

溶液計算プログラムの利用法 – パーソナルコン
ピュータで使えるプログラムの紹介 –

地質調査所地殻熱部 竹野直人

1998年5月13日

目次

1	はじめに	3
2	原理 – 単純な系での例	5
2.1	基礎方程式	5
2.1.1	pH が既知の場合	5
2.1.2	pH が未知の場合	8
2.1.3	分離した蒸気相を戻す場合 — 地熱への用途	9
2.2	解法	10
3	プログラムについて	13
3.1	プログラムの構成と概要	13
3.2	基礎方程式 — プログラムでの表現	15
3.3	分離した蒸気の補正	19
3.4	鉱物の飽和度	19
3.5	活動度と活動度係数	20
3.6	平衡定数	22
3.7	解法 — プログラムでの表現	22
4	利用例	25
4.1	海水	25
4.2	熱水の活動度 – 活動度図	26
4.3	鉱物飽和度温度計	27
4.4	実験の解析	31
5	むすび	33

A 独立成分とそれに関連する分析化学種	39
B 従属成分の熱力学データ	41
C 鉱物の熱力学データ	45
D その他のデータ	51
E 計算データの与え方の例	53
F 実行結果例	57

第 1 章

はじめに

水溶液を扱う地球科学的対象には、地下水、海水、地熱、鉱床などがあり、水溶液をサンプリングして化学分析を行うことは欠くことのできない研究手法の一つとなっている。そして、それを基に水溶液の化学組成を規定しているさまざまな要因が論じられる。中でも重要なのが岩石-水相互作用で、これは鉱物と水溶液の化学平衡を基に論じられることが多い。最近では、反応速度を考慮した非平衡も盛んに議論されるが、そもそも水溶液系が平衡にあるのか否かの論拠として、平衡状態を正しく認識することは重要である。

さて、鉱物と水溶液の化学平衡は、水溶液中の化学成分の活動度を基に論じられる。ところが、水溶液を化学分析して、直接得られる量は通常各化学成分のトータル濃度である。たとえば、ナトリウム濃度といえば、全ナトリウム濃度を指している。水溶液中では塩化ナトリウムの多くは Na^+ と Cl^- に解離しているが、一部は $\text{NaCl}^{\circ 1}$ という中性の化学種としても存在し、その割合は温度や濃度に依存している。このようにさまざまな化学的形態をとった Na 化学種の濃度の総和が全ナトリウム濃度である。一方、化学平衡の議論に必要な活動度は、特定の化学種、例えば Na^+ の活動度である。そこで、成分ごとのトータルとして得られている「化学組成」から個々の化学種の濃度である「化学種組成」を定めることが必要になる。このためには化学的な手続が必要で、水溶液の化学種組成推定と称されている。表題ではこれを簡単のために溶液計算と言いつつ慣わしている。以下にその原理と、筆者の作成したプログラム PECS を例として、その概要と幾つかの利用例を紹介する。

¹中性の化学種であることを化学式の肩に°をつけて示す。

第 2 章

原理 – 単純な系での例

計算の原理は、マスバランスを課した上で化学平衡状態を求めることにつきる。化学平衡状態の求め方には、自由エネルギーを最小にする方法と、平衡定数を用いる方法がある。熱力学的な基本原理に立ち返ればこれらは同じことであるが、水溶液の化学種組成推定計算では、利用する多くのデータが平衡定数の形で公表されているので、既存の多くのプログラムが平衡定数を用いる方法を採用している。小論でも、平衡定数を用いる方法を取り上げることにする。

まず本章で単純な系の例をあげて原理を説明する。プログラムで用いている、さらに一般化された表現については後の章で述べる。単純な系での例では、計算の本質が明らかになるように心掛けた。その結果、平衡定数や活動度係数の詳細については触れなかった。これらは後の章で言及される。

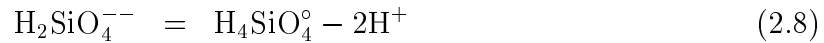
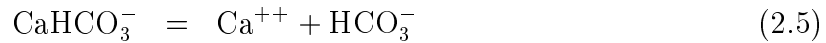
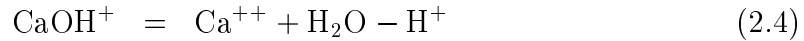
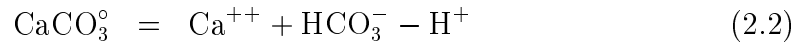
2.1 基礎方程式

2.1.1 pH が既知の場合

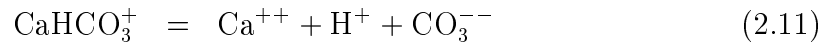
簡単な例を竹野 (1995) から引いて、この原理について示す。今、水溶液がカルシウム、炭酸と珪酸のみを含むとする。熱水中には、溶媒である水およびこれらの間の化学反応物として、次の 13 種の主要な溶存化学種が存在する。Ca⁺⁺、CO₃⁻、HCO₃⁻、CaCO₃^o、H₂O、H⁺、OH⁻、CaOH⁺、CaHCO₃⁺、H₂CO₃^o、H₄SiO₄^o、H₃SiO₄⁻、H₂SiO₄⁻。ここに、CaCO₃^o は方解石ではなく、Ca⁺⁺ と CO₃⁻ がペアとなって作る水溶液中の電気的中性化学種を指す。

これらの化学種は、そのうちのいくつかをきめれば、残りは化学反応によって導く

ことができるので、前者を独立成分、後者を従属成分と区別する。たとえば、 Ca^{++} 、 HCO_3^- 、 H_2O 、 H^+ 、 H_4SiO_4 を独立成分とすると、残りの化学種は次のように表現される。



独立成分の選び方は化学平衡を論じている限り任意である。上の例では、 HCO_3^- を独立成分としたが、 CO_3^{--} を独立成分とすることもできる。その場合、式 (2.1)、(2.2)、(2.5)、(2.6) をそれぞれ式 (2.9)、(2.10)、(2.11)、(2.12) に代える必要がある。



これから後の説明では、一貫して最初の独立成分の選び方で話を進めることにする。さて、系として考えている水溶液には、反応の間物質の出入りがないものとする。この時、溶存化学種の間には、独立成分ごとにマスバランスが成り立たねばならない。これは従属成分を独立成分の化学反応によって表現した式 (2.1) – (2.8) の反応係数を用いて次のように書くことができる。

$$M_{\text{Ca}^{++}}^t = n_w(m_{\text{Ca}^{++}} + m_{\text{CaCO}_3^\circ} + m_{\text{CaHCO}_3^+} + m_{\text{CaOH}^+}) \quad (2.13)$$

$$M_{\text{HCO}_3^-}^t = n_w(m_{\text{HCO}_3^-} + m_{\text{CO}_3^{--}} + m_{\text{CaCO}_3^{\circ}} + m_{\text{CaHCO}_3^+} + m_{\text{H}_2\text{CO}_3^{\circ}}) \quad (2.14)$$

$$M_{\text{H}_4\text{SiO}_4}^t = n_w(m_{\text{H}_4\text{SiO}_4} + m_{\text{H}_3\text{SiO}_4^-} + m_{\text{H}_2\text{SiO}_4^{--}}) \quad (2.15)$$

$$M_{\text{H}^+}^t = n_w(m_{\text{H}^+} - m_{\text{CO}_3^{--}} - m_{\text{CaCO}_3^{\circ}} - m_{\text{OH}^-} - m_{\text{CaOH}^+} + m_{\text{H}_2\text{CO}_3^{\circ}} - m_{\text{H}_3\text{SiO}_4^-} - 2m_{\text{H}_2\text{SiO}_4^{--}}) \quad (2.16)$$

$$M_{\text{H}_2\text{O}}^t = n_w(55.51 + m_{\text{OH}^-} + m_{\text{CaOH}^-}) \quad (2.17)$$

ここで， m は添字で示された溶存化学種の重量モル濃度を表し， M^t は添字が示す独立成分の系全体での総モル数を表している． n_w は溶媒である水 H_2O の系全体での重量 (kg) である．式 (2.17) 中の 55.51 は溶媒 1kg 中に含まれる H_2O のモル数である．

次に，熱水中の化学種の間には化学平衡が成り立つので，従属成分と独立成分の間には，式 (2.1)–(2.8) の反応式について次の関係が成り立つ．

$$K_{\text{CO}_3^{--}} = \frac{\gamma_{\text{HCO}_3^-} m_{\text{HCO}_3^-}}{\gamma_{\text{CO}_3^{--}} m_{\text{CO}_3^{--}} \gamma_{\text{H}^+} m_{\text{H}^+}} \quad (2.18)$$

$$K_{\text{CaCO}_3^{\circ}} = \frac{\gamma_{\text{Ca}^{++}} m_{\text{Ca}^{++}} \gamma_{\text{HCO}_3^-} m_{\text{HCO}_3^-}}{\gamma_{\text{CaCO}_3^{\circ}} m_{\text{CaCO}_3^{\circ}} \gamma_{\text{H}^+} m_{\text{H}^+}} \quad (2.19)$$

$$K_{\text{OH}^-} = \frac{a_{\text{H}_2\text{O}}}{\gamma_{\text{OH}^-} m_{\text{OH}^-} \gamma_{\text{H}^+} m_{\text{H}^+}} \quad (2.20)$$

$$K_{\text{CaOH}^+} = \frac{\gamma_{\text{Ca}^{++}} m_{\text{Ca}^{++}} a_{\text{H}_2\text{O}}}{\gamma_{\text{CaOH}^+} m_{\text{CaOH}^+} \gamma_{\text{H}^+} m_{\text{H}^+}} \quad (2.21)$$

$$K_{\text{CaHCO}_3^+} = \frac{\gamma_{\text{Ca}^{++}} m_{\text{Ca}^{++}} \gamma_{\text{HCO}_3^-} m_{\text{HCO}_3^-}}{\gamma_{\text{CaHCO}_3^+} m_{\text{CaHCO}_3^+}} \quad (2.22)$$

$$K_{\text{H}_2\text{CO}_3^{\circ}} = \frac{\gamma_{\text{H}^+} m_{\text{H}^+} \gamma_{\text{HCO}_3^-} m_{\text{HCO}_3^-}}{\gamma_{\text{H}_2\text{CO}_3^{\circ}} m_{\text{H}_2\text{CO}_3^{\circ}}} \quad (2.23)$$

$$K_{\text{H}_3\text{SiO}_4^-} = \frac{\gamma_{\text{H}_4\text{SiO}_4^{\circ}} m_{\text{H}_4\text{SiO}_4^{\circ}}}{\gamma_{\text{H}_3\text{SiO}_4^-} m_{\text{H}_3\text{SiO}_4^-} \gamma_{\text{H}^+} m_{\text{H}^+}} \quad (2.24)$$

$$K_{\text{H}_2\text{SiO}_4^{--}} = \frac{\gamma_{\text{H}_4\text{SiO}_4^{\circ}} m_{\text{H}_4\text{SiO}_4^{\circ}}}{\gamma_{\text{H}_2\text{SiO}_4^{--}} m_{\text{H}_2\text{SiO}_4^{--}} (\gamma_{\text{H}^+} m_{\text{H}^+})^2} \quad (2.25)$$

ただし， K は平衡定数， γ は活動度係数，水の活動度を $a_{\text{H}_2\text{O}}$ で表した．式 (2.18)–(2.25) を式 (2.13)–(2.17) に代入して未知数を減らして次の式を得る．

$$M_{\text{Ca}^{++}}^t = n_w(m_{\text{Ca}^{++}} + \frac{\gamma_{\text{Ca}^{++}} m_{\text{Ca}^{++}} \gamma_{\text{HCO}_3^-} m_{\text{HCO}_3^-}}{\gamma_{\text{CaCO}_3^{\circ}} K_{\text{CaCO}_3^{\circ}} \gamma_{\text{H}^+} m_{\text{H}^+}} + \frac{\gamma_{\text{Ca}^{++}} m_{\text{Ca}^{++}} \gamma_{\text{HCO}_3^-} m_{\text{HCO}_3^-}}{\gamma_{\text{CaHCO}_3^+} K_{\text{CaHCO}_3^+}} + \frac{\gamma_{\text{Ca}^{++}} m_{\text{Ca}^{++}} a_{\text{H}_2\text{O}}}{\gamma_{\text{CaOH}^-} K_{\text{CaOH}^-} \gamma_{\text{H}^+} m_{\text{H}^+}}) \quad (2.26)$$

$$\begin{aligned}
M_{\text{HCO}_3^-}^t &= n_w \left(m_{\text{HCO}_3^-} + \frac{\gamma_{\text{HCO}_3^-} m_{\text{HCO}_3^-}}{\gamma_{\text{CO}_3^{--}} K_{\text{CO}_3^{--}} \gamma_{\text{H}^+} m_{\text{H}^+}} \right. \\
&\quad + \frac{\gamma_{\text{Ca}^{++}} m_{\text{Ca}^{++}} \gamma_{\text{HCO}_3^-} m_{\text{HCO}_3^-}}{\gamma_{\text{CaCO}_3} K_{\text{CaCO}_3} \gamma_{\text{H}^+} m_{\text{H}^+}} + \frac{\gamma_{\text{Ca}^{++}} m_{\text{Ca}^{++}} \gamma_{\text{HCO}_3^-} m_{\text{HCO}_3^-}}{\gamma_{\text{CaHCO}_3^+} K_{\text{CaHCO}_3^+}} \\
&\quad \left. + \frac{\gamma_{\text{H}^+} m_{\text{H}^+} \gamma_{\text{HCO}_3^-} m_{\text{HCO}_3^-}}{\gamma_{\text{H}_2\text{CO}_3} K_{\text{H}_2\text{CO}_3}} \right) \quad (2.27)
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
M_{\text{H}_4\text{SiO}_4}^t &= n_w \left(m_{\text{H}_4\text{SiO}_4} + \frac{\gamma_{\text{H}_4\text{SiO}_4} m_{\text{H}_4\text{SiO}_4}}{\gamma_{\text{H}_3\text{SiO}_4^-} K_{\text{H}_3\text{SiO}_4^-} \gamma_{\text{H}^+} m_{\text{H}^+}} \right. \\
&\quad \left. + \frac{\gamma_{\text{H}_4\text{SiO}_4} m_{\text{H}_4\text{SiO}_4}}{\gamma_{\text{H}_2\text{SiO}_4^-} K_{\text{H}_2\text{SiO}_4^-} (\gamma_{\text{H}^+} m_{\text{H}^+})^2} \right) \quad (2.28)
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
M_{\text{H}^+}^t &= n_w \left(m_{\text{H}^+} - \frac{\gamma_{\text{HCO}_3^-} m_{\text{HCO}_3^-}}{\gamma_{\text{CO}_3^{--}} K_{\text{CO}_3^{--}} \gamma_{\text{H}^+} m_{\text{H}^+}} - \frac{\gamma_{\text{Ca}^{++}} m_{\text{Ca}^{++}} \gamma_{\text{HCO}_3^-} m_{\text{HCO}_3^-}}{\gamma_{\text{CaCO}_3} K_{\text{CaCO}_3} \gamma_{\text{H}^+} m_{\text{H}^+}} \right. \\
&\quad - \frac{a_{\text{H}_2\text{O}}}{\gamma_{\text{OH}^-} K_{\text{OH}^-} \gamma_{\text{H}^+} m_{\text{H}^+}} - \frac{\gamma_{\text{Ca}^{++}} m_{\text{Ca}^{++}} a_{\text{H}_2\text{O}}}{\gamma_{\text{CaOH}^-} K_{\text{CaOH}^-} \gamma_{\text{H}^+} m_{\text{H}^+}} \\
&\quad + \frac{\gamma_{\text{H}^+} m_{\text{H}^+} \gamma_{\text{HCO}_3^-} m_{\text{HCO}_3^-}}{\gamma_{\text{H}_2\text{CO}_3} K_{\text{H}_2\text{CO}_3}} - \frac{\gamma_{\text{H}_4\text{SiO}_4} m_{\text{H}_4\text{SiO}_4}}{\gamma_{\text{H}_3\text{SiO}_4^-} K_{\text{H}_3\text{SiO}_4^-} \gamma_{\text{H}^+} m_{\text{H}^+}} \\
&\quad \left. - 2 \frac{\gamma_{\text{H}_4\text{SiO}_4} m_{\text{H}_4\text{SiO}_4}}{\gamma_{\text{H}_2\text{SiO}_4^-} K_{\text{H}_2\text{SiO}_4^-} (\gamma_{\text{H}^+} m_{\text{H}^+})^2} \right) \quad (2.29)
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
M_{\text{H}_2\text{O}}^t &= n_w \left(55.51 + \frac{a_{\text{H}_2\text{O}}}{\gamma_{\text{OH}^-} K_{\text{OH}^-} \gamma_{\text{H}^+} m_{\text{H}^+}} \right. \\
&\quad \left. + \frac{\gamma_{\text{Ca}^{++}} m_{\text{Ca}^{++}} a_{\text{H}_2\text{O}}}{\gamma_{\text{CaOH}^-} K_{\text{CaOH}^-} \gamma_{\text{H}^+} m_{\text{H}^+}} \right) \quad (2.30)
\end{aligned}$$

