

Instructions on ETLM INTERFACE for Visual MINTEQ

(ETL(MIN)₂) version 1.0.1

Shigeyori Kosugi and Keisuke Fukushi*

Corresponding Author: * fukushi@staff.kanazawa-u.ac.jp

April 27th, 2021

Contents

Contents	1
1. What is ETL(MIN) ₂ ?	2
1.1. Version Information	2
2. Feature of ETL(MIN) ₂	3
3. Constitution of ETL(MIN) ₂ worksheets	4
4. How to do ETLM calculation	5
4.1. Install Visual MINTEQ 3.1 (modified on 17 May 2018).....	5
4.2. Download and open ETL(MIN) ₂ file.....	5
4.3. Fill out the INTERFACE sheet – “INTERFACE for ETLM”	5
4.3.1. General Settings.....	5
4.3.2. Aqueous Components	6
4.3.3. Directories & Databases	7
4.3.4. V-MINTEQ Settings	8
4.3.5. Extended Debye-Hückel Parameters for New Databases	8
4.3.6. Surface Reactions	9
4.3.7. Sweep Components	11
4.4. Fill out “Multi Problem DATASET” sheet	12
4.5. Operation of “Control Center”.....	13
4.5.1. Generate new databases	13
4.5.2. Multi Problem Solver	13
4.5.3. Other functions on the Control Center.....	14
5. How to do PEST optimizations	15
5.1. Operation of ETL(MIN) ₂	15
5.2. Operation of Visual MINTEQ	15
6. Theoretical background	18
6.1. Conversion of equilibrium constants from ETLM to Visual MINTEQ	18

6.1.1.	Definition of standard state of surface species.....	18
6.1.2.	Reference surface hydroxyl group site	19
6.1.3.	Conversion of equilibrium constants	20
6.2.	PSI factor calculation.....	23
7.	References	24

1. What is ETL(MIN)₂?

ETLM INTERFACE for Visual MINTEQ (ETL(MIN)₂) はフリーソフトウェアである Visual MINTEQ 3.1 (Gustafsson, 2018) を用いて表面錯体モデルのサブモデルである Extended Triple Layer Model (ETLM) を利用するための INTERFACE プログラムです。ETL(MIN)₂ は、ETLM による吸着反応の解析、および ETLM に基づく吸着シミュレーションを容易にします。

Visual MINTEQ で ETLM を利用するためには、ETLM に対応した専用のデータベースおよびインプットファイルを生成する必要があります。ETL(MIN)₂ は簡単なパラメータ入力とボタン操作のみでこれらの生成と実行を可能にします。ETL(MIN)₂ にはまた ETLM に必要な多くのパラメータがデータベースとして収録されています。

現行のバージョンは 1.0.1 版 (2021/4/27 配布) です。

1.1. Version Information

1.0.1 (2021/4/27) : PEST ヘルパーモードをコントロールセンターに追加、その他細かい修正。

β-1.0.0 (2019/3/15) : ETL(MIN)₂ リリース。

2. Feature of ETL(MIN)₂

ETL(MIN)₂ は Visual MINTEQ に備えられた機能を利用して以下の計算を可能にします.

- Multi Problem 機能を利用し, 任意の要素 (pH, イオン強度, 粒子濃度, 各種溶存イオン濃度) をパラメータとした複数条件に対して, 一括して計算を実行する.
- 先行して用いられてきた地球化学コード (GEOSURF) では計算不可能であった CO₂ gas 分圧一定の開放系を取り扱う.
- 溶存イオン濃度, イオン吸着量, 鉱物の表面電位など, モデリングにより得られた任意の要素についてエクセルシート内に結果を出力する.
- Visual MINTEQ 標準の PEST 機能を利用して平衡定数の最適化を行う.

Visual MINTEQ の機能的な限界のため以下のような計算を行うことはできません.

- 液相および気相の体積・圧力を定義した閉鎖系の設定
- 平衡系以外 (速度論的反応, 移動現象など) の解析

以下のような計算は Visual MINTEQ には機能として含まれていますが, 現在の ETL(MIN)₂ では実行することはできません.

- 酸化還元対と pe および Eh の設定
- 鉱物の沈殿平衡に関する高度な設定 (infinite / finite / possible solids)
(沈殿の有無に関する設定は可能)
- CO₂ 以外の気体の設定
- 表面錯体反応以外の吸着平衡式 (Freundlich 式など) の考慮
- 溶存イオン量からの pH の計算 (質量収支および電荷収支に基づく)
- 溶存土壌有機物の設定
- 2 種類以上の異なる鉱物からなる混合系の設定
- Triple layer model 以外の表面錯体モデルの適用

ETL(MIN)₂ の動作は Visual MINTEQ 3.1 (modified on 23 February 2019 および 17 May 2018) に対して, また Windows 10 環境においてのみ確認されています. その他の環境での動作は保証していません.

ETL(MIN)₂ の利用には上記 Version の Visual MINTEQ を事前にインストールする必要があります.

3. Constitution of ETL(MIN)₂ worksheets

ETL(MIN)₂ は以下の複数のシートから構成されています。

- Default Databases シート：「**thermo**」「**comp_2008**」

Visual MINTEQ 3.1 (modified on 23 February 2019) に標準のデータベース thermo.vdb および comp_2008.vdb を転記したシートです。ETL(MIN)₂ はこのシートを元に実行用のデータベースを生成します (Ch.4.5 参照)。本シート内の平衡定数などの値の書き換えはシートのロックを外すことで可能ですが、予期せぬ挙動を招く恐れがありますので推奨しません。値の書き換えが必要な際には生成されたデータベースに対して直接行うことを推奨します。

- INTERFACE シート：「**INTERFACE for ETLM**」

メインとなるシートです。計算に必要なパラメータや表面錯体反応式、出力するパラメータの設定を行います。またコントロールセンターの開閉ボタンもこのシートに配置されています。シートの入力方法は Ch.4.3 で扱います。

- DATASET シート：「**Multi Problem DATASET**」

計算を行う条件を設定するシートです。このシートには計算結果の出力も行われます。シートの入力方法は Ch. 4.4 で扱います。

- 鉱物・溶液情報シート：「**Ext-DH**」「**Solids INFO**」「**Capacitance**」

「Ext-DH」は Extended Debye-Hückel 式のためのパラメータをまとめたシートです。Component データベースおよび Thermodynamic データベース生成時にこのシートの情報を利用します。

「Solids INFO」は鉱物に固有のパラメータであるゼロ電荷点 (pH_{ZPC})、 $\log K_2^\theta$ と $\log K_1^\theta$ の差分 ($\Delta \text{p}K_n^\theta$)、表面水酸基のサイト密度 (N_s)、および鉱物のバルク誘電率 (ϵ_s) をまとめたシートです。このシートの内容は「INTERFACE for ETLM」シートの「Surface phase」を選択することで同シートに反映されます。

「Capacitance」は鉱物のキャパシタンス値をまとめたシートです。

各シートともに Free Space に任意の新しい鉱物種または電解質種を定義することができます。

- 反応データベースシート

「HFO」「FeOOH(goethite)」など鉱物名のついた一連のシートは各鉱物の代表的な表面錯体反応式と平衡定数をまとめたデータベースシートです。式をコピーし「INTERFACE for ETLM」シートに貼り付けることで簡単に反応式を定義できます。シート内の反応式に関する詳細は元となる文献を確認してください。文献リストは本マニュアル末尾に掲載しています (Ch.7)。

4. How to do ETLM calculation

4.1. Install Visual MINTEQ 3.1 (modified on 17 May 2018)

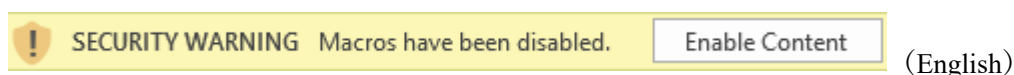
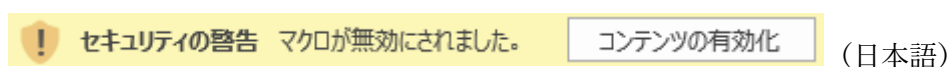
Visual MINTEQ 3.1 (modified on 17 May 2018) を PC にインストールする。下記リンクを参照。

