

本資料は1996年9月20日付けで登録区分  
変更する。

人形町環境技術センター  
環境保全技術開発部 管理課

# 流体包有物の分析に基づく熱水特性 解析に関する研究

(動力炉・核燃料開発事業団 委託研究成果報告書)

1996年5月

兵庫教育大学自然系教育講座

澁江 靖弘

## 目次

	要旨とabstract	1
1.	クリスティーレーク鉱床産流体包有物の研究	2
1.1	試料の準備と測定方法	2
1.2	測定結果	2
1.3	まとめ	5
1.4	引用文献	5
2.	流体包有物研究の手法	7
2.1	初生流体包有物と二次包有物	7
2.2	測定	9
2.3	結果の処理	9
2.3.1	熱水の温度	9
2.3.1.1	熱水を純水で近似できる場合	12
2.3.1.2	熱水を $H_2O+NaCl$ 系で近似する場合	12
2.3.1.3	熱水を $H_2O+NaCl+CO_2$ 系で近似する場合	24
2.3.2	塩濃度	32
2.4	まとめ	34
2.5	引用文献	34

流体包有物の分析に基づく熱水特性解析に関する研究

辻江 靖弘  
兵庫教育大学自然系教育講座



要旨

カナダのサスカチュワン盆地の南東の端に位置するクリスティーレーク鉱床から得られた試錐試料について、流体包有物の分析を行った。大部分の流体包有物は気相包有物であり、計21個の流体包有物について均質化温度を測定した。均質化温度は147°C から306°C であり、200°C 前後の値が多く、平均値は213°C である。気相包有物の中で凝固点降下度が測定できた2 試料から塩濃度を求めると2.7 NaCl eq. wt%と0.5 NaCl eq. wt%になる。クリスティーレーク鉱床では蒸気が卓越する200°C 程度の熱水が循環していた可能性がある。

流体包有物の研究手法について、均質化温度と塩濃度の測定値の処理に力点を置いて解説した。

**Studies on the characteristic features of hydrothermal solutions based on fluid inclusion analyses**

Y. Shibue\*

**Abstract**

Fluid inclusion analyses are carried out for drill core samples from Christie Lake uranium deposit located at the southeast end in Saskatchewan basin, Canada. Most of the observed fluid inclusions are vapor-dominated two-phase inclusions. Homogenization temperatures of 21 fluid inclusions show the range from 147° to 306°C, and they cluster around 200°C. The average temperature is 213°C. Two large fluid inclusions are measured for their freezing point depression with the use of the freezing stage. From their freezing points, salinities of fluid inclusions are calculated to be 2.7 and 0.5 NaCl eq. wt%. It is suggested that about 200°C vapor-dominated hydrothermal solution circulated at the Christie Lake deposit.

Methods of fluid inclusion studies are reviewed with the special emphasis on the analytical methods of the data on homogenization temperature and salinity.

---

\* Department of Natural Sciences, Hyogo University of Teacher Education

## 1. カナダ・クリスティーレーク鉱床産流体包有物に関する検討

カナダのサスカチュワン州北部に位置しウランの鉱化作用が見られるクリスティーレーク鉱床について、試錐試料中の流体包有物を検討した結果を報告する。クリスティーレーク鉱床における鉱化作用の特徴については、動力炉・核燃料開発事業団によって詳しく調べられており、ここでは触れない。

### 1.1 試料の準備と測定方法

試料は試錐試料（試料番号10068, 10035, 10045）から作成した両面研磨片（それぞれ2枚ずつ）をアセトン処理して取りだした。50倍の長作動対物レンズと10倍の接眼レンズを装着した偏光顕微鏡（ニコンPOH-13）に、加熱冷却ステージ（Linkam TH600）を取り付けて、試料の観察と均質化温度や流体包有物の凝固点降下度の測定を行った。均質化温度の測定は5°C/min.の昇温速度で行い、測定誤差は±5°Cである。また、流体包有物の凝固点降下度は試料をいったん-50°C以下に過冷却した後で徐々に昇温させていき、水が完全に融解する温度を求めた。凝固点降下度より塩濃度をBodnar（1993）が与えた次式より計算した。凝固点降下度を $\theta$ （°C）とすると、溶存物質をNaClで代表させた塩濃度（NaCl eq. wt%）は $1.78\theta - 0.0442\theta^2 + 0.000557\theta^3$ に等しい。凝固点の測定誤差は±0.5°Cであり、これを塩濃度に換算すると約1 wt%に相当する。

### 1.2 測定結果

#### (1) 試料10068

流体包有物を見いだすことができなかった。

#### (2) 試料10035

試料中には多数の気相包有物が見いだされた。流体包有物は不透明鉱物と共存する石英に含まれている。流体包有物の顕微鏡写真を図1.1に示す。母結晶中に多数の類似した形態を示す流体包有物が見られる。産状からは初生包有物と積極的に同定できなかったが、ここでは初生包有物と考えて流体包有物の均質化温度を測定した。いずれの気相包有物中でも液体CO<sub>2</sub>を認めることはできなかった。測定結果は表1.1の通りである。なお流体包有物が小さいために冷却ステージによる塩濃度測定は不可能であった。

表1.1 試錐試料10035に含まれている流体包有物の均質化温度と流体包有物のタイプ。

試料	均質化温度	備考
試料1	226°C	気相包有物
試料2	213°C	気相包有物
試料3	198°C	気相包有物
試料4	172°C	気相包有物
試料5	253°C	気相包有物

#### (3) 試料10045

試料中には多数の気相包有物が見いだされた（図1.2）が、若干の液相包有物も存在した。流体包有物は主に石英に含まれている。石英中で他の包有物から離れて単独で産していたり、類似した形態

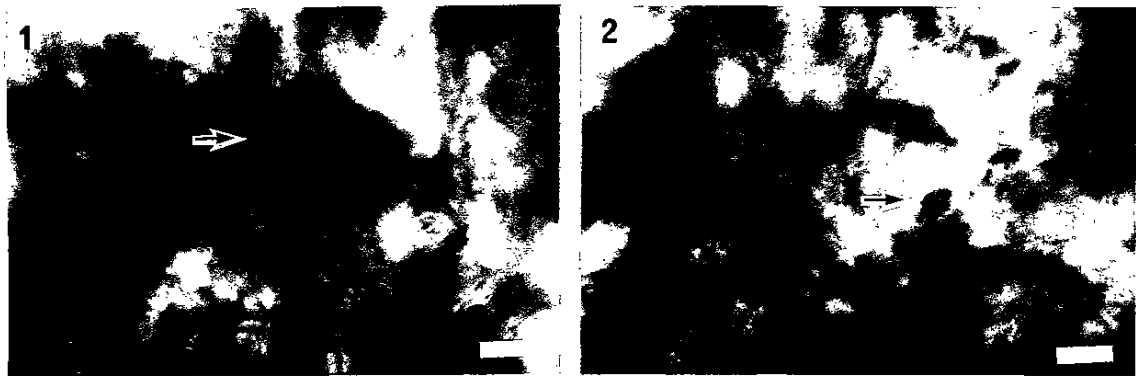


図1.1 試料10035 に含まれている流体包有物（矢印で示している）。下部の白線は0.01mm を示す。1と2 のいずれも気相包有物である。

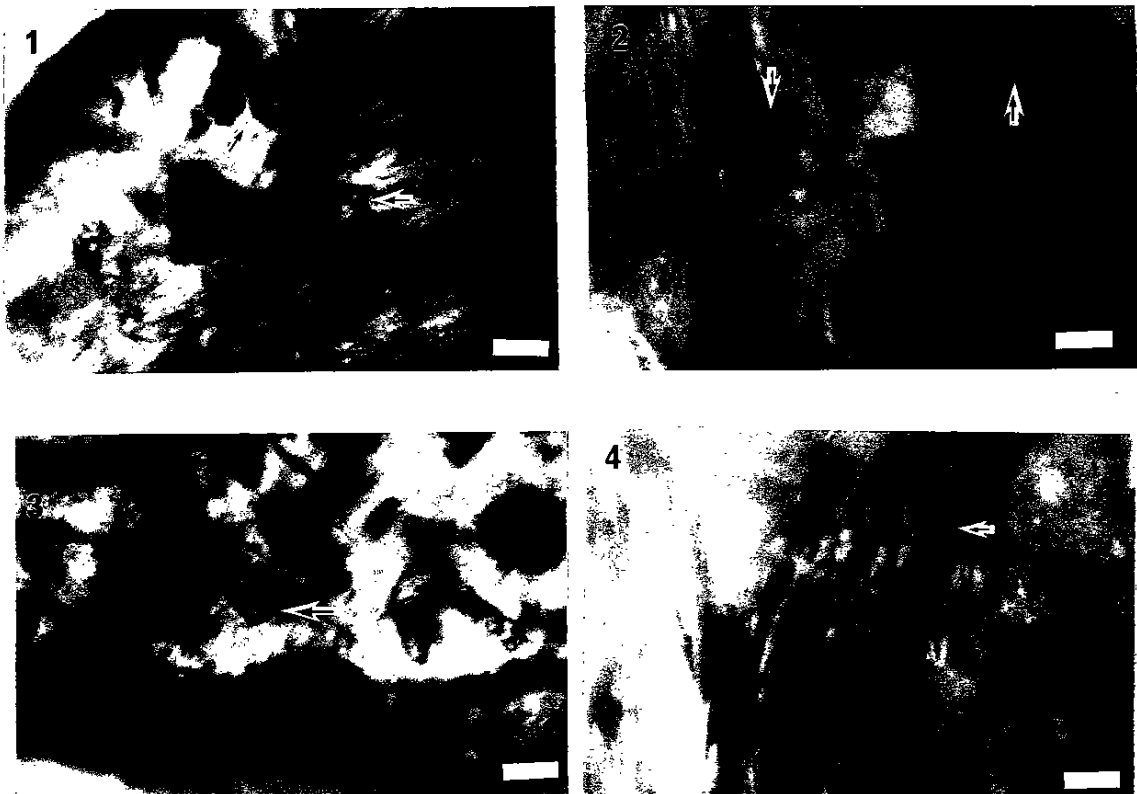


図2.2 試料10045 に含まれている流体包有物（矢印で示している）。下部の白線は0.01mm を示す。1 から4 に示した流体包有物のすべてが気相包有物である。4のように流体包有物が湾曲し、岩石組織の伸長方向にほぼ平行に伸びている流体包有物は二次包有物と見なして測定しなかった。

を示す包有物が密集していることがある。本研究ではこれらの流体包有物を初生包有物と考えて均質化温度を測定した。また、岩石の変形組織の伸長方向に並んでいる気相包有物が少なからず認められたが、これらは二次包有物である可能性が高い。二次包有物と考えたものは、いずれも小さく測定の対象にしていない。均質化温度の測定結果を表1.2 に示す。なお、気相包有物中で液体CO<sub>2</sub> を認めることはできなかった。

また、比較的大きい流体包有物が2 つ見いだされたので、これらについて冷却ステージを用いて凝固点降下度を測定した。均質化温度と塩濃度の測定結果は表1.3 の通りである。塩濃度は2.7 wt% と0.5 wt% と求められた。塩濃度が低いことは流体包有物が気相包有物であることと調和的である。

表1.2 試錐試料10045 に含まれている流体包有物の均質化温度と流体包有物のタイプ。

試料	均質化温度	備考
試料1	244°C	気相包有物
試料2	243°C	気相包有物
試料3	238°C	液相包有物
試料4	215°C	気相包有物
試料5	223°C	気相包有物
試料6	147°C	気相包有物
試料7	306°C	気相包有物
試料8	213°C	気相包有物
試料9	225°C	気相包有物
試料10	212°C	気相包有物
試料11	214°C	気相包有物
試料12	164°C	気相包有物
試料13	172°C	気相包有物
試料14	195°C	気相包有物

表1.3 試錐試料10045 に含まれている流体包有物の均質化温度と塩濃度および流体包有物のタイプ。

試料	均質化温度	凝固点	塩濃度	備考
試料15	190°C	-1.6°C	2.7 wt%	気相包有物
試料16	204°C	-0.3°C	0.5 wt%	気相包有物

表1.2 中の液相包有物（試料3）は気相包有物とほぼ同じ均質化温度を示している。このことは、

流体包有物が取り込まれたときの熱水の圧力はほぼ飽和蒸気圧に等しいと考えても良いことを示唆している。

試料10035 と試料10045 中で産する流体包有物の均質化温度の頻度分布図を図1.3 に示す。均質化温度が210°C から220°C のものが最も多く、均質化温度の平均値は213°C である。均質化温度の分布域や測定誤差も考えると、熱水の温度は200°C 前後と言えよう。流体包有物の大部分が気相包有物であることから、蒸気が卓越している熱水が循環していたと考えられる。

### 1.3 まとめ

カナダのクリスティーレークにおけるウラン鉱床から得られた試錐試料に含まれている流体包有物について検討した。試料10035 と試料10045 中では200°C 前後の均質化温度を示す気相包有物が卓越しており、クリスティーレーク鉱床では蒸気が卓越する200°C 程度の熱水が循環していた可能性がある。

### 1.4 引用文献

Bodnar, R. J. (1993): Revised equation and table for determining the freezing point depression of H<sub>2</sub>O-NaCl solutions. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **57**, 683-684.

