

# 高温高压水溶液中へのシリカおよびアルミナの溶解度

李 正吉\*    伊藤 公久\*\*    徳田 昌則\*\*

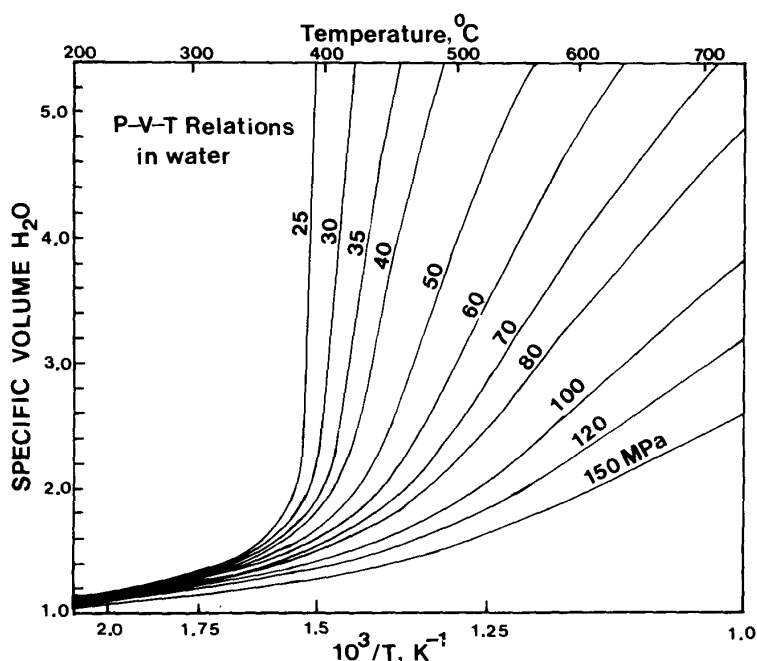
Solubility of  $\text{SiO}_2$  and  $\text{Al}_2\text{O}_3$  in Aqueous Solution under High Temperature and Pressure.  
By Jueng-Gil LEE\*, Kimihisa ITO\*\*, Masanori TOKUDA\*\*

## 1. 緒 言

高温高压水中へのシリカ ( $\text{SiO}_2$ ) およびアルミナ ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) の溶解度データは、鉱物学、地球化学の分野において重要であるばかりでなく、工学的にも水熱合成<sup>1), 2)</sup> や結晶育成<sup>3), 4)</sup> の分野で必要な熱力学情報である。さらに、これらの酸化物が多く的重要鉱物の脈石成分であることを考えると、高温高压水を用いた新たな鉱物分離プロセスの確立のためにも、シリカとアルミナの溶解度データを整理しておくことは意義深い。本稿では、純水の PVT 図の特徴を溶解度との関連で概略した後、純水中への溶解度をレビューする。さらに、少量の酸、アルカリ添加の影響とシリカの溶解度に関するモデルについても言及する。

## 2. 水の PVT 図

Fig. 1 に純水の比容積の温度依存性を圧力をパラメータにとり示す。純水の臨界温度および圧力は各々  $374^\circ\text{C}$ ,  $21.8\text{ MPa}$  である。臨界圧力近傍では、臨界温度を超えると急激に比容積が増大する。圧力が高くなるにつれ、この比容積の温度変化の勾配はゆるやかになり、同時に勾配の最大値を与える温度も高温側にずれてくる。この比容積の急増、逆に密度の急減は後述する溶解度の急激な温度変化と密接に対応している。



## 3. シリカの溶解度

### 3-1 純水中へのシリカの溶解度

Fig. 1 Isobaric curves for specific volume of water.<sup>6)</sup>

昭和63年11月7日受理

\* 東北大学大学院工学研究科

\*\* 東北大学選鉱製錬研究所

- 1) Joubert, J. C.; Chenavas, J.: *Treatise on Solid State Chemistry*, 5 (1973), 463.
- 2) Tani, E.; Yoshimura, M.; Somya, S.: *J. Am. Ceram. Soc.*, 64-12 (1981), C-181.
- 3) Ballman, A. A.; Laudise, R. A.: *Appl. Phys. Lett.*, 8 (1966), 53.
- 4) Laudise, R. A.: *Progress in Inorganic Chemistry*, 3 (1963) Interscience Publishers, New York; *The Growth of Single Crystals*, (1970), Prentice Hall Inc. Englewood Cliff, New York.

Kennedy<sup>5), 6)</sup> は, 20~40 cc の既知量の蒸留水を入れた容器中にシリカ (quartz) 板を入れ, 最高610°C, 175 MPa までの温度, 圧力下で所定時間保持し平衡に到達させた. その後容器を急冷し, 水晶板を取り出して, 実験前後の重量変化からシリカの溶解度を求め, Fig. 2 に示す等圧溶解度線図 (実線) を与えた. lower three phase boundary の存在を認め,

その下側では, 水-蒸気-quartz の 3 相共存領域, 上側では, 水-quartz の 2 相共存領域とした. 図中 lower critical end point は, 3 相共存で, しかも液体中のシリカの濃度と蒸気中のシリカの濃度が等しくなる点であり, 水の臨界点に極めて近いところに存在する. また, 図中一点鎖線で表した critical temperature は水の臨界温度であり, この線の右側は蒸気 (超臨界水) -quartz の 2 相共存領域であるが, 水の臨界温度は溶質濃度の増加にともなって上昇すると言われているので, 実際には右側にシフトするはずである. しかし, 正確な実測値は, 報告されていない.

