3 成分系イルメナイト固溶体, (Fe, Mn, Mg)TiO₃, へのWilson式の適用

澁 江 靖 弘*

Wilson Equation Applied to Ternary Ilmenite Solid Solution, (Fe, Mn, Mg) TiO₃

Yasuhiro SHIBUE*

Abstract : Wilson equation is applied to the ternary ilmenite solid solution, (Fe, Mn, Mg) TiO₃, for describing the excess molar Gibbs free energy of mixing (G^{ex}). Non-linear programming technique is used to derive the parameters of the equation from the ilmenite-fluid equilibrium experiments at 600°C and 1000 kgf/cm² by Kubo et al. (1992).

The excess molar Gibbs free energy of mixing for ilmenite is obtained as $G^{\text{ex}} = -873.15R\{X_{\text{Fe}} \ln (X_{\text{Fe}} + 1.056X_{\text{Mn}} + 0.878X_{\text{Mg}}) + X_{\text{Mn}} \ln (0.704X_{\text{Fe}} + X_{\text{Mn}} + 0.424X_{\text{Mg}}) + X_{\text{Mg}} \ln (0.450X_{\text{Fe}} + 0.326X_{\text{Mn}} + X_{\text{Mg}})\}$, where X stands for the mole fraction of the subscript component (Fe as FeTiO₃, Mn as MnTiO₃, Mg as MgTiO₃) and R denotes the gas constant. Fluid compositions in equilibrium with the ternary ilmenite solid solution are also obtained. The calculated results of the G^{ex} values and the fluid compositions agree well with the experimental results, suggesting the usefulness of the Wilson equation.

1. はじめに

これまで多くの研究の中で2成分系固溶体鉱物の熱力学的性質がMargules式を用いて表現されてきた(例えば, Ganguley and Saxena¹⁾). しかしながら, 3成分系あるいはそれ以上の成分を固溶する鉱物に関する研究は多くはない. 2成分系について求められたMargules式を組み合わせる3成分系固溶体あるいはそれ以上の多成分系固溶体の熱力学的性質を表示しようとすると次のような問題点が生じる. 3成分系固溶体(端成分を添字1, 2, 3で表す)を例にして示す. 1モルあたりの過剰混合ギブス自由エネルギー(G^{ex})は端成分のモル分率(X)と端成分間の相互作用を表すMargulesパラメータ(W)を用いて次式で表せる(Mukhopadhyay et al.²⁾).

$$G^{\text{ex}} = X_1X_2(X_2W_{12}+X_1W_{21})+X_1X_3(X_3W_{13}+X_1W_{31}) \\ +X_2X_3(X_3W_{23}+X_2W_{32})+X_1X_2X_3C_{123} \quad (1)$$

3成分相互作用の影響を表す右辺の最後の項(C_{123})は非対称固溶体では0にならない. しかも C_{123} は W_{ij} ($i, j: 1 \sim 3$)の

値から求めることもできない. そこで, Wohl³⁾の近似式を利用することも提案されているが(Ganguley and Saxena¹⁾), 近似式の有効性について疑問が出されている(例えば, Abbott et al.⁴⁾や Helffrich and Wood⁵⁾).

さて, 化学工学の分野で基本的な式の1つであるWilson式⁶⁾は3つの2成分系混合溶液に関して得られたパラメータを組み合わせるだけで3成分系混合溶液の熱力学的性質を推定できる⁷⁻¹⁰⁾で記述されている. そして最近では, Wilson式が溶液のみならずイオン交換樹脂のような固体にも適用されている¹¹⁾. すると, 固溶体鉱物へも適用できる可能性があろう. そこで, 本研究ではWilson式をイルメナイト固溶体に適用することを試みる.

久保ほか¹²⁾はイルメナイト固溶体, (Fe, Mn, Mg)TiO₃, と熱水溶液との間での元素の分配について600°C, 1000 kgf/cm²の温度・圧力条件で次の(A)から(D)の反応に関する実験を行った.

1994年12月28日受理

* 兵庫教育大学地学教室

Geoscience Institute, Hyogo University of Teacher Education, Yashiro-cho, Kato-gun, Hyogo 673-14

[†] ただし, 液体が不混和現象を示すときには使えない.

Mg)Cl_{2(aq)}との間のFe, Mn, Mgの分配

久保ほかの実験結果を見ると、イルメナイトのいずれの2成分系も弱い非対称性を示しており、式(1)中の C_{123} の項が0にならない。すると、(A)から(C)の実験結果だけから、Margules式を用いて3成分系固溶体の過剰混合ギブス自由エネルギーを理論的には求めることができない。そこで、Wilson式を用いて(A), (B), (C)の3つの2成分系固溶体に関する実験結果から3成分系固溶体の過剰混合ギブス自由エネルギーを求めることを試みる。そしてWilson式による表示の妥当性を検討するために3成分系固溶体と平衡にある熱水の組成を計算して(D)の実験結果と比較する。

