

シンポジウム特集：地球サブシステムとしての粘土圏の役割—環境親和物質としての粘土—

フェリハイドライト・シュベルトマナイトの生成と 環境親和物質としての役割

福士圭介*・佐藤 努**

*金沢大学大学院自然科学研究科

**金沢大学自然計測応用研究センター

***〒920-1192 石川県金沢市角間町

Formations of Ferrihydrite and Schwertmannite and Those Role for Environment-Friendly Materials

Keisuke FUKUSHI* and Tsutomu SATO**

*Graduate School of Natural Science and Technology, Kanazawa University

**Institute of Nature & Environmental Technology, Kanazawa University

***Kakuma-machi, Kanazawa 920-1192, Japan

1. はじめに

鉄は地殻中に豊富に存在する元素であり、地表環境では主に Fe(III) 酸化物として存在する。地表環境において頻繁に認められる Fe(III) 酸化物は、ゲータイト (α -FeOOH)、ヘマタイト (α -Fe₂O₃)、レピドクロサイト (γ -FeOOH)、マグヘマイト (γ -Fe₂O₃)、フェリハイドライト、シュベルトマナイトなどが挙げられる。これらの中で、フェリハイドライトとシュベルトマナイトは、低結晶性鉄鉱物に分類される。フェリハイドライトは水和鉄酸化物であり、湖、河川、土壤中など地球表層環境に広く産する^{1,2)}。一方、シュベルトマナイトは低結晶性鉄(III)酸化水酸化硫酸塩鉱物であり、酸性、高硫酸濃度の特徴づけられる酸性鉱山排水環境において生成が認められている^{1,2)}。これらの低結晶性鉄鉱物は、地球表層環境において溶液からの直接沈殿により生成され、暗褐色ないし黄色の沈殿物として広く認知されている。これらの鉱物は、実験室においても合成が容易であり、Fe(II)系、Fe(III)系双方からの生成方法が知られている³⁾。フェリハイドライトの簡便でよく知られた合成方法は、鉄(III)イオンを含む溶液のアルカリ溶液による中和滴定である。中和滴定によって生成する褐色のコロイド物質がフェリハイドライトである。また鉄(III)イオンを含む溶液を75°C程度に熱し加水分解を促した後、生成したスラリーを透析洗浄して熟成することによってもフェリハイドライトは生成する。前者の方法によると、粉末X線回折ではブロードな2つのラインを示す「2ラインフェリハイドライト」が生成し、後者の方法によるとブ

ロードな6つのラインを示す「6ラインフェリハイドライト」が生成する(Fig.1)。シュベルトマナイトは60°C程度に温めた鉄(III)イオンを含む溶液に硫酸ナトリウム溶液を滴下すると黄褐色のコロイドとして生成する。またFeSO₄溶液中において鉄酸化細菌を培養することによってもシュベルトマナイトは生成することが知られている⁴⁾。フェリハイドライトの組成や構造は現在でも不明な部分が多い⁵⁻⁸⁾。この主な理由は生成方法や熟成方法に依存してフェリハイドライトの組成や結晶性が変化することによる⁹⁾。シュベルトマナイトの構造はアカガネアイトと類似していると考えられており⁹⁾、鉄の八面体で構成されるトンネル部位を硫酸イオンが配位した構造をとる(Fig.2)。しかしトンネルのサイズに対し硫酸イオンのほうが大きい場合、結果として構造に大きなゆがみが生じ低結晶性を提示する。シュベルトマナイトの組成式にはFe₈O₈(OH)_{8-2x}(SO₄)_x (1<x<1.75)が提案されている⁹⁾。組成式に示される硫酸イオン含有量の変動は、シュベルトマナイトの表面に吸着する過剰の硫酸イオンによって説明される。これらの鉱物は低い結晶性のために巨大な比表面積をもつ。フェリハイドライトは200-500 m²/gの比表面積をもち、シュベルトマナイトはおおよそ250 m²/gの比表面積をもつといわれる¹⁰⁾。

これらの鉱物は、(1)地表において広汎に存在する、(2)巨大な比表面積をもつ、(3)独特な表面電荷特性をもつ、(4)酸化還元反応に関与するという特性から地球表層環境において微量溶存元素濃度をコントロールする役割をはたす。生命にとって溶存微量元素は微量であれば必須となるものが多いが、濃度が高い場合例外なく有害