約300°C以下では, シリカの溶解度は, 温度及び圧力の増加にともなって直線的に増大する. 又, 圧力に対しても, 増加

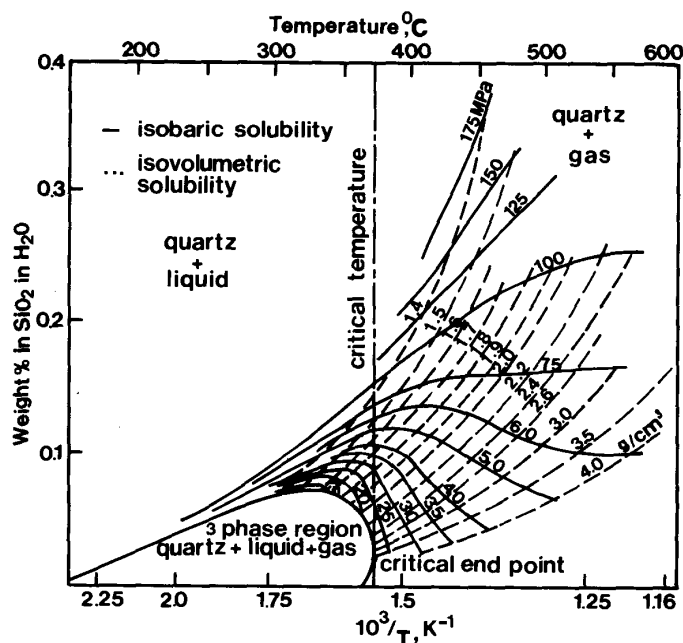


Fig. 2 Solubility of quartz in water at high temperatures and pressures.<sup>6)</sup>

率は低いが, 増大している. 330°Cでは, 溶解度は, 圧力が100 MPa 以上では, 温度の上昇にともなって増大し続けるが, 圧力が75 MPa 以下では極大値をとったのち減少に転じている. 図によれば, この等圧溶解度曲線における極大値は, 高压程高温側へずれるが, いずれも比容積が1.6~1.7の曲線上にある. このように比較的低压の場合に等圧溶解度曲線が極大値を持つ理由をKennedy は次のように説明している. すなわち, 溶解度は水の持つ溶媒能だけでなく, 水分子の密度にも依存していると考ええると, 比体積の小さな (比重の大きな) 状態ほど溶解度は大きくなると言える. Fig. 2で, 等圧溶解度線 (実線) を高温側へたどっていくと, 等積溶解度線図 (破線) との交点から読み取れる比体積が, 溶解度の極大値を超えた付近で大きく増加していることがわかる. Fig. 1とも対応させると, たとえば25 MPa の圧力下では, 380°Cから400°Cに温度が上昇すると, 水の比重は約3分の1になっている. つまり, 低压の場合, 約380°C以上においては, 温度の上昇にともなう溶媒能の増大よりも水分子の密度減少の効果が大きく, 結果として溶解度が減少する. しかし, 高压の場合には, この密度減少の効果が小さいために極大値を持たない.

Kennedy の研究以後, 160°C以下の温度における溶解度が Van Lier ら<sup>7)</sup> によって修正され, また, Kitahara ら<sup>8)</sup> によって, 160°C以上における Kennedy らの結果の正当性が確認されてい

5) Kennedy, G. C. : Econ. Geol., **39** (1944), 25.

6) Kennedy, G. C. : Econ. Geol., **45** (1950), 629.

7) Van Lier, J. A. ; de Bruyn, P. L. ; Overbeek, J. T. G. : J. Phys. Chem., **64** (1960), 1675.

8) Kitahara, S. : Rev. Phys. Chem. Japan, **30** (1960), 109.

る。さらに1200°C, 1000 MPa という高温、高圧までの溶解度測定<sup>9)~13)</sup>が行われ, Holland<sup>14)</sup>によって統一的な等圧溶解度曲線がまとめられている。それを, Fig. 3に示す。図中, Kennedyら<sup>15)</sup>が指摘した upper three phase boundary は, シリカー水の流体がシリカをほとんど含まない相と, シリカを大量に含む相に2相分離し, 固体の quartz と存在している3相共存域である。

準安定相である非晶質シリカの溶解度は Alexander ら<sup>16)</sup>をはじめ, 数組の研究者たち<sup>17)~20)</sup>によって, 測定された。また, 高温における安定相である cristobalite の溶解度も Fournier ら<sup>19)</sup>によって求められている。それらの結果をまとめて示したのが Fig. 4である。溶解度は非晶質シリカがもっとも大きく, 次が cristobalite で quartz は最も小さい。いずれの溶解度とも, 温度の上昇にともなって増加し, おたがいの差は小さくなっている。

