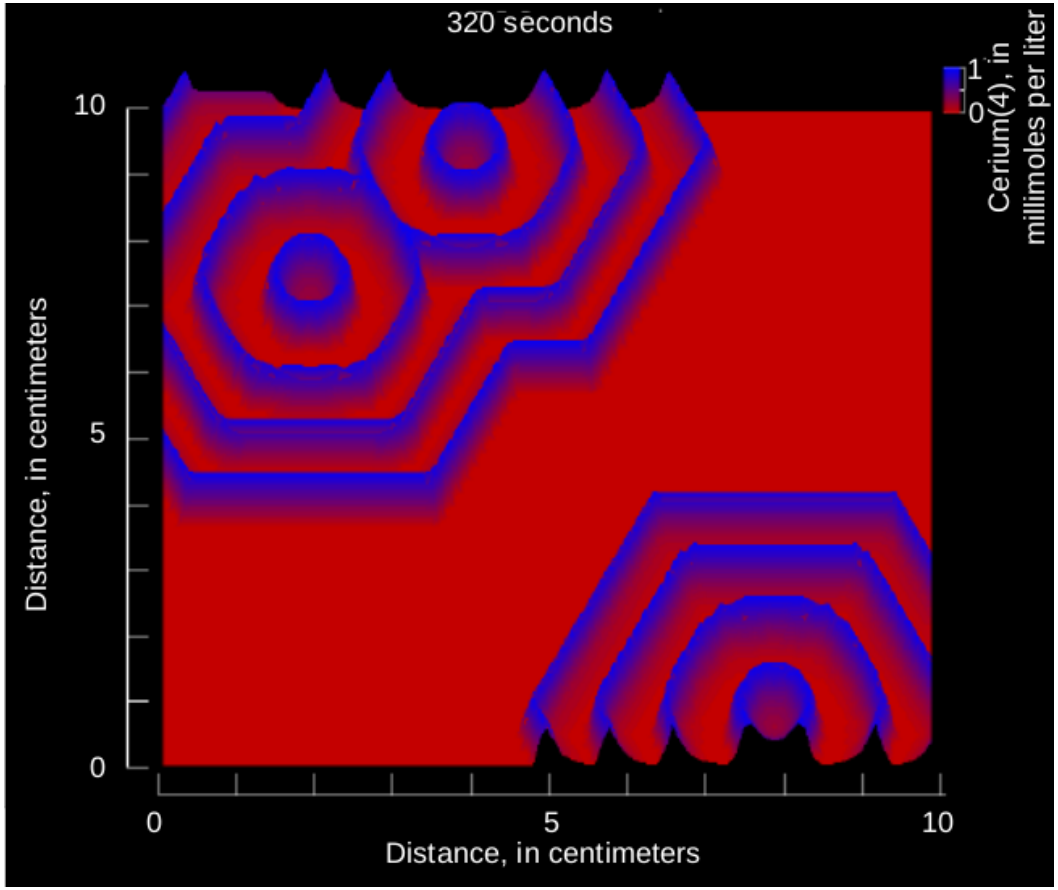
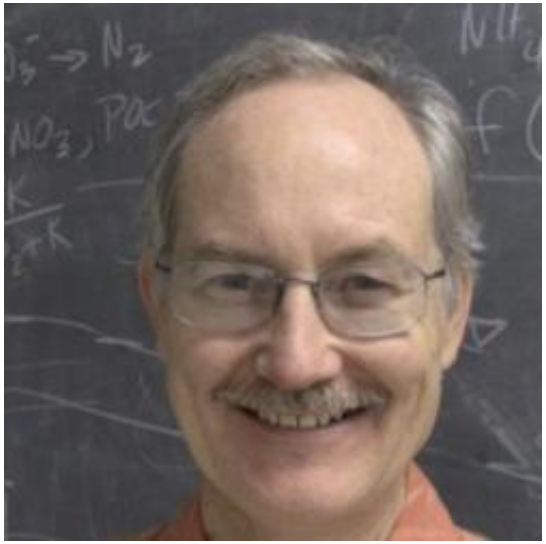
PHREEQC: возможности и примеры



