

---

超臨界熱水溶液中における金属の  
溶存状態に関する研究

---

(課題番号 09640576)

平成9年度～平成12年度科学研究費補助金

(基盤研究(C)(2))研究成果報告書

平成13年3月

研究代表者 内田悦生

(早稲田大学・理工学部・教授)

## はしがき

熱水性鉱床の生成過程を解明する上で元素の起源、移動および沈殿濃集機構を明らかにする必要がある。本研究では元素の起源と移動に関する重要な情報を提供する熱水中における金属の溶存状態を知るための実験を行なった。本実験では、鉱物-塩化物水溶液間におけるイオン交換平衡に及ぼす NaCl の影響を調べ、実験結果を熱力学的に解析することにより金属の溶存状態に関する情報を得た。実験は亜鉛、カドミウム、鉛、錫に対して行った。実験は主として、1kb、500~700°Cおよび 0.5kb、600°Cの超臨界熱水条件下で行い、実験における塩素濃度は 2M とした。実験には、コールドシール型の高圧反応容器を用いた。

これら一連の実験から、上記いずれの金属も実験条件下では主として中性溶存種またはトリクロロ錯体として存在することがわかった。また、実験結果を熱力学的に解析することによりトリクロロ錯体の生成定数を求め、その結果、これら金属は高温・低圧条件下においてトリクロロ錯体を生成しやすいことが明らかとなった。以前に実験を行って求められた鉄、マンガン、コバルト、ニッケルに対するトリクロロ錯体の生成定数も考慮に入れ、イオン半径とトリクロロ錯体の生成定数(対数値)の関係をプロットしたところ、マンガンとカドミウムの間に最大値を有する放物線が得られた。しかしながら、今のところこの関係が何を意味するのかに関しては不明である。

また、上記実験結果がより複雑な系でも成り立つかを調べるために、玄武岩を用いて 2MNaCl 水溶液による金属の溶出実験も行なった。実験は、1kb、300~800°Cおよび 600°C、0.5~1.0kb の条件下で行った。その結果、鉄、マンガン、コバルト、ニッケル、亜鉛は高温・低圧条件下で熱水溶液中に溶出されやすいことが確認された。

本報告書では、平成 9 年度から平成 12 年度にかけて行われたこれらの研究成果についてまとめる。

## 研究組織

研究代表者： 内田悦生(早稲田大学理工学部教授)

## 研究経費

|          |          |
|----------|----------|
| 平成 9 年度  | 1,100 千円 |
| 平成 10 年度 | 800 千円   |
| 平成 11 年度 | 700 千円   |
| 平成 12 年度 | 500 千円   |
| 計        | 3,100 千円 |

## 研究発表

### (1) 学会誌

- ・ Uchida, E., Kitamura, Y. and Imai N.: Mixing properties of Fe-Mn-Mg olivine solid solution determined experimentally by ion exchange method, *Jour. Min. Pet. Econ. Geol.*, 92, 142-153, 1997
- ・ Uchida, E., Naito, M. and Ueda, S.: Aqueous speciation of zinc chloride in supercritical hydrothermal solutions from 500 to 700°C and 0.5 to 1.0kb, *Geochemical Jour.*, 32, 1-9, 1998
- ・ 内田悦生・伊沢俊英・渡辺昌宏：パーソナル・コンピュータのための鉱物相平衡計算プログラムパッケージ“PEQ”、*岩鉱*、93、43-51、1998
- ・ Uchida, E., Inoue, R. and Ogiso, K.: Aqueous speciation of cadmium chloride in supercritical hydrothermal solutions at 500 and 600°C under 0.5 and 1kbar, *Geochemical Jour.*, 32, 339-344, 1998
- ・ 内田悦生・徳田吉範・坂森徹平：超臨界条件下におけるイルメナイトと塩化物水溶液間の元素分配に関する実験、*岩鉱*、95、12-22、2000
- ・ Uchida, E. and Tsutsui K.: Cation leaching from the basalt JB-1a by 2M NaCl hydrothermal solutions, *Resource Geology*, 50, 93-103, 2000
- ・ 高橋千代子・内田悦生：超臨界条件下におけるかんらん石と塩化物水溶液間の元素分配に関する実験、*岩石鉱物科学*、29、85-96、2000

### (2) 口頭発表

- ・ 内田悦生・井上亮・小木曾功一：超臨界熱水条件下におけるトリクロロカドミニウム錯体の生成定数の温度・圧力依存性、*日本岩石鉱物鉱床学会*、1997・7
- ・ 筒井 健・内田悦生、超臨界条件下における玄武岩－熱水間の元素の分配に関する実験、*資源地質学会*、1998・6
- ・ 副島淳一郎・内田悦生・斉藤有正、Visual Basicによる日本語版 SUPCRT92の作成、*資源地質学会*、1999・6
- ・ 内田悦生・灰谷拓郎・末次孝行・筒井 健、超臨界条件下における JG-1a と 2N NaCl 水溶液間の元素分配、*資源地質学会*、2000・6

## Experimental study on ion exchange of $\text{Ca}^{2+}$ , $\text{Fe}^{2+}$ and $\text{Mn}^{2+}$ between garnet solid solution and 2N aqueous chloride solution at 600°C and 1 kb

Etsuo UCHIDA, Masataka GIMA and Naoya IMAI

*Department of Mineral Resources Engineering, School of Science and  
Engineering, Waseda University, Shinjuku, Tokyo 169, Japan*

Experiments on ion exchange of  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$  and  $\text{Mn}^{2+}$  between grossular-almandine-spessartine garnet solid solution and 2N aqueous chloride solution were conducted at 600°C and 1kb under relatively reducing conditions in order to determine the stability relation and mixing property of the garnet solid solution. The experimental results revealed that calcium ion is slightly preferentially partitioned into aqueous chloride solution compared with ferrous and manganese ions. Grossular, almandine and spessartine form an almost continuous solid solution except for the semicircular region along the grossular-almandine join, where mineral assemblages of fayalite + anorthite and hedenbergite + anorthite + wustite appear instead of the garnet solid solution. Mixing properties of the garnet solid solution were evaluated from the experimental results by considering the formation of  $\text{FeCl}_3^-_{\text{aq}}$  and  $\text{MnCl}_3^-_{\text{aq}}$  in the aqueous phase. Almandine-spessartine solid solution shows slightly negative deviation from ideality. On the other hand, grossular-spessartine solid solution shows slightly positive deviation. Mixing property of grossular-almandine solid solution was not well determined due to the large unstable region.

**Keywords:** Garnet, Aqueous chloride solution, Ion exchange, Mixing property, Stability relation

### I. Introduction

Two series of garnet solid solutions, pyralspite and grandite, are common in metamorphic, metasomatic and igneous rocks. It is well known that pyrope, almandine and spessartine, and grossular and andradite form complete solid solutions in nature, respectively. The pyralspite and grandite series garnet solid solutions were originally defined based on their miscibility relations. However, garnet solid solutions with intermediate compositions between pyralspite and grandite have been reported from metamorphic rocks and skarns (Fron del and Ito, 1965; Neme c, 1967; Brown, 1969; Ackerman d *et al.*, 1972; Shimazaki, 1977; Hsu, 1980). Experimental studies have

also revealed that grossular and spessartine (Ito and Fron del, 1968; Shoji *et al.*, 1995), and grossular and almandine (Hariya and Nakano, 1972) form continuous solid solutions, respectively.

Although the extensive solid solution of garnet is widely known, its mixing properties are less well constrained. Therefore, we have conducted ion exchange experiments of  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$  and  $\text{Mn}^{2+}$  between garnet solid solution and 2N aqueous chloride solution in order to clarify the stability relation and mixing property of the garnet solid solution, and to obtain the chemical composition of the aqueous chloride solution in equilibrium with the garnet solid solution of variable composition. Experiments were carried out for the following binary and ternary systems:

Table 1. Experimental data for the ion exchange in the system  $\text{Fe}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ - $\text{Mn}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ -(Fe, Mn) $\text{Cl}_2$ - $\text{H}_2\text{O}$  at 600°C and 1 kb

| Run No. | Duration days | Starting Materials                  |      |                   |               | Run Products |       |                      |                      |                    |                     |
|---------|---------------|-------------------------------------|------|-------------------|---------------|--------------|-------|----------------------|----------------------|--------------------|---------------------|
|         |               | Solid                               | mg   | Solution          | $\mu\text{l}$ | Garnet       |       | Solution             |                      |                    |                     |
|         |               |                                     |      |                   |               | Alm          | Spe   | $\Sigma_{\text{Fe}}$ | $\Sigma_{\text{Mn}}$ | mFeCl <sub>2</sub> | *mMnCl <sub>2</sub> |
| 202     | 7             | Spe                                 | 28.5 | FeCl <sub>2</sub> | 30            | 0.131        | 0.869 | 0.132                | 0.868                | 0.132              | 0.868               |
| 203     | 7             | Spe                                 | 24.3 | FeCl <sub>2</sub> | 40            | 0.186        | 0.814 | 0.150                | 0.850                | 0.150              | 0.850               |
| 204     | 7             | Spe                                 | 19.4 | FeCl <sub>2</sub> | 50            | 0.382        | 0.618 | 0.435                | 0.565                | 0.435              | 0.565               |
| 211     | 7             | Alm                                 | 15.4 | MnCl <sub>2</sub> | 50            | 0.728        | 0.272 | 0.776                | 0.224                | 0.776              | 0.224               |
| 212     | 7             | Alm                                 | 18.2 | MnCl <sub>2</sub> | 30            | 0.868        | 0.132 | 0.911                | 0.089                | 0.911              | 0.089               |
| 214     | 7             | Alm                                 | 30.3 | MnCl <sub>2</sub> | 30            | 0.951        | 0.049 | 0.969                | 0.031                | 0.969              | 0.031               |
| 215     | 7             | Alm <sub>50</sub> Spe <sub>50</sub> | 31.1 | FeCl <sub>2</sub> | 20            | 0.756        | 0.244 | 0.816                | 0.184                | 0.816              | 0.184               |
| 216     | 7             | Alm <sub>50</sub> Spe <sub>50</sub> | 20.7 | FeCl <sub>2</sub> | 40            | 0.712        | 0.288 | 0.768                | 0.232                | 0.768              | 0.232               |
| 217     | 7             | Alm <sub>50</sub> Spe <sub>50</sub> | 31.9 | MnCl <sub>2</sub> | 20            | 0.720        | 0.280 | 0.789                | 0.211                | 0.789              | 0.211               |
| 218     | 7             | Alm <sub>50</sub> Spe <sub>50</sub> | 20.4 | MnCl <sub>2</sub> | 40            | 0.517        | 0.483 | 0.603                | 0.397                | 0.603              | 0.397               |
| 243     | 7             | Alm <sub>50</sub> Spe <sub>50</sub> | 20.2 | MnCl <sub>2</sub> | 30            | 0.501        | 0.499 | 0.550                | 0.450                | 0.550              | 0.450               |
| 244     | 7             | Alm <sub>40</sub> Spe <sub>60</sub> | 27.0 | MnCl <sub>2</sub> | 20            | 0.412        | 0.588 | 0.435                | 0.565                | 0.435              | 0.565               |
| 245     | 7             | Alm <sub>40</sub> Spe <sub>60</sub> | 19.1 | MnCl <sub>2</sub> | 30            | 0.342        | 0.658 | 0.390                | 0.610                | 0.390              | 0.610               |
| 246     | 7             | Alm <sub>40</sub> Spe <sub>60</sub> | 14.2 | MnCl <sub>2</sub> | 40            | 0.365        | 0.635 | 0.398                | 0.602                | 0.398              | 0.602               |

\* Calculated values.

- (1)  $\text{Fe}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ - $\text{Mn}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ -(Fe, Mn) $\text{Cl}_2$ - $\text{H}_2\text{O}$ ;
- (2)  $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ - $\text{Mn}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ -(Ca, Mn) $\text{Cl}_2$ - $\text{H}_2\text{O}$ ;
- (3)  $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ - $\text{Fe}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ -(Ca, Fe) $\text{Cl}_2$ - $\text{H}_2\text{O}$  and
- (4)  $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ - $\text{Fe}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ - $\text{Mn}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ -(Ca, Fe, Mn) $\text{Cl}_2$ - $\text{H}_2\text{O}$ .

## II. Experimental method

A stoichiometric mixture of reagent-grade  $\text{CaO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  and  $\text{SiO}_2$  was used as a starting material for a grossular component. We used stoichiometric mixtures of reagent-grade metallic iron or manganese powder,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  and  $\text{SiO}_2$  as starting materials for almandine and spessartine components, respectively. We had some difficulties in the synthesis of grossular-almandine solid solution, especially in the almandine-rich side. Thus, synthetic almandine containing a small amount of a spessartine component was used as a crystal seed in the experiments. Ion exchange experiments were

conducted using various starting compositions. Anthracene( $\text{C}_{14}\text{H}_{10}$ ) was used as a reducing agent in order to keep iron and manganese ions in a divalent state during the experiments.

The starting material (10-40 mg) and 2N  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{FeCl}_2$  and/or  $\text{MnCl}_2$  aqueous solution (15-50  $\mu\text{l}$ ) were enclosed into a gold capsule with a few milligrams of anthracene. The charged capsule was kept at 600°C and 1 kb in a standard cold-seal pressure vessel for 4 to 9 days. The temperature was monitored with a chromel-alumel thermocouple attached on the outer wall of the pressure vessel, and the pressure was measured by a Heise gauge. The temperature was controlled within  $\pm 5^\circ\text{C}$  and the pressure within  $\pm 10$  bars.

After the termination of the run, the pressure vessel was quenched with cold water. Gold capsules were opened and the run products were washed away into a beaker with distilled water. Solid phases were separated from a liquid phase with a membrane filter and were identified by the polarizing microscope, the X-

Table 2. Experimental data for the ion exchange in the system  $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ - $\text{Mn}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ -(Ca, Mn) $\text{Cl}_2$ - $\text{H}_2\text{O}$  at 600°C and 1 kb

| Run No. | Duration days | Starting Materials                  |      |                 |               | Run Products |       |                    |                    |                   |                   |
|---------|---------------|-------------------------------------|------|-----------------|---------------|--------------|-------|--------------------|--------------------|-------------------|-------------------|
|         |               | Solid                               | mg   | Solution        | $\mu\text{l}$ | Garnet       |       | Solution           |                    |                   |                   |
|         |               |                                     |      |                 |               | Gro          | Spe   | $\Sigma \text{Ca}$ | $\Sigma \text{Mn}$ | $\text{CaCl}_2^*$ | $\text{MnCl}_2^*$ |
| 205     | 7             | Spe                                 | 30.6 | $\text{CaCl}_2$ | 20            | 0.088        | 0.912 | 0.323              | 0.677              | 0.153             | 0.508             |
| 206     | 7             | Spe                                 | 20.8 | $\text{CaCl}_2$ | 40            | 0.187        | 0.813 | 0.458              | 0.542              | 0.257             | 0.344             |
| 207     | 7             | Gro                                 | 30.8 | $\text{MnCl}_2$ | 30            | 0.824        | 0.176 | 0.864              | 0.136              | 0.773             | 0.054             |
| 208     | 7             | Gro                                 | 20.3 | $\text{MnCl}_2$ | 40            | 0.715        | 0.285 | 0.781              | 0.219              | 0.647             | 0.093             |
| 221     | 7             | Gro                                 | 29.7 | $\text{MnCl}_2$ | 20            | 0.886        | 0.114 | 0.906              | 0.094              | 0.839             | 0.036             |
| 222     | 7             | Gro                                 | 24.0 | $\text{MnCl}_2$ | 25            | 0.848        | 0.152 | 0.884              | 0.116              | 0.804             | 0.045             |
| 223     | 7             | Gro                                 | 18.7 | $\text{MnCl}_2$ | 30            | 0.757        | 0.243 | 0.823              | 0.177              | 0.710             | 0.072             |
| 224     | 7             | Gro                                 | 15.0 | $\text{MnCl}_2$ | 40            | 0.542        | 0.458 | 0.694              | 0.306              | 0.525             | 0.144             |
| 225     | 7             | Spe                                 | 22.5 | $\text{CaCl}_2$ | 20            | 0.132        | 0.868 | 0.381              | 0.619              | 0.193             | 0.434             |
| 226     | 7             | Spe                                 | 17.5 | $\text{CaCl}_2$ | 25            | 0.158        | 0.842 | 0.424              | 0.576              | 0.228             | 0.382             |
| 228     | 7             | Spe                                 | 15.1 | $\text{CaCl}_2$ | 30            | 0.204        | 0.776 | 0.474              | 0.526              | 0.272             | 0.327             |
| 247     | 7             | Spe <sub>50</sub> Gro <sub>50</sub> | 25.1 | $\text{CaCl}_2$ | 30            | 0.468        | 0.532 | 0.662              | 0.338              | 0.482             | 0.165             |
| 248     | 7             | Spe <sub>50</sub> Gro <sub>50</sub> | 27.8 | $\text{MnCl}_2$ | 20            | 0.361        | 0.639 | 0.607              | 0.393              | 0.414             | 0.205             |
| 249     | 7             | Spe <sub>50</sub> Gro <sub>50</sub> | 15.9 | $\text{MnCl}_2$ | 30            | 0.294        | 0.706 | 0.547              | 0.453              | 0.345             | 0.256             |
| 250     | 7             | Spe <sub>50</sub> Gro <sub>50</sub> | 13.5 | $\text{MnCl}_2$ | 40            | 0.267        | 0.733 | 0.518              | 0.482              | 0.315             | 0.283             |

\* Calculated values.

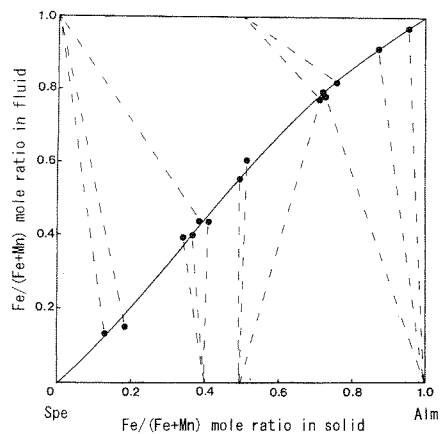


Fig. 1. Ion exchange data in the system  $\text{Fe}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ - $\text{Mn}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ -(Fe, Mn) $\text{Cl}_2$ - $\text{H}_2\text{O}$  at 600°C and 1 kb. The starting and final compositions are connected with dashed lines.

ray diffractometer (Rigaku RAD-IB) and the scanning electron microscope (JEOL JSM-5400). The chemical compositions of the solid phases were determined on the crystal surfaces by the energy dispersive-type microanalyzer

(Link QX-200JI). In some cases, cations in the solid products were analyzed by the atomic absorption spectrophotometer (Shimadzu AA-610S) after dissolution with HF and HCl. The molar ratio of the cations in the liquid phase was also determined by the atomic absorption spectrophotometer.

### III. Results

#### 1. Almandine-spessartine-( $\text{Fe}^{2+}$ , $\text{Mn}^{2+}$ ) $\text{Cl}_2$ - $\text{H}_2\text{O}$ system

The experimental results are summarized in Table 1, and the ion exchange isotherm is shown in Fig. 1. Almandine and spessartine form a complete solid solution with each other.

The ion exchange isotherm suggests that Fe/Mn ratio in the garnet solid solution is nearly equal to that in the coexisting aqueous chloride solution. The grain size of the synthesized garnets reached up to 100  $\mu\text{m}$ . All synthesized garnets have a shape of dodecahedron (Fig. 2-A).

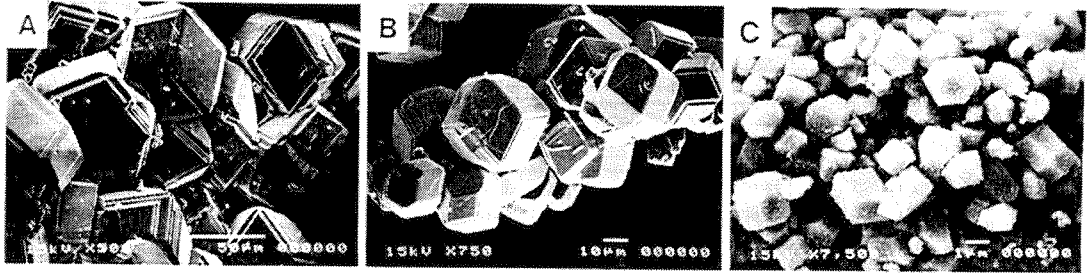


Fig. 2. Secondary electron images of synthesized garnets. A: Alm<sub>76</sub>Spe<sub>24</sub> (run no. 215), B: Gro<sub>9</sub>Spe<sub>91</sub> (run no. 205) and C: Gro<sub>88</sub>Alm<sub>14</sub> (run no. 315).

## 2. Grossular-spessartine-(Ca<sup>2+</sup>, Mn<sup>2+</sup>)Cl<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O system

The experimental results are summarized in Table 2, and the ion exchange isotherm is shown in Fig. 3. Grossular and spessartine also form a continuous solid solution. Manganese ion is slightly preferentially partitioned into the garnet solid solution compared with calcium ion.

The synthesized garnet has a shape of dodecahedron (Fig. 2-B). The grain size decreases with an increase of grossular component from 50  $\mu\text{m}$  to 2  $\mu\text{m}$ .

## 3. Grossular-almandine-(Ca<sup>2+</sup>, Fe<sup>2+</sup>)Cl<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O system

The experimental results are compiled in Table 3. Grossular(Gro) and almandine(Alm) form solid solutions in the limited compositional ranges from Gro<sub>0</sub>Alm<sub>100</sub> to Gro<sub>8</sub>Alm<sub>92</sub> and from Gro<sub>72</sub>Alm<sub>28</sub> to Gro<sub>100</sub>Alm<sub>0</sub> under the experimental conditions (Fig. 4). The Ca/(Ca+Fe) molar ratio of the coexisting aqueous chloride solution is about 0.21 for the mineral assemblage of garnet(Gro<sub>8</sub>Alm<sub>92</sub>)+fayalite+anorthite, about 0.52 for that of fayalite+hedenbergite+anorthite+wustite, and about 0.80 for that of hedenbergite+anorthite+wustite+garnet(Gro<sub>72</sub>Alm<sub>28</sub>). The bulk chemical compositions of solid products containing the mineral assemblages of fayalite+anorthite and hedenbergite+anorthite+wustite were determined by the atomic

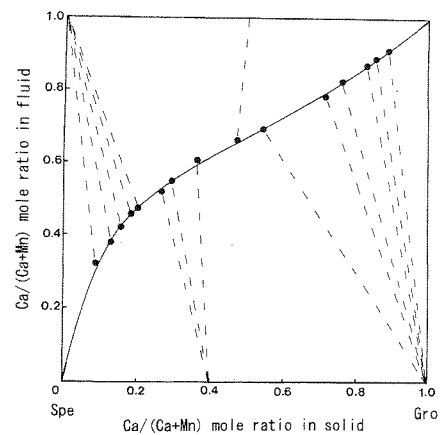


Fig. 3. Ion exchange data in the system Ca<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>Si<sub>3</sub>O<sub>12</sub>-Mn<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>Si<sub>3</sub>O<sub>12</sub>-(Ca, Mn)Cl<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O at 600°C and 1 kb. The starting and final compositions are connected with dashed lines.

absorption spectrophotometer after dissolution with HF and HCl. Their bulk compositions are plotted in Fig. 4. Mineral assemblages of fayalite+anorthite and hedenbergite+anorthite+wustite appeared in the intermediate compositions. The schematic phase relation in the system CaO-FeO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> is shown in Fig. 5. This figure is a projection onto the CaO-FeO-SiO<sub>2</sub> plane from Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. The anorthite-wustite-hedenbergite plane intersects the grossular-almandine line in the middle point (Gro<sub>50</sub>Alm<sub>50</sub>), and the anorthite-fayalite line intersects the grossular-almandine line in the composition of Gro<sub>33</sub>Alm<sub>67</sub>.

The synthesized garnet in this system has

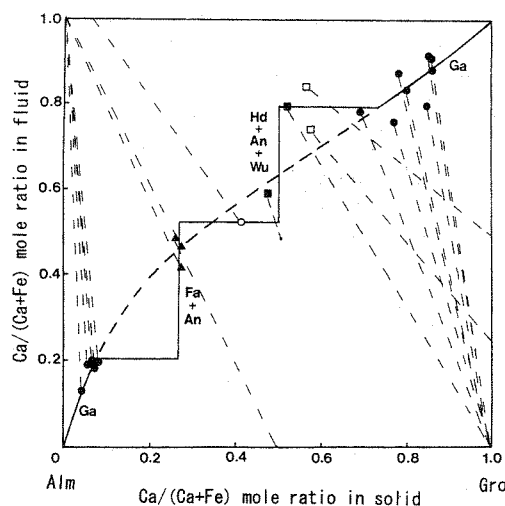


Fig. 4. Ion exchange data in the system  $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ - $\text{Fe}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ - $(\text{Ca}, \text{Fe})\text{Cl}_2$ - $\text{H}_2\text{O}$  at  $600^\circ\text{C}$  and 1 kb. The starting and final compositions are connected with thin dashed lines. Bold dashed line is an estimated ion exchange isotherm between garnet solid solution and aqueous chloride solution in the unstable region of garnet solid solution. Symbols: solid circles, Ga; open squares, Ga+Hd+An+Wu; solid squares, Hd+An+Wu; open circle, An+Hd+Fa+Wu; solid triangles, Fa+An. Abbreviations: Ga, garnet; Hd, hedenbergite; An, anorthite; Fa, fayalite; Wu, wustite.

also a shape of dodecahedron (Fig. 2-C), and the grain size decreases with an increase of grossular component from  $50\ \mu\text{m}$  to  $2\ \mu\text{m}$ .

#### 4. Grossular-almandine-spessartine- $(\text{Ca}^{2+}$ , $\text{Fe}^{2+}$ , $\text{Mn}^{2+})\text{Cl}_2$ - $\text{H}_2\text{O}$ system

The experimental results are summarized in Table 4. Compositions of garnets synthesized in this system are plotted in Fig. 6. Garnet solid solutions with the compositions corresponding to the semicircular area in Fig. 6 were not stable. The mineral assemblages fayalite+anorthite and hedenbergite+anorthite+wustite appeared in the semicircular area.

Fig. 7 shows concentrations of total Ca, Fe and Mn in the 2N aqueous chloride solution in equilibrium with garnet solid solution, calculated from the experimental results for binary

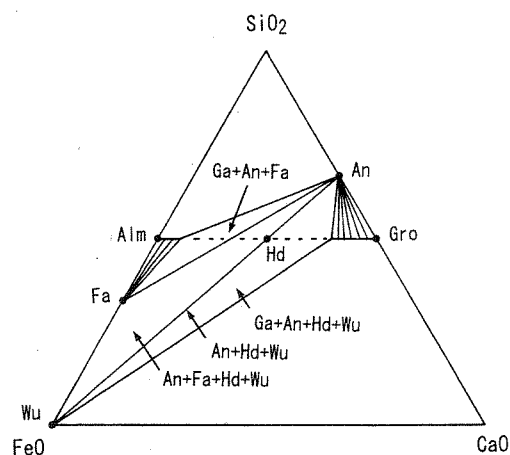
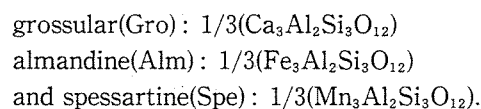


Fig. 5. The schematic phase relation in the  $\text{CaO}$ - $\text{FeO}$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{SiO}_2$  at  $600^\circ\text{C}$  and 1 kb, projected onto  $\text{CaO}$ - $\text{FeO}$ - $\text{SiO}_2$  plane from  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Abbreviations: Gro, grossular; Alm, almandine; Ga, garnet; Hd, hedenbergite; An, anorthite; Fa, fayalite; Wu, wustite.

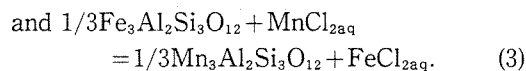
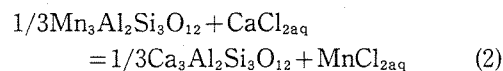
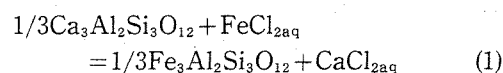
and ternary systems by the least square method. In the calculation, the aqueous chloride solution was assumed to be an ideal solution (Kubo *et al.*, 1992).

#### IV. Thermodynamic considerations

Here we define unit formulae of garnet end members as follows:



The ion exchange reactions between garnet solid solution and aqueous chloride solution can be expressed using neutral aqueous species as follows:



Uchida *et al.* (1995) posed a question for the



Table 3. Experimental data for the ion exchange in the system  $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ - $\text{Fe}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ -(Ca, Fe) $\text{Cl}_2$ - $\text{H}_2\text{O}$  at 600°C and 1 kb

| Run Duration |      | Starting Materials                    |      |                        | Run Products |         |                    |                    |                    |                    |             |
|--------------|------|---------------------------------------|------|------------------------|--------------|---------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|-------------|
| No.          | days | Solid                                 | mg   | Solution $\mu\text{l}$ | Garnet       |         | Solution           |                    |                    |                    | Phases      |
|              |      |                                       |      |                        | Gro          | Alm     | $\Sigma \text{Ca}$ | $\Sigma \text{Fe}$ | $\text{CaCl}_2^\#$ | $\text{FeCl}_2^\#$ |             |
| 237          | 8    | Gro                                   | 20.0 | $\text{FeCl}_2$ 30     | 0.784        | 0.216   | 0.878              | 0.122              | 0.822              | 0.075              | Ga          |
| 315          | 8    | Gro                                   | 24.7 | $\text{FeCl}_2$ 30     | 0.862        | 0.138   | 0.910              | 0.090              | 0.865              | 0.054              | Ga          |
| 317          | 8    | Gro                                   | 19.9 | $\text{FeCl}_2$ 40     | 0.771        | 0.229   | 0.765              | 0.235              | 0.676              | 0.154              | Ga          |
| 350          | 4    | Alm*                                  | 18.7 | $\text{CaCl}_2$ 30     | 0.063        | 0.937   | 0.199              | 0.801              | 0.127              | 0.730              | Ga          |
| 353          | 4    | Gro*                                  | 19.1 | $\text{FeCl}_2$ 30     | 0.849        | 0.151   | 0.803              | 0.197              | 0.724              | 0.126              | Ga          |
| 356          | 4    | Alm*                                  | 27.0 | $\text{CaCl}_2$ 20     | 0.055        | 0.945   | 0.189              | 0.811              | 0.120              | 0.743              | Ga          |
| 357          | 4    | Alm*                                  | 21.5 | $\text{CaCl}_2$ 30     | 0.071        | 0.929   | 0.182              | 0.818              | 0.115              | 0.752              | Ga          |
| 358          | 4    | Alm*                                  | 18.9 | $\text{CaCl}_2$ 40     | 0.081        | 0.919   | 0.196              | 0.804              | 0.124              | 0.734              | Ga          |
| 366          | 4    | Alm*                                  | 1.9  | $\text{CaCl}_2$ 40     | 0.693        | 0.307   | 0.787              | 0.213              | 0.704              | 0.138              | Ga          |
| 399          | 7    | Alm*                                  | 29.9 | $\text{CaCl}_2$ 20     | 0.039        | 0.961   | 0.128              | 0.872              | 0.078              | 0.823              | Ga          |
| 403          | 7    | Gro                                   | 30.3 | $\text{FeCl}_2$ 30     | 0.855        | 0.145   | 0.919              | 0.081              | 0.877              | 0.049              | Ga          |
| 404          | 7    | Gro                                   | 29.0 | $\text{FeCl}_2$ 40     | 0.862        | 0.138   | 0.884              | 0.116              | 0.830              | 0.071              | Ga          |
| 406          | 7    | Gro                                   | 19.5 | $\text{FeCl}_2$ 30     | 0.801        | 0.199   | 0.838              | 0.162              | 0.770              | 0.102              | Ga          |
| 351          | 4    | Alm <sub>50</sub> Gro <sub>50</sub> * | 15.8 | $\text{FeCl}_2$ 30     | 0.262        | 0.738** | 0.486              | 0.514              | 0.384              | 0.397              | An+Fa       |
| 360          | 4    | Alm*                                  | 11.1 | $\text{CaCl}_2$ 40     | 0.274        | 0.726** | 0.419              | 0.581              | 0.302              | 0.467              | An+Fa       |
| 361          | 4    | Alm*                                  | 7.1  | $\text{CaCl}_2$ 30     | 0.275        | 0.725** | 0.471              | 0.529              | 0.350              | 0.412              | An+Fa       |
| 395          | 4    | No357                                 | 9.6  | $\text{CaCl}_2$ 20     | 0.413        | 0.587** | 0.526              | 0.474              | 0.404              | 0.357              | An+Fa+Hd+Wu |
| A1           | 10   | Gro                                   | 10.0 | $\text{FeCl}_2$ 40     | 0.522        | 0.478** | 0.799              | 0.201              | 0.719              | 0.129              | An+Hd+Wu    |
| A2           | 10   | Gro                                   | 9.9  | $\text{CaCl}_2$ 10     | 0.577        | 0.423** | 0.744              | 0.256              | 0.650              | 0.170              | Ga+An+Hd+Wu |
|              |      |                                       |      | $\text{FeCl}_2$ 30     |              |         |                    |                    |                    |                    |             |
| A3           | 10   | Gro                                   | 9.8  | $\text{CaCl}_2$ 20     | 0.569        | 0.431** | 0.849              | 0.151              | 0.784              | 0.095              | Ga+An+Hd+Wu |
|              |      |                                       |      | $\text{FeCl}_2$ 20     |              |         |                    |                    |                    |                    |             |
| A5           | 10   | Alm <sub>50</sub> Gro <sub>50</sub>   | 10.1 | $\text{CaCl}_2$ 20     | 0.476        | 0.524** | 0.596              | 0.404              | 0.478              | 0.292              | An+Hd+Wu    |
|              |      |                                       |      | $\text{FeCl}_2$ 20     |              |         |                    |                    |                    |                    |             |

\*, With crystal seed; \*\*, Bulk composition; #, Calculated values.

Abbreviations: Ga, garnet; An, anorthite; Fa, fayalite; Hd, hedenbergite; Wu, wustite.

ideality of  $2\text{N}(\text{Ca}, \text{Fe}, \text{Mn})\text{Cl}_2$  aqueous solution under supercritical conditions. The non-ideality is caused by the formation of  $\text{FeCl}_3^-$  and  $\text{MnCl}_3^-$ . Therefore, we calculated the molalities of the neutral aqueous species,  $\text{CaCl}_{2\text{aq}}$ ,  $\text{FeCl}_{2\text{aq}}$  and  $\text{MnCl}_{2\text{aq}}$ , solving the following four mass-balance and four mass-action equations iteratively:

$$\Sigma m_{\text{Ca}} = m(\text{Ca}^{2+}) + m(\text{CaCl}^+) + m(\text{CaCl}_2) \quad (4)$$

$$\Sigma m_{\text{Fe}} = m(\text{FeCl}_2) + m(\text{FeCl}_3^-) \quad (5)$$

$$\Sigma m_{\text{Mn}} = m(\text{MnCl}_2) + m(\text{MnCl}_3^-) \quad (6)$$

$$\Sigma m_{\text{Cl}} = m(\text{Cl}^-) + m(\text{CaCl}^+) + 2\{m(\text{CaCl}_2) + m(\text{FeCl}_2) + m(\text{MnCl}_2)\} + 3\{m(\text{FeCl}_3^-) + m(\text{MnCl}_3^-)\} = 2 \quad (7)$$

$$K(\text{CaCl}^+) = \gamma(\text{Ca}^{2+})m(\text{Ca}^{2+})\gamma(\text{Cl}^-)m(\text{Cl}^-) / \{\gamma(\text{CaCl}^+)m(\text{CaCl}^+)\} \quad (8)$$

Table 4. Experimental data for the ion exchange in the system  $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}\text{-Fe}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}\text{-Mn}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}\text{-(Ca, Fe, Mn)Cl}_2\text{-H}_2\text{O}$  at 600°C and 1 kb

| Run No. | Duration days | Solid   | Starting Materials |                   |               | Run Products |       |       |                   |                   |                   |                      | Phases |                      |                      |
|---------|---------------|---|--------------------|-------------------|---------------|--------------|-------|-------|-------------------|-------------------|-------------------|----------------------|--------|----------------------|----------------------|
|         |               |   | mg                 | Solution          | $\mu\text{l}$ | Garnet       |       |       | Solution          |                   |                   |                      |        |                      |                      |
|         |               |   |                    |                   |               | Gro          | Alm   | Spe   | $\Sigma\text{Ca}$ | $\Sigma\text{Fe}$ | $\Sigma\text{Mn}$ | $^{\#}\text{CaCl}_2$ |        | $^{\#}\text{FeCl}_2$ | $^{\#}\text{MnCl}_2$ |
| 280     | 7             | Gro <sub>95</sub> Spe <sub>5</sub>                    | 25.1               | FeCl <sub>2</sub> | 30            | 0.749        | 0.202 | 0.049 | 0.767             | 0.172             | 0.061             | 0.665                | 0.113  | 0.026                | Ga                   |
| 281     | 7             | Gro <sub>95</sub> Spe <sub>5</sub>                    | 19.7               | FeCl <sub>2</sub> | 40            | 0.700        | 0.250 | 0.050 | 0.715             | 0.224             | 0.061             | 0.601                | 0.151  | 0.027                | Ga+An+Hd+Wu          |
| 291     | 7             | Alm <sub>75</sub> Spe <sub>25</sub>                   | 32.8               | CaCl <sub>2</sub> | 20            | 0.072        | 0.826 | 0.102 | 0.222             | 0.711             | 0.067             | 0.136                | 0.643  | 0.050                | Ga                   |
| 293     | 7             | Alm <sub>75</sub> Spe <sub>25</sub>                   | 20.6               | CaCl <sub>2</sub> | 30            | 0.084        | 0.718 | 0.198 | 0.237             | 0.625             | 0.138             | 0.142                | 0.562  | 0.108                | Ga+An+Fa             |
| 295     | 7             | Alm <sub>50</sub> Spe <sub>50</sub>                   | 31.4               | CaCl <sub>2</sub> | 20            | 0.174        | 0.535 | 0.291 | 0.416             | 0.380             | 0.204             | 0.269                | 0.310  | 0.130                | Ga+An+Fa             |
| 296     | 7             | Alm <sub>50</sub> Spe <sub>50</sub>                   | 25.4               | CaCl <sub>2</sub> | 25            | 0.195        | 0.465 | 0.340 | 0.403             | 0.358             | 0.239             | 0.254                | 0.295  | 0.156                | Ga+An+Fa             |
| 300     | 7             | Alm <sub>25</sub> Spe <sub>75</sub>                   | 25.6               | CaCl <sub>2</sub> | 25            | 0.122        | 0.260 | 0.618 | 0.400             | 0.174             | 0.426             | 0.228                | 0.145  | 0.285                | Ga                   |
| 311     | 8             | Gro <sub>33</sub> Alm <sub>33</sub> Spe <sub>33</sub> | 30.6               | FeCl <sub>2</sub> | 30            | 0.158        | 0.352 | 0.490 | 0.363             | 0.293             | 0.344             | 0.210                | 0.249  | 0.239                | Ga                   |
| 313     | 8             | Gro <sub>33</sub> Alm <sub>33</sub> Spe <sub>33</sub> | 24.3               | CaCl <sub>2</sub> | 30            | 0.293        | 0.326 | 0.381 | 0.464             | 0.265             | 0.271             | 0.300                | 0.211  | 0.165                | Ga                   |
| 314     | 8             | Gro <sub>33</sub> Alm <sub>33</sub> Spe <sub>33</sub> | 25.6               | MnCl <sub>2</sub> | 30            | 0.164        | 0.279 | 0.559 | 0.440             | 0.221             | 0.339             | 0.270                | 0.179  | 0.214                | Ga                   |
| 319     | 8             | Gro <sub>33</sub> Alm <sub>33</sub> Spe <sub>33</sub> | 28.8               | FeCl <sub>2</sub> | 15            | 0.261        | 0.299 | 0.440 | 0.476             | 0.204             | 0.320             | 0.303                | 0.162  | 0.193                | Ga                   |
|         |               |   |                    | CaCl <sub>2</sub> | 15            |              |       |       |                   |                   |                   |                      |        |                      |                      |
| 320     | 8             | Gro <sub>33</sub> Alm <sub>33</sub> Spe <sub>33</sub> | 21.1               | FeCl <sub>2</sub> | 15            | 0.271        | 0.323 | 0.406 | 0.482             | 0.226             | 0.292             | 0.313                | 0.178  | 0.174                | Ga                   |
|         |               |   |                    | CaCl <sub>2</sub> | 15            |              |       |       |                   |                   |                   |                      |        |                      |                      |
| 322     | 8             | Gro <sub>43</sub> Alm <sub>43</sub> Spe <sub>14</sub> | 29.8               | CaCl <sub>2</sub> | 30            | 0.527        | 0.284 | 0.189 | 0.605             | 0.233             | 0.162             | 0.455                | 0.169  | 0.083                | Ga+An+Fa             |
| 323     | 8             | Gro <sub>43</sub> Alm <sub>43</sub> Spe <sub>14</sub> | 22.9               | CaCl <sub>2</sub> | 30            | 0.484        | 0.324 | 0.192 | 0.570             | 0.274             | 0.156             | 0.420                | 0.202  | 0.083                | Ga+An+Fa             |
| 324     | 8             | Gro <sub>43</sub> Alm <sub>43</sub> Spe <sub>14</sub> | 16.3               | CaCl <sub>2</sub> | 40            | 0.525        | 0.318 | 0.157 | 0.595             | 0.258             | 0.147             | 0.448                | 0.188  | 0.076                | Ga+An+Fa             |
| 325     | 8             | Gro <sub>43</sub> Alm <sub>43</sub> Spe <sub>14</sub> | 30.2               | FeCl <sub>2</sub> | 15            | 0.484        | 0.318 | 0.197 | 0.600             | 0.241             | 0.159             | 0.451                | 0.175  | 0.082                | Ga                   |
|         |               |   |                    | CaCl <sub>2</sub> | 15            |              |       |       |                   |                   |                   |                      |        |                      |                      |
| 331     | 9             | Alm <sub>80</sub> Spe <sub>20</sub>                   | 35.3               | FeCl <sub>2</sub> | 10            | 0.027        | 0.607 | 0.366 | 0.154             | 0.520             | 0.326             | 0.080                | 0.490  | 0.282                | Ga                   |
|         |               |   |                    | CaCl <sub>2</sub> | 10            |              |       |       |                   |                   |                   |                      |        |                      |                      |
| 335     | 9             | Gro <sub>33</sub> Alm <sub>33</sub> Spe <sub>33</sub> | 19.0               | CaCl <sub>2</sub> | 30            | 0.306        | 0.318 | 0.376 | 0.487             | 0.249             | 0.264             | 0.321                | 0.195  | 0.156                | Ga                   |
| 337     | 9             | Gro <sub>50</sub> Spe <sub>50</sub>                   | 24.0               | FeCl <sub>2</sub> | 24            | 0.433        | 0.037 | 0.530 | 0.632             | 0.012             | 0.356             | 0.447                | 0.009  | 0.180                | Ga                   |
|         |               |   |                    | CaCl <sub>2</sub> | 6             |              |       |       |                   |                   |                   |                      |        |                      |                      |
| 338     | 9             | Gro <sub>50</sub> Spe <sub>50</sub>                   | 16.5               | FeCl <sub>2</sub> | 24            | 0.488        | 0.058 | 0.454 | 0.628             | 0.026             | 0.346             | 0.444                | 0.019  | 0.176                | Ga                   |
|         |               |   |                    | CaCl <sub>2</sub> | 6             |              |       |       |                   |                   |                   |                      |        |                      |                      |

\* Calculated values.

Abbreviations: Ga, garnet; An, anorthite; Fa, fayalite; Hd, hedenbergite; Wu, wustite.

$$K(\text{CaCl}_2) = \frac{\gamma(\text{CaCl}^+)m(\text{CaCl}^+)\gamma(\text{Cl}^-)m(\text{Cl}^-)}{\{\gamma(\text{CaCl}_2)m(\text{CaCl}_2)\}} \quad (9)$$

$$K(\text{FeCl}_3^-) = \frac{\gamma(\text{Cl}^-)m(\text{Cl}^-)\gamma(\text{FeCl}_2)m(\text{FeCl}_2)}{\{\gamma(\text{FeCl}_3^-)m(\text{FeCl}_3^-)\}} \quad (10)$$

and

$$K(\text{MnCl}_3^-) = \frac{\gamma(\text{Cl}^-)m(\text{Cl}^-)\gamma(\text{MnCl}_2)m(\text{MnCl}_2)}{\{\gamma(\text{MnCl}_3^-)m(\text{MnCl}_3^-)\}} \quad (11)$$

where  $\Sigma m_i$  indicates the total molality of  $i$ -bearing aqueous species,  $m(i)$  the molality of the aqueous species  $i$ ,  $\gamma(i)$  the activity coefficient of the aqueous species  $i$ , and  $K(i)$  the

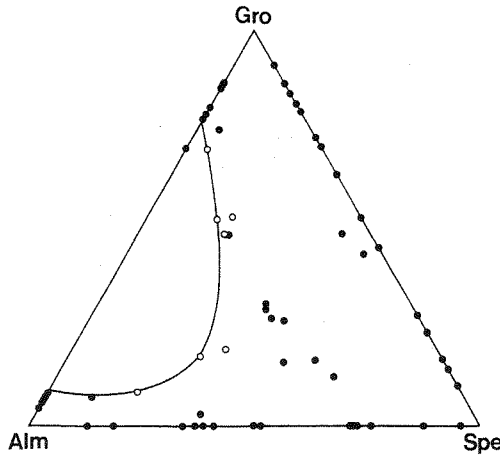


Fig. 6. Chemical compositions of garnets synthesized in the present experiments in the system  $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ - $\text{Fe}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ - $\text{Mn}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ - $(\text{Ca}, \text{Fe}, \text{Mn})\text{Cl}_2$ - $\text{H}_2\text{O}$  at  $600^\circ\text{C}$  and 1 kb. Open circles show the chemical compositions of garnets in equilibrium with the mineral assemblages fayalite+anorthite and hedenbergite+anorthite+wustite, and solid circles show those in equilibrium with no other solid phases.

dissociation constant of the aqueous species  $i$ . The activity coefficients of the charged species were calculated using a Debye-Huckel equation:

$$\log \gamma(i) = -Z_i A I^{1/2} / (1 + a_i B I^{1/2}) \quad (12)$$

where  $Z_i$  is the ionic charge and  $I$  is the true ionic strength:

$$I = 1/2 \sum m(i) Z_i^2 \quad (13)$$

$A$  and  $B$  are the Debye-Huckel coefficients and are taken from Helgeson and Kirkham (1974).  $a_i$  is the ion-size parameter and is taken from Kharaka and Barnes (1973). In the present study, the activity coefficients of the neutral species are assumed to be unity as done in most previous experimental studies (e.g., Frantz and Popp, 1979). Dissociation constants for  $\text{CaCl}_{2\text{aq}}$  and  $\text{CaCl}^+_{\text{aq}}$  are from Frantz and Marshall (1982) and dissociation constants for  $\text{FeCl}_{3\text{aq}}^-$  and  $\text{MnCl}_{3\text{aq}}^-$  from Uchida *et al.* (1995). In the

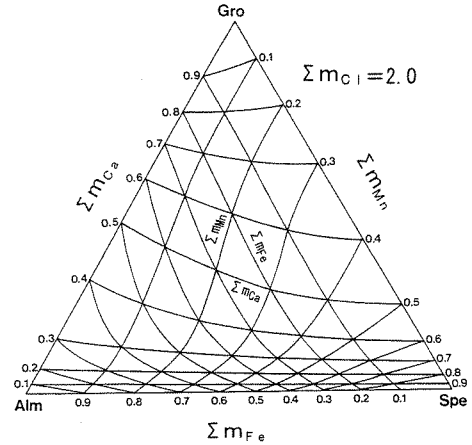


Fig. 7. Total molality of each cation in the aqueous chloride solution in equilibrium with garnet solid solution, calculated from the binary and ternary experimental data at  $600^\circ\text{C}$  and 1 kb by the least-square regression.

calculation, the presence of  $\text{CO}_2$  derived from anthracene is neglected.

The calculated molalities of  $\text{CaCl}_{2\text{aq}}$ ,  $\text{FeCl}_{2\text{aq}}$  and  $\text{MnCl}_{2\text{aq}}$  are included in Tables 1 to 4.

At equilibrium, we have the following relations corresponding to the reactions (1) to (3):

$$\Delta G_r(1) = \mu(\text{Alm}) + \mu(\text{CaCl}_{2\text{aq}}) - \mu(\text{Gro}) - \mu(\text{FeCl}_{2\text{aq}}) = 0 \quad (14)$$

$$\Delta G_r(2) = \mu(\text{Gro}) + \mu(\text{MnCl}_{2\text{aq}}) - \mu(\text{Spe}) - \mu(\text{CaCl}_{2\text{aq}}) = 0 \quad (15)$$

$$\text{and } \Delta G_r(3) = \mu(\text{Spe}) + \mu(\text{FeCl}_{2\text{aq}}) - \mu(\text{Alm}) - \mu(\text{MnCl}_{2\text{aq}}) = 0, \quad (16)$$

where  $\Delta G_r$  is the Gibbs energy of reaction, and  $\mu(i)$  the chemical potential of the component  $i$ . For the components constituting solid phases,

$$\mu(i) = \mu^\circ(i) + RT \ln X_i + \mu^{\text{ex}}(i) \quad (17)$$

and for aqueous species,

$$\mu(i) = \mu^\circ(i) + RT \ln m(i) + RT \ln \gamma(i) \quad (18)$$

where  $\mu^\circ(i)$  is the standard chemical potential of the component  $i$ ,  $X_i$  the mole fraction of the component  $i$  in the solid solution, and  $\mu^{\text{ex}}(i)$  the excess chemical potential of the component  $i$ .