近年, Fournier<sup>21)</sup>は, 過去の溶解度データを整理し, 重量モル濃度 ( $m$ : 1000 g の水に溶解する溶質のモル数)の対数と水の比体積 ( $V$ )の対数との間に Fig. 5に示すような関係が存在することに着目し, 次の(1)式で表される経験式により, 25°Cから900°Cの温度範囲, 1000 MPa

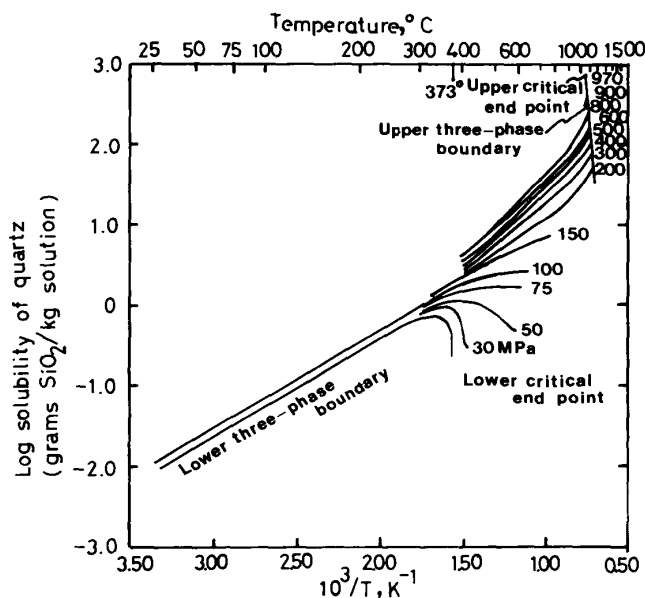


Fig. 3 Summary diagram for the solubility of quartz in water.<sup>14)</sup>

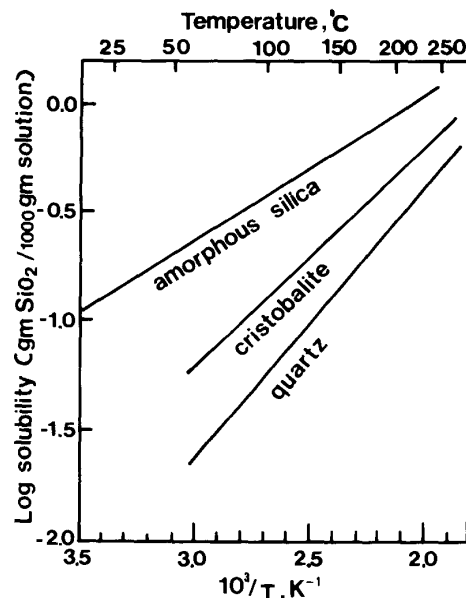


Fig. 4 Solubility of quartz, cristobalite and amorphous silica in water.<sup>16-20)</sup>

- 9) Morey, G. W. ; Fournier, R. O. ; Rowe, J. J. : *Geochim. Cosmochim. Acta*, **26** (1962), 1029.
- 10) Weill, P. F. ; Fyfe, W. S. : *Geochim. Cosmochim. Acta*, **28** (1964), 1243.
- 11) Anderson, G. M. ; Burnham, C. W. : *Am. J. Sci.*, **263** (1965), 494.
- 12) Crerar, D. A. ; Anderson, G. M. : *Chem. Geol.*, **8** (1971), 107.
- 13) Mackenzie, F. T. ; Gees, R. : *Science*, **173** (1971), 533.
- 14) Barnes, H. L. : *Geochemistry of Hydrothermal Ore Deposits*, 2nd ed., (1979), 468, Wiley-Interscience, New York.
- 15) Kennedy, G. C. ; Wasserburg, G. J. ; Heard, H. C. ; Newton, R. C. : *Am. J. Sci.*, **260** (1962), 501.
- 16) Alexander, G. B. ; Heston, W. M. ; Iler, R. K. : *J. Phys. Chem.*, **58** (1954), 453.
- 17) Siever, R. : *J. Geol.*, **70** (1962), 127.
- 18) Krauskopf, K. B. : *Geochim. Cosmochim. Acta*, **10** (1956), 1.
- 19) Fournier, R. O. ; Rowe, J. J. : *Am. Mineral.*, **47** (1962), 897.
- 20) Okamoto, G. ; Okui, T. ; Goto, K. : *Geochim. Cosmochim. Acta*, **12** (1957), 123.
- 21) Fournier, R. O. ; Potter II, R. W. : *Geochim. Cosmochim. Acta*, **46** (1982), 1969.

