
超臨界条件下における岩石・鉱物・マグマと
熱水間における元素分配実験

課題番号 15340189

平成 15 年度～平成 18 年度科学研究費補助金
(基盤研究(B)一般) 研究成果報告書

平成 19 年 3 月

研究代表者 内田悦生

早稲田大学理工学術院教授

<はしがき>

岩石・鉱物・マグマと熱水間における元素分配は、鉱床の生成や岩石の熱水変質過程を理解する上で必要である重要な情報の一つである。本研究では、各種鉱物を用いて塩化物水溶液との間における2価金属元素の多元素同時分配実験を行い、元素分配を支配する要因を明らかにするとともに、鉱物の集合体である岩石を用いて塩化物水溶液との間における元素分配実験を行い、元素分配挙動を明らかにすることを目的とした。本研究期間では、実験対象鉱物として閃亜鉛鉱、ザクロ石、スピネル、磁鉄鉱、ヘデン輝石、透閃石、金雲母、滑石および緑泥石を用いて鉱物-熱水間の元素分配実験を行った。また、岩石に関しては日本岩石標準試料の一つであるJG-1aを用いてNaCl水溶液との間における元素分配の温度依存性に関する実験を行った。上記実験に対しては、テストチューブ型の高圧高温反応容器を用いて、主として1kb、500~800℃の条件下において実験を実施した。また、本研究では、上記実験に対する圧力依存性を調べるためにピストンシリンダ型高圧反応装置を導入したが、実験装置の不具合や各種消耗品の成形寸法における不具合があり、その問題解決に3年近くの歳月を要し、最終年度にやっとピストンシリンダ型高圧反応装置が使用できるようになったばかりである。それゆえ本装置を用いては多くの実験を実施するに至らなかった。

研究組織

研究代表者：内田悦生（早稲田大学理工学術院教授）

交付決定額（配分額）

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
平成15年度	14,200,000	0	14,200,000
平成16年度	1,000,000	0	1,000,000
平成17年度	1,000,000	0	1,000,000
平成18年度	700,000	0	700,000
総計	16,900,000	0	16,900,000

研究発表(学会誌等)

- (1) Uchida, E, Haitani, T., Suetsugu, T., Kashima, T. and Tsutsui, K. (2003) Experiments on the element distribution between the granodiorite JG-1a and 2M NaCl hydrothermal solution at temperatures of 300 to 800°C and a pressure of 1kb. Resource Geology, 53, 155-162.
- (2) 尾形正樹・内田悦生 (2004) SUPCRT98(修正版 SUPCRT92)の熱力学的データセットの信頼性 -地熱系における鉱物飽和度指数計算による検証-. 資源地質, 54, 47-60.
- (3) 内田悦生・高橋千代子・大田知昌 (2004) 超臨界条件下におけるスピネル族鉱物(スピネル、磁鉄鉱)と2M塩化物水溶液間における2価金属イオンの同時分配実験. 岩石鉱物科学, 33, 1-11.
- (4) 内田悦生・福間通之・佐藤文俊・遠藤彰 (2004) 超臨界条件下における閃亜鉛鉱およびザクロ石と2M塩化物水溶液間における2価金属イオンの同時分配実験. 岩石鉱物科学, 33, 151-162.
- (5) 内田悦生・植草淳一・片岡輔 (2005) 超臨界条件下におけるヘデン輝石および透閃石と2M塩化物水溶液間における2価金属イオンの同時分配実験. 岩石鉱物科学, 34, 233-241.
- (6) 内田悦生・松本公平 (2006) 超臨界条件下における金雲母と2M塩化物水溶液間における2価金属イオンの同時分配実験. 岩石鉱物科学, 35, 197-206.
- (7) 内田悦生・丸尾晃一 (投稿中) 超臨界条件下における滑石および緑泥石と2M塩化物水溶液間における2価金属イオンの同時分配実験. 岩石鉱物科学。

Experiments on the Element Distribution between the Granodiorite JG-1a and 2M NaCl Hydrothermal Solution at Temperatures of 300 to 800°C and a Pressure of 1 kb

Etsuo UCHIDA, Takuro HAITANI, Takayuki SUETSUGU,
Takahiro KASHIMA and Ken TSUTSUI

Department of Resources and Environmental Engineering, Waseda University, 3-4-1 Ohkubo, Shinju-ku, Tokyo 169-8555, Japan [e-mail: weuchida@waseda.jp]

Received on May 20, 2002; accepted on May 6, 2003

Abstract: The distribution of Na, K, Ca, Mg, Mn and Fe between the granodiorite JG-1a, one of the geochemical standard rocks, and 2M NaCl aqueous solution was experimentally determined at temperatures of 300 to 800°C and a pressure of 1 kb using standard cold seal-type pressure vessels. The solid run products melted partially at 800°C. Only K shows a significantly different behavior from the experiments using the basalt JB-1a (Uchida and Tsutsui, 2000) due to the presence of orthoclase in the JG-1a. The transition elements tend to be preferably partitioned into the aqueous chloride solutions with increasing temperature. At 800°C and 1 kb, the Fe concentration of the aqueous chloride solutions reached up to 5,000 ppm, and the Mn concentration up to 350 ppm. The distribution coefficient, $K_{D,i} = C_{i,sol}/C_{i,rock}$, is in the order of Na>K=Mn=Ca>Fe≈Mg at 300°C, but changed in the order of Mn>N=K≈Fe>Ca>Mg at 800°C. The distribution coefficients of the divalent cations for the JG-1a are higher than those for the JB-1a. The distribution coefficient of the transition elements, Fe and Mn, increases significantly with increasing temperature. The thermodynamic analysis for aqueous speciation revealed that this is attributable to the formation of the tri-chloro complexes of the transition elements at higher temperatures.

Keywords: granodiorite, hydrothermal solution, element partition, supercritical condition, chloride complex, aqueous speciation

1. Introduction

The information on the element partition between rocks and hydrothermal solutions is indispensable for the better understanding of the formation process of hydrothermal ore deposits. However, few experimental studies on the element distribution between acidic rocks and hydrothermal solutions under supercritical conditions have been conducted until now (e.g., Whitney et al., 1985). Uchida and Tsutsui (2000) has carried out such an experiment using the basalt JB-1a, one of the geochemical standard rock samples prepared by the Geological Survey of Japan (Imai et al., 1995a, 1995b), and demonstrated that transition elements such as Fe, Mn, Zn and Co are leached considerably from the rock by 2M NaCl aqueous solution and that their concentrations in the solution increase significantly with increasing temperature. Such results for the transition elements have been predicted by the experiments of Uchida et al. (1995, 1998) dealing with the formation of tri-chloro complex of the transition elements under supercritical hydrothermal conditions.

Many hydrothermal deposits are considered to have been formed in close association with granitic rocks.

Therefore, in the present study, the granodiorite JG-1a, one of the geochemical standard rock samples, was used as a reactant instead of the basalt JB-1a, and the partition behavior of elements between the rock and aqueous chloride solution was compared with the JB-1a.

2. Experimental Method

2.1. Starting materials

One of the geochemical standard rocks, JG-1a which is prepared and distributed by the Geological Survey of Japan, is used as a starting material. The JG-1a is a powdered sample prepared from the Sori Granodiorite (granite is the preferable name for this rock) of Cretaceous to Paleogene age in Tochigi Prefecture, Japan. The rock consists mainly of quartz, orthoclase, plagioclase, biotite and a small amount of hornblende (< 1 vol %) (Geological Survey of Japan, 1992) and belongs to ilmenite-series granitic rocks. Apatite, zircon, ilmenite, allanite and tourmaline are found as accessory minerals. The recommended value for the chemical composition of the JG-1a is shown in Table 1. The content of transition elements, Fe, Mn, Co, Ni and Zn in the JG-1a is considerably lower (2.02 % as Fe₂O₃, 0.057 % as MnO, 5.90 ppm, 6.91 ppm and 36.5 ppm, respectively) than that of the JB-1a (8.97 % as

Table 1 Recommend value for the chemical composition of the JG-1a and JB-1a (Imai et al., 1995a, 1995b).

	JG-1a	JB-1a
SiO ₂ (wt%)	72.30	52.41
TiO ₂	0.25	1.28
Al ₂ O ₃	14.30	14.45
Fe ₂ O ₃	0.51	2.55
FeO	1.36	5.78
MnO	0.057	0.148
MgO	0.69	7.83
CaO	2.13	9.31
Na ₂ O	3.39	2.73
K ₂ O	3.96	1.40
P ₂ O ₅	0.083	0.260
H ₂ O ⁺	0.59	0.92
H ₂ O ⁻	0.12	0.92
Co (ppm)	5.90	38.6
Ni	6.91	139
Zn	36.5	82.1

Fe₂O₃, 0.148 % as MnO, 38.6 ppm, 13.9 ppm and 82.1 ppm, respectively). Biotite is the dominant transition element-bearing phase in the JG-1a.

As the case of Uchida and Tsutsui (2000), 2M NaCl aqueous solution prepared from reagent grade NaCl was used as a reactant solution.

2.2. Experimental procedure

In the present study, the solution/rock ratio was fixed. Sixty milligram of the JG-1a powder was encapsulated with 80 µl of 2M NaCl aqueous solution into gold capsule with 4.4 mm o.d., 4.0 mm i.d. and 35 to 40 mm in length. The standard cold-seal type pressure vessel and an electric furnace were used for the hydrothermal treatment. In order to diminish the temperature gradient along the vessel, the pressure vessel was settled horizontally and stainless steel rod with 5 mm ϕ \times 120 mm was also inserted into the vessel with a charged gold capsule. The temperature and pressure were monitored with a chromel-alumel thermocouple attached to the outer wall of the vessel and with a Heize gauge, respectively. The experimental temperature was controlled at 300, 400, 500, 600, 700 and 800°C and the pressure was fixed at 1000 bars. Run was set to 7 to 14 days depending on the temperature.

After the run, the pressure vessel was immediately immersed into cold water. The charged capsule was checked for leakage by comparing the weight before and after the run. Then the capsule was opened and run products were washed away into a beaker with distilled water using an injector. Solid run products were separated from the aqueous solutions with a Millipore filter with a pore size of 0.45 µm. The solid products were identified by the X-ray diffractometer (RIGAKU RAD-1B). After dissolution with HF+HNO₃ solution, the bulk chemical composition of the solid products was determined by the ICP-AES

Table 2 Identified phases of the JG-1a and the run products.

	Identified Phases
JG-1a	Quartz, Plagioclase, Orthoclase, Biotite
300°C	Quartz, Plagioclase, Orthoclase, Biotite
400°C	Quartz, Plagioclase, Orthoclase, Biotite
500°C	Quartz, Plagioclase, Orthoclase, Biotite
600°C	Quartz, Plagioclase, Orthoclase, Biotite
700°C	Quartz, Plagioclase, Biotite, Amphibole
800°C	Quartz, Plagioclase, Biotite, Amphibole, Glass

(SII SPS-4000) equipped with an ultrasonic nebulizer. The chemical composition of the minerals constituting the solid products was analyzed by the EDS (LINK QX-200JI) equipped with SEM (JEOL JSM-5400). After dilution with distilled water to a constant volume, the filtrated solution was analyzed for the cations, Na, K, Ca, Mg, Fe, Mn, Co, Ni and Zn by the ICP-AES (SII SPS-4000).

Additional experiments were conducted at each temperature for the quench pH measurement of the aqueous solutions after reaction. After the runs, the gold capsules were punctured with a stainless steel needle. The quench pH of the solutions leaked from the gold capsules was measured with a pH test paper.

3. Experimental Results

3.1. Solid run products

As mentioned above, the JG-1a consists mainly of quartz, orthoclase, plagioclase and biotite. No change in the constituent minerals was observed for the run products between 300 and 600°C (Table 2). On the other hand, amphibole appeared in the run products at 700°C. At 800°C, the run products show partial melting and orthoclase disappeared instead of appearance of amphibole.

Figure 1 shows the compositional change of plagioclase, orthoclase and biotite, which existed in the starting materials during experiment at each temperature. The chemical composition of plagioclase shows no significant change with temperature below 700°C, but abruptly increased in the Ca/(Ca+Na) ratio at 800°C probably due to a partial melting of the JG-1a. The Na/(Na+K) molar ratio of orthoclase increases gradually with increasing temperature up to 600°C, but changed drastically between 600 and 700°C. The Mg/(Mg+Fe) molar ratio of biotite increases slightly at higher temperatures.

3.2. Quench pH of solutions

The quench pH of the solutions was measured immediately after the run. The quench pH of the solutions remains nearly constant (5.8–6.4) below 600°C but decreases considerably at higher temperatures (Fig. 2). The pH reached 1.5 at 800°C. Such a tendency is similar to the case for the JB-1a.

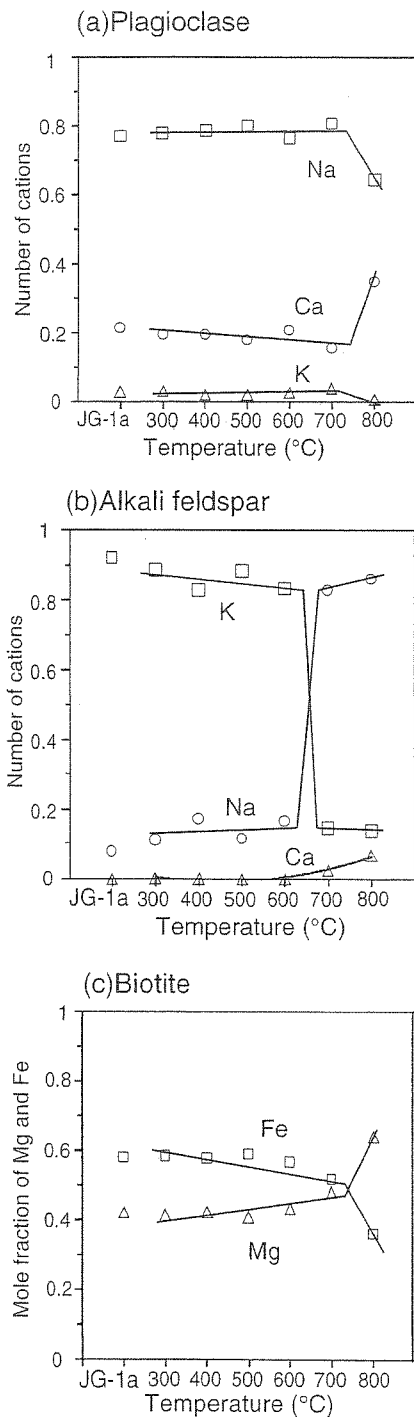


Fig. 1 Chemical compositions of (a) plagioclase, (b) alkali feldspar and (c) biotite in the solid run products determined by EDS.

3.3. Cation concentration in the aqueous chloride solutions

The experimental results are summarized in Table 3 and are shown in Figure 3. The recovery for the cation, which is calculated from the total cation charge in the

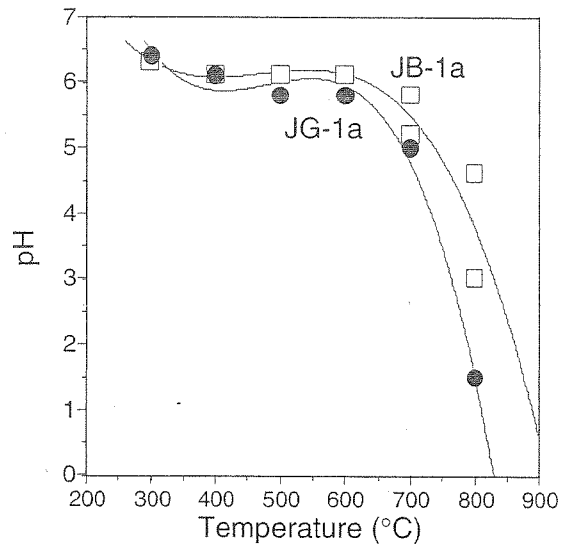


Fig. 2 Quench pH of the aqueous chloride solutions measured with a pH test paper (solid circles). The results for the JB-1a are also shown with open squares (Uchida and Tsutsui, 2000).

solutions, is also shown in Table 3. The recovery ranges from 92 to 104 %. As the concentration of Ni, Co and Zn was too low to measure by ICP-AES, they were neglected in Table 3. Therefore, results for Na, K, Ca, Mg, Mn and Fe are reported here. The results for the JB-1a are also shown in Figure 3 for comparison.

Na: The concentration of Na decreases monotonously with increasing temperature due to ion exchange with orthoclase and plagioclase. The concentration of Na in the solutions for the JG-1a is lower than that for the JB-1a. This is ascribed to the presence of orthoclase in the JG-1a. In the case of JG-1a, the concentration of K in the solutions increases with increasing temperature up to 700°C, whereas the concentration of Na decreases. This can be explained by the Na-K exchange between orthoclase and aqueous chloride solution.

K: The concentration and behavior of K are considerably different from the case of JB-1a. As mentioned above, this is attributable to the Na-K exchange between orthoclase and aqueous chloride solution. The abrupt decrease at 800°C may be related to the partial melting of the JG-1a.

Ca: The behavior is similar to the JB-1a. In contrast to K, the concentration of Ca decreases with increasing temperature up to 600°C and then increases at higher temperatures.

Mg: Magnesium shows a different behavior from the JB-1a. The concentration of Mg remains low (a few tens of ppm) below 700°C but increases significantly between 700 and 800°C.

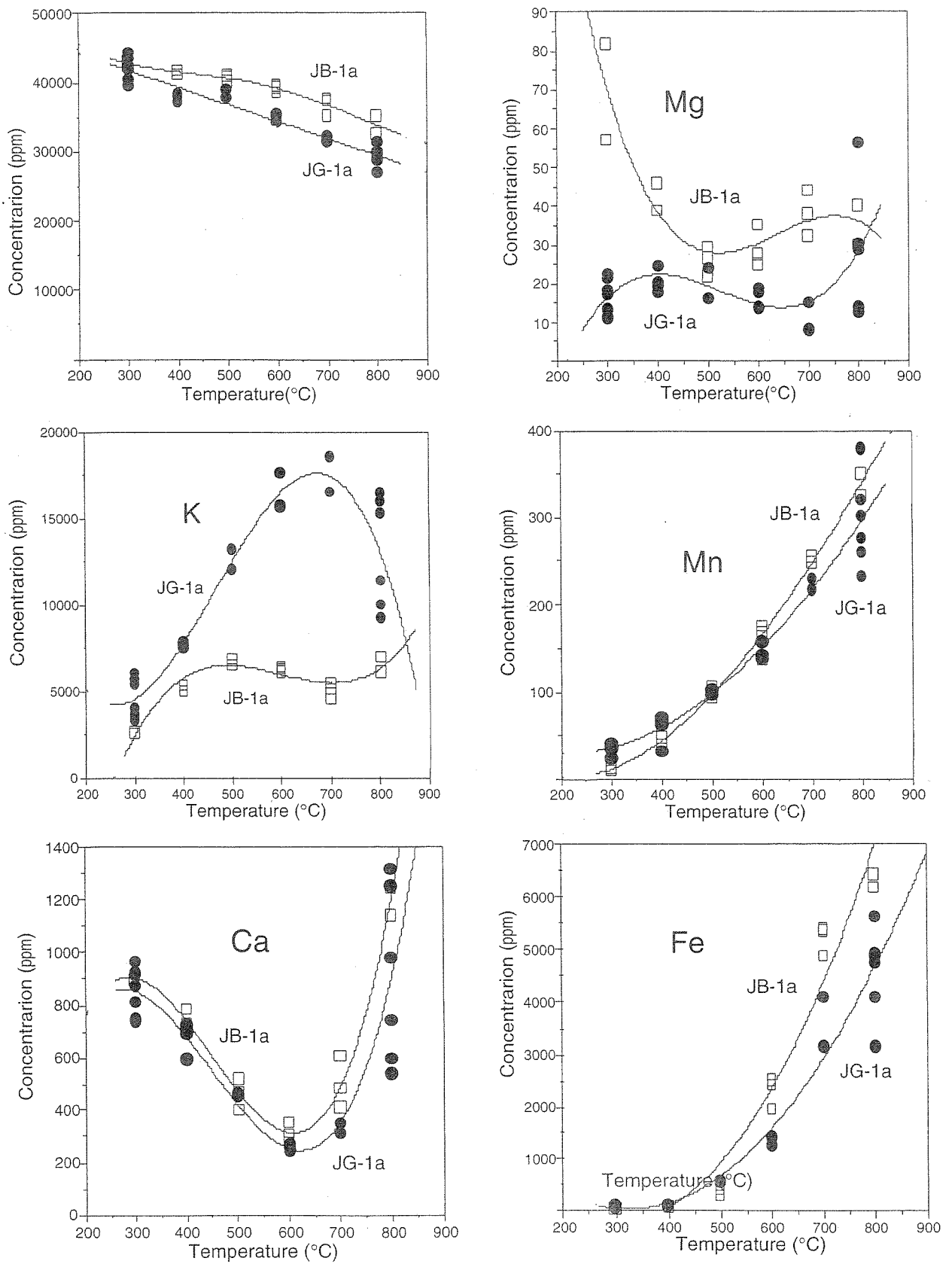


Fig. 3 Temperature dependence of the cation concentration in the aqueous chloride solutions after the reaction with the JG-1a at 1 kb (solid circles). The experimental results for the JB-1a are also shown with open squares (Uchida and Tsutsui, 2000).

Table 3 Element concentrations in the solid run products and in the aqueous chloride solutions, and the distribution coefficients between the JG-1a and aqueous chloride solutions (ppm).

Run No.	S-1	S-2	S-3	K-9	K-10	K-21	K-22	S-4	S-5	K-11	K-23	K-24
Temp. (°C)	300	300	300	300	300	300	300	400	400	400	400	400
Pressure (kbar)	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
NaCl (mol/l)	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
Time (days)	14	14	14	14	14	14	14	14	14	14	14	14
Na solution	40350	39600	43430	44360	42465	43506	41945	37020	37240	38384	37955	38005
Na rock	14910	16790	20467	14814	16812	16308	19020	23360	23300	17634	19246	20236
Na K	2.706	2.359	2.122	2.994	2.526	2.668	2.205	1.585	1.598	2.177	1.972	1.878
K solution	3324	3696	3949	6030	3399	5690	5411	7781	7709	7505	7650	7703
K rock	19700	20820	25470	17526	17814	18618	22368	18830	18750	16416	17562	17226
K K	0.1687	0.1775	0.1550	0.3441	0.1908	0.3056	0.2419	0.4132	0.4111	0.4572	0.4356	0.4472
Ca solution	735.4	744.6	808.1	1432.5	911.5	872.5	921.3	585.4	592.2	960.0	685.2	701.5
Ca rock	10040	11010	11250	7836	7686	7890	8796	11270	11300	7938	7876	7752
Ca K	0.0732	0.0676	0.0718	0.1828	0.1186	0.1106	0.1047	0.0519	0.0524	0.1209	0.0870	0.0905
Mg solution	17.28	18.25	13.23	11.50	10.75	22.50	21.25	19.93	19.35	17.75	24.50	24.25
Mg rock	3020	2598	2618	2214	2010	2886	2726	3134	3010	2226	2889	2924
Mg K	0.0057	0.0070	0.0051	0.0052	0.0053	0.0078	0.0078	0.0064	0.0064	0.0080	0.0085	0.0083
Mn solution	39	34	39	23	36	34	38	67	71	31	65	62
Mn rock	278	277	401	324	294	240	258	359	366	282	335	326
Mn K	0.1416	0.1232	0.0975	0.0694	0.1233	0.1430	0.1483	0.1880	0.1929	0.1108	0.1954	0.1888
Fe solution	43	50	107	55	66	46	29	123	126	74	106	102
Fe rock	9036	9937	11630	7776	7464	7452	8022	10020	9785	7968	8856	8326
Fe K	0.0048	0.0050	0.0092	0.0071	0.0089	0.0062	0.0036	0.0123	0.0129	0.0093	0.0119	0.0123
Recovery(%)	94.10	93.11	97.69	106.65	99.34	104.43	100.73	92.41	92.83	96.00	94.49	94.69

Table 3 (continued)

Run No.	H-1	H-2	H-3	H-4	H-5	H-6	H-7	H-8	H-9	H-10	K-3	K-4	K-5
Temp. (°C)	500	500	600	600	600	700	700	800	800	800	800	800	800
Pressure (kbar)	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
NaCl (mol/l)	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
Time (days)	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7	3	3	3
Na solution	37800	39000	34320	35420	35260	31500	32050	30040	26940	29060	29536	28673	31305
Na rock	29690	29680	31090	30840	29990	36150	30440	29900	28240	35260	29574	27810	26658
Na K	1.273	1.314	1.104	1.148	1.176	0.871	1.053	1.005	0.954	0.824	0.999	1.031	1.174
K solution	12010	13170	15590	17540	15800	16500	18500	15280	9264	9993	11368	15934	16879
K rock	23760	28280	19560	23830	19160	19190	21140	19160	9989	12390	13338	16266	17100
K K	0.5054	0.4655	0.7969	0.7359	0.824	0.8596	0.8749	0.7975	0.9274	0.8065	0.8523	0.9796	0.9578
Ca solution	451	459	256	268	243	307	348	535	976	1252	1316	739	595
Ca rock	14650	13540	12770	12560	11250	12820	13190	11790	15910	14550	9024	9168	8610
Ca K	0.0308	0.0339	0.0200	0.0213	0.022	0.0239	0.0264	0.0454	0.0445	0.0860	0.1459	0.0806	0.0691
Mg solution	23.70	16.10	17.50	13.80	18.7	15.00	7.92	28.50	30.20	56.40	13.75	12.50	28.75
Mg rock	3247	3096	3119	3238	2918	3088	2880	2862	2789	4062	1008	1860	1980
Mg K	0.0073	0.0052	0.0056	0.0043	0.0064	0.0049	0.0028	0.0100	0.0108	0.0139	0.0136	0.0124	0.0145
Mn solution	102	95	157	137	143	217	229	302	379	321	276	231	260
Mn rock	434	427	172	211	263	288	241	191	181	202	102	72	108
Mn K	0.235	0.222	0.913	0.649	0.54	0.753	0.952	1.582	2.096	1.592	2.708	3.212	2.407
Fe solution	531	589	1427	1250	3138	4072	4910	4858	5635	4753	3140	4073	
Fe rock	13260	12160	12350	15080	11830	7298	8963	8702	4869	6968	4494	3336	5118
Fe K	0.040	0.048	0.115	0.083	0.117	0.430	0.454	0.564	0.998	0.809	1.058	0.941	0.796
Recovery(%)	99.90	104.10	98.20	102.70	100.3	96.50	102.10	97.40	84.30	96.50	91.26	90.76	98.67

$K(\text{distribution coefficient}) = [\text{concentration in solution}] / [\text{concentration in rock}]$

Mn and Fe: These transition elements show a similar behavior to each other and their concentrations increase considerably with increasing temperature. As for Fe, its concentration in the aqueous chloride solutions reaches up to more than 5,000 ppm (about 0.1 mol/l). In spite of their low content in the JG-1a compared with the JB-1a, no difference in the Fe and Mn concentrations in the aqueous

solutions are observed between the JG-1a and the JB-1a.

4. Consideration and Discussion

4.1. Element distribution between the JG-1a and aqueous chloride solutions

The distribution coefficient of elements (i), $K_{D,i}$, be-

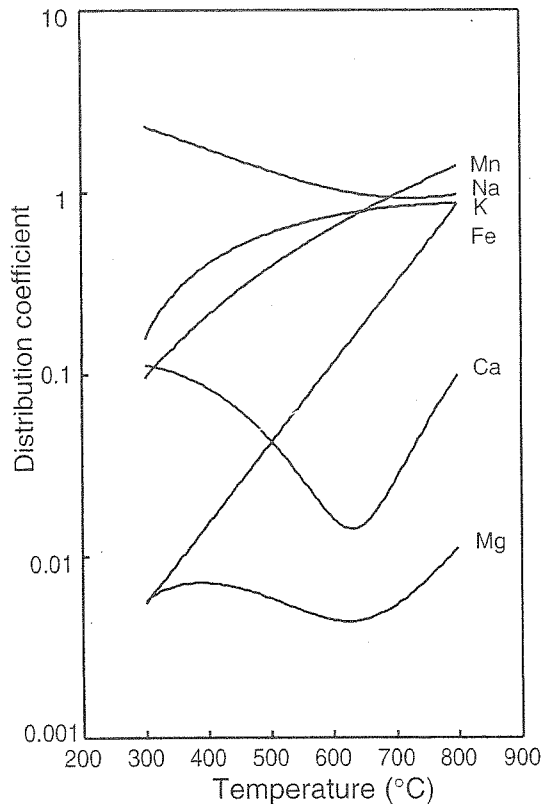


Fig. 4 Temperature dependence of the distribution coefficients of the cations between the JG-1a and 2M NaCl aqueous solution at 1 kb.

tween rocks and aqueous chloride solutions is defined as follows:

$$K_{D,i} = C_{i,\text{sol}} / C_{i,\text{rock}} \quad (1)$$

where $C_{i,\text{sol}}$ designates the weight concentration of the element i in the aqueous chloride solution and $C_{i,\text{rock}}$ the weight concentration of the element i in the solid products.

The calculated distribution coefficients are summarized in Table 3. The temperature dependence of the distribution coefficients is shown in Figure 4.

Na: The distribution coefficient of Na decreases monotonously with increasing temperature.

K: In contrast to Na, the distribution coefficient of K increases with increasing temperature.

Ca: The distribution coefficient of Ca remains low. It decreases with increasing temperature up to 600°C and then increases at higher temperatures.

Mg: The temperature dependence of the distribution coefficient of Mg is similar to that of Ca. However, the distribution coefficient of Mg is considerably lower than that of Ca.

Mn: The distribution coefficient of Mn increases significantly with increasing temperature.

Fe: As similar to Mn, the distribution coefficient of Fe increases drastically with increasing temperature.

At 300°C, the distribution coefficient is in the order of $\text{Na} > \text{K} \approx \text{Mn} \approx \text{Ca} > \text{Fe} \approx \text{Mg}$. However, the order changes to $\text{Mn} > \text{Na} \approx \text{K} \approx \text{Fe} > \text{Ca} > \text{Mg}$ at 800°C due to the drastic increase in the distribution coefficients of Fe and Mn. The distribution coefficients of Fe, Mn, Ca and Mg for the JG-1a are high compared with those for the JB-1a.

4.2. Aqueous speciation

In the present reducing experimental conditions, dissolved elements are expected to exist as Cl^-_{aq} , Na^+_{aq} , $\text{NaCl}^{\circ}_{\text{aq}}$, K^+_{aq} , $\text{KCl}^{\circ}_{\text{aq}}$, $\text{Ca}^{2+}_{\text{aq}}$, $\text{CaCl}^+_{\text{aq}}$, $\text{CaCl}_2^{\circ}_{\text{aq}}$, $\text{Mg}^{2+}_{\text{aq}}$, $\text{MgCl}^+_{\text{aq}}$, $\text{MgCl}_2^{\circ}_{\text{aq}}$, $\text{FeCl}_2^{\circ}_{\text{aq}}$, $\text{FeCl}_3^-_{\text{aq}}$, $\text{MnCl}_2^{\circ}_{\text{aq}}$ and $\text{MnCl}_3^-_{\text{aq}}$ (Boctor, 1980; Boctor et al., 1985; Fein et al., 1992; Uchida et al., 1995).

The concentration of each species can be calculated by solving simultaneously seven mass balance equations for Cl, Na, K, Ca, Mg, Fe and Mn and eight mass action equation for $\text{NaCl}^{\circ}_{\text{aq}}$, $\text{KCl}^{\circ}_{\text{aq}}$, $\text{CaCl}^+_{\text{aq}}$, $\text{CaCl}_2^{\circ}_{\text{aq}}$, $\text{MgCl}^+_{\text{aq}}$, $\text{MgCl}_2^{\circ}_{\text{aq}}$, $\text{FeCl}_3^-_{\text{aq}}$ and $\text{MnCl}_3^-_{\text{aq}}$ (cf. Uchida and Tsutsui, 2000). The dissociation or formation constants for the aqueous species were taken from Table 4 of Uchida and Tsutsui (2000). The activity coefficient for the charged aqueous species was obtained using a Debye-Hückel equation and that for neutral species was assumed to be unity. Details for the calculation are described in Uchida and Tsutsui (2000). Because of the deficiency in the thermodynamic data for 300°C, the calculation was conducted only for the experiments carried out at temperatures of 400 to 800°C. The results are shown in Figure 5.

In the case of alkali and alkali earth elements, the concentration of neutral species such as $\text{NaCl}^{\circ}_{\text{aq}}$, $\text{KCl}^{\circ}_{\text{aq}}$, $\text{CaCl}_2^{\circ}_{\text{aq}}$ and $\text{MgCl}_2^{\circ}_{\text{aq}}$ increases with increasing temperature. As for transition elements, tri-chloro complexes such as $\text{FeCl}_3^-_{\text{aq}}$ and $\text{MnCl}_3^-_{\text{aq}}$ increase with increasing temperature. The increase in the solubility of the transition elements with increasing temperature seems to be almost attributable to the formation of tri-chloro complexes.

4.3. Comparison with previous studies

4.3.1. Comparison with Uchida and Tsutsui (2000): The results obtained for the JB-1a by Uchida and Tsutsui (2000) are shown and compared in Figure 3.

The difference is remarkable for K concentration in the aqueous chloride solution. The K concentration is higher for the JG-1a than for the JB-1a. This may be explained by the presence of orthoclase in the JG-1a. In the experiments for the JG-1a, the chemical composition of orthoclase changed drastically at 700°C and then the K concentration in the solution decreased to the same level as the

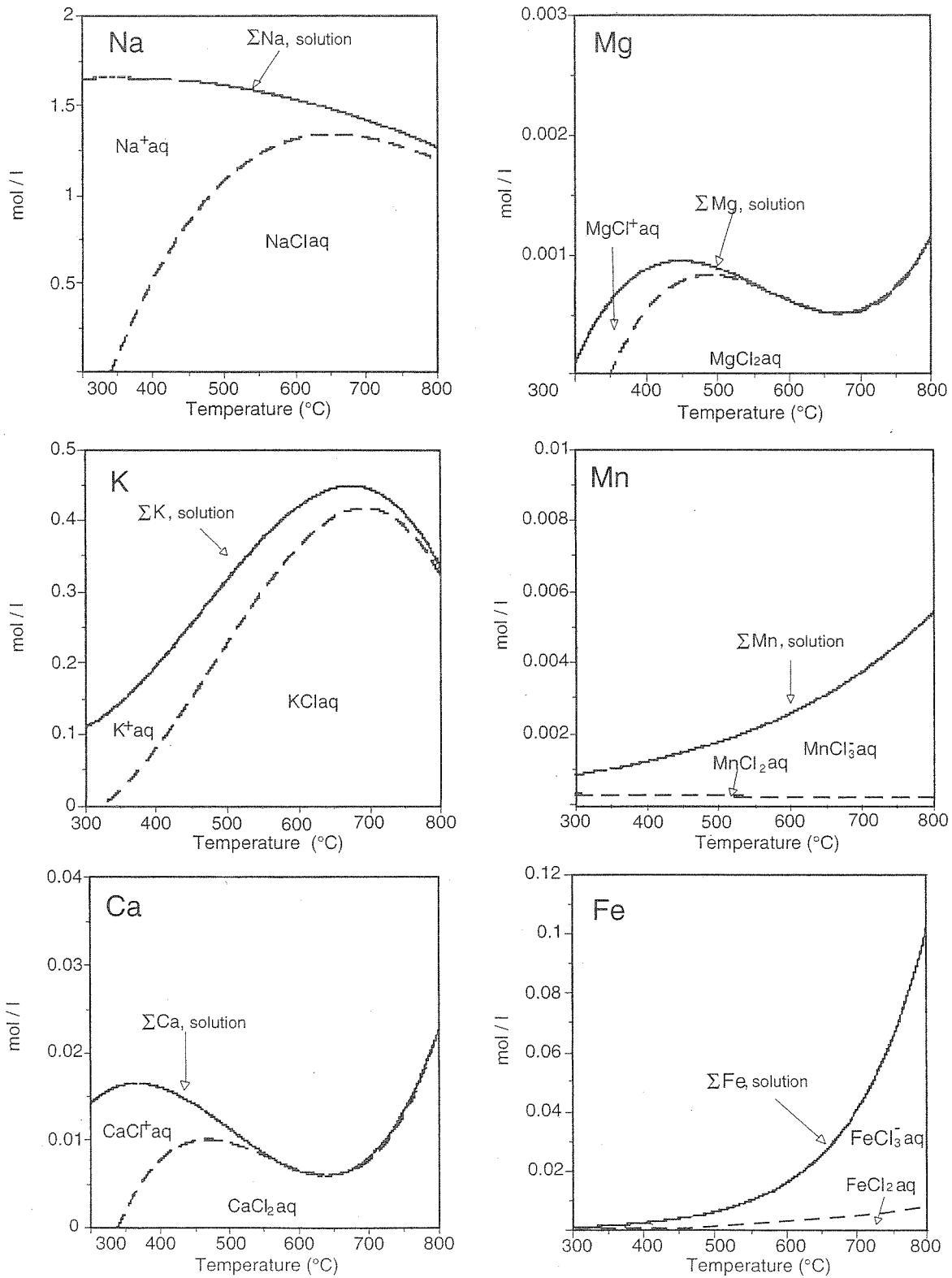


Fig. 5 Concentrations of the aqueous species in the 2M aqueous chloride solution in equilibrium with the JG-1a at temperatures of 300 to 800°C and 1 kb, calculated using the dissociation or formation constants for the aqueous species in Table 4 of Uchida and Tsutsui (2000). The solid lines indicate the total concentration of each element.

case for the JB-1a. As for the Mg concentration, a difference is distinct at low temperatures. This may be related to the formation of montmorillonite in the experiments for the JB-1a. As shown in Table 1, the JG-1a is deficient in Fe (2.02 % as Fe_2O_3) and Mn (0.057 % as MnO) contents compared with those of JB-1a (8.97 % and 0.148 %, respectively). However, the concentration of these elements in the aqueous chloride solutions is at a nearly same level. This may be because the Fe/(Fe+Mg) ratio of biotite (0.42) in the JG-1a is higher than that of the mafic minerals (0.23 for augite) in the JB-1a.

4.3.2. *Comparison with Whitney et al. (1985)*: Whitney et al. (1985) has reacted synthetic granite containing 4.8 to 4.9 % of total Fe as Fe_2O_3 with 1N aqueous chloride solutions (HCl, HCl- FeCl_2 , HCl-NaCl and NaCl-KCl- FeCl_2) at temperatures of 400 to 700°C and a pressure of 1 kb. They analyzed the concentration of Na, K, Ca, Fe and Mg in the solutions. In their experiments, the oxygen fugacity was controlled by hematite-magnetite, Ni-NiO or quartz-fayalite-magnetite buffer. However, no difference was found among the experimental results using different buffers. The behavior of Na, K, Ca and Mg is similar to that of this study (Fig. 2 of Whitney et al., 1985). The Fe concentration in the aqueous chloride solutions shows a maximum (0.25 mol/l) around 600°C in Whitney et al. (1985). On the other hand, in this study, the Fe concentration increased drastically with increasing temperature up to 800°C (0.1 mol/l). Whitney et al. (1985) considered that the decrease in Fe concentration above 600°C is attributable to the falling $(\text{FeCl}_2)/(\text{HCl})^2$ ratio controlled by the solubility constants of magnetite and other iron-bearing minerals. In the case of the present study, magnetite is not present in the system. Thus the present experimental system was not affected by such a control. Therefore the increase in Fe concentration in the present study is considered to be simply due to the formation of higher order chloro-complex of Fe such as $\text{FeCl}_3^-_{\text{aq}}$.

Acknowledgments: This study was financially supported

in part by a Grant-in-Aid for Specific Research Project from Waseda University (No. 98A-578 and No. 2001A-553 to E.U.).

References

- Boctor, N. Z. (1985) Rhodonite solubility and thermodynamic properties of aqueous MnCl_2 in the system $\text{MnO-SiO}_2\text{-HCl-H}_2\text{O}$. *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_2° in the system $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{-H}_2\text{O-HCl}$. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 44, 1509-1518.
- Fein, J. B., Hemley, J. J., D'Angelo, W. M., Komninou, A. K. and Sverjensky, D. A. (1992) Experimental study of iron-chloride complexing in hydrothermal fluids. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 56, 3179-3190.
- Geological Survey of Japan (1992) An illustrated guide to the rocks and minerals of Japan. Tokai University Press, 150p.
- 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.
- Uchida, E. and Tsutsui, K. (2000) Cation leaching from the basalt JB-1a by 2M NaCl hydrothermal solutions. *Resource Geol.*, 50, 93-102.
- 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., 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. Jour.*, 32, 1-9.
- Whitney, J. A., Hemley, 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: Tetsuro URABE)

SUPCRT98 (修正版SUPCRT92) の熱力学データセットの信頼性 — 地熱系における鉱物飽和度指数計算による検証 —

尾形正岐*・内田悦生*

Reliability of the thermodynamic dataset used for SUPCRT98 (revised SUPCRT92). – Verification by the calculation of mineral saturation index for geothermal systems–
By Masaki OGATA* and Etsuo UCHIDA*

Abstract: The reliability of the thermodynamic dataset of SUPCRT98 (revised SUPCRT92, Johnson et al., 1992) was checked by calculating mineral saturation indices for geothermal waters. For comparison, the calculation was also conducted using the thermodynamic dataset of SOLVEQ86 (revised SOLVEQ, Reed, 1982). New computer code (GEOMS) was written using Visual Basic (ver.6.0). In order to calculate the mineral saturation indices, mass-balance equations and mass-action equations are solved in a successive iteration method. Total ionizable hydrogen ion (TOTH) was used as a mass balance for hydrogen ion.

Judging from the consistency of the calculation results with the field evidences, the dataset of SOLVEQ86 is considered to be unreliable in the temperature range of 170 to 300°C. On the other hand, the thermodynamic dataset of SUPCRT98 was judged to be more reliable in the same temperature range. In the calculation of mineral saturation indices, attention should be paid to the aluminium concentration in geothermal waters because the aluminium concentration makes a large effect in the calculation results of mineral saturation indices.

1. はじめに

岩石-熱水間相互作用に関する数値シミュレーション・プログラムが多く研究者により開発されている。これらの計算手法には違いはあるが、最終的な結果は計算法には依らず、その計算に使用されている熱力学のデータに依存する。鉱物に対する熱力学のデータに関しては、Helgeson et al. (1978)をはじめとして、内部矛盾のないデータセットが提供されているのに対して、高温・高圧条件下における溶存種に対する熱力学のデータに関しては必ずしも信頼性に関する検証が行なわれているわけではなく、どの熱力学のデータセットを用いたら良いのか判断しかねる状態にある。内田ら(1990)はすでに、SOLMNEQ (Kharaka and Barnes, 1973), EQ3/6 (Wolery, 1979), WATCH (Arnorsson et al., 1982)およびSOLVEQ (Reed, 1982)の熱力学のデータセットを用いて地熱水に対する鉱物飽和度指数を求めることによりこれらの熱力学のデータセットの比較・検討を行なっている。その結果、その時点では上記4セットの熱力学のデータセットの内、SOLVEQのデータセットが最も信頼性があるという結論が導かれた。ただし、EQ3/6およびSOLVEQの熱力学のデータセットは度々改訂が行なわれている。内田ら(1990)で

比較検討したEQ3/6の熱力学のデータセットは1988年時点でのデータセットであり、SOLVEQの熱力学のデータセットは1986年時点でのデータセットである。本文中ではSOLVEQの熱力学のデータセットについては、以降、SOLVEQ86と記載する。その後、Helgesonらを中心に1000°C、5000barまでの高温・高圧における溶存種の熱力学のデータの推定が行なわれるようになり(Johnson et al., 1992), SUPCRT92として公表されている。しかしながら、岩石-熱水間相互作用の数値シミュレーションを行なうにあたり必要不可欠な幾つかのAlの溶存種に関する熱力学のデータが不足していたため、実用的なデータセットとは言えない状況にあった。その後、SUPCRT92は1998年にデータの改訂が行なわれ、Web上で公表されている(E. Shock: <http://epsc.wustl.edu/geopig/>)。このデータセットには先ほど述べたAlの溶存種に関するデータが付け加わり、このような意味で実用的なデータセットとなった。そこで、本研究ではこのSUPCRT98(ここではSUPCRT92に上記の更新がなされたデータを用いたプログラムをSUPCRT98と呼ぶことにする)で用いられているデータセットの信頼性を検討するために、地熱系の熱水データを用いて鉱物飽和度指数の計算を行い、ボーリングにより得られている貯留層岩石における鉱物共生関係と比較することにより、データセットの評価を行なった。

なお、本研究を行なうにあたり、今現在のコンピュータ環境に適用するよう新たにMicrosoft社のVisual BASIC (ver. 6.0)を用いて鉱物飽和度指数を求めるプログラム「GEOMS」を作成した。このプログラムはウェブサイト(<http://www.uchida.env.waseda.ac.jp/GEOMS/GEOMSdownload.htm>)から自由にダウンロードすることが可能である。

2003年10月14日受付, 2004年2月12日受理

*早稲田大学理工学部環境資源工学科(Department of Resources and Environmental Engineering, School of Science and Engineering, Waseda University, 3-4-1 Ohkubo, Shinjuku, Tokyo 169-8555, Japan)

Keywords: geothermal system, saturation index, aqueous species, thermodynamic dataset, SUPCRT92, SOLVEQ, computer code

Table 1 Independent components.

SUPCRT98	SOLVEQ86	
1	HSiO ₃ ⁻	H ₂ SiO ₄ ²⁻
2	Na ⁺	Na ⁺
3	K ⁺	K ⁺
4	Ca ²⁺	Ca ²⁺
5	Mg ²⁺	Mg ²⁺
6	Fe ²⁺	Fe ²⁺
7	Al ³⁺	Al ³⁺
8	CO ₃ ²⁻	CO ₃ ²⁻
9	SO ₄ ²⁻	SO ₄ ²⁻
10	HS ⁻	S ²⁻
11	Cl ⁻	Cl ⁻
12	NH ₄ ⁺	NH ₄ ⁺
13	H ⁺	H ⁺
14	H ₂ O	H ₂ O

2. 計算方法

2.1. 独立成分と従属成分

熱水に対する鉱物飽和指数計算を行なうにあたり、計算において考慮する溶存種を決める必要がある。ここでは内田ら(1990)を参考にTable 1の溶存種を考慮することにした。SUPCRT98のデータセットとSOLVEQ86のデータセットとでは収録している溶存種が異なるため、計算で考慮に入れた溶存種に若干の違いがある。

熱水を一つの系としてとらえたとき、この系を表現するために必要最小限の成分が独立成分である。他の溶存種は、独立成分から化学反応により導き出すことができ、これらの成分を従属成分という。本研究において独立成分として取扱った成分をTable 1に、また、従属成分をTable 2およびTable 3に示す。ここでは、貯留層から地表に地熱水が噴出する際、酸化硫黄種と還元硫黄種の間に反応が生じないと仮定し、硫黄に関しては酸化硫黄種と還元硫黄種のそれぞれにおいて後述の質量保存の式が成り立ち、これらの量比が貯留層における酸化・還元状態を反映していると考えられる。よって2価および3価の鉄の量は、これらの硫黄種の濃度からTable 2およびTable 3の(37)式により決定される。なお、SUPCRT98で扱われている溶存種の表現形式とSOLVEQ86で扱われている溶存種の表現形式とが一部異なっている。

2.2. 計算の流れ

鉱物飽和指数の計算は大きく分けて、2段階に分けて

Table 2 Dependent components and dissociation reactions for SUPCRT98.

15.	SiO ₂ ^o	= H ⁺ - H ₂ O + HSiO ₃ ⁻	36.	MgOH ⁺	= Mg ²⁺ + H ₂ O - H ⁺
16.	NaCl ^o	= Na ⁺ + Cl ⁻	37.	Fe ³⁺ = AD	= Fe ²⁺ + 9/8H ⁺ + 1/8SO ₄ ²⁻ - 1/2H ₂ O - 1/8HS ⁻
17.	NaHSiO ₃ ^o	= Na ⁺ + HSiO ₃ ⁻	38.	FeCl ⁺	= Fe ²⁺ + Cl ⁻
18.	NaSO ₄ ^o	= Na ⁺ + SO ₄ ²⁻	39.	FeCl ₂ ⁺	= AD + Cl ⁻
19.	NaOH ^o	= Na ⁺ + H ₂ O - H ⁺	40.	FeCl ₂ ^o	= Fe ²⁺ + 2Cl ⁻
20.	KCl ^o	= K ⁺ + Cl ⁻	41.	FeOH ⁺	= Fe ²⁺ + H ₂ O - H ⁺
21.	KHSO ₄ ^o	= K ⁺ + SO ₄ ²⁻ + H ⁺	42.	FeOH ₂ ⁺	= AD + H ₂ O - H ⁺
22.	KSO ₄ ^o	= K ⁺ + SO ₄ ²⁻	43.	AlOH ₂ ⁺	= Al ³⁺ + H ₂ O - H ⁺
23.	KOH ^o	= K ⁺ + H ₂ O - H ⁺	44.	HCO ₃ ⁻	= H ⁺ + CO ₃ ²⁻
24.	CaSO ₄ ^o	= Ca ²⁺ + SO ₄ ²⁻	45.	HSO ₄ ⁻	= H ⁺ + SO ₄ ²⁻
25.	CaCO ₃ ^o	= Ca ²⁺ + CO ₃ ²⁻	46.	H ₂ S ^o	= H ⁺ + HS ⁻
26.	CaHCO ₃ ⁺	= Ca ²⁺ + H ⁺ + CO ₃ ²⁻	47.	HCl ^o	= H ⁺ + Cl ⁻
27.	CaHSiO ₃ ⁺	= Ca ²⁺ + HSiO ₃ ⁻	48.	NH ₃ ^o	= NH ₄ ⁺ - H ⁺
28.	CaCl ⁺	= Ca ²⁺ + Cl ⁻	49.	OH ⁻	= H ₂ O - H ⁺
29.	CaCl ₂ ^o	= Ca ²⁺ + 2Cl ⁻	50.	CO ₂ ^o	= CO ₃ ²⁻ - H ₂ O + 2H ⁺
30.	CaOH ⁺	= Ca ⁺ + H ₂ O - H ⁺	51.	HAIO ₂ ^o	= Al ³⁺ + 2H ₂ O - 3H ⁺
31.	MgSO ₄ ^o	= Mg ²⁺ + SO ₄ ²⁻	52.	AlO ₂ ⁻	= Al ³⁺ + 2H ₂ O - 4H ⁺
32.	MgCO ₃ ^o	= Mg ²⁺ + CO ₃ ²⁻	53.	AlO ⁺	= Al ³⁺ + H ₂ O - 2H ⁺
33.	MgHCO ₃ ⁺	= Mg ²⁺ + H ⁺ + CO ₃ ²⁻	54.	FeO ^o	= Fe ²⁺ + H ₂ O - 2H ⁺
34.	MgHSiO ₃ ⁺	= Mg ²⁺ + HSiO ₃ ⁻			
35.	MgCl ⁺	= Mg ²⁺ + Cl ⁻			

Table 3 Dependent components and dissociation reactions for SOLVEQ86.

15.	H ₄ SiO ₄ ^o	= 2H ⁺ + H ₂ SiO ₄ ²⁻	38.	FeCl ₂ ⁺	= AD + Cl ⁻
16.	H ₃ SiO ₄ ⁻	= H ⁺ + H ₂ SiO ₄ ²⁻	39.	FeCl ₂ ⁺	= AD + 2Cl ⁻
17.	NaH ₃ SiO ₄ ^o	= Na ⁺ + H ⁺ + H ₂ SiO ₄ ²⁻	40.	FeCl ₃ ^o	= AD + 3Cl ⁻
18.	NaCl ^o	= Na ⁺ + Cl ⁻	41.	FeCl ₄ ⁻	= AD + 4Cl ⁻
19.	NaSO ₄ ^o	= Na ⁺ + SO ₄ ²⁻	42.	FeSO ₄ ⁺	= AD + SO ₄ ²⁻
20.	KCl ^o	= K ⁺ + Cl ⁻	43.	FeOH ₂ ⁺	= AD + H ₂ O - H ⁺
21.	KSO ₄ ^o	= K ⁺ + SO ₄ ²⁻	44.	Fe(OH) ₂ ⁺	= AD + 2H ₂ O - 2H ⁺
22.	CaSO ₄ ^o	= Ca ²⁺ + SO ₄ ²⁻	45.	Fe(OH) ₃ ^o	= AD + 3H ₂ O - 3H ⁺
23.	CaCO ₃ ^o	= Ca ²⁺ + CO ₃ ²⁻	46.	Fe(OH) ₄ ⁻	= AD + 4H ₂ O - 4H ⁺
24.	CaHCO ₃ ⁺	= Ca ²⁺ + H ⁺ + CO ₃ ²⁻	47.	AlOH ₂ ⁺	= Al ³⁺ + H ₂ O - H ⁺
25.	CaOH ⁺	= Ca ²⁺ + H ₂ O - H ⁺	48.	Al(OH) ₂ ⁺	= Al ³⁺ + 2H ₂ O - 2H ⁺
26.	MgSO ₄ ^o	= Mg ²⁺ + SO ₄ ²⁻	49.	Al(OH) ₃ ^o	= Al ³⁺ + 3H ₂ O - 3H ⁺
27.	MgCO ₃ ^o	= Mg ²⁺ + CO ₃ ²⁻	50.	Al(OH) ₄ ⁻	= Al ³⁺ + 4H ₂ O - 4H ⁺
28.	MgHCO ₃ ⁺	= Mg ²⁺ + H ⁺ + CO ₃ ²⁻	51.	AlSO ₄ ⁺	= Al ³⁺ + SO ₄ ²⁻
29.	MgOH ⁺	= Mg ²⁺ + H ₂ O - H ⁺	52.	Al(SO ₄) ₂ ⁻	= Al ³⁺ + 2SO ₄ ²⁻
30.	FeCl ⁺	= Fe ²⁺ + Cl ⁻	53.	H ₂ CO ₃ ^o	= 2H ⁺ + CO ₃ ²⁻
31.	FeCl ₂ ^o	= Fe ²⁺ + 2Cl ⁻	54.	HCO ₃ ⁻	= H ⁺ + CO ₃ ²⁻
32.	FeSO ₄ ^o	= Fe ²⁺ + SO ₄ ²⁻	55.	H ₂ SO ₄ ^o	= 2H ⁺ + SO ₄ ²⁻
33.	Fe(OH) ⁺	= Fe ²⁺ + H ₂ O - H ⁺	56.	HSO ₄ ⁻	= H ⁺ + SO ₄ ²⁻
34.	Fe(OH) ₂ ^o	= Fe ²⁺ + 2H ₂ O - 2H ⁺	57.	HS ⁻	= H ⁺ + S ²⁻
35.	Fe(OH) ₃ ^o	= Fe ²⁺ + 3H ₂ O - 3H ⁺	58.	H ₂ S ^o	= 2H ⁺ + S ²⁻
36.	Fe(OH) ₄ ²⁻	= Fe ²⁺ + 4H ₂ O - 4H ⁺	59.	HCl ^o	= H ⁺ + Cl ⁻
37.	Fe ³⁺ = AD	= Fe ²⁺ + H ⁺ + 1/8SO ₄ ²⁻ - 1/2H ₂ O - 1/8S ²⁻	60.	NH ₄ OH ^o	= NH ₄ ⁺ + H ₂ O - H ⁺
			61.	OH ⁻	= H ₂ O - H ⁺

行なわれる。第一段階は、熱水の分析条件下(常温・常圧)における計算である。第一段階では、分析条件下における熱水中の溶存種濃度を求め、それに分離した蒸気を合わせるとともに、水素イオンに関する質量保存量であるイオン化可能な水素イオン濃度(TOTH: Total ionizable hydrogen ion)を求める。

第二段階では、水素イオンに関する質量保存式を考慮に入れながら、貯留層温度(任意の温度)における熱水中

の溶存種濃度を求める。そして、得られた溶存種濃度を基に鉱物飽和度指数を求める。

以下に、各段階での計算過程を詳しく述べる。

2.2.1. 第一段階：常温・常圧(pH測定温度)における溶存種濃度の計算

常温・常圧(pH測定温度)における溶存種濃度の計算方法のフローチャートをFig. 1に示す。

まずは、pH測定温度における熱水や水蒸気の分析値を入力する。次に、従属成分にあたる溶存種の生成反応に対する平衡定数を求める。なお、SUPCRT98の場合は各溶存種の生成ギブスエネルギーを求めた後、平衡定数を求める。この後、独立成分に対応する質量保存式と従属成分に対応する質量作用式を逐次近似法によって解くことにより、各溶存種濃度を求める。

計算を行う際、独立成分の初期値として、熱水の分析値を用いる。すなわち熱水中に従属成分は存在せず、独立成分のみであると仮定する。次に、各溶存種に対する活動度係数 γ_i を計算する。計算には次のDebye-Hückelの拡張式を用いた。

$$\log \gamma_i = \frac{AZ_i^2 \sqrt{I}}{1 + Ba_i \sqrt{I}} + bI \quad (1)$$

ここで、 Z_i は溶存種 i の電荷数、 I はイオン強度である。AおよびBは温度・圧力によって決まる定数でHelgeson and Kirkham (1981)の値を用いた。 a_i はイオンサイズパラメーター、 b は定数でそれぞれArnonson et al. (1982), Helgeson (1969)の値を用いた。

次に、従属成分に対応する質量作用式および上記の方法で求められた各溶存種の活動度係数から従属成分の濃度を計算する。例えば、 NaCl° の場合、その解離反応



に対する解離平衡定数 K が

$$K_{\text{NaCl}^\circ} = \frac{a_{\text{Na}^+} \cdot a_{\text{Cl}^-}}{a_{\text{NaCl}^\circ}} \quad (3)$$

で表される。また、溶存種 i の活動度 a_i が

$$a_i = \gamma_i m_i \quad (4)$$

で表されることから

$$m_{\text{NaCl}^\circ} = \frac{(\gamma_{\text{Na}^+} \cdot m_{\text{Na}^+})(\gamma_{\text{Cl}^-} \cdot m_{\text{Cl}^-})}{K_{\text{NaCl}^\circ} \cdot \gamma_{\text{NaCl}^\circ}} \quad (5)$$

と求められる。

なお、水素イオン濃度とpHとは、

$$\text{pH} = -\log a_{\text{H}^+} \quad (6)$$

の関係があることから、水素イオン濃度はpHから

$$m_{\text{H}^+} = \frac{10^{-\text{pH}}}{\gamma_{\text{H}^+}} \quad (7)$$

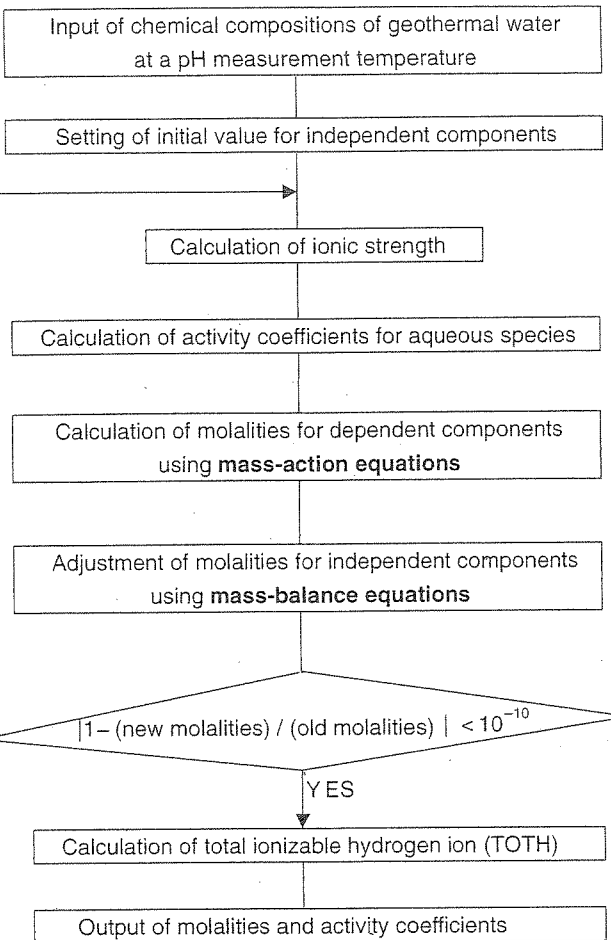


Fig. 1 Flow chart for the calculation of aqueous speciation at a pH measurement temperature.