Kakuda *et al.* (1991, 1994) derived a ternary regular solution model using a Bragg-Williams approximation. The excess Gibbs energy of mixing ( $G^{\text{ex}}$ ) is written as

$$\begin{aligned} G^{\text{ex}} = & X_{\text{Fe}} X_{\text{Mn}} (X_{\text{Fe}} W_{\text{FeFeMn}} + X_{\text{Mn}} W_{\text{FeMnMn}}) \\ & + X_{\text{Mn}} X_{\text{Ca}} (X_{\text{Mn}} W_{\text{MnMnCa}} + X_{\text{Ca}} W_{\text{MnCaCa}}) \\ & + X_{\text{Ca}} X_{\text{Fe}} (X_{\text{Ca}} W_{\text{CaCaFe}} + X_{\text{Fe}} W_{\text{CaFeFe}}) \\ & + 2 X_{\text{Ca}} X_{\text{Fe}} X_{\text{Mn}} W_{\text{CaFeMn}}, \end{aligned} \quad (19)$$

where  $W_{ijk}$  represents the interaction parameter for solid solution.

If we adopt this mixing model for the ternary garnet solid solution, the excess chemical potential of each component can be expressed as follows (Kakuda *et al.*, 1991, 1994):

$$\begin{aligned} \mu^{\text{ex}}(\text{Gro}) = & -2 X_{\text{Fe}}^2 X_{\text{Mn}} W_{\text{FeFeMn}} \\ & -2 X_{\text{Fe}} X_{\text{Mn}}^2 W_{\text{FeMnMn}} \\ & + X_{\text{Mn}}^2 (X_{\text{Fe}} + X_{\text{Mn}} - X_{\text{Ca}}) W_{\text{MnMnCa}} \\ & + 2 X_{\text{Mn}} X_{\text{Ca}} (X_{\text{Fe}} + X_{\text{Mn}}) W_{\text{MnCaCa}} \\ & + 2 X_{\text{Ca}} X_{\text{Fe}} (X_{\text{Fe}} + X_{\text{Mn}}) W_{\text{CaCaFe}} \\ & + X_{\text{Fe}}^2 (X_{\text{Fe}} + X_{\text{Mn}} - X_{\text{Ca}}) W_{\text{CaFeFe}} \\ & + 2 X_{\text{Fe}} X_{\text{Mn}} (X_{\text{Fe}} + X_{\text{Mn}} - X_{\text{Ca}}) \\ & W_{\text{CaFeMn}} \end{aligned} \quad (20)$$

$$\begin{aligned} \mu^{\text{ex}}(\text{Spe}) = & X_{\text{Fe}}^2 (X_{\text{Ca}} + X_{\text{Fe}} - X_{\text{Mn}}) W_{\text{FeFeMn}} \\ & + 2 X_{\text{Fe}} X_{\text{Mn}} (X_{\text{Ca}} + X_{\text{Fe}}) W_{\text{FeMnMn}} \\ & + 2 X_{\text{Mn}} X_{\text{Ca}} (X_{\text{Ca}} + X_{\text{Fe}}) W_{\text{MnMnCa}} \\ & + X_{\text{Ca}}^2 (X_{\text{Ca}} + X_{\text{Fe}} - X_{\text{Mn}}) W_{\text{MnCaCa}} \\ & - 2 X_{\text{Ca}}^2 X_{\text{Fe}} W_{\text{CaCaFe}} \\ & - 2 X_{\text{Ca}} X_{\text{Fe}}^2 W_{\text{CaFeFe}} \\ & + 2 X_{\text{Ca}} X_{\text{Fe}} (X_{\text{Ca}} + X_{\text{Fe}} - X_{\text{Mn}}) \\ & W_{\text{CaFeMn}} \end{aligned} \quad (21)$$

and

$$\begin{aligned} \mu^{\text{ex}}(\text{Alm}) = & 2 X_{\text{Fe}} X_{\text{Mn}} (X_{\text{Mn}} + X_{\text{Ca}}) W_{\text{FeFeMn}} \\ & + X_{\text{Mn}}^2 (X_{\text{Mn}} + X_{\text{Ca}} - X_{\text{Fe}}) W_{\text{FeMnMn}} \\ & - 2 X_{\text{Mn}}^2 X_{\text{Ca}} W_{\text{MnMnCa}} - 2 X_{\text{Mn}} X_{\text{Ca}}^2 W_{\text{MnCaCa}} \\ & + X_{\text{Ca}}^2 (X_{\text{Mn}} + X_{\text{Ca}} - X_{\text{Fe}}) W_{\text{CaCaFe}} \\ & + 2 X_{\text{Ca}} X_{\text{Fe}} (X_{\text{Mn}} + X_{\text{Ca}}) W_{\text{CaFeFe}} \\ & + 2 X_{\text{Mn}} X_{\text{Ca}} (X_{\text{Mn}} + X_{\text{Ca}} - X_{\text{Fe}}) W_{\text{CaFeMn}}. \end{aligned} \quad (22)$$

Equations (14) to (16) are rewritten using equations (17) to (22) as follows:

$$\begin{aligned} \Delta \text{Gr}^\circ(1) + RT \ln(m(\text{CaCl}_2) X_{\text{Fe}} / m(\text{FeCl}_2) X_{\text{Ca}}) \\ = & -2 X_{\text{Fe}} X_{\text{Mn}} W_{\text{FeFeMn}} - X_{\text{Mn}}^2 W_{\text{FeMnMn}} \\ & + X_{\text{Mn}}^2 W_{\text{MnMnCa}} + 2 X_{\text{Mn}} X_{\text{Ca}} W_{\text{MnCaCa}} \\ & + (2 X_{\text{Ca}} X_{\text{Fe}} - X_{\text{Ca}}^2) W_{\text{CaCaFe}} \\ & + (-2 X_{\text{Ca}} X_{\text{Fe}} + X_{\text{Fe}}^2) W_{\text{CaFeFe}} \\ & + (2 X_{\text{Fe}} X_{\text{Mn}} - 2 X_{\text{Mn}} X_{\text{Ca}}) W_{\text{CaFeMn}} \end{aligned} \quad (23)$$

$$\begin{aligned} \Delta \text{Gr}^\circ(2) + RT \ln(m(\text{MnCl}_2) X_{\text{Ca}} / m(\text{CaCl}_2) X_{\text{Mn}}) \\ = & X_{\text{Fe}}^2 W_{\text{FeFeMn}} + 2 X_{\text{Fe}} X_{\text{Mn}} W_{\text{FeMnMn}} \\ & + (2 X_{\text{Mn}} X_{\text{Ca}} - X_{\text{Mn}}^2) W_{\text{MnMnCa}} \\ & + (-2 X_{\text{Mn}} X_{\text{Ca}} + X_{\text{Ca}}^2) W_{\text{MnCaCa}} \\ & - 2 X_{\text{Ca}} X_{\text{Fe}} W_{\text{CaCaFe}} - X_{\text{Fe}}^2 W_{\text{CaFeFe}} \\ & + (2 X_{\text{Ca}} X_{\text{Fe}} - 2 X_{\text{Fe}} X_{\text{Mn}}) W_{\text{CaFeMn}} \end{aligned} \quad (24)$$

$$\begin{aligned} \Delta \text{Gr}^\circ(3) + RT \ln(m(\text{FeCl}_2) X_{\text{Mn}} / m(\text{MnCl}_2) X_{\text{Fe}}) \\ = & (2 X_{\text{Fe}} X_{\text{Mn}} - X_{\text{Fe}}^2) W_{\text{FeFeMn}} + (-2 X_{\text{Fe}} X_{\text{Mn}} \\ & + X_{\text{Mn}}^2) W_{\text{FeMnMn}} - 2 X_{\text{Mn}} X_{\text{Ca}} W_{\text{MnMnCa}} \\ & - X_{\text{Ca}}^2 W_{\text{MnCaCa}} + X_{\text{Ca}}^2 W_{\text{CaCaFe}} \\ & + 2 X_{\text{Ca}} X_{\text{Fe}} W_{\text{MnCaCa}} W_{\text{CaFeFe}} + (2 X_{\text{Mn}} X_{\text{Ca}} - 2 X_{\text{Ca}} \\ & X_{\text{Fe}}) W_{\text{CaFeMn}}, \end{aligned} \quad (25)$$

where

$$\begin{aligned} \Delta \text{Gr}^\circ(1) \\ = & \mu^\circ(\text{Alm}) + \mu^\circ(\text{CaCl}_{2\text{aq}}) - \mu^\circ(\text{Gro}) - \mu^\circ(\text{FeCl}_{2\text{aq}}) \end{aligned} \quad (26)$$

$$\begin{aligned} \Delta \text{Gr}^\circ(2) \\ = & \mu^\circ(\text{Gro}) + \mu^\circ(\text{MnCl}_{2\text{aq}}) - \mu^\circ(\text{Spe}) - \mu^\circ(\text{CaCl}_{2\text{aq}}) \end{aligned} \quad (27)$$

$$\begin{aligned} \Delta \text{Gr}^\circ(3) \\ = & \mu^\circ(\text{Spe}) + \mu^\circ(\text{FeCl}_{2\text{aq}}) - \mu^\circ(\text{Alm}) - \mu^\circ(\text{MnCl}_{2\text{aq}}). \end{aligned} \quad (28)$$

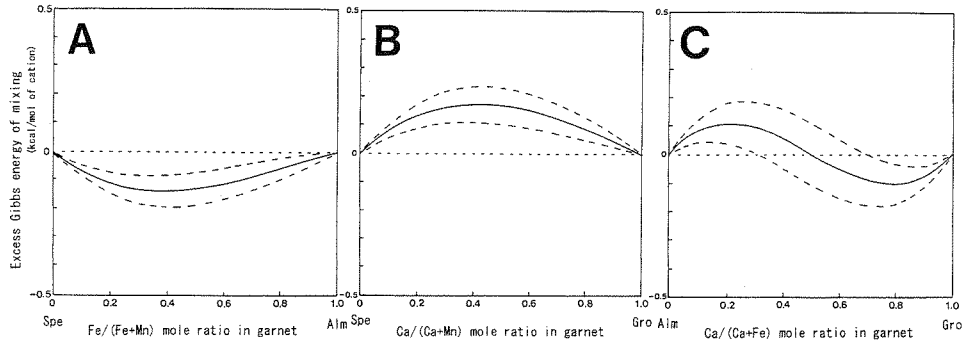


Fig. 8. Excess Gibbs energies of mixing at 600°C and 1 kb, calculated using interaction parameters listed in Table 5-A. A: Almandine-spessartine solid solution, B: grossular-spessartine solid solution and C: grossular-almandine solid solution. Dashed lines show 1 $\sigma$  deviation.

Interaction parameters  $W_{ijk}$  for the garnet solid solution and standard Gibbs energies of the reactions (1) to (3) can be obtained from the equations (23) to (25) by the least-square method using the binary and ternary ion exchange results. The results of the calculation are summarized in Table 5-A. For the comparison, interaction parameters obtained on the assumption that the molality of each neutral species is equal to the total molality of each cation are also listed in Table 5-B. The effect of the formation of  $\text{FeCl}_3^-_{\text{aq}}$  and  $\text{MnCl}_3^-_{\text{aq}}$  on the interaction parameters is considerable except for the almandine-spessartine system.

Fig. 8 shows excess Gibbs energies of mixing for the three binary garnet solid solutions calculated using interaction parameters in Table 5-A. The excess Gibbs energy of mixing for almandine-spessartine solid solution is slightly negative (Fig. 8-A), but grossular-spessartine solid solution shows positive deviation from ideality (Fig. 8-B). On the other hand, grossular-almandine solid solution shows positive deviation in the almandine side, but negative in the grossular side (Fig. 8-C).

Fig. 9 shows the excess Gibbs energy of mixing for the ternary almandine-spessartine-grossular solid solution calculated using the obtained interaction parameters (Table 5-A).

Table 5. Standard Gibbs energies of the ion exchange reactions and interaction parameters for garnet solutions at 600°C and 1 kb (kcal/mol of cation)

|                                    | (A)     | (B)     |
|------------------------------------|---------|---------|
| $W_{\text{CaCaFe}}$                | -1.091  | -0.698  |
| $W_{\text{CaFeFe}}$                | 1.140   | 1.852   |
| $W_{\text{FeFeMn}}$                | -0.238  | -0.321  |
| $W_{\text{FeMnMn}}$                | -0.801  | -0.841  |
| $W_{\text{MnMnCa}}$                | 0.913   | 2.074   |
| $W_{\text{MnCaCa}}$                | 0.454   | 1.336   |
| $W_{\text{CaFeMn}}$                | 0.467   | 1.221   |
| $\Delta G^\circ_r(\text{Gro-Alm})$ | -0.993  | -0.851  |
| (s.d.)                             | (0.433) | (0.400) |
| $\Delta G^\circ_r(\text{Spe-Gro})$ | 1.610   | 1.209   |
| (s.d.)                             | (0.262) | (0.213) |
| $\Delta G^\circ_r(\text{Alm-Spe})$ | -0.375  | -0.243  |
| (s.d.)                             | (0.233) | (0.220) |

(A) The molalities of the neutral aqueous species were calculated using the formation constants for  $\text{FeCl}_3^-_{\text{aq}}$  and  $\text{MnCl}_3^-_{\text{aq}}$  obtained by Uchida *et al.* (1995).

(B) Assumed that the total molality of each cation is equal to the molality of each neutral aqueous species.

\*s.d.: standard deviation

It can be said that the garnet solid solution shows slight deviation from ideality.

## V. Discussions

### 1. Unstable region of grossular-almandine-spessartine garnet solid solution

The equilibrium curve for the following reaction has been determined experimentally by Bohlen *et al.* (1983), Grafchikov and Fonarev

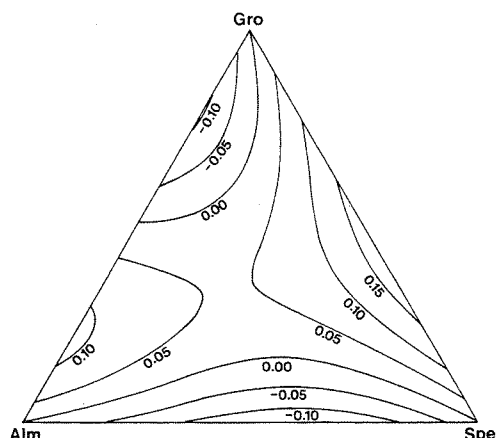
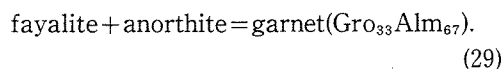


Fig. 9. Excess Gibbs energy of mixing (kcal/mol of cation) for grossular-almandine-spessartine solid solution at 600°C and 1 kb, calculated using interaction parameters in Table 5-A.

(1986), Anovitz and Essene (1987) and Berman (1990):



Extrapolation of their experimental results to lower pressures suggests that the equilibrium pressure for the reaction (29) is 2.5 to 3.7 kb at 600°C. The mineral assemblage fayalite + anorthite is stable at the lower pressures. The present experimental results at 1 kb are concordant with their experimental results.

No experiments have been carried out for the reaction anorthite + hedenbergite + wustite = garnet( $\text{Gro}_{50}\text{Alm}_{50}$ ).

## 2. Mixing properties of garnet solid solutions

The excess Gibbs energy of mixing for almandine-spessartine solid solution was obtained by Ono (1980) and Pownceby *et al.* (1987, 1991) based on experimental studies of the partitioning of Fe and Mn between ilmenite and garnet. The exchange reaction can be expressed as

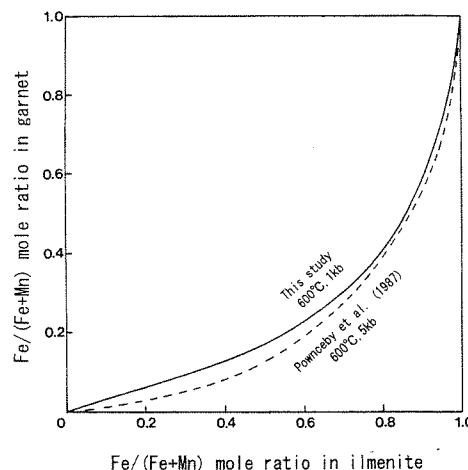
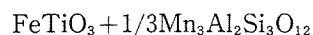


Fig. 10. Fe-Mn exchange isotherm between ilmenite and garnet solid solutions.



They gave  $-0.15$  to  $0.15$  kcal/mol of cation as symmetric interaction parameter  $W_{\text{FeMn}}$  at 600 to 1,000°C and 2 to 10 kb, and concluded that almandine-spessartine solid solution behaves nearly ideally. From ionic size consideration, Ganguly and Kennedy (1974) also considered that spessartine mixes with almandine nearly ideally. The present experimental results show a small negative deviation ( $W_{\text{FeFeMn}} = -0.24$  and  $W_{\text{FeMnMn}} = -0.80$  kcal/mol) from ideality for almandine-spessartine solid solution.

Kubo *et al.* (1992) examined Fe-Mn exchange equilibrium between ilmenite and aqueous chloride solution at 600°C and 1 kb. Therefore, we can deduce the Fe-Mn exchange isotherm between ilmenite and garnet by combining their experimental data with the present results. The resultant isotherm is depicted in Fig. 10. The obtained isotherm is fairly concordant with that of Pownceby *et al.* (1987) at 600°C and 5 kb. As volume change for the reaction is very small ( $-0.0067$  cm<sup>3</sup>/mol calculated from JCPDS card), the pressure effect can be neglected.

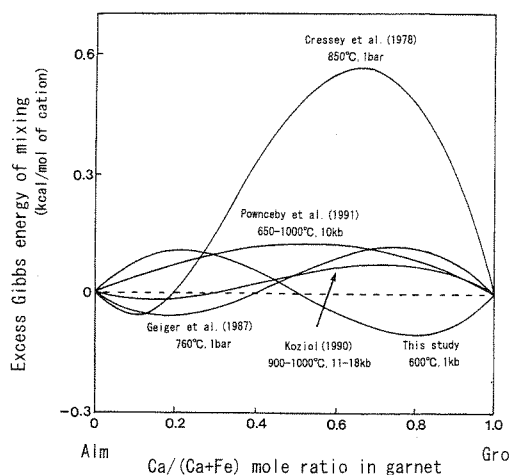


Fig. 11. Comparison of mixing property of grossular-almandine solid solution.

There are few studies on the mixing property of grossular-spessartine solid solution. Ganguly and Kennedy (1974) roughly estimated the mixing property of grossular-spessartine solid solution based on ionic radius, and concluded that grossular-spessartine solid solution has a small positive excess Gibbs energy of mixing ( $0 < W_{\text{CaMn}} \ll 1.355$  kcal/mol). Based on displaced equilibrium experiments for the reaction  $\text{anorthite} = \text{grossular} + 2\text{kyanite} + \text{quartz}$ , Koziol (1990) concluded that grossular mixed with spessartine nearly ideally. The results presented here indicate a small positive deviation ( $W_{\text{MnMnCa}} = 0.91$  and  $W_{\text{MnCaCa}} = 0.45$  kcal/mol) from ideality.

There are several investigations on the mixing property of grossular-almandine solid solution (Fig. 11). Cressey *et al.* (1978) and Koziol (1990) obtained excess Gibbs energy of mixing for grossular-almandine solid solution by analyzing chemical compositions of garnet solid solution in equilibrium with anorthite, sillimanite/kyanite and quartz. Geiger *et al.* (1987) measured enthalpy of mixing for this series garnet using high-temperature solution calorimetry and calculated the excess Gibbs energy of mixing. Fig. 11 is obtained from

their experimental data on the assumption that interaction parameter for entropy is zero (Ganguly and Saxena, 1984). As a result, grossular-almandine solid solution shows positive deviation from ideality in the grossular side, but negative in the almandine side. This is obviously different from the present result which suggests that grossular-almandine solid solution shows positive deviation from ideality in the almandine side, but negative in the grossular side. Pownceby *et al.* (1991) gave positive deviation for grossular-almandine solid solution in the entire compositional range based on the experimental study of the Ca effect on Fe-Mn exchange equilibria between ilmenite and garnet. Thus, thermodynamic property for grossular-almandine solid solution obtained in the present study has large uncertainty due to a large unstable region of the garnet solid solution.

### 3. Summary and conclusions

(1) Grossular and spessartine, and almandine and spessartine form continuous solid solutions at 600°C and 1 kb, respectively.

(2) Mineral assemblages fayalite + anorthite and hedenbergite + anorthite + wustite are stable in the intermediate compositional range of the grossular-almandine join at 600°C and 1 kb.

(3) Calcium ion is slightly preferentially partitioned into aqueous chloride solution against garnet solid solution compared with ferrous and manganese ions.

(4) Almandine-spessartine solid solution shows slightly negative deviation from ideality, whereas grossular-spessartine solid solution shows slightly positive deviation.

(5) Mixing property of grossular-almandine solid solution was not well determined due to the large unstable region.

*Acknowledgements:* We would like to express our sincere thanks to Emeritus Prof. R.

Otsuka and Prof. S. Tsutsumi of Waseda University for facilities of hydrothermal apparatus.

## References

- Ackermann, D., Karl, F. and Raase, P. (1972), Granate mit Zusammensetzungen Zwischen Almandine und Grossular aus den westlichen Hohen Tauern, Österreich. *Contrib. Mineral. Petrol.*, **37**, 29-38.
- Anovitz, L.M. and Essene, E.J. (1987), Compatibility of geobarometers in the system CaO-FeO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>(CFAST). Implication for garnet mixing models. *J. Geol.*, **95**, 633-645.
- Berman, R.G. (1990), Mixing properties of Ca-Mg-Fe-Mn garnets. *Amer. Mineral.*, **75**, 328-344.
- Bohlen, S.R., Wall, V.J. and Boettcher, A.L. (1983), Experimental investigation and application of garnet granulite equilibria. *Contrib. Mineral. Petrol.*, **83**, 52-61.
- Brown, E.H. (1969), Some zoned garnets from the greenschist facies. *Amer. Mineral.*, **54**, 1662-1677.
- Cressey, G., Schmid, R. and Wood, B.J. (1978), Thermodynamic properties of almandine-grossular garnet solid solutions. *Contrib. Mineral. Petrol.*, **67**, 397-404.
- Frantz, J.D. and Marshall, W.L. (1982), Electrical conductances and ionization constants of calcium chloride and magnesium chloride in aqueous solutions at temperatures to 600°C and pressures to 4000 bars. *Amer. J. Sci.*, **282**, 1666-1693.
- Frantz, J.D. and Popp, R.K. (1979), Mineral-solution equilibria I. An experimental study of complexing and thermodynamic properties of aqueous MgCl<sub>2</sub> in the system MgO-SiO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O-HCl. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **43**, 1223-1239.
- Frondel, C. and Ito, J. (1965), Stilpnomelane and spessartine-grossularite from Franklin, New Jersey. *Amer. Mineral.*, **50**, 498-501.
- Ganguly, J. and Kennedy, G.C. (1974), The energetics of natural garnet solid solution: Mixing of aluminosilicate end-members. *Contrib. Mineral. Petrol.*, **48**, 137-148.
- Ganguly, J. and Saxena, S.K. (1984), Mixing properties of aluminosilicate garnets: constraints from natural and experimental data and application to geothermobarometry. *Amer. Mineral.*, **69**, 88-97.
- Geiger, C.A., Newton, R.C. and Kleppa, O.J. (1987), Enthalpy of mixing of synthetic almandine-grossular and almandine-pyrope garnets from high-temperature solution calorimetry. *Geochim. Cosmochim. Acta.*, **51**, 1755-1763.
- Grafchikov, A.A. and Fonarev, V.I. (1986), Experimental evidence on coexisting garnet, clinopyroxene, and quartz in the FeO-CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O system. *Geochem. Inter.*, **23**, 158-169.
- Hariya, Y. and Nakano, S. (1972), Experimental study of the solid solution between the grossular-almandine series. *J. Fac. Sci. Hokkaido Univ. Ser. IV*, **15**, 173-178.
- Helgeson, H.C. and Kirkham, D.H. (1974), Theoretical prediction of the thermodynamic behavior of aqueous electrolytes at high pressures and temperatures. Debye-Huckel parameters for activity coefficients and relative partial molal properties. *Amer. J. Sci.*, **274**, 1199-1261.
- Hsu, L.C. (1980), Hydration and phase relations of grossular-spessartine garnets at P<sub>H<sub>2</sub>O</sub> = 2 Kb. *Contrib. Mineral. Petrol.*, **71**, 407-415.
- Ito, J. and Frondel, C. (1968), Synthesis of the grossular-spessartine series. *Amer. Mineral.*, **53**, 1036-1038.
- Kakuda, Y., Uchida, E. and Imai, N. (1991), A new thermodynamic model for ternary solid solutions. *J. Mineral. Soc. Japan*, **21**, 25-32 (in Japanese).
- Kakuda, Y., Uchida, E. and Imai, N. (1994), A new model of the excess Gibbs energy of mixing for a regular solution. *Proc. Japan Acad.*, **70**, Ser. B, 163-168.
- Kharaka, Y.K. and Barnes, I. (1973), SOLMNEQ; solution mineral equilibrium computations. *NTIS Technical Rep.*, **PB214-899**, 82 p.
- Kozioł, A.M. (1990), Activity-composition relationships of binary Ca-Fe and Ca-Mn garnets determined by reversed, displaced equilibrium experiments. *Amer. Mineral.*, **75**, 319-327.
- Kubo, T., Uchida, E., Furukawa, Y. and Imai, N. (1992), Experimental study on ion exchange equilibria between ilmenite solid solution (Fe<sup>2+</sup>, Mn<sup>2+</sup>, Mg)TiO<sub>3</sub> and aqueous (Fe<sup>2+</sup>, Mn<sup>2+</sup>, Mg)Cl<sub>2</sub> solution. *J. Mineral. Soc. Japan*, **21**, 59-67 (in Japanese).
- Nemec, D. (1967), The miscibility of the pyralspite and grandite molecules in garnets. *Mineral. Mag.*, **36**, 389-402.
- Ono, A. (1980), Partitioning of Fe and Mn between garnet and ilmenite: an experimental study. *J. Japan. Assoc. Min. Petr. Econ. Geol.*, **75**, 160-160.
- Pownceby, M.I., Wall, V.J. and O'Neill, H.St.C. (1987), Fe-Mn partitioning between garnet and



- ilmenite: experimental calibration and applications. *Contrib. Mineral. Petrol.*, **97**, 116-126.
- Pownceby, M.I., Wall, V.J. and O'Neill, H.St.C. (1991), An experimental study of the effect of Ca upon garnet-ilmenite Fe-Mn exchange equilibria. *Amer. Mineral.*, **76**, 1580-1588.
- Shimazaki, H. (1977), Grossular-spessartine-almandine garnets from some Japanese scheelite skarns. *Can. Mineral.*, **15**, 74-80.
- Shoji, T., Tsukada, H., Mariko, T. and Kaneda, H. (1995), Immiscibility of the grossular-spessartine series under a water pressure of 100 MPa. *Mineral. J.*, **17**, 313-321.
- Uchida, E., Goryozono, Y., Naito, M. and Yamagami, M. (1995), Aqueous speciation of iron and manganese chlorides in supercritical hydrothermal solutions. *Geochem. J.*, **29**, 175-188.

600°C, 1 kb におけるザクロ石と 2N 塩化物水溶液間の  
Ca<sup>2+</sup>, Fe<sup>2+</sup> および Mn<sup>2+</sup> イオンの交換実験

内田 悦生・儀満 雅隆・今井 直哉

グロシュラー—アルマンディーン—スペサルティン系ザクロ石の安定関係と固溶に関する熱力学的性質を調べるために 600°C, 1 kb においてザクロ石と 2N 塩化物水溶液間における Ca<sup>2+</sup>, Fe<sup>2+</sup> および Mn<sup>2+</sup> イオンの交換実験を行った。実験結果は Ca<sup>2+</sup> は Fe<sup>2+</sup> および Mn<sup>2+</sup> に比べて塩化物水溶液にやや濃集することを示した。また、グロシュラー—アルマンディーン—スペサルティン系ザクロ石ではグロシュラー—アルマンディーン系に沿った半円形の領域を除いて固溶体が生成された。この半円形の領域では、ザクロ石固溶体の代わりにファヤライト—灰長石およびヘデン輝石—灰長石—ウスタイトの鉱物組み合わせが出現した。塩化物水溶液中における FeCl<sub>3</sub><sup>-aq</sup> と MnCl<sub>3</sub><sup>-aq</sup> の存在を考慮に入れて実験結果からザクロ石固溶体の熱力学的性質を求めた結果、アルマンディーン—スペサルティン固溶体は理想固溶体から負のずれを示し、グロシュラー—スペサルティン固溶体は逆に正のずれを示した。グロシュラー—アルマンディーン固溶体の混合に関する熱力学的性質はこの系における広い不安定領域のため精度良く求めることができなかった。

## Aqueous speciation of zinc chloride in supercritical hydrothermal solutions from 500 to 700°C and 0.5 to 1.0 kb

ETSUO UCHIDA, MASAHIRO NAITO and SHUNNOSUKE UEDA

Department of Mineral Resources Engineering, Waseda University, Ohkubo 3-4-1, Shinjuku, Tokyo 169, Japan

(Received November 1, 1996; Accepted July 3, 1997)

Aqueous speciation of zinc in 2N chloride solution was determined experimentally at 500 to 700°C and 0.5 to 1.0 kb by monitoring the effect of NaCl on ion exchange equilibria in the system  $\text{CaTiO}_3\text{-ZnTiO}_3\text{-CaCl}_2\text{-ZnCl}_2\text{-H}_2\text{O}$ . The  $\text{Ca}/(\text{Ca} + \text{Zn})$  value of the 2N aqueous chloride solution in equilibrium with both  $\text{CaTiO}_3$  and  $\text{ZnTiO}_3$  decreased with the increase of NaCl under all experimental conditions. This is due to the formation of tri-chloro zinc complex. The formation constant of tri-chloro zinc complex was estimated to be 1.1, 2.1 and 2.7 at 500, 600 and 700°C, 1 kb, respectively, and 2.6 at 600°C, 0.5 kb in logarithm. The formation constant of tri-chloro zinc complex increases with increasing temperature and decreasing pressure. This suggests that zinc can be effectively leached from rocks and magmas under higher temperature and lower pressure conditions.

### INTRODUCTION

In order to elucidate the dissolution state of metal chlorides in supercritical hydrothermal solutions, Uchida *et al.* (1995, 1996) have investigated the effect of NaCl and KCl on ion exchange equilibria in the system  $\text{CaWO}_4\text{-MeWO}_4\text{-CaCl}_2\text{-MeCl}_2\text{-H}_2\text{O}$ . The experimental results indicated that first transition metals, Fe, Mn, Ni and Co exist mainly as di-chloro and tri-chloro complexes in 2N chloride solution at 600°C and 1 kb, whereas alkali earth elements, Ca, Mg and Sr as di-chloro complex, not as tri-chloro complex. In this study, aqueous speciation of zinc, one of the first transition metals, was investigated using a similar experimental technique. However, our preliminary experiments demonstrated that the  $\text{CaWO}_4\text{-ZnWO}_4\text{-CaCl}_2\text{-ZnCl}_2\text{-H}_2\text{O}$  system is not suitable because the  $\text{Ca}/(\text{Ca} + \text{Zn})$  value of the aqueous chloride solution in equilibrium with both  $\text{CaWO}_4$  and  $\text{ZnWO}_4$  is too low to monitor the effect of NaCl on the ion exchange equilibria. Thus, in this study we adopted the  $\text{CaTiO}_3\text{-ZnTiO}_3\text{-CaCl}_2\text{-ZnCl}_2\text{-H}_2\text{O}$  system. As similar to  $\text{CaWO}_4$  and  $\text{ZnWO}_4$ ,  $\text{CaTiO}_3$  (perovskite structure) and  $\text{ZnTiO}_3$

(ilmenite structure) have different crystal structures from each other and are almost immiscible to each other. As zinc in  $\text{ZnTiO}_3$  can be replaced by many other elements, the  $\text{CaTiO}_3\text{-MeTiO}_3$  system also has a possibility to be applied to systems with many other metals than Zn.

Zinc chloride speciation was experimentally determined by Ruaya and Seward (1986) from the solubility of AgCl in  $\text{ZnCl}_2\text{-HCl-H}_2\text{O}$  solution from 100 to 350°C at the saturated vapour pressure and also by Cygan *et al.* (1994) from the solubility of sphalerite in  $\text{KCl-HCl-H}_2\text{O}$  solution from 300 to 600°C at 0.2 to 2.0 kb. Cygan *et al.* (1994) concluded that  $\text{ZnCl}_2$  and  $\text{ZnCl}^+$  are dominant aqueous species of zinc under their experimental conditions except for 600°C, 2 kb. This study, however, demonstrates that  $\text{ZnCl}_{2\text{aq}}$  and  $\text{ZnCl}_{3\text{aq}}^-$  are dominant aqueous species of zinc in 2N supercritical hydrothermal solutions from 500 to 700°C and 0.5 to 1.0 kb.

### EXPERIMENTAL PROCEDURES

A starting material of  $\text{CaTiO}_3$  was synthesized from stoichiometric mixtures of CaO and  $\text{TiO}_2$  or

Table 1. Experimental results of ion exchange equilibria for the system  $\text{CaTiO}_3\text{-ZnTiO}_3\text{-CaCl}_2\text{-ZnCl}_2\text{-NaCl-H}_2\text{O}$  at 500°C and 1 kb

| Run No. | Dur. days | Starting materials |      |                            |    |                            |    | Run products (solution) |                        |                        |
|---------|-----------|--------------------|------|----------------------------|----|----------------------------|----|-------------------------|------------------------|------------------------|
|         |           | solid (mg)         |      | solution ( $\mu\text{l}$ ) |    | solution ( $\mu\text{l}$ ) |    | $\Sigma m_{\text{Zn}}$  | $\Sigma m_{\text{Ca}}$ | $\Sigma m_{\text{Na}}$ |
| 5Zn01   | 7         | ZnTiO <sub>3</sub> | 12.8 | CaCl <sub>2</sub>          | 40 | NaCl                       | 0  | 0.364                   | 0.636                  | 0.000                  |
| 5Zn02   | 7         | CaTiO <sub>3</sub> | 14.0 | ZnCl <sub>2</sub>          | 40 | NaCl                       | 0  | 0.254                   | 0.600                  | 0.000                  |
| 5Zn03   | 7         | ZnTiO <sub>3</sub> | 15.7 | CaCl <sub>2</sub>          | 40 | NaCl                       | 0  | 0.375                   | 0.625                  | 0.000                  |
| 5Zn04   | 7         | CaTiO <sub>3</sub> | 13.7 | ZnCl <sub>2</sub>          | 40 | NaCl                       | 0  | 0.390                   | 0.610                  | 0.000                  |
| 5Zn05   | 7         | ZnTiO <sub>3</sub> | 15.4 | CaCl <sub>2</sub>          | 36 | NaCl                       | 4  | 0.351                   | 0.545                  | 0.208                  |
| 5Zn06   | 7         | ZnTiO <sub>3</sub> | 10.6 | CaCl <sub>2</sub>          | 36 | NaCl                       | 4  | 0.387                   | 0.497                  | 0.231                  |
| 5Zn07   | 7         | ZnTiO <sub>3</sub> | 16.4 | CaCl <sub>2</sub>          | 32 | NaCl                       | 8  | 0.328                   | 0.463                  | 0.419                  |
| 5Zn08   | 7         | ZnTiO <sub>3</sub> | 12.5 | CaCl <sub>2</sub>          | 32 | NaCl                       | 8  | 0.385                   | 0.404                  | 0.424                  |
| 5Zn09   | 7         | ZnTiO <sub>3</sub> | 13.3 | CaCl <sub>2</sub>          | 28 | NaCl                       | 12 | 0.369                   | 0.320                  | 0.622                  |
| 5Zn10   | 7         | ZnTiO <sub>3</sub> | 15.1 | CaCl <sub>2</sub>          | 24 | NaCl                       | 16 | 0.356                   | 0.220                  | 0.848                  |
| 5Zn11   | 7         | ZnTiO <sub>3</sub> | 11.3 | CaCl <sub>2</sub>          | 16 | NaCl                       | 24 | 0.267                   | 0.121                  | 1.223                  |
| 5Zn12   | 7         | ZnTiO <sub>3</sub> | 13.1 | CaCl <sub>2</sub>          | 8  | NaCl                       | 32 | 0.143                   | 0.045                  | 1.624                  |
| 5Zn13   | 7         | CaTiO <sub>3</sub> | 13.4 | ZnCl <sub>2</sub>          | 36 | NaCl                       | 4  | 0.397                   | 0.491                  | 0.225                  |
| 5Zn14   | 7         | CaTiO <sub>3</sub> | 16.6 | ZnCl <sub>2</sub>          | 36 | NaCl                       | 4  | 0.360                   | 0.526                  | 0.228                  |
| 5Zn15   | 7         | CaTiO <sub>3</sub> | 12.5 | ZnCl <sub>2</sub>          | 32 | NaCl                       | 8  | 0.387                   | 0.392                  | 0.443                  |
| 5Zn16   | 7         | CaTiO <sub>3</sub> | 13.5 | ZnCl <sub>2</sub>          | 32 | NaCl                       | 8  | 0.361                   | 0.440                  | 0.397                  |
| 5Zn17   | 7         | CaTiO <sub>3</sub> | 13.2 | ZnCl <sub>2</sub>          | 28 | NaCl                       | 12 | 0.367                   | 0.319                  | 0.629                  |
| 5Zn18   | 7         | CaTiO <sub>3</sub> | 18.6 | ZnCl <sub>2</sub>          | 24 | NaCl                       | 16 | 0.359                   | 0.226                  | 0.832                  |
| 5Zn25   | 7         | ZnTiO <sub>3</sub> | 12.1 | CaCl <sub>2</sub>          | 16 | NaCl                       | 24 | 0.274                   | 0.126                  | 1.199                  |
| 5Zn27   | 7         | ZnTiO <sub>3</sub> | 11.2 | CaCl <sub>2</sub>          | 8  | NaCl                       | 32 | 0.137                   | 0.052                  | 1.623                  |
| 5Zn29   | 6         | CaTiO <sub>3</sub> | 7.6  | ZnCl <sub>2</sub>          | 20 | NaCl                       | 30 | 0.245                   | 0.150                  | 1.208                  |
| 5Zn31   | 6         | CaTiO <sub>3</sub> | 7.3  | ZnCl <sub>2</sub>          | 20 | NaCl                       | 30 | 0.288                   | 0.109                  | 1.206                  |
| 5Zn32   | 6         | CaTiO <sub>3</sub> | 3.4  | ZnCl <sub>2</sub>          | 10 | NaCl                       | 40 | 0.146                   | 0.064                  | 1.581                  |

$\text{CaCO}_3$  and  $\text{TiO}_2$  by heating at 800°C during 3 days under the atmospheric condition using an electric furnace. The stoichiometric mixture of  $\text{ZnO}$  and  $\text{TiO}_2$  was used as a starting material of  $\text{ZnTiO}_3$ .

One to 20 mg of the starting material was encapsulated into a gold capsule (2.7 mm i.d., 3.0 mm o.d. and 30 to 40 mm in length) with 30 to 40  $\mu\text{l}$  of 2N aqueous chloride solution. In order to confirm the attainment to equilibrium,  $\text{CaTiO}_3$  was reacted with 2N  $\text{ZnCl}_2\text{-NaCl}$  aqueous solution containing 0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1.2 and 1.6 mol/l of NaCl solution, and to the contrary  $\text{ZnTiO}_3$  with 2N  $\text{CaCl}_2\text{-NaCl}$  aqueous solution containing 0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1.2 and 1.6 mol/l of NaCl solution. The experiments were conducted using a standard cold-seal pressure vessel settled horizontally in an electric furnace. A stainless steel filter rod was inserted into the pressure vessel in order to minimize the temperature gradient. The experimental conditions were 500, 600 and 700°C at 1 kb and

600°C at 0.5 kb, and the run duration ranges from 3 to 7 days depending on the experimental conditions. The temperature was monitored with a chromel-alumel thermocouple inserted into an external well of the pressure vessel and controlled within  $\pm 2^\circ\text{C}$ . Water was used as the pressure medium and the pressure was measured with a Heize gauge.

The pressure vessel was quenched by plunging into cold water. After the gold capsule was checked for a leakage by measuring the weight, the run products were washed away into a beaker with distilled water. The solid run products were separated from the aqueous solution using a millipore filter with a pore size of 0.45  $\mu\text{m}$ . The solid products were identified with an X-ray diffractometer (RIGAKU RAD-IR) in order to confirm the coexistence of the two phases  $\text{CaTiO}_3$  (orthorhombic) and  $\text{ZnTiO}_3$  (trigonal), and analyzed by an energy dispersive X-ray microanalyzer (JEOL JSM-5400 equipped with LINK QX-200JI).

Table 2. Experimental results of ion exchange equilibria for the system  $\text{CaTiO}_3\text{-ZnTiO}_3\text{-CaCl}_2\text{-ZnCl}_2\text{-NaCl-H}_2\text{O}$  at 600°C and 1 kb

| Run No. | Dur. days | Starting materials |      |                            |    |                            |    | Run products (solution) |                        |                        |
|---------|-----------|--------------------|------|----------------------------|----|----------------------------|----|-------------------------|------------------------|------------------------|
|         |           | solid (mg)         |      | solution ( $\mu\text{l}$ ) |    | solution ( $\mu\text{l}$ ) |    | $\Sigma m_{\text{Zn}}$  | $\Sigma m_{\text{Ca}}$ | $\Sigma m_{\text{Na}}$ |
| 6Zn02   | 5         | CaTiO <sub>3</sub> | 5.1  | ZnCl <sub>2</sub>          | 60 | NaCl                       | 0  | 0.474                   | 0.526                  | 0.000                  |
| 6Zn03   | 5         | CaTiO <sub>3</sub> | 5.0  | ZnCl <sub>2</sub>          | 60 | NaCl                       | 0  | 0.522                   | 0.478                  | 0.000                  |
| 6Zn05   | 5         | ZnTiO <sub>3</sub> | 9.1  | CaCl <sub>2</sub>          | 40 | NaCl                       | 0  | 0.448                   | 0.552                  | 0.000                  |
| 6Zn06   | 5         | ZnTiO <sub>3</sub> | 10.9 | CaCl <sub>2</sub>          | 40 | NaCl                       | 0  | 0.515                   | 0.485                  | 0.000                  |
| 6Zn07   | 5         | CaTiO <sub>3</sub> | 6.4  | ZnCl <sub>2</sub>          | 60 | NaCl                       | 0  | 0.518                   | 0.482                  | 0.000                  |
| 6Zn08   | 5         | CaTiO <sub>3</sub> | 5.3  | ZnCl <sub>2</sub>          | 60 | NaCl                       | 0  | 0.500                   | 0.500                  | 0.000                  |
| 6Zn09   | 5         | ZnTiO <sub>3</sub> | 8.7  | CaCl <sub>2</sub>          | 40 | NaCl                       | 0  | 0.496                   | 0.504                  | 0.000                  |
| 6Zn10   | 5         | ZnTiO <sub>3</sub> | 9.4  | CaCl <sub>2</sub>          | 40 | NaCl                       | 0  | 0.493                   | 0.507                  | 0.000                  |
| 6Zn12   | 5         | CaTiO <sub>3</sub> | 7.7  | ZnCl <sub>2</sub>          | 36 | NaCl                       | 24 | 0.503                   | 0.140                  | 0.713                  |
| 6Zn13   | 5         | CaTiO <sub>3</sub> | 5.5  | ZnCl <sub>2</sub>          | 24 | NaCl                       | 36 | 0.318                   | 0.049                  | 1.268                  |
| 6Zn15   | 5         | ZnTiO <sub>3</sub> | 9.1  | CaCl <sub>2</sub>          | 28 | NaCl                       | 12 | 0.458                   | 0.221                  | 0.643                  |
| 6Zn16   | 5         | ZnTiO <sub>3</sub> | 10.9 | CaCl <sub>2</sub>          | 24 | NaCl                       | 16 | 0.436                   | 0.091                  | 0.947                  |
| 6Zn17   | 5         | ZnTiO <sub>3</sub> | 8.5  | CaCl <sub>2</sub>          | 16 | NaCl                       | 24 | 0.328                   | 0.042                  | 1.261                  |
| 6Zn19   | 5         | CaTiO <sub>3</sub> | 6.6  | ZnCl <sub>2</sub>          | 54 | NaCl                       | 6  | 0.493                   | 0.379                  | 0.256                  |
| 6Zn21   | 5         | CaTiO <sub>3</sub> | 6.3  | ZnCl <sub>2</sub>          | 48 | NaCl                       | 12 | 0.549                   | 0.238                  | 0.427                  |
| 6Zn22   | 5         | ZnTiO <sub>3</sub> | 11.7 | CaCl <sub>2</sub>          | 32 | NaCl                       | 8  | 0.506                   | 0.270                  | 0.448                  |
| 6Zn31   | 5         | CaTiO <sub>3</sub> | 6.0  | ZnCl <sub>2</sub>          | 54 | NaCl                       | 6  | 0.507                   | 0.370                  | 0.247                  |
| 6Zn32   | 5         | ZnTiO <sub>3</sub> | 8.7  | CaCl <sub>2</sub>          | 36 | NaCl                       | 4  | 0.493                   | 0.384                  | 0.247                  |
| 6Zn33   | 5         | CaTiO <sub>3</sub> | 5.4  | ZnCl <sub>2</sub>          | 36 | NaCl                       | 24 | 0.449                   | 0.119                  | 0.865                  |
| 6Zn34   | 5         | ZnTiO <sub>3</sub> | 9.0  | CaCl <sub>2</sub>          | 24 | NaCl                       | 16 | 0.442                   | 0.111                  | 0.894                  |
| 6Zn36   | 5         | ZnTiO <sub>3</sub> | 9.3  | CaCl <sub>2</sub>          | 8  | NaCl                       | 32 | 0.166                   | 0.016                  | 1.638                  |
| 6Zn38   | 5         | ZnTiO <sub>3</sub> | 9.2  | CaCl <sub>2</sub>          | 8  | NaCl                       | 32 | 0.169                   | 0.010                  | 1.640                  |

The Ca, Zn and Na concentrations in the separated aqueous solution were determined by an atomic absorption/flame spectrophotometer (SEIKO SAS-727), and normalized to 2N in total concentration.

#### EXPERIMENTAL RESULTS

Experimental results are listed in Tables 1 to 4.

All the solid products are white in color. The X-ray diffraction revealed that all run products contain both  $\text{CaTiO}_3$  (orthorhombic) and  $\text{ZnTiO}_3$  (trigonal).  $\text{CaTiO}_3$  shows a cubic shape and ranges from 2 to 10  $\mu\text{m}$  in the grain size. On the other hand,  $\text{ZnTiO}_3$  shows a round shape and ranges from 1 to 6  $\mu\text{m}$ .  $\text{CaTiO}_3$  and  $\text{ZnTiO}_3$  have limited solubilities to each other and dissolved less than 1 mol% of  $\text{ZnTiO}_3$  and  $\text{CaTiO}_3$  components, respectively.

Figure 1 shows the  $\text{Ca}/(\text{Ca} + \text{Zn})$  molar fraction of the aqueous chloride solutions in equilib-

rium with both  $\text{CaTiO}_3$  and  $\text{ZnTiO}_3$  as a function of NaCl concentration. The direction of approach to equilibrium of the aqueous chloride solutions is shown by the points of the triangles in the figures, which seem to suggest that the experiments reached equilibrium.

In the NaCl-free system, the  $\text{Ca}/(\text{Ca} + \text{Zn})$  molar fraction of the aqueous chloride solution in equilibrium with both  $\text{CaTiO}_3$  and  $\text{ZnTiO}_3$  ranges from 0.48 to 0.62 in all experimental conditions. This indicates that the present experimental system is suitable for monitoring the effect of NaCl compared with the system using  $\text{CaWO}_4$  and  $\text{ZnWO}_4$ . Our preliminary experiments (unpublished) showed that the  $\text{Ca}/(\text{Ca} + \text{Zn})$  value of the aqueous chloride solution in equilibrium with both  $\text{CaWO}_4$  and  $\text{ZnWO}_4$  is 0.10 at 600°C, 1 kb in the NaCl-free system. This is too low to monitor the composition of the aqueous chloride solution.

