

UNIVERSITÉ DU QUÉBEC

mémoire

présenté

à

l'Institut national de la recherche scientifique (Eau)

comme exigence partielle

de la

maîtrise es sciences (eau)

par

André Ayotte

B.Sc. Chimie

"Mise au point d'un modèle informatisé pour déterminer la spéciation des
métaux dans les milieux de culture".

Mars 1983

Remerciements

Je tiens à remercier messieurs André Tessier et Jean-Pierre Villeneuve qui m'ont proposé le sujet de ce mémoire et qui ont agi à titre de directeurs du mémoire.

Je remercie aussi monsieur Steve Bates qui m'a conseillé et documenté sur les milieux de culture, et madame Johanne Boisvert qui a collaboré à la formulation informatique du modèle.

J'exprime ma gratitude à madame Lise Raymond pour le travail de dactylographie de ce mémoire, de sa version originale à la version finale.

Enfin, je témoigne ma reconnaissance à tous les étudiants de mon groupe et au personnel de l'INRS-Eau qui ont rendu mon séjour à cet institut agréable.

1.2.2.4	Correction des constantes d'équilibre pour la force ionique - constantes conditionnelles	18
2.	Revue des modèles existants	20
2.1	Approches théoriques et méthodes de calcul	21
2.2	Applications possibles et limitations	25
2.3	Difficultés d'application aux milieux de culture	28
3.	SPECUL: un modèle pour déterminer la spéciation dans les milieux de culture	32
3.1	Description générale	33
3.1.1	Données d'entrée et initialisation du problème	35
3.1.2	Prise en compte de modifications de température et de force ionique	37
3.1.3	Solution des équations de conservation de la matière	38
3.1.4	Calcul des espèces chimiques	39
3.1.5	Vérification de la possibilité de précipités ..	39
3.1.6	Sorties du modèle	40
3.2	Possibilités de modification	40
3.3	Description du modèle mathématique	42

	<u>Page</u>
3.3.1 Correction pour des modifications de température et de force ionique	43
3.3.2 Méthode de solution des équations de conservation de la matière	44
4. Simulations avec le modèle SPECUL	50
4.1 Milieu utilisé et conditions d'opération	52
4.2 Résultats obtenus	54
4.3 Analyse des résultats	55
4.4 Analyse d'efficacité	69
Conclusion	72
Références	73
Annexe A	A.1

Liste des tableaux

	<u>Page</u>
1. Concentrations des additifs dans des milieux définis	8
2. Information générale sur quelques modèles de spéciation	22
3. Caractéristiques générales de quelques modèles de spéciation .	23
4. Applicabilité de quelques modèles aux milieux de culture	29
5. Constituants de base du modèle SPECUL	34
6. Constituants de base du milieu AAP	53
7. Spéciation du milieu AAP à pH 4	56
8. Spéciation du milieu AAP à pH 5	57
9. Spéciation du milieu AAP à pH 6	58
10. Spéciation du milieu AAP à pH 7	59
11. Spéciation du milieu AAP à pH 8	60
12. Spéciation du milieu AAP à pH 9	61
13. Spéciation du milieu AAP à pH 10	62
14. Pourcentage du constituant total sous forme d'ion libre dans le milieu AAP d'après le modèle SPECUL	65
15. Valeurs du \log_{10} des constantes d'équilibre de formation des complexes de forme ML ($I = 0 \text{ M}$, $T = 25^\circ\text{C}$, $P = 1 \text{ atm}$) utilisées dans MINEQL et SPECUL	66

Liste des figures

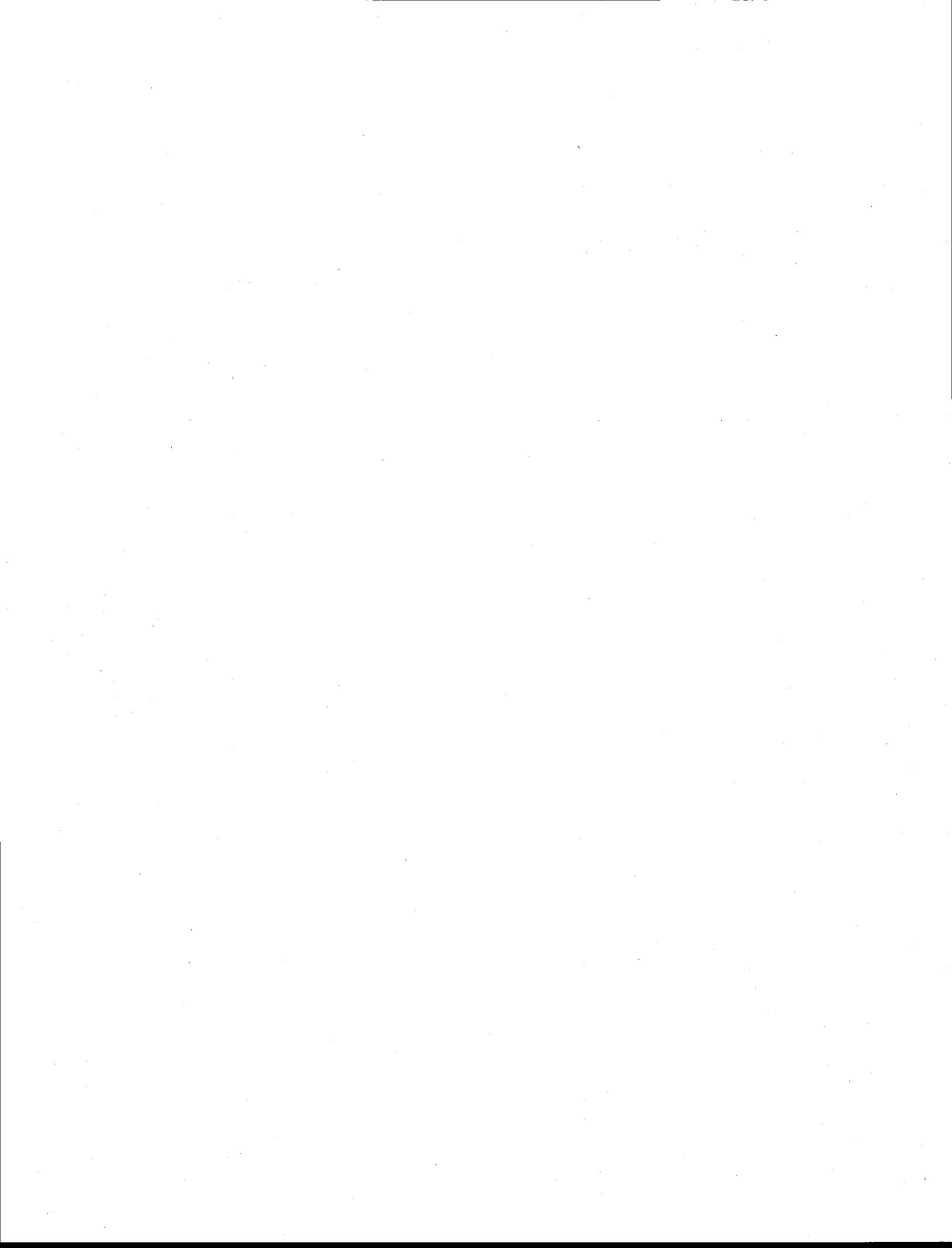
	<u>Page</u>
3.1 Schéma simplifié de calcul du modèle pour évaluer la spéciation dans un milieu de culture	36
3.2 Schéma simplifié de la boucle itérative de calcul de la force ionique	45

RÉSUMÉ

Les rejets importants de métaux lourds dans le milieu aquatique ont amené les chercheurs à étudier la toxicité de ces éléments envers les organismes de ce milieu. Une approche souvent utilisée consiste à réaliser des expériences avec des organismes types en milieu de culture, ce qui permet de contrôler les conditions du milieu. De récentes études utilisant cette approche ont démontré que la toxicité de certains métaux est fonction de leur spéciation, c'est-à-dire de leur distribution sous différentes formes. La spéciation, bien que difficilement mesurable, peut être calculée à l'aide de modèles basés sur la thermodynamique.

Il existe déjà plusieurs modèles de calcul de la spéciation, mais aucun n'est spécifique aux milieux de culture. C'est ce qui nous a conduit à mettre au point SPECUL, un modèle informatisé de calcul de la spéciation spécifique aux milieux de culture. SPECUL est basé sur l'approche dite des constantes d'équilibre. En principe, il peut être utilisé pour des conditions de température variant entre 0 et 100° C, des forces ioniques de solution entre 0 et 0,5 M et il permet de vérifier la formation possible de précipités. Les constituants de la banque de données thermodynamiques permettent de couvrir une large gamme de milieux de culture.

SPECUL a été comparé à deux modèles reconnus; il fournit des résultats comparables avec un temps réponse équivalent tout en requérant un espace-mémoire plus petit. Les principaux avantages résident dans sa facilité d'utilisation et son adaptabilité. Son utilisation ne requiert que peu de connaissances en informatique et en chimie des solutions. Un module de gestion interne permet la mise à jour de la banque de données thermodynamiques et l'ajout de constituants, selon les besoins de l'utilisateur.



Introduction

Le développement industriel a amené le rejet important de métaux lourds dans le milieu aquatique. Certains métaux ont montré des niveaux suffisamment élevés pour être toxiques pour les organismes biologiques de ce milieu. Par exemple, des concentrations de cuivre en solution aussi faible que 1 ppb peuvent être toxiques à certaines espèces de phytoplancton (Mandelli, 1969; Erickson, 1972). Ketchum et al. (1975) ont élaboré une liste, par ordre décroissante de toxicité, des dix métaux traces les plus toxiques dans certaines conditions. Ce sont le mercure, le cadmium, l'argent, le nickel, le selenium, le plomb, le cuivre, le chrome, l'arsenic et le zinc. Ces constatations, parmi d'autres, ont amené les chercheurs à étudier la toxicité des métaux traces envers les organismes aquatiques.

Une méthode d'investigation consiste à faire des études en laboratoire dans des milieux de culture qui permettent de contrôler les conditions expérimentales, par exemple: les concentrations des divers réactifs. Ces milieux contiennent les éléments essentiels à la croissance des organismes étudiés et des ligands organiques forts qui s'associent aux métaux. On ajoute le métal désiré à des concentrations variées et on en étudie les effets (taux de mortalité, variation de la courbe de croissance, bio-accumulation, etc...) sur les organismes choisis.

Des études récentes dans de tels milieux et d'autres "in situ" ont mis en évidence l'importance de la spéciation du métal, c'est-à-dire de sa répartition sous différentes formes (Dodge et al., 1979; Allen et al., 1980;

Sunda et al., 1978; Young et al., 1979; Andrew, 1976; Sunda et Guillard, 1976; Magnuson et al., 1979). Les récentes recherches sur la toxicité en présence d'agents complexants indiquent que la formation de complexes organiques ou inorganiques réduit grandement la toxicité de métaux pour plusieurs types d'organismes aquatiques (Chiaudani et Vighi, 1978; Andrew et al., 1977; Morel et al., 1979a). Les études antérieures étaient beaucoup plus empiriques. On se contentait d'ajouter le métal et de noter l'effet de la concentration totale ajoutée. Les erreurs qui leurs sont attribuables sont expliquées du fait qu'elles ont été menées sans tenir compte de facteurs tels que: i) la spéciation des métaux en solution; ii) la précipitation d'une partie des métaux ajoutés; iii) les changements de pH au cours de l'expérience; iv) l'influence de la matière organique excrétée par les algues. Bien qu'il ait été clairement établi que la spéciation joue un rôle primordial dans la biodisponibilité et la toxicité des métaux, peu d'études actuelles en tiennent compte parce que: i) les différentes formes sous lesquelles le métal existe en solution sont difficiles à mesurer; ii) le calcul de la spéciation à l'aide de modèles basés sur les équilibres n'est pas à la portée de tous puisque les modèles ne sont pas tout à fait adaptés aux milieux de culture et sont difficiles à modifier pour un non initié.

La mesure des différentes formes du métal constitue le moyen idéal de déterminer la spéciation. Quelques méthodes de mesure ont été élaborées, mais chacune comprend des problèmes importants. Selon Guy et Kean (1980), elles peuvent être classées en trois catégories. La première fait appel à des méthodes électrochimiques qui peuvent permettre de différencier les formes libres et liées d'un métal. Parmi celles-ci, nous retrouvons la mesure

par électrode sélective et les méthodes polarographiques. Les mesures par électrode sélective ainsi que par polarographie normale, manquent de sensibilité. De plus, il n'existe pas d'électrode sélective pour tous les métaux. La polarographie inverse est plus sensible mais il est difficile d'interpréter les résultats obtenus. Les deux autres catégories consistent à effectuer une séparation des espèces suivie d'un dosage du contenu en métal. La séparation peut être basée sur les dimensions des espèces (ex.: ultrafiltration, dialyse) ou sur les différences dans la cinétique de dissociation des complexes (ex.: chromatographie sur colonne). Les résultats des méthodes de séparation sont eux aussi difficiles à interpréter. Bien que ces méthodes soient prometteuses, elles ne fournissent que des résultats fragmentaires et le moyen le plus utilisé d'estimer la spéciation fait appel à un calcul théorique. Ce calcul peut s'opérer très rapidement grâce à l'utilisation d'un ordinateur.

Les modèles de calcul de la spéciation des métaux sont tous basés sur les équilibres chimiques. Plusieurs modèles informatisés existent déjà dont les plus utilisés sont: MINEQL (Westall et al., 1976), GEOCHEM (Sposito et Mattigod, 1979), WATEQ (Truesdell et Jones, 1974), SOLMNEQ (Kharaka et Barnes, 1973), PHREEQE (Parkhurst et al., 1980) et WATSPEC (Wigley, 1977). Les autres modèles existants sont généralement de moindre importance ou des précurseurs qui ont servi de base aux modèles cités. Ces modèles ont été développés pour des applications spécifiques. Parmi les six modèles cités, les cinq derniers ont été construits pour le calcul de la spéciation des constituants des eaux naturelles. Les applications visées sont plutôt d'ordre géochimique. Seul MINEQL (Westall et al., 1976) a été développé pour

calculer la spéciation d'un milieu de culture et de l'eau naturelle. Il couvre cependant une gamme réduite de ligands et ne peut être appliqué qu'à la température de 25°C à moins que l'utilisateur ne fournisse sa propre banque de données thermodynamiques. Les modèles existants ne sont donc pas tout à fait adaptés aux études avec les milieux de culture sauf pour ce qui est de MINEQL (Westall et al., 1976) si l'utilisateur travaille à 25°C et à une force ionique de 0.5 M. Ils nécessitent des adaptations souvent importantes qui les rendent difficiles d'utilisation pour les non initiés.

Objectif

Toutes ces considérations nous conduisent à développer un modèle, basé sur les équilibres chimiques, qui soit bien adapté aux études en milieu de culture. Le modèle devra posséder les caractéristiques de simplicité et d'adaptabilité pour qu'un utilisateur ne possédant que quelques connaissances en informatique et en chimie des solutions puisse l'utiliser facilement et le modifier si nécessaire.

Notons que nous utiliserons le point plutôt que la virgule dans la notation arithmétique pour demeurer consistants avec les tableaux produits par le système informatique.

Chapitre 1

Aspects théoriques des modèles de spéciation

Chapitre 1

1. Aspects théoriques des modèles de spéciation

Les modèles de calcul de la spéciation sont basés sur des considérations théoriques de la chimie des solutions. La connaissance de ces bases est nécessaire à une meilleure compréhension des modèles et à leur utilisation plus judicieuse. Dans la partie qui suivra, nous traiterons sommairement des milieux de culture, de leur développement et de leur composition. Nous verrons, par la suite, quelques notions de la chimie des solutions dont le type d'équations à résoudre, les simplifications qu'on leur opère et les corrections à apporter pour tenir compte des conditions du milieu.

1.1 Introduction aux milieux de culture

Les milieux de culture ont été développés dans le but d'étudier, en laboratoire, les organismes aquatiques, tout en contrôlant les principales variables du système.

Dès 1893, Miquel réussit à cultiver quelques diatomés en laboratoire, mais il s'est rapidement aperçu que l'échantillon d'eau de mer qui lui servait de milieu ne pouvait soutenir de façon prolongée la croissance des algues (Provasoli et al. 1957). En 1934, Foynt découvrit que l'addition d'extraits de sol à l'eau de mer enrichie de minéraux, bien que sujette à la formation de précipités à cause de la présence de plusieurs sels en condi-

tion de sursaturation, fournissait un milieu marin plus propice à la croissance d'organismes variés. Ce n'est qu'en 1950 que les milieux tels que nous les connaissons sont apparus. L'utilisation d'agents chélateurs a permis le développement de milieux sans recourir aux extraits de sol ou à l'eau provenant d'un milieu naturel pour le contrôle des métaux lourds (Provasoli et al. 1957). Cette découverte a alors permis de mieux contrôler le problème de formation de précipités.

De nos jours, les milieux de culture sont plus raffinés et sont souvent spécifiques à des groupes d'organismes. Ils sont préparés à partir de solutions aqueuses de sels minéraux, de ligands organiques et de vitamines. Le tableau 1 tiré de Stein (1973) donne la composition de quelques milieux qui sont fréquemment utilisés. Tous ces efforts de recherche ont permis de rendre plus reproductibles les expériences menées avec un même milieu, la même espèce et pour les mêmes conditions expérimentales.

Comme nous l'avons vu dans l'introduction, la biodisponibilité et la toxicité des métaux lourds en milieu de culture n'est pas nécessairement fonction de la concentration totale du métal mais peut dépendre plutôt de quelques formes spécifiques de ce dernier. C'est pourquoi une même concentration totale d'un élément dans des milieux différents ne produit pas nécessairement la même toxicité. Les réactions de dissociation, complexation et précipitation sont à considérer pour connaître la spéciation du milieu et permettre d'évaluer la concentration des formes biodisposables; il faut alors faire appel aux connaissances de la chimie des solutions.