Visual MINTEQ Home Page (KTH: Royal Institute of Technology, Sweden): <https://vminteq.lwr.kth.se/>

4.2. Download and open ETL(MIN)₂ file

ETL(MIN)₂ ファイルをダウンロードして開く。

シート上部に下図のように「セキュリティの警告 (SECURITY WARNING)」が表示される。



「コンテンツの有効化 (Enable Content)」をクリックする。有効化すると ETL(MIN)₂ の Control Center が自動で開く。

Control Center は「INTERFACE for ETLM」シート左上の「Show/Close Control Center」ボタンで開閉が可能。

4.3. Fill out the INTERFACE sheet – “INTERFACE for ETLM”

4.3.1. General Settings

General Settings				
Memo	Beta-1.0.0	εs of solid	delta pKn(θ)	ZPC (typ.)
Surface phase	Magnetite	1000	5.7	6.9
Temperature (°C)	25.0	Ns (typ.)		
Specific surface area (m ² /gm) As	100.0	14.2		
Site density (sites/nm ²) Ns	14.2			React. No: Just
Capacitances (F/m ²) C1	1	Show/Close Control Center		React Comp.
Capacitances (F/m ²) C2	1			OK: 01
Zero Point of Charge (ZPC)	6.9			OK: 02
delta pKn(θ)	5.7			03
Symmetric electrolyte	Y			04
Fixed Ionic strength	Y			

「Memo」自由記入欄。

「Surface phase」をプルダウンリストから選択する。

「εs of solid」「delta pKn(θ)」「ZPC (typ.)」「Ns (typ.)」の下部の薄緑色領域にシート「Solids INFO」に定義された情報が自動入力される。シート「Solids INFO」の内容は必要に応じて自身で変更して構わない。Free Space を用いて新たな鉱物種を定義することもできる。

以下に必要な値を入力する。

「Temperature」温度。25 °C を基本とする。Visual MINTEQ では 0~40 °C の範囲が推奨されている。

「Specific surface area」比表面積。

「Site density」 サイト密度.

「Capacitances」 キャパシタンス.

代表的な C_1 値 (理論値もしくは実験値) はシート「Capacitance」にまとめられている (Sverjensky, 2001 ; Sverjensky, 2005).

C_2 は伝統的には $C_2=0.2$, 近年は $C_2=C_1$ (Kitadai *et al.*, 2018) と定義される. デフォルトでは C_2 値に C_1 (セル B7) を参照している.

「Zero Point of Charge」 ゼロ電荷点 (pH_{ZPC})

「delta $\text{p}K_n(\theta)$ 」 $\log K_2^\theta$ と $\log K_1^\theta$ の差分 ($\Delta \text{p}K_n^\theta$)

上記 2 項目については, Born solvation 理論に基づく予測, および電位差滴定曲線からの実験値の取得が行われている (Sverjensky, 2005). $\Delta \text{p}K_n^\theta$ 値はデフォルトではセル D3 を参照している. これらを入力すると自動的に $\log K_1^\theta$, $\log K_2^\theta$, および $\log K_1^{\text{VM}}$, $\log K_2^{\text{VM}}$ が表示される (計算式は Ch.6.1.3 参照).

$\log K_1(\theta)$	4.05	$V_{\text{MIN}} \log K_1$	2.9
$\log K_2(\theta)$	9.75	$V_{\text{MIN}} \log K_2$	-10.9

以下 2 項目はプルダウンリストから Y/N を選択する.

「Symmetric electrolyte (1:1)」

表面電荷密度と表面電位の関係式 (Gouy-Chapman 式) に関する設定を行う.

Y : 1:1 型対象電解質を仮定 (収束性がよい)

N : 一般化した GC 式を利用

「Fixed Ionic strength」

イオン強度の計算方法に関する設定を行う.

Y : 所定の値に固定

N : 総溶存イオン濃度から計算

4.3.2. Aqueous Components

Aqueous Components				Comp. No: Just	
Components to use (from 1 to ~)				2 V_{MIN} ID	React
Component name 1 (electrolyte anion)				NO3-1 492	Y
Component name 2 (electrolyte cation)				Na+1 500	Y
Component name 3					
Component name 4					
Component name 5					
Component name 6					
Component name 7					
Component name 8					
Component name 9					
Component name 10					
Fixed CO2 gas				N $\log_{10}(\text{press.})$	
Fixed CO2 gas pressure (atm)				3.8.E-04	-3.420216403

AJ	AK	AL	AM	AN	AO
V_{MIN} ID	Compone	Valence	Ion Size	b	Mole Wt.
20	Ag+1	1	0	0	107.868
30	Al+3	3	9	0	26.9815
45	Am+3	3	0	0	243
61	AsO4-3	-3	0	0	138.92
80	Au+3	3	0	0	196.967
100	Ba+2	2	5	0	137.34
110	Be+2	2	0	0	9.0122

「Component name」

プルダウンリストから選択する（10 種類まで設定可能）。Components の 1 番は支持電解質における主要アニオン種，2 番は主要カチオン種とする。Components に重複が存在するとエラーが発生する。

選択可能な化学種とその ID は「INTERFACE for ETLM」シート AJ 行から AO 行のリストに定義されている。現在の ETL(MIN)₂ では Visual MINTEQ 標準のデータベース「comp_2008.vdb」に収録されている無機溶存種および有機溶存種を選択可能としている。

「V_MIN ID」および「React」

これらは Components name を入力すると自動的に表示が切り替わる。「React」はその化学種による錯体形成反応が反応式として定義されているかどうかを示す。（Y：Yes, N：No）

「Components to use」

使用する Aqueous Components の個数を入力する。先に定義した Components より多い数を入力するとエラーが発生する（少ない場合については問題ない）。「Comp. No」の表示はここでの入力数に応じて変化し，入力数が定義数を超える場合に警告を表示する。

「Fixed CO₂ gas」

CO₂ ガスの有無をプルダウンリストから選択する。

不要な場合は N，必要な場合は Y とする。Y とする場合は「Fixed CO₂ gas pressure (atm)」にガスの圧力を定義する。また Y とする場合には使用する Aqueous Components に必ず「CO3-2」を含める。

4.3.3. Directories & Databases

Directories & Databases	
Directory of Databases	C:\Users\username\Documents\Vminteq31
Directory of Vminteq31 Program	C:\Program Files (x86)\Vminteq31
ETLM Database Name	ETLM
V_MIN Component Database Name	comp_2008_Na+1NO3-1
V_MIN Main Thermodynamic Database Name	thermo_Na+1NO3-1
V_MIN Solids Database Name	type6
V_MIN Gaussian DOM Database Name	gaussian
V_MIN31 Executable File	Mintrun17.exe

「Directory of Databases」

ETL(MIN)₂ によってデータベースを生成・利用するためのディレクトリを入力する。Visual MINTEQ 3.1 インストール時に My Documents フォルダ内に作成された「Vminteq31」フォルダの利用を推奨する。

「Directory of Vminteq31 Program」

自身が Visual-MINTEQ 3.1 プログラムをインストールしたフォルダのディレクトリを入力する。

「ETLM Database Name」

生成・使用する表面錯体反応データベースの名前を入力する。特別な理由がなければ変更しなくてよい。

「V-MIN Component Database Name」および「V_MIN Main Thermodynamic Database Name」

生成・使用する Component データベースおよび Thermodynamic データベースの名前を入力する。

これらデータベースは Aqueous Components の組成に応じて使い分ける必要があるため、初期設定では自動的に Aqueous Components の構成を参照するように設定している（自身で変更しても構わない）。

ETL(MIN)₂ では計算速度の都合から解く問題にあわせて最小限の構成のデータベースを生成することを推奨している。データベースの生成方法については Ch.4.5 を参照する。

「V_MIN Solids Database Name」および「V_MIN Gaussian DOM Database Name」

Solids および Dissolved Organic Matters のデータベースの名前を入力する。ETL(MIN)₂ ではこれらの機能はほぼ使用しないため、初期値のまま変更しないでよい。

「V_MIN31 Executable File」

Visual MINTEQ 3.1 (modified on 23 February 2019) の実行ファイルの名前を定義している。このセルを編集する必要はない。

