の組成領域で H_{Ex}^{L} が正に転ずることを意味する。 Reyes and

Table 5. Excess enthalpies at $X_{\text{SiO}_2} = 0.5$ and SiO_2 contents of cristobalite liquidus at 1743K in the $\text{M}_x\text{O-SiO}_2$ system and ionic potential (Z/r) of cation M.

Cation	Z/r^a	Hex at $X_{\text{SiO}_2} = 0.5^b$ kJ/mol	X_{SiO_2} at 1743K mol%
Fe	2.67	-6.7	46.7
Co	2.53	-10.7	44.4
Mn	2.47	-18.7	51.2
Mg	2.33	-35.8	
Zn	2.27	-29.0	61.4
Ca	1.75	-59.2	63.4
Na	0.86	-72.0	89
K	0.66	-88.0	93.2

^a Z = cation charge, r = crystal ionic radius in Angstroms (Shannon, 1976)

^b Values from Reyes and Gaskell (1983) and Navrotsky (1994)

Gaskell (1983) によるコンパイルではこの組成領域の H_{Ex}^{L} は示されていないものの、一般に $\text{SiO}_2\text{-M}_x\text{O}$ 系メルトの H_{Ex}^{L} は、(例えば、式 (17b) では近似することのできない) $X_{\text{SiO}_2}^{\text{L}}$ に関して著しく非対称な組成依存性を有するものと考えられる。

5-3-2 熱量測定実験による過剰エンタルピーの測定

熱量測定によって、相平衡解析とは独立に H_{Ex}^{L} の値を決定することが可能である。その方法としては、(1) メルトに対する直接熱量測定、(2) ガラスの H_{Ex}^{L} とメルトの落下法熱量測定データの組み合わせによる間接的方法、(3) ガラスの H_{Ex}^{L} と比熱データを用いる間接的方法、の 3 つの方法がある。

(1) の直接的な熱量測定としては、逆温度落下法熱量測定と DSC による方法がある。端成分及び目的の混合組成の固相を用いて、端成分の融点以上の温度で逆温度落下法熱量測定を行うことにより、 $H_{\text{L},\text{T}}^{\text{L}} - H_{\text{L},298}^{\text{S}}$ と $H_{\text{L},\text{T}}^{\text{L}} - H_{\text{L},298}^{\text{S}}$ が得られる。これらの差を取ることで $H_{\text{Ex},\alpha,\text{T}}^{\text{L}}$ が求まる：

$$H_{\text{Ex},\alpha,\text{T}}^{\text{L}} = (H_{\alpha,\text{T}}^{\text{L}} - H_{\alpha,298}^{\text{S}}) - \sum_i X_i (H_{i,\text{T}}^{\text{L}} - H_{i,298}^{\text{S}}) \quad (27)$$

いくつかの鉱物の融点 (Table 4) は、現在の逆温度落下法熱量測定装置の測定温度上限 (約 1800 K) よりも高いが、もしも端成分の C_p^{L} , C_p^{S} , $\Delta H_{i,\text{Tm}}$ が十分な精度で求まっているならば、上式の最後の項をそれらの文献値を用いて、計算することができる。すなわち、

$$H_{\text{Ex},\alpha,\text{T}}^{\text{L}} = (H_{\alpha,\text{T}}^{\text{L}} - H_{\alpha,298}^{\text{S}}) - \sum_i X_i \left(\int_{298}^{\text{Tm}_i} C_p^{\text{S}} dT + \Delta H_{i,\text{Tm}_i} + \int_{\text{Tm}_i}^{\text{T}} C_p^{\text{L}} dT \right) \quad (28)$$

この方法は、ガラスの H_{Ex}^{L} に基づく方法 (式 32) と比較して少ない実験回数で直接的に H_{Ex}^{L} が得られる利点があ

る。しかし後述するように、鉱物混合組成のメルトで観察される H_{Ex}^L は、一般に逆温度落下法熱量測定の見誤差 ($\sim \pm 15 \text{ kJ/mol}$) よりも小さな値であるために、(大きな H_{Ex}^L を示す例外的な系を除いて) 定量的な検出が困難であるという欠点がある。

DSC による測定では、混合組成の融解開始温度 (ソリダス, T_S) から融解終了温度 (リキダス, T_L) に渡る吸熱量, $H_{\alpha, T_L}^L - H_{\alpha, T_S}^S$ が得られる。式 (28) の T と 298 K を、それぞれ T_L と T_S に置き換え、

$$H_{Ex, \alpha, T_L}^L = (H_{\alpha, T_L}^L - H_{\alpha, T_S}^S) - \sum_i X_i \left(\int_{T_S}^{T_{m_i}} C_p^S dT + \Delta H_{i, T_{m_i}} + \int_{T_{m_i}}^{T_L} C_p^L dT \right) \quad (29)$$

より H_{Ex, α, T_L}^L が得られる。この方法には逆温度落下法熱量測定と比較して誤差が少ない ($\sim \pm 5 \text{ kJ/mol}$) という利点と、 T_L と T_S の温度差が大きくなると DSC 測定においてソリダス温度 (熱流量の温度変化における吸熱反応の開始点) が検出しにくいために、共融点またはそれに近い組成以外では実験が困難であるという欠点がある。

(2) のガラスの H_{Ex}^G とメルトの落下法熱量測定を組み合わせた方法とは、次のようなものである。ガラスの過剰エンタルピーは次式で定義される:

$$H_{Ex, \alpha, T}^G(Tf_2 - \alpha) = H_{\alpha, T}^G(Tf_2 - \alpha) - \sum_i X_i H_{i, T}^G(Tf_2 - \alpha) \quad (30)$$

上式に式 (11) と $0 = H_{\alpha, 298}^G(Tf_1 - \alpha) - H_{\alpha, 298}^G(Tf_1 - \alpha) + \sum_i X_i H_{i, 298}^G(Tf_1 - \alpha) - \sum_i X_i H_{i, 298}^G(Tf_1 - \alpha)$ を加え、 $H_{Ex, \alpha, T}^G$ について解くと、

$$H_{Ex, \alpha, T}^L = H_{Ex, \alpha, T_{Sc}}^G(Tf_2 - \alpha) + (H_{\alpha, T}^L - H_{\alpha, 298}^G(Tf_1 - \alpha)) - \sum_i X_i (H_{i, T}^L - H_{i, 298}^G(Tf_1 - \alpha)) - (H_{\alpha, T_{Sc}}^G(Tf_2 - \alpha) - H_{\alpha, 298}^G(Tf_1 - \alpha)) + \sum_i X_i (H_{i, T_{Sc}}^G(Tf_2 - \alpha) - H_{i, 298}^G(Tf_1 - \alpha)) \quad (31)$$

となる。式 (31) の最後の 2 項を比熱を用いて表すと、

$$H_{Ex, \alpha, T}^L = H_{Ex, \alpha, T_{Sc}}^G(Tf_2 - \alpha) + (H_{\alpha, T}^L - H_{\alpha, 298}^G(Tf_1 - \alpha)) - \sum_i X_i (H_{i, T}^L - H_{i, 298}^G(Tf_1 - \alpha)) - \int_{298}^{T_{Sc}} C_p^G_{Ex, \alpha} dT + \sum_i X_i \left[\int_{T_{f_2-i}}^{Tf_2 - \alpha} (C_p^L - C_p^G) dT - \int_{T_{f_1-i}}^{Tf_1 - \alpha} (C_p^L - C_p^G) dT \right] + \int_{T_{f_1-\alpha}}^{Tf_2 - \alpha} (C_p^L_{Ex, \alpha} - C_p^G_{Ex, \alpha}) dT \quad (32)$$

を得る。 $Cp_{Ex, \alpha}^G = 0$ 及びガラスの仮想温度の組成依存性は仮想温度に依らない ($Tf_{1-\alpha} - Tf_{1-i} = Tf_{2-\alpha} - Tf_{2-i}$) と仮定すると、式 (32) は

$$H_{Ex, \alpha, T}^L = H_{Ex, \alpha, T_{Sc}}^G(Tf_2 - \alpha) + (H_{\alpha, T}^L - H_{\alpha, 298}^G(Tf_1 - \alpha)) - \sum_i X_i (H_{i, T}^L - H_{i, 298}^G(Tf_1 - \alpha)) - \int_{Tf_2 - \alpha}^{Tf_1 - \alpha} C_p^L_{Ex, \alpha} dT \quad (33)$$

と単純化できる。混合組成のガラスとその端成分ガラスのそれぞれについて温度 T_{Sc} で溶解熱測定を行い、それらの差からガラスの過剰エンタルピーが得られる:

$$H_{Ex, \alpha, T_{Sc}}^G(Tf_2 - \alpha) = \sum_i X_i (H_{i, T_{Sc}}^{Sol} - H_{i, T_{Sc}}^G(Tf_2 - \alpha)) - (H_{\alpha, T_{Sc}}^{Sol} - H_{\alpha, T_{Sc}}^G(Tf_2 - \alpha)) \quad (34)$$

この値 ($H_{Ex, \alpha, T_{Sc}}^G(Tf_2 - \alpha)$) と落下法熱量測定による $H_{\alpha, T}^L - H_{\alpha, 298}^G(Tf_1 - \alpha)$ と $H_{i, T}^L - H_{i, 298}^G(Tf_1 - \alpha)$ および $Cp_{Ex, \alpha}^L$ を式 (33) に代入することで $H_{Ex, \alpha, T}^L$ が得られる。

式 (33) の $H_{\alpha, T}^L - H_{\alpha, 298}^G(Tf_1 - \alpha)$ と $H_{i, T}^L - H_{i, 298}^G(Tf_1 - \alpha)$ をメルトとガラスの比熱を用いて表すと、

$$H_{Ex, \alpha, T}^L = H_{Ex, \alpha, T_{Sc}}^G(Tf_2 - \alpha) + \sum_i \int_{Tf_1 - \alpha}^{Tf_1 - i} X_i (C_p^L - C_p^G) dT + \int_{Tf_1 - \alpha}^T C_p^L_{Ex, \alpha} dT - \int_{Tf_2 - \alpha}^{Tf_1 - \alpha} C_p^L_{Ex, \alpha} dT \quad (35)$$

を得る。これが (3) のガラスの H_{Ex}^G と比熱の組み合わせによる方法である。

この方法は式 (33) による方法と比較して (もしも混合組成での仮想温度と端成分の比熱、仮想温度が正確に決まっているならば) より少ない実験回数で $H_{Ex, \alpha, T}^L$ が得られるという利点があるが、 $\int_{Tf_1 - \alpha}^T C_p^L_{Ex, \alpha} dT$ 項による $H_{Ex, \alpha, T}^L$ の温度依存性が生ずるために、現在のところあまり調べられていない $Cp_{Ex, \alpha}^L$ の値が計算に必要なという欠点がある。しかし次章で述べるように、 $H_{Ex, \alpha, T_{Sc}}^G(Tf_2 - \alpha)$ の測定誤差と $Tf_{1-\alpha}$ の推定で生ずる誤差を考慮してもメルトの過剰エンタルピーを $\pm 2 \text{ kJ/mol}$ 程度の精度で求めることができるため、もしも $Cp_{Ex, \alpha}^L = 0$ と仮定できるならば、シリケートメルトが有する小さな $H_{Ex, \alpha, T}^L$ の決定に有効な手段であると考えられる。

5-3-3 鉱物混合組成メルトの過剰エンタルピー

マグマ組成のメルトのエンタルピーを定式化することを目的とすると、単純な酸化物混合系メルト (例えば $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 系) の H_{Ex}^L よりも、鉱物端成分の混合メルト (例えば $\text{SiO}_2\text{-CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8\text{-CaSiO}_3$, $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8\text{-Ca}_2\text{AlSi}_2\text{O}_7$

CaSiO₃) の H_{ex}° を知ることの方がより現実的で重要でもある。その理由は、(1) 酸化物混合系ではリキダス温度が熱量測定装置の使用上限温度よりも高い組成範囲とガラス化しない組成範囲が広く、熱量測定が可能な組成に限られる、(2) 酸化物混合系では端成分が高融点であるために、混合組成のエンタルピーの絶対値を求める基準となる端成分のエンタルピー（融解熱）がほとんど決まっておらず、近い将来も熱量測定によって決定できる見込みがない、(3) 酸化物混合系の大きな H_{ex}° (Table 5) は混合に起因するメルトの著しい構造変化を示唆し、 H_{ex}° に複雑な組成依存性が存在すると考えられる。しかし鉱物端成分の組み合わせの組成範囲内ならば H_{ex}° はより小さくなり、 H_{ex}° や S_{max}° の組成変化の定式化においても、より単純なモデルで済むと考えられるからである。

本稿では、これまでに熱量測定に基づいて H_{ex}° または H_{ex}° が報告されている系をまとめるとともに、既報のガラスの過剰エンタルピーと比熱または落下法熱量測定データを用いて式 (35) 又は (33) により H_{ex}° を新たに決定した (式 35 における $Tf_{1-\alpha}$ の推定方法については付録 A2 に記した)。なお、 H_{ex}° を求めるに際して端成分の熱力学データが利用可能な場合には、すべての文献の実験データに関して、Table 1 の比熱と Table 4 の融解熱および最新の固相の比熱データ (例えば、Courtial *et al.*, 2000; Bouhifd *et al.*, 2002) を用いて端成分のエンタルピーを再決定し、それを基準にして H_{ex}° の再計算を行った。

現段階でメルトの H_{ex}° および H_{ex}° が得られている実験系を Table 6 にまとめた。それらのデータに基づく 2 成分系の H_{ex}° の値の組成変化を Fig. 9 に示す。なお、Fig. 9 の H_{ex}° は (一部の DSC 測定による値を除いて) いずれも 1773 K の値であり、もしも $Cp_{\text{ex},\alpha}^{\circ}=0$ と仮定できるならば、式 (13) により H_{ex}° は温度に依存しない。各図中での点線は、 H_{ex}° の測定値に対して式 (17b) を適用して得られる過剰エンタルピーの組成変化を表す。

An-Di 系、An-Ab 系、Ab-Di 系 (Fig. 9a, b, c) では、ガラスの溶解熱測定による H_{ex}° 、 H_{ex}° と落下法熱量測定データを用いて式 (33) より計算された H_{ex}° (間接測定)、 H_{ex}° と比熱データを用いてを用いて式 (35) により計算された H_{ex}° (間接測定)、及び逆温度落下法による H_{ex}° (直接測定) の 4 種類のデータがそろっており、それらを比較することができる。これらの系における間接測定と直接測定の H_{ex}° を比較すると、前者は複数のデータの組み合わせにより求めた値であるにも関わらず、それらの誤差を考慮しても直接測定よりも誤差が少ない ($\sim \pm 2$ kJ/mol)。逆温度落下法による直接測定は An-Ab-Di 系の他、An-Fo 系 (Fig. 9d) および An-Wo 系 (Fig. 9m) においても試みられており、いずれも H_{ex}° には $\sim \pm 15$ kJ/mol

の誤差がある。もしも間接測定による H_{ex}° が正しいとすると、直接測定による誤差はそれぞれの系のメルトの過剰エンタルピーとほぼ等しいか、またはそれ以上の大きさであり、過剰エンタルピーの定量測定には向いていないことになる。

An-Di 系の H_{ex}° は $X_{\text{An}}^{\text{L}}=0.5$ において -5 ± 2 kJ/mol である (Fig. 9a)。これは前述の相平衡解析から得られた値 (単純酸化物モデルで $H_{\text{ex}}^{\circ} = -5.3$ kJ/mol, Two-lattice モデルで $H_{\text{ex}}^{\circ} = -3.8$ kJ/mol) と調和的である。

Ab-Di 系はガラスとメルトの過剰エンタルピーのいずれも正の値を示す (Fig. 9c)。 H_{ex}° と比熱データによる間接法 (式 35) において $Cp_{\text{ex},\alpha}^{\circ}=0$ と仮定すると、 X_{Ab} において H_{ex}° は 6.3 kJ/mol と求まる。しかし式 (23) による $Cp_{\text{ex},\alpha}^{\circ}$ を考慮すると、1373 K \sim 1973 K の温度に対して $H_{\text{ex}}^{\circ} = 15 \sim 33$ kJ/mol が得られる。これらの値は、落下法を用いた間接測定および逆温度落下法による直接測定の値とほぼ一致している。従って、Ab-Di 系の正の大きな H_{ex}° はこの系の正の過剰比熱の存在に起因していることが分かる。同様に考えると、SiO₂-K₂O 系の H_{ex}° が大きな負の値 (Table 5) であることは、この系のメルトが負の過剰比熱を有する (Richet and Bottinga, 1985) こと由来していると考えられる。

メルトはガラスと比較して過剰エンタルピーが概ね正の側にシフトしている (Fig. 9a, b, c, d, f, g, i, j)。これは、 H_{ex}° と H_{ex}° の関係式 (式 35) において $Cp_{\text{L}}^{\circ} - Cp_{\text{G}}^{\circ}$ が常に正の値であり (Fig. 3)、また混合組成のガラスの仮想温度 ($Tf_{1-\alpha}$, $Tf_{1-i} > Tf_{1-\alpha} > Tf_{1-j}$) は端成分の仮想温度の平均 ($X_i Tf_{1-i} + X_j Tf_{1-j}$) よりも一般に低い傾向があることに起因している (付録 A2 を参照)。

各 2 成分系メルトの H_{ex}° の大きさを比較することで、シリケイトメルトの過剰エンタルピーの大きさを決定する要因について考察することができるだろう。Table 7 にそれぞれの系の相互作用係数 W_{H} と $X_i=0.5$ における過剰エンタルピーの値をまとめた。ただし、 H_{ex}° を単純に比較することは出来ず、次のような再計算が必要である。まず、系によって端成分の取り方が異なるため (例えば、SiO₂ と Si₄O₈, CaSiO₃ と Ca₂Si₂O₆)、 H_{ex}° を gram formula weight 基準に換算した。次に、系によって交換反応に関与している成分のモル数が異なるので、これを補正する。メルトを構成する成分を、前章 (5-2-2. 結晶の融解エンタルピー及びエントロピー) での議論と同様に、SiO₂, NaAlO₂, KAlO₂ 等の酸化物成分の組み合わせとして考える。このとき $X_i=0.5$ において、例えば Ab-Di 系では $0.25\text{SiO}_2 + 0.25\text{NaAlO}_2 \rightleftharpoons 0.25\text{CaO} + 0.25\text{MgO}$ の交換反応が生じていると考えることができる。ここで反応に関与している成分は 0.5 モルである。一方、Ab-Sa 系

Table 6. Data list of excess enthalpy of silicate liquids.