Tableau 1: Concentration des additifs dans des milieux définis^a

Additifs	Concentration								
	Beijerinck	Bold	Bozniak	Cg 10	Chu no. 10	Rodhe	Volvox	Waris	Woods Hole
MACRONUTRIMENTS (mM)									
(NH ₄) ₂ HPO ₄	-	-	-	-	-	-	-	-	0.15
NH ₄ NO ₃	1.87	-	-	-	-	-	-	-	-
K ₂ HPO ₄	4.11	0.43	0.03	0.57	0.06	0.029	-	-	0.05
KH ₂ PO ₄	2.67	1.29	0.03	-	-	-	-	-	-
KNO ₃	-	-	-	9.89	-	-	-	0.99	-
KCl	-	-	-	-	-	-	0.67	-	-
NaNO ₃	-	2.94	-	-	-	-	-	-	-
NaCl	-	0.43	-	-	-	-	-	-	-
NaHCO ₃	-	-	0.72	-	-	-	-	-	0.15
Na ₂ CO ₃	-	-	-	-	0.19	-	-	-	-
Na ₂ SiO ₃	-	-	0.21	-	0.20	0.164	-	-	0.1
NaNO ₃	-	-	-	-	-	-	-	-	1.0
Mg SO ₄	0.08	0.30	0.04	1.01	0.10	0.042	0.16	0.08	0.15
MnSO ₄	-	-	-	-	-	0.0002	-	-	-
CaCl ₂	0.07	0.17	-	-	-	-	-	-	0.25
Ca(NO ₃) ₂	-	-	0.61	0.11	0.24	0.366	0.5	-	-
CaSO ₄	-	-	-	-	-	-	-	0.37	-
Fe ₂ (SO ₄) ₃	-	-	-	0.008	-	-	-	-	-
Fe citrate	-	-	0.018	-	-	0.0041	-	-	-
Acide citrique	-	-	0.005	-	-	0.0052	-	-	-
Na ₂ glycerophosphate	-	-	-	-	-	-	0.16	-	-
Glycylglycine	-	-	-	7.57	-	-	3.78	-	3.3 ^b
Tris (hydroxyméthyl- lamino methane)	-	-	-	-	-	-	-	-	4.13 ^b

VITAMINES (nM)

Biotine	-	-	-	-	-	-	0.41 ^C	-	2.047
Cyanocobalamine	-	-	7.4	-	-	-	0.74 ^C	-	0.368
Thiamine.HCl	-	-	3.0	-	-	-	-	-	297

MICRONUTRIMENTS (µM)

H ₃ BO ₃	16.17	184.7	46.0	46.3	-	-	-	-	-
EDTA	7.65	171.09	-	-	-	-	-	17.86	-
Na ₂ .EDTA	-	-	26.86	26.86	-	-	12.09	-	11.71
CoCl ₂	0.63	-	0.084	0.042	-	-	0.05	-	0.042
Co(NO ₃) ₂	-	16.8	-	-	-	-	-	-	-
CuSO ₄	0.601	62.9	0.008	0.316	-	-	-	-	0.040
FeCl ₃	-	-	-	-	4.9	-	2.15	-	11.65
FeSO ₄	1.798	17.9	-	-	-	-	-	17,91	-
K ₂ CrO ₄	-	-	0.002	-	-	-	-	-	-
(NH ₄) ₆ Mo ₇ O ₂₄	0.081	-	-	-	-	-	-	-	-
MoO ₃	-	4.9	0.052	0.147	-	-	-	-	-
Na ₂ MoO ₄	-	-	-	-	-	-	0,12	-	0,025
MnCl ₂	2.56	7.3	4.498	9.147	-	-	1,24	-	0,910
VO ₂ SO ₄	-	-	0.019	-	-	-	-	-	-
ZnCl ₂	-	-	0.076	-	-	-	0,22	-	-
ZnSO ₄	7.65	30.7	-	0.772	-	-	-	-	0,077
KOH	-	553	-	-	-	-	-	54,0	-

^aTiré de Stein (1973)

^bUtilise soit le glycylglycine ou le tris pour tamponner

^cStarr (1968) suggère: biotine 1.023 nM; cyanocobalamine 0.11 nM

1.2 Aspects théoriques de la chimie des solutions

D'un point de vue physico-chimique, les associations ioniques consécutives à l'addition d'un métal à une solution sont des processus dynamiques qui font intervenir des vitesses de réaction qui sont variables. La complexité des interactions rend impossible la prise en compte de la dynamique des processus. Pour résoudre le problème du calcul des complexes, nous ferons appel à la thermodynamique qui ne tient compte que d'états d'équilibre.

1.2.1 Équations à résoudre

Le modèle consiste simplement en une série d'équations de conservation de la matière, qu'il s'agit de résoudre pour obtenir la concentration de chacune des espèces chimiques. Ces équations se présentent sous la forme générale suivante:

$$C_{Ti} = [\text{ion libre}_i] + \sum v_i [\text{COMPLEXES}_i]$$

où:

- C_{Ti} = concentration totale du constituant i
- $[\text{ion libre}_i]$ = concentration de l'ion libre i (métal ou ligand)
- $\sum [\text{COMPLEXES}_i]$ = sommation des concentrations de tous les complexes formés avec le constituant i
- v_i = coefficient stœchiométrique du constituant i dans le complexe.

Prenons l'exemple d'une solution de CaSO_4 . Selon la littérature, les espèces suivantes existent: Ca^{+2} , H_2SO_4 , HSO_4^- , SO_4^{-2} , CaHSO_4^+ , CaSO_4° . Les équations de conservation de la matière sont donc les suivantes:

$$\text{Ca}_T = [\text{Ca}^{+2}] + [\text{CaHSO}_4^+] + [\text{CaSO}_4^\circ] \quad (1.1)$$

$$\text{S}_T = [\text{H}_2\text{SO}_4] + [\text{HSO}_4^-] + [\text{SO}_4^{-2}] + [\text{CaHSO}_4^+] + [\text{CaSO}_4^\circ] \quad (1.2)$$

Ce système d'équations ne peut être résolu directement car il y a trop d'inconnus. Afin de simplifier les équations, on élimine des inconnus en tenant compte des expressions des constantes d'équilibre. Considérons dans la section 1.2.1 que les constantes d'équilibre sont corrigées pour la force ionique, c'est-à-dire qu'elles sont exprimées en termes de concentrations et non d'activités. Les corrections des constantes, pour la force ionique, seront discutées à la section 1.2.2.

1.2.1.1 Expression générale de la constante d'équilibre

Considérons la réaction chimique générale:



Par convention, les réactifs apparaissent du côté gauche et les produits de la réaction, du côté droit. La constante d'équilibre, K , s'exprime:

$$K = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b} \quad (1.4)$$

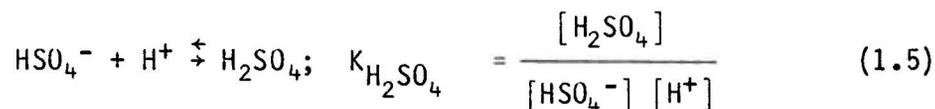
où les quantités entre parenthèses carrées, [], représentent les concentrations des réactifs et des produits de la réaction, affectés d'un exposant égal à leur coefficient stœchiométrique (a, b, c, d) dans la réaction chimique.

Par convention, la constante d'équilibre s'exprime toujours comme le rapport du produit des concentrations (ou des activités) des produits de la réaction sur le produit des concentrations des réactifs. Les valeurs numériques des constantes, ordinairement pour $T = 25^\circ\text{C}$ et $P = 1 \text{ atm}$, sont compilées dans des ouvrages de référence (Smith et Martell 1976; Sillen et Martell 1964 et 1971).

Le but de ce travail n'étant pas de procéder à une revue critique des valeurs numériques des constantes d'équilibre, les valeurs de K et d'enthalpies de réactions ont été tirées directement des ouvrages de référence cités ci-dessus. La compilation a été complétée en utilisant les valeurs utilisées dans les modèles SOLMENEQ (Kharaka et Barnes 1973), WATEQ (Truesdell et Jones 1974), MINEQL (Westall et al. 1976), GEOCHEM (Sposito et Maltigod 1979) et PARKE (Tessier et al. 1980). Les équations chimiques, considérées pour le modèle ainsi que les valeurs numériques de constantes d'équilibre et d'enthalpies de réactions, sont présentées aux tableaux A.1.1 à A.1.11.

1.2.1.2 Simplification des équations de conservation de la matière

Pour décrire les simplifications des équations que nous pouvons opérer, prenons l'exemple précédent de la solution de CaSO_4 . On a les réactions de formation de l'acide suivantes:



On remarque que les équations sont écrites dans le sens d'une association plutôt que dans le sens d'une dissociation. La valeur numérique de la constante d'association (ou de formation) est égale à l'inverse de celle de la constante de dissociation.

En réarrangeant (1.5) et (1.6):

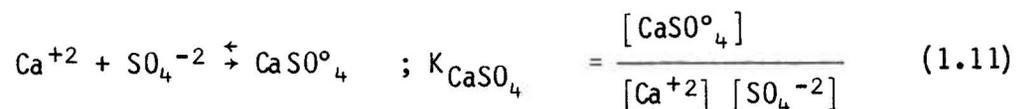
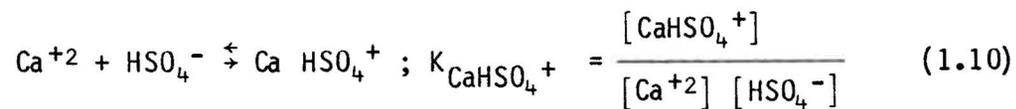
$$[\text{H}_2\text{SO}_4] = K_{\text{H}_2\text{SO}_4} [\text{HSO}_4^-] [\text{H}^+] \quad (1.7)$$

$$[\text{HSO}_4^-] = K_{\text{HSO}_4^-} [\text{SO}_4^{-2}] [\text{H}^+] \quad (1.8)$$

En substituant (1.8) dans (1.7):

$$[\text{H}_2\text{SO}_4] = K_{\text{H}_2\text{SO}_4} \cdot K_{\text{HSO}_4^-} [\text{SO}_4^{-2}] [\text{H}^+]^2 \quad (1.9)$$

Considérons maintenant le cas des complexes CaHSO_4^+ et CaSO_4^0 :



De (1.10) et (1.11) on obtient:

$$[\text{CaHSO}_4^+] = K_{\text{CaHSO}_4^+} [\text{Ca}^{+2}] [\text{HSO}_4^-] \quad (1.12)$$

$$[\text{CaSO}_4^0] = K_{\text{CaSO}_4^0} [\text{Ca}^{+2}] [\text{SO}_4^{-2}] \quad (1.13)$$

En combinant (1.8) et (1.12):

$$[\text{CaHSO}_4^+] = K_{\text{CaHSO}_4^+} \cdot K_{\text{HSO}_4^-} [\text{Ca}^{+2}] [\text{SO}_4^{-2}] [\text{H}^+] \quad (1.14)$$

En substituant (1.8), (1.9), (1.13) et (1.14) dans (1.1) et (1.2) et en réarrangeant, on obtient:

$$\text{Ca}_T = [\text{Ca}^{+2}] \{1 + K_{\text{CaHSO}_4^+} \cdot K_{\text{HSO}_4^-} [\text{SO}_4^{-2}] [\text{H}^+] + K_{\text{CaSO}_4^0} [\text{SO}_4^{-2}]\} \quad (1.15)$$

$$S_T = [\text{SO}_4^{-2}] \{1 + K_{\text{HSO}_4^-} [\text{H}^+] + K_{\text{H}_2\text{SO}_4} \cdot K_{\text{HSO}_4^-} [\text{H}^+]^2 + K_{\text{CaHSO}_4^+} \cdot K_{\text{HSO}_4^-}$$

$$[\text{Ca}^{+2}] [\text{H}^+] + K_{\text{CaSO}_4^0} [\text{Ca}^{+2}]\} \quad (1.16)$$

Pour un pH connu, on peut maintenant calculer $[Ca^{+2}]$ et $[SO_4^{-2}]$ qui sont maintenant les deux seuls inconnus. Le principe illustré ici pour un exemple simple est le même pour tous les cas, peu importe leur complexité. On peut ainsi se ramener à un nombre égal d'inconnus et d'équations de balance de la matière ce qui permet de résoudre le système d'équations.

1.2.2 Correction des constantes d'équilibre pour les conditions du milieu

On décrit ici les corrections à apporter aux constantes d'équilibre pour la température et pour la force ionique de la solution, tout en introduisant quelques concepts utiles pour une meilleure compréhension. La correction pour la pression présente peu d'utilité pour les milieux de culture et ne sera donc pas discutée. Le lecteur intéressé pourra obtenir des renseignements sur cette correction dans Tessier et al. (1980).

1.2.2.1 Effet de la température sur la constante d'équilibre

Les variations de température modifient la valeur numérique de la constante d'équilibre. Cette dernière peut être décrite en fonction de la température:

$$\ln \frac{K_2}{K_1} = \int_{T_1}^{T_2} \frac{\Delta H_r^\circ}{RT^2} dT \quad (1.17)$$

où: T_2 et T_1 sont les températures en °K;
 K_2 et K_1 sont les valeurs respectives de la constante d'équilibre aux températures T_2 et T_1 ;

ΔH_r° est la variation d'enthalpie standard pour la réaction chimique.

La variation d'enthalpie standard, ΔH_r° , peut être calculée à partir des enthalpies molales standards de formation, \bar{H}_f° , des réactifs et des produits de la réaction selon l'expression:

$$\Delta H_r^\circ = \sum \nu_i H_f^\circ (\text{produits}) - \sum \nu_i H_f^\circ (\text{réactifs}) \quad (1.18)$$

où ν_i représente le coefficient stœchiométrique de l'espèce i dans la réaction chimique.

De façon rigoureuse, ΔH_r° est fonction de la température et s'exprime généralement:

$$\Delta H_r^\circ = \Delta H_0^\circ + AT + BT^2 + CT^3 + \dots \quad (1.19)$$

où ΔH_0° , A , B , C ... sont des constantes.

Cependant, les températures employées dans les études avec les milieux de culture varient peu (5-25°C); dans ces cas, ΔH_r° peut être considéré constant pour la gamme de températures considérées, et l'intégration de (1.17) mène à:

$$\ln \frac{K_2}{K_1} = \frac{\Delta H_r^\circ}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \quad (1.20)$$

1.2.2.2 Activité - vs - concentration

Les données chimiques des milieux de culture se présentent sous la forme de concentration, sauf pour le pH qui est la mesure de l'activité des ions H^+ . Par contre, les équations thermodynamiques des constantes d'équilibre sont généralement exprimées en termes d'activité. Si l'on veut effectuer des calculs thermodynamiques pour des milieux de culture où l'on ne connaît que les concentrations, il faut donc utiliser une relation qui lie l'activité et la concentration; une telle relation s'exprime de la façon suivante:

$$\{ion_i\} = \gamma_i [ion_i] \quad (1.21)$$

où

$\{ion_i\}$ = activité de l'ion i

γ_i = coefficient d'activité de l'ion i

$[ion_i]$ = concentration de l'ion i

1.2.2.3 Calcul des coefficients d'activités

Il existe quelques équations empiriques qui permettent le calcul du coefficient d'activité γ_i d'un ion i. Les plus utilisées dans les modèles de spéciation sont celles de Debye-Hückel, Debye-Hückel modifiée et celle de Davies. La plus adaptée au type de solution qui fait l'objet de l'étude est celle préconisée par Davies;

$$\text{Log } \gamma_i = - A Z_i^2 \left(\frac{\sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} - 0.2I \right) \quad (1.22)$$

où:

$A = 0.5115 (1/\text{mole})^{\frac{1}{2}}$ pour l'eau à 25°C;

$I =$ force ionique de la solution;

$Z_i =$ charge de l'ion i .

La force ionique s'exprime:

$$I = \frac{1}{2} \sum C_i Z_i^2 \quad (1.23)$$

où:

$C_i =$ concentration de l'ion i ; exprimée en molalité (ou molarité pour les solutions diluées).

La sommation est effectuée sur tous les ions en solution. L'équation de Davies pour le calcul de γ_i n'est valable que pour $I < 0.5 \text{ M}$. On remarque d'après l'équation (1.22) que $\gamma_i \rightarrow 1$ lorsque $I \rightarrow 0$, c'est-à-dire lorsque la dilution est infinie; dans ce cas, l'équation (1.21) nous indique que l'activité des ions est égale à leur concentration.

1.2.2.4 Correction des constantes d'équilibre pour la force ionique - constantes conditionnelles

Rigoureusement, la constante d'équilibre thermodynamique $^a K$ pour la réaction (1.2) s'écrit:

$$a_K = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b} \quad (1.24)$$

En combinant les équations (1.21) et (1.24), on peut écrire:

$$a_K = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b} \cdot \frac{\gamma_C^c \gamma_D^d}{\gamma_A^a \gamma_B^b} \quad (1.25)$$

Les γ_i étant constants pour une force ionique donnée, c'est-à-dire pour une solution donnée, on peut écrire:

$$K = a_K \cdot \frac{\gamma_A^a \gamma_B^b}{\gamma_C^c \gamma_D^d} = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b} \quad (1.26)$$

où K est une constante conditionnelle, qui n'est valable qu'à la force ionique de la solution.

Chapitre 2

REVUE DES MODELES EXISTANTS

Chapitre 2

2. Revue des modèles existants

Il existe déjà plusieurs modèles de calcul de la spéciation. Nous présentons ici une brève revue des modèles les plus utilisés. Nous verrons les approches théoriques et les méthodes de calcul qui sont utilisées, les applications possibles, leurs limitations et les difficultés que peuvent entraîner leur utilisation pour le calcul de la spéciation dans les milieux de culture. Les tableaux 2 et 3, tirés de Nordstrom et al. (1979), montrent les caractéristiques principales des modèles fréquemment utilisés.