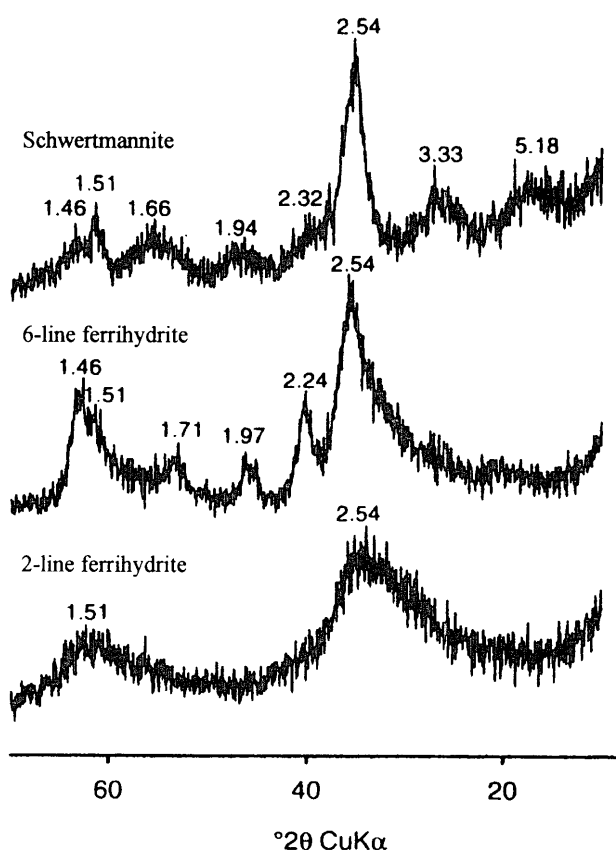


Fig.1 X-ray powder diffraction patterns for poorly crystalline iron oxides. (modified from Bigham and Nordstrom, (10))

となる。そのためフェリハイドライトやシュベルトマナイトによる溶存微量元素濃度制御の理解は、極めて重要な地球化学的、生化学的課題といえる。そこで本レビューでは、フェリハイドライトやシュベルトマナイトによる溶存微量元素濃度コントロールに関する State-of-the-Art をまとめる。

2. 地表環境におけるフェリハイドライト・シュベルトマナイトの生成

鉄はケイ素・アルミニウム・カルシウムと同様に地殻を構成する主要元素であるが、他の主要元素と異なって、酸化還元反応に関与するという特性をもつ。ケイ素・アルミニウム・カルシウムの溶液からの析出は pH と共存溶存種組成に依存することになるが、鉄はこれに加えて溶液の酸化還元電位が大きく関与する。

フェリハイドライト・シュベルトマナイトのソースとなる天然水中の溶存 Fe は主に含 Fe(II) 鉱物の溶解によりもたらされる^{1,3,10}。天然水環境において存在する重要な Fe のホスト相は磁鉄鉱 (Fe_3O_4)、イルメナイト (FeTiO_3)、パイライト (FeS_2)、シデライト (FeCO_3) および角閃石、輝石、かんらん石、黒雲母、海緑石などの含 Fe(II) 珪酸塩鉱物である。これらの鉱物は風化作用によって溶解し溶液中に Fe(II) を放出する。Fe(II) を多量に含んだ地下水は酸素を含む表層水と反応すると

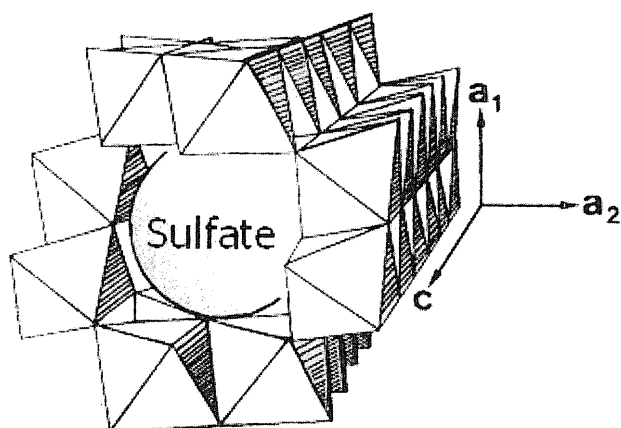


Fig.2 Structure model for schwertmannite.