さて、ここで論じている水の組成が化学分析によってわかっている、pH も例えば 25°C で測定されているとする。このような例として地下水や海水があげられよう。この溶液の 25°C での化学種組成を計算により求めるには、実は上式 (2.26)– (2.28) の 3 式だけで十分である。化学分析により得られる組成は、 Ca^{++} 、 HCO_3^- 、 SiO_2 のトータル濃度であり、重量モル濃度の場合、これは n_w を 1 とした時の $M_{\text{Ca}^{++}}^t$ 、 $M_{\text{HCO}_3^-}^t$ 、 $M_{\text{H}_4\text{SiO}_4}^t$ そのものである。pH は $\gamma_{\text{H}^+} m_{\text{H}^+}$ と結びついた量であり、25°C における平衡定数 K の値も既知である。水の活動度 $a_{\text{H}_2\text{O}}$ や活動度係数 γ は溶存化学種のモル濃度から推定することができる。結局、上の 3 式の中で未知数は、 $m_{\text{HCO}_3^-}$ 、 $m_{\text{Ca}^{++}}$ 、 $m_{\text{H}_4\text{SiO}_4}$ の 3 つのみとなる。この非線型連立方程式はニュートン法などの数値解法によって解かれるのが普通であるが、これについては後述する。

2.1.2 pH が未知の場合

次に、この水の温度を変えたらどうなるであろうか。平衡定数は温度により異なるから、25°C のときと同じ化学種組成、pH ではありえない。しかし、温度を変えて

いる間も、系への物質の出入りはないので、 $M_{Ca^{++}}^t$ 、 $M_{HCO_3^-}^t$ 、 $M_{H_4SiO_4^0}^t$ は一定のはずである。そして、 $M_{H^+}^t$ 、 $M_{H_2O}^t$ も一定であることに注意する必要がある。しかし、 $M_{H^+}^t$ 、 $M_{H_2O}^t$ は化学分析によって直接求まる量であろうか？否。しかしながら、我々はすでに先ほどの計算によって、25°Cでの溶存化学種組成を求めているから。この結果と式(2.29)、(2.30)を用いて $M_{H^+}^t$ 、 $M_{H_2O}^t$ を定めることは容易である。つまりまとめると次のようになる。pHを測定した温度とは異なる温度での水溶液の化学種組成やpHを推定するには、まず、pHを測定した温度での化学種組成を計算し、次に、各独立成分について M^t を定めればよい。この例では $M_{Ca^{++}}^t$ 、 $M_{HCO_3^-}^t$ 、 $M_{H_4SiO_4^0}^t$ 、 $M_{H^+}^t$ 、 $M_{H_2O}^t$ を定めて式(2.26)–(2.30)の5方程式全てを、目的とする温度¹で解けばよいことになる。この時平衡定数 K の値は表などで与えることができ、水の活動度 a_{H_2O} や溶存化学種の活動度係数 γ は溶存化学種のモル濃度から推定することができるので、結局この5式の中で未知数は、 $m_{HCO_3^-}$ 、 $m_{Ca^{++}}$ 、 $m_{H_4SiO_4^0}$ 、 m_{H^+} および n_w の5つのみとなる。一般に、中性付近で、溶液だけの均質反応のみで、鉱物の晶出を考えない場合、この例のような計算では、 n_w はほとんど変化がなく1であり、式(2.30)はなくても正しいことが多い。しかしながら、溶媒である水からの H^+ イオンの出入りを表現することは、液性の変化の大きい反応を表現したり、さらに発展して珪酸塩鉱物の晶出を扱うシミュレーションを行ったりする場合には必須であるので、ここでは、より厳密で一般性のある表式を採用した。

2.1.3 分離した蒸気相を戻す場合 — 地熱への用途

さて、扱っている水溶液が、地熱井の熱水ラインあるいは熱水堰から採取された場合、この溶液は地下の貯留層中の熱水とは組成が異なっている。なぜなら、坑井を熱水が上昇してくる間に沸騰が起こって、流体は熱水と蒸気が混じり合ったものとなっているからである。この混合物はセパレータを通して分離され、蒸気ラインを通じて蒸気は発電機に導かれ、熱水ラインを通じて熱水は地下に還元される²。したがって、地下の貯留層中の熱水の化学種組成を知りたい場合、熱水ラインから採取された水溶液に蒸気として失われた分を計算によって戻す必要がある。計算によって得られた、熱水の組成が本当に貯留層中のものと言えるのかについては、幾つかの条件が必要であるが、これについては利用の章で触れることにして、ここでは、その条件が満たさ

¹ここで圧力は100以下では1気圧、100以上では飽和水蒸気圧とする。

²ダブルフラッシュをしている場合はもっと複雑になるが、ここではそれは考慮しない。

れて、かつ必要なデータが次のように与えられているとして話を進める。

熱水ラインから採取された水溶液については、既に記した計算で H^+ 、 H_2O を含む各独立成分について式 2.26– 2.30 で定義される M^t がわかっているものとする。地熱井から得られる蒸気中には水の他に通常 CO_2 、 H_2S が含まれるが、ここではこれまでの例に則して CO_2 のみが蒸気に含まれているとする。 CO_2 は独立成分を用いて次の反応式で表現される。



したがって、蒸気 (H_2O) 1kg 中に含まれる CO_2 が n_{CO_2} モルであるとして、次のように定義された蒸気分率 x が知られている場合

$$x = \frac{\text{蒸気中の}H_2O\text{モル数}}{\text{蒸気中の}H_2O\text{モル数} + \text{熱水中の}H_2O\text{モル数}} \quad (2.32)$$

蒸気分離以前の貯留層中の熱水の独立成分の各総和 M^{tf} は熱水ラインで採取された水溶液の独立成分の各総和 M^t と n_w を用いて次のように求まる。

$$M_{HCO_3^-}^{tf} = M_{HCO_3^-}^t + n_w \frac{x}{1-x} n_{CO_2} \quad (2.33)$$

$$M_{H^+}^{tf} = M_{H^+}^t + n_w \frac{x}{1-x} n_{CO_2} \quad (2.34)$$

$$M_{H_2O}^{tf} = M_{H_2O}^t + n_w \frac{x}{1-x} (55.51 - n_{CO_2}) \quad (2.35)$$

$$M_{\text{他の独立成分}}^{tf} = M_{\text{他の独立成分}}^t \quad (2.36)$$

ここでやはり H_2O 1kg のモル数を 55.51 と置いている。こうして M^{tf} が定まれば、これを式 (2.26)–(2.30) の左辺に置いて、貯留層温度での平衡定数 K を用いて解けば貯留層中の熱水のその場での化学種組成や pH が求まることになる。

2.2 解法

これまでの例に見られる非線型連立方程式を数値的に解く方法について述べる。ここでは Newton-Raphson 法を用いるが、原理的な数式のみを示す。この種の解法で注意されるべき一般的な問題等については専門書を参考にされたい。また、この種の問題に特有な数値計算上のテクニックについては次章で述べる。

式 (2.26)–(2.30) を次のように書き換える。

$$\begin{aligned} \Psi_{\text{Ca}^{++}} = & -M_{\text{Ca}^{++}}^t + n_w \left(m_{\text{Ca}^{++}} + \frac{\gamma_{\text{Ca}^{++}} m_{\text{Ca}^{++}} \gamma_{\text{HCO}_3^-} m_{\text{HCO}_3^-}}{\gamma_{\text{CaCO}_3} K_{\text{CaCO}_3} \gamma_{\text{H}^+} m_{\text{H}^+}} \right. \\ & \left. + \frac{\gamma_{\text{Ca}^{++}} m_{\text{Ca}^{++}} \gamma_{\text{HCO}_3^-} m_{\text{HCO}_3^-}}{\gamma_{\text{CaHCO}_3^+} K_{\text{CaHCO}_3^+}} + \frac{\gamma_{\text{Ca}^{++}} m_{\text{Ca}^{++}} a_{\text{H}_2\text{O}}}{\gamma_{\text{CaOH}^-} K_{\text{CaOH}^-} \gamma_{\text{H}^+} m_{\text{H}^+}} \right) \end{aligned} \quad (2.37)$$

$$\begin{aligned} \Psi_{\text{HCO}_3^-} = & -M_{\text{HCO}_3^-}^t + n_w \left(m_{\text{HCO}_3^-} + \frac{\gamma_{\text{HCO}_3^-} m_{\text{HCO}_3^-}}{\gamma_{\text{CO}_3^{--}} K_{\text{CO}_3^{--}} \gamma_{\text{H}^+} m_{\text{H}^+}} \right. \\ & + \frac{\gamma_{\text{Ca}^{++}} m_{\text{Ca}^{++}} \gamma_{\text{HCO}_3^-} m_{\text{HCO}_3^-}}{\gamma_{\text{CaCO}_3} K_{\text{CaCO}_3} \gamma_{\text{H}^+} m_{\text{H}^+}} + \frac{\gamma_{\text{Ca}^{++}} m_{\text{Ca}^{++}} \gamma_{\text{HCO}_3^-} m_{\text{HCO}_3^-}}{\gamma_{\text{CaHCO}_3^+} K_{\text{CaHCO}_3^+}} \\ & \left. + \frac{\gamma_{\text{H}^+} m_{\text{H}^+} \gamma_{\text{HCO}_3^-} m_{\text{HCO}_3^-}}{\gamma_{\text{H}_2\text{CO}_3} K_{\text{H}_2\text{CO}_3} \gamma_{\text{H}^+} m_{\text{H}^+}} \right) \end{aligned} \quad (2.38)$$

$$\begin{aligned} \Psi_{\text{H}_4\text{SiO}_4} = & -M_{\text{H}_4\text{SiO}_4}^t + n_w \left(m_{\text{H}_4\text{SiO}_4} + \frac{\gamma_{\text{H}_4\text{SiO}_4^{\circ}} m_{\text{H}_4\text{SiO}_4^{\circ}}}{\gamma_{\text{H}_3\text{SiO}_4^-} K_{\text{H}_3\text{SiO}_4^-} \gamma_{\text{H}^+} m_{\text{H}^+}} \right. \\ & \left. + \frac{\gamma_{\text{H}_4\text{SiO}_4^{\circ}} m_{\text{H}_4\text{SiO}_4^{\circ}}}{\gamma_{\text{H}_2\text{SiO}_4^{--}} K_{\text{H}_2\text{SiO}_4^{--}} (\gamma_{\text{H}^+} m_{\text{H}^+})^2} \right) \end{aligned} \quad (2.39)$$

$$\begin{aligned} \Psi_{\text{H}^+} = & -M_{\text{H}^+}^t + n_w \left(m_{\text{H}^+} - \frac{\gamma_{\text{HCO}_3^-} m_{\text{HCO}_3^-}}{\gamma_{\text{CO}_3^{--}} K_{\text{CO}_3^{--}} \gamma_{\text{H}^+} m_{\text{H}^+}} - \frac{\gamma_{\text{Ca}^{++}} m_{\text{Ca}^{++}} \gamma_{\text{HCO}_3^-} m_{\text{HCO}_3^-}}{\gamma_{\text{CaCO}_3} K_{\text{CaCO}_3} \gamma_{\text{H}^+} m_{\text{H}^+}} \right. \\ & - \frac{a_{\text{H}_2\text{O}}}{\gamma_{\text{OH}^-} K_{\text{OH}^-} \gamma_{\text{H}^+} m_{\text{H}^+}} - \frac{\gamma_{\text{Ca}^{++}} m_{\text{Ca}^{++}} a_{\text{H}_2\text{O}}}{\gamma_{\text{CaOH}^-} K_{\text{CaOH}^-} \gamma_{\text{H}^+} m_{\text{H}^+}} \\ & + \frac{\gamma_{\text{H}^+} m_{\text{H}^+} \gamma_{\text{HCO}_3^-} m_{\text{HCO}_3^-}}{\gamma_{\text{H}_2\text{CO}_3} K_{\text{H}_2\text{CO}_3} \gamma_{\text{H}^+} m_{\text{H}^+}} - \frac{\gamma_{\text{H}_4\text{SiO}_4^{\circ}} m_{\text{H}_4\text{SiO}_4^{\circ}}}{\gamma_{\text{H}_3\text{SiO}_4^-} K_{\text{H}_3\text{SiO}_4^-} \gamma_{\text{H}^+} m_{\text{H}^+}} \\ & \left. - 2 \frac{\gamma_{\text{H}_4\text{SiO}_4^{\circ}} m_{\text{H}_4\text{SiO}_4^{\circ}}}{\gamma_{\text{H}_2\text{SiO}_4^{--}} K_{\text{H}_2\text{SiO}_4^{--}} (\gamma_{\text{H}^+} m_{\text{H}^+})^2} \right) \end{aligned} \quad (2.40)$$

$$\begin{aligned} \Psi_{\text{H}_2\text{O}} = & -M_{\text{H}_2\text{O}}^t + n_w \left(55.51 + \frac{a_{\text{H}_2\text{O}}}{\gamma_{\text{OH}^-} K_{\text{OH}^-} \gamma_{\text{H}^+} m_{\text{H}^+}} \right. \\ & \left. + \frac{\gamma_{\text{Ca}^{++}} m_{\text{Ca}^{++}} a_{\text{H}_2\text{O}}}{\gamma_{\text{CaOH}^-} K_{\text{CaOH}^-} \gamma_{\text{H}^+} m_{\text{H}^+}} \right) \end{aligned} \quad (2.41)$$

第 ξ ステップでの解の近似値 $m_{\text{Ca}^{++}}^{\xi}$, $m_{\text{HCO}_3^-}^{\xi}$, $m_{\text{H}_4\text{SiO}_4}^{\xi}$, $m_{\text{H}_2\text{O}}^{\xi}$, n_w^{ξ} を用いて次の行列 J を求める.

$$J = \begin{pmatrix} \frac{\partial \Psi_{\text{Ca}^{++}}}{\partial m_{\text{Ca}^{++}}} & \frac{\partial \Psi_{\text{Ca}^{++}}}{\partial m_{\text{HCO}_3^-}} & \frac{\partial \Psi_{\text{Ca}^{++}}}{\partial m_{\text{H}_4\text{SiO}_4^{\circ}}} & \frac{\partial \Psi_{\text{Ca}^{++}}}{\partial m_{\text{H}^+}} & \frac{\partial \Psi_{\text{Ca}^{++}}}{\partial n_w} \\ \frac{\partial \Psi_{\text{HCO}_3^-}}{\partial m_{\text{Ca}^{++}}} & \frac{\partial \Psi_{\text{HCO}_3^-}}{\partial m_{\text{HCO}_3^-}} & \frac{\partial \Psi_{\text{HCO}_3^-}}{\partial m_{\text{H}_4\text{SiO}_4^{\circ}}} & \frac{\partial \Psi_{\text{HCO}_3^-}}{\partial m_{\text{H}^+}} & \frac{\partial \Psi_{\text{HCO}_3^-}}{\partial n_w} \\ \frac{\partial \Psi_{\text{H}_4\text{SiO}_4^{\circ}}}{\partial m_{\text{Ca}^{++}}} & \frac{\partial \Psi_{\text{H}_4\text{SiO}_4^{\circ}}}{\partial m_{\text{HCO}_3^-}} & \frac{\partial \Psi_{\text{H}_4\text{SiO}_4^{\circ}}}{\partial m_{\text{H}_4\text{SiO}_4^{\circ}}} & \frac{\partial \Psi_{\text{H}_4\text{SiO}_4^{\circ}}}{\partial m_{\text{H}^+}} & \frac{\partial \Psi_{\text{H}_4\text{SiO}_4^{\circ}}}{\partial n_w} \\ \frac{\partial \Psi_{\text{H}^+}}{\partial m_{\text{Ca}^{++}}} & \frac{\partial \Psi_{\text{H}^+}}{\partial m_{\text{HCO}_3^-}} & \frac{\partial \Psi_{\text{H}^+}}{\partial m_{\text{H}_4\text{SiO}_4^{\circ}}} & \frac{\partial \Psi_{\text{H}^+}}{\partial m_{\text{H}^+}} & \frac{\partial \Psi_{\text{H}^+}}{\partial n_w} \\ \frac{\partial \Psi_{\text{H}_2\text{O}}}{\partial m_{\text{Ca}^{++}}} & \frac{\partial \Psi_{\text{H}_2\text{O}}}{\partial m_{\text{HCO}_3^-}} & \frac{\partial \Psi_{\text{H}_2\text{O}}}{\partial m_{\text{H}_4\text{SiO}_4^{\circ}}} & \frac{\partial \Psi_{\text{H}_2\text{O}}}{\partial m_{\text{H}^+}} & \frac{\partial \Psi_{\text{H}_2\text{O}}}{\partial n_w} \end{pmatrix} \quad (2.42)$$

修正量 $\delta m_{\text{Ca}^{++}}$, $\delta m_{\text{HCO}_3^-}$, $\delta m_{\text{H}_4\text{SiO}_4}$, $\delta m_{\text{H}_2\text{O}}$, δn_w は次の式で与えられる .

$$J \begin{pmatrix} \delta m_{\text{Ca}^{++}} \\ \delta m_{\text{HCO}_3^-} \\ \delta m_{\text{H}_4\text{SiO}_4} \\ \delta m_{\text{H}_2\text{O}} \\ \delta n_w \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -\Psi_{\text{Ca}^{++}} \\ -\Psi_{\text{HCO}_3^-} \\ -\Psi_{\text{H}_4\text{SiO}_4} \\ -\Psi_{\text{H}^+} \\ -\Psi_{\text{H}_2\text{O}} \end{pmatrix} \quad (2.43)$$

この修正量を用いて第 $\xi + 1$ ステップの近似値は次のようにして求められる .

$$m_{\text{Ca}^{++}}^{\xi+1} = m_{\text{Ca}^{++}}^{\xi} + \delta m_{\text{Ca}^{++}} \quad (2.44)$$

$$m_{\text{HCO}_3^-}^{\xi+1} = m_{\text{HCO}_3^-}^{\xi} + \delta m_{\text{HCO}_3^-} \quad (2.45)$$

$$m_{\text{H}_4\text{SiO}_4}^{\xi+1} = m_{\text{H}_4\text{SiO}_4}^{\xi} + \delta m_{\text{H}_4\text{SiO}_4} \quad (2.46)$$

$$m_{\text{H}_2\text{O}}^{\xi+1} = m_{\text{H}_2\text{O}}^{\xi} + \delta m_{\text{H}_2\text{O}} \quad (2.47)$$

$$n_w^{\xi+1} = n_w^{\xi} + \delta n_w \quad (2.48)$$

この第 $\xi + 1$ ステップの近似値はより改良された解であることが期待され , これを用いて式 2.42 で再び J を定め , 式 2.43 を解いた修正量を用いてさらに近似値を改良する . このような繰り返しによって近似値を改良していった , 必要とされる精度の収束条件が満たされたところで繰り返し計算を打切って解とする . なお γ は m の関数であるが , PECS では , 近似値を用いて γ を定めると , J を求める偏微分式 2.42 ではこれを定数として扱い , 改良した近似値を得るごとに , それを用いて γ を再評価して次のステップを計算している . このような扱いでも通常十分速やかに近似値を収束させることができる . 収束条件については次章で述べる .