2.1 Approches théoriques et méthodes de calcul

Le calcul de la distribution des espèces à l'équilibre peut être formulé de deux manières distinctes, toutes deux basées sur la thermodynamique: l'approche dite des "constantes d'équilibre" et celle de "l'énergie libre de Gibbs". Ces deux approches sont toutefois sujettes aux contraintes de conservation de la matière et de l'équilibre chimique.

Dans l'approche dite des "constantes d'équilibre", les expressions de la loi d'action de masse sont substituées dans les conditions de balance de masse conduisant à une série d'équations non linéaires qui sont résolues simultanément. L'approche dite de "l'énergie de Gibbs" consiste en une transformation des variables sous la forme de la relation:

TABLEAU 2^a: Information générale sur quelques modèles de spéciation

Nom du PROGRAMME	EQUIL	EQ 3	GEOCHEM	IONPAIR	MINEQL2	MIRE	MINEQL/ REDEQL 2	REDEQL2	SEAWAT	SOLMNEQ	WATEQF	WATEQ 2	WATSPEC
LANGAGE	FORTRAN	FORTRAN	FORTRAN	FORTRAN	FORTRAN	FORTRAN	FORTRAN	FORTRAN	FORTRAN	PL/1	FÖRTRAN	PL/1	FORTRAN
ORDINATEUR	UNIVAC 110	CDC 6400/6600 7600	IBM 360/50	IBM 370/ 165II	CDC CYBER 74	IBM 360	IBM 370	CDC CYBER 74	CDC 6400 IBM 360 IBM 370 IBM 7094 DEC 10	IBM 370	IBM 370	IBM 370 HONEYWELL 60/68/80	ICL 1903 IBM 370
Nb. DE CARTES	3300	3048	3630	606	1500	420	1500	4000	184	2000	1857	3000	423

a Tiré de Nordstrom et al. (1979)

TABLEAU 3^a: Caractéristiques générales de quelques modèles de spéciation

PROGRAMME	EQUIL	EQ 3	GEOCHEM	IONPAIR	MINEQL2	MIRE	MINEQL/ REDEQL 2	REDEQL2	SEAWAT	SOLMNEQ	WATEQF	WATEQ 2	WATSPEC
ÉLÉMENTS ^d	20	18	44	8	38	11	b	44	7	24	19	29	16
ESPÈCES AQUEUSES	93	140	2000	26	b	49	b	266	23	181	105	220	69
GAZ	3	8	2	1	b	0	b	2	1	3	3	3	2
ESPÈCES ORGANIQUES	0	0	889	0	b	1	b	35	0	10	0	12	0
ESPÈCES REDOX	9	14	20	0	b	0	b	24	0	12	8	12	0
MINÉRAUX	12.0	130	185	5	b	variable	b	154	variable	158	101	309	40
COEFF. ^e ACTIVITÉ	DH+B	DH+B	DAVIES ou DH+B	EDH	Davies	EDH	Davies	Davies	DH+B	DH+B	DH+B ou Davies	DH+B ou Davies	DH+B ou Davies
GAMME DE TEMP. (°C)	0-300		25	0-25	25	25	25	25	0-100	0-350	0-100	0-100	0-100
GAMME DE PRES- SION (BARS)	1		1	1	1	1	1	1	1-1000	1-1000	1	1	1
MÉTHODE ITÉRATIVE OU DE CONVERGENCE	Équations explicites	Séquences monotones et méthode des sécantes	Newton- Raphson	Molalité des ions libres par différen- ce	Newton- Raphson	Fraction continue	Newton- Raphson	Newton- Raphson	Fraction continue	Fraction continue pour anions seulement	Fraction continue	Fraction continue	Fraction continue
EAU DOUCE ^f	< 10	5	-	7	c	3	c	32 c	-	7	1	2	1
EAU DE MER ^f	< 30	6	156	-	c	5	c	57 c	4	11	4	4	5

a Tiré de Nordstrom et al. (1979)

b Dépend de la base de données

c Dépend de l'estimé initial donné par l'utilisateur

d Excluant ceux de l'eau

e EDH:Debye Huckel modifié, DH+B:Debye Huckel avec terme B.I ajouté, Davies:équation de Davies

f Nombre d'itérations où une itération est définie comme un passage à travers les équations d'action de masse du modèle aqueux

$$\Delta G_r = \Delta G_r^\circ + RT \ln K = 0.$$

La fonction de l'énergie libre totale de Gibbs est alors minimisée pour la série d'espèces considérées et leur nombre de moles sujets aux exigences de la condition de balance de masse.

Pour l'instant, il existe plus de valeurs de constantes d'équilibre fiables que de valeurs d'énergie libre (Nordstrom et al. 1979). L'approche dite des "constantes d'équilibre" est donc habituellement préférée.

Le choix de l'approche thermodynamique conditionne la catégorie générale de techniques numériques à utiliser. Les techniques d'optimisation telles que la programmation linéaire et la méthode du gradient sont employées pour l'approche par la fonction de Gibbs alors que les méthodes d'approximations successives et d'itérations successives comme celle de Newton-Raphson sont plus appropriées à l'approche par la constante d'équilibre (Nordstrom et al. 1979).

Pour l'approche dite des "constantes d'équilibre", qui est la plus utilisée, Leggett (1977) a montré à partir de quelques cas que la méthode modifiée de Newton-Raphson employée par Choleski serait la plus rapide pour résoudre les problèmes. Nous discuterons plus en détail de méthodes itératives au prochain chapitre. Mentionnons que ces techniques mathématiques ont été discutées en détail par Zelegnik et Gordons (1968) et Van Leggeren et Storey (1970). Ajoutons que ces méthodes conduisent à des résultats semblables; la seule différence réside dans la vitesse d'exécution.

2.2 Applications possibles et limitations

Chaque modèle a été développé pour un besoin spécifique et il n'existe pas de modèle qui soit adapté pour toutes les applications. Il est possible, grâce à la variété de modèles déjà existants, de calculer la spéciation dans un échantillon d'eau naturelle, de faire des simulations de titrage, des tests de solubilité, de la modélisation d'adsorption, d'échange d'ions et de réactions de transfert progressif de masse dans des systèmes hétérogènes. Certains modèles peuvent être appliqués aux calculs de spéciation dans les milieux de culture. Nous verrons cependant que ce type d'application est limité et qu'il nécessite souvent au préalable une modification du modèle. Attardons-nous tout d'abord aux différences entre les résultats obtenus par différents modèles lors de leur application aux calculs de spéciation dans un même échantillon et à leurs causes.

Nordstrom et al. (1979) ont comparé plusieurs modèles pour le calcul de la spéciation d'un échantillon d'eau de rivière et d'un échantillon d'eau de mer. Ils ont observé que les résultats obtenus pour une espèce chimique peuvent différer de 3 ordres de grandeur dans certains cas. De manière générale, les résultats concordent mieux pour les espèces majeures que pour les métaux traces et les résultats pour l'échantillon d'eau douce montrent plus de similitude entre eux que ceux obtenus pour l'échantillon d'eau de mer.

Ils ont noté six causes principales de désaccord entre les résultats obtenus de ces modèles. Ce sont les valeurs des constantes d'équilibre

utilisées, les équations utilisées pour le calcul des coefficients d'activité, l'utilisation ou non d'équations rédox, le nombre de complexes considérés, la manière de résoudre le système des carbonates et la correction pour la température.

La source de différences la plus importante entre les modèles provient des valeurs numériques des constantes d'équilibre ou des énergies libres utilisées dans les modèles. Il est fréquent que les constantes de produit de solubilité ou de stabilité de complexes varient de plus d'un ordre de grandeur. Cette variabilité peut entraîner des différences du même ordre dans les résultats.

La seconde source de différences est l'inconsistance, d'un modèle à l'autre, des équations de calcul des coefficients d'activité et le fait que dans certains modèles, elles sont inadéquates. Les constantes d'équilibre doivent être corrigées pour la force ionique (voir chap. 1). Pour ce faire, il faut tout d'abord calculer les coefficients d'activité. Il existe trois équations empiriques généralement utilisées dans les différents modèles pour opérer ce calcul; ce sont celles de Debye-Hückel, de Debye-Hückel modifiée et celle de Davies. L'utilisation de différentes expressions peut conduire à des résultats différents surtout à des forces ioniques élevées. On remarque même que des modèles utilisent une même équation mais avec des coefficients empiriques différents.

La troisième source de différences provient des hypothèses posées sur l'état rédox des systèmes aqueux. Certains métaux traces dont on veut

calculer la spéciation peuvent se trouver sous différents états d'oxydation. Certains modèles comprennent des équations rédox permettant le calcul des concentrations à différents états d'oxydation. La distribution des espèces rédox dépend du potentiel rédox dominant l'équilibre chimique choisi pour le modèle; les alternatives possibles incluent le potentiel rédox des couples $\text{Fe}^{+2}/\text{Fe}^{+3}$, $\text{S}^{-2}/\text{SO}_4^{-2}$, $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$, $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}_2$, $\text{NO}_3^-/\text{NH}_4^+$ ou celui mesuré à l'aide d'une électrode de platine. La grande variété des valeurs qu'on peut choisir pour le potentiel rédox conduit à des différences dans les résultats.

Un quatrième facteur est le nombre de complexes (de concentration non négligeable) considérés dans les modèles; le modèle qui prend en considération plus de complexes qu'un autre donnera de plus faibles concentrations de ligands et de métaux libres, en supposant les mêmes valeurs des constantes communes aux deux modèles.

La cinquième source de différences réside dans les différentes manières utilisées dans les modèles pour traiter le système des carbonates. Certains modèles utilisent le carbone inorganique total comme donnée d'entrée alors que d'autres utilisent l'alcalinité. Pour ce dernier cas la valeur doit être corrigée pour la part de l'alcalinité due à d'autres espèces que les carbonates. La plupart des modèles corrigent pour la présence de H_2BO_3^- et H_3SiO_4^- mais plusieurs autres espèces mineures devraient être prises en considération et il n'y a pas d'accord général pour préciser la correction à apporter à l'alcalinité. Selon que les données d'entrée sont le carbone inorganique total ou l'alcalinité et qu'une correction est apportée ou non à ce dernier paramètre, les résultats obtenus montrent des différences.

La dernière source de différences est due au fait que ce ne sont pas tous les modèles qui opèrent la correction des constantes d'équilibre pour la température. Si cette correction n'est pas effectuée, le modèle n'est utilisable qu'à la température de 25°C. Plus un utilisateur s'éloigne de cette température, moins fiables deviennent les résultats.

2.3 Difficultés d'application aux milieux de culture

Un modèle, pour être applicable aux études de toxicité en milieux de culture, doit tenir compte des agents chélateurs organiques utilisés dans ces milieux et qui sont très importants pour la spéciation des métaux traces. Le tableau 3, tiré de Nordstrom et al. (1979), montre que très peu de modèles prennent en compte des ligands organiques. Deux modèles seulement peuvent couvrir une gamme appréciable de milieux de culture; ce sont les modèles GEOCHEM (Sposito et Mattigod, 1979) et MINEQL (Westall et al. 1976). Cependant, dans leur état actuel, ils ne sont utilisables qu'à la température de 25°C et qu'à $I = 0.5$ M pour MINEQL. Leur utilisation à une température différente requiert de l'utilisateur soit la modification de toute la banque de données thermodynamiques, soit l'introduction d'un module pour corriger les K en fonction de T. Le tableau 4 montre les adaptations requises pour appliquer quelques modèles fréquemment utilisés aux milieux de culture.

Les modifications requises, qu'elles consistent en l'addition de ligands organiques ou de métaux traces ou en la modification de variables thermodynamiques, nécessitent de la part de l'utilisateur certaines connaissances en informatique. Très peu de modèles renferment un mécanisme permet-

Tableau 4: Applicabilité de quelques modèles aux milieux de culture

NOM DU MODELE	APPLICATION(S) SPECIFIQUE(S)	TEMPERATURE D'UTILISATION °C	ADAPTATIONS REQUISES POUR APPLICATION AUX MILIEUX DE CULTURE
WATEQ	- Eaux naturelles (géochimie) - Espèces inorganiques seulement	0-100	- Ajout des espèces organiques et des données thermodynamiques correspondantes
SOLMNEQ	- Eaux naturelles (géochimie) - Espèces inorganiques seulement	0-350	- Ajout des espèces organiques et des données thermodynamiques correspondantes
WATSPEC	- Eaux naturelles (géochimie) - Espèces inorganiques seulement	0-100	- Ajout des espèces organiques et des données thermodynamiques correspondantes
GEOCHEM	- Eaux naturelles (géochimie) - Espèces organiques et inorganique	25	- Apport d'une banque de données thermodynamiques pour utilisation à température différente de 25°C
MINEQL	- Eaux naturelles - Milieux de culture - Espèces organiques et inorganiques	25	- Apport d'une banque de données thermodynamiques pour utilisation à température différente de 25°C et à force ionique différente de 0.5M

tant d'opérer facilement ces modifications. Cette lacune constitue une limitation importante à l'utilisation des modèles existants par les chercheurs.

En considérant les faits énoncés, nous pouvons déduire les spécifications recherchées pour un modèle qui soit bien adapté aux études en milieux de culture; il devrait: i) opérer les corrections des constantes d'équilibre pour la force ionique et la température; ii) vérifier la possibilité de précipitation des métaux ajoutés puisque la formation de solides modifie la spéciation en solution; iii) être facile d'utilisation et modifiable pour permettre l'addition de constituants ou la mise à jour de la banque de données thermodynamiques.

Même si tous ces objectifs sont rencontrés, il subsiste encore un problème commun à tous les modèles de spéciation quant à leur application aux milieux de culture. Ce problème est relatif aux produits extracellulaires. Ce sont des substances organiques libérées par les algues dans le milieu. Selon Fogg (1966), ces produits peuvent parfois se retrouver en variété et quantité plus grandes qu'on l'avait généralement réalisé. Il stipule que peu d'espèces biologiques excrètent exclusivement une substance et plusieurs produits inconnus ont été rencontrés dont quelques-uns semblent être caractéristiques de classes particulières d'algues. D'après Hellebust (1965), le carbone excrété par neuf espèces d'algues en milieu de culture variait entre 1.5 et 24% du carbone assimilé. Il importe de savoir si ces produits peuvent exister en quantité assez importante et posséder des caractéristiques de complexation telles qu'elles peuvent modifier la spéciation

du milieu. Dans l'affirmative, ces produits devront être identifiés et quantifiés pour les ajouter aux constituants de base du modèle. Un modèle facilement modifiable facilitera cette opération.

Chapitre 3

SPECUL: UN MODELE POUR DÉTERMINER LA SPÉCIATION
DANS LES MILIEUX DE CULTURE

Chapitre 3

3. SPECUL: un modèle spécifique pour déterminer la spéciation dans les milieux de culture

L'étude des modèles existants nous a permis d'identifier certains problèmes concernant leur application aux études faites avec les milieux de culture. Le modèle que nous proposons, SPECUL, vise à palier aux lacunes que nous avons identifiées.

3.1 Description générale

SPECUL utilise l'approche dite des "constantes d'équilibre" qui s'est avérée plus avantageuse vu la disponibilité d'abondantes données thermodynamiques. La résolution des équations non linéaires se fait par une méthode itérative qui sera expliquée à la section 3.3.

Les constituants actuellement incorporés dans le modèle comprennent l'ion hydrogène, 9 métaux essentiels aux milieux de culture, 5 métaux traces non essentiels (Ag^+ , Cd^{2+} , Hg^{2+} , Ni^{2+} , Pb^{2+}) et 15 ligands dont 5 sont organiques. Ces constituants ont été choisis à partir du tableau 1 et sont donnés au tableau 5 de même que leur numéro de code. Ils permettent au modèle de couvrir une large gamme de milieux de culture. Les complexes considérés sont ceux ayant les formes ML_n et $\text{M}(\text{HL})_n$ où M représente le métal, L le ligand sous sa forme dissociée et $n = 1$ à 4 (voir tableau 5).

Tableau 5: Constituants de base du modèle SPECUL

No de Code des métaux	METAL	No de Code des ligands	LIGANDS	No de Code des complexes	TYPE DE COMPLEXE
1	H ⁺	1	OH ⁻	1	ML
2	Ag ⁺	2	B(OH) ₄ ⁻	2	ML ₂
3	Ca ²⁺	3	Cl ⁻	3	ML ₃
4	Cd ²⁺	4	CO ₃ ⁻²	4	ML ₄
5	Co ²⁺	5	MoO ₄ ⁻²	5	M(HL)
6	Cu ²⁺	6	NH ₃ [°]	6	M(HL) ₂
7	Fe ³⁺	7	NO ₃ ⁻¹	7	M(HL) ₃
8	Hg ²⁺	8	PO ₄ ⁻³	8	M(HL) ₄
9	K ⁺	9	H ₂ SiO ₄ ⁻²		
10	Mg ²⁺	10	SO ₄ ⁻²		
11	Mn ²⁺	11	CIT ⁻³		
12	Na ⁺	12	DGLY ⁻		
13	Ni ²⁺	13	EDTA ⁻⁴		
14	Pb ²⁺	14	NTA ⁻³		
15	Zn ²⁺	15	TRIS [°]		

CIT = acide citrique
 DGLY = biglycine
 EDTA = acide éthylènedinitrilotétracétique
 NTA = acide nitrilotriacétique
 TRIS = tris (hydroxyméthylamino-méthane)

*: l'hydrogène est classé parmi les métaux puisqu'il est associé comme ces derniers à tous les ligands

Ces formes permettent de couvrir la majorité des complexes pour lesquels des constantes de stabilité sont disponibles.