Composition	n ^a	Method ^b	References ^c	Sources of Hex of glass ^c
CaAl ₂ Si ₂ O ₈ -CaMgSi ₂ O ₆	5	SC+Cp, SC+Drop	(1)	(10)
CaAl ₂ Si ₂ O ₈ -NaAlSi ₃ O ₈	4	SC+Cp, SC+Drop	(1)	(10)
NaAlSi ₃ O ₈ -CaMgSi ₂ O ₆	4	SC+Drop	(1)	(10)
CaAl ₂ Si ₂ O ₈ -NaAlSi ₃ O ₈ -CaMgSi ₂ O ₆	12	SC+Drop	(1)	(10)
CaAl ₂ Si ₂ O ₈ -Si ₄ O ₈	6	SC+Cp	(1)	(10)
NaAlSi ₃ O ₈ -Si ₄ O ₈	3	SC+Cp	(1)	(10)
CaAl ₂ Si ₂ O ₈ -NaAlSi ₃ O ₈ -Si ₄ O ₈	8	SC+Cp	(1)	(10)
NaAlSi ₃ O ₈ -KAlSi ₃ O ₈	6	SC+Cp	(1)	(11)
KAlSi ₃ O ₈ -Si ₄ O ₈	4	SC+Cp	(1)	(11)
NaAlSi ₃ O ₈ -KAlSi ₃ O ₈ -Si ₄ O ₈	16	SC+Cp	(1)	(11)
NaAlSi ₃ O ₈ -KAlSi ₃ O ₈	3	SC+Cp	(1)	(12)
NaAlSi ₃ O ₈ -Si ₄ O ₈	1	SC+Cp	(1)	(12)
Ca ₂ Si ₂ O ₆ -Mg ₂ Si ₂ O ₆	6	SC+Cp	(1)	(13)
CaAl ₂ Si ₂ O ₈ -CaMgSi ₂ O ₆	7	TT-drop	(2)	
CaAl ₂ Si ₂ O ₈ -NaAlSi ₃ O ₈	5	TT-drop	(2)	
NaAlSi ₃ O ₈ -CaMgSi ₂ O ₆	3	TT-drop	(2)	
CaAl ₂ Si ₂ O ₈ -NaAlSi ₃ O ₈ -CaMgSi ₂ O ₆	5	TT-drop	(2)	
CaAl ₂ Si ₂ O ₈ -Mg ₂ SiO ₄	4	TT-drop	(2)	
CaMgSi ₂ O ₆ -Mg ₂ SiO ₄	1	SC+Cp	(1)	(14)
CaAl ₂ Si ₂ O ₈ -Mg ₂ SiO ₄	2	SC+Cp	(1)	(14)
CaAl ₂ Si ₂ O ₈ -CaMgSi ₂ O ₆ -Mg ₂ SiO ₄	9	SC+Cp	(1)	(14)
CaSiO ₃ -CaAl ₂ Si ₂ O ₇	2	SC+Drop	(3)	
CaAl ₂ Si ₂ O ₈ -CaSiO ₃	2	SC+Drop	(3)	
CaAl ₂ Si ₂ O ₈ -CaAl ₂ Si ₂ O ₇	1	SC+Drop	(3)	
CaAl ₂ Si ₂ O ₈ -CaSiO ₃ -CaAl ₂ Si ₂ O ₇	3	SC+Drop	(3)	
CaMgSi ₂ O ₆ -CaSiO ₃	5	TT-drop	(4)	
CaAl ₂ Si ₂ O ₈ -CaSiO ₃	4	TT-drop	(4)	
CaAl ₂ Si ₂ O ₈ -CaSiO ₃ -CaMgSi ₂ O ₆	9	TT-drop	(4)	
CaAl ₂ Si ₂ O ₈ -CaMgSi ₂ O ₆ -Mg ₂ SiO ₄	1	TT-drop	(5)	
CaSiO ₃ -Ca ₂ MgSi ₂ O ₇	9	SC+Drop	(6)	
CaAl ₂ Si ₂ O ₈ -CaMgSi ₂ O ₆ -Mg ₂ SiO ₄ -MgSiO ₃	3	TT-drop	(7)	
CaAl ₂ Si ₂ O ₈ -CaMgSi ₂ O ₆ -Mg ₂ SiO ₄	1	DSC	(8)	
CaAl ₂ Si ₂ O ₈ -CaMgSi ₂ O ₆	1	DSC	(8)	
CaMgSi ₂ O ₆ -Ca ₂ MgSi ₂ O ₇	1	DSC	(8)	
CaAl ₂ Si ₂ O ₈ -Ca ₂ MgSi ₂ O ₇	1	DSC	(8)	
CaMgSi ₂ O ₆ -SiO ₂	1	DSC	(8)	
Na ₂ SiO ₃ -Fe ₂ O ₃ -SiO ₂	4	TT-drop	(9)	
Total		162		

^a Number of experiments

^b Abbreviation is the same as Table 4

^c (1) This study; (2) Navrotsky et al. (1989); (3) Kosa et al. (1992); (4) Tarina et al. (1994); (5) Kojitani and Akaogi (1995); (6) Adamkovicova et al. (1996); (7) Kojitani and Akaogi (1997); (8) Sugawara and Akaogi (2003b); (9) Sugawara and Akaogi (2004); (10) Navrotsky et al. (1980); (11) Hervig and Navrotsky (1984); (12) Hovis (1984); (13) Hervig et al. (1985); (14) Navrotsky et al. (1990)

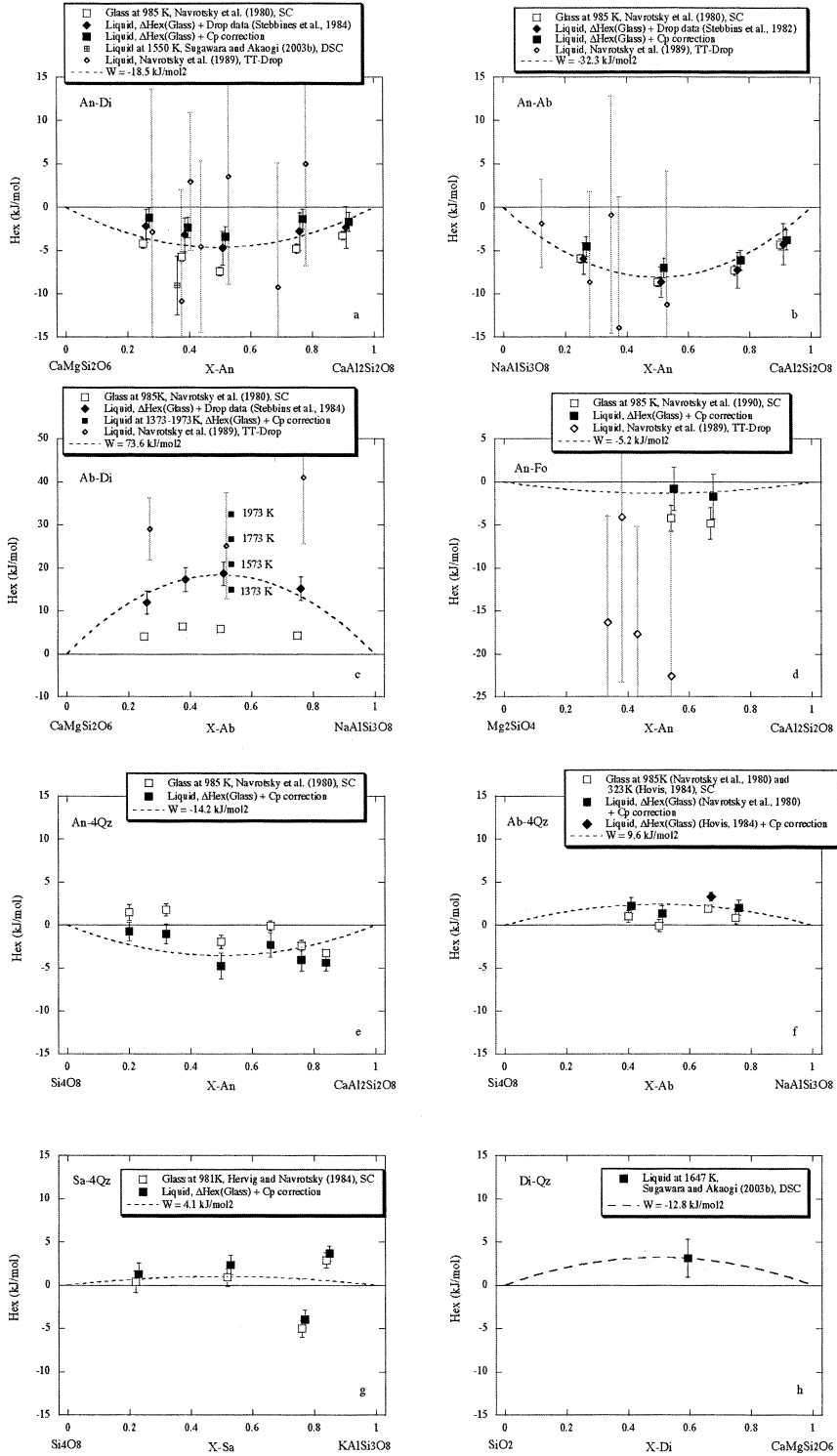


Fig. 9. Excess enthalpies of pseudobinary silicate liquids and glasses. (a) An-Di; (b) An-Ab; (c) Ab-Di; (d) An-Fo; (e) An-4Qz; (f) Ab-4Qz; (g) Sa-4Qz; (h) Di-Qz; (i) Ab-Sa; (j) En-Wo; (k) Wo-Ak; (l) Wo-Ge; (m) An-Wo; (n) An-Ak; (o) Di-Ak; (p) An-Ge. Dotted lines in each figure represent variations of H_{ex}^L approximated with a symmetric simple solution.

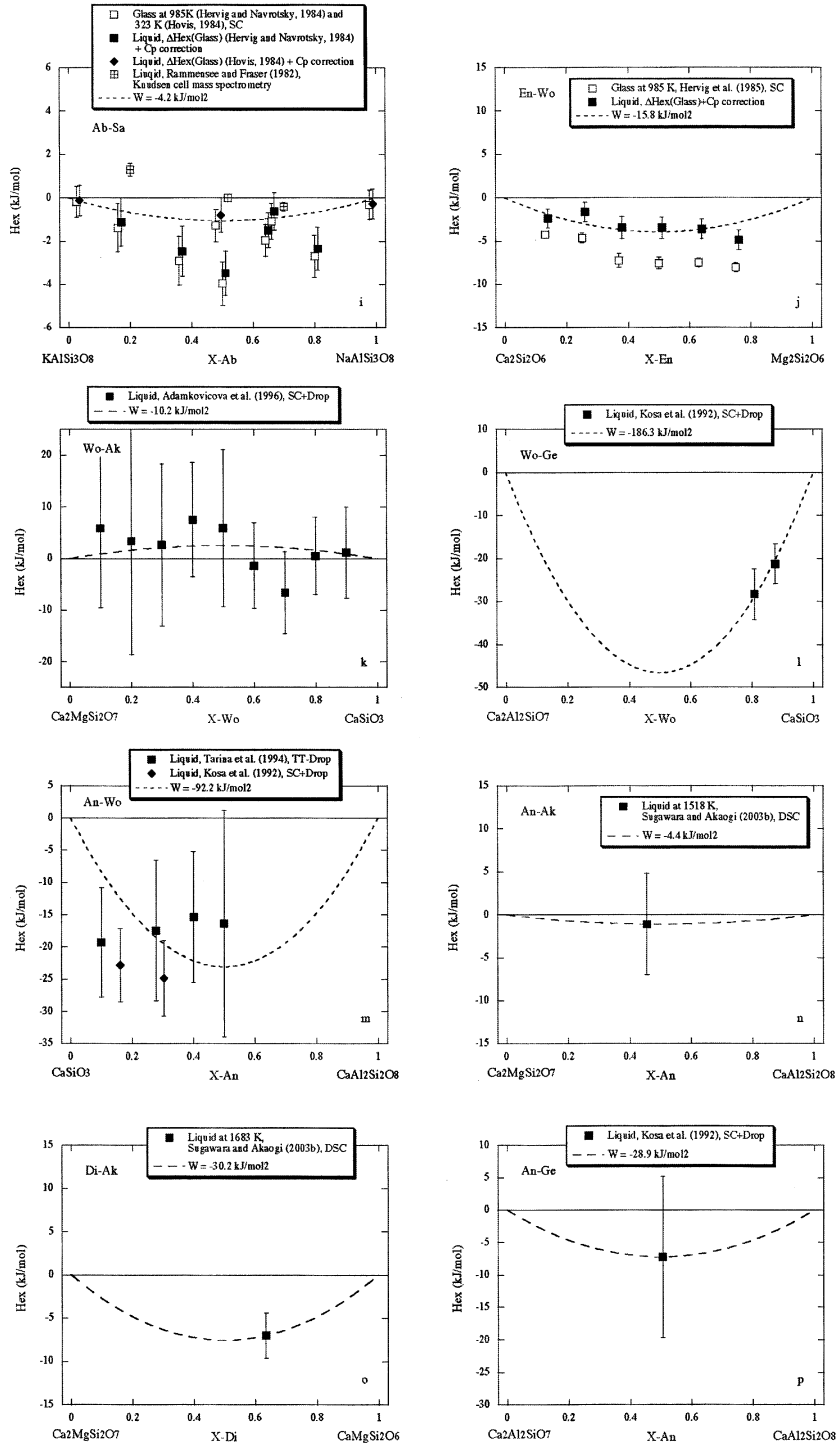


Fig. 9. Continued

Table 7. Regular solution parameters (W_{ij}) and excess enthalpies at $X_i=0.5$ of pseudobinary silicate liquids.

