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) - $KCl \cdot (Ni^{2+}, Mg^{2+}, Co^{2+}, Zn^{2+}, Fe^{2+}, Mn^{2+}, Ca^{2+}, Sr^{2+}) Cl_2 \cdot H_2O$ 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:

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

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 Schullien (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 $K_2Mg_6Al_2Si_6O_{20}(OH)_4 \cdot KCl \cdot MgCl_2 \cdot H_2O$ 系において、理想化学組成 $K_2Mg_6Al_2Si_6O_{20}(OH)_4$ 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 °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 の金チューブに上記固相出発物質約 20 mg と各種組成比を持つ上記

$KCl \cdot MgCl_2$ 反応溶液 20 μ l 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 °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、圧力はハイゼゲ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、内容物を蒸留水でピーカー中に洗い出し、0.45 μ m 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 μ m 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 °C	Solid mg	Solution (μ l)	
				KCl*	MgCl ₂ **
Phl20	3	800	20.5	18	2
Phl25	3	800	22.7	18	2
Phl21	3	800	20.5	16	4
Phl26	3	800	18.7	16	4
Phl22	3	800	20.5	14	6
Phl27	3	800	21.5	14	6
Phl23	3	800	19.7	12	8
Phl28	3	800	22.3	12	8
Phl24	3	800	23.2	10	10
Phl29	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	
Phl20	1.99	5.90	1.97	6.03	0.2520
Phl25	2.04	6.05	2.04	5.92	0.2522
Phl21	2.01	5.90	1.95	6.07	0.2541
Phl26	1.98	6.02	1.96	6.10	0.2478
Phl22	1.95	5.95	2.15	5.96	0.2468
Phl27	1.90	5.88	2.09	5.88	0.2442
Phl23	1.87	5.85	2.19	6.04	0.2426
Phl28	1.89	6.10	2.14	6.12	0.2365
Phl24	1.82	5.94	2.06	6.05	0.2345
Phl29	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.

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.

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

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 $\text{Ni}^{2+}:\text{Co}^{2+}:\text{Zn}^{2+}:\text{Fe}^{2+}:\text{Mn}^{2+}:\text{Ca}^{2+}:\text{Sr}^{2+}$ 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 $K_{PB}(Phl)$ は次のように書ける。

$$K_{PB}(Phl) = \left(\frac{X_{1/6K_2Me_6Al_2Si_6O_{20}(OH)_4}}{X_{1/6K_2Mg_6Al_2Si_6O_{20}(OH)_4}} \right)_{Phl} \bigg/ \left(\frac{m_{Me}}{m_{Mg}} \right)_{aq} \quad (2)$$

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. $\log K_{PN}$ (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。

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

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 trisiliques, 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.