* 23 February 2019 および 17 May 2018 以外の日付にアップデートされた Visual-MINTEQ 3.1 では実行ファイルの名称が異なる場合がある。その場合は ETL(MIN)₂ は実行できない。このセルの名称を変更することで強制的に実行ファイルを開くことは可能だが、動作について保証はしない。

4.3.4. V-MINTEQ Settings

V-MINTEQ Settings	
Terminate if imbalance exceeds 30 %?	N
the number of iterations	2000
Activity correction method	Debye-Huckel
Davis b parameter	0.2
Over saturated solids precipitation	0
Min. concentration for aqueous species (mol/L)	1.00E-300
Min. value of saturation index for solids	-500
Max. value of saturation index for solids	500
Spreadsheet program	Excel

Visual MINTEQ 内部の計算方法に関する設定を行う。

基本的には初期値のまま変更しないでよい。

「Activity Correction Method」

活量係数の計算方法を定義する。「Debye-Huckel」の使用を推奨する。

次項で述べる「Debye-Hückel parameter」が入手できない場合は「Davies」の代替利用を推奨する。

「Over saturated solids precipitation」

過飽和時の鉱物沈殿の扱いを定義する。基本設定は 0 とする。

0：沈殿させない

1：最終的な計算終了後に沈殿を生じさせる

2：溶解・沈殿の計算を随時行う

4.3.5. Extended Debye-Hückel Parameters for New Databases

活量係数の計算について、ETLM では z:z 型の対象電解質を対象とした Helgeson *et al.* (1981) による Extended Debye-Hückel 式を用いている (Criscenti and Sverjensky, 1999)。

Extended Debye-Hückel equation from Helgeson *et al.* (1981):

$$\log \gamma_i = \frac{-A_\gamma(z_i)^2\sqrt{I}}{1 + aB_\gamma\sqrt{I}} + bI + \Gamma_\gamma \quad (1)$$

ここで I はイオン強度 (M), z_i はイオン i の価数, A_γ , B_γ は温度に依存するパラメータ (Visual MINTEQ に内蔵されている), a , b は支持電解質種に依存するパラメータである. Γ_γ 項はイオン強度が高い場合に重要となる項であり, 以下の式で与えられる.

$$\Gamma_\gamma = -\log \left(1 + 0.0180153 \sum_i m_i \right) \quad (2)$$

ここで m_i はイオン i のモル濃度 (M) である.

Visual MINTEQ 3.1 では上記の Γ_γ 項を計算に組み込むことができない. 活量係数の計算には以下の Extended Debye-Hückel 式 (いわゆる b-dot 式) が利用可能である.

Extended Debye-Hückel equation (used in Visual MINTEQ 3.1):

$$\log \gamma_i = \frac{-A(z_i)^2\sqrt{I}}{1 + B_{DH}a\sqrt{I}} + bI \quad (3)$$

式(1)と式(3)は支持電解質の濃度が低い場合にはほぼ等しい活量係数を与える (1:1 型の支持電解質の場合 0.5 M 程度まで大差を生じない). このため ETL(MIN)₂ では式(3)を利用する.

Extended Debye-Hückel Parameters for New Databases		
	a	4.72
	b	-0.0455
Electrolyte:	Na+1NO3-1	

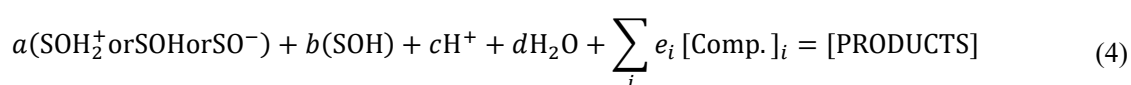
上記画像に示したセルでは, 「Aqueous Components」で定義した支持電解質種に応じて「Ext-DH」シートが参照され, 式(3)におけるパラメータ a および b の値が自動的に表示される. 支持電解質種が「Ext-DH」シートに定義されていない場合パラメータ a , b の値は自動的に 0 とされる. パラメータが入手できない場合は「Davies」の代替利用を推奨する (設定方法は Ch.4.3.4 参照).

ここに表示されているパラメータを元にして Component データベースおよび Thermodynamic データベースが生成される (Ch.4.5 参照).

4.3.6. Surface Reactions

基本となる表面錯体反応式, およびその平衡定数, PSI ファクターは以下のように表記できる.

Surface complexation reaction:



Equilibrium constant:

$$K_{[\text{PRODUCTS}]}^{\theta} = \frac{a_{[\text{PRODUCTS}]}}{\left(a_{(\text{SOH}_2^+)} \text{or} (\text{SOH}) \text{or} (\text{SO}^-)\right)^a (a_{\text{SOH}})^b (a_{\text{H}^+})^c (a_{\text{H}_2\text{O}})^d \prod_i (a_{[\text{Comp.}]_i})^{e_i}} 10^{\frac{F(\Delta\psi_r)}{2.303RT}} \quad (5)$$

$$*K_{[\text{PRODUCTS}]}^{\theta} = \frac{a_{[\text{PRODUCTS}]}}{(a_{\text{SOH}})^{a+b} (a_{\text{H}^+})^{(c+a) \text{or} (c) \text{or} (c-a)} (a_{\text{H}_2\text{O}})^d \prod_i (a_{[\text{Comp.}]_i})^{e_i}} 10^{\frac{F(\Delta\psi_r)}{2.303RT}} \quad (6)$$

PSI factor for electric term:

$$\Delta\psi_r = l\psi_0 + m\psi_\beta + n\psi_d \quad (7)$$

ここで平衡定数 K^θ および $*K^\theta$ は Site-occupancy standard states (Sverjensky, 2003) における平衡定数である。添字(*)は表面水酸基 >SOH を基準とした反応に対する平衡定数であることを示す (詳細は Ch.6.1 参照)。

反応式の入力欄と入力方法を以下に示す。反応式は最大 18 個定義できる。

React Comp.	PRODUCTS	log K θ	a Surf. 1	b (Surf. 2)	c (H ⁺)	d (H ₂ O)	l (PSI-0)	m (PSI-B)	n (PSI-d)
OK: 01 SOH ₂ ⁺ NO ₃ -1		2.8	1 SOH ₂ ⁺				1	-1	
OK: 02 SO ₋ Na+1		2.5	1 SO ₋				-1		1
03									
04									

Aqueous Components : NO ₃ -1, Na+1,					
Only reactions whose all components included in Aqueous Components will be calculated.					
e Prim. Comp.	e Comp.	e Comp.	e Comp.	e Comp.	e Comp.
1 NO ₃ -1					
1 Na+1					

「PRODUCTS」: 生成される錯体の名称

「log K θ 」: Site-occupancy standard states における平衡定数 (Ch.6.1 参照)

式(5)に対応する平衡定数を入力する。

「Surf. 1」 および 「Surf. 2」: 表面水酸基

係数 (a, b) をシートに入力する。

「Surf. 1」 はプルダウンリストより 「SO₋, SOH, SOH₂⁺」 の中から選択する。

「Surf. 2」 には SOH のみ定義される。これは特殊なケースでのみ使用する。

「H⁺」「H₂O」「PSI-0」「PSI-B」「PSI-d」

係数 (c, d, l, m, n) をシートに入力する。

PSI ファクターは式(6)に対応する >SOH に対する反応を基準に計算したものを使用する。

(Ch.6.2 参照)

「Reaction components」

係数 (e_i) および化学種名称を入力する。

「Reaction Components」が「Aqueous Components」に含まれていない場合その錯体形成反応は生じない。このとき「React.Comp.」に「?」と表示される。

反応式には最低限「PRODUCTS」「logK θ 」「Surf.1」「Prim. Comp.」の情報が必要である。入力情報に不足がある場合エラーが生じる。

なおデフォルトでは自動的に、反応式 01 番には支持アニオン種、反応式 02 番には支持カチオン種の外圍錯体形成反応が表示されるように設定している。

	Considering H2O in reactions	N
React. No: Just	Reactions to use (from 1 to ~)	2

「Considering H2O in reaction」

H₂O を平衡計算に含めるか選択する（基本設定は N）

「Reactions to use」

ETLM データベースに含める表面錯体反応式の個数を入力する。この数が定義されている反応式よりも多い場合計算はエラーとなる。「React. No」は入力数に応じて変化し、入力数が定義数を超える場合に警告を表示する。