Общая информация



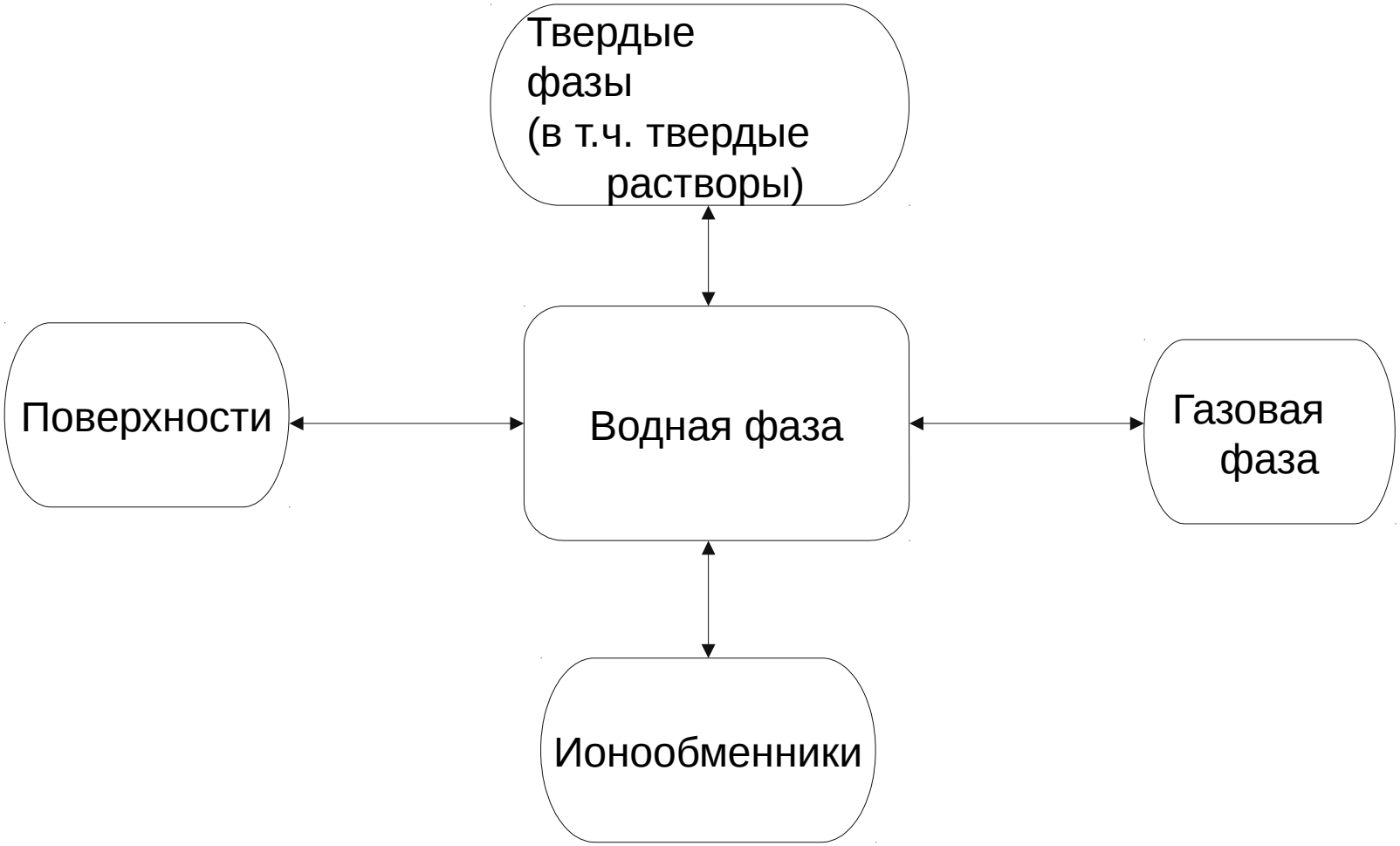
David L. Parkhurst

PhreeqC ≡

- pH-REdox-EQuilibrium
- PhreeqC ← PhreeqE (1980)
- Основной объект – водные растворы
- Функции:

  1) расчет химических и фазовых равновесий;
  2) расчет кинетики реакций;
  3) 1D диффузия;
  4) Инверсное геохимическое моделирование (inverse modeling).

Общая информация



Логика расчёта напоминает постановку реального эксперимента.

Схема работы

```
SOLUTION 1
        units mol/kgw
        -water 1
        Na 0.5
        Cl 16.5
        Ca 8
```

Блок - ключевое слово и некоторая информация под ним: добавление реагентов, указание типа процесса или каких-либо его параметров

- (T, p), термодинамические величины и прочее.
- Примеры ключевых слов:
- SOLUTION, REACTION_TEMPERATURE;
- SOLUTION_SPECIES, PHASES, PITZER.