Systems	W_{ij} kJ/mol ²	Excess enthalpies at $X_i=0.5$	
		kJ/mol	kJ/gfw
Ab-Di	73.6	18.4 (±2.7)	4.60 (±0.7)
Di-Qz	12.8	3.2 (±2.2)	1.28 (±0.9)
Wo-Ak	10.2	2.6 (±12.4)	0.73 (±3.5)
Ab-4Qz	9.6	2.4 (±0.9)	0.60 (±0.2)
Sa-4Qz	4.1	1.0 (±1.0)	0.25 (±0.3)
Ab-Sa	-4.2	-1.0 (±1.0)	-0.26 (±0.3)
An-Ak	-4.4	-1.1 (±5.9)	-0.25 (±1.3)
An-Fo	-5.2	-1.3 (±2.6)	-0.37 (±0.7)
An-4Qz	-14.2	-3.5 (±1.2)	-0.89 (±0.3)
En-Wo	-15.8	-3.9 (±1.2)	-0.99 (±0.3)
An-Di	-18.5	-4.6 (±2.2)	-1.16 (±0.6)
Di-Ak	-30.2	-7.5 (±2.6)	-1.68 (±0.6)
An-Ge	-29.0	-7.2 (±12.4)	-1.81 (±3.1)
An-Ab	-32.3	-8.1 (±1.6)	-2.02 (±0.4)
An-Wo	-92.2	-23.1 (±8.8)	-7.69 (±2.9)
Wo-Ge	-186.3	-46.6 (±5.3)	-15.52 (±1.8)

は $0.25\text{NaAlO}_2 \rightleftharpoons 0.25\text{KAlO}_2$ の交換反応であり、反応に関与している成分は 0.25 モルである。そこで、前述の gram formula weight 基準の H_{ex}^{L} の値を、反応に関与している成分 1 モルあたりの大きさに換算した。これは各 2 成分間における交換反応のエンタルピーに相当する。この値を大きさの順に並べた結果と各 2 成分の交換反応で生じている相互作用の分類を Table 8 に示す（ここで、Wo-Ak 系と An-Ge 系の H_{ex}^{L} は誤差が大きいため省いた）。

メルト中の各成分を網目形成酸化物 (network former, NF), 網目修飾酸化物 (network modifier, NM), および中間酸化物 (Intermediate, IM) に区別して考えよう。SiO₂, NaAlO₂, KAlO₂ は NF であり, CaO と MgO は NM として振る舞う。Bottinga and Weill (1972) が指摘したように, CaAl₂O₄ の NF の性質は NaAlO₂ や KAlO₂ と比較して弱く, 一部は CaO+Al₂O₃ と成り NM として振る舞うと考えられる。そのためここでは, 状況に応じて NF と NM のどちらにも成り得るという意味で, CaAl₂O₄ を IM であると仮定する。

Table 8 の各 2 成分系において, 例えば Ab-Di 系は SiO₂ と NaAlO₂ が MgO 及び CaO と交換する反応であり, この 2 成分系では NF と NM の相互作用が生じている。一方, An-Fo 系では SiO₂ と CaAl₂O₄ が MgO と交換するため, NF と NM および IM と NM の相互作用を伴う交換反応である。このようにして, 各 2 成分系の交換反応で生じている相互作用の種類をまとめると, NF-IM, NM-NM, NM-IM の相互作用を含む 2 成分系ほど H_{ex}^{L} が小さく, NF-NM 又は NF-NF の相互作用のみを含む 2 成分系は H_{ex}^{L} が大きいことが判る (Table 8 の右

表)。NF-NM の相互作用が H_{ex}^{L} を正にさせることは, 前述した SiO₂-M_xO 系の $X_{\text{SiO}_2}^{\text{L}} > 0$ の組成領域で H_{ex}^{L} が正であることとも調和的である。

これらのことは, 次のように解釈することができる。すなわち, ケイ酸塩鉱物の端成分の混合組成メルトでは, (1) NF と NM および異種の NF が共存しても新たな化学種は形成されず, 網目構造に歪みを生じながら異種成分同士が機械的に混合し, (2) 混合する相手成分の性質に応じて一部の IM が分解し, エネルギー的により安定な新たな化学種が形成される。

以上は偽 2 成分系の鉱物組成メルトからの推論であるが, マグマ組成のシリケートメルトの過剰エンタルピーも, 前述した NM のイオン結合性の大きさと, 上記のような NF-NM-IM の間の相互作用の釣り合いによって決定されているものと考えられる。

5-3-4 正則溶液モデルによる K₂O-Na₂O-CaO-MgO-Al₂O₃-SiO₂ 系メルトの過剰エンタルピーの定式化

マグマで起こる固相-液相反応の定式化に必要な熱力学量は, 混合物であるマグマ中における端成分の化学ポテンシャルであり, これまで見てきたように, 端成分の熱力学諸量と混合特性に敏感に依存する。端成分の化学ポテンシャルはギブス自由エネルギーのその成分の物質量についての微分であるので, 熱量測定により得られたエンタルピーを何らかのモデルによって物質量 (組成) の関数として近似する必要がある。ここでは, Table 6 にまとめた H_{ex}^{L} のデータを用いて, K₂O-Na₂O-CaO-MgO-Al₂O₃-SiO₂ 系メルトの 1773 K における過剰エンタルピーを正則溶液モデルによって定式化することを試みる。 H_{ex}^{L} の基準とする端成分には様々な選択が可能であるが, 本稿では Ghiorso and Sack (1995) によるものと同じ端成分を選択し, 彼らが多成分系の相平衡解析から経験的に決定した H_{ex}^{L} と熱量測定による H_{ex}^{L} の比較を試みる。

Ghiorso and Sack (1995) は多成分系シリケートメルトにおける Si, Al, Mg, Ca, Na および K に関する端成分を, それぞれ SiO₂, Al₂O₃, Mg₂SiO₄, CaSiO₃, Na₂SiO₃ および KAISiO₄ とし, それらを基準にした場合の正則溶液係数を報告した。本稿ではより新しい測定に基づいて Mg₂SiO₄ メルトのエンタルピーを再決定している (Table 4, 付録を参照) ため, 彼らが計算に用いた値と本稿での値には 1773 K で 25.1 kJ/mol の差がある。そこで Ghiorso and Sack (1995) のモデルによる H_{ex}^{L} を次のように補正した:

$$H_{\text{ex}}^{\text{L}}(\text{recalculated}) = H_{\text{ex}}^{\text{L}}(\text{original}) - 25.1X_{\text{L}} \text{ kJ/mol} \quad (36)$$

Table 8. Enthalpy change of exchange reaction in silicate liquids and a classification of interactions.

Systems	End-members		$\Delta H_{\text{exchange}}^a$ kJ/mol	Exchange components 1						Exchange components 2							
	1	2		NF	IM	NM	CaO	NF	IM	NM	CaO	NF-NM	NF-IM	NM-IM	NM-NM	NF-IM	
Ab-Di	NaAlSi ₃ O ₈	CaMgSi ₂ O ₆	9.2 (±1.4)	SiO ₂	NaAlO ₂	KAIO ₂	CaAl ₂ O ₄	MgO	CaO	SiO ₂	NaAlO ₂	KAIO ₂	CaAl ₂ O ₄	MgO	CaO		
Di-Qz	SiO ₂	CaMgSi ₂ O ₆	2.6 (±1.8)	1.00										0.50	0.50		
Ab-4Qz	Si ₄ O ₈	NaAlSi ₃ O ₈	2.4 (±0.9)	1.00						1.00				0.50	0.50		
Sa-4Qz	Si ₄ O ₈	KAlSi ₃ O ₈	1.0 (±1.0)	1.00						1.00							
An-Ak	CaAl ₂ Si ₂ O ₈	Ca ₂ MgSi ₂ O ₇	-0.4 (±2.2)	0.44										0.33	0.67		
An-Fo	CaAl ₂ Si ₂ O ₈	Mg ₂ SiO ₄	-0.6 (±1.1)	0.50										1.00			
Ab-Sa	NaAlSi ₃ O ₈	KAlSi ₃ O ₈	-1.0 (±1.0)	0.50						1.00							
En-Wo	Mg ₂ Si ₂ O ₆	Ca ₂ Si ₂ O ₆	-2.0 (±0.6)							1.00							
An-Di	CaAl ₂ Si ₂ O ₈	CaMgSi ₂ O ₆	-2.3 (±1.1)	0.33						0.67				0.50	1.00		
An-4Qz	Si ₄ O ₈	CaAl ₂ Si ₂ O ₈	-2.7 (±0.9)	1.00						1.00							
An-Ab	NaAlSi ₃ O ₈	CaAl ₂ Si ₂ O ₈	-6.1 (±1.2)	0.25	0.75									1.00	1.00		
Di-Ak	CaMgSi ₂ O ₆	Ca ₂ MgSi ₂ O ₇	-11.2 (±3.9)	0.67						0.33				1.00	1.00		
An-Wo	CaAl ₂ Si ₂ O ₈	CaSiO ₃	-15.4 (±5.9)	0.33						0.67							
Wo-Ge	CaSiO ₃	Ca ₂ Al ₂ SiO ₇	-46.6 (±5.3)	0.50													

^a Enthalpy change of exchange reaction between end-member 1 + exchange component 1 and end-member 2 + exchange component 1.
e.g. NaAlSi₃O₈ + 0.5MgO + 0.5CaO = CaMgSi₂O₆ + 0.5SiO₂ + 0.5 NaAlO₂

ここで、 H_{Ex}^{L} (original) は Ghiorso and Sack (1995) の正則溶液係数により計算される H_{Ex}^{L} を表す。

熱量測定による H_{Ex}^{L} は次のように求めた。まず、Berman (1988) による H_{Ex}^{S} , Berman and Brown (1985), Richet and Fiquet (1991), Courtial *et al.* (2000), Bouhifd *et al.* (2002) による Cp_i^{L} , Table 4 の ΔH_{Tm_i} および Table 1 の Cp_i^{L} を用いて、式 (2a) により 1773 K における An, Ab, Di, Fo, En, Qz, Ak, Ge, Sa メルトのエンタルピーを求めた。次に、これらの端成分のエンタルピーと Table 6 にリストした鉱物端成分基準の H_{Ex}^{L} の値および式 (11) により $H_{\text{Ex},\alpha,1773}^{\text{L}}$ を得た (このとき、An-Ab-Di 系メルトについては、Navrotsky *et al.*, (1989) による値は誤差が大きいため、正則溶液係数決定のためのデータから省いた)。続いて、 $H_{\text{Ex},\alpha,1773}^{\text{L}}$ から Ghiorso and Sack (1995) の端成分のエンタルピー (ただし Fo メルトのデータは本稿による) を差し引くことで、 $H_{\text{Ex},\alpha,1773}^{\text{L}}$ を求めた。同様にして、Ghiorso and Sack (1995) が端成分基準としては用いていない鉱物端成分 (An, Ab, Di, En, Ak, Ge, Jd, Ne, Sa, Py, Cd, Mw) のエンタルピーに関しても $H_{\text{Ex},\alpha,1773}^{\text{L}}$ を求めた。

以上により得られた $H_{\text{Ex},\alpha,1773}^{\text{L}}$ を用いて、

$$H_{\text{Ex},\alpha,1773}^{\text{L}} = \sum_i \sum_{j>i} X_i X_j W_{ij} \quad (37)$$

を満たす正則溶液係数 (W_{ij}) を決定した。重み付き最小二乗法により決定された $\text{K}_2\text{O}-\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 系メルトの W_{ij} と、Ghiorso and Sack (1995) が報告した値を Table 9 にまとめる。なお、本稿の計算では $W_{\text{Al-K}}$ と $W_{\text{Na-K}}$ を制約する条件が Ab-Sa 系のデータに限られ、それらを独立に決定できないため、 $W_{\text{Al-K}} = W_{\text{Na-K}}$ であると仮定した。

熱量測定による H_{Ex}^{L} と正則溶液係数による H_{Ex}^{L} を Fig. 10 に比較した。Fig. 11 は An-Ab, Ab-Di, An-Di および Wo-An 系における 1773 K のメルトと 298 K の固相のエンタルピーの差を示す。Ghiorso and Sack (1995) の正則溶液係数による H_{Ex}^{L} は $-30 \sim 0$ kJ/mol の大きさである (Fig. 10a)。これは熱量測定による H_{Ex}^{L} の範囲とほぼ等しく、彼らが行ったような多成分系の相平衡解析でも ± 15 kJ/mol 程度の誤差でエンタルピーが値が得られていることを示す (Fig. 11)。熱量測定に基づく W_{ij} を用いることで H_{Ex}^{L} を定量的に予測できる。しかし、一部の組成 (An-Di, An-Wo, Wo-Gh 系) に関しては -10 kJ/mol 以下の H_{Ex}^{L} とメルトのエンタルピーが再現できていない (Fig. 10b, Fig. 11b, d)。このことは、ここで試した端成分の取り方をした場合には、CaO と CaAl_2O_4 に富むメルトに対して正則溶液の仮定が妥当ではないことを示唆するが、 H_{Ex}^{L} の測定誤差も大きいため断定はできない。

Table 9 の W_{ij} と端成分のメルトのエンタルピーを用

Table 9. Regular solution parameters, W_{ij} (kJ/mol²) of silicate liquids determined based on the calorimetric enthalpies and of MELTS (Ghiorso and Sack, 1995).

Interactions	Calorimetry	MELTS
SiAl	-18.3 (±4.1)	-39.1
SiMg	29.9 (±7.1)	3.4
SiCa	-12.9 (±2.9)	-0.9
SiK	-131.1 (±5.8)	-33.9
SiNa	-54.5 (±1.5)	-99.0
AlMg	-48.2 (±13.3)	-32.9
AlCa	-49.6 (±3.3)	-57.9
AlK	-207.4 (±12.7)	-25.9
AlNa	-218.8 (±16.7)	-130.8
MgCa	-21.9 (±3.1)	-31.7
MgNa	854.4 (±118.6)	-41.9
CaNa	-218.4 (±40.6)	-13.4
NaK	-207.4 (±12.7)	6.5

いて、次式により造岩鉱物の融解熱を計算することができる:

$$\Delta H_{\alpha,\text{Tm}_i} = \sum_i X_i H_{i,1773}^{\text{L}} + \sum_i \sum_{j>i} X_i X_j W_{ij} + \int_{1773}^{\text{Tm}_i} \text{Cp}_{\alpha}^{\text{L}} dT - \left(H_{\alpha,298}^{\text{S}} + \int_{298}^{\text{Tm}_i} \text{Cp}_{\alpha}^{\text{S}} dT \right) \quad (38)$$

An, Ab, Di, En, Ak, Ge, Jd, Ne, Sa, Py, Cd および Mw に対して予測された $\Delta H_{i,\text{Tm}}$ とそれらの実測値 (Table 4) の比較を Fig. 12 に示す。熱量測定による W_{ij} を用いることで、 ± 3 kJ/gfw ($\sim \pm 15$ kJ/mol) 程度の誤差で融解熱が再現されている。 W_{ij} は熱量測定により決定されていない鉱物端成分の融解熱を予測するために応用できる。例えば、 CaMgSiO_4 (Monticellite) の融解熱はカンラン石-メルト間の Ca 分配の解析に必要な熱力学量であるが、まだ測定されていない。これを、Table 9 の W_{ij} , Richet and Bottinga (1985) によるメルトの部分モル比熱、Berman (1988) による固相の熱力学データを用いて式 (38) により求めると、1773 K における準安定調和融解熱として 84.1 kJ/mol が得られる (Table 4)。

5-4 シリケートメルトのエントロピー

5-4-1 シリケートメルトの粘性と配置エントロピー

メルトのエントロピーは、振動エントロピー、 $S_{\text{vib},i,T}^{\text{L}}$ (式 7a) と配置エントロピー、 $S_{\text{conf},i,T}^{\text{L}}$ (式 7b) に区別される。しかし、相平衡や元素分配の熱力学計算で必要な量はそれらの和であるため、1980 年代前半までは両者が意

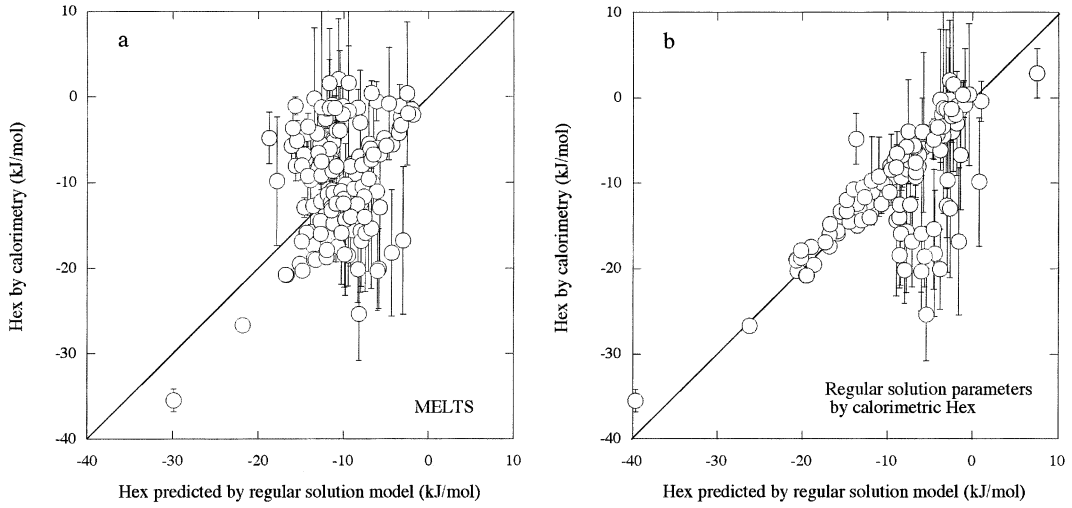


Fig. 10. Comparisons between observed and calculated excess enthalpies of silicate liquids. (a) MELTS (Ghiorso and Sack, 1995); (b) Calorimetric regular solution parameters.