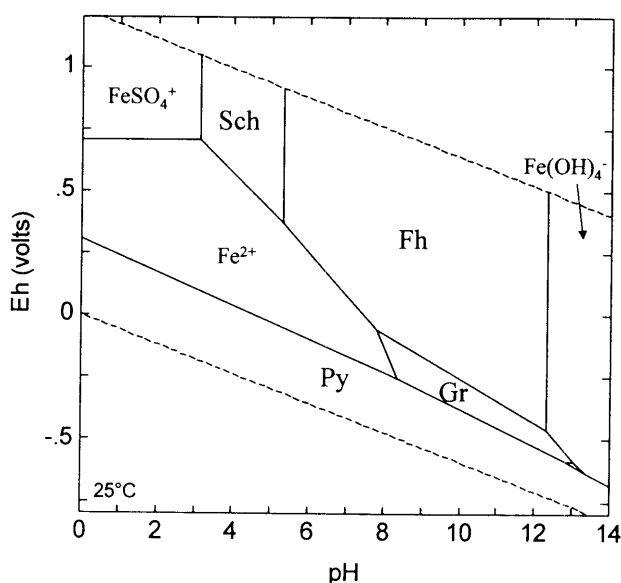


Fig.3 Eh-pH diagram for Fe-S-O₂-H₂O system with relevant minerals at 25°C, where log activities of Fe = -5 and S = -3. Fh = Ferrihydrite, Sh = Schwertmannite, Gr = Green rust and Pt = Pyrite. The thermodynamic data of schwertmannite (Sh) and ferrihydrite (Fh) were used from the estimation by Yu et al., (11). That of green rust (Gr) was used from the estimation by Refait et al., (40). Others were used from LLNL database incorporated in the geochemical code "The Geochemist's Workbench" (41).

Fe(III)に酸化される。水溶液中の Fe(III) は極端な酸性もしくはアルカリ性条件を除いて溶解度が低いため、ただちに加水分解してフェリハイドライトやシュベルトマナイトを生成する。このとき生成する鉱物種は溶液組成によって決定される。Fig.3 にこれらの鉱物を含む Fe-S-O₂-H₂O 系の Eh-pH ダイアグラムを示す。Fig.3 に示されるように、フェリハイドライトは pH 弱酸性からアルカリ性の酸化的条件で生成するのに対し^{10,11}、シュベルトマナイトは酸性・酸化的かつ硫酸濃度の高い条件において生成する⁹⁻¹¹。酸性条件では Fe(II) の大気中酸素による酸化速度は遅いので^{10,12}、シュベルトマナイトの生成には *Acidithiobacillus Ferrooxidans* のような

鉄酸化細菌が関与しているといわれる^{2,4,9,10}。これらの鉱物の生成速度は極めて早いので、多くの場合これらの鉱物が天然水中の鉄に関する溶解度制限固相となっている。

3. 天然環境における微量元素の移行遅延によぼす低結晶性鉄酸化物の重要性

低結晶性鉄酸化物の環境親和物質としての重要な役割は、溶存微量元素濃度のコントロールである。天然水中の微量元素濃度は、それら微量元素を含む純粋な鉱物の溶解度から予想される濃度や、微量元素を溶液に供給するソースとなる鉱物の溶解度から予想される濃度よりはるかに低いことが知られ、微量元素の固相への吸着がその主要因と考えられている^{13,14}。天然における微量元素の吸着体はそれぞれ異なる固有の表面化学的特性をもつ種々の鉱物や有機物の混合物であるといえる^{15,16}。そのなかで、地表環境に遍在し、比表面積の極めて大きい低結晶性鉱物であるフェリハイドライトやシュベルトマナイトは、最も重要な吸着相の一つにあげられる。またこれらの低結晶性鉄鉱物は溶液から直接コロイドとして生成するため、ケイ酸塩鉱物などの初生鉱物の表面を被覆することが多い(Fig.4)。吸着プロセスは固液界面部において起こるので、このような表面被覆物質が多くの微量元素に対する吸着特性を支配することになる^{17,18}。