In all experimental conditions, the  $\text{Ca}/(\text{Ca} + \text{Zn})$  value of the aqueous chloride solution in

Table 3. Experimental results of ion exchange equilibria for the system  $\text{CaTiO}_3\text{-ZnTiO}_3\text{-CaCl}_2\text{-ZnCl}_2\text{-NaCl-H}_2\text{O}$  at  $700^\circ\text{C}$  and 1 kb

| Run No. | Dur. days | Starting materials |      |                            |    |                            |    | Run products (solution) |                        |                        |
|---------|-----------|--------------------|------|----------------------------|----|----------------------------|----|-------------------------|------------------------|------------------------|
|         |           | solid (mg)         |      | solution ( $\mu\text{l}$ ) |    | solution ( $\mu\text{l}$ ) |    | $\Sigma m_{\text{Zn}}$  | $\Sigma m_{\text{Ca}}$ | $\Sigma m_{\text{Na}}$ |
| 7Zn01   | 5         | CaTiO <sub>3</sub> | 15.1 | ZnCl <sub>2</sub>          | 40 | NaCl                       | 0  | 0.533                   | 0.467                  | 0.000                  |
| 7Zn02   | 5         | ZnTiO <sub>3</sub> | 15.2 | CaCl <sub>2</sub>          | 40 | NaCl                       | 0  | 0.526                   | 0.474                  | 0.000                  |
| 7Zn13   | 4         | ZnTiO <sub>3</sub> | 12.8 | CaCl <sub>2</sub>          | 16 | NaCl                       | 24 | 0.348                   | 0.015                  | 1.273                  |
| 7Zn14   | 4         | CaTiO <sub>3</sub> | 12.1 | ZnCl <sub>2</sub>          | 16 | NaCl                       | 24 | 0.304                   | 0.064                  | 1.264                  |
| 7Zn16   | 4         | CaTiO <sub>3</sub> | 10.3 | ZnCl <sub>2</sub>          | 8  | NaCl                       | 32 | 0.171                   | 0.025                  | 1.608                  |
| 7Zn17   | 3         | CaTiO <sub>3</sub> | 12.8 | ZnCl <sub>2</sub>          | 30 | NaCl                       | 0  | 0.430                   | 0.570                  | 0.000                  |
| 7Zn18   | 3         | ZnTiO <sub>3</sub> | 10.8 | CaCl <sub>2</sub>          | 30 | NaCl                       | 0  | 0.485                   | 0.515                  | 0.000                  |
| 7Zn19   | 3         | CaTiO <sub>3</sub> | 10.2 | ZnCl <sub>2</sub>          | 27 | NaCl                       | 3  | 0.508                   | 0.363                  | 0.259                  |
| 7Zn20   | 3         | ZnTiO <sub>3</sub> | 12.3 | CaCl <sub>2</sub>          | 27 | NaCl                       | 3  | 0.520                   | 0.356                  | 0.248                  |
| 7Zn21   | 3         | CaTiO <sub>3</sub> | 16.1 | ZnCl <sub>2</sub>          | 24 | NaCl                       | 6  | 0.531                   | 0.241                  | 0.456                  |
| 7Zn22   | 3         | ZnTiO <sub>3</sub> | 14.5 | CaCl <sub>2</sub>          | 24 | NaCl                       | 6  | 0.550                   | 0.224                  | 0.452                  |
| 7Zn24   | 3         | ZnTiO <sub>3</sub> | 17.0 | CaCl <sub>2</sub>          | 21 | NaCl                       | 9  | 0.560                   | 0.135                  | 0.610                  |
| 7Zn27   | 4         | ZnTiO <sub>3</sub> | 16.4 | CaCl <sub>2</sub>          | 21 | NaCl                       | 9  | 0.481                   | 0.198                  | 0.643                  |
| 7Zn29   | 4         | ZnTiO <sub>3</sub> | 11.0 | CaCl <sub>2</sub>          | 18 | NaCl                       | 12 | 0.488                   | 0.085                  | 0.856                  |
| 7Zn30   | 4         | CaTiO <sub>3</sub> | 11.4 | ZnCl <sub>2</sub>          | 18 | NaCl                       | 12 | 0.495                   | 0.089                  | 0.832                  |
| 7Zn31   | 4         | ZnTiO <sub>3</sub> | 11.8 | CaCl <sub>2</sub>          | 12 | NaCl                       | 18 | 0.885                   | 0.053                  | 0.124                  |
| 7Zn32   | 4         | CaTiO <sub>3</sub> | 11.9 | ZnCl <sub>2</sub>          | 12 | NaCl                       | 18 | 0.328                   | 0.061                  | 1.222                  |
| 7Zn33   | 4         | ZnTiO <sub>3</sub> | 11.5 | CaCl <sub>2</sub>          | 6  | NaCl                       | 24 | 0.186                   | 0.012                  | 1.604                  |
| 7Zn37   | 4         | ZnTiO <sub>3</sub> | 7.1  | CaCl <sub>2</sub>          | 16 | NaCl                       | 24 | 0.342                   | 0.025                  | 1.266                  |
| 7Zn38   | 4         | CaTiO <sub>3</sub> | 6.4  | ZnCl <sub>2</sub>          | 16 | NaCl                       | 24 | 0.314                   | 0.060                  | 1.253                  |
| 7Zn39   | 4         | ZnTiO <sub>3</sub> | 6.6  | CaCl <sub>2</sub>          | 8  | NaCl                       | 32 | 0.182                   | 0.014                  | 1.609                  |
| 7Zn40   | 4         | CaTiO <sub>3</sub> | 4.7  | ZnCl <sub>2</sub>          | 8  | NaCl                       | 32 | 0.168                   | 0.023                  | 1.619                  |
| 7Zn43   | 4         | ZnTiO <sub>3</sub> | 12.6 | CaCl <sub>2</sub>          | 28 | NaCl                       | 12 | 0.587                   | 0.097                  | 0.633                  |
| 7Zn44   | 4         | CaTiO <sub>3</sub> | 10.5 | ZnCl <sub>2</sub>          | 28 | NaCl                       | 12 | 0.588                   | 0.094                  | 0.635                  |
| 7Zn45   | 4         | ZnTiO <sub>3</sub> | 7.0  | CaCl <sub>2</sub>          | 16 | NaCl                       | 24 | 0.353                   | 0.030                  | 1.236                  |
| 7Zn46   | 4         | CaTiO <sub>3</sub> | 8.2  | ZnCl <sub>2</sub>          | 16 | NaCl                       | 24 | 0.346                   | 0.045                  | 1.219                  |
| 7Zn47   | 4         | ZnTiO <sub>3</sub> | 3.5  | CaCl <sub>2</sub>          | 8  | NaCl                       | 32 | 0.183                   | 0.011                  | 1.612                  |
| 7Zn48   | 4         | CaTiO <sub>3</sub> | 4.9  | ZnCl <sub>2</sub>          | 8  | NaCl                       | 32 | 0.181                   | 0.025                  | 1.589                  |

equilibrium with both  $\text{CaTiO}_3$  and  $\text{ZnTiO}_3$  decreased considerably with the increase of NaCl; with the increase of NaCl in the aqueous chloride solutions from 0 to 1.6 mol/l, the  $\text{Ca}/(\text{Ca} + \text{Zn})$  value decreased from 0.62 to 0.26 at  $500^\circ\text{C}$ , 1 kb, from 0.50 to 0.08 at  $600^\circ\text{C}$ , 1 kb, from 0.48 to 0.08 at  $700^\circ\text{C}$ , 1 kb and from 0.59 to 0.08 at  $600^\circ\text{C}$ , 0.5 kb.

## DISCUSSION

### Calculation of the formation constant of $\text{ZnCl}_3^-_{\text{aq}}$

As similar to the case for Mn, Fe, Co and Ni in the system  $\text{CaWO}_4\text{-MeWO}_4\text{-CaCl}_2\text{-MeCl}_2\text{-H}_2\text{O}$  (Uchida *et al.*, 1995, 1996), the decrease in the  $\text{Ca}/(\text{Ca} + \text{Zn})$  molar fraction of the aqueous chlo-

ride solution in equilibrium with  $\text{CaTiO}_3$  and  $\text{ZnTiO}_3$  with the increase of NaCl concentration can be attributed to the formation of  $\text{ZnCl}_3^-_{\text{aq}}$  and/or higher order chloro-complex of zinc.

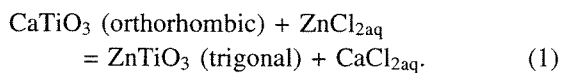
Uchida *et al.* (1996) demonstrated experimentally that calcium ion does not form higher-order chloro complex. However, Roselle and Baumgartner (1995) suggested from the experiment of anorthite solubility that  $\text{CaCl}_3^-_{\text{aq}}$  can not be neglected at  $600^\circ\text{C}$ , 2 kb. However, this conclusion seems to be supported by only one data point of the highest total Cl content in their figure 3. Without this data point, we can conclude that the existence of  $\text{CaCl}_3^-_{\text{aq}}$  is negligible. Thus, we neglect  $\text{CaCl}_3^-_{\text{aq}}$  in this study. This is also for the consistency with our previous studies (Uchida

Table 4. Experimental results of ion exchange equilibria for the system  $\text{CaTiO}_3\text{-ZnTiO}_3\text{-CaCl}_2\text{-ZnCl}_2\text{-NaCl-H}_2\text{O}$  at  $600^\circ\text{C}$  and  $0.5\text{ kb}$ 

| Run No. | Dur. days | Starting materials |      |                            |    |                            |    | Run products (solution) |                        |                        |
|---------|-----------|--------------------|------|----------------------------|----|----------------------------|----|-------------------------|------------------------|------------------------|
|         |           | solid (mg)         |      | solution ( $\mu\text{l}$ ) |    | solution ( $\mu\text{l}$ ) |    | $\Sigma m_{\text{Zn}}$  | $\Sigma m_{\text{Ca}}$ | $\Sigma m_{\text{Na}}$ |
| Zn01p   | 5         | CaTiO <sub>3</sub> | 11.3 | ZnCl <sub>2</sub>          | 30 | NaCl                       | 0  | 0.420                   | 0.580                  | 0.000                  |
| Zn02p   | 5         | ZnTiO <sub>3</sub> | 16.7 | CaCl <sub>2</sub>          | 30 | NaCl                       | 0  | 0.424                   | 0.576                  | 0.000                  |
| Zn03p   | 5         | CaTiO <sub>3</sub> | 11.2 | ZnCl <sub>2</sub>          | 30 | NaCl                       | 0  | 0.400                   | 0.600                  | 0.000                  |
| Zn04p   | 5         | ZnTiO <sub>3</sub> | 11.8 | CaCl <sub>2</sub>          | 30 | NaCl                       | 0  | 0.490                   | 0.510                  | 0.000                  |
| Zn05p   | 6         | ZnTiO <sub>3</sub> | 11.7 | CaCl <sub>2</sub>          | 27 | NaCl                       | 3  | 0.442                   | 0.440                  | 0.235                  |
| Zn06p   | 6         | CaTiO <sub>3</sub> | 15.0 | ZnCl <sub>2</sub>          | 27 | NaCl                       | 3  | 0.513                   | 0.373                  | 0.229                  |
| Zn07p   | 6         | ZnTiO <sub>3</sub> | 10.3 | CaCl <sub>2</sub>          | 24 | NaCl                       | 6  | 0.447                   | 0.341                  | 0.424                  |
| Zn08p   | 6         | CaTiO <sub>3</sub> | 11.8 | ZnCl <sub>2</sub>          | 24 | NaCl                       | 6  | 0.535                   | 0.246                  | 0.439                  |
| Zn09p   | 7         | ZnTiO <sub>3</sub> | 10.9 | CaCl <sub>2</sub>          | 21 | NaCl                       | 9  | 0.457                   | 0.231                  | 0.623                  |
| Zn10p   | 7         | CaTiO <sub>3</sub> | 13.6 | ZnCl <sub>2</sub>          | 21 | NaCl                       | 9  | 0.553                   | 0.132                  | 0.630                  |
| Zn11p   | 7         | ZnTiO <sub>3</sub> | 11.8 | CaCl <sub>2</sub>          | 18 | NaCl                       | 12 | 0.473                   | 0.123                  | 0.807                  |
| Zn12p   | 7         | CaTiO <sub>3</sub> | 12.5 | ZnCl <sub>2</sub>          | 18 | NaCl                       | 12 | 0.521                   | 0.071                  | 0.815                  |
| Zn13p   | 6         | ZnTiO <sub>3</sub> | 11.6 | CaCl <sub>2</sub>          | 12 | NaCl                       | 18 | 0.337                   | 0.077                  | 1.173                  |
| Zn15p   | 6         | ZnTiO <sub>3</sub> | 12.3 | CaCl <sub>2</sub>          | 6  | NaCl                       | 24 | 0.144                   | 0.072                  | 1.568                  |
| Zn17p   | 5         | ZnTiO <sub>3</sub> | 7.2  | CaCl <sub>2</sub>          | 16 | NaCl                       | 24 | 0.365                   | 0.042                  | 1.186                  |
| Zn19p   | 5         | ZnTiO <sub>3</sub> | 3.6  | CaCl <sub>2</sub>          | 8  | NaCl                       | 32 | 0.197                   | 0.014                  | 1.578                  |
| Zn23p   | 5         | ZnTiO <sub>3</sub> | 3.4  | CaCl <sub>2</sub>          | 16 | NaCl                       | 24 | 0.360                   | 0.053                  | 1.174                  |
| Zn24p   | 5         | CaTiO <sub>3</sub> | 1.3  | ZnCl <sub>2</sub>          | 16 | NaCl                       | 24 | 0.347                   | 0.045                  | 1.217                  |
| Zn25p   | 5         | ZnTiO <sub>3</sub> | 1.5  | CaCl <sub>2</sub>          | 8  | NaCl                       | 32 | 0.191                   | 0.016                  | 1.586                  |
| Zn26p   | 5         | CaTiO <sub>3</sub> | 0.9  | ZnCl <sub>2</sub>          | 8  | NaCl                       | 32 | 0.186                   | 0.020                  | 1.588                  |

*et al.*, 1995, 1996). In this study, we take into account only  $\text{ZnCl}_3^-_{\text{aq}}$  as higher-order chloro complex of zinc and calculate the formation constant of  $\text{ZnCl}_3^-_{\text{aq}}$  using the same procedure as that of Uchida *et al.* (1995, 1996). Thus the calculation procedure will be described briefly below.

The ion exchange reaction can be expressed as



The equilibrium constant  $K(1)$  for the reaction (1) is

$$K(1) = \frac{a(\text{ZnTiO}_3)}{a(\text{CaCl}_{2\text{aq}})a(\text{CaTiO}_3)a(\text{ZnCl}_{2\text{aq}})}, \quad (2)$$

where  $a(i)$  is the activity of component  $i$ . Because the solid phases,  $\text{CaTiO}_3$  and  $\text{ZnTiO}_3$  are almost immiscible to each other,

$$a(\text{CaTiO}_3) = a(\text{ZnTiO}_3) = 1. \quad (3)$$

Also the activity coefficient for neutral species is assumed to be unity as done by almost all previous investigators. Thus the equilibrium constant  $K(1)$  can be rewritten as

$$K(1) = \frac{m(\text{CaCl}_{2\text{aq}})}{m(\text{ZnCl}_{2\text{aq}})}. \quad (4)$$

In the calculation, the following eight aqueous species were taken into account:  $\text{Na}^+_{\text{aq}}$ ,  $\text{NaCl}_{\text{aq}}$ ,  $\text{Cl}^-_{\text{aq}}$ ,  $\text{Ca}^{2+}_{\text{aq}}$ ,  $\text{CaCl}^+_{\text{aq}}$ ,  $\text{CaCl}_{2\text{aq}}$ ,  $\text{ZnCl}_{2\text{aq}}$  and  $\text{ZnCl}_3^-_{\text{aq}}$ .

Among the above eight species, the following four mass-balance equations can be written:

$$\Sigma m_{\text{Na}} = m(\text{Na}^+_{\text{aq}}) + m(\text{NaCl}_{\text{aq}}), \quad (5)$$

$$\Sigma m_{\text{Ca}} = m(\text{Ca}^{2+}_{\text{aq}}) + m(\text{CaCl}^+_{\text{aq}}) + m(\text{CaCl}_{2\text{aq}}), \quad (6)$$

$$\Sigma m_{\text{Zn}} = m(\text{ZnCl}_{2\text{aq}}) + m(\text{ZnCl}_3^-_{\text{aq}}) \quad (7)$$

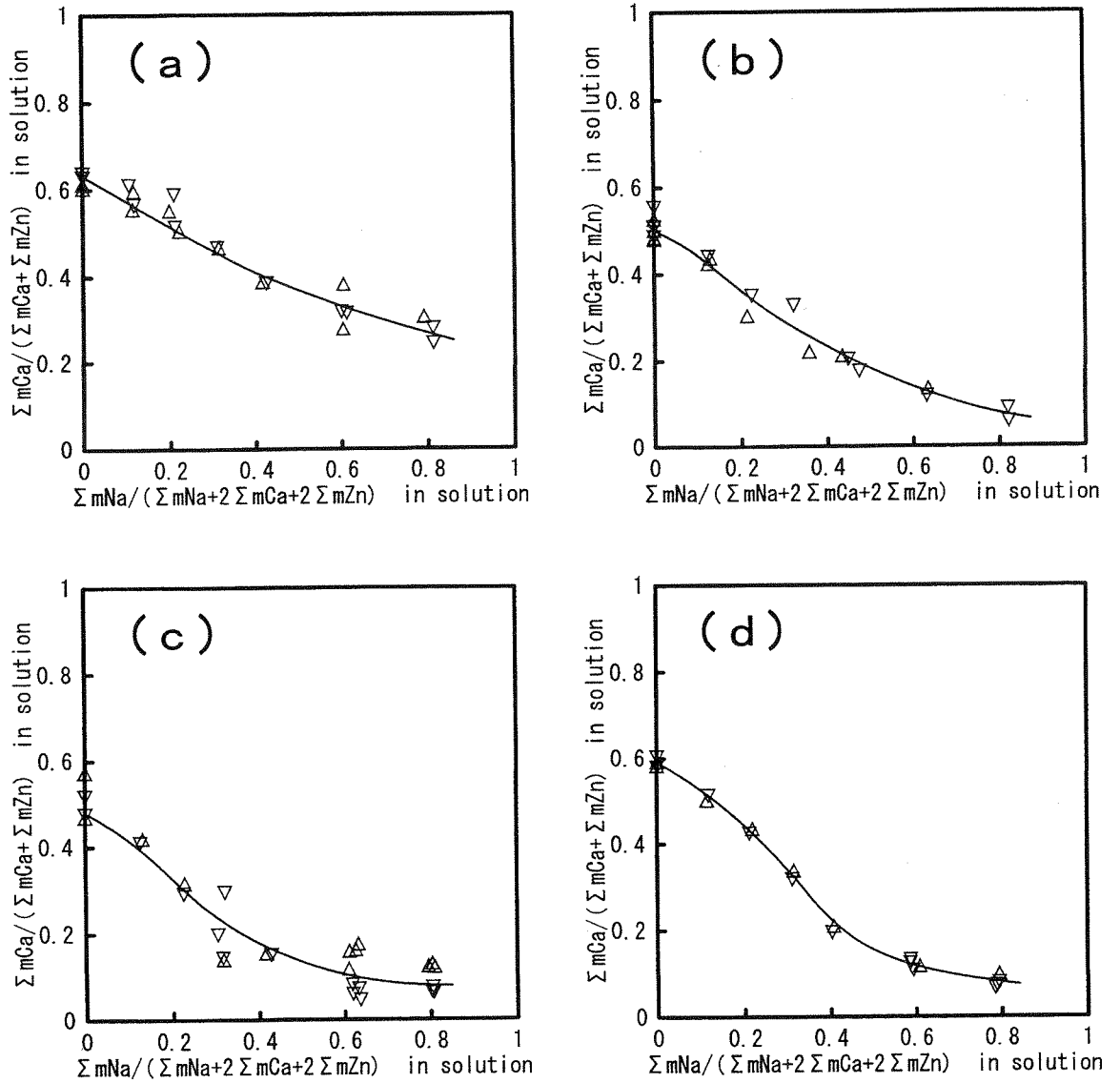


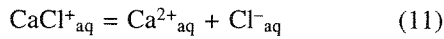
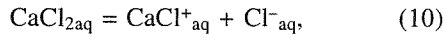
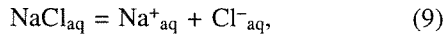
Fig. 1. The effect of NaCl on the chemical composition of the 2N aqueous chloride solution in equilibrium with  $\text{CaTiO}_3$  and  $\text{ZnTiO}_3$ . The points of triangles in the figures indicate the direction of change in chemical composition of the aqueous chloride solution from the initial composition. (a) 500°C, 1 kb, (b) 600°C, 1 kb, (c) 700°C, 1 kb and (d) 600°C, 0.5 kb.

and

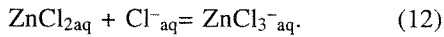
$$\begin{aligned} \sum m_{\text{Cl}} = & m(\text{Cl}^-_{\text{aq}}) + m(\text{NaCl}_{\text{aq}}) \\ & + m(\text{CaCl}^+_{\text{aq}}) + 2m(\text{CaCl}_{2\text{aq}}) \\ & + 2m(\text{ZnCl}_{2\text{aq}}) + 3m(\text{ZnCl}_3^-_{\text{aq}}) = 2, \end{aligned} \quad (8)$$

where  $\sum m_i$  designates the total molarity of  $i$ -bearing species and  $m(i)$  the molarity of species  $i$ .

The following four reactions can be written among the above eight species:



and



Corresponding to the above four reactions, the following four mass action equations can be written:

$$K(\text{NaCl}_{\text{aq}}) = a(\text{Na}^+_{\text{aq}}) \cdot a(\text{Cl}^-_{\text{aq}}) / a(\text{NaCl}_{\text{aq}}), \quad (13)$$

$$K(\text{CaCl}_{2\text{aq}}) = a(\text{CaCl}^+_{\text{aq}}) \cdot a(\text{Cl}^-_{\text{aq}}) / a(\text{CaCl}_{2\text{aq}}), \quad (14)$$

$$K(\text{CaCl}^+_{\text{aq}}) = a(\text{Ca}^{2+}_{\text{aq}}) \cdot a(\text{Cl}^-_{\text{aq}}) / a(\text{CaCl}^+_{\text{aq}}) \quad (15)$$

and

$$\begin{aligned} K(\text{ZnCl}_3^-_{\text{aq}}) \\ = a(\text{ZnCl}_3^-_{\text{aq}}) / \{a(\text{ZnCl}_{2\text{aq}}) \cdot a(\text{Cl}^-_{\text{aq}})\}, \end{aligned} \quad (16)$$

where  $K(i)$  denotes the dissociation or formation constant of aqueous species  $i$ . The dissociation constant for  $\text{NaCl}_{\text{aq}}$  was taken from Quist and Marshall (1968) and those for  $\text{CaCl}_{2\text{aq}}$  and  $\text{CaCl}^+_{\text{aq}}$  were from Frantz and Marshall (1982). The activity coefficients for charged aqueous species were calculated using the Debye-Hückel equation (cf., Uchida *et al.*, 1996).

The formation constant of  $\text{ZnCl}_3^-_{\text{aq}}$  was obtained using Eqs. (4) to (8) and Eqs. (13) to (16)

so as to find the value which fits the experimental results. As a result, the formation constant of  $\text{ZnCl}_3^-_{\text{aq}}$  was estimated to be 1.1 at 500°C, 2.1 at 600°C, 2.7 at 700°C, 1 kb, and 2.6 at 600°C, 0.5 kb in logarithm.

*Temperature dependence of the formation constant of  $\text{ZnCl}_3^-_{\text{aq}}$*

As shown above, the formation constant of  $\text{ZnCl}_3^-_{\text{aq}}$  increases significantly with increasing temperature. Figure 2 is the Arrhenius plot of  $\log K(\text{ZnCl}_3^-_{\text{aq}})$ . Linear regression gives the following equation for  $\log K(\text{ZnCl}_3^-_{\text{aq}})$  as a function of temperature at 1 kb:

$$\log K(\text{ZnCl}_3^-_{\text{aq}}) = -6069/T + 8.98 \quad (T \text{ in Kelvin}). \quad (17)$$

At constant pressure, there is the following thermodynamic relation:

$$\log K = -\Delta H^\circ / (2.303RT) + \Delta S^\circ / (2.303R), \quad (18)$$

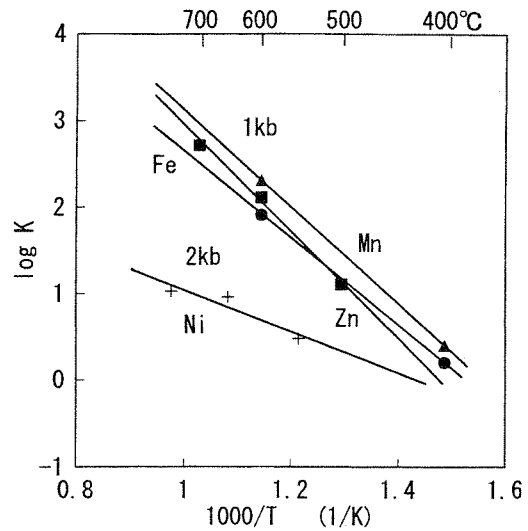
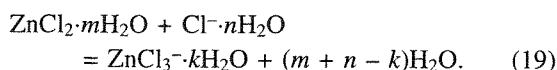


Fig. 2. Arrhenius plot of  $\log K(\text{MeCl}_3^-_{\text{aq}})$ . Data for  $\text{ZnCl}_3^-_{\text{aq}}$  at 1 kb (square) are taken from this study, those for  $\text{MnCl}_3^-_{\text{aq}}$  (triangle) and  $\text{FeCl}_3^-_{\text{aq}}$  (circle) at 1 kb are from Uchida *et al.* (1995) and those for  $\text{NiCl}_3^-_{\text{aq}}$  at 2 kb (cross) are from Fahlquist and Popp (1989).



where  $\Delta H^\circ$  is the standard enthalpy change for reaction,  $\Delta S^\circ$  the standard entropy change for reaction and  $R$  the gas constant. Figure 2 indicates that  $\Delta H^\circ$  and  $\Delta S^\circ$  are nearly constant under the experimental conditions. From Eqs. (17) and (18),  $\Delta H^\circ$  and  $\Delta S^\circ$  for the reaction (12) are estimated to be 27.8 kcal/mol and 41.1 cal/K·mol, respectively, at 500 to 700°C, 1 kb. The positive  $\Delta S^\circ$  may be attributable to the liberation of  $H_2O$  molecules hydrated around the aqueous species through the formation of  $ZnCl_3^-$ . Taking into account the hydration, the formation reaction of  $ZnCl_3^-$  can be written as



The positive  $\Delta S^\circ$  requires  $m + n - k > 1$ . This is because the total superficies of the aqueous species decreases with the progress of complexing.

Uchida *et al.* (1995) obtained the formation constant of  $FeCl_3^-$  and  $MnCl_3^-$  at 400 and 600°C, 1 kb (Fig. 2). If we ignore the experimental results obtained from the KCl effect on the ion exchange equilibria due to unreliability of the dissociation constant of  $KCl_{aq}$ , standard enthalpy changes for the formation of  $FeCl_3^-$  and  $MnCl_3^-$  are calculated to be 22.9 and 25.6 kcal/mol, respectively, at 1 kb. Thus the temperature dependence of the formation constant of tri-chloro complexes of transition elements is significant. Similarly, the formation constants of other aqueous chloro complexes such as  $CaCl_2$ ,  $CaCl^+$ ,  $MgCl_2$ ,  $MgCl^+$ ,  $NaCl$  and  $KCl$  increase with increasing temperature (e.g., Eugster and Baumgartner, 1987). This is explained by the decrease of the interaction between water molecule and aqueous species due to the decrease of the dielectric constant of water with increasing temperature (e.g., Quist and Marshall, 1965). The standard enthalpy change for  $NiCl_3^-$  is estimated to be 10.8 kcal/mol at 550 to 750°C, 2 kb from the experiments of Fahlquist and Popp (1989) (Fig. 2), and this value is considerably low compared to those for  $ZnCl_3^-$ ,  $FeCl_3^-$  and  $MnCl_3^-$  at 1 kb.

#### Pressure dependence of the formation constant of $ZnCl_3^-$

The present experimental results suggest that the formation constant of  $ZnCl_3^-$  increases with decreasing pressure, that is,  $\log K(ZnCl_3^-)$  increases from 2.1 at 1 kb to 2.6 at 0.5 kb for 600°C (Fig. 3). Cygan *et al.* (1994) obtained 1.1 as  $\log K(ZnCl_3^-)$  value at 600°C, 2 kb. Judging from Fig. 3, this value seems to be concordant with the present experimental results. The similar tendency is observed for  $NiCl_3^-$ . The  $\log K(NiCl_3^-)$  increases from 0.69 at 2 kb to 1.5 at 1 kb for 600°C (Fahlquist and Popp, 1989; Uchida *et al.*, 1996) (Fig. 3). This is explained by the decrease of dielectric constant of water with decreasing pressure.

At constant temperature, there is the following thermodynamic relation:

$$\log K(P_1) - \log K(P_2) = 1 / (2.303RT) \int_{P_1}^{P_2} \Delta V dP, \quad (20)$$

where  $P$  indicates the pressure and  $\Delta V$  the vol-

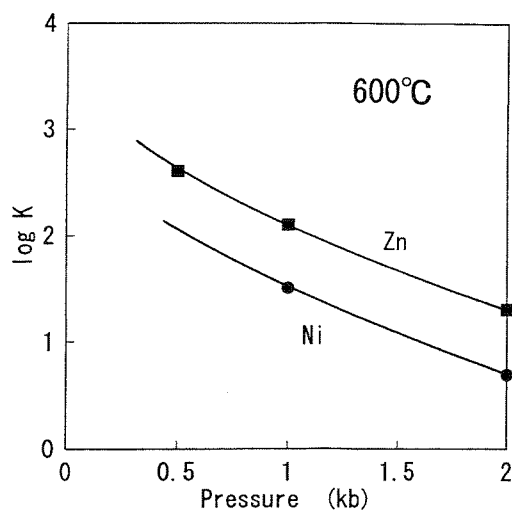


Fig. 3. Pressure dependence of  $\log K(MeCl_3^-)$  at 600°C. Data for  $ZnCl_3^-$  at 0.5 and 1 kb are taken from this study, that for  $ZnCl_3^-$  at 2 kb from Cygan *et al.* (1994), and those for  $NiCl_3^-$  at 1 and 2 kb from Uchida *et al.* (1996) and Fahlquist and Popp (1989), respectively.

ume change for reaction. Using average  $\Delta V_{av}$  in the pressure range from  $P_1$  to  $P_2$ , Eq. (20) can be rewritten as

$$\log K(P_1) - \log K(P_2) = \Delta V_{av}(P_2 - P_1)/(2.303RT). \quad (21)$$

From the present experimental results at 600°C,  $\Delta V_{av}$  in the pressure range from 0.5 to 1.0 kb is estimated to be 167 cc. As water occupies 110 cc/mol at 0.5 kbar and 48 cc/mol at 1 kb, 600°C (Burnham *et al.*, 1969), 167 cc volume change for the reaction (19) suggests that at least 2 water molecules are supposed to be released through the reaction (19). The increase of the formation constant of tri-chloro complexes with decreasing pressure can also be ascribed to the positive volume change for the reaction (19).

Thus the formation constant of tri-chloro complexes of first transition metals increases with increasing temperature and decreasing pressure. Since natural hydrothermal solutions are dominantly aqueous chloride solutions enriched in NaCl, this fact suggests that the first transition metals can be effectively leached from rocks and magmas at higher temperature and lower pressure conditions. Therefore, granitic rocks solidified near the surface seem to have the potential of metal mineralization.

#### Comparison with other first transition metals

Uchida *et al.* (1995, 1996) suggested that the first transition metals tend to form tri-chloro complexes in the order of  $Mn^{2+} > Co^{2+} > Fe^{2+} > Ni^{2+}$  at 600°C, 1 kb. Based on the ligand field theory, they concluded that the tri-chloro complexes of the first transition metals take tetrahedral coordination with low spin state. The ligand field theory predicts that  $Zn^{2+}$  has the lowest formation constant of tri-chloro complex among  $Mn^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$  and  $Zn^{2+}$ . However, the present experiment resulted in the order of  $Mn^{2+} > Co^{2+} > Fe^{2+} > Ni^{2+} < Zn^{2+}$ . This may suggest that the tri-chloro complex of  $Zn^{2+}$  takes lower coordination such as trigonal coordination.

**Acknowledgments**—This research was financially supported in part by a Grant-in-Aid for Scientific Research from the Ministry of Education, Science and Culture (No. 07640647 and No. 09640567, E.U.) and by a Grant-in-Aid for Specified Research Project from Waseda University (Project No. 95A-132, E.U.).

#### REFERENCES

- Burnham, C. W., Holloway, J. R. and Davis, N. F. (1969) The thermodynamic properties of water to 1000°C and 10, 000 bars. *Geol. Soc. Amer. Spec. Paper* **132**, 96 pp.
- Cygan, G. L., Hemley, J. J. and D'Angelo, W. M. (1994) An experimental study of zinc chloride speciation from 300 to 600°C and 0.5 to 2.0 kbar in buffered hydrothermal solutions. *Geochim. Cosmochim. Acta* **58**, 367–403.
- Eugster, H. P. and Baumgartner, L. (1987) Mineral solubilities and speciation in supercritical metamorphic fluids. *Rev. Mineral.* **17**, 367–403.
- Fahlquist, L. S. and Popp, R. K. (1989) The effect of NaCl on bunsenite solubility and Ni-complexing in supercritical aqueous fluids. *Geochim. Cosmochim. Acta* **53**, 989–995.
- Frantz, J. D. and Marshall, W. L. (1982) Electrical conductances and ionization constants of calcium chloride and magnesium chloride in aqueous solutions at temperatures to 600°C and pressures to 4000 bars. *Am. J. Sci.* **282**, 1666–1693.
- Quist, A. S. and Marshall, W. L. (1965) Estimation of the dielectric constant of water to 800. *J. Phys. Chem.* **69**, 3165–3167.
- Quist, A. S. and Marshall, W. L. (1968) Electrical conductances of aqueous sodium chloride solutions from 0 to 800°C and at pressures to 4000 bars. *J. Phys. Chem.* **72**, 684–703.
- Roselle, G. T. and Baumgartner, L. P. (1995) Experimental determination of anorthite solubility and calcium speciation in supercritical chloride solutions at 2 kb from 400 to 600°C. *Geochim. Cosmochim. Acta* **59**, 1539–1549.
- Ruaya, J. R. and Seward, T. M. (1986) The stability of chlorozinc(II) complexes in hydrothermal solutions up to 350°C. *Geochim. Cosmochim. Acta* **50**, 651–661.
- Uchida, E., Goryozono, Y., Naito, M. and Yamagami, M. (1995) Aqueous speciation of iron and manganese chlorides in supercritical hydrothermal solutions. *Geochem. J.* **29**, 175–188.
- Uchida, E., Goryozono, Y. and Naito, M. (1996) Aqueous speciation of magnesium, strontium, nickel and cobalt chlorides in hydrothermal solutions at 600°C and 1 kbar. *Geochem. J.* **30**, 99–109.

## パーソナル・コンピュータのための鉍物相平衡計算 プログラムパッケージ“PEQ”

The program package, “PEQ”, for mineral phase equilibrium  
calculations with a personal computer

内 田 悦 生 (Etsuo UCHIDA)\*  
伊 沢 俊 英 (Toshihide IZAWA)\*  
渡 辺 昌 宏 (Masahiro WATANABE)\*

“PEQ” is a QuickBASIC program package for the construction of mineral phase equilibrium diagrams such as P-T, T-X<sub>CO<sub>2</sub></sub>, P-X<sub>CO<sub>2</sub></sub>, ln*f*<sub>O<sub>2</sub></sub>-T and  $\mu_x-\mu_y$  diagrams using a personal computer. The thermodynamic datasets for minerals of Helgeson *et al.* (1978) and Holland and Powell (1990) are incorporated into the program. The non ideal mixing of H<sub>2</sub>O and CO<sub>2</sub> can also be taken into account. Some examples of the construction of phase diagrams using “PEQ” are given.

**Keywords:** Phase equilibrium, Thermodynamics, Mineral, Computer, Program

### I. はじめに

鉍物の関与した相平衡図は、岩石・鉍物・鉍床の生成環境を推定する上で重要な情報を提供する。このような鉍物相平衡図は、実験によって求められるとともに、鉍物や流体等に関する熱力学的データが揃っていれば計算により求めることができる。最近では、相平衡実験結果を利用して整合性のある鉍物熱力学的データセットが求められており、信頼性のある相平衡図を計算により求めることができるようになってきた。しかしながら、相平衡に関する熱力学的な計算は厄介であり、このような計算は一般的にそれほど多く行われていないのが実情である。そこで、筆者らは広く普及しかつ性能の向上したパーソナル・コンピュータを用いて、迅速かつ簡単に相平衡図を作成するためのプログラムパッケージ“PEQ (Phase Equilibrium)”の開発を行った。ここでは、このプログラムパッケージの概要を説明するとともにその幾つかの使用例を示す。

### II. 計算システムの概要

鉍物相平衡計算プログラムパッケージ“PEQ”の開

発言語には、PC-9800 シリーズ用の Microsoft 社日本語版 QuickBASIC Ver. 4.5 を用いた。この言語を用いた理由は、この言語が FORTRAN と似ており理解が容易であるとともに、インタープリタとしてもコンパイラとしても使用できる言語であり、パーソナル・コンピュータによる計算ソフトウェアの開発に向いているからである。

本計算プログラムパッケージでは、P-T 図、T-X<sub>CO<sub>2</sub></sub> 図、P-X<sub>CO<sub>2</sub></sub> 図、ln*f*<sub>O<sub>2</sub></sub>-T 図 ( $\mu$ -T) および化学ポテンシャル図 ( $\mu_x-\mu_y$ ) を作成することが可能である。計算可能な温度範囲は 400-1000°C で、圧力範囲は 1-10000 bar である。本計算プログラムパッケージは、6 つのプログラムより構成されており、以下に計算に使用する順に各プログラムの解説を行う。

#### 1. PEQ\_MAK.BAS

このプログラムでは、作成したい相平衡図の系の選択、鉍物の熱力学的データセットの選択および関与する鉍物の選択を行う。

##### (1) 系の選択

作成したい相平衡図の系の成分を指定する。指定する成分は、規定固定成分、完全移動成分、過剰成分の

(平成 9 年 7 月 30 日受付, 平成 10 年 2 月 26 日受理)

\* 早稲田大学理工学部資源工学科, 〒169-8555 東京都新宿区大久保 3-4-1

\* Department of Mineral Resources Engineering, School of Science and Engineering, Waseda, University, Ohkubo 3-4-1, Shinjuku, Tokyo 169-8555, Japan

3つに分けられる。規定固定成分は組成-共生図の端成分としてとられる成分であり、完全移動成分はその化学ポテンシャルまたは分圧が軸として取られる成分である。なお、 $T-X_{CO_2}$  図および  $P-X_{CO_2}$  図を作成する場合には完全移動成分として  $H_2O$  と  $CO_2$  を指定しなければならない。また、ここで過剰成分はその系に十分に存在する成分を意味し、一定の化学ポテンシャルの値をもつ。指定可能な規定固定成分の数は1から5までであるが、組成-共生図は3規定固定成分系までしか描くことができない。

### (2) 鉱物の熱力学的データセットの選択

現在選択可能な鉱物の熱力学的データセットは、Helgeson *et al.* (1978) と Holland and Powell (1990) の2つデータセットである。いずれのデータセットも相平衡実験結果との整合性をもとに得られたデータセットであり、信頼度の高いデータセットである。前者には80鉱物の熱力学的データが含まれ、後者には123鉱物の熱力学的データが含まれている。なお、化学ポテンシャル図を作成する場合には熱力学的データセットを選択しなくても良いが、後に使用するプログラム PEQ\_MOJK.BAS において計算する温度・圧力条件下における鉱物、完全移動成分および過剰成分のギブスエネルギーの値を入力する必要がある。なお、本計算では、鉱物の標準生成ギブスエネルギーとして次に定義される見掛けのギブスエネルギーを使用している。どちらかの定義に統一されていれば計算結果に影響はない。Helgeson *et al.* (1978) の熱力学的データセットに対しては

$$\Delta H_f^\circ - TS^\circ + \int_{298}^T C_p^\circ dT - T \int_{298}^T \frac{C_p^\circ}{T} dT + V^\circ(P-1)$$

また、Holland and Powell (1990) に対しては

$$\Delta H_f^\circ - TS^\circ + \int_{298}^T C_p^\circ dT - T \int_{298}^T \frac{C_p^\circ}{T} dT + (V^\circ + \alpha V^\circ(T-298))P - \beta V^\circ P^2/2$$

の式を用いて任意の温度・圧力における鉱物の標準生成ギブスエネルギーを求める。ここで、 $\Delta H_f^\circ$  は標準生成エンタルピー、 $S^\circ$  は標準エントロピー、 $C_p^\circ$  は定圧比熱、 $V^\circ$  は標準モル体積、 $\alpha$ 、 $\beta$  はそれぞれ熱膨張係数、圧縮係数である。

### (3) 鉱物の選択

(1) で指定した成分から構成される鉱物がリストされるので、この中から計算で考慮する鉱物を選択する。リストされる鉱物種は、(2) で指定したデータセットに含まれる鉱物のみである。なお、ここで選択された

鉱物の構成成分が(1)で指定された全ての成分を含む必要がある。

## 2. PEQ\_RC.BAS

このプログラムでは、PEQ\_MAK.BAS で作成されたデータファイルを基に、一変平衡曲線となる鉱物組み合わせの算出、一変平衡曲線に対応する反応式の係数の計算、不変点となる鉱物組み合わせとその不変点から派出する一変平衡曲線の算出を行う。

### (1) 一変平衡曲線となる鉱物組み合わせの算出

退化平衡でない場合、一変平衡曲線上では規定固定成分数  $n$  よりも1つ多い  $n+1$  個の鉱物が共存する。そこで、計算において考慮する鉱物の数を  $m$  個とすると、この系では一般的に  $mC_{n+1}$  本の一変平衡曲線が存在する。このプログラムでは  $m$  個の鉱物から  $n+1$  個の鉱物を選ぶ組み合わせを求める。

### (2) 一変平衡曲線に対応する反応式の係数の計算

(1) で求められた一変平衡曲線の鉱物組み合わせに対する反応式の係数を求める。計算は Korzhinskii (1959) の方法に基づき、まず規定固定成分に関する束線マトリクスの行列式を解き、反応に関与する鉱物の係数を求め、次に質量保存が成り立つように完全移動成分および過剰成分の係数を求める。

### (3) 不変点となる鉱物組み合わせとその不変点から派出する一変平衡曲線の算出

退化平衡を含まない場合には、不変点では、規定固定成分数  $n$  よりも2多い  $n+2$  個の鉱物が共存する。そこで、このプログラムでは、このことを利用して(1)で求められた2本の一変平衡曲線の組み合わせが不変点を作るかどうか判断する。すなわち、選ばれた2本の一変平衡曲線に関与する鉱物の数を調べ、この数が  $n+2$  以下であるならばこの2本の一変平衡曲線の交点是不変点となり、 $n+3$  以上ならば不変点ではないと判断される。このようにして求められる不変点の数は  $mC_{n+2}$  個であり、各不変点からは  $n+2$  本の一変平衡曲線が派出する。このプログラムでは上記の方法で不変点を求め、各不変点から派出する一変平衡曲線を求める。

## 3. PEQ\_MO.BAS および PEQ\_MOJK.BAS

これらのプログラムでは、作成する相平衡図の種類を選択し、温度・圧力等の外的条件を入力した後、 $H_2O$  および  $CO_2$  のフュガシティーの計算、一変平衡曲線および不変点の位置の計算、不変点から派出する一変平衡曲線の安定・準安定の判断、一変平衡曲線の安定領域の決定を行う。ただし、 $H_2O$  と  $CO_2$  の非理想混合を考える時には PEQ\_MOJK.BAS を、それ以外のとき

には PEQ\_MO.BAS を使用する。

(1) 相平衡図の種類を選択

本計算プログラムパッケージでは、P-T 図、T-X<sub>CO2</sub> 図、P-X<sub>CO2</sub> 図、lnX<sub>CO2</sub>-T 図および化学ポテンシャル図 (μ<sub>x</sub>-μ<sub>y</sub>) を作成することが可能であり、この中から作成したい相平衡図の種類を選択する。

(2) 外的条件の入力

相平衡図を作成するときに一定に保たれる外的条件、すなわち温度、圧力、化学ポテンシャル等の示強変数の値を入力する。各相平衡図の作成時に入力すべき示強変数を表 1 にまとめて示す。

(3) H<sub>2</sub>O および CO<sub>2</sub> のフugaシティーの計算

H<sub>2</sub>O のフugaシティーに対しては Burnham *et al.* (1969) のデータを、CO<sub>2</sub> のフugaシティーに対しては Majumdar and Roy (1956) と Mel'nik (1972) のデータを用いた。ただし、H<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub> 混合気体を非理想混合気体として取り扱う場合 (PEQ\_MOJK.BAS) の H<sub>2</sub>O および CO<sub>2</sub> のフugaシティーの計算には、Redlich-Kwong の状態方程式の修正式を用いた Kerrick and Jacobs (1981) の式を用いた。この部分の計算には、Jacobs and Kerrick (1981) の FORTRAN プログラムを QuickBASIC に書き直したものを使用している。

(4) 一変平衡曲線の位置の計算

化学ポテンシャル図以外の計算では、X軸またはY軸を適当な間隔で区切り、それぞれの点で ΔG<sub>r</sub>=0 となる Y軸の値または X軸の値を求める。さらに各点の任意の 1箇所の Y軸値または X軸値において ΔG<sub>r</sub> の符号を調べ、その点で一変平衡曲線のどちら側で反応式の右辺と左辺のいずれの鉱物組み合わせが安定であるかの情報を得る。

化学ポテンシャル図の場合一変平衡曲線は直線となり、 $a\mu_x + b\mu_y + c = 0$  の形の式により表わされる。

(5) 不変点の位置の計算

不変点の位置は、不変点から派出する 2 本の一変平

衡曲線の交点を求めることにより求められる。

(6) 不変点から派出する一変平衡曲線の安定・準安定の判断

一変平衡曲線の安定・準安定の判断は、不変点の位置を求める計算と同時にされる。ここで、同じ不変点から派出する 2 本の一変平衡曲線を α, β とし、鉱物 A が関与しない一変平衡曲線 α の不変点に対する安定・準安定を、鉱物 A の関与する一変平衡曲線 β を用いて判断する場合を考える。ΔG<sub>r,β</sub>(α) を一変平衡曲線 α 上の任意の点 q における一変平衡曲線 β に対する反応のギブスエネルギーとし、β{A} を一変平衡曲線 β に対応する反応式における鉱物 A の化学量論係数とすると、次の関係から不変点に対して点 q 側の一変平衡曲線 α の安定・準安定を判断することができる。

$$\begin{aligned} \Delta G_{r,\beta}(\alpha) \cdot \beta\{A\} > 0 & \quad \text{安定} \\ \Delta G_{r,\beta}(\alpha) = 0 & \quad \text{不変点} \\ \Delta G_{r,\beta}(\alpha) \cdot \beta\{A\} < 0 & \quad \text{準安定} \end{aligned}$$

求める一変平衡曲線が安定と判断された場合には、この一変平衡曲線は不変点を挟んで反対側では準安定となり、逆に準安定ならば安定となる。

ただし、化学ポテンシャル図の場合には、上記の方法ではなく、ル・シャトリエの法則を用いて、一変平衡曲線のどちら側で反応式の右辺と左辺のいずれの鉱物組み合わせが安定であるかを定める方法 (Vielzeuf *et al.*, 1982) に基づき一変平衡曲線の安定・準安定を判断した。

(7) 一変平衡曲線の安定領域の決定

規定固定成分の数を n とし、系に関与する鉱物数を m 個とすると、一般的には 1 本の一変平衡曲線上には m-n-2 個の不変点が存在する。この一変平衡曲線の安定領域は、(6) で求められたこの一変平衡曲線上の全ての不変点に対する安定関係を満たす部分となる。

4. PEQ\_CKO.BAS

PEQ\_MO.BAS または PEQ\_MOJK.BAS で作成した相平衡図には、安定な一変平衡曲線が示されているのみであり、各一変平衡曲線がどのような反応に対応しているかが示されていない。そこで、このプログラムは、一変平衡曲線に関与する鉱物と各鉱物が一変平衡曲線のどちら側で安定であるかを確認するために使用される。なお、このプログラムでは、相平衡図の各部分を 3 段階に分けて拡大することができ、一変平衡曲線の込み入った部分でも容易に一変平衡曲線を確認することができる。

5. PEQ\_CPO.BAS

一変平衡曲線で区切られた各二変領域における鉱物

表 1 相平衡図の種類と入力する外的条件

|                         | Y 軸                | X 軸              | 入力する外的条件 |   |                  |                |
|-------------------------|--------------------|------------------|----------|---|------------------|----------------|
|                         |                    |                  | T        | P | X <sub>CO2</sub> | μ <sup>*</sup> |
| P-T 図                   | 圧力                 | 温度               | /        | / | ○                | ○              |
| T-X <sub>CO2</sub> 図    | 温度                 | X <sub>CO2</sub> | /        | ◎ | /                | ○              |
| P-X <sub>CO2</sub> 図    | 圧力                 | X <sub>CO2</sub> | ◎        | / | /                | ○              |
| lnf <sub>CO2</sub> -T 図 | lnf <sub>CO2</sub> | T                | /        | ◎ | ○                | ○              |
| 化学ポテンシャル図               | μ <sub>r</sub>     | μ <sub>s</sub>   | ◎        | ◎ | ○                | ○              |

/ : 入力不要

◎ : 入力必要

○ : 必要な場合に入力

\* 過剰成分の化学ポテンシャル

の組成-共生関係を示すために使用するプログラムである。この計算は、組成-共生図上の任意の点でどのような鉱物組み合わせが最小のギブスエネルギーを持つかを調べることにより行われる。画面の相平衡図上に現われる点をキーボードを使って動かすことにより任意の点における組成-共生図を得ることができる。PEQ\_CKO.BASと同様に相平衡図の各部分を3段階に分けて拡大することが可能であり、込み入った領域における組成-共生図も容易に得ることができる。但し、このプログラムは、規定固定成分数が1~3である系に対してのみ有効である。しかしながら、規定固定成分数が4または5である系においても安定なタイトインの組み合わせが表示されるようになっている。

### 6. PEQ\_PLT.BAS

プロッターを使用して相平衡図を描くためのプログラムである。GP-GLコマンドに対応するプロッターであれば使用可能である。このプログラムでは、安定な一変平衡曲線を描くとともにPEQ\_CPO.BASを用いて決められた各二変領域における組成-共生図を書き入れることも可能である。

### III. 使用方法と計算例

ここでは、次の4つの系に対する計算例を示すことにより“PEQ”の使用法の概要を説明する。

1. MgO-SiO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O系のP-T図
2. CaO-MgO-SiO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub>系のT-X<sub>CO<sub>2</sub></sub>図
3. CaO-FeO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub>-O<sub>2</sub>系の