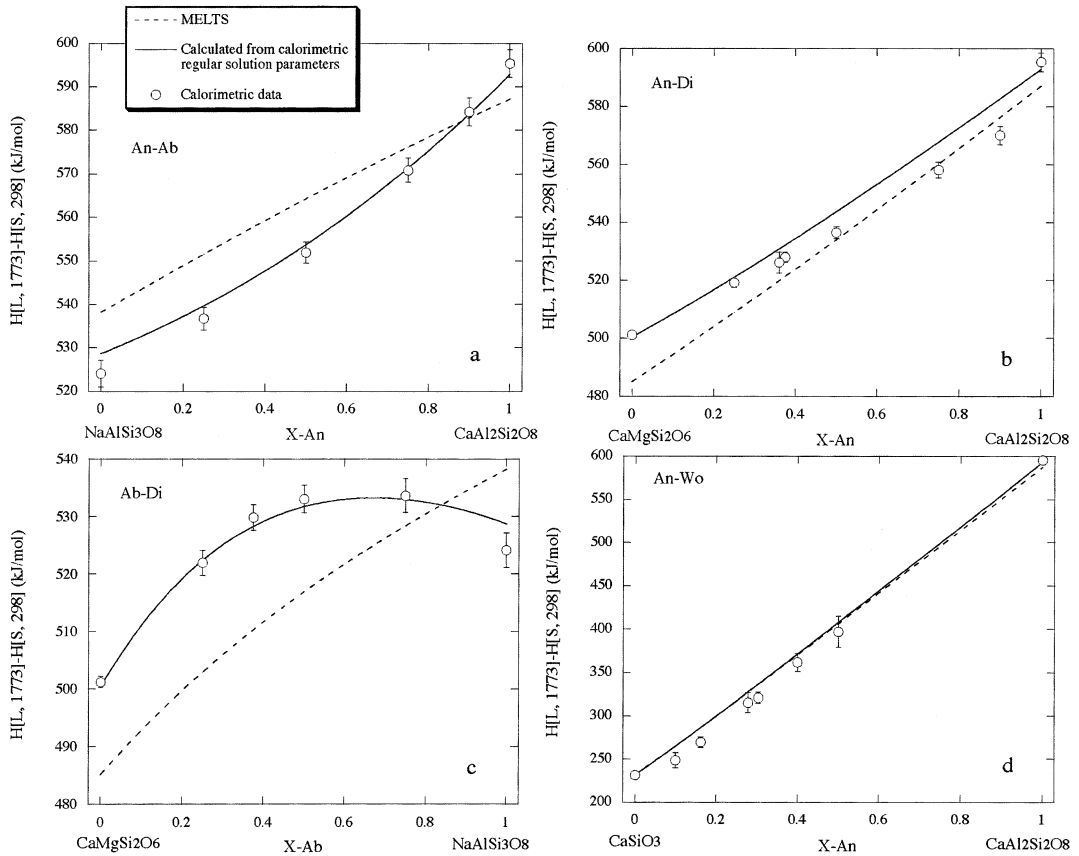


Fig. 11. Relative enthalpies ($H_{1773}^L - H_{298}^S$) of An-Ab, An-Di, Ab-Di, An-Wo systems by calorimetric measurements and those calculated by regular solution parameters in Table 9.

識して区別されることはほとんどなかった。

シリケートメルトの配置エントロピーの重要性は、粘性測定の見点から Richet (1984) により最初に指摘された。彼は、An, Di, Qz, Ab, Ne, Sa メルト及び $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O}$ 系のメルトの粘性が、Adam and Gibbs (1965) による粘性率と配置エントロピーの関係式：

$$\log \eta_{i,T} = A_{e-i} + \frac{B_{e-i}}{TS_{\text{Conf},i,T}^L} \quad (39)$$

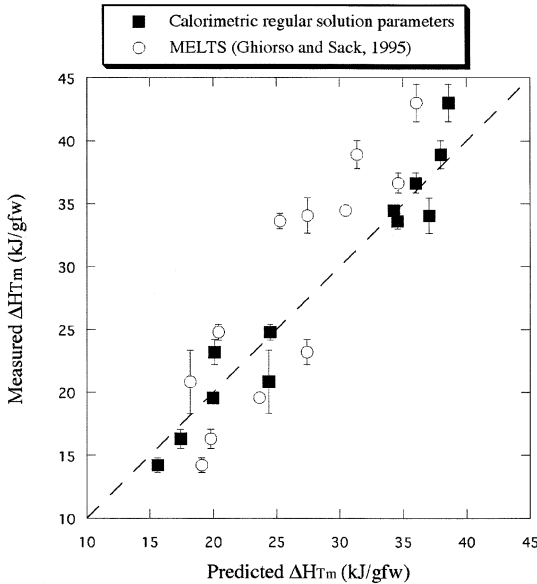


Fig. 12. Comparison between measured and predicted enthalpies of fusion of silicate minerals (An, Ab, Di, En, Ak, Ge, Jd, Ne, Sa, Py, Co and Mw).

を満たすことを報告した。ここで、 A_{e-i} と B_{e-i} は経験的定数である（この関係式の導出については Adam and Gibbs (1965) および Bottinga and Richet (1996) を参照）。 $S_{\text{Conf},i,T}^L$ はガラスとメルトの比熱と仮想温度におけるメルトの配置エントロピー ($S_{\text{Conf},i,Tf_{i-1}}^L$) を用いて、式 (7b) より計算される。式 (8) の関係より、 $S_{\text{Conf},i,Tf_{i-1}}^L$ は式 (9) により求まる値である。Berman and Brown (1985) と Courtial *et al.* (2000) による固相の比熱、Table 1 のメルトとガラスの比熱、Table 2 の $S_{\text{V},298}^G - S_{\text{V},0}^G$ の部分モル量、Table 4 の融解エントロピーを用いて計算される An, Ab, Di, En, Wo ガラスの $S_{\text{Conf},i,Tf_{i-1}}^L$ を Table 10 にまとめた。

Fig. 13 は Scarfe *et al.* (1983) と Taniguchi (1992) により測定された Di および An の粘性率を示す。粘性率は、低温側はガラス繊維伸長法、高温側は球体引き上げ法により測定された値である。 $10^2 \sim 10^9$ poise の領域は実験的な困難（測定中に結晶化が起こる）のためにデータが欠けており、粘性率と温度の逆数の関係は、低温側と高温側で異なった傾きを示す (Fig. 13a)。一方、Table 10 の $S_{\text{Conf},i,Tf_{i-1}}^L$ と Table 1 の比熱により $S_{\text{Conf},i,T}^L$ を求め、Adam-Gibbs の関係式 (式 39) に従って $S_{\text{Conf},i,T}^L$ を横軸に取ると、粘性率は直線的に変化する (Fig. 13b) (Richet, 1984, Tauber and Arndt, 1987; Taniguchi, 1992)。同様な関係は、En, Wo, Py 及び Gr メルト (Neuville and Richet, 1991)、流紋岩及び安山岩質メルト (Neuville *et al.*, 1993) でも確認されている。Adam-Gibbs の関係式はシリケートメルトの粘性率に熱力学的な意味を与えるため、マグマの粘性の理論的考察において欠かせないものになっている（例えば、Davis, 1999, Bouhifd *et al.* 1999, Toplis *et al.*, 2000, Romano *et al.*, 2001; Toplis, 2001）。

式 (7b) の仮想温度における配置エントロピーを変数

Table 10. Configurational entropies at fictive temperatures of glasses by calorimetry and viscometry and comparisons between observed and predicted melting temperatures.

	Calorimetry		Viscometry			Melting temperatures		References ^d
	S_{Conf} at Tf_1 J/K-mol	Tf_1^a K	S_{Conf} at Tf_3 J/K-mol	Tf_3^b K	S_{Conf} at Tf_1^c J/K-mol	Observed K	Predicted K	
Albite	39.6	1096	37.8	1071	38.4	1393	1387±31	Toplis <i>et al.</i> (1997)
Diopside	24.3	1005	26.4	979	28.4	1665	1702±45	Richet (1984)
Anorthite	35.1	1160	27.1	1115	30.9	1830	1807±42	Taniguchi (1992)
Orthoenstatite	12.1	1056	10.8	1039	11.5	1834	1823±62	Neuville and Richet (1991)
Pseudowollastonite	8.7	1065	9.7	1037	10.6	1817	1853±44	Neuville and Richet (1991)
Jadeite		1130	23.1	1042	24.9		1193±23	Richet (1984)
Sanidine		1221	32.0	1200 ^e	32.4		1514±25	Richet and Bottinga (1995)

^a Fictive temperatures of drop-quenched glasses (Table 1)

^b Fictive temperatures of viscosity measurements

^c Calculated from S_{Conf} at Tf_3 and Eq. (10a)

^d References of viscometric S_{Conf} and Tf_3

^e Richet (1984)

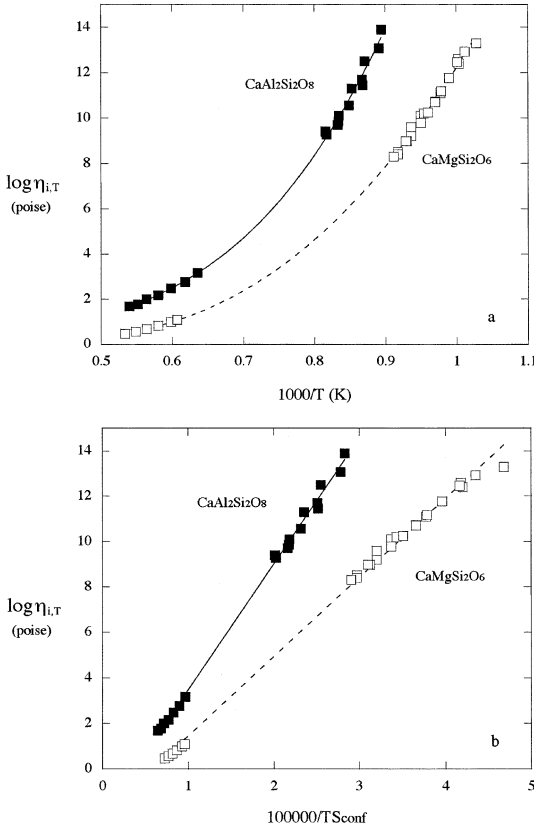


Fig. 13. Viscosity of liquid $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ and $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ as a function of reciprocal temperature (a) and as a function of $1/\text{TS}_{\text{Conf},i,T}^{\text{L}}$ (b). Data from Scarfe *et al.* (1983) and Taniguchi (1992).

とすると、実験による粘性率、ガラスとメルトの比熱、粘性測定または熱膨張測定から得られた仮想温度 (Tf_{3-i}) を用いて、式 (39) を満たすように最小二乗法により、 A_{e-i} 、 B_{e-i} 、 $\text{S}_{\text{Conf},i,\text{Tf}_{3-i}}^{\text{L}}$ の値が決定できる。そのようにして得られた An 、 Ab 、 Di 、 En 、 Wo メルトの $\text{S}_{\text{Conf},i,\text{Tf}_{3-i}}^{\text{L}}$ の値、及び Tf_{3-i} が落下急冷ガラスの仮想温度 (Tf_{3-i}) と異なることに起因するエントロピーの差を式 (10b) により補正した値を Table 10 にまとめた。粘性測定により得られた配置エントロピーは熱量測定に基づく値とよく一致している。このことは、シリケートメルトの粘性測定が熱量測定の手法のひとつとして応用できる可能性を示している。

粘性測定から得られた配置エントロピーは、非調和融解をする鉱物の融点の推定と、より正確なメルトのエントロピーの計算のために応用できる。例えば、 Jd と Sa は非調和融解をするために融点が知られていない。しか

し、融点とは固相一液相間のモルギブス自由エネルギーの差がゼロになる温度であり、熱力学的には H と S の値から仮想的な融点 (準安定調和融解温度, *Metastable incongruent melting point*) を定義することができる。Richet and Bottinga (1984b) は Clausius-Clapeyron の関係に基づいて、 Jd の融点を $1100 \pm 100 \text{ K}$ 、 Sa の融点を $1500 \pm 100 \text{ K}$ と推定している。 $\Delta \text{S}_{\text{Tm}}$ は $\Delta \text{H}_{\text{Tm}}$ を融点で割ることにより得られるため (式 3)、融点の誤差はメルトのエントロピーに大きな誤差を引き起こす (式 2b)。例えば、 Jd と Sa の $\pm 100 \text{ K}$ の融点の誤差は、 1573 K の準安定融解エントロピー ($\text{S}_{i,1573}^{\text{L}} - \text{S}_{i,1573}^{\text{L}}$) に換算して $\pm 12\%$ の誤差を導く。

式 (9) において、 $\Delta \text{S}_{i,\text{Tm}_1}$ をある任意の温度 T_1 における融解エンタルピー ($\Delta \text{H}_{i,\text{T}_1}$) と Cp_i^{L} を用いて表すと、次式を得る:

$$\begin{aligned} \text{S}_{i,0}^{\text{G}(\text{Tf}_{3-i})} &= \text{S}_{\text{Conf},i,\text{Tf}_{3-i}}^{\text{L}} + \int_0^{\text{Tm}_1} \text{Cp}_i^{\text{S}} dT \\ &+ \left(\Delta \text{H}_{i,\text{T}_1} + \int_{\text{T}_1}^{\text{Tm}_1} \text{Cp}_i^{\text{L}} dT \right) / \text{Tm}_1 \\ &+ \int_{\text{Tm}_1}^{\text{Tf}_{3-i}} \text{Cp}_i^{\text{L}} dT + \int_{\text{Tf}_{3-i}}^0 \text{Cp}_i^{\text{G}} dT \quad (40) \end{aligned}$$

従って、粘性測定による $\text{S}_{\text{Conf},i,\text{Tf}_{3-i}}^{\text{L}}$ 、熱量測定によるメルトとガラスの比熱及び $\Delta \text{H}_{i,\text{T}_1}$ 、固相の比熱を用いて、式 (40) を満たすように融点 (Tm_1) を決定することができる。そのようにして求めた An 、 Ab 、 Di 、 En 、 Wo の融点を Table 10 に示す。 $\text{S}_{\text{Conf},i,\text{Tf}_{3-i}}^{\text{L}}$ について $\pm 10\%$ 、 Tf_{3-i} について $\pm 20 \text{ K}$ の誤差を仮定すると、計算された融点は誤差の範囲内で実際の値と一致する (Table 10)。同様に Jd と Sa の準安定調和融解温度を求めると、それぞれ $1193 \pm 23 \text{ K}$ および $1514 \pm 25 \text{ K}$ と得られた。これらの融点の値を用いることで、従来よりも正確にメルトのエントロピーを計算することができる。

5-4-2 多成分系シリケートメルトの混合エントロピー

鉱物端成分と同様に、鉱物混合組成についても、粘性率のデータに Adam-Gibbs の関係式を適用することでそのガラスの仮想温度 ($\text{Tf}_{3-\alpha}$) における混合組成の配置エントロピー ($\text{S}_{\text{Conf},\alpha,\text{Tf}_{3-\alpha}}^{\text{L}}$) が得られる。一方、混合組成の配置エントロピーは、端成分のエントロピーを用いて式 (14b) により定義される。よって、式 (14b) で $\text{Tf}_{3-i} = \text{Tf}_{3-i}$ 及び $\text{T} = \text{Tf}_{3-\alpha}$ と置けば、粘性測定により決定した配置エントロピー ($\text{S}_{\text{Conf},\alpha,\text{Tf}_{3-\alpha}}^{\text{L}}$ 、 $\text{S}_{\text{Conf},\alpha,\text{Tf}_{3-i}}^{\text{L}}$) と熱量測定による比熱の値から、そのメルトの混合エントロピー ($\text{S}_{\text{Mix},\alpha}$) を求めることができる。この手法は、メルトの構造に仮定を置かず、また熱量測定データと相平衡を組み合わせた推定法などとは独立に $\text{S}_{\text{Mix},\alpha}$ の定量的な値が得