フェリハイドライトによる微量元素の吸着は、端面表面水酸基と溶存微量元素との表面錯体形成によると考えられている^{14,15,16,19}。一般に鉱物端面には表面水酸基(>FeOH)が存在することが知られている。酸性条件において、表面水酸基はプロトンを吸着し正に帯電する：



一方アルカリ性条件においては、表面水酸基はプロトンを脱離し、負に帯電する：



正に帯電した表面水酸基量と、負に帯電した表面水酸基量が等しくなる pH を point of zero charge (pzc) とよぶ^{14,15,16,19}。Fig.5 はフェリハイドライトおよび地表に

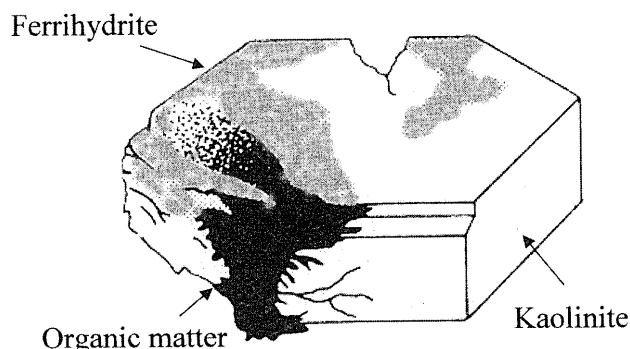


Fig.4 Schematic diagram of the natural weathered kaolinite. (modified from Sposito, (16))

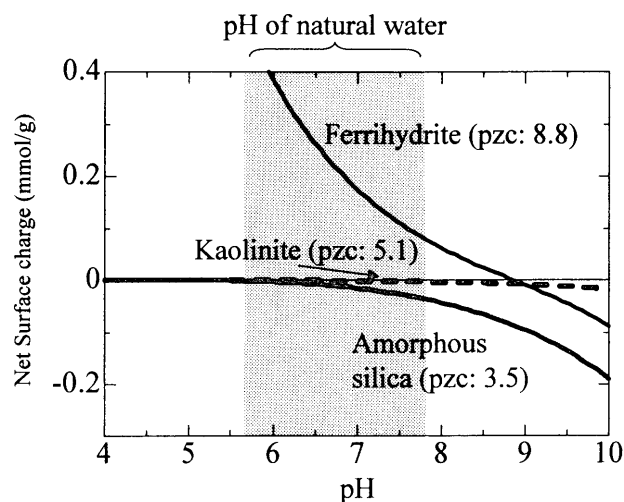


Fig.5 Net surface charge of ferrihydrite, kaolinite and amorphous silica as a function of pH. The surface protonation constants were used from the estimation by Sverjensky and Sahai (42).

広汎に存在するいくつかの鉱物の pH を関数とした表面電荷量の関係を示す。鉱物ごとに異なる pzc は鉱物ごとに異なる表面組成を反映し、電荷量の絶対値は主に比表面積に関係づけられる^{15,19}。Fig.3 に示されるようにフェリハイドライトはケイ酸塩鉱物と比較して高い pzc をもち、巨大な比表面積を反映して電荷量の絶対値も大きい。このことは通常の天然水に認められる pH 条件(pH5-8)においてフェリハイドライトはケイ酸塩鉱物とは異なり正に帯電することを示す。したがってフェリハイドライト表面では天然水中の陰イオン種を静電的に引き寄せ(Fig.6a)、あるいは配位子交換をして(Fig.6b)、溶液中におけるこれらの種の濃度を低い一定値に保つことになる。ヒ酸・リン酸・セレン酸などのオキシアニオンは、フェリハイドライトと配位子交換による内圏錯体(Fig.6b)を形成し、極めて強力に吸着することが知られている¹³。スメクタイトやアロフェン・イモゴライトのようなケイ酸塩鉱物もまた、地表環境に広く分布する比表面積の大きい細粒物質である。しかしスメクタイトは永久負電荷に卓越する鉱物であり、陰イオン吸着能力に長けていない。またこれらのケイ酸塩鉱物は、主成分にシリカを含むため、シラノールの低い pzc を反映し

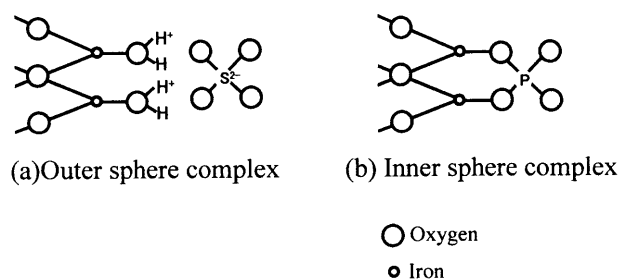


Fig.6 Schematic diagram of coordinative surface complex (inner sphere complex) and ion pairs formed between inorganic ions and hydroxyl group of oxides (outer sphere complex).