Dans les sous-sections qui suivent nous décrivons de façon sommaire les différentes étapes de cheminement dans le déroulement de la solution d'un problème. L'exemple qui sera utilisé est celui que nous avons déjà employé dans le premier chapitre, soit une solution de CaSO_4 . La figure 3.1 montre un schéma simplifié de l'agencement des différentes étapes suivies par le modèle. L'annexe B donne la liste du programme et l'annexe C présente une sortie détaillée de simulation.

3.1.1 Données d'entrée et initialisation du problème

Les premières données nécessaires au modèle sont la température, le pH et la précision de calcul désirée par l'utilisation (habituellement 10^{-4}). La température est donnée en degrés Celsius. Le modèle n'a pas été construit de façon à reconstituer le pH. Nous l'avons inclus dans les données d'entrée puisqu'il se mesure facilement avec une bonne précision et qu'il se calcule difficilement dans un système complexe.

Les autres données requises sont les numéros de code des métaux et des ligands du problème (voir tableau 5), ainsi que leur concentration totale. Les numéros de code servent à structurer le système d'équations nécessaires pour résoudre le problème posé en utilisant les seules espèces existantes du problème. Cette façon de procéder permet une économie de temps-ordinateur. Dans l'exemple qui nous intéresse, les concentrations totales seraient Ca_T et S_T , et les numéros de code de Ca^{+2} et SO_4^{-2} .

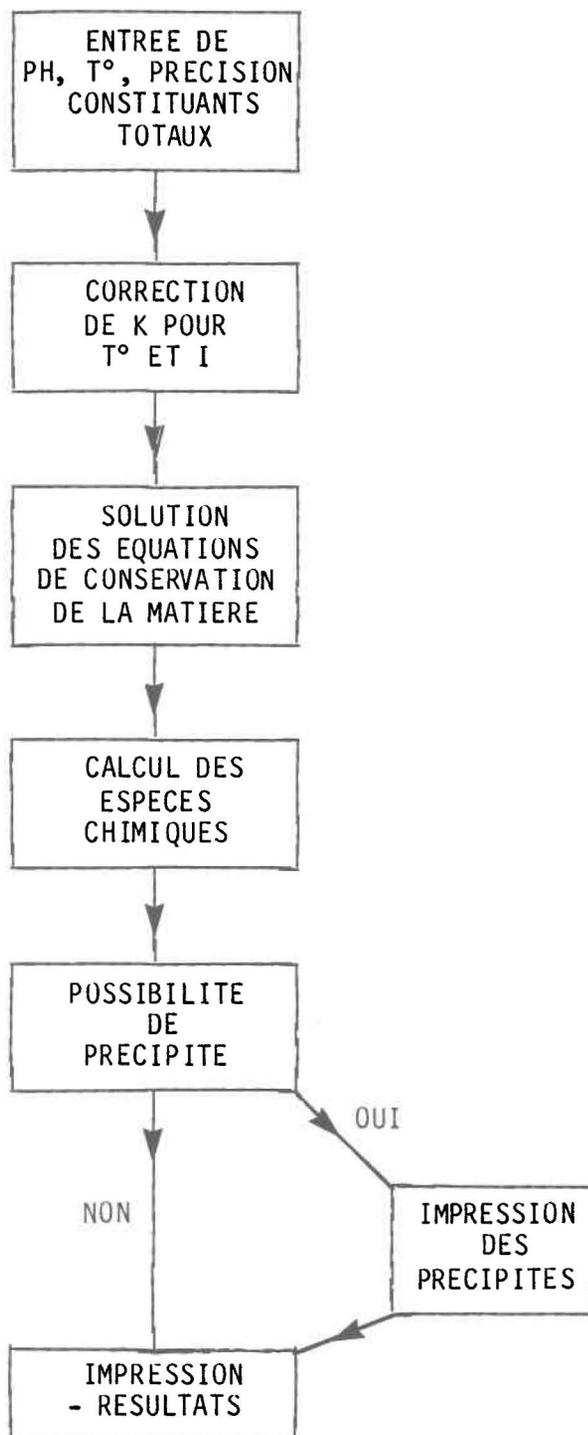


FIGURE 3.1: Schéma simplifié de calcul du modèle pour évaluer la spéciation dans un milieu de culture

Une fois l'entrée de ces données complétée, on peut constituer les équations (1.15) et (1.16). Ce n'est toutefois pas encore suffisant pour débiter les calculs. Pour résoudre un tel problème, on doit connaître la force ionique de la solution puisque les concentrations des différentes espèces en solution sont calculées à l'aide des constantes d'équilibre qui doivent être corrigées pour la force ionique du milieu (voir section 1.2.2.4). La force ionique est toutefois fonction des concentrations des différentes espèces en solution (équation 1.23) qui sont justement les inconnues que l'on cherche à évaluer; il faut alors donner un estimé initial pour la force ionique. Une fonction des concentrations totales a été intégrée au modèle pour calculer cette première estimation. Évidemment cette première évaluation pourra souvent différer de la solution finale, mais pour l'instant, considérons que l'estimé de la force ionique est suffisamment près de sa vraie valeur. Nous verrons à la section 3.3 qui traite des aspects mathématiques du modèle, ce qui se produit si ce n'est pas le cas.

3.1.2 Prise en compte de modification de température et de force ionique

Comme on l'a vu au chapitre 1, les constantes d'équilibre, telles que celles qui apparaissent dans les équations (1.15) et (1.16) de notre exemple, sont généralement données dans des tables pour une température de 25°C, une pression de 1 atmosphère et une force ionique nulle. Les variations de température et de force ionique se traduisent par des variations des valeurs numériques des constantes d'équilibre. La correction des constantes pour la température est établie à partir de l'équation de Van't Hoff

(1.20) et des valeurs d'enthalpie que l'on retrouve dans les tableaux A.1.7 à A.1.11. Les valeurs ainsi obtenues sont alors utilisées pour procéder à la correction pour la force ionique du milieu.

La correction des constantes d'équilibre pour la force ionique ne peut être faite directement. Il faut tout d'abord calculer les coefficients d'activité en utilisant la valeur de la force ionique dans l'équation de Davies (1.22). Une fois cette opération terminée, les valeurs de coefficients d'activité et de la constante corrigée pour la température sont utilisées dans l'équation (1.26) pour trouver les valeurs de constantes d'équilibre qui tiennent compte des conditions de température et de force ionique.

3.1.3 Solution des équations de conservation de la matière

Les nouvelles valeurs des constantes d'équilibre corrigées pour la température et la force ionique sont incorporées dans les équations de conservation de la matière (1.15) et (1.16) qui ont déjà été établies. Pour l'exemple choisi, on se retrouve donc avec deux équations et deux inconnues puisque la valeur de $[H^+]$ peut être obtenue directement à partir du pH qui est une donnée d'entrée. Ce système peut donc être résolu pour obtenir les valeurs de $[Ca^{+2}]$ et $[SO_4^{-2}]$. La méthode mathématique utilisée pour résoudre ce système sera traitée en détail à la section 3.3.

3.1.4 Calcul des espèces chimiques

Ayant résolu le système d'équations et obtenu les concentrations des ions libres $[Ca^{+2}]$ et $[SO_4^{-2}]$ (métal et ligand), il est alors possible de calculer les concentrations des autres espèces qui entrent dans les équations de conservation de la matière (1.1) et (1.2). Pour ce faire nous utilisons les valeurs des concentrations des ions libres et des constantes d'équilibre, corrigées pour la température et la force ionique, dans les équations (1.8), (1.9), (1.13) et (1.14).

3.1.5 Vérification de la possibilité de précipités

Lorsque l'on connaît les valeurs des concentrations des ions libres dans la solution, il est alors possible de calculer, pour un solide, le produit des concentrations des ions qui le forment et de le comparer à sa constante de produit de solubilité, K_{ps} , qui a été corrigée pour la température et la force ionique. Si le produit des concentrations est supérieur à la constante de produit de solubilité, on a alors possibilité de précipité. Ces opérations sont effectuées dans le modèle pour chacun des précipités pouvant exister à priori. Les réactions de dissolution de solides de même que leurs K_{ps} et leurs ΔH sont inscrits au tableau A.2.1 de l'annexe A.

Rappelons que la thermodynamique nous renseigne sur la possibilité de formation de précipités mais ne nous dit rien sur la vitesse des réactions. On peut prédire la possibilité de précipités bien que la réaction soit trop lente pour se produire durant l'expérience. Cette vérification

consiste donc seulement en un avertissement à l'utilisateur qui devra par la suite considérer la dynamique de la réaction.

3.1.6 Sorties du modèle

La sortie du modèle comprend en premier lieu les données d'entrée, ce qui permet de vérifier qu'aucune erreur n'a été commise lors de leur transcription par l'usager. On donne par la suite la formule, la concentration, et le logarithme de la concentration de chaque espèce. Pour chaque espèce comprenant un métal, on donne aussi le pourcentage de la concentration totale du métal qu'elle constitue. Ce résultat permet de connaître l'importance relative d'un complexe. Enfin, la sommation de toutes les espèces d'un même métal est inscrite afin de vérifier si la concentration totale initiale est atteinte et de ce fait, la condition de conservation de masse respectée. Dans les cas où il y a possibilité de précipité, la sortie comprend la liste des solides susceptibles de se former, leur produit de solubilité calculé et leur constante de produit de solubilité (K_{ps}) corrigée pour la température et la force ionique.

3.2 Possibilités de modification

On considère que SPECUL possède déjà l'avantage de couvrir une très large gamme de milieux de culture et d'être facile d'utilisation dans sa forme actuelle, même pour un utilisateur possédant un minimum de connaissances en informatique et en chimie des solutions. De plus on peut facilement lui ajouter des constituants ou modifier son fichier de valeurs thermo-

dynamiques en utilisant un module conçu à cette fin, ce qui ne nécessite aucune modification interne du programme.

Les modifications désirées sont inscrites avant l'entrée des données et sont opérées avant le début des calculs. Elles peuvent être subdivisées en deux catégories.

La première catégorie de modifications permet de changer les valeurs numériques de constantes thermodynamiques telles que fixées dans la banque de données, selon le désir de l'utilisateur. Cette modification permet de procéder régulièrement à la mise à jour de la banque thermodynamique sans modification interne du programme.

La deuxième catégorie permet l'addition de nouveaux constituants (métaux et/ou ligands) au modèle. L'utilisateur n'a qu'à entrer, de la façon qui est indiquée dans le manuel d'utilisation, le nom de l'espèce, ligand ou métal, sa charge et les valeurs thermodynamiques correspondant aux types de complexes considérés par le modèle. Cette addition terminée le modèle calculera en tenant compte des nouvelles espèces.

Les deux types de modification peuvent être inscrits de façon provisoire ou permanente. Une modification provisoire n'est opérationnelle que pour un seul problème. L'addition de constantes de produit de solubilité pour la vérification de possibilité de précipités s'opère de la même façon que l'addition de constantes d'équilibre, dans le cas où le solide considéré est simple, c'est-à-dire formé d'une seule espèce métallique et

d'un seul ligand (ex.: CaCO_3 , Ag_2SO_4). Si le solide est mixte (ex.: $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$), le modèle, pour le considérer, doit être modifié de façon interne. Toutes ces modifications, leur fonctionnement de même que les explications de l'aspect informatique du modèle sont décrites dans un manuel d'utilisation (en préparation).

3.3 Description du modèle mathématique

Jusqu'à maintenant, notre étude a porté plus spécifiquement sur les aspects théoriques de la chimie des solutions à la base des modèles. Dans la partie qui suivra, nous nous préoccupons des aspects mathématiques utilisés dans notre modèle. Nous verrons alors les méthodes mathématiques utilisées pour; 1) opérer les corrections des constantes d'équilibre pour la température et la force ionique; 2) solutionner les équations de conservation de la matière.

Nous avons vu que le modèle mathématique permet de résoudre les équations de conservation de la matière (pour des conditions de concentrations totales des métaux et ligands considérés dans le problème, de température et de pH), de calculer les concentrations des espèces chimiques et de vérifier la formation possible de précipités pour ces conditions. Un schéma simplifié de ce processus de solution a été donné à la figure 3.1. Si ce schéma, à priori, laisse entrevoir un cheminement simple, cela n'est évidemment pas le cas lorsque l'on entre plus avant dans le détail des calculs et de la solution des sous-systèmes intervenant dans le modèle.

3.3.1 Corrections pour des modifications de température et de force ionique

Si les constantes de stabilité des complexes sont entrées à des conditions de température et de force ionique différentes de celles du problème, elles doivent être corrigées pour tenir compte des nouvelles conditions. La prise en compte de ces nouvelles conditions se traduit de la façon suivante:

$$K_{T,I} = K_{25^{\circ},0} \times F(I) \times 10^{F(T)} \quad (3.1)$$

où:

T = température en degrés Celsius

I = force ionique

F(I) = fonction de la force ionique

F(T) = fonction de la température

Pour plusieurs des constantes d'équilibre des complexes considérés, il existe des fonctions F(I) et F(T). La fonction F(T) est établie à partir de l'équation de Van't Hoff et des quantités thermodynamiques (enthalpies) que l'on retrouve dans les tableaux A.1.7 à A.1.11. La fonction F(I) est établie tel que décrit aux sections 1.2.2.2 et 1.2.2.3. Ces fonctions sont introduites dans le modèle, ce qui permet de corriger les constantes d'équilibre pour tenir compte des modifications de la température et de la force ionique.

La force ionique de la solution doit être calculée (éq. 1.26) à partir des concentrations des ions qui, au début de notre simulation, sont inconnues; en fait, ce sont les variables que l'on cherche à déterminer. Cette impasse est éliminée en évaluant la force ionique à partir des concentrations totales; cette première évaluation de la force ionique est adéquate pour débiter les itérations de calcul et nous permet d'obtenir une première estimation des concentrations des ions. On recalcule alors la force ionique avec les concentrations de toutes les espèces chargées (éq. 1.23) et on résout, à nouveau, le système. Cette opération itérative est reprise jusqu'à ce que le changement de la valeur de la force ionique soit inférieur à la précision de calcul demandée par l'utilisateur $[(I_{J+1} - I_J)/I_J \text{ plus petit que } (\text{précision})]$. Cette étape de calcul est schématisée à la figure 3.2.

3.3.2 Méthode de solution des équations de conservation de la matière

Les équations de conservation de la matière nous permettent de calculer les concentrations des ions. Un tel système peut être représenté par le système à deux variables x et y qui suit et ce qui s'applique à ce système est généralisable à un système à "N" variables.

$$\text{Posons} \quad C_1 = a_1 x^{\alpha_1} + b_1 y^{\beta_1} \quad (3.2)$$

$$C_2 = a_2 x^{\alpha_2} + b_2 y^{\beta_2} \quad (3.3)$$

Ces équations sont non linéaires, ce qui nous mène à résoudre un système d'équations non linéaires.

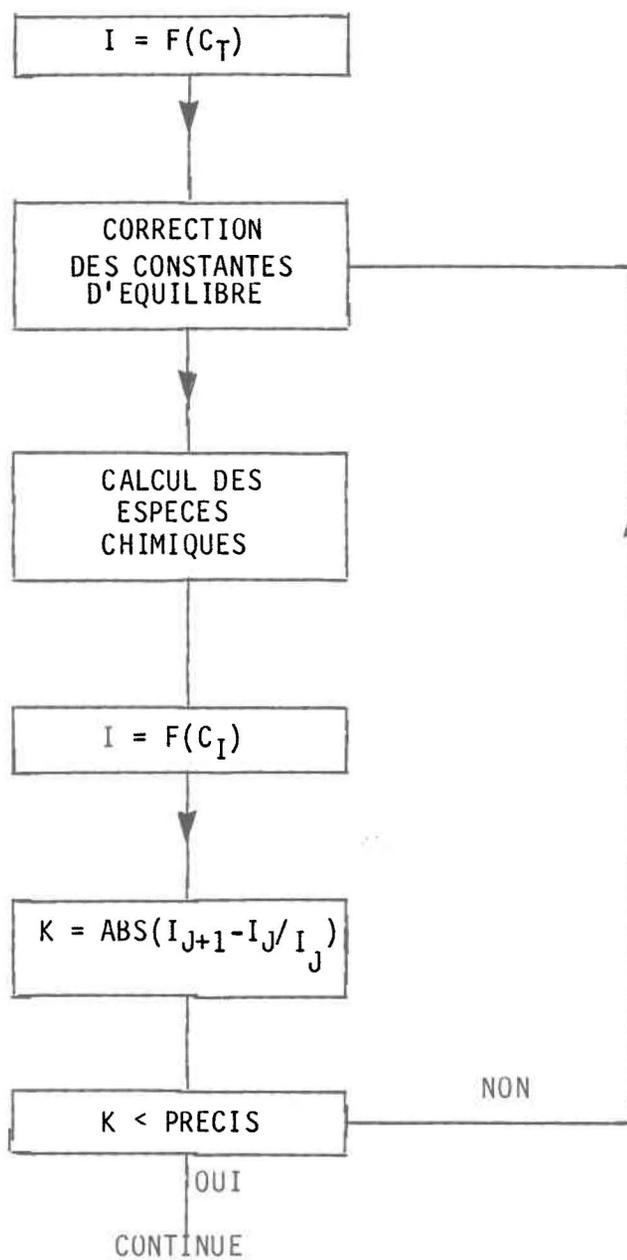


FIGURE 3.2: Schéma simplifié de la boucle itérative de calcul de la force ionique

