

臨界点近傍での地殻流体 P-V-T 連続測定装置の開発

Development of experimental apparatus for continuous P-V-T measurements of crustal fluids around critical point

内田良始*・大槻憲四郎*

Yoshiharu Uchida* and Kenshiro Otsuki*

Abstract : Crustal fluids are the aqueous solution of salts (NaCl, KCl, CaCl₂ etc.) and gasses (CO₂, CH₄, N₂ etc.), most commonly a H₂O-CO₂-NaCl system. However, we have little information on their thermodynamic properties and the equations of states (pressure(*P*)-volume(*V*)-temperature(*T*) relation) at high CO₂ concentration and salinity under the conditions up to 200 MPa and around 400°C, where water-rock interaction is significant. We developed a new experimental apparatus that can control *P* and *T* independently up to 200 MPa and 500°C to measure *V* continuously.

We experimented for pure water over the *T* range up to 400°C at 100 MPa, and CO₂ up to 200°C at 30 MPa and 100 MPa, and examined the performance of our new apparatus by comparing the experimental data with those from SUPCRT92. The experimental data for the pure water are well consistent with SUPCRT92 within 1% of error, while the data for CO₂ deviate 20% at maximum from SUPCRT92. A main cause of the deviation is likely to be attributed to the overestimation of *T* by about 30°C or less. We will accomplish the apparatus in the near future as an innovative experimental tool.

Key words : crustal fluid, equation of state (EOS), P-V-T, NaCl, CO₂, continuous measurements

はじめに

沈み込みスラブの脱水反応により, ウェッジメントルと地殻中には絶えず流体が供給されており, その大部分の温度・圧力領域 (~1,200°C・~数 GPa) では亜臨界から超臨界状態になっている. 供給された流体は地殻中を上昇し, 深さ 15 km あたりで帯水層を形成しているらしい. 地殻流体は NaCl, KCl, CaCl₂ などの塩類と CO₂, CH₄, N₂ などのガス成分で特徴付けられ, 主要な溶質は CO₂ および NaCl である. 水-岩石相互作用, 流体の物質移動や相変化などは, 地質学的現象において重要な役割を担っており, それらを理解するためには任意の温度・圧力状態における流体の挙動を知る必要がある. 広い温度・圧力領域に渡る流体の状態方程式は, これらを理解するための最も重要なツールのひとつである. 現在最も広く使われている熱力学量解析プログラムは, SUPCRT92 (Johnson et al., 1992) である. このプログラムは, 様々な種類の鉱

物・ガス・溶質イオンの標準状態の熱力学量, および 0.1~500 MPa・0~1,000°C の広範囲に渡る溶質と溶媒の反応を計算することが出来る. しかしながら, 溶存イオン (OH⁻, Na⁺, HCO⁻ など) においては, 密度 0.35 g/cm³ 以上, 温度 350°C 以下または 400°C 以上, 圧力 100 MPa 以下の範囲でしか計算することが出来ない. つまり我々は, 臨界点近傍で純水のモル体積以外の熱力学量を正確に見積もることが出来ないので, 熱水-岩石系においてさえ, 超臨界域ではその相互作用を解析出来ないのである. これは, 様々な溶存イオンを含んだ流体において, 水溶液の臨界点近傍での *P* (圧力) - *V* (体積) - *T* (温度) データの不足によるものである.

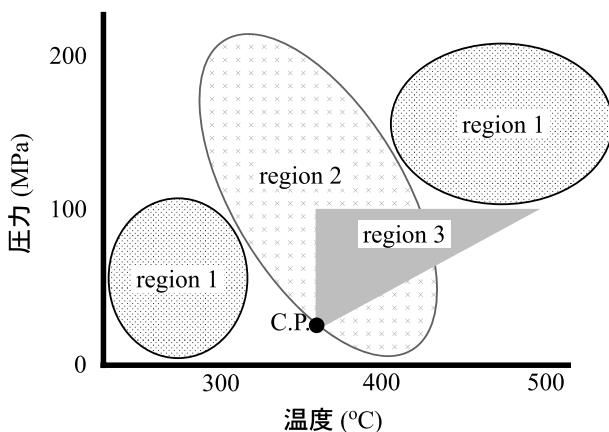
H₂O-CO₂-NaCl 系について最も広範囲にわたる実験的研究は, Gehrig (1980) によって行われた. 彼はオートクレーブを使用し, H₂O-CO₂-6wt.%NaCl に関して 300 MPa・560°C までの範囲でモル体積および 2 相分離境界を決定している. また, 10wt.%NaCl で最大 12mol.%CO₂, および 20wt.% NaCl で最大 7 mol.% CO₂ の流体についても, わずかではあるが体積変化も測定している. この実験データは MRK (Modified Redlich-Kwong) 状態方程式 (Bowers and Helge-

2005年9月2日受付, 2005年10月31日受理.