と求められる。

ある元素を含む溶存種の総和濃度はその元素の分析値と等しくならなくてはならない。このことを表す式が質量保存式である。そこで各成分の総和濃度が質量保存式を満たすよう、上記の計算によって求められた各溶存種濃度を比例配分する。例えば、上記の計算によりナトリウムの総和濃度は、SUPCRT98の場合

$$\Sigma \text{Na} = m_{\text{Na}^+} + m_{\text{NaCl}^\circ} + m_{\text{NaHSiO}_3} + m_{\text{NaSO}_4} + m_{\text{NaOH}^\circ} \quad (8)$$

となる。ナトリウムの分析値を TotalNa とすれば、質量保存式を満たすよう、ナトリウム元素を含む溶存種にそれぞれ $\text{TotalNa} / \Sigma \text{Na}$ をかける。つまり、比例配分した濃度を m_i' として各溶存種濃度は次のように求められる。

$$m_{\text{Na}^+}' = \frac{\text{TotalNa}}{\Sigma \text{Na}} m_{\text{Na}^+} \quad (9)$$

$$m_{\text{NaCl}^\circ}' = \frac{\text{TotalNa}}{\Sigma \text{Na}} m_{\text{NaCl}^\circ} \quad (10)$$

$$m_{\text{NaHSiO}_3}' = \frac{\text{TotalNa}}{\Sigma \text{Na}} m_{\text{NaHSiO}_3} \quad (11)$$

$$m'_{\text{NaSO}_4} = \frac{\text{Total}_{\text{Na}}}{\Sigma \text{Na}} m_{\text{NaSO}_4} \quad (12)$$

$$m'_{\text{NaOH}^\circ} = \frac{\text{Total}_{\text{Na}}}{\Sigma \text{Na}} m_{\text{NaOH}^\circ} \quad (13)$$

また、水素イオンについてはpHがわかっているため、(7)式から求められる。ここまでの計算で、独立成分および従属成分の第1回目の濃度が求められる。

上記計算を繰り返すと新たに独立成分と従属成分の濃度が求められるが、新たな計算値と前回の計算値とを比較し、その差が十分に小さければ収束したと判断して計算を終え、そうでなければ未収束であると判断し、計算を繰り返す。本計算では、ある溶存種*i*について求めた濃度を m_i^{new} 、前回の濃度を m_i^{old} として

$$\left| \frac{m_i^{\text{new}} - m_i^{\text{old}}}{m_i^{\text{new}}} \right| < 10^{-10} \quad (14)$$

となったとき、計算が収束したと判断した。

全ての溶存種について計算が収束した場合を最終的な解とし、イオン化可能な水素イオン濃度(TOTH: Total ionizable hydrogen ion)を求める。これは、水素イオンに関する一種の質量保存式であり、次に述べる任意の温度(pH測定温度以外)での水素イオン濃度を求める場合の計算に必要となる。

$$\begin{aligned} \text{TOTH} = & m_{\text{SiO}_2^\circ} - m_{\text{NaOH}^\circ} - m_{\text{KOH}^\circ} + m_{\text{CaHCO}_3^+} - m_{\text{CaOH}^+} \\ & + m_{\text{MgHCO}_3^-} - m_{\text{MgOH}^+} + 9/8m_{\text{Fe}^{3+}} + 9/8m_{\text{FeCl}_2^+} - m_{\text{FeOH}^+} \\ & + 1/8m_{\text{FeOH}_2^+} - m_{\text{AlOH}_2^+} + m_{\text{HCO}_3^-} - m_{\text{HSO}_4^-} + m_{\text{H}_2\text{S}^\circ} \\ & + m_{\text{HCl}^\circ} - m_{\text{NH}_3^\circ} - m_{\text{OH}^\circ} + 2m_{\text{CO}_2^\circ} - 3m_{\text{HAIO}_2^\circ} - 4m_{\text{AlO}_2^-} \\ & - 2m_{\text{AlO}^+} - 2m_{\text{FeO}^\circ} \end{aligned} \quad (15)$$

なお、(15)式は、SUPCRT98の表現形式に合わせた場合である。

2.2.2. 第二段階: 任意の温度(pH測定温度以外)での溶存種濃度の計算と鉱物飽和度指数の計算

任意の温度(pH測定温度以外)における溶存種濃度の計算では、pH(水素イオン濃度)も計算によって求めなければならない。また、地熱系においては分離した水蒸気中の成分についても考慮に入れなければならない。Fig. 2に計算のフローチャートを示す。

地熱系において貯留層で熱水1相の状態にある地熱水が地上に噴出した際には水蒸気相と熱水相の2相に分離する。地熱系での熱水の分析値は水蒸気が抜けた後の液相の分析値である。分離した水蒸気中には CO_2 や H_2S など、pHに大きな影響を及ぼす成分が含まれている。地上での熱水の分析値から貯留層内で熱水の溶存種濃度を計算する場合には分離した水蒸気の割合を計算し、補正を加えるとともに水蒸気中の CO_2 と H_2S の分析値を熱水の分析値に加える必要がある。分離した水蒸気の割合を

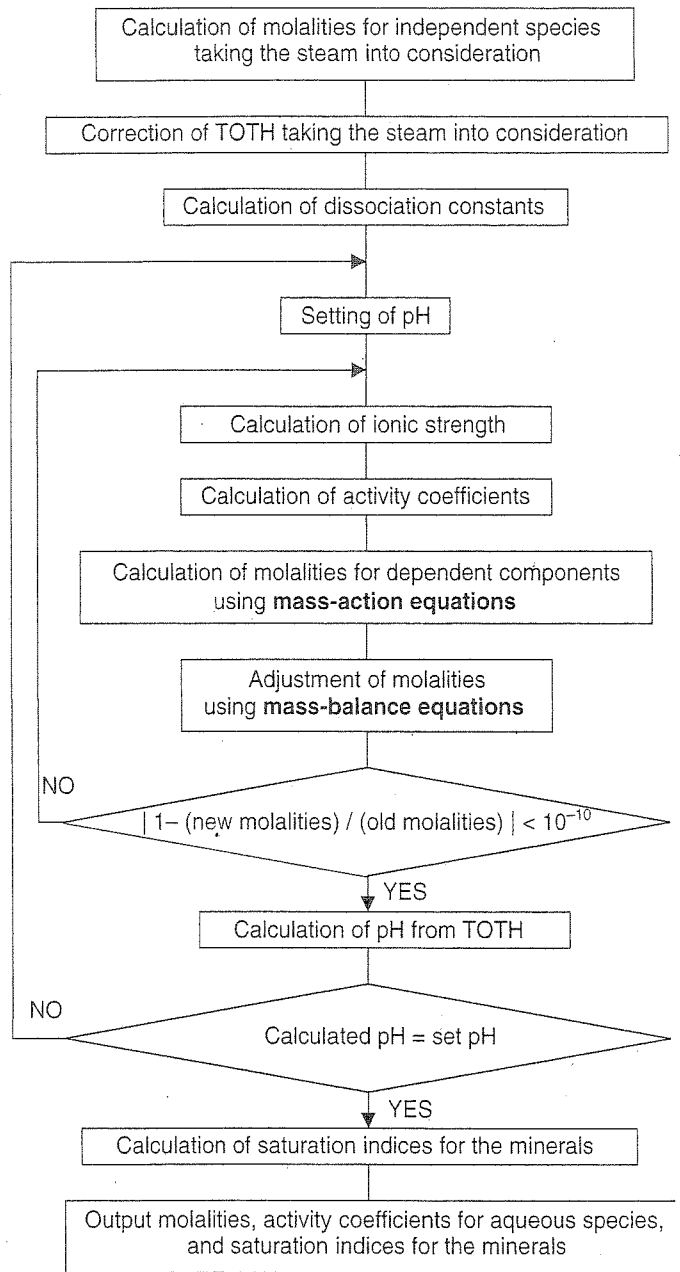


Fig. 2 Flow chart for the calculation of aqueous speciation and saturation indices for minerals at a given temperature.

y とすると、 y は次のエンタルピー保存式から計算される。なお、貯留層の熱水は断熱的条件下で上昇・噴出し、エンタルピーは保存されると仮定する。

$$H_{\text{res}} = (1-y)H_1 + yH_v \quad (16)$$

ここで、 H_{res} は貯留層中での水のエンタルピー、 H_v は水蒸気分離温度での水蒸気のエンタルピー、 H_1 は水蒸気分離温度での水のエンタルピーである。(16)式を変形し、(17)式から y の値が得られる。

$$y = \frac{H_{\text{res}} - H_1}{H_v - H_1} \quad (17)$$

エンタルピーに対するデータはHenley et al. (1984)から引用した。水蒸気中の溶存成分の濃度を m_v 、熱水中の溶存成分の濃度を m_1 、貯留層内での熱水中の溶存成分の濃度を m_{res} としたとき、 CO_2 と H_2S の総和濃度は

$$m_{res} = (1-y)m_1 + ym_v \quad (18)$$

となる。それ以外の溶存成分の総和濃度は

$$m_{res} = (1-y)m_1 \quad (19)$$

となる。また、TOTHに関しても水蒸気補正が必要である。貯留層中の熱水のTOTHの値を $TOTH_{res}$ 、pH測定温度における熱水のTOTHの値を $TOTH_1$ とすると

$$TOTH_{res} = (1-y)TOTH_1 + y(m_{H_2S,v} + 2m_{CO_2,v}) \quad (20)$$

の関係が成り立つ。ただし、この表現はSUPCRT98で扱われている溶存種に対する表現形式に対するものである。 H_2S° に関してはTable 2の(46)式の通り、 H_2S° 1molが解離する際に1molの水素イオンを生ずるので(20)式の H_2S のモル濃度の係数が1に、 CO_2° に関してはTable 2の(50)式の通り、 CO_2° 1molが解離する際に2molの水素イオンを生ずるので(20)式の CO_2 のモル濃度の係数が2になっている。

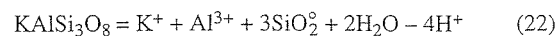
各溶存種およびTOTHに対して水蒸気補正を施した後、任意の温度での従属成分の生成反応に対する平衡定数および鉱物の溶解度積を計算する。次にpH測定温度の場合と同様に質量保存式と質量作用式を交互に解き、逐次近似法によって溶存種濃度を求めるが、ここでは水素イオン濃度も未知数となる。

pHの値については適当なpHの範囲を定め、はじめはpHを1間隔で仮定し、計算を行なう。次にそれぞれのpHの設定値においてTOTHの値を計算する。計算によって求められたTOTHと(20)式で求めたTOTHとの差をとり、符号が変わる区間のpHを10等分する(例えばpH=6と7の間で符号が正から負に変わったならばpHを0.1刻みで6.0,6.1...6.9,7.0とする)。今度はこれらの値をpHの設定値とする。この計算を繰り返してpHの値を絞り込んでいく。計算より求めたTOTHの値と(20)式で求めたTOTHの値の差が十分に小さくなったところで計算を終了し、これをその温度でのpHとする。

溶存種濃度の計算が終わった後、鉱物飽和度指数(S.I.: Saturation Index)を求める。鉱物飽和度指数は次式で定義される。

$$S.I. = \log \frac{\text{溶解度積に対応する活動度積}}{\text{鉱物の溶解度積}} \quad (21)$$

例えば、微斜長石($KAlSi_3O_8$)は



のように溶解するので、溶解度積に対応する活動度積(以下、I.A.P.: Ion Activity Product と略す)は

$$I.A.P. \cdot KAlSi_3O_8 = a_{K^+} \cdot a_{Al^{3+}} \cdot (a_{SiO_2^\circ})^3 \cdot (a_{H^+})^{-4} \quad (23)$$

となる。ここで、水の活動度は1とする。よって微斜長

石の鉱物飽和度指数(S.I.)は、

$$S.I. \cdot KAlSi_3O_8 = \log \frac{I.A.P. \cdot KAlSi_3O_8}{K_{KAlSi_3O_8}} \quad (24)$$

で計算される。

鉱物飽和度指数(S.I.)は、鉱物が熱水と共存するかしないかを判定するための一種のパラメーターであり、与えられた温度・圧力条件下の熱水に対して、 $S.I.=0$ のとき、熱水とその鉱物は平衡状態にあることを示す。また、 $S.I.>0$ のときは熱水はその鉱物に対して過飽和状態であり、 $S.I.<0$ のときは、不飽和状態であることを示す。

3. 熱力学的データ

本研究ではSUPCRT98の熱力学的データセットと、SOLVEQ86の熱力学的データセットを用いて比較・検討した。本研究で用いた熱力学的データは、飽和水蒸気圧曲線上での値である。なお、SUPCRT98の熱力学的データセットを用いた場合の溶存種の解離平衡定数および鉱物の溶解度積の算出においては、鉱物-熱水間化学反応計算ソフトウェアSuperCritical for Windows (副島・内田, 2000)を用いた。

3.1. 解離平衡定数

Fig. 3には主要溶存種の解離平衡定数の温度依存性を示した。ここに挙げた溶存種はSUPCRT98中での表現形式とSOLVEQ86中での表現形式が一致しているものである。 $NaCl^\circ$ は比較的挙動が似ているが、 KCl° 、 $FeOH^+$ や $AlOH^{2+}$ は違いが大きく、特に $AlOH^{2+}$ については200℃以上において差異が大きくなっている。 HCO_3^- に関しては150℃を超えたあたりから、 $CaSO_4^\circ$ については175℃を超えたあたりから差異が大きくなっている。

3.2. 鉱物溶解度積

本研究で考慮した主要な8つの鉱物、低温型曹長石、硬石膏、方解石、濁沸石、微斜長石、白雲母、石英、ワイラケイ沸石に対する溶解反応式をTable 4に示す。また、Fig. 4には鉱物溶解度積の温度依存性を示した。硬石膏と石英については0℃~300℃の温度範囲において概ね一致している。方解石については200℃を超えたあたりから差異が大きくなっている。低温型曹長石、濁沸石、微斜長石、白雲母、ワイラケイ沸石については差異が大きく、鉱物中にアルミニウムを多く含むものほど差異が大きくなる傾向がみられる。

4. 熱力学的データセットの評価

前章までに述べた方法により、地熱水の分析データを用いて、ポーリングコアデータから熱水と平衡状態にあ

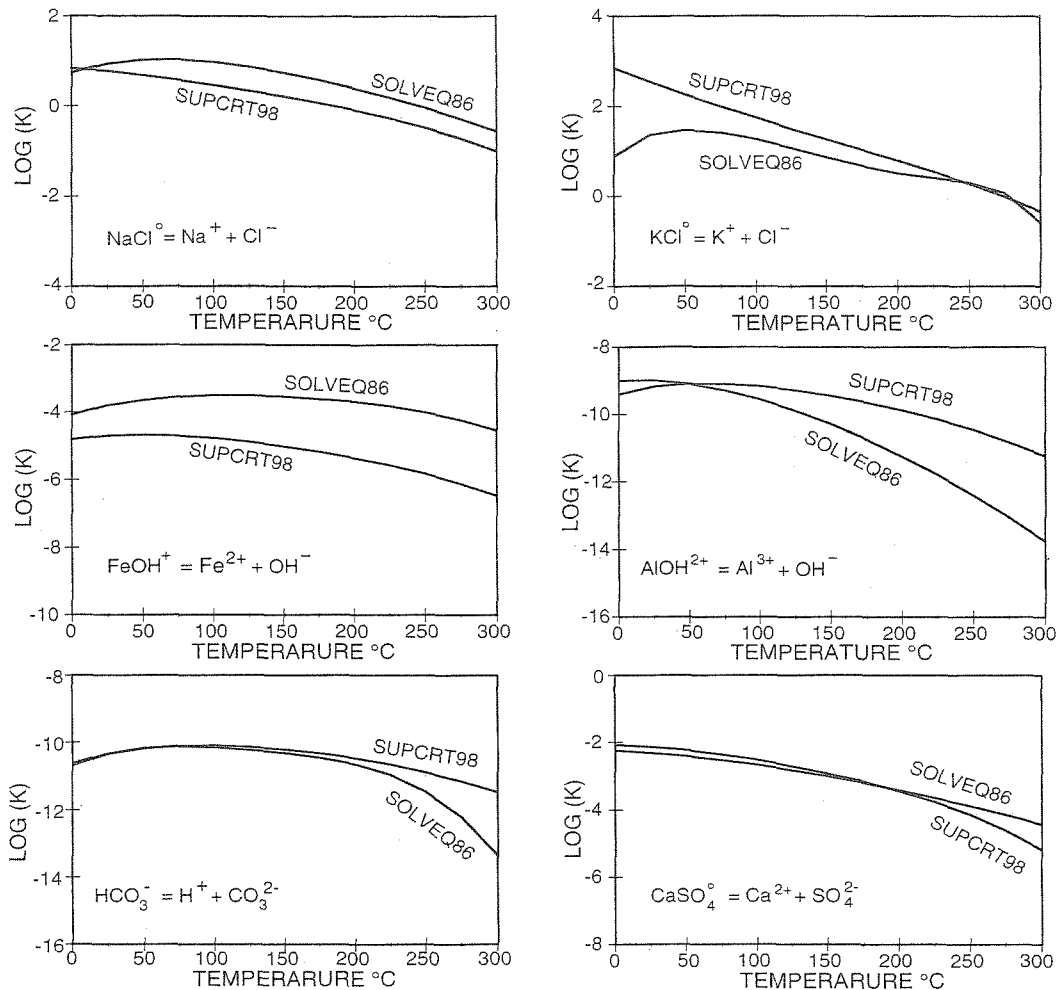


Fig. 3 Dissociation constants for the aqueous species.

Table 4 Dissolution reactions for minerals.

1. LOW-ALBITE	$\text{NaAlSi}_3\text{O}_8 = \text{Na}^+ + \text{Al}^{3+} + 3\text{SiO}_2^\circ + 2\text{H}_2\text{O} - 4\text{H}^+$	(SUPCRT98)
	$\text{Na}^+ + \text{Al}^{3+} + 3\text{H}_4\text{SiO}_4^\circ - 4\text{H}_2\text{O} - 4\text{H}^+$	(SOLVEQ86)
2. ANHYDRITE	$\text{CaSO}_4 = \text{Ca}^{2+} + \text{SO}_4^{2-}$	(SUPCRT98, SOLVEQ86)
3. CALCITE	$\text{CaCO}_3 = \text{Ca}^{2+} + \text{CO}_3^{2-}$	(SUPCRT98, SOLVEQ86)
4. LAUMONTITE	$\text{CaAl}_2\text{Si}_4\text{O}_{12} \cdot 4\text{H}_2\text{O} = \text{Ca}^{2+} + 2\text{Al}^{3+} + 4\text{SiO}_2^\circ + 8\text{H}_2\text{O} - 8\text{H}^+$	(SUPCRT98)
	$\text{Ca}^{2+} + 2\text{Al}^{3+} + 4\text{H}_4\text{SiO}_4^\circ - 8\text{H}^+$	(SOLVEQ86)
5. MICROCLINE	$\text{KAlSi}_3\text{O}_8 = \text{K}^+ + \text{Al}^{3+} + 3\text{SiO}_2^\circ + 2\text{H}_2\text{O} - 4\text{H}^+$	(SUPCRT98)
	$\text{K}^+ + \text{Al}^{3+} + 3\text{H}_4\text{SiO}_4^\circ - 4\text{H}_2\text{O} - 4\text{H}^+$	(SOLVEQ86)
6. MUSCOVITE	$\text{KAl}_3\text{Si}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2 = \text{K}^+ + 3\text{Al}^{3+} + 3\text{SiO}_2^\circ + 6\text{H}_2\text{O} - 10\text{H}^+$	(SUPCRT98)
	$\text{K}^+ + 3\text{Al}^{3+} + 3\text{H}_4\text{SiO}_4^\circ - 10\text{H}^+$	(SOLVEQ86)
7. QUARTZ	$\text{SiO}_2 = \text{SiO}_2^\circ$	(SUPCRT98)
	$\text{H}_4\text{SiO}_4^\circ - 2\text{H}_2\text{O}$	(SOLVEQ86)
8. WAIRAKITE	$\text{CaAl}_2\text{Si}_4\text{O}_{12} \cdot 2\text{H}_2\text{O} = \text{Ca}^{2+} + 2\text{Al}^{3+} + 4\text{SiO}_2^\circ + 6\text{H}_2\text{O} - 8\text{H}^+$	(SUPCRT98)
	$\text{Ca}^{2+} + 2\text{Al}^{3+} + 4\text{H}_4\text{SiO}_4^\circ - 2\text{H}_2\text{O} - 8\text{H}^+$	(SOLVEQ86)

る可能性のある鉱物に対して飽和度指数計算を行い、計算結果とフィールドデータとを比べることによりSUPCRT98の熱力学的データセットの信頼性について評価・検討した。

4.1. 地熱水に対する鉱物飽和度指数の計算例

(1) 滝上地熱発電所(大分県九重町)
NE-2号井とNE-3号井の分析データ(Chiba, 1991)を用い(Table 5), 貯留層温度を100℃から300℃までの25℃間隔に設定し、鉱物飽和度指数を計算した。Fig. 5およびFig.6にそれぞれ滝上NE-2号井およびNE-3号井の貯留層を構成する7つの鉱物、低温型曹長石、硬石膏、方解石、濁沸石、微斜長石、石英、ワイラケイ沸石に対する飽和度指数曲線を示す。NE-2号井については、

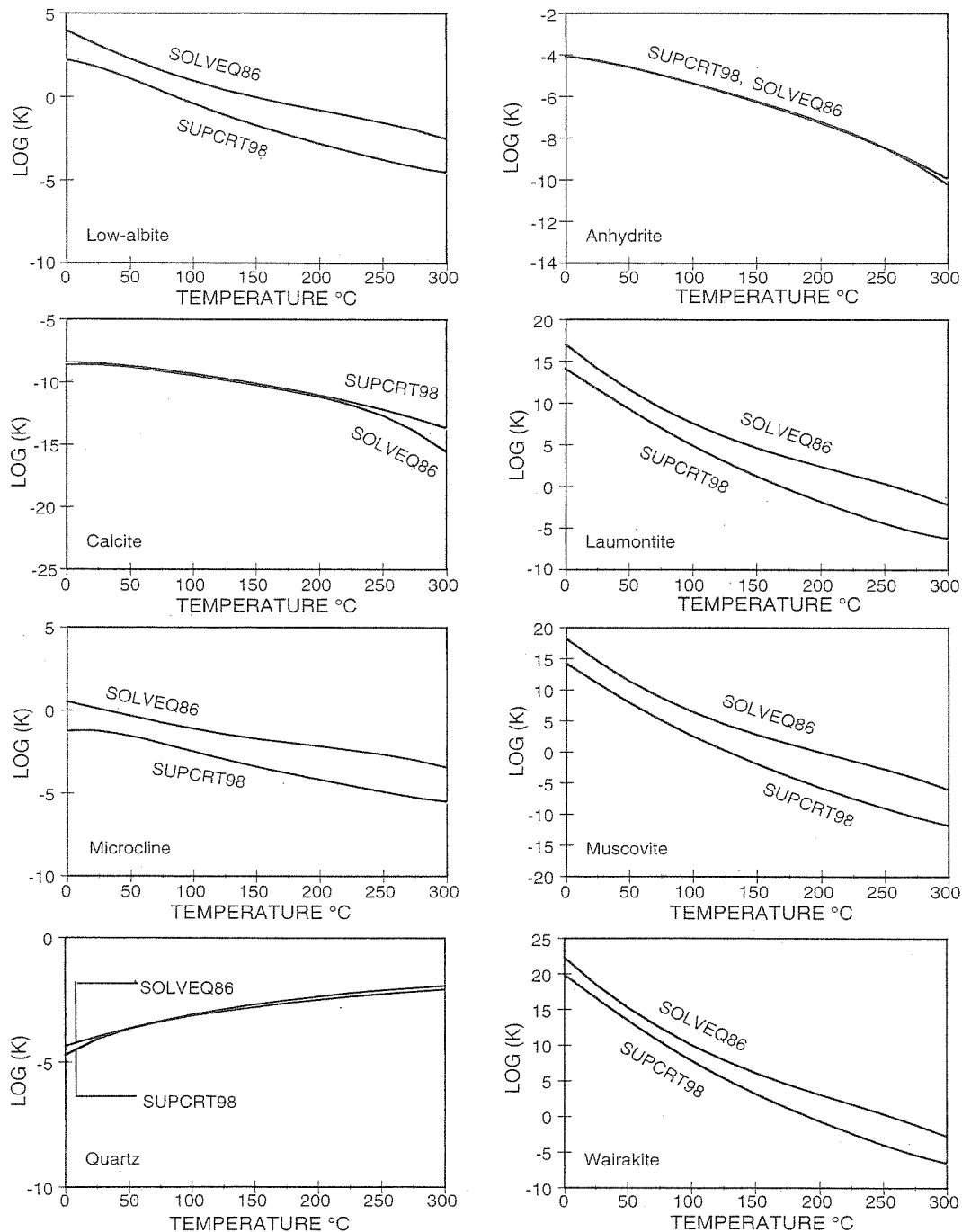


Fig. 4 Solubility products for the minerals.

SUPCRT98の熱力学的データセットを用いた場合、方解石が全ての温度範囲で過飽和状態であり、また、濁沸石の飽和度指数が0になる温度がずれるが、それ以外の鉱物の飽和度指数曲線は180℃～190℃付近で0に収束し、石英温度計、Na/K地化学温度計およびNa-K-Ca地化学温度計より推定される貯留層温度の170℃～180℃と良い一致を示した(Fig. 5-A)。一方、SOLVEQ86の熱力学的データセットを用いた場合には、各鉱物の飽和度指数曲線が

180℃～280℃の広い温度範囲で0となり、フィールドの観測事実と合致しない(Fig. 5-B)。他方、NE-3号井については、SOLVEQ86の熱力学的データセットを用いた場合、方解石が全ての温度範囲で過飽和状態であり、また、濁沸石の飽和度指数が0になる温度がずれるが、それ以外の鉱物の飽和度指数曲線は180℃～220℃で0に収束し、地化学温度計より推定される貯留層温度の180℃～190℃と比較的良好な一致を示した(Fig. 6-B)。一方、

Table 5 Chemical compositions of geothermal waters and steams.

Area Well No.	Takigami NH-2	Takigami NH-3	Kakkonda KA-1a	Kakkonda A-2	Reykjanes 8	Sumikawa S-4	Mori D-8	Mori D-11	Okuazu OA-4
Water(mol/kg H ₂ O)									
SiO ₂	0.004726	0.005359	0.007681	0.0095	0.0109	0.01112	0.008371	0.009369	0.01132
Na	0.02027	0.02010	0.03162	0.01927	0.504	0.01557	0.1897	0.2071	0.2305
K	0.0006905	0.0007775	0.002164	0.001509	0.0457	0.001642	0.01381	0.01266	0.03581
Ca	0.0008508	0.0008358	0.0006163	0.0002118	0.0442	8.982×10 ⁻⁵	0.001148	0.001248	0.005739
Mg	2.057×10 ⁻⁶	1.522×10 ⁻⁵	4.114×10 ⁻⁷	4.113×10 ⁻⁷	6.15×10 ⁻⁵	4.114×10 ⁻⁷	6.746×10 ⁻⁵	4.114×10 ⁻⁵	4.525×10 ⁻⁵
Fe	1.791×10 ⁻⁵	1.791×10 ⁻⁵	1.791×10 ⁻⁷	7.288×10 ⁻⁶	6.10×10 ⁻⁶	—	—	3.581×10 ⁻⁷	1.647×10 ⁻⁵
Al	2.595×10 ⁻⁶	1.483×10 ⁻⁶	1.557×10 ⁻⁵	4.41×10 ⁻⁶	2.70×10 ⁻⁶	8.154×10 ⁻⁵	7.042×10 ⁻⁶	1.483×10 ⁻⁵	1.594×10 ⁻⁵
ΣCO ₂	0.002049	0.0009810	—	0.0001498	0.00149	0.001195	0.005341	0.002296	0.001361
SO ₄	0.002481	0.003104	0.001104	0.0006985	0.000307	0.001302	0.002646	0.001927	0.0003450
ΣH ₂ S	—	—	—	0.0001779	6.74×10 ⁻⁵	—	—	—	4.412×10 ⁻⁵
Cl	0.01292	0.01379	0.03159	0.0176	0.637	0.01264	0.1966	0.2183	0.2482
NH ₃	—	—	—	—	—	—	—	—	0
H ⁺ (pH at 25°C)	9.20	9.20	8.59	9.05	6.38	7.60	8.00	7.60	7.05
H ₂ O	55.51	55.51	55.51	55.51	55.51	55.51	55.51	55.51	55.51
Steam(mol/kg H ₂ O)									
ΣCO ₂	0.02020	0.01570	0.01828	0.01598	0.118509	0.0003323	0.3546	0.03549	0.03397
ΣH ₂ S	0.0004122	0.0003828	0.004001	0.00645	0.005097	0.0002758	0.001706	0.001706	0.0009503
Sampling pressure(bar. abs.)	1.0	1.0	1.0	1.0	20.0	6.2	4.8	4.8	1.2
Reference	Chiba, 1991	Chiba, 1991	Chiba, 1991	Chiba, 1985	Arnorsson et al., 1983	Sakai et al., 1993	Takanohashi, 2002	Takanohashi, 2002	Nitta, 1987

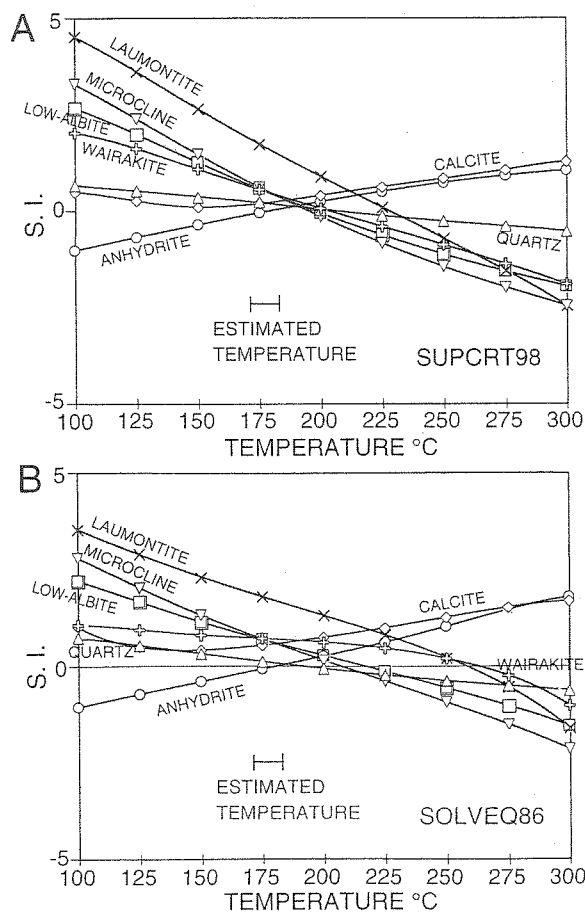


Fig. 5 Saturation indices for minerals calculated for the geothermal water from Takigami well NE-2.

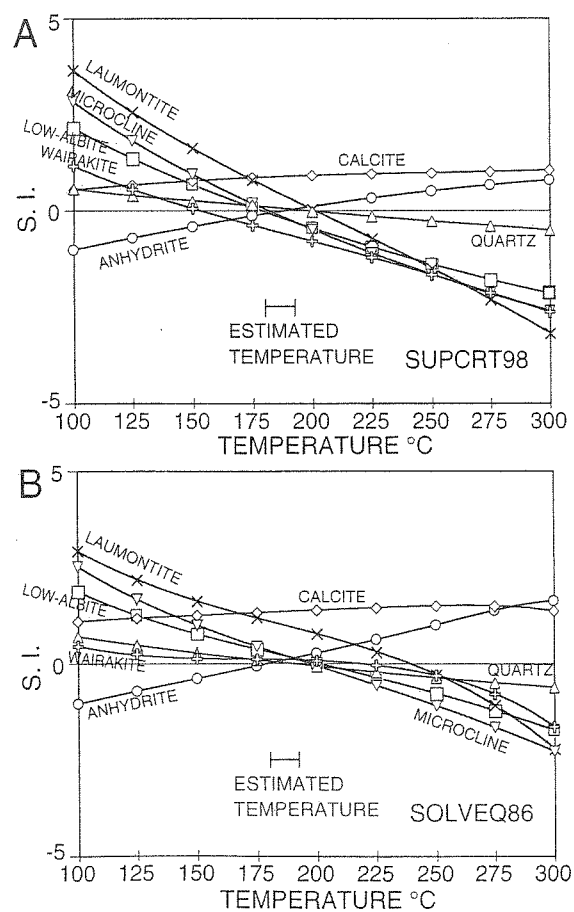


Fig. 6 Saturation indices for minerals calculated for the geothermal water from Takigami well NE-3.

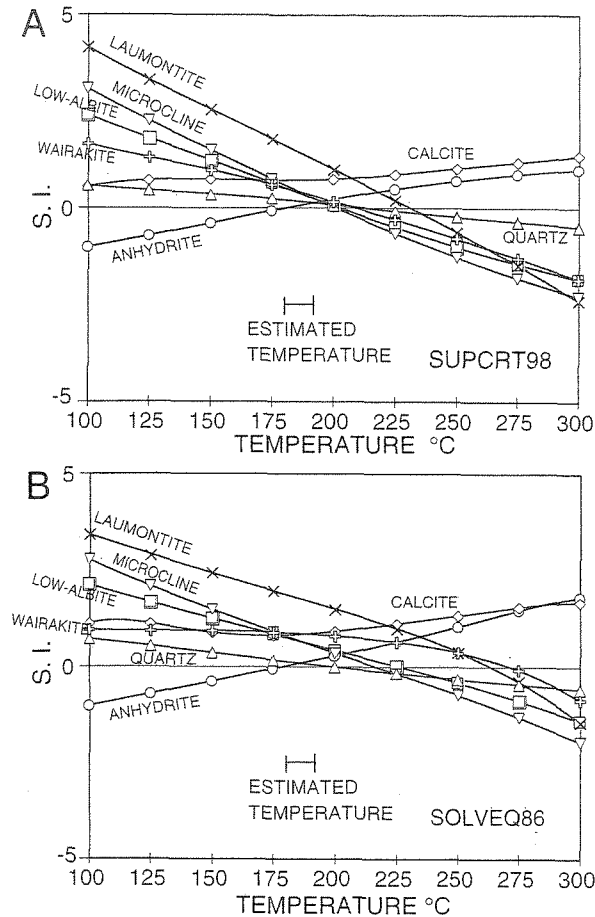


Fig. 7 Saturation indices for minerals calculated for the geothermal water from Takigami well NE-3 with a modified aluminium concentration, 0.7ppm.

SUPCRT98の熱力学的データセットを用いた場合には各鉱物の飽和度指数曲線が150°C~190°Cの温度範囲で0となり、推定貯留層温度付近で0に収束するものの、SOLVEQ86の熱力学的データセットを用いた場合と比較すると満足な結果が得られなかった(Fig. 6-A).

滝上地熱発電所NE-2号井とNE-3号井の熱水分析データを比較するとアルミニウム以外の元素の分析値が互いに似た値を示しているのに対し、アルミニウムに関してはNE-2号井はNE-3号井のおよそ2倍の値を示している。このことから滝上地熱発電所については熱水中のアルミニウムの分析値に問題があると考えて、NE-3号井のアルミニウムの分析値をNE-2号井のアルミニウムの分析値に置き換えて鉱物飽和度指数を計算した。その結果をFig.7に示す。先ほどの場合とは逆に、SUPCRT98の熱力学的データセットを用いた場合には方解石が全ての温度範囲で過飽和状態であり、濁沸石の飽和度指数が0になる温度がずれるが、それ以外の鉱物の飽和度指数曲線は180°C~210°Cで0に収束し、地化学温度計より推定される貯留層温度の180°C~190°Cと良好な一致を示した(Fig. 7-A)。一方、SOLVEQ86の熱力学的データセットを

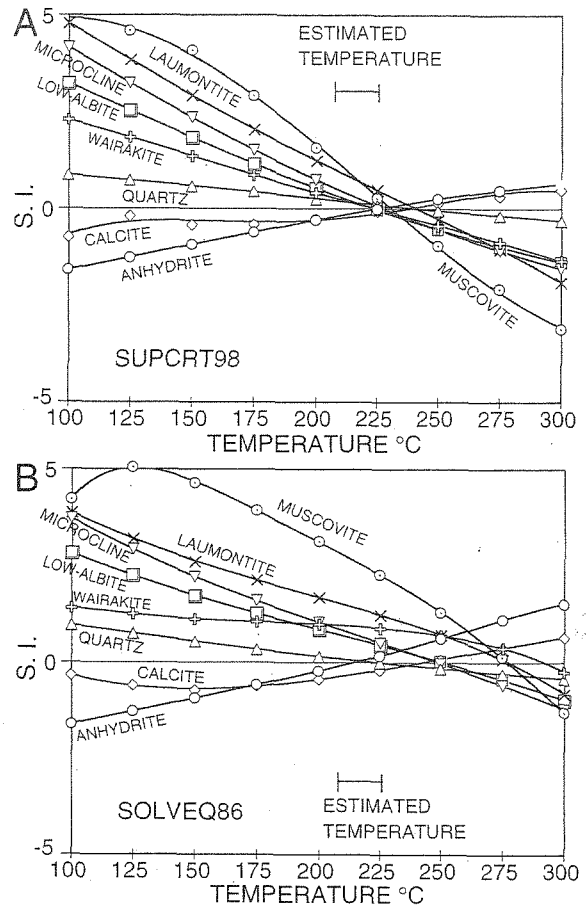


Fig. 8 Saturation indices for the geothermal water from Kakkonda well KA-1a.

用いた場合には各鉱物の飽和度指数曲線が180°C~270°Cの広い温度範囲で0となり、満足な結果は得られなかった(Fig. 7-B).

(2) 葛根田地熱発電所(岩手県雫石町)

KA-1a号井の分析データ(Chiba, 1991)およびA-2号井の分析データ(千葉, 1985)を用いて同様の計算を行った。Table 5に葛根田KA-1a号井とA-2号井の分析データを示す。

Fig. 8およびFig. 9にそれぞれ葛根田KA-1a号井およびA-2号井の貯留層を構成する8つの鉱物、低温型曹長石、硬石膏、方解石、濁沸石、微斜長石、白雲母、石英、ワイラケイ沸石に対する飽和度指数曲線を示す。KA-1a号井についてはSUPCRT98の熱力学的データセットを用いた場合、これら8つの鉱物の飽和度指数曲線は220°C~240°Cで0に収束し、地化学温度計より推定される貯留層温度の210°C~230°Cと良好な一致を示している(Fig. 8-A)。一方、SOLVEQ86の熱力学的データセットを用いた場合には、各鉱物の飽和度指数が220°C~290°Cの広い温度範囲で0となり、満足な結果は得られなかった(Fig. 8-B)。

A-2号井についてはSOLVEQ86の熱力学的データセットを用いた場合には、ワイラケイ沸石が全ての温度範囲

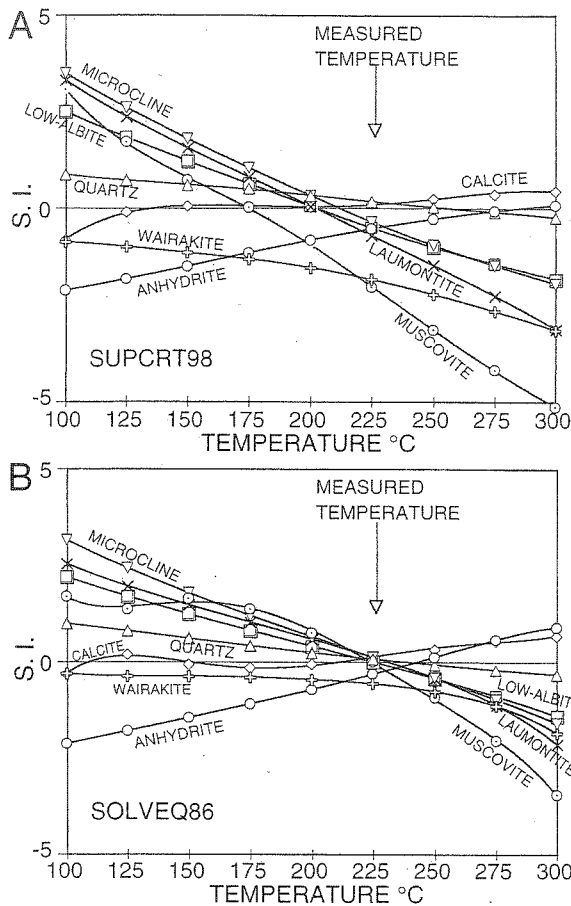


Fig. 9 Saturation indices for the geothermal water from Kakkonda well A-2.

で不飽和状態であり、また、硬石膏の飽和度指数が0になる温度がずれるが、それ以外の鉱物の飽和度指数曲線は225°C付近で0に収束し、実測温度の227°Cと比較的良好な一致を示した(Fig. 9-B). 一方、SUPCRT98の熱力学的データセットを用いた場合には各鉱物の飽和度指数曲線が175°C~280°Cの広い温度範囲で0となり、満足な結果は得られなかった(Fig. 9-A).

葛根田地熱発電所A-2号井と、KA-1a号井に代表される葛根田地熱発電所のその他の地熱井の熱水分析データを比較すると、推定貯留層温度が210°C~230°Cである地熱井の熱水のアルミニウムの濃度はおよそ0.40ppm (1.5×10^{-5} mol/kgH₂O)である(Chiba, 1991)が、葛根田A-2号井の場合はアルミニウムの濃度は約0.12ppm (4.4×10^{-6} mol/kgH₂O)と平均より低くなっている。このことから、前述の滝上地熱発電所NE-3号井の場合と同様、葛根田地熱発電所A-2号井については熱水中のアルミニウムの分析値に問題があると考えて、A-2号井のアルミニウムの分析値を0.40ppm (1.5×10^{-5} mol/kgH₂O)として鉱物飽和度指数の計算を行った。Fig. 10に計算結果を示す。SUPCRT98の熱力学的データセットを用いた場合には、硬石膏の飽和度指数が0になる温度がずれるが、そ

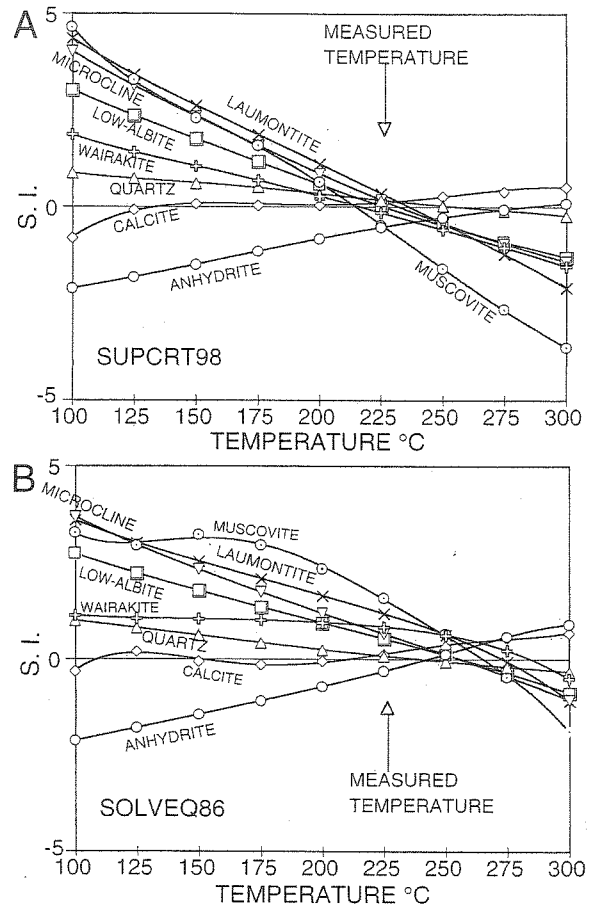


Fig. 10 Saturation indices for the geothermal water from Kakkonda well A-2 with a modified aluminium concentration, 0.4ppm.

れ以外の鉱物の飽和度指数曲線は210°C~250°Cで0に収束し、実測温度の227°Cと比較的良好な一致を示した(Fig. 10-A). 一方、SOLVEQ86の熱力学的データセットを用いた場合には各鉱物の飽和度指数曲線が発散し、210°C~280°Cの広い温度範囲で0となった(Fig. 10-B).

(3) 森地熱発電所(北海道森町)

Table 5に計算に用いた森地熱発電所D-8号井およびD-11号井の分析データ(鷹鷲, 2002)を示す。Fig. 11およびFig. 12には森地熱発電所の貯留層を構成する5つの鉱物、低温型曹長石、硬石膏、方解石、微斜長石、石英に対する飽和度指数の温度変化を示した。D-11号井に関しては、SUPCRT98の熱力学的データセットを用いた場合、方解石を除いて各鉱物の飽和度指数は270°C付近で0となり、調査井から推定された貯留層温度260°C前後と良い一致を示す(Fig. 11-A). 他方、SOLVEQ86の熱力学的データセットを用いた場合は各鉱物の飽和度指数は225°C~300°Cの広い温度範囲で0となり、推定温度と一致しない(Fig. 11-B).

D-8号井に関しては、SUPCRT98の熱力学的データセットを用いた場合には方解石が常に過飽和状態となるも

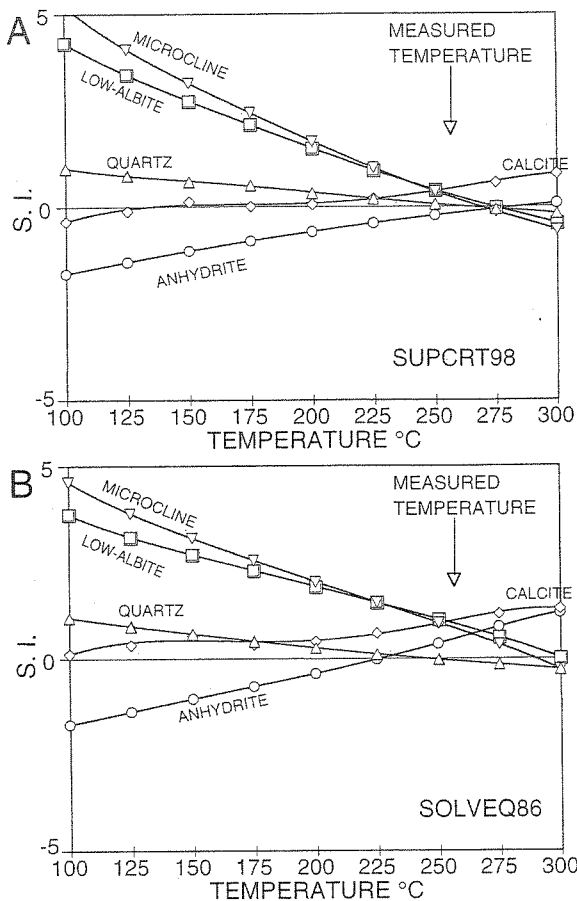


Fig. 11 Saturation indices for minerals calculated for the geothermal water from Mori well D-8.

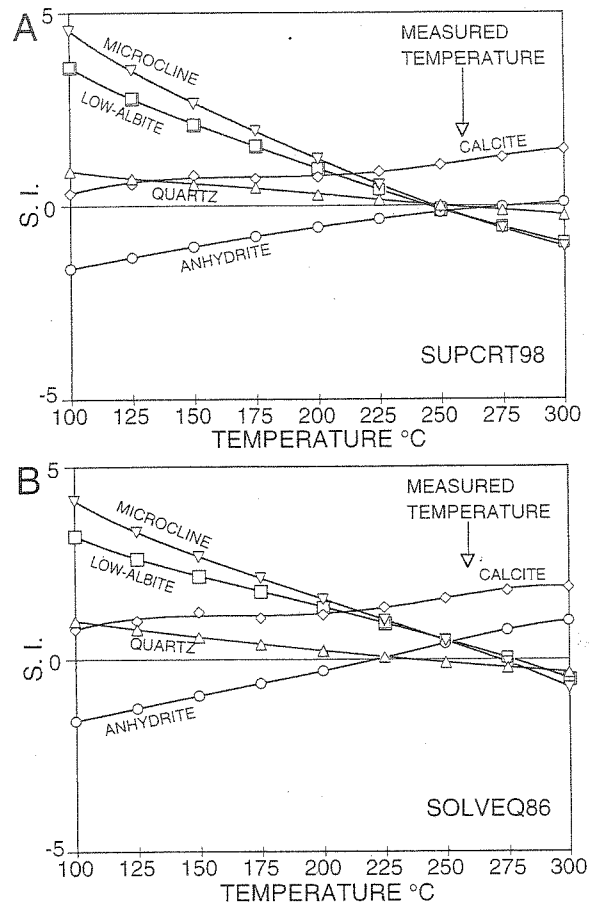


Fig. 12 Saturation indices for minerals calculated for the geothermal water from Mori well D-11.

の、それ以外の鉱物飽和度指数は250°C付近で0となり、調査井から推定された貯留層温度260°C前後と良好な一致を示す(Fig. 12-A). SOLVEQ86の熱力学的データセットを用いた場合はD-11号井の場合と同様、各鉱物の飽和度指数は225°C~275°Cと広い温度範囲で0となり、推定温度と一致しない(Fig. 12-B).

(4) 奥会津地熱地帯(福島県柳津町)

奥会津地熱地域OA-4号井の分析データ(新田ら, 1987)をTable 5に示す。また, Fig. 13にこの地熱貯留層を構成する8つの鉱物, 低温型曹長石, 硬石膏, 方解石, 濁沸石, 微斜長石, 白雲母, 石英, ワイラケイ沸石の飽和度指数曲線を示す。この地熱井についてもSUPCRT98の熱力学的データセットを用いた場合は各鉱物の飽和度指数曲線が実測温度の266°C付近で0に収束し, 良好な一致を示す(Fig. 13-A)。これに対し, SOLVEQ86の熱力学的データセットを用いた場合では各鉱物の飽和度指数曲線は正の側に大きく移動し, 実測温度とは一致しない(Fig. 13-B)。

(5) Reykjanes(アイスランド)地熱地帯

アイスランドの地熱地帯の熱水分析データを用いて行った同様の計算例をFig. 14に示す。Table 5に計算で用い

たReykjanes8号井の分析データ(Arnorsson et al., 1983)を示す。Fig. 14には5つの鉱物, 低温型曹長石, 硬石膏, 方解石, 微斜長石, 石英に対する鉱物飽和度指数曲線を示した。この地熱井の場合には, SUPCRT98の熱力学的データセットを用いた場合, 275°C付近で5つの鉱物の飽和度指数が0に収束し, 実測温度の274°C~292°Cと極めて良い一致を示した(Fig. 14-A)。SOLVEQ86の熱力学的データセットを用いた場合, 硬石膏については220°C付近で飽和度指数が0となった。それ以外の4つの鉱物の飽和度指数については280°C付近で0に収束した(Fig. 14-B)。硬石膏は実測温度からのずれが大きく, SUPCRT98の熱力学的データセットを用いた場合と比べると満足な結果とは言えない。

(6) 澄川地熱発電所(秋田県鹿角市)

Table 5に計算に用いた澄川地熱発電所S-4号井の分析データ(坂井ら, 1993)を示す。Fig. 15には澄川地熱発電所S-4号井の貯留層を構成する7つの鉱物, 低温型曹長石, 硬石膏, 方解石, 微斜長石, 白雲母, 石英, ワイラケイ沸石に対する飽和度指数の温度変化を示した。この地熱井についてはSUPCRT98の熱力学的データセットを用いた場合では白雲母の飽和度指数が0になる点がずれ

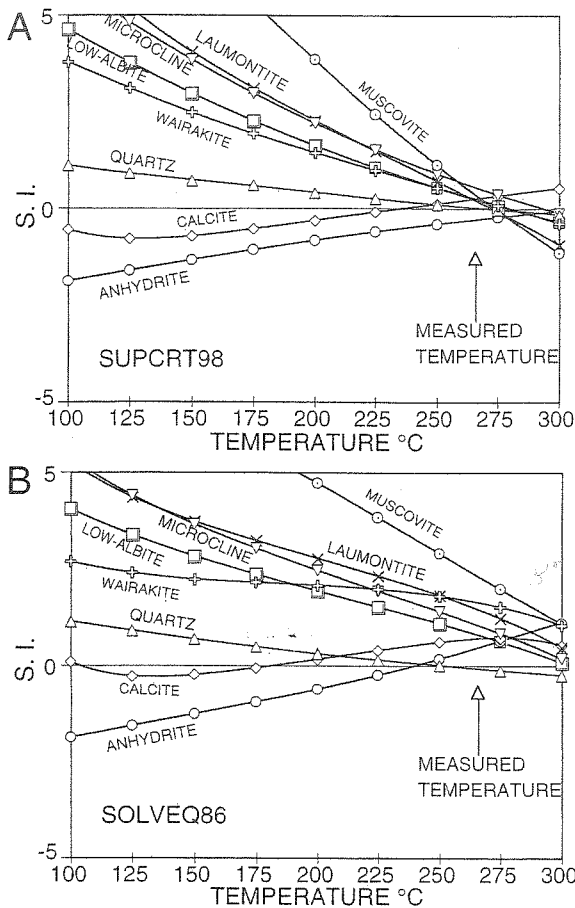


Fig. 13 Saturation indices for the geothermal water from Okuaizu well OA-4.