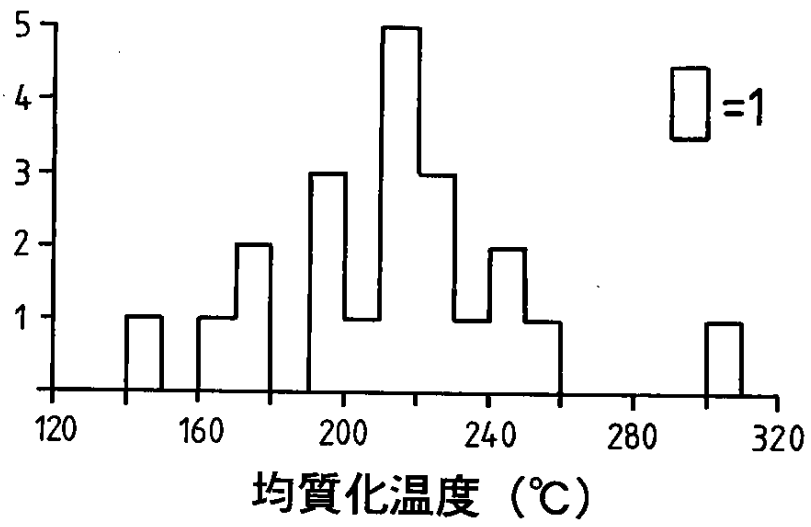


図1.3 カナダ・クリスティーレーク鉱床産流体包有物の均質化温度に関する頻度分布図。



## 2. 流体包有物研究の手法

本章では流体包有物に関する研究の原理やその手法について解説する。流体包有物の研究に関してこれまでに多数の解説が行われている。例えば、Roedder (1984), Hollister and Crawford (1981), Shepherd et al. (1985), 笹田 (1988, 1989), 武内 (1971, 1975a, 1975b, 1975c, 1975d, 1976)を挙げることができる。本章では、測定値（均質化温度と塩濃度）の取扱い方に力点を置いて解説する。

### 2.1 初生流体包有物と二次包有物

流体包有物の中には鉱物中に取り込まれた後で、流体がリークしたものや組成が変化したものが存在する。これらを一括して二次包有物と呼ぶ。これに対して、鉱物が沈澱した時の熱水をそのまま保っているものを初生包有物と呼ぶ。そして、二次包有物とは積極的に同定できないものの二次包有物らしいものを擬二次包有物と呼ぶ。これらの識別は一般的には困難であるが、Roedder (1984)は経験的な基準を示している。基準の邦訳を笹田 (1988)が行っているので、これを以下に示す（一部分は著者が書き直した）。

#### 《初生包有物》

##### I 一般の単結晶中のもの。

- (1) 単結晶中に1つしかない包有物。あるいは3次元的に分布して小さなグループをつくっているもの。
- (2) 結晶の大きさと比較して大きな包有物。例えば、結晶の大きさの10分の1以上あるもの。また、とくにそのような包有物がいくつもある場合。
- (3) 他の包有物から包有物の径の5倍以上の距離を隔てて存在している包有物。
- (4) 結晶中に3次元的にランダムに分布している包有物。
- (5) 包有物のまわりで規則的な転位が乱されている場合。また、包有物から転位が放射状に出ているように見える場合。
- (6) 母結晶中に固相包有物として含まれる鉱物あるいは母結晶と同時晶出とみられる鉱物を、娘結晶（あるいは捕獲結晶）として含んでいる包有物。
- (7) 双晶面に沿って存在する包有物については、初生包有物である場合もあるが、二次包有物あるいは擬二次包有物でも同様の産状を示す場合がある。

##### II 成長方向が明かな単結晶中のもの。

- (1) 結晶が成長する方向に産する包有物。結晶成長を妨げた外来固相（同じ鉱物あるいは異なる鉱物）のすぐ手前にある包有物で、ここでは母結晶が固相を完全に包みきっていない。包有物は外来固相にくっついていたり、あるいは不完全になった成長方向と反対側に離れて存在する。
- (2) ヒールされた割れ目の前方にある包有物。そこでは結晶成長が不完全になっている。
- (3) 複合結晶の準平行なユニットの間にある包有物。
- (4) いくつかの成長渦巻の交点、あるいは外から見える成長渦巻の中心に存在する包有物。
- (5) 比較的大きく平たい包有物で、結晶の外形に平行でしかもその中心近くにあるもの。結晶の外形は、平たい結晶面の中心の垂直方向への成長の遅れによって生じている。
- (6) 卓状結晶（例えばベリル）の中心にある包有物。これは、単に前項が特に強調された場合にあたる。
- (7) 2つの成長セクターの境界に沿って存在している、あるいは並んでいる包有物。

##### III 成長帯の存在が明かな単結晶中のもの。成長帯は、色の違い、透明度、組成、X線照射による退色、捕獲固相、エッチゾーン、離溶相その他により識別される。

- (1) 隣接する帯のものと異なる存在頻度で、3次元的にランダムに分布する包有物。

(2) 成長帯とほぼ平行な包有物のグループ。また前項同様にそれが隣接する帯のものと存在頻度が異なる場合。

(3) 成長帯をふちどり、面状に配列している包有物（しかし、それがへき開の方向の時は不確実）。

(4) 正常な結晶成長を妨げるエッチングがおこった際に形成された面にある包有物。

#### IV 不均質な（2相からなる）流体，あるいは変化していく流体から結晶が成長している場合

(1) 隣接する帯のものと異なる組成で，成長帯中に（Ⅲ-(3)のような）面状配列あるいは他の産状を示す包有物。たとえばある成長帯には気体包有物が存在し，他の成長帯には液体包有物がある場合。あるいは油と水の場合もあるだろう。

(2) 不混和相の小球（例えば油滴や蒸気泡）を捕獲し，（Ⅲ-(3)のように）面状に並んでいる包有物。

(3) 鉱物を晶出させたようにはみえない流体相（例えば方解石中の水銀，蛍石中の油，砂糖中の空気）からなる包有物。これらの液体相が不均質な流体に由来するものでない場合は，それらはただ初生らしいとしかいえない。

#### V 単結晶以外の母結晶中のもの（結晶の間に存在するもの）。

(1) 平行でない2つの結晶間の成長面に見られる包有物。（このような包有物は一般にリークしている。また，それらは二次包有物であるかもしれない。）

(2) 多くの結晶に囲まれた形の包有物。例えば細粒なドロマイトの間隙，カルセドニーにふちどられた晶洞(enhydros)，玄武岩の気孔，鉱石やペグマタイトでふちどられたがま。（これらのうち最後の2つは，最も大きな包有物といえるが，それらはほとんどの場合リークしている。）

(3) 非結晶体中の包有物。（例えば琥珀中の気泡，軽石中の気泡。）

#### VI 包有物の形と大きさについて。

(1) 初生包有物は大きく，同じサンプル中では同じような形をしている。

(2) 負結晶の形をしている。しかし，この基準は特別の場合に限られ，試料によっては初生，二次の双方あるいは二次包有物のみが負結晶の形をしている。

#### VII 晶洞へと張り出した自形結晶中の包有物について。

初生包有物であると示唆されるかもしれないが，積極的に主張するにはほど遠い。

#### 《二次包有物》

I 結晶表面まで続くヒールされた割れ目（へき開その他）に見られる面状配列する包有物のグループ。（包有物は再結晶の際に移動し，分散している場合もあるので注意。）

II たいへん薄く平たい包有物。これはネッキングダウンの過程にあるものであろう。（ただし，ネッキングダウンは温度降下時あるいは等温時に，初生・擬二次・二次のいずれの包有物でも生じるので注意。）

III 結晶内の他の部分と組成が異なる面内に産する包有物。このような場所はカソード・ルミネッセンスで区別できる。

#### IV 二次的条件の充填を表す初生包有物。

(1) 二次的にヒールされた割れ目上に見出されるもの。これはおそらく初生包有物形成後に別の溶液で再充填されたものであろう。

(2) 形成後，高温あるいは低圧下で破裂した後で再びヒールされたもの。新たに充填されたものは，もとの包有物と同じ組成であるかもしれないが，流体の密度は小さくなっている。

V 同じ成長帯で隣接する初生であると考えられる包有物に比べて，均質化温度がかなり低い包有物。これは，低温の均質化温度を示す早期の初生包有物が結晶成長の晩期においてかなり高温になって破裂しうることに基づいている。しかし，晩期の初生包有物や擬二次包有物が低温であることにも

注意すること。また、破裂することで、初生包有物の均質化温度が晩期に高くなり得ることに注意すること。

#### 《擬二次包有物》

- I 二次包有物と同様の産状であるが、割れ目の先端は結晶内のある成長面で終わっている。しばしば大きさの変化がみられ、最も大きな包有物は外側の端に見られる。
- II 同じ試料内の二次包有物と比べると、一般に形が揃っており、また負結晶となる傾向が強い。  
(ただし、これは示唆的なものにすぎない。)
- III 成長帯をエッチピットが横切った結果できた包有物。

### 2.2 測定

加熱冷却ステージを使用する前に、流体包有物の産状や形状を観察する。これは、初生包有物かどうかを判断するとともに流体包有物が固相などを含んでいないかどうかをチェックするために行う。液相や気相以外に固相も含んでいれば多相包有物である。

流体包有物を加熱して気相と液相の区別ができなくなる温度（均質化温度, homogenization temperature)を測定する。測定を行う前に、融点分かっている標準物質を用いてステージの温度補正を行っておく。

流体包有物を冷却させると氷が生じる。そこで、氷の生成温度から流体包有物中に溶解している塩類の濃度を求める。氷の生成温度（凝固点降下度）を測定する場合、いったん過冷却状態にして、その後で徐々に昇温させて氷が溶けきる温度を求める。氷が溶け始める温度を求めることができればなお良い。これは、氷が溶け始める温度（表2.1中の共融点に相当する）から主要成分を考えることができるからである。この方法では溶存している塩類を1種類あるいは高々2種類しか考えることができないが、卓越している塩類の種類を推定するには役に立つ。例えば、NaClが溶解している場合とNaHCO<sub>3</sub>が溶解している場合では、氷が溶け始める温度が大きく違っている（前者は-21.2°Cで後者は-2.3°Cである）。

さて、熱水溶液中にしばしばCO<sub>2</sub>が含まれていることがある。低温領域におけるH<sub>2</sub>O+NaCl+CO<sub>2</sub>系の相平衡を図2.1に示す。CO<sub>2</sub>濃度が高くなると、CO<sub>2</sub>が水分子と結合して水和物（CO<sub>2</sub>・5.75H<sub>2</sub>Oと一般に表されている）を形成する。この水和物は固相と同じ見かけを呈する。Darling (1991)は、NaCl濃度によって水和物の融点が変わることを次の関係式で表した。

$$W = 0.00098241(10 - t) \cdot (t^2 + 45.385t + 1588.75) \quad --(1).$$

ここで、WはH<sub>2</sub>O+NaCl系で考えた時（すなわちCO<sub>2</sub>の濃度を0にした時）のNaCl濃度であり、tは水和物の融点(°C)である。

### 2.3 結果の処理

#### 2.3.1 熱水の温度

流体包有物が均質化するまで気相の圧力は飽和蒸気圧に等しい。したがって均質化温度における流体包有物中の気体の圧力は飽和蒸気圧に対応している。熱水の圧力が飽和蒸気圧かあるいはそれに近い場合には、均質化温度が熱水の温度にあたる。もし、気相包有物と液相包有物が共存している時にはこれらの均質化温度はほぼ等しい。圧力が飽和蒸気圧より高い場合には、均質化温度を圧力（及び塩類の濃度）で補正する。均質化温度が300°C程度かそれ以上になると、圧力の効果が意外と大きいので圧力補正を行うことが必ず必要である。

高温高压条件で流体包有物が鉱物中に取り込まれた時の鉱物の1モルあたりの体積は流体包有物を

表2.1 水と主要な塩類の二成分系・三成分系の共融点と固相。

系	共融点	共融点における固相
二成分系		
H <sub>2</sub> O+NaCl	-21.2°C*	氷+NaCl・2H <sub>2</sub> O
H <sub>2</sub> O+KCl	-10.6°C	氷
H <sub>2</sub> O+CaCl <sub>2</sub>	-50.0°C**	氷+CaCl <sub>2</sub> ・6H <sub>2</sub> O
H <sub>2</sub> O+CaCl <sub>2</sub>	-35.0°C	氷+FeCl <sub>2</sub> ・6H <sub>2</sub> O
H <sub>2</sub> O+MgCl <sub>2</sub>	-33.6°C	氷+MgCl <sub>2</sub> ・12H <sub>2</sub> O
H <sub>2</sub> O+NaHCO <sub>3</sub>	-2.3°C	氷+NaHCO <sub>3</sub>
H <sub>2</sub> O+Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	-2.1°C	氷+Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> ・10H <sub>2</sub> O
H <sub>2</sub> O+Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	-1.2°C	氷+Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ・10H <sub>2</sub> O
三成分系		
H <sub>2</sub> O+NaCl+KCl	-22.9°C*	氷+NaCl・2H <sub>2</sub> O
H <sub>2</sub> O+NaCl+CaCl <sub>2</sub>	-55.0°C***	氷+NaCl・2H <sub>2</sub> O+CaCl <sub>2</sub> ・6H <sub>2</sub> O
H <sub>2</sub> O+NaCl+NaHCO <sub>3</sub>	-21.8°C	氷+NaCl・2H <sub>2</sub> O+NaHCO <sub>3</sub>
H <sub>2</sub> O+NaCl+Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	-21.4°C	氷+NaCl・2H <sub>2</sub> O+Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> ・10H <sub>2</sub> O
H <sub>2</sub> O+NaCl+FeCl <sub>2</sub>	-37.0°C	氷+NaCl・2H <sub>2</sub> O+FeCl <sub>2</sub> ・6H <sub>2</sub> O
H <sub>2</sub> O+NaCl+MgCl <sub>2</sub>	-35.0°C	氷+NaCl・2H <sub>2</sub> O+MgCl <sub>2</sub> ・12H <sub>2</sub> O
H <sub>2</sub> O+NaCl+Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	-21.7°C	氷+NaCl・2H <sub>2</sub> O+Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ・5H <sub>2</sub> O
H <sub>2</sub> O+KCl+CaCl <sub>2</sub>	-50.5°C	氷+CaCl <sub>2</sub> ・6H <sub>2</sub> O
H <sub>2</sub> O+MgCl <sub>2</sub> +CaCl <sub>2</sub>	-52.2°C	氷+MgCl <sub>2</sub> ・12H <sub>2</sub> O+CaCl <sub>2</sub> ・6H <sub>2</sub> O
H <sub>2</sub> O+NaHCO <sub>3</sub> +Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	-3.3°C	氷+NaHCO <sub>3</sub> +Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> ・10H <sub>2</sub> O

\* Hall et al. (1988). \*\* Oakes et al. (1990).