* 東北大学大学院理学研究科地学専攻
Department of Geo-Environmental Sciences, Tohoku University, Miyagi 980-8578, Japan

son, 1983) の基になっている。より最近の状態方程式 (Duan et al., 1992 a, 1992 b, 1995) も、この実験データと Anderko and Pitzer (1993) の理論に基づいている。オートクレーブを使用したこれまでの実験的研究は、相変化を視覚的に決定でき、流体の体積を高精度で測定できる利点がある。その反面、体積一定条件下で圧力変化を温度の関数として求めるために非能率的であり、そのうえ急激な圧力上昇による危険を伴うため、高濃度 NaCl 流体に適用するのが難しい。この問題を解決したのが人工流体包有物法 (synthetic fluid inclusion technique) である。この手法を用いることによって、より高濃度の CO₂-NaCl 水溶液 (H₂O-10/20 mol.% CO₂-6/20 wt.% NaCl, H₂O-5/10 mol.% CO₂-40 wt.% NaCl) について、200~500 MPa・300~800°C の範囲での *P-V-T* 関係式・ソルバス・NaCl の溶解度が得られている (Brown and Lamb, 1989, Schmidt et al., 1995, Schmidt and Bodnar, 2000)。この手法は、実験方法が容易で、相変化を視覚的に確認できるなどの利点がある。しかしながら、SiO₂ に系が飽和してしまう、純粋な 3 成分系ではなく実験的制約から Ag や SiO₂ などのイオンを含んだ多成分系になってしまう、サンプルの体積や密度の測定精度が低いといった難点もある。

上述した様々な実験上の制約のため、CO₂-NaCl 水溶液の臨界点近傍における *P-V-T* データは散点的にしか得られていず (第 1 図)、水-岩石相互作用を議論するための十分に高精度な状態方程式は整っていないのが現状である。我々の研究の目的は、200 MPa 以下・500°C 以下の範囲で、様々な濃度の CO₂-NaCl 水溶液の *P-V-T* を連続的にかつ高精度で測定できる装置を開発することである。



第 1 図 H₂O-CO₂-NaCl 系の実験データの適用範囲。region 1: 実験データが豊富で理論値ともよく一致する。region 2: データが散点的で理論値との差が大きい。region 3: SUPCRT92 を適用できない。C.P.: 純水の臨界点。

実験装置の概要

流体の *P-V-T* の関係は、いずれか 2 つのパラメータを与えたときに得られる残り 1 つの変化を測定して求められる。これまでのオートクレーブや流体包有物を用いた測定では、体積一定下で圧力または温度を変化させ、その時の相変化と *P-V-T* の関係を得ている。しかしながら、これまでにも述べたように、これらの測定方法は相変化を視覚的に決定できるという利点がある反面、多数のデータを能率的に得ることができないことなどの欠点がある。それに対し、我々の新実験装置開発のコンセプトは、流体の圧力と温度を独立にかつ小さい増分で変化させ、対応する体積を測定できるようにすることであり、相変化を体積変化の温度や圧力微分から決定しようということである。

高温・高圧環境を実現・制御するために、東北大学理学部に設置したガス圧式 3 軸変形試験機 (島津製作所製油圧式 3 軸変形試験器を株式会社エス・イーが改造) を用いた。その圧力容器内に、流体を封入するためのミニ・ピストンシリンダーシステムを設置し、CO₂ 注入装置をガス圧式 3 軸変形試験機の間隙圧ラインに接続した (第 2 図)。ミニ・ピストンシリンダーシステムは、ピストンシリンダー、ヒータ、温度測定のための 2 本の熱電対、体積測定のための差動トランスから構成される (第 3 図)。圧力容器内部から電気信号を取り出すために、各センサーをフィードスルーに接続した。*P-V-T* の電気シグナルは、Lab-View ver. 6.1 (日本ナショナルインスツルメント株式会社) を使用して PC に同時収録する。各装置の詳細を以下に述べる。