第 3 章

プログラムについて

これまでに例をあげて具体的に記述したので、計算の本質については理解されたことと思う。筆者が開発した溶液の化学種組成推定プログラム PECS は、ある程度汎用を目的としているので、一般的な表現式を用いている。そこで一般的な表現がどのようなものであるかについて記すとともに、これまで、計算の枝葉として論じなかった部分、活動度、活動度係数、平衡定数等についてもプログラムを利用する上で必要な解説を付け加えることにする。計算の枝葉と述べたが、計算結果を現実的なものとするためには、これらについての適切なモデルとデータを用いることが大切である。これらの基本的な事柄については適当な熱力学の教科書を参考にされたい。また解法上の細かな工夫などについてもここで述べることにする。

3.1 プログラムの構成と概要

溶液の化学種組成推定プログラム PECS は、地熱水などの溶液中の溶存化学種の濃度、活動度を求めるとともに鉱物の飽和度を推定するためのプログラムである。計算で扱う系は熱水一相である。蒸気分はもともと熱水中にあったものとして戻される。扱う成分は地熱系で普通に遭遇する成分である。鉱床構成元素は入っていないが、利用できるデータを探してそれを基に拡張することは可能である。

プログラムの構成の概要について図 3.1 に示す。基本的には前章の例で述べた手順に沿って実行する。計算の開始とともに熱力学データファイルを読み込む。このファイルは計算に必要な溶解度や活動度を求めるために必要なデータをあらかじめ用意したものであるため、ユーザが手を入れる必要は通常ない。次に計算データを読み込む

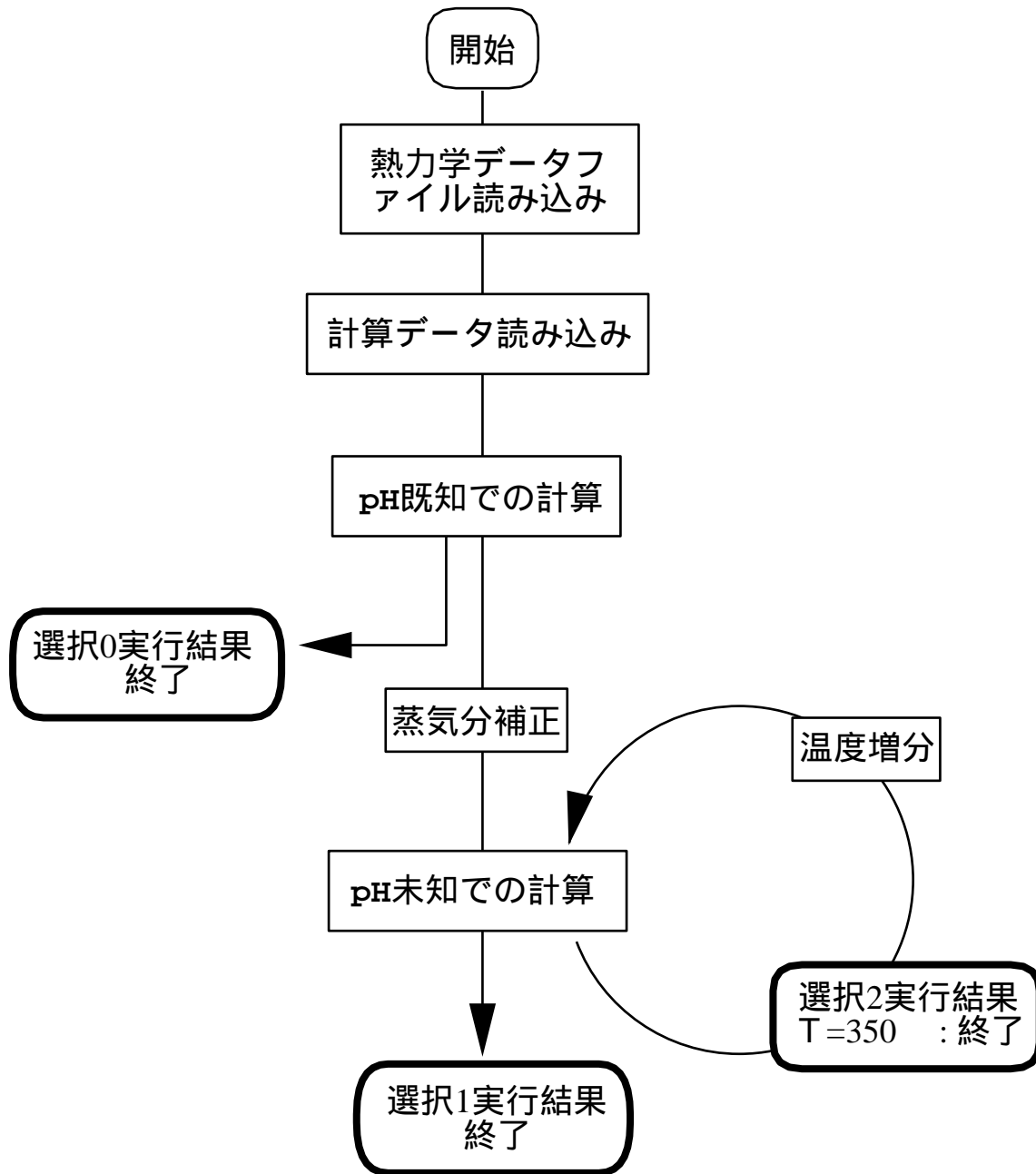


図 3.1: プログラムの構成概要

が、これは、溶液の pH, pH を測定した温度および化学分析値と活動度を推定するための各種モデルの選択、そして計算の選択等からなる。これらのデータはユーザが用意する必要がある。計算の選択はつぎの 3 通りである。

選択 0 pH を測定した温度条件での化学種組成を推定する。

選択 1 pH を測定した温度と異なる温度 (ここではターゲット温度と称している) での化学種組成を推定する。pH も推定される。

選択 2 25°C から 350°C まで 25°C きざみの温度での溶液の鉱物飽和度を計算する。これは後述する温度計としての利用を意識したものである。

図 3.1 はここでの計算の選択によって 3 通りの計算の流れがあることを示す。選択 0 の場合「pH 既知での計算」を実行して直ちに結果を出力して終了するのに対し、選択 1 では、蒸気分を熱水に戻す補正をして、中間結果を出力した後、ターゲット温度で「pH 未知での計算」を実行し結果を出力して終了する。選択 2 ではターゲット温度の代わりに 25°C づつ温度を上げて、「pH 未知での計算」を各温度で実行し、その時の鉱物の飽和度を結果ファイルに出力して、温度が 350°C に達したら終了する。

「pH 既知での計算」部分の詳細な流れ図を図 3.2 に、「pH 未知での計算」部分の詳細な流れ図を図 3.3 に示す。較べてみるとわかると思うが、計算の基本はほとんど同じである。そこで、計算の一般的な表現について、次に両者をまとめた形で記す。

3.2 基礎方程式 — プログラムでの表現

独立成分の化学式を C_i と表現し、 \hat{i} 種の独立成分を考慮する。従属成分の化学式を D_j と表現し、 \hat{j} 種の従属成分を考慮する。理論的には本質的ではないが、説明のしやすさとプログラムの理解の便宜のために第 1 独立成分を H_2O に当てることにする。従属成分は独立成分から次の反応式で導かれる。

$$D_j = \sum_{i=1}^{\hat{i}} \nu_{ji} C_i \quad (j = 1, \dots, \hat{j}) \quad (3.1)$$

ν_{ji} は j 種従属成分に含まれる i 種独立成分 C_i の化学量論数で、その独立成分が反応に関与しない場合は 0 とされる。負の値をとる場合もある。この D_j を生成する反応

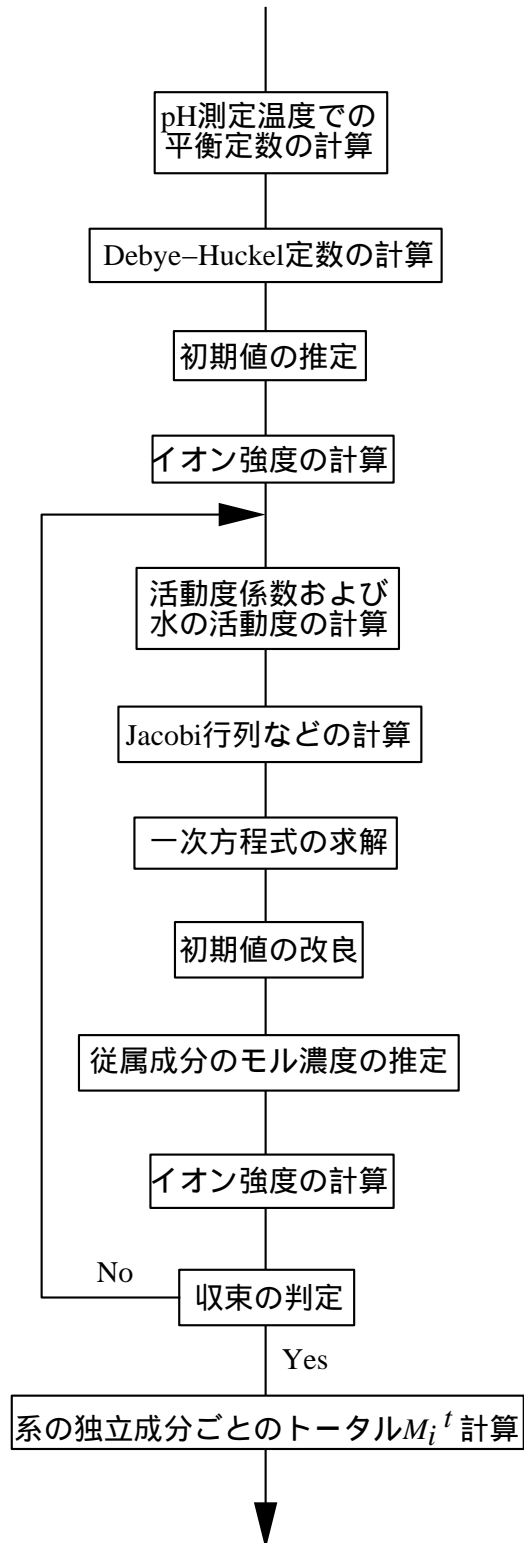


図 3.2: pH 既知での計算の詳細フロー

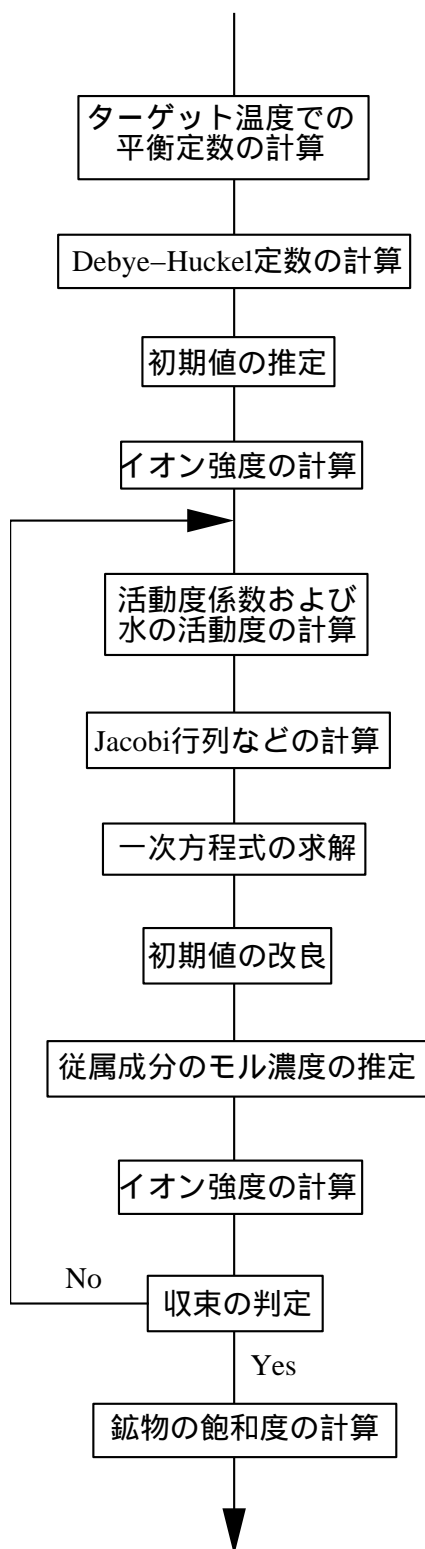


図 3.3: pH 未知での計算の詳細フロー

が平衡にあるとき，この反応の平衡定数を K_j として次の関係が成り立つ．

$$K_j = \frac{a_1^{\nu_{j1}} \prod_{i=2}^{\hat{i}} a_i^{\nu_{ji}}}{\bar{a}_j} \quad (j = 1, \dots, \hat{j}) \quad (3.2)$$

a_i ， \bar{a}_j はそれぞれ i 種独立成分の活動度および j 種従属成分の活動度を表す．独立成分の配番では H_2O を 1 としたので， a_1 は水の活動度を表す (m_1 は定義されない)．独立成分および従属成分の活動度 a_i ， \bar{a}_j は γ_i ， $\bar{\gamma}_j$ をそれぞれの活動度係数 m_i ， \bar{m}_j をそれぞれの重量モル濃度とすると，

$$a_i = \gamma_i m_i \quad (3.3)$$

$$\bar{a}_j = \bar{\gamma}_j \bar{m}_j \quad (3.4)$$

と表現されるので，これを用いて式 (3.2) を次のように書き換える．

$$\bar{m}_j = \frac{a_1^{\nu_{j1}} \prod_{i=2}^{\hat{i}} (\gamma_i m_i)^{\nu_{ji}}}{\bar{\gamma}_j K_j} \quad (j = 1, \dots, \hat{j}) \quad (3.5)$$

一方，系全体で各独立成分ごとのマスバランスは第 i 独立成分の全モル数 M_i^t と溶媒水 H_2O の量 n_w (kg) を用いて次のように表現される．

$$M_i^t = n_w (m_i + \sum_{j=1}^{\hat{j}} \nu_{ji} \bar{m}_j) \quad (i = 1, \dots, \hat{i}) \quad (3.6)$$

ただし

$$m_1 = 55.51$$

式 (3.5) を代入して次の式を得る．

$$M_i^t = n_w (m_i + \sum_{j=1}^{\hat{j}} \nu_{ji} \frac{a_1^{\nu_{j1}} \prod_{i'=2}^{\hat{i}} (\gamma_{i'} m_{i'})^{\nu_{ji'}}}{\bar{\gamma}_j K_j}) \quad (i = 1, \dots, \hat{i}) \quad (3.7)$$

すでに前章の例で述べたように pH が既知である温度条件で化学種組成を推定する場合 $n_w = 1$ ， $m_{\text{H}^+} = 10^{-\text{pH}} / \gamma_{\text{H}^+}$ であるので未知数と方程式の数は独立成分の数から n_w と m_{H^+} を除く $\hat{i} - 2$ となる．一方 pH が未知である場合は，未知数と方程式に全ての独立成分をいれてその数は \hat{i} となる．この連立方程式を解く方法については解法の項で述べる．

3.3 分離した蒸気の補正

PECS では蒸気相中に含まれるガス種として CO_2 と H_2S を扱うことができる。2.1.3で CO_2 を扱ったのと全く同様にして H_2S を独立成分によって次のように表現することができる、



蒸気 (H_2O) 1kg 中に含まれる CO_2 が n_{CO_2} モル、 H_2S が $n_{\text{H}_2\text{S}}$ モルであるとして、蒸気分率 x が次のように与えられているとき

$$x = \frac{\text{蒸気中のH}_2\text{Oモル数}}{\text{蒸気中のH}_2\text{Oモル数} + \text{熱水中のH}_2\text{Oモル数}} \quad (3.9)$$

蒸気分離以前の貯留層中の熱水の独立成分の各総和 M^{tf} は熱水ラインで採取された水溶液の独立成分の各総和 M^t と n_w を用いて次のように求まる。

$$M_{\text{HCO}_3^-}^{tf} = M_{\text{HCO}_3^-}^t + n_w \frac{x}{1-x} n_{\text{CO}_2} \quad (3.10)$$

$$M_{\text{HS}^-}^{tf} = M_{\text{HS}^-}^t + n_w \frac{x}{1-x} n_{\text{H}_2\text{S}} \quad (3.11)$$

$$M_{\text{H}^+}^{tf} = M_{\text{H}^+}^t + n_w \frac{x}{1-x} (n_{\text{CO}_2} + n_{\text{H}_2\text{S}}) \quad (3.12)$$

$$M_{\text{H}_2\text{O}}^{tf} = M_{\text{H}_2\text{O}}^t + n_w \frac{x}{1-x} (55.51 - n_{\text{CO}_2}) \quad (3.13)$$