2. Wilson式

Wilson式の特徴を齊藤(1989, p. 224)⁷⁾は次のように述べている。「Wilson式…は分子の無秩序混合からのずれを局所組成の概念を導入することにより経験的に補正し、活量係数の相関式としての柔軟性が高められ工学的価値の高い式として評価されている」。本章ではWilson式とWilson式の基になっているFlory-Huggins式¹³⁾について3成分系混合溶液を例にして簡単に解説する。なお、2成分系混合溶液に関するWilson式やFlory-Huggins式は3番目の成分のモル分率を0と置けば導くことができるので解説を省略する。

2.1 Flory-Huggins式

Flory-Huggins式は格子理論を用いて、分子の配置のエントロピーを計算して導かれたもので^{8), 13)}、(i)構成分子の大きさがかなり違って、(ii)混合エンタルピーが0あるいは無視できるほど小さい混合溶液を対象にしている。この式によると3成分系混合溶液の1モルあたりの混合ギブス自由エネルギー(G^M)は次のように表せる。

$$G^M = RT(X_1 \ln \phi_1 + X_2 \ln \phi_2 + X_3 \ln \phi_3) \quad (2)$$

ここで ϕ は添字の成分の容積分率を表しており、 R と T はそれぞれ気体定数と絶対温度である。

2.2 Wilson式

分子間の相互作用エネルギーに違いがあると分子の分布が完全無秩序になるとは考えにくい。つまり部分的な秩序配列が生じていると考えられる。そこで、秩序配列を考慮に入れてFlory-Huggins式を拡張した式がWilson式である。Margules式では基本的に分子の完全無秩序混合が仮定として取り入れられているので(例えば、角田ほか¹⁴⁾)、Wilson式のモデルの立て方はMargules式と大きく違っている。

Wilson式のモデルをFig. 1に示す。成分1の分子が中心になるセル1、成分2の分子が中心になるセル2、成分

Fig. 1 Three types of cells in ternary mixture. Cells 1, 2, and 3 have a molecule 1, 2, and 3 at their centers, respectively.

3の分子が中心になるセル3を考える。これらのセルは中心分子に最近接する分子だけから構成されている。ここで、成分 i の分子と成分 j の分子の間の相互作用エネルギーを τ_{ij} と表しておく。Margules式では分子の無秩序混合を仮定しているので、セル中の各成分の存在確率は組成から一義的に決定できる(例えば、角田ほか¹⁴⁾)。従って、各分子の分布に分子間相互作用エネルギーを考慮する必要が無い。他方、Wilson式では分子間相互作用エネルギーを考慮に入れて分子の部分的秩序配置を次のように統計的に記述している。セル i において中心分子(成分 i)のまわりの成分 j の分子と成分 i の分子の存在確率(それぞれ X_{ji} と X_{ii} と表す)の比をWilsonはMaxwell-Boltzmann分布則¹⁵⁾から類推して次式のように与えた。

$$\frac{X_{ji}}{X_{ii}} = \frac{X_j \exp\left(\frac{-\tau_{ji}}{RT}\right)}{X_i \exp\left(\frac{-\tau_{ii}}{RT}\right)} \quad (3)$$

セル i 中の各成分の存在確率は τ_{ki} 、 τ_{jk} 、あるいは τ_{ijk} (ただし、 $k \neq i$)に依存していない。これは、相互作用エネルギーが局所的なセルで考えられているためである。ま

た、Wilson式では $\tau_{ij} = \tau_{ji}$ が成立する⁷⁻¹⁰⁾。 τ_{kj} などの相互作用エネルギーが考慮されていない点や $\tau_{ij} = \tau_{ji}$ の関係式が成立することは、Bragg-Williams式(例えば、斉藤⁷⁾)や対称溶液に関する準化学的近似法でも取り入れられている(例えば、Powell¹⁶⁾)ので特に不思議ではない。さらに、式(3)より導ける $X_{21}X_{12}=X_{11}X_{22}\exp\{-(2\tau_{12}-\tau_{11}-\tau_{22})\}$ の関係式は準化学的近似法より得られる関係式(Powell¹⁶⁾)と同じ形である。ただし、Maxwell-Boltzmann 分布則を用いているために、Wilson式は格子理論から得られる関係式と完全には合致しない(斉藤⁷⁾, p. 224)。

Wilsonは、それぞれのセルにおいて中心分子と同種の分子がセル中で占める容積分率(これを"local volume fraction"あるいは「局所容積分率」と呼ぶ)でFlory-Huggins式の ϕ を置き換えることができると考えた。この点がWilson式の仮定である。セル*i*において成分*i*の分子が占める容積分率を ϕ_{ii} と表すと、1モルあたりの混合ギブス自由エネルギーは次式で与えられる。

$$G^M = RT(X_1 \ln \phi_{11} + X_2 \ln \phi_{22} + X_3 \ln \phi_{33}) \quad (4)$$