\*\*\* Crawford (1981). その他はBorisenko (1977)による。

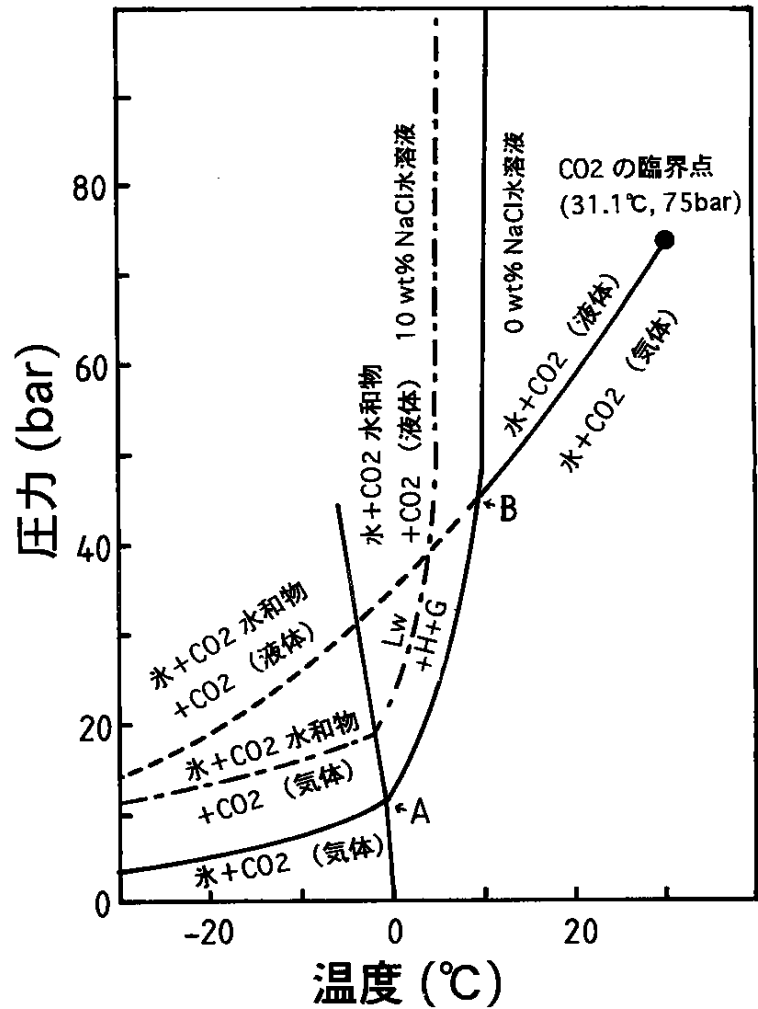


図2.1 H<sub>2</sub>O+CO<sub>2</sub> (±NaCl)の低温での相平衡に関する図。点Aは-1.48°Cで10.4 bar, 点Bは10.0°Cで45 barである。

図中の一点鎖線はNaCl濃度が10 wt%の時のCO<sub>2</sub>水和物の安定領域の変化を示す(上限温度が低温に移動する)。また破線はCO<sub>2</sub>の気液二相共存曲線を示す。

観察する時の体積と違っているはずである。すると、鉱物の体積変化に伴って流体包有物の体積も変化することが考えられる。流体包有物を含む鉱物として石英を代表例として挙げる事ができよう。石英の体積膨張率と圧縮率(Hosieni et al., 1985)から、20°Cで1barの時の体積との違いを求めると図2.2 のようになる。700°C, 5000barまでの温度・圧力領域の中で考えると、最も大きな体積変化は500barで580°Cを越す温度範囲で生じる。この時には石英の体積が20°Cで1barの時の体積の1.04倍になる。言い替えば、20°Cで1barになると、石英の体積が4%程度減少するであろう。すると、石英中に含まれている流体包有物の体積も4%程度減少すると言える。一般にこの程度の体積変化は無視されている。

流体包有物の体積変化を無視すると、初生包有物中の流体の質量は変化しなかったため流体包有物の密度は流体包有物を取り込まれた時点での熱水の密度と等しいと置くことができる。そこで、圧力補正を次の関係を用いて行う。

(飽和蒸気圧条件で、均質化温度における熱水の密度) = (流体包有物を取り込まれた温度・圧力条件における熱水の密度)。

この方法を図2.3 に示す。なお、流体包有物が液相包有物ならば飽和蒸気圧条件での液相の密度を用いる。逆に、気相包有物ならば飽和蒸気圧条件での気相の密度を用いる。

この計算を行うにあたって、流体包有物の組成について考慮しておく必要がある。もし、流体包有物中に溶解している塩類あるいはガスが極めて低濃度である場合には、流体包有物を純水として圧力補正を行うことができる。無視できない量の塩類やCO<sub>2</sub>などのガスが溶解している場合には、これらの成分の密度への影響を考慮しなければならないことは言うまでもない。

#### 2.3.1.1 熱水を純水で近似できる場合

熱水を純水として取り扱うことができる場合には、熱水の温度をHaar et al. (1984)のSteam Tableを用いて計算することができる。飽和蒸気圧条件での液相あるいは気相の密度は1°Cきざみで示されているので、この表から均質化温度における流体包有物の密度を求めることができる。飽和蒸気圧より高い圧力でも5°Cきざみ(高圧になると10°Cあるいは20°Cきざみ)で密度が出ているので、内挿して温度を求める。なお、Steam Tableに付録として示されている計算プログラムを用いるとさらに高い精度で温度を計算することができる。

#### 2.3.1.2 熱水をH<sub>2</sub>O+NaCl系で近似する場合

多くの熱水中で溶存塩類として卓越しているものはNaClである。そこで、流体包有物の研究の大部分は溶解している塩類をNaClで代表させている。比較的低温で地表付近を循環する熱水中ではNaHCO<sub>3</sub>が卓越していることがある。また、KClやCaCl<sub>2</sub>などの塩化物が熱水中に溶解していることは十分に考えられる。NaHCO<sub>3</sub>, KCl, CaCl<sub>2</sub>が溶解している熱水の熱力学的性質、特に高温条件での性質は不明な点が多数残っている。そこで、熱水をH<sub>2</sub>O+NaCl系で近似して圧力補正を行うことが頻繁に行われている。この系の熱水の密度に関しては多数の研究報告が出されているが、ここでは主な研究だけを取り上げる。そして、それらの式に関する若干のコメントを加える。

(ア) Rogers and Pitzer (1982)の式: この式は熱水の温度が300°C以下、圧力が1000bar以下、NaCl濃度が5.5m (mole/kg water)以下の場合に非常に有効である。この式は実験結果をよく網羅して求められており、式の精度も高い。Rogers and Pitzer (1982)は計算結果を比容積(密度の逆数)として表にまとめているが、密度に換算した表(Pitzer et al., 1984)もある。いずれの表も値が10°Cきざみで飽和蒸気圧, 200bar, 400bar, 600bar, 800bar, 1000barの各圧力条件で与えられている。

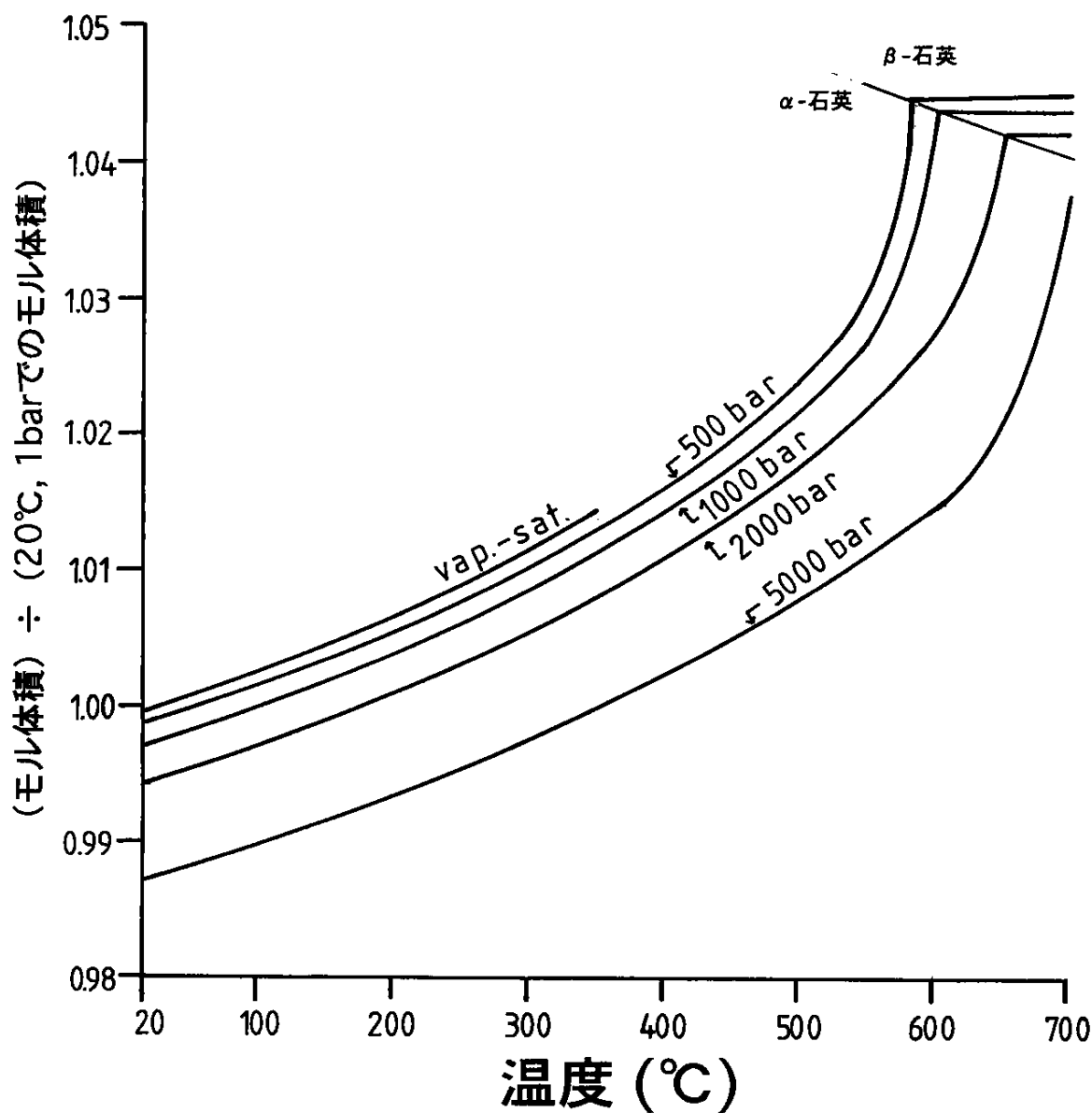


図2.2 石英の温度圧力に伴う体積変化。縦軸はモル体積を20°C, 1barでのモル体積(=22.656cm<sup>3</sup>/mole)で割った値。石英の転移(α-石英からβ-石英)に伴って曲線の傾きが大きく変化する。各曲線は飽和蒸気圧(vap.-sat.), 500bar, 1000bar, 2000bar, 5000barの圧力条件での体積変化率を Hosieni et al. (1985)の式で計算したものである。

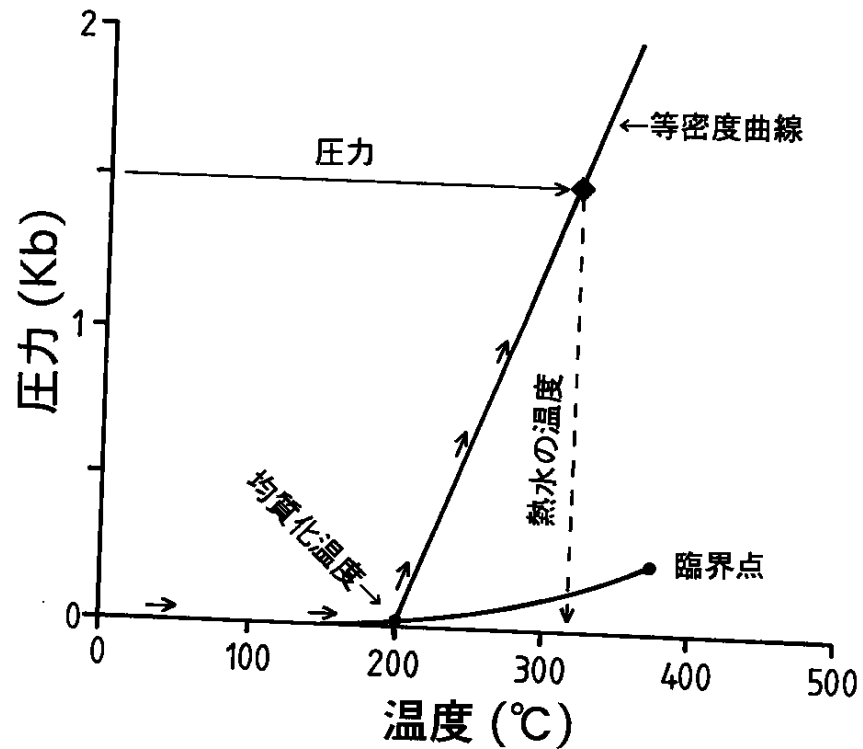


図2.3 流体包有物の均質化温度から熱水の温度を推定する方法。純水組成の液相包有物が200°Cの均質化温度を示す時に1.5kbの圧力で補正する場合を示す。

流体包有物を加熱すると、やがて気相と液相の区別がなくなる。この時の温度が均質化温度である。均質化温度に達するまで気相の圧力は飽和蒸気圧（図中で臨界点まで伸びる曲線で表される）に等しい。もし、流体包有物が液相包有物であれば、均質化温度における液相の密度を求めておく（気相包有物であれば気相の密度を求めておく）。圧力推定値を用いて、均質化温度における密度と等しくなる温度を求める。この温度が熱水の温度に相当する。



Rogers and Pitzer (1982)の式について以下に紹介する。温度・圧力・NaCl濃度の領域が広いために計算式が長くしかも計算に必要なパラメータの数も多い。ただし、大型計算機を用いるほどのものでもなく、パーソナルコンピュータで計算が可能である。NaClの濃度が $m$  (mole/kg water) の水溶液の比容積( $\text{cm}^3/\text{g}$ )は次式のように与えられている。

$$V = \{m/(1000mM_2)\}[\{V(m_1)/m_1\} + \{(1000/m) - 10M_w\}V_w] + 2A_v\{h(I)-h(I_1)\} + 2RT\{(m - m_1)B + (m^2 - m_1^2)C\} \quad (2)$$

上式中の $M_2$ ,  $M_w$ ,  $R$ ,  $m_1$  は定数で、次の値である。 $M_2 = 58.4428$ ,  $M_w = 18.01534$ ,  $R = 83.1440$ ,  $m_1 = 5.550825$ 。また、 $V_w$ は純水の比容積、 $A_v$ は温度と圧力に依存するDebye-Hückelパラメータである。 $V(m_1)$ ,  $B$ ,  $C$ ,  $I$ ,  $h(I)$ は絶対温度 $T$  や圧力 $P$  (bar) あるいはNaCl濃度に依存している。 $V(m_1)$ ,  $B$ ,  $C$  は $U_0$ から $U_{28}$  の経験的係数(表2.2)を用いて次式より求めることができる。

$$V(m_1) = U_1 + U_2T + U_3T^2 + U_4T^3 + (P - 1.01325)(U_5 + U_6T + U_7T^2) + (P - 1.01325)^2(U_8 + U_9T)$$

$$B = U_{10} + U_{11}/(T-227) + U_{12}T + U_{13}T^2 + U_{14}/(680 - T) + (P - 1.01325)\{U_{15} + U_{16}/(T - 227) + U_{17}T + U_{18}T^2 + U_{19}/(680 - T)\} + (P - 1.01325)^2\{U_{20} + U_{21}/(T-227) + U_{22}T + U_{23}/(680 - T)\}$$

$$C = \{U_{24} + U_{25}/(T - 227) + U_{26}T + U_{27}T^2 + U_{28}/(680 - T)\}/2$$

また、 $I$ ,  $I_1$ と関数 $h(I)$ は次の通りであり、 $I = m$ ,  $I_1 = m_1$ ,  $h(I) = \ln(1 + 1.2I^{0.5})/2.4$ 。残っている $V_w$ と $A_v$ の値を表2.3 から表2.5 に示す。