О базах данных

```
SOLUTION_MASTER_SPECIES
#
#element species                alk   gfw                    gfw_element
#
E        e-                     0.00  0.000000               0.000549
O        H2O                    0.00  18.015280              15.999400
H        H+                     0.00  1.007391               1.007940
Ca       Ca+2                   0.00  40.076903              40.078000
Cl       Cl-                    0.00  35.453549              35.453000
K        K+                     0.00  39.097751              39.098300
Mg       Mg+2                   0.00  24.303903              24.305000
Na       Na+                    0.00  22.989221              22.989769
S        SO4-2                  0.00  96.063697              32.065000
Li       Li+                    0.00  6.940                  6.941
<...>

PHASES

####### Solid Species ########
Anhydrite
        1 Ca(SO4) =  +1.00 Ca+2 +1.00 SO4-2
        log_k     -4.420
        # datatype: LOGK298, datatype si unit: -
        # internally calculated, calculation mode: CR
        # datatype category: R (Reaction Data)
        # evaluation data quality, data class, data source: -1, -1, -1
        # ref. state data
        #   DFG298 = -1322039.785727 J mol-1, calculation mode CRLOGK
        #   DFH298 = -, NotYetDetermined
<...>

############### PITZER BLOCK ##############################################
PITZER
-redox  FALSE
-macinnes FALSE

############### all beta0 values ##########################################
-B0
Ca+2                    Cl-                     0.3065449714743 523608.18638425 2228.557995242 -4.1971890564676 0.06
-22971638.598298
        # datatype: IPT, datatype si unit: -
```

1) thereda.de
2) базы, поставляемые вместе с программой
3) результаты работы внутри лаборатории

Химические равновесия в растворе

```
SOLUTION 1
    -water    1          # kg
    -units      mol/kgw
    Mg 1
    S 1
    pH 7 charge
```

```
----------------------------Description of solution----------------------------

                                       pH  =   6.633      Charge balance
                                       pe  =   4.000
                          Activity of water  =   0.981
                   Ionic strength (mol/kgw)  =   4.000e+00
                        Mass of water (kg)   =   1.000e+00
                   Total alkalinity (eq/kg)  =   0.000e+00
                      Total carbon (mol/kg)  =   0.000e+00
                         Total CO2 (mol/kg)  =   0.000e+00
                           Temperature (°C)  =  25.00
                    Electrical balance (eq)  =  -3.333e-10
 Percent error, 100*(Cat-|An|)/(Cat+|An|)   =  -0.00
                                Iterations  =   9
                           Gamma iterations =   4
                       Osmotic coefficient  =   0.52808
                                   Total H  = 1.110169e+02
                                   Total O  = 5.950844e+01

----------------------------Distribution of species----------------------------

                                                   Unscaled  Unscaled
                                Unscaled      Log       Log       Log    mole V
   Species          Molality    Activity  Molality  Activity     Gamma   cmi/mol

   H+              5.117e-07   2.329e-07    -6.291    -6.633    -0.342      0.00
   OH-             1.501e-07   4.202e-08    -6.824    -7.377    -0.553     (0)
   H2              4.254e-25   4.254e-25   -24.371   -24.371     0.000     (0)
   H2O             5.551e+01   9.812e-01     1.744    -0.008     0.000     18.07
Mg(2)         1.000e+00
   Mg+2            1.000e+00   5.470e-02    -0.000    -1.262    -1.262     (0)
   Mg(OH)+         1.623e-06   4.650e-07    -5.790    -6.333    -0.543     (0)
S(6)          1.000e+00
   SO4-2           1.000e+00   5.470e-02    -0.000    -1.262    -1.262     (0)
   HSO4-           1.261e-06   1.173e-06    -5.899    -5.931    -0.032     (0)
```

Расчет системы соль-вода

```
SOLUTION 1
    -water    1                    # kg
    -units      mol/kgw
    K 2
    S 1
    pH 7 charge

EQUILIBRIUM_PHASES 1
    Arcanite 0 100 # 100 moles

REACTION_TEMPERATURE 1
    -5.0 105.0 in 23 steps

SELECTED_OUTPUT 1
    -reset                  false
    -file                   K2SO4.sel
    -pH                     true
    -temperature            true
    -molalities             K+ SO4-2 HSO4-
```

temp	m_K+	m_SO4-2	m_HSO4-
-5.000	7.4117e-01	3.7058e-01	4.3288e-08
0.000	8.4352e-01	4.2176e-01	6.3924e-08
5.000	9.4826e-01	4.7413e-01	9.2972e-08
10.000	1.0548e+00	5.2738e-01	1.3323e-07
15.000	1.1625e+00	5.8124e-01	1.8819e-07
20.000	1.2710e+00	6.3550e-01	2.6216e-07
25.000	1.3799e+00	6.8994e-01	3.6042e-07
30.000	1.4887e+00	7.4433e-01	4.8931e-07
35.000	1.5969e+00	7.9844e-01	6.5641e-07
40.000	1.7040e+00	8.5201e-01	8.7069e-07
45.000	1.8096e+00	9.0478e-01	1.1427e-06
50.000	1.9129e+00	9.5646e-01	1.4846e-06
55.000	2.0136e+00	1.0068e+00	1.9105e-06
60.000	2.1112e+00	1.0556e+00	2.4366e-06
65.000	2.2052e+00	1.1026e+00	3.0813e-06
70.000	2.2955e+00	1.1477e+00	3.8656e-06
75.000	2.3818e+00	1.1909e+00	4.8131e-06
80.000	2.4641e+00	1.2320e+00	5.9503e-06
85.000	2.5425e+00	1.2712e+00	7.3074e-06
90.000	2.6172e+00	1.3086e+00	8.9176e-06
95.000	2.6884e+00	1.3442e+00	1.0819e-05
100.000	2.7566e+00	1.3783e+00	1.3052e-05
105.000	2.8240e+00	1.4120e+00	1.5661e-05