られるという点で、とても重要である。

Neuville and Richet (1991) は En-Wo 系および Gr-Py 系メルトの粘性測定により得られた配置エントロピーに基づき、メルトの混合モデルを評価した。Neuville and Richet (1991) により報告された配置エントロピーとガラスの仮想温度、Table 1 のメルトとガラスの比熱を用いて $S_{\text{Mix},\alpha}^L$ を計算した結果を Fig. 14a に示す。一般に、 n ケ所の置換し得る席を持つ結晶において無秩序混合が生ずるとき、混合エントロピーは式 (17a) により定義される S_{Mix} の n 倍で表される。Fig. 14a に見られるように、En-Wo ($\text{MgSiO}_3\text{-CaSiO}_3$) 系メルトの $S_{\text{Mix},\alpha}^L$ は $-R(X_{\text{En}} \ln X_{\text{En}} + X_{\text{Wo}} \ln X_{\text{Wo}})$ で近似することができ、Gr-Py ($\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}\text{-Mg}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$) 系メルトの $S_{\text{Mix},\alpha}^L$ は $-3R(X_{\text{Gr}} \ln X_{\text{Gr}} + X_{\text{Py}} \ln X_{\text{Py}})$ に近い値を示す。このことは、これらの系では結晶と同様にメルトにおいても骨格構造が保たれたまま混合が生じており、En-Wo 系メルトでは 1 カ所、Gr-Py 系メルトでは 3 カ所の網目修飾酸化物の席において Ca と Mg の置換反応が生じていることを表す。

同様に、An-Di 系メルトについて Taniguchi (1992) と Richet (1984) による粘性測定から得られた配置エントロピーの値を用いて $S_{\text{Mix},\alpha}^L$ を計算した結果とモデル計算 (2成分無秩序混合、Two-lattice モデル、MELTS) との比較を Fig. 14b に示す。なお、粘性測定に基づく $S_{\text{Mix},\alpha}^L$ の X_{An} に対する不規則な変化は粘性測定の誤差に起因するものと考えられる。熱量測定によるこの系の過剰エンタルピー (Fig. 9a) を用いて、相平衡関係を満たすように (かつ熱量測定の誤差を考慮して) $S_{\text{Mix},\alpha}^L$ を求めると、Fig. 14b の影の領域の値となり、An と Di 成分の無秩序混合 (式 17a)、及び Two-lattice モデル (式 26) による混合エントロピーと一致する。これらの値は粘性測定から得られた $S_{\text{Mix},\alpha}^L$ と調和的であり、混合組成のシリケートメルトにおける Adam-Gibbs の関係、熱量測定による H_{Ex} 、及び単純な 2 成分の無秩序混合の仮定の正当性を示している。一方、MELTS (Ghiorso and Sack, 1995) で仮定されている SiO_2 , Al_2O_3 , Mg_2SiO_4 , CaSiO_3 の無秩序混合により $S_{\text{Mix},\alpha}^L$ を求めると、他の方法と比較して有意に低い値となり、彼らのモデルが少なくとも単純系には適用できないことを表している。

6. 今後の課題

マグマ組成のシリケートメルトのエンタルピーとエントロピーを定量・定式化する上で、今後必要な研究を以下にまとめる。

過剰比熱はメルトの過剰エンタルピーに温度依存性を生じさせる。本稿で示したように、シリケートメルトにおける例外的に大きな過剰エンタルピー (Ab-Di 系) また

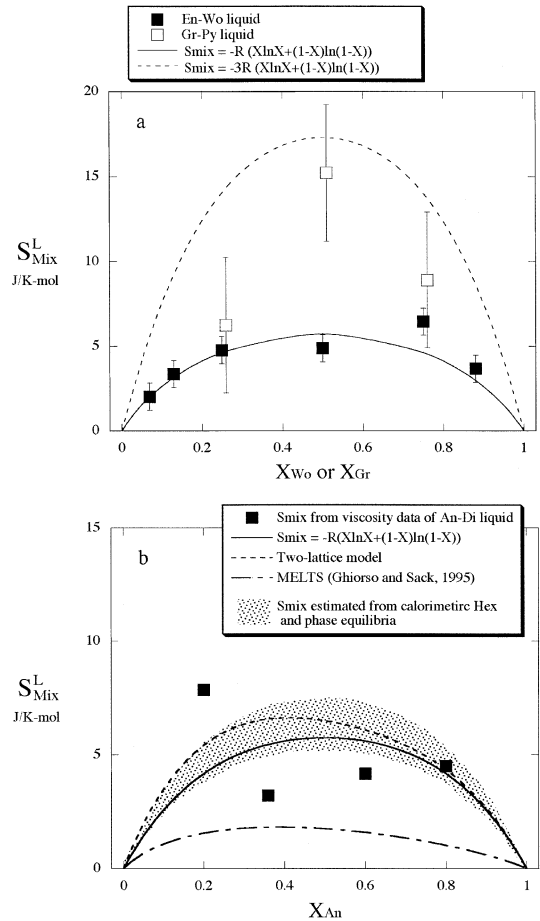


Fig. 14. Entropies of mixing obtained from viscosity measurements (symbols) and a combination of phase equilibrium and by calorimetry (shaded area) and by statistical models (solid and dotted lines). (a) $\text{MgSiO}_3\text{-CaSiO}_3$ (En-Wo) and $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}\text{-Mg}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ (Gr-Py) liquids; (b) $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8\text{-CaMgSi}_2\text{O}_6$ (An-Di) liquid.

は小さな過剰エンタルピー ($\text{SiO}_2\text{-K}_2\text{O}$ 系) は、それらの系の過剰比熱の存在に起因すると考えられる。現在のところ、鉱物混合組成のメルトで過剰比熱が確認されているのは Ab-Di 系のみであるが、 NaAlO_2 及び KAlO_2 と CaO や MgO の交換反応 (NF-NM の相互作用) を伴う系において過剰比熱は一般的に存在するものであり、無視できないと考えられる。例えば Sa-Di, Ab-Fo, Jd-Di 系やそれらを含む 3~4 成分系に対して落下法熱量測定を行うことによって、過剰比熱の組成変化を系統的に調べることが必要である。

シリケートメルトの過剰エンタルピーは ± 30 kJ/mol の大きさであり、多くの系では $+5 \sim -10$ kJ/mol 以内の

小さな値である (Fig. 9). しかし, Fig. 8 に示したように, これは相平衡の熱力学計算においては無視することができない大きさである. 逆温度落下法による直接熱量測定は誤差が大きく ($\sim \pm 15$ kJ/mol), 過剰エンタルピーの測定には向いていない. また, DSC による直接測定は実験可能な組成範囲に限られる. 本稿でも示したように, ガラスの酸化物メルト溶解熱測定と落下法熱量測定または端成分の比熱の組み合わせによる間接測定 (式 33, 35) は, それぞれの誤差を考慮しても, 比較的高い精度 ($\sim \pm 2$ kJ/mol) でメルトの過剰エンタルピーを得ることができる. 従って, 過剰エンタルピーの測定は, これらの間接測定による方法と DSC による直接測定を相互に比較検討しながら進めるべきであろう.

これまでの研究は, 熱量測定による過剰エンタルピーの定量的検出それ自体が主な目的であったために, 実験系も $\text{CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ から成る鉱物混合系が主体であった. しかし今後は, Fe を含むよりマグマ組成に近い多成分の鉱物混合系 (例えば, Di-Fa-An-Ab, Fo-Fa-Di-An-Ab-Sa 系など) についての過剰エンタルピーの測定データの蓄積が求められる. また, いくつかの鉱物端成分の融解エンタルピーは, 過剰エンタルピーの値に匹敵するかまたはそれ以上の大きさの誤差を有する (> 5 kJ/mol, Table 4). 既に融解熱の値が報告されている鉱物端成分であっても, 複数の独立な手法で測定を行い, より正確な値を決定してゆくことが今後とも必要である.

将来的には, 端成分のエンタルピーと混合組成の過剰エンタルピーのコンパイルに基づいて, 本稿で行ったのと同様な方法で, シリケイトメルトのエンタルピーを適当な端成分組成の関数として一般化することが必要であろう. そのようにして決定されたメルトのエンタルピーは, 相平衡や元素分配の熱力学的な定式化のみならず, 様々な応用範囲を持つ. 例えば, 多成分系固溶体の熱力学モデルの構築 (Sack and Ghiorso, 1994a, b; Sugawara, 2000, 2001), メルトの部分モル体積の圧力依存性 (Gaetani *et al.*, 1998), 多成分系メルトの拡散のモデル化 (Kress and Ghiorso, 1995) など, これまで MELTS モデルを用いて行われてきた種々の議題が, 熱量測定に基づくエンタルピーによって, より正当にモデル化されることとなるだろう.

Adam-Gibbs の関係式を用いることで, シリケイトメルトの粘性率のデータからメルトの配置エンタルピーと混合エンタルピーについての定量的な値を得ることができる. 従って, シリケイトメルトの粘性測定は, メルトの熱量測定のひとつの手法として発展できる可能性がある. これまでの多くの研究では, 粘性率の温度依存性の解釈のために熱量測定による配置エンタルピーが利用さ

れる程度に限られていた. しかし今後は, メルトのエンタルピーの決定を目的とした系統的な粘性測定の研究が期待される. Fig. 14b に示したように, 粘性率に基づく混合エンタルピーおよび熱量測定データと相平衡関係から推定される混合エンタルピーを比較し, 相互の誤差の範囲内で妥当な値を最適化することによって, 多成分系メルトの混合エンタルピーのデータを蓄積してゆく必要がある. それらの値と種々のメルト構造のモデルに基づく統計力学的な混合エンタルピーの値を比較することでモデルの評価を行えば, 将来的にはマグマ組成のシリケイトメルトに適用できる構造モデルと混合エンタルピーの一般式が得られるであろう.

引用文献

- Adam, G. and Gibbs, J.H. (1965) On the temperature dependence of cooperative relaxation properties in glass-forming liquids. *J. Chem. Phys.*, **43**, 139–146.
- Adamkovicova, K., Kosa, L. and Proks, I. (1980) The heat of fusion of CaSiO_3 . *Silikaty*, **24**, 193–201.
- Adamkovicova, K., Nérad, I., Kosa, L., Liska, M. and Strecko, J. (1996) Enthalpic analysis of melts in the $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7\text{-CaSiO}_3$ system. *Chem. Geol.*, **128**, 107–112.
- Akaogi, M. (1990) Thermodynamics and stability relations of mantle minerals. In *Dynamic processes of material transport and transformation in the Earth's interior* (Marumo, F. ed.), 239–251. Terra Sci. Publ., Tokyo.
- Anderson, S. (1946) Measurements of mean specific heat of plate glass at high temperatures. *J. Am. Ceram. Soc.*, **29**, 368–370.
- Ariskin, A. A. (1999) Phase equilibria modeling in igneous petrology: use of COMAGMAT model for simulating fractionation of ferro-basaltic magmas and the genesis of high-alumina basalt. *J. Volcanol. Geotherm. Res.*, **90**, 115–162.
- Ariskin, A. A. (2003) The compositional evolution of differentiated liquids from the Skaergaard Layered Series as determined by geochemical thermometry. *Russian J. Earth Sci.*, **5**, 1–29.
- Ariskin, A. A., Frenkel, M. Y., Barmina, G. and Nielsen, R. L. (1993) COMAGMAT: A Fortran program to model magma differentiation processes. *Computers & Geosciences*, **19**, 1155–1170.
- Asimow, P. D. and Stolper, E. M. (1999) Steady-state mantle-melt interactions in one dimension: I. Equilibrium transport and melt focusing. *J. Petrol.* **40**, 475–494.
- Bacon, C. R. (1977) High temperature heat content and heat capacity of silicate glasses: experimental determination and a model for calculation. *Am. J. Sci.*, **277**, 109–135.
- Barkhatov, L. S., Kagan, D. N., Tsytsarkin, A. F., Shpilrain, E. E. and Yakimovich, K. A. (1973) Investigation of the thermodynamic properties of molten aluminum oxide. *Teplofiz. Vys. Temp.*, **11**, 1188–1191.

- Beattie, P. (1993) Olivine-melt and orthopyroxene-melt equilibria. *Contrib. Mineral. Petrol.*, **115**, 103–111.
- Beattie, P., Ford, C. and Russell, D. (1991) Partition coefficients for olivine-melt and orthopyroxene-melt system. *Contrib. Mineral. Petrol.*, **109**, 212–224.
- Belton, G. R., Suito, H. and Gaskell, D. R. (1973) Free energies of mixing in the liquid iron-cobalt orthosilicates at 1450C. *Metallurgical Transactions*, **4**, 2541–2547.
- Berman, R. G. (1988) Internally-consistent thermodynamic data for minerals in the system $\text{Na}_2\text{O-K}_2\text{O-CaO-MgO-FeO-Fe}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-TiO}_2\text{-H}_2\text{O-CO}_2$. *J. Petrol.*, **29**, 445–522.
- Berman, R. G. and Brown, T. H. (1984) A thermodynamic model for multicomponent melts, with application to the system $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **48**, 661–678.
- Berman, R. G. and Brown, T. H. (1985) Heat capacity of minerals in the system $\text{Na}_2\text{O-K}_2\text{O-CaO-MgO-FeO-Fe}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-TiO}_2\text{-H}_2\text{O-CO}_2$: representation, estimation, and high temperature extrapolation. *Contrib. Mineral. Petrol.*, **89**, 168–183.
- Berman, R. G. and Aranovich, L. Y. (1996) Optimized standard state and solution properties of minerals: I. Model calibration for olivine, orthopyroxene, cordierite, garnet, and ilmenite in the system $\text{FeO-MgO-CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-SiO}_2$. *Contrib. Mineral. Petrol.*, **126**, 1–24.
- Bhattacharya, A. and Viswanath, T. A. (1985) Flory-Huggins' formulation, its validity and implications in retrieval of equilibrium temperature of binary and ternary systems at higher pressures, using liquid silicate data and 1 bar liquidus temperature. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **49**, 1737–1742.
- Blachnik, R., Besser, J., Wallbrecht, P. and Dreyer, K. (1996) An isoperibol drop calorimeter. *Thermochimica Acta*, **271**, 85–92.
- Blander, M. and Pelton, A. D. (1987) Thermodynamic analysis of binary liquid silicates and prediction of ternary solution properties by modified quasichemical equations. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **51**, 85–95.
- Bottinga, Y. and Weill, D. F. (1972) The viscosity of magmatic silicate liquid, a model for calculation. *Am. J. Sci.*, **272**, 438–475.
- Bottinga, Y. and Richet, P. (1996) Silicate melt structural relaxation: rheology, kinetics, and Adam-Gibbs theory. *Chem. Geol.*, **128**, 129–141.
- Bouhifd, M. A., Sipp, A. and Richet, P. (1999) Heat capacity, viscosity, and configurational entropy of alkali titanosilicate melts. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **63**, 2429–2437.
- Bouhifd, M. A., Gruener, G., Mysen, B. O. and Richet, P. (2002) Premelting and calcium mobility in gehlenite ($\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$) and pseudowollastonite (CaSiO_3). *Phys. Chem. Mineral.*, **29**, 655–662.
- Briggs, J. (1975) Thermodynamics of the glass transition temperature in the system $\text{CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$. *Glass Ceramics Bull.*, **22**, 73–82.
- Brown, G. E. J., Farges, F. and Calas, G. (1995) X-ray scattering and X-ray spectroscopy studies of silicate melts. In *Structure, dynamics and properties of silicate melts*, Vol. 32 (Stebbins, J. F., McMillan, P. F. and Dingwell, D. B. eds), 317–410. Mineralogical Society of America.
- Carmichael, I. S. E., Nicholls, J., Spera, F. J., Wood, B. J. and Nelson, S. A. (1977) High-temperature properties of silicate liquids: applications to the equilibration and ascent of basic magma. *Phil. Trans. R. Soc. Lond.*, **A. 286**, 373–431.
- Carpenter, M. A., Putnis, A., Navrotsky, A. and McConnell, J. D. C. (1983) Enthalpy effects associated with Al/Si ordering in anhydrous Mg-cordierite. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **47**, 899–906.
- Chakraborty, S. (1995) Diffusion in silicate melts. In *Structure, dynamics and properties of silicate melts*, Vol. 32 (Stebbins, J. F., McMillan, P. F. and Dingwell, D. B. eds), 411–503. Mineralogical Society of America.
- Chakraborty, S. and Ganguly, J. (1994) A method to constrain thermodynamic mixing properties and diffusion data in multicomponent solution. In *Reactive phase formation at interfaces and diffusion processes*, Vol. Materials Science Forum 155–156 (Bocquet, J. L. and Limoge, Y. eds), 279–284. Trans Tech Publishers, Aedermannsdorf, Switzerland.
- Chakraborty, S., Dingwell, D. B. and Rubie, D. C. (1995) Multicomponent diffusion in ternary silicate melts in the system $\text{K}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$: II. Mechanisms, systematics, and geological applications. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **59**, 265–277.
- Chartrand, P. and Pelton, A. D. (1999) Modeling the charge compensation effect in silica-rich $\text{Na}_2\text{O-K}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ melts. *Calphad*, **23**, 219–230.
- Chastel, R., Bergman, C., Rogez, J. and Mathieu, J. C. (1987) Excess thermodynamic function in ternary $\text{Na}_2\text{O-K}_2\text{O-SiO}_2$ melts by Knudsen sell mass spectrometry. *Chem. Geol.*, **62**, 19–29.
- Cheng, W. and Ganguly, J. (1994) Some aspects of multicomponent excess free energy models with subregular binaries. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **58** (18), 3763–3767.
- Cooper, A. R. (1965) Model for multi-component diffusion. *Phys. Chem. Glass.*, **6**, 55–61.
- Cordfunke, E. H. P. and Westrum, E. F. J. (1988) The thermodynamic properties of $\beta\text{-UO}_3$ and $\gamma\text{-UO}_3$. *Thermochimica Acta*, **124**, 285–296.
- Coughlin, J. P., King, E. G. and Bonnickson, K. R. (1951) High-temperature heat content of ferrous oxide, magnetite and ferric oxide. *J. Am. Chem. Soc.*, **73**, 3891–3893.
- Courtial, P. and Richet, P. (1993) Heat capacity of magnesium aluminosilicate melts. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **57**, 1267–1275.
- Courtial, P., Téqui, C. and Richet, P. (2000) Thermodynamics of diopside, anorthite, pseudowollastonite, CaMgGeO_4 olivine, and akermanite up to near the melting point. *Phys. Chem. Mineral.*, **27**, 242–250.
- Darken, L. S. (1948) Diffusion, mobility and their interrela-