Pour résoudre un tel système, il n'existe pas de manière directe; il faut donc utiliser une technique de linéarisation. Généralement, cette technique consiste à utiliser un développement en série de Taylor pour chacune des équations. Le développement en série de Taylor d'une fonction s'écrit comme suit:

$$\begin{aligned}
 f(x,y) &= f(x_i + \Delta x_i, y_i + \Delta y_i) \\
 &= f(x_i, y_i) + \frac{\delta f_i}{\delta x} \Delta x_i + \frac{\delta f_i}{\delta y} \Delta y_i \\
 &\quad + \frac{\delta^2 f_i}{\delta x^2} \frac{\Delta x_i^2}{2!} + \frac{\delta^2 f_i}{\delta y^2} \frac{\Delta y_i^2}{2!} + \frac{\delta^2 f_i}{\delta x \delta y} \frac{\Delta x_i \Delta y_i}{2!}
 \end{aligned} \tag{3.4}$$

où les dérivées de f_i sont évaluées au point (x_i, y_i) . Les valeurs de x_i et y_i sont des valeurs initiales que l'on fixe arbitrairement; plus le choix de ces valeurs sera pertinent, c'est-à-dire près de la solution, plus le nombre de calculs pour arriver à la solution sera faible. On peut réécrire de la façon suivante le système des équations (3.2) et (3.3):

$$f_1(x,y) = C_1 - a_1 x^{\alpha_1} - b_1 y^{\beta_1} = 0 \tag{3.5}$$

$$f_2(x,y) = C_2 - a_2 x^{\alpha_2} - b_2 y^{\beta_2} = 0 \tag{3.6}$$

Utilisons l'approximation linéaire de Taylor:

$$f_1(x,y) = f_1(x_i, y_i) + \frac{\delta f_{1i}}{\delta x} \Delta x_i + \frac{\delta f_{1i}}{\delta y} \Delta y_i \quad (3.7)$$

$$f_2(x,y) = f_2(x_i, y_i) + \frac{\delta f_{2i}}{\delta x} \Delta x_i + \frac{\delta f_{2i}}{\delta y} \Delta y_i \quad (3.8)$$

Comme $f_1(x,y) = f_2(x,y) = 0$, on a:

$$-f_1(x_i, y_i) = \frac{\delta f_{1i}}{\delta x} \Delta x_i + \frac{\delta f_{1i}}{\delta y} \Delta y_i \quad (3.9)$$

$$-f_2(x_i, y_i) = \frac{\delta f_{2i}}{\delta x} \Delta x_i + \frac{\delta f_{2i}}{\delta y} \Delta y_i \quad (3.10)$$

On se retrouve donc avec un système d'équations linéaires en Δx , Δy que l'on peut résoudre directement. Si les valeurs de Δx_i et Δy_i sont significatives devant les valeurs de x_i et y_i , on constate alors que les valeurs de x_i et de y_i ne sont pas une assez bonne approximation de la solution finale. On corrige donc les valeurs de x_i et y_i et l'on recommence le calcul jusqu'à ce que $\Delta x/x$ et $\Delta y/y$ soient plus petits que l'erreur que l'on est prêt à accepter (précision demandée). Dans ce cas, les nouvelles valeurs de x et y sont établies ainsi:

$$x_{i+1} = x_i + \Delta x_i \quad (3.11)$$

$$y_{i+1} = y_i + \Delta y_i \quad (3.12)$$

Cette technique de solution utilisée dans d'autres modèles basés sur les équilibres thermodynamiques (ex.: Sposito et Mattigod 1979) implique un nombre d'évaluations de fonctions et de leurs dérivées qui est égal à N^2+N où N est le nombre de variables inconnues à évaluer. Pour 2 variables, on a 6 évaluations, pour 10 variables, on a 110 évaluations. Si le nombre d'itérations pour arriver à une solution où l'erreur est acceptable est de 16 à 20, on est alors conduit à un nombre très important de calculs des fonctions f_i (10 variables = 2000 évaluations).

Cette inquiétude nous a conduit à adopter une autre technique de solution proposée par Tessier et al. (1980) qui est plus simple et qui doit permettre des économies de calcul. Cette idée tire avantage de la structure des équations à résoudre et du fait que les variables calculées doivent être toujours positives et plus petites que l'unité.

Réécrivons les équations non linéaires de la façon suivante:

$$x = [(C_1 - b_1 y^{\beta_1}) / a_1]^{1/\alpha_1} \quad (3.2a)$$

où:

$$x = \frac{1}{x^{\alpha_1 - 1}} (C_1 - b_1 y^{\beta_1}) / a_1 \quad (3.2b)$$

$$y = [(C_2 - a_2 x^{\alpha_2})/b_2]^{1/\beta_2} \quad (3.3a)$$

$$y = \frac{1}{y^{\alpha_2 - 1}} (C_2 - a_2 x^{\alpha_2})/b_2 \quad (3.3b)$$

Cette façon de réécrire les équations revient à exprimer chacune des variables en fonction des autres. Comme pour la linéarisation précédente, il faut fixer les valeurs initiales de x_i et y_i . Évidemment, plus elles seront près de la solution finale, plus le nombre des itérations sera faible. Cette technique de solution, appliquée habituellement aux systèmes linéaires, est appelée méthode itérative de Gauss-Siedel.

Des tests préliminaires, conduits par Tessier et al. (1980) en utilisant des valeurs initiales des 10 espèces libres très différentes des valeurs finales (10^{-3} par rapport à 10^{-8}) ont donné une solution avec une erreur relative inférieure à 10^{-6} après environ trente itérations. Cette méthode assure donc une convergence rapide. Pour faciliter la tâche de l'utilisateur, notre modèle fixe lui-même les valeurs initiales en utilisant les concentrations totales. Pour améliorer la vitesse de convergence, Tessier et al. (1980) ont disposé les équations dans un ordre tel que l'on utilise au maximum les calculs déjà effectués. Ce dernier raffinement a cependant dû être délaissé dans notre modèle au profit de sa flexibilité.

Chapitre 4

Simulations avec le modèle SPECUL

4. Simulations avec le modèle SPECUL

Cette section ne se veut pas une explication du mode d'utilisation du modèle SPECUL; un guide d'utilisation est construit à cet effet. On vise ici une comparaison de notre modèle avec quelques modèles existants. Plusieurs simulations ont été faites avec SPECUL dans le but de le tester, tant du point de vue de la validité des résultats qu'il procure que de son efficacité, i.e. sa rapidité de convergence vers la solution finale dans diverses conditions. Les mêmes simulations ont été répétées avec les modèles MINEQL (Westall et al. 1976) et GEOCHEM (Sposito et Mattigod 1979). À la section 2.3, on a déjà indiqué que ce sont les deux seuls modèles qu'on peut utiliser avec les milieux de culture sans modification préalable. Bien que les simulations ne puissent être faites à une température autre que 25°C avec ces deux modèles, sans les modifier, nous croyons que les simulations produites peuvent constituer une base valable de comparaison.

La comparaison des résultats sera établie à l'aide des concentrations des métaux et ligands libres calculés et des résidus de calcul (concentration totale initiale - concentration totale reconstituée par le modèle). Une comparaison exhaustive de toutes les espèces en solution ne saurait donner plus de renseignements car les concentrations de ces dernières sont calculées à partir des concentrations des ions libres et des constantes d'équilibre. Nous comparerons aussi les espèces solides prédites par les trois modèles (précipitations).

L'efficacité ne peut être comparée strictement en comparant les temps d'exécution requis par les trois modèles pour résoudre le même problème. En effet, les modèles MINEQL et GEOCHEM calculent la quantité de solide susceptible de précipiter, ce qui augmente leur tâche. D'un autre côté, MINEQL ne corrige pas les constantes d'équilibre pour la force ionique qui est fixée à 0.5 M dans le modèle, ce qui réduit le nombre d'itérations et de là son temps d'exécution. GEOCHEM opère cette correction mais n'exige pas la même précision de calcul que SPECUL sur la force ionique ce qui peut réduire le nombre d'itérations et aussi le temps d'exécution. Les temps d'exécution, pour résoudre les mêmes problèmes, par les trois modèles dans leur forme originale seront toutefois comparés pour faire ressortir quelques particularités quant aux résidus de calcul. Par la suite, pour comparer les trois modèles sur une même base, le modèle SPECUL sera modifié pour exécuter dans un premier temps la même tâche que MINEQL et dans un second temps la même tâche que celle de GEOCHEM.

4.1 Milieu utilisé et conditions d'opération

Tous les calculs sont effectués sur le milieu AAP (Algal Assay Procedure). Ce milieu est fréquemment utilisé dans les études de toxicité et il fait appel à l'acide éthylènediaminetétraacétique (EDTA) comme ligand organique, pour lequel les constantes d'équilibre sont le mieux documentées. Le tableau 6 donne la concentration totale de tous les constituants de ce milieu.

TABLEAU 6: Constituants du milieu AAP

<u>MÉTAUX</u>	
<u>CONSTITUANT</u>	<u>CONCENTRATION TOTALE (M)</u>
Na (I)	4.78×10^{-4}
K (I)	1.20×10^{-5}
Mg (II)	1.19×10^{-4}
Ca (II)	3.00×10^{-5}
Mn (II)	2.10×10^{-6}
Zn (II)	2.40×10^{-7}
Co (II)	6.00×10^{-9}
Cu (II)	6.30×10^{-11}
Fe (III)	5.92×10^{-7}

<u>LIGANDS</u>	
<u>CONSTITUANT*</u>	<u>CONCENTRATION TOTALE (M)</u>
Cl (-I)	1.91×10^{-4}
NO ₃	3.00×10^{-4}
PO ₄	6.00×10^{-6}
CO ₃	1.78×10^{-4}
SO ₄	6.00×10^{-5}
B(OH) ₄ (BORA)	3.00×10^{-6}
MoO ₄ (MOLY)	3.00×10^{-8}
EDTA	8.06×10^{-7}

* Les symboles entre parenthèses, (), représentent les noms utilisés dans la sortie du modèle SPECUL.

La spéciation des composants du milieu est calculée pour des pH variant de 4 à 10 avec un incrément unitaire. Le pH ayant beaucoup d'effet sur la spéciation, nous avons décidé de prendre le même milieu avec différents pH, plutôt que plusieurs milieux différents. Des tests préliminaires avec des pH variant de 0 à 14 ont démontré qu'une gamme de pH supérieure à celle sélectionnée n'apporte aucun renseignement supplémentaire sur la validation des résultats ou sur l'efficacité. Pour toutes les simulations, la température et la précision relative de calcul exigée restent inchangées, avec des valeurs respectives de 25°C et 0.1×10^{-3} .

Les données d'entrée requises par les trois modèles sont les concentrations totales des constituants du milieu, le pH, la température et la précision de calcul exigée, i.e. l'erreur relative permise sur le calcul des concentrations totales calculées à partir de toutes les espèces d'un composant. Pour GEOCHEM nous devons ajouter une valeur de pression partielle de CO_2 . Nous avons utilisé $1 \times 10^{-3.5}$ atm. qui représente la pression partielle normale dans l'atmosphère.

4.2 Résultats obtenus

Les trois modèles nous donnent les concentrations de toutes les espèces en solution, le résidu de calcul de chaque constituant total, le pourcentage du constituant total que représentent les principales espèces, la force ionique du milieu et les espèces solides susceptibles de précipiter; MINEQL et GEOCHEM calculent également la quantité de solide qui doit précipiter.

4.3 Analyse des résultats

Les tableaux 7 à 13 renferment le condensé des résultats fournis par les trois modèles pour des valeurs de pH variant de 4 à 10 qui sont utilisées pour l'analyse comparative des résultats.

L'étude de Nordstrom et al. (1979) a déjà démontré (voir section 2.2) qu'il existait six sources principales de désaccord entre les résultats obtenus par différents modèles. De ces sources, seules les valeurs des constantes d'équilibres utilisées et les corrections de ces constantes via les calculs des coefficients d'activités peuvent subsister dans cette étude puisque: i) aucune équation rédox n'est utilisée; ii) les complexes considérés par les trois modèles sont à peu de chose près les mêmes; iii) la manière de résoudre le système des carbonates est la même; iv) aucune correction pour la température n'est exigée étant donné que la température de 25°C est choisie. Rappelons que des deux sources de différences qui nous intéressent, la première est la plus importante (Nordstrom et al. 1979).

Une étude rapide des tableaux comparatifs nous montre que les résultats de SPECUL et MINEQL concordent assez bien alors que ceux de GEOCHEM sont souvent très différents des deux premiers. Le rapport entre les concentrations données par ce dernier et celles des deux autres modèles peuvent aller jusqu'à 12 ordres de grandeur (voir Tableaux 12 et 13). La

Tableau 7: Spéciation du milieu AAP à pH 4*

ESPÈCE	CONCENTRATIONS (M)			RESIDU			
	SPECUL	MINEQL	GEOCHEM	SPECUL	MINEQL	GEOCHEM	
Na ⁺	4.78E-4	4.78E-4	4.78E-4	0.173E-17	0.970E-17	-0.242E-18	
K ⁺	1.18E-5	1.20E-5	1.20E-5	0.542E-19	-0.125E-18	-0.420E-21	
Mg ⁺²	1.18E-4	1.19E-4	1.19E-4	0.434E-18	-0.179E-17	-0.639E-19	
Ca ⁺²	2.97E-5	3.00E-5	2.99E-5	0.108E-18	-0.292E-17	-0.852E-19	
Mn ⁺²	2,07E-6	2.08E-6	2.07E-6	0.136E-19	-0.199E-18	-0.139E-19	
Zn ⁺²	6.08E-8	7.05E-8	6.12E-9	0.169E-20	-0.650E-21	-0.607E-14	
Co ⁺²	1.63E-9	2.36E-9	5.96E-9	0.265E-22	-0.174E-21	-0.154E-22	
Cu ⁺²	1.18E-13	1.31E-13	3.30E-15	0.414E-24	-0.162E-22	-0.171E-17	
Fe ⁺³	9.75E-16	1.48E-15	3.97E-11	0.339E-20	0.774E-17	-0.950E-14	
Cl ⁻¹	1.91E-4	1.91E-4	1.90E-4	Temps Exécution	40.0	30.9	26.9
NO ₃ ⁻¹	3.00E-4	3.00E-4	3.02E-4				
PO ₄ ⁻³	1.79E-17	2.80E-17	2.57E-17	itérations	98	18	27
CO ₃ ⁻²	3.96E-13	4.88E-14	2.40E-14	Solide ou gaz	-	-	H ₂ CO ₃
SO ₄ ⁻²	5.80E-5	5.96E-5	5.84E-5				
B(OH) ₄ ⁻¹	1.73E-11	4.91E-11	2.09E-11				
MoO ₄ ⁻²	5.71E-9	2.04E-8	1.10E-8				
EDTA ⁻⁴	2.24E-18	3.71E-16	1.45E-21				
force ionique	.960E-3	0.500	0.960E-3				

* E est un symbole utilisé qui signifie multiplié par 10 exposant le nombre qui suit (ex. 4.78E-4 = 4.78 x 10⁻⁴)

Tableau 8: Spéciation du milieu AAP à pH 5

ESPÈCE	CONCENTRATIONS (M)			RESIDU			
	SPECUL	MINEQL	GEOCHEM	SPECUL	MINEQL	GEOCHEM	
Na ⁺	4.78E-4	4.78E-4	4.78E-4	0.173E-17	0.107E-17	-0.157E-17	
K ⁺	1.18E-5	1.20E-5	1.20E-5	0.542E-19	0.234E-19	-0.466E-19	
Mg ⁺²	1.18E-4	1.19E-4	1.19E-4	0.434E-18	-0.308E-18	-0.321E-18	
Ca ⁺²	2.97E-5	3.00E-5	2.99E-5	0.108E-18	-0.874E-18	-0.628E-19	
Mn ⁺²	2.06E-6	2.07E-6	2.07E-6	0.136E-19	-0.230E-19	-0.840E-20	
Zn ⁺²	4.84E-8	5.36E-8	7.59E-11	0.169E-20	0.160E-19	-0.113E-15	
Co ⁺²	1.38E-9	1.87E-9	5.95E-9	0.265E-22	0.931E-21	-0.177E-22	
Cu ⁺²	8.78E-14	9.06E-14	3.98E-17	0.414E-24	0.700E-23	0.296E-19	
Fe ⁺³	5.63E-16	9.28E-16	8.98E-13	0.339E-20	0.919E-18	-0.152E-17	
Cl ⁻¹	1.91E-4	1.91E-4	1.90E-4	Temps Exécution	48.1	36.1	25.9
NO ₃ ⁻¹	3.00E-4	3.00E-4	3.02E-4				
PO ₄ ⁻³	1.80E-15	2.77E-14	2.59E-15	itérations	120	23	26
CO ₃ ⁻²	3.79E-11	4.47E-10	2.40E-12	Solide ou gaz	-	-	H ₂ CO ₃
SO ₄ ⁻²	5.85E-5	5.98E-5	5.88E-5				
B(OH) ₄ ⁻¹	1.73E-10	4.91E-10	2.09E-10				
MoO ₄ ⁻²	2.35E-8	2.87E-8	2.57E-8				
EDTA ⁻⁴	3.81E-18	5.66E-16	1.17E-20				
force ionique	0.920E-3	0.500	0.916E-3				