Info<sub>2</sub>-T図

4. K<sub>2</sub>O-CaO-MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub>系の  
 $\mu_{CaO} = \mu_{K_2O}$ 図

#### 1. MgO-SiO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O系のP-T図

この系では、MgOとSiO<sub>2</sub>が規定固定成分であり、H<sub>2</sub>Oが完全移動成分である。図1は、PEQ\_MAK.BASの成分選択画面であり、規定固定成分、完全移動成分、過剰成分を選択入力する。次に、使用する鉱物の熱力学的データセットを選択すると、図2の鉱物選択画面が現われるので計算に関与する鉱物を選択する。ここでは、関与する鉱物として直閃石、ブルース石、エンスタタイト、フォルステライト、ペリクレス、石英、蛇紋石、滑石の8鉱物を考えることにする。選択が終了すると確認の画面が現われるので、内容を確認した後、ファイル名を入力する。

次に、PEQ\_RC.BASを立ち上げ、先ほど作成したファイルを用いて不変点や一変平衡曲線における鉱物組み合わせ等の計算を行う。終了後、PEQ\_MO.BASを使用してP-T図を作成させる。最初に現われてくるP-T図は全ての一変平衡曲線を表わした図であり、次にそのうち安定な一変平衡曲線のみが図示される(図3)。各一変平衡曲線の確認にはPEQ\_CKO.BASのプログラムが使用される。また、各二変領域における組成-共生関係はPEQ\_CPO.BASのプログラムを使用して求めることができる。プログラムPEQ\_PLT.BASを利用すれば、組成-共生図を伴ったP-T図を描くことができる。これらのプログラムの利用例は他の系に

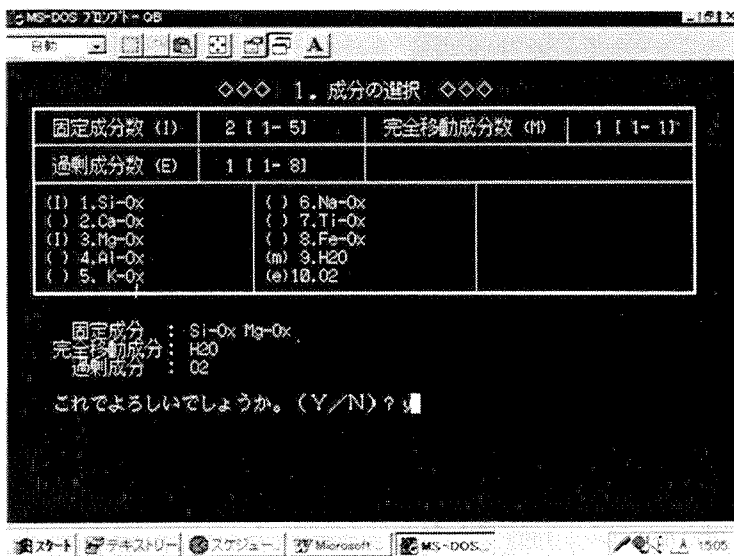


図1 MgO-SiO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O系のP-T図の作成におけるPEQ\_MAK.BASの成分選択画面。



図2 MgO-SiO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O系のP-T図の作成におけるPEQ\_MAK.BASの鉱物選択画面。

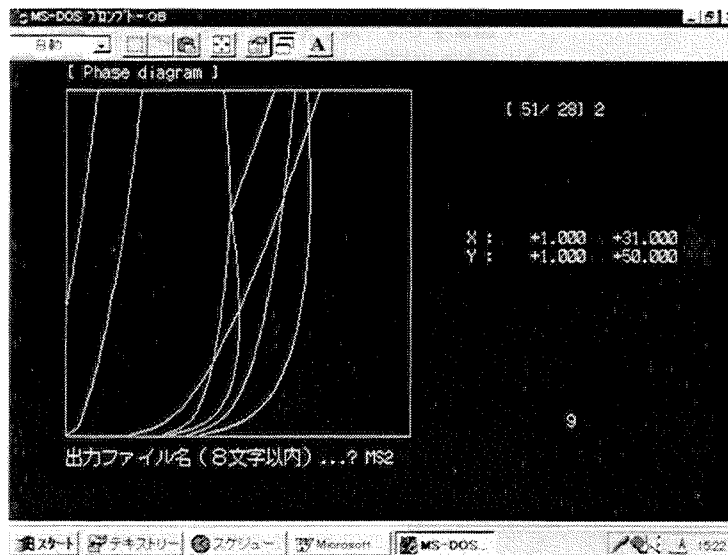


図3 PEQ\_MO.BASを用いて作成されたMgO-SiO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O系のP-T図の安定な一変平衡曲線。

おいて示す。

2. CaO-MgO-SiO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub>系のT-X co<sub>2</sub>図

この系では、CaO, MgO, SiO<sub>2</sub>の3成分が規定固定成分であり、H<sub>2</sub>OとCO<sub>2</sub>が完全移動成分であるとする。圧力は2 kbとする。また、系に関与する鉱物として、ここでは石英、方解石、ドロマイト、滑石、透輝石、透閃石、フォルスセライトの7鉱物を考える。前例と同様にPEQ\_MAK.BASを用いて系に関するデータファイルを作成し、次にPEQ\_RC.BASを用い

て不変点および一変平衡曲線における鉱物組み合わせ等の計算を行う。その後、PEQ\_MO.BASまたはPEQ-MOJK.BASを用いて相平衡図を作成する。H<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub>の非理想混合を考慮に入れるときにはPEQ\_MOJK.BASを用いなければならない。ここでは、H<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub>混合流体の非理想性を考えPEQ\_MOJK.BASを使用した。このようにして計算された結果をPEQ\_CKO.BASを使用して見ることにより、各一変平衡曲線を確認することができる(図4)。また、PEQ

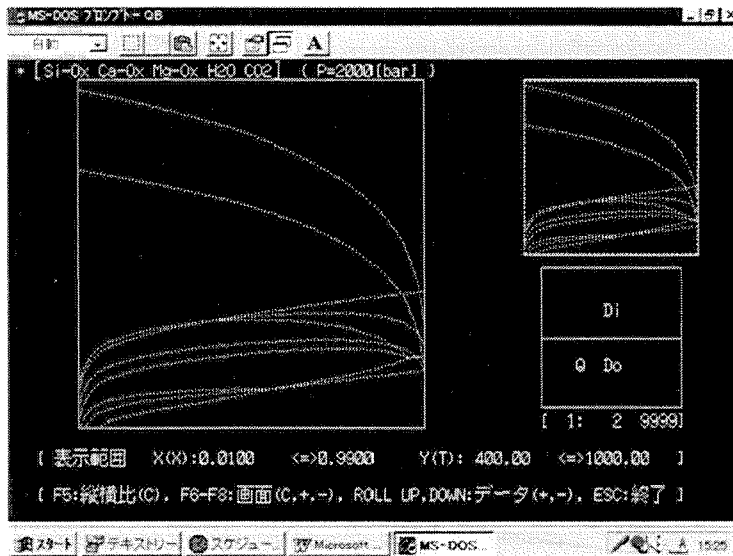


図4 CaO-MgO-SiO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub>系の T-X<sub>CO<sub>2</sub></sub> 図の一変平衡曲線を PEQ\_RC.BAS を用いて確認している画面 (2 kb)。

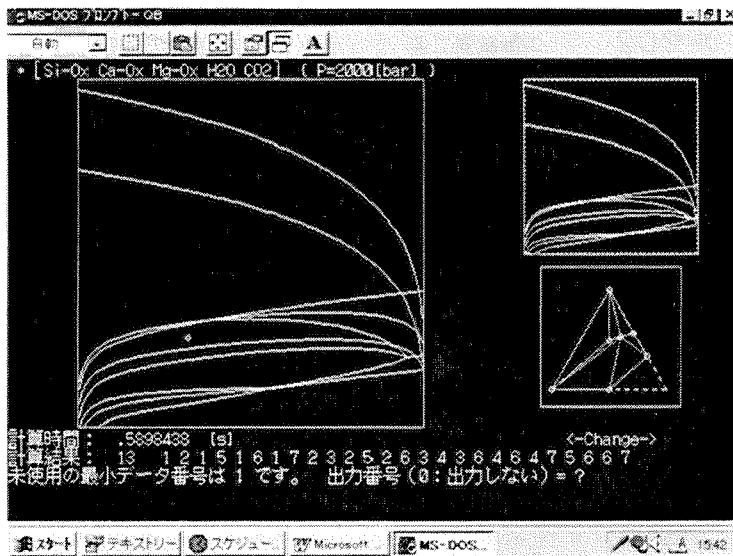


図5 PEQ\_CPO.BAS を用いて CaO-MgO-SiO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub>系の T-X<sub>CO<sub>2</sub></sub> 図の二変領域における組成-共生関係を求めている画面 (2 kb)。

CPO.BAS を使用することにより、各二変領域における組成-共生図 (図5) を得ることができる。図6は PEQ\_PLT.BAS を用いたプロッターによる出力結果であり、いくつかの二変領域における組成-共生図が組み込まれている。

### 3. CaO-FeO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub>-O<sub>2</sub> 系の Info<sub>2</sub>-T 図

この系では、CaO, FeO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub> の4成分が規定固定成分、O<sub>2</sub> が完全移動成分、H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub> が過剰成

分である。なお、圧力は 1 kb とし、X<sub>CO<sub>2</sub></sub> は 0.02 とした。H<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub> の混合は非理想とし、計算には PEQ\_MOJK.BAS を使用した。計算で考慮に入れた鉱物は、アンドラダイト、方解石、磁鉄鉱、石英、緑簾石、灰長石、ヘデン輝石、珪灰石の8鉱物である。

図7は、計算結果を PEQ\_CKO.BAS を使用して確認している画面であるが、相平衡図が見やすくなるように図の一部分を拡大することができるとともに、縦横比を自由に変更することができる。



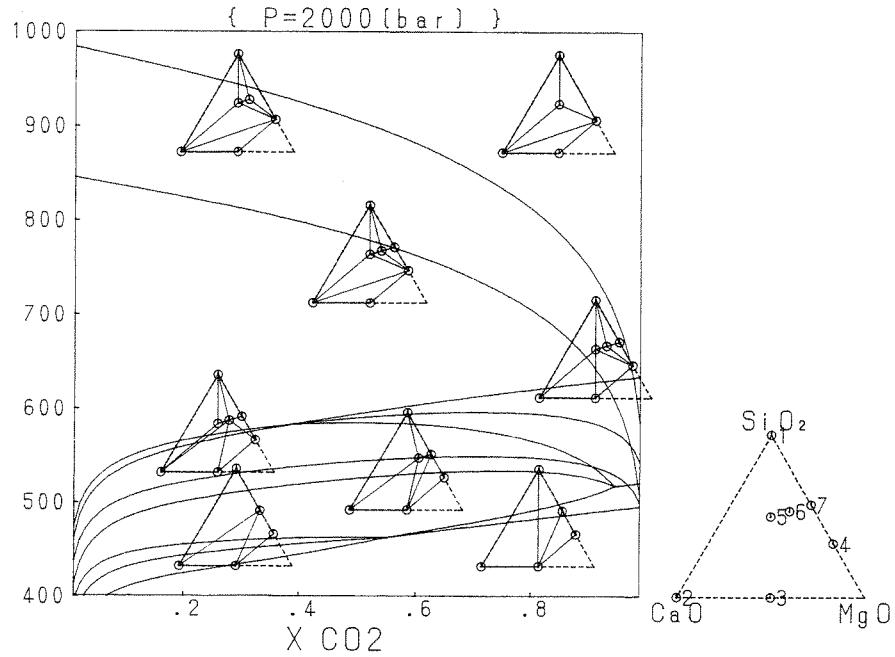


図6 PEQ\_PLT.BAS を用いて出力した CaO-MgO-SiO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub>系の T-X<sub>CO<sub>2</sub></sub> 図(2 kb)。いくつかの二変領域における(組成-共生図の左下の点に対応) 組成-共生図が示されている。

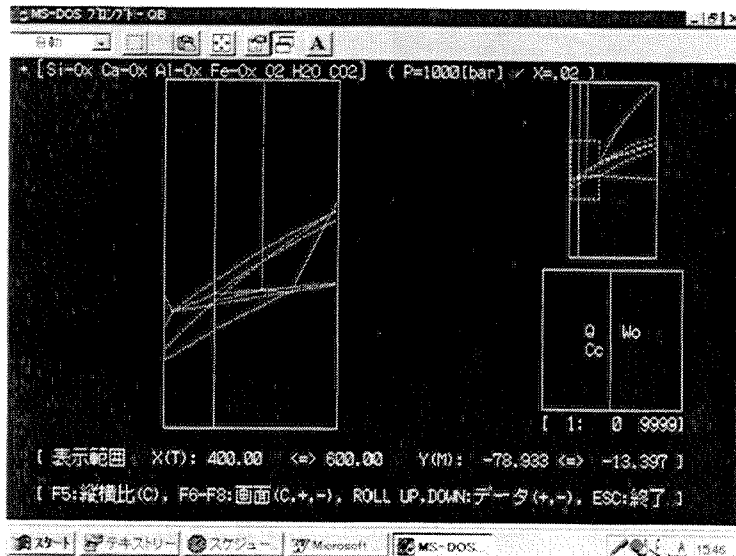


図7 CaO-FeO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub>系の ln<sub>f</sub>O<sub>2</sub>-T 図の一変平衡曲線を PEQ\_CKO.BAS を用いて確認している画面。左の図は右上の図の点線で囲まれた部分の拡大図(1 kb, X<sub>CO<sub>2</sub></sub>=0.02)。

4. K<sub>2</sub>O-CaO-MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub> 系の  $\mu_{CaO}-\mu_{K_2O}$  図

この系では, MgO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub> の 3 成分が規定成分, K<sub>2</sub>O, CaO の 2 成分が完全移動成分で, H<sub>2</sub>O,

CO<sub>2</sub> が過剰成分である。温度・圧力はそれぞれ 600°C, 1 kb とした。X<sub>CO<sub>2</sub></sub> は 0.05 とし, H<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub> の混合は非理想であるとした。計算には, 灰長石, 珩灰石, 透閃石, グロシュラー, カリ長石, 金雲母, 石英, 透閃石

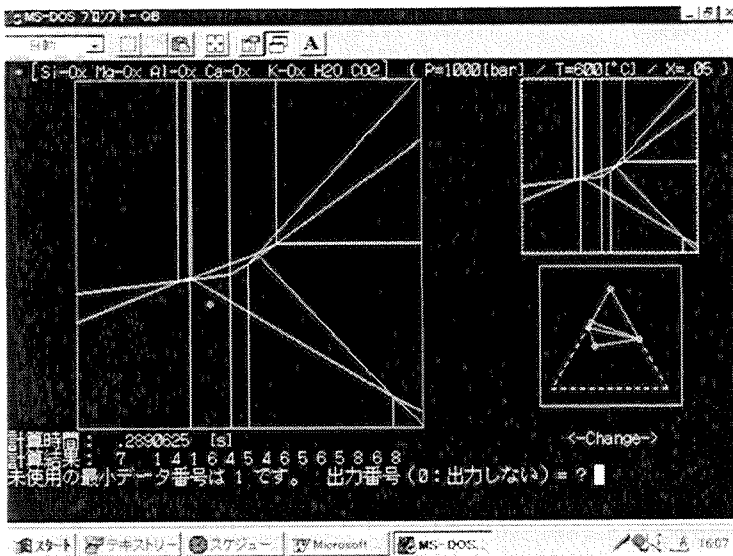


図8 PEQ\_PLT.BASを用いてプロッターで出力した $K_2O$ - $CaO$ - $MgO$ - $Al_2O_3$ - $SiO_2$ - $H_2O$ - $CO_2$ 系の $\mu_{CaO}$ - $\mu_{K_2O}$ 図(600°C, 1 kb,  $X_{CO_2}=0.05$ )。

の8鉱物を考慮に入れた。

図8は、PEQ\_CPO.BASを使用し、各二変領域における組成-共生関係を求めている画面である。

#### IV. おわりに

相平衡図を作成する必要があるとしても、一般的には計算が複雑で面倒であり、誰かが計算したり、実験によって求められた相平衡図を借用することが多い。また、自分で相平衡図を作成するプログラムを用意するにしてもかなりの時間を必要とし、また、汎用性のあるプログラムを作成することは決して容易ではない。本計算プログラムパッケージでさえ約7,500行に及ぶ比較的大きなプログラムである。一般的な鉱物相平衡図を作成したい人すべてがこのようなプログラムを作成することは極めて能率の悪いことである。そこで、このプログラムの作成においては、利用者にとって使いやすく、できる限り汎用性のあることを心がけたつもりである。

“PEQ”は、このような趣旨で作成したプログラムであり、興味をもたれた方にはこのプログラムパッケージを公開する予定である\*\*

#### 引用文献

Burnham, C.W., Holloway, J.R. and Davis, N.F. (1969), The thermodynamic properties of

\*\* プログラムの公開については第一著者に問い合わせして下さい。

water to 1000°C and 10,000 bars. *Geol. Soc. Amer. Spec. Pap.*, **132**, 1-96.

Helgeson, H.C., Delany, J.M., Nesbitt, H.W. and Bird, D.K. (1978), Summary and critique of the thermodynamic properties of rock-forming minerals. *Amer. J. Sci.*, **278A**, 1-229.

Holland, T.J.B. and Powell, R. (1990), An enlarged and updated internally consistent thermodynamic dataset with uncertainties and correlations: the system  $K_2O$ - $Na_2O$ - $CaO$ - $MgO$ - $MnO$ - $FeO$ - $Fe_2O_3$ - $Al_2O_3$ - $TiO_2$ - $SiO_2$ - $C$ - $H_2$ - $O_2$ . *J. Metamorphic Geol.*, **8**, 89-124.

Jacobs, G.K. and Kerrick, D.M. (1981), APL and FORTRAN programs for a new equation of state for  $H_2O$ ,  $CO_2$ , and their mixtures at supercritical conditions. *Computers and Geosciences*, **7**, 131-143.

Kerrick, D.M. and Jacobs, G.K. (1981), A modified Redlich-Kwong equation for  $H_2O$ ,  $CO_2$ , and  $H_2O$ - $CO_2$  mixtures at elevated pressures and temperatures. *Amer. J. Sci.*, **281**, 735-767.

Korzhinskii, D.S. (1959), Physicochemical basis of the analysis of the paragenesis of minerals. pp. 142, Consultants Bureau, New York.

Majumdar, A.J. and Roy, R. (1956), Fugacities and free energy of  $CO_2$  at high pressures and temperatures. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **10**, 311-315.

Mel'nik, Y.P. (1972), Thermodynamic parameters of compressed gases and metamorphic reaction involving water and carbon dioxide. *Geochim. Inter.*, **9**, 419-425.

Vielzeuf, D., Boivin, P. and Bernard, M. (1982),  
Programme de calcul pour l'elaboration d'une  
grille petrogenetique. 2eme partie., pp.40,

Travaux du Department de Geologie et Miner-  
alogie de l'U.E.R. Sciences Exactes et Nature-  
lles de Clermont-Ferrand.

## NOTE

# Aqueous speciation of cadmium chloride in supercritical hydrothermal solutions at 500 and 600°C under 0.5 and 1 kbar

ETSUO UCHIDA, RYO INOUE and KOICHI OGISO

Department of Resources and Environmental Engineering, Waseda University,  
Ohkubo 3-4-1, Shinjuku, Tokyo 169-8555, Japan

(Received March 30, 1998; Accepted June 10, 1998)

Aqueous speciation of cadmium in 2 M chloride solutions was determined at 500 and 600°C, 1 kbar and 600°C, 0.5 kbar in the system  $\text{CaTiO}_3\text{-CdTiO}_3\text{-CaCl}_2\text{-CdCl}_2\text{-NaCl-H}_2\text{O}$  using the same experimental method as Uchida *et al.* (1998). Thermodynamic analysis of the experimental results gives 1.3, 2.3 and 2.9 for the logarithm of the stepwise formation constant of tri-chloro cadmium complex at 500 and 600°C, 1 kbar and 600°C, 0.5 kbar, respectively. The formation constant increases with increasing temperature and decreasing pressure.

## INTRODUCTION

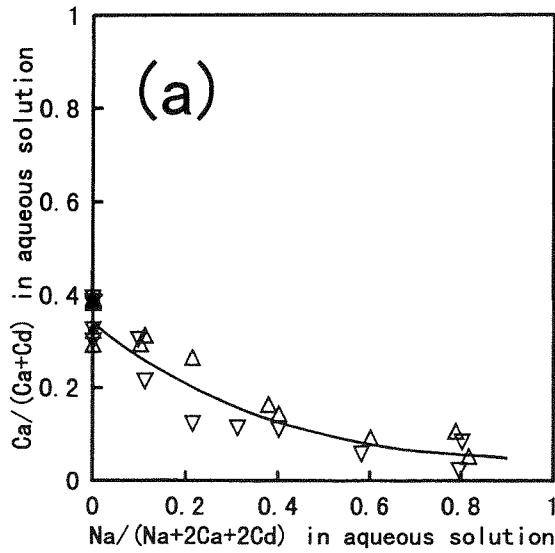
The knowledge of aqueous speciation of metals under supercritical hydrothermal conditions is indispensable to understanding the ore forming process. The formation of tri-chloro complexes of transition metals under supercritical hydrothermal conditions was suggested in the late 1980's (Fahlquist and Popp, 1989). Recently, Uchida *et al.* (1995, 1996, 1998) determined the stepwise formation constant of tri-chloro complexes of Fe, Mn, Ni, Co and Zn under supercritical hydrothermal conditions. In this study, the stepwise formation constant of tri-chloro cadmium complex was obtained by the same experimental method as Uchida *et al.* (1998). The  $\text{CaTiO}_3\text{-CdTiO}_3\text{-CaCl}_2\text{-CdCl}_2\text{-NaCl-H}_2\text{O}$  system was used in this study and the effect of NaCl on the  $\text{Ca}/(\text{Ca} + \text{Cd})$  mole fraction of the 2 M aqueous chloride solution in equilibrium with both  $\text{CaTiO}_3$  and  $\text{CdTiO}_3$  phases was monitored. Thermodynamic analysis was carried out in order to obtain the stepwise formation constant of tri-chloro cadmium complex.

## EXPERIMENTAL PROCEDURES

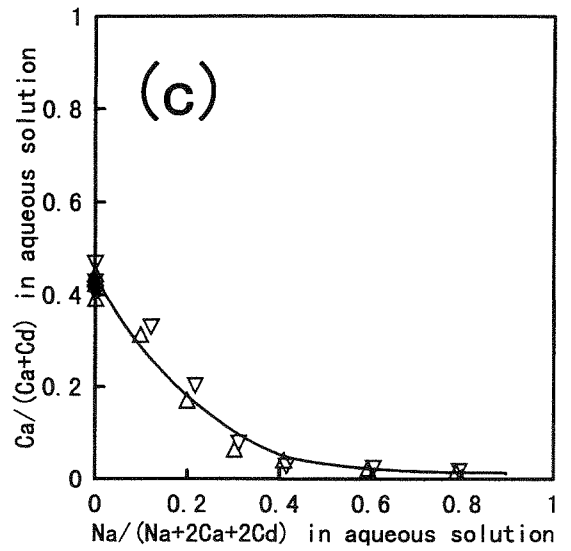
As the experimental method used in this study is the same as Uchida *et al.* (1998), a brief description will be given below. Refer to Uchida *et al.* (1998) for details.

Synthesized  $\text{CaTiO}_3$  from a stoichiometric mixture of CaO and  $\text{TiO}_2$  at 800°C during one day under atmospheric conditions in an electric furnace was used as a starting material of  $\text{CaTiO}_3$ . As for  $\text{CdTiO}_3$ , it was hydrothermally synthesized from a stoichiometric mixture of CdO and  $\text{TiO}_2$  under 600°C and 1 kbar during 2 to 3 days using a standard cold seal pressure vessel.

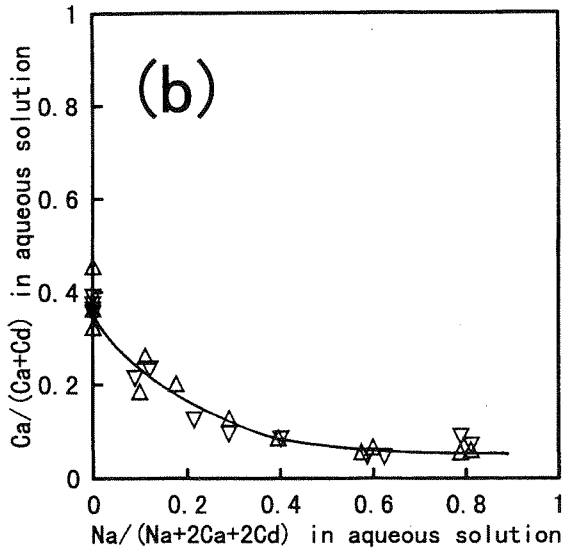
Three to 16 mg of the solid starting material,  $\text{CaTiO}_3$  or  $\text{CdTiO}_3$  was encapsulated into a gold capsule with 20 or 40  $\mu\text{l}$  of  $\text{CdCl}_2\text{-NaCl}$  or  $\text{CaCl}_2\text{-NaCl}$  solution. Concentration of the starting solution was 2 M as total chloride with variable NaCl concentrations from 0 to 0.8 as  $\text{Na}/(\text{Na} + 2\text{Cd} + 2\text{Ca})$  mole fraction. The reaction was carried out using a standard cold seal pressure vessel. The experiments were conducted under conditions of



(a)



(c)



(b)

Fig. 1. Experimental results for the effect of NaCl concentration on the  $\text{Ca}/(\text{Ca} + \text{Cd})$  mole fraction of the 2 M aqueous chloride solutions in equilibrium with both  $\text{CaTiO}_3$  and  $\text{CdTiO}_3$  phases. The points of triangles in the figures indicate the direction of change in chemical composition of the aqueous chloride solution from the initial composition. (a) 500°C, 1 kbar, (b) 600°C, 1 kbar, (c) 600°C, 0.5 kbar.

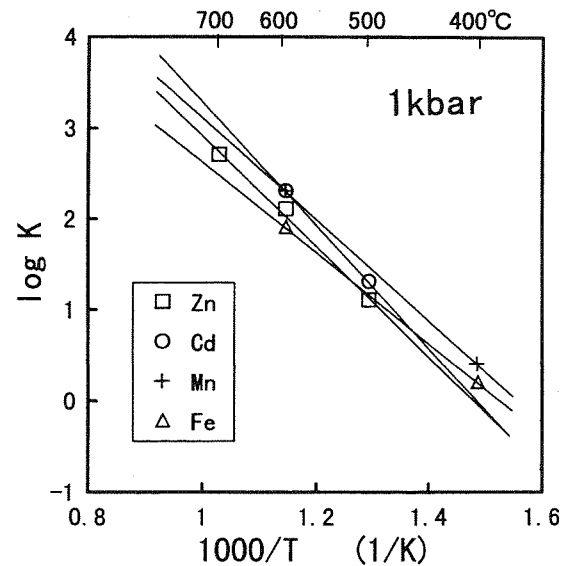


Fig. 2. Temperature dependence of the stepwise formation constant of tri-chloro complexes of transition metals at 1 kbar. Data for  $\text{CdCl}_3^-_{\text{aq}}$  are taken from this study, those for  $\text{MnCl}_3^-_{\text{aq}}$  and  $\text{FeCl}_3^-_{\text{aq}}$  from Uchida *et al.* (1995), and those for  $\text{ZnCl}_3^-_{\text{aq}}$  from Uchida *et al.* (1998).

Table 1. Experimental results of ion exchange equilibria in the system  $\text{CaTiO}_3\text{-CdTiO}_3\text{-(Ca,Cd)Cl}_2\text{-NaCl-H}_2\text{O}$  at 500°C and 1 kbar

| Run No. | Dur.<br>(days) | Starting materials |      |                               |    |                               |    | Run products (solution) |                    |                    |
|---------|----------------|--------------------|------|-------------------------------|----|-------------------------------|----|-------------------------|--------------------|--------------------|
|         |                | solid<br>(mg)      |      | solution<br>( $\mu\text{l}$ ) |    | solution<br>( $\mu\text{l}$ ) |    | $\Sigma\text{mCd}$      | $\Sigma\text{mCa}$ | $\Sigma\text{mNa}$ |
| 5Cd01   | 7              | CdTiO <sub>3</sub> | 15.3 | CaCl <sub>2</sub>             | 40 | NaCl                          | 0  | 0.609                   | 0.391              | 0.000              |
| 5Cd02   | 7              | CdTiO <sub>3</sub> | 15.2 | CaCl <sub>2</sub>             | 36 | NaCl                          | 4  | 0.700                   | 0.187              | 0.225              |
| 5Cd03   | 7              | CdTiO <sub>3</sub> | 14.6 | CaCl <sub>2</sub>             | 32 | NaCl                          | 8  | 0.691                   | 0.094              | 0.430              |
| 5Cd04   | 7              | CdTiO <sub>3</sub> | 14.7 | CaCl <sub>2</sub>             | 28 | NaCl                          | 12 | 0.611                   | 0.076              | 0.625              |
| 5Cd05   | 7              | CdTiO <sub>3</sub> | 15.0 | CaCl <sub>2</sub>             | 24 | NaCl                          | 16 | 0.534                   | 0.064              | 0.803              |
| 5Cd11   | 7              | CaTiO <sub>3</sub> | 15.1 | CdCl <sub>2</sub>             | 40 | NaCl                          | 0  | 0.614                   | 0.386              | 0.000              |
| 5Cd12   | 7              | CaTiO <sub>3</sub> | 15.2 | CdCl <sub>2</sub>             | 36 | NaCl                          | 4  | 0.613                   | 0.275              | 0.224              |
| 5Cd13   | 7              | CaTiO <sub>3</sub> | 14.8 | CdCl <sub>2</sub>             | 32 | NaCl                          | 8  | 0.580                   | 0.206              | 0.428              |
| 5Cd14   | 7              | CaTiO <sub>3</sub> | 14.8 | CdCl <sub>2</sub>             | 24 | NaCl                          | 16 | 0.513                   | 0.085              | 0.802              |
| 5Cd15   | 7              | CaTiO <sub>3</sub> | 15.3 | CdCl <sub>2</sub>             | 24 | NaCl                          | 16 | 0.521                   | 0.101              | 0.757              |
| 5Cd16   | 7              | CaTiO <sub>3</sub> | 15.0 | CdCl <sub>2</sub>             | 16 | NaCl                          | 24 | 0.363                   | 0.036              | 1.202              |
| 5Cd21   | 6              | CdTiO <sub>3</sub> | 15.1 | CaCl <sub>2</sub>             | 16 | NaCl                          | 24 | 0.395                   | 0.023              | 1.163              |
| 5Cd22   | 6              | CaTiO <sub>3</sub> | 9.8  | CdCl <sub>2</sub>             | 8  | NaCl                          | 32 | 0.174                   | 0.010              | 1.632              |
| 5Cd23   | 6              | CdTiO <sub>3</sub> | 10.4 | CaCl <sub>2</sub>             | 8  | NaCl                          | 32 | 0.201                   | 0.004              | 1.590              |
| 5Cd24   | 6              | CdTiO <sub>3</sub> | 10.2 | CaCl <sub>2</sub>             | 8  | NaCl                          | 32 | 0.182                   | 0.016              | 1.603              |
| 5Cd25   | 6              | CaTiO <sub>3</sub> | 10.2 | CdCl <sub>2</sub>             | 8  | NaCl                          | 32 | 0.190                   | 0.022              | 1.575              |
| 5Cd26   | 6              | CaTiO <sub>3</sub> | 15.6 | CdCl <sub>2</sub>             | 36 | NaCl                          | 4  | 0.637                   | 0.261              | 0.205              |
| 5Cd27   | 6              | CdTiO <sub>3</sub> | 15.4 | CaCl <sub>2</sub>             | 36 | NaCl                          | 4  | 0.630                   | 0.271              | 0.197              |
| 5Cd31   | 7              | CaTiO <sub>3</sub> | 15.0 | CdCl <sub>2</sub>             | 40 | NaCl                          | 0  | 0.710                   | 0.290              | 0.000              |
| 5Cd32   | 7              | CaTiO <sub>3</sub> | 15.3 | CdCl <sub>2</sub>             | 40 | NaCl                          | 0  | 0.680                   | 0.320              | 0.000              |
| 5Cd33   | 7              | CdTiO <sub>3</sub> | 10.2 | CaCl <sub>2</sub>             | 40 | NaCl                          | 0  | 0.703                   | 0.297              | 0.000              |
| 5Cd34   | 7              | CdTiO <sub>3</sub> | 10.4 | CaCl <sub>2</sub>             | 40 | NaCl                          | 0  | 0.678                   | 0.322              | 0.000              |
| 5Cd41   | 6              | CdTiO <sub>3</sub> | 9.7  | CaCl <sub>2</sub>             | 40 | NaCl                          | 0  | 0.617                   | 0.383              | 0.000              |
| 5Cd42   | 6              | CdTiO <sub>3</sub> | 9.9  | CaCl <sub>2</sub>             | 40 | NaCl                          | 0  | 0.624                   | 0.377              | 0.000              |
| 5Cd43   | 6              | CaTiO <sub>3</sub> | 15.1 | CdCl <sub>2</sub>             | 40 | NaCl                          | 0  | 0.619                   | 0.381              | 0.000              |
| 5Cd44   | 6              | CaTiO <sub>3</sub> | 15.3 | CdCl <sub>2</sub>             | 40 | NaCl                          | 0  | 0.609                   | 0.391              | 0.000              |

500 and 600°C, 1 kbar, and 600°C, 0.5 kbar. The run durations were 6 or 7 days for the experiments at 500°C, and 5 or 6 days for those at 600°C.

After the run, the solid phases were separated from the liquid phase. The solid phases were examined by the X-ray diffractometer (RIGAKU RAD-IR) whether two phases, CaTiO<sub>3</sub> and CdTiO<sub>3</sub> coexist with each other. The chemical compositions of the solid phases were determined by the energy dispersive X-ray microanalyzer (JEOL JSM-5400 equipped with LINK QX-200JI). The Ca and Cd concentrations in the aqueous solutions were analyzed by the atomic adsorption/flame spectrometer (SEIKO SAS-727).

## EXPERIMENTAL RESULTS

Experimental results are shown in Fig. 1 and Tables 1 to 3.

Synthesized CaTiO<sub>3</sub> (perovskite structure, orthorhombic) shows a cubic shape up to 10  $\mu\text{m}$  in size, and CdTiO<sub>3</sub> (ilmenite structure, trigonal) a round shape up to a few micrometers. The CaTiO<sub>3</sub> and CdTiO<sub>3</sub> phases dissolved considerably to each other because ionic sizes of Ca and Cd are similar to each other. The CaTiO<sub>3</sub> phase coexisting with the CdTiO<sub>3</sub> phase contains 50 mol% of CdTiO<sub>3</sub>, and the CdTiO<sub>3</sub> phase coexisting with the CaTiO<sub>3</sub> phase contains 25 mol% of CaTiO<sub>3</sub> under

Table 2. Experimental results of ion exchange equilibria in the system  $\text{CaTiO}_3\text{-CdTiO}_3\text{-(Ca,Cd)Cl}_2\text{-NaCl-H}_2\text{O}$  at  $600^\circ\text{C}$  and 1 kbar

| Run No. | Dur.<br>(days) | Starting materials |      |                               |                               | Run products (solution) |                    |                    |       |       |
|---------|----------------|--------------------|------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------|--------------------|--------------------|-------|-------|
|         |                | solid<br>(mg)      |      | solution<br>( $\mu\text{l}$ ) | solution<br>( $\mu\text{l}$ ) | $\Sigma\text{mCd}$      | $\Sigma\text{mCa}$ | $\Sigma\text{mNa}$ |       |       |
| 6Cd01   | 5              | CdTiO <sub>3</sub> | 15.1 | CaCl <sub>2</sub>             | 36                            | NaCl                    | 4                  | 0.572              | 0.337 | 0.181 |
| 6Cd02   | 5              | CdTiO <sub>3</sub> | 15.4 | CaCl <sub>2</sub>             | 32                            | NaCl                    | 8                  | 0.660              | 0.164 | 0.352 |
| 6Cd03   | 5              | CdTiO <sub>3</sub> | 15.3 | CaCl <sub>2</sub>             | 28                            | NaCl                    | 12                 | 0.622              | 0.088 | 0.580 |
| 6Cd04   | 5              | CdTiO <sub>3</sub> | 15.0 | CaCl <sub>2</sub>             | 24                            | NaCl                    | 16                 | 0.555              | 0.050 | 0.791 |
| 6Cd11   | 5              | CdTiO <sub>3</sub> | 14.9 | CaCl <sub>2</sub>             | 16                            | NaCl                    | 24                 | 0.376              | 0.025 | 1.197 |
| 6Cd12   | 5              | CdTiO <sub>3</sub> | 14.6 | CaCl <sub>2</sub>             | 8                             | NaCl                    | 32                 | 0.202              | 0.011 | 1.574 |
| 6Cd13   | 5              | CaTiO <sub>3</sub> | 15.2 | CdCl <sub>2</sub>             | 36                            | NaCl                    | 4                  | 0.570              | 0.328 | 0.206 |
| 6Cd14   | 5              | CaTiO <sub>3</sub> | 14.8 | CdCl <sub>2</sub>             | 32                            | NaCl                    | 8                  | 0.690              | 0.095 | 0.429 |
| 6Cd21   | 5              | CaTiO <sub>3</sub> | 15.6 | CdCl <sub>2</sub>             | 28                            | NaCl                    | 12                 | 0.646              | 0.064 | 0.580 |
| 6Cd22   | 5              | CaTiO <sub>3</sub> | 15.0 | CdCl <sub>2</sub>             | 24                            | NaCl                    | 16                 | 0.542              | 0.047 | 0.821 |
| 6Cd23   | 5              | CaTiO <sub>3</sub> | 15.1 | CdCl <sub>2</sub>             | 16                            | NaCl                    | 24                 | 0.330              | 0.047 | 1.248 |
| 6Cd24   | 5              | CaTiO <sub>3</sub> | 15.4 | CdCl <sub>2</sub>             | 8                             | NaCl                    | 32                 | 0.176              | 0.012 | 1.623 |
| 6Cd31   | 6              | CaTiO <sub>3</sub> | 15.3 | CdCl <sub>2</sub>             | 40                            | NaCl                    | 0                  | 0.789              | 0.211 | 0.000 |
| 6Cd32   | 6              | CdTiO <sub>3</sub> | 15.2 | CaCl <sub>2</sub>             | 40                            | NaCl                    | 0                  | 0.629              | 0.371 | 0.000 |
| 6Cd33   | 6              | CdTiO <sub>3</sub> | 15.0 | CaCl <sub>2</sub>             | 40                            | NaCl                    | 0                  | 0.679              | 0.321 | 0.000 |
| 6Cd34   | 6              | CaTiO <sub>3</sub> | 14.8 | CdCl <sub>2</sub>             | 40                            | NaCl                    | 0                  | 0.613              | 0.387 | 0.000 |
| 6Cd41   | 5              | CdTiO <sub>3</sub> | 14.7 | CaCl <sub>2</sub>             | 8                             | NaCl                    | 32                 | 0.179              | 0.011 | 1.620 |
| 6Cd42   | 5              | CaTiO <sub>3</sub> | 15.4 | CdCl <sub>2</sub>             | 8                             | NaCl                    | 32                 | 0.193              | 0.018 | 1.578 |
| 6Cd43   | 5              | CdTiO <sub>3</sub> | 15.0 | CaCl <sub>2</sub>             | 36                            | NaCl                    | 4                  | 0.737              | 0.164 | 0.198 |
| 6Cd44   | 5              | CaTiO <sub>3</sub> | 15.3 | CdCl <sub>2</sub>             | 36                            | NaCl                    | 4                  | 0.719              | 0.192 | 0.179 |
| 6Cd45   | 5              | CdTiO <sub>3</sub> | 15.1 | CaCl <sub>2</sub>             | 24                            | NaCl                    | 16                 | 0.404              | 0.023 | 1.147 |
| 6Cd46   | 5              | CaTiO <sub>3</sub> | 15.2 | CdCl <sub>2</sub>             | 24                            | NaCl                    | 16                 | 0.396              | 0.018 | 1.172 |
| 6Cd47   | 5              | CaTiO <sub>3</sub> | 9.9  | CdCl <sub>2</sub>             | 36                            | NaCl                    | 4                  | 0.650              | 0.229 | 0.242 |
| 6Cd48   | 5              | CdTiO <sub>3</sub> | 15.3 | CaCl <sub>2</sub>             | 36                            | NaCl                    | 4                  | 0.659              | 0.230 | 0.222 |
| 6Cd51   | 5              | CdTiO <sub>3</sub> | 15.1 | CaCl <sub>2</sub>             | 40                            | NaCl                    | 0                  | 0.547              | 0.453 | 0.000 |
| 6Cd52   | 5              | CaTiO <sub>3</sub> | 10.0 | CdCl <sub>2</sub>             | 40                            | NaCl                    | 0                  | 0.484              | 0.516 | 0.000 |
| 6Cd53   | 5              | CdTiO <sub>3</sub> | 15.4 | CaCl <sub>2</sub>             | 40                            | NaCl                    | 0                  | 0.638              | 0.363 | 0.000 |
| 6Cd54   | 5              | CdTiO <sub>3</sub> | 15.0 | CaCl <sub>2</sub>             | 40                            | NaCl                    | 0                  | 0.639              | 0.361 | 0.000 |
| 6Cd55   | 5              | CaTiO <sub>3</sub> | 10.2 | CdCl <sub>2</sub>             | 40                            | NaCl                    | 0                  | 0.641              | 0.359 | 0.000 |
| 6Cd56   | 5              | CaTiO <sub>3</sub> | 10.3 | CdCl <sub>2</sub>             | 40                            | NaCl                    | 0                  | 0.649              | 0.351 | 0.000 |

the experimental conditions. Experiments were also carried out at  $700^\circ\text{C}$ , 1 kbar. However, due to a wide compositional range of solid solution between the  $\text{CaTiO}_3$  and  $\text{CdTiO}_3$  phases, there was difficulty in achieving the coexistence of the two solid phases. Thus the experiments at  $700^\circ\text{C}$ , 1 kbar were abandoned.

The  $\text{Ca}/(\text{Ca} + \text{Cd})$  mole fraction of the aqueous chloride solutions in equilibrium with the two phases  $\text{CaTiO}_3$  and  $\text{CdTiO}_3$  is about 0.4 in the NaCl free system at each experimental condition. With the increase of NaCl concentration from 0 to 1.6 mol/l, the mole fractions decrease from 0.35

to 0.04 at  $500^\circ\text{C}$ , 1 kbar, from 0.36 to 0.06 at  $600^\circ\text{C}$  and 1 kbar, from 0.43 to 0.01 at  $500^\circ\text{C}$ , 0.5 kbar.

## DISCUSSION

*Thermodynamic analysis of the experimental results*

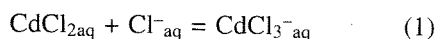
The decrease of the  $\text{Ca}/(\text{Ca} + \text{Cd})$  mole fraction of the aqueous chloride solution in equilibrium with the two phases  $\text{CaTiO}_3$  and  $\text{CdTiO}_3$  with the increase of NaCl concentration can be attributable to the formation of  $\text{CdCl}_3^-$  (Uchida *et al.*, 1995,

Table 3. Experimental results of ion exchange equilibria in the system  $\text{CaTiO}_3\text{-CdTiO}_3\text{-(Ca,Cd)Cl}_2\text{-NaCl-H}_2\text{O}$  at 600°C and 0.5 kbar

| Run No. | Dur.<br>(days) | Starting materials |     |                               |    |                               | Run products (solution) |                    |                    |       |
|---------|----------------|--------------------|-----|-------------------------------|----|-------------------------------|-------------------------|--------------------|--------------------|-------|
|         |                | solid<br>(mg)      |     | solution<br>( $\mu\text{l}$ ) |    | solution<br>( $\mu\text{l}$ ) | $\Sigma\text{mCd}$      | $\Sigma\text{mCa}$ | $\Sigma\text{mNa}$ |       |
| 6-5Cd01 | 6              | CdTiO <sub>3</sub> | 8.2 | CaCl <sub>2</sub>             | 20 | NaCl                          | 0                       | 0.599              | 0.401              | 0.000 |
| 6-5Cd02 | 6              | CdTiO <sub>3</sub> | 8.0 | CaCl <sub>2</sub>             | 20 | NaCl                          | 0                       | 0.574              | 0.426              | 0.000 |
| 6-5Cd03 | 6              | CdTiO <sub>3</sub> | 8.2 | CaCl <sub>2</sub>             | 20 | NaCl                          | 0                       | 0.535              | 0.465              | 0.000 |
| 6-5Cd04 | 6              | CdTiO <sub>3</sub> | 8.0 | CaCl <sub>2</sub>             | 20 | NaCl                          | 0                       | 0.590              | 0.410              | 0.000 |
| 6-5Cd05 | 6              | CaTiO <sub>3</sub> | 5.1 | CdCl <sub>2</sub>             | 20 | NaCl                          | 0                       | 0.569              | 0.431              | 0.000 |
| 6-5Cd06 | 6              | CaTiO <sub>3</sub> | 5.2 | CdCl <sub>2</sub>             | 20 | NaCl                          | 0                       | 0.557              | 0.443              | 0.000 |
| 6-5Cd07 | 6              | CaTiO <sub>3</sub> | 5.0 | CdCl <sub>2</sub>             | 20 | NaCl                          | 0                       | 0.611              | 0.389              | 0.000 |
| 6-5Cd08 | 6              | CaTiO <sub>3</sub> | 5.0 | CdCl <sub>2</sub>             | 20 | NaCl                          | 0                       | 0.579              | 0.421              | 0.000 |
| 6-5Cd11 | 6              | CdTiO <sub>3</sub> | 7.2 | CaCl <sub>2</sub>             | 18 | NaCl                          | 2                       | 0.592              | 0.287              | 0.242 |
| 6-5Cd12 | 6              | CaTiO <sub>3</sub> | 4.6 | CdCl <sub>2</sub>             | 18 | NaCl                          | 2                       | 0.622              | 0.279              | 0.197 |
| 6-5Cd13 | 6              | CdTiO <sub>3</sub> | 6.4 | CaCl <sub>2</sub>             | 16 | NaCl                          | 4                       | 0.628              | 0.156              | 0.433 |
| 6-5Cd14 | 6              | CaTiO <sub>3</sub> | 4.1 | CdCl <sub>2</sub>             | 16 | NaCl                          | 4                       | 0.667              | 0.134              | 0.397 |
| 6-5Cd15 | 6              | CdTiO <sub>3</sub> | 6.0 | CaCl <sub>2</sub>             | 14 | NaCl                          | 6                       | 0.636              | 0.052              | 0.624 |
| 6-5Cd16 | 6              | CaTiO <sub>3</sub> | 4.0 | CdCl <sub>2</sub>             | 14 | NaCl                          | 6                       | 0.655              | 0.043              | 0.604 |
| 6-5Cd21 | 6              | CdTiO <sub>3</sub> | 5.8 | CaCl <sub>2</sub>             | 12 | NaCl                          | 8                       | 0.571              | 0.014              | 0.830 |
| 6-5Cd22 | 6              | CaTiO <sub>3</sub> | 4.1 | CdCl <sub>2</sub>             | 12 | NaCl                          | 8                       | 0.569              | 0.022              | 0.818 |
| 6-5Cd23 | 6              | CdTiO <sub>3</sub> | 5.9 | CaCl <sub>2</sub>             | 8  | NaCl                          | 12                      | 0.387              | 0.008              | 1.210 |
| 6-5Cd24 | 6              | CaTiO <sub>3</sub> | 4.2 | CdCl <sub>2</sub>             | 8  | NaCl                          | 12                      | 0.400              | 0.008              | 1.184 |
| 6-5Cd25 | 6              | CdTiO <sub>3</sub> | 5.0 | CaCl <sub>2</sub>             | 4  | NaCl                          | 16                      | 0.204              | 0.003              | 1.585 |
| 6-5Cd26 | 6              | CaTiO <sub>3</sub> | 3.0 | CdCl <sub>2</sub>             | 4  | NaCl                          | 16                      | 0.211              | 0.003              | 1.572 |

1996, 1998). That is, the increase of NaCl brings to the formation of  $\text{CdCl}_3^-_{\text{aq}}$ , and then the  $\text{Ca}/(\text{Ca} + \text{Cd})$  mole fraction in the aqueous solution decreases.

The stepwise formation constant of  $\text{CdCl}_3^-_{\text{aq}}$  corresponding to the following reaction,



was obtained from the experimental results using the same calculation method as Uchida *et al.* (1998).

As a result, the stepwise formation constants of  $\text{CdCl}_3^-_{\text{aq}}$  were estimated to be 1.3 at 500°C, 1 kbar, 2.3 at 600°C, 1 kbar, and 2.9 at 600°C, 0.5 kbar, respectively, in logarithm. Thus, the stepwise formation constant of  $\text{CdCl}_3^-_{\text{aq}}$  increases with increasing temperature and decreasing pressure (Figs. 2 and 3).

The stepwise formation constant of  $\text{CdCl}_3^-_{\text{aq}}$ ,  $K(\text{CdCl}_3^-_{\text{aq}})$  can be expressed as

$$\log K(\text{CdCl}_3^-_{\text{aq}}) = -6757/T + 10.04 \quad (2)$$

(T in Kelvin)

at 1 kbar. If we assume that the standard entropy change for the reaction (2),  $\Delta H^\circ_r$  and the standard entropy change for the reaction (2),  $\Delta S^\circ_r$  are constant under the experimental conditions, then we can obtain  $\Delta H^\circ_r$  and  $\Delta S^\circ_r$  as 129.4 kJ/mol and 199.2 J/K·mol, respectively, at 1 kbar from Eq. (2). The temperature dependence of the stepwise formation constant of  $\text{CdCl}_3^-_{\text{aq}}$  is compared with that for the other transition metals in Fig. 2. The stepwise formation constant of  $\text{CdCl}_3^-_{\text{aq}}$  shows the similar temperature dependence to the other transition metals. The pressure dependence is shown in Fig. 3. The tri-chloro complex of cadmium shows the similar pressure dependence to that of zinc and nickel.