- tion through free energy in binary metallic systems. *Trans. AIME*, **175**, 184–201.
- Darken, L. S. and Gurry, R. W. (1946) The system Iron-Oxygen. II. Equilibrium and thermodynamics of liquid oxide and other phases. *J. Am. Chem. Soc.*, **68**, 798–816.
- Davis, M. J. (1999) The effect of water on the viscosity of silicate melts: a configurational entropy approach. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **63**, 167–173.
- DeYoreo, J. J., Lange, R. A. and Navrotsky, A. (1995) Scanning calorimetric determinations of the heat contents of diopside-rich systems during melting and crystallization. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **59**, 2701–2707.
- Doyle, C. D. (1988) Prediction of the activity of FeO in multicomponent magma from known values in $[\text{SiO}_2\text{-KAlO}_2\text{-CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8]\text{-FeO}$ liquids. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **52**, 1827–1834.
- Doyle, C. D. and Naldrett, A. J. (1986) Ideal mixing of divalent cations in mafic magma and its effect on the solution of ferrous oxide. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **50**, 435–443.
- Doyle, C. D. and Naldrett, A. J. (1987) Ideal mixing of divalent cations in mafic magma. II. The solution of NiO and the partitioning of nickel between coexisting olivine and liquid. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **51**, 213–219.
- Egorov, V. N., Kondratenkov, V. I. and Kileso, V. S. (1972) Thermophysical properties of some glasses and glass ceramics. *Teplofiz. Vys. Temp.*, **10**, 1122–1123.
- Fabrichnaya, O. B. and Nérad, I. (2000) Thermodynamic properties of liquid phase in the $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2\text{-CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2\text{-2CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ system. *J. Eur. Ceram. Soc.*, **20**, 505–515.
- Fei, Y., Saxena, S. K. and Eriksson, G. (1986) Some binary and ternary silicate solution models. *Contrib. Mineral. Petrol.*, **94**, 221–229.
- Ferrier, A. (1968) Mesure de l'enthalpie du diopside synthétique entre 298 et 1885 K. *C. R. Acad. Sc. Paris*, **t. 267, série C**, 101–103.
- Fraser, D. G. and Bottinga, Y. (1985) The mixing properties of melts and glasses in the system $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8\text{-KAlSi}_3\text{O}_8$: comparison of experimental data obtained by Kundsen cell mass spectrometry and solution calorimetry. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **49**, 1377–1381.
- Fraser, D. G., Rammensee, W. and Hardwick, A. (1985) Determination of the mixing properties of molten silicates by Kundsen cell mass spectrometry-II. The systems (Na-K) $\text{AlSi}_4\text{O}_{10}$ and (Na-K) $\text{AlSi}_5\text{O}_{12}$. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **49**, 349–359.
- Furukawa, G. T., Douglas, T. B., McCoskey, R. E. and Ginnings, D. C. (1956) Thermal properties of aluminum oxide from 0° to 1200° K. *J. Res. Nat. Bur. Stand.*, **57**, 67–83.
- Gaetani, G. A., Asimow, P. D. and Stolper, E. M. (1998) Determination of the partial molar volume of SiO_2 in silicate liquids at elevated pressures and temperatures: a new experimental approach. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **62**, 2499–2508.
- Gaillard, F., Pichavant, M. and Scaillet, B. (2003) Experimental determination of activities of FeO and Fe_2O_3 components in hydrous silicic melts under oxidizing conditions. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **67**, 4389–4409.
- Gan, H., Wilding, M. C. and Navrotsky, A. (1996) Ti^{4+} in silicate melts: energetics from high-temperature calorimetric studies and implications for melt structure. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **60**, 4123–4131.
- Gaune-Escard, M. and Bros, J. P. (1974) High temperature calorimetry up to 1800 K. *Can. Met. Quart.*, **13**, 335–338.
- Ghiorso, M. S. and Carmichael, I. S. E. (1980) A regular solution model for met-aluminous silicate liquid: applications to geothermometry, immiscibility, and the source regions of basic magmas. *Contrib. Mineral. Petrol.*, **71**, 323–342.
- Ghiorso, M. S. and Sack, R. O. (1995) Chemical mass transfer in magmatic processes IV. A revised and internally consistent thermodynamic model for the interpolation and extrapolation of liquid-solid equilibria in magmatic systems at elevated temperatures and pressures. *Contrib. Mineral. Petrol.*, **119**, 197–212.
- Ghiorso, M. S., Carmichael, I. S. E., Rivers, M. L. and Sack, R. O. (1983) The Gibbs Free Energy of mixing of natural silicate liquids: an expanded regular solution approximation for the calculation of magmatic intensive variables. *Contrib. Mineral. Petrol.*, **83**, 107–145.
- Ghiorso, M. S., Hirschmann, M. M., Reiners, P. W. and Kress, V. C. III. (2002) The pMELTS: a revision of MELTS for improved calculation of phase relations and major element partitioning related to partial melting of the mantle to 3 GPa. *Geochem. Geophys. Geosyst.*, **3** (5), OI 10.1029/2001GC000217.
- Ginnings, D. C. and Corruccini, R. J. (1947) An improved ice calorimeter—the determination of its calibration factor and the density of ice at 0°C. *J. Res. Nat. Bur. Stand.*, **38**, 583–591.
- Gottschalk, M. (1997) Internally consistent thermodynamic data for minerals in the system $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-CaO-MgO-FeO-K}_2\text{O-Na}_2\text{O-H}_2\text{O-CO}_2$. *Euro. J. Mineral.*, **9**, 175–223.
- Haggerty, J. S., Cooper, A. R. J. and Heasley, J. H. (1968) Heat capacity of three inorganic glasses and liquids and supercooled liquids. *Phys. Chem. Glass*, **9**, 47–51.
- Hallstedt, B., Hillert, M., Selleby, M. and Sundman, B. (1994) Modelling of acid and basic slags. *Calphad*, **18**, 31–37.
- Hart, S. R. and Davis, K. E. (1978) Nickel partitioning between olivine and silicate melt. *Earth Planet. Sci. Lett.*, **40**, 203–219.
- Helffrich, G. and Wood, B. (1989) Subregular model for multicomponent solutions. *Am. Mineral.*, **74**, 1016–1022.
- Henry, D. J., Navrotsky, A. and Zimmermann, H. D. (1982) Thermodynamics of plagioclase-melt equilibria in the system albite-anorthite-diopside. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **46**, 381–391.
- Hervig, R. L. and Navrotsky, A. (1984) Thermochemical study of glasses in the system $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8\text{-KAlSi}_3\text{O}_8\text{-Si}_4\text{O}_8$ and the join $\text{Na}_{1.6}\text{Al}_{1.6}\text{Si}_{2.4}\text{O}_8\text{-K}_{1.6}\text{Al}_{1.6}\text{Si}_{2.4}\text{O}_8$. *Geochim.*

- Cosmochim. Acta*, **48**, 513–522.
- Hervig, R. L., Scott, D. and Navrotsky, A. (1985) Thermochemistry of glasses along joins of pyroxene stoichiometry in the system $\text{Ca}_2\text{Si}_2\text{O}_6\text{-Mg}_2\text{Si}_2\text{O}_6\text{-Al}_4\text{O}_6$. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **49**, 1497–1501.
- Hess, P. C. (1995) Thermodynamic mixing properties and the structure of silicate melts. In *Structure, dynamics and properties of silicate melts*, Vol. 32 (Stebbins, J. F., McMillan, P. F. and Dingwell, D. B. eds), 145–189. Mineralogical Society of America.
- Hillert, M. (1997) Thermodynamic modelling of solutions. *Calphad*, **21**, 143–153.
- Hirao, K. and Soga, N. (1982) Heat capacity and Grüneisen parameter of alkali aluminosilicate glasses. *Yogyo-Kyokai-Shi*, **90**, 74–79.
- Hirschmann, M. M. and Ghiorso, M. S. (1994) Activities of nickel, cobalt, and manganese silicates in magmatic liquids and applications to olivine/liquid and to silicate/metal partitioning. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **58**, 4109–4126.
- Hirschmann, M. M., Ghiorso, M. S., Wasylenzi, L. E., Asimow, P. D. and Stolper, E. M. (1998) Calculation of peridotite partial melting from thermodynamic models of minerals and melts I. Review of methods and comparison with experiments. *J. Petrol.*, **39**, 1091–1115.
- Hirschmann, M. M., Asimow, P. D., Ghiorso, M. S. and Stolper, E. M. (1999a) Calculation of peridotite partial melting from thermodynamic models of minerals and melts. III. Controls on isobaric melt production and the effect of water on melt production. *J. Petrol.*, **40**, 831–851.
- Hirschmann, M. M., Ghiorso, M. S. and Stolper, E. M. (1999b) Calculation of peridotite partial melting from thermodynamic models of minerals and melts. II. Isobaric variations in melts near the solidus and owing to variable source composition. *J. Petrol.*, **40**, 297–313.
- Holland, T. J. B. and Powell, R. (1990) An enlarged and updated internally consistent thermodynamic dataset with uncertainties and correlations: the system $\text{K}_2\text{O-Na}_2\text{O-CaO-MgO-MnO-FeO-Fe}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-SiO}_2\text{-C-H}_2\text{-O}_2$. *J. Metamorphic Geol.*, **8**, 89–124.
- Holzheid, A., Palme, H. and Chakraborty, S. (1997) The activities of NiO, CoO and FeO in silicate melts. *Chem. Geol.*, **139**, 21–38.
- Hon, R., Henry, D. J., Navrotsky, A. and Weill, D. F. (1981) A thermochemical calculation of the pyroxene saturation surface in the system diopside-albite-anorthite. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **45**, 157–161.
- Hovis, G. L. (1984) A hydrofluoric acid solution calorimetric investigation of glasses in the system $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8\text{-KAlSi}_3\text{O}_8$ and $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8\text{-Si}_4\text{O}_8$. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **48**, 523–525.
- Hummel, W. and Arndt, J. (1985) Variation of viscosity with temperature and composition in the plagioclase system. *Contrib. Mineral. Petrol.* **90**, 83–92.
- Iwamori, H., McKenzie, D. and Takahashi, E. (1995) Melt generation by isentropic mantle upwelling. *Earth Planet. Sci. Lett.*, **134**, 253–266.
- Jackson, S. L. (1989) Extension of Wohl's ternary asymmetric solution model to four and n components. *Am. Mineral.*, **74**, 14–17.
- 神戸博太郎・小澤丈夫 (1992) 新版 熱分析. 講談社サイエンティフィック, 290p.
- 神本正行・高橋義夫 (1986) DSC による精密熱容量測定. 熱測定, **13**, 9–16.
- Kelley, K. K., Barany, R., King, E. G. and Christensen, A. U. (1959) Some thermodynamic properties of fluorophlogopite mica. *U.S. Bur. Mines Rep. Invest.*, **5436**, 16.
- Kelley, K. K. (1960) High-temperature heat-content, heat-capacity, and entropy data for the elements and inorganic compounds. *U.S. Bureau of Mines Bull.*, **584**, 232.
- King, E. G., Orr, R. L. and Bonnickson, K. R. (1954) Low-temperature heat capacity, entropy at 298.16 K and high-temperature heat content of sphene (CaTiSiO_5). *J. Am. Chem. Soc.*, **70**, 4320–4321.
- Kleppa, O. J. (1972) Oxide melt solution calorimetry. *Colloques internationaux du C.N.R.S., No. 201-Thermo-chimie*, 119–127.
- Knoche, R., Dingwell, D. B. and Webb, S. L. (1995) Melt densities for leucogranites and granitic pegmatites: partial molar volumes for SiO_2 , Al_2O_3 , Na_2O , K_2O , Li_2O , Rb_2O , Cs_2O , MgO , CaO , SrO , BaO , B_2O_3 , P_2O_5 , F_2O^{-1} , TiO_2 , Nb_2O_5 , Ta_2O_5 , and WO_3 . *Geochim. Cosmochim. Acta*, **59**, 4645–4652.
- 梶谷 浩・赤荻正樹 (1994) 高温熱量測定法によるマントル岩石の融解熱の決定. 熱測定, **23**, 187–196.
- Kojitani, H. and Akaogi, M. (1995) Measurement of heat of fusion of model basalt in the system diopside-forsterite-anorthite. *Geophys. Res. Lett.*, **22**, 2329–2332.
- Kojitani, H. and Akaogi, M. (1997) Melting enthalpies of mantle peridotite: calorimetric determinations in the system $\text{CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ and application to magma generation. *Earth Planet. Sci. Lett.*, **153**, 209–222.
- Kosa, L., Adamkovicova, K. and Proks, I. (1981) Determining the heat of incongruent decomposition of merwinite. *Silikaty Prague*, **25**, 199–208.
- Kosa, L., Tarina, I., Adamkovicova, K. and Proks, I. (1992) Enthalpic analysis of melts in the $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ (CS)- $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ (CAS2)- $2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ (C2AS) system. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **56**, 2643–2655.
- Köther, W. and Müller, F. (1976) Zur thermochemie des system PbO-SiO_2 . *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **429**, 91–98.
- Kress, V. C. and Ghiorso, M. S. (1995) Multicomponent diffusion in basaltic melts. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **59**, 313–324.
- Kubaschewski, O. and Alcock, C. B. (1979) Metallurgical thermochemistry, 5th Ed., 268–356. Pergamon Press.
- Kuritani, T. (1999a) Boundary layer fractionation constrained by differential information from the Kutsugata lava flow, Rishiri Volcano, Japan. *J. Geophys. Res.* **104**, 29401–29417.
- Kuritani, T. (1999b) Thermal and compositional evolution of a cooling magma chamber by boundary layer