て、表面が正電荷を帯びる pH 範囲は制限される。近年、陰イオン交換体としてハイドロタルサイトが注目されているが、ハイドロタルサイトはマグネシウム-アルミニウム炭酸塩であるのでアルカリ環境でのみ安定に存在し、酸性から中性環境においては、天然に産する有効な吸着体として働かない。

シュベルトマナイトは、天然における産状からヒ酸を数 wt% まで濃集する優れた吸着体であることが認められているが²⁰⁾、その吸着機構や表面特性ははまだ明らかになっていない¹⁰⁾。筆者らは現在、合成試料を用いた室内実験からヒ酸の吸着機構を検討しており、シュベルトマナイトのオキシアニオン吸着のための反応性サイトは、端面に表面錯体を形成している硫酸基と構造内に配位する硫酸サイトの2種類であり、オキシアニオンは配位子交換により表面に吸着した後、構造内に固定されると考えている。シュベルトマナイトはフェリハイドライトが生成しない酸性条件において、硫酸を利用することで生成する低結晶性鉄鉱物のいわば亜種であり、鉱山排水のような人間活動によってもたらされた汚染水の改善に一役かっている。

4. シュベルトマナイト・フェリハイドライトの安定性

これらの低結晶性鉄鉱物は熱力学的に準安定相であり、地表環境では時間とともにゲータイトやヘマタイトへと相変化する^{5,9-11)}。フェリハイドライトの相変化過程については、膨大な研究例があり、相変化速度や相変化に伴って生成する鉱物種に影響を与える因子などが詳細に調べられている^{5,21-26)}。生成する鉱物種に影響を与える最大の因子は溶液の pH であるが、温度や溶液中の添加物もまた重要な要因となる⁵⁾。ヘマタイトの生成機構はフェリハイドライト粒子の凝集・脱水であり、ゲータイトの生成機構はフェリハイドライトの溶解と引き続くゲータイトの溶液からの核形成と結晶成長によることが知ら

れる^{5,21)}。したがって中性付近の溶解度が低い条件ではヘマタイトへの相変化が好ましく、酸性もしくは (pH < 4) はアルカリ性 (pH > 12) の溶解度の高いコンディションではゲータイトへの相変化が優位に生じる²¹⁾。シュベルトマナイトに関してはゲータイトへの相変化のみが現在までに報告されている⁹⁻¹¹⁾。室内で合成した純粋なフェリハイドライトは溶液に懸濁させると数日で相変化をこうむり、シュベルトマナイトも数ヶ月で相変化することが知られている²²⁾。このようにこれらの鉱物の変質を受けやすい不安定な物質であるといえる。しかし天然環境においてこれらの鉱物が有害元素の吸着体として重大な役割をはたすのは、いくつかの要因によって相変化が著しく遅延されることによる。相変化の速度は構造に配位もしくは端面に吸着するシリカ²³⁾、種々の陰イオン種^{24,25)}、有機酸²⁶⁾の存在によって大きく遅延されることが知られる。シュベルトマナイトに関しても、ヒ酸を吸着すると相変化速度が著しく遅延されることが認められている²⁷⁾。Fig.7 は筆者らが行った As(V) を含むシュベルトマナイトの加速変質実験結果をしめす。As(V) を取り込んでいないシュベルトマナイトは、50°C、飽和水上気圧下の変質加速条件において数日でゲータイト化するのに対し、ヒ素を多量に取り込んだ試料では3ヵ月後もゲータイトの存在を示すピークは現れない。フェリハイドライトやシュベルトマナイトは準安定鉱物であるが、吸着プロセスによってその安定性を変化させる。この特性は地球表層環境におけるこれらの鉱物の長い滞在時間をもたらす。これらの鉱物を長期的にも安定な微量溶存元素のシンクにする。