Figure 4 shows the relationship between the stepwise formation constant of tri-chloro complexes of transition metals and ionic radius at 600°C, 1 kbar. Effective ionic radii for the six-



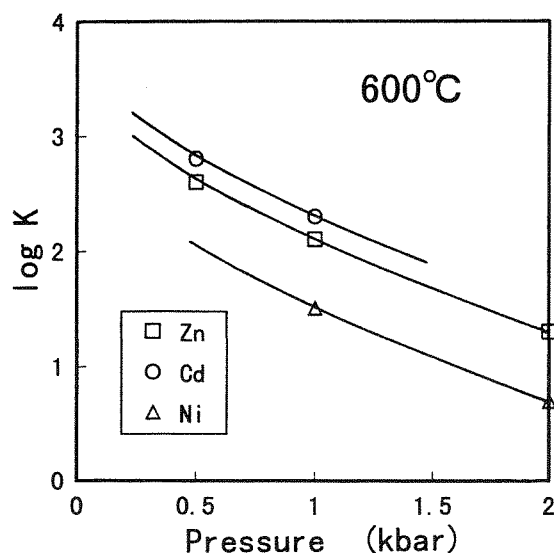


Fig. 3. Pressure dependence of the stepwise formation constant of tri-chloro complexes of transition metals at 600°C. Data for  $\text{CdCl}_3^-_{\text{aq}}$  are taken from this study, those for  $\text{ZnCl}_3^-_{\text{aq}}$  from Cygan et al. (1994) and Uchida et al. (1998), and those for  $\text{NiCl}_3^-_{\text{aq}}$  from Fahlquist and Popp (1989) and Uchida et al. (1996).

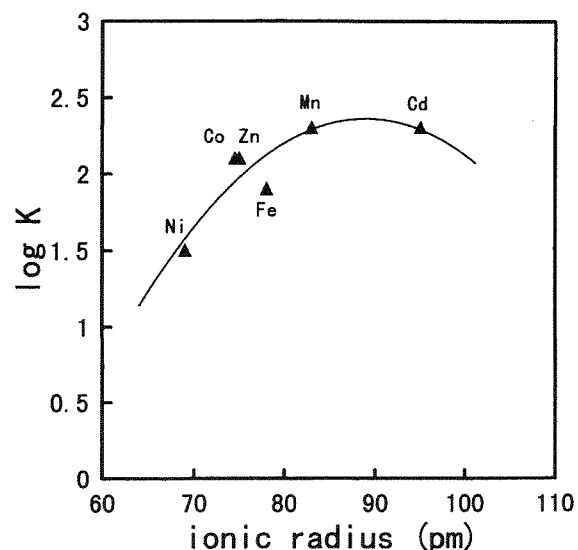


Fig. 4. Relationship between the stepwise formation constant of tri-chloro complexes of transition metals in logarithm and ionic radius at 600°C and 1 kbar. Effective ionic radii for the sixfold coordination are used as ionic radii of the transition metals (Shannon, 1976). A regression curve of the second order is also shown in the figure.

fold coordination are used in the figure. The curve in the figure is a regression curve with a second order. The stepwise formation constant tends to increase with the ionic radius up to Mn, and then show a maximum between Mn and Cd.

**Acknowledgments**—We would like to thank Prof. R. K. Popp of Texas A&M University and Dr. N. Takeno of Geological Survey of Japan for their critical reviews and helpful comments on the manuscript. This research was financially supported in part by a Grant-in-Aid for Scientific Research from the Ministry of Education, Science and Culture (No. 07640647 and No. 09640576, E.U.).

#### REFERENCES

- Cygan, G. L., Hemley, J. J. and D'Angelo, W. M. (1994) An experimental study of zinc chloride speciation from 300 to 600°C and 0.5 to 2.0 kbar in buffered hydrothermal solutions. *Geochim. Cosmochim. Acta* **58**, 367–403.
- Fahlquist, L. S. and Popp, R. K. (1989) The effect of NaCl on bunsenite solubility and Ni-complexing in supercritical aqueous fluids. *Geochim. Cosmochim. Acta* **53**, 989–995.
- Shannon, R. D. (1976) Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. *Acta Cryst.* **A32**, 751–767.
- Uchida, E., Goryozono, Y., Naito, M. and Yamagami, M. (1995) Aqueous speciation of iron and manganese chlorides in supercritical hydrothermal solutions. *Geochem. J.* **29**, 175–188.
- Uchida, E., Goryozono, Y. and Naito, M. (1996) Aqueous speciation of magnesium, strontium, nickel and cobalt chlorides in hydrothermal solutions at 600°C and 1 kbar. *Geochem. J.* **30**, 99–109.
- Uchida, E., Naito, M. and Ueda, S. (1998) Aqueous speciation of zinc chloride in supercritical hydrothermal solutions from 500 to 700°C and 0.5 to 1.0 kb. *Geochem. J.* **32**, 1–9.

## 超臨界条件下におけるイルメナイトと塩化物 水溶液間の元素分配に関する実験

Experiments on the element distribution between ilmenite and  
aqueous chloride solution under supercritical conditions

内 田 悦 生 (Etsuo UCHIDA)\*  
徳 田 吉 範 (Yoshinori TOKUDA)\*  
坂 森 徹 平 (Teppei SAKAMORI)\*

Distributions of  $Mg^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$  ( $Me^{2+}$ ) and  $Fe^{2+}$  ions between ilmenite and 2 N-aqueous chloride solution were experimentally determined in the temperature range from 500 to 800°C under 1 kb. The experimental results were analyzed thermodynamically taking into consideration the aqueous speciation.

Distribution coefficient ( $K_{DN} = (X_{MeTiO_3}/X_{FeTiO_3}) / (m_{MeCl_2^{aq}}/m_{FeCl_2^{aq}})$ ) vs. ionic radius (PC-IR) diagrams are drawn for the experimental results. Log  $K_{DN}$  vs. ionic radius curves are parabolic with a maximum between  $Co^{2+}$  and  $Fe^{2+}$ . However,  $Ni^{2+}$  and  $Zn^{2+}$  deviate from such a tendency. The anomaly of  $Zn^{2+}$  and  $Ni^{2+}$  may be attributable to their strong preference of the tetrahedral sites of the aqueous chloro-complexes and the octahedral sites of the ilmenite structure, respectively. The  $K_{DN}$  value for  $Ni^{2+}$  decreases with increasing temperature, whereas those for  $Mg^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$  and  $Mn^{2+}$  increase. The optimum ionic radius for ilmenite seems to decrease slightly with increasing temperature.

**Keywords:** Ilmenite, Aqueous chloride solution, Element distribution, Supercritical condition

### I. はじめに

鉱物-熱水間における元素の分配に関する情報は、熱水性鉱床の生成過程を解明する上で重要な基礎的データとなる。本研究では、鉱物と熱水との間における元素の分配に関する研究の一環としてイルメナイトを用いて、塩化物水溶液との間における元素の分配実験を行った。イルメナイトの理想化学組成式は  $FeTiO_3$  であるが、天然に産するイルメナイトには一般的に多かれ少なかれ  $Mg^{2+}$  や  $Mn^{2+}$  が含有されており、さらに他の元素も微量成分として固溶されている。イルメナイトと塩化物水溶液間における  $Fe^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$  の分配に関する実験は 600°C, 1 kb の条件下において久保ら (1992) によって行われているが、本研

究ではこれらの元素にさらに  $Ni^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$  を加えて実験を行い、分配係数-イオン半径図(PC-IR 図)を作成することによりこれら元素の挙動を探った。また、実験温度を 500~800°C とし、分配係数の温度依存性に関しても実験を行った。PC-IR 図を用いた鉱物とマグマ(石基)間における元素分配に関する研究は天然の火山岩に対して行われており (Matsui *et al.*, 1977; 松井, 1979), 元素の分配が主として鉱物の構造とイオン半径に規制されていることが示されている。本研究では、マグマの代わりに熱水を用いており、このような研究から超臨界熱水条件下における元素の挙動に関する情報が得られるばかりでなく、鉱物の熱力学的性質に関する情報も得られる。

(平成 11 年 10 月 5 日受付, 平成 12 年 1 月 28 日受理)

\* 早稲田大学理工学部環境資源工学科, 〒169-8555 東京都新宿区大久保 3-4-1

\* Department of Resources and Environmental Engineering, Waseda University, Ohkubo 3-4-1, Shinjuku, Tokyo 169-8555, Japan

E-mail: weuchida@mn.waseda.ac.jp

## II. 実験系と実験方法

### 1. 実験系

本研究では、イルメナイト ( $\text{FeTiO}_3$ ) と塩化物水溶液間における  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  の分配を扱う。反応溶液として塩化物水溶液を用いるのは、従来の熱水に関する多くの研究から一般的に熱水中において陰イオンとして塩素イオンが卓越しているからである。

ここではイルメナイトの主成分を  $\text{FeTiO}_3$  とし、その他の成分  $\text{MeTiO}_3$  (Me: Mn, Mg, Ni, Co, Zn) を微量成分として取り扱う。

### 2. 出発物質

固相出発物質としてレアメタリック社製純度 99.9% のイルメナイト ( $\text{FeTiO}_3$ ) を用いた。

反応溶液には、1 mol/l の  $\text{FeCl}_2$ ,  $\text{MnCl}_2$ ,  $\text{MgCl}_2$ ,  $\text{NiCl}_2$ ,  $\text{CoCl}_2$ ,  $\text{ZnCl}_2$  各水溶液を 1:1:1:1:1:1 の割合で混合したものを用いた。

### 3. 実験手順

固相出発物質 20~30 mg および反応溶液 20~40  $\mu\text{l}$  とさらに還元剤として微量のアントラセン (0.数 mg) を内径 2.7 mm, 外径 3.0 mm, 長さ約 35 mm の金チューブに電気溶接により封入した。このような出発物質を封入した金チューブを温度勾配を少なくするためのスチール製ロッドとともに、テストチューブ型反応容器に挿入して高温高圧処理を行った。反応温度・圧力はそれぞれ 500°C~800°C, 1 kb とし、反応期間は 5~7 日間とした (Table 1)。温度はクロメル-アルメル熱電対を用いて、また、圧力はハイゼゲージを用いて監視した。

反応終了後、反応容器を冷水に浸して急冷し反応を凍結させた。容器から取り出した金チューブは、重量を測定して漏れないことを確認した後、開封し、注射器を用いて蒸留水で内容物を洗い出し、ミリポアフィルターを用いて固相生成物と液相を分離した。

固相生成物に対しては、粉末 X 線回折装置 (RIGAKU RAD-IR) を用いて相同定を行った。また、エネルギー分散型 X 線マイクロアナライザー (JEOL JSM-5400 に LINK QX200JI を装着) を用いて定量分析を行った。定量分析は固相生成物表面において行った。幾つかの固相生成物に対しては研磨片を作製して分析を行ったが、固相生成物表面における分析結果と有為な違いは認められなかった。X 線マイクロアナライザー分析において一点における測定時間は 2000 秒とした。このときの各酸化物の分析精度 ( $1\sigma$ ) は  $\pm 0.05$

Table 1. Experimental conditions

| Run No. | Duration<br>days | Temperature<br>°C | Solid<br>mg | Solution <sup>*</sup><br>$\mu\text{l}$ |
|---------|------------------|-------------------|-------------|--|
| 11      | 7                | 500               | 30.1        | 20                                     |
| 12      | 7                | 500               | 29.8        | 30                                     |
| 13      | 7                | 600               | 31.0        | 20                                     |
| 14      | 7                | 600               | 29.5        | 30                                     |
| 15      | 7                | 700               | 30.2        | 20                                     |
| 16      | 7                | 700               | 29.6        | 30                                     |
| 17      | 7                | 800               | 31.2        | 20                                     |
| 21      | 7                | 500               | 30.1        | 20                                     |
| 22      | 7                | 500               | 29.9        | 30                                     |
| 36      | 5                | 700               | 30.8        | 30                                     |
| 41      | 7                | 500               | 30.8        | 20                                     |
| 42      | 7                | 500               | 31.0        | 30                                     |
| 45      | 7                | 700               | 29.9        | 20                                     |
| 46      | 7                | 700               | 30.1        | 30                                     |
| 53      | 7                | 700               | 29.2        | 20                                     |
| 63      | 7                | 600               | 20.6        | 40                                     |
| 64      | 7                | 600               | 20.2        | 40                                     |
| 65      | 7                | 600               | 19.0        | 40                                     |
| 66      | 7                | 600               | 19.8        | 40                                     |
| 68      | 7                | 600               | 20.6        | 40                                     |
| 72      | 5                | 800               | 31.0        | 30                                     |
| 73      | 5                | 800               | 29.9        | 20                                     |
| 74      | 5                | 800               | 30.1        | 30                                     |
| 75      | 5                | 800               | 29.1        | 20                                     |
| 76      | 5                | 800               | 29.2        | 30                                     |
| 77      | 5                | 800               | 30.9        | 20                                     |

\* $\text{FeCl}_2$  :  $\text{MnCl}_2$  :  $\text{MgCl}_2$  :  $\text{CoCl}_2$  :  $\text{NiCl}_2$  :  $\text{ZnCl}_2$   
=1:1:1:1:1:1, 1 mol/l in total

wt% 以下である。液相については、ICP 発光分光分析装置 (SII SPS-4000) を用いて陽イオンの濃度を求めた。

## III. 実験結果

### 1. 固相生成物

実験で得られた固相生成物に対して粉末 X 線回折分析を行ったところイルメナイトの他に全ての固相生成物から少量のルチル ( $\text{TiO}_2$ ) が検出された。幾つかの固相生成物に対して研磨片を作製し反射偏光顕微鏡で観察したところ、固相生成物はイルメナイトと少量のルチルから構成されており、その他の固相は観察されなかった。固相出発物質からもルチルが検出されており、これは出発物質のストイキオメトリーがやや  $\text{TiO}_2$  に富む方向にずれていたことに起因すると考えられる。しかしながら、ルチルの存在は実験結果の解析において何ら影響を及ぼさない。

固相生成物のイルメナイトは、500°C では粒径が小さく ( $< 10 \mu\text{m}$ ), 表面の荒れているものが目立つが、温

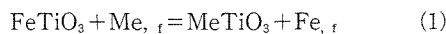
Table 2. Mole fractions of cations in the coexisting ilmenite and aqueous chloride solution and the distribution coefficients,  $K_{DB}$  and  $K_{DN}$ , at 500°C, 1 kb

| Run No. |               | Mg     | Mn     | Fe     | Co     | Ni     | Zn     |
|---------|---------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| 11      | Ilmenite      | 0.0068 | 0.0148 | 0.9457 | 0.0195 | 0.0100 | 0.0032 |
|         | Fluid         | 0.0560 | 0.0688 | 0.7435 | 0.0114 | 0.0009 | 0.1193 |
|         | $\log K_{DB}$ | -1.017 | -0.773 | 0.000  | 0.129  | 0.933  | -1.681 |
|         | $\log K_{DN}$ | -0.689 | -0.738 | 0.000  | 0.133  | 0.936  | -1.681 |
| 12      | Ilmenite      | 0.0113 | 0.0142 | 0.9391 | 0.0205 | 0.0126 | 0.0023 |
|         | Fluid         | 0.1100 | 0.0781 | 0.6658 | 0.0177 | 0.0011 | 0.1273 |
|         | $\log K_{DB}$ | -1.137 | -0.889 | 0.000  | -0.086 | 0.921  | -1.895 |
|         | $\log K_{DN}$ | -0.884 | -0.871 | 0.000  | -0.069 | 0.899  | -1.895 |
| 21      | Ilmenite      | 0.0108 | 0.0124 | 0.9479 | 0.0161 | 0.0084 | 0.0044 |
|         | Fluid         | 0.0329 | 0.0586 | 0.7730 | 0.0121 | 0.0010 | 0.1224 |
|         | $\log K_{DB}$ | -0.574 | -0.762 | 0.000  | 0.037  | 0.837  | -1.536 |
|         | $\log K_{DN}$ | -0.185 | -0.756 | 0.000  | 0.036  | 0.828  | -1.537 |
| 22      | Ilmenite      | 0.0111 | 0.0121 | 0.9375 | 0.0217 | 0.0146 | 0.0030 |
|         | Fluid         | 0.0806 | 0.0686 | 0.7117 | 0.0170 | 0.0022 | 0.1200 |
|         | $\log K_{DB}$ | -0.981 | -0.873 | 0.000  | -0.014 | 0.712  | -1.718 |
|         | $\log K_{DN}$ | -0.680 | -0.833 | 0.000  | -0.006 | 0.722  | -1.715 |
| 41      | Ilmenite      | 0.0070 | 0.0095 | 0.9625 | 0.0130 | 0.0063 | 0.0018 |
|         | Fluid         | 0.0525 | 0.0694 | 0.7318 | 0.0190 | 0.0048 | 0.1225 |
|         | $\log K_{DB}$ | -0.994 | -0.985 | 0.000  | -0.286 | -0.004 | -1.964 |
|         | $\log K_{DN}$ | -0.660 | -0.977 | 0.000  | -0.286 | -0.018 | -1.965 |
| 42      | Ilmenite      | 0.0134 | 0.0115 | 0.9429 | 0.0200 | 0.0109 | 0.0012 |
|         | Fluid         | 0.0637 | 0.0840 | 0.6957 | 0.0227 | 0.0041 | 0.1299 |
|         | $\log K_{DB}$ | -0.810 | -0.994 | 0.000  | -0.186 | 0.293  | -2.161 |
|         | $\log K_{DN}$ | -0.494 | -0.983 | 0.000  | -0.186 | 0.278  | -2.161 |

度が高くなるにつれて粒径が大きくなり、800°Cでは40  $\mu\text{m}$ の大きさに達し、表面が滑らかで丸い形状を呈する傾向が見られた。

## 2. イルメナイトと塩化物水溶液間における元素の分配

イルメナイトと塩化物水溶液間における Me (Me: Mn, Mg, Ni, Co, Zn) イオンの交換反応は次のように表される。



ここで、f は流体 (水溶液) を表す。この (1) 式に対する分配係数は

$$K_{DB} = \frac{(X_{\text{MeTiO}_3}/X_{\text{FeTiO}_3})}{(m_{\Sigma\text{Me}_f}/m_{\Sigma\text{Fe}_f})} \quad (2)$$

と書ける。ただし、 $X_i$  は鉱物相における  $i$  成分のモル分率である。また、 $m_{\Sigma i}$  は塩化物水溶液中の  $i$  成分の総重量モル濃度である。(2) 式は塩化物水溶液中の  $i$  成分のモル分率  $x_{\Sigma i}$  を用いて

$$K_{DB} = \frac{(X_{\text{MeTiO}_3}/X_{\text{FeTiO}_3})}{(x_{\Sigma\text{Me}_f}/x_{\Sigma\text{Fe}_f})} \quad (3)$$

と表わすことができる。

Table 2 から Table 5 に実験終了後のイルメナイトと塩化物水溶液中における陽イオンのモル分率および分配係数を示す。イルメナイト中の  $\text{FeTiO}_3$  成分が圧

Table 3. Mole fractions of cations in the coexisting ilmenite and aqueous chloride solution and the distribution coefficients,  $K_{DB}$  and  $K_{DN}$ , at 600°C, 1 kb

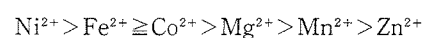
| Run No. |               | Mg     | Mn     | Fe     | Co     | Ni     | Zn     |
|---------|---------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| 13      | Ilmenite      | 0.0100 | 0.0105 | 0.9523 | 0.0135 | 0.0110 | 0.0025 |
|         | Fluid         | 0.0452 | 0.0532 | 0.7831 | 0.0105 | 0.0024 | 0.1056 |
|         | $\log K_{DB}$ | -0.738 | -0.788 | 0.000  | 0.027  | 0.577  | -1.709 |
|         | $\log K_{DN}$ | -0.613 | -0.793 | 0.000  | 0.017  | 0.561  | -1.718 |
| 14      | Ilmenite      | 0.0131 | 0.0140 | 0.9364 | 0.0183 | 0.0156 | 0.0027 |
|         | Fluid         | 0.0476 | 0.0597 | 0.7607 | 0.0150 | 0.0022 | 0.1148 |
|         | $\log K_{DB}$ | -0.652 | -0.722 | 0.000  | -0.002 | 0.756  | -1.720 |
|         | $\log K_{DN}$ | -0.527 | -0.727 | 0.000  | 0.009  | 0.767  | -1.730 |
| 63      | Ilmenite      | 0.0116 | 0.0207 | 0.9060 | 0.0298 | 0.0283 | 0.0035 |
|         | Fluid         | 0.0556 | 0.0749 | 0.6980 | 0.0290 | 0.0018 | 0.1407 |
|         | $\log K_{DB}$ | -0.793 | -0.671 | 0.000  | -0.101 | 1.088  | -1.713 |
|         | $\log K_{DN}$ | -0.653 | -0.659 | 0.000  | -0.101 | 1.081  | -1.724 |
| 64      | Ilmenite      | 0.0355 | 0.0212 | 0.8792 | 0.0330 | 0.0276 | 0.0035 |
|         | Fluid         | 0.0581 | 0.0723 | 0.6993 | 0.0288 | 0.0019 | 0.1395 |
|         | $\log K_{DB}$ | -0.313 | -0.632 | 0.000  | -0.040 | 1.056  | -1.706 |
|         | $\log K_{DN}$ | -0.182 | -0.626 | 0.000  | -0.039 | 1.049  | -1.705 |
| 65      | Ilmenite      | 0.0244 | 0.0224 | 0.8800 | 0.0364 | 0.0328 | 0.0040 |
|         | Fluid         | 0.0656 | 0.0834 | 0.6758 | 0.0320 | 0.0016 | 0.1415 |
|         | $\log K_{DB}$ | -0.544 | -0.686 | 0.000  | -0.059 | 1.184  | -1.662 |
|         | $\log K_{DN}$ | -0.412 | -0.670 | 0.000  | -0.058 | 1.180  | -1.671 |
| 66      | Ilmenite      | 0.0347 | 0.0229 | 0.8706 | 0.0377 | 0.0324 | 0.0017 |
|         | Fluid         | 0.0601 | 0.0747 | 0.6847 | 0.0311 | 0.0014 | 0.1481 |
|         | $\log K_{DB}$ | -0.342 | -0.617 | 0.000  | -0.020 | 1.268  | -2.048 |
|         | $\log K_{DN}$ | -0.217 | -0.597 | 0.000  | -0.021 | 1.270  | -2.041 |
| 68      | Ilmenite      | 0.0229 | 0.0226 | 0.8786 | 0.0397 | 0.0349 | 0.0014 |
|         | Fluid         | 0.0634 | 0.0756 | 0.6803 | 0.0324 | 0.0017 | 0.1466 |
|         | $\log K_{DB}$ | -0.553 | -0.636 | 0.000  | -0.023 | 1.203  | -2.141 |
|         | $\log K_{DN}$ | -0.418 | -0.618 | 0.000  | -0.021 | 1.198  | -2.150 |

倒的に多く、その含有量は 87~95 mol% であった。その他の成分 ( $\text{MeTiO}_3$ ) は一般的に 3mol% 以下である。

Fig. 1 に分配係数とイオン半径との関係を示す。元素の分配傾向を表すために分配係数を元素の 6 配位イオン半径に対してプロットしたこのような図は PC-IR 図と呼ばれている。元素はイオン半径と鉱物の結晶構造にしたがって規則的な挙動を示すと考えられる (Matsui *et al.*, 1977; 松井, 1979)。なお、イオン半

径としては Shannon and Prewitt (1970) の値を用いた。

Fig. 1 から分かるように、500~800°C の各温度範囲において金属イオンはほぼ次の順にイルメナイトに濃集しやすいことを示している。



ただし、800°C においては、 $\text{Co}^{2+}$ 、 $\text{Fe}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$  のイルメナイトへの濃集し易さはほぼ同じである。温度の上

Table 4. Mole fractions of cations in the coexisting ilmenite and aqueous chloride solution and the distribution coefficients,  $K_{DB}$  and  $K_{DN}$ , at 700°C, 1 kb

| Run No. |               | Mg     | Mn     | Fe     | Co     | Ni     | Zn     |
|---------|---------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| 15      | Ilmenite      | 0.0143 | 0.0123 | 0.9389 | 0.0173 | 0.0148 | 0.0025 |
|         | Fluid         | 0.0267 | 0.0444 | 0.8100 | 0.0089 | 0.0023 | 0.1077 |
|         | $\log K_{DB}$ | -0.336 | -0.621 | 0.000  | 0.224  | 0.745  | -1.704 |
|         | $\log K_{DN}$ | -0.305 | -0.633 | 0.000  | 0.236  | 0.730  | -1.718 |
| 16      | Ilmenite      | 0.0183 | 0.0150 | 0.9272 | 0.0199 | 0.0152 | 0.0044 |
|         | Fluid         | 0.0281 | 0.0501 | 0.7844 | 0.0132 | 0.0026 | 0.1215 |
|         | $\log K_{DB}$ | -0.259 | -0.597 | 0.000  | 0.106  | 0.687  | -1.509 |
|         | $\log K_{DN}$ | -0.224 | -0.604 | 0.000  | 0.096  | 0.677  | -1.518 |
| 36      | Ilmenite      | 0.0259 | 0.0151 | 0.9190 | 0.0195 | 0.0166 | 0.0039 |
|         | Fluid         | 0.0505 | 0.0511 | 0.7111 | 0.0255 | 0.0182 | 0.1437 |
|         | $\log K_{DB}$ | -0.402 | -0.640 | 0.000  | -0.227 | -0.153 | -1.677 |
|         | $\log K_{DN}$ | -0.368 | -0.640 | 0.000  | -0.229 | -0.157 | -1.679 |
| 45      | Ilmenite      | 0.0126 | 0.0111 | 0.9505 | 0.0133 | 0.0104 | 0.0022 |
|         | Fluid         | 0.0245 | 0.0454 | 0.7908 | 0.0175 | 0.0058 | 0.1159 |
|         | $\log K_{DB}$ | -0.371 | -0.691 | 0.000  | -0.201 | 0.175  | -1.811 |
|         | $\log K_{DN}$ | -0.325 | -0.680 | 0.000  | -0.198 | 0.180  | -1.812 |
| 46      | Ilmenite      | 0.0205 | 0.0150 | 0.9208 | 0.0195 | 0.0179 | 0.0062 |
|         | Fluid         | 0.0284 | 0.0546 | 0.7695 | 0.0185 | 0.0054 | 0.1237 |
|         | $\log K_{DB}$ | -0.219 | -0.639 | 0.000  | -0.054 | 0.445  | -1.379 |
|         | $\log K_{DN}$ | -0.165 | -0.627 | 0.000  | -0.045 | 0.451  | -1.397 |
| 53      | Ilmenite      | 0.0135 | 0.0119 | 0.9485 | 0.0106 | 0.0129 | 0.0026 |
|         | Fluid         | 0.0260 | 0.0369 | 0.7790 | 0.0264 | 0.0186 | 0.1130 |
|         | $\log K_{DB}$ | -0.370 | -0.577 | 0.000  | -0.481 | -0.244 | -1.728 |
|         | $\log K_{DN}$ | -0.331 | -0.562 | 0.000  | -0.477 | -0.245 | -1.736 |

昇に従い各元素の分配係数の対数値は0に近づく傾向が見られ、高温になるにつれ元素による分配の差が小さくなることを示している。このことは温度の上昇に伴い結晶格子が広がり、イオンに対する選択性が小さくなることを示していると思われる。

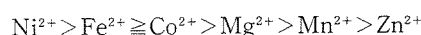
分配係数とイオン半径の関係はPC-IR図上で $Fe^{2+}$ と $Co^{2+}$ の間あたりを頂点とする放物線様の曲線を描き、頂点の位置から離れた元素ほど分配係数が小さくなる傾向を示している。ただし、 $Ni^{2+}$ と $Zn^{2+}$ はこの傾向から外れている。また、鉱物に最適なイオン半径を示す曲線の頂点の位置は温度が上昇するに従って僅かにイオン半径が小さくなる方向に移動する傾向がみられる。

#### IV. 考 察

##### 1. 金属イオンの分配傾向について

実験で得られた各金属イオンのイルメナイトと塩化物水溶液間における分配傾向は配位子場安定化エネルギーとイオン半径により説明される。

上記したように本実験結果は金属イオンがほぼ次の順にイルメナイトに濃集し易いことを示している。

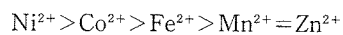


この順序は、Mgイオンを除くと次に示す8面体配位をとる遷移金属イオンに対する配位子場安定化エネルギーの大きさの順（例えば、Burns, 1993）にほぼ一致

Table 5. Mole fractions of cations in the coexisting ilmenite and aqueous chloride solution and the distribution coefficients,  $K_{DB}$  and  $K_{DN}$ , at 800°C, 1 kb

| Run No. |               | Mg     | Mn     | Fe     | Co     | Ni     | Zn     |
|---------|---------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| 17      | Ilmenite      | 0.0081 | 0.0111 | 0.9526 | 0.0123 | 0.0108 | 0.0051 |
|         | Fluid         | 0.0170 | 0.0446 | 0.8152 | 0.0099 | 0.0033 | 0.1100 |
|         | $\log K_{DB}$ | -0.391 | -0.671 | 0.000  | 0.026  | 0.453  | -1.401 |
|         | $\log K_{DN}$ | -0.354 | -0.693 | 0.000  | 0.021  | 0.451  | -1.405 |
| 72      | Ilmenite      | 0.0183 | 0.0176 | 0.9338 | 0.0187 | 0.0064 | 0.0051 |
|         | Fluid         | 0.0142 | 0.0518 | 0.7861 | 0.0183 | 0.0027 | 0.1268 |
|         | $\log K_{DB}$ | 0.035  | -0.543 | 0.000  | -0.067 | 0.300  | -1.471 |
|         | $\log K_{DN}$ | 0.072  | -0.557 | 0.000  | -0.062 | 0.285  | -1.454 |
| 73      | Ilmenite      | 0.0184 | 0.0137 | 0.9441 | 0.0131 | 0.0057 | 0.0050 |
|         | Fluid         | 0.0126 | 0.0389 | 0.8108 | 0.0162 | 0.0030 | 0.1185 |
|         | $\log K_{DB}$ | 0.100  | -0.519 | 0.000  | -0.161 | 0.214  | -1.439 |
|         | $\log K_{DN}$ | 0.138  | -0.542 | 0.000  | -0.177 | 0.199  | -1.431 |
| 74      | Ilmenite      | 0.0191 | 0.0164 | 0.9324 | 0.0177 | 0.0080 | 0.0064 |
|         | Fluid         | 0.0137 | 0.0500 | 0.7769 | 0.0182 | 0.0030 | 0.1382 |
|         | $\log K_{DB}$ | 0.064  | -0.563 | 0.000  | -0.090 | 0.342  | -1.416 |
|         | $\log K_{DN}$ | 0.099  | -0.553 | 0.000  | -0.091 | 0.323  | -1.409 |
| 75      | Ilmenite      | 0.024  | 0.014  | 0.936  | 0.015  | 0.007  | 0.004  |
|         | Fluid         | 0.011  | 0.041  | 0.817  | 0.014  | 0.003  | 0.114  |
|         | $\log K_{DB}$ | 0.271  | -0.542 | 0.000  | -0.016 | 0.367  | -1.520 |
|         | $\log K_{DN}$ | 0.288  | -0.557 | 0.000  | -0.029 | 0.353  | -1.534 |
| 76      | Ilmenite      | 0.0230 | 0.0182 | 0.9274 | 0.0203 | 0.0074 | 0.0037 |
|         | Fluid         | 0.0144 | 0.0544 | 0.7751 | 0.0182 | 0.0029 | 0.1349 |
|         | $\log K_{DB}$ | 0.126  | -0.553 | 0.000  | -0.032 | 0.324  | -1.638 |
|         | $\log K_{DN}$ | 0.155  | -0.547 | 0.000  | -0.034 | 0.302  | -1.629 |
| 77      | Ilmenite      | 0.0182 | 0.0121 | 0.9430 | 0.0142 | 0.0094 | 0.0030 |
|         | Fluid         | 0.0137 | 0.0408 | 0.8024 | 0.0156 | 0.0029 | 0.1246 |
|         | $\log K_{DB}$ | 0.054  | -0.597 | 0.000  | -0.113 | 0.448  | -1.684 |
|         | $\log K_{DN}$ | 0.091  | -0.614 | 0.000  | -0.102 | 0.430  | -1.687 |

している。



イルメナイトではこれらのイオンは8面体サイトを占めている(例えば, Smyth and Bish, 1988) ためイルメナイトへの濃集傾向は上記の配位子場安定化エネルギーで説明されるが, 本実験では金属イオンの分配が塩化物水溶液との間で行われているため塩化物水溶

液に対する元素の濃集傾向も考慮に入れる必要がある。実験条件下において塩化物水溶液中では遷移金属イオンは主として中性溶存種の形で存在していると考えられる(例えば, Boctor, 1985; Boctor *et al.*, 1980; Lin and Popp, 1984)。Uchida *et al.* (1995, 1996, 1998) はイオン交換平衡に及ぼす NaCl の影響に関する実験から, 上記遷移金属イオンのトリクロロ錯体の生成定数は次の順であり, 一般的にこの傾向は塩素イオンを

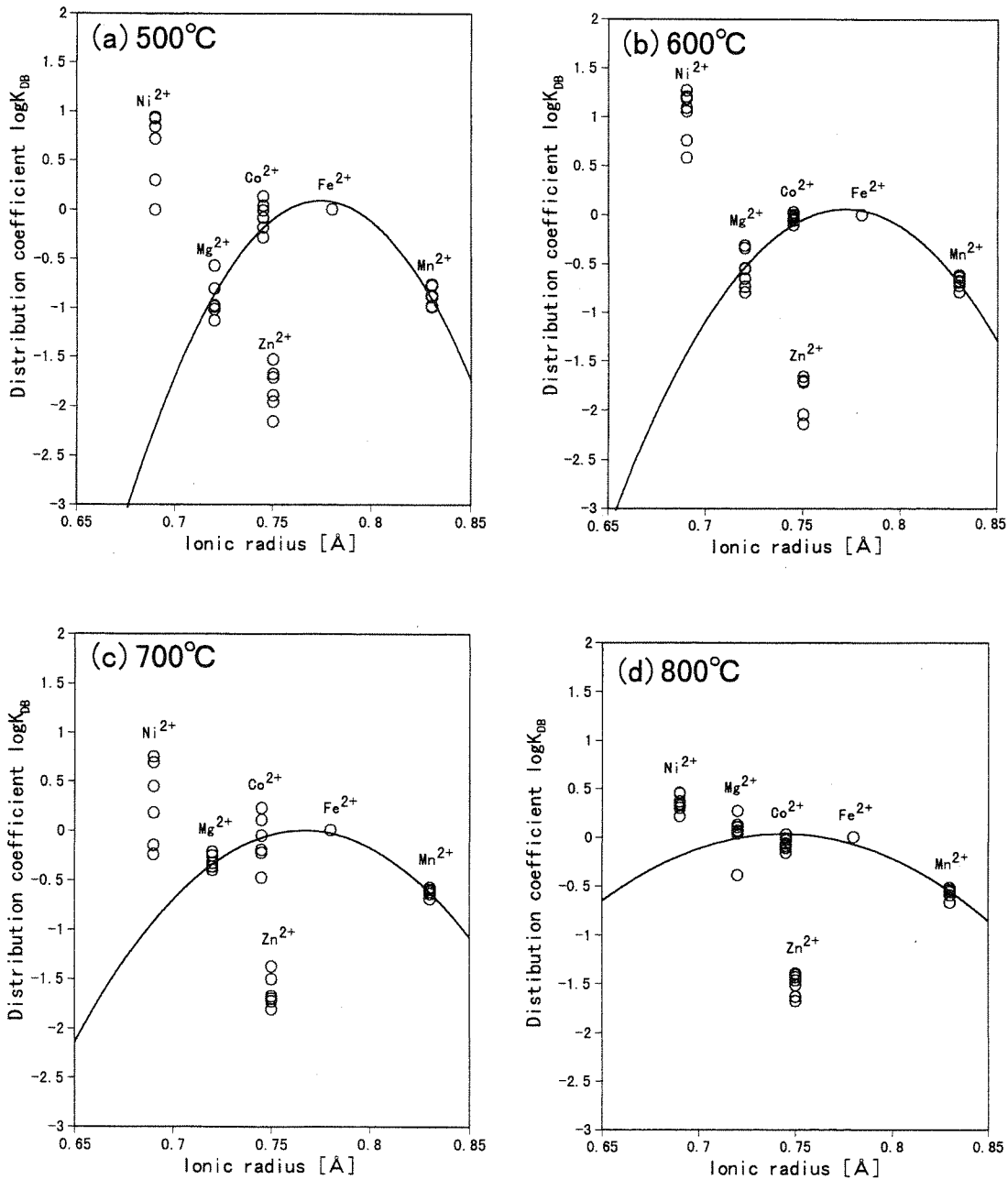
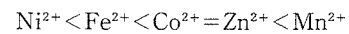


Fig. 1. Distribution coefficient  $K_{DB}$  of cations between ilmenite and aqueous chloride solution in the temperature range of 500 to 800°C at 1 kb, plotted against ionic radius. (a) 500°C, (b) 600°C, (c) 700°C and (d) 800°C.

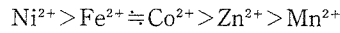
2 個配位した中性溶存種にも成り立つ (例えば, 木村, 1991) ことから遷移金属イオンは次の順で塩化物水溶液に溶出し易いと推測される。



このことは実験条件下において塩化物水溶液中では



錯体中の上記遷移金属イオンが4面体配位でかつ低スピン状態をとっていることを示している (Susak and Crerar, 1985; Uchida *et al.*, 1998)。ただし,  $Zn^{2+}$  は3配位以下である可能性がある (Crerar *et al.*, 1985)。従って実験条件下では遷移金属イオンは  $Zn^{2+}$  を除いて2個の塩素イオンと2個の  $H_2O$  分子を配位した4面体配位のクロロ錯体として存在していると考えられる。上記の傾向は遷移金属イオンの8面体サイトにおける配位子場安定化エネルギーの大きさの順とほぼ逆であり, 結局, 遷移金属イオンのイルメナイトにおける配位子場安定化エネルギーと塩化物水溶液における配位子場安定化エネルギーの差から塩化物水溶液に対する遷移金属イオンのイルメナイトへの濃集し易さは, 定性的に次のようになると期待される。



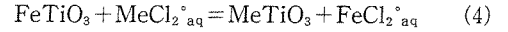
この順序は  $Zn^{2+}$  と  $Mn^{2+}$  とが入れ替わっていることを除いて実験結果と一致している。

しかしながら, 実験結果を Fig. 1 のように PC-IR 図にプロットした時,  $Ni^{2+}$  と  $Zn^{2+}$  は全体の傾向から外れている。Matsui *et al.* (1977) および松井 (1979) によれば PC-IR 図を書いた場合, 鉱物のサイトの大きさに相応しいイオン半径を頂点とした放物線様曲線が描かれるのが一般的であるが, Fig. 1 を見ると明らかに  $Ni^{2+}$  と  $Zn^{2+}$  はこの傾向から外れている。松井・坂野 (1965) によれば  $Zn^{2+}$  は4面体サイトを,  $Ni^{2+}$  は8面体サイトを強く好む傾向があると言われているが, 本実験結果はこの傾向を反映していると思われる。配位子場理論からは,  $Zn^{2+}$  が塩化物水溶液に濃集し易く, 逆に  $Ni^{2+}$  が固相であるイルメナイトに濃集し易いことが説明されるが, 配位子場安定化エネルギー効果が既にある程度イオン半径にくり込まれている (松井, 1979) と考えるならば,  $Ni^{2+}$  と  $Zn^{2+}$  の挙動はその特異性により説明せざるを得ないと思われる。

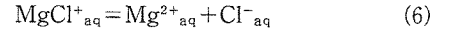
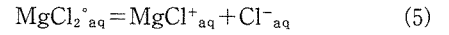
## 2. 溶存種の影響

イルメナイトと塩化物水溶液間における元素の分配は, (1) 式のように表わすことができる。しかしながら, (1) 式は金属塩化物の溶存種が特定されていないため化学反応式ではない。1 kb において  $500^\circ C$  を越える高温ではアルカリ塩化物が存在しないような系においてほとんどの金属塩化物は中性溶存種として存在すると考えられる (例えば, Boctor, 1985; Boctor *et al.*, 1980; Lin and Popp, 1984)。そこで, 優勢溶存種である中性溶存種を用いるとイルメナイトと塩化物水溶液間におけるイオン交換反応式は次のように書くことが

できる。

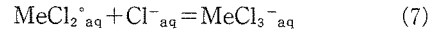


しかしながら, 実験系に存在する  $MgCl_{2aq}$  の一部は次のように解離し,



$Mg$  は, 水溶液中で  $MgCl_2^{\circ}_{aq}$ ,  $MgCl^+_{aq}$ ,  $Mg^{2+}_{aq}$  として存在していると考えられる (Frantz and Marshall, 1982)。

一方,  $Mn$ ,  $Fe$ ,  $Co$ ,  $Ni$ ,  $Zn$  は配位結合性が強く, 他の溶存物質が存在しない場合, 超臨界条件下では主として  $MeCl_{2aq}$  ( $Me$ :  $Mn$ ,  $Fe$ ,  $Co$ ,  $Ni$ ,  $Zn$ ) として存在するが,  $MgCl_2$  が存在すると, それから解離される  $Cl^-_{aq}$  イオンと結合し  $MeCl^-_{3aq}$  などのクロロ錯体が形成されると考えられる。



従って, 実験結果を熱力学的に考察するにあたり, 各溶存種濃度を求める必要がある。ここでは上記の議論から, 溶存種として  $MgCl_{2aq}$ ,  $MgCl^+_{aq}$ ,  $Mg^{2+}_{aq}$ ,  $MeCl_2^{\circ}_{aq}$ ,  $MeCl_3^-_{aq}$ ,  $Cl^-_{aq}$  を考慮する。このとき, これらの溶存種の間以下の質量保存式と質量作用式が成り立つ。

$$\Sigma m_{Mg,f} = m(Mg^{2+}_{aq}) + m(MgCl^+_{aq}) + m(MgCl_2^{\circ}_{aq}) \quad (8)$$

$$\Sigma m_{Me,f} = m(MeCl_3^-_{aq}) + m(MeCl_2^{\circ}_{aq}) \quad (9)$$

( $Me$ :  $Mn$ ,  $Fe$ ,  $Co$ ,  $Ni$ ,  $Zn$ )

$$\Sigma m_{Cl,f} = m(Cl^-_{aq}) + m(MgCl^+_{aq}) + 2m(MgCl_{2aq}) + 3m(MeCl_3^-_{aq}) + 2m(MeCl_2^{\circ}_{aq}) = 2 \quad (10)$$

$$K(MgCl^+_{aq}) = a(Mg^{2+}_{aq}) \cdot a(Cl^-_{aq}) / a(MgCl^+_{aq}) \quad (11)$$

$$K(MgCl_2^{\circ}_{aq}) = a(MgCl^+_{aq}) \cdot a(Cl^-_{aq}) / a(MgCl_2^{\circ}_{aq}) \quad (12)$$

$$K(MeCl_3^-_{aq}) = a(MeCl_3^-_{aq}) / \{ a(MeCl_2^{\circ}_{aq}) \cdot a(Cl^-_{aq}) \} \quad (13)$$

ここで,  $\Sigma m_i$  は  $i$  元素を含む溶存種の総重量モル濃度であり,  $K$  は溶存種の解離または生成定数である。また,  $a_i$  は  $i$  溶存種の活動度である。各溶存種の濃度は (8)~(13) 式の質量保存式と質量作用式を解くことにより求められる。なお, 溶存種の活動度係数の算出には Debye-Huckel の式を用いた。ただし, 中性溶存種の活動度係数は 1 とした。  $MgCl_2^{\circ}_{aq}$ ,  $MgCl^+_{aq}$  の解離

平衡定数には Frantz and Marshall (1982) の値を用い、金属トリクロロ錯体の生成定数には Table 6 の Uchida *et al.* (1995, 1996, 1998) から算出した値を用いた。計算には山上 (1995) が作成したプログラム SUPDESO を用いた。得られた中性溶存種の重量モル濃度を用いて求めた分配係数  $K_{DN}$  と実験結果から直接求められた分配係数  $K_{DB}$  (すなわち、バルクでの分配係数) とを Table 2 から Table 5 に比較して示す。

実験結果から直接得られた分配係数 ( $\log K_{DB}$ ) と比較して中性溶存種の濃度を考慮して求められた分配係数 ( $\log K_{DN}$ ) は Mg に対してのみ 500°C および 600°C において若干の違いがみられたが、そのほかの元素に対してはほとんど違いがなく、溶存種に関する影響はさほど大きくないと考えられる。しかしながら、Mg に対する影響は決して無視できないため、これ以降の考察ではこの中性溶存種の濃度を考慮した分配係数 ( $\log K_{DN}$ ) を用いる。

### 3. 従来の実験結果との比較

本実験におけるイオン交換平衡反応は中性溶存種を用いて



と書ける。固相中の  $i$  成分に対する化学ポテンシャルは次式で表される。

$$\mu(i) = \mu^\circ(i) + RT \ln X_i + \mu^{\text{ex}}(i) \quad (14)$$

ここで、 $\mu^{\text{ex}}(i)$  は  $i$  成分の過剰化学ポテンシャルである。また、溶存種  $i$  の化学ポテンシャルは

$$\mu(i) = \mu^\circ(i) + RT \ln m_i + RT \ln \gamma_i \quad (15)$$

と書き表される。中性溶存種の活動度係数  $\gamma_i$  は一般的に 1 として取り扱われるので、塩化物水溶液中の中性溶存種  $i$  の化学ポテンシャルは次式で表わされる。

$$\mu(i) = \mu^\circ(i) + RT \ln m_i \quad (16)$$

平衡状態においては反応のギブスエネルギー変化  $\Delta Gr$  は 0 であるので、(4) 式のイオン交換反応式に対して次式が成立する。

$$\{\mu(\text{MeTiO}_3) + \mu(\text{FeCl}_2^{\circ\text{aq}})\} - \{\mu(\text{FeTiO}_3) + \mu(\text{MeCl}_2^{\circ\text{aq}})\} = 0 \quad (17)$$

(17) 式に (15) および (16) 式を代入すると次のようになる。

$$\Delta Gr^\circ + RT \ln K_{DN} + \mu^{\text{ex}}(\text{MeTiO}_3) - \mu^{\text{ex}}(\text{FeTiO}_3) = 0 \quad (18)$$

ここで、 $\Delta Gr^\circ$  は標準反応ギブスエネルギー変化であ

り、

$$\Delta Gr^\circ = \mu^\circ(\text{MeTiO}_3) + \mu^\circ(\text{FeCl}_2^{\circ\text{aq}}) - \mu^\circ(\text{FeTiO}_3) - \mu^\circ(\text{MeCl}_2^{\circ\text{aq}}) \quad (19)$$

である。また、分配係数  $K_{DN}$  は、

$$K_{DN} = \frac{(X_{\text{MeTiO}_3}/X_{\text{FeTiO}_3})}{(x_{\text{MeCl}_2^{\circ\text{aq}}}/x_{\text{FeCl}_2^{\circ\text{aq}}})} \quad (20)$$

となる。また、

$$\mu^{\text{ex}}(\text{MeTiO}_3) - \mu^{\text{ex}}(\text{FeTiO}_3) = \frac{\partial G^{\text{ex}}}{\partial X_{\text{MeTiO}_3}} \quad (21)$$

の関係式が成り立つので、(18) 式は次式で表される。

$$\Delta Gr^\circ + RT \ln K_{DN} + \frac{\partial G^{\text{ex}}}{\partial X_{\text{MeTiO}_3}} = 0 \quad (22)$$

ただし、 $G^{\text{ex}}$  は  $\text{FeTiO}_3$ - $\text{MeTiO}_3$  系固溶体の過剰混合ギブスエネルギーである。2 成分系非対称正則溶液モデルから  $G^{\text{ex}}$  は相互作用パラメータ  $W$  を用いて次のように表される (例えば、角田ら, 1991)。

$$G^{\text{ex}} = X_{\text{FeTiO}_3} X_{\text{MeTiO}_3} (W_{\text{FeFeMe}} X_{\text{FeTiO}_3} + W_{\text{FeMeMe}} X_{\text{MeTiO}_3}) \quad (23)$$

(23) 式を  $X_{\text{MeTiO}_3}$  で偏微分し整理すると、

$$\frac{\partial G^{\text{ex}}}{\partial X_{\text{MeTiO}_3}} = W_{\text{FeFeMe}} \{1 - 4X_{\text{MeTiO}_3} + 3X_{\text{MeTiO}_3}^2\} + W_{\text{FeMeMe}} \{2X_{\text{MeTiO}_3} - 3X_{\text{MeTiO}_3}^2\} \quad (24)$$

が得られる。ここで  $X_{\text{MeTiO}_3} \approx 0$  とすると、すなわち理想希薄溶液が成り立つとすると (22) と (24) 式より

$$-RT \ln K_{DN} = \Delta Gr^\circ + W_{\text{FeFeMe}} \quad (25)$$

となり分配係数の値は一定となる。

久保ら (1992) はイルメナイトと塩化物水溶液間における Mg, Fe, Mn に関するイオン交換平衡実験を行い、標準反応ギブスエネルギー及び相互作用パラメータの値を求めている。また、内田ら (1996) はその結果を  $\text{FeCl}_3^-$  と  $\text{MnCl}_3^-$  の生成を考慮して再解析している。内田ら (1996) による 600°C, 1 kb の条件下における  $\Delta Gr^\circ + W_{\text{FeFeMe}}$  の値と実験結果から求められた  $-RT \ln K_{DN}$  の値の比較を Table 7 に示す。

本実験から求めた  $-RT \ln K_{DN}$  の値は内田ら (1996) によって求められた  $\Delta Gr^\circ + W_{\text{FeFeMe}}$  の値にかなり近く、本実験系ではイルメナイト固溶体中の微量成分 ( $\text{MeTiO}_3$ ) に対して概ね理想希薄溶液が成り立っていると考えられる。

### 4. 温度依存性について

標準反応ギブスエネルギー変化、標準反応エンタル

Table 6. Formation constants for  $\text{MeCl}_3^-_{\text{aq}}$  at 1 kb (in logarithm)

|       | $\text{MnCl}_3^-_{\text{aq}}$ | $\text{FeCl}_3^-_{\text{aq}}$ | $\text{CoCl}_3^-_{\text{aq}}$ | $\text{NiCl}_3^-_{\text{aq}}$ | $\text{ZnCl}_3^-_{\text{aq}}$ |
|-------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|
| 500°C | 1.3                           | 0.9                           | 1.1                           | 0.5                           | 1.1*                          |
| 600°C | 2.3**                         | 1.9**                         | 2.1***                        | 1.5***                        | 2.1*                          |
| 700°C | 2.9                           | 2.5                           | 2.7                           | 2.1                           | 2.7*                          |
| 800°C | 3.5                           | 3.1                           | 3.3                           | 2.7                           | 3.3                           |

\*Uchida *et al.* (1998), \*\*Uchida *et al.* (1995), \*\*\*Uchida *et al.* (1996)

Table 7. Comparison of the  $(-RT \ln K_{\text{DN}})$  values obtained in the present study with the  $(\Delta Gr^\circ + W_{\text{FeFeMe}})$  values of the previous works

| A  | B  | $-RT \ln K_{\text{DN}}^*$ | $\Delta Gr^\circ^{**}$ | $W_{\text{AAB}}^{**}$ | $\Delta Gr^\circ + W_{\text{AAB}}^{**}$ |
|----|----|---------------------------|------------------------|-----------------------|---|
| Fe | Mn | $2.698 \pm 0.236$         | 2.808                  | 0.035                 | 2.843                                   |
| Fe | Mg | $1.505 \pm 0.145$         | 0.956                  | 0.856                 | 1.812                                   |

\*This study, \*\*Uchida *et al.* (1996)

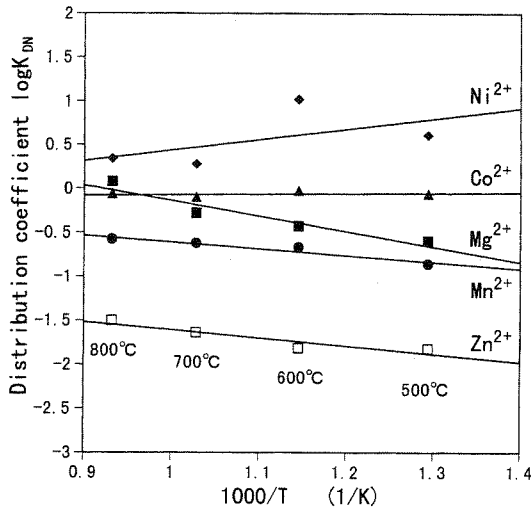


Fig. 2. Temperature dependence of the distribution coefficients  $K_{\text{DN}}$  of cations between ilmenite and aqueous chloride solution at 1 kb.