1. ガス圧式 3 軸変形試験機

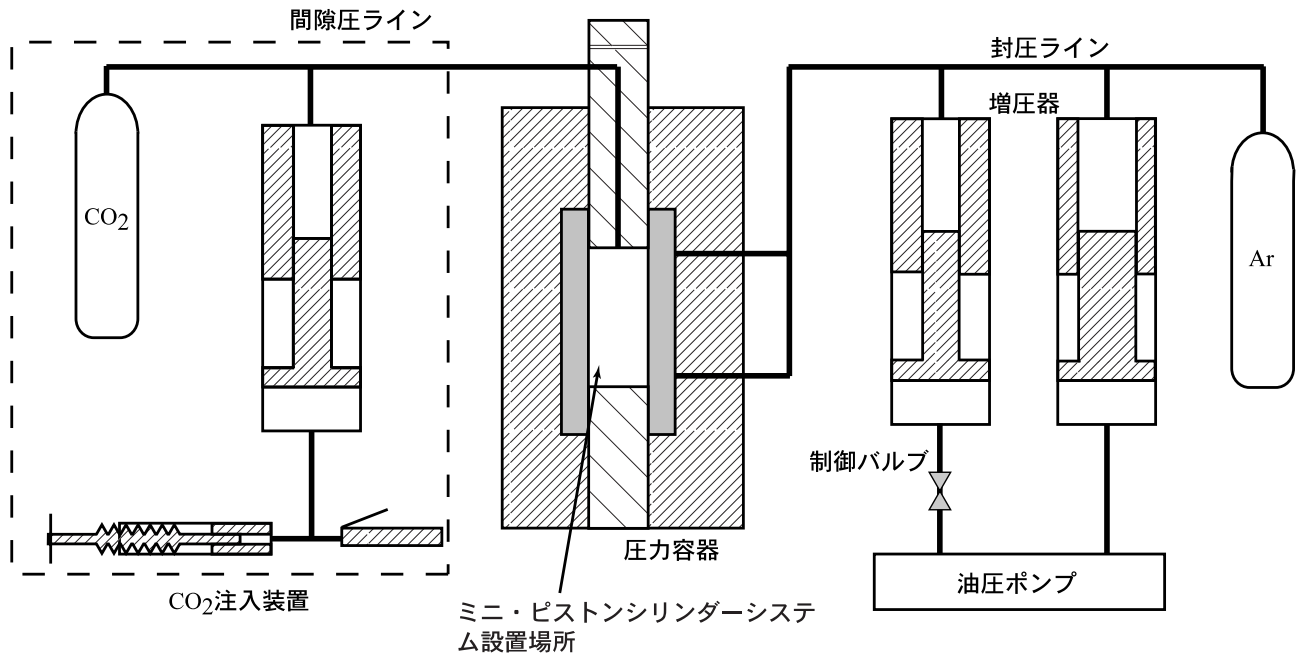
既設のガス圧式 3 軸変形試験機の基本性能は以下の通りである。

封 圧 : 最大 200 MPa (圧力媒体は Ar ガス)

温 度 : 最大 800°C

間隙圧 : 最大 200 MPa

封圧は、1 段階目の増圧器で最大 80 MPa、2 段階目で最大 200 MPa まで増圧でき、微調整バルブを使用することによって 0.1 MPa の精度で制御可能である。なお、本来、本試験器は軸荷重を載荷して岩石等の試料の変形を試験するものだが、本研究においては軸荷重を載荷せず、ピストンを固定しておく。サンプルを加熱するヒータは上下 2 つのユニットから成っており、加熱過程をプログラムすることによって、それぞれを独立に制御できる (増田ほか, 2005)。ガス圧式 3 軸変形試験機の当初仕様では、2 本の熱電対がサンプルの上下に設置され、圧力容器から直接引き出されていたが、熱電対をフィードスルーに接続することによって、圧力容器内部の任意の場所の温度を測定でき



第 2 図 実験装置の概略図。既設のガス圧式 3 軸変形試験機の間隙圧ラインに CO₂ 注入装置が接続されている。封圧は増圧器によって 200 MPa まで増圧され、制御バルブで 0.1 MPa の精度で制御可能である。温度はヒータによって 800°C まで上昇できる。CO₂ 注入装置の詳細は、第 8 図に示す。

るように改良した。

2. ミニ・ピストンシリンダーシステム

サンプル流体を封入するミニ・ピストンシリンダーシステムを新たに開発した (第 3 図)。シリンダーの内径は 20 mm で、最大 15 cc のサンプル溶液を封入できる。熱膨張によるシリンダーの容積増加は 500°C で約 1.69×10^{-4} cc であり、これは最大容積の 0.001% なので無視できる。ピストンはサンプル流体の体積変化に追従して滑らかに上下動する。ピストンとシリンダーの間には O-リングを設置してあるが、摩擦抵抗は、O-リングの摩擦係数から見積るとピストン底面に作用する圧力に換算して約 0.02 MPa である。これは実験時の封圧に比べて十分に小さいので無視できる。ピストンは、差動トランスのコアを兼用するため、高透磁率の 78-パーマロイを使用した。ただし、パーマロイのキュリー点はおよそ 450°C であるため、低温に保たれるピストン下部のみに使用し、上部には真鍮を使用した。シリンダーの内面、及びピストンの側面は鏡面仕上げし、流体との反応を防ぐために金メッキをしてある。

CO₂ 注入装置で注入した CO₂ の逆流を防ぐため、シリンダーの上部にゴム製の逆止弁を設置した。様々な材質・形状の逆止弁を試作したが、ゴム製の逆止弁のシール製は完璧である。しかし、耐熱温度が 200°C なので、シリンダー上部に新たに冷却装置を追加した。その結果、シリンダー上部の温度が 500°C であっても、逆止弁付近は 60°C 以下に保たれるようになった。

3. 温度測定系

2 つのヒータユニットそれぞれの上部に相当するシリンダー側面に熱電対を 1 本ずつ設置した (第 3 図)。これらの位置は、流体サンプルの最上部、及び体積が最大になった時の最下部に対応する。ミニシリンダーの温度を均一にすることは最も重要な実験条件の一つであるが、封圧媒体である Ar ガスの対流は温度分布を不均一化する。シリンダーとヒータの間に断熱材 (シリカウール) を詰めることによって対流を多少は抑制できるとはいえ、完全に均一な温度場を実現することは困難であった。しかし、冷却装置を追加することによってシリンダーの上部から効率的に冷却されるため、2 本の熱電対の温度差を 1% 以下で保持できるようになった。

