

## 高温・高圧における塩水溶媒の有効誘電率

## Apparent dielectric constants of brines at 500-2000 bars and 200-550C

# 星野 健一 [1]; 上田 祐子 [1]; 広高 智恵 [1]  
# Kenichi Hoshino[1]; Yuko Ueda[1]; Tomoe Hiroataka[1]

[1] 広島大・理・地球惑星システム  
[1] Dept. Earth and Planet. Sci., Hiroshima Univ.

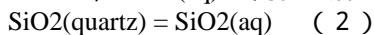
これまで多くの H<sub>2</sub>O-NaCl 系を代表とする塩水中の石英の溶解度測定実験がなされ、それらの実験結果に基づく、石英の溶解度の温度・圧・塩濃度依存性を示す式も数多く提唱されている。しかしながら、それらの式は、例えば地熱温度計としては有用であるが、塩水溶媒中の系全体の平衡計算に適用することは出来ない。一方、SUPCRT92 (Johnson et al. 1992) は多くの溶存化学種の熱力学的データを広範な温度・圧条件で取り扱うことが出来るが、それらは純水溶媒中での値である。

ところで、SUPCRT92 にも用いられている静電学的アプローチによれば、溶存種の自由エネルギーは溶媒に依存しない項と溶媒和に関係する項とに分けられ、後者は溶質の Born パラメータと溶媒の誘電率を用いた Born の式によって表される。従って、塩水の誘電率を見積もることが出来れば、SUPCRT92 により求めた水溶媒中の溶存種の熱力学的データを、塩水溶媒中にも適用出来るはずである。

石英に飽和する溶液中の Si の溶存種は、ほとんどが中性な水和物である SiO<sub>2</sub>(aq) と考えられるので (例えば, Walther and Helgeson, 1977), そのモル濃度 (mSiO<sub>2</sub>(aq)) は次式で表される (Mackenzie and Helgeson, 1984):

$$\log m\text{SiO}_2(\text{aq}) = \log a\text{SiO}_2(\text{aq}) = \log K \quad (1)$$

ここで、aSiO<sub>2</sub>(aq) は同種の活量で、K は水溶媒中での次の反応の平衡定数である。



Akinfiev and Zotov (1999) によれば、水と混合溶媒中の上記反応の平衡定数の差 (D(log K)) は次式で示される。

$$D(\log K) = D(w) (1/e(\text{mix}) - 1/e(\text{H}_2\text{O})) / (2.303RT) \quad (3)$$

D(w), e(mix) 及び e(H<sub>2</sub>O) は、それぞれ反応の Born パラメータの差と混合溶媒及び純水の誘電率である。SUPCRT92 では、SiO<sub>2</sub>(aq) の Born パラメータは全ての温度・圧で 12910 (cal/mol) と与えられており、この値は 1-5 kb, 400-700C の H<sub>2</sub>O-Ar や H<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub> 系溶媒中でもほぼ適用できるとされている (Akinfiev and Zotov, 1999)。従って、塩水中でも同様であると仮定し (3) 式を塩水中での反応 (2) に適用すると、

$$\log m\text{SiO}_2(\text{aq}) = \log K - 2910 (1/e(\text{brine}) - 1/e(\text{H}_2\text{O})) / (2.303RT) \quad (4)$$

となる。

演者らは、これまでなされてきた広範な温度・圧における様々な塩濃度の溶媒中の石英の溶解度測定実験データから (4) 式を用いて溶媒の誘電率を計算し、それらの内挿により 1 molal NaCl 溶媒の誘電率を算出した。その結果、500, 1000 及び 2000 bars での誘電率は、いずれも高温では純水の誘電率よりやや大きい程度であるが、それぞれ、350, 400 及び 420C 付近で降温に伴い急激に増大することが示された。これらの温度は、主要溶存種が NaCl(aq) から Na<sup>+</sup> + Cl<sup>-</sup>へと変わる温度にほぼ対応しており、塩の電離が塩水の誘電率変化に強い影響を与えることを示唆している。

Saccocia and Seyfried Jr. (1990) の塩水中のタルク 石英の平衡溶解実験結果を用いて (4) 式から得られた誘電率と SUPCRT92 のデータとの整合性を、これらと活量係数に関する Debye-Huckel の式を組み込んだ MIX99 (Hoshino et al., 2000) により検証した。その結果、計算された塩水中のタルクと石英の溶解度は、彼らの実験結果と極めて良い一致を示した。従って、上記の方法で見積もられた誘電率は、SUPCRT92 より得られる水溶媒中における溶質の熱力学的データを、塩水溶媒に適用するための「有効」誘電率として、整合的に用いることが出来る。