これまでに示してきた式と表2.2 と表2.3 に示したパラメータを用いて式(2) から求められる比容積の計算結果の例を表2.6 に示す。40°CまではSet I のパラメータを用いて計算し、50°C以上ではSet IIのパラメータを用いて計算した値である。

表2.2  $V(m_1)$ , B, Cの計算に必要なパラメータ。

U	Set I	Set II
1	$1.0837195 \cdot 10^3$	$1.0249125 \cdot 10^3$
2	$-2.4749323 \cdot 10^{-1}$	$2.7796679 \cdot 10^{-1}$
3	$1.2442861 \cdot 10^{-3}$	$-3.0203919 \cdot 10^{-4}$
4	0	$1.4977178 \cdot 10^{-6}$
5	$-7.7222249 \cdot 10^{-2}$	$-7.2002329 \cdot 10^{-2}$
6	$3.2423439 \cdot 10^{-4}$	$3.1453130 \cdot 10^{-4}$
7	$-5.7917599 \cdot 10^{-7}$	$-5.9795994 \cdot 10^{-7}$
8	$3.3254437 \cdot 10^{-6}$	$-6.6596010 \cdot 10^{-6}$
9	0	$3.0407621 \cdot 10^{-8}$
10	$-2.1451068 \cdot 10^{-5}$	$5.3699517 \cdot 10^{-5}$
11	$2.2324909 \cdot 10^{-3}$	$2.2020163 \cdot 10^{-3}$
12	$-6.4950599 \cdot 10^{-8}$	$-2.6538013 \cdot 10^{-7}$
13	$2.4503020 \cdot 10^{-10}$	$8.6255554 \cdot 10^{-10}$
14	0	$-2.6829310 \cdot 10^{-2}$
15	$1.0033371 \cdot 10^{-7}$	$-1.1173488 \cdot 10^{-7}$
16	$-1.2784026 \cdot 10^{-6}$	$-2.6249802 \cdot 10^{-7}$
17	$-4.6468063 \cdot 10^{-10}$	$3.4926500 \cdot 10^{-10}$
18	$5.7054131 \cdot 10^{-13}$	$-8.3571924 \cdot 10^{-13}$
19	0	$3.0669940 \cdot 10^{-5}$
20	0	$1.9767979 \cdot 10^{-11}$
21	$1.3581172 \cdot 10^{-10}$	$-1.9144105 \cdot 10^{-10}$
22	0	$3.1387857 \cdot 10^{-14}$
23	0	$-9.6461948 \cdot 10^{-9}$
24	$-6.8152430 \cdot 10^{-6}$	$2.2902837 \cdot 10^{-5}$
25	$-2.5382945 \cdot 10^{-4}$	$-4.3314252 \cdot 10^{-4}$
26	$6.2480692 \cdot 10^{-8}$	$-9.0550901 \cdot 10^{-8}$
27	$-1.0731284 \cdot 10^{-10}$	$8.6926600 \cdot 10^{-11}$
28	0	$5.1904777 \cdot 10^{-4}$

Set I は85°Cまでの測定値をfit させて得られたものである。

Set IIは0°C から300°C までの温度範囲で用いることができる。

50°C以下ではSet I を用い、50°C以上ではSet IIを用いることが望ましい。

表2.3 飽和蒸気圧条件と圧力200barでの純水の比容積( $V_w$ )およびDebye-Hückelパラメータ( $A_v$ )。

温度 (°C)	圧力 (bar)	$V_w$	$A_v$	圧力 (bar)	$V_w$	$A_v$
0	1	1.000171	1.504	200	0.990367	1.462
10	1	1.000259	1.643	200	0.991052	1.587
20	1	1.001771	1.793	200	0.992910	1.724
25	1	1.002947	1.875	200	0.994196	1.799
30	1	1.004365	1.962	200	0.995690	1.879
40	1	1.007851	2.153	200	0.999244	2.055
50	1	1.012115	2.372	200	1.003486	2.255
60	1	1.017087	2.622	200	1.008358	2.484
70	1	1.022724	2.909	200	1.013825	2.745
80	1	1.028999	3.238	200	1.019865	3.043
90	1	1.035897	3.615	200	1.026463	3.383
100	1	1.043414	4.050	200	1.033614	3.772
110	1.4324	1.051530	4.550	200	1.041317	4.217
120	1.9848	1.060271	5.127	200	1.049580	4.728
130	2.7002	1.069653	5.795	200	1.058416	5.315
140	3.6119	1.079700	6.572	200	1.067844	5.991
150	4.7572	1.090444	7.477	200	1.077890	6.773
160	6.1766	1.101926	8.536	200	1.088587	7.679
170	7.9147	1.114196	9.779	200	1.099978	8.734
180	10.019	1.127316	11.25	200	1.112113	9.967
190	12.542	1.141359	12.99	200	1.125054	11.41
200	15.537	1.156413	15.06	200	1.138874	13.12
210	19.062	1.172584	17.56	200	1.153664	15.15
220	23.178	1.190001	20.58	200	1.169532	17.58
230	27.951	1.208817	24.25	200	1.186608	20.51
240	33.447	1.229223	28.78	200	1.205052	24.07
250	39.737	1.251452	34.40	200	1.225063	28.46
260	46.895	1.275795	41.49	200	1.246892	33.92
270	54.999	1.302623	50.52	200	1.270855	40.83
280	64.132	1.332417	62.24	200	1.297370	49.74
290	74.380	1.365815	77.75	200	1.326994	61.47
300	85.838	1.403691	98.73	200	1.360501	77.37

表2.4 圧力400barと圧力600barでの純水の比容積( $V_w$ )および  
Debye-Hückelパラメータ( $A_v$ )。

温度 (°C)	圧力 (bar)	$V_w$	$A_v$	圧力 (bar)	$V_w$	$A_v$
0	400	0.981139	1.419	600	0.972473	1.379
10	400	0.982347	1.532	600	0.974133	1.479
20	400	0.984517	1.657	600	0.976579	1.594
25	400	0.985902	1.726	600	0.978056	1.657
30	400	0.987468	1.799	600	0.979687	1.724
40	400	0.991092	1.961	600	0.983379	1.873
50	400	0.995322	2.145	600	0.987606	2.043
60	400	1.000115	2.355	600	0.992334	2.235
70	400	1.005441	2.593	600	0.997542	2.453
80	400	1.011282	2.864	600	1.003214	2.699
90	400	1.017626	3.171	600	1.009341	2.978
100	400	1.024466	3.520	600	1.015916	3.293
110	400	1.031802	3.918	600	1.022937	3.649
120	400	1.039636	4.370	600	1.030405	4.052
130	400	1.047976	4.886	600	1.038326	4.509
140	400	1.056837	5.476	600	1.046708	5.027
150	400	1.066235	6.151	600	1.055564	5.615
160	400	1.076195	6.927	600	1.064911	6.284
170	400	1.086745	7.819	600	1.074770	7.046
180	400	1.097921	8.848	600	1.085167	7.917
190	400	1.109765	10.04	600	1.096132	8.913
200	400	1.122329	11.43	600	1.107700	10.06
210	400	1.135670	13.05	600	1.119913	11.37
220	400	1.149859	14.94	600	1.132819	12.89
230	400	1.164978	17.18	600	1.146474	14.65
240	400	1.181124	19.84	600	1.160941	16.69
250	400	1.198411	23.02	600	1.176293	19.08
260	400	1.216977	26.86	600	1.192615	21.89
270	400	1.236985	31.53	600	1.210005	25.21
280	400	1.258636	37.28	600	1.228578	29.17
290	400	1.282174	44.46	600	1.248465	33.91
300	400	1.307904	53.58	600	1.269825	39.67

表2.5 圧力800barと圧力1000barでの純水の比容積( $V_w$ )およびDebye-Hückelパラメータ( $A_v$ )。

温度 (°C)	圧力 (bar)	$V_w$	$A_v$	圧力 (bar)	$V_w$	$A_v$
0	800	0.964329	1.341	1000	0.956683	1.307
10	800	0.966373	1.431	1000	0.959040	1.386
20	800	0.969059	1.535	1000	0.961926	1.480
25	800	0.970616	1.593	1000	0.963552	1.533
30	800	0.972306	1.655	1000	0.965293	1.590
40	800	0.976061	1.792	1000	0.969102	1.716
50	800	0.980288	1.948	1000	0.973330	1.860
60	800	0.984963	2.125	1000	0.977959	2.022
70	800	0.990070	2.324	1000	0.982978	2.206
80	800	0.995597	2.549	1000	0.988378	2.412
90	800	1.001536	2.803	1000	0.994152	2.643
100	800	1.007881	3.088	1000	1.000295	2.902
110	800	1.014629	3.409	1000	1.006805	3.192
120	800	1.021781	3.770	1000	1.013681	3.517
130	800	1.029340	4.176	1000	1.020925	3.881
140	800	1.037312	4.634	1000	1.028541	4.288
150	800	1.045706	5.150	1000	1.036535	4.743
160	800	1.054535	5.732	1000	1.044917	5.254
170	800	1.063813	6.390	1000	1.053699	5.827
180	800	1.073560	7.134	1000	1.062894	6.469
190	800	1.083798	7.976	1000	1.072519	7.190
200	800	1.094554	8.932	1000	1.082595	7.999
210	800	1.105857	10.02	1000	1.093143	8.910
220	800	1.117742	11.25	1000	1.104190	9.935
230	800	1.130248	12.67	1000	1.115764	11.09
240	800	1.143419	14.28	1000	1.127898	12.39
250	800	1.157306	16.13	1000	1.140627	13.87
260	800	1.171965	18.27	1000	1.153991	15.53
270	800	1.187460	20.73	1000	1.168034	17.43
280	800	1.203864	23.59	1000	1.182806	19.57
290	800	1.221257	26.92	1000	1.198361	22.02
300	800	1.239733	30.82	1000	1.214758	24.82

表2.6 飽和蒸気圧条件でのNaCl水溶液の比容積( $\text{cm}^3/\text{g}$ )。

温度 (°C)	NaCl濃度 (mole/kg water)								
	0.1	0.25	0.5	0.75	1.00	2.00	3.00	4.00	5.00
0	0.9957	0.9893	0.9789	0.9690	0.9595	0.9254	0.8963	0.8710	0.8486
10	0.9960	0.9898	0.9798	0.9703	0.9611	0.9279	0.8993	0.8742	0.8520
20	0.9976	0.9916	0.9818	0.9725	0.9635	0.9309	0.9026	0.8776	0.8555
25	0.9988	0.9928	0.9832	0.9739	0.9650	0.9326	0.9043	0.8795	0.8573
30	1.0003	0.9943	0.9847	0.9755	0.9667	0.9344	0.9062	0.8813	0.8592
40	1.0038	0.9979	0.9884	0.9792	0.9705	0.9383	0.9101	0.8853	0.8631
50	1.0081	1.0022	0.9927	0.9836	0.9748	0.9427	0.9145	0.8895	0.8673
60	1.0130	1.0071	0.9976	0.9885	0.9797	0.9474	0.9191	0.8940	0.8716
70	1.0186	1.0127	1.0031	0.9939	0.9851	0.9526	0.9240	0.8987	0.8762
80	1.0249	1.0188	1.0092	0.9999	0.9909	0.9581	0.9293	0.9037	0.8809
90	1.0317	1.0256	1.0157	1.0063	0.9972	0.9640	0.9348	0.9089	0.8858
100	1.0391	1.0329	1.0228	1.0133	1.0040	0.9703	0.9406	0.9144	0.8910
110	1.0471	1.0407	1.0305	1.0207	1.0113	0.9769	0.9468	0.9201	0.8964
120	1.0557	1.0491	1.0386	1.0286	1.0190	0.9839	0.9532	0.9261	0.9020
130	1.0649	1.0582	1.0474	1.0371	1.0272	0.9912	0.9599	0.9323	0.9078
140	1.0748	1.0678	1.0567	1.0461	1.0359	0.9990	0.9670	0.9388	0.9139
150	1.0054	1.0781	1.0666	1.0556	1.0452	1.0072	0.9744	0.9456	0.9202
160	1.0966	1.0891	1.0771	1.0658	1.0550	1.0159	0.9821	0.9527	0.9267
170	1.1087	1.1008	1.0884	1.0766	1.0654	1.0250	0.9903	0.9601	0.9335
180	1.1215	1.1133	1.1003	1.0881	1.0765	1.0347	0.9989	0.9678	0.9406
190	1.1353	1.1266	1.1131	1.1004	1.0883	1.0449	1.0079	0.9759	0.9479
200	1.1500	1.1409	1.1268	1.1134	1.1008	1.0558	1.0175	0.9844	0.9556
210	1.1658	1.1562	1.1413	1.1274	1.1142	1.0673	1.0276	0.9933	0.9635
220	1.1828	1.1727	1.1570	1.1424	1.1286	1.0796	1.0382	1.0027	0.9718
230	1.2011	1.1904	1.1738	1.1584	1.1440	1.0927	1.0496	1.0125	0.9804
240	1.2209	1.2095	1.1920	1.1757	1.1605	1.1068	1.0616	1.0229	0.9893
250	1.2425	1.2303	1.2116	1.1944	1.1783	1.1218	1.0744	1.0338	0.9986
260	1.2661	1.2529	1.2330	1.2146	1.1976	1.1379	1.0881	1.0454	1.0082
270	1.2920	1.2777	1.2562	1.2366	1.2184	1.1552	1.1027	1.0575	1.0182
280	1.3206	1.3050	1.2817	1.2606	1.2411	1.1739	1.1182	1.0704	1.0286
290	1.3526	1.3353	1.3097	1.2868	1.2657	1.1938	1.1347	1.0839	1.0394
300	1.3886	1.3691	1.3407	1.3155	1.2926	1.2151	1.1520	1.0979	1.0504