シリンダーの側面の温度が流体サンプルそのものの温度であるとは限らないので、直接シリンダー内部の温度を測定したいところだが、今のところ技術的に困難である。そこで、純水をサンプルとして P-V-T を測定した。圧力と体積が正しく測定されているものと仮定し、シリンダーの側面での温度 T_l を既存の水の状態方程式 (Saul and Wagner, 1989) からの温度 T_f と比較した。その結果、 T_l は以下の式で補正されることが分かった。

$$T_f = 9.0 \times 10^{-4} T_l^2 + 0.40 T_l + 35 \quad R^2 = 0.93 \quad (1)$$

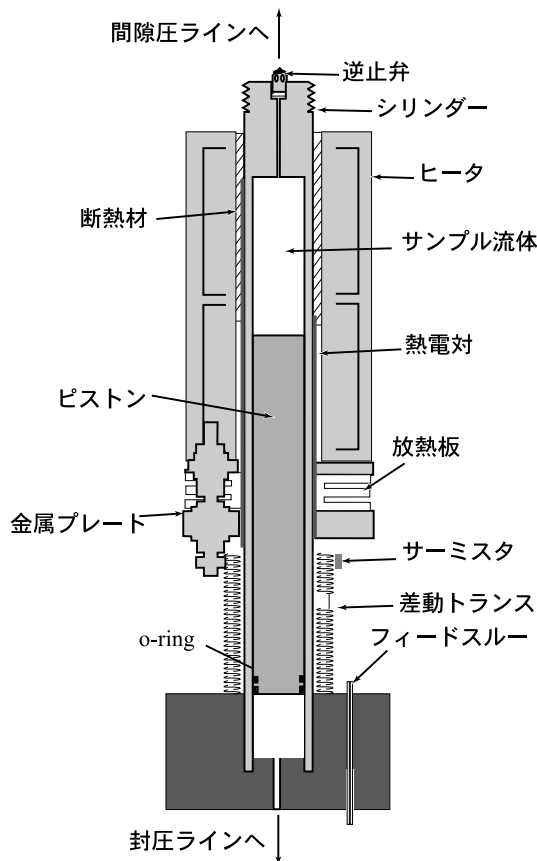
この温度補正式の再現性は大変良好である。

ミニ・ピストンシリンダーシステムの上部はヒータ

によって熱せられるため高温になる。一方、下部は熱に弱い差動トランスの設置部になっている。両者の間を金属プレートで遮蔽しても、下部で 150°C にも達してしまう。そこで、金属プレートとヒータとの間に銅製の放熱板を設置したところ（第 3 図）、下部を 100°C 以下に保つことができた。実験中の差動トランスのコイルの温度はサーミスタで測定していて、この値は差動トランスの出力値を温度補正するのに用いる。なお、放熱版は熱電対をシリンダーに固定する役割も担っている。

4. 体積測定系

流体サンプルの体積変化は、ミニ・ピストンシリンダーシステムのピストンの上下動を差動トランスで検出することによって測定する。差動トランスは 1 つの 1 次コイル、2 つの 2 次コイル、及び金属コア（パーマロイ製のピストン下半部で、その長さはひとつの 2 次コイルの長さと同じ）から成っており、1 次コイルに交流を加えると、コアの位置によって 2 次コイルに

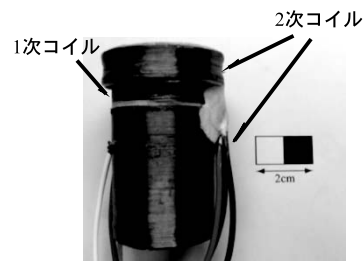
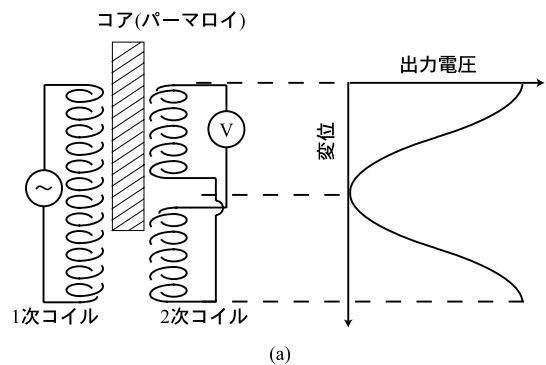


第 3 図 ミニ・ピストンシリンダーシステムの概略図。本システムは圧力容器内にセットされる。サンプル流体は、ミニシリンダー内に封入され、その最大体積は 15 cc である。サンプル流体はヒータによって熱せられ、その温度は 2 本の熱電対で測定される。サンプル流体周辺の温度を均質化するために、断熱材をヒータとミニシリンダーの間に詰めておく。ピストンは封圧と流体圧力が等しくなるように滑らかに動き、その変位は差動トランスで測定される。熱電対、差動トランスはフィードスルーに接続されている。