従って、Margules式で用いられている W_{ij} のような相互作用パラメータが分子の存在確率の計算にしか用いられていないことになる。さて、 ϕ_{ii} と端成分のモル体積(v_i°)との間には次の関係式が成立している。

$$\phi_{ii} = \frac{v_i^\circ X_{ii}}{v_i^\circ X_{ii} + v_2^\circ X_{2i} + v_3^\circ X_{3i}} = \frac{1}{\frac{v_1^\circ X_{1i}}{v_i^\circ X_{ii}} + \frac{v_2^\circ X_{2i}}{v_i^\circ X_{ii}} + \frac{v_3^\circ X_{3i}}{v_i^\circ X_{ii}}} \quad (5)$$

ここで Λ_{ij} (Wilsonパラメータ)を次のように定義する。

$$\Lambda_{ij} = \left(\frac{v_j^\circ}{v_i^\circ} \right) \exp\left(\frac{-\tau_{ji} + \tau_{ii}}{RT} \right) \quad (6)$$

すると、式(3)の関係式を利用して式(5)に式(6)を代入すると次のようになる。

$$\phi_{ii} = \frac{X_i}{\Lambda_{i1}X_1 + \Lambda_{i2}X_2 + \Lambda_{i3}X_3} \quad (7)$$

従って、1モルあたりの混合ギブス自由エネルギーが次式のように求められる。

$$\begin{aligned} G^M = & -RT\{X_1 \ln (\Lambda_{11}X_1 + \Lambda_{12}X_2 + \Lambda_{13}X_3) \\ & + X_2 \ln (\Lambda_{21}X_1 + \Lambda_{22}X_2 + \Lambda_{23}X_3) \\ & + X_3 \ln (\Lambda_{31}X_1 + \Lambda_{32}X_2 + \Lambda_{33}X_3)\} \\ & + RT(X_1 \ln X_1 + X_2 \ln X_2 + X_3 \ln X_3) \end{aligned} \quad (8)$$

さて、1モルあたりの過剰混合ギブス自由エネルギー(G^{ex})は G^M から理想混合ギブス自由エネルギー(G^{ideal})を引いたものである。従って、 G^{ex} は次式のように求められる。

$$\begin{aligned} G^{\text{ex}} = G^M - G^{\text{ideal}} = & G^M - RT(X_1 \ln X_1 + X_2 \ln X_2 + X_3 \ln X_3) \\ = & -RT\{X_1 \ln (\Lambda_{11}X_1 + \Lambda_{12}X_2 + \Lambda_{13}X_3) \\ & + X_2 \ln (\Lambda_{21}X_1 + \Lambda_{22}X_2 + \Lambda_{23}X_3) \\ & + X_3 \ln (\Lambda_{31}X_1 + \Lambda_{32}X_2 + \Lambda_{33}X_3)\} \end{aligned} \quad (9)$$

成分*k*の活動度係数(γ_k)を与える式($\ln \gamma_k$)は、 G^{ex} に系全体のモル数をかけたものを*k*のモル数で偏微分すれば求められる。途中の過程を省略して結果だけを示すと次のようになる。

$$\ln \gamma_k = 1 - \ln \left[\sum_{j=1}^3 X_j \Lambda_{kj} \right] - \sum_{i=1}^3 \frac{X_i \Lambda_{ik}}{\sum_{j=1}^3 X_j \Lambda_{ij}} \quad (10)$$

なお、式(9)と式(10)中で現れる Λ_{ij} は定義式から明らかのように1に等しい。

さて、固溶体鉱物で1モルあたりの過剰混合エンタルピー(H^{ex})が0になることは考えにくい(例えば、Ganguley and Saxena¹¹⁾)。Flory-Huggins式では0が無視できるほど小さいと置かれているが、Wilson式では一般的には0に等しくない。これは次の式(11)に式(10)を代入して変形すれば導くことができる。

$$H^{\text{ex}} = -RT^2 \left(X_1 \frac{\partial \ln \gamma_1}{\partial T} + X_2 \frac{\partial \ln \gamma_2}{\partial T} + X_3 \frac{\partial \ln \gamma_3}{\partial T} \right) \quad (11)$$

簡単であるのでここではこの解説を省略する。

3. Wilsonパラメータの計算方法

第1章で示した(A)から(C)のイオン交換反応の標準反応ギブス自由エネルギー変化^{*2}をそれぞれ ΔG_A° , ΔG_B° , ΔG_C° と置く。するとこれらは次式のように表せる。

$$\Delta G_A^\circ = -RT \ln \frac{X_{\text{Mn}} \gamma_{\text{Mn}}^m \text{Fe}}{X_{\text{Fe}} \gamma_{\text{Fe}}^m \text{Mn}} \quad (12)$$

$$\Delta G_B^\circ = -RT \ln \frac{X_{\text{Mn}} \gamma_{\text{Mn}}^m \text{Mg}}{X_{\text{Mg}} \gamma_{\text{Mg}}^m \text{Mn}} \quad (13)$$

$$\Delta G_C^\circ = -RT \ln \frac{X_{\text{Mg}} \gamma_{\text{Mg}}^m \text{Fe}}{X_{\text{Fe}} \gamma_{\text{Fe}}^m \text{Mg}} \quad (14)$$