Cs for log *K0 (gm/L)
1.6
log *K0 for GEOSURF
5.70
-8.40

「log *K0 for GEOSURF」

GEOSURF など他の地球化学コードで使われる Hypothetical 1.0 M standard states (Sverjensky, 2003) における平衡定数 $\log *K^0$ を計算する（Ch. 6.1 参照）。

上記計算のためには「Cs for log *K0」に粒子濃度を入力する必要がある。2 座配位以上の錯体形成反応で平衡定数 $*K^0$ は粒子濃度に依存する。

入力した反応式は自動的に Visual MINTEQ に対応する形に変換され、以下の領域に反映される。

Sp. Num.	PRODUCTS	V_MIN logK	>SOH	H2O	H+
5	SOH2+_NO3-1	5.70	1 =SOH(1)		1 H+
5	SO-_Na+1	-8.40	1 =SOH(1)		-1 H+
0					
0					

EXPSI0	EXPSIB	EXPSID	Prim. Comp.
1 PSIo(1)	-1 PSIB(1)		1 NO3-1
-1 PSIo(1)	1 PSIB(1)		1 Na+1

4.3.7. Sweep Components

Sweep Components (max13)	
	Type (Unit)
0 pH	
1 Ionic strength	M
2 NO3-1	Total sorbed
3 NO3-1	Concentration
4 Sigma-o(1)	C/m2
5 Psi-d(1)	mV
6	
7	
8	
9	
10	
11	
12	
13	

「Sweep Components」には出力したい要素を、「Type (Unit)」にはその出力単位を入力する。「Type (Unit)」はプルダウンリストから選択できる。出力は 1 度の実行につき最大で 14 項目まで可能である（そのうちひとつは pH となる）。

Selectable Components				Example			
Basic Species	Sigma	Psi	I	Surface	Dissolved Spe.	Gas	Mineral
H+1	Sigma-o(1)	Psi-o(1)	Ionic streng	=SOH(1)	OH-	CO2 (g)	Halite
NO3-1	Sigma-b(1)	Psi-b(1)		=SOH2+(1)			Calsite
Na+1	Sigma-d(1)	Psi-d(1)		=SO-(1)			
	Sigma-ddl(1)			SOH2+_NO3-1(1)		H2CO3* (aq)	
				SO-_Na+1(1)		HCO3-	
				(1)		NaCO3-	
				(1)		NaHCO3 (aq)	
				(1)		CO3-2	
				(1)			
				(1)		H3PO4	
				(1)		H2PO4-	
				(1)		HPO4-2	
				(1)		NaHPO4-	
				(1)		Na2HPO4 (aq)	
				(1)		Na2PO4-	
			(1)		NaH2PO4 (aq)		
			(1)		NaPO4-2		
			(1)				
			(1)		NaCl (aq)		
Selectable Types (Unit)							
Concentration	C/m2	mV	M	Concentration	Concentration	Partial pre	Saturation index
Log Concentration				Log Concentration	Log Concentration		logIAP
Activity				Activity	Activity		
Log Activity				Log Activity	Log Activity		
Total dissolved							
Log Total Dissolved							
Total sorbed							
Bound to Oxide							

選択可能な要素およびそれに対応する（利用可能な）単位は上記の表にまとめられている。対応しない単位を選んだ場合正確な出力はなされない。

4.4. Fill out “Multi Problem DATASET” sheet

Multi Problem List														PEST
Solid Conc.	pH	Fixed Ion.Str.	NO3-1	Na+1	Comp.3	Comp.4	Comp.5	Comp.6	Comp.7	Comp.8	Comp.9	Comp.10	Memo	
gm/L		M	Molar	Molar	Molar	Molar	Molar	Molar	Molar	Molar	Molar	Molar	%	
1.00E+00	2.0	1.00.E-01	1.00.E-01	1.00.E-01										
1.00E+00	3.0	1.00.E-01	1.00.E-01	1.00.E-01										
1.00E+00	4.0	1.00.E-01	1.00.E-01	1.00.E-01										
1.00E+00	5.0	1.00.E-01	1.00.E-01	1.00.E-01										
1.00E+00	6.0	1.00.E-01	1.00.E-01	1.00.E-01										
1.00E+00	7.0	1.00.E-01	1.00.E-01	1.00.E-01										
1.00E+00	8.0	1.00.E-01	1.00.E-01	1.00.E-01										
1.00E+00	9.0	1.00.E-01	1.00.E-01	1.00.E-01										
1.00E+00	10.0	1.00.E-01	1.00.E-01	1.00.E-01										
1.00E+00	11.0	1.00.E-01	1.00.E-01	1.00.E-01										
1.00E+00	12.0	1.00.E-01	1.00.E-01	1.00.E-01										

「Multi Problem List」に解くべき問題を入力する。

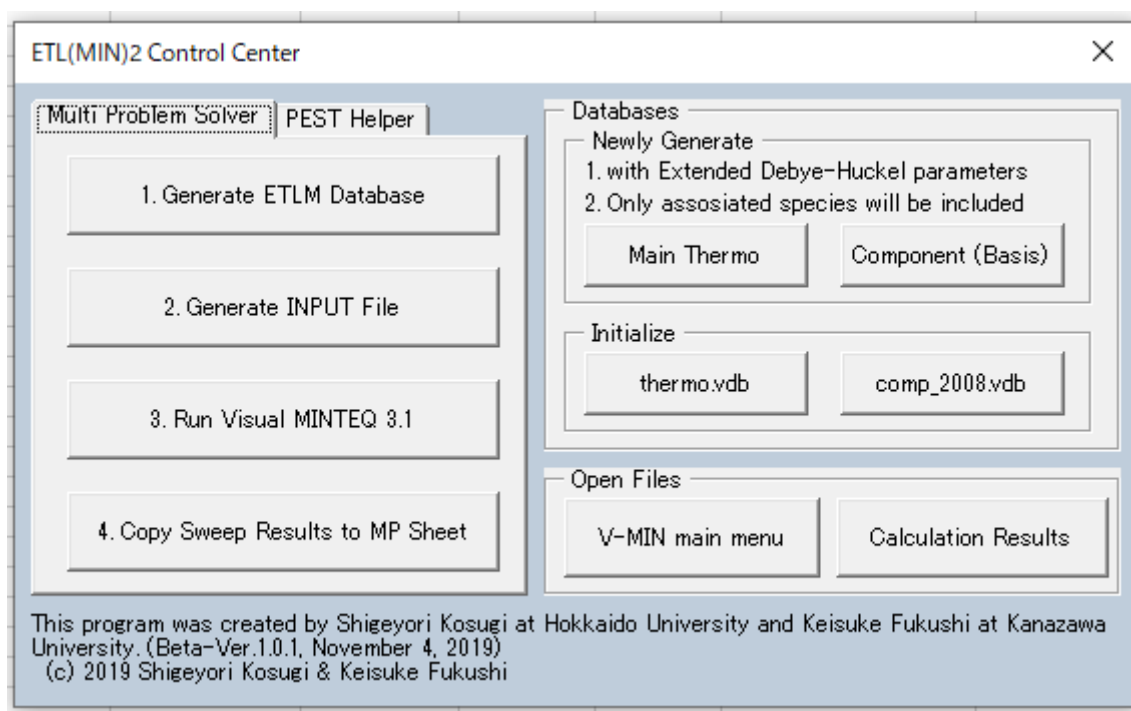
入力する値は 0 以上でなければならない (pH を除く).

各 Components の濃度は系の初期濃度を示す（平衡濃度ではない）.

