

1. PHREEQC とは

PHREEQC は汎用的な地球化学コードの 1 つであり、一般公開されていることから誰もが無料で手軽に使用することができる。ここでは、PHREEQC の開発の歴史とその特徴や、PHREEQC でどのような計算ができるのかについて紹介する。

1.1 PHREEQC の歴史

PHREEQC は、USGS (United States Geological Survey、アメリカ地質調査所) により開発され、一般公開されている地球化学コードである。1980 年に開発された Fortran プログラムである PHREEQE¹⁾を基に、1995 年に C 言語プログラムである PHREEQC ver.1²⁾が開発され、1999 年に現版である PHREEQC ver.2³⁾が公開された。また、2013 年には PHREEQC ver3⁴⁾が公開され、現在に至っている。プログラムはその後もう少しづつ改良されており、2015 年 8 月現在、ver.2 の最新版は PHREEQC ver.2.18.00 (2011 年 12 月 29 日公開)、ver.3 の最新版は PHREEQC ver.3.1.7 (2015 年 1 月 27 日公開) である。

1.2 PHREEQC で解析できること

PHREEQC は、水溶液中における地球化学計算を行うために開発されたプログラムである。次のような様々な解析を行うことができる。

(i) 液相中の化学種組成 (speciation)

ある pH および pe ($-\log[e^-]$ 、 $[e^-]$ は電子の活量) の液相内で、各元素はどのような化学種の形態でどれぐらい存在しているか、または、ある組成の溶液の pH または pe がいくらかになるかについて計算することができる。

(ii) 飽和指数 (saturation index)

溶液内の固相 (または気相) はどの程度飽和しているか、沈殿生成している (または、沈殿生成しやすい) か、溶解している (または、溶解しやすい) かについての指標となる飽和指数を得ることができる。

(iii) イオン交換反応、表面錯体反応

イオン交換能や表面錯体能を持つ固相が共存する溶液内において、各元素がどのくらいイオン交換または表面錯体形成によって固相へ取り込まれるかについて、モデルに基づいて計算することができる。

(iv) 固溶体反応

固溶体が共存する溶液内において、どのような組成の固溶体が生成し、どのような溶液組成が得られるかについて、モデルに基づいて計算することができる。

(v) 反応速度

例えば沈殿生成/溶解や、吸着/脱着など、平衡に達するのに時間がかかる反応のみを取り出して反応速度式を定義し、化学平衡計算に組み込むことができる。

上述の (i) ~ (v) の計算を行いながら、以下の応用的なシミュレーションをすることも可能である。

(vi) 溶液の混合

異なる組成の溶液を混合させると、どのような組成が得られるか計算することができる。

(vii) 薬剤の添加

ある組成の溶液に、ある濃度と組成の薬剤を添加するとどのような組成が得られるか計算することができる。

(viii) 1次元の移流解析、移流・拡散解析

ある領域に1次元で異なる組成の溶液が流入すると、領域内の溶液組成は時間的、位置的にどのように分布するかについて計算することができる。

(ix) 逆解析

ある溶液からある溶液へ組成が変化した際に、寄与した反応物質は何かについて情報を得ることができる。

1.3 ver.2 と ver.3 の違い

ver.3 では ver.2 では取り扱うことのできなかつた様々な新しい機能が追加されており、PHREEQC ver.3 のマニュアルの冒頭にその情報がまとめられている⁴⁾。本書では、PHREEQC の初心者を対象として、ver.2 と ver.3 に共通した基礎的な使い方をマスターすることを目的としているため、これら ver.3 において新しく追加された項目については取り扱わないが、興味のある読者のみなさんはぜひチャレンジいただきたい。

- (i) Pitzer 式を用いた高イオン強度下での平衡計算
- (ii) Peng-Robinson 状態方程式を用いた高圧下でのガス平衡計算
- (iii) 化学平衡や溶液密度に対する圧力影響の考慮
- (iv) CD-MUSIC (Charge Distribution MultiSite Complexation)、三相モデルといった表面錯体モデル
- (v) 固液界面の電気二重層内におけるイオン拡散やコロイドの移動
- (vi) より汎用的な同位体の取扱い

1.4 PHREEQC 以外の汎用的な地球化学コード

現在、PHREEQC 以外にも、いくつかの入手可能な地球化学コードが存在する。以下に代表的なものを紹介する。

(i) WATEQ4F

PHREEQC と同様に USGS で開発された地球化学コードであり、最も歴史が古く信頼性も高いが、ほとんどが PHREEQC に移行されており、現在、改良はされていない。USGS の HP より無償でダウンロードできる⁵⁾。

(ii) MINTEQA2

アメリカの EPA (Environmental Protection Agency) で開発された地球化学コードであり、7 種類の吸着モデルが用意されていることから、吸着問題への適用に定評がある。EPA の HP より無償でダウンロードができる⁶⁾。