Tableau 9: Spéciation du milieu AAP à pH 6

ESPÈCE	CONCENTRATIONS (M)			RESIDU			
	SPECUL	MINEQL	GEOCHEM	SPECUL	MINEQL	GEOCHEM	
Na ⁺	4.78E-4	4.78E-4	4.78E-4	0.173E-17	-0.999E-17	-0.422E-18	
K ⁺	1.18E-5	1.20E-5	1.20E-5	0.542E-19	-0.433E-19	-0.240E-19	
Mg ⁺²	1.18E-4	1.19E-4	1.19E-4	0.434E-18	-0.247E-17	0.520E-15	
Ca ⁺²	2.97E-5	3.00E-5	2.99E-5	0.108E-18	0.301E-18	0.105E-15	
Mn ⁺²	2.05E-6	2.07E-6	2.07E-6	0.136E-19	-0.477E-17	0.106E-15	
Zn ⁺²	4.66E-8	5.24E-8	7.71E-14	0.169E-20	-0.110E-13	-0.481E-11	
Co ⁺²	1.33E-9	1.84E-9	5.86E-9	0.265E-22	-0.187E-16	0.162E-16	
Cu ⁺²	8.40E-14	8.81E-14	4.04E-20	0.414E-24	-0.636E-18	-0.127E-14	
Fe ⁺³	5.25E-16	6.14E-16	1.00E-15	0.339E-20	-0.150E-12		
Cl ⁻¹	1.91E-4	1.91E-4	1.90E-4				
NO ₃ ⁻¹	3.00E-4	3.00E-4	3.02E-4	Temps Exécution (sec)	47.0	41.7	27.4
PO ₄ ⁻³	1.69E-13	2.40E-12	2.43E-13	itérations	115	28	29
CO ₃ ⁻²	2.69E-9	2.42E-8	2.40E-10	Solide ou gaz	-	-	Fe(OH) ₃ H ₂ CO ₃
SO ₄ ⁻²	5.85E-5	5.98E-5	5.88E-5				
B(OH) ₄ ⁻¹	1.73E-9	4.90E-9	2.09E-9				
MoO ₄ ⁻²	2.92E-8	2.99E-8	2.97E-8				
EDTA ⁻⁴	4.11E-18	5.85E-16	1.16E-18				
force ionique	0.940E-3	0.500	0.912E-3				

Tableau 10: Spéciation du milieu AAP à pH 7

ESPÈCE	CONCENTRATIONS (M)			RESIDU		
	SPECUL	MINEQL	GEOCHEM	SPECUL	MINEQL	GEOCHEM
Na ⁺	4.78E-4	4.78E-4	4.78E-4	0.173E-17	-0.836E-17	-0.894E-18
K ⁺	1.18E-5	1.20E-5	1.20E-5	0.542E-19	-0.215E-18	-0.377E-19
Mg ⁺²	1.18E-4	1.19E-4	1.19E-4	0.434E-18	-0.777E-18	-0.280E-18
Ca ⁺²	2.96E-5	2.99E-5	2.98E-5	0.108E-18	-0.101E-17	-0.880E-20
Mn ⁺²	1.96E-6	1.88E-6	2.03E-6	0.136E-19	0.237E-13	-0.601E-20
Zn ⁺²	1.18E-8	6.48E-9	7.64E-17	0.169E-20	-0.649E-11	-0.978E-16
Co ⁺²	4.10E-10	2.53E-10	2.54E-9	0.265E-22	-0.175E-13	0.409E-18
Cu ⁺²	1.79E-14	8.76E-15	4.01E-23	0.414E-24	-0.133E-14	0.258E-19
Fe ⁺³	9.19E-17	8.96E-18	9.77E-19	0.339E-20	0.434E-18	-
Cl ⁻¹	1.91E-4	1.91E-4	1.90E-4	Temps		
NO ₃ ⁻¹	3.00E-4	3.00E-4	3.02E-4	Exécution	25.4	42.7
PO ₄ ⁻³	1.04E-11	1.04E-10	1.46E-11	(sec)		28.9
CO ₃ ⁻²	6.88E-8	4.34E-7	2.40E-8	itérations	58	37
SO ₄ ⁻²	5.86E-5	5.98E-5	5.88E-5	Solide ou	Fe(OH) ₃	Fe(OH) ₃
B(OH) ₄ ⁻¹	1.72E-8	4.83E-8	2.07E-8	gaz		Fe(OH) ₃ H ₂ CO ₃
MoO ₄ ⁻²	2.99E-8	3.00E-8	3.01E-8			
EDTA ⁻⁴	1.96E-17	5.89E-15	1.16E-16			
force ionique	0.987E-3	0.500	0.911E-3			

Tableau 11: Spéciation du milieu AAP à pH 8

ESPÈCE	CONCENTRATIONS (M)			RESIDU			
	SPECUL	MINEQL	GEOCHEM	SPECUL	MINEQL	GEOCHEM	
Na ⁺	4.78E-4	4.78E-4	4.78E-4	0.173E-17	0.813E-17	-0.813E-18	
K ⁺	1.18E-5	1.20E-5	1.20E-5	0.542E-19	0.108E-18	-0.117E-19	
Mg ⁺²	1.17E-4	1.19E-4	1.19E-4	0.434E-18	-0.262E-17	-0.159E-18	
Ca ⁺²	2.68E-5	2.99E-5	2.97E-5	0.108E-18	0.144E-17	-0.998E-19	
Mn ⁺²	1.47E-6	1.54E-6	1.62E-6	0.136E-19	-0.187E-17	0.394E-17	
Zn ⁺²	1.53E-9	2.11E-9	1.91E-9	0.169E-20	0.619E-15	0.218E-15	
Co ⁺²	5.74E-11	8.33E-11	1.12E-10	0.265E-22	0.165E-16	0.503E-17	
Cu ⁺²	2.23E-15	2.80E-15	1.00E-25	0.414E-24	0.142E-18	0.573E-19	
Fe ⁺³	5.02E-19	8.78E-21	9.77E-22	0.339E-20	0.434E-18		
Cl ⁻¹	1.91E-4	1.91E-4	1.90E-4				
NO ₃ ⁻¹	3.00E-4	3.00E-4	3.02E-4	Temps Exécution (sec)	15.2	39.9	28.1
PO ₄ ⁻³	2.14E-10	1.56E-9	2.96E-10	itérations	30	26	34
CO ₃ ⁻²	7.97E-7	4.60E-6	9.91E-7	Solide ou gaz	Fe(OH) ₃ Ca ₅ (PO ₄) ₃ OH	Fe(OH) ₃	Fe(OH) ₃
SO ₄ ⁻²	5.86E-5	5.98E-5	5.88E-5				
B(OH) ₄ ⁻¹	1.62E-7	4.22E-7	1.94E-7				
MoO ₄ ⁻²	3.00E-8	3.00E-8	3.02E-8				
EDTA ⁻⁴	1.59E-16	1.84E-14	4.66E-14				
force ionique	0.101E-2	0.500	0.911E-3				

Tableau 12: Spécification du milieu AAP à pH 9

ESPÈCE	CONCENTRATIONS (M)			RESIDU			
	SPECUL	MINEQL	GEOCHEM	SPECUL	MINEQL	GEOCHEM	
Na ⁺	4.78E-4	4.78E-4	4.78E-4	0.173E-17	-0.577E-17	0.858E-18	
K ⁺	1.18E-5	1.20E-5	1.20E-5	0.542E-19	-0.529E-18	0.171E-19	
Mg ⁺²	1.16E-4	1.18E-4	1.18E-4	0.434E-18	0.795E-14	0.228E-18	
Ca ⁺²	3.64E-6	2.62E-5	2.06E-5	0.108E-18	-0.515E-9	-0.218E-18	
Mn ⁺²	1.17E-6	1.42E-6	1.13E-6	0.136E-19	0.126E-13	-0.215E-15	
Zn ⁺²	1.08E-9	1.98E-9	7.96E-21	0.169E-20	-0.434E-15	-0.133E-14	
Co ⁺²	4.23E-11	7.80E-11	4.76E-11	0.265E-22	-0.120E-16	-0.342E-17	
Cu ⁺²	1.65E-15	2.61E-15	4.18E-27	0.414E-24	-0.131E-18	-0.350E-17	
Fe ⁺³	7.25E-22	8.76E-24	9.77E-25	0.339E-20			
Cl ⁻¹	1.91E-4	1.91E-4	1.90E-4				
NO ₃ ⁻¹	3.00E-4	3.00E-4	3.02E-4	Temps Exécution (sec)	16.3	37.9	27.4
PO ₄ ⁻³	2.23E-9	1.03E-8	2.77E-10	itérations	32	24	31
CO ₃ ⁻²	6.72E-6	3.75E-5	9.57E-6	Solide ou gaz	Fe(OH) ₃ Ca ₅ (PO ₄) ₃ OH	Fe(OH) ₃ Ca ₅ (PO ₄) ₃ OH	Fe(OH) ₃ Ca ₃ (PO ₄) ₂
SO ₄ ⁻²	5.88E-5	5.98E-5	5.90E-5				
B(OH) ₄ ⁻¹	1.06E-6	1.86E-6	1.20E-6				
MoO ₄ ⁻²	3.00E-8	3.00E-8	3.02E-8				
EDTA ⁻⁴	2.14E-16	1.95E-14	1.12E-14				
force ionique	0.101E-2	0.500	0.914E-3				

Tableau 13: Spéciation du milieu AAP à pH 10

ESPÈCE	CONCENTRATIONS (M)			RESIDU			
	SPECUL	MINEQL	GEOCHEM	SPECUL	MINEQL	GEOCHEM	
Na ⁺	4.77E-4	4.78E-4	4.78E-4	0.173E-17	-0.561E-17	-0.188E-18	
K ⁺	1.18E-5	1.20E-5	1.20E-5	0.542E-19	0.210E-19	-0.448E-19	
Mg ⁺²	1.09E-4	1.14E-4	1.13E-4	0.434E-18	-0.515E-18	-0.262E-18	
Ca ⁺²	8.93E-8	2.02E-5	1.87E-5	0.108E-18	0.137E-17	-0.217E-18	
Mn ⁺²	5.28E-7	9.96E-7	4.11E-7	0.136E-19	-0.139E-12	0.339E-15	
Zn ⁺²	1.46E-10	3.27E-10	2.98E-22	0.169E-20	-0.132E-13	-0.835E-14	
Co ⁺²	1.50E-11	3.48E-11	1.64E-11	0.529E-22	-0.237E-14	0.734E-17	
Cu ⁺²	5.95E-16	1.24E-15	1.56E-28	0.414E-24	-0.356E-16	-0.220E-17	
Fe ⁺³	3.17E-25	8.76E-27	1.00E-27	0.339E-20	-0.434E-18	-	
Cl ⁻¹	1.91E-4	1.91E-4	1.90E-4	Temps Exécution 14.2 (sec) itérations 27	31.3	28.2	
NO ₃ ⁻¹	3.00E-4	3.00E-4	3.02E-4				
PO ₄ ⁻³	1.33E-8	7.34E-9	1.58E-10				
CO ₃ ⁻²	4.60E-5	1.28E-4	6.36E-5	Solide	Fe(OH) ₃	Fe(OH) ₃	Fe(OH) ₃
SO ₄ ⁻²	5.89E-5	5.99E-5	5.90E-5	ou gaz	Ca ₅ (PO ₄) ₃ OH	Ca ₅ (PO ₄) ₂	
B(OH) ₄ ⁻¹	2.47E-6	2.83E-6	2.57E-6				
MoO ₄ ⁻²	3.00E-8	3.00E-8	3.02E-8				
EDTA ⁻⁴	6.04E-16	3.73E-14	3.13E-14				
force ionique	0.109E-2	0.500	0.106E-2				

sélection des constantes d'équilibre utilisées dans GEOCHEM est sûrement à la source de ces différences. GEOCHEM nous apporte toutefois un renseignement intéressant sur la force ionique du milieu. En effet, les forces ioniques calculées par SPECUL et GEOCHEM sont semblables. La force ionique est peu influencée par les concentrations des métaux traces qui sont dans le milieu car ces derniers sont des constituants mineurs du milieu. La force ionique est surtout influencée par les constituants majeurs qui ont des concentrations semblables calculées par les deux modèles. C'est pourquoi, même si les concentrations des métaux traces calculées par les deux modèles sont parfois très différentes, les forces ioniques demeurent semblables. Dans MINEQL la force ionique est fixée à 0.5M. Cette valeur est de beaucoup supérieure à celle calculée par les deux autres modèles. Une force ionique supérieure entraîne une diminution des valeurs numériques des constantes d'équilibre de formation des complexes et par conséquent une augmentation des concentrations en ion libre.

Puisqu'il est évident que l'explication des différences entre les concentrations données par GEOCHEM et celles des deux autres modèles nécessite une étude exhaustive des constantes d'équilibre, nous ne pousserons pas plus avant cette comparaison. L'analyse plus détaillée qui va suivre se limite aux comparaisons des résultats obtenus avec les modèles SPECUL et MINEQL.

Comme l'a déjà observé Nordstrom et al. (1979), les concentrations des espèces majeures concordent bien alors que celles des métaux traces montrent plus de variation. Ainsi les ions Na^+ , K^+ , Mg^{+2} , Cl^{-1} , NO_3^{-1} et

SO_4^{-2} ont sensiblement les mêmes concentrations données par les deux modèles. Cela s'explique facilement en consultant le tableau 14 qui donne le pourcentage de la concentration totale qui est sous forme d'ion libre; ces éléments sont très peu complexés ce qui fait que les différences dans les constantes de stabilité des complexes ont peu d'effet sur les concentrations d'ions libres.

Par ailleurs, on note que dès que le pourcentage en ion libre devient inférieur à environ 90% (tableau 14) les divergences entre les deux modèles commencent à apparaître. Ces divergences s'accroissent avec la diminution du pourcentage en ion libre. Ainsi, les concentrations en Mn^{+2} concordent bien jusqu'à pH 6. À pH 7 une légère divergence apparaît entre les deux modèles et elle augmente jusqu'à pH 10 où la concentration donnée par MINEQL devient environ le double de celle fournie par SPECUL. Le Ca^{+2} montre les mêmes particularités, mais de façon plus accentuée. Même si la concentration en Ca^{+2} devrait diminuer dans le modèle MINEQL à cause de la formation du solide $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$ au pH 10, les constantes de stabilité de complexes importants dans ce modèle sont de beaucoup inférieures à celles de SPECUL (environ 2 ordres de grandeur) ce qui contribue à garder $[\text{Ca}^{+2}]$ élevé. Le tableau 15 montre des exemples où on peut noter les différences entre les constantes de stabilité des deux modèles. Ces différences sont accentuées du fait que les constantes contenues dans MINEQL sont données à force ionique de 0.5M. Les valeurs des constantes se rapprocheraient si on les donnait à la même force ionique.

Tableau 15: Valeurs du \log_{10} des constantes d'équilibre de formation des complexes de forme ML_1 ($T=25^\circ\text{C}$, $P=1 \text{ atm}$) utilisées dans MINEQL et SPECUL*

Ligand Métal	CO_3^{-2}		PO_4^{-3}		EDTA^{-4}	
	MINEQL	SPECUL	MINEQL	SPECUL	MINEQL	SPECUL
Na^+	0.57	1.27	a	a	1.34	2.54
K^+	a	0.90	a	1.90	a	0.80
Mg^{+2}	1.94	2.88	1.34	6.47	7.99	10.63
Ca^{+2}	1.74	3.15	0.84	6.46	9.99	12.41
Mn^{+2}	1.27	4.50	2.44	7.20	13.29	15.61
Zn^{+2}	a	a	1.94	a	15.79	18.24
Co^{+2}	a	a	6.90	8.10	15.59	18.06
Cu^{+2}	5.44	6.75	2.84	9.80	18.09	20.50
Fe^{+3}	a	a	6.31	12.20	24.03	26.80
H^+	9.57	10.33	11.56	12.35	9.94	11.07

a: pas de valeur de constante disponible

*: I = 0 M dans SPECUL

I = .5M dans MINEQL

Le tableau 14 montre que les métaux traces Co(II), Cu(II), Zn(II) et Fe(III), se retrouvent en majeure partie sous forme de complexes à toutes les valeurs de pH considérées. Vu la différence, parfois de plusieurs ordres de grandeur, dans les constantes de stabilité apparaissant au tableau 15, on s'attendrait à ce que Co^{+2} , Cu^{++} , Zn^{+2} et Fe^{+3} montrent des écarts importants. Les différences observées, sauf pour Fe^{+3} , sont cependant toujours inférieures à 1 ordre de grandeur. Ceci pourrait s'expliquer par la compétition que se font ces métaux traces pour l'EDTA disponible (les principaux complexes de ces métaux sont formés avec ce ligand) et par le fait que les constantes de stabilité de ces métaux avec l'EDTA sont toutes plus élevées par le même facteur dans SPECUL que dans MINEQL, ce qui tend à amoindrir les différences. Les différences sont plus grandes pour Fe^{+3} aux pH supérieurs à 6 puisque dans ces conditions $\text{Fe}(\text{OH})_3$ précipite et la quantité de fer précipité dans le modèle MINEQL est retranchée alors que le modèle SPECUL, même s'il prédit lui aussi la formation de ce solide, ne retranche aucune quantité de fer.

Pour les ligands, on note aussi que les différences ne sont significatives que si le pourcentage en ion libre est faible. C'est le cas pour les ions MoO_4^{-2} et $\text{B}(\text{OH})_4^{-1}$. Bien que ces espèces s'associent peu aux ions métalliques, la concentration en ion libre diminue à cause de l'association avec l'ion H^+ . Les différences de concentration sont dues aux différences dans le calcul de la force ionique et dans les constantes d'acidité utilisées dans les deux modèles.

Les ions PO_4^{-3} et CO_3^{-2} montrent des différences plus importantes allant jusqu'à plus d'un ordre de grandeur puisque ces espèces s'associent de façon importante à certains ions métalliques. Les différences sont dues au calcul de la force ionique et aux constantes d'acidité et de stabilité de complexes qui ne sont pas identiques dans les deux modèles.

