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)*

The simultaneous partitioning of the divalent cations of Ni^{2+} , Mg^{2+} , Co^{2+} , Zn^{2+} , Fe^{2+} , Mn^{2+} and Ca^{2+} between talc or chlorite (clinocllore) and 2M aqueous chloride solutions was investigated experimentally in the temperature range of 500 to 700 °C, 1 kbar. The PC-IR curves both for talc and chlorite have a peak near Mg^{2+} . Zn^{2+} shows a negative deviation as with other minerals with an octahedral site. Co^{2+} also shows a negative deviation, and the deviation seems to be related to polymerization of SiO_4 tetrahedra. On the other hand, Ni^{2+} shows a positive deviation, and the deviation 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つれてイオン半径から予想される元素分配と比べて Co^{2+} の液相中への濃集 (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 (高橋・内田, 2000; 内田ら, 2004b, 2005; 内田・松本, 2006) 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, 2004a) の複合酸化物の 6 配位サイトではイオン半径から予想される元素分配と比べて固相中に濃集する (正の分配異常) 傾向が認められる。他方, 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

滑石を用いた多元素同時分配実験は, 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。

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

Run No.	Duration Days	Temperature °C	Solid mg	Fluid* μl
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
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
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

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

ここで、 Me_{aq} は塩化物水溶液中における 2 価金属イオン (Ni^{2+} , Co^{2+} , Zn^{2+} , Fe^{2+} , Mn^{2+} , Ca^{2+}) を表す。同様に、 Mg_{aq} は塩化物水溶液中における 2 価マグネシウムイオンを表す。

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、1 kb, 500, 600 および 700 °C で、緑泥石系では、1 kb, 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

Table 2. Experimental conditions in the system $\text{Mg}_5\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_8$ (clinocllore) - $(\text{Ni}^{2+}, \text{Mg}^{2+}, \text{Co}^{2+}, \text{Zn}^{2+}, \text{Fe}^{2+}, \text{Mn}^{2+}, \text{Ca}^{2+})\text{Cl}_2$ - H_2O

Run No.	Duration Days	Temperature °C	Solid mg	Fluid μl	*
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
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

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

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

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

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

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

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、固相中の元素濃度が極端に低くなり、分析が困難とならないことに配慮して 1M 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 の NiCl_2 , CoCl_2 , ZnCl_2 , FeCl_2 , MnCl_2 および CaCl_2 を滑石系の実験の場合と同様な理由より 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 2.7 mm, 外径 3.0 mm, 長さ約 35 mm の金チューブに固相出発物質を 12 ~ 16 mg, 反応溶液を 30 ~ 60 μl , 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。

温度勾配を軽減するためのスチール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電気炉に入れ、所定の温度まで昇温した。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、500 °C では 10 日間、600

Fig. 1. X-ray diffraction patterns of synthesized minerals. (a) Talc synthesized at 600 °C, 1 kb (run No. TC42), and (b) clinocllore synthesized at 500 °C, 1 kb (run No. CL12).

℃では7日間, 700 °Cでは5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。重量を量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, 注射器を用いて蒸留水で反応生成物を洗

い出した。その後ミリポアフィルター (0.45 μm) を用いて固相生成物と液相とに分離した。

固相生成物は, 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 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。上述したように, エネルギー分散型X線マイクロアナライザーによる分析値が2σを下回らないように反応溶液の各金属イオン濃度を調整した。他方, 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 (Fig. 1a)。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 °Cでは六角板状でその粒径はおよそ40 μm, 600 °Cでは鱗片状で粒径はおよそ10 μm, 500 °Cでは1 μm以下で結晶形は不明瞭であった (Fig. 2a)。

緑泥石系では固相生成物はクリノクロアのみであった (Fig. 1b)。600 °Cでは六角板状で粒径はおよそ10 μm, 500 °Cでは鱗片状で粒径はおよそ5 μm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 (Fig. 2b)。

2. 鉱物と塩化物水溶液間における元素分配

Table 3 から 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 および 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

Fig. 2. SEM images of synthesized minerals. (a) Talc synthesized at 500 °C, 1 kb (run No. TC49), and (b) clinocllore synthesized at 500 °C, 1 kb (run No. CL14).