までの圧力範囲におけるシリカの溶解度を精度良く求めることができることを示した。

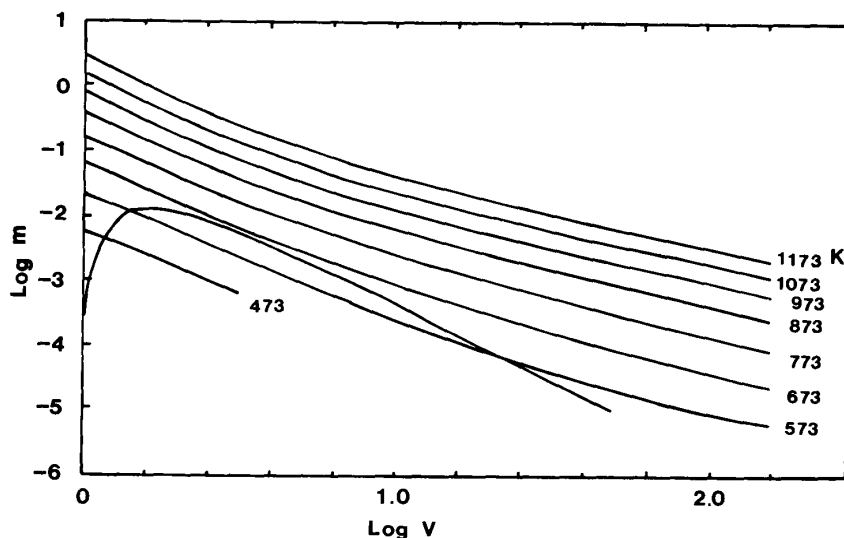


Fig. 5 Experimental data in the range 473-1173K in 100K increments displayed on a plot of  $\log m$  vs.  $\log V$ .<sup>21)</sup>

$$\log m = A + B (\log V) + C (\log V)^2 \quad (1)$$

ここで、各定数は次のように表される。

$$A = -4.66206 + 0.0034063 T + 2179.7 T^{-1} - 1.1292 \times 10^6 T^{-2} + 1.3543 \times 10^8 T^{-3}$$

$$B = -0.0014180 T - 806.97 T^{-1}$$

$$C = 3.9465 \times 10^{-4} T$$

なお、 $T$  は絶対温度である。また、水の比体積には、Keenan ら<sup>22)</sup> と Burnham<sup>23)</sup> の結果を用いた。

### 3-2 シリカの溶解度に及ぼす酸、アルカリの影響

酸、アルカリを含む水溶液へのシリカの溶解度については多くの研究<sup>24)~28)</sup> があるが、添加した酸、アルカリの濃度が高い場合は水溶液系としてまとめるのに無理があるので、この項では濃度がおおよそ  $0.1 m$  程度か、それ以下の条件で測定されたものに限った。

Anderson ら<sup>24)</sup> は、HCl, KCl, NaCl, KOH, NaOH 水溶液中の quartz の溶解度を  $600^\circ\text{C}$ ,  $300 \text{ MPa}$  および  $700^\circ\text{C}$ ,  $400 \text{ MPa}$  の条件下で測定した。その結果を Fig. 6 に示すが、HCl の添加は、シリカの溶解度にさほど影響を与えないようである。一方、約  $0.1 m$  のアルカリの添加によって、シリカの溶解度はおおよそ 50% 増加している。

22) Keenan, J. H.; Keyes, F. G.; Hill, P. G.; Moore, J. G.: *Steam Tables*, (1969), 1962, Wiley, New York.

23) Burnham, C. W.; Holloway, J. R.; Davis, N. F.: *Geol. Soc. Amer. Spec. Paper*, **132** (1969), 96.

24) Anderson, G. M.; Burnham, C. W.: *Am. J. Sci.*, **265** (1967), 12.

25) Cloke, P. L.: Ph. D Thesis, Mass. Inst. Technology (1954)

26) Dickson, F. W.: *Bull. Volcanol.*, **29** (1966), 605.

27) Learned, R. L.; Dickson, F. W.; Tunell, G.: *Trans. Am. Geophys. Union*, **48** (1967), 249.

28) Anderson, G. M.; Burnham, C. W.: *Am. J. Sci.*, **268-A** (1983), 283.

この理由として、シリカとアルカリとの錯体の形成による、溶解度の増加を挙げている。

### 3-3 シリカの溶解度に及ぼす $\text{CO}_2$ の影響

$\text{CO}_2$  を含む水へのシリカの溶解度は岩石の成因に関わる重要な問題であるが、工学的には  $\text{CO}_2$  分圧を制御することにより、シリカの溶解、析出を自由にコントロールできるという点で興味深い問題でもある。Shettel<sup>29)</sup> は 200~500 MPa, 500°C~900°C の条件下での測定をおこなった。またその後 Novgorodov<sup>30)</sup> や Walther ら<sup>31)</sup> によっても測定が行われている。

測定者によって測定値はばらついているが、それらの結果の平均値を求めて整理し、Fig. 7 に示した。  $\text{CO}_2$  濃度の増加にともなって、シリカの溶解度は大幅に減少している。

### 3-4 シリカの溶解度に関するモデル

Kennedy のシリカの高温高压水における溶解度に関する先駆的な研究がなされて以来、この結果を解析するために多くの理論的モデルが1952年から1961年の間に提唱された。これらのモデルは、Kennedy の実験結果を良く再現するが、彼以後の研究者によって測定された quartz の溶解度を説明することはできなかった。<sup>21)</sup>