ピー変化 ( $\Delta Hr^\circ$ ) および標準反応エントロピー変化 ( $\Delta Sr^\circ$ ) に関する熱力学的関係式

$$\Delta Gr^\circ = \Delta Hr^\circ - T \Delta Sr^\circ \quad (26)$$

と (25) 式から次の式が得られる。

$$\text{Log} K_{\text{DN}} = \frac{-\Delta Hr^\circ + W_{\text{FeFeMe}}}{2303 \cdot R} \cdot \frac{1}{T} + \frac{\Delta Sr^\circ}{2.303 \cdot R} \quad (27)$$

Fig. 2 に  $\text{log} K_{\text{DN}}$  と  $1/T$  の関係を示す。  $\text{Log} K_{\text{DN}}$  と  $1/T$  との間には直線関係が見られる。これは、実験の温

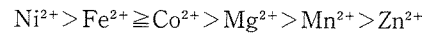
度範囲において  $\Delta Hr^\circ + W_{\text{FeFeMe}}$  および  $\Delta Sr^\circ$  の値がほぼ一定であることを示している。

Fig. 2 より温度が高くなるにつれて  $\text{log} K_{\text{DN}}$  値は 0 に近づき、イオン半径の違いによる選択性が小さくなる傾向がみられる。つまり、温度が高くなるにつれて、分配係数が  $\text{Fe}^{2+}$  よりも大きい  $\text{Ni}^{2+}$  では温度の上昇とともに小さく、  $\text{Fe}^{2+}$  よりも小さい  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  では大きくなる傾向が見られる。ただし、  $\text{Co}^{2+}$  に対する分配係数は温度にほとんど依らずほぼ一定である。

## V. 結 言

イルメナイトと塩化物水溶液間における元素の分配に関する本実験結果より、次のことが明らかになった。

(1) 塩化物水溶液に対するイルメナイトへの金属イオンの入り易さの順序はほぼ次の通りである。



(2) 分配係数とイオン半径の関係は、PC-IR 図上で  $\text{Fe}^{2+}$  と  $\text{Co}^{2+}$  の間に頂点を有する放物線様の曲線を描き、頂点の位置から離れた元素ほど分配係数が小さくなる。ただし、  $\text{Ni}^{2+}$  と  $\text{Zn}^{2+}$  はこの傾向から外れる。

(3) 鉱物に最適なイオン半径を示す上記放物線様曲線の頂点の位置は温度が上昇するに従ってややイオン半径が小さくなる方向に移動する傾向がみられる。また、温度が高くなるにつれてイオンの選択性が小さくなり、放物線様曲線の形は緩やかになってくる。つまり分配係数は、温度が高くなるにつれて分配係数が  $\text{Fe}$  よりも大きい  $\text{Ni}^{2+}$  では温度に比例して小さく、

Fe<sup>2+</sup> よりも小さい Mg<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup>, Mn<sup>2+</sup> では大きくなる傾向が見られる。

(4) 実験値から直接求めた分配係数 (log $K_{DB}$ ) と中性溶存種を考慮した分配係数 (log $K_{DN}$ ) とでは値にあまり大きな違いがみられなく、溶存種に関する影響は少ない。

謝辞 本研究費の一部として文部省科学研究費(基礎研究 C 課題番号 09640576: 内田悦生)を使用した。

#### 引用文献

- Boctor, N.Z. (1985), Rhodonite solubility and thermodynamic properties of aqueous MnCl<sub>2</sub> in the system MnO-SiO<sub>2</sub>-HCl-H<sub>2</sub>O. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **49**, 565-575.
- Boctor, N.Z., Popp, R.K. and Frantz, J.D. (1980), Mineral-solution equilibria IV. Solubilities and the thermodynamic properties of FeCl<sub>2</sub> in the system Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O-HCl. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **44**, 1509-1518.
- Burns, R.G. (1993), Mineralogical applications of crystal field theory. 2nd edition, pp. 551, Cambridge University press, Cambridge.
- Crerar, D.A., Wood, S.A., Brantley, S.L. and Bocarsly, A. (1985), Chemical controls on solubility of ore-forming minerals in hydrothermal solutions. *Canadian Mineral.*, **23**, 333-352.
- Frantz, J.D. and Marshall, W.L. (1982), Electrical conductances and ionization constants of calcium chloride and magnesium chloride in aqueous solutions at temperatures to 600°C and pressures to 4,000 bars. *Amer. J. Sci.*, **282**, 1666-1693.
- 角田康嗣, 内田悦生, 今井直哉 (1991), 3成分系固溶体に対する新たな熱力学モデル. 鉱物学雑誌, **20**, 25-32.
- 木村 優 (1991), 溶液内の錯体化学入門. pp. 134, 共立出版, 東京.
- 久保知裕, 内田悦生, 古川容子, 今井直哉 (1992), イルメナイト固溶体 (Fe<sup>2+</sup>, Mn<sup>2+</sup>, Mg) TiO<sub>3</sub> と (Fe<sup>2+</sup>, Mn<sup>2+</sup>, Mg) Cl<sub>2</sub> 水溶液間におけるイオン交換平衡実験. 鉱物学雑誌, **21**, 59-67.
- Lin, S. and Popp, R.K. (1984), Solubility and complexing of Ni in the system NiO-H<sub>2</sub>O-HCl. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **48**, 2713-2722.
- 松井義人 (1979), 地球の物質科学 III—岩石・鉱物の地球化学一, 岩波講座地球科学 4, 松井義人・坂野昇平編, 1-62, 165-189, 岩波書店, 東京.
- 松井義人, 坂野昇平 (1965), 結晶相互間における元素の分配 [I], 化学の領域 **22**, 44-62
- Matsui, Y., Onuma, N., Higuchi, H. and Banno, S. (1977), Crystal structure control in trace element partition between crystal and magma. *Bull. Soc. Fr. Mineral. Crystallogr.*, **100**, 315-324.
- Shannon, R.D. and Prewitt, C.T. (1970), Revised values of effective ionic radii, *Acta. Crystallogr.*, **B26**, 1046-1048
- Smyth, J.R. and Bish, D.L. (1988), Crystal structures and cation sites of the rock-forming minerals. pp. 322, Allen & Unwin, Boston.
- Susak, N.J. and Crerar, D.A. (1985), Spectra and coordination changes of transition metals in hydrothermal solutions: Implications for ore genesis. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **49**, 555-564.
- 内田悦生, 山上順民 (1996), イルメナイト固溶体—塩化物水溶液間イオン交換平衡実験の再解析, 鉱物学雑誌, **25**, 83-87
- Uchida, E., Goryozono, Y., and Naito, M. (1996), Aqueous speciation of magnesium, strontium, nickel and cobalt chlorides in hydrothermal solutions at 600°C and 1kbar. *Geochem. J.*, **30**, 99-109
- Uchida, E., Goryozono, Y., Naito, M. and Yamagami, M. (1995), Aqueous speciation of iron and manganese chlorides in hydrothermal solutions. *Geochem. J.*, **29**, 175-188
- Uchida, E., Naito, M. and Ueda, S. (1998), Aqueous speciation of zinc chloride in supercritical hydrothermal solutions from 500 to 700°C and 0.5 to 1.0 kb. *Geochem. J.*, **32**, 1-9
- 山上順民 (1995), 超臨界熱水条件下における鉱物—熱水平衡実験解析システムの開発, 早稲田大学理工学研究科 修士論文

## 超臨界条件下におけるカンラン石と塩化物水溶液間の 元素分配に関する実験

Experiments on the element partitioning between olivine and  
aqueous chloride solution under supercritical conditions

高橋千代子 (Chiyoko TAKAHASHI)\*

内田 悦生 (Etsuo UCHIDA)\*

Experiments on the partitioning of  $Mg^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$  and  $Zn^{2+}$  between olivine (forsterite and fayalite) and 2 N aqueous chloride solutions were performed in the temperature range of 500 to 800°C, 1 kb.

The partition coefficient, which is defined as  $K_{PN}(Fo) = (X_{Me_2SiO_4} / X_{Mg_2SiO_4}) / (m_{MeCl_{3aq}} / m_{MgCl_{3aq}})$  or  $K_{PN}(Fa) = (X_{Me_2SiO_4} / X_{Fe_2SiO_4}) / (m_{MeCl_{3aq}} / m_{FeCl_{3aq}})$ , vs. ionic radius (PC-IR) diagrams are drawn based on the experimental results. In the case of forsterite, the PC-IR curve has a local maximum near  $Ni^{2+}$  and shows a concave curve in the region of larger ionic size. However  $Zn^{2+}$  deviates from such a trend. In the case of fayalite, the PC-IR curve shows a convex curve with a peak near  $Ni^{2+}$  except for 500°C. Also in this case,  $Zn^{2+}$  deviates from such a trend. The anomaly of  $Zn^{2+}$  may be attributable to its tetrahedral site preference. The  $K_{PN}$  value for  $Ni^{2+}$  decreases with increasing temperature, whereas those for the other elements except for  $Ca^{2+}$  increase. The optimum ionic radius for forsterite and fayalite seem to increase slightly with increasing temperature.

**Keywords:** Olivine, Forsterite, Fayalite, Aqueous chloride solution, Partition coefficient, Super-critical condition

### I. はじめに

鉱液や地熱水等に関する研究から、一般に天然の熱水には陰イオンとして塩素イオンが多く含有され、多くの元素は塩化物溶存種の形で溶存していると考えられている。それゆえ、鉱物と塩化物水溶液間における元素の分配実験から得られる情報は、熱水性鉱床の生成に関与した熱水の化学組成を推定するための基礎データとなるとともに元素の分配を支配している要因解明のための基礎データともなる。これまでに各種鉱物を用いて熱水溶液との間における元素分配に関する実験が行われている。内田ら (2000) はイルメナイトを用いて遷移金属を主とした 2 価陽イオンを含有する塩化物水溶液との間における分配実験を行い、分配と鉱物構造との関係を論じている。本研究では、このような研究の一環として、カンラン石を対象鉱物とし、塩化物熱水溶液との間における元素の分配実験を 500~800°C, 1 kb の条件下で行った。カンラン石は主要造岩鉱物の一つ

であるとともに珪酸塩としては単純な化学組成を有することから実験対象鉱物として使用した。また、ドロマイトを原岩とした熱水性鉱床の一つであるスカルン型鉱床には、カンラン石が多く産出し、本実験はその化学組成から関与した熱水の組成を推定するのに必要な基礎的なデータを提供する。既に Uchida *et al.* (1997) は、Fe-Mn-Mg カンラン石固溶体と塩化物水溶液間におけるイオン交換平衡実験を 600°C, 1 kb の条件下で行っているが、本研究ではさらに  $Ca^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$  を含有した次の実験系を取り扱う。

- (1)  $Mg_2SiO_4-(Ca^{2+}, Mn^{2+}, Fe^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Zn^{2+})$   
Cl<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O 系
- (2)  $Fe_2SiO_4-(Mg^{2+}, Ca^{2+}, Mn^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Zn^{2+})$   
Cl<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O 系

また、500, 700 および 800°C においても実験を行い、分配係数の温度依存性についても調べる。そして、実験結果を基に分配係数とイオン半径の関係を示す PC-IR 図 (Partition Coefficient-Ionic Radius diagram, 別名、小沼ダイア

(平成 12 年 4 月 10 日受付, 平成 12 年 6 月 30 日受理)

\* 早稲田大学理工学部環境資源工学科, 〒169-8555 東京都新宿区大久保 3-4-1

\* Department of Resources and Environmental Engineering, Waseda University, Ohkubo 3-4-1, Shinjuku, Tokyo 169-8555, Japan

E-mail: weuchida@mn.waseda.ac.jp

グラムとも呼ばれる)を作成し、超臨界条件下における各陽イオンの分配挙動について考察を行う。

## II. 実験系と実験方法

### 1. 実験系

本実験においては、カンラン石の端成分であるフォルスセライトおよびファヤライトと塩化物水溶液との間における  $Mg^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$  および  $Zn^{2+}$  の分配について取り扱う。フォルスセライトの場合、 $Mg_2SiO_4$  を主成分とし、他の成分である  $Me_2SiO_4$  (Me: Ca, Mn, Fe, Co, Ni, Zn) は微量成分とした。また、ファヤライトの場合、主成分を  $Fe_2SiO_4$ , 他の成分  $Me_2SiO_4$  (Me: Mg, Ca, Mn, Co, Ni, Zn) を微量成分として取り扱う。

### 2. 出発物質

フォルスセライトの出発物質は  $MgO$  と  $SiO_2$  のモル比 2:1 の混合物と 1 M  $MgCl_2$  水溶液を、ファヤライトの場合は  $Fe$  と  $SiO_2$  のモル比 2:1 の混合物と 1 M  $FeCl_2$  水溶液にさらに鉄を 2 価の状態に保つための微量のアントラセン (約 0.3~0.5 mg) を金チューブに封入し、テストチューブ型高圧反応容器を用いて 700°C, 1 kb の条件下で 2 日間反応させて合成した。合成された固相は、粉末 X 線回折装置 (RIGAKU RAD-IR) を用いて相同定を行った。

反応溶液には、フォルスセライトに対しては 1 M の  $CaCl_2$ ,  $MnCl_2$ ,  $FeCl_2$ ,  $CoCl_2$ ,  $NiCl_2$ ,  $ZnCl_2$  各水溶液をそれぞれ 1:1:1:1:1:1 の割合で混合したものを用いた。他方、ファヤライトに対しては 1 M の  $MgCl_2$ ,  $CaCl_2$ ,  $MnCl_2$ ,  $CoCl_2$ ,  $NiCl_2$ ,  $ZnCl_2$  各水溶液をそれぞれ 1:1:1:1:1:1 の割合で混合したものを用いた。

### 3. 実験手順

上述の方法で調整した固相出発物質 30 mg と反応溶液 20-30  $\mu$ l を還元剤である微量のアントラセンとともに内径 2.7 mm, 外径 3.0 mm, 長さ約 35 mm の金チューブに電気溶接して封入した。試料を封入した金チューブを高圧反応容器内の温度勾配を少なくするためのスチール製ロッドとともにテストチューブ型反応容器に入れて高温高圧処理を行った。反応期間は 7~10 日間とし、反応条件は 500~800°C, 1 kb とした (Table 1 および Table 2)。温度は高圧反応容器の外壁に取り付けたクロメル-アルメル熱電対を用いて測定し、圧力はハイゼゲージを用いて測定した。

反応終了後、反応容器を冷水に浸すことによって急冷し、反応を凍結させた。反応容器から取り出した金チューブは、重量を測定して漏れないことを確かめた後開封し、内容物を注射器を用いて蒸留水で洗い出し、ミリポアフィルターを使用して固相と液相の分離を行った。

固相生成物は粉末 X 線回折装置を用いて相同定し、また、エネルギー分散型 X 線マイクロアナライザー (JEOL JSM-5400 に LINK QX200JI を装着) を用いて化学組成の定量分析を行った。なお、測定は固相表面において行った。X 線マイクロアナライザーによる 1 箇所測定時間は 2000 秒とした。また、液相に対しては ICP 発光分光分析装

Table 1. Experimental conditions in the system  $Mg_2SiO_4-(Ca^{2+}, Mn^{2+}, Fe^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Zn^{2+})Cl_2-H_2O$

| Run No. | Duration days | Temperature °C | Solid mg | Solution* $\mu$ l |
|---------|---------------|----------------|----------|-------------------|
| Fo-09   | 7             | 500            | 29.9     | 20                |
| Fo-10   | 7             | 500            | 29.8     | 30                |
| Fo-11   | 7             | 600            | 30.3     | 20                |
| Fo-12   | 7             | 600            | 30.1     | 30                |
| Fo-13   | 7             | 700            | 30.0     | 20                |
| Fo-14   | 7             | 700            | 30.1     | 30                |
| Fo-15   | 7             | 800            | 29.9     | 20                |
| Fo-16   | 7             | 800            | 30.0     | 30                |
| Fo-32   | 7             | 800            | 30.0     | 30                |
| Fo-33   | 7             | 500            | 30.1     | 20                |
| Fo-34   | 7             | 500            | 30.1     | 30                |
| Fo-35   | 7             | 600            | 29.9     | 20                |
| Fo-36   | 7             | 600            | 30.2     | 30                |
| Fo-37   | 7             | 700            | 30.6     | 20                |
| Fo-38   | 7             | 700            | 29.9     | 30                |
| Fo-39   | 7             | 800            | 30.0     | 20                |
| Fo-40   | 7             | 800            | 30.0     | 30                |
| Fo-41   | 10            | 500            | 30.2     | 20                |
| Fo-42   | 10            | 500            | 30.0     | 30                |
| Fo-43   | 10            | 600            | 30.1     | 20                |
| Fo-44   | 10            | 600            | 30.2     | 30                |
| Fo-45   | 7             | 700            | 30.3     | 20                |
| Fo-46   | 7             | 700            | 30.0     | 30                |
| Fo-47   | 7             | 800            | 30.3     | 20                |
| Fo-48   | 7             | 800            | 30.0     | 30                |

\*  $CaCl_2 : MnCl_2 : FeCl_2 : CoCl_2 : NiCl_2 : ZnCl_2 = 1 : 1 : 1 : 1 : 1 : 1$ , 1 mol/l in total

Table 2. Experimental conditions in the system  $Fe_2SiO_4-(Mg^{2+}, Ca^{2+}, Mn^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Zn^{2+})Cl_2-H_2O$

| Run No. | Duration days | Temperature °C | Solid mg | Solution* $\mu$ l |
|---------|---------------|----------------|----------|-------------------|
| Fa-01   | 7             | 500            | 29.7     | 20                |
| Fa-02   | 7             | 500            | 29.8     | 30                |
| Fa-03   | 7             | 600            | 30.2     | 20                |
| Fa-04   | 7             | 600            | 30.0     | 30                |
| Fa-05   | 7             | 700            | 30.0     | 20                |
| Fa-06   | 7             | 700            | 29.9     | 30                |
| Fa-09   | 7             | 600            | 29.8     | 20                |
| Fa-10   | 7             | 600            | 30.3     | 30                |
| Fa-11   | 7             | 700            | 30.2     | 20                |
| Fa-12   | 7             | 700            | 30.0     | 30                |
| Fa-14   | 7             | 800            | 30.1     | 30                |
| Fa-16   | 7             | 800            | 30.2     | 30                |
| Fa-18   | 7             | 500            | 29.9     | 30                |
| Fa-20   | 7             | 500            | 30.1     | 30                |
| Fa-24   | 7             | 800            | 30.2     | 30                |
| Fa-25   | 7             | 700            | 30.2     | 20                |
| Fa-26   | 7             | 700            | 29.9     | 30                |
| Fa-27   | 7             | 800            | 30.1     | 20                |
| Fa-28   | 7             | 800            | 29.8     | 30                |
| Fa-31   | 7             | 800            | 30.2     | 20                |
| Fa-32   | 7             | 800            | 30.1     | 30                |

\*  $MgCl_2 : CaCl_2 : MnCl_2 : CoCl_2 : NiCl_2 : ZnCl_2 = 1 : 1 : 1 : 1 : 1 : 1$ , 1 mol/l in total

置 (SII SPS-4000) により陽イオン濃度の定量分析を行った。

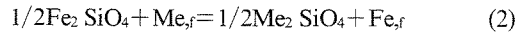
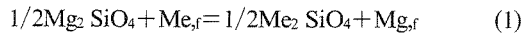
### III. 実験結果

#### 1. 固相生成物

固相生成物を粉末 X 線回折装置により分析した結果、600°C ではフォルステライトの他にタルク  $Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2$  が少量生成しているものが見られた。フォルステライトの粒径は約 10  $\mu m$  で、反応温度の違いによる粒径の変化はほとんど見られなかった。他方、ファヤライトの粒径は 10-30  $\mu m$  で、高温ほど結晶は大きくなる傾向が見られた。また、高温で生成したフォルステライトおよびファヤライトの結晶形ははっきりしているが、低温では明確な結晶形が見られないものが多くなる傾向が見られた。

#### 2. カンラン石と塩化物水溶液間における元素の分配

フォルステライト (Fo) またはファヤライト (Fa) と塩化物水溶液間での Me イオン (Me: Mg, Ca, Mn, Fe, Co, Ni, Zn) の交換反応は次のように表される。



ここで、f は塩化物水溶液を表す。これらの反応に対する分配係数は各々

$$K_{PB}(Fo) = \left( \frac{X_{Me_2SiO_4}}{X_{Mg_2SiO_4}} \right) / \left( \frac{m_{\Sigma Me_i}}{m_{\Sigma Mg_i}} \right) \quad (3)$$

$$K_{PB}(Fa) = \left( \frac{X_{Me_2SiO_4}}{X_{Fe_2SiO_4}} \right) / \left( \frac{m_{\Sigma Me_i}}{m_{\Sigma Fe_i}} \right) \quad (4)$$

と表される。ここで  $X_i$  はカンラン石中の  $i$  成分のモル分率であり、また、 $m_{\Sigma i,f}$  は塩化物水溶液中の  $i$  成分を含有する溶存種の総重量モル濃度であるが、これは塩化物水溶液中の  $i$  成分のモル分率  $\chi_{\Sigma i}$  に対応するので、このことを考慮すると分配係数  $K_{PB}$  は

$$K_{PB}(Fo) = \left( \frac{X_{Me_2SiO_4}}{X_{Mg_2SiO_4}} \right) / \left( \frac{\chi_{\Sigma Me_i}}{\chi_{\Sigma Mg_i}} \right) \quad (5)$$

$$K_{PB}(Fa) = \left( \frac{X_{Me_2SiO_4}}{X_{Fe_2SiO_4}} \right) / \left( \frac{\chi_{\Sigma Me_i}}{\chi_{\Sigma Fe_i}} \right) \quad (6)$$

となる。

実験終了後のフォルステライト、ファヤライトおよび塩化物水溶液中における 2 価陽イオンのモル分率と分配係数を Table 3 から Table 6 に示す。フォルステライト系では  $Mg_2SiO_4$  成分が固相の約 93-99 mol% を占め、残りの約 1-7 mol% がその他の成分 ( $Me_2SiO_4$ ) である。他方、ファヤライト系では固相の約 80-97 mol% を  $Fe_2SiO_4$  成分が占め、残りの約 3-20 mol% をその他の成分が占めている。

元素は主としてイオン半径と鉱物の構造に従って規則的な挙動を示すと考えられており (Matsui *et al.*, 1977; 松井, 1979), Figure 1 および Figure 2 に分配係数を元素の 6 配位イオン半径に対してプロットした PC-IR 図を示す。なお、ここでは Shannon and Prewitt (1969) によるイオン半径の値を使用した。

**Table 3.** Mole fractions of cations in the coexisting forsterite and aqueous chloride solution and the partition coefficients,  $K_{PB}$  and  $K_{PN}$  at 500°C and 1 kb

| Run No. |              | Mg     | Ca     | Mn     | Fe     | Co     | Ni     | Zn     |
|---------|--------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| Fo-09   | Forsterite   | 0.9539 | 0.0005 | 0.0015 | 0.0080 | 0.0135 | 0.0220 | 0.0005 |
|         | Fluid        | 0.4438 | 0.1526 | 0.1391 | 0.0600 | 0.0659 | 0.0073 | 0.1313 |
|         | Log $K_{PB}$ | 0.000  | -2.816 | -2.299 | -1.207 | -1.020 | 0.146  | -2.751 |
|         | Log $K_{PN}$ | 0.000  | -2.728 | -2.195 | -1.226 | -0.987 | 0.067  | -2.718 |
| Fo-10   | Forsterite   | 0.9380 | 0.0005 | 0.0020 | 0.0104 | 0.0223 | 0.0257 | 0.0010 |
|         | Fluid        | 0.4179 | 0.1495 | 0.1391 | 0.0683 | 0.0850 | 0.0051 | 0.1350 |
|         | Log $K_{PB}$ | 0.000  | -2.830 | -2.197 | -1.168 | -0.932 | 0.351  | -2.485 |
|         | Log $K_{PN}$ | 0.000  | -2.738 | -2.112 | -1.200 | -0.915 | 0.261  | -2.468 |
| Fo-33   | Forsterite   | 0.9731 | 0.0010 | 0.0005 | 0.0061 | 0.0096 | 0.0096 | 0.0000 |
|         | Fluid        | 0.3849 | 0.1519 | 0.1413 | 0.0963 | 0.0869 | 0.0013 | 0.1373 |
|         | Log $K_{PB}$ | 0.000  | -2.578 | -2.847 | -1.602 | -1.358 | 0.470  | -      |
|         | Log $K_{PN}$ | 0.000  | -2.481 | -2.780 | -1.647 | -1.355 | 0.370  | -      |
| Fo-34   | Forsterite   | 0.9741 | 0.0005 | 0.0036 | 0.0092 | 0.0086 | 0.0041 | 0.0000 |
|         | Fluid        | 0.5776 | 0.1386 | 0.1049 | 0.0261 | 0.0400 | 0.0017 | 0.1110 |
|         | Log $K_{PB}$ | 0.000  | -2.662 | -1.696 | -0.682 | -0.892 | 0.159  | -      |
|         | Log $K_{PN}$ | 0.000  | -2.590 | -1.518 | -0.648 | -0.797 | 0.118  | -      |
| Fo-41   | Forsterite   | 0.9929 | 0.0005 | 0.0005 | 0.0020 | 0.0020 | 0.0020 | 0.0000 |
|         | Fluid        | 0.4480 | 0.1465 | 0.1253 | 0.0940 | 0.0642 | 0.0010 | 0.1209 |
|         | Log $K_{PB}$ | 0.000  | -2.806 | -2.739 | -2.011 | -1.846 | -0.046 | -      |
|         | Log $K_{PN}$ | 0.000  | -2.718 | -2.633 | -2.030 | -1.812 | -0.126 | -      |
| Fo-42   | Forsterite   | 0.9852 | 0.0000 | 0.0000 | 0.0041 | 0.0025 | 0.0081 | 0.0000 |
|         | Fluid        | 0.4348 | 0.1385 | 0.1299 | 0.0967 | 0.0766 | 0.0009 | 0.1228 |
|         | Log $K_{PB}$ | 0.000  | -      | -      | -1.731 | -1.833 | 0.579  | -      |
|         | Log $K_{PN}$ | 0.000  | -      | -      | -1.760 | -1.813 | 0.491  | -      |

**Table 4.** Mole fractions of cations in the coexisting forsterite and aqueous chloride solution and the partition coefficients,  $K_{PB}$  and  $K_{PN}$  at 600°C and 1 kb

| Run No. |              | Mg     | Ca     | Mn     | Fe     | Co     | Ni     | Zn     |
|---------|--------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| Fo-11   | Forsterite   | 0.9711 | 0.0000 | 0.0015 | 0.0060 | 0.0115 | 0.0100 | 0.0000 |
|         | Fluid        | 0.4201 | 0.1559 | 0.1393 | 0.0761 | 0.0731 | 0.0069 | 0.1286 |
|         | Log $K_{PB}$ | 0.000  | -      | -2.333 | -1.469 | -1.169 | -0.205 | -      |
|         | Log $K_{PN}$ | 0.000  | -      | -2.229 | -1.459 | -1.120 | -0.240 | -      |
| Fo-12   | Forsterite   | 0.9454 | 0.0005 | 0.0020 | 0.0085 | 0.0155 | 0.0271 | 0.0010 |
|         | Fluid        | 0.4250 | 0.1536 | 0.1345 | 0.0814 | 0.0635 | 0.0093 | 0.1325 |
|         | Log $K_{PB}$ | 0.000  | -2.834 | -2.316 | -1.327 | -0.959 | -0.116 | -      |
|         | Log $K_{PN}$ | 0.000  | -2.742 | -2.068 | -1.317 | -0.909 | -0.082 | -      |
| Fo-35   | Forsterite   | 0.9742 | 0.0005 | 0.0015 | 0.0066 | 0.0081 | 0.0081 | 0.0010 |
|         | Fluid        | 0.4503 | 0.1393 | 0.1240 | 0.0951 | 0.0624 | 0.0012 | 0.1275 |
|         | Log $K_{PB}$ | 0.000  | -2.776 | -2.248 | -1.496 | -1.223 | 0.477  | -2.436 |
|         | Log $K_{PN}$ | 0.000  | -2.686 | -2.140 | -1.483 | -1.171 | 0.444  | -2.384 |
| Fo-36   | Forsterite   | 0.9707 | 0.0005 | 0.0010 | 0.0071 | 0.0086 | 0.0116 | 0.0005 |
|         | Fluid        | 0.3793 | 0.1434 | 0.1339 | 0.1283 | 0.0763 | 0.0021 | 0.1369 |
|         | Log $K_{PB}$ | 0.000  | -2.861 | -2.530 | -1.666 | -1.356 | 0.340  | -2.841 |
|         | Log $K_{PN}$ | 0.000  | -2.759 | -2.449 | -1.672 | -1.326 | 0.295  | -2.810 |
| Fo-43   | Forsterite   | 0.9645 | 0.0000 | 0.0020 | 0.0071 | 0.0122 | 0.0137 | 0.0005 |
|         | Fluid        | 0.4239 | 0.1482 | 0.1244 | 0.1112 | 0.0642 | 0.0019 | 0.1261 |
|         | Log $K_{PB}$ | 0.000  | -      | -2.145 | -1.552 | -1.079 | 0.492  | -2.753 |
|         | Log $K_{PN}$ | 0.000  | -      | -2.041 | -1.542 | -1.146 | 0.458  | -2.819 |
| Fo-44   | Forsterite   | 0.9722 | 0.0000 | 0.0015 | 0.0046 | 0.0082 | 0.0134 | 0.0000 |
|         | Fluid        | 0.4114 | 0.1458 | 0.1276 | 0.1172 | 0.0772 | 0.0024 | 0.1184 |
|         | Log $K_{PB}$ | 0.000  | -      | -2.291 | -1.777 | -1.346 | 0.369  | -      |
|         | Log $K_{PN}$ | 0.000  | -      | -2.194 | -1.772 | -1.303 | 0.332  | -      |

**Table 5.** Mole fractions of cations in the coexisting forsterite and aqueous chloride solution and the partition coefficients,  $K_{PB}$  and  $K_{PN}$  at 700°C and 1 kb

| Run No. |              | Mg     | Ca     | Mn     | Fe     | Co     | Ni     | Zn     |
|---------|--------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| Fo-13   | Forsterite   | 0.9809 | 0.0000 | 0.0020 | 0.0045 | 0.0065 | 0.0055 | 0.0005 |
|         | Fluid        | 0.4671 | 0.1532 | 0.1333 | 0.0596 | 0.0504 | 0.0094 | 0.1271 |
|         | Log $K_{PB}$ | 0.000  | -      | -2.144 | -1.441 | -1.209 | -0.552 | -2.725 |
|         | Log $K_{PN}$ | 0.000  | -      | -2.091 | -1.431 | -1.182 | -0.560 | -2.698 |
| Fo-14   | Forsterite   | 0.9602 | 0.0000 | 0.0025 | 0.0076 | 0.0131 | 0.0166 | 0.0000 |
|         | Fluid        | 0.4434 | 0.1525 | 0.1347 | 0.0723 | 0.0580 | 0.0074 | 0.1317 |
|         | Log $K_{PB}$ | 0.000  | -      | -2.064 | -1.316 | -0.982 | 0.014  | -      |
|         | Log $K_{PN}$ | 0.000  | -      | -2.014 | -1.308 | -0.957 | 0.005  | -      |
| Fo-37   | Forsterite   | 0.9734 | 0.0000 | 0.0031 | 0.0077 | 0.0066 | 0.0092 | 0.0000 |
|         | Fluid        | 0.4522 | 0.1860 | 0.1123 | 0.0779 | 0.0372 | 0.0032 | 0.1311 |
|         | Log $K_{PB}$ | 0.000  | -      | -1.897 | -1.340 | -1.081 | 0.124  | -      |
|         | Log $K_{PN}$ | 0.000  | -      | -1.836 | -1.325 | -1.048 | 0.120  | -      |
| Fo-38   | Forsterite   | 0.9755 | 0.0006 | 0.0023 | 0.0068 | 0.0068 | 0.0080 | 0.0000 |
|         | Fluid        | 0.4657 | 0.1515 | 0.1171 | 0.0877 | 0.0404 | 0.0036 | 0.1339 |
|         | Log $K_{PB}$ | 0.000  | -2.746 | -2.033 | -1.430 | -1.094 | 0.027  | -      |
|         | Log $K_{PN}$ | 0.000  | -2.700 | -1.981 | -1.419 | -1.067 | 0.019  | -      |
| Fo-45   | Forsterite   | 0.9775 | 0.0000 | 0.0021 | 0.0063 | 0.0068 | 0.0073 | 0.0000 |
|         | Fluid        | 0.4856 | 0.1491 | 0.1150 | 0.0904 | 0.0329 | 0.0029 | 0.1241 |
|         | Log $K_{PB}$ | 0.000  | -      | -2.043 | -1.462 | -0.988 | 0.099  | -      |
|         | Log $K_{PN}$ | 0.000  | -      | -1.990 | -1.450 | -0.960 | 0.093  | -      |
| Fo-46   | Forsterite   | 0.9677 | 0.0000 | 0.0015 | 0.0076 | 0.0116 | 0.0116 | 0.0000 |
|         | Fluid        | 0.4745 | 0.1326 | 0.1179 | 0.1018 | 0.0485 | 0.0029 | 0.1219 |
|         | Log $K_{PB}$ | 0.000  | -      | -2.201 | -1.438 | -0.931 | 0.300  | -      |
|         | Log $K_{PN}$ | 0.000  | -      | -2.154 | -1.430 | -0.907 | 0.292  | -      |

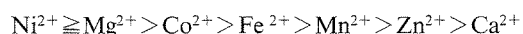


**Table 6.** Mole fractions of cations in the coexisting forsterite and aqueous chloride solution and the partition coefficients,  $K_{PB}$  and  $K_{PN}$  at 800°C and 1 kb

| Run No. |              | Mg     | Ca     | Mn     | Fe     | Co     | Ni     | Zn     |
|---------|--------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| Fo-15   | Forsterite   | 0.9814 | 0.0000 | 0.0025 | 0.0060 | 0.0080 | 0.0020 | 0.0000 |
|         | Fluid        | 0.4900 | 0.1734 | 0.1430 | 0.0517 | 0.0343 | 0.0089 | 0.0988 |
|         | Log $K_{PB}$ | 0.000  | -      | -2.057 | -1.235 | -0.932 | -0.948 | -      |
|         | Log $K_{PN}$ | 0.000  | -      | -2.028 | -1.228 | -0.916 | -0.950 | -      |
| Fo-16   | Forsterite   | 0.9740 | 0.0000 | 0.0075 | 0.0080 | 0.0070 | 0.0020 | 0.0015 |
|         | Fluid        | 0.5852 | 0.1841 | 0.0844 | 0.0120 | 0.0266 | 0.0203 | 0.0872 |
|         | Log $K_{PB}$ | 0.000  | -      | -1.273 | -0.398 | -0.801 | -1.229 | -1.986 |
|         | Log $K_{PN}$ | 0.000  | -      | -1.239 | -0.387 | -0.782 | -1.227 | -1.966 |
| Fo-32   | Forsterite   | 0.9840 | 0.0000 | 0.0020 | 0.0060 | 0.0060 | 0.0020 | 0.0000 |
|         | Fluid        | 0.8467 | 0.0915 | 0.0283 | 0.0044 | 0.0195 | 0.0006 | 0.0090 |
|         | Log $K_{PB}$ | 0.000  | -      | -1.216 | 0.069  | -0.579 | 0.454  | -      |
|         | Log $K_{PN}$ | 0.000  | -      | -1.179 | 0.083  | -0.555 | 0.455  | -      |
| Fo-39   | Forsterite   | 0.9799 | 0.0005 | 0.0031 | 0.0083 | 0.0057 | 0.0026 | 0.0000 |
|         | Fluid        | 0.5544 | 0.1504 | 0.0921 | 0.0693 | 0.0246 | 0.0020 | 0.1071 |
|         | Log $K_{PB}$ | 0.000  | -2.712 | -1.721 | -1.171 | -0.885 | -0.131 | -      |
|         | Log $K_{PN}$ | 0.000  | -2.694 | -1.693 | -1.163 | -0.869 | -0.132 | -      |
| Fo-40   | Forsterite   | 0.9747 | 0.0000 | 0.0031 | 0.0093 | 0.0083 | 0.0046 | 0.0000 |
|         | Fluid        | 0.5238 | 0.1524 | 0.1029 | 0.0742 | 0.0291 | 0.0024 | 0.1152 |
|         | Log $K_{PB}$ | 0.000  | -      | -1.791 | -1.172 | -0.817 | 0.010  | -      |
|         | Log $K_{PN}$ | 0.000  | -      | -1.764 | -1.165 | -0.801 | 0.009  | -      |
| Fo-47   | Forsterite   | 0.9776 | 0.0005 | 0.0025 | 0.0076 | 0.0066 | 0.0051 | 0.0000 |
|         | Fluid        | 0.5083 | 0.1461 | 0.1080 | 0.0881 | 0.0304 | 0.0023 | 0.1170 |
|         | Log $K_{PB}$ | 0.000  | -2.742 | -1.912 | -1.346 | -0.946 | 0.067  | -      |
|         | Log $K_{PN}$ | 0.000  | -2.720 | -1.886 | -1.340 | -0.932 | 0.065  | -      |
| Fo-48   | Forsterite   | 0.9795 | 0.0000 | 0.0021 | 0.0062 | 0.0062 | 0.0062 | 0.0000 |
|         | Fluid        | 0.5085 | 0.1408 | 0.1065 | 0.0845 | 0.0363 | 0.0037 | 0.1196 |
|         | Log $K_{PB}$ | 0.000  | -      | -2.000 | -1.422 | -1.055 | -0.059 | -      |
|         | Log $K_{PN}$ | 0.000  | -      | -1.975 | -1.416 | -1.042 | -0.061 | -      |

フォーステライト系の場合、PC-IR 曲線は、 $Ni^{2+}$  近くに極大値を持ち、イオン半径の大きなところでは下に凸の曲線を呈している。それに対し、ファヤライト系においては 500°C の場合を除いて PC-IR 曲線は  $Ni^{2+}$  ないしそれよりイオン半径の小さなところにピークを持つ上に凸の曲線を描いている。フォーステライト系と比べてファヤライト系の PC-IR 曲線の勾配は緩くなっており、このことは、ファヤライトはフォーステライトに比べてイオン選択性が弱いことを示している。

Figure 1 および Figure 2 から、500~800°C の温度範囲においてフォーステライトおよびファヤライトへの 2 価陽イオンの濃集し易さの順序はほぼ同じで、おおよそ次の通りである。



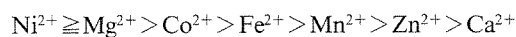
フォーステライト系およびファヤライト系ともに分配係数は  $Ni^{2+}$  から  $Ca^{2+}$  に向かって、すなわち、イオン半径が大きくなるに従って減少している。ただし、 $Zn^{2+}$  はこの傾向から外れている。また、温度上昇に伴い曲線の勾配が小さくなり、元素による分配の差が小さくなる傾向を示している。さらに、鉱物に最適なイオン半径を示す曲線の極大の位置は、高温になるにつれ僅かにイオン半径が大きくなる

なる方向に移動する傾向がみられる。

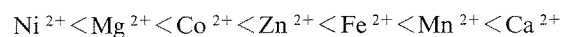
#### IV. 考 察

##### 1. 2 価陽イオンの分配傾向について

本実験結果より、2 価陽イオンのフォーステライトおよびファヤライトへの濃集し易さはほぼ同じであり、次の通りである。



カンラン石中においてこれら陽イオンは 6 配位を占めており、そのイオン半径の大きさの順序は次の通りである。



$Zn^{2+}$  を除いて上記 2 つの順序は全く逆になっている。すなわち、2 価陽イオンはイオン半径が小さいほどカンラン石に濃集し易く、カンラン石と塩化物水溶液間における 2 価陽イオンの分配は、主としてイオン半径と結晶構造により決まることを示している。

また、カンラン石中において遷移金属イオンは 6 配位・高スピン状態をとっており (例えば、Burns, 1993)、遷移金属イオンに対する配位子場安定化エネルギーの大きさの順

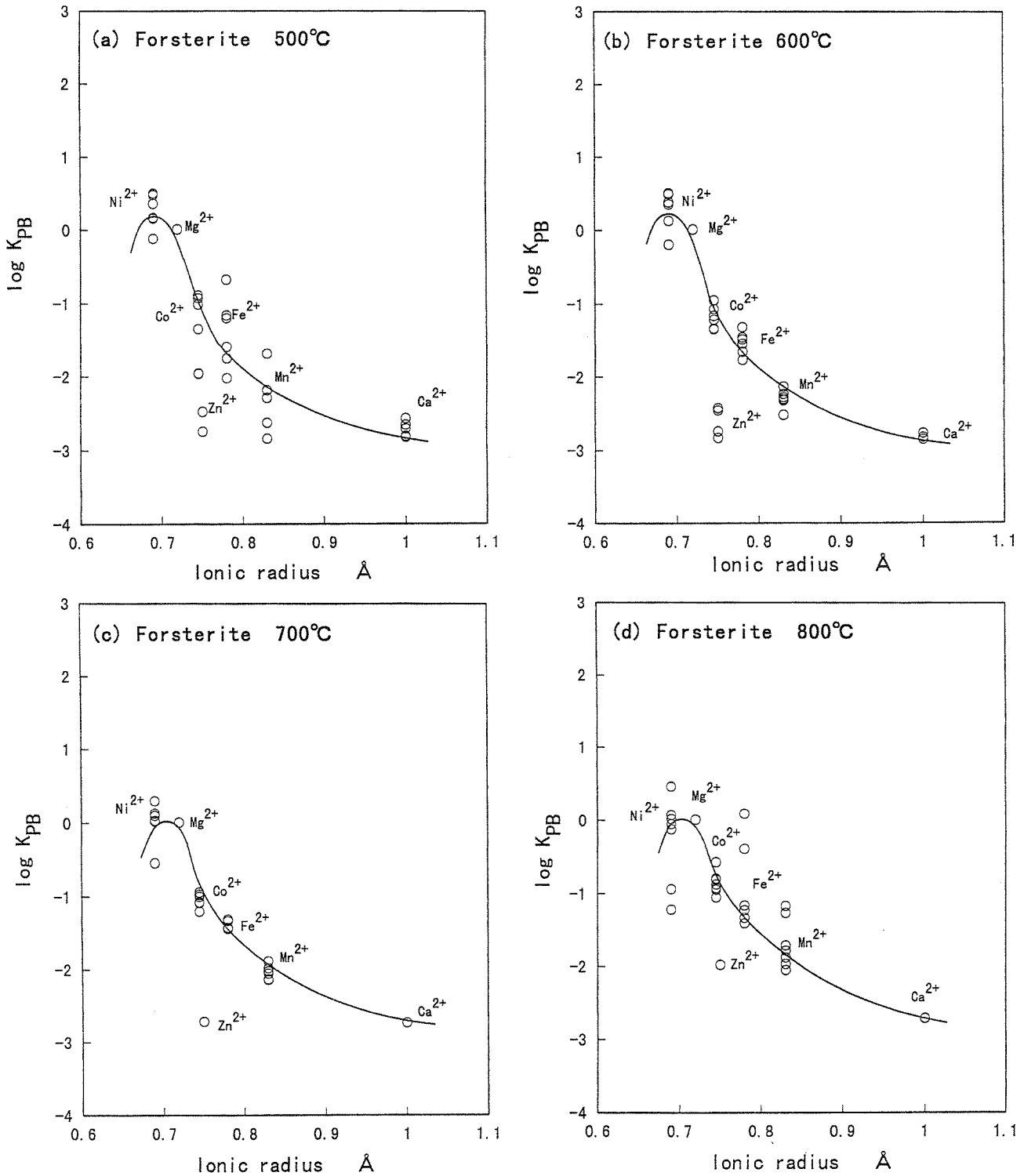
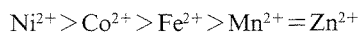


Fig. 1. Partition coefficient  $K_{PB}$  of cations between forsterite and aqueous chloride solution in the temperature range of 500 to 800°C at 1 kb, plotted against ionic radius. (a) 500°C, (b) 600°C, (c) 700°C and (d) 800°C.

序は次の通りである。



この順序は2価陽イオンのカンラン石への濃集し易さと一致している。しかしながら、イオン半径には、配位子場安

定化エネルギーによる寄与の大部分がそれ自身に繰り込まれていると考えられる(松井, 1979) ことから、カンラン石中への遷移金属イオンの入り易さは、主としてイオン半径により説明される。しかしながら、 $\text{Zn}^{2+}$  は他の元素の分配傾向から大きく外れており、これは  $\text{Zn}^{2+}$  が6面体サイト

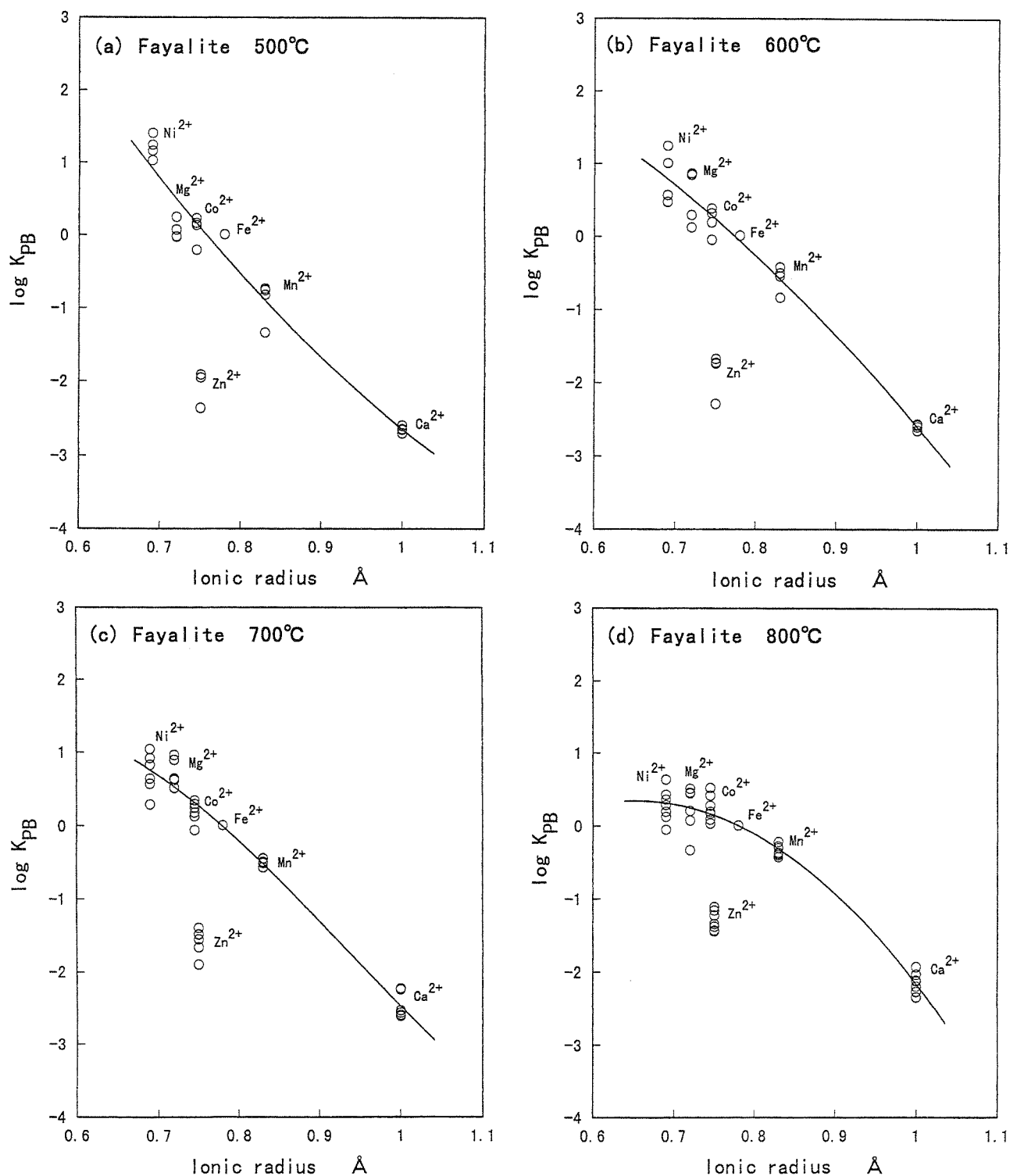


Fig. 2. Partition coefficient  $K_{PB}$  of cations between fayalite and aqueous chloride solution in the temperature range of 500 to 800°C at 1 kb, plotted against ionic radius. (a) 500°C, (b) 600°C, (c) 700°C and (d) 800°C.