China

mol/kg	Bu, Li, Zhang, Guo, Wang, Sun, Deng (2015)			
m(Li2SO4)	m(K2SO4)	Solid phase	T, K	PhreeqC
1.533	1.014	Li2SO4*K2SO4	288.15	
1.497	1.038	Li2SO4*K2SO4	288.15	
0.382	1.061	K2SO4	288.15	????
0	**1.024**	K2SO4	288.15	**0.581**
0.641	1.591	K2SO4	323.15	
0.634	1.598	K2SO4	323.15	
0.364	1.659	K2SO4	323.15	????
0	**1.642**	K2SO4	323.15	**0.956**

	Lin, Zeng, Zheng, Sang, Yu (2007)			
m(Li2SO4)	m(K2SO4)	Solid phase	T, K	PhreeqC
3.214	0	Li2SO4*H2O	273.15	3.275
3.358	0.136	Li2SO4*H2O	273.15	
3.312	0.145	Li2SO4*H2O+l	273.15	
3.163	0.213	Li2SO4*K2SO4	273.15	
1.483	0.576	Li2SO4*K2SO4	273.15	
1.437	0.574	K2SO4	273.15	
1.339	0.56	K2SO4	273.15	OK!
0	0.422	K2SO4	273.15	0.422

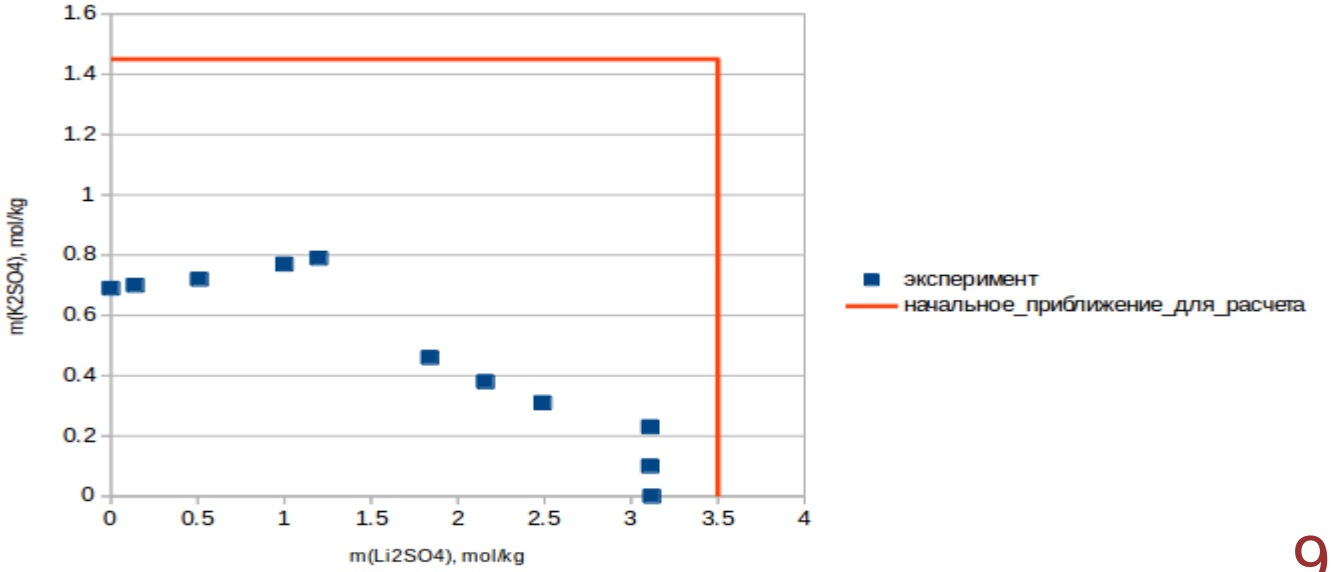
Расчет изотермического среза трехкомпонентной системы

```
SOLUTION_SPREAD
-units mol/kgw
-water 1 # kg
-temperature 25
Number          Li              K            S(6)           pH
1           7.0000          0.0000          3.5000      7 charge
2           7.0000          0.1450          3.5725      7 charge
3           7.0000          0.2900          3.6450      7 charge
<...>
19          7.0000          2.6100          4.8050      7 charge
20          7.0000          2.7550          4.8775      7 charge
21          7.0000          2.9000          4.9500      7 charge

22          0.0000          2.9000          1.4500      7 charge
23          0.3500          2.9000          1.6250      7 charge
24          0.7000          2.9000          1.8000      7 charge
<...>
40          6.3000          2.9000          4.6000      7 charge
41          6.6500          2.9000          4.7750      7 charge
42          7.0000          2.9000          4.9500      7 charge

EQUILIBRIUM_PHASES 1-42
LithiumPotassiumSulfate 0 0
Arcanite 0 0
LithiumSulfateMono 0 0

END
RUN_CELLS
-cells  1-42
```