るが、それ以外の鉱物の飽和度指数は300°C付近で0に収束し、実測温度299°Cと良く一致している(Fig. 15-A). 一方、SOLVEQ86の熱力学的データセットを用いた場合には各鉱物の飽和度指数は広い温度範囲で0となり、満足な結果は得られなかった。特にアルミニウムを伴う鉱物は飽和度指数曲線が正の側に大きく移動し、実測温度とのずれが大きい(Fig. 15-B).

4.2. SUPCRT98熱力学的データセットの信頼性について

前節でSUPCRT98の熱力学的データセットを用いた場合とSOLVEQ86の熱力学的データセットを用いた場合の計算結果を比較した。

相対的に高い温度範囲(250°C~300°C)においては、どの地熱地帯の例においてもSUPCRT98のデータセットを用いた場合、フィールドでの観測事実と一致した結果がもたらされ、このことからSUPCRT98のデータセットは信頼性が高いといえる。それに対し、SOLVEQ86のデータセットを用いた場合は、満足な結果が得られなかった。

他方、相対的に低い温度(170°C~250°C)においては、SUPCRT98の熱力学的データセットを用いた場合にはフィールドの観測事実と合うが、SOLVEQ86の熱力学的

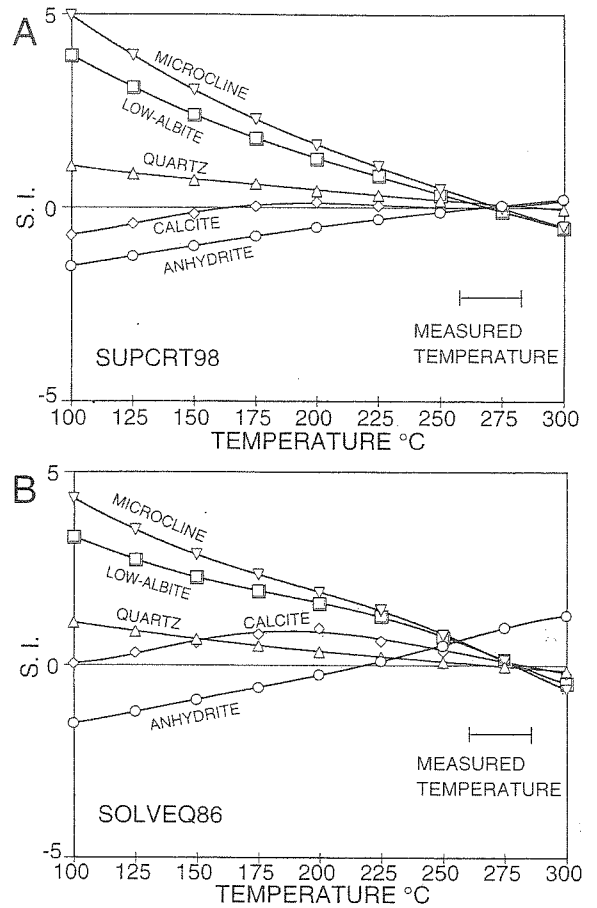


Fig. 14 Saturation indices for the geothermal water from Reykjanes well 8, Iceland.

データセットを用いた場合には計算結果が観測事実と合わない場合(滝上NE-2号井および葛根田KA-1a号井)や逆にSOLVEQ86の熱力学的データセットを用いた場合には計算結果がフィールドの観測事実と合うが、SUPCRT98の熱力学的データセットを用いた場合には計算結果が観測事実と合わない場合(滝上NE-3号井や葛根田A-2号井)があった。上述したように、滝上NE-2号井の熱水分析データとNE-3号井の熱水分析データを比較してみると、アルミニウムを除いて元素の濃度が両者でほぼ同様の値を示している。アルミニウムに関してはNE-2号井はNE-3号井のおよそ2倍の値を示している。また、葛根田A-2号井の熱水分析データを見ると、葛根田地熱発電所の他の幾つかの地熱井においては推定貯留層温度が210°C~230°Cである地熱井の熱水のアルミニウムの濃度がおよそ0.40ppm(1.5×10^{-5} mol/kgH₂O)である(Chiba, 1991)が、葛根田A-2号井の場合はアルミニウムの濃度は約0.12ppm(4.4×10^{-6} mol/kgH₂O)である。これらことから上記2つの地熱地帯(滝上地熱発電所、葛根田地熱発電所)の例はアルミニウムの分析結果に問題があると考えられた。そこでアルミニウムの分析値の誤差が大きいと考えて、滝上NE-3号井についてはNE-2号井

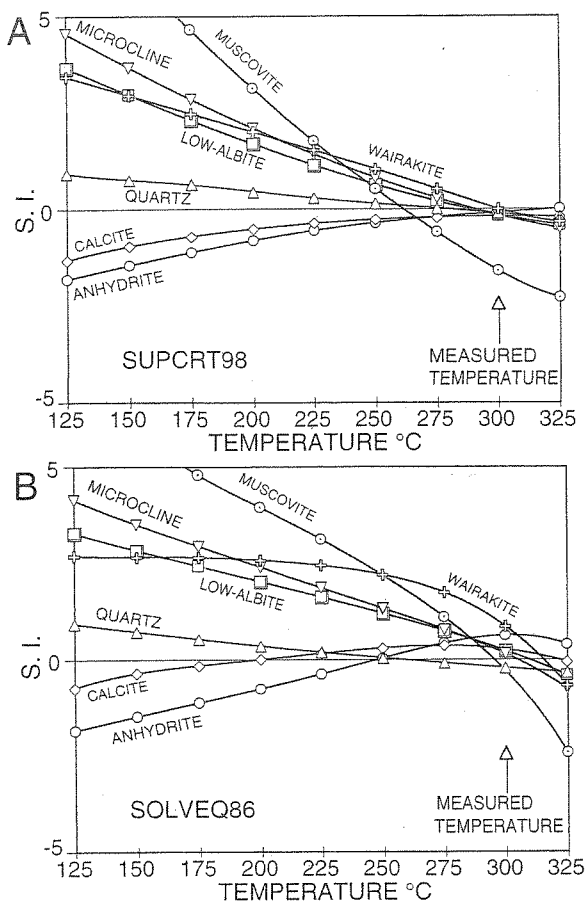


Fig. 15 Saturation indices for minerals calculated for the geothermal water from Sumikawa well S-4.

の熱水のアルミニウム濃度の0.70ppmを用い、葛根田A-2号井については0.40ppmを用い鉱物飽和度指数を計算したところ、SUPCRT98の熱力学的数据を用いた場合はフィールドの観測事実と合う、満足な結果が得られたのに対し、SOLVEQ86の熱力学的数据セットを用いた場合はフィールドの観測事実と合わなくなってしまった。このように地熱水のアルミニウムの分析値において問題があり、上記の考察から、比較的低温(170°C~250°C)においても、SUPCRT98の熱力学的数据セットの方が信頼性が高いと考えられる。低温においてSOLVEQ86の熱力学的数据セットを用いた場合にフィールドのデータと良い一致を示した例(滝上NE-3号井や葛根田A-2号井)があったが、これは偶然であったと考えられる。

なお、本研究においては飽和度指数を計算する鉱物として、地熱井のボーリングコアの鉱物同定結果から貯留層において熱水と平衡状態にある可能性のある鉱物を選んだ。そのようにして鉱物を選んだ段階では、実際に、選んだ全ての鉱物と熱水が貯留層において平衡状態にあると必ずしも断言することはできない。しかしながら、そのようにして鉱物を選んだ結果、SUPCRT98熱力学的数据セットを用いた場合、170°C以上の貯留層をもつ地熱井においては鉱物の飽和度指数計算結果とフィールドの観測事実がほぼ一致していることから、170°C以上の貯留層をもつ地熱系においては、多くの場合、鉱物と熱水とがほぼ化学平衡の状態にあると判断することができる。

5. 鉱物飽和度指数計算プログラムの使用法

本研究ではMicrosoft社のVisual Basic(Ver.6.0)を用いて新規に鉱物飽和度指数計算プログラム「GEOMS」を作成した。ここではこのプログラムの使用法について説明する。

Fig. 16には地熱水分析データの入力フォームを示した。常温・常圧での「熱水」および「水蒸気」の分析値、「水蒸気分離温度」を入力し、まずは「pH測定温度」での溶存種濃度の計算を行なう。「計算開始」の部分では「SUPCRT98の熱力学的数据セットによる計算」、「SOLVEQ86の熱力学的数据セットによる計算」のいずれかを選択し、ボタンをクリックする。なお、分析値がないものについては0を

Fig. 16 Input form for the calculation at sampling temperature.

Fig. 17 Input form for the calculation at a given temperature.

入力すればよい。また、「pH測定温度」を選択した場合には、「水蒸気補正」を「施さない」が自動的にチェックされる。

pH測定温度での計算が終わったら、任意の温度での溶存種濃度や鉱物飽和度指数の計算を行なう。Fig. 17にpH測定温度以外での入力フォームを示す。「熱水」と「水蒸気」の分析値はpH測定温度の場合のままにし、「計算温度」を入力する。「pH測定温度以外」を選択して、「水蒸気補正」については特に地熱系などの場合には必要となるため、「施さない」のチェックを外す。次にpH測定温度の場合と同様、計算開始部分のいずれかのボタンをクリックする。なお、「pH測定温度以外」を選択した場合には、「熱水」および「水蒸気」の分析値入力ができない状態となる。

計算結果はテキストファイルとして出力される。

謝辞：本研究を進めるにあたり産業技術総合研究所の竹野直人博士からは熱力学的データを頂戴するとともに、助言を戴いた。また、三菱マテリアル株式会社地熱・電力事業センターの加藤久遠博士からは澄川地熱発電所地熱井の坑井データを戴いた。本原稿の査読をしていた岡山大学固体地球研究センターの千葉仁教授並びに匿名の査読者1名には有益なコメントを頂戴した。これらの方々に対し深く感謝する次第である。

文 献

Arnorsson, S., Sigurdsson, S. and Svavarsson, H. (1982) The chemistry of geothermal waters in Iceland. I. Calculation of aqueous speciation from 0° to 370°C. *Geochim. Cos-*

mochim. Acta, 46, 1513-1532.

千葉 仁(1985)地熱水の溶存化学種組成の推定とその応用。地熱エネルギー, 10, 279-292.

Chiba, H. (1991) Attainment of solution and gas equilibrium in Japanese geothermal systems. *Geochem. J.*, 25, 335-355.

Helgeson, H. C. (1969) Thermodynamics of hydrothermal systems at elevated temperatures and pressures. *Amer. J. Sci.*, 267, 729-804.

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, 1-299.

Helgeson, H. C. and Kirkham, D. H. (1981) Theoretical

prediction of the thermodynamic behavior of aqueous electrolytes at high pressures and temperature IV. *Amer. J. Sci.*, 281, 1249-1516.

Henley, R. W., Truesdell, A. H., Barton, P. B. and Whitney, J. A. (1984) Equilibria in hydrothermal systems. *Reviews in Econ. Geol.*, 1, 245-252.

Johnson, J. W., Oelkers, E. H. and Helgeson, H. C. (1992) SUPCRT92: A software package for calculating the standard molal thermodynamic properties of minerals, gases, aqueous species, and reactions from 1 to 5000 bar and 0 to 1000°C. *Computers & Science*, 18, 899-947.

Kharaka, Y. K. and Barnes, I. (1973) SOLMNEQ: Solution-mineral equilibrium computations. NITS Technical Report U.S.G.S. PB, 215-899, 82p.

新田富也・寿賀祥五・塚越重明・安達正敏(1987) 福島県奥会津地域の地熱資源について。地熱, 24, 26-58.

Reed, M. H. (1982) Calculation of multicomponent chemical equilibria and reaction processes in systems involving minerals, gases and an aqueous phase. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 46, 513-528.

坂井定倫・松永栄勇・窪田康宏(1993) 澄川地区の地熱開発。資源地質, 43, 409-425.

副島淳一郎・内田悦生(2000) 鉱物-熱水間化学反応計算ソフトウェア SupCritical for Windows. 資源地質, 50, 115-123.

鷹鷲守彦(2002) 運転20年を振り返って：森地熱発電所。地熱, 39, 373-396.

内田悦生・中川隆之・今井直哉(1990) 地熱系における岩石-熱水間の化学平衡-溶存化学種濃度および鉱物飽和度指数の計算-。早稲田大学理工学研究所報告, 127, 27-44.

Wolery, T. J. (1979) Calculation of chemical equilibrium between aqueous solution and minerals: the EQ3/6 software package, UCRL-52658. Lawrence Livermore National Laboratory, 191p.

超臨界条件下におけるスピネル族鉱物 (スピネル, 磁鉄鉱) と 2M 塩化物水溶液間における 2 価金属イオンの同時分配実験

Experiments on the simultaneous partitioning of divalent metal ions between spinel group minerals (spinel and magnetite) and 2M aqueous chloride solutions under supercritical conditions

内田 悦生 (Etsuo UCHIDA)*

高橋千代子 (Chiyoiko TAKAHASHI)*

太田 知昌 (Norimasa OHTA)*

The partitioning of Mg^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} and Zn^{2+} between spinel group minerals (spinel and magnetite) and 2M aqueous chloride solutions was experimentally investigated in the temperature range of 500 to 800°C, 1 kb. The experimental results were analyzed thermodynamically taking into consideration the aqueous speciation.

The partition coefficient - ionic radius (PC-IR) diagrams are drawn based on the experimental results. PC-IR curve for magnetite is parabola-shaped with a maximum between Co^{2+} and Fe^{2+} , whereas Ni^{2+} and Zn^{2+} deviate from such a trend. The anomaly of Zn^{2+} and Ni^{2+} may be attributable to their tetrahedral and octahedral site preference, respectively. The PC-IR curve becomes gentle with increasing temperature. This means that the element partitioning becomes weak with increasing temperature. On the other hand, PC-IR curve for spinel shows a maximum between Ni^{2+} and Mg^{2+} , but Zn^{2+} shows no anomaly unlike the case of magnetite. This is because the element partitioning occurs in the tetrahedral site in the case of spinel.

Keywords: Spinel, Magnetite, Aqueous chloride solution, Partition coefficient, Supercritical condition

I. はじめに

熱水性鉱床の生成過程を解明する上で、熱水と鉱物間における元素の分配挙動に関する情報は、必要不可欠である。鉱物と熱水間の元素分配は、鉱物の溶解・沈殿反応と鉱物-熱水間イオン交換反応の2つの反応に分けられ、そのひとつである鉱物-熱水間イオン交換反応は熱水と鉱物間における元素の分配挙動に関する重要な情報をもたらす。イオン交換反応から得られる情報を基に、鉱物の生成に関与した熱水の化学組成の推定、鉱物固溶体の熱力学的データの取得、相図の作成、地質温度計の作成、熱水中の溶存種の推定、交代作用における濃度プロファイルの推定等を行うことができる (内田, 2003)。一般的に、鉱床の生成に関与した熱水には、陰イオンとして塩素イオンが最も多く含有されるため、熱水を塩化物水溶液として取扱うことができ、それゆえ、これまでに塩化物水溶液を用いた鉱

物とのイオン交換実験が多く行なわれている。古いものとしては Wyart and Sabatier (1956) によるアルカリ長石を用いた実験がある。初期の頃には長石・準長石や白雲母を用いてアルカリ元素およびアルカリ土類元素の分配に関する実験が行なわれ、その後、カンラン石、黒雲母等を用いて鉄・マグネシウムの分配実験が行なわれている。

筆者らは、1980年代から輝石・準輝石、スピネル、磁鉄鉱、ザクロ石、イルメナイト、閃亜鉛鉱、タングステン鉱物等を用いて2~3成分系においてCa, Fe, Mg, Mnのイオン交換実験を行ってきた (例えば, Uchida *et al.*, 1989; 1996a; 1997; Kakuda *et al.*, 1991)。これらの実験結果から元素の分配挙動に関する情報を得るとともに鉱物固溶体の熱力学的性質に関する情報を得ることができた。また、イオン交換平衡に及ぼすNaClの影響を解析することにより遷移金属イオンの高次クロロ錯体の生成定数を求めることができ、これらの実験から遷移金属元素は高温・低圧条件

(平成 15 年 6 月 9 日受付, 平成 16 年 1 月 13 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@waseda.jp

下において高次クロロ錯体を生成し、その溶解度が大きくなることが明らかとなった (例えば, Uchida *et al.*, 1998; 2002)。

しかしながら, 上記2~3成分系における分配実験は各種組成において実験を行う必要があり, かなりの時間を要することから, 単に元素による分配挙動の違いを把握するためには効率的な方法とは言い難い。それに代わって鉱物と塩化物水溶液間における多元素同時分配実験を行い, 実験結果を基に6配位イオン半径と分配係数を両軸にとったPC-IR図 (partition coefficient - ionic radius diagram) を作成することにより元素の分配傾向を効率的に知ることができる。PC-IR図を用いた手法は, 実験ではないが, アラユルニウム計画で鉱物とマグマ間における元素の分配挙動を調べるために使われている (Matsui *et al.*, 1977)。

既に, 筆者らはイルメナイトおよびカンラン石を用いて多元素同時分配実験を行った (内田ら, 2000; 高橋・内田, 2000)。これらの実験から, Znはイルメナイトおよびカンラン石のいずれにおいても特異な挙動を示すことが明らかとなった。松井・坂野 (1965) によれば, これはZnの4配位サイトを好む性質によると説明されている。カンラン石およびイルメナイトにおいて二価金属イオンは6配位サイトを占めているので, このようなZnの異常な挙動は, 予想通りである。そこで, 本研究では, このことを確認するために, 二価金属イオンが4配位サイトを占めるスピネルを用いて多元素同時分配実験を行った。また, 比較のため, 同じスピネル族鉱物に属するが逆スピネル構造を持ち二価金属イオンが6配位サイトに分配される磁鉄鉱を用いて多元素同時分配実験を行った。

II. 実験系と実験方法

1. 実験系

本研究では次の2つの系において実験を行った。

(1) $\text{Fe}^{2+}\text{Fe}_2^+\text{O}_4$ (磁鉄鉱)— $(\text{Mg}^{2+}, \text{Mn}^{2+}, \text{Fe}^{2+}, \text{Co}^{2+}, \text{Ni}^{2+}, \text{Zn}^{2+})\text{Cl}_2\text{-H}_2\text{O}$

(2) MgAl_2O_4 (スピネル)— $(\text{Mg}^{2+}, \text{Mn}^{2+}, \text{Fe}^{2+}, \text{Co}^{2+}, \text{Ni}^{2+}, \text{Zn}^{2+})\text{Cl}_2\text{-H}_2\text{O}$

磁鉄鉱の場合, 主成分を Fe_3O_4 (FeFe_2O_4) とし, また, スピネルの場合, 主成分を MgAl_2O_4 として塩化物水溶液との間における $\text{Mg}^{2+}, \text{Mn}^{2+}, \text{Fe}^{2+}, \text{Co}^{2+}, \text{Ni}^{2+}, \text{Zn}^{2+}$ の同時分配実験を行った。

2. 出発物質

磁鉄鉱の固相出発物質としては Fe_3O_4 粉末, または Fe 粉末 92 モル%に Mn, MgO, NiO, CoO 粉末を各 2 モル%ずつ加えたものと Fe_2O_3 粉末のモル比 1:1 の混合物を用いた。また, スピネルの固相出発物質としては MgO と Al_2O_3 のモル比 1:1 の混合物を使用した。

磁鉄鉱に対する反応溶液としては, 固相出発物質に Fe_3O_4 を用いた場合, 各 1M $\text{MgCl}_2, \text{MnCl}_2, \text{FeCl}_2, \text{CoCl}_2, \text{NiCl}_2, \text{ZnCl}_2$ 水溶液を等量混ぜた水溶液を, 固相出発物質に $(\text{Fe}_{0.92}, \text{Mn}_{0.02}, \text{Mg}_{0.02}, \text{Ni}_{0.02}, \text{Co}_{0.02}) \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ 混合物

を用いた場合, 1M FeCl_2 と 1M ZnCl_2 水溶液を 5:1 あるいは 7:1 の割合で混合した水溶液を使用した。他方, スピネルの反応溶液には, 各 1M $\text{MnCl}_2, \text{FeCl}_2, \text{CoCl}_2, \text{NiCl}_2, \text{ZnCl}_2$ 水溶液を 10:1:1:1:1 の割合で混合した水溶液を用いた。

3. 実験手順

内径 2.7 mm, 外径 3.0 mm, 長さ約 35 mm の金チューブに上記固相出発物質 20~30 mg, 反応溶液 20~40 μl および還元剤として微量のアントラセン (約 0.3~0.5 mg) を電気溶接により封入した。温度勾配をできるだけ少なくするため, ステンレス製ロッドとともに試料を封入した金チューブをテストチューブ型高圧反応容器に入れて高温・高圧処理を行った。実験条件は 500~800°C, 1 kb とし, 反応期間は反応温度に応じて 4~10 日間とした (Table 1 および Table 2)。反応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, 圧力はハイゼゲージを用いて測定した。

Table 1. Experimental conditions in the system $\text{FeFe}_2\text{O}_4\text{-(Mg}^{2+}, \text{Mn}^{2+}, \text{Fe}^{2+}, \text{Co}^{2+}, \text{Ni}^{2+}, \text{Zn}^{2+})\text{Cl}_2\text{-H}_2\text{O}$

Run No.	Duration days	Temperature °C	Solid* mg	Solution** μl
Mt-01	7	500	30.4	20
Mt-02	7	500	30.1	30
Mt-03	7	600	30.4	20
Mt-04	7	600	29.9	30
Mt-05	7	700	30.3	20
Mt-06	7	700	30.3	30
Mt-08	7	800	30.2	30
Mt-09	4	800	30.1	20
Mt-10	4	800	30.2	30
Mt-11	4	700	30.2	20
Mt-12	4	700	30.5	30
Mt-13	7	600	30.0	20
Mt-14	7	600	30.4	30
Mt-15	7	500	30.8	20
Mt-16	7	500	30.6	30
Mt-17	7	500	19.9	30
Mt-18	10	500	18.3	40
Mt-19	10	600	19.4	30
Mt-20	10	600	20.0	40
Mt-21	10	700	20.2	30
Mt-22	7	700	20.2	40
Mt-23	7	800	19.2	30
Mt-24	7	800	20.5	40
Mt-25	7	500	20.2	30
Mt-26	7	500	20.8	40
Mt-27	7	600	20.7	30
Mt-28	7	600	21.0	40
Mt-29	7	700	19.5	30
Mt-30	7	700	20.8	40
Mt-31	7	800	20.5	30
Mt-32	7	800	21.1	40

*Mt-01-24: Fe_3O_4 ,

Mt-25-32: $(\text{Fe}_{0.92}\text{Mn}_{0.02}\text{Mg}_{0.02}\text{Ni}_{0.02}\text{Co}_{0.02}) \text{Fe}_2\text{O}_3$

**Mt-01-24: $\text{CaCl}_2 : \text{MnCl}_2 : \text{FeCl}_2 : \text{CoCl}_2 : \text{NiCl}_2 : \text{ZnCl}_2 = 1 : 1 : 1 : 1 : 1 : 1$,

Mt-25, 27, 29, 31: $\text{FeCl}_2 : \text{ZnCl}_2 = 5 : 1$,

Mt-26, 28, 30, 32: $\text{FeCl}_2 : \text{ZnCl}_2 = 7 : 1$

Table 2. Experimental conditions in the system $MgAl_2O_4$ - $(Mg^{2+}, Mn^{2+}, Fe^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Zn^{2+}) Cl_2-H_2O$

Run No.	Duration days	Temperature °C	Solid* mg	Solution** μl
Sp-23	7	500	30.4	30
Sp-40	6	500	29.9	30
Sp-41	6	500	30.0	30
Sp-42	6	500	30.0	30
Sp-43	6	500	30.0	30
Sp-24	7	600	30.5	30
Sp-25	7	600	29.9	30
Sp-26	7	600	30.3	30
Sp-27	7	600	29.4	30
Sp-28	6	700	29.7	30
Sp-29	6	700	30.3	30
Sp-36	6	700	29.8	30
Sp-37	6	700	29.8	30
Sp-39	6	700	30.3	30
Sp-32	6	800	29.8	30
Sp-33	6	800	29.8	30
Sp-44	5	800	30.0	30
Sp-45	5	800	30.3	30
Sp-56	5	800	30.3	30
Sp-57	5	800	30.0	30
Sp-58	5	800	30.3	30
Sp-59	5	800	29.7	30

* $Al_2O_3 : MgO = 1 : 1$ ** $MnCl_2 : FeCl_2 : CoCl_2 : NiCl_2 : ZnCl_2 = 10 : 1 : 1 : 1 : 1$

高温・高圧処理終了後、高圧反応容器を冷水に浸して急冷し、反応を凍結させた。冷却後、反応容器から取り出した金チューブの重量を測定し、反応前の重量と比べることにより漏れがないことを確認した。その後、金チューブを開封し、注射器を用いて蒸留水で内容物を洗い出し、メンブランフィルター(孔隙サイズ: $0.45 \mu m$)を用いて固相生成物と液相生成物を分離した。

固相生成物に対しては、粉末 X 線回折装置を用いて相同定を行うとともにエネルギー分散型 X 線マイクロアナライザー(走査型電子顕微鏡 JEOL JSM-5400 にエネルギー分散型検出器 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の表面において行った。X 線マイクロアナライザーによる定量分析では、1 分析地点における測定時間を 1000~2000 秒とした。他方、液相に対しては ICP 発光分光分析装置(SII SPS-4000)を用いて陽イオンの定量分析を行った。

III. 実験結果

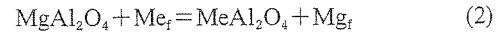
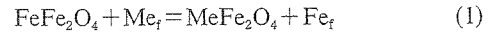
1. 固相生成物

固相生成物に対する粉末 X 線回折分析の結果、磁鉄鉱系の実験では固相生成物として磁鉄鉱のみが生成していることが確認された。磁鉄鉱は結晶面がよく発達し、粒径 $10 \sim 50 \mu m$ で高温になるほど結晶が大きくなる傾向が見られた。他方、スピネル系の実験では、 $600 \sim 800^\circ C$ においては、スピネル 1 相のみが生成されたが、 $500^\circ C$ ではマグネシウムとアルミニウムの水酸化物の混在が見られ、スピネル単相を得ることができなかった。そこで以下では $500^\circ C$ にお

けるスピネル系の実験結果に関しては述べないことにする。生成されたスピネルの粒径は $2 \sim 4 \mu m$ と相対的に小さく、反応温度の違いによる粒径の違いは見られなかった。

2. 鉱物と塩化物水溶液間における元素の分配

磁鉄鉱(Mt)およびスピネル(Sp)と塩化物水溶液間における2価金属イオン(Me: Mg, Mn, Fe, Co, Ni, Zn)の交換反応はそれぞれ次式で表される。



ここで、 Me_f は水溶液中の Me イオンを示す。なお、ここでは磁鉄鉱での2価金属イオンの交換サイトは6配位であり、スピネルでは4配位であるとする。(1)と(2)の反応に対するバルクの分配係数 K_{PB} はそれぞれ

$$K_{PB}(Mt) = \left(\frac{X_{MeFe_2O_4}}{X_{FeFe_2O_4}} \right) / \left(\frac{\chi_{\Sigma Me_f}}{\chi_{\Sigma Me_i}} \right) \quad (3)$$

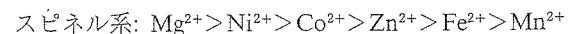
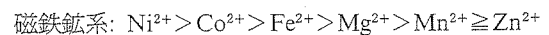
$$K_{PB}(Sp) = \left(\frac{X_{MeAl_2O_4}}{X_{MgAl_2O_4}} \right) / \left(\frac{\chi_{\Sigma Me_f}}{\chi_{\Sigma Me_i}} \right) \quad (4)$$

と書き表される。ここで、 X_i は鉱物相における i 端成分のモル分率であり、 $\chi_{\Sigma i}$ は、塩化物水溶液中における i 金属イオンのモル分率を表す。

Table 3~Table 9 に実験終了後の磁鉄鉱、スピネルおよび塩化物水溶液中における2価金属イオンのモル分率と鉱物-塩化物水溶液間の分配係数($\log K_{PB}$)を示す。磁鉄鉱系では固相の約78~96モル%が $FeFe_2O_4$ 端成分よりなり、残りの4~22モル%がその他の成分($MeFe_2O_4$)より成る。他方、スピネル系では固相の92~99モル%を $MgAl_2O_4$ 端成分が占め、残りの1~8モル%がその他の成分($MeAl_2O_4$)である。

元素の分配挙動を探るために、分配係数を6配位イオン半径に対してプロットした PC-IR 図が使われる。元素は大局的にはイオン半径と鉱物の結晶構造に従って規則的な挙動を示す(Matsui *et al.*, 1977; 松井, 1979)。実験結果から得られた分配係数とイオン半径の関係を Figure 1 と Figure 2 に示す。ここでは、イオン半径として Shannon-Prewitt 半径(Shannon and Prewitt, 1970)を用いた。

Figure 1 および Figure 2 から、実験条件下において2価金属イオンの磁鉄鉱およびスピネルへの濃集し易さの順序は、ほぼ次の通りである。



PC-IR 図上において、磁鉄鉱系では Fe^{2+} と Co^{2+} の間に頂点をもつ放物線様の曲線が描かれるが、 Ni^{2+} と Zn^{2+} はその傾向から大きく外れる。また、高温になるにつれて曲線の勾配が緩やかになる傾向が見られる。他方、スピネル系では Ni^{2+} と Mg^{2+} の間に頂点をもつ PC-IR 曲線が描かれ、分配係数は Mg^{2+} から Mn^{2+} に向かって減少するが、温度による変化はほとんど見られない。

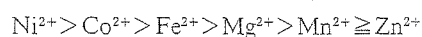
Table 3. Mole fractions of cations in magnetite and aqueous chloride solution, and partition coefficients at 500°C, 1 kb

Run No.		Mg	Mn	Fe	Co	Ni	Zn
Mt-01	Magnetite	0.0064	0.0091	0.8702	0.0704	0.0521	0.0000
	Fluid	0.1313	0.1408	0.5488	0.0291	0.0014	0.1487
	log K_{PB}	-1.513	-2.388	0.000	0.184	1.383	-
	log K_{PN}	-1.253	-2.357	0.000	0.196	1.371	-
Mt-02	Magnetite	0.0035	0.0009	0.8248	0.0814	0.0858	0.0035
	Fluid	0.1437	0.1463	0.5045	0.0634	0.0016	0.1406
	log K_{PB}	-1.822	-2.432	0.000	-0.105	1.530	-1.812
	log K_{PN}	-1.569	-2.399	0.000	-0.091	1.515	-1.799
Mt-15	Magnetite	0.0065	0.0037	0.8820	0.0608	0.0452	0.0018
	Fluid	0.1322	0.1396	0.5697	0.0287	0.0003	0.1296
	log K_{PB}	-1.501	-1.768	0.000	0.137	1.946	-2.037
	log K_{PN}	-1.244	-1.737	0.000	0.149	1.938	-2.024
Mt-16	Magnetite	0.0063	0.0027	0.8400	0.0831	0.0653	0.0027
	Fluid	0.1362	0.1323	0.5496	0.0507	0.0005	0.1307
	log K_{PB}	-1.522	-1.877	0.000	0.030	1.935	-1.872
	log K_{PN}	-1.268	-1.845	0.000	0.043	1.918	-1.859
Mt-17	Magnetite	0.0048	0.0010	0.9231	0.0446	0.0266	0.0000
	Fluid	0.1462	0.1298	0.6061	0.0348	0.0028	0.0803
	log K_{PB}	-1.671	-2.318	0.000	-0.074	0.788	-
	log K_{PN}	-1.431	-2.284	0.000	-0.060	0.774	-
Mt-18	Magnetite	0.0321	0.0113	0.9151	0.0283	0.0094	0.0038
	Fluid	0.1463	0.1314	0.5778	0.0518	0.0025	0.0902
	log K_{PB}	-0.859	-1.264	0.000	-0.462	0.383	-1.578
	log K_{PN}	-0.616	-1.230	0.000	-0.449	0.369	-1.565
Mt-25	Magnetite	0.0000	0.0019	0.9405	0.0269	0.0288	0.0019
	Fluid	0.0700	0.0422	0.8467	0.0340	0.0020	0.0051
	log K_{PB}	-	-1.388	0.000	-0.148	1.106	-0.466
	log K_{PN}	-	-1.368	0.000	-0.140	1.097	-0.458
Mt-26	Magnetite	0.0039	0.0000	0.9639	0.0176	0.0127	0.0020
	Fluid	0.0533	0.0397	0.8753	0.0235	0.0011	0.0071
	log K_{PB}	-1.177	-	0.000	-0.167	1.014	-0.603
	log K_{PN}	-0.855	-	0.000	-0.161	1.009	-0.597

IV. 考 察

1. 2価金属イオンの分配傾向について

磁鉄鉱系の実験から得られた2価金属イオンの磁鉄鉱への濃集順序はほぼ次の通りである。



磁鉄鉱-塩化物水溶液間での分配傾向は既に得られているイルメナイトの分配傾向(内田ら, 2000)と類似している。ただし、イルメナイト系に対するPC-IR曲線は磁鉄鉱系に対するPC-IR曲線より緩やかになっている。

磁鉄鉱系とイルメナイト系における元素分配の傾向が似ていることから、磁鉄鉱系の元素分配に対する説明は、内田ら(2000)のイルメナイト系に対する説明をそのまま適用することができる。すなわち、磁鉄鉱-塩化物水溶液間における元素分配は、イオン半径と配位子場安定化エネルギーによって説明される。ただし、松井(1979)によれば、イオン半径には既に配位子場安定化エネルギーの寄与

の大部分が組み込まれていることから、鉱物と塩化物水溶液間における元素分配は、主としてイオン半径と結晶構造により決まるとも考えられる。磁鉄鉱系およびイルメナイト系における分配の特徴として Ni^{2+} および Zn^{2+} がイオン半径から推定される分配から大きく外れていることが挙げられる。これは Zn^{2+} が4配位サイトを、 Ni^{2+} が6配位サイトを好む性質によると考えられる。

他方、スピネル系の場合、2価金属イオンのスピネルへの濃集し易さの順序は以下の通りである。



この順序は、フォルステライトの場合と同じである(高橋・内田, 2000)。スピネル系において Zn^{2+} は他の2価金属イオンから推定される分配傾向から外れていない。6配位の2価金属イオン交換サイトを持つ磁鉄鉱、イルメナイト(内田ら, 2000)およびカンラン石(高橋・内田, 2000)の場合、いずれも Zn^{2+} が他の2価金属イオンから推定される分配傾向から外れ、塩化物溶液中に極めて濃集し易

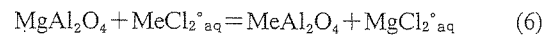
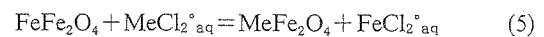
Table 4. Mole fractions of cations in magnetite and aqueous chloride solution, and partition coefficients at 600°C, 1 kb

Run No.		Mg	Mn	Fe	Co	Ni	Zn
Mt-03	Magnetite	0.0243	0.0075	0.9009	0.0308	0.0336	0.0028
	Fluid	0.0766	0.1248	0.6639	0.0068	0.0015	0.1263
	log K _{PB}	-0.631	-1.355	0.000	0.523	1.214	-1.786
	log K _{PN}	-0.504	-1.344	0.000	0.527	1.211	-1.782
Mt-04	Magnetite	0.0268	0.0065	0.8828	0.0378	0.0415	0.0046
	Fluid	0.0986	0.1302	0.6184	0.0168	0.0014	0.1346
	log K _{PB}	-0.721	-1.459	0.000	0.198	1.309	-1.619
	log K _{PN}	-0.600	-1.445	0.000	0.204	1.302	-1.614
Mt-13	Magnetite	0.0267	0.0065	0.8811	0.0424	0.0387	0.0046
	Fluid	0.0921	0.1307	0.6299	0.0188	0.0006	0.1280
	log K _{PB}	-0.683	-1.452	0.000	0.208	1.644	-1.590
	log K _{PN}	-0.560	-1.439	0.000	0.213	1.641	-1.584
Mt-14	Magnetite	0.0291	0.0064	0.8643	0.0528	0.0455	0.0018
	Fluid	0.1161	0.1315	0.5955	0.0241	0.0006	0.1321
	log K _{PB}	-0.762	-1.476	0.000	0.178	1.729	-2.022
	log K _{PN}	-0.647	-1.460	0.000	0.184	1.722	-2.016
Mt-19	Magnetite	0.0000	0.0137	0.7812	0.0368	0.1650	0.0034
	Fluid	0.1341	0.1272	0.6392	0.0221	0.0028	0.0747
	log K _{PB}	-	-1.056	0.000	0.133	1.681	-1.426
	log K _{PN}	-	-1.037	0.000	0.140	1.673	-1.419
Mt-20	Magnetite	0.0206	0.0075	0.9045	0.0525	0.0112	0.0037
	Fluid	0.1353	0.1314	0.6339	0.0264	0.0023	0.0707
	log K _{PB}	-0.972	-1.398	0.000	0.144	0.536	-1.430
	log K _{PN}	-0.865	-1.379	0.000	0.152	0.528	-1.423
Mt-27	Magnetite	0.0135	0.0010	0.9497	0.0135	0.0222	0.0000
	Fluid	0.0622	0.0466	0.8695	0.0147	0.0015	0.0056
	log K _{PB}	-0.701	-1.721	0.000	-0.073	1.132	-
	log K _{PN}	-0.581	-1.711	0.000	-0.069	1.129	-
Mt-28	Magnetite	0.0087	0.0029	0.9460	0.0193	0.0212	0.0019
	Fluid	0.0519	0.0377	0.8899	0.0129	0.0012	0.0064
	log K _{PB}	-0.804	-1.141	0.000	0.1495	1.208	-0.551
	log K _{PN}	-0.679	-1.132	0.000	0.1527	1.204	-0.548

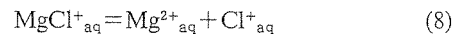
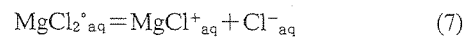
い傾向を示している。これは Zn²⁺ が 4 配位サイトを好む性質の表れであると説明されている。しかしながら、スピネル中において Zn²⁺ が他の 2 価金属イオンと異なった傾向を示している訳ではないことから、むしろ、Zn²⁺ が 4 配位サイト以外のサイトを好まないことによると説明される。

2. 溶存種の影響

磁鉄鉱およびスピネルと塩化物水溶液間における元素の分配反応は、それぞれ (1), (2) 式のように表される。しかし、(1), (2) 式においては溶存種が特定されていないためこれらの式は化学反応式の体を成していない。1 kb で 500°C を越える高温ではアルカリ塩化物が関与しない塩化物水溶液においてほとんどの 2 価金属イオン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オン交換反応式は、次のように書き表される。



実験に関与している MgCl₂ はイオン結合性が強く、超臨界熱水溶液中ではそのほとんどは中性溶存種として存在するが、一部は次のように解離している。



すなわち MgCl₂^{°aq}, MgCl⁺_{aq}, Mg²⁺_{aq} の状態で溶存しており、MgCl₃^{-aq} などの高次会合体は生成しないと考えられる (Frantz and Marshall, 1982; Uchida *et al.*, 1996b)。

他方、MeCl₂ (Me: Mn, Fe, Co, Ni, Zn) は配位結合性が強く、超臨界条件下では他の溶存物質が存在しない場合、主として中性溶存種 MeCl₂^{°aq} として存在するが、MgCl₂ が存在するとこれから解離される Cl⁻_{aq} イオンと結合し、次の反応により MeCl₃^{°aq} などの高次クロロ錯体を形成する。

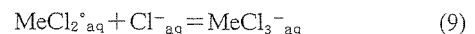


Table 5. Mole fractions of cations in magnetite and aqueous chloride solution, and partition coefficients at 700°C, 1 kb

Run No.		Mg	Mn	Fe	Co	Ni	Zn
Mt-05	Magnetite	0.0191	0.0067	0.9295	0.0172	0.0219	0.0057
	Fluid	0.0252	0.1034	0.7523	0.0036	0.0024	0.1132
	log K_{PB}	-0.213	-1.282	0.000	0.589	0.874	-1.389
	log K_{PN}	-0.163	-1.281	0.000	0.590	0.873	-1.388
Mt-06	Magnetite	0.0317	0.0084	0.8975	0.0252	0.0326	0.0047
	Fluid	0.0457	0.1135	0.7080	0.0103	0.0023	0.1202
	log K_{PB}	-0.262	-1.234	0.000	0.283	1.056	-1.515
	log K_{PN}	-0.222	-1.232	0.000	0.284	1.055	-1.514
Mt-11	Magnetite	0.0467	0.0149	0.8992	0.0224	0.0121	0.0047
	Fluid	0.0696	0.0488	0.7895	0.0118	0.0005	0.0798
	log K_{PB}	-0.230	-0.570	0.000	0.221	1.299	-1.290
	log K_{PN}	-0.197	-0.567	0.000	0.222	1.301	-1.288
Mt-12	Magnetite	0.0540	0.0174	0.8720	0.0320	0.0174	0.0073
	Fluid	0.0679	0.1248	0.7025	0.0153	0.0009	0.0886
	log K_{PB}	-0.194	-0.950	0.000	0.226	1.204	-1.177
	log K_{PN}	-0.158	-0.947	0.000	0.228	1.205	-1.176
Mt-21	Magnetite	0.0370	0.0085	0.9213	0.0199	0.0133	0.0000
	Fluid	0.0652	0.1115	0.7272	0.0151	0.0035	0.0775
	log K_{PB}	-0.349	-1.219	0.000	0.016	0.482	-
	log K_{PN}	-0.314	-1.216	0.000	0.017	0.480	-
Mt-22	Magnetite	0.0314	0.0114	0.9258	0.0209	0.0086	0.0019
	Fluid	0.0787	0.1154	0.7152	0.0151	0.0025	0.0731
	log K_{PB}	-0.511	-1.117	0.000	0.029	0.429	-1.697
	log K_{PN}	-0.478	-1.114	0.000	0.031	0.427	-1.696
Mt-29	Magnetite	0.0126	0.0010	0.9497	0.0174	0.0174	0.0019
	Fluid	0.0477	0.0422	0.8905	0.0119	0.0017	0.0061
	log K_{PB}	-0.607	-1.668	0.000	0.136	0.993	-0.528
	log K_{PN}	-0.571	-1.665	0.000	0.137	0.993	-0.527
Mt-30	Magnetite	0.0078	0.0010	0.9591	0.0175	0.0146	0.0000
	Fluid	0.0383	0.0367	0.9060	0.0108	0.0013	0.0069
	log K_{PB}	-0.716	-1.602	0.000	0.186	1.010	-
	log K_{PN}	-0.678	-1.600	0.000	0.187	1.008	-

従って、実験結果を熱力学的に解析するにあたり各溶存種濃度を求める必要がある。ここで、溶存種として $MgCl_2^{*aq}$, $MgCl^{+aq}$, Mg^{2+aq} , $MeCl_3^{-aq}$, $MeCl_2^{*aq}$, Cl^{-aq} のみを考慮すると、これらの溶存種間には以下の質量保存式と質量作用式が成り立つ。

$$\sum m_{Mg,i} = m(Mg^{2+aq}) + m(MgCl^{+aq}) + m(MgCl_2^{*aq}) \quad (10)$$

$$\sum m_{Me,i} = m(MeCl_2^{*aq}) + m(MeCl_3^{-aq}) \quad (11)$$

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

$$\sum m_{Cl,i} = m(Cl^{-aq}) + m(MgCl^{+aq}) + 2m(MgCl_2^{*aq}) + 2m(MeCl_2^{*aq}) + 3m(MeCl_3^{-aq}) = 2 \quad (12)$$

$$K(MgCl^{+aq}) = a(Mg^{2+aq}) \cdot a(Cl^{-aq}) / a(MgCl^{+aq}) \quad (13)$$

$$K(MgCl_2^{*aq}) = a(MgCl^{+aq}) \cdot a(Cl^{-aq}) / a(MgCl_2^{*aq}) \quad (14)$$

$$K(MeCl_3^{-aq}) = a(MeCl_3^{-aq}) / \{a(MeCl_2^{*aq}) \cdot a(Cl^{-aq})\} \quad (15)$$

ここで、 $\sum m_{i,i}$ は熱水溶液中における i 元素を含む溶存種の総重量モル濃度、 $K(i)$ は i 溶存種の解離または生成定数である。また、 $a(i)$ は i 溶存種の活動度を示す。各溶存

種の濃度は (10)~(15) 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、電荷をもつ溶存種の活動度係数の算出には Debye-Hückel の式を用い、中性溶存種の活動度係数は 1 とした。 $MgCl_2^{*aq}$ および $MgCl^{+aq}$ の解離平衡定数には Frantz and Marshall (1982) の値を、各金属トリクロロ錯体の生成定数には内田ら (2000) の Table 6 の値を用いた。計算には、山上 (1995) が作成したプログラム SUPDESO を使用した。

計算により得られた中性溶存種の重量モル濃度 (m) を用いて求めた分配係数 K_{PN} を実験結果から直接求められたバルクの分配係数 K_{PB} とを比較して Table 3~Table 9 に示す。

$$K_{PN}(Mt) = \left(\frac{X_{MeFe_2O_4}}{X_{Fe_2O_3}} \right) / \left(\frac{m_{MeCl_2}}{m_{Fe_2Cl_4}} \right) \quad (16)$$

$$K_{PN}(Sp) = \left(\frac{X_{MeAl_2O_3}}{X_{MgAl_2O_4}} \right) / \left(\frac{m_{MeCl_2}}{m_{MgCl_2}} \right) \quad (17)$$

両実験系において、実験結果から直接求められたバルクの分配係数 ($\log K_{PB}$) と中性溶存種の濃度を考慮に入れて

Table 6. Mole fractions of cations in magnetite and aqueous chloride solution, and partition coefficients at 800°C, 1 kb

Run No.		Mg	Mn	Fe	Co	Ni	Zn
Mt-08	Magnetite	0.0261	0.0112	0.8966	0.0261	0.0298	0.0102
	Fluid	0.0187	0.0999	0.7586	0.0100	0.0035	0.1070
	log K_{PB}	0.046	-1.025	0.000	0.344	0.854	-1.092
	log K_{PN}	0.072	-1.024	0.000	0.344	0.854	-1.091
Mt-09	Magnetite	0.0192	0.0115	0.9385	0.0144	0.0077	0.0086
	Fluid	0.0358	0.0702	0.8497	0.0105	0.0003	0.0333
	log K_{PB}	-0.314	-0.828	0.000	0.092	1.316	-0.629
	log K_{PN}	-0.295	-0.827	0.000	0.093	1.310	-0.629
Mt-10	Magnetite	0.0076	0.0105	0.9322	0.0277	0.0105	0.0115
	Fluid	0.0453	0.0824	0.8139	0.0139	0.0003	0.0442
	log K_{PB}	-0.831	-0.953	0.000	0.242	1.422	-0.645
	log K_{PN}	-0.813	-0.952	0.000	0.242	1.418	-0.645
Mt-23	Magnetite	0.0209	0.0152	0.9268	0.0238	0.0076	0.0057
	Fluid	0.0378	0.0969	0.7902	0.0151	0.0035	0.0566
	log K_{PB}	-0.326	-0.873	0.000	0.127	0.270	-1.065
	log K_{PN}	-0.306	-0.872	0.000	0.128	0.269	-1.065
Mt-24	Magnetite	0.0124	0.0181	0.9267	0.0266	0.0105	0.0057
	Fluid	0.0444	0.1083	0.7627	0.0159	0.0033	0.0654
	log K_{PB}	-0.640	-0.862	0.000	0.140	0.411	-1.143
	log K_{PN}	-0.621	-0.861	0.000	0.140	0.411	-1.143
Mt-31	Magnetite	0.0222	0.0058	0.9469	0.0145	0.0106	0.0000
	Fluid	0.0264	0.0366	0.9189	0.0100	0.0016	0.0065
	log K_{PB}	-0.088	-0.814	0.000	0.147	0.810	-
	log K_{PN}	-0.067	-0.813	0.000	0.148	0.811	-
Mt-32	Magnetite	0.0203	0.0019	0.9516	0.0155	0.0106	0.0000
	Fluid	0.0260	0.0320	0.9236	0.0098	0.0016	0.0070
	log K_{PB}	-0.120	-1.231	0.000	0.185	0.800	-
	log K_{PN}	-0.099	-1.231	0.000	0.185	0.799	-

Table 7. Mole fractions of cations in spinel and aqueous chloride solution, and partition coefficients at 600°C, 1 kb

Run No.		Mg	Mn	Fe	Co	Ni	Zn
Sp-76	Spinel	0.991	0	0.003	0.003	0.001	0.002
	Fluid	0.654	0.184	0.107	0.025	0.002	0.027
	log K_{PB}	0.000	-2.781	-1.67	-1.14	-0.523	-1.361
	log K_{PN}	0.000	-2.686	-1.659	-1.095	-0.478	-1.389
Sp-88	Spinel	0.967	0.002	0.009	0.011	0.003	0.009
	Fluid	0.498	0.28	0.141	0.034	0.003	0.045
	log K_{PB}	0.000	-2.457	-1.5	-0.787	-0.234	-1.004
	log K_{PN}	0.000	-2.429	-1.537	-0.798	-0.244	-1.069
Sp-89	Spinel	0.981	0.002	0.004	0.005	0.001	0.006
	Fluid	0.568	0.208	0.117	0.043	0.003	0.062
	log K_{PB}	0.000	-2.305	-1.685	-1.156	-0.572	-1.246
	log K_{PN}	0.000	-2.242	-1.696	-1.137	-0.552	-1.291
Sp-90	Spinel	0.972	0.001	0.007	0.009	0.003	0.007
	Fluid	0.534	0.237	0.139	0.035	0.003	0.052
	log K_{PB}	0.000	-2.648	-1.537	-0.83	-0.195	-1.108
	log K_{PN}	0.000	-2.600	-1.559	-0.824	-0.189	-1.162
Sp-91	Spinel	0.977	0.002	0.005	0.008	0.002	0.006
	Fluid	0.489	0.284	0.146	0.032	0.003	0.047
	log K_{PB}	0.000	-2.363	-1.762	-0.895	-0.492	-1.183
	log K_{PN}	0.000	-2.339	-1.801	-0.908	-0.506	-1.250

Table 8. Mole fractions of cations in spinel and aqueous chloride solution, and partition coefficients at 700°C, 1 kb

Run No.		Mg	Mn	Fe	Co	Ni	Zn
Sp-28	Spinel	0.968	0.002	0.006	0.013	0.002	0.008
	Fluid	0.58	0.219	0.136	0.027	0.002	0.036
	log K_{PB}	0.000	-2.277	-1.553	-0.545	-0.136	-0.867
	log K_{PN}	0.000	-2.258	-1.557	-0.540	-0.131	-0.881
Sp-29	Spinel	0.966	0.002	0.008	0.014	0.004	0.006
	Fluid	0.587	0.209	0.133	0.03	0.003	0.039
	log K_{PB}	0.000	-2.203	-1.443	-0.536	-0.172	-1.013
	log K_{PN}	0.000	-2.182	-1.446	-0.529	-0.166	-1.026
Sp-81	Spinel	0.971	0.002	0.006	0.009	0.007	0.006
	Fluid	0.562	0.23	0.141	0.031	0.002	0.035
	log K_{PB}	0.000	-2.329	-1.639	-0.783	0.304	-0.997
	log K_{PN}	0.000	-2.311	-1.645	-0.780	0.307	-1.013
Sp-82	Spinel	0.964	0.002	0.008	0.012	0.004	0.01
	Fluid	0.584	0.21	0.135	0.03	0.002	0.039
	log K_{PB}	0.000	-2.229	-1.456	-0.623	0.151	-0.801
	log K_{PN}	0.000	-2.209	-1.460	-0.617	0.157	-0.815

Table 9. Mole fractions of cations in spinel and aqueous chloride solution, and partition coefficients at 800°C, 1 kb

Run No.		Mg	Mn	Fe	Co	Ni	Zn
Sp-56	Spinel	0.971	0.002	0.007	0.009	0.002	0.008
	Fluid	0.516	0.251	0.144	0.035	0.002	0.051
	log K_{PB}	0.000	-2.354	-1.599	-0.849	-0.307	-1.06
	log K_{PN}	0.000	-2.350	-1.602	-0.849	-0.307	-1.067
Sp-57	Spinel	0.961	0.002	0.009	0.012	0.005	0.012
	Fluid	0.528	0.238	0.142	0.036	0.002	0.055
	log K_{PB}	0.000	-2.305	-1.481	-0.745	0.088	-0.934
	log K_{PN}	0.000	-2.299	-1.484	-0.744	0.088	-0.940
Sp-58	Spinel	0.966	0.003	0.008	0.01	0.003	0.011
	Fluid	0.532	0.247	0.13	0.034	0.002	0.055
	log K_{PB}	0.000	-2.238	-1.459	-0.81	-0.013	-0.974
	log K_{PN}	0.000	-2.232	-1.462	-0.809	-0.013	-0.981
Sp-59	Spinel	0.977	0.002	0.006	0.006	0.002	0.007
	Fluid	0.545	0.238	0.134	0.034	0.002	0.047
	log K_{PB}	0.000	-2.32	-1.582	-0.978	-0.237	-1.093
	log K_{PN}	0.000	-2.314	-1.585	-0.977	-0.236	-1.099
Sp-84	Spinel	0.959	0.004	0.01	0.012	0.003	0.012
	Fluid	0.68	0.169	0.1	0.023	0.001	0.026
	log K_{PB}	0.000	-1.791	-1.134	-0.436	0.15	-0.482
	log K_{PN}	0.000	-1.779	-1.132	-0.430	0.156	-0.485
Sp-85	Spinel	0.971	0.002	0.006	0.008	0.003	0.01
	Fluid	0.665	0.183	0.102	0.023	0.002	0.026
	log K_{PB}	0.000	-2.103	-1.415	-0.615	0.072	-0.587
	log K_{PN}	0.000	-2.091	-1.415	-0.610	0.077	-0.590

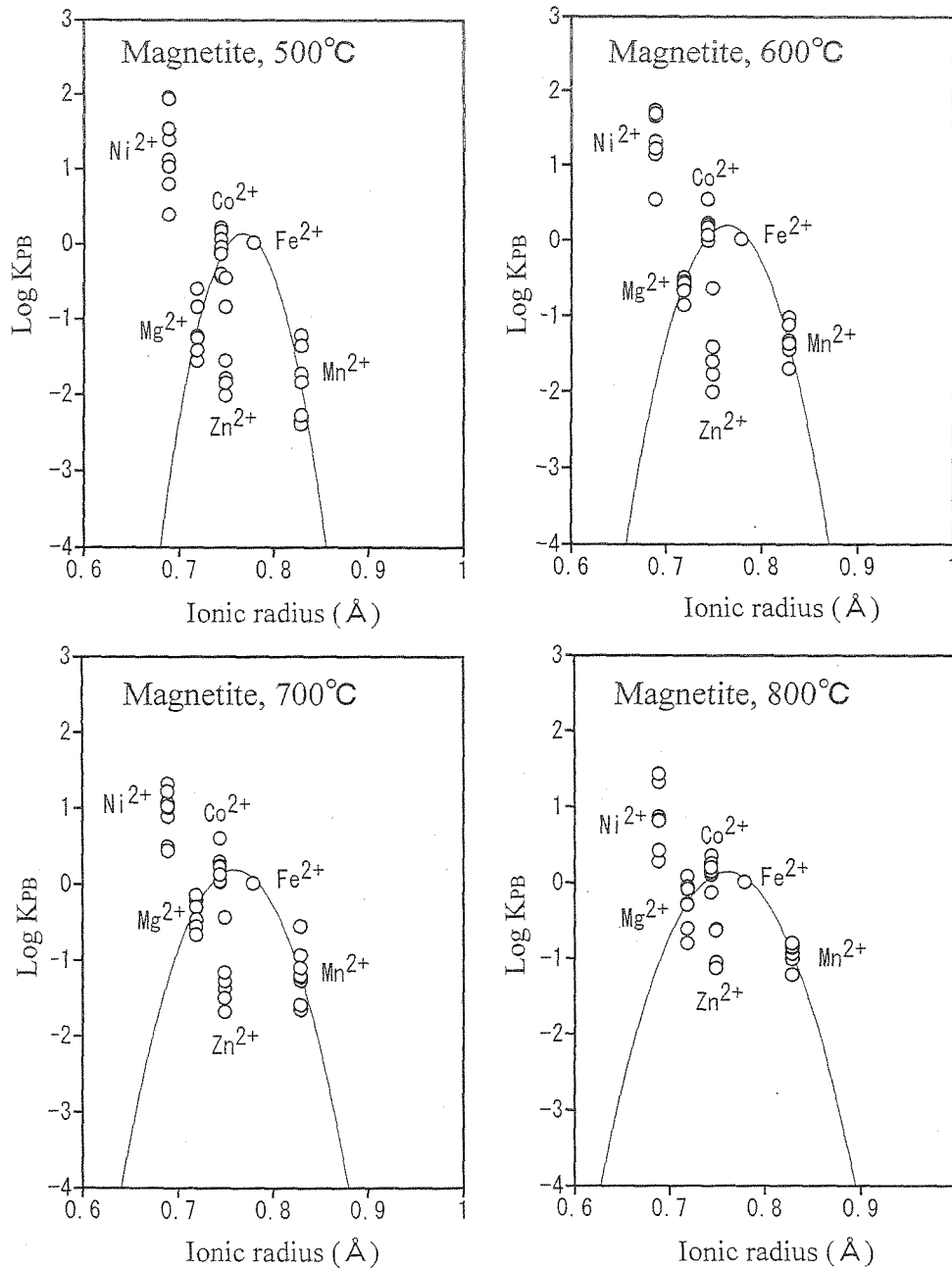


Fig. 1. PC-IR diagram for magnetite at temperatures from 500 to 800°C, 1 kb.