生じる誘導起電力が変化するので、その電圧値からコアの変位を高精度で測定できる装置である。本実験は高温・高圧下で行い、設置スペースも限られていることから、既製品を使用することができない。そこで我々は差動トランスを自作し、ピストンの位置と 2 次コイルの出力電圧との関係を得ることでこの問題を解決した。

本来、差動トランスの 2 次コイルは対称に巻かれるが、出力電圧はピストンの下面が 2 次コイルの中間点で極小となり、電圧の変化率がゼロとなるのでピストンの位置の測定精度が落ちてしまう（第 4 図 a）。そこで、位置と電圧との関係の線形性は犠牲になるが、一方の 2 次コイル位置を片側に偏らせることによって、測定範囲内で極小値を持たないようにした（第 4 図 b）。手製トランスの特性を知るため、常温・常圧下でコアの位置を 50 μm づつ（設計上の許容最大変位量の 0.1% に相当）動かしながら出力電圧値を測定した。測定値を多項式に回帰したところ、14 次多項式で全ての変位測定値の誤差が 50 μm 以下になった。

差動トランスには圧力・温度依存性がある。圧力依存性を調べるため、ミニ・ピストンシリンダーシステム全体をガス圧式 3 軸変形試験機の圧力容器内にセットした。ただし、ミニピストンだけは挿入していない。温度が一定に保持されていることを確認するため、サーミスタをトランスの側面に取り付けておいた。段



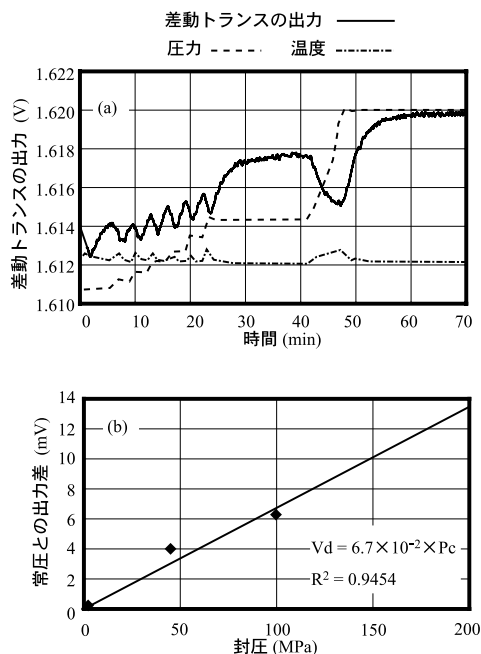
(b)

第 4 図 差動トランスの概略図と実物写真。(a) 1 次側に交流を加えたとき、コアの位置によって 2 次側に生じる誘導起電力が変化する（右図）。その電圧からコアの変位を高精度で測定可能である。(b) 本実験用にアレンジした差動トランス、本来 2 次コイルは対称であるが、測定範囲で極小値を持たないように一方のコイルを偏らせた。ただし、巻き数は同じにしてある。

階的に圧力を上昇させると、断熱圧縮によって一時的に温度が上昇するが、十分な保持時間後には昇圧前の温度まで低下して熱平衡に達する。このようにして測定した2次コイルからの出力電圧は、常圧に比べ、45 MPaでは4 mV、100 MPaでは6 mV高い(第5図)。この圧力依存性を200 MPaまで線形外挿すると、200 MPaで13 mVも上昇することになる。この値はピストンの変位に換算すれば約2 mmにあたるので、高精度で体積を測定するためには圧力依存性の補正が必要である。

差動トランスのコイルの電気抵抗とコアに用いたパーマロイの透磁率には温度依存性があるので、差動トランスの温度依存性を調べておくことは非常に重要である。そこで、ミニ・ピストンシリンダーシステム全体をガス圧試験機の圧力容器内にセットし、ピストンを様々な位置に固定して温度を変化させた。ただし、ミニシリンダー内には溶液の代わりにシリカウールを充填してある。ミニピストンを固定した位置(変位)は、13.5, 20, 30, 40, 50 mmであり、変化させた温度は、20°C, 100°C, 200°C, 300°C, 400°C, および500°Cである。このような条件下での差動トランスからの出力電圧を多項式に回帰したのが第6図である。