Anderson ら<sup>11)</sup> は、溶液中のシリコンは結晶中と同じように酸素を4配位する傾向が強く、さらに25°C, 0.1 MPa では、 $\text{pH} < 9$  の領域で溶解度が  $\text{pH}$  に依存しない<sup>15)</sup> という事実から、水溶液中でのシリカの存在形態は  $\text{H}_4\text{SiO}_4$  であると推定し、

酸、アルカリ、および塩類を含む水溶液中へのシリカの溶解挙動を説明している。これは、 $\text{SiO}_2$  が水溶液中で  $\text{Si}(\text{OH})_4$  という monomer で存在することを意味するが、この存在形態では前述したシリカの形態による溶解度の変化や、シリカの溶解度におよぼす  $\text{CO}_2$  の影響を必ずし

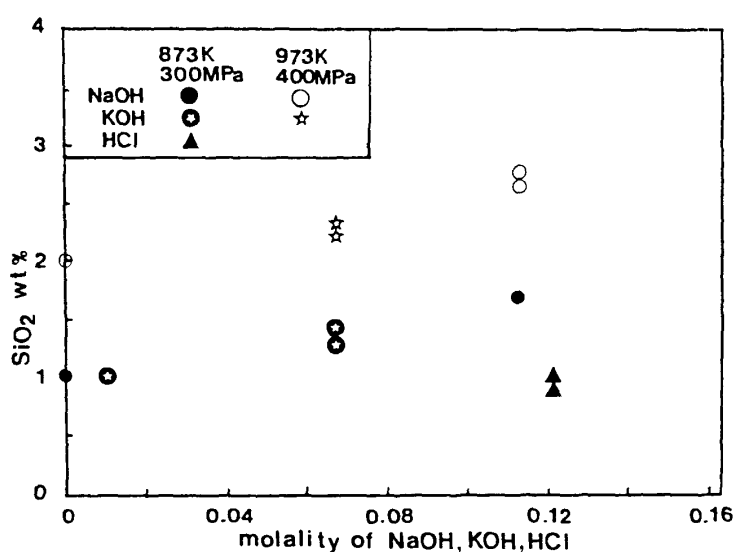


Fig. 6 Solubility of quartz in aqueous chloride and hydroxide solutions at high temperatures and pressures.<sup>24)</sup>

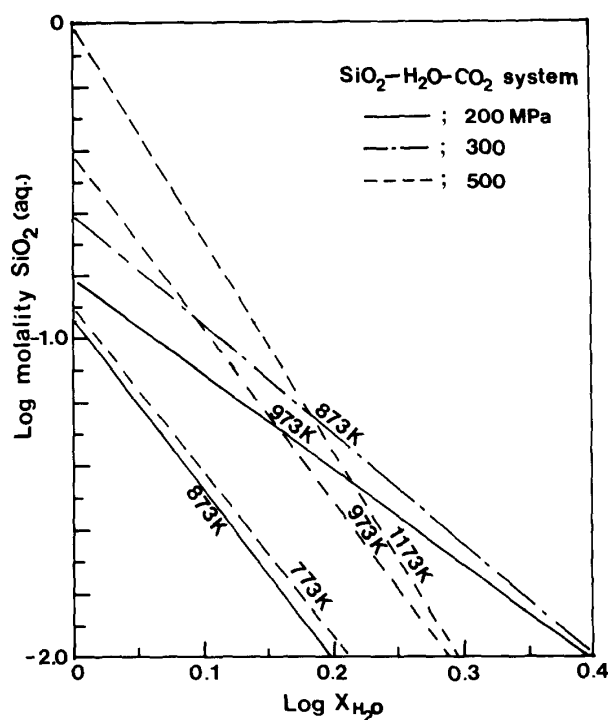


Fig. 7 Constant pressure and temperature plots for quartz solubility determinations in  $\text{CO}_2$ -  $\text{H}_2\text{O}$  mixtures.<sup>29-31)</sup>

29) Shettel Jr., D. L.: M. S. Thesis, Penn. State Univ., (1974), 52

30) Novgorodov, P. G.: Geokhimica, **10** (1975), 1484.

31) Walther, J. V.; Orville, P. M.: Am. Mineral., **68** (1983), 731.

もうまく説明できない。そこで溶存シリカの存在形態は  $(\text{SiO}_2)_{r,n}\text{H}_2\text{O}$  で表される重合体であるとの立場から、多くの解析がなされている。Weill ら<sup>32)</sup> はこのシリカの重合度  $r$  は、 $90^\circ\text{C}$  から  $250^\circ\text{C}$  の範囲で 1.88 から 1.10 まで変化すると計算しているが、Walther ら<sup>36)</sup> は、実験誤差を考慮して 1 と見なしてよいとしている。また、水の配位数  $n$  は、活量の測定値より 2.6 から 6 と推定されているが、中には 15 から 25 という報告もあり、温度、圧力の条件で異なるとされ、今後の研究課題である。