求めた分配係数 ($\log K_{PN}$) との差は僅かであり, $MeCl_3^{-aq}$ 錯体の生成は本実験において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, 500~600°CにおけるMgの分配係数では若干差が見られるため, 次の温度依存性の考察では中性溶存種の濃度を考慮した分配係数 ($\log K_{PN}$) を用いる。

3. 元素分配の温度依存性について

鉱物-塩化物水溶液間における元素分配係数の対数值 ($\log K_{PN}$) を絶対温度の逆数 ($1000/T$) に対してプロットした図を Figure 3 (磁鉄鉱系) および Figure 4 (スピネル系) に示す。いずれの系においても, $\log K_{PN}$ と $1000/T$ と

の間には直線関係が成り立っている。磁鉄鉱系では温度上昇に伴い Ni^{2+} の分配係数が減少し, それ以外の Mg^{2+} , Mn^{2+} , Co^{2+} , Zn^{2+} では増加している。すなわち, 高温になるほど $\log K_{PN}$ 値は0に近づき, イオン半径の違いによる元素の選択性の差は小さくなる傾向が見られる。他方, スピネル系では, 温度依存性はそれほど顕著でないが, 全ての元素に対して温度の上昇に伴い $\log K_{PN}$ 値が若干上昇し, 0に近づく傾向が見られる。

V. 結 言

(1) 塩化物水溶液に対する磁鉄鉱およびスピネルへの

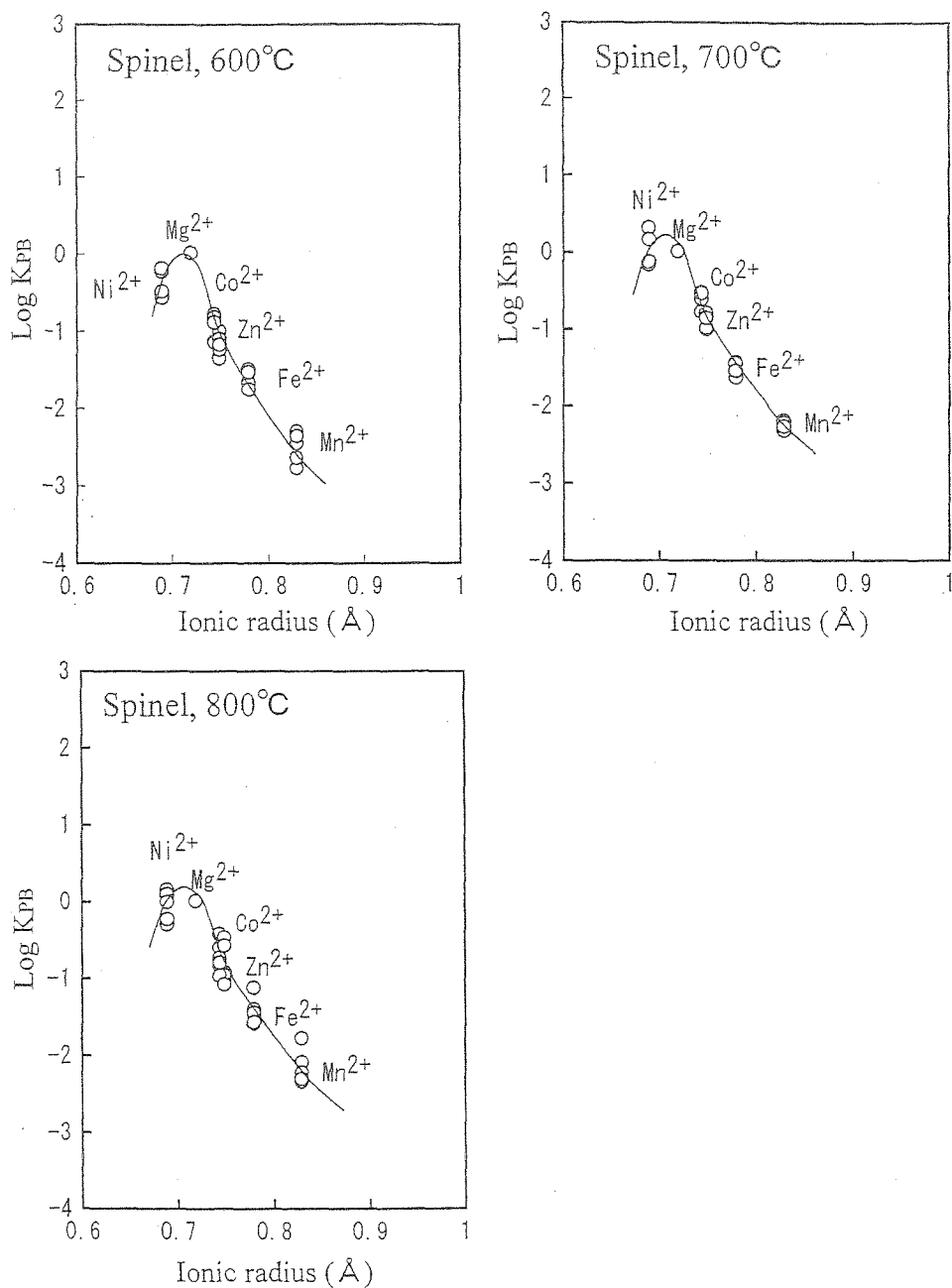


Fig. 2. PC-IR diagram for spinel at temperatures from 500 to 800°C, 1 kb.

2価金属イオンの濃集順序はおおよそ次の通りである。

磁鉄鉱系: $Ni^{2+} > Co^{2+} > Fe^{2+} > Mg^{2+} > Mn^{2+} \geq Zn^{2+}$

スピネル系: $Mg^{2+} > Ni^{2+} > Co^{2+} > Zn^{2+} > Fe^{2+} > Mn^{2+}$

(2) 磁鉄鉱系では Fe^{2+} と Co^{2+} の間に頂点をもつ放物線様の PC-IR 曲線が描かれ、 Ni^{2+} と Zn^{2+} はその傾向から大きく外れる。スピネル系では Ni^{2+} と Mg^{2+} の間に頂点を持つ PC-IR 曲線が描かれ、分配係数は Mg^{2+} から Mn^{2+} に向かって減少する。しかしながら、磁鉄鉱系とは異なり、 Ni^{2+} および Zn^{2+} の分配異常は見られない。

(3) 磁鉄鉱系の PC-IR 曲線の勾配は、温度上昇に伴い緩くなる傾向が見られ、イオン選択性は小さくなる。他方、スピネル系では分配に関する温度依存性は顕著でない。

謝辞 本研究を遂行するにあたり早稲田大学特定課題研究助成賞 (研究代表者: 内田悦生, 課題番号 99A-157 および 2001A-553) を使用した。

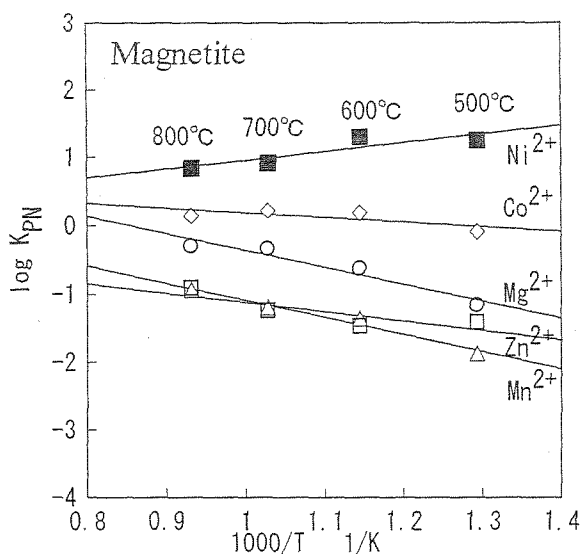


Fig. 3. Arrhenius plot of the partition coefficient ($\log K_{PN}$) of cations between magnetite and aqueous chloride solution at 1 kb.

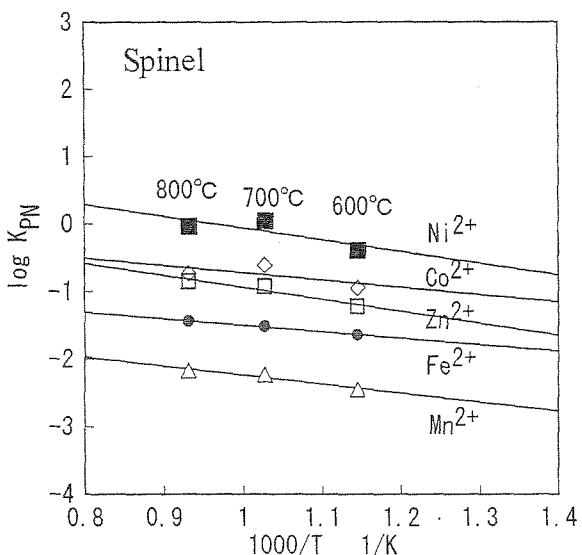
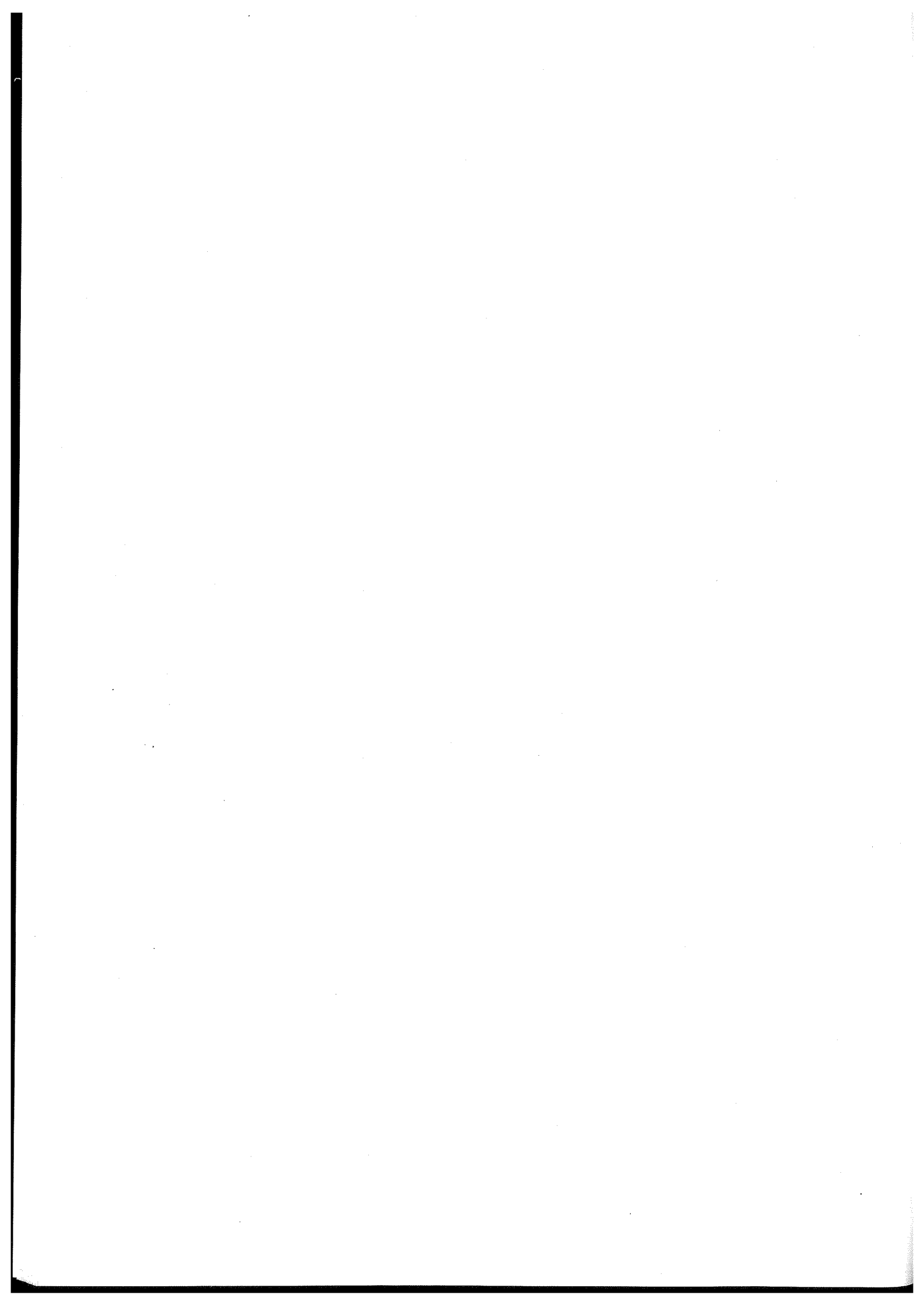


Fig. 4. Arrhenius plot of the partition coefficient ($\log K_{PN}$) of cations between spinel and aqueous chloride solution at 1 kb.

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.

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.
 Kakuda, Y., Uchida, E. and Imai, N. (1991): Experimental study on phase equilibria in the system $CaSiO_3-MnSiO_3-(Ca, Mn)Cl_2-H_2O$ by means of ion exchange. *Mining Geol.*, **41**, 339-349.
 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., Nagasawa, H., Higuchi, H. and Banno, S. (1977): Crystal structure control in trace element partition between crystal and magma. *Bull. Soc. Fr. Minéral. Cristallogr.*, **100**, 315-324.
 Shannon, R.D. and Prewitt, C.T. (1970): Revised values of effective ionic radii. *Acta Crystallogr.*, **B26**, 1046-1048.
 高橋千代子, 内田悦生 (2000): 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. 岩石鉱物科学, **29**, 85-96.
 内田悦生 (2003): 鉱物-熱水間元素分配. 資源環境地質学—地球史と環境汚染を読む. 資源地質学会編, 333-340.
 Uchida, E., Gima, M. and Imai, N. (1989): Experimental studies on ion exchange equilibria between minerals and aqueous chloride solution in the system $CaWO_4-FeWO_4-MnWO_4$ under supercritical condition. *Geochem. J.*, **23**, 339-347.
 Uchida, E., Gima, M. and Imai, N. (1996a): Experimental study on ion exchange of Ca^{2+} , Fe^{2+} and Mn^{2+} between garnet solid solution and 2N aqueous chloride solution at 600°C and 1 kb. *J. Min. Petr. Econ. Geol.*, **91**, 305-318.
 Uchida, E., Goryozono, Y. and Naito, M. (1996b): 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., Sakamori, T. and Matsunaga, J. (2002): Aqueous speciation of lead and tin chlorides in supercritical hydrothermal solutions. *Geochem. J.*, **36**, 61-72.
 Wyart, J. and Sabatier, G. (1956): Transformations mutuelles des feldpaths alcalins. Reproduction du microcline et de l'albite. *Bull. Soc. Fr. Minéral. Cristallogr.*, **79**, 444-448.
 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閃亜鉛鉱およびザクロ石と 2M 塩化物 水溶液間における 2 価金属イオンの同時分配実験

Experiments on the simultaneous partitioning of divalent metal ions
between sphalerite or garnet and 2M aqueous chloride
solutions under supercritical conditions

内田 悦生 (Etsuo UCHIDA)*
福間 通之 (Michiyuki FUKUMA)*
佐藤 文俊 (Fumitoshi SATO)*
遠藤 彰 (Sho ENDO)*

Experiments on the simultaneous partitioning of divalent metal ions were performed in the systems (1) ZnS (sphalerite)-(Ni²⁺, Co²⁺, Fe²⁺, Mn²⁺, Cd²⁺)Cl₂-H₂O and (2) Mn₃Al₂Si₃O₁₂ (spessartine)-(Ni²⁺, Mg²⁺, Co²⁺, Zn²⁺, Fe²⁺, Ca²⁺)Cl₂-H₂O in the temperature range of 500 to 800°C at 1 kb. In the former system for ion partitioning in the 4-fold coordination, parabola-shaped PC-IR curves with a peak near Zn²⁺ were obtained and no anomaly was observed for Zn²⁺ and Ni²⁺ but Cd²⁺. In the latter system for ion partitioning in the 8-fold coordination, parabola-shaped PC-IR curves with a peak near Mn²⁺ were obtained, but Zn²⁺ deviates from such a trend and tends to concentrate into aqueous chloride solutions. The PC-IR curves for spessartine are gentle compared with those for sphalerite. The PC-IR curves both for spessartine and sphalerite become gentle with increasing temperature.

Keywords: Sphalerite, Garnet, Spessartine, Aqueous chloride solution, Partition coefficient, Supercritical condition

I. はじめに

鉱物-塩化物水溶液間における元素分配に関するデータは、熱水性鉱床の生成過程を解明する上で必要不可欠であるのみならず、これらのデータの蓄積は元素分配を支配している要因の解明にもつながる。超臨界熱水条件下においてアルカリ塩化物を含有しない塩化物水溶液中では 2 価金属イオンは主として塩化物中性溶存種として存在することから実験結果の熱力学的解析が容易であり、元素の分配要因を解明する目的において鉱物-塩化物水溶液系は適した系である。

筆者らは、元素の違いによる分配挙動の傾向を捉えるために、今までにイルメナイト (内田ら, 2000), カンラン石 (高橋・内田, 2000), スピネルおよび磁鉄鉱 (内田ら, 2004) を対象として 2 価金属イオンに対する多元素同時分配実験を行ってきた。6 配位サイトにおけるイオン交換を対象としたイルメナイト, カンラン石および磁鉄鉱を用いた実

験では、共通して Zn²⁺ に関して分配挙動の異常が認められた。そこで、4 配位サイトを対象としてスピネルを用いて分配実験を行なった結果 (内田ら, 2004), Zn²⁺ に対する分配異常は認められず、Zn²⁺ の分配異常は、6 配位サイトに特有なものであることが推定された。そこで、本実験では、4 配位サイトに対する追加実験として閃亜鉛鉱を用いた 2 価金属イオンに対する多元素同時分配実験を行なうとともに、新たに 8 配位サイトを対象としてザクロ石を用いて多元素同時分配実験を行ない、Zn²⁺ を含めた 2 価金属イオンの分配挙動を調べた。ザクロ石系の実験では、従来の経験に基づき (Uchida *et al.*, 1996) 合成の容易さからスペサルティンを出発物質として選んだ。

なお、閃亜鉛鉱に対しては 2 成分系での実験が Kubo *et al.* (1992) により行なわれ、また、ザクロ石に対しても 2 成分系および 3 成分系において Uchida *et al.* (1996) により実験が行なわれている。

(平成 16 年 6 月 14 日受付, 平成 16 年 7 月 16 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@waseda.jp

Table 1. Experimental conditions in the system ZnS (sphalerite)-(Ni²⁺, Co²⁺, Fe²⁺, Mn²⁺, Cd²⁺)Cl₂-H₂O

Run No.	Duration days	Temperature °C	Solid* mg	Solution** μl
sph502	8	500	30.2	30
sph503	8	500	29.8	30
sph504	8	500	29.9	30
sph 505	8	500	30.0	30
sph 506	8	500	30.1	30
sph 509	8	500	30.4	30
sph 510	8	500	29.9	30
sph 511	8	500	30.3	30
sph 512	8	500	29.8	30
sph 601	7	600	30.3	30
sph 602	7	600	29.8	30
sph 605	7	600	30.0	30
sph 606	7	600	30.2	30
sph 607	7	600	29.9	30
sph 609	7	600	30.0	30
sph 610	7	600	29.8	30
sph 611	7	600	30.3	30
sph 612	7	600	30.2	30
sph 721	5	700	30.2	20
sph 722	5	700	30.9	20
sph 723	5	700	29.5	20
sph 724	5	700	29.8	20
sph 809	4	800	29.3	20
sph 810	4	800	30.5	20
sph 813	4	800	29.0	20
sph 814	4	800	29.6	20
sph 815	4	800	30.0	20
sph 816	4	800	30.4	20
sph 817	4	800	29.7	20
sph 818	4	800	29.9	20
sph 821	4	800	29.8	20
sph 823	4	800	29.8	20

*ZnS.

**FeCl₂: CoCl₂: NiCl₂: MnCl₂: CdCl₂=1:1:1:1:1 for sph502-506, 601, 602 and 605-607; FeCl₂: CoCl₂: NiCl₂: MnCl₂: CdCl₂=1:1:10:10:10 for sph509-512, 609-612, 721-724, 809-810, 813-818, 821 and 813.

II. 実験系と実験方法

1. 実験系

本研究では、次の2つの系に対して、鉱物-塩化物水溶液間における2価金属イオンの同時分配実験を行なった。

- (1) ZnS (閃亜鉛鉱)-(Ni²⁺, Co²⁺, Fe²⁺, Mn²⁺, Cd²⁺)Cl₂-H₂O系
- (2) Mn₃Al₂Si₃O₁₂ (スペサルティン)-(Ni²⁺, Mg²⁺, Co²⁺, Zn²⁺, Fe²⁺, Ca²⁺)Cl₂-H₂O系

(1)の系では、ZnS (閃亜鉛鉱) 端成分を主成分、NiS, CoS等の他の端成分を微量成分として取扱い、(2)の系では、Mn₃Al₂Si₃O₁₂ (スペサルティン) 端成分を主成分、Ni₃Al₂Si₃O₁₂, Mg₃Al₂Si₃O₁₂等の他の端成分を微量成分として取扱った。両実験において、水溶液中の塩素イオン濃度は2 mol/lとした。

2. 出発物質

ZnS の出発物質としては、(株)レアメタリックの粉末状 ZnS (閃亜鉛鉱とウルツ鉱の混合物) を用いた。閃亜鉛鉱に対する反応溶液には、1 mol/l の FeCl₂, CoCl₂, NiCl₂, MnCl₂ および CdCl₂ 各水溶液を等体積比あるいは1:1:10:10:10の体積比で混ぜ合わせたものを使用した。

Mn₃Al₂Si₃O₁₂ (スペサルティン) の出発物質としては、粉末の金属 Mn, Al₂O₃ および SiO₂ をモル比3:1:3の割合で混合した物を1 mol/l の MnCl₂ 水溶液を加え、800°C, 1 kb の条件下でテストチューブ型反応容器を用いて5日間反応させて合成したスペサルティンを使用した。粉末 X線回折分析 (RIGAKU RAD-IR) の結果、反応生成物は全てスペサルティンであった。他方、スペサルティンに対する反応溶液としては、1 mol/l の NiCl₂, MgCl₂, CoCl₂, ZnCl₂, FeCl₂ および CaCl₂ 各水溶液を5:2:3:5:1:3の体積比で混合したものを使用した。

Table 2. Experimental conditions in the system $Mn_3Al_2Si_3O_{12}$ (spessartine)-(Ni²⁺, Mg²⁺, Co²⁺, Zn²⁺, Fe²⁺, Ca²⁺)Cl₂-H₂O

Run No.	Duration days	Temperature °C	Solid* mg	Solution** μl
spe429	14	500	15.9	20
spe430	14	500	16.8	20
spe439	14	500	15.1	20
spe440	14	500	14.8	20
spe452	14	500	14.9	20
spe456	14	500	22.4	20
spe457	14	500	15.0	20
spe458	14	500	14.4	20
spe425	10	600	19.8	20
spe427	10	600	19.6	20
spe428	10	600	21.3	20
spe446	10	600	15.5	20
spe435	8	700	30.5	20
spe436	8	700	17.0	20
spe437	8	700	16.5	20
spe447	8	700	15.1	20
spe448	8	700	15.1	20
spe449	8	700	14.7	20
spe450	8	700	14.9	20
spe402	7	800	19.7	20
spe404	7	800	21.4	20
spe407	7	800	21.4	20
spe411	7	800	21.2	20
spe412	7	800	21.6	20
spe414	7	800	17.3	20
spe415	7	800	14.0	20
spe419	7	800	14.4	20
spe420	7	800	16.0	20
spe422	7	800	14.6	20
spe423	7	800	14.3	20
spe424	7	800	15.7	20

*Synthesized spessartine.

**NiCl₂: MgCl₂: CoCl₂: ZnCl₂: FeCl₂: CaCl₂ = 5 : 2 : 3 : 5 : 1 : 3.

3. 実験手順

固相出発物質および反応溶液を外径 3.0 mm, 内径 2.7 mm, 長さおよそ 30~35 mm の金チューブにカーボン電極を用いた電気溶接により封入した。閃亜鉛鉱に対する実験の場合には, 固相出発物質 (ZnS) 20~30 mg, 反応溶液 20~30 μl および還元剤であるアントラセン 0. 数 mg を金チューブに封入した。スペサルティンに対する実験の場合には, 上述した合成スペサルティンをメノウ乳鉢で摩砕して得られた粉状固相出発物質 15~30 mg, 反応溶液 20 μl およびアントラセン 0. 数 μl を金チューブに封入した。

温度勾配を小さくするためのステンレスロッドとともに試料を封入した金カプセルをテストチューブ型の高圧反応容器に入れ, 横置きにした電気炉にて加熱した。温度は, 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にて測定した。閃亜鉛鉱およびスペサルティンの両実験系において, 温度は 500~800°C, 圧力は 1 kb とした。また, 反応期間は, 閃亜鉛鉱系に対しては, 4~8 日間とし, スペサルティン系に対しては 5~14 日間とした (Tables 1 and 2)。

実験終了後, 高圧反応容器を冷水に浸し, 急冷した。その後, 金カプセルを取り出し, 漏れがないかどうか重量を測定することによってチェックした。開封後, 注射器を用いて蒸留水で反応物をビーカーに洗い出し, 0.45 μm の孔径を持つミリポアフィルターを用いて固相と液相を分離した。固相に関しては, 走査型電子顕微鏡 (JEOL JSM-5400) および粉末 X 線回折装置 (RIGAKU RAD-IR) を用いて相同定を行ない, また, 上記走査型電子顕微鏡に取り付けたエネルギー分散型 X 線分析装置 (LINK QX200JI) にて化学組成分析を行なった。分析は鉱物表面上で行ない, 1 点での測定時間は 1000~2000 秒とした。1 つの実験に対して 3~5 粒子に対して測定を行い, その平均値を分析結果とした。液相に対しては, ICP 発光分光分析装置 (SHI SPS-4000) を用いて各陽イオン濃度を求めた。

III. 実験結果

1. 固相生成物

閃亜鉛鉱系の実験で得られた固相生成物は全て閃亜鉛鉱であり, 出発物質に混在していたウルツ鉱は無くなり,

Table 3. Experimental result for sphalerite at 500°C, 1 kb. Mole fractions of cations in sphalerite and aqueous chloride solution, and partition coefficients

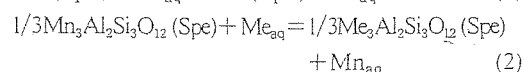
Run No.		Mn	Fe	Co	Ni	Zn	Cd
sph502	Sphalerite	0.000	0.006	0.013	0.002	0.960	0.018
	Fluid	0.217	0.012	0.004	0.196	0.571	0.000
	log K _{PB} , log K _{PN}	-	-0.495	0.298	-2.155	0.000	1.711
sph 503	Sphalerite	0.000	0.007	0.014	0.003	0.960	0.016
	Fluid	0.170	0.011	0.002	0.116	0.701	0.000
	log K _{PB} , log K _{PN}	-2.954	-0.321	0.725	-1.769	0.000	1.895
sph 504	Sphalerite	0.000	0.007	0.017	0.006	0.933	0.038
	Fluid	0.209	0.012	0.003	0.214	0.561	0.000
	log K _{PB} , log K _{PN}	-	-0.476	0.560	-1.778	0.000	1.908
sph 505	Sphalerite	0.000	0.007	0.013	0.003	0.959	0.019
	Fluid	0.178	0.011	0.002	0.155	0.654	0.000
	log K _{PB} , log K _{PN}	-3.185	-0.348	0.660	-1.915	0.000	1.846
sph 506	Sphalerite	0.002	0.008	0.017	0.003	0.949	0.021
	Fluid	0.201	0.012	0.003	0.183	0.602	0.000
	log K _{PB} , log K _{PN}	-2.228	-0.366	0.589	-2.003	0.000	1.803
sph 509	Sphalerite	0.000	0.002	0.003	0.002	0.969	0.024
	Fluid	0.410	0.006	0.001	0.010	0.572	0.000
	log K _{PB} , log K _{PN}	-3.441	-0.783	0.168	-0.866	0.000	1.458
sph 510	Sphalerite	0.001	0.002	0.002	0.005	0.962	0.028
	Fluid	0.413	0.009	0.002	0.011	0.564	0.001
	log K _{PB} , log K _{PN}	-3.124	-0.808	-0.056	-0.612	0.000	1.180
sph 511	Sphalerite	0.001	0.002	0.002	0.003	0.971	0.022
	Fluid	0.418	0.005	0.002	0.011	0.563	0.000
	log K _{PB} , log K _{PN}	-2.896	-0.766	-0.270	-0.828	0.000	1.465
sph 512	Sphalerite	0.001	0.002	0.002	0.002	0.966	0.028
	Fluid	0.461	0.006	0.002	0.011	0.519	0.001
	log K _{PB} , log K _{PN}	-3.229	-0.764	-0.130	-1.100	0.000	1.271

閃亜鉛鉱以外の固相は認められなかった。生成された閃亜鉛鉱は淡緑黄褐色を呈し、走査型電子顕微鏡下では正四面体に近い形状を示し、粒径は500°Cで2~5 μm, 600°Cで3~15 μm, 700°Cで5~30 μm, 800°Cで10~50 μmとなり温度の上昇とともに大きくなる傾向が認められた。

スペサルティン系の実験での固相生成物はスペサルティンのみで、生成されたスペサルティンは淡褐色で、明瞭な菱形12面体を呈する。粒径は温度とともに大きくなり、500°Cにおいて10~20 μmで、800°Cでは50 μm程度に達した。

2. 鉱物-塩化物水溶液間における元素分配

閃亜鉛鉱 (Sph) およびスペサルティン (Spe) と塩化物水溶液間における2価金属イオンの交換反応はそれぞれ次式で表される。



ここで、Meは交換相手となる2価金属イオンを、aqは水溶液相を示す。

上記交換反応に対するバルクの分配係数 (K_{PB}) はそれぞれ次のように書き表わされる。

$$K_{PB}(\text{Sph}) = (X_{\text{MeS}}/X_{\text{ZnS}})_{\text{Sph}} / (\chi_{\text{Me}}/\chi_{\text{Zn}})_{\text{aq}} \quad (3)$$

$$K_{PB}(\text{Spe}) = (X_{1/3\text{Me}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}}/X_{1/3\text{Mn}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}})_{\text{Spe}} / (\chi_{\text{Me}}/\chi_{\text{Mn}})_{\text{aq}} \quad (4)$$

ここで、 X_i は、固相(固溶体)中の*i*端成分のモル分率であり、 χ_i は塩化物水溶液中における2価金属イオン*i*の全2価金属イオンに対するモル分率である。

実験で生成された閃亜鉛鉱およびスペサルティン固溶体の各端成分のモル分率と塩化物水溶液との間におけるバルクの分配係数 ($\log K_{PB}$) を Table 3~Table 10 に示す。

実験で得られた閃亜鉛鉱中のZnS端成分のモル分率は0.92~0.97であり、スペサルティン中のMn₃Al₂Si₃O₁₂端成分のモル分率は0.89~0.98であった。

Figure 1 および Figure 2 は、縦軸にバルクの分配係数の対数値、横軸に6配位イオン半径 (Shannon and Prewitt, 1970) をとったPC-IR (Partition Coefficient-Ionic Radius) 図に実験結果を示したものである。

閃亜鉛鉱系の場合、Zn²⁺付近に頂点を持つ放物線状の曲

Table 4. Experimental result for sphalerite at 600°C, 1 kb. Mole fractions of cations in sphalerite and aqueous chloride solution, and partition coefficients

Run No.		Mn	Fe	Co	Ni	Zn	Cd
sph 601	Sphalerite	0.026	0.011	0.023	0.004	0.937	0.000
	Fluid	0.186	0.009	0.003	0.167	0.635	0.000
	log K_{PB} , log K_{PN}	-3.229	-0.764	-0.130	-1.100	0.000	1.271
sph 602	Sphalerite	0.017	0.010	0.014	0.005	0.954	0.000
	Fluid	0.211	0.014	0.004	0.182	0.590	0.000
	log K_{PB} , log K_{PN}	-2.948	-0.358	0.380	-1.739	0.000	1.677
sph 605	Sphalerite	0.025	0.009	0.020	0.004	0.942	0.000
	Fluid	0.254	0.018	0.003	0.217	0.508	0.000
	log K_{PB} , log K_{PN}	-3.201	-0.554	0.594	-2.040	0.000	1.755
sph 606	Sphalerite	0.021	0.009	0.017	0.005	0.947	0.000
	Fluid	0.221	0.015	0.005	0.178	0.581	0.000
	log K_{PB} , log K_{PN}	-2.954	-0.449	0.360	-1.740	0.000	1.843
sph 607	Sphalerite	0.026	0.008	0.017	0.004	0.944	0.001
	Fluid	0.052	0.001	0.006	0.632	0.307	0.001
	log K_{PB} , log K_{PN}	-2.473	0.307	-0.031	-2.699	0.000	0.919
sph 609	Sphalerite	0.027	0.002	0.001	0.002	0.964	0.002
	Fluid	0.346	0.004	0.001	0.014	0.634	0.001
	log K_{PB} , log K_{PN}	-2.368	-0.441	-0.050	-0.984	0.000	1.427
sph 610	Sphalerite	0.024	0.002	0.003	0.004	0.967	0.001
	Fluid	0.387	0.005	0.001	0.021	0.586	0.001
	log K_{PB} , log K_{PN}	-2.772	-0.715	0.166	-0.931	0.000	1.398
sph 611	Sphalerite	0.025	0.002	0.002	0.002	0.967	0.001
	Fluid	0.377	0.006	0.001	0.022	0.594	0.001
	log K_{PB} , log K_{PN}	-2.757	-0.710	0.257	-1.179	0.000	1.410
sph 612	Sphalerite	0.027	0.002	0.002	0.002	0.966	0.001
	Fluid	0.395	0.005	0.001	0.036	0.563	0.001
	log K_{PB} , log K_{PN}	-2.884	-0.609	0.118	-1.397	0.000	1.273

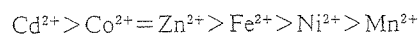
Table 5. Experimental result for sphalerite at 700°C, 1 kb. Mole fractions of cations in sphalerite and aqueous chloride solution, and partition coefficients

Run No.		Mn	Fe	Co	Ni	Zn	Cd
sph 721	Sphalerite	0.003	0.002	0.002	0.004	0.968	0.022
	Fluid	0.679	0.009	0.002	0.024	1.000	0.001
	log K_{PB} , log K_{PN}	-2.300	-0.734	0.023	-0.780	0.000	1.494
sph 722	Sphalerite	0.004	0.002	0.002	0.006	0.966	0.019
	Fluid	0.256	0.005	0.001	0.018	1.000	0.000
	log K_{PB} , log K_{PN}	-1.766	-0.327	0.217	-0.426	0.000	1.667
sph 723	Sphalerite	0.003	0.002	0.002	0.005	0.971	0.018
	Fluid	0.283	0.006	0.001	0.022	1.000	0.002
	log K_{PB} , log K_{PN}	-1.975	-0.462	0.189	-0.635	0.000	1.015
sph 724	Sphalerite	0.005	0.001	0.001	0.005	0.969	0.019
	Fluid	0.257	0.004	0.001	0.021	1.000	0.001
	log K_{PB} , log K_{PN}	-1.737	-0.543	0.188	-0.588	0.000	1.319

Table 6. Experimental result for sphalerite at 800°C, 1 kb. Mole fractions of cations in sphalerite and aqueous chloride solution, and partition coefficients

Run No.		Mn	Fe	Co	Ni	Zn	Cd
sph 809	Sphalerite	0.018	0.014	0.010	0.002	0.952	0.003
	Fluid	0.427	0.016	0.000	0.039	0.516	0.003
	log K_{PB} , log K_{PN}	-1.629	-0.306	-	-1.534	0.000	-0.297
sph 810	Sphalerite	0.022	0.019	0.014	0.002	0.943	0.001
	Fluid	0.372	0.018	0.000	0.027	0.581	0.002
	log K_{PB} , log K_{PN}	-1.441	-0.205	-	-1.450	0.000	-0.607
sph 813	Sphalerite	0.024	0.020	0.038	0.002	0.916	0.001
	Fluid	0.476	0.015	0.000	0.044	0.464	0.001
	log K_{PB} , log K_{PN}	-1.594	-0.177	-	-1.717	0.000	-0.411
sph 814	Sphalerite	0.008	0.003	0.002	0.004	0.978	0.006
	Fluid	0.387	0.022	0.003	0.039	0.548	0.001
	log K_{PB} , log K_{PN}	-1.943	-1.151	-0.354	-1.282	0.000	0.367
sph 815	Sphalerite	0.006	0.002	0.002	0.005	0.975	0.011
	Fluid	0.312	0.011	0.002	0.036	0.639	0.001
	log K_{PB} , log K_{PN}	-1.873	-0.996	-0.235	-1.050	0.000	0.841
sph 816	Sphalerite	0.007	0.002	0.003	0.004	0.977	0.006
	Fluid	0.266	0.008	0.003	0.026	0.695	0.001
	log K_{PB} , log K_{PN}	-1.678	-0.816	-0.081	-0.914	0.000	0.529
sph 817	Sphalerite	0.010	0.008	0.003	0.004	0.968	0.006
	Fluid	0.246	0.019	0.002	0.002	0.730	0.001
	log K_{PB} , log K_{PN}	-1.499	-0.483	0.064	0.307	0.000	0.870
sph 818	Sphalerite	0.010	0.008	0.004	0.004	0.968	0.006
	Fluid	0.232	0.008	0.004	0.006	0.751	0.001
	log K_{PB} , log K_{PN}	-1.465	-0.082	-0.141	-0.236	0.000	0.803
sph 821	Sphalerite	0.010	0.007	0.003	0.004	0.968	0.007
	Fluid	0.377	0.011	0.003	0.010	0.598	0.001
	log K_{PB} , log K_{PN}	-1.790	-0.376	-0.180	-0.565	0.000	0.568
sph 823	Sphalerite	0.010	0.008	0.003	0.004	0.967	0.008
	Fluid	0.217	0.014	0.004	0.009	0.756	0.001
	log K_{PB} , log K_{PN}	-1.448	-0.333	-0.192	-0.491	0.000	0.832

線が求められた。ただし、 Cd^{2+} はこれらの傾向からは全く外れ、最も高い分配係数を示している。温度の上昇とともに放物線の勾配は緩くなる傾向が認められ、元素による分配係数の差が小さくなる。しかし、いずれの温度においても分配係数は次の順であった。



Kubo *et al.* (1992) により ZnS-FeS 系, ZnS-MnS 系および ZnS-CdS 系の各 2 成分系においてイオン交換実験が行なわれているが、本実験結果は、Kubo *et al.* (1992) の実験結果と一致している。

スペサルティン系の場合は Mn^{2+} 付近に頂点を持つ放物線状の曲線が求められたが、 Zn^{2+} はこれらの傾向から外れ、相対的に小さな分配係数を示している。閃亜鉛鉱の場合と比べて緩やかな曲線となっている。また温度の上昇とともに放物線が緩やかになる傾向が見られ、800°C では元素の違いによる分配係数の差がかなり小さくなっている。

分配係数はいずれの温度でもほぼ次の順序である。



Uchida *et al.* (1996) は、アルマンディーン-スペサルティン系, グロシュラー-スペサルティン系, グロシュラー-アルマンディーン系の各 2 成分系およびグロシュラー-アルマンディーン-スペサルティン系の 3 成分系においてイオン交換実験を行なっており、分配傾向に関して本実験結果と一致した結果が得られている。

IV. 考 察

1. 2 価金属イオンの分配傾向

4 配位サイトにおけるイオン交換を対象とした閃亜鉛鉱系の PC-IR 曲線は、頂点の位置が若干異なるが、6 配位サイトを対象とした磁鉄鉱の場合 (内田ら, 2004) と同様な PC-IR 曲線を示し、また、温度依存性も似ている。しかしながら、磁鉄鉱の場合に見られた Zn^{2+} および Ni^{2+} に対す

Table 7. Experimental result for spessartine at 500°C, 1 kb. Mole fractions of cations in spessartine and aqueous chloride solution, and partition coefficients

Run No.		Mg	Ca	Mn	Fe	Co	Ni	Zn
spe429	Spessartine	0.000	0.010	0.967	0.012	0.010	0.000	0.000
	Fluid	0.014	0.073	0.830	0.012	0.022	0.004	0.045
	log K_{PB}	-	-0.915	0.000	-0.037	-0.400	-1.036	-2.221
	log K_{PN}	-	-0.506	0.000	-0.053	-0.409	-1.058	-2.231
spe 430	Spessartine	0.013	0.013	0.949	0.010	0.013	0.001	0.002
	Fluid	0.013	0.073	0.822	0.012	0.024	0.004	0.052
	log K_{PB}	-0.078	-0.807	0.000	-0.178	-0.353	-0.820	-1.443
	log K_{PN}	0.332	-0.396	0.000	-0.194	-0.362	-0.842	-1.452
spe 439	Spessartine	0.000	0.016	0.964	0.012	0.006	0.001	0.001
	Fluid	0.011	0.099	0.744	0.013	0.015	0.008	0.110
	log K_{PB}	-	-0.915	0.000	-0.127	-0.483	-1.179	-2.100
	log K_{PN}	-	-0.548	0.000	-0.147	-0.495	-1.208	-2.113
spe 440	Spessartine	0.002	0.013	0.951	0.012	0.011	0.002	0.008
	Fluid	0.013	0.083	0.742	0.019	0.024	0.010	0.109
	log K_{PB}	-0.912	-0.900	0.000	-0.298	-0.468	-0.788	-1.230
	log K_{PN}	-0.528	-0.516	0.000	-0.316	-0.479	-0.814	-1.241
spe 452	Spessartine	0.000	0.012	0.973	0.006	0.004	0.001	0.004
	Fluid	0.008	0.115	0.825	0.004	0.006	0.002	0.039
	log K_{PB}	-	-1.057	0.000	0.122	-0.205	-0.650	-1.104
	log K_{PN}	-	-0.698	0.000	0.100	-0.218	-0.681	-1.117
spe 456	Spessartine	0.000	0.013	0.967	0.011	0.004	0.000	0.005
	Fluid	0.010	0.092	0.833	0.006	0.010	0.003	0.046
	log K_{PB}	-	-0.929	0.000	0.207	-0.444	-0.922	-1.000
	log K_{PN}	-	-0.542	0.000	0.188	-0.455	-0.948	-1.011
spe 457	Spessartine	0.000	0.014	0.976	0.003	0.005	0.000	0.001
	Fluid	0.009	0.108	0.801	0.005	0.008	0.002	0.066
	log K_{PB}	-	-0.968	0.000	-0.299	-0.295	-1.003	-1.770
	log K_{PN}	-	-0.603	0.000	-0.320	-0.308	-1.033	-1.782
spe 458	Spessartine	0.000	0.015	0.971	0.008	0.005	0.000	0.001
	Fluid	0.008	0.105	0.767	0.006	0.010	0.002	0.102
	log K_{PB}	-	-0.958	0.000	-0.008	-0.356	-0.802	-2.299
	log K_{PN}	-	-0.592	0.000	-0.029	-0.369	-0.831	-2.311

る分配異常は見られない。このことは 4 配位サイトを対象としたスピネルに対する 2 価金属イオンの同時分配実験結果 (内田ら, 2004) と一致しており, Zn^{2+} および Ni^{2+} は 4 配位サイトにおいて異常な分配挙動を示さないように思われる。他方, 周期律表において Zn と同じ IIb 族に属する Cd は, イオン半径から推測すると閃亜鉛鉱中には濃集されにくいはずであるが, 異常な分配挙動を示し, 4 配位サイトを持つ閃亜鉛鉱中に極めて濃集しやすい。

8 配位サイトを対象としたスペサルティンの同時分配実験では, Zn^{2+} へのみ分配挙動に異常が認められ, 6 配位サイトの場合と同様に (内田ら, 2000; 高橋・内田, 2000; 内田ら, 2004), 8 配位サイトにも極端に入り難いことを示している。他方, Ni^{2+} に関しては異常が認められず, Ni^{2+} の分配異常が 6 配位サイトに特有であることを示唆している。この 6 配位サイトにおける Ni^{2+} の分配異常は今のところ酸化物 (内田ら, 2000; 内田ら, 2004) に見られ, 珪酸塩

鉱物 (高橋・内田, 2000) では見られない。

8 配位サイトに対する PC-IR 曲線は, 6 配位および 4 配位サイトに対する PC-IR 曲線と比べて緩やかであり, 元素に対する選択性が小さいことを示している。

4 配位, 6 配位および 8 配位サイトいずれにおいても分配異常を示す元素は, 遷移金属元素に限られていることから, その配位結合性に分配異常の原因があると推測されるが, 今のところこれらの分配挙動を理論的に説明することは困難である。

2. 分配の温度依存性

閃亜鉛鉱系の実験においては, 塩素イオンの供給源となるアルカリ塩化物やアルカリ土類塩化物が含まれていないことから, 本実験条件下では遷移金属の高次クロロ錯体はほとんど生成されず, 各 2 価金属イオンは中性溶存種として存在していると考えられる (例えば, 内田ら, 2004)。すなわち, 塩化物水溶液中の 2 価金属イオンの中性溶存種濃

Table 8. Experimental result for spessartine at 600°C, 1 kb. Mole fractions of cations in spessartine and aqueous chloride solution, and partition coefficients

Run No.		Mg	Ca	Mn	Fe	Co	Ni	Zn
spe 425	Spessartine	0.025	0.010	0.934	0.013	0.016	0.000	0.001
	Fluid	0.019	0.048	0.754	0.013	0.037	0.004	0.124
	log K_{PB}	0.010	-0.781	0.000	-0.086	-0.462	-1.170	-2.042
	log K_{PN}	0.051	-0.741	0.000	-0.088	-0.464	-1.172	-2.043
spe 427	Spessartine	0.013	0.010	0.951	0.012	0.012	0.002	0.001
	Fluid	0.015	0.061	0.816	0.010	0.029	0.003	0.067
	log K_{PB}	-0.120	-0.872	0.000	0.019	-0.457	-0.321	-1.724
	log K_{PN}	-0.081	-0.833	0.000	0.017	-0.459	-0.324	-1.725
spe 428	Spessartine	0.011	0.012	0.955	0.010	0.011	0.001	0.001
	Fluid	0.018	0.045	0.751	0.011	0.037	0.003	0.135
	log K_{PB}	-0.311	-0.692	0.000	-0.171	-0.647	-0.520	-2.246
	log K_{PN}	-0.269	-0.650	0.000	-0.173	-0.648	-0.523	-2.247
spe 446	Spessartine	0.018	0.013	0.941	0.009	0.017	0.001	0.001
	Fluid	0.028	0.069	0.685	0.013	0.045	0.006	0.154
	log K_{PB}	-0.334	-0.855	0.000	-0.281	-0.566	-1.033	-2.240
	log K_{PN}	-0.301	-0.821	0.000	-0.284	-0.568	-1.036	-2.242

Table 9. Experimental result for spessartine at 700°C, 1 kb. Mole fractions of cations in spessartine and aqueous chloride solution, and partition coefficients

Run No.		Mg	Ca	Mn	Fe	Co	Ni	Zn
spe 435	Spessartine	0.005	0.008	0.965	0.010	0.009	0.000	0.002
	Fluid	0.012	0.032	0.818	0.011	0.023	0.004	0.100
	log K_{PB}	-0.470	-0.678	0.000	-0.111	-0.460	-1.048	-1.688
	log K_{PN}	-0.463	-0.672	0.000	-0.112	-0.460	-1.048	-1.688
spe 436	Spessartine	0.023	0.011	0.927	0.015	0.020	0.002	0.001
	Fluid	0.011	0.043	0.807	0.015	0.031	0.003	0.089
	log K_{PB}	0.256	-0.654	0.000	-0.050	-0.255	-0.244	-1.967
	log K_{PN}	0.261	-0.649	0.000	-0.050	-0.255	-0.244	-1.967
spe 437	Spessartine	0.016	0.009	0.944	0.010	0.020	0.000	0.001
	Fluid	0.016	0.054	0.742	0.014	0.043	0.004	0.127
	log K_{PB}	-0.111	-0.900	0.000	-0.241	-0.448	-1.137	-2.263
	log K_{PN}	-0.106	-0.896	0.000	-0.241	-0.448	-1.137	-2.263
spe 447	Spessartine	0.027	0.011	0.950	0.000	0.010	0.001	0.001
	Fluid	0.012	0.054	0.795	0.014	0.030	0.002	0.093
	log K_{PB}	0.268	-0.757	0.000	-	-0.533	-0.626	-2.197
	log K_{PN}	0.273	-0.752	0.000	-	-0.533	-0.626	-2.197
spe 448	Spessartine	0.018	0.013	0.940	0.011	0.017	0.001	0.001
	Fluid	0.014	0.040	0.801	0.014	0.028	0.002	0.100
	log K_{PB}	0.037	-0.569	0.000	-0.188	-0.288	-0.447	-2.014
	log K_{PN}	0.043	-0.563	0.000	-0.188	-0.288	-0.447	-2.014
spe 449	Spessartine	0.038	0.013	0.900	0.019	0.029	0.001	0.001
	Fluid	0.019	0.051	0.721	0.023	0.054	0.010	0.122
	log K_{PB}	0.200	-0.702	0.000	-0.190	-0.378	-1.026	-2.281
	log K_{PN}	0.204	-0.697	0.000	-0.191	-0.378	-1.026	-2.281
spe 450	Spessartine	0.030	0.013	0.907	0.017	0.030	0.000	0.002
	Fluid	0.009	0.051	0.709	0.020	0.065	0.004	0.142
	log K_{PB}	0.408	-0.704	0.000	-0.165	-0.435	-	-1.875
	log K_{PN}	0.413	-0.699	0.000	-0.165	-0.435	-	-1.875

Table 10. Experimental result for spessartine at 800°C, 1 kb. Mole fractions of cations in spessartine and aqueous chloride solution, and partition coefficients

Run No.		Mg	Ca	Mn	Fe	Co	Ni	Zn
spe 402	Spessartine	0.003	0.009	0.970	0.009	0.007	0.001	0.000
	Fluid	0.016	0.061	0.887	0.006	0.010	0.008	0.011
	log K_{PB}	-0.717	-0.849	0.000	0.103	-0.241	-0.764	-1.854
	log K_{PN}	-0.716	-0.848	0.000	0.103	-0.241	-0.764	-1.854
spe 404	Spessartine	0.014	0.012	0.941	0.014	0.016	0.001	0.001
	Fluid	0.017	0.087	0.771	0.021	0.035	0.005	0.063
	log K_{PB}	-0.170	-0.947	0.000	-0.274	-0.422	-0.650	-1.994
	log K_{PN}	-0.169	-0.946	0.000	-0.274	-0.422	-0.650	-1.995
spe 407	Spessartine	0.019	0.013	0.951	0.009	0.008	0.000	0.001
	Fluid	0.010	0.049	0.857	0.011	0.016	0.003	0.054
	log K_{PB}	0.236	-0.630	0.000	-0.138	-0.347	-	-1.928
	log K_{PN}	0.237	-0.629	0.000	-0.138	-0.347	-	-1.928
spe 411	Spessartine	0.008	0.019	0.950	0.006	0.010	0.002	0.004
	Fluid	0.011	0.032	0.884	0.014	0.012	0.003	0.044
	log K_{PB}	-0.150	-0.249	0.000	-0.406	-0.091	-0.224	-1.035
	log K_{PN}	-0.149	-0.247	0.000	-0.406	-0.091	-0.224	-1.035
spe 412	Spessartine	0.005	0.010	0.974	0.006	0.005	0.001	0.000
	Fluid	0.012	0.030	0.907	0.012	0.011	0.004	0.023
	log K_{PB}	-0.412	-0.531	0.000	-0.335	-0.396	-0.694	-2.118
	log K_{PN}	-0.411	-0.530	0.000	-0.335	-0.396	-0.694	-2.118
spe 414	Spessartine	0.031	0.020	0.892	0.015	0.029	0.003	0.010
	Fluid	0.011	0.046	0.849	0.016	0.024	0.003	0.051
	log K_{PB}	0.439	-0.380	0.000	-0.035	0.054	0.000	-0.741
	log K_{PN}	0.440	-0.379	0.000	-0.035	0.054	0.000	-0.741
spe 415	Spessartine	0.018	0.017	0.931	0.013	0.017	0.002	0.003
	Fluid	0.010	0.056	0.827	0.013	0.026	0.003	0.065
	log K_{PB}	0.199	-0.572	0.000	-0.060	-0.248	-0.224	-1.445
	log K_{PN}	0.200	-0.570	0.000	-0.060	-0.248	-0.224	-1.445
spe 419	Spessartine	0.005	0.007	0.968	0.008	0.006	0.004	0.002
	Fluid	0.014	0.022	0.896	0.034	0.012	0.006	0.016
	log K_{PB}	-0.484	-0.505	0.000	-0.636	-0.345	-0.269	-0.982
	log K_{PN}	-0.482	-0.504	0.000	-0.636	-0.345	-0.269	-0.982
spe 420	Spessartine	0.011	0.014	0.954	0.008	0.008	0.002	0.002
	Fluid	0.010	0.046	0.851	0.016	0.025	0.003	0.049
	log K_{PB}	0.023	-0.570	0.000	-0.353	-0.570	-0.149	-1.355
	log K_{PN}	0.025	-0.569	0.000	-0.353	-0.570	-0.149	-1.355
spe 422	Spessartine	0.015	0.012	0.942	0.014	0.013	0.003	0.001
	Fluid	0.009	0.041	0.829	0.014	0.039	0.005	0.064
	log K_{PB}	0.180	-0.588	0.000	-0.046	-0.541	-0.279	-1.749
	log K_{PN}	0.181	-0.586	0.000	-0.046	-0.541	-0.279	-1.749
spe 423	Spessartine	0.034	0.014	0.915	0.017	0.014	0.003	0.003
	Fluid	0.016	0.047	0.839	0.016	0.027	0.005	0.050
	log K_{PB}	0.286	-0.549	0.000	-0.015	-0.315	-0.240	-1.293
	log K_{PN}	0.287	-0.548	0.000	-0.015	-0.315	-0.240	-1.293
spe 424	Spessartine	0.016	0.009	0.948	0.013	0.010	0.003	0.001
	Fluid	0.010	0.070	0.821	0.015	0.026	0.003	0.055
	log K_{PB}	0.140	-0.944	0.000	-0.122	-0.477	-0.115	-1.713
	log K_{PN}	0.141	-0.943	0.000	-0.122	-0.477	-0.115	-1.713

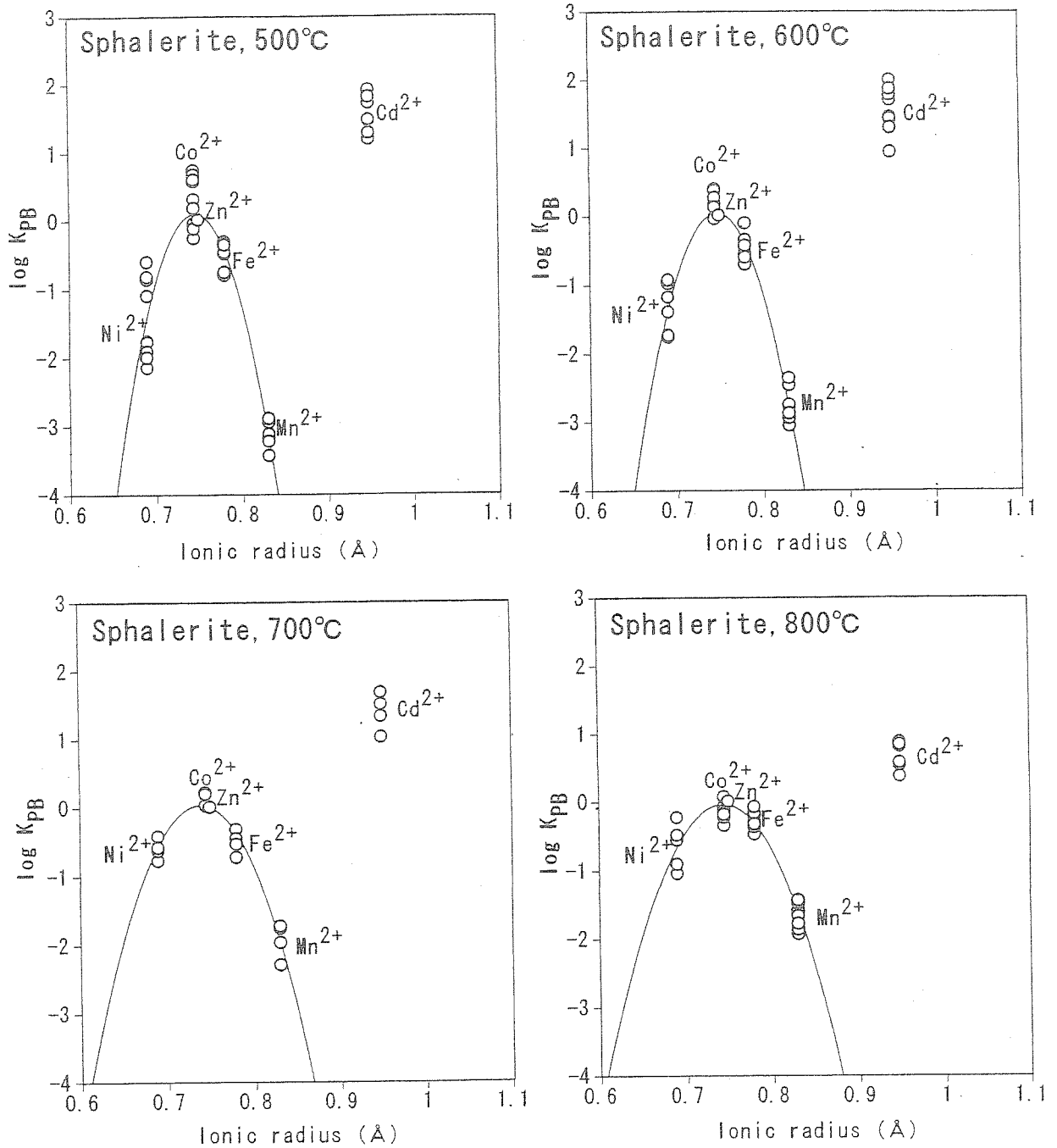


Fig. 1. PC-IR diagram for sphalerite in the temperature range of 500 to 800°C, 1 kb.