(イ) 熱水の温度が300°C を越えていて、熱水が海水起源あるいは塩濃度が海水の値(3.2 wt%) に等しい時にはBischoff and Rosenbauer (1985)が与えた密度に関する式を用いることができる。この場合には、Bischoff and Rosenbauer (1984)の式より飽和蒸気圧を計算した後で飽和蒸気圧条件での密度を計算する。熱水の圧力値においてこの密度の計算値と等しくなるような温度を求めれば良い。まず、飽和蒸気圧は次式で計算する。

$$P = -17663.8 + 425.8t - 4.3398t^2 + 0.0242t^3 - 7.972 \cdot 10^{-5}t^4 + 1.547 \cdot 10^{-7}t^5 - 1.637 \cdot 10^{-10}t^6 + 7.272 \cdot 10^{-14}t^7$$

ここでt は摂氏温度を示し、P は圧力(bar) を示す。Bischoff and Rosenbauer (1985)は、比容積V (cm<sup>3</sup>/g) を温度に依存する係数V<sub>0</sub>, A, Bと定数P<sub>0</sub> (= 500) を用いて、次式で表した。

$$V = V_0 - \text{Aln}\{(B + P)/(B + P_0)\} \quad \text{--(3)}$$

式(3) 中のV<sub>0</sub>, A, BはいずれもC<sub>0</sub> + C<sub>1</sub>t + C<sub>2</sub>t<sup>2</sup> + C<sub>3</sub>t<sup>3</sup> + C<sub>4</sub>t<sup>4</sup> + C<sub>5</sub>t<sup>5</sup> + C<sub>6</sub>t<sup>6</sup> の形で与えられており、係数C<sub>0</sub>からC<sub>6</sub>の値を表2.7 から表2.9 に示す。

表2.7 式(3) 中のA を表す式。

t (°C)	>400	>400
P (bars)	<600	>600
C <sub>0</sub>	-4.39413609101 · 10	4.38995402196 · 10 <sup>2</sup>
C <sub>1</sub>	2.96487731249 · 10 <sup>-1</sup>	-4.23587073649
C <sub>2</sub>	-6.708548209 · 10 <sup>-4</sup>	1.52725527632 · 10 <sup>2</sup>
C <sub>3</sub>	5.136975689 · 10 <sup>-7</sup>	-2.438744901 · 10 <sup>-5</sup>
C <sub>4</sub>	0	1.456036263 · 10 <sup>-8</sup>
C <sub>5</sub>	0	0
C <sub>6</sub>	0	0
t (°C)	200~350	350~400
P (bars)	vap-sat. ~1000	vap-sat. ~1000
C <sub>0</sub>	0.14792734567	45.158775913
C <sub>1</sub>	-1.138220607 · 10 <sup>-5</sup>	-0.531911563233
C <sub>2</sub>	5.927787806 · 10 <sup>-8</sup>	2.35518846023 · 10 <sup>-3</sup>
C <sub>3</sub>	0	-4.631068525 · 10 <sup>-6</sup>
C <sub>4</sub>	0	3.412480552 · 10 <sup>-9</sup>
C <sub>5</sub>	0	0
C <sub>6</sub>	0	0

表2.8 式(3) 中のB を表す式。

t (°C)	>400	>400
P (bars)	<600	>600
C <sub>0</sub>	$-1.00944152867 \cdot 10^4$	$-5.29945112267 \cdot 10^5$
C <sub>1</sub>	$7.64278782454 \cdot 10$	$4.73952630245 \cdot 10^3$
C <sub>2</sub>	$-1.92005120942 \cdot 10^{-1}$	$-1.58416004908 \cdot 10$
C <sub>3</sub>	$1.556341276 \cdot 10^{-4}$	$2.34474785913 \cdot 10^{-2}$
C <sub>4</sub>	0	$-1.29736501 \cdot 10^{-5}$
C <sub>5</sub>	0	0
C <sub>6</sub>	0	0
t (°C)	200~350	350~400
P (bars)	vap-sat.~1000	vap-sat.~1000
C <sub>0</sub>	$1.89376347327 \cdot 10^4$	$-1.65659220956 \cdot 10^4$
C <sub>1</sub>	$-2.1765689376 \cdot 10^2$	$1.53725667695 \cdot 10^2$
C <sub>2</sub>	1.02989615157	-0.455799922157
C <sub>3</sub>	$-2.26656546623 \cdot 10^{-3}$	$4.33130194 \cdot 10^{-4}$
C <sub>4</sub>	$1.881319712 \cdot 10^{-6}$	0
C <sub>5</sub>	0	0
C <sub>6</sub>	0	0

表2.9 式(3) 中のV<sub>0</sub>を表す式。

t (°C)	200°~470°C
P (bars)	vap.-sat.~1000
C <sub>0</sub>	-7.2243549173
C <sub>1</sub>	0.148120991155
C <sub>2</sub>	$-1.04895673601 \cdot 10^{-3}$
C <sub>3</sub>	$3.684268172 \cdot 10^{-6}$
C <sub>4</sub>	$-6.3973768 \cdot 10^{-9}$
C <sub>5</sub>	$4.433706341 \cdot 10^{-12}$
C <sub>6</sub>	0



(ウ) 塩濃度を海水起源の熱水の塩濃度と等しくおけない時には次に示す式あるいは表のいずれかを利用する。

(1) Zhang and Frantz (1987) の式：この式の精度は高くないが、単に等密度曲線を求めるだけなら極めて容易に利用できる。熱水の圧力をP (bar), 温度をt (°C), 均質化温度をTh (°C), NaClの重量モル濃度をm で表すと次の関係が成立する。

$$P = \{0.0061 - 28.4915Th + 0.061915Th^2 - (-0.2009Th + 0.003186Th^2)m\} + \{28.73 - 0.06477Th + 0.000009888Th^2 + (-0.2009 + 0.003186Th^2)m\}t$$

(2) Anderko and Pitzer (1993) の式：300°C 以上でのH<sub>2</sub>O+NaCl系熱水の熱力学的性質を良く表している。ただし実際の計算は煩わしい。この式は後にDuan et al. (1995)によってH<sub>2</sub>O+NaCl+CO<sub>2</sub>系流体に拡張されている。そこで、Duan et al. (1995)の式と合わせて後で解説する。

(3) Bischoff (1991) の表：300°C から500°C における気液二相共存条件での密度が表としてまとめられている。ただし相領域での密度が与えられていないので高温で均質化する高濃度の流体包有物の密度しか求めることができない。

(4) Tanger and Pitzer (1989)の式：この式は350°C ~400°C で数百bar の圧力の時に精度が極めて高いと考えられる。ただし、高温高圧条件での計算結果の精度は必ずしも高くない。

これら以外にも計算式が示されているが計算結果が表として示されていない研究あるいは複雑な計算式を用いている研究がある。いくつかの代表的なものを示す。

(5) Pitzer and Pabalan (1986) の式：精度は高いが理論や式がかなり複雑で、しかも計算結果が表になっていないので利用しにくい。

(6) Pabalan and Pitzer (1990) の式：350°C で数kbの圧力まで精度が高い。この論文では、常温から350°C までをカバーする式も示されている。

(7) Lvov and Wood (1990)の式：Anderko and Pitzer (1993)が与えた式と類似した理論によって求められた式である。式の精度や式を導くにあたって参考にしたデータがAnderko and Pitzer (1993)に比べて劣っている。

(8) Shen (1994) の式：Shen (1994) は人工流体包有物の均質化温度と流体包有物が生成した温度と圧力、および熱水中のNaCl濃度との関係から、H<sub>2</sub>O+NaCl系流体の密度を表す式を求めた。この式はNaCl濃度が低い領域(6 wt% 以下)には適用できないが、20 wt%以上26 wt%までの領域で精度が高い。

(9) Bodnar (1985) の式：飽和蒸気圧条件における密度が示されていないが、100°C から900°C, 1000barから5000barの温度・圧力条件でNaClの濃度が100 wt% までの領域で密度の計算ができる。この式の精度など詳しいことが分からないが、計算そのものは容易に行える。Bodnar (1985) が与えたH<sub>2</sub>O+NaCl系流体の密度の計算式は次の通りである。

$$V = \exp\left(\sum_{i=0}^3 \sum_{j=0}^3 \sum_{k=0}^3 b_{ijk} X^i Y^j Z^k\right) \quad \text{--(4)}$$

式(4)中のVは混合物1モルあたりの体積(cm<sup>3</sup>/mole), b<sub>ijk</sub>は係数, XはNaClの混合物中でのモル分率(X<sub>NaCl</sub>)よりX = (X<sub>NaCl</sub> + 0.01)<sup>0.5</sup>で計算した値, Yは温度(°C)を100で割った値, Zは圧力(kb)の逆数を表している。係数b<sub>ijk</sub>の値を表2.10に示す。

表2.10 式(4) 中の $b_{ijk}$ の値。

i j k	$b_{ijk}$	i j k	$b_{ijk}$	i j k	$b_{ijk}$	i j k	$b_{ijk}$
0 0 0	2.74167743	1 0 0	-0.25548120	2 0 0	1.37875489	3 0 0	-0.46022444
0 0 1	0.18053595	1 0 1	-0.27513337	2 0 1	0.47410191	3 0 1	-0.34338433
0 0 2	0.05528374	1 0 2	-0.23900391	2 0 2	0.06382610	3 0 2	0.11702511
0 0 3	-0.04641048	1 0 3	0.11036754	2 0 3	-0.01107431	3 0 3	-0.06133891
0 1 0	-0.02352294	1 1 0	0.14085141	2 1 0	-0.18785899	3 1 0	0.07048129
0 1 1	0.33971918	1 1 1	-0.15963066	2 1 1	-1.09494047	3 1 1	0.98912500
0 1 2	-0.76965348	1 1 2	1.71370373	2 1 2	-0.60599902	3 1 2	-0.47688658
0 1 3	0.28609842	1 1 3	-0.63241712	2 1 3	0.07456597	3 1 3	0.34459340
0 2 0	0.01852205	1 2 0	-0.05102832	2 2 0	0.05566453	3 2 0	-0.02065783
0 2 1	-0.08466338	1 2 1	0.12769303	2 2 1	0.08833925	3 2 1	-0.14399379
0 2 2	0.28231291	1 2 2	-0.90208930	2 2 2	0.84297875	3 2 2	-0.20062991
0 2 3	-0.11200376	1 2 3	0.33821395	2 2 3	-0.23713707	3 2 3	-0.00041969
0 3 0	-0.00173900	1 3 0	0.00451813	2 3 0	-0.00488465	3 3 0	0.00203176
0 3 1	0.01020250	1 3 1	-0.02241579	2 3 1	0.01453537	3 3 1	-0.00178346
0 3 2	-0.02578219	1 3 2	0.08798221	2 3 2	-0.10233001	3 3 2	0.03927018
0 3 3	0.01069639	1 3 3	-0.03589562	2 3 3	0.03823550	3 3 3	-0.01265503

また、次の研究結果はかつて良く用いられたが、データが古いために信頼性がやや低くなっている。(10) Lemlein and Klevstok (1961), (11) Haas (1970), (12) Haas(1976), (13) Potter and Brown (1977)。

### 2.3.1.3 熱水を $H_2O+NaCl+CO_2$ 系で近似する場合

この三成分系に関して地学的に利用できる式は、(1) Duan et al. (1995)が最近求めた式、(2) Bowers and Helgeson (1983)が求めた式の2つである。前者の式は最近求められたこともあって、地学的な応用例はほとんどない。後者についてはこれまでもいくつかの利用例が知られている(例えば、澁江・能登, 1991)。また、Bowers and Helgeson (1983)の式をパーソナルコンピュータ上で利用することも可能である(澁江, 1995a)。Bowers and Helgeson (1983)が求めた式は $CO_2$ 濃度が高い領域( $CO_2$ のモル分率が0.5前後)では流体の密度を良く表現しているが、 $H_2O$ に富む領域での精度がかなり劣っている。この点でDuan et al. (1995)の式の方が優れている。

(1) Duan et al. (1995)の式: Duan et al. (1995)はAnderko and Pitzer (1993)が求めた $H_2O+NaCl$ 系流体に関する状態方程式を $H_2O+NaCl+CO_2$ 系に拡張した。この式の適用範囲は $300^\circ C$ から $1000^\circ C$ 、6000barまでの温度・圧力条件でNaCl濃度は約30wt%までである。まず、Anderko and Pitzer (1993)の式について解説する。

Anderko and Pitzer (1993)は $H_2O+NaCl$ 系流体を分子の極性を摂動項に組み込んだ剛体球流体として扱って状態方程式を求めた。この式は、熱水の密度以外の測定値ともfitするように与えられている点で、これまでの密度だけを与える式に比べて優れている。 $300^\circ C$ 以上 $900^\circ C$ 以下の温度範囲、飽和蒸気圧から5000barまでの圧力範囲、NaClの濃度が0 wt%から100 wt%までの範囲で計算可能であ

る。

流体の圧力(P, bar), 温度(T, K), モル体積(V, cm<sup>3</sup>/mole), 気体定数(R) を用いて圧縮係数(Z) を次のように定義する。

$$Z = PV/RT \quad \text{--(5)}$$

Z を分子間の反発力による寄与(Z<sub>rep</sub>), 分子の極性による寄与(Z<sub>dip</sub>), 摂動の部分(Z<sub>per</sub>)に分ける。

$$Z = Z_{rep} + Z_{dip} + Z_{per} \quad \text{--(6)}$$

Z<sub>rep</sub>, Z<sub>dip</sub>, Z<sub>per</sub>の計算に必要なパラメータを表2.11から表2.13に示す。なお, Anderko and Pitzer (1993)中のパラメータには誤植があるのでここでは正しい値で示している。また, 二成分系や三成分系で用いているパラメータの値は, 構成成分の組み合わせが同じならば, その順番が入れ替わっても同じである。表中のT<sub>r</sub>, θ, q は T<sub>r</sub> = T/647.067, θ = T/100, q = (θ - 5.7315)/10である。

表2.11 Anderko and Pitzer (1993) と Duan et al. (1995)が与えたH<sub>2</sub>O, NaCl, CO<sub>2</sub>の熱力学的性質を求めるための式に現れるパラメータ。

H<sub>2</sub>O

$$\mu(\text{Debye}) = 1.85, \quad b(\text{cm}^3/\text{mol}) = 28.4959,$$

$$a(\text{bar} \cdot \text{cm}^6/\text{mol}) = (1.718248 + 1.828379/T_r + 1.546648/T_r^2 + 0.107189/T_r^4) \cdot 10^6,$$

$$c = 2.953548 - 8.874823/T_r + 3.179334/T_r^2 - 0.168698/T_r^4,$$

$$d = 2.139339 + 9.442203/T_r - 3.144017/T_r^2 + 0.149539/T_r^4, \quad e = -9.0$$