Table 3. Experimental results for the system talc - (Ni²⁺, Mg²⁺, Co²⁺, Zn²⁺, Fe²⁺, Mn²⁺, Ca²⁺)Cl₂ - H₂O at 500 °C, 1 kb. Mole fraction of cations in talc and aqueous chloride solutions, and partition coefficients log K_{PB} and log K_{PN}

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 _{PB}	0.9118	0.0000	-1.1162	-2.5131	-1.7413	-2.8309	-2.7172
	log K _{PN}	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 _{PB}	0.8281	0.0000	-1.2385	-2.8023	-1.6765	-2.9447	-3.2271
	log K _{PN}	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 _{PB}	0.9650	0.0000	-1.0995	-2.5373	-1.4928	-2.6608	-2.5283
	log K _{PN}	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 _{PB}	1.0509	0.0000	-1.1993	-2.2285	-1.7075	-2.7040	-2.6655
	log K _{PN}	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 _{PB}	0.9981	0.0000	-1.0760	-2.4687	-1.5756	-2.6734	-3.1108
	log K _{PN}	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 _{PB}	1.0501	0.0000	-1.0434	-2.8277	-1.3578	-2.7248	-2.9141
	log K _{PN}	0.9463	0.0000	-1.0451	-2.8294	-1.4068	-2.6607	-2.8152

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。

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

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

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 から 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 から 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 Figure 3 および Figure 4 に示す。また、それぞれの図に PC・IR 曲線を書き入れた。この PC・IR 曲線は、今までに実験を行った苦鉄質鉱物 (イルメナイト、カンラン石、スピネル、磁鉄鉱、Ca 輝石、Ca 角閃石

および黒雲母) に対する多元素分配実験結果を参考とし、Mg²⁺、Fe²⁺、Mn²⁺ および Ca²⁺ が分配異常を示さないことを手がかりとして描いたものである (内田ら, 2000; 高橋・内田, 2000; 内田ら, 2004a, 2005; 内田・松本, 2006)。

滑石系においては、全体的には Mg²⁺ 付近に頂点を持つ PC・IR 曲線が描かれる。Zn²⁺ および Co²⁺ は、明らかに負の分配異常を示している。それに対し、Ni²⁺ は正の分配異常を示し、温度が上昇するとともに分配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。Zn²⁺ および Co²⁺ は明らかな負の分配異常を示し、Ni²⁺ 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) Zn²⁺ 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、Zn²⁺ 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になっている。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 配位サイトにて行なわれ、従来の結果から予測されるように Zn²⁺ 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。

Table 4. Experimental results for the system talc - (Ni²⁺, Mg²⁺, Co²⁺, Zn²⁺, Fe²⁺, Mn²⁺, Ca²⁺)Cl₂ - H₂O at 600 °C, 1 kb. Mole fraction of cations in talc and aqueous chloride solutions, and partition coefficients log K_{PB} and log K_{PN}

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 _{PB}	0.3275	0.0000	-1.5469	-3.1563	-1.7571	-3.0648	-3.2041
	log K _{PN}	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 _{PB}	0.4545	0.0000	-1.4044	-3.0917	-1.9569	-3.4680	-3.1688
	log K _{PN}	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 _{PB}	0.3764	0.0000	-1.6164	-2.9912	-1.8361	-2.5900	-2.8423
	log K _{PN}	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 _{PB}	0.2597	0.0000	-1.6008	-2.9424	-2.4164	-2.5094	-2.8653
	log K _{PN}	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 _{PB}	0.2833	0.0000	-1.5532	-2.6873	-1.9605	-2.9294	-3.6969
	log K _{PN}	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 _{PB}	0.3432	0.0000	-1.5341	-2.8968	-1.7468	-3.1953	-3.3813
	log K _{PN}	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 _{PB}	0.4410	0.0000	-1.4388	-2.8339	-2.0290	-3.0546	-3.4997
	log K _{PN}	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 _{PB}	0.4156	0.0000	-1.5266	-3.2056	-1.9857	-2.8126	-3.6337
	log K _{PN}	0.3632	0.0000	-1.4991	-3.1782	-1.9958	-2.7316	-3.5231