以上のようにして求めた温度と圧力依存性は近似的に1次独立なので、実測値にそれぞれの補正を施すことによって測定誤差を最小にすることができる。

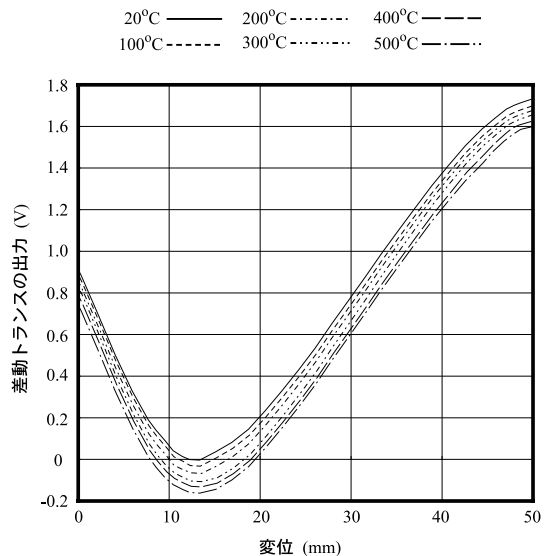


第5図 差動トランスの圧力依存性。(a) ピストンを取り外したミニ・ピストンシリンダーシステムを圧力容器にセットし、圧力を段階的に増加させる。増圧中は断熱圧縮により一時的に温度が上昇するが、十分な時間後は当初の温度に戻り熱平衡に達し、その時の電圧値が、圧力の効果を受けた値である。(b) (a) のデータを圧力に対してプロットし近似直線を作成した。圧力依存性は、200 MPaでは13 mVであり、それはピストン変位の約2 mmに相当する。

5. CO₂ 注入装置

NaCl水溶液をミニ・ピストンシリンダーシステムに封入するのは容易だが、常温・常圧でのCO₂の溶解度は非常に低いので、従来の研究でも、これを多量に、かつ高精度でいかに封入するかが大きな問題であった。広範囲にわたる温度・圧力条件下での純水やNaCl水溶液に対するCO₂の溶解度に関しては、多くの実験的研究(Takenouchi and Kennedy, 1964, 1965; Gehrig, 1980 など)と理論的研究(Duan et al., 1992 a, 1992 b; Duan and Sun, 2002)が行われている。これらの研究によれば、常温でも10 MPa以上になると溶解度が急激に上昇するので、高濃度CO₂溶液を作るには、高压にしたCO₂をミニ・ピストンシリンダーに封入した高压のNaCl水溶液中に注入しなければならない。我々はそれが可能なCO₂注入装置を新たに開発した(第7図)。

CO₂注入装置は、CO₂ポンペ(純度99.5%)、増圧器、油圧式手押しポンプ、およびねじ込み式流量マイクロメータから成っている。手押しポンプと流量マイクロメータは増圧器の1次側に、CO₂ポンペが2次側に接続されている。2次側は間隙圧ラインを通り、シリンダー上部に設置された逆止弁を介してミニ・ピストンシリンダーシステムに接続されている。CO₂は手押しポンプと増圧器によって最大200 MPaまで増圧され、流量マイクロメータを使用してミニ・ピストンシリンダーシステムに注入される。流量マイクロメータの1回転は0.6 ccに相当し、さらに1/100目盛の副尺がついている。この装置を使用することによって、高压のCO₂注入量を高精度で制御することが可能である。

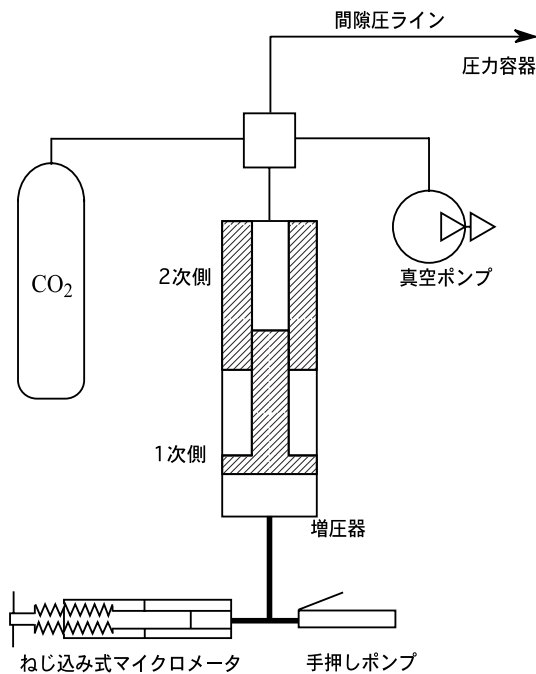


第6図 差動トランスの温度依存性。ピストンを様々な変位に固定したミニ・ピストン/シリンダーシステムを圧力容器内にセットし、温度を変化させた。常温と500°Cでの出力電圧の差は、ピストンの変位で2 mm以上に相当する。出力電圧と温度の関係から、差動トランスの温度依存性を正確に推定できる。

注入された CO₂ の量は、以下の 2 つの方法を用いて追認できる。1) 所定量注入後に流量マイクロメータを初期位置に戻すと、CO₂ 圧力は注入した量相当分だけ減少するので、注入前後の CO₂ の圧力差から計算できる。2) 注入時のミニシリンダー内の温度・圧力、及び Duan and Sun (2002) による CO₂ の水や NaCl 水溶液に対する溶解度から計算できる。これらの方法による計算値と流量マイクロメータの値を比較した結果、流量マイクロメータを 1 回転させて 0.6 cc を注入した時、上記 1) による計算値は 0.516 cc、2) による計算値は 0.507 cc であった。同様に 1/2 回転では、0.269 cc および 0.262 cc、1/4 回転では 0.142 cc および 0.133 cc であった。この結果から、実際に注入される CO₂ の量は流量マイクロメータから読み取った注入量の約 90% 程度になっているものの、注入量は流量マイクロメータの回転量に比例しており、我々の開発した CO₂ 注入装置が極めて優れていることを確認した。