- fractionation: model and its application for primary magma estimation. *Geophys. Res. Lett.*, **26**, 2029–2032.
- Lange, R. A. (1997) A revised model for the density and thermal expansivity of $K_2O-Na_2O-CaO-MgO-Al_2O_3-SiO_2$ liquids from 700 to 1900 K: extension to crustal magmatic temperatures. *Contrib. Mineral. Petrol.*, **130**, 1–11.
- Lange, R. A. (2003) The fusion curve of albite revisited and the compressibility of $NaAlSi_3O_8$ liquid with pressure. *Am. Mineral.*, **88**, 109–120.
- Lange, R. A. and Carmichael, I. S. E. (1990) Thermodynamic properties of silicate liquids with emphasis of density, thermal expansion and compressibility. *Reviews in Mineralogy*, **24** (Modern Methods of Igneous Petrology: Understanding Magmatic Processes), 25–63.
- Lange, R. A. and Navrotsky, A. (1992) Heat capacities of Fe_2O_3 -bearing silicate liquids. *Contrib. Mineral. Petrol.*, **110**, 311–320.
- Lange, R. A. and Navrotsky, A. (1993) Heat capacities of TiO_2 -bearing silicate liquids: evidence for anomalous changes in configurational entropy with temperature. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **57**, 3001–3011.
- Lange, R. A., DeYoreo, J. J. and Navrotsky, A. (1991) Scanning calorimetric measurement of heat capacity during incongruent melting of diopside. *Am. Mineral.*, **76**, 904–912.
- Lange, R. A., Cashman, K. V. and Navrotsky, A. (1994) Direct measurements of latent heat during crystallization and melting of a ugandite and an olivine basalt. *Contrib. Mineral. Petrol.*, **118**, 169–181.
- Langmuir, C. H. and Hanson, G. N. (1981) **Calculating mineral-melt equilibria with stoichiometry, mass balance, and single-component distribution coefficients**. Springer.
- Lee, Y. H. and Itagaki, K. (1986) Thermodynamic study of liquid Sb-S and Sb_2S_3-FeS systems by the use of a drop-calorimeter. *Trans. Japan Inst. Met.*, **27**, 987–995.
- Liang, Y. and Davis, A. M. (2002) Energetics of multi-component diffusion in molten $CaO-Al_2O_3-SiO_2$. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **66**, 635–646.
- Longhi, J. (1978) The distribution of Fe and Mg between olivine and lunar basaltic liquids. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **42**, 1545–1558.
- Mah, A. D. (1960) Thermodynamic properties of manganese and its compounds. *U.S. Bur. Mines Report. Investig.*, **5600**.
- Martens, R. M., Rosenhauer, M., Butner, H. and Gehlen, K. V. (1987) Heat capacity and kinetic parameters in the glass transformation interval of diopside, anorthite and albite glass. *Chem. Geol.*, **62**, 49–70.
- Matsuzaki, K., Higano, Y., Katsumata, K. and Ito, K. (1998) Activity measurement of $FeOt-SiO_2-TiO_2-(CaO, MgO, AlO_{1.5})$ melts in equilibrium with solid iron. *Iron and Steel Ins. Japan*, **38**, 1147–1149.
- McKenzie, D. and Bickle, M. J. (1988) The volume and composition of melt generated by extension of the lithosphere. *J. Petrol.*, **29**, 625–679.
- Morita, K., Kume, K. and Sano, N. (2000) A newly developed method for determining SiO_2 activity of the silicate slags equilibrated with molten silicon alloys. *ISIJ International*, **40**, 554–560.
- Mukhopadhyay, B., Basu, S. and Holdaway, M. J. (1993) A discussion of Margules-type formulations for multi-component solutions with a generalized approach. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **57**, 277–283.
- Murphy, W. M. (1977) An experimental study of solid-liquid equilibria in the albite-anorthite-diopside system. M. S. Thesis, University of Oregon.
- Mysen, B. (1997) Aluminosilicate melts: structure, composition and temperature. *Contrib. Mineral. Petrol.*, **127**, 104–118.
- Navrotsky, A. (1977) Progress and new directions in high temperature calorimetry. *Phy. Chem. Mineral.*, **2**, 89–104.
- Navrotsky, A. (1994) **Physics and Chemistry of Earth Materials**. Cambridge University Press, Cambridge UK.
- Navrotsky, A. (1995) Energetics of silicate melts. In *Structure, dynamics and properties of silicate melts*, Vol. 32 (Stebbins, J. F., McMillan, P. F. and Dingwell, D. B. eds), 121–143. Mineralogical Society of America.
- Navrotsky, A. and Kleppa, O. J. (1973) Estimate of enthalpies of formation and fusion of cordierite. *J. Am. Ceram. Soc.*, **56**, 198–199.
- Navrotsky, A., Hon, R., Weill, D. F. and Henry, D. J. (1980) Thermochemistry of glasses and liquids in the systems $CaMgSi_2O_6-CaAl_2Si_2O_8-NaAlSi_3O_8$, $SiO_2-CaAl_2Si_2O_8-NaAlSi_3O_8$ and $SiO_2-Al_2O_3-CaO-Na_2O$. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **44**, 1409–1423.
- Navrotsky, A., Zimmermann, H. D. and Hervig, R. L. (1983) Thermochemical study of glasses in the system $CaMgSi_2O_6-CaAl_2SiO_6$. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **47**, 1535–1538.
- Navrotsky, A., Ziegler, D., Oestrike, R. and Maniar, P. (1989) Calorimetry of silicate melts at 1773 K: measurement of enthalpies of fusion and of mixing in the systems diopside-anorthite-albite and anorthite-forsterite. *Contrib. Mineral. Petrol.*, **101**, 122–130.
- Navrotsky, A., Maniar, P. and Oestrike, R. (1990) Energetics of glasses in the system diopside-anorthite-forsterite. *Contrib. Mineral. Petrol.*, **105**, 81–86.
- Naylor, B. F. (1945) High-temperature heat contents of sodium metasilicate and sodium disilicate. *J. Am. Chem. Soc.*, **63**, 466–467.
- Naylor, B. F. and Cook, O. A. (1946) High-temperature heat contents of the metatitanates of calcium, iron and magnesium. *J. Am. Chem. Soc.*, **68**, 1003–1005.
- Nerád, I., Fabrichnaya, O., Kosa, L., Miksíková, E., and Sausová, S. (1999) Calorimetric data and phase equilibria assessment in silicate systems optimization of mixing properties of silicate melts. *J. Therm. Anal. Calorimetry*, **56**, 395–400.
- 日本熱測定学会 (1998) 熱量測定・熱分析ハンドブック. 丸善, 318 p.
- Neuville, D. R., Courtial, P., Dingwell, D. B. and Richet, P. (1993) Thermodynamic and rheological properties of rhyolite and andesite melts. *Contrib. Mineral. Petrol.*,

- 113, 572–581.
- Neuville, D. R. and Richet, P. (1991) Viscosity and mixing in molten (Ca, Mg) pyroxenes and garnets. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **55**, 1011–1019.
- Nielsen, R. L. and Dungan, M. A. (1983) Low pressure mineral-melt equilibria in natural anhydrous mafic systems. *Contrib. Mineral. Petrol.*, **84**, 310–326.
- Ochs, F. A. and Lange, R. A. (1999) The density of hydrous magmatic liquids. *Science*, **283**, 1314–1317.
- O'Neill, H. S. C. and Eggins, S. M. (2002) The effect of melt composition on trace element partitioning: an experimental investigation of the activity coefficients of FeO, NiO, CoO, MoO₂ and MoO₃ in silicate melts. *Chem. Geol.*, **186**, 151–181.
- Orisini, P. G., Buri, A. and Marotta, A. (1975) Devitrification of glasses in the akermanite-gehlenite system. *J. Am. Chem. Soc.*, **58**, 306–311.
- Orr, R. L. (1953) High temperature heat contents of magnesium orthosilicate and ferrous orthosilicate. *J. Am. Chem. Soc.*, **75**, 528–529.
- Osborn, E. F. (1942) The system CaSiO₃-diopside-anorthite. *Am. J. Sci.* **240**, 751–788.
- Pagador, R. U. ・日野光久・板垣乙未生 (1998) ニッケル合金と FeOx-MgO-SiO₂ 系ないしは FeOx-CaO-MgO-SiO₂ 系スラグ間の相平衡. *資源と素材*, **114**, 127–132.
- Pool, M. S., Bredel, B. and Schultheiss, E. (1979) Application of the Setaram high temperature calorimeter for determination of mixing enthalpies of liquid alloys. *Thermochimica Acta*, **28**, 349–358.
- Proks, I., Eliasova, M., Pach, L. and Zlatovsky, I. (1967) Calorimeter for measurement of heats of solution. *Chemická Zvesti*, **21**, 908–919.
- Proks, I., Eliasova, M., Zlatovsky, I. and Zauska, J. (1977 a) High temperature drop calorimeter for the determination of increases in enthalpy. *Silikaty*, **21**, 253–264.
- Proks, I., Eliasova, M. and Kosa, L. (1977b) The heat of fusion of akermanite. *Silikaty*, **21**, 3–11.
- Rammensee, W. and Fraser, D. G. (1982) Determination of activities in silicate melts by Knudsen cell mass spectrometry—I. The system NaAlSi₃O₈-KAlSi₃O₈. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **46**, 2269–2278.
- Rammensee, W. and Fraser, D. G. (1987) The effects of changing Si/Al ratio on the mixing of melts in the system NaAlSiO₄-KAlSiO₄-SiO₂. *Chem. Geol.*, **62**, 103–110.
- Reyes, R. A. and Gaskell, D. R. (1983) The thermodynamic activity of ZnO in silicate melts. *Metallurgical Transactions B*, **14B**, 725–731.
- Richet, P. (1984) Viscosity and configurational entropy of silicate melts. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **48**, 471–483.
- Richet, P. (1987) Heat capacity of silicate glasses. *Chem. Geol.*, **62**, 111–124.
- Richet, P. and Bottinga, Y. (1980) Heat capacity of liquid silicates: new measurements on NaAlSi₃O₈ and K₂Si₄O₉. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **44**, 1535–1541.
- Richet, P. and Bottinga, Y. (1984a) Anorthite, andesine, wollastonite, diopside, cordierite and pyrope: thermodynamics of melting, glass transitions, and properties of the amorphous phases. *Earth Planet. Sci. Lett.*, **67**, 415–432.
- Richet, P. and Bottinga, Y. (1984b) Glass transitions and thermodynamic properties of amorphous SiO₂, NaAlSi₃O₈ and KAlSi₃O₈. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **48**, 453–470.
- Richet, P. and Bottinga, Y. (1985) Heat capacity of aluminum-free liquid silicates. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **49**, 471–486.
- Richet, P. and Bottinga, Y. (1986) Thermochemical properties of silicate glasses and liquids: a review. *Rev. Geophys.*, **24**, 1–25.
- Richet, P. and Fiquet, G. (1991) High-temperature heat capacity and premelting of minerals in the system MgO-CaO-Al₂O₃-SiO₂. *J. Geophys. Res.*, **96**, 445–456.
- Richet, P. and Neuville, D. R. (1992) Thermodynamics of silicate melts: configurational properties. In *Adv. Phys. Geochem.*, Vol. 11 (Saxena, S. ed), 132–160. Springer-Verlag.
- Richet, P. and Bottinga, Y. (1995) Rheology and configurational entropy of silicate melts. In *Structure, dynamics and properties of silicate melts*, Vol. 32 (Stebbins, J. F., McMillan, P. F. and Dingwell, D. B. eds), 67–93. Mineralogical Society of America.
- Richet, P., Bottinga, Y., Denielou, L., Petitet, J. P. and Têqui, C. (1982) Thermodynamic properties of quartz, cristobalite and amorphous SiO₂: drop calorimetry measurements between 1000 and 1800 K and a review from 0 to 2000 K. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **46**, 2639–2658.
- Richet, P., Robie, R. A. and Hemingway, B. S. (1986) Low-temperature heat capacity of diopside glass (CaMgSi₂O₆): a calorimetric test of the configurational-entropy theory applied to the viscosity of liquid silicates. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **50**, 1521–1533.
- Richet, P., Robie, R. A., Rogez, J., Hemingway, B. S. and Courtial, P. (1990) Thermodynamics of open networks: ordering and entropy in NaAlSiO₄ glass, liquid, and polymorphs. *Phys. Chem. Mineral.*, **17**, 385–394.
- Richet, P., Robie, R. A. and Hemingway, B. S. (1991) Thermodynamic properties of wollastonite, pseudowollastonite and CaSiO₃ glass and liquid. *Eur. J. Mineral.*, **3**, 475–484.
- Richet, P., Leclerc, F. and Benoist, L. (1993a) Melting of forsterite and spinel, with implications for the glass transition of Mg₂SiO₄ liquid. *Geophys. Res. Lett.*, **20**, 1675–1678.
- Richet, P., Robie, R. A. and Hemingway, B. S. (1993b) Entropy and structure of silicate glasses and melts. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **57**, 2751–2766.
- Richet, P., Lejeune, A.-M., Holtz, F. and Roux, J. (1996) Water and the viscosity of andesite melts. *Chem. Geol.*, **128**, 185–197.
- Richter, F. M. (1993) A method for determining activity-composition relations using chemical diffusion in silicate melts. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **57**, 2019–2032.
- Robie, R. A. and Hemingway, B. S. (1972) Calorimeters for heat of solution and low temperature heat capacity measurements. *U.S. Geol. Surv. Prof. Paper*, **755**.

- Robie, R. A., Hemingway, B. S. and Fisher, J. R. (1978) Thermodynamic properties of minerals and related substances at 298.15 K and 1 bar (10^5 pascals) and at high temperatures, *U.S. Geol. Surv. Bull.*, **1452**, 456 p.
- Ryerson, F. J. (1985) Oxide solution mechanisms in silicate melts: systematic variations in the activity coefficient of SiO_2 . *Geochim. Cosmochim. Acta*, **49**, 637–649.
- Romano, C., Poe, B., Mincione, V., Hess, K. U. and Dingwell, D. B. (2001) The viscosities of dry and hydrous XAlSi_3O_8 (X=Li, Na, K, $\text{Ca}_{0.5}$, $\text{Mg}_{0.5}$) melts. *Chem. Geol.*, **174**, 115–132.
- Roskosz, M., Toplis, M. J. and Richet, P. (2004) The structural role of Ti in aluminosilicate liquids in the glass transition range: insights from heat capacity and shear viscosity measurements. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **68**, 591–606.
- Sack, R. O. and Ghiorso, M. S. (1994a) Thermodynamics of multicomponent pyroxenes: I. Formulation of a general model. *Contrib. Mineral. Petrol.*, **116**, 277–286.
- Sack, R. O. and Ghiorso, M. S. (1994b) Thermodynamics of multicomponent pyroxenes: III. Calibration of Fe^{2+} (Mg)₋₁, TiAl_2 (MgSi₂)₋₁, TiFe^{3+2} (MgSi₂)₋₁, AlFe^{3+} (MgSi)₋₁, NaAl (CaMg)₋₁, Al_2 (MgSi)₋₁ and Ca (Mg)₋₁ exchange reactions between pyroxenes and silicate melts. *Contrib. Mineral. Petrol.*, **118**, 271–296.
- Sack, R. O. and Ghiorso, M. S. (1998) Thermodynamics of feldspathoid solutions. *Contrib. Mineral. Petrol.*, **130**, 256–274.
- Scarfe, C. M., Cronin, D. J., Wenzel, J. T. and Kauffman, S. A. (1983) Viscosity-temperature relationships at 1 atm in the system diopside-anorthite. *Am. Mineral.*, **68**, 1083–1088.
- Shannon, R. D. (1976) Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. *Acta Crystallogr.*, **A33**, 751–767.
- Southard, J. C. (1941) A modified calorimeter for high temperatures. The heat content of silica, wollastonite and thorium dioxide above 25°. *J. Am. Chem. Soc.*, **63**, 3142–3146.
- Stebbins, J. F. (1995) Dynamics and structure of silicate and oxide melts: nuclear magnetic resonance studies. In *Structure, dynamics and properties of silicate melts*, Vol. 32 (Stebbins, J. F., McMillan, P. F. and Dingwell, D. B. eds), 191–246. Mineralogical Society of America.
- Stebbins, J. F. and Carmichael, I. S. E. (1984) The heat of fusion of fayalite. *Am. Mineral.*, **69**, 292–297.
- Stebbins, J. F., Weill, D. F., Carmichael, I. S. E. and Moret, L. K. (1982) High temperature heat contents and heat capacities of liquids and glasses in the system $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ - $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$. *Contrib. Mineral. Petrol.*, **80**, 276–284.
- Stebbins, J. F., Carmichael, I. S. E. and Weill, D. F. (1983) The high temperature liquid and glass heat contents and the heats of fusion of diopside, albite, sanidine and nepheline. *Am. Mineral.*, **68**, 717–730.
- Stebbins, J. F., Carmichael, I. S. E. and Moret, L. K. (1984) Heat capacities and entropies of silicate liquids and glasses. *Contrib. Mineral. Petrol.*, **86**, 131–148.
- 菅原 透 (1998) カンラン石-メルトおよび斜長石-メルト間の元素分配に関する研究の現状と課題. *火山*, **43**, 181–201.
- Sugawara, T. (1999) Empirical relationships between temperature, pressure, and MgO content in olivine and pyroxene saturated liquid. *J. Geophys. Res.*, **105**, 8457–8472.
- Sugawara, T. (2000) Thermodynamic analysis of Fe and Mg partitioning between plagioclase and silicate liquid. *Contrib. Mineral. Petrol.*, **138**, 101–113.
- Sugawara, T. (2001) Ferric iron partitioning between plagioclase and silicate liquid: thermodynamics and petrological applications. *Contrib. Mineral. Petrol.*, **141**, 659–686.
- Sugawara, T. and Akaogi, M. (2003a) Calorimetric measurements of fusion enthalpies for Ni_2SiO_4 and Co_2SiO_4 olivines and application to olivine-liquid partitioning. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **67**, 2683–2693.
- Sugawara, T. and Akaogi, M. (2003b) Heats of mixing of silicate liquid in the systems Diopside-Anorthite-Akermanite, Diopside-Anorthite-Forsterite and Diopside-Silica. *Am. Mineral.*, **88**, 1020–1024.
- Sugawara, T. and Akaogi, M. (2004) Calorimetry of liquids in the system $\text{Na}_2\text{O-Fe}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$. *Am. Mineral.*, **89**, 1586–1596.
- Suzuki, A. and Ohtani, E. (2003) Density of peridotite melts at high pressure. *Phy. Chem. Mineral.*, **30**, 449–456.
- Takahashi, E. (1978) Partitioning of Ni^{2+} , Co^{2+} , Fe^{2+} , Mn^{2+} and Mg^{2+} between olivine and silicate melts: compositional dependence of partition coefficient. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **42**, 1829–1844.
- Tamura, S., Yokokawa, T. and Niwa, K. (1975) The enthalpy of beryllium fluoride from 456 to 1083 K by transposed-temperature drop calorimetry. *J. Chem. Thermodynamics*, **7**, 633–643.
- Tangeman, J. A. and Lange, R. A. (1998) The effect of Al^{3+} , Fe^{3+} and Ti^{4+} on the configurational heat capacities of sodium silicate liquids. *Phy. Chem. Mineral.*, **26**, 83–99.
- Tangeman, J. A. and Lange, R. A. (2001) Determination of the limiting fictive temperature of silicate glasses from calorimetric and dilatometric methods: application to low-temperature liquid volume measurements. *Am. Mineral.*, **86**, 1331–1344.
- Tangeman, J. A., Phillips, B. L., Navrotsky, A., Weber, J. K. R., Hixon, A. D. and Key, T. S. (2001) Vitreous forsterite (Mg_2SiO_4): synthesis, structure, and thermochemistry. *Geophys. Res. Lett.*, **28**, 2517–2520.
- Taniguchi, H. (1992) Entropy dependence of viscosity and the glass-transition temperature of melts in the system diopside-anorthite. *Contrib. Mineral. Petrol.*, **109**, 295–303.
- Taniguchi, Y., Morita, K. and Sano, N. (1997) Activities of FeO in $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-FeO}$ and $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-CaF}_2\text{-FeO}$ slags. *ISIJ International*, **37**, 956–961.
- Tarina, I., Navrotsky, A. and Gan, H. (1994) Direct calorimetric measurement of enthalpies in diopside-anorthite-wollastonite. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **58**,