Les deux modèles prédisent la formation du solide $\text{Fe}(\text{OH})_3$ dans les mêmes conditions de pH. Cependant, on note des différences pour le solide $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$. SPECUL prédit la formation de ce solide à pH 8 et 9; d'après ce modèle, la précipitation ne se produit pas à pH 10 puisque la concentration de Ca^{+2} diminue de façon très importante dû à la formation du complexe CaCO_3 . La concentration de ce métal est très importante dans le calcul du produit des concentrations, qui doit être comparé à la constante du produit de solubilité pour vérifier la possibilité de formation du solide, car elle est élevée à la cinquième puissance. Dans MINEQL on n'observe pas cette diminution abrupte de calcium entre pH 9 et pH 10; de plus la constante de produit de solubilité utilisée dans MINEQL est plus élevée que celle de SPECUL. C'est pourquoi le solide ne commence à précipiter qu'à pH égal à 9 et qu'il précipite encore à pH égal à 10.

L'étude comparative des résultats des deux modèles a montré que les différences dans les valeurs des constantes d'équilibre des complexes peuvent entraîner des différences de concentration en ion libre du même ordre chez les espèces fortement complexées. On voit donc l'importance de la sélection des valeurs des constantes d'équilibre. Nous ne pouvons affirmer que les valeurs des constantes de SPECUL soient meilleures que celles

utilisées par MINEQL, bien qu'elles soient souvent de sources plus récentes, mais notre modèle renferme un sous-programme qui permet de les modifier facilement. De plus, par souci d'exactitude, SPECUL corrige la force ionique de façon itérative jusqu'à la même précision relative que celle exigée dans les autres calculs, ce qui n'est pas fait par le modèle MINEQL.

4.4 Analyse d'efficacité

En utilisant les modèles dans leur forme actuelle, les temps moyens d'exécution pour les 7 simulations sont dans l'ordre 27 secondes pour GEOCHEM, 29 secondes pour SPECUL et enfin 37 secondes pour MINEQL. Rappelons cependant que ces valeurs ne représentent pas directement l'efficacité puisque les modèles ne sont pas strictement comparés sur une même base. L'analyse des temps d'exécution et du nombre d'itérations indique toutefois de façon absolue que le calcul de la quantité de solide, opéré par les deux modèles comparatifs, représente une proportion très faible du temps d'exécution. Si on compare les simulations à pH 6 et pH 7 du modèle MINEQL où le nombre d'itérations est identique mais où un solide s'ajoute à pH 7, on voit que le temps n'augmente que de une seconde sur 42. Pour GEOCHEM, les simulations à pH 8 et à pH 10 montrent que le calcul de la quantité de solide qui précipite requiert moins d'une seconde.

Le nombre d'itérations est variable selon les conditions du problème. Pour tous les modèles, il croît à partir de pH 4 pour atteindre un maximum à pH neutre ou légèrement acide et diminuer graduellement en milieu alcalin. La plus grande variabilité de ce facteur est observée pour le

modèle SPECUL. On note toutefois que pour ce même modèle, le résidu de calcul reste invariable pour les 7 simulations. Ce n'est pas le cas pour les deux autres modèles. Chez ces modèles, le nombre d'itérations varie moins mais les résidus varient de façon appréciable. À pH 4 les résidus sont équivalents pour les trois modèles. Dans les autres conditions on note des augmentations allant parfois jusqu'à un facteur de 9 ordres de grandeur pour MINEQL et GEOCHEM par rapport à SPECUL. On voit donc que, bien que le temps d'exécution de SPECUL soit supérieur en conditions acides, les résidus de calcul sont généralement inférieurs, surtout pour les métaux traces.

Pour pouvoir comparer SPECUL aux deux autres modèles sur une même base, nous avons utilisé des versions légèrement modifiées. Le calcul de la quantité de solide qui précipite n'a pas été incorporé à notre modèle puisque cela représente une tâche importante et que l'analyse précédente nous a indiqué que ce calcul ne représente qu'une très faible partie du temps d'exécution. Dans un premier temps, une modification a été faite pour que SPECUL ne calcule pas la force ionique et les corrections des constantes d'équilibre pour ce paramètre. SPECUL accomplit donc la même tâche que MINEQL sauf pour ce qui est du calcul des quantités de solide précipité. Cette modification de SPECUL entraîne un abaissement du temps d'exécution moyen à 21 secondes. L'exigence d'une force ionique précise nécessite donc un temps moyen d'exécution additionnel de 8 secondes. SPECUL a été remodifié pour ramener la précision demandée pour la force ionique à celle utilisée dans GEOCHEM. Cette dernière modification n'a pas modifié le temps d'exécution moyen de façon significative. Les modèles conservent donc leur ordre dans l'échelle d'efficacité mais on voit que la différence des temps

moyens d'exécution de SPECUL et MINEQL augmente si les modèles sont comparés sur une même base.

L'analyse d'efficacité doit tenir compte d'un dernier facteur: l'espace utilisé pour le chargement du programme, des banques de données et les calculs. On note pour les modèles SPECUL, MINEQL et GEOCHEM des proportions respectives de 2:3:6. On voit donc que même si GEOCHEM est plus avantageux en termes de temps d'exécution, il offre le désavantage de requérir beaucoup d'espace mémoire.

SPECUL montre donc une efficacité comparable aux autres modèles. Bien qu'il soit plus lent à atteindre la solution en conditions acides, il offre en contrepartie une précision supérieure pour les métaux traces et requiert moins d'espace mémoire de l'ordinateur.

Conclusion

Les milieux de culture sont utilisés pour évaluer la toxicité des métaux. Des études récentes dans de tels milieux ont mis en évidence la nécessité de connaître la spéciation d'un métal pour évaluer sa toxicité. Vu la difficulté de mesurer la spéciation, les modèles mathématiques qui permettent de la calculer s'avèrent des outils de travail intéressants.

SPECUL fait partie de ces modèles et se veut bien adapté aux études avec les milieux de culture. Il contient cinq métaux traces qui peuvent être étudiés pour leur toxicité. De plus, si un utilisateur veut ajouter des espèces, il peut le faire grâce au module conçu à cette fin. Le modèle peut être utilisé pour des milieux dont la force ionique est comprise entre 0 et 0.5M et la température entre 0°C et 100°C. Dans des tests comparables, le modèle SPECUL a montré une efficacité équivalente aux modèles comparatifs tant du côté vitesse d'exécution que du côté des résultats qu'il procure. Il offre de plus l'avantage de demander moins d'espace mémoire à l'ordinateur.

SPECUL comme tout autre modèle possède toutefois ses limitations. Les résultats qu'il procure ne peuvent être meilleurs que la qualité des données thermodynamiques qui sont comprises dans sa banque de données. Ces valeurs peuvent cependant être mises à jour grâce à un module qui rend cette opération aussi facile que l'utilisation du modèle, sans nécessiter de connaissances importantes en informatique et en chimie des solutions.

Références

ALLEN, H.E., R.H. HALL et T.D. BRISBIN. (1980).

"Metal speciation. Effects on aquatic toxicity". Am. Chem. Soc., 14(4): 441-444.

ANDREW, R.W. (1976).

"Determination of cupric ion activity and correlations with copper toxicity in natural water". Div. Env. Chem. Am. Chem. Soc., 16(1): 118-122.

ANDREW, R.W., K.E. BIESINGER et G.E. GLASS. (1977).

"Effects of inorganic complexing on the toxicity of copper to daphnia magna". Water Res., 11: 309-315.

CHIAUDANI, G. et M. VIGHI. (1978).

"The use of Selenastrum capricornutum batch cultures in toxicity studies". Mitt. Internat. Verein. Limnol., 21: 316-329.

DODGE, E.E. et T.L. THEIS. (1979).

"Effect of chemical speciation on the uptake of copper by Chironomus tentans". Am. Chem. Soc., 13(10): 1287-1289.

ERICKSON, S.J. (1972).

"Toxicity of copper to Thalassiosira pseudomana in unenriched inshore seawater". J. Phycol. 8: 318-323.

FOGG, G.E. (1966).

"The extracellular products of algae". *Oceanogr. Mar. Biol. Ann. Rev.*, 4: 195-210.

GUY, R.D. et A.R. KEAN. (1980).

"Algae as a chemical speciation monitor-I. A comparison of algal growth and computer calculated speciation". *Water Res.*, 14: 891-900.

HELLBUST, J.A. (1965).

"Excretion of some organic compounds by marine phytoplankton". *Limnol. Oceanogr.*, 10: 192-206.

KETCHUM, B.H., V. ZITKO et D. SAVARD. (1975).

"Aspects of heavy metal and organohalogen pollution in aquatic ecosystems". Dans: *Ecological Toxicology Research* (A.D. Mc Inthyre and C.F. Mills, eds.), p. 75-90.

KHARAKA, Y.K. et I. BARNES. (1973).

"SOLMNEQ: solution-mineral equilibrium computations". NTIS Tech. Rept. BP214-899, Springfield, 82 p.

LEGGETT, D.J. (1977).

"Machine computation of equilibrium concentrations-some practical considerations". *Talanta*, 24: 535-542.

MAGNUSON, V.R., D.K. HARRIS, M.S. SUN et D.K. TAYLOR. (1979).

"Relationships of activities of metal-ligand species to aquatic toxicity". Dans: Chemical Modeling in aqueous systems. Speciation, sorption, solubility and kinetics. ACS symp. series no 93., E.A. Jenne (ed.) ACS, Wash., D.C., p. 635-656.

MANDELLI, E.F. (1969).

"The inhibitory effects of copper on marine phytoplankton". Contributions in Marine Sciences, 14: 47-57.

MOREL, F.M.M., N.M.L. MOREL, D.M. ANDERSON, D.M. McKNIGHT et J.G. RUETER, jr. (1979a).

"Trace metal speciation and toxicity in phytoplankton cultures". Advances in marine research, F. Sakin (ed.), U.S. EPA, Environ. Res. Lab., Narragansett, p. 38-62.

MOREL, F.M.M., J.G. RUETER, D.M. ANDERSON et R.R.L. GUILLARD. (1979b).

"AQUIL: A chemically defined phytoplankton culture medium for trace metal studies". J. Phycol., 15: 135-141.

NORDSTROM, D.K., L.N. PLUMMER, T.M.L. WIGLEY, T.J. WOLERY, J.W. BALL, E.A. JENNE, R.L. BASSET, D.A. CRERAR, T.M. FLORENCE, S.V. MATTIGORD, R.E. McDUFF, F. MOREL, M.M. REDDY, G. SPOSITO et J. THRAILKILL. (1979).

"A comparison of computerized chemical models for equilibrium calculations in aqueous systems". Dans: Chemical Modelling in aqueous systems. Speciation, sorption, solubility and kinetics. ACS symp. series No 93, E.A. Jenne (ed.) Am. Chem. Soc., p. 857-892.

PARKHURST, D., D.C. THORSTENSON et L.N. PLUMM. (1980).

"PHREEQE: A computer program for geochemical calculations". Water Resources Investigations 80-96, U.S. Geological Survey, 209 p.

PROVASOLI, L., J.J.A. Mc LAUGHLIN et M.R. DROOP. (1957).

"The development of artificial media for marine algae". Archiv. für Mikrobiologie, Bd. 25, p. 392-428.

SILLEN, L.G. et A.E. MARTELL. (1964-1972).

"Stability constants of metal ion complexes". Spec. Publ. Nos. 17 et 25, Chem. Soc., London.

SMITH, R.M. et A.E. MARTELL. (1976).

"Critical stability constants". 4 vol., Plenum Press, New York.

SPOSITO, G. et S.V. MATTIGOD. (1979).

"GEOCHEM: A computer program for the calculation of chemical equilibria in soil solutions and other natural water systems". Dans: Chemical Modeling in Aqueous Systems, Speciation, sorption, solubility and kinetics, Jenne, E.A. (ed.), Am. Chem. Soc., 110 p.

STEIN, J.R. (1973).

"Handbook of phycollogical methods culture methods and growth measurements", Cambridge University Press, 448 p.

SUNDA, W. et R.R.L. GUILLARD. (1976).

"The relationship between cupric ion activity and toxicity of copper to phytoplankton". Jour. Mar. Res., 34(4): 511-529.

SUNDA, W.G., D.W. ENGEL et R.M. THUOTTE. (1978).

"Effect of chemical speciation on toxicity of cadmium to grass shrimp, Palaemonetes pugio". Environ. Sci. Technol., 12(4): 409-414.

TESSIER, A., J.P. VILLENEUVE et D. LEBLANC. (1980).

"Modèle mathématique de simulation de précipitations chimiques dans les eaux du réservoir souterrain de PARKE". INRS-Eau, rapport scientifique no 130, 54 p. (Pour le ministère de l'Énergie et des Ressources du Québec).

TRUEDELL, A.H. et B.F. JONES. (1974).

"WATEQ: A computer program for calculating chemical equilibria of natural waters". Jour. Research U.S. Geol. Survey, 2(2): 233-248.

VAN LEGGEREN, F. et S.H. STOREY. (1970).

"The computation of chemical equilibria". Cambridge University Press, London, 176 p.

WESTALL, J.C., J.L. ZACHARY et F.M.M. MOREL. (1976).

"MINEQL: A computer program for the calculation of chemical equilibrium composition of aqueous systems". Department of Civil engineering, Massachusetts Institute of Technology, Cambridge, Technical note 18, 41 p.

WIGLEY, T.M.L. (1977).

"WATSPEC: A computer program for determining the equilibrium speciation of aqueous solutions". Brit. Geomorph. Res. Group Tech. Bull., 20, 48 p.

YOUNG, J.S., J.M. CURTISEN, C.W. APTS et E.A. CRECELIUS. (1979).

"The relationships between the copper complexing capacity of sea water and copper toxicity in shrimp zoeae". Mar. Environ. Res., 2: 265-273.

ZELEGNIK, F.J. et S. GORDONS. (1968).

"Calculation of complex chemical equilibria". Ind. Eng. Chem., 60: 27-57.

ANNEXE A

Données thermodynamiques

Tableau A.1.1: \log_{10} des constantes d'équilibre de formation des complexes de type ML pour T=25°C et I=0M^a

M \ L	B(OH) ₄ ⁻¹	Cl ⁻	CO ₃ ⁻²	MoO ₄ ⁻²	NH ₃ ⁰	NO ₃ ⁻	OH ⁻	PO ₄ ⁻³	H ₂ SiO ₄ ⁻²	SO ₄ ⁻²	CIT ⁻²	DGLY ⁻¹	EDTA ⁻⁴	NTA ⁻³	TRIS
H ⁺	9.24	-8.4	10.329	4.42	9.24	-1.43	13.997	12.35	11.7	1.95	6.396		11.07	10.32	
Ag ⁺	1.2	3.31			3.31	-0.2	2.0			1.31			8.4		
Ca ²⁺	1.8	0.6	3.15		-0.1	0.7	1.3	6.46		2.31	4.68		12.41	7.74	
Cd ²⁺	3.8	1.98	4.1		2.55	0.5	3.9	6.5		2.5	5.36		18.06	11.13	
Co ²⁺	5.4	-0.4	5.5		1.95	0.2	4.3	8.1		2.4	6.39		18.06	11.73	
Cu ²⁺	7.1	0.40	6.75		4.04	0.5	6.3	9.8		2.4	5.9		20.50	14.29	
Fe ³⁺	8.9	1.48	12.9		-	1.00	11.81	12.2		4.04	11.5		26.80	17.25	
Hg ²⁺	3.2	7.38	5.1		8.7	0.8	10.6			1.40	12.25		23.30	15.95	
K ⁺		2.0	0.9			-0.15	-0.5	1.9		0.83	1.266		0.8		
Mg ²⁺	1.6	0.5	2.88		0.1	0.0	2.58	6.47		2.23	4.72		10.63	6.82	
Mn ²⁺	4.9	-0.1	4.5		0.7	0.2	3.4	7.2		2.26	5.4		15.61	8.81	
Na ⁺	0.2	-0.5	1.27			-0.6	-0.2			1.06	1.376		2.54	2.4	
Ni ²⁺	5.8	-0.4	5.8		2.72	0.4	4.1	8.4		2.3	6.67		20.32	12.85	
Pb ²⁺	5.2	1.59	7.0			1.17	6.3	9.1		2.6	4.0		19.68	12.69	
Zn ²⁺	5.4	0.43	4.8		2.21	0.4	5.0			2.36	6.26		18.24	12.01	

a: réaction type M+L ⇌ ML

Tableau A.1.2: \log_{10} des constantes d'équilibre de formation des complexes de type ML_2 pour $T=25^\circ\text{C}$ et $I=0\text{M}^a$

M \ L	$B(OH)_4^{-1}$	Cl^-	CO_3^{-2}	MoO_4^{-2}	NH_3^0	NO_3^-	OH^-	PO_4^{-3}	$H_2SiO_4^{-2}$	SO_4^{-2}	CIT^{-2}	$DGLY^{-1}$	$EDTA^{-4}$	NTA^{-3}	TRIS
H^{++}			16.681					19.55	22.96	- 8.3	11.157		17.86	13.25	
Ag^+		5.25			7.22		3.99								
Ca^{2+}			11.329		- 0.7	0.6								9.43	
Cd^{2+}		2.6	4.6		4.56	0.2	7.7	9.3		2.9	5.50			15.07	
Co^{2+}		7.4			3.5		8.4	12.6						15.01	
Cu^{2+}	12.4	- 0.71	9.92		7.47	- 0.4	10.7	16.1		1.1				18.10	
Fe^{3+}	15.8	2.13	23.1				22.3	21.7		- 9.30				2.71	
Hg^{2+}		14.18			17.5		21.8			3.5					
K^+															
Mg^{2+}					0.2										
Mn^{2+}		0.26	5.4		1.2	0.6		10.7		0.9				11.62	
Na^+															
Ni^{2+}		1.0	7.9		4.89		8	13.1		1.0				17.00	
Pb^{2+}	11.1	1.79	10.4			1.4	10.9	14.5		3.5	6.1				
Zn^{+2}		.61	5.9		4.50	- 0.3	11.1	12.4		1.1	6.86			14.91	

a: réaction type $M+2L \rightleftharpoons ML_2$

* pour l'ion H^+ la réaction type est: $2H^+ + L \rightleftharpoons H_2L$

Tableau A.1.3: Log_{10} des constantes d'équilibre de formation des complexes ML_3 pour $T=25^\circ\text{C}$ et $I=0\text{M}^a$