実験結果—SUPCRT92 との比較—

純水や CO₂ に関しては、既に高精度の P-V-T データが得られているので、我々の装置の性能を検定する上で最も適した流体である。今回は最も広く利用されている熱力学量解析プログラム SUPCRT92 を使用し、我々の装置で得られたそれぞれの流体の P-V-T

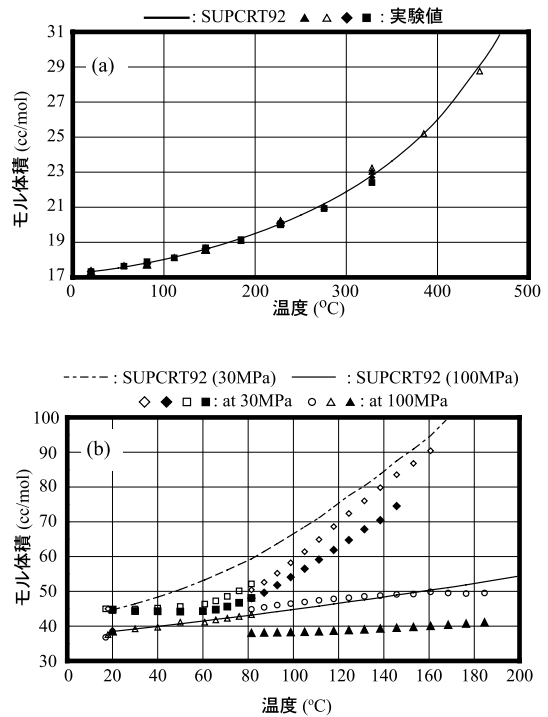


第 7 図 CO₂ 注入装置の概略図。間隙圧ラインと増圧器 2 次側は、空気の混入を防ぐために真空引きされる。ポンペから導入された CO₂ は、手押しポンプによってサンプル流体と同じ圧力 (最大 200 MPa) まで増圧される。マイクロメータで所定量の CO₂ を流体サンプルに注入する。その注入精度は、1 回転 0.6 cc、副尺 1/100 である。

関係の精度を検定した。

純水を用いた実験では、あらかじめミニシリンダーに純水約 7 cc を封入し、真空引きを行って純水中に溶解しているガス成分やシリンダー内に残っている気泡を取り除いた。これを圧力容器内にセットし、100 MPa 一定で温度を 500°C まで変化させ、その時の V-T を第 8 図 a にプロットした。図からわかるように、実験値は SUPCRT92 による計算値に 1% 以内の精度で一致している。この 1% の差は、ピストン変位では 50 μm、温度では 10°C 以下に相当するものであり、どちらも測定誤差範囲内である。温度測定系の項でも述べたように、シリンダー内部の温度補正は純水の状態方程式を基準として行っているため、この実験結果は当然であり、実験の再現性を確認したことになる。

CO₂ を用いた実験では、ピストンを上げきった状態のミニ・ピストンシリンダーシステムを圧力容器にセットし、封圧を 10 MPa 程度まで上げた。その後、CO₂ 注入装置を用いて所定量の CO₂ を注入し、30 MPa と 100 MPa の圧力下でそれぞれ温度を 200°C まで変化させた。本実験では、すべて同一サンプルで行っている。実験結果を第 8 図 b に示す。どちらの場合も、常温では SUPCRT92 による計算値とよく一致する。しかし、30 MPa 下での実験では 60°C 付近まで



第 8 図 実験データと SUPCRT92 との比較。(a) 純水を使用し、100 MPa 一定で 500°C まで変化させた。SUPCRT92 と 1% 以下の精度で計算値と一致し、再現性がある。(b) CO₂ を使用し、30 MPa と 100 MPa 下で、200°C まで変化させた。最大で 20% の差がでるものの、SUPCRT92 による計算値の体積増加率に似た傾向を示している。

は体積の増加が少なすぎる。90°C 以上では計算値の体積増加率にほぼ一致するものの、同一条件下での4回の実験値に食い違いが生じている。100 MPa での3回の実験のうち、80°C 以下の実験では全温度領域で SUPCRT92 による計算値にほとんど一致するが、80°C 以上の2回の実験では一方で5%程度であるものの、もう一方では最大20%のずれが生じている。

今後の改良点と結論

1. 我々は、地殻流体の P-V-T を連続的に測定できる装置を新たに開発した。この装置は精度良く CO₂ を封入することができ、流体の P-V-T を高精度で連続的に直接測定することができる点で優れている。

2. 純水および CO₂ を用いて SUPCRT92 による計算値と比較することにより、その性能を検討した。純水の V-T 関係については、常温から 500°C までの領域で1%以内の精度での再現性が確認できた。