よりも4面体サイトを好む性質が強いためカンラン石に入りにくいことを示している(松井・坂野, 1965)。

他方、塩化物水溶液への濃集のし易さについては、クロロ錯体の安定性を考慮する必要がある。実験条件下において遷移金属イオンは、主として中性溶存種として存在する

と考えられる(例えば, Boctor, 1985; Boctor *et al.*, 1980; Lin and Popp, 1984)。Uchida *et al.* (1995, 1996 および 1998) は上記遷移金属イオンに対するトリクロロ錯体の生成定数の大きさの順序は次の通りであることを示している。

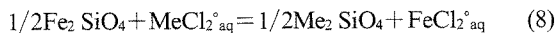
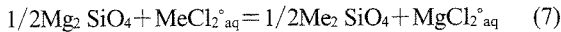


一般的にこの傾向は塩素イオンを2個配位した中性溶存種にも成り立つ(例えば, 木村, 1991)ことから遷移金属イオンは上記した順序で塩化物水溶液に溶出しやすいと推測され, 本実験結果と矛盾しない。

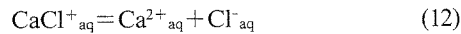
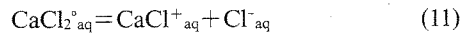
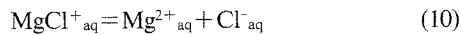
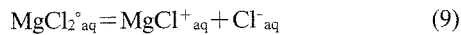
Matsui *et al.* (1977) はソレイアイト質玄武岩のカンラン石斑晶と石基間の3価陽イオンに対するPC-IR曲線から推定してピーク位置が0.7Å付近にあるとしているが, 本実験でもフォルステライト系では同位置にピークがみられる。また, カンラン石はM1, M2の2つのサイトを持つが, サイトの大きさにあまり差がないためPC-IR図上には一つのピークしか表れないと考えられる。

## 2. 溶存種の影響

フォルステライトおよびファヤライトと塩化物水溶液間における元素の分配に対する反応式を(1)および(2)式に示した。これらの式では反応に関与する溶存種が示されていないため, 厳密には(1)および(2)式は化学反応式をなしていない。1 kbの圧力下において500°Cを越える高温領域ではNaClやKClを例とする他の溶存物質が存在しない場合, 一般的に金属塩化物は中性溶存種として溶存している(例えば, Boctor, 1985; Boctor *et al.*, 1980; Lin and Popp, 1984)。そこで, 優勢溶存種である中性溶存種を用いた場合, イオン交換反応式は次のように書き表される。

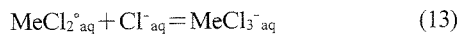


しかしながら, 本実験に関与するMgCl<sub>2</sub>, CaCl<sub>2</sub>はそのほとんどが中性溶存種として存在するが, 超臨界条件下でも一部が次のように解離している。



すなわちMgCl<sub>2</sub><sup>°aq</sup>, MgCl<sup>+</sup><sub>aq</sub>, Mg<sup>2+</sup><sub>aq</sub>, CaCl<sub>2</sub><sup>°aq</sup>, CaCl<sup>+</sup><sub>aq</sub>, Ca<sup>2+</sup><sub>aq</sub>の状態が存在していると考えられる(Frantz and Marshall, 1982)。

他方, MeCl<sub>2</sub> (Me: Mn, Fe, Co, Ni, Zn) は配位結合性が強いので, 高温ではNaClやKCl等の他の溶存物質が存在しない場合, 主に中性溶存種MeCl<sub>2</sub><sup>°aq</sup>として存在するが, MgCl<sub>2</sub>, CaCl<sub>2</sub>が存在するとこれらから解離されるCl<sup>-</sup><sub>aq</sub>イオンと結合し, 次のような反応を起こしMeCl<sub>3</sub><sup>-aq</sup>などの高次クロロ錯体を形成すると考えられる。



このことから実験結果を熱力学的に解析する場合, 各溶存種濃度を求めなければならない。本実験系において溶存種としてMgCl<sub>2</sub><sup>°aq</sup>, MgCl<sup>+</sup><sub>aq</sub>, Mg<sup>2+</sup><sub>aq</sub>, CaCl<sub>2</sub><sup>°aq</sup>, CaCl<sup>+</sup><sub>aq</sub>, Ca<sup>2+</sup><sub>aq</sub>, Cl<sup>-</sup><sub>aq</sub>, MeCl<sub>3</sub><sup>-aq</sup>, MeCl<sub>2</sub><sup>°aq</sup> (Me: Mn, Fe, Co, Ni, Zn) の17溶存種を考慮すると, これらの17溶存種の間には8

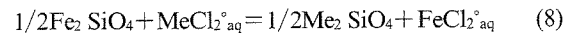
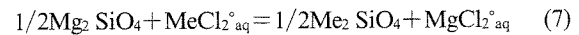
つの質量保存式と9つの質量作用式が書ける(内田ら(2000)を参照)。各溶存種の濃度は8つの質量保存式と9つの質量作用式を同時に解くことにより求められる。なお, 計算において電荷を持つ溶存種の活動度係数は次のDebye-Hückelの式を用いて求めた。

$$\log \gamma_i = \frac{-Az_i^2\sqrt{I}}{1+a_iB\sqrt{I}} \quad (14)$$

ここで,  $\gamma_i$  は溶存種  $i$  の活動度係数,  $a_i$  は溶存種のイオンサイズパラメータ,  $z_i$  は溶存種  $i$  の電荷数,  $A$  および  $B$  は温度と圧力で決まる定数である。他方, 中性溶存種の活動度係数は1とした。MgCl<sub>2</sub><sup>°aq</sup>, MgCl<sup>+</sup><sub>aq</sub>, CaCl<sub>2</sub><sup>°aq</sup>, CaCl<sup>+</sup><sub>aq</sub> の解離平衡定数としてはFrantz and Marshall (1982) の値を, 金属トリクロロ錯体の生成定数としては内田ら (2000) のTable 6に示した値を用いた。溶存種濃度の計算には, 山上 (1995) による計算プログラムSUPDESOを使用し, 得られた中性溶存種の重量モル濃度を用いて分配係数  $K_{\text{PN}}$  を求めた。Table 3からTable 10に分配係数  $K_{\text{PN}}$  と実験結果から直接求められた分配係数  $K_{\text{PB}}$  (バルクでの分配係数) とを比較して示す。分配係数  $\log K_{\text{PB}}$  と分配係数  $\log K_{\text{PN}}$  との差は僅かであり, MeCl<sub>3</sub><sup>-</sup> 錯体の生成は本実験における元素の分配に大きな影響を及ぼしていない。しかしながら, 500および600°CにおけるMgとCaの分配係数に関しては若干違いが見られることから, これ以降の考察においては分配係数  $\log K_{\text{PN}}$  を用いることにする。

## 3. 従来の実験結果との比較

溶存種として中性溶存種を用いた場合, 本実験のイオン交換反応は次式で表される。



また, 固相中の  $i$  成分に対する化学ポテンシャルは

$$\mu(i) = \mu^\circ(i) + RT \ln X_i + \mu^{\text{ex}}(i) \quad (15)$$

と表わされる。ここで,  $R$  は気体定数,  $T$  は絶対温度,  $\mu^\circ(i)$  は  $i$  成分の過剰化学ポテンシャルである。他方, 溶存種  $i$  の化学ポテンシャルは

$$\mu(i) = \mu^\circ(i) + RT \ln m_i + RT \ln \gamma_i \quad (16)$$

のように表わされる。中性溶存種  $i$  に対しては活動度係数  $\gamma_i$  が1であるため, その化学ポテンシャルは次のように表わされる。

$$\mu(i) = \mu^\circ(i) + RT \ln m_i \quad (17)$$

平衡においては反応のギブスエネルギー変化  $\Delta G$  は0であるため, イオン交換反応(7)および(8)式に対して次式が成り立つ。

$$\{\mu(\text{Me-Ol}) + \mu(\text{MgCl}_2^{\circ\text{aq}})\} - \{\mu(\text{Fo}) + \mu(\text{MeCl}_2^{\circ\text{aq}})\} = 0 \quad (18)$$

$$\{\mu(\text{Me-Ol}) + \mu(\text{FeCl}_2^{\circ\text{aq}})\} - \{\mu(\text{Fa}) + \mu(\text{MeCl}_2^{\circ\text{aq}})\} = 0 \quad (19)$$

**Table 7.** Mole fractions of cations in the coexisting fayalite and aqueous chloride solution and the partition coefficients,  $K_{PB}$  and  $K_{PN}$  at 500°C and 1 kb

| Run No. |              | Mg     | Ca     | Mn     | Fe     | Co     | Ni     | Zn     |
|---------|--------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| Fa-01   | Fayalite     | 0.0336 | 0.0005 | 0.0253 | 0.8642 | 0.0480 | 0.0258 | 0.0026 |
|         | Fluid        | 0.0234 | 0.1505 | 0.1092 | 0.5547 | 0.0230 | 0.0016 | 0.1377 |
|         | Log $K_{PB}$ | -0.035 | -2.657 | -0.827 | 0.000  | 0.128  | 1.021  | -1.919 |
|         | Log $K_{PN}$ | 0.160  | -2.324 | -0.777 | 0.000  | 0.148  | 0.999  | -1.899 |
| Fa-02   | Fayalite     | 0.0343 | 0.0005 | 0.0343 | 0.8166 | 0.0804 | 0.0330 | 0.0009 |
|         | Fluid        | 0.0238 | 0.1481 | 0.1241 | 0.5329 | 0.0316 | 0.0012 | 0.1382 |
|         | Log $K_{PB}$ | -0.027 | -2.701 | -0.743 | 0.000  | 0.220  | 1.238  | -2.370 |
|         | Log $K_{PN}$ | 0.172  | -2.361 | -0.694 | 0.000  | 0.239  | 1.216  | -2.351 |
| Fa-18   | Fayalite     | 0.0429 | 0.0005 | 0.0098 | 0.8926 | 0.0315 | 0.0228 | 0.0000 |
|         | Fluid        | 0.0221 | 0.1431 | 0.1290 | 0.5343 | 0.0308 | 0.0010 | 0.1397 |
|         | Log $K_{PB}$ | 0.065  | -2.644 | -1.344 | 0.000  | -0.214 | 1.155  | -      |
|         | Log $K_{PN}$ | 0.270  | -2.296 | -1.296 | 0.000  | -0.195 | 1.135  | -      |
| Fa-20   | Fayalite     | 0.0530 | 0.0006 | 0.0329 | 0.8032 | 0.0674 | 0.0407 | 0.0022 |
|         | Fluid        | 0.0204 | 0.1485 | 0.1276 | 0.5352 | 0.0314 | 0.0011 | 0.1358 |
|         | Log $K_{PB}$ | 0.238  | -2.602 | -0.765 | 0.000  | 0.156  | 1.402  | -1.961 |
|         | Log $K_{PN}$ | 0.440  | -2.259 | -0.716 | 0.000  | 0.175  | 1.381  | -1.942 |

**Table 8.** Mole fractions of cations in the coexisting fayalite and aqueous chloride solution and the partition coefficients,  $K_{PB}$  and  $K_{PN}$  at 600°C and 1 kb

| Run No. |              | Mg     | Ca     | Mn     | Fe     | Co     | Ni     | Zn     |
|---------|--------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| Fa-03   | Fayalite     | 0.0407 | 0.0005 | 0.0233 | 0.8926 | 0.0249 | 0.0148 | 0.0032 |
|         | Fluid        | 0.0042 | 0.1509 | 0.0462 | 0.6615 | 0.0078 | 0.0011 | 0.1283 |
|         | Log $K_{PB}$ | 0.856  | -2.585 | -0.428 | 0.000  | 0.373  | 0.998  | -1.737 |
|         | Log $K_{PN}$ | 0.929  | -2.382 | -0.388 | 0.000  | 0.389  | 0.981  | -1.721 |
| Fa-04   | Fayalite     | 0.0419 | 0.0005 | 0.0220 | 0.8812 | 0.0283 | 0.0230 | 0.0031 |
|         | Fluid        | 0.0046 | 0.1451 | 0.0529 | 0.6550 | 0.0104 | 0.0010 | 0.1312 |
|         | Log $K_{PB}$ | 0.834  | -2.572 | -0.509 | 0.000  | 0.306  | 1.241  | -1.750 |
|         | Log $K_{PN}$ | 0.910  | -2.363 | -0.471 | 0.000  | 0.321  | 1.224  | -1.735 |
| Fa-09   | Fayalite     | 0.0292 | 0.0005 | 0.0199 | 0.9052 | 0.0253 | 0.0165 | 0.0034 |
|         | Fluid        | 0.0111 | 0.1435 | 0.0512 | 0.6585 | 0.0121 | 0.0033 | 0.1203 |
|         | Log $K_{PB}$ | 0.281  | -2.608 | -0.548 | 0.000  | 0.183  | 0.556  | -1.686 |
|         | Log $K_{PN}$ | 0.356  | -2.403 | -0.509 | 0.000  | 0.198  | 0.539  | -1.671 |
| Fa-10   | Fayalite     | 0.0224 | 0.0005 | 0.0133 | 0.9296 | 0.0220 | 0.0114 | 0.0009 |
|         | Fluid        | 0.0118 | 0.1427 | 0.0633 | 0.6373 | 0.0171 | 0.0027 | 0.1252 |
|         | Log $K_{PB}$ | 0.114  | -2.658 | -0.842 | 0.000  | -0.055 | 0.463  | -2.300 |
|         | Log $K_{PN}$ | 0.237  | -2.407 | -0.450 | 0.000  | 0.299  | 0.381  | -2.096 |

なお、ここではカンラン石の端成分の化学組成式を次のように定義する。

フォルステライト (Fo):  $1/2Mg_2SiO_4$

ファヤライト (Fa):  $1/2Fe_2SiO_4$

その他の端成分 (Me-Ol):  $1/2Me_2SiO_4$

(15) および (17) 式を用いると (18) および (19) 式は次のようになる。

$$\Delta G_r^\circ(\text{Fo}) + RT \ln K_{PN}(\text{Fo}) + \mu^{\text{ex}}(\text{Me-Ol}) - \mu^{\text{ex}}(\text{Fo}) = 0 \quad (20)$$

$$\Delta G_r^\circ(\text{Fa}) + RT \ln K_{PN}(\text{Fa}) + \mu^{\text{ex}}(\text{Me-Ol}) - \mu^{\text{ex}}(\text{Fa}) = 0 \quad (21)$$

ただし、標準反応ギブスエネルギー  $\Delta G_r^\circ$  および分配係数

$K_{PN}$  はそれぞれ次のように表される。

$$\Delta G_r^\circ(\text{Fo}) = \mu^\circ(\text{Me-Ol}) + \mu^\circ(\text{MgCl}_2^{\text{aq}}) - \mu^\circ(\text{Fo}) - \mu^\circ(\text{MeCl}_2^{\text{aq}}) \quad (22)$$

$$\Delta G_r^\circ(\text{Fa}) = \mu^\circ(\text{Me-Ol}) + \mu^\circ(\text{FeCl}_2^{\text{aq}}) - \mu^\circ(\text{Fa}) - \mu^\circ(\text{MeCl}_2^{\text{aq}}) \quad (23)$$

$$K_{PN}(\text{Fo}) = \left( \frac{X_{\text{Me}_2\text{SiO}_4}}{X_{\text{Mg}_2\text{SiO}_4}} \right) / \left( \frac{X_{\text{MeCl}_2^{\text{aq}}}}{X_{\text{MgCl}_2^{\text{aq}}}} \right) \quad (24)$$

$$K_{PN}(\text{Fa}) = \left( \frac{X_{\text{Me}_2\text{SiO}_4}}{X_{\text{Fe}_2\text{SiO}_4}} \right) / \left( \frac{X_{\text{MeCl}_2^{\text{aq}}}}{X_{\text{FeCl}_2^{\text{aq}}}} \right) \quad (25)$$

$G^{\text{ex}}(\text{Fo})$  および  $G^{\text{ex}}(\text{Fa})$  がそれぞれ Fo-Me-Ol 系固溶体あるいは Fa-Me-Ol 系固溶体の過剰混合ギブスエネルギーを表わすとし、2成分系非対称正則溶液モデルを適用すると  $G^{\text{ex}}(\text{Fo})$  および  $G^{\text{ex}}(\text{Fa})$  は相互作用パラメータ  $W$

**Table 9.** Mole fractions of cations in the coexisting fayalite and aqueous chloride solution and the partition coefficients,  $K_{PB}$  and  $K_{PN}$  at 700°C and 1 kb

| Run No. |              | Mg     | Ca     | Mn     | Fe     | Co     | Ni     | Zn     |
|---------|--------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| Fa-05   | Fayalite     | 0.0226 | 0.0005 | 0.0152 | 0.9357 | 0.0142 | 0.0074 | 0.0044 |
|         | Fluid        | 0.0022 | 0.1545 | 0.0327 | 0.7011 | 0.0048 | 0.0013 | 0.1034 |
|         | Log $K_{PB}$ | 0.886  | -2.623 | -0.457 | 0.000  | 0.343  | 0.636  | -1.494 |
|         | Log $K_{PN}$ | 0.900  | -2.545 | -0.437 | 0.000  | 0.351  | 0.628  | -1.487 |
| Fa-06   | Fayalite     | 0.0425 | 0.0005 | 0.0210 | 0.8973 | 0.0224 | 0.0143 | 0.0019 |
|         | Fluid        | 0.0036 | 0.1451 | 0.0498 | 0.6744 | 0.0097 | 0.0013 | 0.1161 |
|         | Log $K_{PB}$ | 0.952  | -2.607 | -0.499 | 0.000  | 0.242  | 0.912  | -1.908 |
|         | Log $K_{PN}$ | 0.968  | -2.525 | -0.480 | 0.000  | 0.249  | 0.904  | -1.901 |
| Fa-11   | Fayalite     | 0.0211 | 0.0005 | 0.0111 | 0.9436 | 0.0100 | 0.0090 | 0.0047 |
|         | Fluid        | 0.0049 | 0.1406 | 0.0317 | 0.7189 | 0.0088 | 0.0035 | 0.0915 |
|         | Log $K_{PB}$ | 0.511  | -2.544 | -0.575 | 0.000  | -0.064 | 0.285  | -1.404 |
|         | Log $K_{PN}$ | 0.527  | -2.466 | -0.557 | 0.000  | -0.057 | 0.278  | -1.397 |
| Fa-12   | Fayalite     | 0.0368 | 0.0011 | 0.0165 | 0.9088 | 0.0192 | 0.0132 | 0.0044 |
|         | Fluid        | 0.0066 | 0.1443 | 0.0405 | 0.6922 | 0.0110 | 0.0027 | 0.1027 |
|         | Log $K_{PB}$ | 0.630  | -2.237 | -0.509 | 0.000  | 0.125  | 0.567  | -1.487 |
|         | Log $K_{PN}$ | 0.645  | -2.157 | -0.491 | 0.000  | 0.133  | 0.559  | -1.480 |
| Fa-25   | Fayalite     | 0.0382 | 0.0005 | 0.0175 | 0.9129 | 0.0170 | 0.0101 | 0.0037 |
|         | Fluid        | 0.0076 | 0.0786 | 0.0412 | 0.7531 | 0.0072 | 0.0013 | 0.1111 |
|         | Log $K_{PB}$ | 0.617  | -2.254 | -0.455 | 0.000  | 0.291  | 0.823  | -1.559 |
|         | Log $K_{PN}$ | 0.639  | -2.165 | -0.445 | 0.000  | 0.295  | 0.820  | -1.555 |
| Fa-26   | Fayalite     | 0.0331 | 0.0005 | 0.0176 | 0.9118 | 0.0192 | 0.0144 | 0.0032 |
|         | Fluid        | 0.0057 | 0.1504 | 0.0435 | 0.6784 | 0.0096 | 0.0010 | 0.1114 |
|         | Log $K_{PB}$ | 0.639  | -2.578 | -0.521 | 0.000  | 0.173  | 1.035  | -1.669 |
|         | Log $K_{PN}$ | 0.654  | -2.497 | -0.501 | 0.000  | 0.181  | 1.027  | -1.662 |

**Table 10.** Mole fractions of cations in the coexisting fayalite and aqueous chloride solution and the partition coefficients,  $K_{PB}$  and  $K_{PN}$  at 800°C and 1 kb

| Run No. |              | Mg     | Ca     | Mn     | Fe     | Co     | Ni     | Zn     |
|---------|--------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| Fa-14   | Fayalite     | 0.0164 | 0.0015 | 0.0138 | 0.9448 | 0.0143 | 0.0046 | 0.0046 |
|         | Fluid        | 0.0060 | 0.1364 | 0.0285 | 0.7625 | 0.0096 | 0.0024 | 0.0546 |
|         | Log $K_{PB}$ | 0.340  | -2.042 | -0.408 | 0.000  | 0.080  | 0.188  | -1.168 |
|         | Log $K_{PN}$ | 0.345  | -2.004 | -0.399 | 0.000  | 0.084  | 0.184  | -1.164 |
| Fa-16   | Fayalite     | 0.0211 | 0.0011 | 0.0200 | 0.9285 | 0.0162 | 0.0070 | 0.0060 |
|         | Fluid        | 0.0136 | 0.1544 | 0.0410 | 0.6997 | 0.0115 | 0.0028 | 0.0769 |
|         | Log $K_{PB}$ | 0.067  | -2.277 | -0.434 | 0.000  | 0.026  | 0.281  | -1.234 |
|         | Log $K_{PN}$ | 0.071  | -2.238 | -0.424 | 0.000  | 0.031  | 0.276  | -1.230 |
| Fa-24   | Fayalite     | 0.0265 | 0.0009 | 0.0137 | 0.9366 | 0.0147 | 0.0052 | 0.0024 |
|         | Fluid        | 0.0066 | 0.1703 | 0.0213 | 0.7507 | 0.0036 | 0.0010 | 0.0465 |
|         | Log $K_{PB}$ | 0.504  | -2.351 | -0.286 | 0.000  | 0.514  | 0.631  | -1.390 |
|         | Log $K_{PN}$ | 0.507  | -2.316 | -0.274 | 0.000  | 0.519  | 0.626  | -1.385 |
| Fa-27   | Fayalite     | 0.0188 | 0.0017 | 0.0099 | 0.9531 | 0.0105 | 0.0022 | 0.0039 |
|         | Fluid        | 0.0054 | 0.1777 | 0.0161 | 0.7554 | 0.0032 | 0.0020 | 0.0403 |
|         | Log $K_{PB}$ | 0.441  | -2.132 | -0.310 | 0.000  | 0.412  | -0.059 | -1.120 |
|         | Log $K_{PN}$ | 0.443  | -2.098 | -0.298 | 0.000  | 0.417  | -0.064 | -1.115 |
| Fa-28   | Fayalite     | 0.0273 | 0.0017 | 0.0131 | 0.9380 | 0.0137 | 0.0040 | 0.0023 |
|         | Fluid        | 0.0068 | 0.1774 | 0.0174 | 0.7405 | 0.0058 | 0.0024 | 0.0498 |
|         | Log $K_{PB}$ | 0.504  | -2.119 | -0.227 | 0.000  | 0.271  | 0.117  | -1.442 |
|         | Log $K_{PN}$ | 0.505  | -2.085 | -0.214 | 0.000  | 0.276  | 0.112  | -1.438 |
| Fa-31   | Fayalite     | 0.0067 | 0.0011 | 0.0084 | 0.9708 | 0.0073 | 0.0034 | 0.0022 |
|         | Fluid        | 0.0034 | 0.1445 | 0.0160 | 0.7796 | 0.0041 | 0.0012 | 0.0512 |
|         | Log $K_{PB}$ | 0.201  | -2.204 | -0.373 | 0.000  | 0.160  | 0.355  | -1.453 |
|         | Log $K_{PN}$ | 0.205  | -2.167 | -0.363 | 0.000  | 0.164  | 0.351  | -1.449 |
| Fa-32   | Fayalite     | 0.0150 | 0.0021 | 0.0113 | 0.9534 | 0.0113 | 0.0032 | 0.0038 |
|         | Fluid        | 0.0042 | 0.1480 | 0.0218 | 0.7523 | 0.0058 | 0.0010 | 0.0671 |
|         | Log $K_{PB}$ | 0.453  | -1.942 | -0.390 | 0.000  | 0.186  | 0.424  | -1.355 |
|         | Log $K_{PN}$ | 0.457  | -1.904 | -0.380 | 0.000  | 0.190  | 0.420  | -1.351 |

を用いて次のように表される (例えば, 角田ら, 1991)。

$$G^{\text{ex}}(\text{Fo}) = X_{\text{Mg}_2\text{SiO}_4} X_{\text{Me}_2\text{SiO}_4} (W_{\text{MgMgMe}} X_{\text{Mg}_2\text{SiO}_4} + W_{\text{MgMeMe}} X_{\text{Me}_2\text{SiO}_4}) \quad (26)$$

$$G^{\text{ex}}(\text{Fa}) = X_{\text{Fe}_2\text{SiO}_4} X_{\text{Me}_2\text{SiO}_4} (W_{\text{FeFeMe}} X_{\text{Fe}_2\text{SiO}_4} + W_{\text{FeMeMe}} X_{\text{Me}_2\text{SiO}_4}) \quad (27)$$

$X_{\text{Me}_2\text{SiO}_4} \neq 0$ , すなわち, 理想希薄溶液を考えると (20) および (26) 式あるいは (21) および (27) 式から次式が導かれる (導き方は内田ら (2000) を参照)。

$$-RT \ln K_{\text{PN}}(\text{Fo}) = \Delta G_r^\circ(\text{Fo}) + W_{\text{MgMgMe}} \quad (28)$$

$$-RT \ln K_{\text{PN}}(\text{Fa}) = \Delta G_r^\circ(\text{Fa}) + W_{\text{FeFeMe}} \quad (29)$$

すなわち, 温度・圧力一定条件下において分配係数の値は一定となる。

Uchida *et al.* (1997) はカンラン石と塩化物水溶液間における Mg, Fe, Mn イオンの交換実験を行っており, 標準反応ギブスエネルギーと相互作用パラメータの値を得ている。Table 11 に 600°C, 1 kb の条件下における Uchida *et al.* (1997) による  $\Delta G_r^\circ + W_{\text{AAB}}$  の値と, 本実験で求められた  $-RT \ln K_{\text{PN}}$  の値を比較して示す。

フォルステライト系における Mg-Fe の分配とファヤライト系における Fe-Mn の分配については, 本実験から求められた  $-RT \ln K_{\text{PN}}$  の値と Uchida *et al.* (1997) により求められた  $\Delta G_r^\circ + W_{\text{AAB}}$  の値とは一致している。それに対し, フォルステライト系の Mg-Mn の分配とファヤライト系における Fe-Mg の分配については 1 kcal/mol 近い違いが見られるが, これはほぼ両実験における誤差の範囲内で説明される。

#### 4. 温度依存性について

標準反応ギブスエネルギー変化, 標準反応エンタルピー変化 ( $\Delta H_r^\circ$ ) および標準反応エントロピー変化 ( $\Delta S_r^\circ$ ) の間には次の熱力学的関係式がある。

$$\Delta G_r^\circ = \Delta H_r^\circ - T\Delta S_r^\circ \quad (30)$$

この式と (28) および (29) 式より, 次の関係式が導かれる。

$$\log K_{\text{DN}}(\text{Fo}) = -\frac{\Delta H_r^\circ + W_{\text{MgMgMe}}}{2.303 \cdot R} \quad (31)$$

$$\cdot \frac{1}{T} + \frac{1}{2.303 \cdot R} \Delta S_r^\circ$$

$$\log K_{\text{DN}}(\text{Fa}) = -\frac{\Delta H_r^\circ + W_{\text{FeFeMe}}}{2.303 \cdot R} \quad (32)$$

$$\cdot \frac{1}{T} + \frac{1}{2.303 \cdot R} \Delta S_r^\circ$$

$\log K_{\text{PN}}$  と  $1/T$  の関係を Figure 3 および Figure 4 に示す。 $\log K_{\text{PN}}$  と  $1/T$  との間には直線関係が見られるが, これは, 実験範囲において  $\Delta H_r^\circ + W_{\text{MgMgMe}}$ ,  $\Delta H_r^\circ + W_{\text{FeFeMe}}$  および  $\Delta S_r^\circ$  の値がほぼ一定であることを示している。

フォルステライト系およびファヤライト系どちらの系においても温度上昇に伴い  $\text{Ni}^{2+}$  の分配係数が減少し,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$  および  $\text{Zn}^{2+}$  の分配係数は増加する。すなわち, 高温になるほどイオン半径の違いによる選択性は小さくなることを示している。ただし,  $\text{Ca}^{2+}$  に対する分配係数は温度依存性が小さく, 実験温度範囲ではほぼ一定の値を示している。

#### V. 結 言

カンラン石 (フォルステライトおよびファヤライト) と塩化物水溶液間における 2 価陽イオンの分配実験を 1 kb, 500~800°C の条件下で行った結果, 次のことが明らかとなった。

(1) 塩化物水溶液に対するカンラン石 (フォルステライトおよびファヤライト) への 2 価陽イオンの入り易さの順序はほぼ次の通りであり,

$$\text{Ni}^{2+} \geq \text{Mg}^{2+} > \text{Co}^{2+} > \text{Fe}^{2+} > \text{Mn}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Ca}^{2+}$$

イオン半径が大きくなるに従い分配係数が小さくなる傾向が見られた。ただし,  $\text{Zn}^{2+}$  はその傾向から大きく外れている。

(2) フォルステライト系に対する PC-IR 曲線は,  $\text{Ni}^{2+}$  付近に極大を持ち, イオン半径が大ききところでは下に凸の曲線を呈している。それに対し, ファヤライト系に対する PC-IR 曲線は, 500°C を除いて  $\text{Ni}^{2+}$  ないしそれよりもイオン半径の小さな所にピークを持つ上に凸の曲線を呈し

**Table 11.** Comparison of the ( $-RT \ln K_{\text{PN}}$ ) values obtained in the present study with the ( $\Delta G_r^\circ + W_{\text{AAB}}$ ) values of the previous works (Uchida *et al.*, 1997) at 600°C, 1 kb

| Forsterite |    | $-RT \ln K_{\text{PN}}^*$ | $\Delta G_r^{\circ***}$ | $W_{\text{AAB}}^{**}$ | $(\Delta G_r^\circ + W_{\text{AAB}})^{**}$ |
|------------|----|---------------------------|-------------------------|-----------------------|--|
| A          | B  |                           |                         |                       |  |
| Mg         | Fe | 6.155 ± 0.646             | 3.610 ± 0.316           | 2.437                 | 6.047 ± 0.316                              |
| Mg         | Mn | 8.735 ± 0.587             | 5.842 ± 0.444           | 1.664                 | 7.506 ± 0.444                              |
| Fayalite   |    | $-RT \ln K_{\text{PN}}^*$ | $\Delta G_r^{\circ***}$ | $W_{\text{AAB}}^{**}$ | $(\Delta G_r^\circ + W_{\text{AAB}})^{**}$ |
| A          | B  |                           |                         |                       |  |
| Fe         | Mg | -2.429 ± 1.450            | -3.610 ± 0.316          | -0.175                | -3.785 ± 0.316                             |
| Fe         | Mn | 1.835 ± 0.213             | 2.229 ± 0.255           | -0.084                | 2.145 ± 0.255                              |

\* This study, \*\* Uchida *et al.* (1997) in kcal/mol

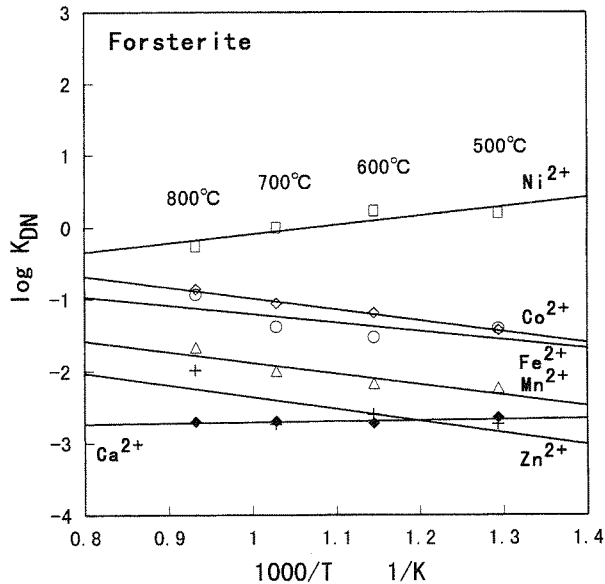


Fig. 3. Temperature dependence of the partition coefficient  $K_{PN}$  of cations between forsterite and aqueous chloride solution at 1 kb.

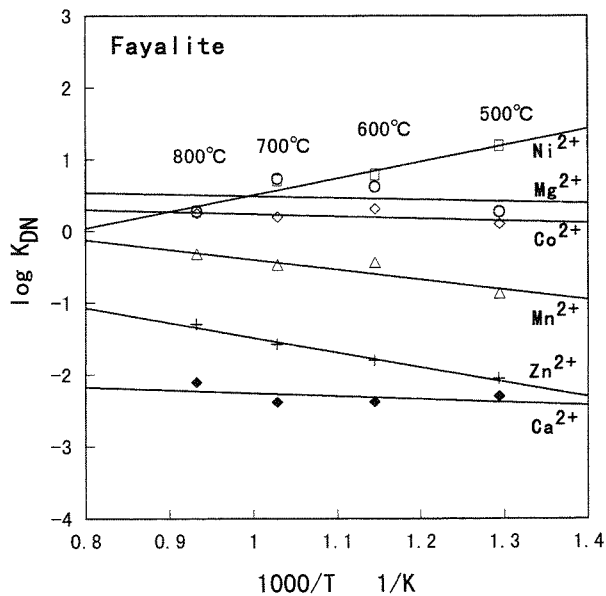


Fig. 4. Temperature dependence of the partition coefficient  $K_{PN}$  of cations between fayalite and aqueous chloride solution at 1 kb.

ている。

(3) フォルステライト系に対する PC-IR 曲線は、ファヤライト系の PC-IR 曲線よりも緩やかな勾配を示し、フォルステライトはファヤライトよりもイオン選択性が弱いことを示している。

(4) 温度上昇に伴い PC-IR 曲線の勾配は緩くなる傾向が見られる。すなわち、高温になるほどイオン半径の違いによる選択性の差が小さくなることを示している。

謝辞 本研究費の一部として文部省科学研究費

(基礎研究 C 課題番号: 09640576 内田悦生) および早稲田大学特定課題研究助成費 (課題番号: 99A-157 内田悦生) を使用した。

## 引用文献

- Boctor, N.Z. (1985): Rhodonite solubility and thermodynamic properties of aqueous  $MnCl_2$  in the system  $MnO-SiO_2-HCl-H_2O$ . *Geochim. Cosmochim. Acta*, **49**, 565-575.
- Boctor, N.Z., Popp, R.K. and Frantz, J.D. (1980): Mineral-solution equilibria IV. Solubilities and the thermodynamic properties of  $FeCl_2$  in the system  $Fe_2O_3-H_2O-HCl$ . *Geochim. Cosmochim. Acta*, **44**, 1509-1518.
- Burns, R.G. (1993): Mineralogical applications of crystal field theory. 2nd edition, pp. 551, Cambridge University press, Cambridge.
- Frantz, J.D. and Marshall, W.L. (1982), Electrical conductances and ionization constants of calcium chloride and magnesium chloride in aqueous solutions at temperatures to 600°C and pressures to 4000 bars. *Amer. J. Sci.*, **282**, 1666-1693.
- 角田康嗣, 内田悦生, 今井直哉 (1991): 3成分系固溶液に対する新たな熱力学モデル. *鉱物学雑誌*, **20**, 25-32.
- 木村 優 (1991): 溶液内の錯体化学入門. pp. 134, 共立出版, 東京.
- Lin, S. and Popp, R.K. (1984): Solubility and complexing of Ni in the system  $NiO-H_2O-HCl$ . *Geochim. Cosmochim. Acta*, **48**, 2713-2722.
- 松井義人 (1979): 地球の物質科学 III—岩石・鉱物の地球化学一, 岩波講座地球科学 4 (松井義人・坂野昇平編), 1-62, 165-189, 岩波書店, 東京.
- 松井義人, 坂野昇平 (1965): 結晶相互間における元素の分配 [I], *化学の領域* **22**, 44-62.
- Matsui, Y., Onuma, N., Higuchi, H. and Banno, S. (1977): Crystal structure control in trace element partition between crystal and magma. *Bull. Soc. Fr. Mineral. Cristallogr.*, **100**, 315-324.
- Shannon, R.D. and Prewitt, C.T. (1970): Revised values of effective ionic radii, *Acta. Crystallogr.*, **B26**, 1046-1048.
- Uchida, E., Goryozono, Y. and Naito, M. (1996): Aqueous speciation of magnesium, strontium, nickel and cobalt chlorides in hydrothermal solutions at 600°C and 1 kbar. *Geochem. J.*, **30**, 99-109.
- Uchida, E., Kitamura, Y. and Imai, N. (1997): Mixing properties of Fe-Mn-Mg olivine solid solution determined experimentally by ion exchange method. *J. Min. Petr. Econ. Geol.*, **92**, 142-153.
- Uchida, E., Naito, M. and Ueda, S. (1998): Aqueous speciation of zinc chloride in supercritical hydrothermal solutions from 500 to 700°C and 0.5 to 1.0 kb. *Geochem. J.*, **32**, 1-9.
- 内田悦生, 徳田吉範, 坂森徹平 (2000): 超臨界条件下におけるイルメナイトと塩化物水溶液間の元素分配に関する実験. *岩鉱*, **95**, 12-22.
- Uchida, E., Goryozono, Y., Naito, M. and Yamagami, M. (1995): Aqueous speciation of iron and manganese chlorides in hydrothermal solutions. *Geochem. J.*, **29**, 175-188.
- 山上順民 (1995): 超臨界熱水条件下における鉱物—熱水平衡実験解析システムの開発, 早稲田大学理工学研究科修士論文.



## Cation Leaching from the Basalt JB-1a by 2M NaCl Hydrothermal Solutions

Etsuo UCHIDA and Ken TSUTSUI

**Abstract:** The basalt JB-1a was reacted with 2M NaCl solutions, and the leaching behavior of the cations Na, K, Ca, Mg, Fe, Mn, Zn and Co was monitored. The experiments were carried out using standard cold-seal pressure vessels in the temperature range from 300 to 800°C under the constant pressure of 1000 bars and also in the pressure range from 500 to 1000 bars at 600°C.

The concentrations of Fe, Mn, Zn and Co in the hydrothermal solutions increased significantly with increasing temperature and with decreasing pressure. The thermodynamic analysis of the experimental results suggests that this is due to the formation of trichloro-complexes and also partly due to the temperature dependence of ion exchange between augite and aqueous chloride solution. The Na concentration in the aqueous solution decreases with increasing temperature and with decreasing pressure. On the other hand, the behavior of K, Ca and Mg is complex and their concentrations seem to be controlled by the coexisting minerals.

Judging from the experimental results, it is concluded that the transition elements are effectively leached from the basalt under higher temperatures and lower pressures. This means that higher temperature and lower pressure conditions are preferable for the production of ore-forming hydrothermal solutions.

### 1. Introduction

The information on the behavior of cations during the interaction between rocks and hydrothermal solutions is indispensable for the better understanding of the ore-forming process. Although many experimental studies of water-rock interactions have been conducted previously, studies in the supercritical region are limited. Experiments on the interaction between seawater and rhyolite, andesite, basalt and peridotite have been conducted by Hajash and Chandler (1981) in the temperature range from 200 and 500°C, 1000 bars. Whitney et al. (1985) carried out the experiments using synthetic granitic rocks in the temperature range from 400 to 700°C, 1000 bars. In the latter experiments, only iron was monitored among transition elements and the experimental pH was controlled to be low ( $0.67 < \text{pH} < 3.84$ ).

In this study, the basalt JB-1a, which is one of the geochemical standards prepared by the Geological Survey of Japan, was reacted with 2M NaCl solutions in the temperature range from 300 to 800°C and the pressure range from 500 to 1000 bars. The basalt JB-1a was selected as the solid starting material because it is rela-

tively rich in transition elements. As the previous studies have revealed that ore-forming fluids are usually rich in sodium and chlorine, NaCl solutions were selected as reactant solutions in the present study.

Recently Uchida et al. (1995, 1996 and 1998) revealed that the formation constant of trichloro-complexes of  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  and  $\text{Zn}^{2+}$  increases with increasing temperature and with decreasing pressure. Thus it is expected that these transition elements are effectively leached from rocks by hydrothermal solutions rich in chlorine at higher temperature and lower pressure conditions. The present study was carried out in order to confirm this expectation.

### 2. Experimental Procedures

The JB-1a prepared and delivered by the Geological Survey of Japan was used as the solid starting material. The JB-1a is augite-olivine basalt of Late Miocene occurring in Sasebo City, Nagasaki, Japan, which consists mainly of plagioclase, olivine and augite and is accompanied by small amounts of iron-titanium oxide, alkali feldspar and glass. The recommended value for the bulk chemical composition of the JB-1a is listed in Table 1 (Imai et al., 1995a and b). The JB-1a is relatively rich in transition elements; Co: 38.6ppm, Ni: 56.7ppm, Cu : 56.7 ppm and Zn: 82.1ppm. As the Ni and Cu concentrations in the aqueous chloride solutions after the experimental runs were extremely low, they were not considered in the present study. We carried out the bulk chemical analysis of

---

Received on December 3, 1999; accepted on March 10, 2000  
Department of Resources and Environmental Engineering,  
Waseda University, 3-4-1 Ohkubo, Shinjuku, Tokyo 169-  
8555, Japan [e-mail(EU):weuchida@mn.waseda.ac.jp]

Keywords: basalt, hydrothermal solution, cation leaching,  
transition element, trichloro-complex

the JB-1a by the ICP-AES after the dissolution by HF and HNO<sub>3</sub> solutions. The result is compared with the recommended values in Table 1. The agreement with the recommended value is good except for zinc. As the starting solution, 2M NaCl solutions prepared from reagent grade NaCl (>99.5%, Kokusan Chemicals) were used.

The water/rock ratio was fixed in the present experiment, that is, 60mg of JB-1a powder (<10µm in diameter) to 80µl of 2M NaCl solution. They were encapsulated into gold capsules with an outer diameter of 4.4mm, an inner diameter of 4.0mm and a length of ca. 40mm. Standard type cold seal pressure vessels were used for the hydrothermal reaction. In the experiments for the temperature dependence, temperatures were controlled in the range from 300 to 800°C under the constant pressure of 1000 bars. On the other hand, in the experiments for the pressure dependence, pressures were controlled in the range from 500 to 1000 bars under the constant temperature of 600°C. Based on the experiments for granitic compositions by Whitney et al. (1985), the run duration was fixed to 7 days for the experiments at the temperatures above 500°C, and 14 days for the experiments at lower temperatures. The temperature was measured with a chromel-alumel thermocouple attached to the outer wall

of the pressure vessel. The pressure was monitored with the Heize gauge.

At the end of a run, reaction was quenched by plunging the pressure vessel into cold water. The pressure vessel was cooled to the room temperature within a minute. After weighing capsule to check for leakage, the cold capsule was immediately opened and run products were washed away into beakers with distilled water. Then solid products were separated from the coexisting solution by filtration using a Millipore filter with a pore size of 0.45µm. The solid products were examined by the X-ray diffractometer (Rigaku Rad-1B) and the SEM equipped with EDS (Jeol JSM-5400 equipped with Link QX-200JI). The chemical composition of the constituent minerals was analyzed by the SEM equipped with EDS. The concentration of the cations (Na, K, Ca, Mg, Fe, Mn, Zn and Co) in the solid run products was determined by the ICP-AES (SII SPS-4000) equipped with an ultrasonic nebulizer after the dissolution with HF and HNO<sub>3</sub> solutions. The cation concentration in the filtrated solution was also determined by the ICP-AES.

Several additional experiments were conducted in order to measure the quench pH of the aqueous chloride solutions in equilibrium with the solids. The experimental method is the same as described above. After the run, the gold capsules were immediately punctured with a stainless steel needle and then the pH of the aqueous solutions leaked from the capsules was measured with a pH test paper.

Table 1 Chemical composition of JB-1a.

|                                 | Recommended Value* | This study |
|---------------------------------|--------------------|------------|
| SiO <sub>2</sub> (%)            | 52.41              | —          |
| TiO <sub>2</sub>                | 1.28               | —          |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>  | 14.45              | —          |
| ΣFe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 9.05               | 8.32       |
| MnO                             | 0.148              | 0.141      |
| MgO                             | 7.83               | 7.45       |
| CaO                             | 9.31               | 9.53       |
| Na <sub>2</sub> O               | 2.73               | 2.45       |
| K <sub>2</sub> O                | 1.40               | 1.46       |
| Co (ppm)                        | 38.6               | 40.2       |
| Cu                              | 56.7               | 67.4       |
| Ni                              | 139                | 140        |
| Zn                              | 82.1               | 159        |

\* Imai et al. (1995a, b)

### 3. Experimental Results

#### 3.1. Solid products

Minerals constituting the run products identified by the X-ray diffractometer are listed in Table 2. Plagioclase and augite are present in all runs. No olivine was confirmed in any run products. Montmorillonite was identified in the run products at temperatures lower than 600°C. On the other hand, amphibole appeared in the run products at temperatures above 600°C. Biotite is found in the run products at 700 and 800°C. Small

Table 2 Minerals constituting the run products.

|               | Plagioclase | Augite | Calcic Amphibole | Montmorillonite | Biotite | Ilmenite-Magnetite | Forsterite | Alkali feldspar |
|---------------|-------------|--------|------------------|-----------------|---------|--------------------|------------|-----------------|
| JB-1a         | ⊙           | ⊙      |                  |                 |         | △                  | △          | △               |
| 300°C, 1kb    | ⊙           | ○      |                  | ○               |         | △                  |            | △               |
| 400°C, 1kb    | ⊙           | ○      |                  | ⊙               |         | △                  |            |                 |
| 500°C, 1kb    | ⊙           | ○      | △                | ⊙               |         | △                  |            |                 |
| 600°C, 1kb    | ⊙           | ○      | ○                | ○               |         | △                  |            |                 |
| 700°C, 1kb    | ⊙           | ○      | ⊙                |                 | ○       | △                  |            |                 |
| 800°C, 1kb    | ⊙           | △      | ⊙                |                 | △       | △                  |            |                 |
| 600°C, 0.5kb  | ⊙           | ○      | ○                | ○               |         | △                  |            |                 |
| 600°C, 0.75kb | ⊙           | ○      | ○                | ○               |         | △                  |            |                 |

major ⊙ >> ○ >> △ minor

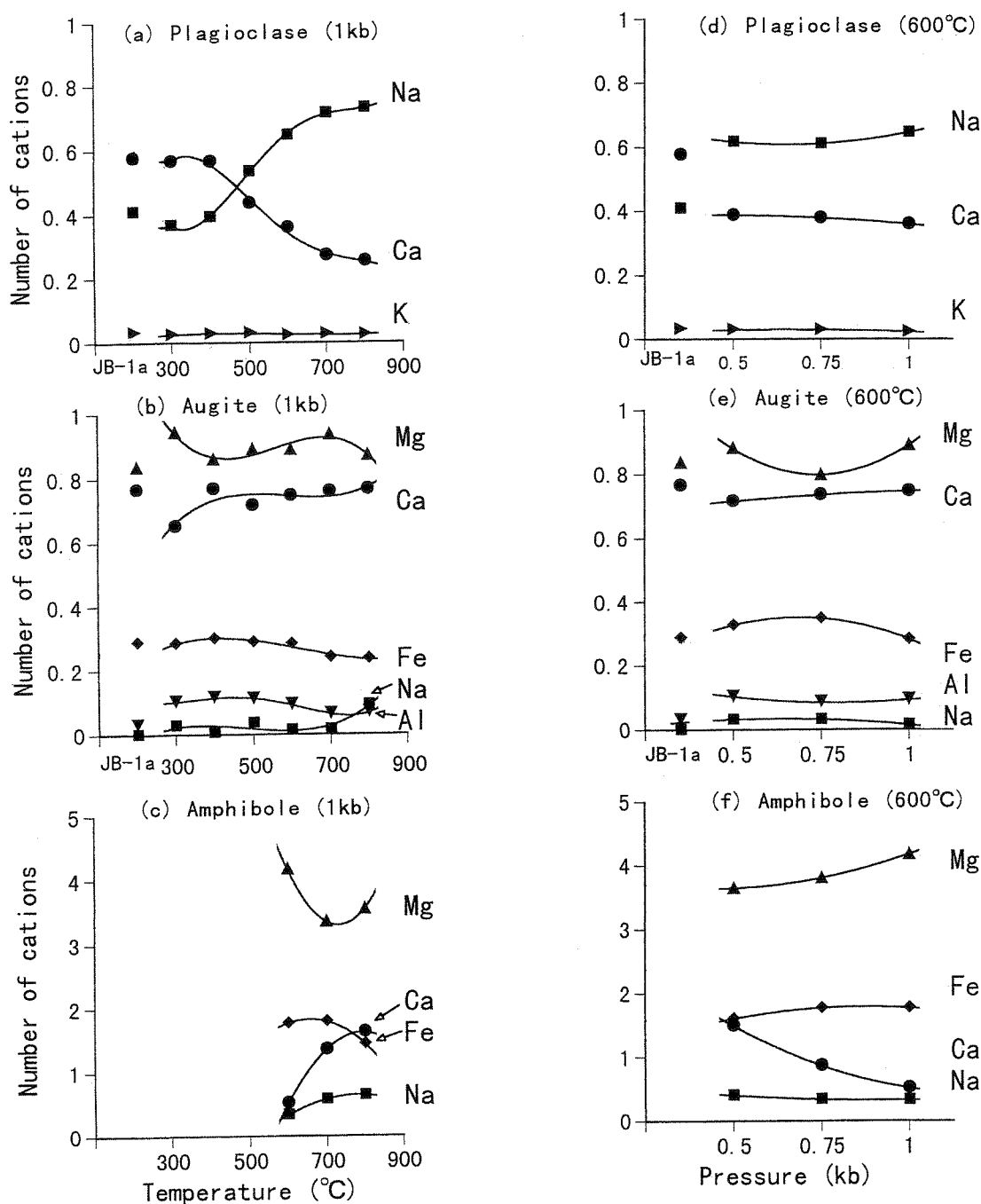


Fig. 1 Chemical compositions of the minerals constituting the run products. (a) and (d) Number of cations in plagioclase on the basis of 8 oxygen atoms, (b) and (e) number of cations in augite on the basis of 6 oxygen atoms and (c) and (f) number of cations in amphibole on the basis of 23 oxygen atoms. (a), (b) and (c) at 1000 bars, and (d), (e) and (f) at 600 °C.

amounts of magnetite and ilmenite were also confirmed in all runs by the SEM equipped with EDS.