5. 低結晶性鉄鉱物の微生物の関与する還元溶解と微量元素移動への影響

鉄(III)酸化物は微生物の代謝により、嫌気性環境において再び移動性を高めることになる。とくに比表面積の大きい低結晶性鉄鉱物 (Fe(OH)₃ と記述) は微生物によ

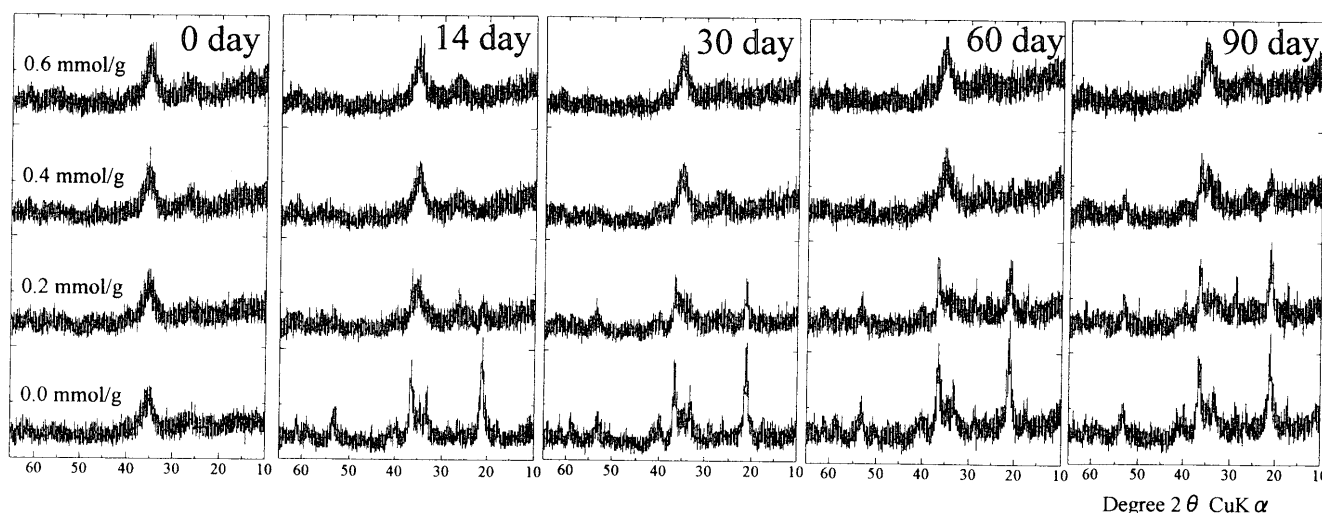
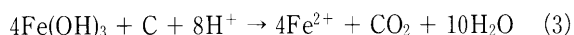


Fig.7 X-ray powder diffraction patterns for schwertmannite containing several amounts of As(V) as a function of aging time. The values appearing next to each patterns denote the solid phase As(V) concentration.

る利用性が高い²⁸⁾：



このプロセスは微生物による有機物(Cと記述)からFe(III)への電子の代謝輸送からなる。もたらされる Fe^{2+} は酸化還元電位の減少およびpHの減少に供ない増加する。一度生成した Fe^{2+} は、その環境で安定な鉄鉱物へと再分配されることになる。生成される鉱物として、磁鉄鉱、グリーンラスト、黄鉄鉱、シデライトなどが知られている²⁹⁾。低結晶性鉄鉱物は微生物による代謝に利用されることで還元溶解をこうむると³⁰⁾、それまで固体に取り込んでいた微量元素を環境中に放出することになる。例えば、地表環境で5価の形態で取り込まれていたAsは還元溶解をこうむり、より毒性の高く移動性の高い3価として環境中に放出される³¹⁾。現在バングラデシュにおいて地下水ヒ素汚染が極めて深刻になっているが、汚染機構はこのメカニズムによるとも考えられている³²⁾。その一方で、酸化還元センシティブな多くの微量元素が、低結晶性鉄酸化物の還元溶解に伴い環境中で固定される現象が注目されている。これは多くの酸化還元センシティブな溶存種は酸化条件下で移動性が高く、還元条件下では移動性が低いという地球化学的性質による。たとえば、鉄酸化物が還元溶解をこうむり Fe^{2+} へと還元されると、 Fe^{2+} イオンは六価クロムの有効な還元剤として働き、移動性の低い3価のクロムに還元する³³⁾。また、鉄還元細菌の中のある種は、鉄の還元と同時に移動性の高いU(VI)を還元し、U(IV)として固定する働きがあることが指摘されている³⁴⁾。還元環境において、溶出されたFe(II)はその環境で安定なグリーンラストへと変化することが最近になって明らかになった³⁵⁾。グリーンラストは極めて強力な還元剤であり、移動性の高いSe(VI)やCr(VI)を還元固定する作用が実験的に明らかにされている^{36,37)}。さらにグリーンラストには窒素還元作用があることも実験的に認められ^{38,39)}、窒素の地球化学サイクルに無機的作用が介在している可能性も指摘されている。