上式中の*X*と γ はそれぞれ添字(FeTiO₃をFe, MnTiO₃をMn, MgTiO₃をMgで表している)の成分の固相中でのモル分率と活動度係数を表している。また*m*は熱水溶液中での添字(FeCl_{2(aq)}をFe, MnCl_{2(aq)}をMn, MgCl_{2(aq)}をMgで表している)の化学種の重量モル濃度である。本研究では久保ほかやEugster and Baumgartner¹⁷⁾と同様にFeCl₂,

^{*2}本研究では標準状態を次のように取っている。固相については端成分の組成を持つ純粋な固体、液相中の溶存成分については1 mol/kg H₂Oの濃度の時に活動度が1になる仮想的な状態を考えている。なお、温度・圧力は実験条件である。

MnCl₂, MgCl₂ が溶液中で卓越していると考える。そして,

$$Y_{Fe} = \frac{m_{Fe}}{m_{Fe} + m_{Mn} + m_{Mg}} \quad (15)$$

$$Y_{Mn} = \frac{m_{Mn}}{m_{Fe} + m_{Mn} + m_{Mg}} \quad (16)$$

$$Y_{Mg} = \frac{m_{Mg}}{m_{Fe} + m_{Mn} + m_{Mg}} \quad (17)$$

とおくと, ΔG_A° , ΔG_B° , ΔG_C° は次の式(18)から式(20)のように表せる。

$$\Delta G_A^\circ = -RT \ln \frac{X_{Mn} \gamma_{Mn} Y_{Fe}}{X_{Fe} \gamma_{Fe} Y_{Mn}} \quad (18)$$

$$\Delta G_B^\circ = -RT \ln \frac{X_{Mn} \gamma_{Mn} Y_{Mg}}{X_{Mg} \gamma_{Mg} Y_{Mn}} \quad (19)$$

$$\Delta G_C^\circ = -RT \ln \frac{X_{Mg} \gamma_{Mg} Y_{Fe}}{X_{Fe} \gamma_{Fe} Y_{Mg}} \quad (20)$$

本研究では久保ほか⁹が求めた固相と液相の組成を用いて, ΔG_A° , ΔG_B° , ΔG_C° と固相中での活動度係数を与える Λ_{FeMn} , Λ_{MnFe} , Λ_{MnMg} , Λ_{MgMn} , Λ_{FeMg} , Λ_{MgFe} を計算する。計算を行うにあたって本研究では ΔG° や Λ の値に内部矛盾がないように以下に示す制約式([i]と[ii])を用いた^{*3}。まず, (A)+(B)+(C)を計算すると両辺の全ての項が打ち消し合うので, ΔG_A° , ΔG_B° , ΔG_C° の間に理想的には[i] $\Delta G_C^\circ = -(\Delta G_A^\circ + \Delta G_B^\circ)$ が成立するはずである。

その次に, $\tau_{ij} = \tau_{ji}$ であることを用いて次の等式を考える(Hala, 1972¹⁸)。

$$-(\tau_{ji} - \tau_{ii}) + (\tau_{ij} - \tau_{jj}) = \{-(\tau_{ki} - \tau_{ii}) + (\tau_{ik} - \tau_{kk})\} - \{-(\tau_{kj} - \tau_{jj}) + (\tau_{jk} - \tau_{kk})\} \quad (21)$$

ここで, 添字の k は i や j とは異なる 3 番目の成分を表している。式(6)より,

$$RT \ln \frac{v_i^\circ \Lambda_{ij}}{v_j^\circ} = -(\tau_{ji} - \tau_{ii}) \quad (22)$$

であるので, 式(21)の両辺を次のように変形できる。

$$\begin{aligned} RT \ln \frac{v_i^\circ \Lambda_{ij}}{v_j^\circ} - RT \ln \frac{v_j^\circ \Lambda_{ji}}{v_i^\circ} &= RT \ln \frac{v_i^\circ \Lambda_{ik}}{v_k^\circ} - RT \ln \frac{v_k^\circ \Lambda_{ki}}{v_i^\circ} \\ &\quad - RT \ln \frac{v_j^\circ \Lambda_{jk}}{v_k^\circ} + RT \ln \frac{v_k^\circ \Lambda_{kj}}{v_j^\circ} \end{aligned} \quad (23)$$

^{*3} 各反応ごとに ΔG° や Λ の値を求めようとした時に, しばしば解が収束しないことが起こった。これは, 活動度係数を与える式の非線形性が強いことにもよるが, Λ_{ij} と Λ_{ji} の間に弱い相関があることも関係している。内部矛盾がないようにするために用いる制約式は解の収束を促すためにも用いた。

Table 1 Symbols in simultaneous equation [E].