度は各金属の分析値に等しいと考えられる。すなわち、(1)式に対応する中性溶存種を用いた交換反応式の分配係数 K_{PN} (Sph) はバルクの分配係数 K_{PB} (Sph) と等しくなる。しかしながら、スペサルティン系の実験では、若干ではあるが $MgCl_2$ および $CaCl_2$ が含有されていることから、これらから解離する Cl^- イオンと遷移金属の中性溶存種が結合し、トリクロロ錯体等の高次クロロ錯体を生成する。そこで、(2)式に対応する中性溶存種を用いた交換反応式の分配係数 K_{PN} (Spe) を求めるためには、溶存種に対する解離あるいは生成定数を用いて中性溶存種の濃度を計算に

より求める必要がある。計算方法に関しては高橋・内田 (2000) に記述されているので、ここでは省略するが、このようにして求めた K_{PN} (Spe) を Table 7~Table 10 に示した。

Figure 3 および Figure 4 は、それぞれ閃亜鉛鉱系およびスペサルティン系の実験から求められた K_{PN} (Sph) および K_{PN} (Spe) の対数値を温度の逆数に対してプロットした図である。閃亜鉛鉱系では温度依存性が大きく、温度の上昇に伴い、 $\log K_{PN}$ (Sph) が 0 に近づき、温度の上昇に伴い元素の選択性が小さくなることを示している。

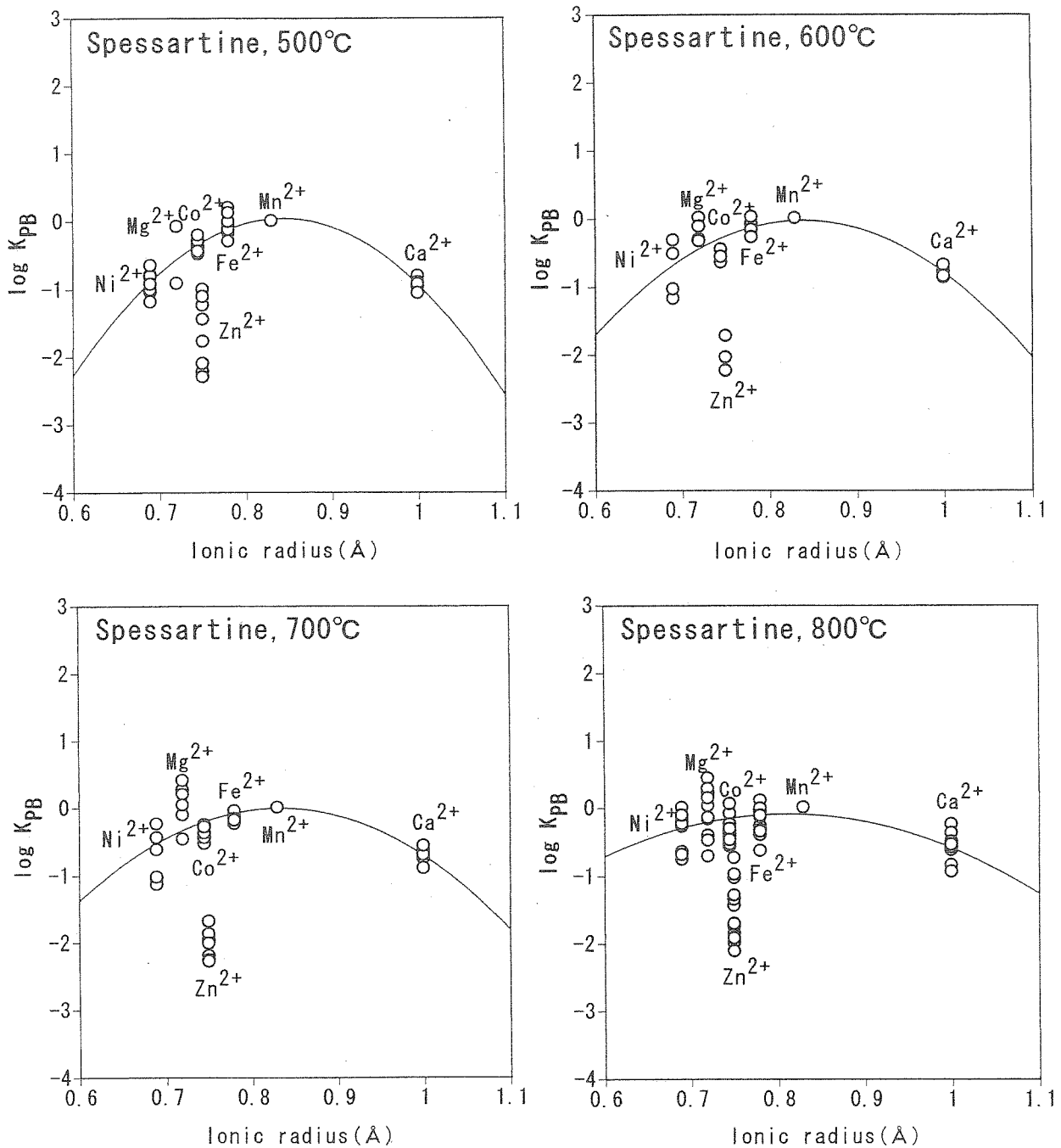


Fig. 2. PC-IR diagram for spessartine in the temperature range of 500 to 800°C, 1 kb.

スペサルティン系の場合は、500°Cでも Zn²⁺を除き元素の選択性が小さく、Figure 4では温度依存性は顕著には表れていない。

V. 結 言

ZnS (閃亜鉛鉱)-(Ni²⁺, Co²⁺, Fe²⁺, Mn²⁺, Cd²⁺)Cl₂-H₂O系および Mn₃Al₂Si₃O₁₂ (スペサルティン)-(Ni²⁺, Mg²⁺, Co²⁺, Zn²⁺, Fe²⁺, Ca²⁺)Cl₂-H₂O系の 500~800°C, 1 kb における 2 価金属イオンの同時分配実験から次のことが明らか

となった。

(1) 閃亜鉛鉱系の実験では、Zn²⁺付近に頂点を持つ、放物線状の PC-IR 曲線が得られ、Ni²⁺および Zn²⁺に対しても分配異常は認められない。ただし、Cd²⁺はこれらの傾向からはずれ、閃亜鉛鉱中に濃集しやすい。

(2) スペサルティン系の実験では、Mn²⁺付近に頂点を持つ放物線状の PC-IR 曲線が得られた。ただし、Zn²⁺に関しては、分配異常が認められ、Zn²⁺はスペサルティンに入りにくい。

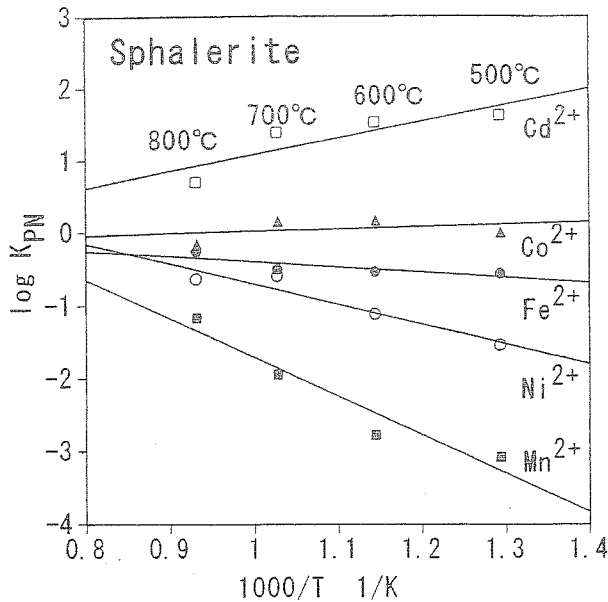


Fig. 3. Arrhenius plot of the partition coefficient ($\log K_{PN}$) of divalent cations between sphalerite and aqueous chloride solution at 1 kb.

(3) 8配位サイトを交換対象としたスペサルティン系のPC-IR曲線は、閃亜鉛鉱系を含め4配位および6配位サイトに対するPC-IR曲線と比べて勾配が緩く、元素選択性が小さい。

(4) 閃亜鉛鉱系およびスペサルティン系の両系において、PC-IR曲線は、温度上昇に伴い勾配が緩くなり、元素選択性が小さくなる。

謝辞 本研究の遂行にあたり、研究経費の一部として文部科学省科学研究補助金(基盤研究(B)(2)一般 課題番号15340189 代表者: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2001A-553 代表者:内田悦生)を使用した。

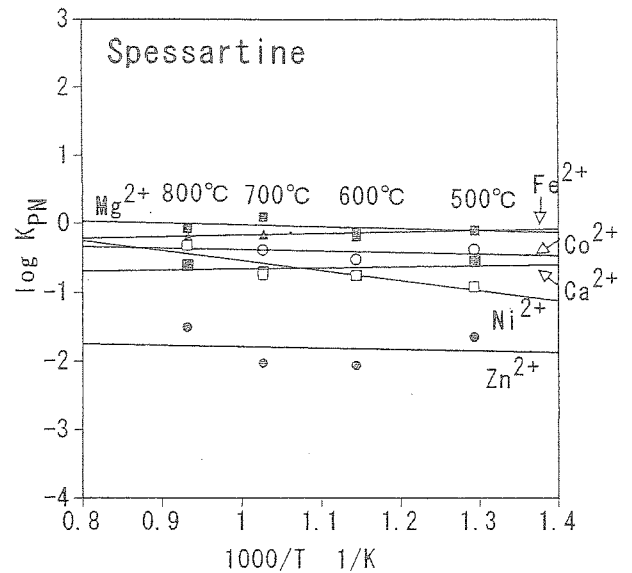


Fig. 4. Arrhenius plot of the partition coefficient ($\log K_{PN}$) of divalent cations between spessartine and aqueous chloride solution at 1 kb.

引用文献

- Kubo, T., Nakato, T. and Uchida, E. (1992): An experimental study on partitioning of Zn, Fe, Mn and Cd between sphalerite and aqueous chloride solution. *Mining Geol.*, **42**, 301-309.
- Shannon, R.D. and Prewitt, C.T. (1970): Revised values of effective ionic radii. *Acta Cryst.*, **B26**, 1046-1048.
- 高橋千代子, 内田悦生 (2000): 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. *岩石鉱物科学*, **29**, 85-96.
- Uchida, E., Gima, M. and Imai, N. (1996): Experimental study on ion exchange of Ca²⁺, Fe²⁺ and Mn²⁺ between garnet solid solution and 2N aqueous chloride solution at 600°C and 1 kb. *J. Min. Petr. Econ. Geol.*, **91**, 305-318.
- 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.
- 内田悦生, 高橋千代子, 太田知昌 (2004): 超臨界条件下におけるスピネル族鉱物(スピネル, 磁鉄鉱)と2M塩化物水溶液間における2価金属イオンの同時分配実験. *岩石鉱物科学*, **33**, 1-11.

超臨界条件下におけるヘデン輝石および透閃石と 2M 塩化物水溶液間における 2 価金属 イオンの同時分配実験

Experiments on the simultaneous partitioning of divalent metal ions
between hedenbergite or tremolite and 2M aqueous
chloride solutions under supercritical conditions

内田 悦生 (Etsuo UCHIDA)*
植草 淳一 (Junichi UEKUSA)*
片岡 輔 (Tasuku KATAOKA)*

Experiments on the simultaneous exchange of Ni^{2+} , Mg^{2+} , Co^{2+} , Zn^{2+} , Fe^{2+} , Mn^{2+} , Ca^{2+} and Sr^{2+} between hedenbergite or tremolite and 2M aqueous chloride solutions were carried out in the temperature range of 500 to 800°C, 1 kb. The PC-IR curves for the both minerals show a similar shape and have peaks near Ni^{2+} and Ca^{2+} . The former peak corresponds to 6 coordination and the latter peak to 8 coordination. The PC-IR curves suggest that Ni^{2+} , Mg^{2+} and Fe^{2+} are partitioned preferably in 6 coordination of the minerals and Mn^{2+} , Ca^{2+} and Sr^{2+} in 8 coordination. However Co^{2+} and Zn^{2+} deviate from such a trend. The ion selectivity decreases with increasing temperature.

Keywords: Hedenbergite, Tremolite, Aqueous chloride solution, Partition coefficient, Supercritical condition, PC-IR diagram

I. はじめに

鉱物と熱水間における元素の分配挙動を知る上で鉱物と熱水間における多元素同時分配実験は有効な手法である。基本的に元素分配はイオン半径に支配されるが、元素によっては特異な挙動を示すものもあり、このような傾向を効率的に探る手段として多元素同時分配実験が挙げられる。鉱物とマグマ間における元素分配傾向を探るために「アラユルニウム計画」と称して火山岩を用い、鉱物とマグマ(石基)における元素分配が求められ、PC-IR図 (Partition Coefficient - Ionic Radius diagram) としてまとめられている (Matsui *et al.*, 1977)。それに対し、鉱物と熱水間の分配の場合、熱水が保存されていないことから天然試料を基に分配傾向を求めることは不可能であり、実験によって分配を求める必要がある。しかしながら、ある元素を基準として1元素ずつ分配実験を行なうことは、全体的な分配挙動を探る目的においては時間のかかる方法であり、このような目的のためには多元素同時分配実験を行なうのが効率的な方法である。

鉱物と塩化物水溶液間における元素分配挙動を把握するために、今までにイルメナイト (内田ら, 2000), カンラン石 (高橋・内田, 2000), スピネル・磁鉄鉱 (内田ら, 2004a) および閃亜鉛鉱・ザクロ石 (内田ら, 2004b) を用いて多元素同時分配実験が行なわれている。これらの実験では、基本的に1種類の2価金属イオン交換サイトを持つ鉱物を対象に実験を行ない、分配とイオン半径および配位数との関係を明らかにしてきた。本研究では、配位数を異にした2つの2価金属イオン交換サイトを持つヘデン輝石と透閃石を対象とし、これらの鉱物と塩化物水溶液間における元素分配挙動を探るために実験を行なった。

II. 実験系と実験方法

1. 実験系

本研究では、実験対象鉱物として2つの異なる配位数の2価金属イオン交換サイトを持つヘデン輝石と透閃石を選び、次の系において実験を行なった。

(1) $\text{CaFeSi}_2\text{O}_6$ (ヘデン輝石) - (Ni^{2+} , Mg^{2+} , Co^{2+} , Zn^{2+} , Fe^{2+} , Mn^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+}) Cl_2 - H_2O 系

(平成 16 年 12 月 3 日受付、平成 17 年 3 月 8 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@waseda.jp

(2) $\text{Ca}_2\text{Mg}_5\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2$ (透閃石) - $(\text{Ni}^{2+}, \text{Mg}^{2+}, \text{Co}^{2+}, \text{Zn}^{2+}, \text{Fe}^{2+}, \text{Mn}^{2+}, \text{Ca}^{2+}, \text{Sr}^{2+})\text{Cl}_2 - \text{H}_2\text{O}$ 系

ヘデン輝石には2価金属イオン交換サイトとしてM1サイトとM2サイトとがあり、M1サイトは6配位で、 Mg^{2+} や Fe^{2+} のような相対的に小さなイオン半径を持つ2価金属イオンが入り易いのに対し、M2サイトは8配位で、 Ca^{2+} のような大きなイオン半径をもつ2価金属イオンが入り易い。

透閃石には、2価金属イオン交換サイトとしてM1, M2, M3およびM4の4種類のサイトがあり、M1, M2およびM3サイトはいずれも6配位でほぼ同じ大きさを持ち、 Mg^{2+} や Fe^{2+} のような相対的に小さなイオン半径を持つ2価金属イオンが入り易いのに対し、M4サイトは8配位で、 Ca^{2+} のような相対的に大きなイオン半径をもつ2価金属イオンが入り易い。

2. 出発物質

ヘデン輝石系の実験では、ヘデン輝石中におけるCaと他の2価金属元素との比が一定になるように石英およびファヤライトと共存する条件下で実験を行った。そこで、予察的な実験からこのような共存を得やすいように、500°Cおよび600°Cの実験では、試薬のCaO, Feおよび SiO_2 粉末を1:3:4のモル比で混合したものを固相出発物質とし、700°Cおよび800°Cの実験では、試薬のFeおよび SiO_2 粉末を1:1のモル比で混合したものを固相出発物質とした。また、500°Cおよび600°Cの実験では、反応溶液として1M/lの MgCl_2 , MnCl_2 , CoCl_2 , SrCl_2 , NiCl_2 および ZnCl_2 水溶液を1:1:1:1:3:5の割合で混合したものを、700°Cおよび800°Cの実験では、1M/lの MgCl_2 , MnCl_2 , CoCl_2 , SrCl_2 , NiCl_2 , ZnCl_2 および CaCl_2 水溶液を1:1:1:1:3:5:20の割合で混合したものを使用した。

透閃石系の実験では、透閃石中におけるCaと他の2価金属元素との比が一定になるように石英およびエンスタタイトと共存する条件下で実験を行なった。透閃石の場合、全ての実験温度に対して試薬のCaO, MgOおよび SiO_2 粉末を2:5:8のモル比で混合したものを固相出発物質とした。反応溶液としては、1M/lの CoCl_2 , FeCl_2 , ZnCl_2 , MnCl_2 , SrCl_2 および NiCl_2 水溶液を1:1:2:2:3:3の割合で混合したものを使用した。

3. 実験方法

ヘデン輝石系および透閃石系の両実験において、固相出発物質10-30mg, 反応溶液30-40μlおよび還元剤としてアントラセン0.数mgを外径3mm, 内径2.7mm, 長さ約35mmの金チューブに炭素電極を用いた電気溶接にて封入し、高温・高圧処理を行なった。実験には標準的なコールド・シール(テスト・チューブ)型高圧反応容器を用いた。試料を封入した金カプセルを、高圧反応容器内における対流による温度勾配を小さくするためのステンレス・ロッドとともに高圧反応容器に挿入し、水平に置かれた電気炉にて高温・高圧処理を行なった。温度は高圧反応容器の外壁に取り付けられたクロメル・アルメル熱電対を

Table 1. Experimental conditions in the system $\text{CaFeSi}_2\text{O}_6$ (hedenbergite) - $(\text{Ni}^{2+}, \text{Mg}^{2+}, \text{Co}^{2+}, \text{Zn}^{2+}, \text{Fe}^{2+}, \text{Mn}^{2+}, \text{Ca}^{2+}, \text{Sr}^{2+})\text{Cl}_2 - \text{H}_2\text{O}$

Run No.	Duration days	Temperature °C	Solid mg	Solution μl
Hd11	10	500	30.4	30
Hd12	10	500	29.9	30
Hd13	10	500	30.2	30
Hd15	10	500	30.7	30
Hd5	7	600	30.1	30
Hd6	7	600	30.0	30
Hd7	7	600	30.4	30
Hd8	7	600	29.4	30
Hd31	4	700	10.3	40
Hd32	4	700	10.0	40
Hd35	4	700	9.8	40
Hd36	4	700	10.9	40
Hd16	3	800	10.2	40
Hd17	3	800	10.3	40
Hd18	3	800	9.9	40
Hd20	3	800	10.4	40

* 500 and 600°C: MgCl_2 : MnCl_2 : CoCl_2 : SrCl_2 : NiCl_2 : ZnCl_2 = 1:1:1:1:3:5
700 and 800°C: MgCl_2 : MnCl_2 : CoCl_2 : SrCl_2 : NiCl_2 : ZnCl_2 : CaCl_2 = 1:1:1:1:3:5:20

Table 2. Experimental conditions in the system $\text{Ca}_2\text{Mg}_5\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2$ (tremolite) - $(\text{Ni}^{2+}, \text{Mg}^{2+}, \text{Co}^{2+}, \text{Zn}^{2+}, \text{Fe}^{2+}, \text{Mn}^{2+}, \text{Ca}^{2+}, \text{Sr}^{2+})\text{Cl}_2 - \text{H}_2\text{O}$

Run No.	Duration days	Temperature °C	Solid mg	Solution μl
Tr52	12	500	12.3	30
Tr53	12	500	13.8	30
Tr55	12	500	11.5	30
Tr58	12	500	11.9	30
Tr46	7	600	13.1	30
Tr47	7	600	11.9	30
Tr48	7	600	12.4	30
Tr50	7	600	13.8	30
Tr28	5	700	14.0	30
Tr29	5	700	12.2	30
Tr44	5	700	10.7	30
Tr45	5	700	13.3	30
Tr33	3	800	11.8	30
Tr34	3	800	13.9	30
Tr35	3	800	12.7	30
Tr37	3	800	11.6	30

* CoCl_2 : FeCl_2 : ZnCl_2 : MnCl_2 : SrCl_2 : NiCl_2 =1:1:2:2:3

を用い測定し、圧力はハイゼ・ゲージにて測定した。反応温度は、500, 600, 700および800°Cとし、反応圧力は1kbとした。反応期間は温度により異なり、500°Cで10-12日間、600°Cで4-7日間、700°Cで4-5日間、800°Cで3日間とした(Table 1およびTable 2)。

実験終了後、高圧反応容器を電気炉から取り出し、冷水に浸して急冷した。冷却後、金カプセルを取り出し、漏れが無いかどうか重量を量って確認した。その後、金カプセルを開封し、注射器を用いて蒸留水で内容物をピーカー中

に洗い出し、0.45 μm の孔隙をもつメンブランフィルターを用いて、固相と液相を分離した。

固相は、粉末X線回折装置(RIGAKU RAD-IR)を用いて相同定を行なうとともに、エネルギー分散型X線マイクロアナライザ(JEOL JSM-5400にLINK QX200JIを装着)を用いて化学組成分析を行なった。化学組成分析は固相生成物の表面にて行ない、1地点における測定時間は2000秒とし、1つの実験生成物に対し数箇所測定を行ない、平均値を求めた。液相に対しては、ICP発光分光分析装置(SII SPS-4000)を用いて各陽イオン濃度を測定した。

III. 実験結果

1. 固相生成物

ヘデン輝石系の実験では、固相生成物として常にヘデン輝石、ファヤライトおよび石英の共存が確認された。ヘデン輝石は八角柱状を呈し、長さ10~30 μm 、幅5~10 μm であり、温度上昇とともに大きくなる傾向を示した。ヘデン輝石および共存する水溶液中のCa/(ΣMe)モル比(Me: 2価金属元素)は、それぞれ500°Cで42.4, 51.0, 600°Cで44.1, 44.2, 700°Cで44.1, 41.6, 800°Cで45.4, 28.4であり、ヘデン輝石、ファヤライトおよび石英と共存する水溶液中のCa/(ΣMe)モル比は温度上昇とともに小さくなる

Table 3. Experimental results for the hedenbergite system at 500°C, 1 kb. Mole fractions of cations in hedenbergite and aqueous chloride solutions, and partition coefficients $\log K_{PB}$ and $\log K_{PN}$

Run No.		Ni	Mg	Co	Zn	Fe	Mn	Ca	Sr
Hd11	Hedenbergite	0.0273	0.0438	0.0103	0.0059	0.4726	0.0065	0.4302	0.0033
	Fluid	0.0004	0.0009	0.0036	0.2131	0.1933	0.0100	0.5010	0.0776
	$\log K_{PB}$	1.4232	1.2843	0.0734	-1.9468	0.0000	-0.5736	-0.4544	-1.7548
	$\log K_{PN}$	1.3468	1.2502	0.1366	-1.8835	0.0000	-0.4259	-0.4139	-1.7151
Hd12	Hedenbergite	0.0147	0.0409	0.0134	0.0042	0.4870	0.0062	0.4304	0.0032
	Fluid	0.0002	0.0011	0.0062	0.1164	0.2522	0.0135	0.5303	0.0801
	$\log K_{PB}$	1.5006	1.2803	0.0483	-1.7255	0.0000	-0.6224	-0.3766	-1.6827
	$\log K_{PN}$	1.4218	1.2303	0.1133	-1.6605	0.0000	-0.4710	-0.3588	-1.6656
Hd13	Hedenbergite	0.0267	0.0553	0.0132	0.0107	0.4604	0.0100	0.4204	0.0033
	Fluid	0.0002	0.0012	0.0088	0.2185	0.1918	0.0113	0.5045	0.0637
	$\log K_{PB}$	1.6532	1.2850	-0.2050	-1.6918	0.0000	-0.4316	-0.4596	-1.6613
	$\log K_{PN}$	1.5797	1.2579	-0.1438	-1.6306	0.0000	-0.2882	-0.4111	-1.6137
Hd15	Hedenbergite	0.0291	0.0472	0.0142	0.0045	0.4787	0.0079	0.4156	0.0027
	Fluid	0.0004	0.0010	0.0066	0.1747	0.2145	0.0115	0.5040	0.0873
	$\log K_{PB}$	1.5068	1.3118	0.0173	-1.9367	0.0000	-0.5100	-0.4325	-1.8540
	$\log K_{PN}$	1.4338	1.2769	0.0435	-1.8758	0.0000	-0.3674	-0.3972	-1.8194

Table 4. Experimental results for the hedenbergite system at 600°C, 1 kb. Mole fractions of cations in hedenbergite and aqueous chloride solutions, and partition coefficients $\log K_{PB}$ and $\log K_{PN}$

Run No.		Ni	Mg	Co	Zn	Fe	Mn	Ca	Sr
Hd5	Hedenbergite	0.0183	0.0296	0.0079	0.0088	0.4915	0.0071	0.4316	0.0053
	Fluid	0.0005	0.0007	0.0026	0.1652	0.2856	0.0168	0.4409	0.0878
	$\log K_{PB}$	1.3452	1.3756	0.2502	-1.5109	0.0000	-0.6132	-0.2451	-1.4565
	$\log K_{PN}$	1.3018	1.3346	0.2886	-1.4725	0.0000	-0.5202	-0.2352	-1.4466
Hd6	Hedenbergite	0.0194	0.0275	0.0091	0.0069	0.4861	0.0051	0.4408	0.0052
	Fluid	0.0003	0.0009	0.0053	0.1459	0.3100	0.00170	0.4515	0.0690
	$\log K_{PB}$	1.5834	1.2723	0.0423	-1.5216	0.0000	-0.7210	-0.2058	-1.3206
	$\log K_{PN}$	1.5429	1.2348	0.0783	-1.4856	0.0000	-0.6335	-0.1947	-1.3095
Hd7	Hedenbergite	0.0189	0.0267	0.0080	0.0089	0.4961	0.0047	0.4322	0.0046
	Fluid	0.0006	0.0009	0.0051	0.2407	0.2479	0.0119	0.4173	0.0759
	$\log K_{PB}$	1.1900	1.1732	-0.1045	-1.7345	0.0000	-0.7011	-0.2862	-1.5181
	$\log K_{PN}$	1.1459	1.1391	-0.0655	-1.6955	0.0000	-0.6067	-0.2582	-1.4900
Hd8	Hedenbergite	0.0285	0.0236	0.0099	0.0073	0.4628	0.0053	0.4575	0.0051
	Fluid	0.0005	0.0009	0.0045	0.1537	0.2725	0.0127	0.4581	0.0971
	$\log K_{PB}$	1.5278	1.2030	0.1101	-1.5541	0.0000	-0.6100	-0.2307	-1.5115
	$\log K_{PN}$	1.4790	1.1521	0.1528	-1.5114	0.0000	-0.5072	-0.2311	-1.5119

Table 5. Experimental results for the hedenbergite system at 700°C, 1 kb. Mole fractions of cations in hedenbergite and aqueous chloride solutions, and partition coefficients $\log K_{PB}$ and $\log K_{PN}$

Run No.		Ni	Mg	Co	Zn	Fe	Mn	Ca	Sr
Hd31	Hedenbergite	0.0033	0.0321	0.0059	0.0058	0.4965	0.0033	0.4478	0.0053
	Fluid	0.0002	0.0042	0.0059	0.1332	0.3374	0.0102	0.4272	0.0816
	$\log K_{PB}$	1.0873	0.7136	-0.1671	-1.5317	0.0000	-0.6614	-0.1472	-1.3524
	$\log K_{PN}$	1.0563	0.6785	-0.1390	-1.5036	0.0000	-0.5922	-0.1406	-0.1357
Hd32	Hedenbergite	0.0140	0.0390	0.0128	0.0040	0.4874	0.0036	0.4362	0.0031
	Fluid	0.0008	0.0034	0.0075	0.1204	0.3800	0.0112	0.4201	0.0566
	$\log K_{PB}$	1.1465	0.9464	0.1264	-1.5828	0.0000	-0.6014	-0.0918	-1.3744
	$\log K_{PN}$	1.1187	0.9170	0.1518	-1.5574	0.0000	-0.5385	-0.0789	-1.3614
Hd35	Hedenbergite	0.0144	0.0590	0.0104	0.0051	0.4655	0.0030	0.4385	0.0041
	Fluid	0.0008	0.0039	0.0079	0.1133	0.3861	0.0127	0.4089	0.0664
	$\log K_{PB}$	1.1634	1.0951	0.0396	-1.4300	0.0000	-0.7058	-0.0508	-1.2870
	$\log K_{PN}$	1.1305	1.0604	0.0693	-1.4002	0.0000	-0.6327	-0.0354	-1.2715
Hd36	Hedenbergite	0.0140	0.0353	0.0069	0.0088	0.4865	0.0026	0.4431	0.0029
	Fluid	0.0008	0.0033	0.0086	0.1029	0.3907	0.0093	0.4074	0.0770
	$\log K_{PB}$	1.1759	0.9387	-0.1945	-1.1652	0.0000	-0.6518	-0.0588	-1.5225
	$\log K_{PN}$	1.1472	0.9074	-0.1683	-1.1390	0.0000	-0.5870	-0.0484	-1.5120

Table 6. Experimental results for the hedenbergite system at 800°C, 1 kb. Mole fractions of cations in hedenbergite and aqueous chloride solutions, and partition coefficients $\log K_{PB}$ and $\log K_{PN}$

Run No.		Ni	Mg	Co	Zn	Fe	Mn	Ca	Sr
Hd16	Hedenbergite	0.0135	0.0361	0.0088	0.0039	0.4701	0.0029	0.4590	0.0057
	Fluid	0.0030	0.0056	0.0056	0.0656	0.4740	0.0123	0.3015	0.1329
	$\log K_{PB}$	0.6564	0.8128	0.1979	-1.2197	0.0000	-0.6255	0.1861	-1.3620
	$\log K_{PN}$	0.6471	0.8024	0.2068	-1.2109	0.0000	-0.6029	0.1927	-1.3554
Hd17	Hedenbergite	0.0164	0.0637	0.0157	0.0063	0.4684	0.0029	0.4181	0.0085
	Fluid	0.0023	0.0074	0.0072	0.1485	0.4499	0.0119	0.2748	0.0980
	$\log K_{PB}$	0.8430	0.9150	0.3225	-1.3932	0.0000	-0.6285	0.1648	-1.0774
	$\log K_{PN}$	0.8335	0.9065	0.3315	-1.3842	0.0000	-0.6055	0.1800	-1.0621
Hd18	Hedenbergite	0.0208	0.0447	0.0096	0.0078	0.4318	0.0032	0.4765	0.0056
	Fluid	0.0024	0.0072	0.0091	0.1286	0.4532	0.0130	0.2846	0.1018
	$\log K_{PB}$	0.9622	0.8140	0.0433	-1.1966	0.0000	-0.5814	0.2448	-1.2383
	$\log K_{PN}$	0.9517	0.8041	0.0533	-1.1867	0.0000	-0.5562	0.2593	-1.2237
Hd20	Hedenbergite	0.0116	0.0330	0.0065	0.0056	0.4706	0.0032	0.4635	0.0062
	Fluid	0.0021	0.0053	0.0062	0.0839	0.5091	0.0154	0.2739	0.1049
	$\log K_{PB}$	0.7854	0.8315	0.0490	-1.1438	0.0000	-0.6533	0.2639	-1.0965
	$\log K_{PN}$	0.7772	0.8237	0.0569	-1.1360	0.0000	-0.6334	0.2754	-1.1850

傾向を示す。

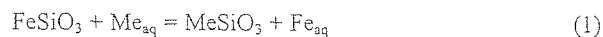
透閃石系の実験では、透閃石に加え、常にエンスタタイトおよび石英との共存が確認された。透閃石は、針状を呈し、幅 2-6 μm 、長さ 30-110 μm で、温度上昇とともに長くなる傾向を示し、透閃石および共存する水溶液中の $\text{Ca}/(\Sigma\text{Me})$ モル比は、それぞれ 500°C で 25.2, 58.8, 600°C で 23.9, 53.9, 700°C で 22.0, 57.1, 800°C で 24.5, 50.9 であり、透閃石、エンスタタイトおよび石英と共存する水溶液中の $\text{Ca}/(\Sigma\text{Me})$ モル比はヘデン輝石系の場合のように大きくは変化せず、若干小さくなる傾向を示している。

2. 鉱物と塩化物水溶液間における元素分配

ヘデン輝石系に対しては、ヘデン輝石の M1 および M2 サイト全体に対する塩化物水溶液との間における分配を

考え、透閃石系に対しては、透閃石の M1, M2, M3 および M4 サイト全体に対する塩化物水溶液との間における分配を考える。また、ヘデン輝石系では Fe^{2+} を基準とし、透閃石系では Mg^{2+} を基準として考える。

ヘデン輝石の M1 および M2 サイト全体と塩化物水溶液との間におけるイオン交換を考える場合、イオン交換反応式は次のように書くことができる。



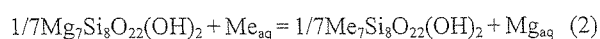
他方、透閃石の場合、M1, M2, M3 および M4 サイト全体と塩化物水溶液との間におけるイオン交換反応式は次のように書くことができる。

Table 7. Experimental results for the tremolite system at 500°C, 1 kb. Mole fractions of cations in tremolite and aqueous chloride solutions, and partition coefficients $\log K_{PB}$ and $\log K_{PN}$

Run No.		Ni	Mg	Co	Zn	Fe	Mn	Ca	Sr
Tr52	Tremolite	0.0086	0.7009	0.0071	0.0035	0.0075	0.00194	0.2513	0.0017
	Fluid	0.0005	0.0308	0.0230	0.1648	0.0159	0.1295	0.5827	0.0527
	$\log K_{PB}$	-0.0984	0.0000	-1.8691	-3.0248	-1.6845	-2.1820	-1.7226	-2.8388
	$\log K_{PN}$	-0.1321	0.0000	-1.7644	-2.9200	-1.6425	-1.9934	-1.6536	-2.7705
Tr53	Tremolite	0.0097	0.6988	0.0053	0.0020	0.0077	0.0152	0.2592	0.0021
	Fluid	0.0006	0.0270	0.0216	0.1359	0.0229	0.0795	0.6327	0.0798
	$\log K_{PB}$	-0.2347	0.0000	-2.0268	-3.2410	-1.8847	-2.1311	-1.8010	-3.0003
	$\log K_{PN}$	-0.2434	0.0000	-1.8813	-3.0955	-1.8084	-1.8945	-1.7427	-2.9424
Tr55	Tremolite	0.0115	0.6967	0.0046	0.0020	0.0077	0.0152	0.2608	0.0015
	Fluid	0.0007	0.0425	0.0167	0.1213	0.0166	0.1691	0.5637	0.0694
	$\log K_{PB}$	0.0014	0.0000	-1.7707	-3.0022	-1.5479	-2.2616	-1.5496	-2.8746
	$\log K_{PN}$	-0.0322	0.0000	-1.6652	-2.8966	-1.5053	-2.0719	-1.4805	-2.8062
Tr58	Tremolite	0.0109	0.7149	0.0062	0.0012	0.0074	0.0186	0.2382	0.0026
	Fluid	0.0007	0.0497	0.0135	0.1131	0.0268	0.1871	0.5441	0.0650
	$\log K_{PB}$	0.0508	0.0000	-1.4975	-3.1211	-1.7153	-2.1593	-1.5164	-2.5635
	$\log K_{PN}$	0.0100	0.0000	-1.4082	-3.0317	-1.6852	-1.9899	-1.4457	-2.4935

Table 8. Experimental results for the tremolite system at 600°C, 1 kb. Mole fractions of cations in tremolite and aqueous chloride solutions, and partition coefficients $\log K_{PB}$ and $\log K_{PN}$

Run No.		Ni	Mg	Co	Zn	Fe	Mn	Ca	Sr
Tr46	Tremolite	0.0067	0.7242	0.0063	0.0030	0.0084	0.0139	0.2353	0.0022
	Fluid	0.0006	0.0554	0.0156	0.1152	0.0290	0.1188	0.5702	0.0951
	$\log K_{PB}$	-0.1036	0.0000	-1.5121	-2.7016	-1.6537	-2.0470	-1.5006	-2.7435
	$\log K_{PN}$	-0.0787	0.0000	-1.3516	-2.5410	-1.5547	-1.8038	-1.4519	-2.6947
Tr47	Tremolite	0.0106	0.7140	0.0069	0.0032	0.0091	0.0201	0.2342	0.0019
	Fluid	0.0008	0.0628	0.0237	0.1254	0.0257	0.1747	0.4897	0.0971
	$\log K_{PB}$	0.0656	0.0000	-1.5891	-2.6477	-1.5070	-1.9956	-1.3759	-2.7715
	$\log K_{PN}$	0.0678	0.0000	-1.4908	-2.5493	-1.4533	-1.8345	-1.3225	-2.7181
Tr48	Tremolite	0.0097	0.7071	0.0069	0.0035	0.0078	0.0187	0.2432	0.0031
	Fluid	0.0007	0.0439	0.0281	0.1136	0.0195	0.1512	0.5503	0.0927
	$\log K_{PB}$	-0.0370	0.0000	-1.8148	-2.7188	-1.6042	-2.1153	-1.5617	-2.6862
	$\log K_{PN}$	-0.0226	0.0000	-1.6780	-2.5820	-1.5234	-1.9024	-1.5080	-2.6324
Tr50	Tremolite	0.0063	0.7134	0.0048	0.0015	0.0089	0.0163	0.2442	0.0015
	Fluid	0.0006	0.0473	0.0198	0.1299	0.0282	0.1549	0.5471	0.0722
	$\log K_{PB}$	0.0311	0.0000	-1.7907	-3.1045	-1.6797	-2.1560	-1.5288	-2.8494
	$\log K_{PN}$	0.0413	0.0000	-1.6611	-2.9749	-1.6049	-1.9517	-1.4713	-2.7918



従ってヘデン輝石系および透閃石系の分配係数 $K_{PB}(\text{Hd})$ および $K_{PB}(\text{Tr})$ はそれぞれ次のように定義される。

$$K_{PB}(\text{Hd}) = \left(\frac{X_{\text{MeSiO}_3}}{X_{\text{FeSiO}_3}} \right)_{\text{Hd}} / \left(\frac{m_{\text{Me}}}{m_{\text{Fe}}} \right)_{\text{aq}} \quad (3)$$

$$K_{PB}(\text{Tr}) = \left(\frac{X_{1/7\text{Me}_7\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2}}{X_{1/7\text{Mg}_7\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2}} \right)_{\text{Tr}} / \left(\frac{m_{\text{Me}}}{m_{\text{Mg}}} \right)_{\text{aq}} \quad (4)$$

ここで、 X_i はヘデン輝石あるいは透閃石中における i 成分のモル分率であり、 m_i は塩化物水溶液中における i 成分の重量モル濃度である。得られた分配係数の対数値 $\log K_{PB}(\text{Hd})$ (Table 3~Table 6) および $\log K_{PB}(\text{Tr})$ (Table 7~

Table 10) を 6 配位イオン半径に対してプロットした PC-IR (Partition Coefficient - Ionic Radius) 図をそれぞれ Figure 1 および Figure 2 に示す。なお、ここでは 6 配位イオン半径の値として Shannon and Prewitt (1970) の値を使用した。

ヘデン輝石系では、PC-IR 図において Ni^{2+} 付近および Ca^{2+} よりやや小さいイオン半径付近との 2 箇所に頂点を持つ分配曲線が得られた。前者の分配曲線は 6 配位サイトに対するものであり、後者は 8 配位サイトに対するものである。実験結果は 6 配位サイトでは Ni^{2+} および Mg^{2+} が最適イオン半径に近く、8 配位サイトでは Ca^{2+} が最適イオン半径に近いことを示している。6 配位に対する分配曲線には Ni^{2+} , Mg^{2+} および Fe^{2+} が載っているが、 Zn^{2+} および Co^{2+} はこれらの傾向から外れ、ヘデン輝石には入り難く、塩化物

Table 9. Experimental results for the tremolite system at 700°C, 1 kb. Mole fractions of cations in tremolite and aqueous chloride solutions, and partition coefficients $\log K_{PB}$ and $\log K_{PN}$

Run No.		Ni	Mg	Co	Zn	Fe	Mn	Ca	Sr
Tr28	Tremolite	0.0082	0.7349	0.0060	0.0020	0.0119	0.0186	0.2155	0.0029
	Fluid	0.0007	0.0687	0.0107	0.0538	0.0234	0.1330	0.6161	0.0937
	$\log K_{PB}$	0.0534	0.0000	-1.2779	-2.4558	-1.3128	-1.8836	-1.4851	-2.5406
	$\log K_{PN}$	0.0695	0.0000	-1.1931	-2.3710	-1.2716	-1.7519	-1.4618	-2.5172
Tr29	Tremolite	0.0070	0.6922	0.0087	0.0016	0.0164	0.0256	0.2460	0.0026
	Fluid	0.0006	0.0536	0.0208	0.0574	0.0322	0.1259	0.6140	0.0954
	$\log K_{PB}$	-0.0610	0.0000	-1.4920	-2.6660	-1.4050	-1.8035	-1.5082	-2.6718
	$\log K_{PN}$	-0.0490	0.0000	-1.4245	-2.5986	-1.3640	-1.6972	-1.4881	-2.6517
Tr44	Tremolite	0.0053	0.7531	0.0041	0.0035	0.0124	0.0236	0.1956	0.0024
	Fluid	0.0006	0.0785	0.0176	0.1264	0.0284	0.1504	0.4758	0.1224
	$\log K_{PB}$	-0.0181	0.0000	-1.6085	-2.5362	-1.3399	-1.7861	-1.3680	-2.6983
	$\log K_{PN}$	-0.0126	0.0000	-1.5566	-2.4843	-1.3102	-1.7012	-1.3409	-2.4843
Tr45	Tremolite	0.0066	0.7386	0.0062	0.0012	0.0054	0.0146	0.2237	0.0037
	Fluid	0.0005	0.0748	0.0286	0.0536	0.0215	0.1373	0.5775	0.1062
	$\log K_{PB}$	0.1083	0.0000	-1.6551	-2.6369	-1.5928	-1.9677	-1.4063	-2.4565
	$\log K_{PN}$	0.1196	0.0000	-1.5890	-2.5708	-1.5529	-1.8631	-1.3848	-2.4350

Table 10. Experimental results for the tremolite system at 800°C, 1 kb. Mole fractions of cations in tremolite and aqueous chloride solutions, and partition coefficients $\log K_{PB}$ and $\log K_{PN}$

Run No.		Ni	Mg	Co	Zn	Fe	Mn	Ca	Sr
Tr33	Tremolite	0.0169	0.7058	0.0057	0.0026	0.069	0.0157	0.2439	0.0024
	Fluid	0.0035	0.0927	0.0203	0.0959	0.0301	0.1622	0.5204	0.0749
	$\log K_{PB}$	-0.2005	0.0000	-1.4321	-2.4407	-1.5207	-1.8948	-1.2107	-2.3816
	$\log K_{PN}$	-0.1972	0.0000	-1.4067	-2.4153	-1.5060	-1.8530	-1.1968	-2.3816
Tr34	Tremolite	0.0141	0.7264	0.0059	0.0012	0.0097	0.0201	0.2196	0.0030
	Fluid	0.0031	0.1569	0.0184	0.0742	0.0267	0.1405	0.4852	0.0948
	$\log K_{PB}$	-0.0101	0.0000	-1.1611	-2.4664	-1.1049	-1.9099	-1.0097	-2.1611
	$\log K_{PN}$	-0.0029	0.0000	-1.1166	-2.4219	-1.0784	-1.9099	-0.9902	-2.1416
Tr35	Tremolite	0.0102	0.6805	0.0071	0.0027	0.0060	0.0187	0.2734	0.0021
	Fluid	0.0021	0.1265	0.0198	0.0831	0.0295	0.1382	0.4902	0.0971
	$\log K_{PB}$	-0.0336	0.0000	-1.1761	-2.2199	-1.4255	-2.1456	-0.9842	-2.4044
	$\log K_{PN}$	-0.0291	0.0000	-1.1567	-2.1895	-1.4077	-2.1456	-0.9695	-2.1898
Tr37	Tremolite	0.0179	0.6847	0.0098	0.0015	0.0134	0.0253	0.2448	0.0027
	Fluid	0.0018	0.0533	0.0254	0.0910	0.0201	0.2099	0.5398	0.0588
	$\log K_{PB}$	-0.1227	0.0000	-1.5212	-2.4260	-1.2852	-2.0287	-1.4527	-2.4464
	$\log K_{PN}$	-0.1181	0.0000	-1.4800	-2.4260	-1.2616	-1.9609	-1.4527	-2.4194

水溶液に濃集する傾向を示している。8配位サイトに対する分配曲線には Mn^{2+} , Ca^{2+} および Sr^{2+} が載っており、 Mn^{2+} は6配位サイトより8配位サイトに分配されやすいことを示している。

透閃石系の元素分配はヘデン輝石系の場合と極めてよく似ている。分配曲線はヘデン輝石系と同様に Ni^{2+} 付近および Ca^{2+} よりやや小さいイオン半径付近に頂点を持ち、前者の分配曲線は6配位サイトに、後者は8配位サイトに対応する。それぞれの分配曲線に載る元素も同じであり、 Zn^{2+} と Co^{2+} の分配異常も同様に認められる。

ヘデン輝石系および透閃石系でも分配曲線の温度依存性が認められ、温度上昇とともに元素による分配の差が小

さくなる傾向を示すが、ヘデン輝石系においてこの傾向が顕著である。ヘデン輝石系および透閃石系における各元素の分配係数は、いずれの温度においてもほぼ次の通りである。

$$Ni^{2+} = Mg^{2+} > Co^{2+} = Fe^{2+} = Ca^{2+} > Mn^{2+} > Zn^{2+} = Sr^{2+}$$

IV. 考 察

1. 元素の分配傾向

ヘデン輝石および透閃石と塩化物水溶液間における2価金属元素の分配傾向は互いに良く似ている。実験により得られた PC-IR 曲線は6配位サイトには相対的にイオ

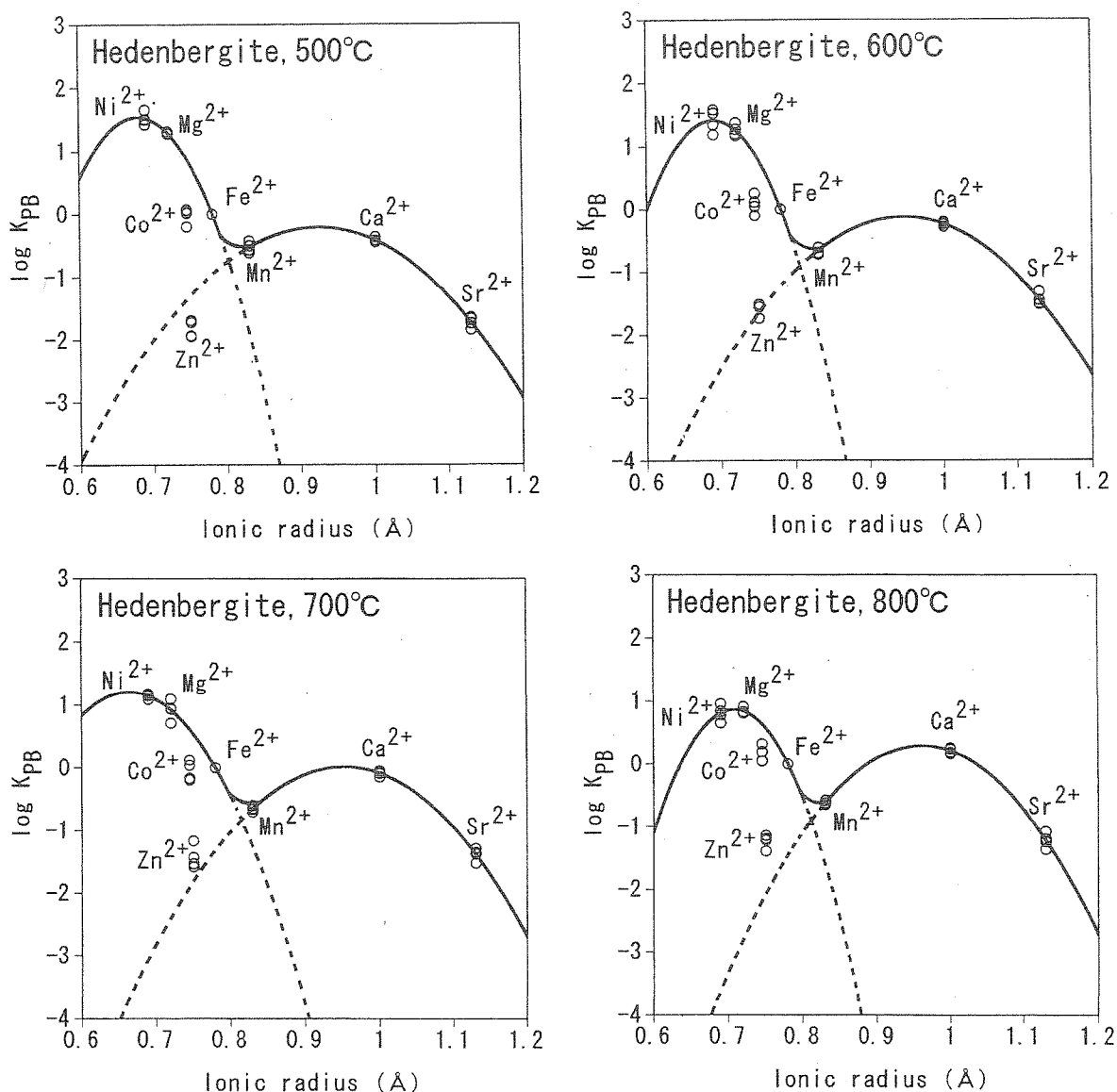


Fig. 1. PC-IR diagrams for the hedenbergite - aqueous chloride solution system in the temperature range of 500 to 800°C, 1 kb.