「Fixed Ion. Str.」にはイオン強度を入力する。「Fixed Ionic strength」を「Y」と選択した場合のみ必要となる。イオン強度を固定しない場合にもこの行には0以上の適当な数値を入れておく必要がある。入力がない場合はエラーを生じる。

CO₂ Gas が存在する場合、List の「CO3-2」には 0 以上の適当な数値をいれておく。値は計算には使用されないが、入力がない場合はエラーを生じる。

4.5. Operation of “Control Center”



4.5.1. Generate new databases

「Databases → Newly Generate」の「Main Thermo」ボタンおよび「Component (Basis)」ボタンからそれぞれ新しい Thermodynamic データベースおよび Component データベースを生成する。データベースは自身の定義した名称で「Directory of Databases」内に作成される。生成されるデータベースは Aqueous Components に定義した化学種 (Ch.4.3.2) およびそれに関連する溶存種のみを含む。化学種および溶存種は「Extended Debye-Hückel Parameters for New Databases」に表示されている Extended Debye-Hückel parameter を備える (Ch.4.3.5)。

同名のデータベースが存在する場合データベースは上書きされるので注意する。

4.5.2. Multi Problem Solver

「Multi Problem Solver」機能を利用して問題を解く。

「Control Center」の「Multi Problem Solver」タブを選択する。

タブ内ボタン 1 「Generate ETLM Database」を押す。

ETLM Database を「Directory of Databases」内に生成する。

タブ内ボタン 2 「Generate INPUT File」を押す。

INPUT ファイルを「Directory of Databases」内に生成する。

INPUT ファイルの名称は「minin.VDA」となる。

タブ内ボタン 3 「Run Visual MINTEQ 3.1」を押す。

Visual MINTEQ 3.1 を用いてモデル計算を実行する。

実行ファイルは「Mintrun17.exe」という名称でインストールフォルダ内部にインストールされている。名称が異なる場合実行はできない。

もし「Mintrun17.exe」実行中にエラーが生じ ETL(MIN)₂ が操作を受け付けなくなった場合、キ

キーボードから「Alt+F4」を入力し ETL(MIN)₂を強制終了させる。
タブ内ボタン 4「Copy Sweep Results to MP Sheet」を押す。
計算結果が「Multi Problem DATASET」シート内部の「Copied Sweep Results」欄にコピーされる。

4.5.3. Other functions on the Control Center

「Control Center」のその他の機能を以下にまとめる。

「Open Files」機能：「Directory of Databases」内の所定のファイルを開く

「V-MIN main menu」ボタン

INPUT ファイル「minin.VDA」を開く。

事前に.VDA 拡張子を Visual MINTEQ 3.1 と関連付けしておく必要がある。

「Calculation Results」ボタン

OUTPUT ファイル「vmin.out」を開く。

事前に.out 拡張子を使用したいアプリケーション（テキストエディタなど）と関連付けしておく必要がある。

「Databases Initialize」

「thermo.vdb」および「comp_2008.vdb」ボタン

それぞれデフォルトのデータベースを自身の定義した名称で「Directory of Databases」内に生成する。

「PEST Helper」タブ

Visual MINTEQ 3.1 標準搭載の PEST モードを用いて平衡定数の最適化計算を行う（後述）

5. How to do PEST optimizations

Visual MINTEQ 3.1 標準の PEST 機能を利用することで平衡定数の最適化を行うことができる。以下にその手順の概略を示す。

5.1. Operation of ETL(MIN)₂

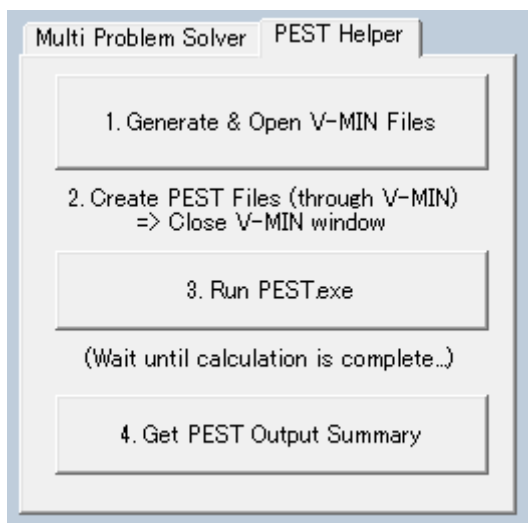
「4.4. Fill out “Multi Problem DATASET”」に従いフィッティングさせる吸着データの溶液条件を設定する。

最適化のためには吸着量を吸着%で表現する必要がある。このため実験データには吸着エッジを利用することが望ましい。

「PEST MEMO」欄に吸着種の吸着%を入力しておく。吸着%は以下で定義される。

$$\text{吸着\%} = \frac{\text{初期濃度} - \text{平衡濃度}}{\text{初期濃度}} \times 100 \quad (8)$$

次に「Control Center」の「PEST Helper」タブから操作を行う。



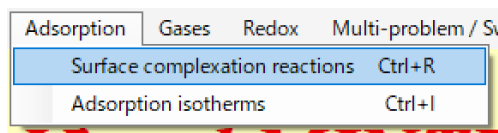
「1.Generate & Open V-MIN Files」ボタンをクリックする。

自動的にデータベースおよび INPUT ファイルが作成され、Visual MINTEQ 3.1 の画面が開かれる。

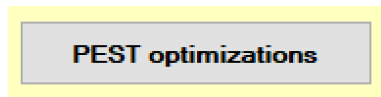
このとき「PEST MEMO」に入力した吸着%がクリップボードに自動的にコピーされている。

5.2. Operation of Visual MINTEQ

Visual MINTEQ 3.1 画面から操作を行う。



上部タブの「Adsorption」から「Surface complexation reactions」をクリックする。
またはキーボードから「Ctrl + R」を押す。



「Surface complexation menu」内の「PEST optimizations」 ボタンをクリックする。

「PEST optimization」画面が開いたら「Adsorbing ion」を選択する。

「View/edit surface complexation reactions」から最適化を行う平衡定数の設定を行う。

詳細な手順は Visual MINTEQ 3.1 のマニュアルを参照する。

次に「Import measurement data」の設定を行う。

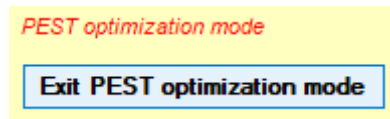
クリップボードに吸着%のデータがある状態で上部画面の「X!」をクリックする。

クリップボード内の値が PEST files に import される。

「Create PEST files」ボタンをクリックし、「Quit」ボタンを押して「PEST optimization」画面を終了する。

「Surface complexations menu」に戻るので「Save and back to main menu」をクリックする。

以上の操作を行うと、Visual MINTEQ の初期画面が PEST optimizations mode に切り替わっている。



この状態で「Run」ボタンを押すと PEST による最適化計算が実行される。

最適化計算終了後、自動的に計算結果の要約「Summary of PEST optimizations」が表示される。

※ このとき Visual MINTEQ デフォルトの熱力学データベースに基づいた最小化データベースが自動的に生成され利用される。データベース値を自分で変更して用いる場合には、変更が反映され

ないという問題が生じる。この場合には、Visual MINTEQ 3.1 の画面を閉じ、以下の操作を行う。

「Control Center」の「PEST Helper」タブから操作を行う。

「3. Run PEST.exe」ボタンをクリックする。

PEST による最適化計算が実行される。

計算終了まで他の操作は行わない。

計算終了後、「4. Get PEST Output Summary」ボタンをクリックする。

計算結果の要約「Summary of PEST optimizations」が表示される。

データベースディレクトリ内には最適化計算結果に関する詳細ファイル（pestopt.rec）が生成されている。こちらも参照する。

6. Theoretical background

6.1. Conversion of equilibrium constants from ETLM to Visual MINTEQ

Visual MINTEQ と ETLM では平衡定数の計算方法が異なるため、ETL(MIN)₂ 内部では相互の平衡定数を理論的に変換している。

ETLM と Visual MITEQ の平衡定数の計算における重要な相違点に以下の 2 点がある。

1. 表面種の標準状態の定義の相違
2. 基準とする表面水酸基の相違

以下ではこの 2 点について述べた上で平衡定数の変換方法を示す。

6.1.1. Definition of standard state of surface species

ETLM では平衡計算を Site-occupancy standard states に基づいた表面種濃度 α を用いて行う (K^θ ; 添字 $^\theta$)。一方で Visual MINTEQ では Venema et al. (1996) の補正式を加えた 1.0 M hypothetical standard states に基づいた表面種濃度 X を用いて行う (K^{VM} ; 添字 VM)。 α と X の関係式は吸着媒サイト ($>\text{SOH}$) と吸着質サイト ($>\text{SOH}$ 以外のサイト) でそれぞれ異なる (Kobayashi et al. 2020)。