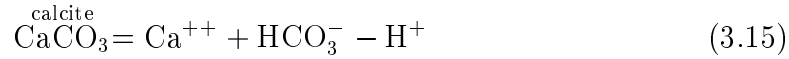
$$M_{\text{他の独立成分}}^{tf} = M_{\text{他の独立成分}}^t \quad (3.14)$$

ここでも H_2O 1kg のモル数を 55.51 と置いている。これを式 3.7の左辺に置いて、ターゲット温度で解けば貯留層中の熱水のその場の pH および化学種組成が推定できることになる。

3.4 鉱物の飽和度

溶液の化学種組成推定計算そのものには直接必要ないが、計算結果の利用という点で重要な鉱物の飽和度の計算について記す。PECS も、化学種組成推定計算を行った後、全ての計算選択でこれを計算して出力する。鉱物の飽和度を求めるためには、まず鉱物の溶解反応を書く必要がある。化学平衡を仮定する場合、化学種組成推定で使った独立成分を用いて反応式を書くと、計算結果を直接利用できるのが都合がよい。例

えば方解石の溶解は，独立成分を用いて次のように表現される．



この反応の化学平衡は次のように表現される．

$$K_{\text{calcite}} = \frac{\gamma_{\text{Ca}^{++}} m_{\text{Ca}^{++}} \gamma_{\text{HCO}_3^-} m_{\text{HCO}_3^-}}{\gamma_{\text{H}^+} m_{\text{H}^+}} \quad (3.16)$$

この式は，熱水と方解石が化学平衡にあるときに成立する．もしある温度での化学種組成推定計算によって求めた式 3.16 の右辺の活動度積と，その温度での鉱物の溶解平衡定数 K の間に次のような関係があるとき，水溶液はその温度で方解石に不飽和であることを示す．

$$K_{\text{calcite}} > \frac{\gamma_{\text{Ca}^{++}} m_{\text{Ca}^{++}} \gamma_{\text{HCO}_3^-} m_{\text{HCO}_3^-}}{\gamma_{\text{H}^+} m_{\text{H}^+}} \quad (3.17)$$

そこで，しばしば次のように鉱物の飽和度 (SI) が定義される．

$$SI = \log \frac{\text{活動度積}}{K_{\text{鉱物}}} \quad (3.18)$$

このようにすると， SI が 0 の時は鉱物は熱水に飽和し，正の時は過飽和で，負の時は不飽和であることになる．PECS は，このようにして定義した飽和度 (SI) を付録 C に掲げる 76 種の鉱物について計算し出力する．

3.5 活動度と活動度係数

これまで述べなかった各種化学種の活動度の求め方について記す．ここでは， i 種荷電化学種 (独立成分，従属成分とも) の活動度係数について，次の 2 つの式のいずれかを用いて求めている．

- 拡張 Debye-Hückel 式

$$\log \gamma_i = \frac{-Az_i^2 \sqrt{I}}{1 + a_i^\circ B \sqrt{I}} + B^\circ I \quad (3.19)$$

- Davies 式

$$\log \gamma_i = \frac{-Az_i^2 \sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} - 0.3I \quad (3.20)$$

これらの式はいずれも低塩濃度のものに適用される．高塩濃度の溶液については Pitzer の式がよく用いられるが，利用できる成分が限られる上，極めて複雑な式であるので現在 PECS には実装されていない．

これらのパラメータについて次に記す． z_i は電荷数， a_i° はイオンサイズパラメータと呼ばれる数で，普通オングストロームで表示され，化学種により異なる値をとる．イオン強度 (true ionic strength) I は次の式で求める．

$$I = \frac{1}{2} \left(\sum_{i=2}^{\hat{i}} m_i z_i^2 + \sum_{j=1}^{\hat{j}} \bar{m}_j \bar{z}_j^2 \right) \quad (3.21)$$

m_i ， \bar{m}_j はそれぞれ独立成分の重量モル濃度および従属成分の重量モル濃度， z_i ， \bar{z}_j はそれぞれ独立成分の電荷数および従属成分の電荷数である．中性化学種は電荷が 0 であるので，それが式の中に含まれていてもイオン強度への寄与はない． A ， B は絶対温度 $T(t$ をその摂氏温度表示とする)，溶媒水の密度 ρ および電場定数 ε に依存し，次の式で求める．

$$A = \frac{1.824829238 \times 10^6 \rho^{1/2}}{(\varepsilon T)^{3/2}} \quad (3.22)$$

そして式 3.19 の a° を cm で表示して，

$$B = \frac{50.29158649 \times 10^8 \rho^{1/2}}{(\varepsilon T)^{1/2}} \quad (3.23)$$

ρ は次の式で与えられる．

$$S1 = 374.11 - t \quad (3.24)$$

$$S2 = S1^{1/3} \quad (3.25)$$

$$\rho = 1 + 0.1342489 S2 - 3.946263 \times 10^{-3} S1 / \quad (3.26)$$

$$(3.1975 - 0.3151548 S2 - 1.203374 \times 10^{-3} S1 + 7.48908 \times 10^{-13} S1^4)$$

ε は次のように与えられる．100 以下では

$$\varepsilon = 87.74 - t(t(1.41 \times 10^{-6} t - 9.398 \times 10^{-4}) + 0.4008) \quad (3.27)$$

100 以上では

$$\varepsilon = \frac{5321}{T} + 233.76 - T(T(T8.292 \times 10^{-7} - 1.417 \times 10^{-3}) + 0.9297) \quad (3.28)$$

電気的中性化学種の活動度係数については，次の取り扱いがある．

1. 1 と置く .
 2. 等当量の NaCl 溶液中の溶存 CO₂ の活動度係数に等しいと仮定する .
 3. いくつかの化学種については , NaCl 溶液中のヘンリーの法則の定数が実測されているので , 純水中のそれとの比から求める (未実装) .
2. の取り扱いは 3. のようなデータがそろってきた現在あまり妥当とは言えなくなってきた . 3. で推定できるものは推定し , そのほかは 1 とするのがよいであろう .

溶媒水の活動度の定め方には次の 2 通りの選択がある .

1. 1 と置く .
2. 次の式 (Garrels and Christ, 1965 p.65) により与える .

$$a_{\text{H}_2\text{O}} = 1 - 0.017 \left(\sum_{i=2}^{\hat{i}} m_i + \sum_{j=1}^{\hat{j}} \bar{m}_j \right) \quad (3.29)$$

希薄溶液であれば 1. でもよいであろう . 2. は経験的な式である .

3.6 平衡定数

平衡定数は , 温度圧力の関数であるが , PECS では圧力については 100 以下では 1 気圧を , 100 以上では飽和水蒸気圧を仮定している . したがって PECS は平衡定数を温度のみの関数として数表をひき , その値を 4 項ラグランジュ補間して用いている .

3.7 解法 — プログラムでの表現

ここでは式 3.7 を Newton-Raphson 法を用いて解く . 解析学的に重要な点については略し , 式だけを示すにとどめる . 式 3.7 から次の式を定義する .

$$\Psi_i = -M_i^t + n_w \left(m_i + \sum_{j=1}^{\hat{j}} \nu_{ji} \frac{a_1^{\nu_{j1}} \prod_{i'=2}^{\hat{i}} (\gamma_{i'} m_{i'})^{\nu_{ji'}}}{\bar{\gamma}_j K_j} \right) \quad (i = 1, \dots, \hat{i}) \quad (3.30)$$

ξ ステップでの解の近似値を $m_2^\xi \dots m_{i-1}^\xi, n_w^\xi$ として Jacobi 行列の各要素は式 3.30 を解析的に偏微分して次のように書く．ここでも γ は各ステップ毎に先に評価され，偏微分では定数として扱われる．

第 1 列

$$\frac{\partial \Psi_i}{\partial n_w} = m_i + \sum_{j=1}^{\hat{j}} \nu_{ji} \frac{a_1^{\nu_{j1}} \prod_{i'=2}^{\hat{i}} (\gamma_{i'} m_{i'})^{\nu_{ji'}}}{K_j \gamma_j} \quad (3.31)$$

第 1 列以外の対角成分

$$\frac{\partial \Psi_i}{\partial m_i} = n_w \left(1 + \sum_{j=1}^{\hat{j}} \nu_{ji}^2 \frac{a_1^{\nu_{j1}} \prod_{i'=2}^{\hat{i}} (\gamma_{i'} m_{i'})^{\nu_{ji'}}}{K_j \gamma_j m_i} \right) \quad (i = 2, 3, \dots, \hat{i}) \quad (3.32)$$

上記以外の要素

$$\frac{\partial \Psi_i}{\partial m_{i'}} = n_w \left(\sum_{j=2}^{\hat{j}} \nu_{ji} \nu_{ji'} \frac{a_1^{\nu_{j1}} \prod_{i''=2}^{\hat{i}} (\gamma_{i''} m_{i''})^{\nu_{ji''}}}{K_j \gamma_j m_{i''}} \right) \quad (3.33)$$

本プログラムでは上記の式に少し手を加えた次の J' を定義し，式 3.35 によって修正量 δm_i および δn_w を求めている．

$$J' = \begin{pmatrix} \frac{\partial \Psi_1}{\partial n_w} & m_2 \frac{\partial \Psi_1}{\partial m_2} & m_3 \frac{\partial \Psi_1}{\partial m_3} & \dots & m_i \frac{\partial \Psi_1}{\partial m_i} \\ \frac{\partial \Psi_2}{\partial n_w} & m_2 \frac{\partial \Psi_2}{\partial m_2} & m_3 \frac{\partial \Psi_2}{\partial m_3} & \dots & m_i \frac{\partial \Psi_2}{\partial m_i} \\ \frac{\partial \Psi_3}{\partial n_w} & m_2 \frac{\partial \Psi_3}{\partial m_2} & m_3 \frac{\partial \Psi_3}{\partial m_3} & \dots & m_i \frac{\partial \Psi_3}{\partial m_i} \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ \frac{\partial \Psi_{\hat{i}}}{\partial n_w} & m_2 \frac{\partial \Psi_{\hat{i}}}{\partial m_2} & m_3 \frac{\partial \Psi_{\hat{i}}}{\partial m_3} & \dots & m_i \frac{\partial \Psi_{\hat{i}}}{\partial m_i} \end{pmatrix} \quad (3.34)$$

$$J' \begin{pmatrix} \delta n_w \\ \frac{\delta m_2}{m_2} \\ \frac{\delta m_3}{m_3} \\ \vdots \\ \frac{\delta m_i}{m_i} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -\Psi_1 \\ -\Psi_2 \\ -\Psi_3 \\ \vdots \\ -\Psi_{\hat{i}} \end{pmatrix} \quad (3.35)$$

第 $\xi + 1$ ステップでの H_2O 以外の独立成分のモル濃度の近似値 $m_i^{\xi+1}$ は次の式により定められる．

$$m_i^{\xi+1} = m_i^{\xi} \left(1 + \frac{\delta m_i}{m_i} \right) \quad (3.36)$$

$n_w^{\xi+1}$ については次の式により定められる .

$$n_w^{\xi+1} = n_w^{\xi} + \delta n_w \quad (3.37)$$

式 3.36により推定される近似値が負となる場合は , この式に代えて経験的な次の式で新しい近似値を定める .

$$m_i^{\xi+1} = m_i^{\xi} \left(1 + \alpha \frac{\delta m_i}{m_i} \right) \quad (3.38)$$

$m_i^{\xi+1}$ が正の時は α を 1 として式 3.36と同じとし , 負の時は ,

$$\alpha = \frac{-0.95}{\text{minimum of } \frac{\delta m_i}{m_i}} \quad (3.39)$$

によって α をきめた後に式 3.38で新しい近似値を得る .

本プログラムでは式 3.35をクラウト法で解く . 新しい近似値が求まるごとにイオン強度を計算し , 近似値の収束をイオン強度で判定している . すなわち旧近似値から求めた旧イオン強度と新近似値から求めた新イオン強度の差と新イオン強度の比が 10^{-7} 以下になった時を解と見なしている .

第 4 章

利用例

水溶液の化学種組成推定計算は，溶液とあれば地下水，温泉，鉱液，海水，地熱水等あらゆるものがその対象となり得る．しかしながら，対象ごとにそれぞれ留意すべき点も異なるので，それについて記すとともに PECS を用いた計算例についても紹介したい．現在の PECS には対象によって向き不向きがあるので必ずしも次に掲げる全てに PECS の例が掲げられるわけではないことをお断りしておく．

4.1 海水

地熱系の熱水を対象として開発された PECS にとって，このままでは海水は必ずしも好適な対象ではないかも知れない．海水の化学種組成推定の課題の一つとして，地球環境での CO₂ 問題に関連して二酸化炭素の海中での化学的，生物学的挙動を議論するための基礎を与えることがあげられる (鈴木，1994)．海水の炭酸系の化学種の議論は鈴木 (1994) に詳しく，この節の記述は主にこれによっている．この問題に関心のある方には一読を勧める．鈴木 (1994) は，炭酸系の分析精度と，通常海水のとり pH 領域を考慮して，主として考慮すべき化学種として H₂CO₃⁰，HCO₃⁻，CO₃²⁻，H⁺，OH⁻，H₃BO₃，H₄BO₄⁻ の 7 種をあげている．ここで H₂CO₃⁰ は CO₂^{aq} とその水和物 H₂CO₃ を合わせたものを指している．これは，通常測定では両化学種の区別がつかないためである．実際は，25℃において水和している H₂CO₃ は，非解離の CO₂ の 0.3% にすぎないとされている．非解離 CO₂ のこのような扱いは PECS をはじめとして，この種の計算では一般的なことである．PECS はこれら 7 種の化学種を含んではいるが，海水の関わるさまざまな目的のためにはリン酸種 (H₃PO₄，

H_2PO_4^- , HPO_4^{2-} , PO_4^{3-}) も含める拡張が必要であろう。平衡定数についても、 25°C 付近の温度領域で特に精度の高いものが利用できるか否か検討する必要がある。

化学種組成を決定するための、炭酸系のデータの与え方にはさまざまな方法がある。炭酸系の測定可能量には次の 4 つがある。(1)pH(2) 全アルカリ度 (3) 全炭酸濃度 (4) 二酸化炭素分圧。これらのうち 2 つを定めれば、化学種組成を定めることができるが、PECS では (1) と (3) の組み合わせのみが利用可能となっている。

海水においては、活動度係数を平衡定数に吸い上げた、見かけの平衡定数を用いて化学平衡を論ずることが多い。この扱いは「溶液化学の中でも特殊な例である」(鈴木, 1994) とのことであるが、おそらく、全世界にほぼ均質な組成で分布する「水溶液」海水の特殊性のゆえであろうかと思われる。PECS はこのような特殊な扱いはせず、すでに記したような熱力学的にオーソドックスな扱いをしている。見かけ平衡定数を用いる場合のメリットは、それが実験によって正確に求められていれば、天然の海水の化学平衡を忠実に表現しやすいことにある。PECS の場合、活動度係数の推定が入るので、どの式を用いて活動度係数を推定するかによって現実の海水からずれてくる可能性がある。海水のように高塩濃度であると、妥当な式を見いだすのは難しい。この 2 つの立場の間でどれほどのずれがあるのかについて筆者は具体的な資料を持ち合わせていない。

4.2 熱水の活動度 – 活動度図

地熱坑井から噴出した熱水と蒸気から地下の熱水のその場での化学的性質を推定する場合、サンプリングされた試料および坑井が次のような条件を満たす必要がある。(1) フラッシュ面が坑井内にあること。坑井外フラッシュまたは貯留層中の流体がもともと 2 相であったりすると坑内に流入する熱水と蒸気の比が変わる可能性があるので、口元での気液比が定められたとしても、地下の熱水の組成を正しく定めることはできない。過剰エンタルピーを示す坑井はこの種の問題があると考えられる。(2) 坑井への熱水の流入個所が 1 個所であること。複数個所の流入がある場合、どこの熱水を見ているのか特定することは困難である。(3) 坑井への流入点からサンプリング点までの間に物質の出入りがないこと。これは、「pH 既知での計算」から「pH 未知での計算」の間で質量保存を仮定していることから要請される事柄で、一般にこの要件は満たされていることが多いが、スケールの沈積が多い時は注意を要するかも知れな

い。(4) 塩濃度の高い熱水の場合、活動度係数の推定が妥当でなくなるので、計算結果の信頼性が損なわれる。

化学種組成推定計算で求められた熱水の化学種の活動度は、活動度－活動度図にプロットすることで、変質鉱物との間の安定関係についての情報を得ることができる。図 4.1は葛根田地熱発電所で採取された熱水の組成を用いてプロットしたものである。活動度推定のための計算条件は、活動度係数は拡張 Debye-Hückel 式を利用し、中性化学種の活動度係数は 1 とし、 H_2O の活動度は式 3.29を利用した。貯留層温度はシリカ温度計を用いて推定した。図に示される鉱物の安定領域は、SUPCRT92 (Johnson et al., 1992) を利用して定めた。この図において、主要な変質鉱物の安定領域の交わる点是不変点をなし、その位置は温度によって変わることがわかる。熱水の組成はおおむねこの不変点付近に集まり、貯留層温度と不変点の温度依存性がよく対応することがわかる。このことは、地熱地帯での貯留層中の熱水が、変質鉱物と化学平衡にあることをよく示している。