Reaction (A) $FeTiO_3 + MnCl_{2(aq)} = MnTiO_3 + FeCl_{2(aq)}$
Reaction (B) $MnTiO_3 + MgCl_{2(aq)} = MgTiO_3 + MnCl_{2(aq)}$
Reaction (C) $MgTiO_3 + FeCl_{2(aq)} = FeTiO_3 + MgCl_{2(aq)}$

"Dependent reaction"* : (C)

$$b_1 \equiv \frac{\Delta G_A^\circ}{RT}, b_2 \equiv \Lambda_{MnFe}, b_3 \equiv \Lambda_{FeMn}, b_4 \equiv \frac{\Delta G_B^\circ}{RT}, b_5 \equiv \Lambda_{MgMn}, \\ b_6 \equiv \Lambda_{MnMg}, b_7 \equiv \Lambda_{FeMg}$$

"Dependent reaction"* : (B)

$$b_1 \equiv \frac{\Delta G_A^\circ}{RT}, b_2 \equiv \Lambda_{MnFe}, b_3 \equiv \Lambda_{FeMn}, b_4 \equiv \frac{\Delta G_C^\circ}{RT}, b_5 \equiv \Lambda_{FeMg}, \\ b_6 \equiv \Lambda_{MgFe}, b_7 \equiv \Lambda_{MgMn}$$

"Dependent reaction"* : (A)

$$b_1 \equiv \frac{\Delta G_C^\circ}{RT}, b_2 \equiv \Lambda_{FeMg}, b_3 \equiv \Lambda_{MgFe}, b_4 \equiv \frac{\Delta G_B^\circ}{RT}, b_5 \equiv \Lambda_{MgMn}, \\ b_6 \equiv \Lambda_{MnMg}, b_7 \equiv \Lambda_{MnFe}$$

$$F_{bi} \equiv \frac{\partial F}{\partial b_i}, F_X \equiv \frac{\partial F}{\partial X}, F_Y \equiv \frac{\partial F}{\partial Y}$$

$$L = (F_X \sigma_X)^2 + (F_Y \sigma_Y)^2$$

* See text for explanation.

そこで, 両辺に共通する項を消去すると最終的に次の[ii]の関係式が求められる。

$$[ii] \quad \Lambda_{ij} = \frac{\Lambda_{ik} \Lambda_{kj}}{\Lambda_{ki} \Lambda_{jk}} \Lambda_{ji}$$

[i] と [ii] より, 2 つの ΔG° と 5 つの Λ の値(計 7 つ)を求めれば, 残っている ΔG° と Λ の値が計算できることになる。ここで, [i] の関係式を用いて ΔG° を計算する反応を "dependent reaction" と本研究では呼ぶことにする。7 つのパラメータの計算は Deming¹⁹ の非線形計画法によって行った(川崙, 1987²⁰) が解説しているので, ここでは詳しくは触れない。まず, 目的関数(F) を次のように定義する。

$$F \equiv \frac{\Delta G^\circ}{RT} + \ln \frac{X_1 Y_2}{X_2 Y_1} + \ln \frac{\gamma_1}{\gamma_2}$$

ここで, 添字の 1 は右辺の固相成分あるいは左辺の液相中の成分を表し, 添字の 2 は左辺の固相成分あるいは右辺の液相中の成分を表している。さて, 非線形計画法を用いる際に, 久保ほかの測定値に重みをつけておく必要がある。本研究では X, Y に関する測定誤差(σ_X と σ_Y) を 0.005 とした。

計算は次のようにして行っている。Table 1 に示した b_i ($i = 1, 2, \dots, 7$) に, ある初期値(b_i)を代入した上で, 重みの逆数にあたる L を用いて次の連立方程式(E)を解く。

$$\begin{vmatrix} \sum \left(\frac{F_{b_1} F_{b_1}}{L} \right) & \dots & \sum \left(\frac{F_{b_1} F_{b_7}}{L} \right) \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \sum \left(\frac{F_{b_7} F_{b_1}}{L} \right) & \dots & \sum \left(\frac{F_{b_7} F_{b_7}}{L} \right) \end{vmatrix} \begin{vmatrix} \delta b_1 \\ \vdots \\ \delta b_7 \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} \sum \left(\frac{F F_{b_1}}{L} \right) \\ \vdots \\ \sum \left(\frac{F F_{b_7}}{L} \right) \end{vmatrix} \quad (E)$$

すると、この方程式の解より逐次近似解(b_i)が $b_i = b_i - \delta b_i$ で求められる。そこで、逐次近似を繰り返してパラメータを計算した。なお、連立方程式中の総和は反応(A)から(C)に関する結果のすべて(計66)についてとっている。また、本研究では解の収束条件を $|\delta b_i (i = 1 \sim 7)| \leq 0.001$ としている。

7つのパラメータに関して推定誤差を計算した後、"dependent reaction"における ΔG° と Λ の推定誤差も誤差伝播法によって計算した。

4. (Fe, Mn, Mg)TiO₃と(Fe, Mn, Mg)Cl_{2(aq)}との間の元素の分配の計算法

Wilsonパラメータや標準反応ギブス自由エネルギー変化を求めた後、(Fe, Mn, Mg)TiO₃と(Fe, Mn, Mg)Cl_{2(aq)}との間での元素の分配を計算する。この際、固相の組成として久保ほかの実験結果をそのまま用いることにする。