NaCl

$$\mu(\text{Debye}) = 6.4, \quad b(\text{cm}^3/\text{mol}) = 60.0124,$$

$$a(\text{bar} \cdot \text{cm}^6/\text{mol}) = \{14.412 + 5.644\exp[-0.4817(\theta - 8.959)^2]\} \cdot 10^6$$

$$+ \exp[-0.6154(\theta - 5.403)^3 \cdot 2^6]10^7,$$

$$c = -2.7501, \quad d = 8.0969, \quad e = -9.0$$

CO<sub>2</sub>

$$\mu(\text{Debye}) = 0, \quad b(\text{cm}^3/\text{mol}) = 49.52,$$

$$a(\text{bar} \cdot \text{cm}^6/\text{mol}) = (3.86491553 - 2.36222839/T_r + 3.51977858/T_r^2 - 1.01456034/T_r^4) \cdot 10^6$$

$$ac = -4.18508460 \cdot 10^6 + 5.18786559 \cdot 10^5/T_r,$$

$$ad = 1.49548462 \cdot 10^7 + 1.40232739 \cdot 10^6/T_r,$$

$$ae = -3.04732284 \cdot 10^7$$

表2.12 H<sub>2</sub>O+NaCl, H<sub>2</sub>O+CO<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>+NaCl系流体の熱力学的性質を求めるためのパラメータ。

H<sub>2</sub>O + NaCl系

$$\tau_{\text{H}_2\text{O}-\text{NaCl}} = \{0.10119 + 6.4313\exp[-0.9961(\theta - 5.731)^{0.79026}]\} \cdot \{1 + 6.1005q - 27.151q^2 + 141.3q^3 - 136.43q^4\}$$

$$\alpha_{\text{H}_2\text{O}-\text{NaCl}} = \{-3.0873 + 1.2688\theta - 0.11850\theta^2 + 0.0036853\theta^3 + 0.4213\exp[-1.3614(\theta - 5.491)^2]\}\tau_{\text{H}_2\text{O}-\text{NaCl}},$$

$$\alpha_{\text{H}_2\text{O}-\text{H}_2\text{O}} = \alpha_{\text{NaCl}-\text{NaCl}} = 1,$$

$$\gamma_{\text{H}_2\text{O}-\text{H}_2\text{O}-\text{NaCl}} = (0.7865 + 0.1487\theta + 0.2537\exp[-0.1162 \cdot 10^{-5}(\theta - 5.7315)^8])\tau_{\text{H}_2\text{O}-\text{NaCl}},$$

$$\gamma_{\text{H}_2\text{O}-\text{NaCl}-\text{NaCl}} = (1.4194 - 0.06552\theta + 0.2058\exp[-1.604 \cdot (\theta - 5.667)^2])\tau_{\text{H}_2\text{O}-\text{NaCl}},$$

$$\gamma_{\text{H}_2\text{O}-\text{H}_2\text{O}-\text{H}_2\text{O}} = \gamma_{\text{NaCl}-\text{NaCl}-\text{NaCl}} = 1,$$

$$\delta_{\text{H}_2\text{O}-\text{H}_2\text{O}-\text{H}_2\text{O}-\text{NaCl}} = 1.293\tau_{\text{H}_2\text{O}-\text{NaCl}},$$

$$\delta_{\text{H}_2\text{O}-\text{H}_2\text{O}-\text{NaCl}-\text{NaCl}} = 1.389\tau_{\text{H}_2\text{O}-\text{NaCl}},$$

$$\delta_{\text{H}_2\text{O}-\text{NaCl}-\text{NaCl}-\text{NaCl}} = (1.306 + 0.091\exp[-1.720(\theta - 5.7315)^2])\tau_{\text{H}_2\text{O}-\text{NaCl}},$$

$$\delta_{\text{H}_2\text{O}-\text{H}_2\text{O}-\text{H}_2\text{O}-\text{H}_2\text{O}} = \delta_{\text{NaCl}-\text{NaCl}-\text{NaCl}-\text{NaCl}} = 1,$$

$$\epsilon_{\text{H}_2\text{O}-\text{H}_2\text{O}-\text{H}_2\text{O}-\text{H}_2\text{O}-\text{H}_2\text{O}-\text{NaCl}} = \epsilon_{\text{H}_2\text{O}-\text{H}_2\text{O}-\text{H}_2\text{O}-\text{NaCl}-\text{NaCl}} = \epsilon_{\text{H}_2\text{O}-\text{H}_2\text{O}-\text{NaCl}-\text{NaCl}-\text{NaCl}} = \epsilon_{\text{H}_2\text{O}-\text{NaCl}-\text{NaCl}-\text{NaCl}-\text{NaCl}} = \tau_{\text{H}_2\text{O}-\text{NaCl}}$$

$$\epsilon_{\text{H}_2\text{O}-\text{H}_2\text{O}-\text{H}_2\text{O}-\text{H}_2\text{O}-\text{H}_2\text{O}-\text{H}_2\text{O}} = \epsilon_{\text{NaCl}-\text{NaCl}-\text{NaCl}-\text{NaCl}-\text{NaCl}} = 1$$

H<sub>2</sub>O + CO<sub>2</sub>系

$$\alpha_{\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2} = 0.88868 - 1.7347 \cdot 10^{-4}T + 4.038 \cdot 10^{-7} \cdot T^2$$

$$\alpha_{\text{H}_2\text{O}-\text{H}_2\text{O}} = \alpha_{\text{CO}_2-\text{CO}_2} = 1,$$

$$\gamma_{\text{H}_2\text{O}-\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2} = \gamma_{\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2-\text{CO}_2} = 1.41683554 - 7.02857143 \cdot 10^{-4}T \quad (T < 773\text{K})$$

$$\gamma_{\text{H}_2\text{O}-\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2} = \gamma_{\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2-\text{CO}_2} = 1.03463 - 0.0002T \quad (T \geq 773\text{K})$$

$$\gamma_{\text{H}_2\text{O}-\text{H}_2\text{O}-\text{H}_2\text{O}} = \gamma_{\text{CO}_2-\text{CO}_2-\text{CO}_2} = 1,$$

$$\delta_{\text{H}_2\text{O}-\text{H}_2\text{O}-\text{H}_2\text{O}-\text{H}_2\text{O}} = \delta_{\text{H}_2\text{O}-\text{H}_2\text{O}-\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2} = \delta_{\text{H}_2\text{O}-\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2-\text{CO}_2} = \delta_{\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2-\text{CO}_2-\text{CO}_2} = \delta_{\text{CO}_2-\text{CO}_2-\text{CO}_2-\text{CO}_2} = 1,$$

$$\epsilon_{\text{H}_2\text{O}-\text{H}_2\text{O}-\text{H}_2\text{O}-\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2} = \epsilon_{\text{H}_2\text{O}-\text{H}_2\text{O}-\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2-\text{CO}_2} = \epsilon_{\text{H}_2\text{O}-\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2-\text{CO}_2-\text{CO}_2} = \epsilon_{\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2-\text{CO}_2-\text{CO}_2-\text{CO}_2} = 1.28262 - 7.32919762 \cdot 10^{-4}T + 3.51190476 \cdot 10^{-7}T^2$$

$$\epsilon_{\text{H}_2\text{O}-\text{H}_2\text{O}-\text{H}_2\text{O}-\text{H}_2\text{O}-\text{H}_2\text{O}} = \epsilon_{\text{CO}_2-\text{CO}_2-\text{CO}_2-\text{CO}_2-\text{CO}_2} = 1$$

CO<sub>2</sub> + NaCl系

$$\alpha_{\text{CO}_2-\text{NaCl}} = -1.73355444 + 5.60408826 \cdot 10^{-3}T - 2.70381422 \cdot 10^{-6}T^2$$

$$\alpha_{\text{NaCl}-\text{NaCl}} = \alpha_{\text{CO}_2-\text{CO}_2} = 1,$$

$$\gamma_{\text{CO}_2-\text{CO}_2-\text{NaCl}} = \gamma_{\text{CO}_2-\text{NaCl}-\text{NaCl}} = 1.41683554 - 7.02857143 \cdot 10^{-4}T \quad (T < 773\text{K})$$

$$\gamma_{\text{CO}_2-\text{CO}_2-\text{NaCl}} = \gamma_{\text{CO}_2-\text{NaCl}-\text{NaCl}} = 1.03463 - 0.0002T \quad (T \geq 773\text{K})$$

$$\gamma_{\text{NaCl}-\text{NaCl}-\text{NaCl}} = \gamma_{\text{CO}_2-\text{CO}_2-\text{CO}_2} = 1,$$

$$\delta_{\text{NaCl}-\text{NaCl}-\text{NaCl}-\text{NaCl}} = \delta_{\text{NaCl}-\text{NaCl}-\text{NaCl}-\text{CO}_2} = \delta_{\text{NaCl}-\text{NaCl}-\text{CO}_2-\text{CO}_2} = \delta_{\text{NaCl}-\text{CO}_2-\text{CO}_2-\text{CO}_2} = \delta_{\text{CO}_2-\text{CO}_2-\text{CO}_2-\text{CO}_2} = 1,$$

$$\epsilon_{\text{NaCl}-\text{NaCl}-\text{NaCl}-\text{NaCl}-\text{CO}_2} = \epsilon_{\text{NaCl}-\text{NaCl}-\text{NaCl}-\text{CO}_2-\text{CO}_2} = \epsilon_{\text{NaCl}-\text{NaCl}-\text{CO}_2-\text{CO}_2-\text{CO}_2} = \epsilon_{\text{NaCl}-\text{CO}_2-\text{CO}_2-\text{CO}_2-\text{CO}_2} = 1.28262 - 7.32919762 \cdot 10^{-4}T + 3.51190476 \cdot 10^{-7}T^2$$

$$\epsilon_{\text{NaCl}-\text{NaCl}-\text{NaCl}-\text{NaCl}-\text{CO}_2} = \epsilon_{\text{CO}_2-\text{CO}_2-\text{CO}_2-\text{CO}_2-\text{CO}_2} = 1$$

表2.13 H<sub>2</sub>O+CO<sub>2</sub>+NaCl系流体に関する三成分相互作用を表すパラメータ。

$$\begin{aligned}
 & \text{H}_2\text{O} + \text{NaCl} + \text{CO}_2 \\
 & \alpha_{\text{H}_2\text{O}-\text{NaCl}-\text{CO}_2} = 1, \\
 & \gamma_{\text{H}_2\text{O}-\text{NaCl}-\text{CO}_2} = -0.207 + 0.00227T - 1.051 \cdot 10^{-6}T^2 \\
 & \delta_{\text{H}_2\text{O}-\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2-\text{NaCl}} = \delta_{\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2-\text{CO}_2-\text{NaCl}} = \delta_{\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2-\text{NaCl}-\text{NaCl}} = 1, \\
 & \epsilon_{\text{H}_2\text{O}-\text{H}_2\text{O}-\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2-\text{NaCl}} = \epsilon_{\text{H}_2\text{O}-\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2-\text{CO}_2-\text{NaCl}} = \epsilon_{\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2-\text{CO}_2-\text{NaCl}-\text{NaCl}} \\
 & = \epsilon_{\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2-\text{CO}_2-\text{CO}_2-\text{NaCl}} = \epsilon_{\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2-\text{NaCl}-\text{NaCl}-\text{NaCl}} = \epsilon_{\text{H}_2\text{O}-\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2-\text{NaCl}-\text{NaCl}} \\
 & = 1.28262 - 7.32919762 \cdot 10^{-4}T + 3.51190476 \cdot 10^{-7}T^2
 \end{aligned}$$

これらのパラメータを用いて $Z_{\text{rep}}$ ,  $Z_{\text{disp}}$ ,  $Z_{\text{per}}$ を次の式(7) から式(9) より計算する。モル体積の計算は次の手順で逐次近似を繰り返して求める。

- (i) 温度, 圧力, NaCl濃度, およびモル体積( $V$ ) の初期推定値から流体の圧縮係数を計算する。
- (ii)  $Z$  の計算値と $V$  の値を用いて,  $P$  の計算値( $P^{\text{calc}}$ ) を $P^{\text{calc}} = RTZ/V$  より求める。 $P^{\text{calc}}$  と $P$  の差を求める。この差の絶対値がある値以下になれば収斂したと考えてモル体積と組成から密度を計算する。
- (iii) (ii)で収斂しない場合には, Newton-Raphson法を用いて, 新たなモル体積の推定値を計算する。そして(i)に戻る。

$$Z_{\text{rep}} = \frac{1 + \left(\frac{3DE}{F} - 2\right)\hat{\eta} + \left(\frac{3E^3}{F^2} - \frac{3DE}{F} + 1\right)\hat{\eta}^2 - \frac{E^3}{F^2}\hat{\eta}^3}{(1 - \hat{\eta})^3} \quad \text{--- (7)}$$

$$Z_{\text{dip}} = \eta \frac{\left(1 - \frac{2A_3}{A_2}\right) \frac{\partial A_2}{\partial \eta} + \frac{\partial A_3}{\partial \eta}}{\left(1 - \frac{A_3}{A_2}\right)^2} \quad \text{--- (8)}$$

$$Z_{\text{per}} = -\frac{1}{RT} \left( \frac{a}{V} + \frac{acb}{2V^2} + \frac{3adb^2}{16V^3} + \frac{aeb^3}{16V^4} \right) \quad \text{--- (9)}$$

$Z_{\text{rep}}$  を与える式中の  $D, E, F, \hat{\eta}$  はそれぞれ次のように与えられている。

$$D = \sum_{i=1}^3 X_i \sigma_i, \quad E = \sum_{i=1}^3 X_i \sigma_i^2, \quad F = \sum_{i=1}^3 X_i \sigma_i^3$$

ここで、

$$\sigma_i^3 = \frac{3b_i}{2\pi N_A}, \quad \hat{\eta} = \frac{\sum_i X_i b_i}{4V}$$