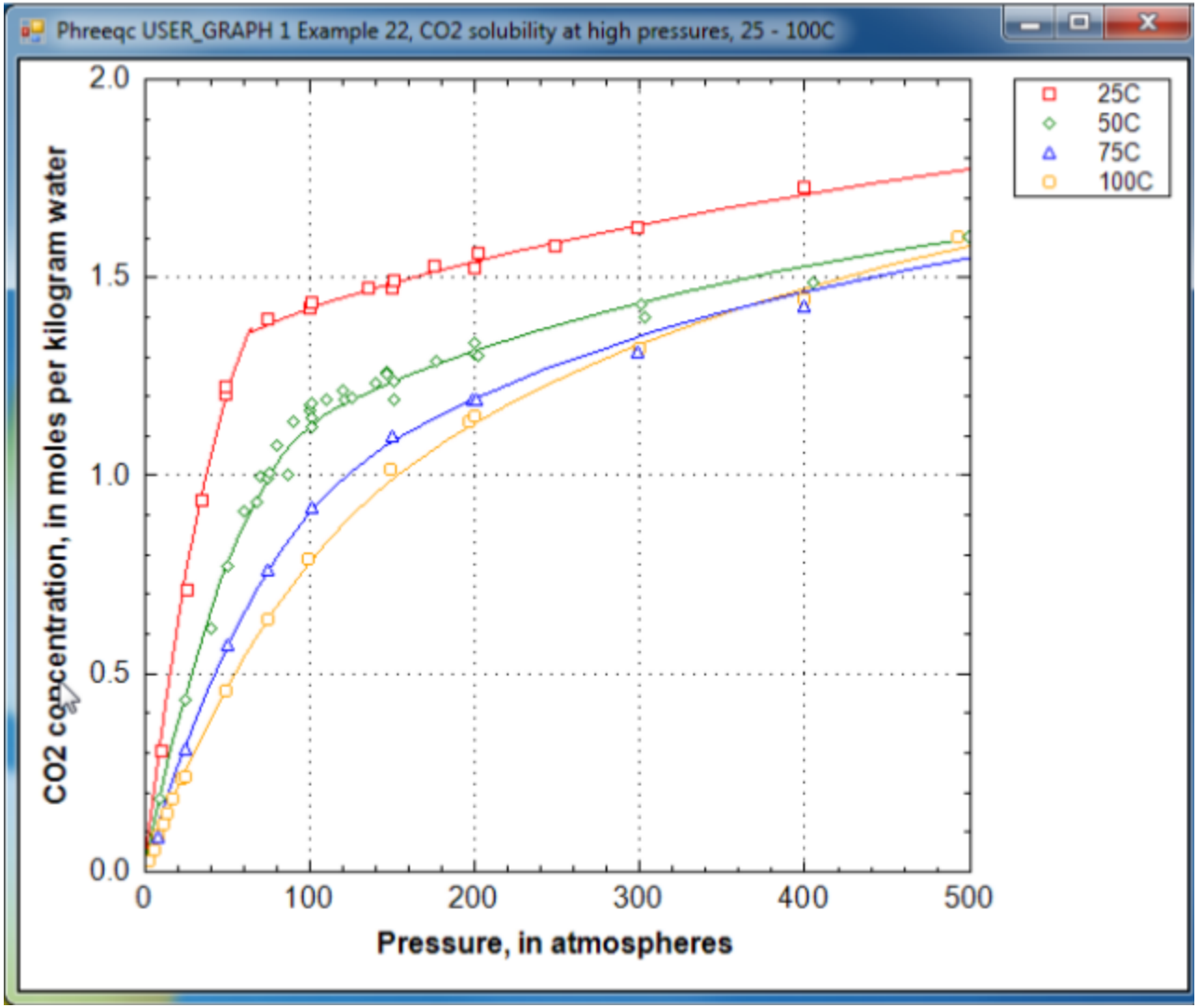


Твердые растворы и газы

Идеальные: произвольной компонентности ← Твердые растворы → Реальные: полиномы Гуггенхайма; только бинарные тв. растворы