さて、式(18)から式(20)は次のように変形できよう。

$$\frac{Y_{Fe}}{Y_{Mn}} = \exp \left[\left(\frac{-\Delta G_A^\circ}{RT} \right) - \ln \left(\frac{X_{Mn} \gamma_{Mn}}{X_{Fe} \gamma_{Fe}} \right) \right] \quad (24)$$

$$\frac{Y_{Mg}}{Y_{Mn}} = \exp \left[\left(\frac{-\Delta G_B^\circ}{RT} \right) - \ln \left(\frac{X_{Mn} \gamma_{Mn}}{X_{Mg} \gamma_{Mg}} \right) \right] \quad (25)$$

$$\frac{Y_{Fe}}{Y_{Mg}} = \exp \left[\left(\frac{-\Delta G_C^\circ}{RT} \right) - \ln \left(\frac{X_{Mg} \gamma_{Mg}}{X_{Fe} \gamma_{Fe}} \right) \right] \quad (26)$$

これらの3つの式の内の2つを使えば、 $Y_{Fe} + Y_{Mn} + Y_{Mg} = 1$ の関係式を用いて Y_{Fe} , Y_{Mn} , Y_{Mg} を計算することが可能である。従って、どの式を選ぶかで計算結果が違ってくる可能性がある。本研究では固相の組成を重みとして用いるShallcross et al.¹¹⁾の方法を採用する。この方法は、イオン交換樹脂と水溶液との間における元素の分配に用いられたものであるが、固溶体と熱水溶液との反応にも用いることができよう。まず、 Z_1, Z_2, Z_3 を次のようにおく。

$$Z_1 = \frac{Y_{Fe}}{Y_{Mn}}, \quad Z_2 = \frac{Y_{Mn}}{Y_{Mg}}, \quad Z_3 = \frac{Y_{Mg}}{Y_{Fe}}$$

固相の組成を指定すると、 Z_1, Z_2, Z_3 の値がWilsonパラメータから求められる活動度係数と ΔG° の値を用いて式(24)から式(26)より求められる。そこで、これらの Z の値を用いて Y_{Fe} , Y_{Mn} , Y_{Mg} を次式で計算した。

$$Y_{Fe} = \frac{X_{Mn} Z_1 Z_2}{Z_1 Z_2 + Z_2 + 1} + \frac{X_{Fe} Z_1}{Z_1 Z_3 + Z_1 + 1} + \frac{X_{Mg}}{Z_2 Z_3 + Z_3 + 1} \quad (27)$$

$$Y_{Mn} = \frac{X_{Mn} Z_2}{Z_1 Z_2 + Z_2 + 1} + \frac{X_{Fe}}{Z_1 Z_3 + Z_1 + 1} + \frac{X_{Mg} Z_2 Z_3}{Z_2 Z_3 + Z_3 + 1} \quad (28)$$

$$Y_{Mg} = \frac{X_{Mn}}{Z_1 Z_2 + Z_2 + 1} + \frac{X_{Fe} Z_1 Z_3}{Z_1 Z_3 + Z_1 + 1} + \frac{X_{Mg} Z_3}{Z_2 Z_3 + Z_3 + 1} \quad (29)$$

5. 計算結果

"Dependent reaction"を(A), (B), (C)の3通りにとった計算値をTable 2に示す。いずれの反応を"dependent reaction"にとってもWilsonパラメータや各反応の標準反応ギブス自由エネルギー変化はよく一致している。そこで、"dependent reaction"を(C)にした場合の計算結果を式(9)に代入して、1モルあたりの過剰混合ギブス自由エネルギーを求めると次式のようになる。

$$\begin{aligned} G^{ex} = & -RT \{ X_{Fe} \ln (X_{Fe} + 1.056 X_{Mn} + 0.878 X_{Mg}) \\ & + X_{Mn} \ln (0.704 X_{Fe} + X_{Mn} + 0.424 X_{Mg}) \\ & + X_{Mg} \ln (0.450 X_{Fe} + 0.326 X_{Mn} + X_{Mg}) \} \quad (30) \end{aligned}$$

式(30)より、FeTiO₃-MnTiO₃-MgTiO₃を頂点とする三角

Table 2 Changes of standard Gibbs free energy for reactions (A)-(C), and Wilson parameters.