6. まとめ

フェリハイドライトやシュベルトマナイトの環境親和物質としての役割は以下のようにまとめられる。

- (1) フェリハイドライトやシュベルトマナイトはその表面特性から、地球表層環境における微量元素、特に陰イオン種の移行に大きな影響を及ぼす。
- (2) フェリハイドライトやシュベルトマナイトは準安定鉱物であるが、吸着プロセスによってその安定性を変化させる。この特性は地球表層環境におけるこれらの鉱物の長い滞在時間をもたらす。
- (3) 鉄の酸化還元特性に関係する低結晶鉄鉱物-微生物相互作用は、酸化還元センシティブな微量元素の還元環境における挙動に大きな影響を及ぼす。

- (4) 極めて一般的な元素である鉄の低結晶性準安定相の地球化学的挙動とfateによって、地球表層環境における多くの微量溶存元素の挙動が決定される。

謝 辞

シンポジウム講演および本稿の執筆を依頼していただいた日本粘土学会の常務委員の皆様にご心より感謝を申し上げます。

参考文献

- 1) Cornell, R. M. and Schwertmann, U. (1998) *The Iron Oxide*. VCH Publishers, Weinheim, 553pp.
- 2) 田崎和江・朝田隆二・池田頼正 (2002) 粘土科学 42, 21-36.
- 3) Schwertmann, U. and Cornell, R. M. (1991) *Iron Oxides in the Laboratory*. VCH Publishers, Weinheim, 137pp.
- 4) Lazaroff, N., Sigal, W. and Wesserman, A. (1982) *Appl. Environ. Microbiol.* 54, 924-938.
- 5) Cornell, R. M., Giovanoli, R. and Schneider, W. (1989) *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 46, 115-134.
- 6) Towe, K. M. and Bradley, W. F. J. (1967) *J. Colloid Interface Sci.* 24, 384-392.
- 7) Russell, J. D. (1979) *Clay Miner.* 14, 109-114.
- 8) Chukhrov, F. V., Zvyagin, B. B., Gorshkov, A. I., Ermilova, L. P. and Balashova, V. V. (1973) *Izvest. Akad. Nauk, SSSR, Ser. Geol.* 4, 23-33.
- 9) Bigham, J. M., Schwertmann, U., Carlson, L. and Murad E. (1990) *Geochim. Cosmochim. Acta.* 54, 2743-2758.
- 10) Bigham, J. M. and Nordstrom, D. K. (2000) *Sulfate Minerals* (C. N. Alpers, D. K. Jambor and D. K. Nordstrom, eds.), pp.351-403, Mineralogical Society of America, Geochemical Society.
- 11) Yu, J., Heo, B., Choi, I., Cho, J. and Chang, H. (1999) *Geochim. Cosmochim. Acta.* 63, 3407-3416.
- 12) Singer, P. C. and Stumm, W. (1970) *Science* 167, 1121-1123
- 13) Drever, J. M. (1997) *The geochemistry of natural waters* (3rd ed.). Prentice-Hall, New Jersey. pp.87-105
- 14) Stumm, W. (1992) *Chemistry of the solid-water interface*. Wiley-interscience, New York, 428pp.
- 15) Davis, J. A. and Kent, D. B. (1990) *Mineral-Water Interface Geochemistry*. (M. F. Hochella Jr. and A. F. White, eds.), pp.177-260, Mineralogical Society of America.
- 16) Sposito, G. (1984) *The Surface Chemistry of Soils*. Oxford University Press, New York, 234pp.