図 4.2に PECS の出力データを用いて活動度－活動度図を描く様子を説明した。

4.3 鉱物飽和度温度計

「pH 未知での計算」を特定の地下温度で行う代わりに種々の温度で計算して鉱物の飽和度を求めると、鉱物の飽和度は温度の関数として変化する。このことから、その熱水がいかなる温度で、鉱物に平衡していたかを見ることができる。図 4.3は、葛根田地熱発電所と森地熱発電所で採取された熱水の例である。計算条件は活動度－活動度図の場合と同じである。この図から地熱地帯によく産出する変質鉱物の飽和度が特定の温度付近で飽和度 0 の直線に交差していることがわかる。このことは、この温度で貯留層中の熱水と岩石の平衡がこのような鉱物によって支配されていることを意味するのであろう。また、貯留層温度が森の方が高いこともわかり、これは検層データなどから推定されていることとよく一致している。PECS ではこのための計算を選択 2で行うことができる。このオプションにより出力されるファイルはタブで区切られた数表の形式になっており、Cricket Graph, Spyglass Plot, DeltaGraph¹等の商用図化ソフトを用いて図示することができる。

¹これらの名前は登録商標です。地質調査所として特に使用することを推奨するものではありません

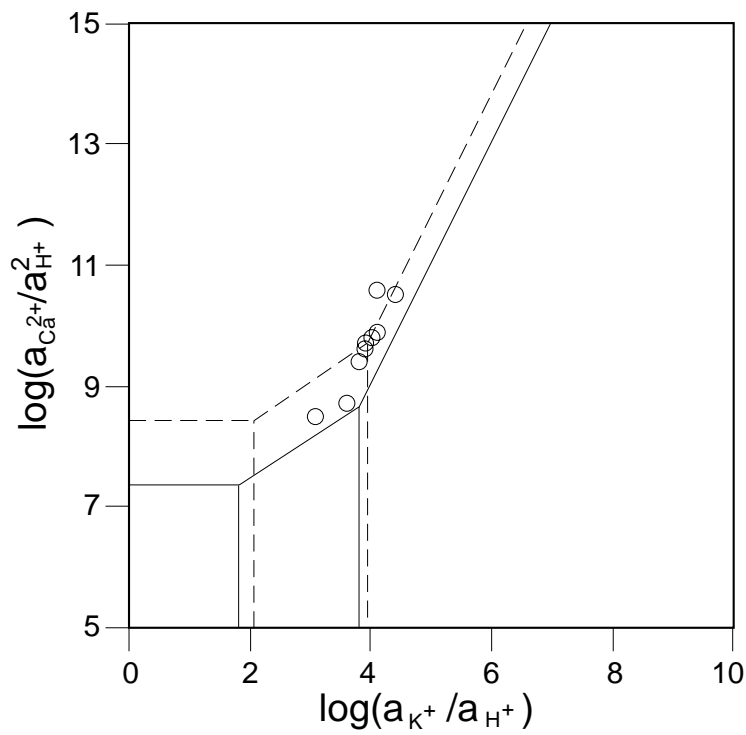
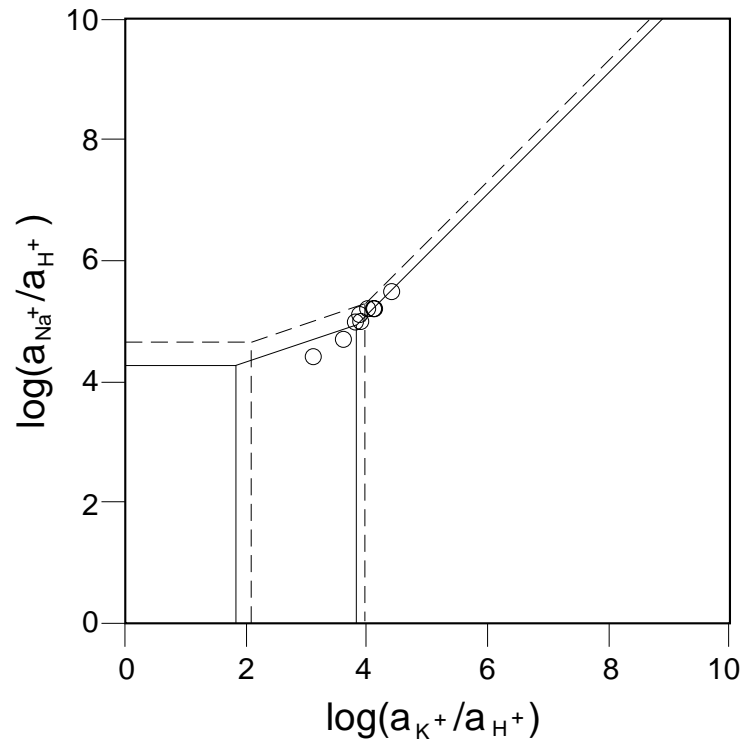


図 4.1: 活動度 - 活動度図

葛根田地熱発電所から採取された熱水の活動度 - 活動度図。破線:210°C 実線:260°C。石英と共存することを仮定。

TITLE : Takinoue A-1

 pH= 7.08 at 233.5C ionic strength= 1.922e-02
 cation= 1.853e-02 anion=-1.813e-02

spec	z	dhb	act.c	molality	activity	total mole
H2O	0.0	0.0			9.992e-01	5.551e+01
H+	1.0	9.0	0.820	1.020e-07	8.357e-08	6.614e-03
Cl-	-1.0	3.0	0.776	1.530e-02	1.187e-02	1.542e-02
SO4--	-2.0	4.0	0.378	3.648e-04	1.377e-04	6.284e-04
HS-	-1.0	3.5	0.781	3.875e-04	3.025e-04	7.829e-04
CO3--	-2.0	5.4	0.399	2.494e-07	9.952e-08	4.052e-03
Al+++	3.0	9.0	0.165	1.781e-20	2.930e-21	2.025e-05
Ca++	2.0	6.0	0.408	5.244e-04	2.139e-04	8.821e-04
Na+	1.0	4.0	0.785	1.601e-02	1.257e-02	1.621e-02
Fe++	2.0	6.0	0.408	4.563e-07	1.861e-07	1.944e-06
K+	1.0	3.0	0.776	1.279e-03	9.930e-04	1.311e-03

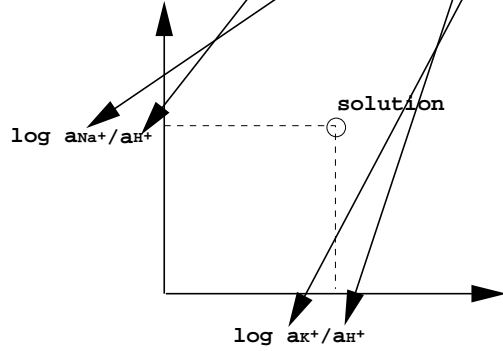


圖 4.2: 活動度——活動度圖作圖說明

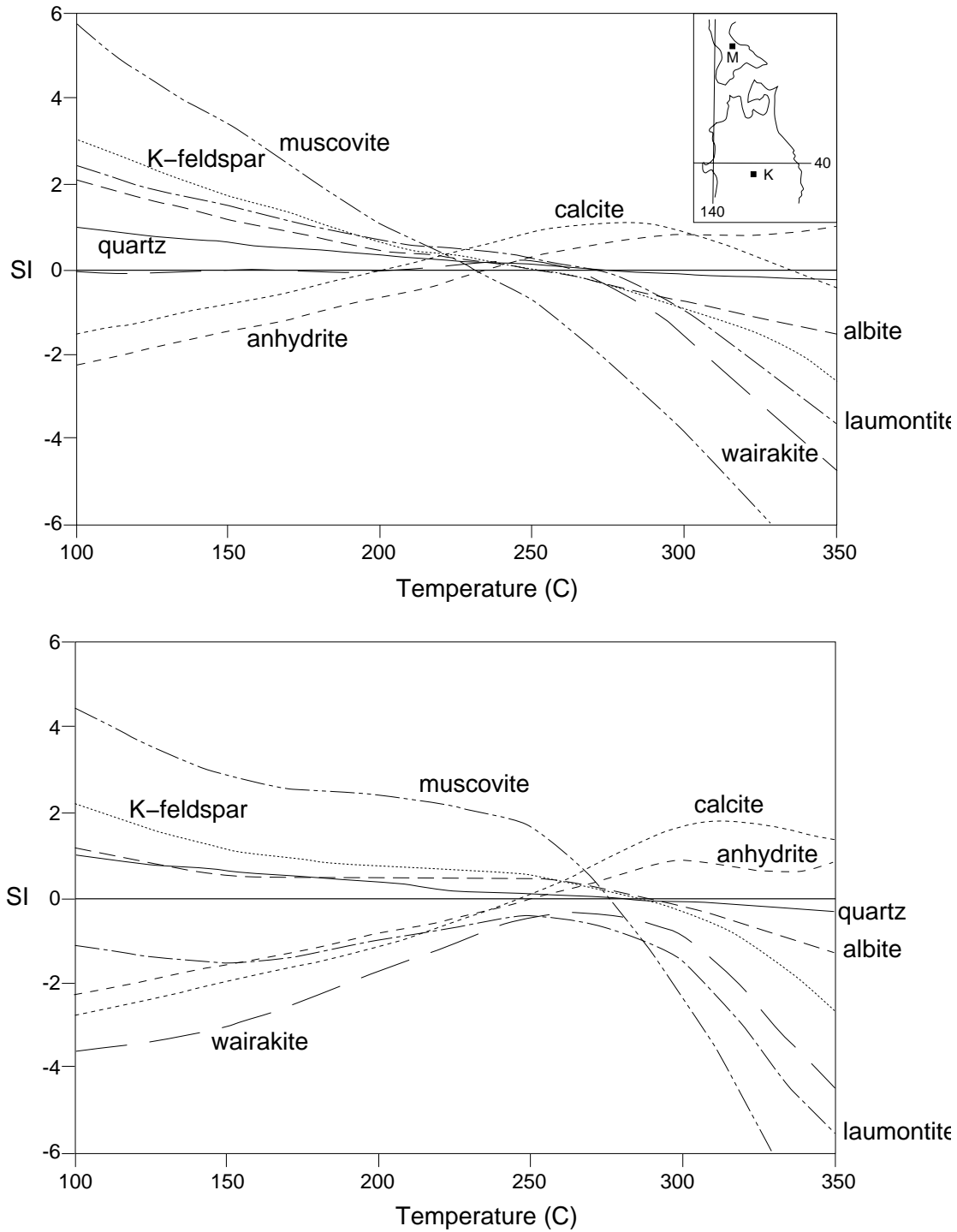


図 4.3: 鉱物飽和度温度計

上: 葛根田地熱発電所 (地図中 K)A-1 坑 (データは IAVCEI, 1981), 下: 森地熱発電所 (地図中 M)NF-2 坑 (データは Yoshida, 1991). SI: 飽和度.

4.4 実験の解析

この問題について、PECS を利用した例として公表できるものはない²。必ずしも十分調べたわけではないが、他の研究例も、その数は限られるようである。しかし今後、信頼できる平衡定数データの増加とともにこのような用途も増えてくるのではないかと思われる。例として次のようなものがある。

Knauss and Wolery の一連の鉱物の溶解キネティクスの研究 (Knauss and Wolery, 1986 1988, 1989) では EQ3NR という化学種組成推定プログラムが実験条件での卓越化学種の推定や鉱物の飽和度のチェックに利用されている。EQ3NR は水岩石反応シミュレーションコードとしてよく知られている EQ3/6 のコンパニオンコードである。

Uchida et al.(1995) は、scheelite-ferberite, scheelite-huebnerite でバッファーした超臨界域での鉄、マンガン塩化物水溶液中でのこれらの遷移金属の溶存卓越種が NaCl 濃度によって著しく変わることを、実験結果を用いた化学種組成推定によって明らかにした。それによると Mn の卓越化学種は低 NaCl 濃度の時 $MnCl_2$ であるのに対し、高 NaCl 濃度では $MnCl_3^-$ である。このことは遷移金属元素を含む鉱物、ことに鉱床構成鉱物の飽和度に対して影響を及ぼすことでもあり、これらの元素の移動濃集を扱う鉱床学的視点から見過ごすことのできないことである。地熱水の例を見てもわかるように、天然の水溶液の多くは NaCl を多量に含むことが多いので、この結果は、遷移金属元素の移動を考える上で、卓越する化学種が何であるかを知ることの重要性を示すとともに、化学種組成推定計算のこれからの用途を示すものとしても注目される。

²求めに応じて実験解析用のバージョンを作成したが、研究は現在進行中でありここに成果を紹介するまでにはいたらない。

第 5 章

むすび

溶液の化学種組成推定プログラム PECS を作成してすでに 10 年になるが、この間、細かいバグの修正は行ったが機能の拡張は行わなかった。現時点でこのプログラムを見ると不足する点も多々見受けられる。そこで将来機能拡張したい事柄について次に記してむすびに代えたい。(1) 扱える化学種と温度圧力領域の拡張。水の臨界点を越える領域のデータも少ないながらも利用できるの、これを扱えるようにする。リン酸種や鉱床元素などを追加することも重要であろう。(2) 活動度係数の推定モデルの追加。できるだけ高塩濃度迄扱えるようにする。また中性化学種についてはヘンリーの法則の定数の塩濃度依存性についてのデータを、利用できるかぎりそれをを用いて活動度係数を定める。

また配布方法についても anonymous FTP¹を利用できるとよいと思っている。ご意見を寄せられるとありがたく思います。

¹<http://www.aist.go.jp/GSJ/> からリンクが張られています。

参考文献

- Barbero, J.A., McSurdy, K.G. and Tremaine, P.R. (1982) Apparent molal heat capacities and volumes of aqueous hydrogen sulfide and sodium hydrogen sulfide near 25°C: the temperature dependence of H₂S ionization. *Can. Jour. Chem.*, 60, 1827–1880.
- Chiba, H. (1986) Compilation of dissociation constants of major aqueous species present in geothermal fluids. Comparison of thermodynamic data base of aqueous speciation codes. Technical report of Institute for Study of the Earth's Interior Okayama Univ. Ser.B No.3 129p.
- Ellis, A.J. (1963) The effect of temperature on the ionization of hydrofluoric acid, *Chem. Soc. [London] Jour.*, 4300–4304.
- Fleming, B.A. and Crerar, D.A. (1977) Silicic acid ionization and calculation of silica solubility at elevated temperature and pH. Application to geothermal fluid processing and reinjection. *Geothermics*, 11, 15–29.
- Garrels, R.M. and Christ, C.L. (1965) *Solution, minerals and equilibria*, New York, Harper & Row, 450p.
- Helgeson, H.C. (1969) Thermodynamics of hydrothermal systems at elevated temperatures and pressures. *jour. Amer. Sci.*, 267, 729–804.
- IAVCEI (1981) Field excursion guide to geothermal fields of Tohoku and Kyusu, Symposium on arc volcanism Tokyo and Hakone, Japan.
- Janecky, D.R. and Seyfried, W.E. (1983) The solubility of magnesium - hydroxide -

- sulfate - hydrate in seawater at elevated temperatures and pressures. *Amer. Jour. Sci.*, 283, 831–860.
- Johnson, J.W., Oelkers, E.H. and Helgeson, H.C. (1992) SUPCRT92: a software package for calculating the standard molal thermodynamic properties of minerals, gases, aqueous species, and reactions from 1 to 5000 bar and 0 to 1000 °C. *Computers & Geosciences*, 18, 899–947.
- Kharaka, Y.K. and Barnes, I. (1973) SOLMNEQ: solution - mineral equilibrium computation. NTIS, PB-215 899, 82p.
- Knauss, K. G. and Wolery, T. J. (1986) Dependence of albite dissolution kinetics on pH and time at 25 °C and 70 °C. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 50, 2481–2497.
- Knauss, K. G. and Wolery, T. J. (1988) The dissolution kinetics of quartz as a function of pH and time at 70 °C. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 52, 43–53.
- Knauss, K. G. and Wolery, T. J. (1989) Muscovite dissolution kinetics as a function of pH and time at 70 °C. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 53, 1493–1501.
- Larson, J.W. (1970) Thermodynamics of divalent metal sulfate dissociation and the structure of the solvated metal sulfate ion pair. *Jour. Phys. Chem.*, 74, 3392–3396.
- Mashall, W.L. (1967) Aqueous system at high temperature. XX. The dissociation constant and thermodynamic functions for magnesium sulfate to 200°C. *Jour. Phys. Chem.*, 71, 3584–3588.
- Mesmer, R.E., Baes, C.F. and Sweeton, F.H. (1972) Acidity measurements at elevated temperatures: VI. Boric acid equilibria. *Inorg. Chem.*, 11, 537–543.
- Patterson, C.S., Slocum, G.H., Busey, R.H. and Mesmer, R.E. (1982) Carbonate equilibria in hydrothermal systems: first ionization of carbonic acid in NaCl media to 300°C. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 46, 1653–1666.