(2) Co²⁺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 Co²⁺ 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 Co²⁺ 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 Co²⁺ までの距離] / [PC・IR 曲線から Zn²⁺ 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 (Table 8)。

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 SiO₄ 四面体が独立したネソ珪酸塩, 輝石および角閃石は SiO₄ 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, SiO₄ 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 SiO₄ 四面体の重合度が増

加している。このことから Co²⁺ の分配異常が SiO₄ 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 Co²⁺ までの距離] / [PC・IR 曲線から Zn²⁺ までの距離] は下記の通りとなった (Table 8)。

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, SiO₄ 四面体の重合度と Co²⁺ 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。

(3) Ni²⁺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

Table 5. Experimental results for the system talc - (Ni²⁺, Mg²⁺, Co²⁺, Zn²⁺, Fe²⁺, Mn²⁺, Ca²⁺)Cl₂ - H₂O at 700 °C, 1 kb. Mole fraction of cations in talc and aqueous chloride solutions, and partition coefficients 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 _{PB}	0.0487	0.0000	-1.4589	-3.1697	-2.1711	-3.1170	-4.2419
	log K _{PN}	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 _{PB}	0.0278	0.0000	-1.4472	-3.0111	-1.9568	-3.4392	-3.8594
	log K _{PN}	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 _{PB}	-0.0349	0.0000	-1.5941	-2.9031	-1.8723	-3.3986	-3.4465
	log K _{PN}	-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 _{PB}	0.0425	0.0000	-1.5260	-3.4153	-2.0700	-3.1947	-4.2127
	log K _{PN}	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 _{PB}	-0.0378	0.0000	-1.4703	-2.9191	-2.1402	-2.9494	-3.6818
	log K _{PN}	-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 _{PB}	0.0060	0.0000	-1.5330	-3.0261	-2.1211	-2.9074	-3.8900
	log K _{PN}	-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 _{PB}	-0.0552	0.0000	-1.4972	-3.5946	-1.8411	-2.9827	-3.7295
	log K _{PN}	-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 _{PB}	-0.0019	0.0000	-1.5159	-3.2106	-1.6469	-2.7277	-3.2964
	log K _{PN}	-0.0209	0.0000	-1.4949	-3.1896	-1.6452	-2.6778	-3.2217

Table 6. Experimental results for the system clinochlore - (Ni²⁺, Mg²⁺, Co²⁺, Zn²⁺, Fe²⁺, Mn²⁺, Ca²⁺)Cl₂ - H₂O at 500 °C, 1 kb. Mole fraction of cations in talc and aqueous chloride solutions, and partition coefficients log K_{PB} and log K_{PN}

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 _{PB}	0.9567	0.0000	-0.8947	-2.0434	-1.1509	-2.2984	-3.0071
	log K _{PN}	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 _{PB}	0.7928	0.0000	-1.1327	-2.2652	-1.4771	-2.4127	-3.0177
	log K _{PN}	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 _{PB}	0.5932	0.0000	-1.3001	-2.5582	-1.7129	-2.6616	-2.6720
	log K _{PN}	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 _{PB}	0.6876	0.0000	-1.1636	-2.3680	-1.3026	-2.3606	-2.5927
	log K _{PN}	0.6013	0.0000	-1.1392	-2.3435	-1.3292	-2.2658	-2.5010

Table 7. Experimental results for the system clinochlore - (Ni²⁺, Mg²⁺, Co²⁺, Zn²⁺, Fe²⁺, Mn²⁺, Ca²⁺)Cl₂ - H₂O at 600 °C, 1 kb. Mole fraction of cations in talc and aqueous chloride solutions, and partition coefficients log K_{PB} and log K_{PN}