ン半径の小さい Ni^{2+} , Mg^{2+} , Fe^{2+} が、8 配位サイトには相対的にイオン半径の大きな Ca^{2+} , Mn^{2+} , Sr^{2+} が入り易いことを示し、これら 2 種類のサイトにおける分配傾向を足し合わせたものが全体の分配傾向となっている。 Zn^{2+} に関しては、カンラン石、磁鉄鉱、イルメナイト、ザクロ石に対する実験結果と同様に 6 配位サイトおよび 8 配位サイトを敬遠する傾向から、ヘデン輝石および透閃石の場合でも分配異常を示し、これら鉱物には極めて入り難いことを示している。また、今回の実験では、 Co^{2+} も Zn^{2+} ほどではないが明らかに分配異常を見せており、ヘデン輝石および透閃石に入り難いことを示している。カンラン石との分配では、 Co^{2+} に明らかな分配異常が認められていないことから (高橋・内田, 2000), Co^{2+} の分配異常がヘデン輝石および透閃石の構造に起因すると考えられる。しかしながら、両鉱物の構造の何に起因するかはこれらの実験結果だけから

は明確にすることができない。

2. 分配の温度依存性

(1) および (2) 式において 2 価金属元素の水溶液中での溶存形態が指定されておらず、これらの式は厳密な意味での化学反応式ではなく単にバルクでの元素分配を示す式であり、(3) および (4) 式はそれに対応した分配係数 K_{PB} である。一般的に 2 価金属元素は超臨界塩化物水溶液中では中性溶存種が優勢溶存種となるが、それ以外の溶存種も存在しており、中性溶存種を用いた熱力学的に厳密な分配係数 K_{PN} は計算により求める必要がある。塩化物水溶液中の中性溶存種濃度の求め方は、高橋・内田 (2000) に記述されているので、ここでは省略する。計算に用いた MgCl_{2aq} , MgCl^+_{aq} , CaCl_{2aq} , CaCl^+_{aq} の解離平衡定数には Frantz and Marshall (1982) の値を用いた。 SrCl_{2aq} および SrCl^+_{aq} の解離平衡定数に関してはデータがないため、それぞれ

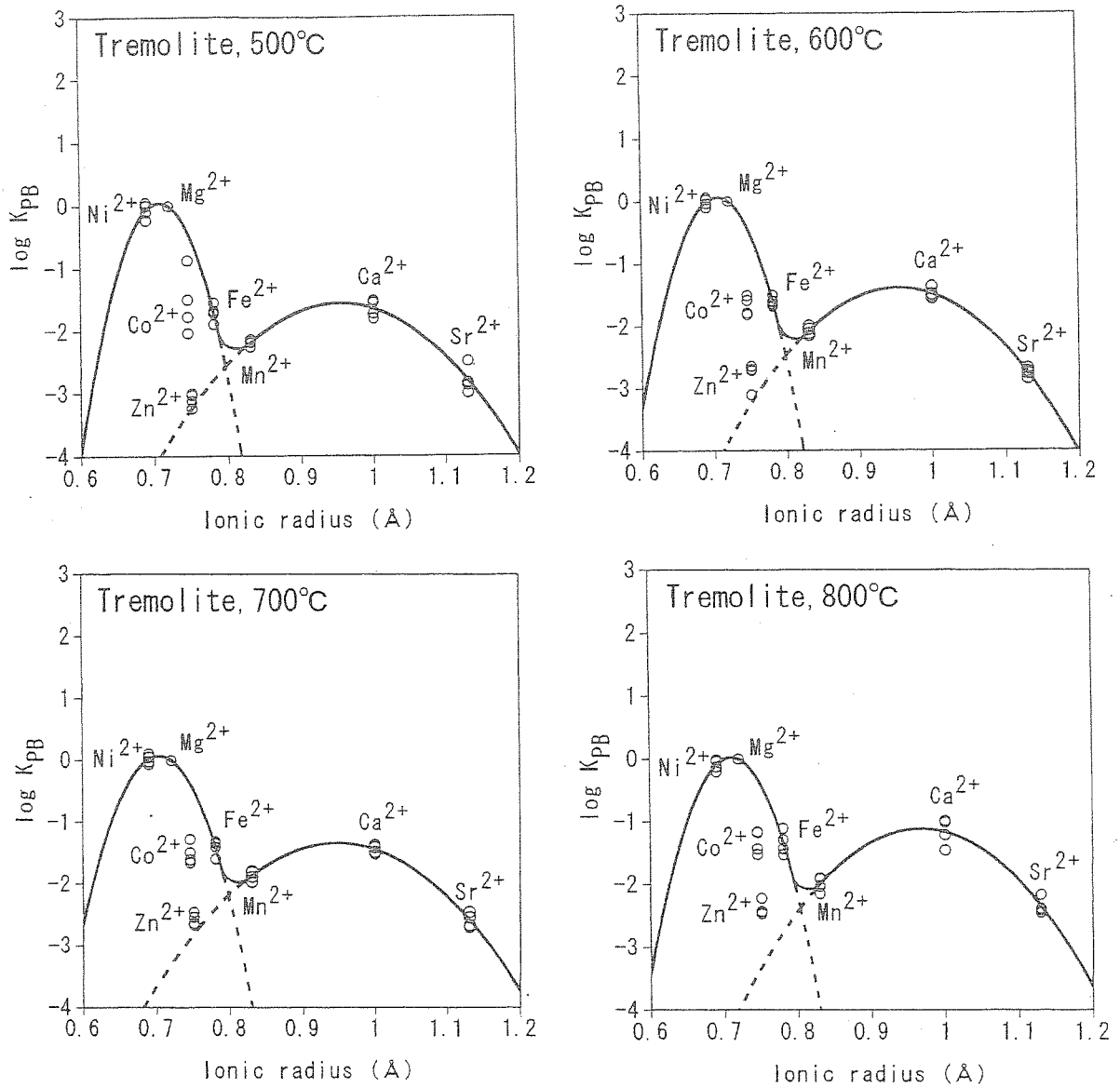


Fig. 2. PC-IR diagrams for the tremolite - aqueous chloride solution system in the temperature range of 500 to 800°C, 1 kb.

CaCl_{2aq} および CaCl^+_{aq} の解離平衡定数を用いた。また、金属トリクロロ錯体の生成定数としては、Uchida and Tsutsui (2000) の Table 4 の値を用いた。Ni のトリクロロ錯体の生成定数に関しては、Uchida *et al.* (1996) の 600°C, 1 kb の値およびこの値を基にして推定した各温度における生成定数 ($\log K$; 500°C: -0.5, 700°C: -2.1, 800°C: -2.7) を使用した。計算によって求められた分配係数 K_{pN} を Table 3 ~ Table 10 に示す。

Figure 3 および Figure 4 は、それぞれヘデン輝石系および透閃石系の実験に対する $\log K_{pN}$ の値を温度の逆数に対してプロットした図である。ヘデン輝石系および透閃石系のいずれにおいても Mn^{2+} を除いて、温度の上昇とともに $\log K_{pN}$ は 0 に近づく傾向を示し、元素による分配の違いが温度上昇に伴い小さくなることを示している。

V. 結 言

ヘデン輝石および透閃石と 2M 塩化物水溶液間の 500~800°C, 1 kb における 2 価金属元素の同時分配実験から次のことが明らかになった。

(1) ヘデン輝石および透閃石と塩化物水溶液間における元素分配傾向は互いに良く似ており、PC-IR 図において Ni^{2+} 付近と Ca^{2+} よりやや小さいイオン径付近とに頂点を持つ分配曲線が得られ、前者の分配曲線は 6 配位サイトにおける分配に対応し、後者は 8 配位サイトにおける分配に対応する。

(2) 6 配位サイトには相対的にイオン半径の小さい Ni^{2+} , Mg^{2+} , Fe^{2+} が、8 配位サイトには相対的にイオン半径の大きな Ca^{2+} , Mn^{2+} , Sr^{2+} が入り易い。しかしながら、 Zn^{2+} および Co^{2+} はこれらの傾向から外れ、ヘデン輝石および

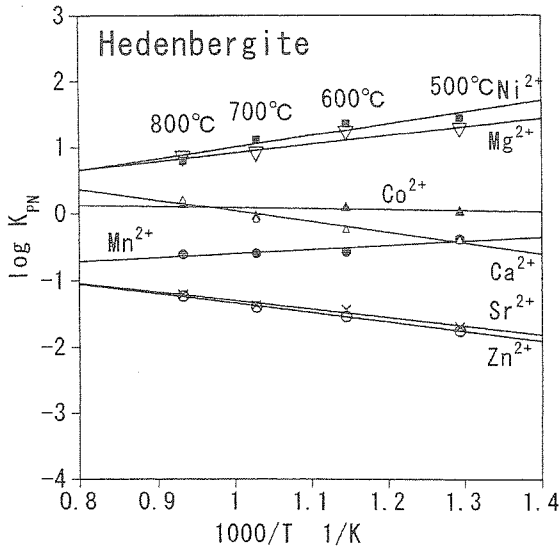


Fig. 3. Temperature-dependence of the partitioning coefficient ($\log K_{PN}$) of divalent cations between hedenbergite and aqueous chloride solution at 1 kb.

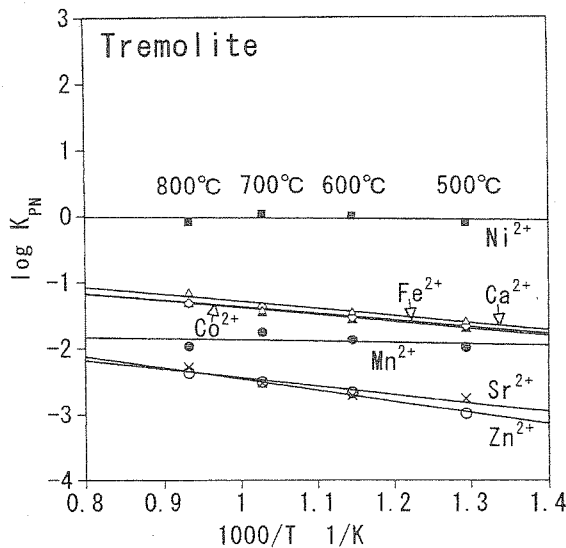


Fig. 4. Temperature-dependence of the partitioning coefficient ($\log K_{PN}$) of divalent cations between tremolite and aqueous chloride solution at 1 kb.

透閃石には入りにくく、塩化物水溶液に濃集する。

(3) ヘデン輝石系および透閃石系のいずれにおいても Mn^{2+} を除いて、温度の上昇とともに分配係数の対数値 ($\log K_{PN}$) は 0 に近づき、元素による分配の違いが温度上昇と共に小さくなる。

謝辞 本研究の研究経費の一部として文部科学省科学研究補助金(基盤研究(B)(2)一般 課題番号: 15340489 代表者: 内田悦生)並びに早稲田大学特定課題研究助成費(課題番号: 2003A-070 代表者: 内田悦生)を使用した。

引用文献

- 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.
- Matsui, Y., Onuma, N., Nagasawa, H., Higuchi, H. and Banno, S. (1977): Crystal structure control in trace element partitioning between crystal and magma. *Bull. Soc. Fr. Minéral. Cristallogr.*, **100**, 315-324.
- Shannon, R.D. and Prewitt, C.T. (1970): Revised values of effective ionic radii. *Acta Crystallogr.*, **B26**, 1046-1048.
- 高橋千代子, 内田悦生 (2000): 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. *岩石鉱物科学*, **29**, 85-96.
- Uchida, E. and Tsutsui, K. (2000): Cation leaching from the basalt JB-1a by 2M NaCl hydrothermal solutions. *Resource Geology*, **50**, 93-102.
- 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. *Geochemical J.*, **30**, 99-109.
- 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.
- 内田悦生, 高橋千代子, 太田知昌 (2004a): 超臨界条件下におけるスピネル族鉱物(スピネル, 磁鉄鉱)と2M塩化物水溶液間における2価金属イオンの同時分配実験. *岩石鉱物科学*, **33**, 1-11.
- 内田悦生, 福岡通之, 佐藤文俊, 遠藤 彰 (2004b): 超臨界条件下における閃亜鉛鉱およびザクロ石と2M塩化物水溶液における2価金属イオンの同時分配実験. *岩石鉱物科学*, **33**, 151-162.

超臨界条件下における金雲母と 2M 塩化物水溶液間における 2 価金属イオンの同時分配実験

Experiments on the simultaneous partitioning of divalent metal ions
between phlogopite and 2M aqueous chloride solution
under supercritical conditions

内田 悦生 (Etsuo UCHIDA)*

松本 公平 (Kouhei MATSUMOTO)*

Experiments on the simultaneous partitioning of divalent metal ions were carried out in the system $K_2Mg_6Al_2Si_6O_{20}(OH)_4$ (phlogopite) - $KCl - (Ni^{2+}, Mg^{2+}, Co^{2+}, Zn^{2+}, Fe^{2+}, Mn^{2+}, Ca^{2+}, Sr^{2+}) Cl_2 - H_2O$ in the temperature range of 500 to 800 °C at 100 MPa, using the pressure vessel of a cold seal type.

The partition coefficient K_{PN} (Phl) for the ion exchange reaction between phlogopite (Phl) and aqueous chloride solution (aq) can be expressed as follows:

$$K_{PN}(\text{Phl}) = \left(\frac{X_{1/6K_2Me_6Al_2Si_6O_{20}(OH)_4}}{X_{1/6K_2Mg_6Al_2Si_6O_{20}(OH)_4}} \right)_{\text{Phl}} / \left(\frac{m_{\text{MeCl}_2^{\circ}}}{m_{\text{MgCl}_2^{\circ}}} \right)_{\text{aq}}$$

where Me designates divalent metal ion, m : molality, and X_i : mole fraction of end-member i in biotite solid solution. The partition coefficient - ionic radius (PC-IR) curve marks a peak between Mg^{2+} and Fe^{2+} . Zn^{2+} shows the same negative anomaly in the partition coefficients as observed in other minerals with 6-fold sites. Co^{2+} also represents such a negative anomaly as was previously found in tremolite and hedenbergite. Based on the previous and present experimental results, it is considered that the anomaly of Co^{2+} may be related with polymerization of Si tetrahedra.

Keywords: Phlogopite, Aqueous chloride solution, Partition coefficient, Supercritical condition, PC-IR diagram

I. はじめに

鉱物に対する 2 価金属イオンの分配挙動を調べるために筆者らは、今までにイルメナイト (内田ら, 2000), カンラン石 (高橋・内田, 2000), スピネル・磁鉄鉱 (内田ら, 2004a), 閃亜鉛鉱・ザクロ石 (内田ら, 2004b), ヘデン輝石・透閃石 (内田ら, 2005) を用いて塩化物水溶液との間における 2 価金属イオン (Ni^{2+} , Mg^{2+} , Co^{2+} , Zn^{2+} , Fe^{2+} , Mn^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+}) の同時分配実験を行ってきた。その結果、イオンの分配は大局的にイオン半径に支配されているが、幾つかの遷移金属イオンに関してはこの傾向から外れた挙動を示すことが明らかとなった。 Zn^{2+} の分配は、4 配位サイト (スピネル, 閃亜鉛鉱) においてはイオン半径に従うが、6 配位サイト (イルメナイト, カンラン石, 磁鉄鉱, ヘデン輝石, 透閃石) および 8 配位サイト (ザクロ石) にお

いては負の分配異常を示す。 Ni^{2+} の分配は、酸化物 (イルメナイト, 磁鉄鉱) の 6 配位サイトで正の分配異常を示すが、珪酸塩では分配異常を示さない傾向が認められる。また、 Co^{2+} はヘデン輝石および透閃石において負の分配異常を示すが、カンラン石では分配異常を示さないことから SiO_4 四面体の重合した珪酸塩において Co^{2+} が負の分配異常を示すことが予想される。そこで、本研究ではこの予想を受けて SiO_4 四面体の重合度のさらに高い鉱物である黒雲母が Co^{2+} に対して負の分配異常を示すかどうか調べるために、黒雲母の一端成分である金雲母を実験対象鉱物として選び、塩化物水溶液との間における 2 価金属イオンの同時分配実験を行なった。また、本実験結果を Matsui et al. (1977) によるアラユルニウム計画によって得られた火山岩中の鉱物と石基 (マグマ) との間における元素分配と比較し、考察を行なった。なお、金雲母と塩化物水溶液間

doi:10.2465/gkk.35.197

(平成 17 年 12 月 7 日受付, 平成 18 年 5 月 11 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@waseda.jp

における実験は、Mg-Fe 二成分系に対して Schulien (1980) により、Mg-Ni 二成分系および Fe-Ni 二成分系に対して Furukawa and Iiyama (1990) により行われている。

II. 金雲母の安定性に関する実験

金雲母と塩化物水溶液間における元素分配実験では、12 配位サイトを占めている K^+ が塩化物水溶液中に溶け出しやすいので、これを防ぐためにあらかじめ反応溶液中に K^+ を入れておく必要がある。そこで、まず $K_2Mg_6Al_2Si_8O_{20}(OH)_4 - KCl - MgCl_2 - H_2O$ 系において、理想化学組成 $K_2Mg_6Al_2Si_8O_{20}(OH)_4$ に近い金雲母が存在し得る反応溶液中の K^+ 濃度を求める実験を行い、その結果に基づき金雲母と塩化物水溶液間における多元素同時分配実験を行った。まずは、 K^+ 濃度を求める実験について記述する。

1. 出発物質

金雲母組成を持つ固体出発物質として、モル比 1:6:1:6 の K_2CO_3 , MgO , Al_2O_3 および SiO_2 の混合物を、電気炉中で $800^\circ C$ の条件下で 3 時間加熱し、 CO_2 を飛ばしたものを使用した。

反応溶液には、2 mol/l KCl 水溶液と 1 mol/l $MgCl_2$ 水溶液を 9:1, 8:2, 7:3, 6:4, 5:5 の体積比で混合した水溶液を使用した。

2. 実験方法

内径 2.7 mm, 外径 3.0 mm, 長さ約 35 mm の金チューブを上記固相出発物質約 20 mg と各種組成比を持つ上記

$KCl-MgCl_2$ 反応溶液 20 μl を炭素棒電極を用いた電気溶接により封入した。試料を封入した金チューブを温度勾配を小さくするためのステンレスロッドとともに標準型のコールドシール (テストチューブ) 型反応容器に入れ、高温・高圧処理を行なった。反応温度は $800^\circ C$, 反応圧力は 100 MPa, 反応期間は 3 日間とした。温度は反応容器の外側に取り付けられたクロメル-アルメル熱電対により測定し、圧力はハイゼージにより測定した。実験条件を Table 1 に示す。

実験終了後、反応容器を冷水で急冷し、反応を凍結させた後、金チューブを反応容器から取り出し、重量を測定して漏れがないかどうか確認した。その後、開封し、内容物を蒸留水でビーカー中に洗い出し、0.45 μm の孔径サイズのメンブランフィルタを用いて固相と液相を分離した。固相は、粉末 X 線回折装置 (RIGAKU RINT ULTIMA3) を用いて相同定を行い、エネルギー分散型 X 線マイクロアナライザー (JEOL JSM6360 に OXFORD INCAx-sight を装着) を用いて組成分析を行なった。分析時間は 50 秒とした。また、液相に対しては ICP 発光分光分析装置 (SII SPS-4000) を用いて陽イオンの定量分析を行なった。

3. 実験結果

各実験条件下における反応生成物は、ほとんどが金雲母であったが、若干のパーミキュライトと思われる鉱物が検出された。生成された金雲母の大きさは 0. 数 μm 程度であり、六角板状を呈した。生成された金雲母の水を除い

Table 1. Conditions of the experiments on the stability of phlogopite

Run No.	Duration days	Temperature $^\circ C$	Solid mg	Solution (μl)	
				KCl*	MgCl ₂ **
Ph120	3	800	20.5	18	2
Ph125	3	800	22.7	18	2
Ph121	3	800	20.5	16	4
Ph126	3	800	18.7	16	4
Ph122	3	800	20.5	14	6
Ph127	3	800	21.5	14	6
Ph123	3	800	19.7	12	8
Ph128	3	800	22.3	12	8
Ph124	3	800	23.2	10	10
Ph129	3	800	18.6	10	10

* 2 mol/l

** 1 mol/l

Table 2. Chemical composition of synthesized phlogopite by EDS

Run No.	Number of cations (O=22)				K/(K+Mg) molar ratio
	K	Mg	Al	Si	
Ph120	1.99	5.90	1.97	6.03	0.2520
Ph125	2.04	6.05	2.04	5.92	0.2522
Ph121	2.01	5.90	1.95	6.07	0.2541
Ph126	1.98	6.02	1.96	6.10	0.2478
Ph122	1.95	5.95	2.15	5.96	0.2468
Ph127	1.90	5.88	2.09	5.88	0.2442
Ph123	1.87	5.85	2.19	6.04	0.2426
Ph128	1.89	6.10	2.14	6.12	0.2365
Ph124	1.82	5.94	2.06	6.05	0.2345
Ph129	1.80	5.83	2.03	5.87	0.2359

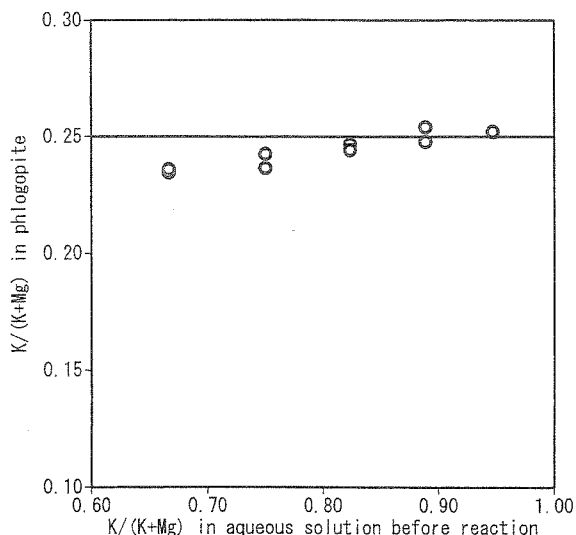


Fig. 1. Relationship of $K/(K + Mg)$ molar ratio between synthesized phlogopite and the aqueous chloride solution before reaction. The solid line indicates the $K/(K + Mg)$ molar ratio of ideal phlogopite.

た酸素数を 22 とした場合の化学組成式を Table 2 に示すとともに、生成した金雲母の $K/(K + Mg)$ モル比を Figure 1 に示す。また、反応前後の溶液中の $K/(K + Mg)$ モル比を Figure 2 に示す。

Figure 1 および Figure 2 から明らかなように反応溶液中の $K/(K + Mg)$ モル比が 0.89 以上、すなわち、2 mol/l KCl 水溶液と 1 mol/l $MgCl_2$ 水溶液を 4:1 以上の体積比で混合した水溶液を反応溶液とした場合に、理想化学組成に近い $K/(K + Mg)$ モル比を持つ金雲母が生成され、反応後の水溶液の $K/(K + Mg)$ モル比は、反応前の水溶液の $K/(K + Mg)$ モル比とほとんど変化しないことが明らかとなった。そこで、金雲母と塩化物水溶液間における多元素同時分配実

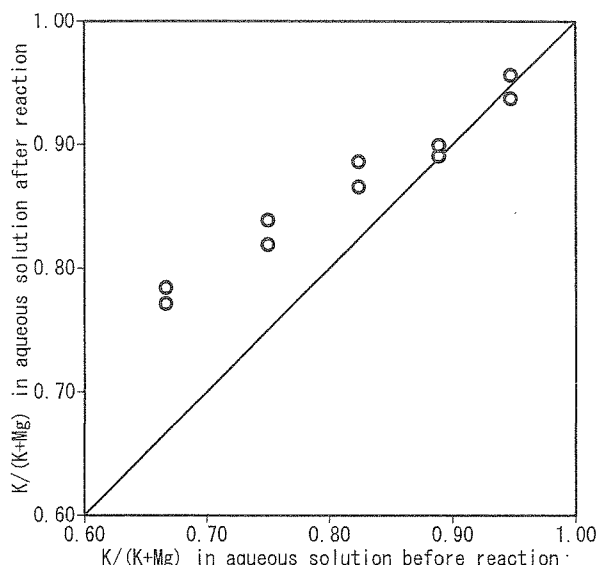


Fig. 2. Relationship of $K/(K + Mg)$ molar ratio between aqueous chloride solutions before and after reaction. The plots on the solid line indicate no change in the $K/(K + Mg)$ molar ratio between the aqueous chloride solution before and after reaction.

験では、反応溶液として 2 mol/l KCl 水溶液と 1 mol/l $MeCl_2$ 水溶液 (Me : 2 価金属イオン) を 4:1 の体積比で混合したものをを用いることにした。

III. 金雲母の多元素同時分配実験における実験系と実験方法

1. 実験系

本実験では、II の実験結果を受けて、2 mol/l KCl 水溶液と 1 mol/l $MeCl_2$ 水溶液 (Me : 2 価金属イオン) を 4:1 の体積比で混合した反応溶液を用いて金雲母との間における 2 価金属イオン ($Ni^{2+}, Mg^{2+}, Co^{2+}, Zn^{2+}, Fe^{2+}, Mn^{2+}, Ca^{2+}, Sr^{2+}$) の同時

Table 3. Conditions of the experiments on the simultaneous partitioning of divalent metal ions between phlogopite and aqueous chloride solution

Run No.	Duration days	Temperature °C	Solid mg	Solution μ l
Phl53	14	500	16.2	40
Phl54	14	500	15.3	40
Phl55	14	500	14.1	40
Phl56	14	500	18.3	40
Phl49	7	600	17.9	40
Phl50	7	600	14.6	40
Phl51	7	600	14.0	40
Phl52	7	600	15.1	40
Phl45	5	700	17.6	30
Phl46	5	700	14.5	30
Phl47	5	700	15.6	30
Phl48	5	700	15.5	30
Phl38	3	800	14.0	30
Phl39	3	800	16.6	30
Phl40	3	800	16.0	30
Phl41	3	800	15.7	30

* $NiCl_2 : CoCl_2 : ZnCl_2 : FeCl_2 : MnCl_2 : CaCl_2 : SrCl_2 = 3 : 1 : 2 : 1 : 2 : 2 : 2$

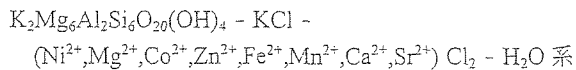
Table 4. Experimental results of the simultaneous partitioning for phlogopite at 500 °C, 100 MPa. Mole fraction of cations in phlogopite and aqueous chloride solution, and partition coefficients $\log K_{PB}$ (Phl) and $\log K_{PN}$ (Phl)

Run No.		Ni	Mg	Co	Zn	Fe	Mn	Ca	Sr
Phl53	Phlogopite	0.0035	0.9833	0.0015	0.0017	0.0054	0.0020	0.0015	0.0011
	Fluid	0.0349	0.2732	0.0290	0.1122	0.0055	0.0348	0.2225	0.2879
	$\log K_{PB}$	-1.5585	0	-1.8374	-2.3674	-0.5651	-1.8074	-2.7225	-2.9805
	$\log K_{PN}$	-1.2036	0	-1.0537	-1.5874	0.0590	-0.8329	-2.7029	-2.9498
Phl54	Phlogopite	0.0041	0.9843	0.0013	0.0019	0.0043	0.0015	0.0017	0.0009
	Fluid	0.0314	0.2344	0.0254	0.1501	0.0053	0.0302	0.2362	0.2869
	$\log K_{PB}$	-1.5106	0	-1.9191	-2.5139	-0.7161	-1.9271	-2.7620	-3.1475
	$\log K_{PN}$	-1.1630	0	-1.1347	-1.7409	-0.0983	-0.9734	-2.7411	-3.1021
Phl55	Phlogopite	0.0042	0.9856	0.0015	0.0010	0.0040	0.0015	0.0015	0.0008
	Fluid	0.0221	0.2517	0.0202	0.1082	0.0044	0.0273	0.3191	0.2470
	$\log K_{PB}$	-1.3162	0	-1.7337	-2.6085	-0.6410	-1.8636	-2.9319	-3.0638
	$\log K_{PN}$	-0.9640	0	-0.9355	-1.8406	-0.0139	-0.8912	-2.8963	-3.0584
Phl56	Phlogopite	0.0042	0.9845	0.0013	0.0010	0.0044	0.0017	0.0019	0.0010
	Fluid	0.0179	0.2665	0.0137	0.1471	0.0051	0.0344	0.3212	0.1940
	$\log K_{PB}$	-1.1964	0	-1.6049	-2.7141	-0.6336	-1.8790	-2.7979	-2.8343
	$\log K_{PN}$	-0.8488	0	-0.8077	-1.9515	-0.0128	-0.9154	-2.7708	-2.8311

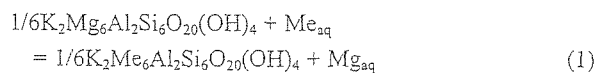
Table 5. Experimental results of the simultaneous partitioning for phlogopite at 600 °C, 100 MPa. Mole fraction of cations in phlogopite and aqueous chloride solution, and partition coefficients $\log K_{PB}$ (Phl) and $\log K_{PN}$ (Phl)

Run No.		Ni	Mg	Co	Zn	Fe	Mn	Ca	Sr
Phl49	Phlogopite	0.0040	0.9834	0.0015	0.0015	0.0047	0.0021	0.0017	0.0011
	Fluid	0.0309	0.2960	0.0286	0.1066	0.0048	0.0336	0.2227	0.2768
	$\log K_{PB}$	-1.4054	0	-1.8063	-2.3775	-0.5352	-1.7209	-2.6392	-2.9379
	$\log K_{PN}$	-0.6913	0	-0.5505	-1.1221	0.5285	-0.2841	-2.6337	-2.9181
Phl50	Phlogopite	0.0034	0.9854	0.0013	0.0019	0.0034	0.0019	0.0017	0.0009
	Fluid	0.0200	0.2549	0.0177	0.1315	0.0043	0.0284	0.2676	0.2756
	$\log K_{PB}$	-1.3511	0	-1.7250	-2.4190	-0.6851	-1.7528	-2.7785	-3.0924
	$\log K_{PN}$	-0.6452	0	-0.4779	-1.1838	0.3655	-0.3259	-2.7793	-3.0683
Phl51	Phlogopite	0.0044	0.9848	0.0015	0.0013	0.0041	0.0015	0.0015	0.0009
	Fluid	0.0231	0.2758	0.0197	0.1077	0.0046	0.0265	0.3062	0.2365
	$\log K_{PB}$	-1.2767	0	-1.6647	-2.4689	-0.5976	-1.7932	-2.8559	-2.9867
	$\log K_{PN}$	-0.5663	0	-0.4340	-1.2341	0.4520	-0.3728	-2.8579	-2.9675
Phl52	Phlogopite	0.0044	0.9836	0.0013	0.0013	0.0046	0.0018	0.0022	0.0011
	Fluid	0.0182	0.2804	0.0130	0.1433	0.0049	0.0360	0.3065	0.1978
	$\log K_{PB}$	-1.1629	0	-1.5398	-2.5824	-0.5711	-1.8579	-2.7366	-2.8017
	$\log K_{PN}$	-0.4478	0	-0.3003	-1.3415	0.4885	-0.4096	-2.7254	-2.7949

分配実験を行なった。本実験系は下記の通りである。



この系での金雲母と塩化物水溶液との間における2価金属イオンの交換反応は次のように書き表すことができる。



2. 出発物質

金雲母の安定性に関する実験と同様に、金雲母の出発物質として試薬の K_2CO_3 , MgO , Al_2O_3 および SiO_2 を 1:6:1:6 のモル比で混合し、電気炉中で 800 °C の条件下において3時間加熱し、 CO_2 を飛ばしたものを使用した。

反応溶液には、金雲母の安定性に関するIIの実験結果を受けて 2 mol/l KCl 水溶液と 1 mol/l $MeCl_2$ 水溶液を 4:1 の体積比で混合した塩化物水溶液を使用した。この塩化物溶液中における2価金属イオンの $Ni^{2+}:Co^{2+}:Zn^{2+}:Fe^{2+}:Mn^{2+}:Ca^{2+}:Sr^{2+}$ のモル比は固相生成物および反応後の水溶液の分析の容易さを考慮して試行錯誤した結果、3:1:2:1:2:2:2 とした。

Table 6. Experimental results of the simultaneous partitioning for phlogopite at 700 °C, 100 MPa. Mole fraction of cations in phlogopite and aqueous chloride solution, and partition coefficients $\log K_{PB}$ (Phl) and $\log K_{PN}$ (Phl)

Run No.		Ni	Mg	Co	Zn	Fe	Mn	Ca	Sr
Phl45	Phlogopite	0.0043	0.9847	0.0015	0.0013	0.0043	0.0017	0.0013	0.0009
	Fluid	0.0289	0.3240	0.0258	0.0989	0.0051	0.0315	0.2084	0.2774
	$\log K_{PB}$	-1.3094	0	-1.7159	-2.3659	-0.5515	-1.7437	-2.6896	-2.9898
	$\log K_{PN}$	-0.7507	0	-0.6582	-1.3038	0.3298	-0.5040	-2.6869	-2.9708
Phl46	Phlogopite	0.0034	0.9858	0.0011	0.0019	0.0034	0.0019	0.0017	0.0006
	Fluid	0.0254	0.2767	0.0195	0.1220	0.0045	0.0249	0.2184	0.3087
	$\log K_{PB}$	-1.4203	0	-1.8118	-2.3522	-0.6729	-1.6619	-2.6563	-3.2327
	$\log K_{PN}$	-0.8616	0	-0.7378	-1.2957	0.2079	-0.4201	-2.6597	-3.2623
Phl47	Phlogopite	0.0043	0.9849	0.0015	0.0013	0.0041	0.0015	0.0015	0.0009
	Fluid	0.0231	0.2675	0.0194	0.0936	0.0042	0.0293	0.3055	0.2574
	$\log K_{PB}$	-1.2960	0	-1.6757	-2.4269	-0.5795	-1.8549	-2.8734	-3.0421
	$\log K_{PN}$	-0.7533	0	-0.6389	-1.3855	0.2821	-0.6329	-2.8740	-3.0214
Phl48	Phlogopite	0.0044	0.9837	0.0013	0.0013	0.0046	0.0017	0.0020	0.0011
	Fluid	0.0182	0.2843	0.0139	0.1205	0.0034	0.0306	0.3180	0.2110
	$\log K_{PB}$	-1.1599	0	-1.5655	-2.5040	-0.4131	-1.7840	-2.7493	-2.8264
	$\log K_{PN}$	-0.6018	0	-0.5111	-1.4544	0.4648	-0.5575	-2.7397	-2.8212

Table 7. Experimental results of the simultaneous partitioning for phlogopite at 800 °C, 100 MPa. Mole fraction of cations in phlogopite and aqueous chloride solution, and partition coefficients $\log K_{PB}$ (Phl) and $\log K_{PN}$ (Phl)

Run No.		Ni	Mg	Co	Zn	Fe	Mn	Ca	Sr
Phl38	Phlogopite	0.0047	0.9841	0.0017	0.0013	0.0043	0.0019	0.0011	0.0009
	Fluid	0.0310	0.3073	0.0260	0.1007	0.0043	0.0352	0.2080	0.2874
	$\log K_{PB}$	-1.3236	0	-1.6862	-2.3993	-0.5090	-1.7660	-2.7933	-3.0307
	$\log K_{PN}$	-0.8493	0	-0.7394	-1.4440	0.2693	-0.6399	-2.7817	-3.009
Phl39	Phlogopite	0.0049	0.9858	0.0015	0.0015	0.0028	0.0015	0.0011	0.0009
	Fluid	0.0197	0.2544	0.0209	0.1257	0.0035	0.0276	0.2240	0.3242
	$\log K_{PB}$	-1.1888	0	-1.7325	-2.5111	-0.6926	-1.8526	-2.9082	-3.1656
	$\log K_{PN}$	-0.7116	0	-0.7767	-1.5552	0.0945	-0.7141	-2.8967	-3.1444
Phl40	Phlogopite	0.0047	0.9862	0.0011	0.0016	0.0029	0.0014	0.0014	0.0007
	Fluid	0.0265	0.2721	0.0206	0.1008	0.0036	0.0249	0.2522	0.2993
	$\log K_{PB}$	-1.3071	0	-1.8206	-2.3639	-0.6491	-1.8229	-2.8290	-3.2044
	$\log K_{PN}$	-0.8531	0	-0.9050	-1.4320	0.1025	-0.7009	-2.8144	-3.1898
Phl41	Phlogopite	0.0036	0.9863	0.0011	0.0011	0.0036	0.0016	0.0023	0.0002
	Fluid	0.0207	0.3117	0.0176	0.1008	0.0042	0.0269	0.3139	0.2043
	$\log K_{PB}$	-1.2538	0	-1.6884	-2.4468	-0.5566	-1.7266	-2.6389	-3.4523
	$\log K_{PN}$	-0.7998	0	-0.7747	-1.5330	0.1947	-0.6152	-2.6349	-3.5091

3. 実験方法

実験方法は基本的に金雲母の安定性に関する実験と同じである。ただし、金チューブに封入した固相出発物質の量は約 15 mg とし、反応溶液の量は 30~40 μ l とした。また、鉄を 2 価の状態に保つため、0.数 mg のアントラセンを加えた。反応温度は、500, 600, 700 および 800 °C とし、反応圧力は 100 MPa とした。なお、反応期間は温度により異なり、3~14 日間とした。Table 3 に実験条件を示す。

固相生成物および反応後の水溶液の分析に関しても、基本的に金雲母の安定性に関する II の実験の場合と同じである。ただし、X 線マイクロアナライザーによる金雲母の化学組成分析では、測定時間を 2000 秒とした。なお、

分析値が分析誤差 2σ を下回らないよう反応溶液の金属イオン濃度を上述の通り調整して実験を行った。

IV. 金雲母に対する同時分配実験結果

1. 固相生成物

いずれの実験条件下においても生成された固相生成物は金雲母のみであり、II の実験で認められたパーミキュライトと思われる鉱物は全く検出されなかった。一般的に Mg や Al を多く含む系は平衡に達しにくい傾向にあるが、他の 2 価金属イオンとの交換反応が進むことにより系が平衡に達しやすくなったことがその原因であると考えられる。金雲母は 0.数 μ m の粒径で、六角板状を呈していた。

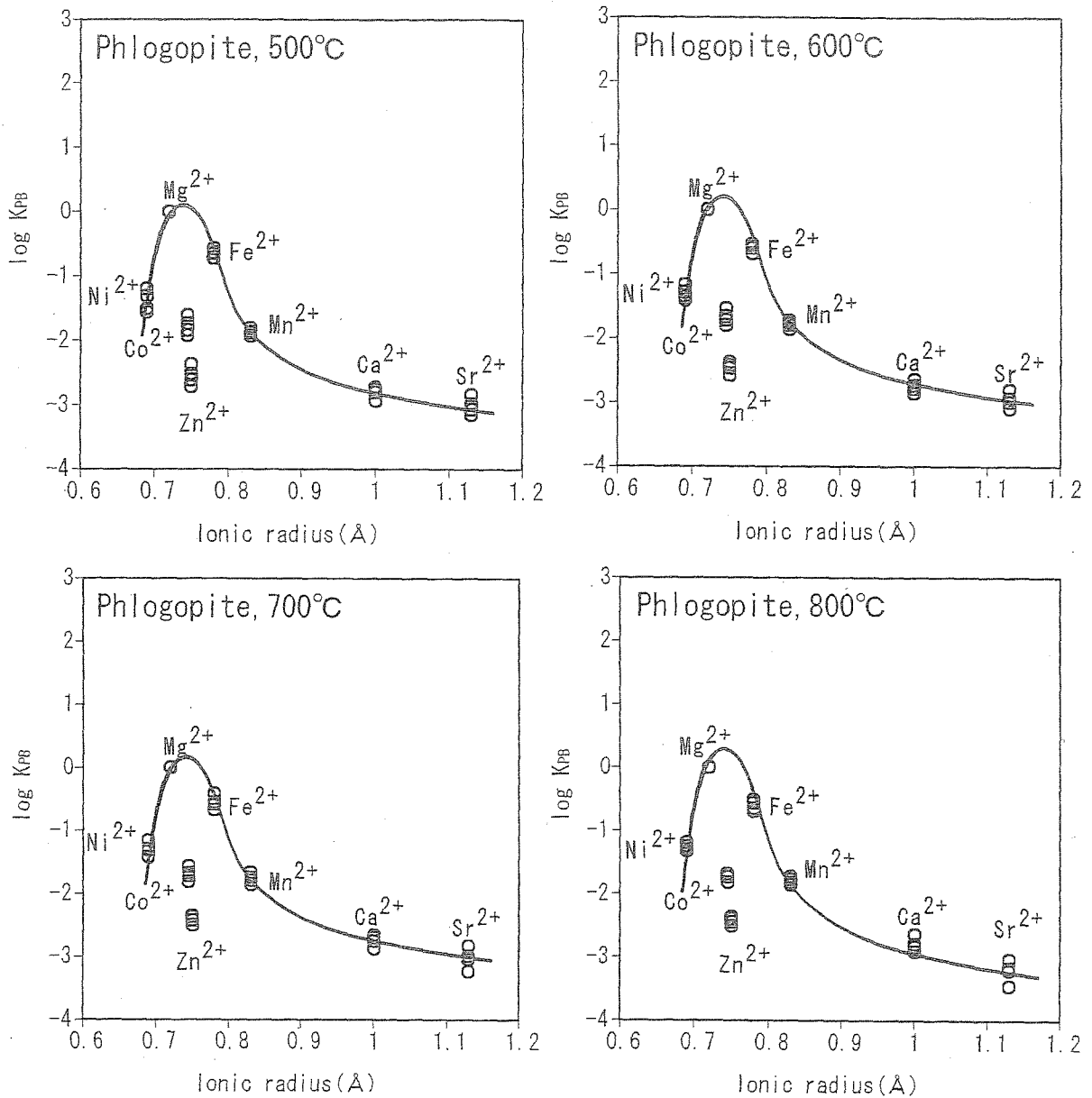


Fig. 3. Log K_{PB} (Phl) vs. ionic radius diagrams for the phlogopite - aqueous chloride solution system in the temperature range of 500 to 800 °C, 100 MPa. K_{PB} is the partition coefficient for the reaction (1) where bulk concentrations are used as divalent metal concentrations in the aqueous chloride solutions.

金雲母中の K/(K + Mg) モル比は、0.245 ~ 0.261 の範囲であり、理想化学組成に近い組成を示した。

2. 金雲母-塩化物水溶液間における元素分配

Table 4 から 7 に各温度における金雲母および塩化物水溶液中の各2価金属元素のモル分率を示す。反応後の塩化物水溶液中における K/(K + Me) モル比は 0.88~0.90 の範囲内であり、初期の反応溶液中における K/(K + Me) モル比 0.889 からほとんど変化しなかった。

本実験系において Mg に対する 2 価金属元素 (Me) の見かけの分配係数 $K_{PB}(\text{Phl})$ は次のように書ける。

$$K_{PB}(\text{Phl}) = \frac{X_{1/6K_2Me_6Al_2Si_4O_{20}(\text{OH})_4}}{X_{1/6K_2Mg_6Al_2Si_4O_{20}(\text{OH})_4}}_{\text{Phl}} \bigg/ \left(\frac{m_{Me}}{m_{Mg}} \right)_{\text{aq}} \quad (2)$$

ここで、 X_i は金雲母中の i 端成分のモル分率であり、 m_i は塩化物水溶液中における金属 i を含有する全ての溶存種に対する総重量モル濃度である。また、Phl は金雲母を、aq は水溶液を表す。なお、ここでは黒雲母中の OH 基を置き換える Cl の存在は無視することとする。実験結果から (2) 式に基づいて得られた見かけの分配係数の対数値を Table 4 から 7 に示した。また、得られた見かけの分配係数の対数値を 6 配位イオン半径に対してプロットした PC-

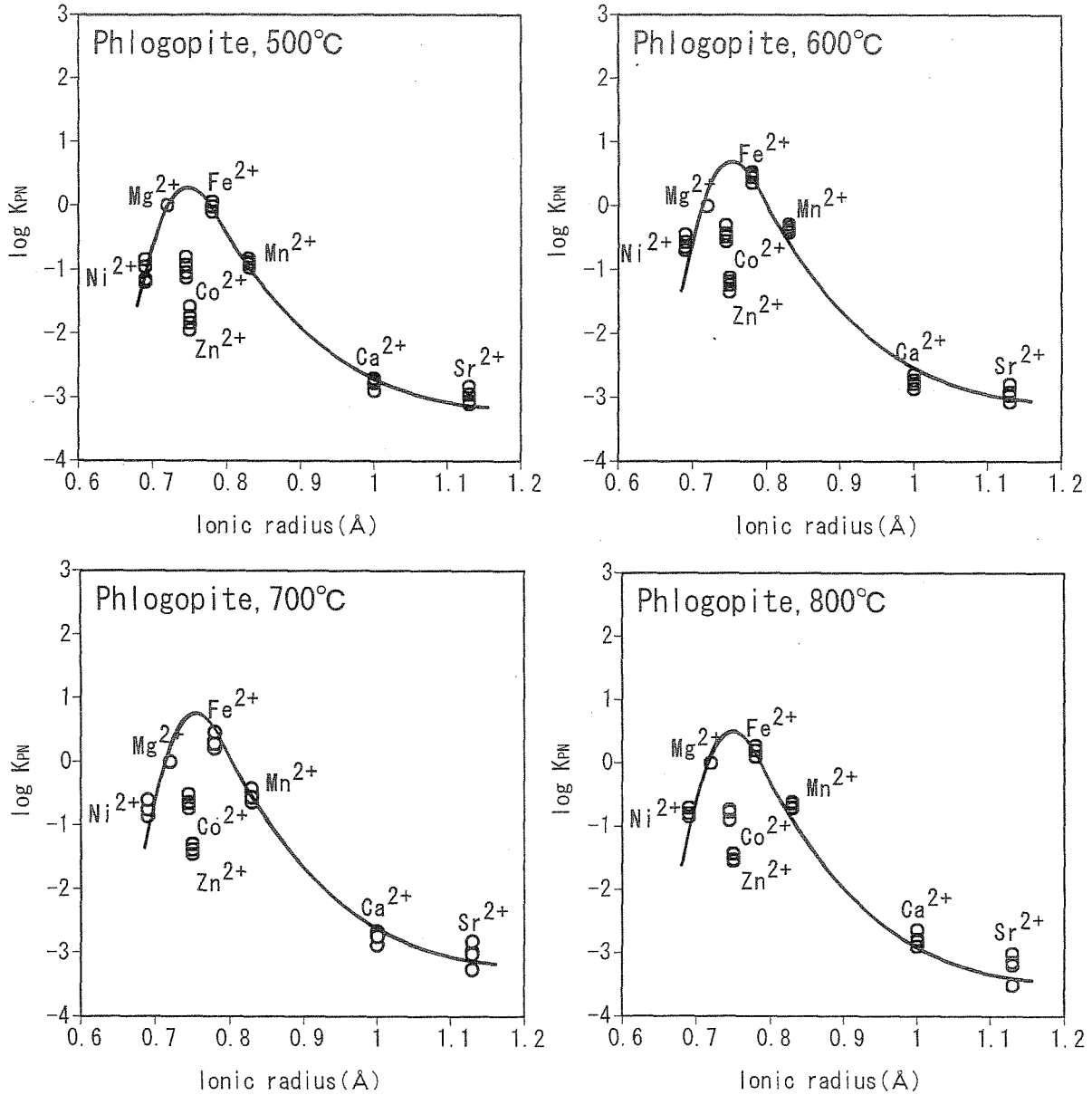


Fig. 4. $\log K_{PN}(\text{Phl})$ vs. ionic radius diagrams for the phlogopite - aqueous chloride solution system in the temperature range of 500 to 800 °C, 100 MPa. K_{PN} is the partition coefficient for the reaction (3) using neutral species in the aqueous chloride solutions.

IR (Partition Coefficient - Ionic Radius) 図を Figure 3 に示す。図中の PC-IR 曲線は、Co および Zn が分配異常を示していると仮定して引いたものである。PC-IR 曲線の温度依存性は小さく、Mg よりややイオン半径の大きいところに頂点を持つ曲線をなしている。Ca および Sr も PC-IR 曲線上に乗ることから、K の占める 12 配位サイトではなく、主として 6 配位サイトのイオンを置換していることが考えられる。一方、Co と Zn はこれらの分配傾向から外れ、負の分配異常を示している。PC-IR 曲線の頂点の位置は若干異なるが、基本的に金雲母におけるこのような傾向はヘデン輝石や透閃石の 6 配位サイトに対する 2 価金属元素の分配傾向 (内田ら, 2005) と良く似ている。

V. 考 察

1. 熱力学的考察

(1) 式および (2) 式は、金雲母と塩化物水溶液間における Mg と 2 価金属元素 (Me) との見かけのイオン交換反応式および見かけの分配係数を示した式であり、溶液中の金属溶存種が特定されていないことから、熱力学的な意味を持たない。そこで、2 価金属イオンは超臨界条件下における塩化物水溶液中では単体イオンとしてはほとんど存在しなく、主として中性溶存種や高次クロロ錯体として存在することから (例えば, Fahlquist and Popp, 1989; Fein *et al.*, 1992; Uchida *et al.*, 1995), ここでは、KCl の関与していない他の鉱物に対する同時分配実験結果との比較を容易に

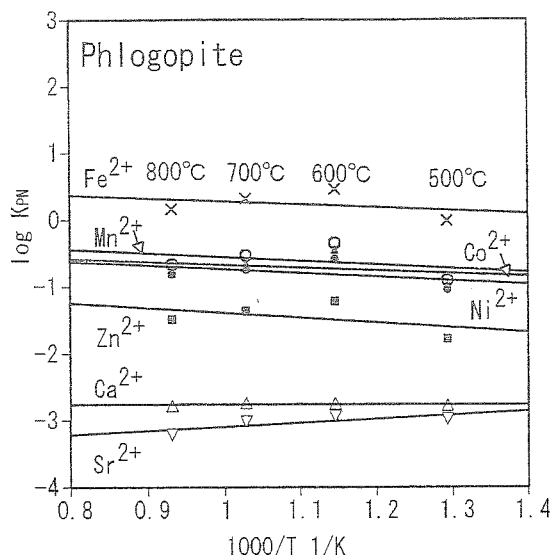
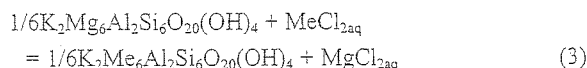


Fig. 5. Temperature dependence of partition coefficient $\log K_{PN}$ (Phl) of divalent cations between phlogopite and aqueous chloride solution at 100 MPa.

するため、中性溶存種を用いて分配を考える。この場合、イオン交換反応式は次のように書き表せる。



また、(3)式に対応する分配係数 K_{PN} (Phl) は、次のようになる。

$$K_{PN}(\text{Phl}) = \left(\frac{X_{1/6K_2Me_6Al_2Si_6O_{20}(OH)_4}}{X_{1/6K_2Mg_6Al_2Si_6O_{20}(OH)_4}} \right)_{\text{Phl}} / \left(\frac{m_{MeCl_2^0}}{m_{MgCl_2^0}} \right)_{aq} \quad (4)$$

ここで、 $m_{MeCl_2^0}$ は、溶液中における金属 Me の中性溶存種 $MeCl_{2aq}^0$ の重量モル濃度である。

本実験では、反応溶液中に KCl が多く溶存しているため、超臨界条件下でも相対的に大きな解離平衡定数を持つ KCl から Cl^- が供給されるため、遷移金属イオンはこの Cl^- と結びつき、トリクロロ錯体等の高次クロロ錯体を形成し(例えば、Uchida *et al.*, 1995)、見かけの分配係数 K_{PB} (Phl) と中性溶存種を用いた分配係数 K_{PN} (Phl) とに乖離が生じる。本研究では、塩化物水溶液中に次の 22 の溶存種が存在すると仮定して各溶存種濃度の計算を行なった: Cl^-_{aq} , K^+_{aq} , KCl^0_{aq} , Mg^{2+}_{aq} , $MgCl^+_{aq}$, $MgCl^0_{2aq}$, Ca^{2+}_{aq} , $CaCl^+_{aq}$, $CaCl^0_{2aq}$, Sr^{2+}_{aq} , $SrCl^+_{aq}$, $SrCl^0_{2aq}$, $NiCl^0_{2aq}$, $NiCl^-_{3aq}$, $CoCl^0_{2aq}$, $CoCl^-_{3aq}$, $ZnCl^0_{2aq}$, $ZnCl^-_{3aq}$, $FeCl^0_{2aq}$, $FeCl^-_{3aq}$, $MnCl^0_{2aq}$, $MnCl^-_{3aq}$ 。計算は、Cl, K, Mg, Ca, Sr, Ni, Co, Zn, Fe, Mn に対する 10 の質量保存式と、 KCl^0_{aq} , $MgCl^+_{aq}$, $MgCl^0_{2aq}$, $CaCl^+_{aq}$, $CaCl^0_{2aq}$, $SrCl^+_{aq}$, $SrCl^0_{2aq}$, $NiCl^-_{3aq}$, $CoCl^-_{3aq}$, $ZnCl^-_{3aq}$, $FeCl^-_{3aq}$, $MnCl^-_{3aq}$ の解離あるいは生成反応に対応する 12 の質量作用式を同時に

解くことにより求められる。詳しい計算方法に関しては高橋・内田 (2000) に記述されているので、ここでは省略する。 $MgCl^+_{aq}$, $MgCl^0_{2aq}$, $CaCl^+_{aq}$ および $CaCl^0_{2aq}$ の解離平衡定数としては Frantz and Marshall (1982) のデータを用いた。なお、 $SrCl^+_{aq}$ および $SrCl^0_{2aq}$ の解離平衡定数は $CaCl^+_{aq}$ および $CaCl^0_{2aq}$ の解離平衡定数と等しいとした。また、 KCl^0_{aq} の解離平衡定数についても信頼できるデータがないため、塩化物水溶液中における KCl の存在が遷移金属の高次クロロ錯体の生成に関して NaCl とほぼ同じ影響を与えることから (Uchida *et al.*, 1995), KCl^0_{aq} の解離平衡定数として Quist and Marshall (1968) の $NaCl^0_{aq}$ に対する解離平衡定数を用いた。金属トリクロロ錯体の生成定数には Uchida and Tsutsui (2000) の Table 4 の値を使用した。ただし、Ni のトリクロロ錯体の生成定数に関しては、内田ら (2005) に記載されている推定値を使用した。計算によって求められた中性溶存種の濃度から求められた分配係数 K_{PN} (Phl) の対数値を Table 4 から 7 に示す。また、Figure 4 には、求められた分配係数 K_{PN} (Phl) の値を用いた PC-IR 図を示す。さらに分配係数 K_{PN} (Phl) の温度依存性を Figure 5 に示す。金雲母に関しては各元素ともその分配係数の温度依存性は小さくなっている。

アルカリ土類金属元素に関しては、高次クロロ錯体を形成しないことから分配係数 K_{PB} (Phl) と K_{PN} (Phl) との間にはほとんど違いはないが、高次クロロ錯体を形成する遷移金属元素に関してはその違いが大きい。その結果、高次クロロ錯体を形成しない Mg の K_{PN} (Phl) に対して高次クロロ錯体を形成する Fe の K_{PN} (Phl) が大きくなり、PC-IR 曲線の頂点は若干 Fe 寄りになる傾向が認められる。

2. Co と Zn の分配異常について

Figure 4 の PC-IR 図においても Co および Zn は負の分配異常を示している。一般的に Zn の分配異常は 6 配位サイトおよび 8 配位サイトにおいて認められ、4 配位サイトにおいては認められないことから、Zn の分配異常は 6 配位サイトおよび 8 配位サイトにおける不適合性に起因している。この傾向は珪酸塩でも酸化物でも同様である。それに対して、Co の分配異常は今までの実験結果からはイノ珪酸塩であるヘデン輝石と透閃石においてのみ認められ (内田ら, 2005)、ネソ珪酸塩であるカンラン石では認められていない (高橋・内田, 2000)。また、同じくネソ珪酸塩であるが 8 配位の 2 価金属イオン交換サイトを持つザクロ石でも Co の分配異常は認められない (内田ら, 2004b)。このことから SiO_4 四面体の重合度が Co の負の分配異常と関連していることが予想される。Zn に対する PC-IR 曲線から分配係数の対数値までの距離を 1 としたときの Co の PC-IR 曲線から分配係数の対数値までの距離は、ヘデン輝石、透閃石および金雲母に対して、それぞれ 0.31-0.40, 0.41-0.48 および 0.58-0.61 となり、 SiO_4 四面体が独立しているカンラン石で Co が分配異常を示さないことも含めて SiO_4 四面体の重合度の増加に伴い Co の負の分配異常が大きくなっている。今のところこの理由を明確に述べるこ

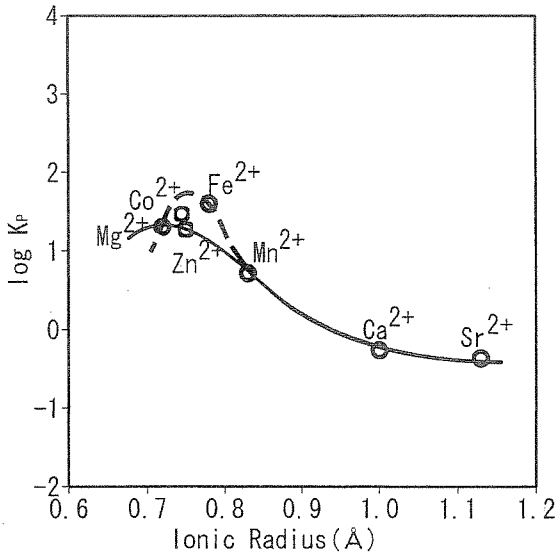


Fig. 6. Partition coefficient - ionic radius diagram for biotite - groundmass system of Sunshine Canyon mica dacite, USA (solid line) by Matsui et al. (1977). Modified PC-IR curve was drawn with dashed line on the assumption that partition coefficient for Fe²⁺ is slightly higher (0.3 in logarithm) than that for Mg²⁺.