Идеальные ← Газы (V = const или P = const) → Реальные: уравнение Пенга-Робинсона

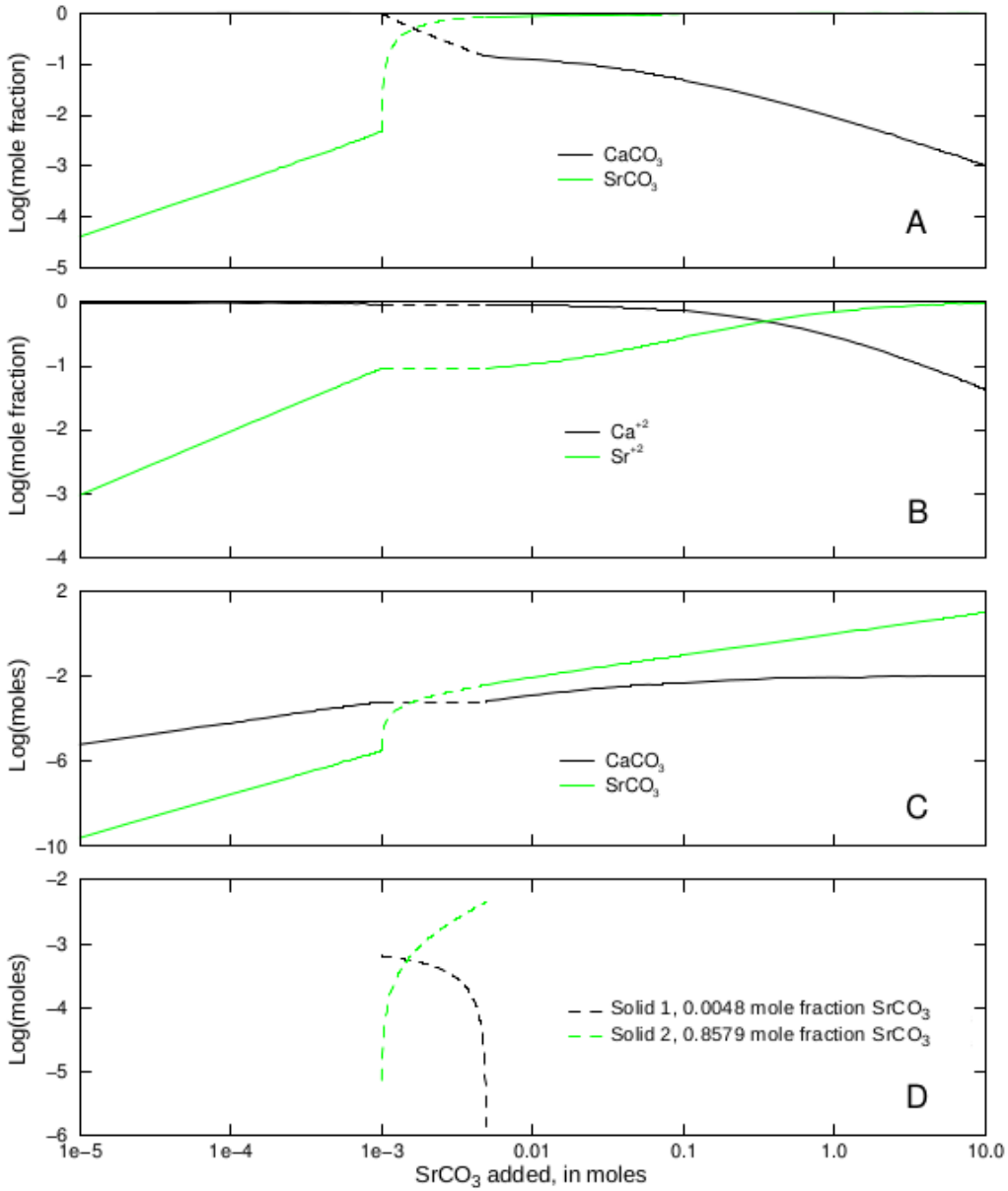
Пример: растворимость CO2 в воде



Пример: твердые растворы

```
TITLE Example 10.--Solid solution of strontianite and aragonite.
PHASES
        Strontianite
                SrCO3 = CO3-2 + Sr+2
                log_k           -9.271
        Aragonite
                CaCO3 = CO3-2 + Ca+2
                log_k           -8.336
END
SOLID_SOLUTIONS 1
        Ca(x)Sr(1-x)CO3
                -comp1   Aragonite       0
                -comp2   Strontianite    0
                -Gugg_nondim   3.43    -1.82
END
SOLUTION 1
        -units mmol/kgw
        pH 5.93 charge
        Ca      3.932
        C       7.864
EQUILIBRIUM_PHASES 1
        CO2(g) -0.01265 10
        Aragonite
SAVE solution 1
END
#
#  Total of 0.00001 to 0.005 moles of SrCO3 added
#
USE solution 1
USE solid_solution 1
REACTION 1
        SrCO3   1.0
        .005 in 500 steps
```