Reaction (A): FeTiO ₃ + MnCl _{2(aq)} = MnTiO ₃ + FeCl _{2(aq)}		
Reaction (B): MnTiO ₃ + MgCl _{2(aq)} = MgTiO ₃ + MnCl _{2(aq)}		
Reaction (C): MgTiO ₃ + FeCl _{2(aq)} = FeTiO ₃ + MgCl _{2(aq)}		
"Dependent reaction" is (C)*.		
$\frac{\Delta G_A^\circ}{RT} = 1.422(0.044)$,	$\frac{\Delta G_B^\circ}{RT} = -0.950(0.036)$,	$\frac{\Delta G_C^\circ}{RT} = -0.472(0.036)^{**}$,
$\Lambda_{MnFe} = 0.704 (0.243)$,	$\Lambda_{FeMn} = 1.056 (0.344)$,	
$\Lambda_{MgMn} = 0.326 (0.079)$,	$\Lambda_{MnMg} = 0.424 (0.075)$,	
$\Lambda_{FeMg} = 0.878 (0.209)$,	$\Lambda_{MgFe} = 0.450 (0.148)^{**}$	
"Dependent reaction" is (B)*.		
$\frac{\Delta G_A^\circ}{RT} = 1.423(0.044)$,	$\frac{\Delta G_B^\circ}{RT} = -0.950(0.036)^{**}$,	$\frac{\Delta G_C^\circ}{RT} = -0.472(0.036)$,
$\Lambda_{MnFe} = 0.704 (0.243)$,	$\Lambda_{FeMn} = 1.056 (0.344)$,	
$\Lambda_{MgMn} = 0.326 (0.079)$,	$\Lambda_{MnMg} = 0.424 (0.075)^{**}$,	
$\Lambda_{FeMg} = 0.878 (0.209)$,	$\Lambda_{MgFe} = 0.450 (0.148)$	
"Dependent reaction" is (A)*.		
$\frac{\Delta G_A^\circ}{RT} = 1.423(0.044)^{**}$,	$\frac{\Delta G_B^\circ}{RT} = -0.950(0.036)$,	$\frac{\Delta G_C^\circ}{RT} = -0.472(0.036)$,
$\Lambda_{MnFe} = 0.705 (0.244)$,	$\Lambda_{FeMn} = 1.054(0.344)^{**}$,	
$\Lambda_{MgMn} = 0.326 (0.079)$,	$\Lambda_{MnMg} = 0.425 (0.075)$,	
$\Lambda_{FeMg} = 0.878 (0.209)$,	$\Lambda_{MgFe} = 0.451 (0.148)$	

* See text for explanation. Standard errors are shown in parentheses.

** These parameters are obtained from the constraint equations [i] and [ii] shown in the text. Standard errors are calculated from the propagation of errors.

Fig. 2 Excess molar Gibbs free energy (G^{ex}) of mixing for ilmenite solid solution, (Fe, Mn, Mg)TiO₃, at 600°C and 1000 kgf/cm² (upper figure). The lower figure shows the estimated standard errors of G^{ex} . Wilson parameters and ΔG° values are taken from Table 2 as the "dependent reaction" is (C).

図上に G^{ex} の等エネルギー曲線を描くとFig. 2の上図のようになる。久保ほか¹²⁾が3成分系固溶体と熱水溶液との間のイオン交換実験の結果を用いて計算した G^{ex} (久保ほかのFig. 7)と比較すると最大0.1 kcal/mol程度の違いが生じている。しかしながら、Fig. 2の下図に示した G^{ex} の推定誤差*4も考慮に入ると今回求められた G^{ex} の値と久保ほか求めた結果とはよく一致していると言えよう。

次に、(Fe, Mn, Mg)TiO₃と(Fe, Mn, Mg)Cl_{2(aq)}との間での元素の分配を先に示した式(27)から式(29)を用いて計算した結果をFig. 3に示す。 Y_{Fe} が小さい場合、 $Y_{\text{Fe}}/Y_{\text{Mg}}$ 比の計算値が高目になっている。しかしながら、概ね良い一致を示していると言えよう。液相の組成の計算値が実

*4 G^{ex} の推定誤差は誤差伝播法によって計算している。

Fig. 3 Fluid compositions in equilibrium with the ternary ilmenite solid solution. Fluid compositions tied by lines correspond to the same solid composition. Tie lines are omitted when the calculated compositions closely agree with the experimental compositions. Solid phase compositions and the experimental fluid compositions are taken from Kubo et al. (1992)¹²⁾. See text for the calculation method.

験結果と最も大きく離れている場合を挙げると次の通りである。まず、 Y_{Fe} の計算値から実験値を引くと-0.051 (固相の組成は $X_{\text{Fe}} = 0.345$, $X_{\text{Mn}} = 0.389$, $X_{\text{Mg}} = 0.266$)から0.069 ($X_{\text{Fe}} = 0.498$, $X_{\text{Mn}} = 0.062$, $X_{\text{Mg}} = 0.440$)であった。 Y_{Mn} の計算結果は Y_{Fe} に比べてよく実験値と一致しており、その差は-0.036 ($X_{\text{Fe}} = 0.248$, $X_{\text{Mn}} = 0.031$, $X_{\text{Mg}} = 0.721$)から0.035 ($X_{\text{Fe}} = 0.301$, $X_{\text{Mn}} = 0.495$, $X_{\text{Mg}} = 0.204$)であった。これらに対して、 Y_{Mg} の計算値はやや大きな実験結果からのずれを示している。計算値から実験値を引くと-0.089 ($X_{\text{Fe}} = 0.278$, $X_{\text{Mn}} = 0.218$, $X_{\text{Mg}} = 0.504$)から0.036 ($X_{\text{Fe}} = 0.159$, $X_{\text{Mn}} = 0.118$, $X_{\text{Mg}} = 0.723$)であった。以上のように、 Y_{Mg} の計算値はやや大きな偏差が見られるもののFe, Mn, Mgのどの元素についても久保ほかの実験値と9モル%以内で一致している。このことは今回求められたWilson式でイルメナイト3成分系固溶体の性質を表すことができたことも示している。