3. しかし、CO₂ に関しては低温領域でほとんど膨張せず、高温領域では計算値と似た体積膨張率を示すものの、実験値の再現性に乏しい。

4. 上の事に関して考えられる原因は、①ピストンが滑らかに上下動できていない、②期待通りにサンプル流体の温度が上がっていない、のどちらかであろう。もしも、サンプルの温度が上昇しているにもかかわらず、ピストンが下がっていないとすれば、流体の圧力は数百 MPa にも達してシリンダーが大きく変形してしまう。しかしながら、実験後のシリンダーにそのような痕跡を認めることは出来なかったため、①の原因は考えにくい。従って、SUPCRT92 による計算値との差は、流体の温度がシリンダー外壁で測定された温度から補正された値よりも低い可能性がある。

5. 温度測定系で述べたように、測定された温度は補正式で補正されているが、それでもなお流体の真の温度を表していないのかもしれない。この問題を解決するために、流体の温度を直接測定すべきであるが、現在この技術的問題を検討中である。より精度を向上させるためには、温度・圧力に依存しない変位計の開発などの改良が必要であり、現在検討中である。本装置が完成すれば、これまで不明瞭だった臨界点近傍での P-V-T の関係を、0~100 mol.% CO₂ および 0~40 wt.% NaCl の広い濃度範囲に渡って、高精度・連続計測することが可能となる。

謝 辞

既存の油圧式3軸変形試験機をガス圧式に改造するに際しては、京都大学の嶋本利彦氏、産総研の増田幸治氏などに御助言を頂いた。株式会社エス・イーの井料兼一氏と小椋 昭氏には、実験装置について数多く

の助言・ご協力を頂いた。広島大学の星野健一氏には、熱力学量解析の基礎をご教授頂いた。査読者の増田幸治、土屋範芳、清水以知子の各氏からは貴重なコメントを頂いた。以上の方々に深く感謝します。

文 献

- Anderko, A. and Pitzer, K. S., 1993, Equation of state representation of phase equilibria and volumetric properties of the system NaCl-H₂O-CO₂ above 573K. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **57**, 1657-2723.
- Bowers, T. S. and Helgeson, H. C., 1983, Calculation of the thermodynamic and geochemical consequences of nonideal mixing in the system H₂O-CO₂-NaCl on phase relations in geologic systems: Equation of state for H₂O-CO₂-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 H₂O±CO₂±NaCl: New graphical presentations and implications for fluid inclusion studies. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **53**, 1209-1221.
- Duan, Z., Moller, N. and Weare, J. H., 1992 a, An equation of state for the CH₄-CO₂-H₂O system: I. Pure systems from 0 to 1000°C and 0 to 8000 bar. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **56**, 2605-2617.
- Duan, Z., Moller, N. and Weare, J. H., 1992 b, An equation of state for the CH₄-CO₂-H₂O system: II. Mixtures from 50 to 1000°C and from 0 to 1000 bar. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **56**, 2619-2631.
- Duan, Z., Moller, N. and Weare, J. H., 1995, Equation of state for the NaCl-H₂O-CO₂ system: Prediction of phase equilibria and volumetric properties. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **59**, 2869-2882.
- Duan, Z. and Sun, R., 2002, An improved model calculating CO₂ solubility in pure water and aqueous NaCl solutions from 273 to 533 K and from 0 to 2000 bar. *Chem. Geol.*, **193**, 257-271.
- Gehrig, M., 1980, Phasengleichgewichte und PVT-Daten ternärer Mischungen aus Wasser, Kohlendioxid und Natriumchlorid bis 3kbar und 550°C. Doctoral dissertation, Univ. Karlsruhe.
- Johnson, J. W., Oelkers, E. H. and Helgeson, H. C., 1992, SUPCRT92: A software package for calculating the standard molar thermodynamic properties of minerals, gases, aqueous species,

- and reactions from 1 to 5000 bar and 0 to 1000°C. *Computers Geosci.*, **18**, 899-947.
- 増田幸治・井料兼一・小椋 昭, 2005, ガス圧式高温高圧実験装置用内熱炉の開発, 構造地質, no. 49, 73-76.
- Saul, A. and Wagner W., 1989, A fundamental equation for water covering the range from melting line to 1273 K at pressures up to 25000 MPa. *Jour. Phy. Chem. Ref. Data*, **18**, no. 4, 1537-1566
- Schmidt, C., Rosso K.M. and Bodnar R.J., 1995, Synthetic fluid inclusions : XIII. Experimental determination of PVT properties in the system $\text{H}_2\text{O} + 40 \text{ wt.}\% \text{ NaCl} + 5 \text{ mol.}\% \text{ CO}_2$ at elevated temperature and pressure. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **59**, 3953-3959.
- Schmidt, C. and Bodnar, R.J., 2000, Synthetic fluid inclusions : XVI. PVTX properties in the system $\text{H}_2\text{O}-\text{NaCl}-\text{CO}_2$ at elevated temperatures, pressures, and salinities. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **64**, 3853-3869.
- Takenouchi, S. and Kennedy, G.C., 1964, The binary system $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2$ at high temperatures and pressures. *Amer. Jour. Sci.*, **262**, 1055-1074.
- Takenouchi, S. and Kennedy, G.C., 1965, The solubility of carbon dioxide in NaCl solutions at high temperature and pressure. *Amer. Jour. Sci.*, **263**, 445-454.