Figure 1 shows the compositional changes of plagioclase, augite and amphibole with temperature and pressure. Plagioclase becomes rich in an albite component with increasing temperature and slightly with decreasing pressure. The compositional change of augite is not so

distinct, but the Ca content seems to increase slightly with increasing temperature. In the case of amphibole, the Ca and Na contents increase considerably with increasing temperature and with decreasing pressure.

### 3. 2. Aqueous solution chemistry

The concentrations of the cations in the aqueous chlo-

Table 3 Concentrations of the cations in the run products and aqueous chloride solutions after the runs, and distribution coefficients.

| Run No.          | 1      | 2      | 3      | 4      | 5      | 6      | 7      | 8      | 9      | 10     | 11     | 12     | 13     | 14     | 15     | 16     | 17     | 18     | 19     | 20     |
|------------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| Temp. (°C)       | 300    | 300    | 400    | 400    | 500    | 500    | 500    | 600    | 600    | 600    | 700    | 700    | 800    | 800    | 800    | 600    | 600    | 600    | 600    | 600    |
| Pressure (kb)    | 1.0    | 1.0    | 1.0    | 1.0    | 1.0    | 1.0    | 1.0    | 1.0    | 1.0    | 1.0    | 1.0    | 1.0    | 1.0    | 1.0    | 0.5    | 0.5    | 0.5    | 0.5    | 0.75   | 0.75   |
| Duration(days)   | 14     | 14     | 14     | 14     | 7      | 7      | 7      | 7      | 7      | 7      | 7      | 7      | 7      | 7      | 7      | 7      | 7      | 7      | 7      | 7      |
| Na solution      | 42480  | 42930  | 41770  | 41200  | 40960  | 40090  | 40800  | 39480  | 38530  | 38490  | 36150  | 37700  | 35060  | 33430  | 39470  | 36410  | 37230  | 38750  | 38370  | 38990  |
| rock             | 19660  | 18500  | 21090  | 18860  | 21810  | 22260  | 24110  | 22710  | 20810  | 23260  | 28750  | 29920  | 34800  | 34170  | 29030  | 26020  | 26900  | 25030  | 24050  | 29580  |
| K <sub>D</sub> * | 2.160  | 2.321  | 1.980  | 2.185  | 1.878  | 1.801  | 1.692  | 1.739  | 1.852  | 1.655  | 1.257  | 1.260  | 1.008  | 0.978  | 1.360  | 1.399  | 1.384  | 1.548  | 1.595  | 1.318  |
| K solution       | 2601   | 2516   | 5286   | 4976   | 6773   | 6790   | 6511   | 6115   | 6260   | 6532   | 5077   | 5488   | 6091   | 6947   | 6381   | 6057   | 6091   | 5791   | 4615   | 4830   |
| rock             | 8456   | 8503   | 5433   | 5431   | 3780   | 4078   | 4077   | 4575   | 3759   | 3595   | 5127   | 5120   | 3524   | 2671   | 4109   | 4221   | 4210   | 4781   | 5464   | 5605   |
| K <sub>D</sub>   | 0.308  | 0.296  | 0.973  | 0.916  | 1.792  | 1.665  | 1.597  | 1.337  | 1.665  | 1.817  | 0.990  | 1.064  | 1.728  | 2.601  | 1.553  | 1.435  | 1.447  | 1.211  | 0.845  | 0.862  |
| Ca solution      | 894    | 894    | 782    | 728    | 515    | 398    | 462    | 304    | 352    | 462    | 602    | 410    | 1139   | 1249   | 599    | 564    | 603    | 245    | 367    | 320    |
| rock             | 56610  | 55730  | 52610  | 53800  | 55860  | 58990  | 59090  | 50590  | 58660  | 59090  | 61200  | 62690  | 65070  | 63230  | 62760  | 60370  | 59190  | 61070  | 58180  | 66550  |
| K <sub>D</sub>   | 0.016  | 0.016  | 0.015  | 0.014  | 0.009  | 0.007  | 0.008  | 0.005  | 0.006  | 0.006  | 0.010  | 0.007  | 0.018  | 0.020  | 0.010  | 0.009  | 0.010  | 0.004  | 0.006  | 0.005  |
| Mg solution      | 57.0   | 81.9   | 38.8   | 45.6   | 29.2   | 26.6   | 21.8   | 25.08  | 27.53  | 35.2   | 44.9   | 38.0   | 40.0   | 30.4   | 42.6   | 50.2   | 58.1   | 25.4   | 39.1   | 22.8   |
| rock             | 41570  | 39050  | 40530  | 39160  | 40590  | 45760  | 43240  | 41250  | 36060  | 40160  | 46440  | 44650  | 47110  | 47360  | 48440  | 44450  | 44380  | 44730  | 41640  | 48220  |
| K <sub>D</sub>   | 0.0014 | 0.0021 | 0.001  | 0.0012 | 0.0007 | 0.0006 | 0.0005 | 0.0006 | 0.0008 | 0.0009 | 0.0010 | 0.0009 | 0.0008 | 0.0006 | 0.0009 | 0.0011 | 0.0013 | 0.0006 | 0.0009 | 0.0005 |
| Mn solution      | 11.3   | 9.3    | 46.2   | 37.8   | 100    | 92.5   | 104    | 136    | 175    | 169    | 248    | 248    | 351    | 324    | 308    | 282    | 303    | 169    | 201    | 175    |
| rock             | 985    | 971    | 1131   | 918    | 1024   | 988    | 1040   | 741    | 835    | 1040   | 730    | 808    | 660    | 658    | 691    | 682    | 659    | 815    | 694    | 850    |
| K <sub>D</sub>   | 0.011  | 0.010  | 0.041  | 0.041  | 0.098  | 0.094  | 0.100  | 0.153  | 0.236  | 0.202  | 0.340  | 0.307  | 0.532  | 0.493  | 0.446  | 0.414  | 0.460  | 0.207  | 0.290  | 0.206  |
| Fe solution      | 7.8    | 22.0   | 85.8   | 60.1   | 426    | 290    | 404    | 2496   | 2419   | 1939   | 5357   | 5039   | 6418   | 6183   | 3461   | 2873   | 3485   | 2768   | 3496   | 3062   |
| rock             | 54570  | 55230  | 54400  | 51660  | 53930  | 57960  | 58150  | 45800  | 55920  | 58150  | 52880  | 54830  | 53980  | 53930  | 58440  | 54660  | 53650  | 55070  | 50320  | 57450  |
| K <sub>D</sub>   | 0.0001 | 0.0004 | 0.0016 | 0.0012 | 0.0079 | 0.0050 | 0.0070 | 0.0475 | 0.0528 | 0.0347 | 0.1013 | 0.0919 | 0.1189 | 0.1147 | 0.0592 | 0.0526 | 0.0650 | 0.0503 | 0.0695 | 0.0533 |
| Co solution      | <0.01  | <0.01  | <0.01  | 0.05   | <0.01  | 0.23   | 0.6    | 1.25   | 1.52   | 0.71   | 2.00   | 2.87   | 4.28   | 6.71   | 3.93   | 1.98   | 2.33   | 0.22   | 1.2    | 1.24   |
| rock             | 58.4   | 43.3   | 55.9   | 44.6   | 46.7   | 55.3   | 55.0   | 44.5   | 39.2   | 55.0   | 50.0   | 56.8   | 57.0   | 53.5   | 50.6   | 56.9   | 50.1   | 55.8   | 50.0   | 61.8   |
| K <sub>D</sub>   | 0.000  | 0.000  | 0.000  | 0.001  | 0.000  | 0.004  | 0.011  | 0.023  | 0.034  | 0.018  | 0.040  | 0.051  | 0.075  | 0.125  | 0.078  | 0.035  | 0.046  | 0.004  | 0.024  | 0.020  |
| Zn solution      | 1.65   | 1.53   | 6.35   | 7.22   | 13.4   | 3.52   | 27.2   | 18.8   | 26.4   | 25.0   | 38.8   | 45.4   | 57.9   | 86.8   | 32.3   | 38.4   | 37.5   | 23.1   | 26.5   | 21.0   |
| rock             | 157    | 143    | 138    | 144    | 115    | 147    | 174    | 134    | 103.4  | 123    | 119    | 87.2   | 87.7   | 81.1   | 109.4  | 72.9   | 83.5   | 139    | 156    | 149    |
| K <sub>D</sub>   | 0.011  | 0.011  | 0.046  | 0.050  | 0.117  | 0.024  | 0.156  | 0.141  | 0.256  | 0.203  | 0.327  | 0.516  | 0.662  | 1.071  | 0.295  | 0.527  | 0.449  | 0.167  | 0.170  | 0.141  |
| Recovery (%)     | 98.2   | 99.2   | 100.0  | 98.2   | 100.1  | 97.7   | 99.3   | 99.2   | 97.4   | 96.9   | 96.9   | 99.7   | 100.3  | 96.6   | 102.5  | 94.3   | 97.4   | 99.3   | 97.1   | 97.7   |

\*K<sub>D</sub> (Distribution Coefficient) = (C<sub>i</sub> in solution / C<sub>i</sub> in rock)

(Concentration : ppm)

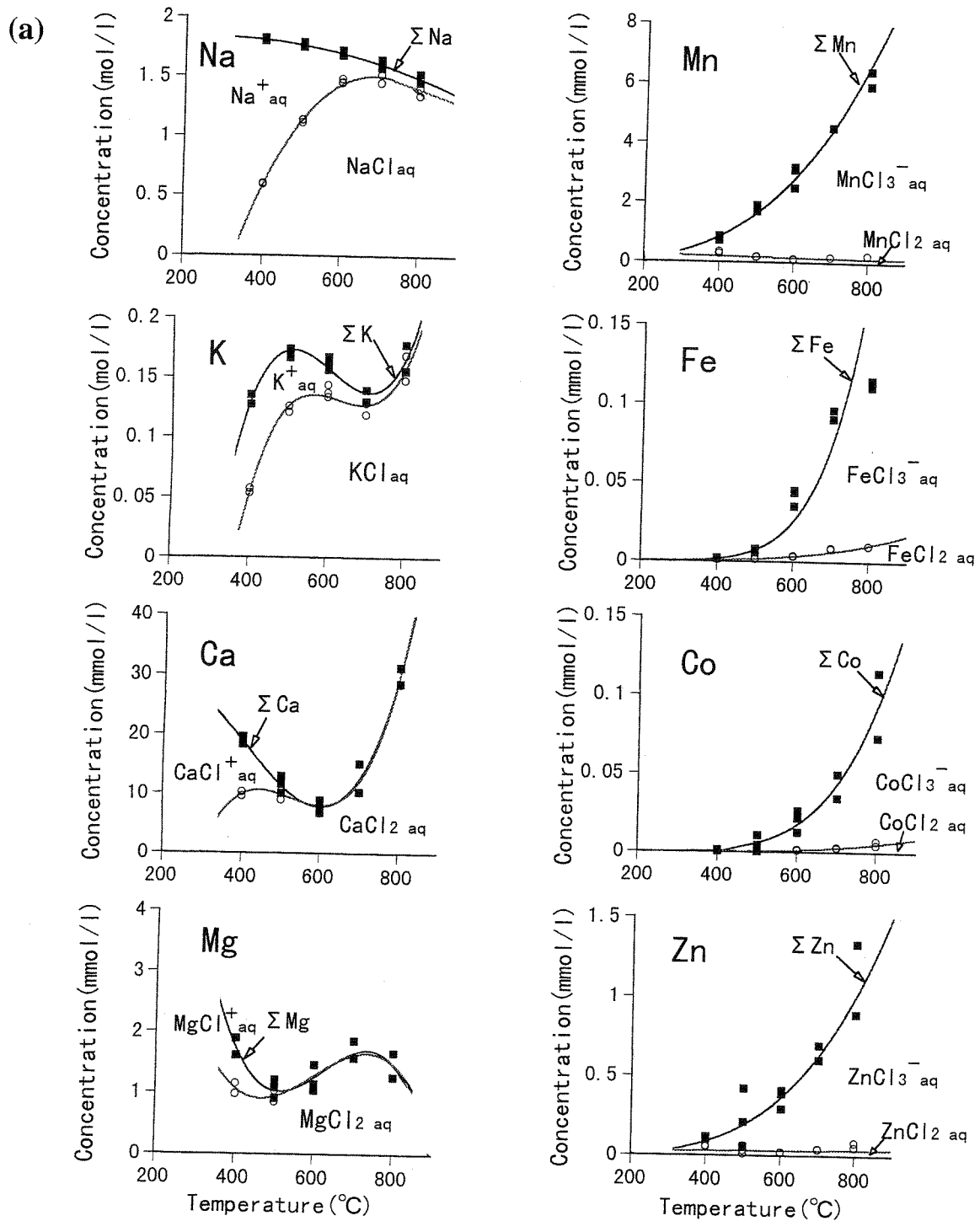


Fig. 2 Concentrations of the cations in the aqueous chloride solutions. (a) Temperature dependence at 1000 bars, and (b) pressure dependence at 600 °C.

ride solutions are summarized in Table 3 and also shown in Figure 2.

The Na concentration in the aqueous chloride solutions decreases monotonously with increasing temperature and with decreasing pressure. This is due to ion exchange

with plagioclase, and an albite component in plagioclase increases with increasing temperature and with decreasing pressure as shown in Figure 1. On the other hand, K, Ca and Mg show complicated behavior. The K concentration increases generally with increasing temperature except for

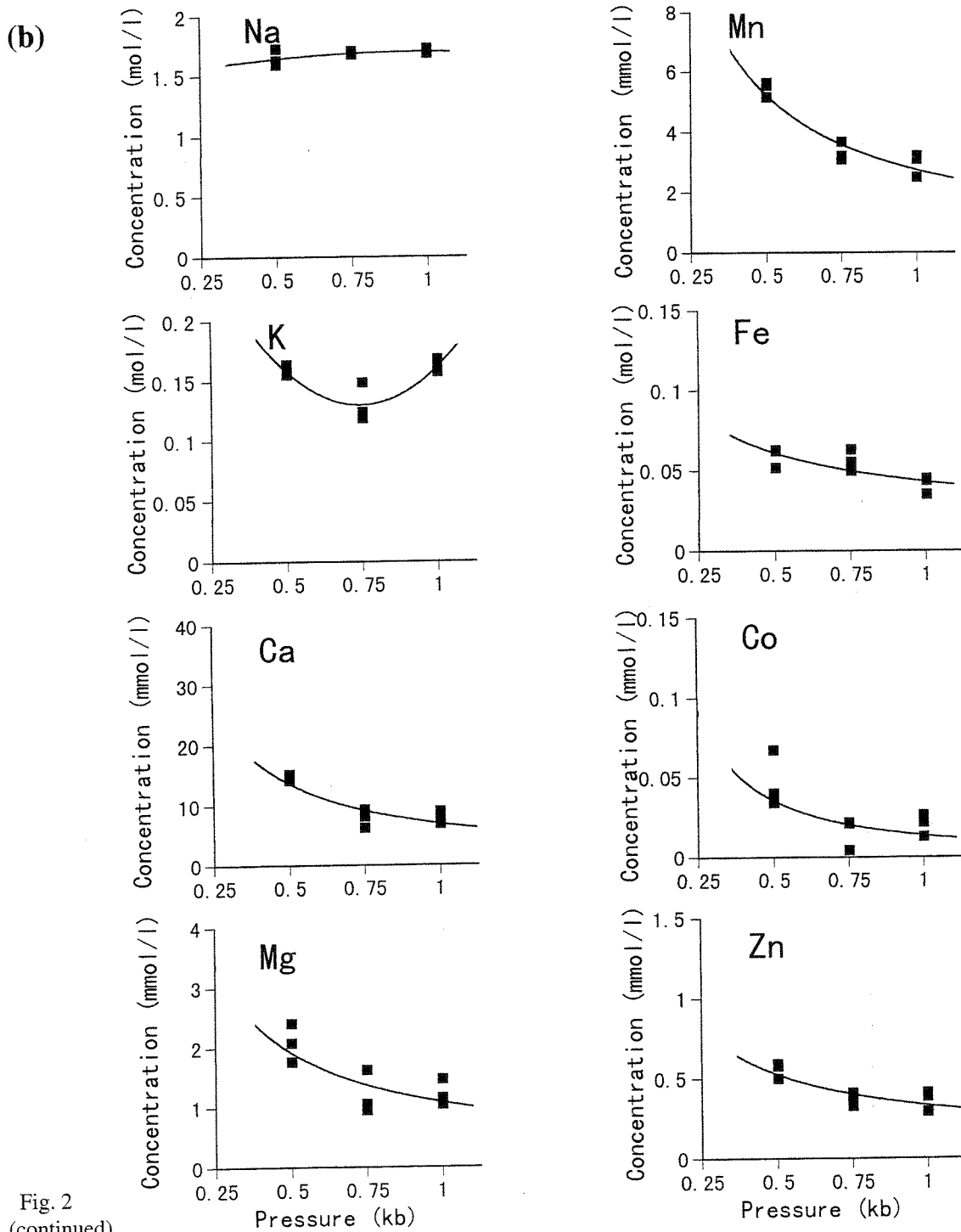


Fig. 2  
(continued)

the temperatures around 700°C. The general increase of K in the aqueous solution may be explained by the replacement of K by Na in plagioclase and glass. The decrease of K around 700°C may reflect the formation of biotite. For the pressure dependence, the K concentration shows a parabola-shape with the minimum turning point at 750

bars. The Ca concentration decreases with increasing temperature up to 600°C, but then turns to increase. This may be explained by the ion exchange of Ca by Na in plagioclase. For the pressure dependence, the Ca concentration decreases with increasing pressure. The Mg concentration decreases drastically up to 500°C, but then increases

slightly. The Mg decrease up to 500°C may be due to the formation of montmorillonite. For the pressure dependence, the Mg concentration decreases with increasing pressure. For the transition elements Mn, Fe, Co and Zn, their concentrations increase significantly with increasing temperature and with decreasing pressure. This will be explained mainly by the formation of trichloro-complexes as will be described later.

3.3. Quench pH of aqueous chloride solutions

Figure 3 shows the quench pH of the aqueous chloride solutions measured immediately after the experiments using a pH test paper.

The quench pH ranges from 4 to 6.4, and tends to decrease with increasing temperature and slightly with decreasing pressure. If there was no back reaction during quench, an aqueous species  $HCl_{aq}$  is negligible in the thermodynamic analysis of the experimental results as described later.

The charge balance of the cations is also shown in Table 3. It is defined as the percentage of the total charge of cations in the aqueous solution after the run against that of cation ( $Na^+$ ) in the starting aqueous solution (2M). The charge balance in the almost all runs was nearly 100%. This also suggests that the concentration of  $HCl_{aq}$  in the aqueous chloride solution is negligible.

4. Discussions

4.1. Bulk distribution coefficient

The partitioning of the cations between the basalt JB-1a and the aqueous chloride solutions will be considered in this section.

The bulk distribution coefficient  $K_{D,i}$  is defined in this study as follows:

$$K_{D,i} = C_{i,sol} / C_{i,rock} \tag{1}$$

where  $C_{i,sol}$  designates a weight concentration of element

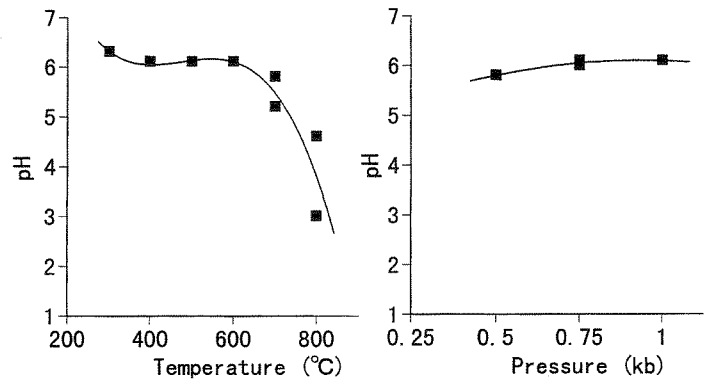


Fig. 3 Quench pH of the aqueous chloride solutions measured immediately after the runs.

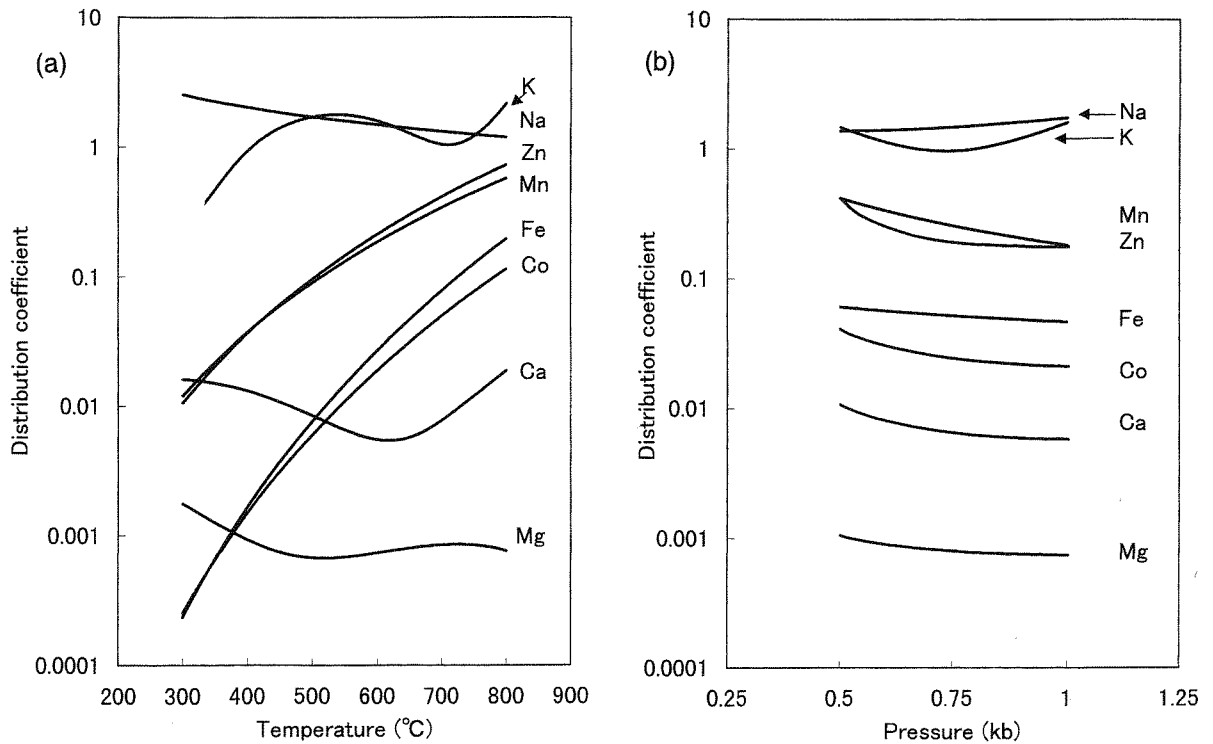


Fig. 4 (a) Temperature and (b) pressure dependence of the distribution coefficients of cations between JB-1a and aqueous chloride solution.

$i$  in the aqueous solution and  $C_{i,rock}$  a weight concentration of element  $i$  in the rock.

Table 3 and Figure 4 summarize the distribution coefficients obtained from the present experiments. The distribution coefficients are high for Na and K, but low for Ca and Mg. Especially Mg strongly prefers to remain in the rock as mafic minerals such as augite, amphibole and biotite. For the transition elements Zn, Mn, Fe and Co, their distribution coefficients are low at the lower temperatures, but increase significantly with increasing temperature. They also increase with decreasing pressure. Zn and Mn have relatively larger distribution coefficients compared with Fe and Co.

In general, the effect of the pressure decrease from 1000 to 500 bars on the cation distribution seems to correspond to the temperature increase from 600 to 700°C.

#### 4. 2. Aqueous speciation

The experimental results were analyzed thermodynamically taking into account the aqueous speciation. Calculation was carried out only for the experimental results at 1000 bars because of the unreliability of the thermodynamic data for dissociation or formation constants of the aqueous chloride species at 500 and 750 bars, 600°C.

It is well known that ion association and ion complexing prevail in aqueous chloride solutions under supercritical conditions. For example, in the case of 2M NaCl aqueous solution using the dissociation constant of  $\text{NaCl}_{aq}$  by Quist and Marshall (1968), it is obtained that 33% of Na in the aqueous chloride solution exists as neutral species at 400°C, 1000 bars and the value increases up to 99% at 700°C, 1000 bars. In the case of  $\text{FeCl}_2$  and  $\text{MnCl}_2$  aqueous solutions, almost all Fe and Mn seem to exist as neutral species even at 400°C and 1000 bars (Boctor, 1985; Boctor et al., 1980). However, Fahlquist and Popp (1989) and Uchida et al. (1995, 1996 and 1998) suggested that transition elements form trichloro-complexes in the NaCl-bearing aqueous chloride solutions under supercritical conditions. Furthermore Uchida et al. (1996) suggested that  $\text{Ca}^{2+}$  and  $\text{Mg}^{2+}$  do not form trichloro-complexes. For the better interpretation of the present experimental results, the calculation of aqueous speciation was carried out.

In this study, the following 19 aqueous species were taken into account:  $\text{Cl}^-_{aq}$ ,  $\text{Na}^+_{aq}$ ,  $\text{NaCl}^0_{aq}$ ,  $\text{K}^+_{aq}$ ,  $\text{KCl}^0_{aq}$ ,  $\text{Ca}^{2+}_{aq}$ ,  $\text{CaCl}^+_{aq}$ ,  $\text{CaCl}_2^0_{aq}$ ,  $\text{Mg}^{2+}_{aq}$ ,  $\text{MgCl}^+_{aq}$ ,  $\text{MgCl}_2^0_{aq}$ ,  $\text{FeCl}_2^0_{aq}$ ,  $\text{FeCl}_3^-_{aq}$ ,  $\text{MnCl}_2^0_{aq}$ ,  $\text{MnCl}_3^-_{aq}$ ,  $\text{ZnCl}_2^0_{aq}$ ,  $\text{ZnCl}_3^-_{aq}$ ,  $\text{CoCl}_2^0_{aq}$  and  $\text{CoCl}_3^-_{aq}$ . Among these aqueous

Table 4 Formation or dissociation constants for the aqueous species used in the present study.

|                        |   | log K    |       |       |        |        |
|------------------------|---|----------|-------|-------|--------|--------|
|                        |   | 400°C    | 500°C | 600°C | 700°C  | 800°C  |
| $\text{NaCl}_{aq}$     | $= \text{Na}^+_{aq} + \text{Cl}^-_{aq}$     | *1 -0.80 | -2.10 | -3.62 | -4.88  | -5.79  |
| $\text{KCl}_{aq}$      | $= \text{K}^+_{aq} + \text{Cl}^-_{aq}$      | *2 -0.97 | -2.27 | -3.60 | -4.84  | -5.99  |
| $\text{CaCl}_{2aq}$    | $= \text{CaCl}^+_{aq} + \text{Cl}^-_{aq}$   | *3 -1.17 | -2.76 | -4.54 | -6.01  | -7.08  |
| $\text{CaCl}^+_{aq}$   | $= \text{Ca}^{2+}_{aq} + \text{Cl}^-_{aq}$  | *3 -2.91 | -5.32 | -8.09 | -10.37 | -12.02 |
| $\text{MgCl}_{2aq}$    | $= \text{MgCl}^+_{aq} + \text{Cl}^-_{aq}$   | *3 -1.17 | -2.76 | -4.54 | -6.01  | -7.08  |
| $\text{MgCl}^+_{aq}$   | $= \text{Mg}^{2+}_{aq} + \text{Cl}^-_{aq}$  | *3 -2.80 | -5.71 | -9.07 | -11.84 | -13.85 |
| $\text{MnCl}_3^-_{aq}$ | $= \text{MnCl}_2^0_{aq} + \text{Cl}^-_{aq}$ | *4 -0.2  | -1.3  | -2.3  | -2.9   | -3.5   |
| $\text{FeCl}_3^-_{aq}$ | $= \text{FeCl}_2^0_{aq} + \text{Cl}^-_{aq}$ | *4 0.2   | -0.9  | -1.9  | -2.5   | -3.1   |
| $\text{CoCl}_3^-_{aq}$ | $= \text{CoCl}_2^0_{aq} + \text{Cl}^-_{aq}$ | *4 0     | -1.1  | -2.1  | -2.7   | -3.3   |
| $\text{ZnCl}_3^-_{aq}$ | $= \text{ZnCl}_2^0_{aq} + \text{Cl}^-_{aq}$ | *4 0     | -1.1  | -2.1  | -2.7   | -3.3   |

\*1 Quist and Marshall (1968),

\*2 Franck (1956),

\*3 Frantz and Marshall (1982),

\*4 Uchida et al. (1995, 1996 and 1998)

species, the following 9 mass balance equations are written:

$$\Sigma M_{\text{Na}} = M(\text{Na}^+_{aq}) + M(\text{NaCl}_{aq}) \quad (2)$$

$$\Sigma M_{\text{K}} = M(\text{K}^+_{aq}) + M(\text{KCl}_{aq}) \quad (3)$$

$$\Sigma M_{\text{Ca}} = M(\text{Ca}^{2+}_{aq}) + M(\text{CaCl}^+_{aq}) + M(\text{CaCl}_2^0_{aq}) \quad (4)$$

$$\Sigma M_{\text{Mg}} = M(\text{Mg}^{2+}_{aq}) + M(\text{MgCl}^+_{aq}) + M(\text{MgCl}_2^0_{aq}) \quad (5)$$

$$\Sigma M_{\text{Mn}} = M(\text{MnCl}_2^0_{aq}) + M(\text{MnCl}_3^-_{aq}) \quad (6)$$

$$\Sigma M_{\text{Fe}} = M(\text{FeCl}_2^0_{aq}) + M(\text{FeCl}_3^-_{aq}) \quad (7)$$

$$\Sigma M_{\text{Co}} = M(\text{CoCl}_2^0_{aq}) + M(\text{CoCl}_3^-_{aq}) \quad (8)$$

$$\Sigma M_{\text{Zn}} = M(\text{ZnCl}_2^0_{aq}) + M(\text{ZnCl}_3^-_{aq}) \quad (9)$$

$$\begin{aligned} \text{and } \Sigma M_{\text{Cl}} = & M(\text{NaCl}_{aq}) + M(\text{KCl}_{aq}) + M(\text{CaCl}^+_{aq}) \\ & + M(\text{MgCl}^+_{aq}) + 2M(\text{CaCl}_2^0_{aq}) + 2M(\text{MgCl}_2^0_{aq}) \\ & + 2M(\text{MnCl}_2^0_{aq}) + 2M(\text{FeCl}_2^0_{aq}) + 2M(\text{CoCl}_2^0_{aq}) \\ & + 2M(\text{ZnCl}_2^0_{aq}) + 3M(\text{MnCl}_3^-_{aq}) + 3M(\text{FeCl}_3^-_{aq}) \\ & + 3M(\text{CoCl}_3^-_{aq}) + 3M(\text{ZnCl}_3^-_{aq}) = 2 \quad (10) \end{aligned}$$

where  $M(i)$  stands for the molarity of an aqueous species  $i$  and  $\Sigma M_i$  the total molarity of  $i$ -bearing aqueous species.

In addition, the following 10 mass action equations can be written:

$$K(\text{NaCl}_{aq}) = a(\text{Na}^+_{aq}) \cdot a(\text{Cl}^-_{aq}) / a(\text{NaCl}_{aq}) \quad (11)$$

$$K(\text{KCl}_{aq}) = a(\text{K}^+_{aq}) \cdot a(\text{Cl}^-_{aq}) / a(\text{KCl}_{aq}) \quad (12)$$

$$K(\text{CaCl}^+_{aq}) = a(\text{Ca}^{2+}_{aq}) \cdot a(\text{Cl}^-_{aq}) / a(\text{CaCl}^+_{aq}) \quad (13)$$

$$K(\text{CaCl}_2^0_{aq}) = a(\text{CaCl}^+_{aq}) \cdot a(\text{Cl}^-_{aq}) / a(\text{CaCl}_2^0_{aq}) \quad (14)$$

$$K(\text{MgCl}^+_{aq}) = a(\text{Mg}^{2+}_{aq}) \cdot a(\text{Cl}^-_{aq}) / a(\text{MgCl}^+_{aq}) \quad (15)$$

$$K(\text{MgCl}_2^0_{aq}) = a(\text{MgCl}^+_{aq}) \cdot a(\text{Cl}^-_{aq}) / a(\text{MgCl}_2^0_{aq}) \quad (16)$$

$$K(\text{MnCl}_3^-_{aq}) = a(\text{MnCl}_3^-_{aq}) / \{a(\text{MnCl}_2^0_{aq}) \cdot a(\text{Cl}^-_{aq})\} \quad (17)$$

$$K(\text{FeCl}_3^-_{aq}) = a(\text{FeCl}_3^-_{aq}) / \{a(\text{FeCl}_2^0_{aq}) \cdot a(\text{Cl}^-_{aq})\} \quad (18)$$

$$K(\text{CoCl}_3^-_{aq}) = a(\text{CoCl}_3^-_{aq}) / \{a(\text{CoCl}_2^0_{aq}) \cdot a(\text{Cl}^-_{aq})\} \quad (19)$$

$$\text{and } K(\text{ZnCl}_3^-_{aq}) = a(\text{ZnCl}_3^-_{aq}) / \{a(\text{ZnCl}_2^0_{aq}) \cdot a(\text{Cl}^-_{aq})\} \quad (20)$$

where  $K(i)$  is the dissociation or formation constant of aqueous species  $i$  and  $a(i)$  for the activity of aqueous



Table 5 Concentrations of the aqueous species obtained by the thermodynamic calculation using the formation or dissociation constants listed in Table 4.

| Run No.                                     | 3       | 4       | 5       | 6       | 7       | 8       | 9       | 10      | 11      | 12      | 13      | 14      |
|---|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|
| Temp.(°C)                                   | 400     | 400     | 500     | 500     | 500     | 600     | 600     | 600     | 700     | 700     | 800     | 800     |
| Pressure(kb)                                | 1.0     | 1.0     | 1.0     | 1.0     | 1.0     | 1.0     | 1.0     | 1.0     | 1.0     | 1.0     | 1.0     | 1.0     |
| NaCl (mol/l)                                | 2.0     | 2.0     | 2.0     | 2.0     | 2.0     | 2.0     | 2.0     | 2.0     | 2.0     | 2.0     | 2.0     | 2.0     |
| NaCl <sub>aq</sub>                          | 0.59700 | 0.58630 | 1.13660 | 1.11260 | 1.13190 | 1.47810 | 1.44410 | 1.45150 | 1.44750 | 1.51810 | 1.40890 | 1.34430 |
| Na <sup>+</sup> <sub>aq</sub>               | 1.21990 | 1.20570 | 0.64490 | 0.63110 | 0.64270 | 0.23900 | 0.23190 | 0.22290 | 0.12500 | 0.12150 | 0.11630 | 0.10980 |
| KCl <sub>aq</sub>                           | 0.05676 | 0.05323 | 0.12570 | 0.12600 | 0.12080 | 0.13350 | 0.13680 | 0.14360 | 0.11870 | 0.12820 | 0.14800 | 0.16890 |
| K <sup>+</sup> <sub>aq</sub>                | 0.07843 | 0.07403 | 0.04751 | 0.04761 | 0.04569 | 0.02290 | 0.02331 | 0.02341 | 0.01112 | 0.01113 | 0.00774 | 0.00875 |
| CaCl <sub>2aq</sub>                         | 0.01017 | 0.00944 | 0.01143 | 0.00884 | 0.01026 | 0.00656 | 0.00744 | 0.00862 | 0.01492 | 0.01017 | 0.02830 | 0.03103 |
| CaCl <sup>+</sup> <sub>aq</sub>             | 0.00882 | 0.00824 | 0.00141 | 0.00109 | 0.00127 | 0.00013 | 0.00014 | 0.00016 | 0.00010 | 0.00006 | 0.00012 | 0.00013 |
| Ca <sup>2+</sup> <sub>aq</sub>              | 0.00052 | 0.00049 | 3.3E-06 | 2.5E-06 | 3.0E-06 | 1.2E-08 | 1.3E-08 | 1.4E-08 | 9.1E-10 | 5.2E-10 | 3.3E-10 | 3.4E-10 |
| MgCl <sub>2aq</sub>                         | 0.00097 | 0.00114 | 0.00113 | 0.00103 | 0.00084 | 0.00102 | 0.00112 | 0.00144 | 0.00184 | 0.00156 | 0.00164 | 0.00125 |
| MgCl <sup>+</sup> <sub>aq</sub>             | 0.00058 | 0.00069 | 0.00007 | 0.00007 | 0.00005 | 0.00001 | 0.00001 | 0.00001 | 3.3E-06 | 2.6E-06 | 1.6E-06 | 1.2E-06 |
| Mg <sup>2+</sup> <sub>aq</sub>              | 0.00004 | 0.00005 | 7.1E-08 | 6.5E-08 | 5.3E-08 | 7.3E-11 | 7.8E-11 | 9.1E-11 | 1.1E-12 | 7.7E-13 | 6.6E-14 | 4.8E-14 |
| MnCl <sub>3<sup>-</sup></sub> <sub>aq</sub> | 0.00052 | 0.00042 | 0.00166 | 0.00153 | 0.00172 | 0.00240 | 0.00308 | 0.00298 | 0.00435 | 0.00435 | 0.00616 | 0.00567 |
| MnCl <sub>2aq</sub>                         | 0.00032 | 0.00027 | 0.00017 | 0.00015 | 0.00017 | 0.00008 | 0.00010 | 0.00010 | 0.00017 | 0.00016 | 0.00023 | 0.00023 |
| FeCl <sub>3<sup>-</sup></sub> <sub>aq</sub> | 0.00060 | 0.00042 | 0.00610 | 0.00414 | 0.00578 | 0.04139 | 0.04004 | 0.03210 | 0.08738 | 0.08244 | 0.10520 | 0.10070 |
| FeCl <sub>2aq</sub>                         | 0.00094 | 0.00066 | 0.00153 | 0.00105 | 0.00146 | 0.00330 | 0.00327 | 0.00262 | 0.00854 | 0.00778 | 0.00977 | 0.01005 |
| CoCl <sub>3<sup>-</sup></sub> <sub>aq</sub> | 0       | 3.8E-07 | 0       | 3.4E-06 | 0.00001 | 0.00002 | 0.00002 | 0.00001 | 0.00003 | 0.00005 | 0.00007 | 0.00011 |
| CoCl <sub>2aq</sub>                         | 0       | 3.8E-07 | 0       | 5.4E-07 | 1.4E-06 | 1.0E-06 | 1.3E-06 | 5.9E-07 | 2.0E-06 | 2.8E-06 | 4.0E-06 | 0.00001 |
| ZnCl <sub>3<sup>-</sup></sub> <sub>aq</sub> | 0.00005 | 0.00006 | 0.00018 | 0.00005 | 0.00036 | 0.00027 | 0.00038 | 0.00036 | 0.00056 | 0.00065 | 0.00084 | 0.00125 |
| ZnCl <sub>2aq</sub>                         | 0.00006 | 0.00006 | 0.00003 | 0.00001 | 0.00006 | 0.00001 | 0.00002 | 0.00002 | 0.00003 | 0.00004 | 0.00005 | 0.00008 |
| Cl <sup>-</sup> <sub>aq</sub>               | 1.30770 | 1.28890 | 0.68590 | 0.67420 | 0.68190 | 0.21790 | 0.21180 | 0.21100 | 0.04390 | 0.04520 | 0.01190 | 0.01100 |

(mol/l)

species i. In this study, molality is assumed to be equal to molarity because the ion concentration in the aqueous solution is not so high. The dissociation constant for NaCl<sub>aq</sub> and KCl<sub>aq</sub> were taken from Quist and Marshall (1968) and Franck (1956), respectively, and those for CaCl<sup>+</sup><sub>aq</sub>, CaCl<sub>2aq</sub>, MgCl<sup>+</sup><sub>aq</sub> and MgCl<sub>2aq</sub> from Frantz and Marshall (1982). The formation constants for trichloro-complexes of the transition elements were estimated from the experimental results of Uchida et al. (1995, 1996 and 1998) and the values used in this calculation are listed in Table 4. The calculation of aqueous speciation was not conducted for 300°C, 1000 bars because the dissociation of FeCl<sub>2aq</sub>, MnCl<sub>2aq</sub>, ZnCl<sub>2aq</sub> and CoCl<sub>2aq</sub> is expected not to be negligible at 300°C, 1000 bars but also no reliable data is available at present.

The concentration of the 19 aqueous species can be obtained by solving simultaneously the above 9 mass balance equations and the 10 mass action equations. In the calculation, the activity coefficient for the neutral species was assumed to be unity, and that for the charged species was obtained using the Debye-Hückel equation (see for example Uchida et al., 1995).

The result of the calculation is summarized in Table 5 and also shown in Figure 2. Ca<sup>2+</sup><sub>aq</sub> and Mg<sup>2+</sup><sub>aq</sub> are neglected in the figure due to their extremely low concentrations. CaCl<sub>2aq</sub> and MgCl<sub>2aq</sub> become dominant at the temperatures above 500°C, and also NaCl<sub>aq</sub> and KCl<sub>aq</sub> at the temperatures above 600°C.

In the experiments, plagioclase is present in the all run

products. Therefore, the Na/Ca ratio of the aqueous chloride solutions should be controlled by plagioclase. The Na/(Na+Ca) molar ratios of the aqueous chloride solution after the run are high (>0.979) in all runs. According to the ion exchange experiments of plagioclase by Orville (1972) at 700°C, 2000 bars and by Morinaga (1996) at 600 and 700°C, 1000 bars using 2M chloride solutions under the quartz saturation condition, plagioclase in equilibrium with the aqueous chloride solution should be rich in the albite component (>0.95). However, plagioclase of the present run products has the composition ranging from 0.3 to 0.8 in Na/(Na+Ca) molar ratio. This may be partly due to the undersaturation with respect to quartz, but rather this seems to suggest that the chemical equilibrium between plagioclase and the aqueous chloride solutions was not attained. This may be due to the slow diffusion rate of Na and Ca in plagioclase.

For the transition elements Mn, Fe, Co and Zn, their trichloro-complexes become dominant at the temperatures above 500°C. The increase of Mn and Zn seems to be attributable to the formation of trichloro-complexes. The concentrations of their neutral species MnCl<sub>2aq</sub> and ZnCl<sub>2aq</sub> are nearly constant in the temperature range from 400 to 800°C. Therefore, the increase of solubility of Mn and Zn at higher temperatures can be explained by the formation of their trichloro-complexes.

In the case of Fe and Co, the concentrations of their neutral species FeCl<sub>2aq</sub> and CoCl<sub>2aq</sub> also increase gradually with increasing temperature. As augite is found in

all runs, this may suggest the temperature dependence of ion exchange of Fe and Co between augite and aqueous chloride solution. Thus the increase of Fe and Co in the aqueous chloride solutions with increasing temperature seems to be attributable not only to the formation of trichloro-complex but also to the temperature dependence of ion exchange between augite and aqueous chloride solution.

**Acknowledgements:** This study was financially supported in part by a Grant-in-Aid for Scientific Research from the Ministry of Education (No.09640576, E.U.) and by a Grant-in-Aid for Specific Research Project from Waseda University (Project No.98A-578, E.U.).

#### References

- Boctor, N. Z. (1985) Rhodonite solubility and thermodynamic properties of aqueous  $MnCl_2$  in the system  $MnO-SiO_2-HCl-H_2O$ . *Geochim. Cosmochim. Acta*, 49, 565–575.
- Boctor, N. Z., Popp, R. K. and Frantz, J. D. (1980) Mineral-solution equilibria IV. Solubilities and the thermodynamic properties of  $FeCl_2^\circ$  in the system  $Fe_2O_3-H_2-H_2O-HCl$ . *Geochim. Cosmochim. Acta*, 44, 1509–1518.
- Fahlquist, L. S. and Popp, R. K. (1989) The effect of NaCl on bunsenite solubility and Ni-complexing in supercritical aqueous fluids. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 53, 989–995.
- Franck, E. U. (1956) Hochverdichteter Wasserdampf - I. Elektrolytische Leitfähigkeit in  $KCl-H_2O$ -Lösungen bis  $750^\circ C$ . *Zeits. Phys. Chem.*, 8, 92–106.
- Frantz, J. D. and Marshall, W. L. (1982) Electrical conductances and ionization constants of calcium chloride and magnesium chloride in aqueous solutions at temperatures to  $600^\circ C$  and pressures to 4000 bars. *Amer. Jour. Sci.*, 282, 1666–1693.
- Hajash, A. and Chandler, G. W. (1981) An experimental investigation of high-temperature interactions between seawater and rhyolite, andesite, basalt and peridotite. *Contrib. Mineral. Petrol.*, 78, 240–254.
- Imai, N., Terashima, S. and Ando, A. (1995a) 1994 compilation values for GSJ reference samples, "Igneous rock series". *Geochem. Jour.*, 29, 91–95.
- Imai, N., Terashima, S. and Ando, A. (1995b) 1994 compilation of analytical data for minor and trace elements in seventeen GSJ geochemical reference samples, "Igneous rock series". *Geostandards Newsletter*, 19, 135–213.
- Morinaga, S. (1996) Ion Exchange Experiments between Aqueous Chloride Solutions and Feldspar and Biotite. Master thesis, Waseda University, 110 p. (in Japanese).
- Orville, P. M. (1972) Plagioclase cation exchange equilibria with aqueous chloride solution: Results at  $700^\circ C$  and 2000 bars in the presence of quartz. *Amer. Jour. Sci.*, 272, 234–272.
- Quist, A. and Marshall, W.L. (1968) Electrical conductances of aqueous sodium chloride solutions from 0 to  $800^\circ C$  and at pressures to 4000 bars. *Jour. Phys. Chem.*, 72, 684–703.
- Uchida, E., Goryozono, Y., Naito, M. and Yamagami, M. (1995) Aqueous speciation of iron and manganese chlorides in supercritical hydrothermal solutions. *Geochem. Jour.*, 29, 175–188.
- Uchida, E., Goryozono, Y. and Naito, M. (1996) Aqueous speciation of magnesium, strontium, nickel and cobalt chlorides in hydrothermal solutions at  $600^\circ C$  and 1 kbar. *Geochem. Jour.*, 30, 99–109.
- Uchida, E., Naito, M. and Ueda, S. (1998) Aqueous speciation of zinc chloride in supercritical hydrothermal solutions from 500 to  $700^\circ C$  and 0.5 to 1.0 kb. *Geochem. Jour.*, 32, 1–9.
- Whitney, J. A., Hemly, J. J. and Simon, F. O. (1985) The concentration of iron in chloride solutions equilibrated with synthetic granitic compositions: The sulfur-free system. *Econ. Geol.*, 80, 444–460.

(Editorial handling : Hitoshi Chiba)