- 3665–3673.
- Tauber, P. and Arndt, J. (1987) The relationship between viscosity and temperature in the system anorthite-diopside. *Chem. Geol.*, **62**, 71–81.
- Temkin, M. (1945) Mixtures of fused salts as ionic solutions. *Acta Physicochimica URSS*, **20**, 411–420.
- Thompson, J. B., Jr. (1967) Thermodynamic properties of simple solutions. In *Researches in Geochemistry 2* (Abelson, P.H.ed), 340–361. Wiley, New York.
- Toop, G. W. E. and Samis, C. S. (1962) Some new ionic concepts of silicate slags. *Can. Met. Quart.*, **1**, 129–156.
- Toplis, M. J. (1998) Energy barriers to viscous flow and the prediction of glass transition temperatures of molten silicates. *Am. Mineral.*, **83**, 480–490.
- Toplis, M. J. (2001) Quantitative links between microscopic properties and viscosity of liquids in the system $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O}$. *Chem. Geol.*, **174**, 321–331.
- Toplis, M. J. and Richet, P. (2000) Equilibrium density and expansivity of silicate melts in the glass transition range. *Contrib. Mineral. Petrol.*, **139**, 672–683.
- Toplis, M. J., Dingwell, D. B., Hess, K.-U. and Lenci, T. (1997) Viscosity, fragility and configurational entropy of melts along the join $\text{SiO}_2\text{-NaAlSi}_3\text{O}_8$. *Am. Mineral.*, **82**, 979–990.
- Toplis, M. J., Gottsmann, J., Knoche, R. and Dingwell, D. B. (2001) Heat capacities of haplogranitic glasses and liquids. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **65**, 1985–1994.
- Téqui, C., Robie, R. A., Hemingway, B. S., Neuville, D. R. and Richet, P. (1991) Melting and thermodynamic properties of pyrope ($\text{Mg}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$). *Geochim. Cosmochim. Acta*, **55**, 1005–1010.
- Ussler, W. III and Glazner, A. F. (1992) Graphical analysis of enthalpy-composition relationships in mixed magmas. *J. Volcanol. Geotherm. Res.*, **51**, 23–40.
- Waldbaum, D. R. and Robie, R. A. (1971) Calorimetric investigation of Na-K mixing and polymorphism in the alkali feldspars. *Zeitschrift für Kristallographie*, **134**, 381–420.
- Webb, S. (1998) Bulk moduli of (MgO , CaO , SrO , BaO) - Na_2O - SiO_2 melts. *Neues Jahrbuch für Mineralogie*, **172**, 161–176.
- Weill, D. F., Hon, R. and Navrotsky, A. (1980) The igneous system $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6\text{-CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8\text{-NaAlSi}_3\text{O}_8$: variations on a classic theme by Bowen. In *Physics of Magmatic Processes* (Hargraves, R. B. ed), 49–92. Princeton University Press.
- Yoder (1975) Heat of melting of simple systems related to basalts and eclogites. *Carnegie Inst. Washington Yearb.*, **74**, 515–519.
- Ziegler, D. and Navrotsky, A. (1986) Direct measurements of the enthalpy of fusion of diopside. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **50**, 2461–2466.
- Zigo, O., Adamkovicova, K., Kosa, L., Nerad, I. and Procks, I. (1987) Determination of the heat of fusion of $2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ (gehlenite). *Chem. Papers*, **41**, 171–181.

付 録

A 1. ガラス転移エンタルピーを用いた鉱物の融解熱の計算

Forsterite の融解熱は Richet *et al.* (1993a) が DSC による直接測定を行っており、2174 K において 142 ± 14 kJ/mol と報告している。Richet *et al.* (1993a) は Fo の融解において、実際の融点よりも約 100 K 低い温度からエンタルピーの連続的な増加が始まる premelting が生ずることを報告した。融解熱の大きな誤差は、premelting のために吸熱量の積分計算が正確に行えないことに起因している。また彼らの DSC 測定では Al_2O_3 の融解熱 (Barkhatov, *et al.* 1973) のみを標準試料として用い、単位吸熱量の温度依存性を考慮していないため、実際の誤差は彼らが報告しているよりもさらに大きいと推測される。

Tangeman *et al.* (2001) は containerless technique による Fo の融解と急冷により、Fo をガラス化することに初めて成功した。またこのガラスを用いて逆温度落下法熱量測定 ($298\text{ K} \rightarrow 1075\text{ K}$) を行うことにより、298 K の Fo のガラス転移エンタルピーとして 61.44 ± 1.25 kJ/mol を得た。本稿ではこの値と、Richet (1987) によるガラスの部分モル比熱、Richet *et al.* (1993a) によるガラス転移温度、Richet and Bottinga (1985) によるメルトの部分モル比熱、及び Richet and Fiquet (1991) による Fo の比熱を用いて、式 (4b) により Fo の融解エンタルピーを再計算した結果、 138.9 ± 2.6 kJ/mol を得た。誤差はガラス転移エンタルピーの誤差とガラス転移温度の推定誤差 (± 20 K) により求めた値である。再計算の値は Richet *et al.* (1993a) による測定値の誤差の範囲内にある。本稿ではすべての議論において、 $\Delta H_{\text{Fo}, 2174} = 138.9 \pm 2.6$ kJ/mol を用いた。

Richet and Bottinga (1984a, b) は En, An, Ab, Sa, Jd, Ne, Cd 組成のガラスとメルトの比熱を報告し、既報の溶解熱測定によるガラス化のエンタルピーと固相の比熱の値を用いて、それぞれの融解エンタルピーの値を求めた。彼らは固相の比熱について Robie *et al.* (1978) を用いたが、Robie *et al.* (1978) の値は主に低温領域での測定結果に基づいており、各鉱物の融点まで高温外挿をすると、固相のエンタルピーの値を過剰見積もりする。従って、Richet and Bottinga (1984a, b) がまとめた融解エンタルピーの値は、全体的に過小見積もりされている。本稿では、An については Richet and Fiquet (1991) による高温領域までを含む測定値、それ以外については比熱の高温外挿が議論されている Berman and Brown (1985) および Holland and Powell (1990) による比熱を用いて、式 (4b) により各鉱物の融解エンタルピーを再計算した。

Table A1. Enthalpies of vitrification (ΔH_{vit}) and heat capacities used to calculate enthalpies of fusion (ΔH_{fm}).

Mineral	Formula	T_{sc} K	ΔH_{vit} at T_{sc} ^a kJ/mol	References of ΔH_{vit}	$Tf_2^{b,c}$ K	Tm K	References of C_p^c		ΔH_{fm}^e kJ/mol		
							Glass	Liquid		Solid	
Forsterite	Mg_2SiO_4	298	61.44 (± 1.25)	Tangeman et al. (2001)	990 ^d	2174	(1)	(6)	(7)	(9)	138.9 (± 2.6)
Orthoenstatite	$MgSiO_3$	974	42.09 (± 0.73)	Hervig et al. (1985)	1020 ± 50	1834	(2)	(6)	(8)	(10)	69.5 (± 2.9)
		974	42.09 (± 0.73)	Hervig et al. (1985)	1020 ± 50	1834	(2)	(6)	(8)	(11)	69.6 (± 2.9)
Anorthite	$CaAl_2Si_2O_8$	973	78.28 (± 1.26)	Yoder (1975)	1130 ± 20	1830 ± 2	(3)	(3)	(3)	(9)	146.9 (± 3.2)
		985	77.79 (± 1.23)	Weill et al. (1980)	1130 ± 20	1830 ± 2	(3)	(3)	(3)	(9)	146.3 (± 3.1)
Albite	$NaAlSi_3O_8$	323	48.77 (± 1.88)	Waldbaum and Robie (1971)	1096 ± 20	1393	(4)	(4)	(4)	(10)	65.0 (± 2.4)
		985	51.92 (± 1.18)	Weill et al. (1980)	985	1393	(4)	(4)	(4)	(10)	65.4 (± 1.2)
		323	48.77 (± 1.88)	Waldbaum and Robie (1971)	1096 ± 20	1393	(4)	(4)	(4)	(11)	63.5 (± 2.4)
		985	51.92 (± 1.18)	Weill et al. (1980)	985	1393	(4)	(4)	(4)	(11)	64.7 (± 1.2)
Sanidine	$KAlSi_3O_8$	323	44.79 (± 2.01)	Waldbaum and Robie (1971)	1170 ± 20	1500 ± 100	(4)	(4)	(4)	(10)	56.8 (± 2.3)
		323	44.79 (± 2.01)	Waldbaum and Robie (1971)	1170 ± 20	1500 ± 100	(4)	(4)	(4)	(11)	54.3 (± 2.4)
Jadete	$NaAlSi_2O_6$	985	55.13 (± 0.75)	Navrotsky et al. (1980)	985	1100 ± 100	(4)	(4)	(4)	(10)	58.7 (± 0.8)
		985	55.13 (± 0.75)	Navrotsky et al. (1980)	985	1100 ± 100	(4)	(4)	(4)	(11)	58.5 (± 0.7)
Nepheline	$NaAlSiO_4$	985	25.62 (± 0.58)	Navrotsky et al. (1980)	990	1720 ± 40	(5)	(5)	(5)	(12)	46.4 (± 0.5)
		985	25.62 (± 0.58)	Navrotsky et al. (1980)	990	1720 ± 40	(5)	(5)	(5)	(11)	45.5 (± 0.4)
Cordierite	$Mg_2Al_2Si_2O_{10}$	963	226.0 (± 11.7)	Navrotsky and Kleppa (1973)	1123	1740 ± 10	(3)	(3)	(3)	(10)	351.9 (± 11.7)
		981	208.7 (± 7.1)	Carpenter et al. (1983)	1053	1740 ± 10	(3)	(3)	(3)	(10)	348.4 (± 7.1)
		963	226.0 (± 11.7)	Navrotsky and Kleppa (1973)	1123	1740 ± 10	(3)	(3)	(3)	(11)	349.1 (± 11.7)
		981	208.7 (± 7.1)	Carpenter et al. (1983)	1053	1740 ± 10	(3)	(3)	(3)	(11)	345.5 (± 7.1)

^a Temperatures of solution calorimetry (except for Mg_2SiO_4). ΔH_{vit} for Mg_2SiO_4 was measured by transposed-temperature drop calorimetry.

^b Fictive temperatures of glass.

^c (1), Richet et al. (1993a); (2), Richet and Bottinga (1986); (3), Richet and Bottinga (1984b); (4), Richet and Bottinga (1984a); (5), Richet et al. (1990) (6), calculated from partial molar Cp of Richet (1987); (7), calculated from partial molar Cp of Richet and Bottinga (1985); (8), Neuville and Richet (1991) (9), Richet and Fiquet (1991); (10), Berman and Brown (1985); (11), Holland and Powell (1990); (12), Sack and Ghiorso (1998)

^d Error is assumed as ± 20 K.

^e Errors of ΔH_{fm} were calculated based on the errors of ΔH_{vit} and Tf_2 .

計算に用いた文献とその結果を Table A1 に示す。Table 4 には、Berman and Brown (1985) の比熱を用いた場合の結果をまとめた。ガラス化のエントルピーについて複数のデータがある場合には、それぞれを用いて得られた $\Delta H_{i,T_m}$ の平均を採用した。

A2. ガラスの仮想温度の組成依存性について

式 (35) による過剰エントルピーの計算では、混合組成での落下急冷ガラスの仮想温度 ($T_{f_{1-\alpha}}$) を必要とする。 $T_{f_{1-\alpha}}$ は落下法熱量測定による比熱に基づいて決定されるが、鉱物混合組成試料についてのガラス転移温度近傍での測定例がほとんど無いために、 $T_{f_{1-\alpha}}$ の値は知られていないことが多い。もしも仮想温度の組成依存性が仮想温度それ自体には依存しないならば、式 (35) において、 $T_{f_{1-i}}=T_{f_{2-i}}$ および $T_{f_{1-\alpha}}=T_{f_{2-\alpha}}$ と仮定できる。 $T_{f_{2-\alpha}}$ はガラスの熱膨張測定や粘性測定における構造緩和状態での仮想温度である。Wo-En, Gr-Py, An-Di および An-Ab 系の熱膨張測定及び粘性測定から得られた $T_{f_{2-\alpha}}$ とそれらの端成分の値の平均との差 ($\Delta Tf = \sum_i X_i T_{f_{2-i}} - T_{f_{2-\alpha}}$) の組成変化を Fig. A1 に示す。

$T_{f_{2-\alpha}}$ は一般にそれらの端成分の平均よりも低く ΔTf は常に正であり、また、 ΔTf は組成に対して概ね対称的な変化を示す。Taniguchi (1992) と Toplis (1998) は $T_{f_{2-\alpha}}$ を求めるための一般式について考察を行っている。しかし、いずれもメルトの混合エントロピーの正確な値や粘性測定に基づく定数を必要とするために汎用的な手法ではない。そこで本稿では Fig. A1 に示した ΔTf の組成変化を経験的に $\Delta Tf = [130 \pm 50] X_i (1 - X_i)$ と近似し、 $T_{f_{2-\alpha}}$ が測定されていない実験系についてはこの関

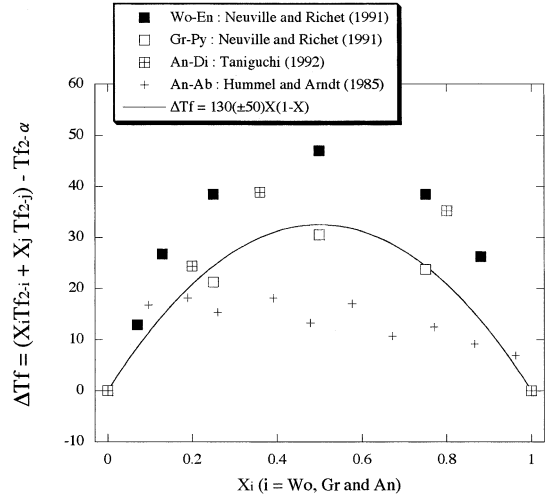


Fig. A1. Plot of $\Delta Tf (= \sum_i X_i T_{f_{2-i}} - T_{f_{2-\alpha}})$ against liquid compositions. The ΔTf can be approximated as $[130 \pm 50] X_i (1 - X_i)$ (solid curve). This relationship was used to estimate $T_{f_{2-\alpha}}$ and to calculate excess enthalpy of the liquid of which the $T_{f_{2-\alpha}}$ was not measured.

係に基づいて $T_{f_{2-\alpha}}$ を予測し、過剰エントルピーの計算に用いた。 $T_{f_{2-\alpha}}$ の ± 20 K の推定誤差に起因する H_{ex} の誤差は、例えば An-Di 系では $X_{An} = 0.5$ において ± 1.5 kJ/mol, Ab-Di 系では $X_{Ab} = 0.5$, 1773 K において ± 3.3 kJ/mol である。

(編集担当 岩森 光)