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 _{PB}	0.6602	0.0000	-1.2319	2.1578	-1.5812	-2.5405	-3.1382
	log K _{PN}	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 _{PB}	0.7901	0.0000	-1.2026	-2.1686	-1.5525	-2.3090	-3.2842
	log K _{PN}	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 _{PB}	0.4810	0.0000	-1.1337	-2.1763	-1.7820	-2.8328	-3.1144
	log K _{PN}	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 _{PB}	0.6208	0.0000	-0.9635	-2.1354	-1.4239	-2.6398	-2.8451
	log K _{PN}	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 _{PB}	0.5789	0.0000	-1.3648	-2.0070	-1.8628	-3.2339	-2.7278
	log K _{PN}	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 _{PB}	0.3335	0.0000	-1.4764	-2.0914	-1.8394	-2.3161	-2.3468
	log K _{PN}	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 _{PB}	0.2793	0.0000	-1.4606	-2.7471	-2.0280	-2.9048	-2.1570
	log K _{PN}	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 _{PB}	0.2945	0.0000	-1.4844	-2.4170	-2.3092	-2.6901	-2.7101
	log K _{PN}	0.2421	0.0000	-1.4587	-2.3913	-2.1029	-2.6119	-2.6002

は、Ni²⁺ 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 Ni²⁺ 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おいて Ni²⁺ 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 Ni²⁺ 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、Mg²⁺ よりイオン半径の小さなイオンは Ni²⁺ 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、Ni²⁺ 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、Ni²⁺ 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、Ni²⁺ 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、Ni²⁺ 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、Ni²⁺ 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、2000）。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。

Fig. 3. PC-IR diagrams for the system talc - $(\text{Ni}^{2+}, \text{Mg}^{2+}, \text{Co}^{2+}, \text{Zn}^{2+}, \text{Fe}^{2+}, \text{Mn}^{2+}, \text{Ca}^{2+})\text{Cl}_2$ - H_2O in the temperature range of 500 to 700 °C, 1 kb.

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。

$$K_{\text{PN}}(\text{Tc}) = \left(\frac{X_{1/3\text{Me}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2}}{X_{1/3\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2}} \right)_{\text{Tc}} \bigg/ \left(\frac{m_{\text{MeCl}_2^+}}{m_{\text{MgCl}_2^+}} \right)_{\text{aq}} \quad (5)$$

$$K_{\text{PN}}(\text{Chl}) = \left(\frac{X_{1/5\text{Me}_2\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_8}}{X_{1/5\text{Mg}_2\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_8}} \right)_{\text{Chl}} \bigg/ \left(\frac{m_{\text{MeCl}_2^+}}{m_{\text{MgCl}_2^+}} \right)_{\text{aq}} \quad (6)$$

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(2000)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

Fig. 4. PC-IR diagrams for the system clinochlore - $(\text{Ni}^{2+}, \text{Mg}^{2+}, \text{Co}^{2+}, \text{Zn}^{2+}, \text{Fe}^{2+}, \text{Mn}^{2+}, \text{Ca}^{2+})\text{Cl}_2$ - H_2O at the temperatures of 500 and 600 °C, 1 kb.

Table 8. Deviation of the partition coefficients for Co^{2+} and Zn^{2+} from the PC-IR curves

Minerals	R
Garnet(spessartine)	0 - 0.13
Olivine(forsterite)	0 - 0.13
Clinopyroxene(hedenbergite)	0.31 - 0.40
Calcium amphibole(tremolite)	0.41 - 0.48
Talc	0.43 - 0.48
Chlorite(clinocllore)	0.50 - 0.55
Biotite(phlogopite)	0.58 - 0.61

* $R = [\text{distance from the PC-IR curve to } \log K_{PB}(\text{Co}^{2+})] / [\text{distance from the PC-IR curve to } \log K_{PB}(\text{Zn}^{2+})]$

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 から Table 5 および Table 6 と 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。

Figure 5 および Figure 6 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 Ni^{2+} 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が明らかとなった。

- (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 Mg^{2+} 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、 Zn^{2+} 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、 Co^{2+} は負の分配異常を示し、角閃石、

Fig. 5. Temperature dependence of the partition coefficient ($\log K_{PB}$) of divalent cations between talc and aqueous chloride solution at 1 kb.

Fig. 6. Temperature dependence of the partition coefficient ($\log K_{PN}$) of divalent cations between clinocllore and aqueous chloride solution at 1 kb.

輝石および黒雲母に対する分配傾向から判断して、 Co^{2+} の負の分配異常は SiO_4 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、 Ni^{2+} 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 Ni^{2+} の挙動を加味すると、 Ni^{2+} 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.