- 17) Coston, J. A., Fuller, C. C. and Davis, J. A. (1995) *Geochim. Cosmochim. Acta.* 59, 3535-3547.
- 18) Fuller, C. C., Davis, J. A., Coston, J. A. and Dixon, E. (1996) *J. Contam. Hydrol.* 22, 165-187.
- 19) Dzombak, D. A. and Morel, F. M. M. (1990) *Surface Complexation modeling: Hydrous Ferric Oxide.* John Wiley, New York, 393pp.
- 20) Carlson, L., Bigham, J. M., Schwertmann, U., Kyek, A. and Wagner, F. (2002) *Environ. Sci. Technol.* 36, 1712-1719.
- 21) Fisher, W. R. and Schwertmann, U. (1975) *Clays Clay Miner.* 23, 33-37.
- 22) Bigham, J. M., Schwertmann, U., Traina, S. J., Winland, R. L. and Wolf, M. (1996) *Geochim. Cosmochim. Acta.* 60, 2111-2121.
- 23) Cornell, R. M., Giovanoli, R. and Schindler, P. W. (1987) *Clays Clay Miner.* 35, 21-28.
- 24) Baltpurvins, K. A., Burns, R. C. and Lawrance, G. A. (1996) *Environ. Sci. Technol.* 30, 939-944.
- 25) Ford, R. G. (2002) *Environ. Sci. Technol.* 36, 2459-2463.
- 26) Cornell, R. M. and Schwertmann, U. (1979) *Clays Clay Miner.* 27, 402-410.
- 27) Fukushi, K., Sato, T. and Yanase, N. (2002) *Geochim. Cosmochim. Acta* 66/SI, A249.
- 28) Appelo, C. A. J. and Postma, D. (1993) *Geochemistry, Groundwater and Pollution.* Balkema, Rotterdam, 536 pp.
- 29) Fredrickson, J. K., Zachara, J. M., Kennedy, D. W., Dong, H., Onstott, T. C., Hinman, N. W. and Li, S. (1998) *Geochim. Cosmochim. Acta.* 62, 3239-3257.
- 30) Lovley, D. R., Baedecker, M. J., Lonergan, D. J., Cozzarelli, I. M., Phillips, E. J. P. and Siegel, D. I. (1989) *Nature*, 339, 297-300.
- 31) Langner, H. W. and Inskeep, W. P. (2000) *Environ. Sci. Technol.* 34, 3131-3136.
- 32) Smedley, P. L. and Kinniburgh, D. G. (2002) *Appl. Geochem.* 17, 517-568.
- 33) Wielinga, B., Mizuba, M. M., Hansel, C. M. and Fendorf, S. (2001) *Environ. Sci. Technol.* 35, 522-527.
- 34) Wielinga, B., Bostick, B., Hansel, C. M., Rosenzweig, R. F. and Fendorf, S. (2000) *Environ. Sci. Technol.* 34, 2190-2195.
- 35) Trolard, F., Génin, J.-M. R., Bourrié, G., Humbert, B. and Herbillon, A. (1997) *Geochim. Cosmochim. Acta.* 61, 1107-1111.
- 36) Myneni, S. C. B., Tokunaga, T. K. and Brown Jr., J. E. (1997). *Science*, 278, 1106-1109.
- 37) Loyaux-Lawniczak, S., Refait, Ph., Ehrhardt, J. J., Lecomte, P. and Génin, J.-M. R. (2000) *Environ. Sci. Technol.* 34, 438-443.
- 38) Hansen, H. C. B., Borggaard, O. K. and Sørensen, J. (1994) *Geochim. Cosmochim. Acta* 58, 2599-2608.
- 39) Hansen, H. C. B., Koch, C. B., Nanche-Krogh, H., Borggaard, O. K. and Sørensen, J. (1996) *Environ. Sci. Technol.* 30, 2053-2056.
- 40) Refait, Ph., Bon, C., Simon, L., Bourrié, G., Trolard, F., Bessière, J. and Génin, J.-M. R. (1999) *Clay Miner.* 34, 499-510.
- 41) Bethke, C. M. (1998) *The Geochemist's Workbook (Users Guide; University of Illinois, 184pp.*
- 42) Sverjensky, D. A. and Sahai, N. (1996) *Geochim. Cosmochim. Acta.* 60, 3773-3798.