- Reed, M.H. and Spycher, N. (1984) Calculation of pH and mineral equilibria in hydrothermal waters with application to geothermometry and studies of boiling and dilution. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 48, 1479–1492.
- 鈴木 淳 (1994) 海水の炭酸系と珊瑚礁の光合成・石灰化によるその変化 — 理論と代謝量測定法 . 地調月報 , 45, 573–623.
- 竹野直人 (1995) 熱水系における岩石 — 水相互作用の数値シミュレーション , 「放射性廃棄物と地質科学」東京大学出版会.
- Tremain, P.R. and LeBlac, J.C. (1980) The solubility of magnetite and the hydrolysis and oxidation of Fe^{++} in water to 300°C . *Jour. Solution Chem.*, 9, 415–442.
- Truesdell, A.H. and Singers, W. (1974) The calculation of aquifer chemistry in hot-water geothermal systems. *Jour. Res. U.S. Geol. Survey*, 3, 271–278.
- Uchida, E., Goryozono, Y. Naito M. and Yamaguchi, M. (1995) Aqueous speciation of iron and manganese chlorides in supercritical hydrothermal solutions. *Geochem. Jour.* 29, 175–188.
- Wright, J.M., Lindsay, W.T.Jr. and Druga, T.R. (1961) The behavior of electrolytic solutions at elevated temperatures as derived from conductance measurements, Washington, D.C., U.S. Atomic Energy Comm. R & D WAPD-TM-204, 32p.
- Yoshida, Y. (1991) Geochemistry of the Nigorikawa geothermal system, southwest Hokkaido, Japan. *Geochem. Jour.*, 25, 203–222.

付録 A

独立成分とそれに関連する分析化学種

PECS で用いられている独立成分 (0-16) と化学分析値を与えることのできる補助化学種 (17-21) . データは左から化学式 電荷 イオンサイズパラメータ 分子量 . イオンサイズパラメータは Kharaka and Barnes(1973) による .

0	H ₂ O	0.0	0.0	18.01534
1	H ⁺	1.0	9.0	1.00797
2	Cl ⁻	-1.0	3.0	35.453
3	SO ₄ ⁻⁻	-2.0	4.0	96.0616
4	HS ⁻	-1.0	3.5	33.07197
5	CO ₃ ⁻⁻	-2.0	5.4	60.00935
6	Al ⁺⁺⁺	3.0	9.0	26.9815
7	Ca ⁺⁺	2.0	6.0	40.08
8	Na ⁺	1.0	4.0	22.9898
9	Fe ⁺⁺	2.0	6.0	55.847
10	K ⁺	1.0	3.0	39.102
11	Mg ⁺⁺	2.0	6.5	24.312
12	H ₄ SiO ₄	0.0	0.0	96.11548
13	H ₃ B ₃ O ₃	0.0	0.0	61.83311
14	Li ⁺	1.0	6.0	6.939
15	F ⁻	-1.0	3.5	18.9984
16	NH ₃	0.0	0.0	17.0306
17	H ₂ S	0.0	0.0	34.0799

18	HCO ₃	-1.0	0.0	61.0173
19	H ₂ CO ₃	0.0	0.0	62.0253
20	SiO ₂	0.0	0.0	60.0848
21	B	0.0	0.0	10.81

付録 B

従属成分の熱力学データ

PECS で扱われている従属成分の各種データ。第 1 行 化学式 電荷 イオンサイズパラメータ。第 2 行 従属成分を独立成分から導く反応式。平衡定数の原典。第 3 行 化学量論数 (左から独立成分の 0 から 16 に対応する)。第 4 行 第 2 行の反応式の平衡定数 (温度は左から 0.0 25.0 50.0 75.0 100.0 125.0 150.0 200.0 250.0 300.0 350.0°C)。イオンサイズパラメータは Kharaka and Barnes(1973) による。平衡定数を引用したデータ表の出典 (2 次ソース) を第 2 行に [A]Chiba(1986), [B]Truesdell and Singers (1974) で示し, 次に個々の原典 (1 次ソース) を明記。[A] に値の記載のない温度は外挿, 内挿した。直接表 [A][B] に掲載されていない反応は, ここに掲載した幾つかの反応の値を用いて導いた。999.90 は単なる場所取り (place holder) で, 計算においては無視される化学種となる。

```
31 OH-      -1  3.5
   OH- +H+=H2O [A]SUPCRT Oct. 1984
1.0  1.0 -1.0  0.0  0.0  0.0  0.0  0.0  0.0  0.0  0.0  0.0  0.0  0.0  0.0  0.0  0.0
14.91 13.99 13.26 12.69 12.24 11.87 11.59 11.22 11.09 11.28 11.87
32 H2S      0  0.0
   H2S=H+ +HS- [A]Barbero et al. (1982)
1.0  0.0  1.0  0.0  0.0  1.0  0.0  0.0  0.0  0.0  0.0  0.0  0.0  0.0  0.0  0.0  0.0
-7.34 -6.99 -6.77 -6.66 -6.63 -6.65 -6.72 -6.96 -7.35 -8.06 -9.26
33 HCO3-    -1  5.4
   HCO3- =H+ +CO3-2 [A]Janecky and Seyfried (1983)
1.0  0.0  1.0  0.0  0.0  0.0  1.0  0.0  0.0  0.0  0.0  0.0  0.0  0.0  0.0  0.0  0.0
-10.62 -10.32 -10.17 -10.13 -10.16 -10.20 -10.29 -10.68 -11.43 -13.38 -17.37
34 Al(OH)++  2  5.4
   Al(OH)++=Al+3 +H2O-H+ [A]Reed and Spycher (1984)
1.0  1.0 -1.0  0.0  0.0  0.0  0.0  1.0  0.0  0.0  0.0  0.0  0.0  0.0  0.0  0.0  0.0
 5.91  4.99  4.16  3.40  2.68  1.98  1.30 -0.02 -1.31 -2.47 -3.48
```

35 Al(OH)₂⁺ 1 5.4
 Al(OH)₂⁺ +2H⁺=Al³⁺+2H₂O [A]Reed and Spycher (1984)
 1.0 2.0 -2.0 0.0 0.0 0.0 0.0 1.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0
 12.03 10.13 8.53 7.17 6.00 4.94 4.00 2.50 1.00 0.00 0.00

36 Al(OH)₄⁻ -1 4.5
 Al(OH)₄⁻ +4H⁺=Al³⁺ +4H₂O [A]Reed and Spycher (1984)
 1.0 4.0 -4.0 0.0 0.0 0.0 0.0 1.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0
 25.01 22.16 19.88 18.09 16.70 15.65 14.80 13.30 12.20 10.60 7.60

37 CaCO₃aq 0 0.0
 CaCO₃aq=Ca²⁺ +CO₃⁻² [A]Janecky and Seyfried (1983)
 1.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 1.0 0.0 1.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0
 -2.56 -3.22 -3.55 -3.69 -3.76 -3.98 -4.27 -5.06 -6.13 -7.95 -10.91

38 CaHCO₃⁺ 1 6.0
 CaHCO₃⁺=Ca²⁺ +H⁺ +CO₃⁻² [A]Janecky and Seyfried (1983)
 1.0 0.0 1.0 0.0 0.0 0.0 1.0 0.0 1.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0
 -11.78 -11.55 -11.49 -11.56 -11.73 -11.93 -12.20 -13.04 -14.45 -17.50 -23.26

39 Ca(OH)⁺ 1 6.0
 Ca(OH)⁺ +H⁺ =Ca²⁺ +H₂O [A]Janecky and Seyfried (1983)
 1.0 1.0 -1.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 1.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0
 13.56 12.60 11.78 11.08 10.47 9.94 9.47 8.58 7.65 6.40 4.55

40 CaSO₄aq 0 0.0
 CaSO₄aq= Ca²⁺ + SO₄⁻² [A]Larson (1970)
 1.0 0.0 0.0 0.0 1.0 0.0 0.0 0.0 1.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0
 -2.23 -2.31 -2.41 -2.53 -2.67 -2.83 -3.00 -3.41 -3.88 -4.43 -5.08

41 Fe(OH)⁺ 1 5.0
 Fe(OH)⁺ +H⁺=Fe²⁺ +H₂O [A]Tremain and LeBlac (1980)
 1.0 1.0 -1.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 1.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0
 10.84 10.18 9.62 9.15 8.74 8.38 8.06 7.53 7.10 6.74 6.42

42 Fe(OH)₂ 0 0.0
 Fe(OH)₂ +2H⁺ =Fe²⁺ +2H₂O [A]Tremain and LeBlac (1980)
 1.0 2.0 -2.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 1.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0
 23.37 21.42 19.79 18.43 17.28 16.29 15.44 14.05 12.98 12.14 11.44

43 FeSO₄aq 0 0.0
 FeSO₄aq= Fe²⁺ +SO₄⁻²
 1.0 0.0 0.0 0.0 1.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 1.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0
 999.90 999.90 999.90 999.90 999.90 999.90 999.90 999.90 999.90 999.90 999.90

44 H₂SiO₄⁻² -2 5.4
 H₂SiO₄⁻²+2H⁺ =H₄SiO₄ [A]SOLVEQ(unknown)
 1.0 0.0 -2.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 1.0 0.0 0.0 0.0
 23.37 21.63 20.61 20.13 20.00 20.00 20.10 20.31 21.23 22.20 22.56

45 H₃SiO₄⁻ -1 4.0
 H₃SiO₄⁻ +H⁺=H₄SiO₄ [A]Fleming and Crerar (1977)
 1.0 0.0 -1.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 1.0 0.0 0.0 0.0
 10.14 9.69 9.35 9.11 8.94 8.84 8.78 8.77 8.87 9.10 9.48

46 H₂CO₃ 0 0.0
 H₂CO₃=2H⁺ +CO₃⁻² [A]Patterson et al. (1982)
 1.0 0.0 2.0 0.0 0.0 0.0 1.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0

```

-17.07 -16.68 -16.50 -16.48 -16.58 -16.70 -16.91 -17.72 -19.21 -22.54 -28.87
47 HS04-    -1  4.5
   HS04=H+ +S04-2 [A]Helgeson (1969)
1.0  0.0  1.0  0.0  1.0  0.0  0.0  0.0  0.0  0.0  0.0  0.0  0.0  0.0  0.0  0.0  0.0  0.0
-1.83 -1.99 -2.26 -2.61 -2.99 -3.36 -3.74 -4.49 -5.41 -7.06 -10.00
48 KCl_aq    0  0.0
   KCl=K+ + Cl- [A]Helgeson (1969)
1.0  0.0  0.0  1.0  0.0  0.0  0.0  0.0  0.0  0.0  0.0  1.0  0.0  0.0  0.0  0.0  0.0  0.0
  1.02  1.35  1.46  1.41  1.25  1.06  0.85  0.50  0.30 -0.60 -3.05
49 KS04-    -1  5.4
   KS04=K+ +S04-2 [A]Helgeson (1969)
1.0  0.0  0.0  0.0  1.0  0.0  0.0  0.0  0.0  0.0  0.0  1.0  0.0  0.0  0.0  0.0  0.0  0.0
-0.70 -0.85 -1.00 -1.15 -1.30 -1.45 -1.60 -1.94 -2.34 -2.94 -3.88
50 MgCO3_aq  0  0.0
   MgCO3_aq= Mg+2 +CO3-2 [A]Janecky and Seifried (1983)
1.0  0.0  0.0  0.0  0.0  0.0  1.0  0.0  0.0  0.0  0.0  0.0  1.0  0.0  0.0  0.0  0.0  0.0
-2.88 -2.98 -3.12 -3.30 -3.50 -3.71 -3.97 -4.70 -5.70 -7.41 -10.27
51 MgHCO3+   1  4.0
   MgHCO3+ =Mg+2 +H+ +CO3-2 [A]Janecky and Seifried (1983)
1.0  0.0  1.0  0.0  0.0  0.0  1.0  0.0  0.0  0.0  0.0  0.0  1.0  0.0  0.0  0.0  0.0  0.0
-11.66 -11.39 -11.31 -11.37 -11.53 -11.77 -11.96 -12.75 -14.07 -17.00 -22.62
52 Mg(OH)+   1  6.5
   Mg(OH)+ +H+ =Mg+2 +H2O [A]SOLVEQ(unknown)
1.0  1.0 -1.0  0.0  0.0  0.0  0.0  0.0  0.0  0.0  0.0  0.0  1.0  0.0  0.0  0.0  0.0  0.0
 13.39 11.80 10.70  9.93  9.34  8.67  8.05  7.15  6.25  5.32  4.33
53 MgSO4_aq  0  0.0
   MgSO4_aq= Mg+2 + S04-2 [A]Mashall (1967)
1.0  0.0  0.0  0.0  1.0  0.0  0.0  0.0  0.0  0.0  0.0  0.0  1.0  0.0  0.0  0.0  0.0  0.0
-2.18 -2.40 -2.62 -2.84 -3.06 -3.28 -3.50 -4.00 -4.58 -5.23 -5.94
54 NaCl_aq   0  0.0
   NaCl_aq=Na+ +Cl- [A]SUPCRT Oct. 1984
1.0  0.0  0.0  1.0  0.0  0.0  0.0  0.0  0.0  1.0  0.0  0.0  0.0  0.0  0.0  0.0  0.0  0.0
  0.75  0.93  1.02  1.03  0.98  0.88  0.74  0.39 -0.04 -0.56 -1.18
55 NaCO3-    -1  5.4
   NaCO3-=Na+ +CO3-2
1.0  0.0  0.0  0.0  0.0  0.0  1.0  0.0  0.0  1.0  0.0  0.0  0.0  0.0  0.0  0.0  0.0  0.0
999.90 999.90 999.90 999.90 999.90 999.90 999.90 999.90 999.90 999.90 999.90 999.90 999.90
56 NaHCO3_aq  0  0.0
   NaHCO3_aq =Na+ +H+ +CO3-2
1.0  0.0  1.0  0.0  0.0  0.0  1.0  0.0  0.0  1.0  0.0  0.0  0.0  0.0  0.0  0.0  0.0  0.0
999.90 999.90 999.90 999.90 999.90 999.90 999.90 999.90 999.90 999.90 999.90 999.90 999.90
57 Na2CO3_aq  0  0.0
   Na2CO3_aq=2Na+ +CO3-2
1.0  0.0  0.0  0.0  0.0  0.0  1.0  0.0  0.0  2.0  0.0  0.0  0.0  0.0  0.0  0.0  0.0  0.0
999.90 999.90 999.90 999.90 999.90 999.90 999.90 999.90 999.90 999.90 999.90 999.90 999.90
58 NaSO4-    -1  5.4
   NaSO4- =Na+ +S04-2 [A]Janecky and Seyfried (1983)

```

```

1.0  0.0  0.0  0.0  1.0  0.0  0.0  0.0  0.0  1.0  0.0  0.0  0.0  0.0  0.0  0.0  0.0
-0.65 -0.72 -0.79 -0.86 -0.94 -1.02 -1.12 -1.36 -1.71 -2.30 -3.26
59 HCl(aq)      0  0.0
   HCl=H+ +Cl- [B]Helgeson (1969)
1.0  0.0  1.0  1.0  0.0  0.0  0.0  0.0  0.0  0.0  0.0  0.0  0.0  0.0  0.0  0.0
   7.50  6.10  5.00  3.80  2.90  2.00  1.23  0.07 -0.67 -1.20 -2.50
60 H4B04-      -1  2.6
   H4B04- +H+=H3B03+H2O [B]Mesmer et al. (1972)
1.0  1.0 -1.0  0.0  0.0  0.0  0.0  0.0  0.0  0.0  0.0  0.0  0.0  1.0  0.0  0.0
   9.47  9.23  9.07  8.98  8.93  8.90  8.89  8.95  9.11  9.49 10.17
61 HF(aq)      0  0.0
   HF=H+ +F- [B]Ellis (1963)
1.0  0.0  1.0  0.0  0.0  0.0  0.0  0.0  0.0  0.0  0.0  0.0  0.0  0.0  1.0  0.0
  -2.96 -3.18 -3.40 -3.64 -3.85 -4.09 -4.34 -4.89 -5.80 -6.80 -7.40
62 NH4+        1  2.5
   NH4=NH3+H+ [B]Wright et al. (1961)
1.0  0.0  1.0  0.0  0.0  0.0  0.0  0.0  0.0  0.0  0.0  0.0  0.0  0.0  0.0  1.0
-10.04 -9.24 -8.56 -7.94 -7.39 -6.90 -6.49 -5.69 -5.09 -4.53 -3.87

```

付録 C

鉱物の熱力学データ

PECS で扱われている鉱物の各種データ。第 1 行 鉱物名 鉱物を独立成分から導く反応式。第 2 行 化学量論数 (左から独立成分の 0 から 16 に対応する)。第 3 行 第 1 行の反応式の平衡定数 (温度は左から 0.0 25.0 50.0 75.0 100.0 125.0 150.0 200.0 250.0 300.0 350.0°C)。平衡定数は SUPCRT92(Johnson et al., 1992) を用いて求めた。

```
1 ACTINOLITE 2CA+++5FE+++8H4SI04-8H2O-14H+
1.0 -8.0 -14.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 2.0 0.0 5.0 0.0 0.0 8.0 0.0 0.0 0.0 0.0
52.554 47.036 42.165 37.888 34.152 30.919 28.092 23.325 19.158 14.495 5.542
2 ALBITE NAALSI308+4H++4H2O=NA++AL+3+3H4SI04
1.0 -4.0 -4.0 0.0 0.0 0.0 0.0 1.0 0.0 1.0 0.0 0.0 0.0 3.0 0.0 0.0 0.0 0.0
3.918 3.099 2.293 1.571 0.946 0.410 -0.051 -0.818 -1.531 -2.520 -5.014
3 ALBITE_HI NAALSI308+4H++4H2O=NA++AL+3+3H4SI04
1.0 -4.0 -4.0 0.0 0.0 0.0 0.0 1.0 0.0 1.0 0.0 0.0 0.0 3.0 0.0 0.0 0.0 0.0
5.413 4.417 3.462 2.613 1.877 1.245 0.698 -0.212 -1.042 -2.126 -4.701
4 ALBITE_LOW NAALSI308+4H++4H2O=NA++AL+3+3H4SI04
1.0 -4.0 -4.0 0.0 0.0 0.0 0.0 1.0 0.0 1.0 0.0 0.0 0.0 3.0 0.0 0.0 0.0 0.0
3.918 3.099 2.293 1.571 0.946 0.410 -0.051 -0.818 -1.531 -2.520 -5.014
5 ALUNITE K++3AL+3+2S04=2+6H2O-6H+
1.0 6.0 -6.0 0.0 2.0 0.0 0.0 3.0 0.0 0.0 0.0 1.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0
3.977 0.665 -2.203 -4.667 -6.808 -8.705 -10.431 -13.644 -17.104 -22.100 -33.758
6 ANALCIME NA++AL+3+2H4SI04-H2O-4H+
1.0 -1.0 -4.0 0.0 0.0 0.0 0.0 1.0 0.0 1.0 0.0 0.0 0.0 2.0 0.0 0.0 0.0 0.0
8.619 7.283 6.100 5.089 4.233 3.508 2.888 1.869 0.967 -0.157 -2.703
7 ANDALUSITE 2AL+3+H4SI04+H2O-6H+
1.0 1.0 -6.0 0.0 0.0 0.0 0.0 2.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 1.0 0.0 0.0 0.0 0.0
20.168 16.569 13.532 10.963 8.773 6.883 5.230 2.418 -0.089 -2.901 -8.079
8 ANDRADITE 3CA+++3H4SI04-H2O+0.125S04--+2FE++-0.25HS-9.75OH+
1.0 -1.0 -9.750 0.0 0.125 -0.250 0.0 0.0 3.0 0.0 2.0 0.0 0.0 3.0 0.0 0.0 0.0 0.0
37.866 34.171 30.867 28.020 25.577 23.472 21.639 18.554 15.837 12.765 6.858
9 ANHYDRITE CASO4=CA+++SO4--
1.0 0.0 0.0 0.0 1.0 0.0 0.0 0.0 1.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0
-4.074 -4.266 -4.581 -4.948 -5.346 -5.769 -6.218 -7.212 -8.438 -10.219 -14.020
```