Helgeson 一派<sup>33)~36)</sup> は、近年精力的に高温高压の電解質溶液の熱力学的性質を求めるための理論的モデルの研究を行っている。彼らは、シリカの水への溶解反応を (2) 式で表した。



(2) 式の平衡定数  $K$  とシリカの溶解度 ( $m_{\text{SiO}_2(\text{aq})}$ ) の関係は、(3) 式で与えられる。

$$K = a_{\text{SiO}_2(\text{aq})} = m_{\text{SiO}_2(\text{aq})} \gamma_{\text{SiO}_2(\text{aq})} \quad (3)$$

ここで、Anderson ら<sup>11)</sup> や Helme<sup>37)</sup> の実験結果、Helgeson らの理論的考察<sup>36)</sup> をもとにシリカの活量係数 ( $\gamma_{\text{SiO}_2(\text{aq})}$ ) は 1 であると仮定すれば、下に示すように、シリカ溶解の自由エネルギー変化が、溶液モデルを用いて求められるので、平衡定数  $K$  から溶解度を計算することができる。

Helgeson によれば、水溶液中の  $j$  成分の部分モル量 ( $E_j$ ) は次の (4) 式で示されるように 3 項の和で表すことができる。

$$E_j = E_{ij} + \Delta E_{ej} + \Delta E_{sj} \quad (4)$$

ここで第 1 項は溶質の純物質としての寄与、第 2 項は溶質の添加による局所的な溶媒 (水) の構造変化による寄与、そして第 3 項は溶媒和による寄与を表している。

(2) 式によるシリカの溶解に伴う自由エネルギー変化は、(5) 式によって求められる。

$$\begin{aligned} G^{\circ}_{P,T} - G^{\circ}_{P_r,T_r} = & -S^{\circ}_{P_r,T_r}(T - T_r) \\ & + \int_{T_r}^T C^{\circ}_{P_r} dT - T \int_{T_r}^T C^{\circ}_{P_r} d \ln T + \int_{P_r}^P V^{\circ}_T dP \end{aligned} \quad (5)$$

(4) 式を用いて部分モル体積 ( $V^{\circ}_{P,T}$ )、部分モル等圧比熱 ( $C^{\circ}_{P_r,T}$ ) を以下のように書き表す。

$$V^{\circ}_{P,T} = a_1 + a_2 P + (a_3 + a_4 P) T / (T - \theta) - \omega Q_{P,T} \quad (6)$$

$$C^{\circ}_{P_r,T} = c_1 + c_2 T / (T - \theta) + \omega T X_{P_r,T} \quad (7)$$

なお、各変数は次の (8)~(11) 式で与えられる。

$$Q_{P,T} \equiv 1 / \varepsilon_{P,T} (\partial \ln \varepsilon / \partial P)_T \quad (8)$$

$$\omega \equiv \eta Z_e^2 / r_e \quad (9)$$

$$\eta \equiv N^{\circ} e^2 / 2 = 1.66027 \times 10^5 \text{ Å cal mole}^{-1} \quad (10)$$

32) Weill, D. F.; Bottinga, Y.: Contr. Mineralogy Petrology, **25** (1970), 225.

33) Helgeson, H. C.; Kirkham, D. H.: Am. J. Sci., **274** (1974), 1089.

34) Helgeson, H. C.; Kirkham, D. H.: Am. J. Sci., **274** (1974), 1199.

35) Helgeson, H. C.; Kirkham, D. H.: Am. J. Sci., **276** (1976), 97.

36) Walther, J. V.; Helgeson, H. C.: Am. J. Sci., **27** (1979), 1078.

$$X_{P_r, T} \equiv 1 / \varepsilon_{P_r, T} ((\partial^2 \ln \varepsilon / \partial T^2)_{P_r} - (\partial \ln \varepsilon / \partial T)^2_{P_r}) \quad (11)$$

ここで  $a_1$ - $a_4$ ,  $c_1$ - $c_2$  は, 温度と圧力に無関係な定数,  $\epsilon$ : 誘電率,  $Z_e$ : 有効荷電数,  $r_e$ : 有効半径( $\text{\AA}$ ),  $N^\circ$ : Avogadro 数,  $e$ : 電子荷電 ( $4.80298 \times 10^{-10}$  esu),  $\theta$ : 温度構造パラメータである.

同様の方法でエントロピーも計算することができる.

しかし、実際には実験により求められた溶解度を回帰分析することにより  $a_1$ ,  $c_1$  などの各パラメータを、決定し、シリカの溶解度について、Fig. 8 のような計算結果を得ている。同様に、溶解に伴う  $\Delta G^\circ$ ,  $\Delta S^\circ$  などの熱力学諸量の変化をも計算している。

