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 (Chiyoko 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

1. 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) $\text{Fe}^{2+}\text{Fe}_3^{2+}\text{O}_4$ (磁鉄鉱)—(Mg^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+}) Cl_2 - H_2O

(2) MgAl_2O_4 (スピネル)—(Mg^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+}) Cl_2 - H_2O

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 Mg^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , 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 MgCl_2 , MnCl_2 , FeCl_2 , CoCl_2 , NiCl_2 , ZnCl_2 水溶液を等量混ぜた水溶液を, 固相出発物質に ($\text{Fe}_{0.92}$, $\text{Mn}_{0.02}$, $\text{MgO}_{0.02}$, $\text{NiO}_{0.02}$, $\text{CoO}_{0.02}$) $\cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ 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 MnCl_2 , FeCl_2 , CoCl_2 , NiCl_2 , 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, 圧力はハイゼージを用いて測定した。

Table 1. Experimental conditions in the system FeFe_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
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: ($\text{Fe}_{0.92}\text{Mn}_{0.02}\text{Mg}_{0.02}\text{Ni}_{0.02}\text{Co}_{0.02}$) Fe_2O_3

**Mt-01-24: CaCl_2 : MnCl_2 : FeCl_2 : CoCl_2 : NiCl_2 : ZnCl_2
= 1 : 1 : 1 : 1 : 1 : 1,

Mt-25, 27, 29, 31: FeCl_2 : ZnCl_2 = 5 : 1,

Mt-26, 28, 30, 32: FeCl_2 : ZnCl_2 = 7 : 1

Table 2. Experimental conditions in the system MgAl_2O_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
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

* $\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{MgO} = 1 : 1$ ** $\text{MnCl}_2 : \text{FeCl}_2 : \text{CoCl}_2 : \text{NiCl}_2 : \text{ZnCl}_2 = 10 : 1 : 1 : 1 : 1$

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: $0.45 \mu\text{m}$)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 $10 \sim 50 \mu\text{m}$ 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, $600 \sim 800^\circ\text{C}$ においては, スピネル 1 相のみが生成されたが, 500°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°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 $2 \sim 4 \mu\text{m}$ 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

$$K_{PB}(\text{Mt}) = \left(\frac{X_{\text{MeFe}_2\text{O}_4}}{X_{\text{FeFe}_2\text{O}_4}} \right) / \left(\frac{\chi_{\Sigma\text{Me}_f}}{\chi_{\Sigma\text{Me}_i}} \right) \quad (3)$$

$$K_{PB}(\text{Sp}) = \left(\frac{X_{\text{MeAl}_2\text{O}_4}}{X_{\text{MgAl}_2\text{O}_4}} \right) / \left(\frac{\chi_{\Sigma\text{Me}_f}}{\chi_{\Sigma\text{Mg}_i}} \right) \quad (4)$$

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, $\chi_{\Sigma i f}$ 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。

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

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

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 Zn^{2+} 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 Zn^{2+} 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、 Zn^{2+} 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 $MgCl_2$ 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 $MgCl_2^{\circ}{}_{aq}$, $MgCl^+{}_{aq}$, $Mg^{2+}{}_{aq}$ の状態で溶存しており、 $MgCl_3^-{}_{aq}$ 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、 $MeCl_2$ (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 $MeCl_2^{\circ}{}_{aq}$ として存在するが、 $MgCl_2$ 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 $MeCl_3^{\circ}{}_{aq}$ 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 $\text{MgCl}_2^{\circ}\text{aq}$, MgCl^+aq , Mg^{2+}aq , MeCl_3^-aq , $\text{MeCl}_2^{\circ}\text{aq}$, 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。

$$\sum m_{\text{Mg},f} = m(\text{Mg}^{2+}\text{aq}) + m(\text{MgCl}^+\text{aq}) + m(\text{MgCl}_2^{\circ}\text{aq}) \quad (10)$$

$$\sum m_{\text{Me},f} = m(\text{MeCl}_2^{\circ}\text{aq}) + m(\text{MeCl}_3^-\text{aq}) \quad (11)$$

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

$$\sum m_{\text{Cl},f} = m(\text{Cl}^-\text{aq}) + m(\text{MgCl}^+\text{aq}) + 2m(\text{MgCl}_2^{\circ}\text{aq}) + 2m(\text{MeCl}_2^{\circ}\text{aq}) + 3m(\text{MeCl}_3^-\text{aq}) \div 2 \quad (12)$$

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

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

$$K(\text{MeCl}_3^-\text{aq}) = a(\text{MeCl}_3^-\text{aq}) / \{a(\text{MeCl}_2^{\circ}\text{aq}) \cdot a(\text{Cl}^-\text{aq})\} \quad (15)$$

ここで、 $\sum m_{i,f}$ 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。 $\text{MgCl}_2^{\circ}\text{aq}$ 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。

$$K_{PN}(\text{Mt}) = \left(\frac{X_{\text{MeFe}_2\text{O}_4}}{X_{\text{FeFe}_2\text{O}_4}} \right) / \left(\frac{m_{\text{MeCl}_2^{\circ}}}{m_{\text{FeCl}_2^{\circ}}} \right) \quad (16)$$

$$K_{PN}(\text{Sp}) = \left(\frac{X_{\text{MeAl}_2\text{O}_3}}{X_{\text{MgAl}_2\text{O}_3}} \right) / \left(\frac{m_{\text{MeCl}_2^{\circ}}}{m_{\text{MgCl}_2^{\circ}}} \right) \quad (17)$$

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, $\text{MeCl}_3\text{-aq}$ 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値 ($\log K_{PN}$) 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

(I) 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: $\text{Ni}^{2+} > \text{Co}^{2+} > \text{Fe}^{2+} > \text{Mg}^{2+} > \text{Mn}^{2+} \geq \text{Zn}^{2+}$

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

(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費 (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 $\text{MnO}-\text{SiO}_2-\text{HCl}-\text{H}_2\text{O}$. *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 $\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{H}_2-\text{H}_2\text{O}-\text{HCl}$. *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 $\text{CaSiO}_3-\text{MnSiO}_3-(\text{Ca}, \text{Mn})\text{Cl}_2-\text{H}_2\text{O}$ 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 $\text{NiO}-\text{H}_2\text{O}-\text{HCl}$. *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—, 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 $\text{CaWO}_4-\text{FeWO}_4-\text{MnWO}_4$ 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.