25.560 21.387 17.917 15.003 12.527 10.395 8.532 5.369 2.579 -0.459 -5.775
 26 CRISTOBALITE H4SiO4-2H2O
 1.0 -2.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 1.0 0.0 0.0 0.0 0.0
 -3.891 -3.449 -3.128 -2.879 -2.678 -2.508 -2.363 -2.122 -1.929 -1.777 -1.701
 27 CRISTOBALITE_A H4SiO4-2H2O
 1.0 -2.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 1.0 0.0 0.0 0.0 0.0
 -3.891 -3.449 -3.128 -2.879 -2.678 -2.508 -2.363 -2.122 -1.929 -1.777 -1.701
 28 CRISTOBALITE_B H4SiO4-2H2O
 1.0 -2.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 1.0 0.0 0.0 0.0 0.0
 -3.371 -3.006 -2.743 -2.540 -2.375 -2.237 -2.117 -1.916 -1.753 -1.626 -1.569
 29 DIASPORE Al3+2H2O-3H+
 1.0 2.0 -3.0 0.0 0.0 0.0 0.0 1.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0
 10.545 8.754 7.273 6.037 4.995 4.104 3.331 2.026 0.866 -0.448 -2.925
 30 DIOPSIDE Ca+++Mg+++2H4SiO4-2H2O-4H+
 1.0 -2.0 -4.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 1.0 0.0 0.0 0.0 1.0 2.0 0.0 0.0 0.0 0.0
 23.150 20.972 19.022 17.333 15.876 14.614 13.512 11.663 10.082 8.430 5.626
 31 DOLOMITE Ca+++Mg+++2CO3--
 1.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 2.0 0.0 1.0 0.0 0.0 0.0 1.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0
 -17.848 -18.120 -18.676 -19.391 -20.192 -20.971 -21.825 -23.949 -26.960 -32.979 -45.509
 32 DOLOMITE-ORDERED Ca+++Mg+++2CO3--
 1.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 2.0 0.0 1.0 0.0 0.0 0.0 1.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0
 -17.848 -18.120 -18.676 -19.392 -20.192 -20.972 -21.826 -23.950 -26.961 -32.979 -45.507
 33 DOLOMITE-DISORDERED Ca+++Mg+++2CO3--
 1.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 2.0 0.0 1.0 0.0 0.0 0.0 1.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0
 -16.107 -16.575 -17.298 -18.155 -19.079 -19.966 -20.916 -23.199 -26.340 -32.464 -45.082
 34 ENSTATITE Mg+++H4SiO4-H2O-2H+
 1.0 -1.0 -2.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 1.0 1.0 0.0 0.0 0.0 0.0
 12.825 11.470 10.270 9.234 8.341 7.567 6.890 5.751 4.780 3.785 2.167
 35 EPIDOTE -11.875H+-0.125HS-+2Ca+++2Al+3+3H4SiO4+0.125S04--+Fe++0.5H2O
 1.0 0.500 -11.875 0.0 0.125 -0.125 0.0 2.0 2.0 0.0 1.0 0.0 0.0 3.0 0.0 0.0 0.0 0.0
 48.255 42.057 36.704 32.137 28.230 24.857 21.911 16.920 12.515 7.617 -1.392
 36 EPIDOTE_ORDER -11.875H+-0.125HS+2Ca+++2Al+3+3H4SiO4+0.125S04--+Fe+++0.5H2O
 1.0 0.500 -11.875 0.0 0.125 -0.125 0.0 2.0 2.0 0.0 1.0 0.0 0.0 3.0 0.0 0.0 0.0 0.0
 48.253 42.057 36.705 32.141 28.235 24.865 21.922 16.941 12.547 7.661 -1.335
 37 FAYALITE 2Fe+++H4SiO4-4H+
 1.0 0.0 -4.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 2.0 0.0 0.0 1.0 0.0 0.0 0.0 0.0
 21.498 19.052 16.925 15.100 13.531 12.172 10.983 8.979 7.257 5.473 2.534
 38 K-FELDSPAR K++Al+3+3H4SiO4-4H2O-4H+
 1.0 -4.0 -4.0 0.0 0.0 0.0 0.0 1.0 0.0 0.0 0.0 1.0 0.0 3.0 0.0 0.0 0.0 0.0
 0.455 0.085 -0.346 -0.751 -1.110 -1.421 -1.692 -2.160 -2.653 -3.464 -5.763
 39 FERROSILITE Fe+++H4SiO4-H2O-2H+
 1.0 -1.0 -2.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 1.0 0.0 0.0 1.0 0.0 0.0 0.0 0.0
 8.358 7.418 6.565 5.820 5.173 4.610 4.115 3.278 2.549 1.759 0.350
 40 FLUORITE Ca+++2F-
 1.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 1.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 2.0 0.0
 -10.325 -10.037 -9.924 -9.904 -9.955 -10.064 -10.228 -10.732 -11.560 -13.052 -16.788
 41 FORSTERITE 2Mg+++H4SiO4-4H+

1.0 0.0 -4.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 2.0 1.0 0.0 0.0 0.0 0.0
 31.475 28.149 25.279 22.830 20.729 18.912 17.324 14.656 12.398 10.154 6.757
 42 GIBBSITE AL+3+3H2O-3H+
 1.0 3.0 -3.0 0.0 0.0 0.0 0.0 1.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0
 9.525 7.964 6.693 5.651 4.786 4.058 3.434 2.393 1.459 0.336 -1.976
 43 GROSSULAR 3CA+++2AL+3+3H4SiO4-12H+
 1.0 6.0 -12.0 0.0 0.0 0.0 0.0 2.0 3.0 0.0 0.0 0.0 0.0 3.0 0.0 0.0 0.0
 58.879 52.140 46.334 41.383 37.147 33.492 30.302 24.920 20.233 15.173 6.258
 44 GYPSUM CA+++SO4--+2H2O
 1.0 2.0 0.0 0.0 1.0 0.0 0.0 0.0 1.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0
 -4.442 -4.443 -4.522 -4.667 -4.865 -5.098 -5.373 -6.058 -7.015 -8.559 -12.158
 45 HALITE NA++CL-
 1.0 0.0 0.0 1.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 1.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0
 1.518 1.609 1.639 1.630 1.593 1.535 1.456 1.236 0.899 0.319 -1.093
 46 HEDENBERGITE CA+++FE+++2H4SiO4-2H2O-4H+
 1.0 -2.0 -4.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 1.0 0.0 1.0 0.0 0.0 2.0 0.0 0.0 0.0
 21.457 19.441 17.625 16.045 14.675 13.486 12.444 10.691 9.185 7.602 4.890
 47 HEMATITE -2.75H+-0.25HS-+2H2O+0.25SO4--+2FE++
 1.0 2.0 -2.750 0.0 0.250 -0.250 0.0 0.0 0.0 0.0 2.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0
 20.058 17.657 15.600 13.847 12.341 11.033 9.881 7.907 6.156 4.267 1.049
 48 JADEITE NA++AL+3+2H4SiO4-2H2O-4H+
 1.0 -2.0 -4.0 0.0 0.0 0.0 0.0 1.0 0.0 1.0 0.0 0.0 0.0 2.0 0.0 0.0 0.0
 10.039 8.724 7.551 6.541 5.679 4.944 4.311 3.255 2.306 1.127 -1.481
 49 KALSILITE K++AL+3+H4SiO4-2H2O-4H+
 1.0 -2.0 -4.0 0.0 0.0 0.0 0.0 1.0 0.0 0.0 0.0 1.0 0.0 1.0 0.0 0.0 0.0
 12.929 11.259 9.828 8.613 7.579 6.691 5.921 4.622 3.466 2.128 -0.507
 50 KAOLINITE 2AL+3+2H4SiO4+H2O-6H+
 1.0 1.0 -6.0 0.0 0.0 0.0 0.0 2.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 2.0 0.0 0.0 0.0
 9.738 7.434 5.466 3.808 2.409 1.218 0.189 -1.549 -3.161 -5.220 -9.796
 51 LAUMONTITE CAAL2Si4O12.4H2O+8H+=CA+++2AL3++4H4SiO4
 1.0 0.0 -8.0 0.0 0.0 0.0 0.0 2.0 1.0 0.0 0.0 0.0 0.0 4.0 0.0 0.0 0.0
 17.019 14.155 11.612 9.434 7.582 6.005 4.648 2.388 0.358 -2.168 -7.784
 52 LIME CA+++H2O-2H+
 1.0 1.0 -2.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 1.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0
 35.701 32.602 29.978 27.743 25.822 24.155 22.693 20.241 18.225 16.418 14.321
 53 MAGNESITE MG+++CO3--
 1.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 1.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 1.0 0.0 0.0 0.0 0.0
 3.118 2.436 1.802 1.230 0.710 0.230 -0.221 -1.087 -2.008 -3.225 -5.706
 54 MAGNESITE-HYD 5MG+++4CO3--+6H2O-2H+
 1.0 6.0 -2.0 0.0 0.0 0.0 4.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 5.0 0.0 0.0 0.0 0.0
 -6.230 -9.760 -13.190 -16.540 -19.620 -22.650 -25.660 -31.700 -38.190 -46.150 -59.950
 55 MAGNETITE -5.75H+-0.25HS-+0.25SO4--+3H2O+3FE++
 1.0 3.0 -5.750 0.0 0.250 -0.250 0.0 0.0 0.0 0.0 3.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0
 31.779 27.991 24.758 22.008 19.651 17.608 15.814 12.758 10.079 7.241 2.527
 56 MICROCLINE_MAX KALSI3O8+4H++4H2O=K++AL3++3H4SiO4
 1.0 -4.0 -4.0 0.0 0.0 0.0 0.0 1.0 0.0 0.0 0.0 1.0 0.0 3.0 0.0 0.0 0.0
 0.451 0.085 -0.348 -0.759 -1.123 -1.439 -1.712 -2.181 -2.667 -3.467 -5.751

57 MUSCOVITE $KAl_3Si_3O_{10}(OH)_2 + 10H^+ = K^+ + 3Al^{3+} + 3H_4SiO_4$

1.0 0.0 -10.0 0.0 0.0 0.0 0.0 3.0 0.0 0.0 0.0 1.0 0.0 3.0 0.0 0.0 0.0 0.0
18.262 14.570 11.397 8.708 6.425 4.473 2.779 -0.092 -2.738 -6.043 -13.186

58 PARAGONITE $Na^+ + 3Al^{3+} + 3H_4SiO_4 - 10H^+$

1.0 0.0 -10.0 0.0 0.0 0.0 0.0 3.0 0.0 1.0 0.0 0.0 0.0 3.0 0.0 0.0 0.0 0.0
22.693 18.481 14.879 11.835 9.255 7.051 5.143 1.930 -0.976 -4.495 -11.870

59 PERICLASE $Mg^{2+} + H_2O - 2H^+$

1.0 1.0 -2.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 1.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0
23.887 21.479 19.439 17.710 16.230 14.949 13.828 11.947 10.378 8.897 6.924

60 PHLOGOPITE $K^+ + 3Mg^{2+} + Al^{3+} + 3H_4SiO_4 - 10H^+$

1.0 0.0 -10.0 0.0 0.0 0.0 0.0 1.0 0.0 0.0 0.0 1.0 3.0 3.0 0.0 0.0 0.0 0.0
43.203 38.229 33.906 30.225 27.088 24.395 22.060 18.149 14.751 11.004 4.065

61 PREHNITE $2Ca^{2+} + 2Al^{3+} + 3H_4SiO_4 - 10H^+$

1.0 0.0 -10.0 0.0 0.0 0.0 0.0 2.0 2.0 0.0 0.0 0.0 0.0 3.0 0.0 0.0 0.0 0.0
38.124 33.284 29.094 25.522 22.472 19.848 17.564 13.713 10.313 6.473 -0.822

62 PYRITE $FeS_2 + H_2O = Fe^{2+} + 1.75HS^- + 0.25SO_4^{2-} + 0.25H^+$

1.0 -1.0 0.250 0.0 0.250 1.750 0.0 0.0 0.0 0.0 1.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0
-26.530 -24.705 -23.326 -22.261 -21.436 -20.806 -20.340 -19.838 -19.911 -20.819 -24.073

63 PYROPHYLITE $2Al^{3+} + 3H_4SiO_4 - 4H_2O - 6H^+$

1.0 -4.0 -6.0 0.0 0.0 0.0 0.0 2.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 4.0 0.0 0.0 0.0 0.0
2.614 1.064 -0.389 -1.669 -2.777 -3.733 -4.567 -5.997 -7.372 -9.262 -13.807

64 PYRRHOTITE $Fe^{2+} + HS^- - H^+$

1.0 0.0 -1.0 0.0 0.0 1.0 0.0 0.0 0.0 0.0 1.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0
-3.668 -3.764 -3.921 -4.104 -4.303 -4.514 -4.740 -5.254 -5.918 -6.949 -9.299

65 QUARTZ $SiO_2 + 2H_2O = H_4SiO_4$

1.0 -2.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 1.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0
-4.502 -3.999 -3.628 -3.335 -3.095 -2.893 -2.718 -2.427 -2.194 -2.011 -1.909

66 SANIDIN_HI $K^+ + Al^{3+} + 3H_4SiO_4 - 4H_2O - 4H^+$

1.0 -4.0 -4.0 0.0 0.0 0.0 0.0 1.0 0.0 0.0 0.0 1.0 0.0 3.0 0.0 0.0 0.0 0.0
1.828 1.284 0.701 0.162 -0.314 -0.727 -1.087 -1.700 -2.303 -3.200 -5.564

67 SEPIOLITE $4Mg^{2+} + 6H_4SiO_4 - H_2O - 8H^+$

1.0 -1.0 -8.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 4.0 6.0 0.0 0.0 0.0 0.0
33.751 31.016 28.458 26.250 24.385 22.816 21.494 19.377 17.587 15.425 10.475

68 SIDERITE $Fe^{2+} + CO_3^{2-}$

1.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 1.0 0.0 0.0 0.0 1.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0
-10.367 -10.542 -10.852 -11.241 -11.670 -12.086 -12.538 -13.644 -15.191 -18.243 -24.569

69 SILICA_AMORPHOUS $H_4SiO_4 - 2H_2O$

1.0 -2.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 1.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0
-2.994 -2.714 -2.507 -2.341 -2.202 -2.083 -1.979 -1.810 -1.683 -1.601 -1.598

70 SYLVITE $K^+ + Cl^-$

1.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 1.0 0.0 0.0 0.0 1.0 0.0 0.0
0.579 0.895 1.105 1.242 1.323 1.359 1.358 1.254 0.998 0.488 -0.811

71 TALC $3Mg^{2+} + 4H_4SiO_4 - 6H^+ - 4H_2O$

1.0 -4.0 -6.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 3.0 4.0 0.0 0.0 0.0 0.0
24.067 21.567 19.244 17.213 15.459 13.945 12.630 10.431 8.521 6.371 2.182

72 TOPAZ $-6H^+ + 2Al^{3+} + 3H_4SiO_4 + 2H_2O$

1.0 2.0 -6.0 0.0 0.0 0.0 0.0 2.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 1.0 0.0 0.0 0.0 0.0

```

-26.775 -26.235 -25.719 -25.227 -24.758 -24.307 -23.888 -23.190 -22.827 -23.243 -26.394
73 TREMOLITE 2CA+++5MG+++8H4SI04-8H2O-14H+
1.0 -8.0 -14.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 2.0 0.0 0.0 0.0 5.0 8.0 0.0 0.0 0.0 0.0
68.378 61.680 55.591 50.296 45.727 41.776 38.333 32.565 27.597 22.230 12.507
74 WAIRAKITE CA+++2AL+3+4H4SI04-2H2O-8H+
1.0 -2.0 -8.0 0.0 0.0 0.0 0.0 2.0 1.0 0.0 0.0 0.0 0.0 4.0 0.0 0.0 0.0 0.0
22.269 18.564 15.292 12.473 10.053 7.966 6.149 3.087 0.376 -2.739 -8.875
75 WOLLASTONITE CA+++H4SI04-H2O-2H+
1.0 -1.0 -2.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 1.0 0.0 0.0 0.0 0.0 1.0 0.0 0.0 0.0 0.0
14.855 13.625 12.528 11.575 10.751 10.036 9.410 8.361 7.477 6.597 5.225
76 ZOISITE 2CA+++3AL+3+3H4SI04+H2O-13H+
1.0 1.0 -13.0 0.0 0.0 0.0 0.0 3.0 2.0 0.0 0.0 0.0 0.0 3.0 0.0 0.0 0.0 0.0
51.052 43.967 37.906 32.759 28.366 24.582 21.281 15.700 10.780 5.312 -4.738

```

付録 D

その他のデータ

H₂CO₃ の活動度係数表 (NaCl 当量濃度と温度 (°C) の関数)

塩濃度	0.	25.	50.	100.	150.	200.	250.	270.	300.	350.C
0.m	1.	1.	1.	1.	1.	1.	1.	1.	1.	1.
1.m	1.3	1.27	1.24	1.2	1.19	1.23	1.34	1.42	1.5	1.58
2.m	1.65	1.57	1.5	1.44	1.4	1.47	1.67	1.83	2.	2.2
3.m	2.1	1.93	1.8	1.74	1.7	1.74	1.86	2.03	2.29	2.59

補正值 B° の温度に関する表

0.	25.	50.	100.	150.	200.	250.	270.	300.	350.C
0.038	0.041	0.043	0.046	0.047	0.047	0.034	0.015	0.	0.