Sverjensky (2003) は標準状態の吸着媒サイト ($>\text{SOH}$) について α と X の関係を以下としている。

$$\alpha_{>\text{SOH}} = \frac{M_{>\text{SOH}}^\#}{\left(\frac{N_S}{N_A}\right) A_S C_S} = X_{>\text{SOH}} = 1.0 \quad (9)$$

ここで $M_{>\text{SOH}}^\#$ は標準状態におけるモル濃度 (mol L^{-1})、 N_S はサイト密度 (sites m^{-2})、 A_S は比表面積 ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)、 C_S は粒子濃度 (g L^{-1})、 N_A はアボガドロ定数 ($6.022 \times 10^{23} \text{ sites mol}^{-1}$) である。標準状態では吸着媒サイト ($>\text{SOH}$) の活量とモル分率はともに等しく 1 となる。

標準状態における吸着質サイト ($>\text{SOH}$ 以外のサイト; ここでは例として $>\text{SOH}_2^+$ を考える) については Sverjensky (2003) で以下の関係式が導かれている。

$$\alpha_{>\text{SOH}_2^+} = \frac{M_{>\text{SOH}_2^+}^\#}{\left(\frac{N^\#}{N_A}\right) A^\# C^\#} = 1.0 \neq X_{>\text{SOH}_2^+} \quad (10)$$

ここで $M_{>\text{SOH}_2^+}^\#$ は標準状態におけるモル濃度 (mol L^{-1})、 $N^\#$ は標準状態におけるサイト密度 (sites m^{-2})、 $A^\#$ は標準状態における比表面積 ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)、 $C^\#$ は標準状態における粒子濃度 (g L^{-1}) である。ETLM ではそれぞれ $N^\# = 10 \times 10^{18} \text{ sites m}^{-2}$ 、 $A^\# = 10 \text{ m}^2 \text{g}^{-1}$ 、 $C^\# = C_S$ と定義する。標準状態で吸着質サイト ($>\text{SOH}$ 以外のサイト) の活量は 1 となるが、モル分率は 1 とはならない。この式はモル分率 X について下記のように変形できる。

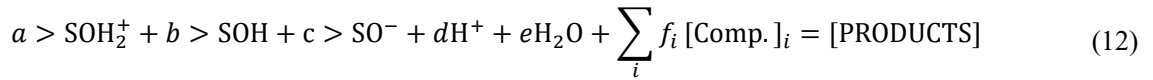
$$\alpha_{>\text{SOH}_2^+} = \frac{M_{>\text{SOH}_2^+}^\dagger}{\left(\frac{N_S}{N_A}\right) A_S C_S} \times \frac{\left(\frac{N_S}{N_A}\right) A_S C_S}{\left(\frac{N^\ddagger}{N_A}\right) A^\ddagger C^\ddagger} = X_{>\text{SOH}_2^+} \left(\frac{N_S A_S}{N^\ddagger A^\ddagger}\right) \quad (11)$$

一般に溶液中における表面種のモル濃度は 10^{-5} から 10^{-3} M という低いオーダーにある。また吸着質サイトのモル分率は 0.1 以下と低い値を示す。このため式(9)および式(11)は標準状態に限らず一般に適用可能とされる。

6.1.2. Reference surface hydroxyl group site

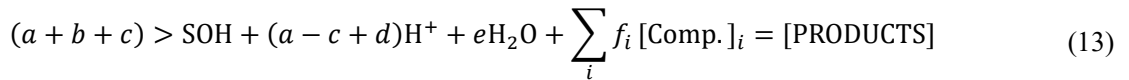
ETLM では反応式に応じて平衡計算の基準とする表面水酸基を変更する。一方 Visual MINTEQ ではすべての反応を $>\text{SOH}$ を基準にして記述する。この相違が異なる平衡定数値を要請する。

ETLM について、表面錯体形成反応は次の形で一般化することができる。



ETLM における平衡計算では基準とする表面水酸基（係数 a , b , c の設定）を反応式に応じて決定する。一般的には、カチオンの錯体形成反応では $>\text{SO}^-$ を基準に、アニオンの錯体形成反応では $>\text{SOH}_2^+$ を基準にとる。

一方で Visual MINTEQ では表面錯体形成反応はすべて $>\text{SOH}$ を基準として記述する。このため上記の反応式は以下のように書き換えられる。



ETLM における平衡定数、Visual MINTEQ における平衡定数はそれぞれ式(12)、式(13)に対して以下のよう記述される。

$$K_{[\text{PRODUCTS}]}^\theta = \frac{\alpha_{[\text{PRODUCTS}]}}{(a_{>\text{SOH}_2^+})^a (a_{>\text{SOH}})^b (a_{>\text{SO}^-})^c (a_{\text{H}^+})^d (a_{\text{H}_2\text{O}})^e \prod_i (a_{[\text{Comp.}]_i})^{f_i}} 10^{\frac{F(\Delta\psi_r)}{2.303RT}} \quad (14)$$

$$^*K_{[\text{PRODUCTS}]}^\theta = \frac{\alpha_{[\text{PRODUCTS}]}}{(\alpha_{>\text{SOH}})^{a+b+c} (a_{\text{H}^+})^{a-c+d} (a_{\text{H}_2\text{O}})^e \prod_i (a_{[\text{Comp.}]_i})^{f_i}} 10^{\frac{F(\Delta\psi_r)}{2.303RT}} \quad (15)$$

$$K_{[\text{PRODUCTS}]}^{VM} = \frac{X_{[\text{PRODUCTS}]}}{(X_{>\text{SOH}})^{a+b+c} (a_{\text{H}^+})^{a-c+d} (a_{\text{H}_2\text{O}})^e \prod_i (a_{[\text{Comp.}]_i})^{f_i}} 10^{\frac{F(\Delta\psi_r)}{2.303RT}} \quad (16)$$

ここで添字 (*) は表面水酸基 $>\text{SOH}$ を基準とした反応に対する平衡定数であることを示す。

もうひとつの平衡定数の定義に表面種のモル濃度 M を用いた定義がある (Hypothetical 1.0 M standard states)。これは GEOSURF など一部のコンピュータコードで用いられる (Sahai & Sverjensky, 1998)。この

ときの平衡定数は添字 0 をつけ K^0 と表記する．このとき式(12), 式(13)に対応する平衡定数 K^0 , $*K^0$ は以下のように記述される．

$$K_{[\text{PRODUCTS}]}^0 = \frac{M_{[\text{PRODUCTS}]}}{(M_{>\text{SOH}_2^+})^a (M_{>\text{SOH}})^b (M_{>\text{SO}^-})^c (a_{\text{H}^+})^d (a_{\text{H}_2\text{O}})^e \prod_i (a_{[\text{Comp.}]_i})^{f_i}} 10^{\frac{F(\Delta\psi_r)}{2.303RT}} \quad (17)$$

$$*K_{[\text{PRODUCTS}]}^0 = \frac{M_{[\text{PRODUCTS}]}}{(M_{>\text{SOH}})^{a+b+c} (a_{\text{H}^+})^{a-c+d} (a_{\text{H}_2\text{O}})^e \prod_i (a_{[\text{Comp.}]_i})^{f_i}} 10^{\frac{F(\Delta\psi_r)}{2.303RT}} \quad (18)$$

6.1.3. Conversion of equilibrium constants

種々の反応の平衡定数の定義と変換式について，具体的な反応を例に整理する．

表面水酸基のプロトン化・脱プロトン化反応は ETLM では次のように記述される (Sverjensky, 2005)．



Site-occupancy standard state におけるそれぞれの平衡定数は以下のように示される．

$$K_1^\theta = \frac{a_{>\text{SOH}_2^+}}{a_{>\text{SOH}} a_{\text{H}^+}} 10^{\frac{F\psi_0}{2.303RT}} \quad (21)$$

$$K_2^\theta = \frac{a_{>\text{SOH}}}{a_{>\text{SO}^-} a_{\text{H}^+}} 10^{\frac{F\psi_0}{2.303RT}} \quad (22)$$

ここで F はファラデー定数 ($9.649 \times 10^4 \text{ C mol}^{-1}$), R は気体定数 ($8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$), T は絶対温度 (K) である．