6. まとめ

久保ほかが行った600°C, 1000 kgf/cm²の条件での2成分系イルメナイト固溶体と熱水溶液との間でのイオン交換実験の結果を基にして、3成分系イルメナイト固溶体、(Fe, Mn, Mg)TiO₃、の過剰混合ギブス自由エネルギーをWilson式で表すことを試みた。Demingの方法を用いて内部矛盾のないパラメータを求めた結果、 G^{ex} は次のように求められた。

$$G^{\text{ex}} = -RT \{ X_{\text{Fe}} \ln (X_{\text{Fe}} + 1.056 X_{\text{Mn}} + 0.878 X_{\text{Mg}}) \\ + X_{\text{Mn}} \ln (0.704 X_{\text{Fe}} + X_{\text{Mn}} + 0.424 X_{\text{Mg}}) \\ + X_{\text{Mg}} \ln (0.450 X_{\text{Fe}} + 0.326 X_{\text{Mn}} + X_{\text{Mg}}) \}$$

今回得られた G^{ex} の値は久保ほか⁹が求めた値とよく一致しており、(Fe, Mn, Mg)TiO₃と平衡にある熱水溶液中のFe, Mn, Mgの組成の計算値も実験結果とよく一致している。

文 献

- 1) Ganguley, J. and Saxena, S. K. (1987): Mixtures and Mineral Reactions. p. 291. Springer-Verlag.
- 2) Mukhopadhyay, B., Basu, S. and Holdaway, M. J. (1993): A discussion of Margules-type formulations for multicomponent solutions with a generalized approach. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **57**, 277-283.
- 3) Wohl, K. (1953): Thermodynamic evaluation of binary and ternary liquid systems. *Chem. Eng. Prog.*, **49**, 218-219.
- 4) Abbott, M. M., Floess, J. K., Walsh, G. E. Jr. and Van Ness, H. C. (1975): Vapor-liquid equilibrium: Part IV. Reduction of P-x data for ternary systems. *AIChE J.*, **21**, 72-76.
- 5) Helffrich, G. and Wood, B. (1989): Subregular model for multicomponent solutions. *Am. Mineral.*, **74**, 1016-1022.
- 6) Wilson, G. M. (1964): Vapor-liquid equilibrium. XI. A new expression for the excess free energy of mixing. *J. Am. Chem. Soc.*, **86**, 127-130.
- 7) 斉藤正三郎 (1989): 統計熱力学による平衡物性推算の基礎. p. 276. 培風館.
- 8) 石田清春 (1981): 相平衡. p. 208. 培風館.
- 9) 平田光穂 (1985): 気体, 液体の物性推算ハンドブック. p. 704. マグロウヒル出版.
- 10) Prausnitz, J. M., Lichtenthaler, R. N. and Azevedo, E. G. (1986): *Molecular Thermodynamics of Fluid-phase Equilibria*. 2nd ed. p. 600. Prentice Hall.
- 11) Shallcross, D. C., Herrmann, C. C., and McCoy, B. J. (1988): An improved model for the prediction of multicomponent ion exchange equilibria. *Chem. Eng. Sci.*, **43**, 279-288.
- 12) 久保知裕・内田悦生・古川容子・今井直哉 (1992): イルメナイト固溶体(Fe²⁺, Mn²⁺, Mg)TiO₃と(Fe²⁺, Mn²⁺, Mg)Cl₂水溶液間におけるイオン交換平衡実験. *鉱物学雑誌*, **21**, 59-67.
- 13) Shinoda, K. (1978): *Principles of solution and solubility*. p. 222. Marcel Dekker.
- 14) 角田康嗣・内田悦生・今井直哉 (1991): 3成分系固溶体に対する新たな熱力学モデル. *鉱物学雑誌*, **20**, 25-32.
- 15) 阿部龍蔵 (1966): 統計力学. p. 178. 東大出版会.
- 16) Powell, R. (1983): Thermodynamics of complex phases. *Adv. Phys. Geochem.*, **3**, 241-266.
- 17) Eugster, H. P. and Baumgartner, L. (1987): Mineral solubilities and speciation in supercritical metamorphic fluids. In Carmichael, I. S. E. and Eugster, H. P. (ed.) *Thermodynamic modeling of geological materials: minerals, fluids and melts*. Mineral. Soc. Am., pp. 367-403.
- 18) Hala, E. (1972): Note to Bruin-Prausnitz one-parameter local composition equation. *Ind. Eng. Chem. Process Des. Develop.*, **11**, 638.
- 19) Deming, W. E. (1943): *Statistical Adjustment of Data*. p. 261. Dover.
- 20) 川崎智佑 (1987): マントル鉱物の熱力学的性質(I). *鉱物学雑誌*, **18**, 43-65.