付録 E

計算データの与え方の例

より右に説明を入れた。ただし実際のファイルではこのようなコメントは受け付けない。計算によっては不要なデータの行であっても、その行を削除してはいけない。また行の順番を入れ替えてもいけない。説明のために行間を開けてあるが、実際のファイルでは行間を開けてはいけない。:より左は何を書いても読み飛ばされる。したがってここにコメントを入れてもよい。どのデータ欄も空白にしてはいけない。

以下のデータセットを複数個連結して一つのファイルにして一度に実行することができる。

Takinoue A-1 # 計算のタイトル。実際の計算には関係しない。

pH:9.06 #pH 測定値

pH_temp(C):25.0 #pH を測定したときの温度 (摂氏)

density:1.0 # 溶液の密度 (次に与える単位によっては必要ない。希薄であれば 1 としてよい)

unit:mg/l # 次の行から入れる分析値の単位。ppm mg/l mg/kg mol/l meq/l mol/kg のいずれか。

Cl-:629.2 # 分析値のないところは 0 を入れる。空白は不可。

SO4-:69.5

HS-:0 # 独立成分の他に補助成分がある場合、分析値のある成分のところに入力、他は値がなければ 0 を入れる。

H2S:1.7 # 化学種に分配された値が報告されたデータを使う場合それぞれ該当する
ところにその値を記入すると、しかるべき単位換算をした後合算される。

CO3⁻:26.7

HCO3⁻:0

H2CO3:0

Al⁺⁺⁺:0.629

Ca⁺⁺:40.7

Na⁺:429

Fe⁺⁺:0.125

K⁺:59.0

Mg⁺⁺:0.01

H4SiO4:0

SiO2:551.0

H3BO3:0

B⁺:0

Li⁺:0

F⁻:0

NH3:0

target_temp(C):233.5 # 化学種組成推定を行う地下の温度を記入する。選択0お
よび2のときは無視されるが、その場合も空白にしてはいけない。

vapour_fraction:0.133 # 蒸気分率を入れる。蒸気を合算しない場合は0にする。

CO2(mmol/kg)in steam:27.56 # 蒸気 (正確には H₂O)1kg 中の CO₂ ガスのモル数をミリモルで与える .

H₂S(mmol/kg)in steam:5.56 # 蒸気 (正確には H₂O)1kg 中の H₂S ガスのモル数をミリモルで与える . 蒸気分率を 0 とした場合もここを空白にしてはいけない .

flg_act_H₂O:1 # 溶媒 H₂O の活動度の推定モデルの選択

0: 1 と置く .

1: 式 3.29による .

flg_act_neutral:0 # 中性化学種の活動度係数の推定モデルの選択

0:1 とする .

1: 等当量の NaCl 溶液中の溶存 CO₂ に等しいとする .

flg_act_ionic:0 # 電荷を持つ化学種の活動度の推定モデルの選択

0: 拡張 Debye-Huckel 式 3.19による .

1: Davies 式 3.20による .

flg_alkalinity:0 # アルカリ度の扱い (未実装)

flg_list:0 # 計算で利用した熱力学データのリストを最初に打ち出すか否かの選択 .

0: 出力しない .

1: 出力する .

mode:1 # 計算の選択 0 1 2 から選択 . 3.1節参照 .

注意

熱水には含まれず蒸気中に含まれる成分を扱うとき , 熱水中の当該成分の欄を 0 にするとエラーとなる . その代わりに , 計算に支障のない程度の小さな値 , 例えば $1.0e-14$ 等を入れておくことでこのエラーは回避される .

付録 F

実行結果例

付録 Eの例を用いた計算結果出力 .

```
*****
*   Geochemical calculation   *
*         PECSC start         *
*   wait a minute please     *
*****
```

TITLE : Takinoue A-1

OPTION: 1

```
*****
*   Chemical speciation     *
* at the sampling temperature *
*                             *
*****
```

```
-----
iteration monitor at 25.00C
-----
loop 0 sqrt(ionic strength) 1.531794e-01
loop 1 sqrt(ionic strength) 1.531982e-01
loop 2 sqrt(ionic strength) 1.531984e-01
loop 3 sqrt(ionic strength) 1.531984e-01
```

TITLE : Takinoue A-1

```
-----
pH= 9.06 at 25.00 ionic strength= 2.347e-02
```

cation= 2.206e-02 anion=-2.160e-02

```

-----
spec      z    dnb  act.c  molality  activity  total moles in 1 kg H2O
H2O      0.0  0.0                9.992e-01  5.551e+01
H+       1.0  9.0  0.885  9.838e-10  8.710e-10 -1.681e-03
Cl-     -1.0  3.0  0.857  1.775e-02  1.521e-02  1.778e-02
SO4--   -2.0  4.0  0.550  6.466e-04  3.556e-04  7.248e-04
HS-     -1.0  3.5  0.860  4.961e-05  4.266e-05  4.997e-05
CO3--   -2.0  5.4  0.569  3.290e-05  1.871e-05  4.457e-04
Al+++    3.0  9.0  0.328  5.137e-19  1.686e-19  2.335e-05
Ca++    2.0  6.0  0.576  9.564e-04  5.510e-04  1.017e-03
Na+     1.0  4.0  0.863  1.863e-02  1.607e-02  1.869e-02
Fe++    2.0  6.0  0.576  2.134e-06  1.230e-06  2.242e-06
K+      1.0  3.0  0.857  1.507e-03  1.291e-03  1.512e-03
Mg++    2.0  6.5  0.582  3.864e-07  2.250e-07  4.121e-07
H4SiO4  0.0  0.0  1.000  7.221e-03  7.221e-03  9.187e-03
OH-     -1.0  3.5  0.860  1.365e-05  1.174e-05
H2S     0.0  0.0  1.000  3.631e-07  3.631e-07
HCO3-   -1.0  5.4  0.870  3.914e-04  3.404e-04
Al(OH)++ 2.0  5.4  0.569  3.482e-15  1.980e-15
Al(OH)2+ 1.0  5.4  0.870  1.892e-11  1.645e-11
Al(OH)4- -1.0  4.5  0.865  2.335e-05  2.021e-05
CaCO3aq 0.0  0.0  1.000  1.711e-05  1.711e-05
CaHCO3+ 1.0  6.0  0.873  3.651e-06  3.186e-06
Ca(OH)+ 1.0  6.0  0.873  1.819e-07  1.588e-07
CaSO4aq 0.0  0.0  1.000  4.001e-05  4.001e-05
Fe(OH)+ 1.0  5.0  0.868  1.074e-07  9.321e-08
Fe(OH)2 0.0  0.0  1.000  6.153e-10  6.153e-10
FeSO4aq 0.0  0.0  1.000  4.373e-30  4.373e-30
H2SiO4-2 -2.0  5.4  0.569  3.924e-06  2.231e-06
H3SiO4- -1.0  4.0  0.863  1.962e-03  1.693e-03
H2CO3   0.0  0.0  1.000  6.793e-07  6.793e-07
HSO4-   -1.0  4.5  0.865  3.498e-11  3.027e-11
KCl1aq  0.0  0.0  1.000  8.775e-07  8.775e-07
KSO4-   -1.0  5.4  0.870  3.738e-06  3.251e-06
MgCO3aq 0.0  0.0  1.000  4.020e-09  4.020e-09
MgHCO3+ 1.0  4.0  0.863  1.043e-09  9.000e-10
Mg(OH)+ 1.0  6.5  0.875  4.675e-10  4.091e-10
MgSO4aq 0.0  0.0  1.000  2.010e-08  2.010e-08
NaCl1aq 0.0  0.0  1.000  2.872e-05  2.872e-05
NaCO3-  -1.0  5.4  0.870  3.457e-27  3.007e-27
NaHCO3aq 0.0  0.0  1.000  2.619e-36  2.619e-36
NA2CO3aq 0.0  0.0  1.000  4.832e-29  4.832e-29
NaSO4-  -1.0  5.4  0.870  3.448e-05  3.000e-05
HCl1aq  0.0  0.0  1.000  1.052e-17  1.052e-17

```

```

*****
*   intermediate result   *
*   system bulk composition *
*                           *
*****

```

```

Vapor fraction =    0.133
CO2 =   27.560 mmol/kg steam      H2S =    5.560 mmol/kg steam
  H2O 5.551e+01
  H+  6.613e-03
  Cl- 1.541e-02
  SO4-- 6.284e-04
  HS-  7.828e-04
  CO3-- 4.052e-03
  Al+++ 2.025e-05
  Ca++  8.820e-04
  Na+  1.621e-02
  Fe++  1.944e-06
  K+   1.311e-03
  Mg++  3.573e-07
  H4SiO4 7.965e-03
  H3BO3 0.000e+00
  Li+  0.000e+00
  F-   0.000e+00
  NH3  0.000e+00

```

```

*****
*   Chemical speciation   *
*   at the target temperature *
*                           *
*****

```

```

-----
iteration monitor at 233.50C
-----

```

```

loop 0 sqrt(ionic strength) 1.410273e-01 pH 7.2 nw 9.999411e-01
loop 1 sqrt(ionic strength) 1.381291e-01 pH 7.1 nw 9.999314e-01
loop 2 sqrt(ionic strength) 1.386937e-01 pH 7.1 nw 9.999314e-01
loop 3 sqrt(ionic strength) 1.386488e-01 pH 7.1 nw 9.999313e-01
loop 4 sqrt(ionic strength) 1.386471e-01 pH 7.1 nw 9.999313e-01
loop 5 sqrt(ionic strength) 1.386470e-01 pH 7.1 nw 9.999313e-01
loop 6 sqrt(ionic strength) 1.386470e-01 pH 7.1 nw 9.999313e-01

```

```

TITLE : Takinoue A-1
-----

```

pH= 7.08 at 233.5C ionic strength= 1.922e-02

cation= 1.853e-02 anion=-1.813e-02

```

-----
spec      z    dhb  act.c  molality  activity  total moles in 1 kg H2O
H2O      0.0  0.0           9.992e-01  5.551e+01
H+       1.0  9.0  0.820  1.020e-07  8.357e-08  6.614e-03
Cl-     -1.0  3.0  0.776  1.530e-02  1.187e-02  1.542e-02
SO4--   -2.0  4.0  0.378  3.648e-04  1.377e-04  6.284e-04
HS-     -1.0  3.5  0.781  3.875e-04  3.025e-04  7.829e-04
CO3--   -2.0  5.4  0.399  2.494e-07  9.952e-08  4.052e-03
Al+++    3.0  9.0  0.165  1.781e-20  2.930e-21  2.025e-05
Ca++    2.0  6.0  0.408  5.244e-04  2.139e-04  8.821e-04
Na+     1.0  4.0  0.785  1.601e-02  1.257e-02  1.621e-02
Fe++    2.0  6.0  0.408  4.563e-07  1.861e-07  1.944e-06
K+      1.0  3.0  0.776  1.279e-03  9.930e-04  1.311e-03
Mg++    2.0  6.5  0.415  8.371e-08  3.475e-08  3.573e-07
H4SiO4  0.0  0.0  1.000  7.787e-03  7.787e-03  7.966e-03
OH-     -1.0  3.5  0.781  1.213e-04  9.466e-05
H2S     0.0  0.0  1.000  3.954e-04  3.954e-04
HCO3-   -1.0  5.4  0.796  1.289e-03  1.026e-03
Al(OH)++ 2.0  5.4  0.399  6.873e-13  2.743e-13
Al(OH)2+ 1.0  5.4  0.796  1.807e-08  1.438e-08
Al(OH)4- -1.0  4.5  0.789  2.023e-05  1.596e-05
CaCO3aq 0.0  0.0  1.000  1.109e-05  1.109e-05
CaHCO3+ 1.0  6.0  0.800  1.595e-04  1.276e-04
Ca(OH)+ 1.0  6.0  0.800  3.358e-05  2.687e-05
CaSO4aq 0.0  0.0  1.000  1.535e-04  1.535e-04
Fe(OH)+ 1.0  5.0  0.793  1.643e-07  1.302e-07
Fe(OH)2 0.0  0.0  1.000  1.324e-06  1.324e-06
FeSO4aq 0.0  0.0  1.000  2.563e-31  2.563e-31
H2SiO4-2 -2.0  5.4  0.399  3.612e-09  1.441e-09
H3SiO4- -1.0  4.0  0.785  1.782e-04  1.399e-04
H2CO3   0.0  0.0  1.000  2.593e-03  2.593e-03
HSO4-   -1.0  4.5  0.789  1.649e-06  1.301e-06
KClaq   0.0  0.0  1.000  4.675e-06  4.675e-06
KSO4-   -1.0  5.4  0.796  2.678e-05  2.131e-05
MgCO3aq 0.0  0.0  1.000  7.111e-10  7.111e-10
MgHCO3+ 1.0  4.0  0.785  1.190e-08  9.337e-09
Mg(OH)+ 1.0  6.5  0.804  1.461e-07  1.174e-07
MgSO4aq 0.0  0.0  1.000  1.149e-07  1.149e-07
NaClaq  0.0  0.0  1.000  1.155e-04  1.155e-04
NaCO3-  -1.0  5.4  0.796  1.571e-29  1.251e-29
NaHCO3aq 0.0  0.0  1.000  1.045e-36  1.045e-36
NA2CO3aq 0.0  0.0  1.000  1.572e-31  1.572e-31
NaSO4-  -1.0  5.4  0.796  8.161e-05  6.494e-05
HClaq   0.0  0.0  1.000  2.857e-09  2.857e-09

```

```

*****
*                                     *
*   saturation index                 *
*                                     *
*   at 233.5C                       *
*                                     *
*****

```

ACTINOLITE	20.700	ALBITE	0.835	ALBITE_HI	0.310
ALBITE_LOW	0.835	ALUNITE	-14.003	ANALCIME	0.388
ANDALUSITE	-1.450	ANDRADITE	21.875	ANHYDRITE	0.457
ANNITE	9.870	ANORTHITE	1.659	ANTHOPHYLLITE	0.408
ANTIGOLITE	0.813	ARAGONITE	1.234	BOEHMITE	-0.765
BRUCITE	-2.122	CALCITE	1.403	CHALCEDONY	-0.002
CHRYSOTILE	0.242	CLINOCHLORE_14A	2.483	CLINOCHLORE_7A	-0.012
CLINOZOISITE	4.360	CORDIERITE-HYDRATED	-2.781	CORDIERITE	-3.833
CORUNDUM	-2.096	CRISTOBALITE	-0.120	CRISTOBALITE_A	-0.120
CRISTOBALITE_B	-0.305	DIASPORE	-0.551	DIOPSIDE	2.371
DOLOMITE	0.605	DOLOMITE-ORDERED	0.606	DOLOMITE-DISORDERED	-0.055
ENSTATITE	-0.505	EPIDOTE	8.575	EPIDOTE_ORDER	8.547
FAYALITE	4.928	K-FELDSPAR	0.921	FERROSILITE	2.529
FORSTERITE	-1.837	GIBBSITE	-1.074	GROSSULAR	4.763
GYPSUM	-0.882	HALITE	-4.857	HEDENBERGITE	4.021
HEMATITE	-0.814	JADEITE	-0.967	KALSILITE	-1.184
KAOLINITE	-0.209	LAUMONTITE	2.406	LIME	-8.370
MAGNESITE	-12.778	MAGNESITE-HYD	-15.214	MAGNETITE	9.467
MICROCLINE_MAX	0.938	MUSCOVITE	1.686	PARAGONITE	0.948
PERICLASE	-4.179	PHLOGOPITE	2.672	PREHNITE	4.608
PYRITE	4.184	PYROPHYLITE	-0.142	PYRRHOTITE	2.497
QUARTZ	0.157	SANIDIN_HI	0.538	SEPIOLITE	-4.049
SIDERITE	0.834	SILICA_AMORPHOUS	-0.388	TALC	2.506
TOPAZ	22.174	TREMOLITE	8.368	WAIRAKITE	2.175
WOLLASTONITE	0.617	ZOISITE	4.343		