である。 $X_i$  は成分  $i$  のモル分率を示し、 $N_A$  はアボガドロ定数を示す。また、 $Z_{\text{dip}}$  を与える式(8)中の  $A_2, A_3, \eta$  はそれぞれ次のように与えられている。なお、 $Z_{\text{dip}}$  を与える式の中に現われる  $A_2$  や  $A_3$  の  $\eta$  に関する偏微分式も合わせて示す。

$$A_2 = -\frac{4}{3} \sum_{i=1}^3 \sum_{j=1}^3 X_i X_j \left( \frac{b_i b_j}{b_{ij}^2} \right) \eta_{ij} \tilde{\mu}_i^2 \tilde{\mu}_j^2 I_2$$

$$\frac{\partial A_2}{\partial \eta} = -\frac{4}{3} \sum_{i=1}^3 \sum_{j=1}^3 X_i X_j \left( \frac{b_i b_j}{b_{ij}^2} \right) \tilde{\mu}_i^2 \tilde{\mu}_j^2 \left( I_2 + \eta \frac{\partial I_2}{\partial \eta} \right)$$

$$A_3 = \frac{10}{9} \sum_{i=1}^3 \sum_{j=1}^3 \sum_{k=1}^3 X_i X_j X_k \left( \frac{b_i b_j b_k}{b_{ij} b_{jk} b_{ik}} \right) \eta_{ijk}^2 \bar{\mu}_i^2 \bar{\mu}_j^2 \bar{\mu}_k^2 I_3$$

$$\frac{\partial A_3}{\partial \eta} = \frac{10}{9} \sum_{i=1}^3 \sum_{j=1}^3 \sum_{k=1}^3 X_i X_j X_k \left( \frac{b_i b_j b_k}{b_{ij} b_{jk} b_{ik}} \right) \frac{(b_{ij} b_{jk} b_{ik})^{2/3}}{b^2} \bar{\mu}_i^2 \bar{\mu}_j^2 \bar{\mu}_k^2$$

$$\times \left( 2I_3 + \eta \frac{\partial I_3}{\partial \eta} \right) \eta$$

$$\eta_{ij} = \frac{b_{ij}}{4V}, \quad \eta_{ijk} = \frac{(b_{ij} b_{jk} b_{ik})^{1/3}}{4V}, \quad \eta = \frac{b}{4V}$$

$$\bar{\mu}_i = \left( \frac{\mu_i^2}{\sigma^3 k T} \right)^{1/2}, \quad k = 1.380658 \times 10^{-16}$$

$$I_2 = 1 + 1.60540\eta - 4.45210\eta^2 + 10.0368\eta^3,$$

$$I_3 = (1 + 0.35147\eta - 1.83943\eta^2 + 5.95676\eta^3) I_2$$

$$b_{ij} = \left[ \frac{(b_i^{1/3} + b_j^{1/3})}{2} \right]^3, \quad b = \sum_{i=1}^3 \sum_{j=1}^3 X_i X_j b_{ij}$$

$Z_{p,r}$  を与える式中の  $a$ ,  $acb$ ,  $abb^2$ ,  $aeb^3$  は次の式から求める。

$$a = \sum_{i=1}^3 \sum_{j=1}^3 X_i X_j (a_i a_j)^{1/2} \alpha_{ij}$$

$$acb = \sum_{i=1}^3 \sum_{j=1}^3 \sum_{k=1}^3 X_i X_j X_k \left[ (a_i c_i) (a_j c_j) (a_k c_k) \right]^{1/3} \gamma_{ijk} b_{ijk}$$

$$adb^2 = \sum_{i=1}^3 \sum_{j=1}^3 \sum_{k=1}^3 \sum_{l=1}^3 X_i X_j X_k X_l [(a_i d_i) (a_j d_j) (a_k d_k) (a_l d_l)]^{1/4} \delta_{ijkl}$$

$$\times b_{ijkl}^2$$

$$aeb^3 = \sum_{i=1}^3 \sum_{j=1}^3 \sum_{k=1}^3 \sum_{l=1}^3 \sum_{m=1}^3 X_i X_j X_k X_l X_m [(a_i e_i) (a_j e_j) (a_k e_k) (a_l e_l) (a_m e_m)]^{1/5}$$

$$\times e_{ijklm} b_{ijklm}^3$$

$$b_{ijk} = \left[ \frac{(b_i^{1/3} + b_j^{1/3} + b_k^{1/3})}{3} \right]^3$$

$$b_{ijkl} = \left[ \frac{(b_i^{1/3} + b_j^{1/3} + b_k^{1/3} + b_l^{1/3})}{4} \right]^3$$

$$b_{ijklm} = \left[ \frac{(b_i^{1/3} + b_j^{1/3} + b_k^{1/3} + b_l^{1/3} + b_m^{1/3})}{5} \right]^3$$



(2) Bowers and Helgeson (1983)は、NaClが高温条件下では電離せずに会合分子（電氣的に中性）になっていると仮定してこの三成分系流体を気体混合物として取り扱った。そして、Redlich and Kwong (1949)が提唱した状態方程式を用いた。

$$P = RT/(V-b) - a/T^{0.5}V(V+b) \quad (10)$$

式(10)中のa とb は経験的なパラメーターであり、P は圧力、T は絶対温度、R は気体定数、V はモル体積を表している。Redlich and Kwong (1949)の式ではa とb は定数である。CO<sub>2</sub> とH<sub>2</sub>O+CO<sub>2</sub> 系に関するHolloway (1977) とDe Santis et al. (1974) の式がそのまま用いられている。これらの式を三成分系に拡張するために、Gehrig (1980) が測定した三成分系に関する温度-圧力-体積の実験結果を基にしてH<sub>2</sub>O+CO<sub>2</sub>+NaCl系に関する経験的パラメータ（式(10)中のa とb）を温度と各成分のモル分率(X<sub>H2O</sub>, X<sub>CO2</sub>, X<sub>NaCl</sub>) の関数として求めた。a とb は次のように表されている。

$$a = X_{CO_2}^2 a_{CO_2} + (1 - X_{CO_2})^2 a_{H_2O} + 2X_{CO_2}(1 - X_{CO_2})\{(a_{CO_2} a_{H_2O})^{0.5} + 0.5R^2 T^{2.5} K\} \quad (11)$$

$$b = X_{CO_2} b_{CO_2} + (1 - X_{CO_2}) b_{H_2O} \quad (12)$$

式(11)と式(12)に現れる $\overset{\circ}{a}_{CO_2}$ ,  $\overset{\circ}{a}_{H_2O}$ ,  $a_{CO_2}$ ,  $a_{H_2O}$ , K,  $b_{CO_2}$ ,  $b_{H_2O}$  は次式で与えられている。

$$a_{CO_2} = (73.03 - 0.0714t + 2.157 \cdot 10^{-5}t^2) \cdot 10^6 \quad (13)$$

$$a_{H_2O} = [111.3057 + 50.70033 \exp(-9.82646 \cdot 10^{-3}T) + W\{-8.05658 \exp(-9.82646 \cdot 10^{-3}T)\}] \cdot 10^6 \quad (14)$$

$$\overset{\circ}{a}_{CO_2} = 4.6 \cdot 10^7 \quad (15)$$

$$\overset{\circ}{a}_{H_2O} = 10^6 \exp(\Theta + W\Xi + W^2 T + W^3 \Phi) \quad (16)$$

$$\Theta = 4.881243 + 1.823047 \cdot 10^{-3}T - 1.712269 \cdot 10^{-5}T^2 + 6.479419 \cdot 10^{-9}T^3 \quad (17)$$

$$\Xi = 2.636494 \cdot 10^{-2} - 5.36994 \cdot 10^{-4}T + 2.687074 \cdot 10^{-6}T^2 - 4.321741 \cdot 10^{-9}T^3 \quad (18)$$

$$T = 6.802827 \cdot 10^{-3} - 9.48023 \cdot 10^{-5}T + 3.770339 \cdot 10^{-7}T^2 - 5.075318 \cdot 10^{-10}T^3 \quad (19)$$

$$\Phi = 5.235827 \cdot 10^{-5} - 3.505272 \cdot 10^{-8}T \quad (20)$$

$$\ln K = -11.071 + 5953/T - 2.746 \cdot 10^6/T^2 + 4.646 \cdot 10^8/T^3 \quad (21)$$

$$b_{CO_2} = 29.7 \quad (22)$$

$$b_{H_2O} = 14.6 - 0.04420283W \quad (23)$$

式(13)中の $t$ は摂氏温度を示し、式(14)と式(16)と式(23)中の $W$ は $H_2O$ に溶解している $NaCl$ の重量%濃度を表している。 $NaCl$ が $CO_2$ にほとんど溶解しないことから $W$ の値は系全体中の $NaCl$ のモル分率から計算することができる。実際、 $H_2O$ と $NaCl$ の分子量(それぞれ18.015と58.448)を用いて、Bowers and Helgeson (1983)は $W = 100 \cdot X_{NaCl} \cdot 58.448 / (X_{NaCl} \cdot 58.448 + X_{H_2O} \cdot 18.016)$ として求めている。

式(10)中の $V$ と圧縮率因子( $Z$ )の間には $V = ZRT/P$ の関係が成立するので、 $Z$ を求めることができれば体積を求めることができる。流体の組成から混合流体1モルあたりの質量が計算できるので、1モルあたりの体積を用いて密度を求めることもできる。さて、 $Z$ は次の三次方程式の解に相当する。

$$Z^3 - Z^2 + (A^2P - B^2P^2 - BP)Z - A^2BP^2 = 0 \quad (24)$$

ここで $A$ と $B$ はそれぞれ次式で与えられている。

$$A^2 = a/R^2T^{2.5}, \quad B = b/RT.$$

三次方程式(24)の導き方は澁江(1995b)が解説しているのでここでは三次方程式の解だけを示す。 $m$ と $n$ を次のようにおく。

$$m = BP(A^2/B - BP - 1) - (1/3), \quad n = BP(A^2/B - BP - 1)/3 - (A^2/B)(BP)^2 - (2/27).$$

(1)  $-4m^3 - 27n^2 > 0$  の時

これは気液二相共存の場合に相当する。

3つの解に $i$  ( $i = 0, 1, 2$ )の添字を付けると、

$$Z_i = 2(-m/3)^{0.5} \cos\{(\theta/3) + 120i\} + 1/3.$$

$\theta$ は $\theta = \cos^{-1}\{\pm(-27n^2/4m^3)^{0.5}\}$ で与えられる角度で単位は度である。ここで、 $\pm$ は $n > 0$ ならば負にとり $n < 0$ ならば正にとる。3つ存在する実数解の内の最大値が気相の圧縮係数である(澁江, 1995b)。最小値は液相の圧縮係数に相当し、残る中間の値は物理的意味を持たない。

(2)  $-4m^3 - 27n^2 = 0$  の時

これは $m = 0, n = 0$ の場合にあたり、 $Z = 1/3$ である。

(3)  $-4m^3 - 27n^2 < 0$  の時

$$Z = [(-n/2) + \{(n^2/4) + (m^3/27)\}^{0.5}]^{1/3} + [(-n/2) - \{(n^2/4) + (m^3/27)\}^{0.5}]^{1/3} + 1/3$$

以上の計算によって求められる $Z$ を用いて式(10)からモル体積を求めることができる。

### 2.3.2 塩濃度

(1) 熱水を $H_2O+NaCl$ 系で近似して、溶存化学種の濃度を $NaCl$ 相当wt% ( $NaCl$  equivalent wt%, あるいは $NaCl$  eq. wt%と略記する)で表示する。凝固点降下度(実際には、氷が溶け終わる温度と $0^\circ C$ との差)を $\theta$  ( $^\circ C$ )とすると、塩濃度は次式から求めることができる(Bodnar, 1993)。

$$\text{塩濃度 (NaCl eq. wt\%)} = 0.00 + 1.78\theta - 0.0442\theta^2 + 0.000557\theta^3。$$

もし、固相 (NaClと考える) を含む流体包有物である場合、凝固点降下度から塩濃度を計算することができない。そこで、流体包有物を加熱して固相が融解する温度( $t^{\circ}\text{C}$ ) を求める。そして、飽和蒸気圧条件でのNaClの溶解度から塩濃度を計算する (Sterner et al., 1988)。

$$\begin{aligned} \text{塩濃度 (NaCl eq. wt\%)} = & 26.242 + 0.4928\Psi + 1.42\Psi^2 - 0.223\Psi^3 + 0.04129\Psi^4 + 0.006295\Psi^5 \\ & - 0.001967\Psi^6 + 0.0001112\Psi^7 \quad (\text{ただし, } \Psi = t/100) \end{aligned}$$

ただし固相が融解する前に気相が消失してしまう場合にはこの方法を用いることができない。これは、固液二相共存条件での密度に関する測定値が極めて少なく正確に塩濃度を計算することができないためである。

(2) 熱水が $\text{CO}_2$  を含んでいる時。

低濃度の $\text{CO}_2$  を含む場合 ( $\text{CO}_2$  水和物が生成しない時) には、Hedenquist and Henley (1985) が与えた  $\theta = -\sum K_i m_i$  の関係式を用いる。 $K_i$  は電解質では1.72,  $\text{CO}_2$  では $K_i = 1.86$  であり、 $m_i$  は成分 $i$  の重量モル濃度を表す。

$\text{CO}_2$  濃度が高いために $\text{CO}_2$  水和物 ( $\text{CO}_2 \cdot 5.75\text{H}_2\text{O}$ ) が生成する時には、流体包有物中の $\text{H}_2\text{O}$  が水和物生成のために消費されるので、この分だけ電解質の濃度が見かけ上高くなる (Collins, 1979)。例えば、NaCl濃度が6 wt% で $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}$  のモル比が0.04の場合を考えてみる。 $\text{H}_2\text{O}$  が1 モル (= 18.015g) につき、NaClが1.1499g,  $\text{CO}_2$ が0.04モル存在する。 $\text{CO}_2$  水和物が生成すると、 $5.75 \cdot 0.04$ モルの水が水和物生成に消費されるので、残っている水は13.872g になる。NaClは水和物中に取り込まれないので、水に溶解しているNaClの濃度は見かけ上7.65 wt%に増加する。逆の手順で計算すれば、見かけの塩濃度から $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}$  比を用いて真の塩濃度を計算することができる。

NaCl濃度や $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}$  比が求められていない場合には、やや複雑な計算を行う。ここで、液体 $\text{CO}_2$  と $\text{CO}_2$  水和物が存在する流体包有物の組成の決定方法について、Parry (1986), Nicholls and Crawford (1985), およびBrown and Lamb (1989) を参考にして解説する。組成を決定するためには次の3つの値を求める必要がある。液体 $\text{CO}_2$  と気相中の $\text{CO}_2$  が均質化する温度( $T_{\text{HCO}_2}$ )、 $\text{CO}_2$  水和物が融解する温度( $T_{\text{MCO}_2}$ )、および流体包有物を加熱して液相と気相が完全に均質化する温度( $T_{\text{H}}$ )の3つである。これらの測定値を用いて次のようにして計算していく。