平衡定数は pH_{ZPC} および $\Delta\text{p}K_n^\theta$ から以下のように計算される．

$$\log K_1^\theta = \text{pH}_{\text{ZPC}} - \frac{\Delta\text{p}K_n^\theta}{2} \quad (23)$$

$$\log K_2^\theta = \text{pH}_{\text{ZPC}} + \frac{\Delta\text{p}K_n^\theta}{2} \quad (24)$$

Visual MINTEQ における反応式は Ch.6.1.2 で述べたように $>\text{SOH}$ を基準にする．平衡定数との関係式は活量とモル分率の関係式を考慮してそれぞれ以下のように示される．



$$\begin{aligned} \log K_1^{VM} &= \log \left(\frac{X_{>\text{SOH}_2^+}}{X_{>\text{SOH}} \alpha_{\text{H}^+}} 10^{\frac{F\psi_0}{2.303RT}} \right) = \log \left\{ \frac{\alpha_{>\text{SOH}_2^+}}{\alpha_{>\text{SOH}} \alpha_{\text{H}^+}} \left(\frac{N^\dagger A^\dagger}{N_S A_S} \right) 10^{\frac{F\psi_0}{2.303RT}} \right\} \\ &= \log K_1^\theta + \log \left(\frac{N^\dagger A^\dagger}{N_S A_S} \right) \end{aligned} \quad (26)$$



$$\begin{aligned} \log K_2^{VM} &= \log \left(\frac{X_{>\text{SO}^-} \alpha_{\text{H}^+}}{X_{>\text{SOH}}} 10^{\frac{-F\psi_0}{2.303RT}} \right) = \log \left\{ \frac{\alpha_{>\text{SO}^-} \alpha_{\text{H}^+}}{\alpha_{>\text{SOH}}} \left(\frac{N^\ddagger A^\ddagger}{N_S A_S} \right) 10^{\frac{-F\psi_0}{2.303RT}} \right\} \\ &= -\log K_2^\theta + \log \left(\frac{N^\ddagger A^\ddagger}{N_S A_S} \right) \end{aligned} \quad (28)$$

上記のように ETLM における反応式と Visual MINTEQ における反応式では PSI ファクター ($\Delta\psi_r$) が異なる。「INTERFACE for ETLM」シートに入力する PSI ファクターは $>\text{SOH}$ に対する反応式, すなわち Visual MINTEQ における反応式を基準に設定する (Ch.6.2 も参照)。

ETLM における支持電解質カチオン (M^+) およびアニオン (L^-) の錯体形成反応は以下となる。



それぞれの平衡定数は以下のように示される (Sverjensky, 2005)。

$$K_{\text{M}^+}^\theta = \frac{a_{>\text{SO}^- \text{M}^+}}{a_{>\text{SO}^-} a_{\text{M}^+}} 10^{\frac{F\psi_\beta}{2.303RT}} \quad (31)$$

$$K_{\text{L}^-}^\theta = \frac{a_{>\text{SOH}_2^+ \text{L}^-}}{a_{>\text{SOH}_2^+} a_{\text{L}^-}} 10^{\frac{-F\psi_\beta}{2.303RT}} \quad (32)$$

Visual MINTEQ における反応式, また平衡定数との関係式は以下のように示される。



$$\begin{aligned} \log K_{\text{M}^+}^{VM} &= \left\{ \frac{X_{>\text{SO}^- \text{M}^+} \alpha_{\text{H}^+}}{X_{>\text{SOH}} \alpha_{\text{M}^+}} 10^{\frac{F(-\psi_0 + \psi_\beta)}{2.303RT}} \right\} = \log \left\{ \frac{a_{>\text{SO}^- \text{M}^+}}{a_{>\text{SO}^-} a_{\text{M}^+}} \frac{a_{>\text{SO}^-} \alpha_{\text{H}^+}}{a_{>\text{SOH}}} \left(\frac{N^\ddagger A^\ddagger}{N_S A_S} \right) 10^{\frac{F(-\psi_0 + \psi_\beta)}{2.303RT}} \right\} \\ &= \log K_{\text{M}^+}^\theta - \log K_2^\theta + \log \left(\frac{N^\ddagger A^\ddagger}{N_S A_S} \right) \end{aligned} \quad (34)$$



$$\begin{aligned} \log K_{\text{L}^-}^{VM} &= \left(\frac{X_{>\text{SOH}_2^+ \text{L}^-}}{X_{>\text{SOH}} \alpha_{\text{L}^-} \alpha_{\text{H}^+}} 10^{\frac{F(\psi_0 - \psi_\beta)}{2.303RT}} \right) = \log \left(\frac{a_{>\text{SOH}_2^+ \text{L}^-}}{a_{>\text{SOH}_2^+} a_{\text{L}^-}} \frac{a_{>\text{SOH}_2^+}}{a_{>\text{SOH}} \alpha_{\text{H}^+}} \left(\frac{N^\ddagger A^\ddagger}{N_S A_S} \right) 10^{\frac{F(\psi_0 - \psi_\beta)}{2.303RT}} \right) \\ &= \log K_{\text{L}^-}^\theta + \log K_1^\theta + \log \left(\frac{N^\ddagger A^\ddagger}{N_S A_S} \right) \end{aligned} \quad (36)$$

次に、一般化した表面錯体形成反応式（式(12)および式(13)）について平衡定数の変換式を整理する。

式(14)および式(16)について、ETLM から Visual MINTEQ への平衡定数の変換は、 $\log K_1^\theta$ および $\log K_2^\theta$ を用いて以下となる。

$$\log K_{[\text{PRODUCTS}]}^{VM} = \log K_{[\text{PRODUCTS}]}^\theta + a \log K_1^\theta - c \log K_2^\theta + \log \left(\frac{N^\ddagger A^\ddagger}{N_S A_S} \right) \quad (37)$$

関連した式として平衡定数 $*K^\theta$ との関係式を考えると、 K^θ および K^{VM} の関係式は以下となる（式(15)を参照）。

$$\log K_{[\text{PRODUCTS}]}^{VM} = \log *K_{[\text{PRODUCTS}]}^\theta + \log \left(\frac{N^\ddagger A^\ddagger}{N_S A_S} \right) \quad (38)$$

$$\log *K_{[\text{PRODUCTS}]}^\theta = \log K_{[\text{PRODUCTS}]}^\theta + a \log K_1^\theta - c \log K_2^\theta \quad (39)$$

Hypothetical 1.0 M standard states に基づく平衡定数 $*K^0$ と各平衡定数の関係は以下となる。

$$\log *K_{[\text{PRODUCTS}]}^\theta = \log *K_{[\text{PRODUCTS}]}^0 + \log \frac{(N_S A_S)^{a+b+c}}{N^\ddagger A^\ddagger} + \log \left(\frac{C_S}{N_A} \right)^{a+b+c-1} \quad (40)$$

$$\log K_{[\text{PRODUCTS}]}^{VM} = \log *K_{[\text{PRODUCTS}]}^0 + \log \left(\frac{N_S A_S C_S}{N_A} \right)^{a+b+c-1} \quad (41)$$

平衡定数 $*K^0$ は ETL(MIN)₂ では使用されないが、GEOSURF を用いた既往の文献でしばしば発表されている。ただし既往の文献で発表されている値には定義および計算方法に齟齬が認められる（注釈参照）。

* 式(40)について Sverjensky (2003)および以降の GEOSURF を用いた関連論文では N_A の存在が考慮されていない（例えば Sverjensky (2003)の式(57)）。これは式変形のミスによるものと考えられる。またこれまでの関連論文では N_S の単位を定義上の sites m⁻²ではなく sites nm⁻²として計算している。これら誤った計算処理が原因となり、多くの文献で 2 座配位以上の反応式について、モデル計算に使用した $*K^0$ から ETL(MIN)₂内の計算とは異なる K^θ が導かれている（Sverjensky, 2006; Sverjensky & Fukushima, 2006a; Sverjensky & Fukushima, 2006b; Fukushima & Sverjensky, 2007a; Fukushima & Sverjensky, 2007b; Nagata & Fukushima, 2010; Kanematsu *et al.*, 2010; Usiyama & Fukushima, 2016; Kitadai *et al.*, 2018 など）。ETL(MIN)₂を利用する際にはこの点に注意する必要がある。上記した 2 点を考慮すると n 座配位の反応では以下の補正が必要となる。

$$\log K_{\text{ETL(MIN)}_2}^\theta = \log K_{old}^\theta - (n - 1) \times 5.78 \quad (42)$$