Пример: твердые растворы

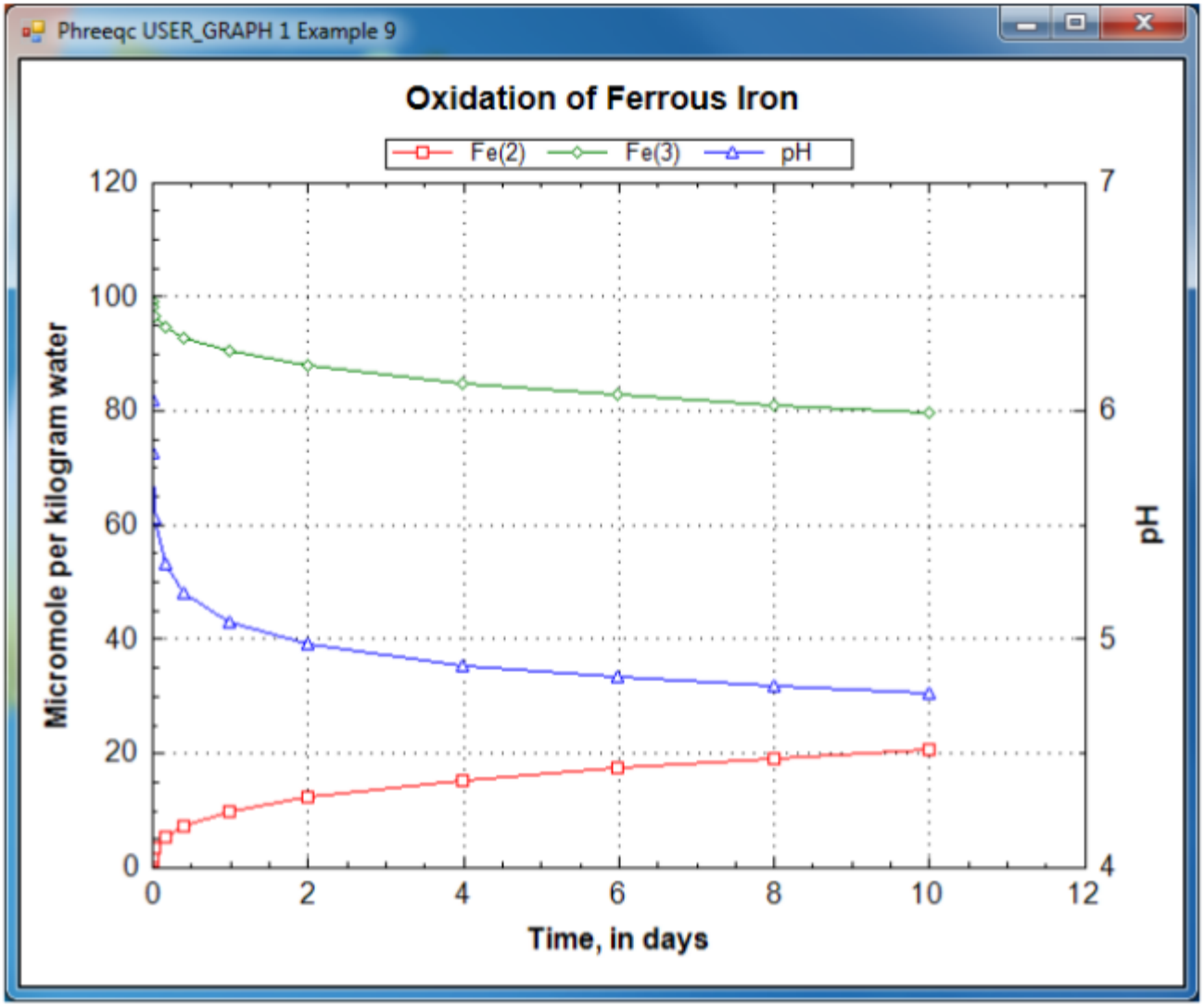


Пример: кинетика окисления Fe^{2+} атмосферным кислородом

$$\frac{dm_{Fe^{+2}}}{dt} = -\left(2.91e\text{-}9 + 1.33e12\ a^2_{OH} P_{O_2}\right) m_{Fe^{+2}}$$

```
SOLUTION 1
        pH  7.0
        pe 10.0  O2(g) -0.67
        Fe_di  0.1
        Na  10.
        Cl  10.  charge
EQUILIBRIUM_PHASES 1
        O2(g)            -0.67
RATES
Fe_di_ox
  -start
  10  Fe_di = TOT("Fe_di")
  20  if (Fe_di <= 0) then goto 200
  30  p_o2 = SR("O2(g)")
  40  moles = (2.91e-9 + 1.33e12 * (ACT("OH-"))^2 * p_o2) * Fe_di * TIME
  200 SAVE moles
  -end
KINETICS 1
Fe_di_ox
        -formula  Fe_di  -1.0  Fe_tri  1.0
        -steps 100 400 3100 10800 21600 5.04e4 8.64e4 1.728e5 1.728e5 1.728e5 1.728e5
        -step_divide 1e-4
```

Пример: кинетика окисления Fe^{2+} атмосферным кислородом



Как с этим работать?