(i)  $T_{\text{MCO}_2}$  からNaCl濃度を式(1)を用いて計算する。この計算結果より $T_{\text{HCO}_2}$  における $\text{H}_2\text{O}+\text{NaCl}$ 水溶液の密度 ( $\rho_{\text{aq}}$ ) と平均分子量( $M_{\text{aq}}$ ) を計算する。Parry (1986)やNicholls and Crawford (1985)はPotter and Brown (1977) が与えた式で密度を計算しているが、Rogers and Pitzer (1982)の式を用いた方が高い精度で密度を求めることができる。水の分子量( $M_w$ )とNaClの式量( $M_{\text{NaCl}}$ ) およびNaClの重量% ( $W$ ) を用いると、NaClの $\text{H}_2\text{O}+\text{NaCl}$ 系中でのモル分率( $Y_{\text{NaCl}}$ ) は $Y_{\text{NaCl}} = (W/M_{\text{NaCl}}) / \{ (100 - W)/M_w + (W/M_{\text{NaCl}}) \}$  で求められる。従って、平均分子量( $M_{\text{aq}}$ )は、 $M_{\text{aq}} = M_{\text{NaCl}}Y_{\text{NaCl}} + M_w(1 - Y_{\text{NaCl}})$  に等しい。

(ii)  $T_{\text{HCO}_2}$  から $\text{CO}_2$  の密度 ( $\rho_{\text{CO}_2}$ ) を計算する。 $\text{CO}_2$  が液体 $\text{CO}_2$  に均質化する時は次の式(A)を用い、気相に均質化する時は次の式(B)を用いる。これらの式中の定数 $T_c$ は304.21である。

$$\begin{aligned} \text{式(A): } \rho_{\text{CO}_2} \text{ (g/cm}^3\text{)} = & 0.4660553[1 + 1.9073793\{(T_c - T)/T_c\}^{0.347} \\ & + 0.38225012\{(T_c - T)/T_c\}^{2/3} + 0.42897885\{(T_c - T)/T_c\}] \end{aligned}$$

$$\text{式(B): } \rho_{\text{CO}_2} \text{ (g/cm}^3\text{)} = 0.4660553[1 - 1.7988929\{(T_c - T)/T_c\}^{0.347} \\ - 0.71728276\{(T_c - T)/T_c\}^{2/3} + 1.7739244\{(T_c - T)/T_c\}]$$

(iii) CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, NaClのモル分率をそれぞれX<sub>CO<sub>2</sub></sub>, (1 - Y<sub>NaCl</sub>)(1 - X<sub>CO<sub>2</sub></sub>), Y<sub>NaCl</sub>(1 - X<sub>CO<sub>2</sub></sub>)とおく。ここで, Y<sub>NaCl</sub> はすでに求められているのでX<sub>CO<sub>2</sub></sub>が残っている未知の値である。X<sub>CO<sub>2</sub></sub>は次の反復推定を繰り返して求める。

(A) NaCl濃度を用いてH<sub>2</sub>O+CO<sub>2</sub>+NaCl系における二相領域を考える。Thの温度でX<sub>CO<sub>2</sub></sub>の初期推定値に対応する二相領域の圧力(P) が求められる。二相領域の圧力はBowers and Helgeson (1983), Gehrig et al. (1983), あるいはDuan et al. (1995)を用いて求める。

(B) (A) より求められる圧力とNaClの濃度およびThを用いて, 三成分系流体の密度 (ρ<sub>f1</sub>) を計算する。ρ<sub>aq</sub>, ρ<sub>CO<sub>2</sub></sub>, ρ<sub>f1</sub> の値を用いると, 流体包有物中のCO<sub>2</sub> の体積分率(V<sub>CO<sub>2</sub></sub>)が次式(Parry, 1986)から計算できる。

$$V_{\text{CO}_2} = \frac{\rho_{f1} - \rho_{\text{aq}}}{\rho_{\text{CO}_2} - \rho_{\text{aq}}} \quad \text{--(25)}$$

また, X<sub>CO<sub>2</sub></sub>の推定値からもV<sub>CO<sub>2</sub></sub>を計算することができる。

$$V_{\text{CO}_2} = \frac{(M_{\text{CO}_2}X_{\text{CO}_2}/\rho_{\text{CO}_2})}{\{M_{\text{aq}}(1 - X_{\text{CO}_2})/\rho_{\text{aq}}\} + (M_{\text{CO}_2}X_{\text{CO}_2}/\rho_{\text{CO}_2})} \quad \text{--(26)}$$

式(25)と式(26)から計算できるV<sub>CO<sub>2</sub></sub>が一致すれば, この時のX<sub>CO<sub>2</sub></sub>が求める値になり, また流体包有物を取り込まれたときの圧力はP 以上と求められる。式(25)と式(26)が一致しなければ, P の値を変えて(A) に戻る。

#### 2.4. まとめ

本章では流体包有物研究のための手法について, 均質化温度から熱水の温度を求める方法や塩濃度を求める方法を中心に解説した。

#### 2.5. 引用文献

- Anderko, A. and Pitzer, K. S. (1993): Equation-of-state representation of phase equilibria and volumetric properties of the system NaCl-H<sub>2</sub>O above 573K. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **57**, 1657-1680.
- Bischoff, J. L. (1991): Densities of liquids and vapors in boiling NaCl-H<sub>2</sub>O solutions: A PVTX summary from 300°C to 550°C. *Am. J. Sci.*, **291**, 309-338.
- Bischoff, J. L. and Rosenbauer, R. J. (1984): The critical point and two phase boundary of seawater, 200-500°C. *Earth and Planetary Science Letters*, **68**, 172-180.
- Bischoff, J. L. and Rosenbauer, R. J. (1985): An empirical equation of state for hydrothermal seawater (3.2 percent NaCl). *Amer. J. Sci.*, **285**, 725-763.
- Bodnar, R. J. (1985): Pressure-volume-temperature-composition (PVTX) properties of the system H<sub>2</sub>O-NaCl at elevated temperatures and pressures. Unpublished PhD thesis, Pennsylvania State University.

- Bodnar, R. J. (1993): Revised equation and table for determining the freezing point depression of H<sub>2</sub>O-NaCl solutions. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **57**, 683-684.
- Borisenko, A. S. (1977): Study of the salt composition of solutions of gas-liquid inclusions in minerals by the cryometric method. *Soviet Geol. and Geophys.*, **18**, 11-19.
- Bowers T. S. and Helgeson, H. C. (1983) Calculation of the thermodynamic and geochemical consequences of nonideal mixing in the system H<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub>-NaCl on phase relations in geologic systems: equation of state for H<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub>-NaCl fluids at high pressures and temperatures. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **47**, 1247-1275.
- Brown, P. E. and Lamb, W. M. (1989): P-V-T properties of fluids in the system H<sub>2</sub>O±CO<sub>2</sub>±NaCl: New graphical presentations and implications for fluid inclusion studies. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **53**, 1209-1221.
- Collins, P. L. F. (1979): Gas hydrates in CO<sub>2</sub>-bearing fluid inclusions and the use of freezing data for estimation of salinity. *Econ. Geol.*, **74**, 1435-1444.
- Crawford, M. L. (1981): Phase equilibria in aqueous fluid inclusions. *Mineral. Assoc. Canada Short Course Handbook*, **6**, 75-100.
- Darling, R. S. (1991): An extended equation to calculate NaCl contents from final clathrate melting temperatures in H<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub>-NaCl fluid inclusions: Implications for P-T isochore location. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **55**, 3869-3871.
- De Santis, R., Breeveld, G. J. F. and Prausnitz, J. M. (1974) Thermodynamic properties of aqueous gas mixtures at advanced pressures. *Ind. Eng. Chem. Process Des. Develop.*, **13**, 374-377.
- Duan, Z., Moller, N., and Weare, J. H. (1995): Equation of state for the NaCl-H<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub> system: Prediction of phase equilibria and volumetric properties. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **59**, 2869-2882.
- Gehrig, M. (1980) Phasegleichgewichte und PVT-Daten ternärer Mischungen aus Wasser, Kohlendioxid und Natriumchlorid bis 3 kbar und 550°C. PhD thesis, Univ. Karlsruhe.
- Gehrig, M., Lentz, H., and Franck, E. U. (1983): The system water-carbon dioxide-sodium chloride to 773K and 300MPa. *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **90**, 525-533.
- Haar, H. L., Gallagher, J. S., and Kell, G. S. (1984): *Steam Table*. Hemisphere Pub. Co., New York.
- Haas, J. L. Jr. (1970): An equation for density of vapor-saturated NaCl-H<sub>2</sub>O solutions from 75° to 325°C. *Am. J. Sci.*, **269**, 489-493.
- Haas, J. L. (1976): Physical properties of the coexisting phases and thermochemical properties of the H<sub>2</sub>O component in boiling NaCl solutions. *U. S. Geol. Surv. Bull.*, **1421-A**, 1-73.
- Hall, D. L., Sterner, S. M., and Bodnar, R. J. (1988): Freezing point depression of NaCl-KCl-H<sub>2</sub>O solutions. *Econ. Geol.*, **83**, 197-202.
- Hedenquist, J. W. and Henley, R. W. (1985): The importance of CO<sub>2</sub> on freezing point measurements of fluid inclusions: evidence from active geothermal systems and implications for epithermal ore deposition. *Econ. Geol.*, **80**, 1379-1406.

- Hollister, L. S. and Crawford, M. L. (1981): Fluid Inclusions: Applications to petrology. Mineralogical Society of Canada.
- Holloway, J. R. (1977) Fugacity and activity of molecular species in supercritical fluids. *In* Fraser, D. G. ed., Thermodynamics in Geology, D. Reidel Pub. Co., Boston, 161-181.
- Hosieni, K. R., Howald, R. A., Scanlon, M. W. (1985): Thermodynamics of the lambda transition and the equation of state of quartz. *Amer. Mineral.*, **70**, 782-793.
- Lemlein, G. G. and Klevstok, P. V. (1961): Relations among the principal thermodynamic parameters in a part of the system  $H_2O-NaCl$ . *Geochem. Int.*, No. 2, 148-158.
- Lvov, S. N. and Wood, R. H. (1990): Equation of state of aqueous NaCl solutions over a wide range of temperatures, pressures, and concentrations. *Fluid Phase Equilibria*, **60**, 273-287.
- Nicholls, J. and Crawford, M. L. (1985): FORTRAN programs for calculation of fluid properties from microthermometric data on fluid inclusions. *Computers & Geoscience*, **11**, 619-645.
- Oakes, C. S., Bodnar, R. J., and Simonson, J. M. (1990): The system  $NaCl-CaCl_2-H_2O$ : I. The ice liquidus at 1 atm pressure. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **54**, 603-610.
- Parry, W. T. (1986): Estimation of  $X_{CO_2}$ , P, and fluid inclusion volume from fluid inclusion temperature measurements in the system  $NaCl-CO_2-H_2O$ . *Econ. Geol.*, **81**, 1009-1013.
- Pablan, R. T. and Pitzer, K. S. (1990): Models for aqueous electrolyte mixtures for systems extending from dilute solutions to fused salt. *Amer. Chem. Soc. Sympo. Ser.*, **416**, 44-57.
- Pitzer, K. S. and Pablan, R. T. (1986): Thermodynamics of NaCl in steam. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **50**, 1445-1454.
- Pitzer, K. S., Peiper, J. C., and Busey, R. H. (1984): Thermodynamic properties of aqueous sodium chloride solutions. *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **13**, 1-102.
- Potter, R. W. II and Brown, D. L. (1977): The volumetric properties of aqueous sodium chloride solutions from 0° to 500°C at pressures up to 2000 bars based on a regression of available data in the literature. *U. S. Geol. Surv. Bull.* **1421-C**, 1-36.
- Redlich, O. and Kwong, J. N. S. (1949) An equation of state. Fugacities of gaseous solution. *Chem. Rev.*, **44**, 233-244.
- Roedder, E. (1984): Fluid Inclusions. Mineralogical Society of America.
- Rogers, P. S. Z. and Pitzer, K. S. (1982): Volumetric properties of aqueous sodium chloride solutions. *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **11**, 15-81.
- 笹田政克 (1988): 流体包有物マイクロサーモメトリーの基礎—地熱篇—(1). *地熱エネルギー*, **13**, 295-311.
- 笹田政克 (1989): 流体包有物マイクロサーモメトリーの基礎—地熱篇—(2). *地熱エネルギー*, **14**, 27-42.
- Shen, H-T. (1994): Hydrothermal studies in the diamond-anvil cell: Pressure-volume-temperature-composition relations of water and aqueous sodium chloride solutions to 12 kbar and 850°C. Unpublished PhD thesis, Cornell University.

- Shepherd, T. J., Rankin, A. H., and Alderton, D. H. M. (1985): A practical guide to fluid inclusion studies. Chapman and Hall.
- 澁江靖弘 (1995a):  $H_2O-CO_2-NaCl$ 系流体の密度および逸散能(fugacity)を求めるためのBASIC プログラム. 兵庫教育大学研究紀要, **15**, 第3 分冊, 33-45.
- 澁江靖弘 (1995b): 流体の状態方程式: Redlich-Kwong Equation of State. 資源地質, **45**, 121-127.
- Sterner, S. M., Hall, D. L., and Bodnar, R. J. (1988): Synthetic fluid inclusions. V. Solubility relations in the system  $NaCl-KCl-H_2O$  under vapor-saturated conditions. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **52**, 989-1005.
- 武内寿久禰 (1971): 冷却顕微鏡による含 $CO_2$  流体包有物の研究. 鉱山地質, **21**, 286-300.
- 武内寿久禰 (1975a): 鉱物中の流体包有物研究の基礎-1-. 宝石学会誌, **2**, 25-33.
- 武内寿久禰 (1975b): 鉱物中の流体包有物研究の基礎-2-. 宝石学会誌, **2**, 66-73.
- 武内寿久禰 (1975c): 鉱物中の流体包有物研究の基礎-3-. 宝石学会誌, **2**, 110-121.
- 武内寿久禰 (1975d): 鉱物中の流体包有物研究の基礎-4-. 宝石学会誌, **2**, 165-172.
- 武内寿久禰 (1976): 鉱物中の流体包有物研究の基礎-5-. 宝石学会誌, **3**, 25-31.
- Tanger, J. V. IV and Pitzer, K. S. (1989): Thermodynamics of  $NaCl-H_2O$ : A new equation of state for the near-critical region and comparisons with other equations for adjoining regions. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **53**, 973-987.
- Zhang, Y-G. and Frantz, J. D. (1987): Determination of the homogenization temperatures and densities of supercritical fluids in the system  $NaCl-KCl-CaCl_2-H_2O$  using synthetic fluid inclusions. *Chem. Geol.*, **64**, 335-350