ETL(MIN)内のデータベースにはこの補正を行った値を掲載している。

6.2. PSI factor calculation

ETL(MIN)₂における PSI ファクター ($\Delta\psi_r$) は>SOH に対する反応, すなわち,

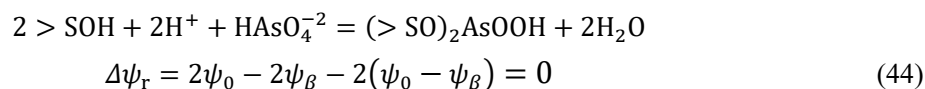
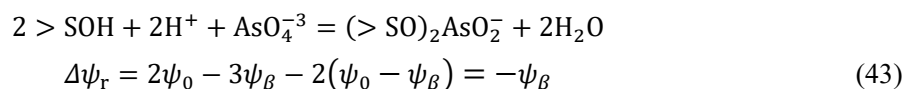
$$(a + b + c) > \text{SOH} + (a - c + d)\text{H}^+ + e\text{H}_2\text{O} + \sum_i f_i [\text{Comp.}]_i = [\text{PRODUCTS}] \quad (13)$$

を基準に計算する.

計算は以下の手順に基づく.

- ・ 表面水酸基のプロトン化・脱プロトン化に関与する H^+ は 0 面に配位する. PSI ファクターは n 分子の吸着につき $+n\psi_0$ (脱着では $-n\psi_0$) となる.
- ・ 外圏錯体を形成するカチオンおよびアニオンは β 面に配位する. PSI ファクターは n 分子の吸着につき, イオンの価数を z_i として $+nz_i\psi_\beta$ となる.
- ・ 内圏錯体を形成するカチオンは基本的に 0 面に配位すると考える (Usiyama and Fukushima, 2016). PSI ファクターは n 分子の吸着につき, イオンの価数を z_i として $+nz_i\psi_0$ となる.
- ・ 内圏錯体を形成するアニオンは外圏錯体形成の場合と同じく β 面に配位すると考える. ただし水双極の作用を考慮する必要がある (Sverjensky and Fukushima, 2006b). 水分子 n 分子の脱離につき PSI ファクターを $-n \times (\psi_0 - \psi_\beta)$ する.

例として, 以下に二核二座配位型の砒酸の吸着反応を示す (Fukushi and Sverjensky, 2007a; 化学式は PSI ファクターの計算がわかりやすくなる形に表記している). PSI ファクターは式(43)および式(44)として計算される.



7. References

- Criscenti, L. J.; Sverjensky, D. A. The Role of Electrolyte Anions (ClO_4^- , NO_3^- , and Cl^-) in Divalent Metal (M^{2+}) Adsorption on Oxide and Hydroxide Surfaces in Salt Solutions. *Am. J. Sci.* **1999**, *299*, 828–899.
- Fukushima, K. and Sverjensky, D. A. A predictive model (ETLM) for arsenate adsorption and surface speciation on oxides consistent with spectroscopic and theoretical molecular evidence. *Geochim. Cosmochim. Acta.* **2007(a)**, *71*, 3717–3745.
- Fukushima, K.; Sverjensky, D. A. A Surface Complexation Model for Sulfate and Selenate on Iron Oxides Consistent with Spectroscopic and Theoretical Molecular Evidence. *Geochim. Cosmochim. Acta.* **2007(b)**, *71* (1), 1–24.
- Fukushima, K.; Aoyama, K.; Yang, C.; Kitadai, N.; Nakashima, S. Surface complexation modeling for sulfate adsorption on ferrihydrite consistent with in situ infrared spectroscopic observations. *Applied Geochemistry.* **2013**, *36*, 92–103.
- Gustafsson, J. P. Visual MINTEQ Version 3.1. Stockholm, Sweden **2018**.
- Helgeson, H. C.; Kirkham, D. H.; Flowers, G. C. Theoretical Prediction of the Thermodynamic Behavior of Aqueous Electrolytes at High Pressures and Temperatures: IV. Calculation of Activity Coefficients, Osmotic Coefficients, and Apparent Molal and Standard and Relative Partial Molal Properties to 600 °. *Am. J. Sci.* **1981**, *281* (10), 1249–1516.
- Kanematsu, M.; Young, T. M.; Fukushima, K.; Green, P. G.; Darby, J. L. Extended triple layer modeling of arsenate and phosphate adsorption on a goethite-based granular porous adsorbent. *Environmental science & technology.* **2010**, *44*, 3388–3394.
- Kitadai, N.; Nishiuchi, K.; Tanaka, M. A comprehensive predictive model for sulfate adsorption on oxide minerals. *Geochim. Cosmochim. Acta.* **2018**, *238*, 150–168.
- Kobayashi, Y.; Fukushima, K.; Kosugi, S. A Robust Model for Prediction of U(VI) Adsorption onto Ferrihydrite Consistent with Spectroscopic Observations. *Environ. Sci. Technol.* **2020**, *54*, 2304–2313.
- Nagata, T.; Fukushima, K.; Takahashi, Y. Prediction of Iodide Adsorption on Oxides by Surface Complexation Modeling with Spectroscopic Confirmation. *J. Colloid Interface Sci.* **2009**, *332* (2).
- Nagata, T.; Fukushima, K. Prediction of iodate adsorption and surface speciation on oxides by surface complexation modeling. *Geochim. Cosmochim. Acta.* **2010**, *74*, 6000–6013.
- Sahai, N.; Sverjensky, D. A. Evaluation of internally consistent parameters for the triple-layer model by the systematic analysis of oxide surface titration data. *Geochim. Cosmochim. Acta* **1997**, *61* (14) 2801–2826.
- Sahai, N.; Sverjensky, D. A. GEOSURF: a computer program for modeling adsorption on mineral surfaces from aqueous solution. *Computers and Geosciences.* **1998**, *24* (9), 853–873.
- Sverjensky, D. A. Interpretation and prediction of triple-layer model capacitances and the structure of the oxide-electrolyte-water interface. *Geochim. Cosmochim. Acta.* **2001**, *65*(21), 3643–3655.
- Sverjensky, D. A. Standard States for the Activities of Mineral Surface Sites and Species. *Geochim. Cosmochim. Acta.* **2003**, *67* (1), 17–28.
- Sverjensky, D. A. Prediction of Surface Charge on Oxides in Salt Solutions: Revisions for 1:1 ($\text{M}+\text{L}^-$)

Electrolytes. *Geochim. Cosmochim. Acta*. **2005**, 69 (2), 225–257.

- Sverjensky, D. A. Prediction of the speciation of alkaline earths adsorbed on mineral surfaces in salt solutions. *Geochim. Cosmochim. Acta*. **2006**, 70, 2427–2453.
- Sverjensky, D. A.; Fukushi, K. A predictive model (ETLM) for As (III) adsorption and surface speciation on oxides consistent with spectroscopic data. *Geochim. Cosmochim. Acta*. **2006(a)**, 70, 3778–3802.
- Sverjensky, D. A.; Fukushi, K. Anion Adsorption on Oxide Surfaces: Inclusion of the Water Dipole in Modeling the Electrostatics of Ligand Exchange. *Environmental Science & Technology*. **2006(b)**, 40, 263–271.
- Sverjensky, D. A.; Sahai, N. Theoretical prediction of single-site surface-protonation equilibrium constants for oxides and silicates in water. *Geochim. Cosmochim. Acta*. **1996**, 60(20), 3773–3797.
- Usiyama, T.; Fukushi, K. Predictive Model for Pb(II) Adsorption on Soil Minerals (Oxides and Low-Crystalline Aluminum Silicate) Consistent with Spectroscopic Evidence. *Geochim. Cosmochim. Acta* **2016**, 190, 134–155.
- Venema, P.; Hiemstra, T.; van Riemsdijk, W.H. Multisite cadmium adsorption on goethite. *J. Colloid Interface Sci.* **1996**, 183, 515–527.