#### 4. アルミナの溶解度

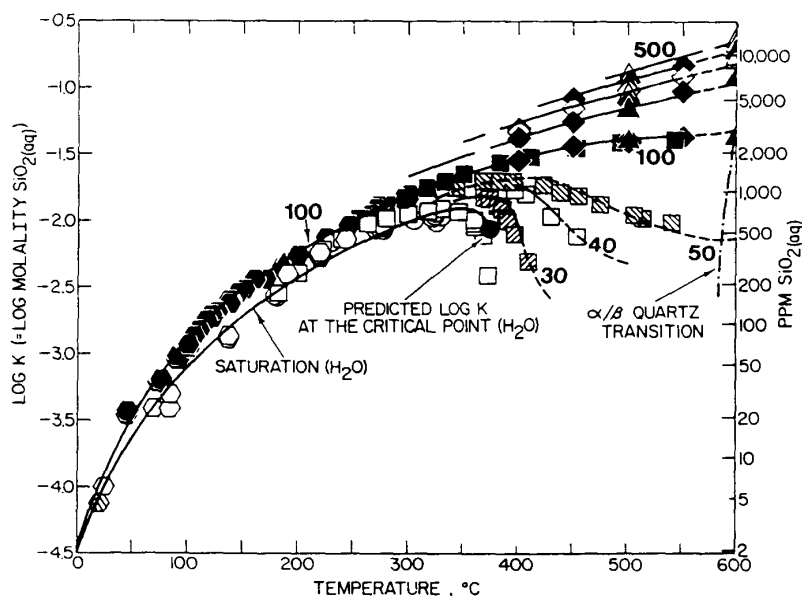
#### 4-1 純水中へのアルミナの溶解度

アルミナ(corundum)の溶解度は最初、流通式オートクレーブを用い、500°C、104 MPa の条件下で Morey<sup>38)</sup>によって測定され、1.8 ppm の値が報告された。その後、シリカの場合と同様の方法を用いて数名の研究者<sup>24, 39, 40)</sup>によって溶解度測定がなされた。Becker ら<sup>41)</sup>は、670~700 °C、250~2000 MPa の温度、圧力範囲でアルミナの溶解度が圧力と直線関係にあることを見出し、次の実験式を提出している。













$$(\text{ppmAl}_2\text{O}_3) = -12.37 + 0.0747 P$$

ここで,  $P$  は容器の圧力 (MPa) である.

今までに報告されている corundum 溶解度を Fig. 9 にまとめて示してある．なお，アルミナの溶解度として，Al の濃度を用いている．ここで，Anderson ら<sup>24</sup> によって求められた溶解度は他の研究者らの値よりもかなり大きいので除外してある．シリカの溶解度に比べて 3 桁以上小さい．実験データが少なく研究者相互間のデータのばらつきも大きい．最近，Ragnarsdottir ら<sup>42)</sup>



**Fig. 8** Log  $K$  ( $=\log m \text{SiO}_2(aq)$ ) for the hydrolysis of quartz represented by reaction (2) as a function of temperature at constant pressure (labeled in MPa).<sup>36)</sup>

 ; Sat., 40MPa     ; 30MPa     ; 50MPa     ; 100MPa<sup>6)</sup>  
 ; Sat.     ; 100MPa<sup>9)</sup>  
 ; 300MPa     ; 100, 200, 400MPa<sup>10)</sup>  
 ; 300, 500MPa     ; 100, 200, 400MPa<sup>10)</sup>  
 ; Sat.<sup>12)</sup>     ; 0.1MPa<sup>13)</sup>

- 37) Hemley, J. J. ; Montoya, J. W. ; Christ ,C. L. ; Kostrelter, P. B. : Am. J. Sci., **277** (1977), 322.
- 38) Morey, G. W. : Econ. Geol., **52** (1957), 225.
- 39) Burnham, C. W. ; Ryzhenko, B. N. ; Schitl, D. : Geochem. Intern. , **6** (1973), 1374.
- 40) Ganeyen, I. G. ; Rumyantsev, V. N. : Geokhimiya, **9** (1974), 1402.
- 41) Becker, K. H. ; Cemic, L. ; Langer, K. E. O. E. : Geochim. Cosmochim. Acta, **47** (1983), 1573.
- 42) Ragnarsdottir, K. V. ; Walther, J. V. : Geochim. Cosmochim. Acta, **49** (1985), 2109.

は, 400°C~700°C, 70~300 MPa で, corundumの溶解度は1.9~7.6 ppm (1~4 ppmAl) であり, 500°Cで極大値を, 600°Cで極小値をとると報告しているが, 溶解メカニズムのモデル化も含めて今後の研究が待たれる。