とはできないが、一つの説明として次のことが考えられる。6配位サイトを形づくる8面体は、黒雲母、角閃石、輝石、カンラン石の順に小さくなるとともにそのひずみが大きくなっている(例えば、Smyth and Bish, 1988)。結晶場理論によると(Burns, 1993)、Co²⁺はひずんだ8面体サイトに濃集しやすく、かつこの効果は小さいサイトほど大きくなる。このような理由から、8面体サイトのひずみが小さく、かつサイトの大きいSiO₄四面体の重合度の高い珪酸塩ほどCo²⁺が入り難く、負の分配異常が大きくなることが考えられる。

Matsui et al. (1977)によるアラユルニウム計画においてデイサイト中の黒雲母と石基(マグマ)間における元素分配係数 $K_D = (\text{鉱物中の元素濃度}) / (\text{石基中の元素濃度})$ が求められている(Fig. 6)。Matsui et al. (1977)は、カンラン石、輝石および角閃石で認められたZnの負の分配異常が、黒雲母では認められないと解釈した。また、Coはカンラン石、輝石および角閃石において正常な分配を示すが、黒雲母においては正の分配異常を示すと述べている。これらのことは、本実験結果を含めた一連の鉱物-塩化物水溶液間における2価金属イオンに対する同時分配実験結果と矛盾しているように思われる。残念ながら、Matsui et al. (1977)の黒雲母に対するPC-IR図ではFeの分析が行われていない。今回の実験結果(Fig. 4)からは、Feの分配係数(K_{PN})はMgの分配係数(K_{PN})より大きくなるが、このことがMatsui et al. (1977)によるPC-IR図でも成り立つとすると今回の実験結果との矛盾が全て解決される(Fig. 6)。すなわち、Znはカンラン石、輝石および角閃石と同様に黒雲母においても負の分配異常を示すことになる。また、Coも黒雲母において負の分配異常を示すようになる。

Matsui et al. (1977)による輝石および角閃石のPC-IR図を良く見てみるとCoはこれらの鉱物において正常ではなく、むしろ負の分配異常を示していると解釈した方が、合理的なPC-IR曲線を描くことができる。また、Matsui et al. (1977)の結果をこのように解釈することにより、黒雲母を含めた一連の鉱物に対する同時分配実験結果との整合性が良くなる。

3. 従来の実験結果との比較

黒雲母を用いた塩化物水溶液とのイオン交換実験は二成分系に対してSchulien (1980)およびFurukawa and Iiyama (1990)によって行われている。

Mg-Fe二成分系に対するSchulien (1980)の実験では水溶液中にKClが入れられているが、その濃度に関しては記載されておらず、定量的に比較することができない。ただ、定性的にはMgがFeに比べてやや黒雲母中に入りやすい点で本実験結果と整合的である。

Furukawa and Iiyama (1990)はMg-NiおよびFe-Niの二成分系に対して600 °C、100 MPaの条件下でイオン交換実験を行っている。Furukawa and Iiyama (1990)の実験結果と本実験結果とはかなりの違いが認められる。Furukawa and Iiyama (1990)の実験におけるKCl濃度は本実験濃度より低くなっており、生成された黒雲母の組成が理想組成から若干ずれている可能性が考えられる。KClの影響を考慮に入れていないが、Furukawa and Iiyama (1990)とSchulien (1980)のMg-Fe、Fe-NiおよびNi-Mg系のイオン交換反応に対して求められる標準反応ギブスエネルギーの和は理論的には0 kJ/molとなるはずであるが、求められた値は16.6 kJ/molとかなり大きな値となっており(Furukawa and Iiyama, 1990)、これらの実験は全体として整合性がとれていないことが明らかである。その原因として、これらの実験では固相の分析をバルクで行っており、不純物の存在や累帯構造の存在等による不均一性のため、本実験におけるEDSによる分析と比べて分析精度が悪くなっていることが推測される。

VI. 結 言

本実験結果および以前の鉱物-塩化物水溶液間における多元素同時分配実験結果から次のことが明らかとなった。

- (1) 金雲母-塩化物水溶液間における2価金属イオンに対するPC-IR曲線は、Mg²⁺とFe²⁺の間に頂点を持ち、上に凸の曲線となる。
- (2) Zn²⁺は、他の6配位サイトを持つ鉱物の場合と同様に負の分配異常を示す。
- (3) Co²⁺も負の分配異常を示し、これはSiO₄四面体の重合度の増加に伴って大きくなる傾向が認められる。

謝 辞 本研究の遂行にあたり研究経費の一部として文部科学省/日本学術振興会科学研究費補助金(基盤研

究(B)(2)一般 課題番号: 14404016 代表者: 内田悦生) および早稲田大学特定課題研究助成金(課題番号: 2003A-070 代表者: 内田悦生)を使用した。

引用文献

- Burns, R.G. (1993): Mineralogical applications of crystal field theory. 2nd edition, pp. 551, Cambridge University Press, England.
- 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.
- Fein, J.B., Hemley, J.J., D'Angelo, W.M., Komninou, A.K. and Sverjensky, D.A. (1992): Experimental study of iron-chloride complexing in hydrothermal fluids. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **56**, 3179-3190.
- 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.
- Furukawa, N. and Iiyama, J.T. (1990) Équilibre d'échanges des ions Mg-Ni et Fe-Ni entre micas trioctaédriques trisiliciques, et solution chlorurée hydrothermale à 600 °C sous une pression d'eau de 1000 bars. C. R. Acad. Sci. Paris, series II, **311**, 1431-1435.
- Matsui, Y., Onuma, N., Nagasawa, H., Higuchi, H. and Banno, S. (1977): Crystal structure control in trace element partitioning between crystal and magma. *Bull. Soc. Fr. Minéral. Cristallogr.*, **100**, 315-324.
- Quist, A. and Frantz, J.D. (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.
- Schulien, S. (1980) Mg-Fe partitioning between biotite and a supercritical chloride solution. *Contrib. Mineral. Petrol.*, **74**, 85-93.
- Smyth, J.R. and Bish, D.L. (1988) Crystal structures and cation sites of the rock-forming minerals. pp. 332, Allen & Unwin, Boston.
- 高橋千代子, 内田悦生 (2000): 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. 岩石鉱物科学, **29**, 85-96.
- 内田悦生, 福岡道之, 佐藤文俊, 遠藤 彰 (2004b): 超臨界条件下における閃亜鉛鉱およびザクロ石と2M塩化物水溶液間における2価金属イオンの同時分配実験. 岩石鉱物科学, **33**, 151-162.
- Uchida, E., Goryozono, Y., Naito, M and Yamagami, M. (1995): Aqueous speciation of iron and manganese chlorides in supercritical hydrothermal solutions. *Geochemical J.*, **29**, 175-188.
- 内田悦生, 高橋千代子, 太田知昌 (2004a): 超臨界条件下におけるスピネル族鉱物(スピネル, 磁鉄鉱)と2M塩化物水溶液間における2価金属イオンの同時分配実験. 岩石鉱物科学, **33**, 1-11.
- 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における元素分配に関する実験. 岩鉱, **95**, 12-22.
- Uchida, E. and Tsutsui, K. (2000): Cation leaching from the basalt JB-1a by 2M NaCl hydrothermal solutions. *Resource Geology*, **50**, 93-102.
- 内田悦生, 植草淳一, 片岡 輔 (2005): 超臨界条件下におけるヘデン輝石および透閃石と2M塩化物水溶液間における2価金属イオンの同時分配実験. 岩石鉱物科学, **34**, 233-241.

超臨界条件下における滑石および緑泥石と

2M 塩化物水溶液間における 2 価金属イオンの同時分配実験

Experiments on the simultaneous partitioning of
divalent metal ions between talc or chlorite
and 2M aqueous chloride solution under supercritical conditions

内田悦生 (Etsuo UCHIDA)*

丸尾晃一 (Koichi MARUO)*

(Abstract)

The simultaneous partitioning of the divalent cations of Mg^{2+} , Co^{2+} , Zn^{2+} , Fe^{2+} , Mn^{2+} and Ca^{2+} between talc or chlorite (clinochlore) and 2M aqueous chloride solutions was investigated experimentally in the temperature range of 500 to 700°C, 1kbar. The PC-IR curves both for talc and chlorite have a peak near Mg^{2+} . Zn^{2+} shows a negative anomaly as with other minerals with an octahedral site. Co^{2+} also shows a negative anomaly, and the anomaly seems to be related to polymerization of SiO_4 tetrahedra. On the other hand, Ni^{2+} shows a positive anomaly, and the anomaly seems to decrease with increasing temperature.

Keywords: Talc, Chlorite, Aqueous chloride solution, Partition coefficient, Supercritical condition, PC-IR diagram

I. はじめに

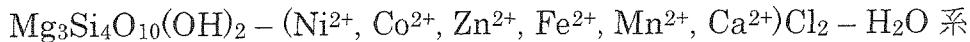
珪酸塩であるカンラン石(高橋・内田、2000)、輝石および角閃石(内田ら、2005)および黒雲母(内田・松本、2006)に対する塩化物水溶液との間における Ni^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Co^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Fe^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Ca^{2+} および Sr^{2+} (カンラン石を除く)の 2 価金属イオンの同時分配実験から、珪酸塩中の SiO_4 四面体の重合度が増すに従って Co^{2+} の負の分配異常が大きくなる傾向が認められた。そこで、本研究ではこのことをさらに明確にするために、層状珪酸塩である滑石と緑泥石を用いて同様の実験を行った。上記 4 鉱物を対象とした分配実験において Zn^{2+} も負の分配異常を示しているが、この分配異常は 6 配位および 8 配位サイトに対して認められ、4 配位サイトではイオン半径から予想される正常な分配を示すことが明らか

になっている(内田ら、2004a、2004b)。また、 Ni^{2+} は上記の 6 配位サイトおよび 8 配位サイトを持つ珪酸塩(内田ら、2004b)に対しては、正常な分配を示しているが、イルメナイト(内田ら、2000)および磁鉄鉱(内田ら、2004)の複合酸化物の 6 配位サイトに対する分配では正の分配異常を示している。上記以外の 2 価金属イオンである Mg^{2+} 、 Fe^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Ca^{2+} および Sr^{2+} は 4 配位、6 配位および 8 配位のいずれのサイトにおいてもイオン半径に従った正常な分配挙動を示すことが今までの実験より明らかになっている。

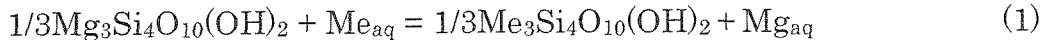
II. 実験系と実験方法

1. 実験系

滑石を用いた分配実験は、下記の系において行った。

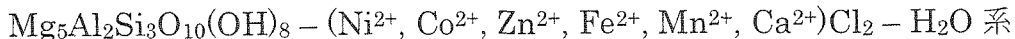


この系におけるイオン交換反応は次のように書き表される。

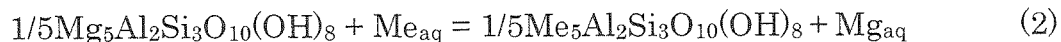


ここで、Me は 2 価金属イオン(Ni^{2+} 、 Co^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Fe^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Ca^{2+})を表す。

緑泥石を対象とした実験では、緑泥石としてクリノクロアを用い、下記の系において実験を行った。



この系におけるイオン交換反応は次のように書き表される。



滑石およびクリノクロアの高温における安定性と低温における反応速度の低下から、滑石系では、1kb、500、600 および 700°C で、緑泥石系では、1kb、500 および 600°C において実験を行った。

両実験系においては Mg^{2+} を主成分として取り扱い、その他の Ni^{2+} 、 Co^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Fe^{2+} 、 Mn^{2+} および Ca^{2+} 成分は微量成分として取り扱った。

2. 出発物質

滑石の出発物質としては、試薬の MgO と SiO_2 粉末をモル比 3:4 の割合で混合したものを用いた。滑石に対する反応溶液としては、実験後、固相および液相の分析が最適になるように 1M/l の NiCl_2 、 CoCl_2 、 ZnCl_2 、 FeCl_2 、 MnCl_2 および CaCl_2 をモル比 3:1:2:1:2:2 の割合で混合した水溶液を用いた。

クリノクロアの出発物質としては、試薬の MgO 、 Al_2O_3 および SiO_2 粉末をモル比 5:1:3 の割合で混合したものを用いた。反応溶液としては、1M/l の NiCl_2 、 CoCl_2 、 ZnCl_2 、 FeCl_2 、 MnCl_2 および CaCl_2 を Table 2 に記載したモル比で混合した水溶液を用いた。

3. 実験方法

内径 2.7mm、外径 3.0mm、長さ約 35mm の金チューブに固相出発物質を 12

～16mg、反応溶液を 30～60 μ l、そしてさらに Fe を 2 価に保つために還元剤としてアントラセンを微量入れ、電気溶接にて封入した。

試料を封入した金チューブを温度勾配を軽減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、高温高圧処理を行った。テストチューブ型反応容器は横置きの電気炉に入れ、昇温した。温度は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、圧力はハイゼ・ゲージを用いて監視した。反応期間は温度により異なり、700 $^{\circ}$ Cでは 5 日間、600 $^{\circ}$ Cでは 7 日間、500 $^{\circ}$ Cでは 10 日間とした。各実験の条件を Table 1 および Table 2 に示す。

反応終了後、反応容器を冷水につけて急冷し反応を凍結させた後、金チューブを取り出した。重量を測ることにより取り出した金チューブに漏れがないことを確認した後、開封し、反応生成物を注射器を用いて蒸留水で洗い出した。その後ミリポアフィルター(0.45 μ m)を用いて固相生成物と液相とに分けた。

固相生成物は、粉末 X 線回折装置(RIGAKU RINT-ULTIMA3)にて相同定を行い、エネルギー分散型 X 線マイクロアナライザー(JEOL JSM-6360 に Oxford INCAx-sight を装着)を用いて定量分析を行った。分析は結晶表面にて行い、一点における測定時間は 2000 秒とした。また、液相は、ICP 発光分光分析装置(セイコー電子 SPS-4000)を用いて金属イオンの定量分析を行った。

III. 実験結果

1. 固相生成物

粉末 X 線回折分析の結果、滑石系における固相生成物は滑石のみであり、その他の固相生成物は検出されなかった。走査電子顕微鏡で観察した結果、生成された滑石の大きさは温度に大きく依存し、700 $^{\circ}$ Cでは六角板状で、その粒径はおよそ 40 μ m、600 $^{\circ}$ Cでは鱗片状で、粒径はおよそ 10 μ m、500 $^{\circ}$ Cでは 1 μ 以下で、結晶形は不明瞭であった。

緑泥石系では固相生成物はクリノクロアのみであった。600 $^{\circ}$ Cでは六角板状で、粒径はおよそ 10 μ m、500 $^{\circ}$ Cでは鱗片状で、粒径はおよそ 5 μ m であり、温度の上昇とともに粒径が大きくなる傾向が認められた。

2. 鉱物と塩化物水溶液間における元素分配

Table 3～Table 5 に滑石系の実験における反応後の滑石と塩化物水溶液中の 2 価金属イオンのモル分率を示す。また、Table 6～Table 7 には、緑泥石系における反応後のクリノクロアと塩化物水溶液中の 2 価金属イオンのモル分率を示す。

滑石系および緑泥石系において Mg^{2+} に対する他の 2 価金属イオン(Me)の見掛けの分配係数 $K_{PB}(Tc)$ および $K_{PB}(Chl)$ は、それぞれ次のように書き表される。

$$K_{PB}(Tc) = \left(\frac{X_{1/3Me_3Si_4O_{10}(OH)_2}}{X_{1/3Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2}} \right)_{Tc} / \left(\frac{m_{Me}}{m_{Mg}} \right)_{aq} \quad (3)$$

$$K_{PB}(Chl) = \left(\frac{X_{1/5Me_5Al_2Si_3O_{10}(OH)_8}}{X_{1/5Mg_5Al_2Si_3O_{10}(OH)_8}} \right)_{Chl} / \left(\frac{m_{Me}}{m_{Mg}} \right)_{aq} \quad (4)$$

ここで、 X_i は固相中における i 端成分のモル分率を表し、 m_i は塩化物水溶液中における i 元素を含有する溶存種に対する総重量モル濃度を表す。

Table 3～Table 7に示された滑石、クリノクロアおよび共存する塩化物水溶液中の X_i および m_i の値から(3)式および(4)式を用いて求められた見掛けの分配係数 K_{PB} も Table 3～Table 7に示す。また、求められた見掛けの分配係数の対数値を2価金属イオンの6配位イオン半径(Shannon and Prewitt, 1970)に対してプロットしたPC-IR(Partition Coefficient – Ionic Radius)図を滑石系および緑泥石系に対してそれぞれ Fig. 1および Fig. 2に示す。

滑石系においては、全体的には Mg^{2+} 付近に頂点を持つPC-IR曲線が描かれる。 Zn^{2+} および Co^{2+} は、明らかに負の分配異常を示している。それに対し、 Ni^{2+} は正の分配異常を示し、温度が上昇するとともに異常が小さくなる傾向が認められる。

緑泥石系でも、滑石系と同様なPC-IR曲線が描かれる。 Zn^{2+} および Co^{2+} は明らかな負の分配異常を示し、 Ni^{2+} は正の分配異常を示している。

IV. 考察

1. 元素の分配挙動

1.1. Zn^{2+} の分配挙動

過去に行った他の鉱物を対象とした塩化物水溶液との間における2価金属イオンの多元素同時分配実験から、 Zn^{2+} は6配位サイトおよび8配位サイトを好まず、負の分配異常を示すが、4配位サイトでは正常な分配を示すことが明らかとなっている。本実験で対象とした滑石およびクリノクロアでは2価金属イオンの分配は6配位サイトで行なわれ、従来の結果から予測されるように、 Zn^{2+} は滑石およびクリノクロアでも負の分配異常を示している。

1.2. Co^{2+} の分配挙動

黒雲母(内田・松本、2006)、角閃石および輝石(内田ら、2005)を用いた過去の多元素同時分配実験において Co^{2+} はPC-IR曲線から負の方向に外れている。それに対し、同じ珪酸塩であるカンラン石(高橋・内田、2000)およびザクロ石(内田ら、2004b)を用いた実験では Co^{2+} は正常な分配を示すことが報告されている。[PC-IR曲線から Co^{2+} までの距離]/[PC-IR曲線から Zn^{2+} までの距離]

は、いずれの温度においても下記の順となっている。

ザクロ石＝カンラン石＜輝石＜角閃石＜黒雲母

カンラン石およびザクロ石では SiO_4 四面体が独立したネソ珪酸塩、輝石および角閃石は SiO_4 四面体が鎖状に繋がったイノ珪酸塩で、輝石は単鎖、角閃石は複鎖をなしている。さらに黒雲母は、 SiO_4 四面体が 2 次元的に重合したフィロ珪酸塩で、上記の順に SiO_4 四面体の重合度が増加している。このことから Co^{2+} の分配異常が SiO_4 四面体の重合と関係していることが推測されたため、このことをさらに明確にするために本実験ではフィロ珪酸塩である滑石とクリノクロアを用いて多元素同時分配実験を行った。その結果、[PC-IR 曲線から Co^{2+} までの距離] / [PC-IR 曲線から Zn^{2+} までの距離] は下記の通りとなった。

ザクロ石＝カンラン石＜輝石＜角閃石 ≤ 滑石＜緑泥石 ≤ 黒雲母

これは予想された通りの結果であり、 SiO_4 四面体の重合度と Co^{2+} の分配異常とが関連性している可能性が高いことを示している。

1.3. Ni^{2+} の分配挙動

過去に行った複合酸化物である磁鉄鉱(内田ら、2004a) およびイルメナイト(内田ら、2000)を対象とした実験では、 Ni^{2+} は明らかに正の分配異常を示している。それに対し、スピネル、閃亜鉛鉱および珪酸塩鉱物(カンラン石、ヘデン輝石、角閃石、黒雲母、ザクロ石)を用いた実験では Ni^{2+} は正常な分配挙動を示しているように思われる。しかしながら、本実験において取り扱った珪酸塩鉱物である滑石およびクリノクロアは明らかに正の分配異常を示している。今までに取り扱った珪酸塩鉱物に関しては Ni^{2+} が明らかな正の分配異常を示すのは今回の滑石とクリノクロアが初めてである。他の珪酸塩鉱物では Ni^{2+} が正常な分配を示しているように見えるが、これは必ずしも明らかではない。なぜならば、PC-IR 曲線を引くにあたって、 Mg^{2+} よりイオン半径の小さなイオンは Ni^{2+} しかないため、PC-IR 曲線を引く基準が明確でなく、PC-IR 曲線の引き方に左右されるからである。すなわち、 Ni^{2+} に関して正常な分配を示しているように見える実験系でも、PC-IR 曲線の勾配をやや急にすることにより、 Ni^{2+} が正の分配異常を示すように PC-IR 曲線を引くことが可能である。このように、 Ni^{2+} のイオン半径より小さい適切なイオン半径を持つ 2 価金属イオンが存在しないため、 Ni^{2+} が正常な分配を示すかどうか判断することは必ずしも容易でない。

また、 Ni^{2+} の正の分配異常は温度の上昇とともに小さくなる傾向が認められる。滑石の場合、 500°C では明らかに正の分配異常を示しているが、 700°C では、むしろほぼ正常な分配を示しているように思われる。イルメナイトの場合も同様に明らかに温度の上昇とともに正の分配異常が小さくなる傾向が認められる(内田ら、2001a)。緑泥石の場合は、 500°C と 600°C の 2 つの温度におけるデータしかないが、高温で分配異常が小さくなる傾向が認められる。このことから

Ni²⁺は相対的に高温では正常な分配を示すが、温度の低下とともに正の分配異常を示し、分配異常を示し始める温度が、鉱物によって異なることが推定される。

2. 分配係数と温度依存性

(1)式および(2)式に示した反応式は、金属イオンのバルク組成に対するイオン交換反応を示した式であり、それに対応する分配係数を示した(3)式および(4)式は見掛けの分配係数である。ここでは、溶存種に対する生成あるいは解離平衡定数を用いて、各溶存種濃度を求め、本実験条件下で優勢溶存種であると思われる中性溶存種に対する分配係数を求めた。

$$K_{PB}(Tc) = \left(\frac{X_{1/3Me_3Si_4O_{10}(OH)_2}}{X_{1/3Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2}} \right)_{Tc} / \left(\frac{m_{MeCl_2^+}}{m_{MgCl_2^+}} \right)_{aq} \quad (5)$$

$$K_{PB}(Chl) = \left(\frac{X_{1/5Me_5Al_2Si_3O_{10}(OH)_8}}{X_{1/5Mg_5Al_2Si_3O_{10}(OH)_8}} \right)_{Chl} / \left(\frac{m_{MeCl_2^+}}{m_{MgCl_2^+}} \right)_{aq} \quad (6)$$

計算方法および計算に使用した熱力学データに関しては高橋・内田(2000b)に記載されているので、ここでは説明を省略する。求められた2価金属イオンに対する中性溶存種濃度から得られた(5)式および(6)式に対する分配係数をそれぞれTable 3~Table 5およびTable 6~Table 7に示す。実際のところ見掛けの分配係数と上記の中性溶存種を用いた分配係数の違いは小さく、最大でも分配係数の対数値において0.1程度である。

Fig. 3 および Fig. 4 に中性溶存種に対する分配係数の温度依存性を示す。滑石の場合、全体的に温度上昇とともに分配係数が小さくなる傾向が認められる。既に述べたように特にNi²⁺の温度依存性が著しくなっている。緑泥石の場合も同様に温度の上昇とともに分配係数が小さくなる傾向が認められるが、500°Cおよび600°Cの2つの温度におけるデータしかないため、必ずしも傾向は明確ではない。

V. 結言

本実験結果および他の鉱物に対する従来の多元素同時分配実験結果から下記のことを明らかとなった。

- (1) 滑石およびクリノクロアと塩化物水溶液間におけるPC-IR曲線はMg²⁺付近に頂点を持つ、上に凸の放物線様の曲線を描く。
- (2) 滑石およびクリノクロアと塩化物水溶液間における分配では、Zn²⁺は他の6配位サイトを持つ鉱物の場合と同様に、負の分配異常を示す。
- (3) 滑石およびクリノクロアと塩化物水溶液間における分配では、Co²⁺は負の分配異常を示し、角閃石、輝石および黒雲母に対する分配傾向から判断して、

Co²⁺の負の分配異常は SiO₄ 四面体の重合度と関係していると推測される。

(4) 滑石およびクリノクロアと塩化物水溶液間における分配では、Ni²⁺は正の分配異常を示し、温度の上昇とともに分配異常が小さくなる傾向が認められる。他の鉱物に対する Ni²⁺の挙動を加味すると、Ni²⁺の分配異常は相対的に高温で小さく、温度の低下とともに大きくなることが推測される。

謝辞 本研究経費の一部として文部科学省／日本学術振興会科学研究費(基盤研究(B)一般、課題番号 15340189 代表：内田悦生)を使用した。

引用文献

Shannon, R. D. and Prewitt, C. T. (1970): Revised values of effective ionic radii. *Acta Crystallogr.*, B26, 1046-1048.

高橋千代子、内田悦生 (2000): 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。岩石鉱物科学、29、85-96。

内田悦生、植草淳一、片岡輔 (2005): 超臨界条件下におけるヘデン輝石および透閃石と 2M 塩化物水溶液間における 2 価金属イオンの同時分配実験。岩石鉱物科学、34、233-241。

内田悦生、高橋千代子、太田知昌 (2004a): 超臨界条件下におけるスピネル族鉱物(スピネル、磁鉄鉱)と 2M 塩化物水溶液間における 2 価金属イオンの同時分配実験。岩石鉱物科学、33、1-11。

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における元素分配に関する実験。岩鉱、95、12-22。

内田悦生、福岡道之、佐藤文俊、遠藤彰 (2004b): 超臨界条件下における閃亜鉛鉱およびザクロ石と 2M 塩化物水溶液間における 2 価金属イオンの同時分配実験。岩石鉱物科学、33、151-162。

内田悦生、松本公平 (2006): 超臨界条件下における金雲母と 2M 塩化物水溶液間における 2 価金属イオンの同時分配実験。岩石鉱物科学、35、197-206。

図表の説明

Fig. 1. PC - IR diagrams for the system talc - (Ni²⁺, Co²⁺, Zn²⁺, Fe²⁺, Mn²⁺, Ca²⁺)Cl₂ - H₂O in the temperature range of 500 to 700°C, 1 kb.

Fig. 2. PC - IR diagrams for the system clinochlore - (Ni²⁺, Co²⁺, Zn²⁺, Fe²⁺, Mn²⁺, Ca²⁺)Cl₂ - H₂O in the temperatures of 500 and 600°C, 1 kb.

Fig. 3. Temperature dependence of the partitioning coefficient (log K_{PN}) of divalent cations between talc and aqueous chloride solution at 1 kb.

Fig. 4. Temperature dependence of the partitioning coefficient (log K_{PN}) of divalent cations between clinochlore and aqueous chloride solution at 1 kb.

Table 1. Experimental conditions in the system Mg₃Si₄O₁₀(OH)₂ (talc) - (Ni²⁺, Co²⁺, Zn²⁺, Fe²⁺, Mn²⁺, Ca²⁺)Cl₂ - H₂O

Table 2. Experimental conditions in the system Mg₅Al₂Si₃O₁₀(OH)₈ (clinochlore) - (Ni²⁺, Co²⁺, Zn²⁺, Fe²⁺, Mn²⁺, Ca²⁺)Cl₂ - H₂O

Table 3. Experimental results for the system talc - (Ni²⁺, Co²⁺, Zn²⁺, Fe²⁺, Mn²⁺, Ca²⁺)Cl₂ - H₂O at 500°C, 1 kb. Mole fraction of cations in talc and aqueous chloride solutions, and partition coefficient log K_{PB} and log K_{PN}

Table 4. Experimental results for the system talc - (Ni²⁺, Co²⁺, Zn²⁺, Fe²⁺, Mn²⁺, Ca²⁺)Cl₂ - H₂O at 600°C, 1 kb. Mole fraction of cations in talc and aqueous chloride solutions, and partition coefficient log K_{PB} and log K_{PN}

Table 5. Experimental results for the system talc - (Ni²⁺, Co²⁺, Zn²⁺, Fe²⁺, Mn²⁺, Ca²⁺)Cl₂ - H₂O at 700°C, 1 kb. Mole fraction of cations in talc and aqueous chloride solutions, and partition coefficient log K_{PB} and log K_{PN}

Table 6. Experimental results for the system clinocllore - (Ni²⁺, Co²⁺, Zn²⁺, Fe²⁺, Mn²⁺, Ca²⁺)Cl₂ - H₂O at 500°C, 1 kb. Mole fraction of cations in talc and aqueous chloride solutions, and partition coefficient log K_{PB} and log K_{PN}

Table 7. Experimental results for the system clinocllore - (Ni²⁺, Co²⁺, Zn²⁺, Fe²⁺, Mn²⁺, Ca²⁺)Cl₂ - H₂O at 600°C, 1 kb. Mole fraction of cations in talc and aqueous chloride solutions, and partition coefficient log K_{PB} and log K_{PN}

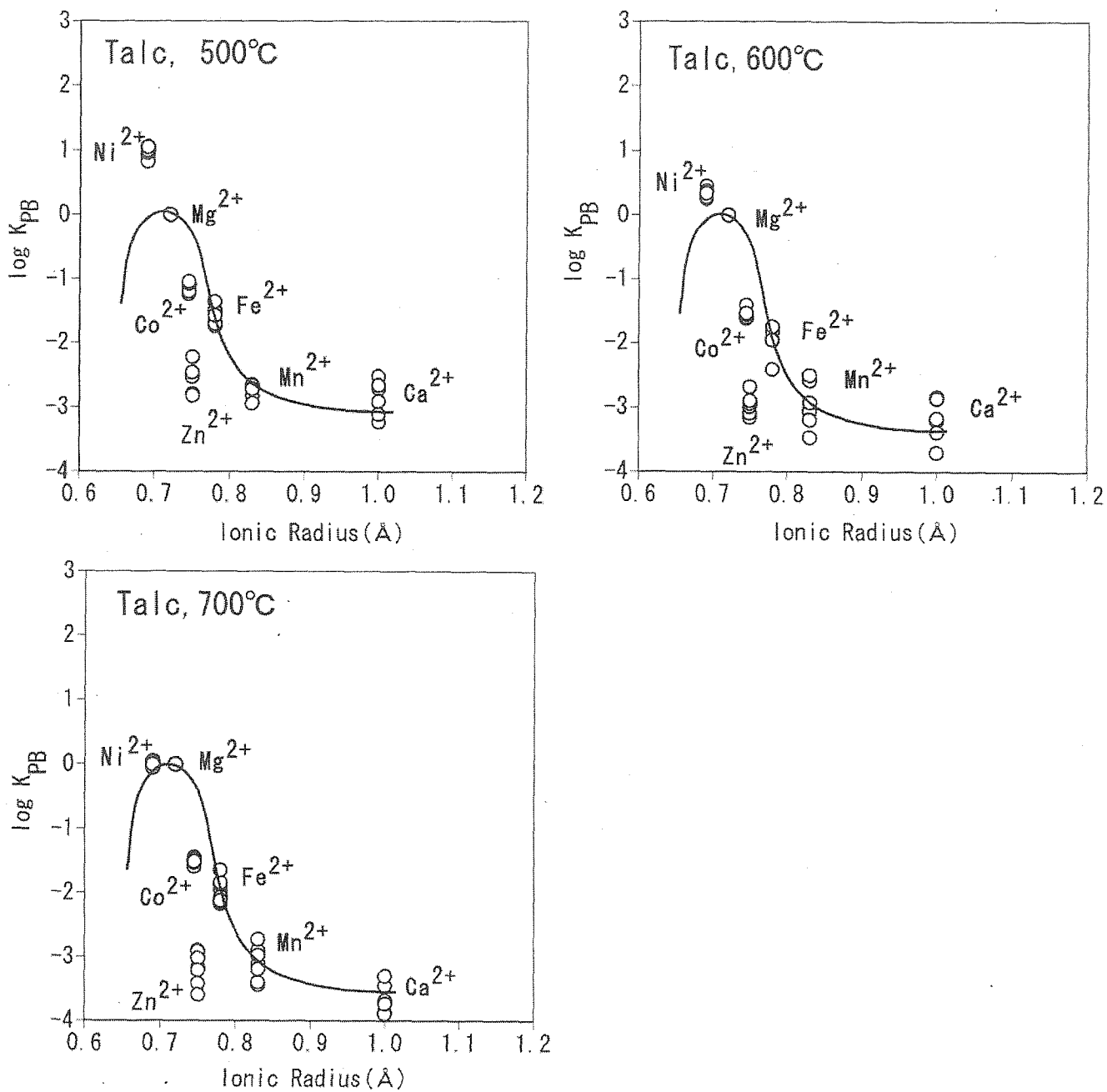


Fig. 1. PC - IR diagrams for the system talc - (Ni^{2+} , Co^{2+} , Zn^{2+} , Fe^{2+} , Mn^{2+} , Ca^{2+}) Cl_2 - H_2O in the temperature range of 500 to 700°C, 1 kb.

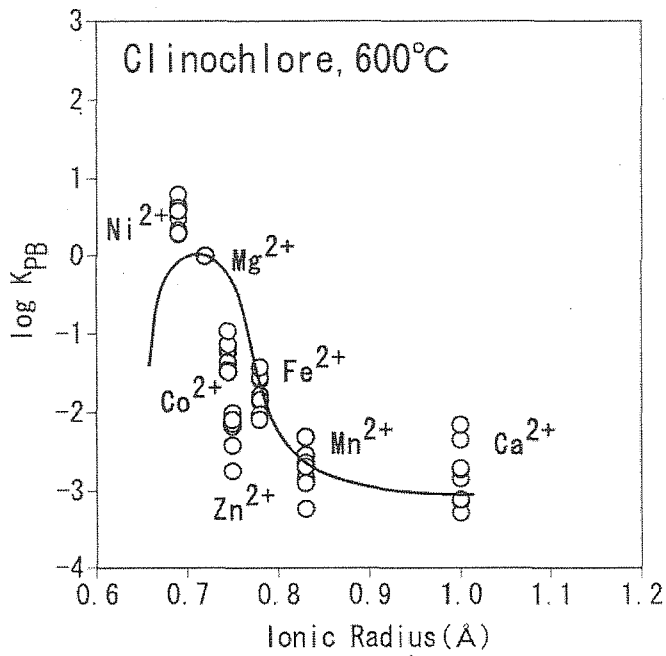
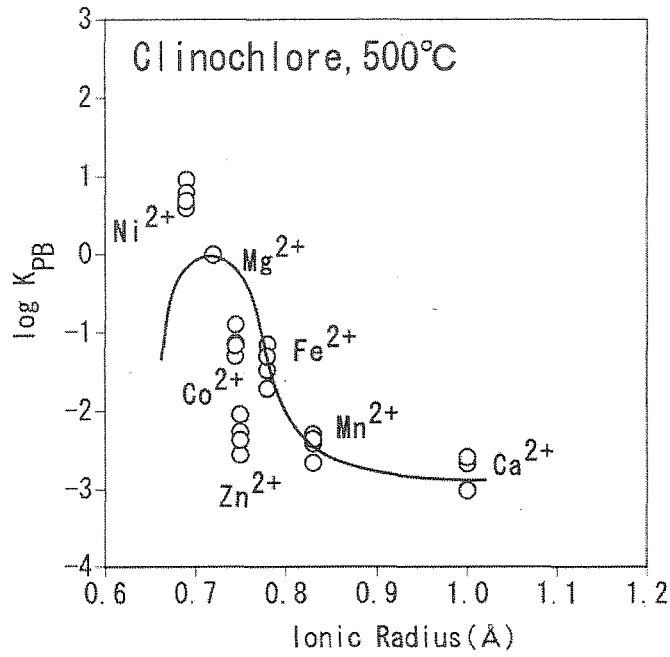


Fig. 2. PC – IR diagrams for the system clinocllore - (Ni²⁺, Co²⁺, Zn²⁺, Fe²⁺, Mn²⁺, Ca²⁺)Cl₂ - H₂O in the temperatures of 500 and 600°C, 1 kb.

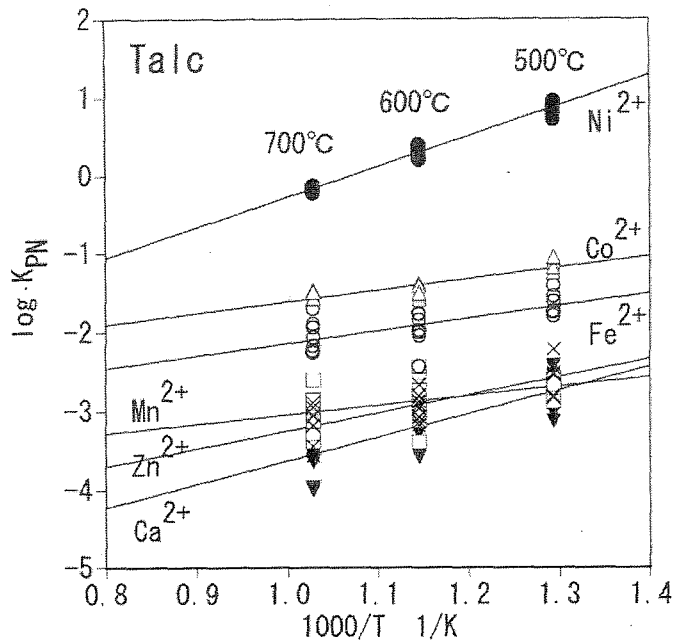


Fig. 3. Temperature dependence of the partitioning coefficient ($\log K_{PN}$) of divalent cations between talc and aqueous chloride solution at 1 kb.

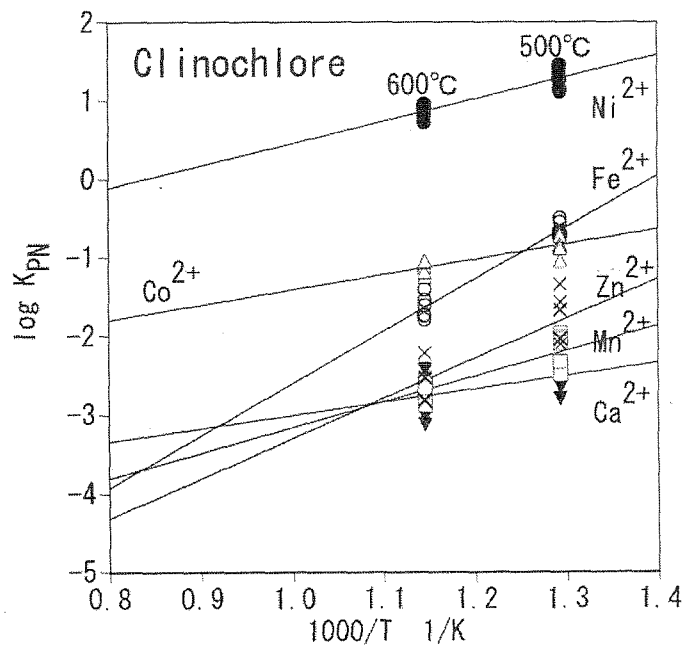


Fig. 4. Temperature dependence of the partitioning coefficient ($\log K_{PN}$) of divalent cations between clinocllore and aqueous chloride solution at 1 kb.

Table 1. Experimental conditions in the system
 $\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ (talc) – (Ni^{2+} , Co^{2+} , Zn^{2+} , Fe^{2+} , Mn^{2+} ,
 Ca^{2+}) Cl_2 – H_2O

Run No.	Duration Days	Temperature °C	Solid mg	Fluid* μl
TC24	5	700	15.0	44.0
TC25	5	700	14.5	44.4
TC28	5	700	14.1	33.0
TC29	5	700	15.7	33.5
TC30	5	700	14.4	46.0
TC31	5	700	12.9	45.9
TC32	5	700	14.9	52.0
TC33	5	700	13.4	52.8
TC41	7	600	13.5	42.6
TC42	7	600	13.3	43.0
TC43	7	600	13.0	43.5
TC44	7	600	12.7	43.9
TC45	7	600	12.5	44.3
TC46	7	600	12.2	44.7
TC47	7	600	14.9	47.3
TC48	7	600	15.1	47.1
TC49	10	500	15.9	61.9
TC50	10	500	15.1	62.5
TC51	10	500	15.4	60.0
TC52	10	500	14.9	59.5
TC53	10	500	14.4	59.7
TC54	10	500	15.7	60.2

*Fluid $\text{NiCl}_2 : \text{CoCl}_2 : \text{ZnCl}_2 : \text{FeCl}_2 : \text{MnCl}_2 : \text{CaCl}_2$
= 3 : 1 : 2 : 1 : 2 : 2

Table 2. Experimental conditions in the system
 $\text{Mg}_5\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_8$ (clinochlore) – $(\text{Ni}^{2+}, \text{Co}^{2+}, \text{Zn}^{2+}, \text{Fe}^{2+}, \text{Mn}^{2+}, \text{Ca}^{2+})\text{Cl}_2 - \text{H}_2\text{O}$

Run No.	Duration Days	Temperature °C	Solid mg	Fluid μl	*
CL03	7	600	13.8	57.3	①
CL04	7	600	14.6	54.8	②
CL05	7	600	14.1	53.9	③
CL06	7	600	14.2	55.3	①
CL07	7	600	14.3	56.7	④
CL08	7	600	13.9	63.0	⑤
CL09	7	600	15.2	54.9	②
CL10	7	600	14.8	54.4	②
CL11	10	500	14.6	55.0	②
CL12	10	500	12.5	54.4	②
CL13	10	500	13.6	55.8	②
CL14	10	500	13.1	55.1	②

*Fluid ① $\text{NiCl}_2 : \text{CoCl}_2 : \text{ZnZl}_2 : \text{FeCl}_2 : \text{MnCl}_2 : \text{CaCl}_2$
 $= 3 : 1 : 2 : 3 : 2 : 2$

Fluid ② $\text{NiCl}_2 : \text{CoCl}_2 : \text{ZnZl}_2 : \text{FeCl}_2 : \text{MnCl}_2 : \text{CaCl}_2$
 $= 4 : 1 : 2 : 3 : 2 : 2$

Fluid ③ $\text{NiCl}_2 : \text{CoCl}_2 : \text{ZnZl}_2 : \text{FeCl}_2 : \text{MnCl}_2 : \text{CaCl}_2$
 $= 3 : 1 : 2 : 2 : 2 : 2$

Fluid ④ $\text{NiCl}_2 : \text{CoCl}_2 : \text{ZnZl}_2 : \text{FeCl}_2 : \text{MnCl}_2 : \text{CaCl}_2$
 $= 3 : 2 : 2 : 3 : 2 : 2$

Fluid ⑤ $\text{NiCl}_2 : \text{CoCl}_2 : \text{ZnZl}_2 : \text{FeCl}_2 : \text{MnCl}_2 : \text{CaCl}_2$
 $= 3 : 1 : 1 : 3 : 1 : 1$

Table 3. Experimental results for the system talc - (Ni²⁺, Co²⁺, Zn²⁺, Fe²⁺, Mn²⁺, Ca²⁺)Cl₂ - H₂O at 500°C, 1 kb.
Mole fraction of cations in talc and aqueous chloride solutions, and partition coefficient log K_{PB} and log K_{PN}

Run No.		Ni	Mg	Co	Zn	Fe	Mn	Ca
TC24	Talc	0.0951	0.8908	0.0115	0.0006	0.0011	0.0008	0.0001
	Fluid	0.0187	0.1964	0.0728	0.2079	0.0375	0.2210	0.2455
	log K _{DB}	0.0487	0.0000	-1.4589	-3.1697	-2.1711	-3.1170	-4.2419
	log K _{DN}	0.0260	0.0000	-1.4420	-3.1528	-2.1733	-3.0715	-4.1603
TC25	Talc	0.1001	0.8865	0.0111	0.0010	0.0009	0.0003	0.0001
	Fluid	0.0222	0.2100	0.0737	0.2482	0.0192	0.2079	0.2188
	log K _{DB}	0.0278	0.0000	-1.4472	-3.0111	-1.9568	-3.4392	-3.8594
	log K _{DN}	0.0038	0.0000	-1.4354	-2.9993	-1.9623	-3.4013	-3.7780
TC28	Talc	0.0674	0.9226	0.0074	0.0011	0.0009	0.0003	0.0003
	Fluid	0.0189	0.2389	0.0757	0.2203	0.0169	0.2028	0.2264
	log K _{DB}	-0.0349	0.0000	-1.5941	-2.9031	-1.8723	-3.3986	-3.4465
	log K _{DN}	-0.0558	0.0000	-1.5766	-2.8856	-1.8733	-3.3533	-3.3693
TC29	Talc	0.0760	0.9120	0.0094	0.0004	0.0015	0.0006	0.0001
	Fluid	0.0153	0.2025	0.0698	0.2206	0.0399	0.2213	0.2307
	log K _{DB}	0.0425	0.0000	-1.5260	-3.4153	-2.0700	-3.1947	-4.2127
	log K _{DN}	0.0187	0.0000	-1.5124	-3.4016	-2.0744	-3.1538	-4.1305
TC30	Talc	0.0980	0.8888	0.0103	0.0011	0.0006	0.0011	0.0002
	Fluid	0.0259	0.2150	0.0735	0.2155	0.0190	0.2310	0.2202
	log K _{DB}	-0.0378	0.0000	-1.4703	-2.9191	-2.1402	-2.9494	-3.6818
	log K _{DN}	-0.0620	0.0000	-1.4580	-2.9068	-2.1455	-2.9107	-3.5998
TC31	Talc	0.1011	0.8865	0.0095	0.0010	0.0006	0.0012	0.0001
	Fluid	0.0228	0.2029	0.0740	0.2318	0.0192	0.2234	0.2259
	log K _{DB}	0.0060	0.0000	-1.5330	-3.0261	-2.1211	-2.9074	-3.8900
	log K _{DN}	-0.0185	0.0000	-1.5207	-3.0138	-2.1265	-2.8684	-3.8071
TC32	Talc	0.1043	0.8825	0.0108	0.0003	0.0013	0.0007	0.0002
	Fluid	0.0289	0.2151	0.0827	0.2419	0.0213	0.1626	0.2476
	log K _{DB}	-0.0552	0.0000	-1.4972	-3.5946	-1.8411	-2.9827	-3.7295
	log K _{DN}	-0.0738	0.0000	-1.4755	-3.5729	-1.8388	-2.9319	-3.6554
TC33	Talc	0.0993	0.8869	0.0099	0.0006	0.0016	0.0012	0.0005
	Fluid	0.0247	0.2192	0.0799	0.2504	0.0171	0.1647	0.2440
	log K _{DB}	-0.0019	0.0000	-1.5159	-3.2106	-1.6469	-2.7277	-3.2964
	log K _{DN}	-0.0209	0.0000	-1.4949	-3.1896	-1.6452	-2.6778	-3.2217

Table 4. Experimental results for the system talc - (Ni²⁺, Co²⁺, Zn²⁺, Fe²⁺, Mn²⁺, Ca²⁺)Cl₂ - H₂O at 600°C, 1 kb.

Mole fraction of cations in talc and aqueous chloride solutions, and partition coefficient log K_{DB} and log K_{DN}

Run No.		Ni	Mg	Co	Zn	Fe	Mn	Ca
TC41	Talc	0.0979	0.8928	0.0069	0.0004	0.0012	0.0005	0.0004
	Fluid	0.0157	0.3040	0.0824	0.1796	0.0239	0.1940	0.2005
	log K _{DB}	0.3275	0.0000	-1.5469	-3.1563	-1.7571	-3.0648	-3.2041
	log K _{DN}	0.2736	0.0000	-1.5215	-3.1309	-1.7690	-2.9861	-3.0921
TC42	Talc	0.1214	0.8677	0.0093	0.0004	0.0007	0.0002	0.0004
	Fluid	0.0148	0.3014	0.0817	0.1906	0.0220	0.1943	0.1951
	log K _{DB}	0.4545	0.0000	-1.4044	-3.0917	-1.9569	-3.4680	-3.1688
	log K _{DN}	0.3982	0.0000	-1.3832	-3.0705	-1.9722	-3.3946	-3.0549
TC43	Talc	0.0828	0.9082	0.0054	0.0005	0.0009	0.0013	0.0008
	Fluid	0.0124	0.3235	0.0795	0.1839	0.0225	0.1825	0.1957
	log K _{DB}	0.3764	0.0000	-1.6164	-2.9912	-1.8361	-2.5900	-2.8423
	log K _{DN}	0.3260	0.0000	-1.5860	-2.9609	-1.8437	-2.5056	-2.7333
TC44	Talc	0.0988	0.8913	0.0064	0.0006	0.0002	0.0018	0.0008
	Fluid	0.0182	0.2991	0.0855	0.1822	0.0217	0.1949	0.1983
	log K _{DB}	0.2597	0.0000	-1.6008	-2.9424	-2.4164	-2.5094	-2.8653
	log K _{DN}	0.2041	0.0000	-1.5783	-2.9198	-2.4306	-2.4343	-2.7521
TC45	Talc	0.0985	0.8916	0.0072	0.0012	0.0007	0.0007	0.0001
	Fluid	0.0169	0.2936	0.0852	0.1885	0.0223	0.1906	0.2029
	log K _{DB}	0.2833	0.0000	-1.5532	-2.6873	-1.9605	-2.9294	-3.6969
	log K _{DN}	0.2280	0.0000	-1.5299	-2.6641	-1.9742	-2.8534	-3.5837
TC46	Talc	0.1027	0.8875	0.0073	0.0007	0.0012	0.0004	0.0002
	Fluid	0.0158	0.3006	0.0846	0.1803	0.0232	0.1955	0.2000
	log K _{DB}	0.3432	0.0000	-1.5341	-2.8968	-1.7468	-3.1953	-3.3813
	log K _{DN}	0.2883	0.0000	-1.5104	-2.8731	-1.7600	-3.1187	-3.2684
TC47	Talc	0.1210	0.8680	0.0089	0.0008	0.0006	0.0005	0.0002
	Fluid	0.0150	0.2977	0.0840	0.1776	0.0232	0.1968	0.2057
	log K _{DB}	0.4410	0.0000	-1.4388	-2.8339	-2.0290	-3.0546	-3.4997
	log K _{DN}	0.3869	0.0000	-1.4131	-2.8083	-2.0409	-2.9755	-3.3872
TC48	Talc	0.0898	0.9016	0.0067	0.0003	0.0006	0.0008	0.0001
	Fluid	0.0122	0.3195	0.0798	0.1814	0.0219	0.1908	0.1944
	log K _{DB}	0.4156	0.0000	-1.5266	-3.2056	-1.9857	-2.8126	-3.6337
	log K _{DN}	0.3632	0.0000	-1.4991	-3.1782	-1.9958	-2.7316	-3.5231

Table 5. Experimental results for the system talc - (Ni²⁺, Co²⁺, Zn²⁺, Fe²⁺, Mn²⁺, Ca²⁺)Cl₂ - H₂O at 700°C, 1 kb.
Mole fraction of cations in talc and aqueous chloride solutions, and partition coefficient log K_{DB} and log K_{DN}

Run No.		Ni	Mg	Co	Zn	Fe	Mn	Ca
TC49	Talc	0.1741	0.8091	0.0132	0.0013	0.0008	0.0006	0.0008
	Fluid	0.0092	0.3486	0.0746	0.1780	0.0196	0.1850	0.1851
	log K _{DB}	0.9118	0.0000	-1.1162	-2.5131	-1.7413	-2.8309	-2.7172
	log K _{DN}	0.8063	0.0000	-1.1205	-2.5173	-1.7925	-2.7699	-2.6176
TC50	Talc	0.1609	0.8262	0.0106	0.0006	0.0010	0.0005	0.0003
	Fluid	0.0102	0.3510	0.0777	0.1703	0.0204	0.1892	0.1812
	log K _{DB}	0.8281	0.0000	-1.2385	-2.8023	-1.6765	-2.9447	-3.2271
	log K _{DN}	0.7217	0.0000	-1.2442	-2.8081	-1.7290	-2.8855	-3.1272
TC51	Talc	0.1219	0.8598	0.0134	0.0012	0.0015	0.0010	0.0013
	Fluid	0.0056	0.3614	0.0708	0.1763	0.0193	0.1850	0.1818
	log K _{DB}	0.9650	0.0000	-1.0995	-2.5373	-1.4928	-2.6608	-2.5283
	log K _{DN}	0.8621	0.0000	-1.0998	-2.5376	-1.5406	-2.5950	-2.4298
TC52	Talc	0.1601	0.8249	0.0105	0.0018	0.0009	0.0008	0.0009
	Fluid	0.0065	0.3792	0.0763	0.1410	0.0220	0.1888	0.1861
	log K _{DB}	1.0509	0.0000	-1.1993	-2.2285	-1.7075	-2.7040	-2.6655
	log K _{DN}	0.9562	0.0000	-1.1869	-2.2161	-1.7446	-2.6231	-2.5702
TC53	Talc	0.1232	0.8601	0.0131	0.0011	0.0013	0.0009	0.0003
	Fluid	0.0055	0.3856	0.0700	0.1433	0.0216	0.1891	0.1849
	log K _{DB}	0.9981	0.0000	-1.0760	-2.4687	-1.5756	-2.6734	-3.1108
	log K _{DN}	0.9049	0.0000	-1.0613	-2.4540	-1.6107	-2.5898	-3.0161
TC54	Talc	0.1362	0.8458	0.0142	0.0006	0.0019	0.0008	0.0005
	Fluid	0.0052	0.3659	0.0680	0.1807	0.0184	0.1854	0.1764
	log K _{DB}	1.0501	0.0000	-1.0434	-2.8277	-1.3578	-2.7248	-2.9141
	log K _{DN}	0.9463	0.0000	-1.0451	-2.8294	-1.4068	-2.6607	-2.8152

Table 6. Experimental results for the system clinochlore - (Ni²⁺, Co²⁺, Zn²⁺, Fe²⁺, Mn²⁺, Ca²⁺)Cl₂ - H₂O at 500°C, 1 kb. Mole fraction of cations in clinochlore and aqueous chloride solutions, and partition coefficient log K_{PR}

Run No.		Ni	Mg	Co	Zn	Fe	Mn	Ca
CL03	Clinochlore	0.1509	0.8321	0.0112	0.0030	0.0012	0.0013	0.0003
	Fluid	0.0165	0.3730	0.0792	0.1781	0.0206	0.1641	0.1684
	log K _{DB}	0.6128	0.0000	-1.1969	-2.1228	-1.5849	-2.4505	-3.0316
	log K _{DN}	0.6128	0.0000	-1.1969	-2.1228	-1.5849	-2.4505	-3.0316
CL04	Clinochlore	0.1537	0.8303	0.0098	0.0023	0.0020	0.0018	0.0002
	Fluid	0.0139	0.4205	0.0718	0.1558	0.0350	0.1481	0.1549
	log K _{DB}	0.7490	0.0000	-1.1597	-2.1257	-1.5490	-2.2102	-3.1839
	log K _{DN}	0.7490	0.0000	-1.1597	-2.1257	-1.5490	-2.2102	-3.1839
CL05	Clinochlore	0.1246	0.8611	0.0101	0.0020	0.0016	0.0005	0.0003
	Fluid	0.0236	0.4534	0.0647	0.1427	0.0488	0.1280	0.1388
	log K _{DB}	0.4448	0.0000	-1.0860	-2.1286	-1.7737	-2.7293	-3.0198
	log K _{DN}	0.4448	0.0000	-1.0860	-2.1286	-1.7737	-2.7293	-3.0198
CL06	Clinochlore	0.1407	0.8326	0.0203	0.0030	0.0017	0.0010	0.0007
	Fluid	0.0171	0.3784	0.0781	0.1734	0.0212	0.1654	0.1664
	log K _{DB}	0.5737	0.0000	-0.9281	-2.0999	-1.4271	-2.5493	-2.7389
	log K _{DN}	0.5737	0.0000	-0.9281	-2.0999	-1.4271	-2.5493	-2.7389
CL07	Clinochlore	0.1339	0.8490	0.0118	0.0031	0.0014	0.0002	0.0007
	Fluid	0.0188	0.4050	0.1219	0.1405	0.0477	0.1356	0.1305
	log K _{DB}	0.5313	0.0000	-1.3350	-1.9772	-1.8694	-3.1519	-2.6235
	log K _{DN}	0.5313	0.0000	-1.3350	-1.9772	-1.8694	-3.1519	-2.6235
CL08	Clinochlore	0.1613	0.8303	0.0044	0.0011	0.0016	0.0007	0.0007
	Fluid	0.0533	0.5624	0.0769	0.0811	0.0722	0.0708	0.0833
	log K _{DB}	0.3119	0.0000	-1.4154	-2.0304	-1.8171	-2.2000	-2.2701
	log K _{DN}	0.3119	0.0000	-1.4154	-2.0304	-1.8171	-2.2000	-2.2701
CL09	Clinochlore	0.0805	0.9066	0.0067	0.0009	0.0011	0.0006	0.0037
	Fluid	0.0188	0.3586	0.0709	0.1808	0.0465	0.1622	0.1623
	log K _{DB}	0.2295	0.0000	-1.4304	-2.7168	-2.0354	-2.8209	-2.0491
	log K _{DN}	0.2295	0.0000	-1.4304	-2.7168	-2.0354	-2.8209	-2.0491
CL10	Clinochlore	0.0867	0.9020	0.0065	0.0019	0.0009	0.0010	0.0010
	Fluid	0.0195	0.3546	0.0733	0.1821	0.0469	0.1681	0.1555
	log K _{DB}	0.2421	0.0000	-1.4587	-2.3913	-2.1029	-2.6119	-2.6002
	log K _{DN}	0.2421	0.0000	-1.4587	-2.3913	-2.1029	-2.6119	-2.6002