1) GUI (Windows) – user friendly:
- построение графиков;
- подсказки;
- Notepad++ PhreeqC (Windows); то же, но ещё:
- подсветка синтаксиса;
- автодополнение
- и прочее.

2) Консольные версии – минимализм
- (Windows, Linux, MacOS).

3) Использование в сторонних программах:
- вызов модулей Phreeqc из программ на скриптовых языках;
- IPhreeqc – библиотеки для C++, C, Fortran;
- COM-модули (Windows); вызов из Visual Basic, Python, MATLAB, Excel *etc*.

Подробности

PHREEQC (Version 3)--A Computer Program for Speciation, Batch-Reaction, One-Dimensional Transport, and Inverse Geochemical Calculations

Information:

- PHREEQC Abstract
- PhreeqcRM
- IPhreeqc Modules (COM/DLL/Library) Abstract
- Phreeqcl Fact Sheet FS-031-02 (PDF)
- NEW Online Version 3 User's Guide
- User Rights Notice
- Notes for training course: Geochemistry for Groundwater Systems 2011 (Geochem2011.tgz, PowerPoint and examples, 180M)

Current Versions:

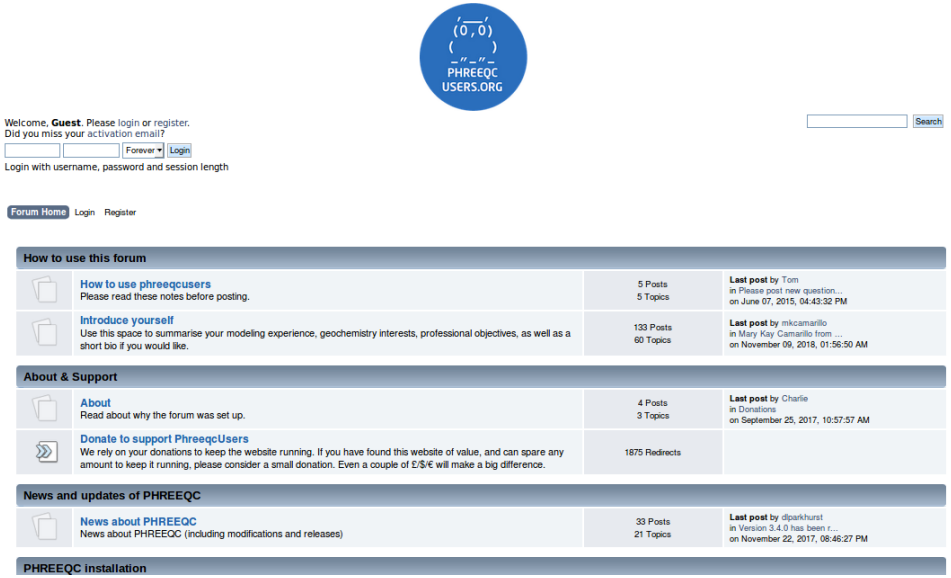
- Release notes
- Phreeqcl Readme
- PHREEQC Readme--Windows and Linux Batch Versions
- PHREEQC Readme--MacOS Batch Version For 10.7-10.12
- IPhreeqc Readme
- PhreeqcRM Readme

Other Resources:

- Discussion forum: Search for answers, ask a question
- FAQ--Frequently Asked Questions about PHREEQC and Phreeqcl
- Mail Archive--Questions and answers about PHREEQC, Phreeqcl, and Netpath
- Appelo's home page: Information, examples, and training courses
- Mike Mueller's PHREEQPY home page: Using PHREEQC in Python

Features:

wwwbrr.cr.usgs.gov/projects/GWC_coupled/phreeqc/



phreeqcusers.org (здесь можно пообщаться с Творцом)

PhreeqC: достоинства/недостатки

- +:
  - интуитивное задание входной информации;
  - много возможностей;
  - отзывчивый автор программы;
  - скорость работы;
  - открытый исходный код: при желании можно добавить другие модели;
  - гибкость (в т.ч. за счет использования BASIC-кода во многих блоках);
- – :
  - только водные растворы;
  - без корректных т/д данных практически бесполезна.