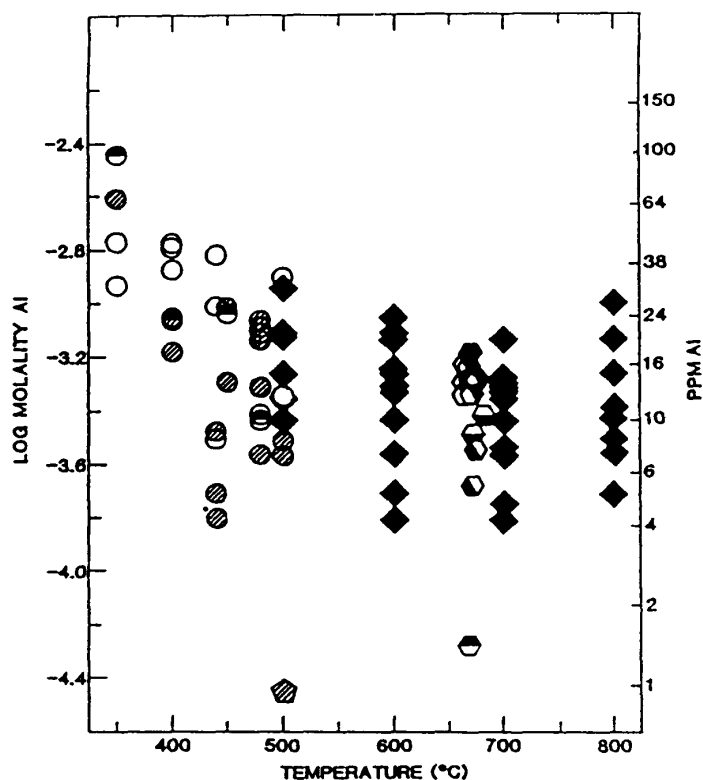


Fig. 9 Log molality of aluminium from experimental corundum solubility determinations in  $H_2O$  as a function of temperature.<sup>38-41)</sup>

○; <100 MPa    ▨; 100-170 MPa    ●; 200-250 MPa  
 ◆; 300-350 MPa    ◼; 400-450 MPa    ▲; 500 MPa  
 ◆◆; 600 MPa

#### 4-2 アルミナの溶解度に及ぼすアルカリの影響

Anderson らは 600°~900°C, 200~600 MPa の条件で, アルカリ (KOH, NaOH) 水溶液中への corundum の溶解度を測定した<sup>24)</sup>. その結果, corundum の溶解度はアルカリ濃度に大きく依存し, 温度の上昇と共にやや増加する. しかし, 圧力には依存しない. 彼らのデータは, Barns ら<sup>43)</sup> の測定結果とよく一致している.

Fig. 10 にアルミナの溶解度 (アルミニウムに換算した molality で表してある) と, アルカリ濃度との関係を示している<sup>28), 44~47)</sup>. なお, この図には corundum だけではなく, 各種鉱物も含まれている. すべてのデータが  $Y = X$  の直線で整理できることから, Al/K or Na の比が 1 であり, (Na, K)  $H_2AlO_3$  の形態で溶解するとされている.

43) Barns, R. L.; Laudise, R. A.; Shields, R. M.: *J. Phys. Chem.*, 67 (1963), 835.

44) Pascal, M. L.: *These de doctorat d'etat, l'Universite Pierre et Marie Curie, Paris* (1984)

45) Clark Jr., S. P.: *Solubility in Handbook of Physical Constants-Revised Edition*, 97 (1966), 415, Geol. Soc. Am. Mem.

46) Barnes, H. L.: *Geochemistry of Hydrothermal Ore Deposits, 1st. e. d.*, (1976), 34. Holt, Rinehart and Winston.

47) Davis, N. F.: *Ph. D. Thesis, Penn. State Univ.*, (1972), 322.

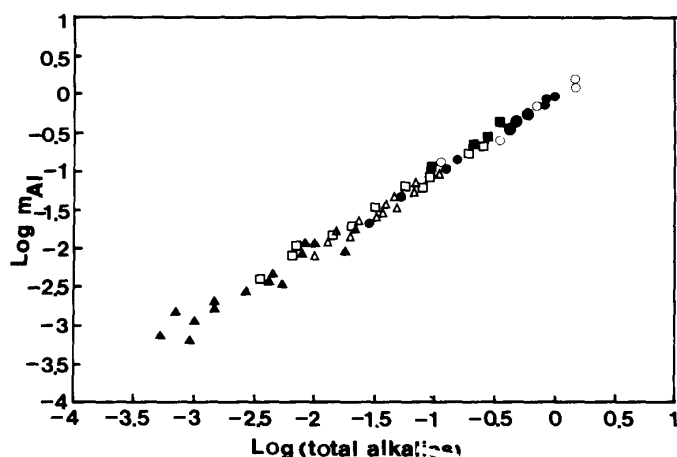


Fig. 10 Logarithm of aqueous Al concentration vs. logarithm of total aqueous alkalis ( $m_K + m_{Na}$  for all except "Harding" which is  $m_K + m_{Na} + m_{Li}$ ) for several data sets.

● ; MLP Corundum<sup>44)</sup>      ○ ; A & B Corundum<sup>24)</sup>  
 ■ ; Harding<sup>46)</sup>      □ ; Spruce Pine<sup>46)</sup>  
 ▲ ; 3-phase data<sup>28)</sup>      △ ; Davis Ab<sup>47)</sup>

## 5. 結 言

シリカ及びアルミナの高温高压水への溶解度のレビューを行い，その研究が1950～1960年代に最初のピークを迎え，いままた，溶解のモデル化などで再び注目を集めていると言う印象を得た．高温高压水への酸化物の溶解度データは，アルミナにおいてすら数えるほどであり，極めて少ない．さらなる溶解度データの蓄積と，より高度なモデル化への試みが期待され，その中から高温高压水の分離プロセスへの芽も生まれてこよう．