Table 7. Experimental results for the system clinochlore - (Ni^{2+} , Co^{2+} , Zn^{2+} , Fe^{2+} , Mn^{2+} , Ca^{2+}) Cl_2 - H_2O at 600°C , 1 kb: Mole fraction of cations in clinochlore and aqueous chloride solutions, and partition coefficient $\log K_{\text{PB}}$

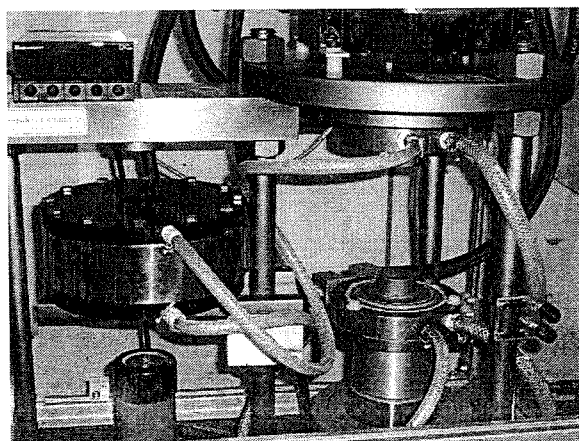
Run No.		Ni	Mg	Co	Zn	Fe	Mn	Ca
CL11	Clinochlore	0.0826	0.8919	0.0155	0.0031	0.0048	0.0018	0.0004
	Fluid	0.0042	0.4141	0.0563	0.1566	0.0318	0.1690	0.1680
	$\log K_{\text{DB}}$	0.9567	0.0000	-0.8947	-2.0434	-1.1509	-2.2984	-3.0071
	$\log K_{\text{DN}}$	0.8684	0.0000	-0.8734	-2.0221	-1.1802	-2.2073	-2.9145
CL12	Clinochlore	0.0755	0.9082	0.0099	0.0021	0.0025	0.0015	0.0004
	Fluid	0.0054	0.4006	0.0594	0.1669	0.0326	0.1699	0.1652
	$\log K_{\text{DB}}$	0.7928	0.0000	-1.1327	-2.2652	-1.4771	-2.4127	-3.0177
	$\log K_{\text{DN}}$	0.6987	0.0000	-1.1205	-2.2529	-1.5140	-2.3324	-2.9229
CL13	Clinochlore	0.0665	0.9228	0.0067	0.0009	0.0014	0.0008	0.0008
	Fluid	0.0075	0.4077	0.0591	0.1507	0.0311	0.1699	0.1740
	$\log K_{\text{DB}}$	0.5932	0.0000	-1.3001	-2.5582	-1.7129	-2.6616	-2.6720
	$\log K_{\text{DN}}$	0.5055	0.0000	-1.2777	-2.5358	-1.7413	-2.5692	-2.5797
CL14	Clinochlore	0.0648	0.9189	0.0090	0.0014	0.0034	0.0016	0.0010
	Fluid	0.0060	0.4168	0.0593	0.1517	0.0309	0.1657	0.1696
	$\log K_{\text{DB}}$	0.6876	0.0000	-1.1636	-2.3680	-1.3026	-2.3606	-2.5927
	$\log K_{\text{DN}}$	0.6013	0.0000	-1.1392	-2.3435	-1.3292	-2.2658	-2.5010



ピストンシリンダ型高圧反応装置の取り扱いマニュアル

内田悦生・加藤陽介・多島良

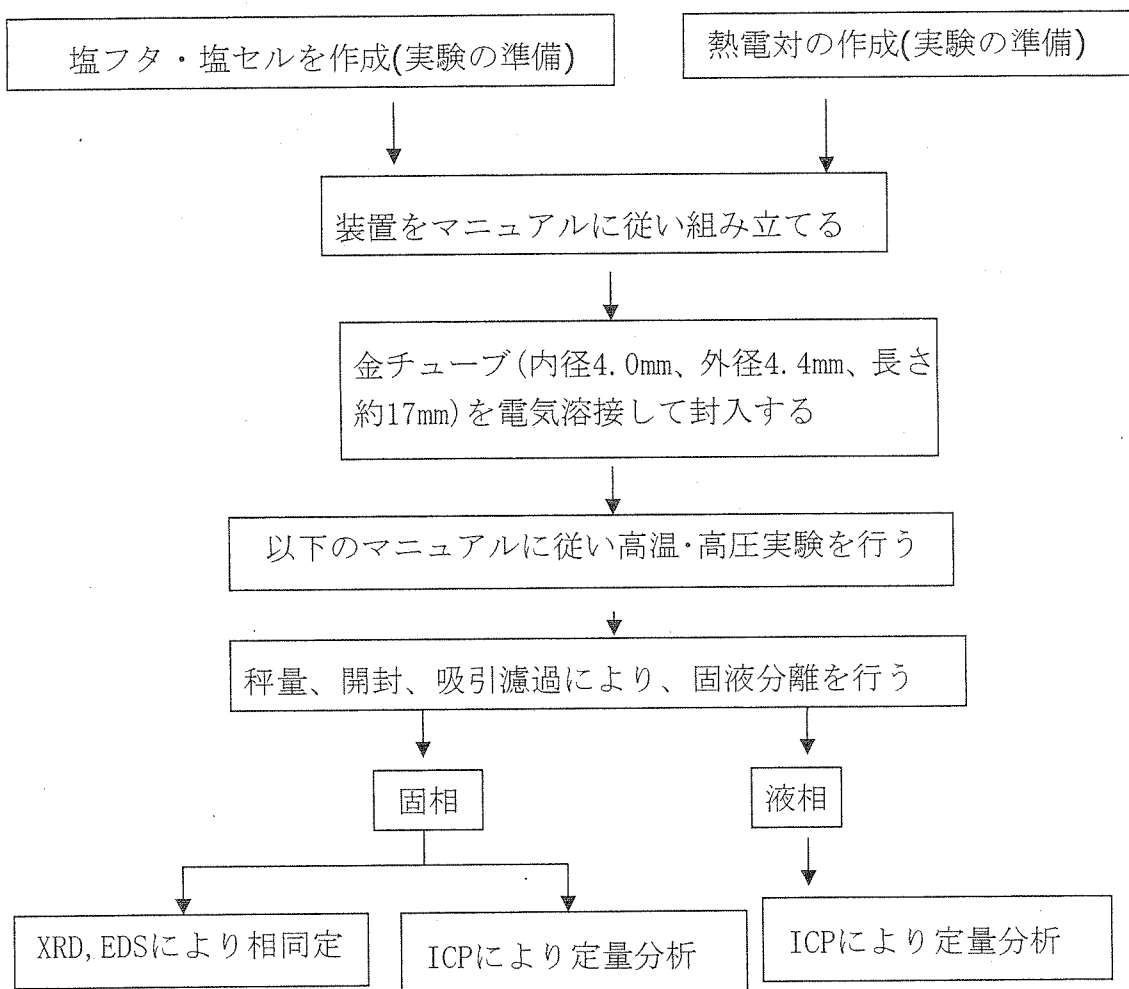
従来、当研究室では、テストチューブ型高圧反応容器を用いて鉱物・岩石と塩化物水溶液間における元素分配実験を行ってきた。テストチューブ型高圧反応容器は、使い勝手の良い高圧反応容器であるが、一般的には、1kb、800℃の温度・圧力条件が限界である。当研究室では今まで主として1kb、500～800℃において上記の元素分配実験を行い、特に温度依存性に関して実験を行ってきた。温度は元素分配に大きな影響を持つが、それと同時に圧力も大きな影響を及ぼすことが、従来の研究から推定される。そこで、高圧における実験を進める目的で本研究では Depths of the Earth Company 社製のピストンシリンダ型高圧反応装置を導入した。しかしながら、装置そのものの不良があり、本装置が米国製であることもあり、その改善に多大な時間を必要とした。さらに装置が正常に動くようになってからも、実験に使用する各種消耗品のサイズにバラツキがあり、実験に困難を伴った。消耗品に関するこのような不具合の改善および塩セル作製用の治具の変更にもかなりの時間を要し、実験ができるようになるまでに3年近くの時間を要した。このように、ピストンシリンダ型高圧反応装置を用いた実験はやっと端緒についたばかりであり、実験結果が出始めた状況である。このことから、ここでは本装置を動かすにあたり、必要となる実験操作のマニュアルを添付することとした。本装置の使用にあたり、いろいろと工夫が必要であるが、このマニュアルが今後この装置を用いて実験を行う研究者の手助けとなれば幸いである。



Depths of the Earth Company のピストンシリンダ型高圧反応装置

1. 実験の流れ

この装置を使用するにあたり、今までとは実験の流れが異なってくるので新しい実験の流れを簡単にまとめたものを以下にフローチャートにして示す。



2. 金チューブの溶接

- ① 内径 4.0mm、外径 4.4mm、長さが最終的(両側溶接後)に 16mm 以下になるように金チューブを切断する。(準備段階では、もう少し長めに切っておいても構わない)
- ② ガスバーナーで金チューブを真っ赤になるまで熱する。(あまり長く熱する

と溶けてしまうので注意する)

- ③ 金チューブの下側をニッパー、ペンチを使用して三又にする。(このとき、ペンチの先を使ってチューブを閉じると金チューブに穴が開いてしまうのでペンチの腹を使ってチューブを閉じること。また、三又を鋭角にしすぎると体積のロスが大きいので注意。)
- ④ 溶接を行う。(このときの電圧は 60 後半～70V 位にすると溶接しやすい。ただ、これはあくまで目安であるので経験的に電圧は調節すること)
- ⑤ 固相・液相を目的の量入れる。
- ⑥ もう一方を溶接する。(こちら側の溶接は一文字に閉じて行う。しかし、金チューブの長さが短いためその分液相が蒸発しやすいのでしっかりチューブを氷水で冷やすこと。コインなどを使って高さを調節すると良い。また、溶接の電圧の目安は 75～85V 位が良い)
- ⑦ 乾燥炉に入れてその後重さが減っていないことを確認したら、角型の金槌を使ってなるべく金チューブが自立するように底を平らにする。

3. 塩フタ (Salt Plug) の作り方

- ① まず、必要な部品 (salt plug base、salt plug piston、salt plug die) を整理する。(Photo 1)

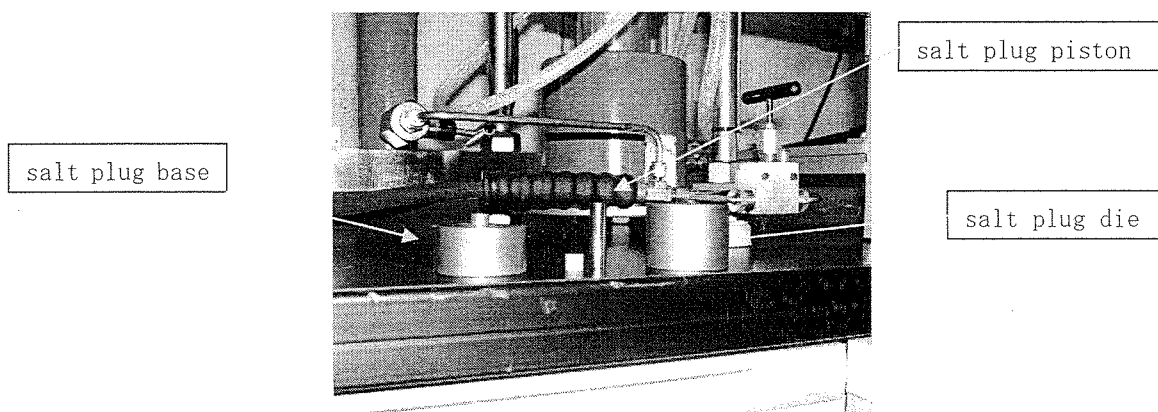


Photo 1

- ② 塩 (4mm 厚で 0.6g) をはかり、乳鉢で塊がなくなるまですりつぶす。(すりつぶすのは大まかで良い)

- ③ Fig. 17 や Photo 2 のように道具を組み立てる（使用前に塗ってあった油をふき取る）。その際、焼きつきを防ぐため接触部にモリコート（HP300XP、ダウコーニング社製）を薄く塗り、筒とすり合わせる。

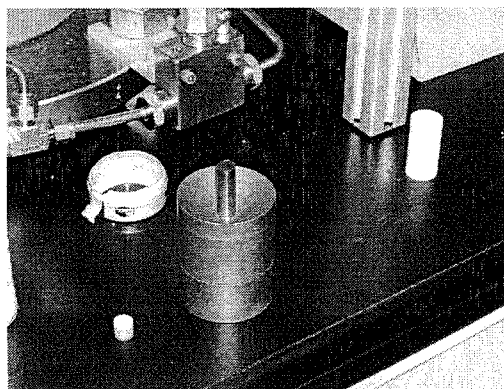
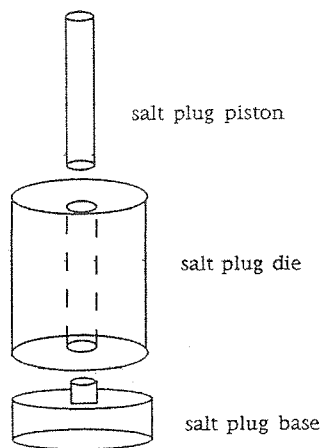


Figure 17

Photo 2

- ④ 塩を組み立てた装置にいれ、木槌でたたき空気を抜く。上から salt plug piston を入れ、U型のかさ上げ台をエクストラクションラムに載せ、その上に上記装置を載せる。
- ⑤ ハンドポンプのバルブおよびメインラムのバルブを閉め、エクストラクションラムのバルブを開ける。安全カバーを設置。
- ⑥ ポンプを押していくと試料台があがってくる。(Photo 3)

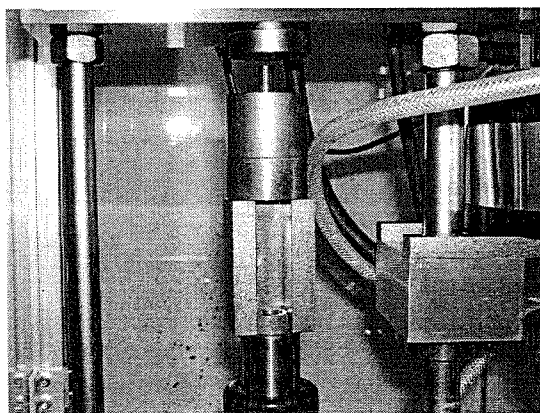


Photo 3

- ⑦ 圧力を 1500psi まであげ、一分間保持。

- ⑧ ハンドポンプのバルブを開けて圧力を落とし、salt plug base (Photo 4) をとりはずし、エクストラクションラムにU字型のブロックをセットし、その上に Fig. 17 から salt plug base を取り除いた装置を載せて圧力をかけ塩のフタが落ちるまでハンドポンプの圧力をかける。上部にジグがぶつからないように注意。落ちたらハンドポンプのバルブを開けて圧力を落とす。

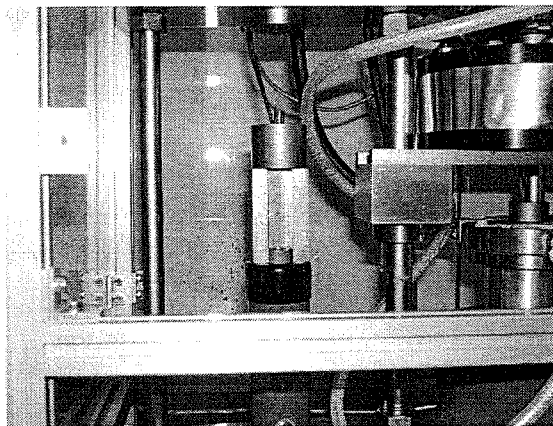


Photo 4

- ⑨ 塩のフタを 800°C で 1 時間ぐらい加熱し、結晶化させる。
⑩ 使用した型に油（クレ 5-56 等、錆どめ）を塗り、デシケータに保存。（使用時には油を拭く）

(完成した塩フタ、Photo 5)

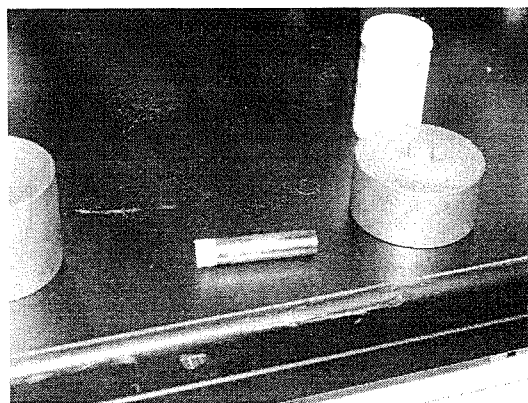


Photo 5

4. 塩筒 (Salt Sleeve) の作り方

- ① まず、必要な部品(左から Cylinder die、Mandrill support、Piston、Mandrill、guide-ring)を整理する。(Photo 6)

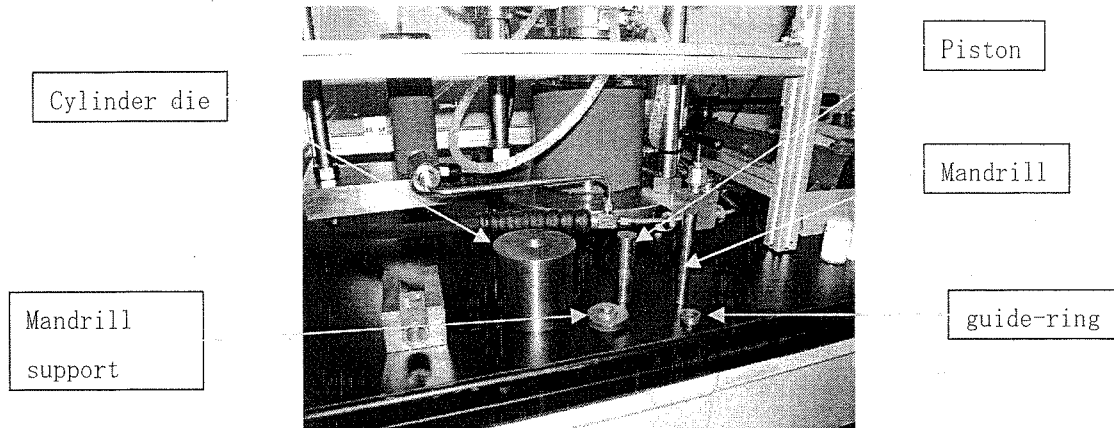


Photo 6

- ② 塩(33mm厚で7.5g)をはかり、乳鉢で塊がなくなるまで砕く。
③ Fig. 21、22のように道具を組み立てる。(photo 7) その際、焼きつきを防ぐため接触部にモリコートを薄く塗っておく。

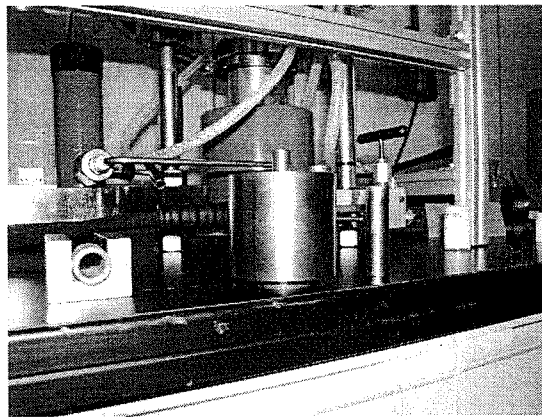


Photo 7

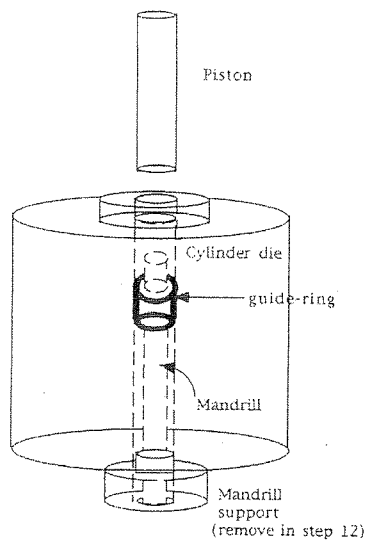


Figure 21

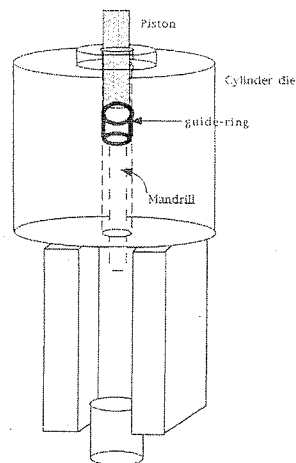


Figure 22: Schematic diagram of salt-cell die components in extraction configuration.

- ④ 塩を組み立てた装置にいれ、guide ring をセットする。このとき木槌で叩き空気を抜く。
- ⑤ 一度Piston を使って、手で下に押し込む。(下のリングを手で押さえながら)
- ⑥ 円形の台をエクストラクションラムにセットした後、塩フタのときと同様に試料台にセットする。(photo 8) (下の台は小さいものを使用)

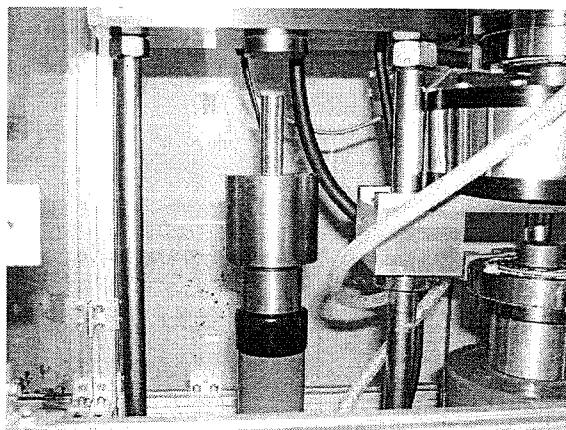


Photo 8

- ⑦ 塩フタのときと同様に加圧。(1500psi、1分間保持)
- ⑧ 減圧し、ジグを取り出してから Mandrill support を取り外す。(Mandrill support が外れにくい場合は、Piston ごと上から木槌で叩くとよい)。Mandrill support の代わりにU字型のブロックをのせ、その上にジグを載せる。(ピストンがU字型ブロックとぶつからないよう注意)

- ⑨ 塩フタのときと同様に加圧し、塩筒 (salt sleeve) を取り出す。筒は縦に置くようにする。 (塩筒は横にすると楕円に変形するため) その際ピストン等がぶつからないように注意する (photo 9)。

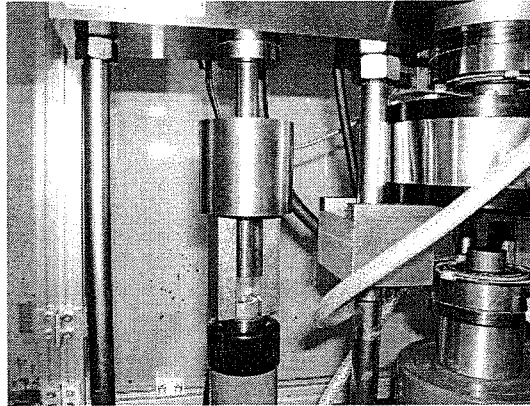


Photo 9

- ⑩ 塩フタを800度で4時間ぐらい加熱し、結晶化させる。電気炉の中で塩筒は常に縦に置くようにする。 (横にすると楕円に変形するため)
- ⑪ 使用した型に油 (クレ5-56等、錆止め) を塗りデシケータに保存。(使用時には油を拭く)

5. 電気炉の使い方

- ① ON/スタンバイを押す。
- ② ▲でコース6を選択。
- ③ ノーマルボタンを押す。
- ④ 自動的に目的温度まで上昇する。(800℃)
- ⑤ 4時間経つとブザーが鳴るので、その後OK/パスを数回押してプログラムを終了させる。
- ⑥ ON/スタンバイを押して電源を切る。

6. ピストンシリンダ型高圧装置の使い方

- ① 実験に必要な消耗部品を切断する。Alumina insulator は $39 \pm 2\text{mm}$ 、MgO の丸棒は約 4mm、ガラス丸棒をガラスフタ+塩フタで約 4mm になるように切断する。
- ② 熱電対の作製。(Fig. 4~6)
 - i) 約 50cm のクロメル線、アルメル線(thermocouple wires)をそれぞれ赤と黒の teflon insulation に通す。
 - ii) 上記 2 本の thermocouple wires を Alumina insulator ($39\text{mm} \pm 2\text{mm}$) の二本の穴(並んだ 2 つの穴)に通して、先端 5~10mm 程度を対角線上の Alumina insulator の穴にクロスさせる様に入れる。
 - iii) Alumina insulator の先を壁等硬い物に押しつけて二本の thermocouple wires がしっかりと接触するようにさせる。この時 teflon insulation と Alumina insulator との接触部分に隙間ができないように注意する。(隙間があると正確な温度測定ができなくなる可能性がある)
 - iv) 熱電対をターミナルに固定し、温度コントローラーのコントロールスイッチをいれる。この時常温を示しているか確かめる。また、熱電対の先端をライター等であぶり、温度が上昇し正しく作動していることを確認する。

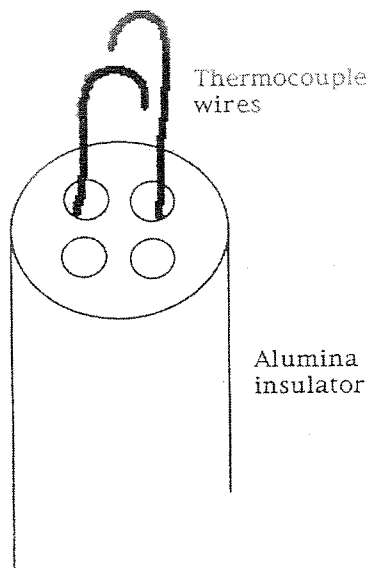


Fig. 4

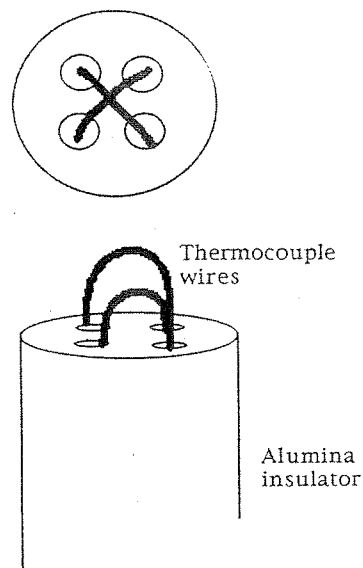


Fig. 5

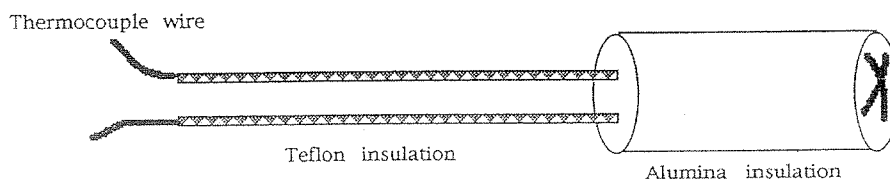


Fig. 6

③ 試料部分を Fig. 7 のように組み立てる。使用部品は Base plug support block、Base plug support block insulator、Base plug、Base plug insulator、Crushable magnesia bushing、Alumina thermocouple insulator、Graphite furnace、Alumina disk、Glass furnace insulator、Crushed glass、Salt sleeve、Glass rod、Salt plug、Lead foil、試料 capsule、Graphite plate、およびアルミナセメント充填用に作成したアルミ筒である。(Photo 10)

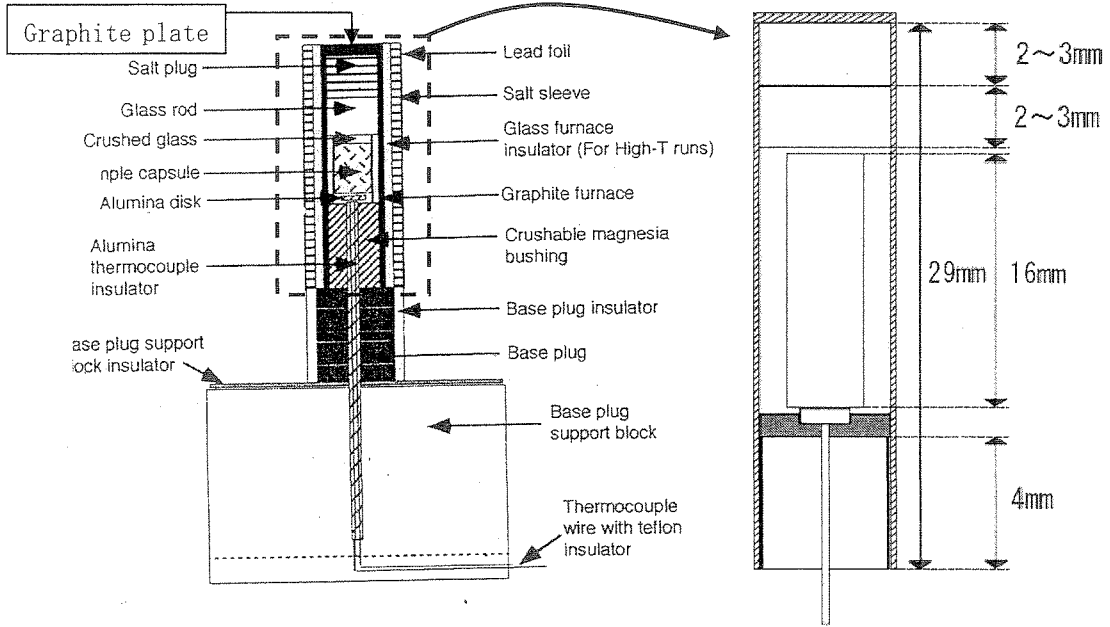


Fig. 7

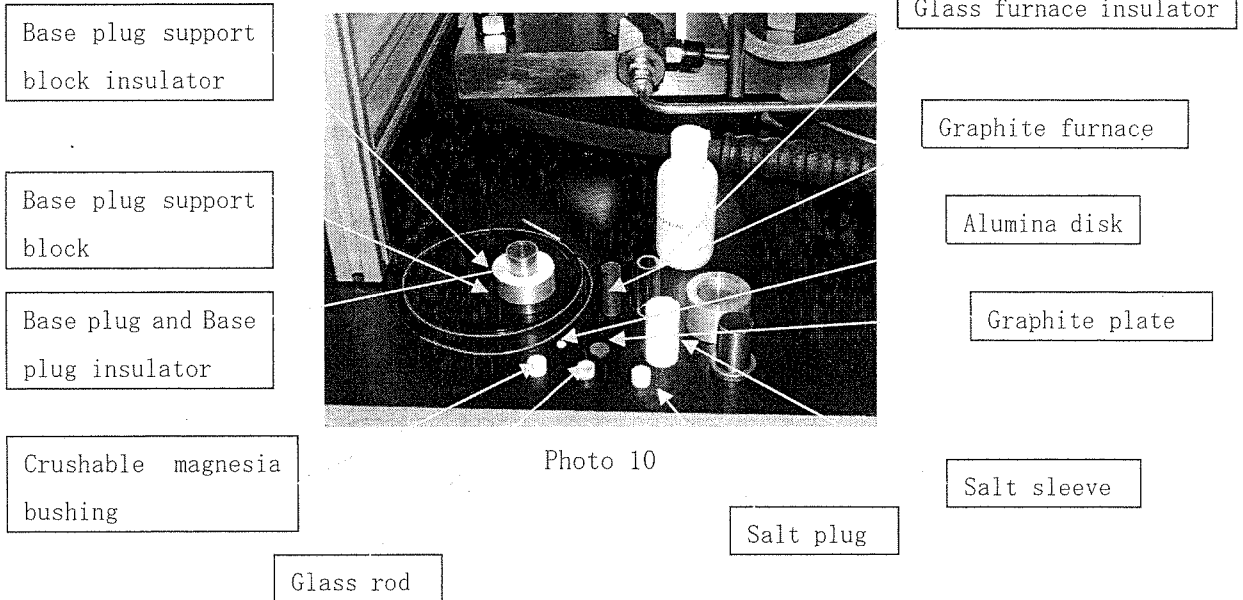


Photo 10

*注意①：クロメル線とアルメル線が熱伝対の先端以外で接触していないよう、実験の各段階で注意すること。

*注意②：組み立て開始後は Graphite furnace が Base plug insulator から持ち上げられないように注意すること。

- i) 実際に組み立てる前に、Crushable magnesia bushing、試料 capsule、Glass rod、Salt plug が Graphite furnace に入るように整形する。

Crushable magnesia bushing: 紙やすりで高さを 4mm 程度に削り、上面円周の角も削り落とす。

試料 capsule: 先端の側面をラジオペンチなどで内側に曲げる。

Glass rod、Salt plug: Graphite furnace に入らない場合は、紙やすりで削って径を小さくする。

- ii) Base plug support block に①で作った熱電対を下から差し込む（余分に出しておいて、あとで上から押し込んだほうが良い）。熱電対の下側は溝から出しておく。(Photo 11)

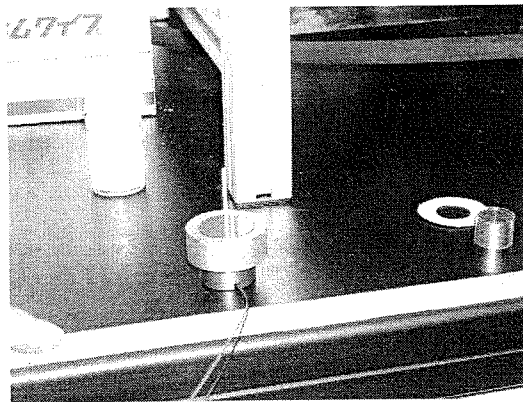


Photo 11

- iii) i) の上に、Base Plug support block insulator、Crushable magnesia bushing (4mm 厚) をのせる。(Photo12)

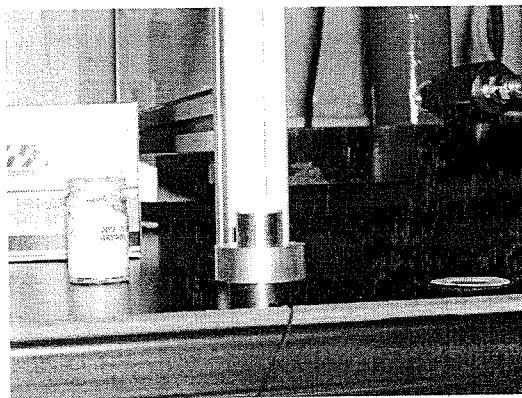


Photo 12

- iv) 熱電対の先が 1~2mm 程度突き出るように、上から押し込む。(テフロンケースと Alumina insulator の間に隙間ができないように注意) (Photo13)

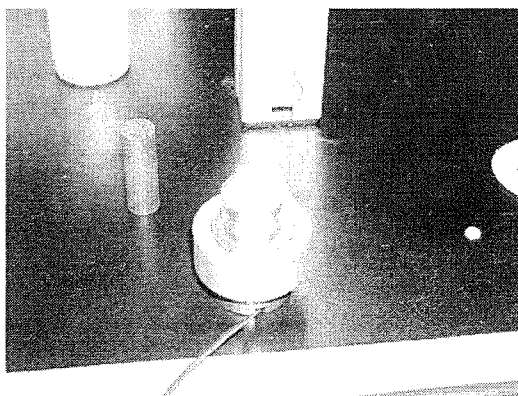


Photo 13

- v) Alumina disk を熱電対の上に乗せて安定させるため、アルミナセメント(水で飽和させたもの)を MgO 片の上に盛り (Photo14)、Alumina disk を上にのせる。

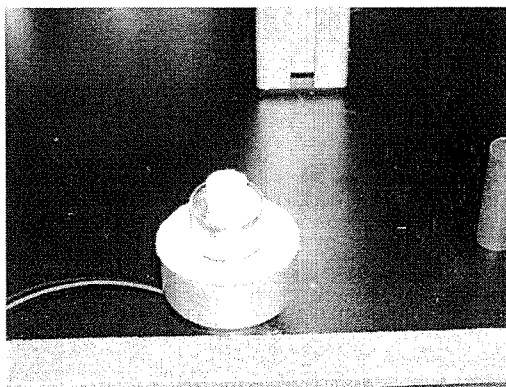


Photo 14

- vi) 上に Graphite furnace をのせ、アルミ筒を内側にセットし、その中に金カプセルを入れる。(Photo 15)

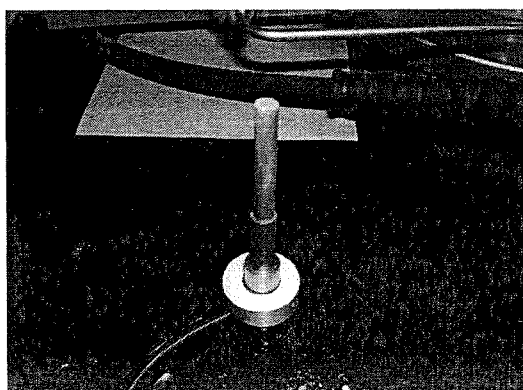


Photo 15

- vii) アルミ筒内にアルミナセメントを入れ、アルミ筒を上下させながら粉末をつめてい

く。

- viii) アルミ筒を抜き、金チューブと Graphite furnace が接触しないようピンセットでつまみながら隙間にさらにアルミナセメントを詰めていく。(スパチュラで圧縮しながら接触がないことを確認するとよい) (Photo 16)

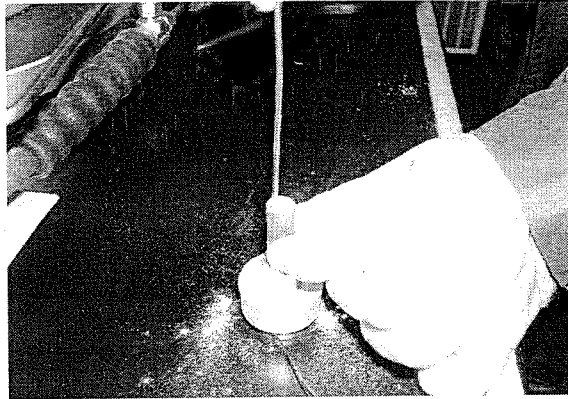


Photo 16

- ix) Graphite furnace の周りに Glass furnace insulator をかぶせてから Glass rod、Salt plug を順に入れ、上に Graphite plate を乗せる。この時、Graphite furnace から Salt plug がはみ出ないよう高さを合わせる。(Salt plug を紙やすりで削って高さを調整する) (Photo 17)

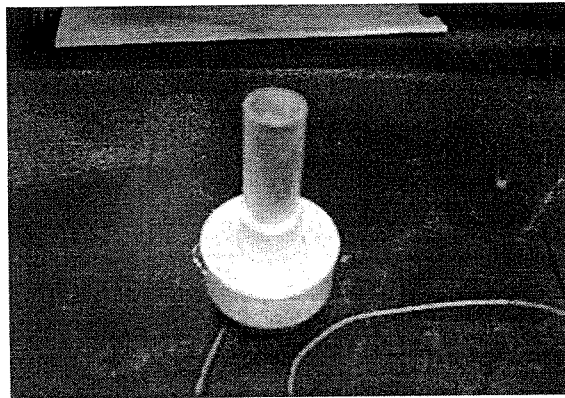


Photo 17

- x) Salt sleeve は上面円周の角を紙やすりで削り、Lead foil (長さ 58mm) を周囲に巻く。(一周弱) (試料部にはかぶせない)

- ④ 高圧反応容器に③で組み立てたものをセットする。(Photo 18)

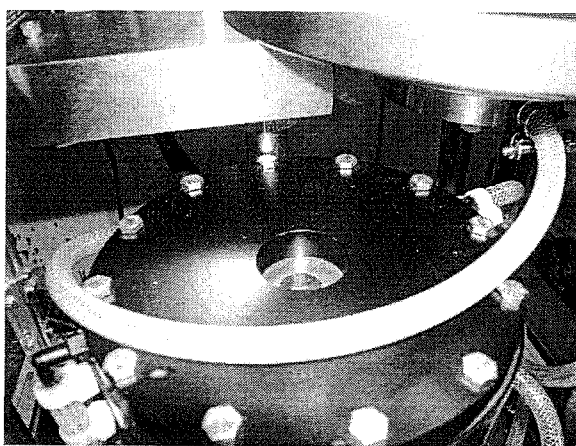


Photo 18

- i) 反応容器の下側のベークライト製スライドを手前に引く。
- ii) Lead foil を巻いた Salt sleeve を上から反応容器に差し込む。(③で角を削った方を先に入れる)
- iii) ③を反応容器の下から入れ、ベークライト製スライドを元にもどす。(上からのぞきながら行なうとよい) (Photo 19)

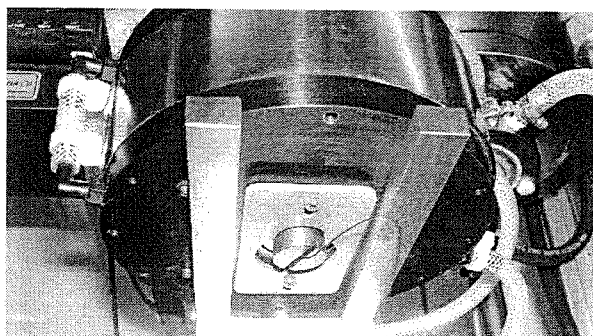


Photo 19

- iv) 反応容器の上側から③の上に Piston を入れ、そのうえに Piston support block を

のせる。Pistonにはあらかじめモリコートを塗っておく。(Photo 20)

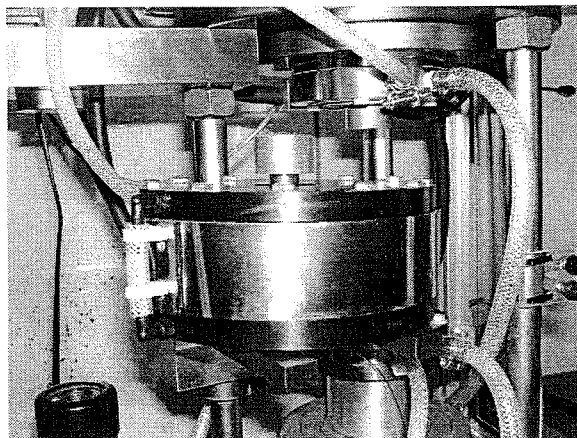


Photo 20

v) 反応容器を左回りに回し、定位置に置く。ラムをハンドポンプで上昇させ、中心を合わせる。この時、熱電対が Base Plug Support block の溝にくるように注意する。
(Photo 21)

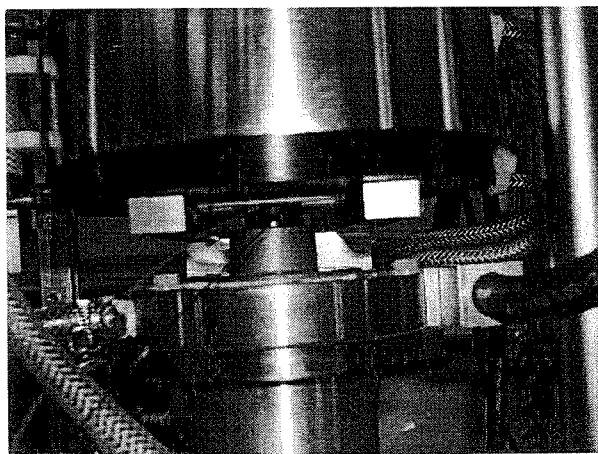


Photo 21

vi) 熱電対をターミナルに付ける。(Photo 22)

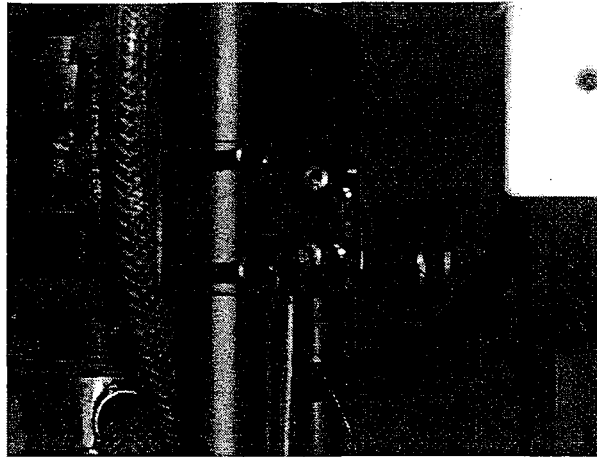


Photo 22

④ 加圧する。

- i) ハンドポンプバルブおよびエクストラクションバルブを閉め、メインラムバルブを開ける。
- ii) 徐々に加圧し、上端を接触させる。安全カバーを取り付ける。圧力はデジタルメーターで確認。
- iii) 目標の圧力まで圧力を上げていく。このとき、ゆっくりと加圧することで静水圧がかかるように意識すること。
- iv) メインラムバルブを閉める。

⑤ 冷却装置作動 *夏場などは一、二時間早めにつけておく。

- i) 冷却装置のブレーカー（右側側面）を入れる。正面の電源スイッチをいれる。
- ii) セットスイッチを押し、△スイッチで温度設定（大体20度くらい）の後、セットスイッチをまた押す。
- iii) Run スwitchを押し、ポンプスイッチを押す。

* 止める時はポンプスイッチ⇒ストップ⇒電源 off⇒ブレーカーoff

※時折水の量やフィルターの具合をチェック。水は年一回くらい変えること。

※自動冷却が On になっているときは温度の LED が点滅している。

⑥ 昇温

- i) 温度コントローラーの電源（右端）を入れ(上にあげる)、Relay ボタンを On にする。
- ii) 出力△ボタンを 0.5 ずつあげ、Enter ボタンを押し温度を上げていく。(出力 5.5 くらいから温度が上がり始める。昇温速度が 1°C/s 程度以下のスピードになったら出力を 0.5 ずつ上げていく。)

※温度コントローラーの故障につながるので、あまり急に出力を上げすぎないこと。

- iii) 温度上昇とともに圧力が変化していくので、途中で圧力を調節しつつ目標温度まで温度を上げる。なお、出力が 10 で温度が 250°C に達しない場合は組み立てのミスや

熱伝対の接触不良を疑うべきである。

iv) 温度と圧力が安定するまでは定期的にチェックをする。

以下に、温度と出力の目安を示す。

温度(°C)	出力
400	12.5
500	14.5
600	16.0
700	17.0
800	18.5

また、装置全体図を Fig. 14 に示す。

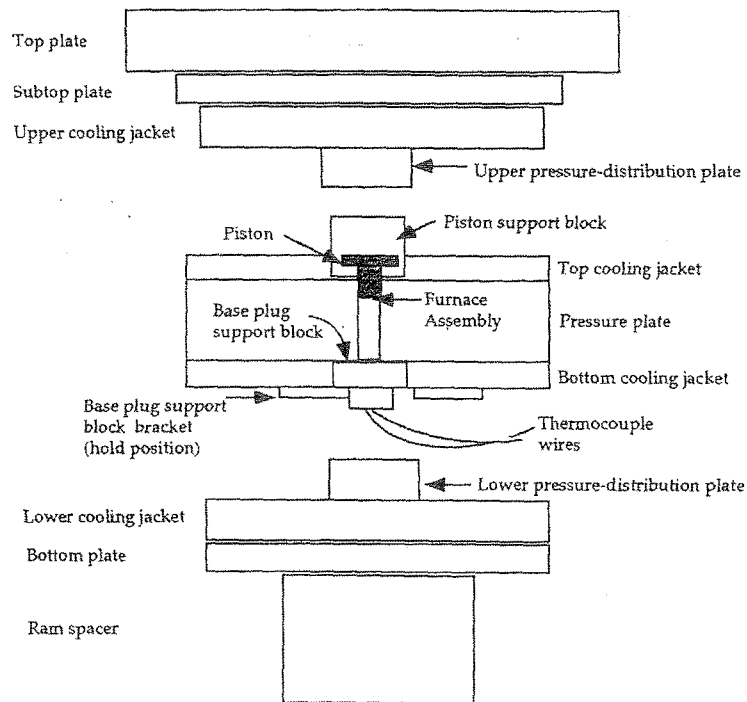


Figure 14: Schematic diagram of Run Position.

7. 高圧炉からの取り出し方

- ① 取り出すのに必要な部品 (Extraction tube、Extraction plunger support bushing、Extraction piston safety sleeve、Extraction piston) を用意する。(Photo 23)

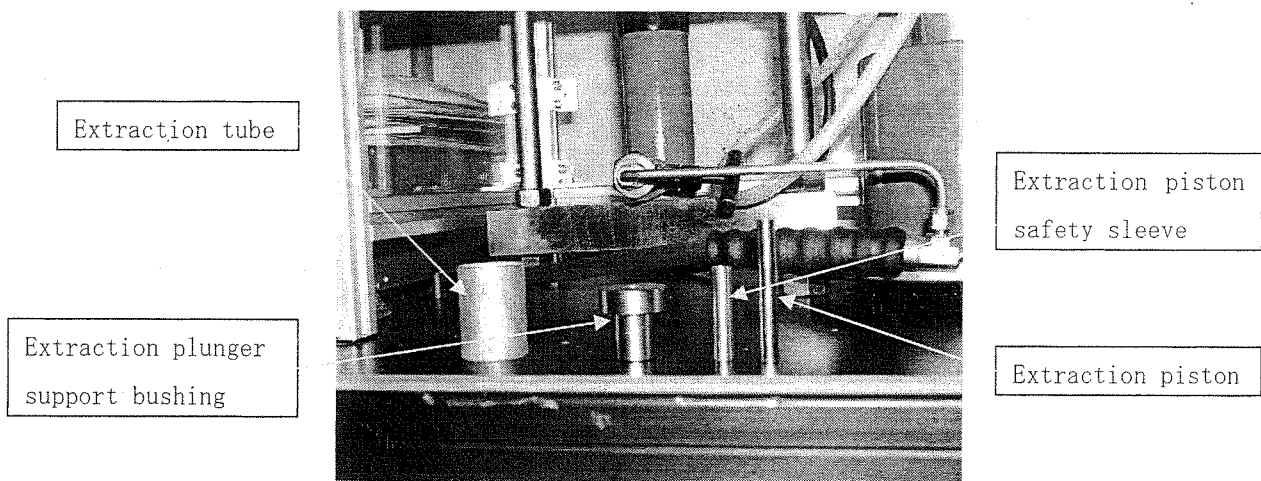


Photo 23

② 取り出すときの装置の全体図を Fig. 15 に示す。

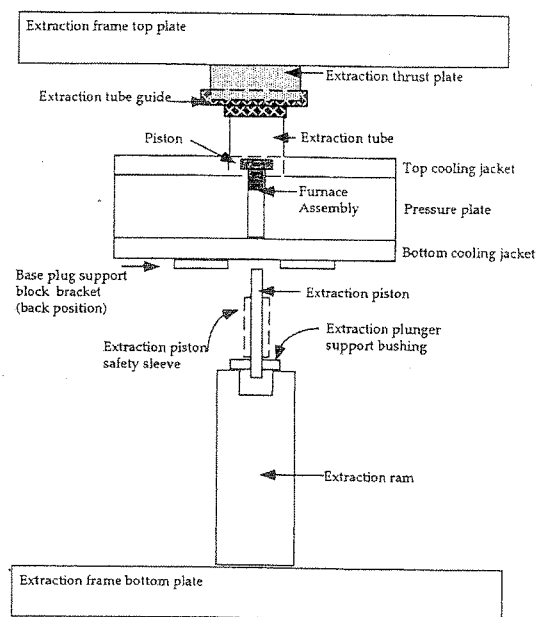


Figure 15: Schematic Diagram of Recovering an experiment using the Extraction Ram

- ③ Relay スイッチを off にする。温度が急激に下がると共に圧力も下がっていくので、ハンドポンプを押して圧力を保つ。60℃位に下がるまで待つ。(機械の故障を防ぐため温度コントローラーの出力を 0 に下げて Enter してから電源を切るようにする)
- ④ 60℃に下がったらハンドポンプバルブを開けて減圧する。(メインバルブを閉めておいて、ハンドポンプバルブを開け、その後メインバルブでゆっくり減圧し、調整し

たほうが良い)

- ⑤ 熱電対をはずす。
- ⑥ 反応容器を手前（右まわり）に回す。
- ⑦ ピストンガイドをとる。
- ⑧ ベーク板を完全に手前に引くと、Base Plug Support block（支持ブロック）が下がってくるので、熱電対を根元から Alumina insulator ごとニッパーで切る。（残りの熱電対は再利用できるので、出来るだけ長めに切ること）
- ⑨ Extraction tube を高圧容器の上のせ、エクストラクションラム上に回して移動させる。
- ⑩ ベーク板を完全に引き水冷ジャケットと外周が一致するようにする。
- ⑪ エクストラクションラムに Extraction plunger support bushing と Extraction piston をセットする。(Photo 24)

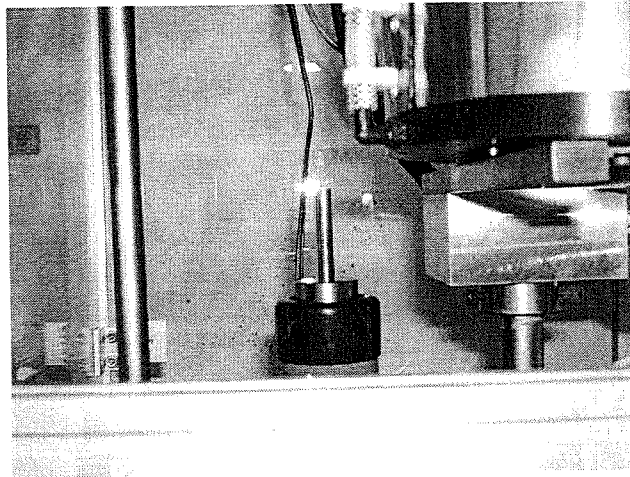


Photo 24

- ⑫ メインバルブおよびハンドポンプのバルブを閉め、エクストラクションバルブを開け加圧していく。その際、Extraction piston が試料の中心に合うよう手鏡で確認する。 Extraction tube が上端につくまで手を添えながら加圧する。 (Photo 25)

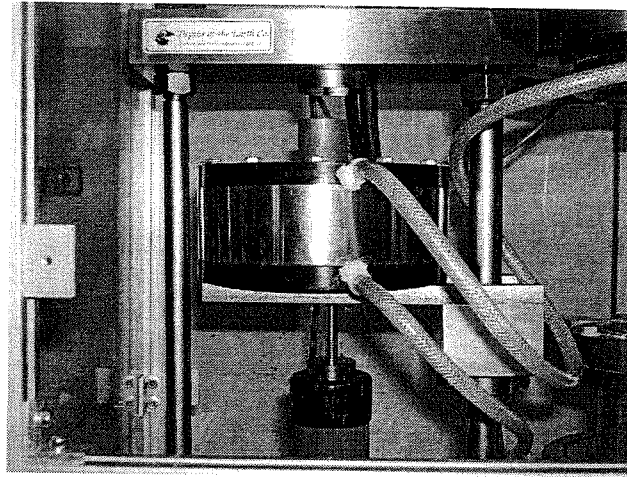


Photo 25

- ⑬ 高圧反応容器上部のピストンが上端に当たるまで加圧したら、(急に圧力が上がりだす所) 一度減圧する。
- ⑭ Extraction plunger support bushing と Extraction piston を取り除いた後、高圧反応容器を手前に引き、Piston を取り出す。(Photo 26)

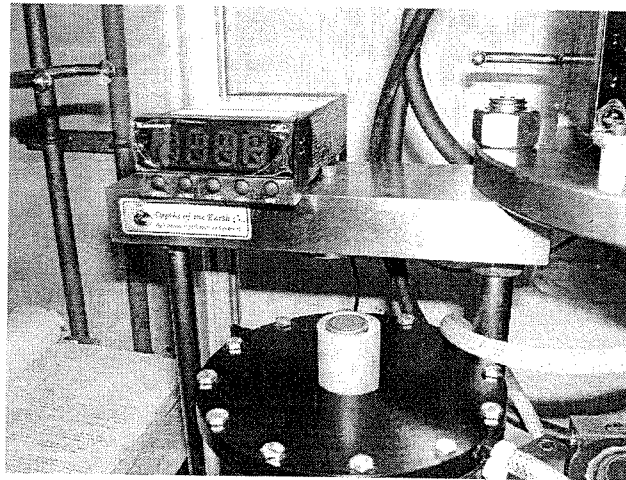


Photo 26

- ⑮ 再度、エクストラクションラムに同様な方法でセットして加圧する。試料が完全に押し出されるまで数回に分けて圧力をかけていく。(最大値 3500psi、これ以上圧力をかけないように注意。ただどうしても取れない場合は許可を得た上で 4000psi まで圧力をかける)
- ⑯ 試料を取り出す。
- ⑰ 掃除