M \ L	B(OH)_4^{-1}	Cl^-	CO_3^{-2}	MoO_4^{-2}	NH_3^0	NO_3^-	OH^-	PO_4^{-3}	$\text{H}_2\text{SiO}_4^{-2}$	SO_4^{-2}	CIT^{-2}	DGLY^{-1}	EDTA^{-4}	NTA^{-3}	TRIS
H^+ *								21.70			14.285		20.99	15.28	
Ag^+		5.29													
Ca^{2+}					- 1.5										
Cd^{2+}		2.4			5.90		8.7			1.9					
Co^{2+}		- 2.3			4.5		9.7								
Cu^{2+}	15.2	- 1.8			10.27		14.2			- 3.9					
Fe^{3+}		1.13	30.5				28.50			4.0					
Hg^{2+}		15.06			18.5		20.9								
K^+															
Mg^{2+}					- 0.3										
Mn^{2+}		- 0.23					7.7			- 4.1					
Na^+															
Ni^{2+}	8.4	0.2			6.55		11			- 3.9					
Pb^{2+}	11.2	1.7					13.9			2.6	9.4				
Zn^{2+}		0.5			6.86		13.6			- 3.8					

a: réaction type $\text{M}+3\text{L} \rightleftharpoons \text{ML}_3$

* pour l'ion H^+ la réaction type est: $3\text{H}^+ + \text{L} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{L}$

Tableau A.1.4: \log_{10} des constantes d'équilibre de formation des complexes de type ML_n pour $T=25^\circ\text{C}$ et $I=0\text{M}^a$

M \ L	$B(OH)_4^{-1}$	Cl^-	CO_3^{-2}	MoO_4^{-2}	NH_3^0	NO_3^-	OH^-	PO_4^{-3}	$H_2SiO_4^{-2}$	SO_4^{-2}	CIT^{-2}	$DGLY^{-1}$	$EDTA^{-4}$	NTA^{-3}	TRIS
$H^+ *$													23.21		
Ag^+		5.51													
Ca^{2+}					- 2.6										
Cd^{2+}	10.6	1.7			6.74		8.7								
Co^{2+}	10.0				5.2		10.2								
Cu^{2+}		- 4.60			11.75		16.4								
Fe^{3+}		- 0.79					34.4								
Hg^{2+}		15.74			19.2										
K^+															
Mg^{2+}															
Mn^{2+}		- 4.7			- 1.0										
Na^+															
Ni^{2+}		- 0.6			7.67		12.0								
Pb^{2+}		2.4					16.3								
Zn^{+2}	11.8	0.2			8.89		14.8								

a: réaction type $M+4L \rightleftharpoons ML_4$

* pour l'ion H^+ la réaction type est: $4H^+ + L \rightleftharpoons H_4L$

Tableau A.1.5: \log_{10} des constantes d'équilibre de formation des complexes de type MHL pour $T=25^\circ\text{C}$ et $I=0\text{M}^a$

M \ L	B(OH)_4^{-1}	Cl^-	CO_3^{-2}	MoO_4^{-2}	NH_3^0	NO_3^-	OH^-	PO_4^{-3}	$\text{H}_2\text{SiO}_4^{-2}$	SO_4^{-2}	CIT^{-2}	DGLY^{-1}	EDTA^{-4}	NTA^{-3}	TRIS
H^+															
Ag^+													15.3		
Ca^{2+}			11.329					15.09			9.49				
Cd^{2+}			12.4					15.6		2.9	8.6		21.41		
Co^{2+}			13.2					15.43			10.62		21.51		
Cu^{2+}			14.6					16.45		3.0	9.8		23.95		
Fe^{3+}			15.0					22.58	22.68	4.5	29.5		26.4		
Hg^{2+}			11.9										26.85		
K^+			10.2					13.39		1.9					
Mg^{2+}			11.279					15.26			9.67		12.6		
Mn^{2+}			12.129					15.9		2.9	9.6		19.16		
Na^+			10.08					13.50							
Ni^{2+}			13.4					15.33		3.0	10.62		23.97		
Pb^{2+}			14.0					15.45		2.8	9.3		20.8		
Zn^{2+}			13.1					15.65		3.0	10.39		21.69		

a: réaction type $\text{M} + \text{H} + \text{L} \rightleftharpoons \text{MHL}$

Tableau A.1.6: \log_{10} des constantes d'équilibre de formation des complexes de type $M(HL)_2$ pour $T=25^\circ\text{C}$ et $I=0\text{M}^a$

M \ L	$B(OH)_4^{-1}$	Cl^-	CO_3^{-2}	MoO_4^{-2}	NH_3^0	NO_3^-	OH^-	PO_4^{-3}	$H_2SiO_4^{-2}$	SO_4^{-2}	CIT^{-2}	$DGLY^{-1}$	$EDTA^{-4}$	NTA^{-3}	TRIS
H^+															
Ag^+															
Ca^{2+}															
Cd^{2+}								26.2							
Co^{2+}								27.1							
Cu^{2+}								27.4							
Fe^{3+}								41.9							
Hg^{2+}															
K^+															
Mg^{2+}															
Mn^{2+}								28.2							
Na^+															
Ni^{2+}								26.9							
Pb^{2+}								27.2							
Zn^{2+}								27.6							

a: réaction type $M+2H+2L \rightleftharpoons M(HL)_2$

Tableau A.1.7: Enthalpies (kcal) de formation des complexes de type ML^a

M \ L	B(OH) ₄ ⁻¹	Cl ⁻	CO ₃ ⁻²	MoO ₄ ⁻²	NH ₃ ⁰	NO ₃ ⁻	OH ⁻	PO ₄ ⁻³	H ₂ SiO ₄ ⁻²	SO ₄ ⁻²	CIT ⁻²	DGLY ⁻¹	EDTA ⁻⁴	NTA ⁻³	TRIS
H ⁺	-3.4		-3.5	14	-12.45	3.58	- 13.34	- 3.5	- 7.45	4.77	0.80		- 5.67	- 4.6	
Ag ⁺		-2.53			- 4.9					1.34					
Ca ²⁺			3.13			-6	2.0	2.39		0			- 6.6	- 1.4	
Cd ²⁺		0.3			- 3.5	-5.2	0.0						- 9.1	- 4.0	
Co ²⁺		0.5			- 3.2								- 4.2	- 0.1	
Cu ²⁺		1.6			- 5.5		0						- 8.2	- 1.9	
Fe ³⁺		8.5				-9	- 1.34			6			-12	- 3.2	
Hg ²⁺		-4.8					- 5.9			0			-18.9		
K ⁺		4.47				-3				2.68					
Mg ²⁺			3				2.14	2.39		- 2.98			3.5	4.4	
Mn ²⁺							0			2.1			- 4.6	1.4	
Na ⁺		2.24	8.35				0			4.32			- 1.4		
Ni ²⁺		0.5			- 4.0	-1	- 1						- 7.6	- 2.6	
Pb ²⁺		4.4											-13.2	- 3.8	
Zn ²⁺		1.3				0	0			3.73			- 4.9	- 0.9	

a: réaction type M+L ⇌ ML

Tableau A.1.8: Enthalpie (kcal) de formation des complexes de type ML_2^a

M \ L	$B(OH)_4^{-1}$	Cl^-	CO_3^{-2}	MoO_4^{-2}	NH_3^0	NO_3^-	OH^-	PO_4^{-3}	$H_2SiO_4^{-2}$	SO_4^{-2}	CIT^{-2}	$DGLY^{-1}$	$EDTA^{-4}$	NTA^{-3}	TRIS
$H^+ *$		- 5.5					- 4.3	- 18.0		- 22		- 10.01	- 4.4		
Ag^+	- 4.47			- 13.4											
Ca^{2+}													- 7.8		
Cd^{2+}	0.9			- 7.0									- 9.1		
Co^{2+}													- 4.8		
Cu^{2+}	9.99			- 11.1									- 8.9		
Fe^{3+}	7.97								0						
Hg^{2+}	- 12.8			- 24.7		- 16.4									
K^+															
Mg^{2+}				- 1.2											
Mn^{2+}	0												- 4.1		
Na^+															
Ni^{2+}				- 7.8									- 8.1		
Pb^{2+}	0.89				- 1.6										
Zn^{+2}	9			- 5.7									- 3.6		

a: réaction type $M^{+2} + L \rightleftharpoons ML_2$

* pour l'ion H^+ la réaction type est: $2H^+ + L \rightleftharpoons H_2L$

Tableau A.1.9: Enthalpies (kcal) de formation de complexes de type ML_3 ^a

M \ L	$B(OH)_4^{-1}$	Cl^-	CO_3^{-2}	MoO_4^{-2}	NH_3^0	NO_3^-	OH^-	PO_4^{-3}	$H_2SiO_4^{-2}$	SO_4^{-2}	CIT^{-2}	$DGLY^{-1}$	$EDTA^{-4}$	NTA^{-3}	TRIS
$H^+ *$								- 2.4			- 0.78		- 8.61	- 4.2	
Ag^+		- 3.58													
Ca^{2+}															
Cd^{2+}		2.4			- 10.5										
Co^{2+}															
Cu^{2+}		5.66			- 16.6										
Fe^{3+}		10.29					0								
Hg^{2+}		-15.0			- 28.0										
K^+															
Mg^{2+}															
Mn^{2+}		0													
Na^+															
Ni^{2+}					- 12.1										
Pb^{2+}		1.94				- 2									
Zn^{+2}		8.94			- 9.6										

a: réaction type $M + 3L \rightleftharpoons ML_3$

* pour l'ion H^+ la réaction type est: $3H^+ + L \rightleftharpoons H_3L$

Tableau A.1.10: Enthalpie (kcal) de formation des complexes de type ML_4 ^a

M \ L	$B(OH)_4^{-1}$	Cl^{-}	CO_3^{-2}	MoO_4^{-2}	NH_3^0	NO_3^{-}	OH^{-}	PO_4^{-3}	$H_2SiO_4^{-2}$	SO_4^{-2}	CIT^{-2}	$DGLY^{-1}$	$EDTA^{-4}$	NTA^{-3}	TRIS
$H^+ *$															
Ag^+		- 3.28													
Ca^{2+}															
Cd^{2+}		6.1			- 14.0										
Co^{2+}															
Cu^{2+}		17.14			- 22.0										
Fe^{3+}		13.12													
Hg^{2+}		-14.9			- 31.6										
K^+															
Mg^{2+}															
Mn^{2+}															
Na^+															
Ni^{2+}						-15.6									
Pb^{2+}		3.28				- 8									
Zn^{+2}		10.29			- 14.8										

a: réaction type $M + 4L \rightleftharpoons ML_4$

* pour l'ion H^+ la réaction type est: $4H^+ + L \rightleftharpoons H_4L$

Tableau A.1.11: Enthalpie (kcal) de formation des complexes de type MHL^a

M \ L	B(OH) ₄ ⁻¹	Cl ⁻	CO ₃ ⁻²	MoO ₄ ⁻²	NH ₃ ⁰	NO ₃ ⁻	OH ⁻	PO ₄ ⁻³	H ₂ SiO ₄ ⁻²	SO ₄ ⁻²	CIT ⁻²	DGLY ⁻¹	EDTA ⁻⁴	NTA ⁻³	TRIS
H ⁺															
Ag ⁺															
Ca ²⁺			2.46					- 0.5							
Cd ²⁺														- 9.5	
Co ²⁺														- 6.1	
Cu ²⁺														-10.2	
Fe ³⁺															
Hg ²⁺														-19.6	
K ⁺								2.5							
Mg ²⁺			-2.31					- 0.5							
Mn ²⁺														- 5.8	
Na ⁺			0					4.5							
Ni ²⁺														- 9.4	
Pb ²⁺															
Zn ²⁺														- 7.1	

a: réaction type $M + H + L \rightleftharpoons MHL$

Tableau A.2.1: Solides considérés dans le modèle SPECUL

Réaction	Log K_{ps}	ΔH (kcal)
$Mg(OH)_2(s) = Mg^{+2} + 2OH^-$	- 11.15	
$Ca(OH)_2(s) = Ca^{+2} + 2OH^-$	- 5.19	- 4.3
$Mn(OH)_2(s) = Mn^{+2} + 2OH^-$	- 12.8	
$Co(OH)_2(s) = Co^{+2} + 2OH^-$	- 14.9	
$Ni(OH)_2(s) = Ni^{+2} + 2OH^-$	- 15.2	
$Cu(OH)_2(s) = Cu^{+2} + 2OH^-$	- 19.32	13.2
$Fe(OH)_3(s) = Fe^{+3} + 3OH^-$	- 38.8	
$Zn(OH)_2(s) = Zn^{+2} + 2OH^-$	- 15.52	7.5
$Cd(OH)_2(s) = Cd^{+2} + 2OH^-$	- 14.35	4.1
$CaMoO_4(s) = Ca^{+2} + MoO_4^{-2}$	- 8.0	
$Ag_2 MoO_4(s) = 2Ag^+ + MoO_4^{-2}$	- 11.5	12.6
$PbMoO_4(s) = Pb^{+2} + MoO_4^{-2}$	- 13.0	11.9
$MgCO_3(s) = Mg^{+2} + CO_3^{-2}$	- 7.46	5
$CaCO_3(s) = Ca^{+2} + CO_3^{-2}$	- 8.35	2
$MnCO_3(s) = Mn^{+2} + CO_3^{-2}$	- 9.30	
$CoCO_3(s) = Co^{+2} + CO_3^{-2}$	- 9.98	
$NiCO_3(s) = Ni^{+2} + CO_3^{-2}$	- 6.87	
$CuCO_3(s) = Cu^{+2} + CO_3^{-2}$	- 9.63	
$Ag_2CO_3(s) = 2Ag^+ + CO_3^{-2}$	11.09	
$ZnCO_3(s) = Zn^{+2} + CO_3^{-2}$	- 10.00	
$CdCO_3(s) = Cd^{+2} + CO_3^{-2}$	- 13.74	
$PbCO_3(s) = Pb^{+2} + CO_3^{-2}$	- 13.13	
$CaH_2SiO_4(s) = Ca^{+2} + H_2SiO_4^{-2}$	- 7.2	
$MgHPO_4(s) = Mg^{+2} + H^+ + PO_4^{-3}$	- 18.17	
$CaHPO_4(s) = Ca^{+2} + H^+ + PO_4^{-3}$	- 18.93	
$FePO_4(s) = Fe^{+3} + PO_4^{-3}$	- 26.4	
$Ag_3PO_4(s) = 3Ag^+ + PO_4^{-3}$	- 17.55	
$Zn_3(PO_4)_2(s) = 3Zn^{+2} + 2PO_4^{-3}$	- 35.3	
$PbHPO_4(s) = Pb^{+2} + H^+ + PO_4^{-3}$	- 23.78	
$Ca_5(PO_4)_3OH = 5Ca^{+2} + 3PO_4^{-3} + OH^-$	- 61.16	4.92
$CaSO_4(s) = Ca^{+2} + SO_4^{-2}$	- 4.62	0.3
$Ag_2SO_4(s) = 2Ag^+ + SO_4^{-2}$	- 4.83	4.1
$PbSO_4(s) = Pb^{+2} + SO_4^{-2}$	- 7.79	3
$AgCl(s) = Ag^+ + Cl^-$	- 9.74	15.7
$PbCl_2(s) = Pb^{+2} + 2Cl^-$	- 4.78	

Annexe B

Liste du programme SPECUL

PROGRAMME SPECUL

SUBROUTINE DEPART (NCORE,E)

C SOUS-ROUTINE PRINCIPALE, APPELEE PAR LE PROGRAMME PRINCIPAL
C ASSURE L'ENCHAINEMENT DES SOUS-ROUTINES DU MODELE.
C

DIMENSION K(14),E(NCORE)
COMMON ITITRE(11),NITER
COMMON/ENTREE/NM,NL,NLT,PH,TEMP,PRECIS,H,FI
COMMON/AJOUT/MAJOU,LAJOU,MODIF,IPERMA,KNM,KNL,LOC
DATA ITES/3H-99/

70 NITER=0

C LECTURE D'UNE IMAGE-CARTE FU FICHER DE L'UTILISATEUR
C ET VERIFICATION DU TYPE (1 OU 7)

C TYPE 1: DEBUT D'UN PROBLEME

C TYPE 7: FIN D'EXECUTION DU PROGRAMME
C

READ (1,95)ITITRE,MAJOU,LAJOU,MODIF,IPERMA
IF(ITITRE(1).EQ.ITES)RETURN

C LECTURE DE LA PREMIERE IMAGE-CARTE DU FICHER DE BASE
C

READ (10,96)KNM,KNL
CALL INITIE (NCORE,K,E)
IF(MAJOU.GT.0.OR.LAJOU.GT.0.OR.MODIF.GT.0)CALL MODIFIE
1(E(1),E(K(2)),E(K(3)),E(K(4)),E(K(5)),E(K(6)),E)
CALL LECTURE (E(1),E(K(3)),E(K(4)),E(K(7)),E(K(8)),E(K(9)),
1E(K(10)),E(K(11)),E(K(12)))

C LE TEST SUIVANT VERIFIE S'IL Y A EU LECTURE D'UNE
C IMAGE-CARTE DE TYPE 7 DANS LA SOUS-ROUTINE LECTURE
C

IF(TEMP.LT.0..AND.NM.EQ.0)RETURN
CALL VERIFIE(E(K(5)),E(K(6)),E(K(7)),E(K(9)),E(K(10)),E(K(12)),
1E(K(8)),E(K(9)),E(K(10)),E(K(11)),E(K(12)),E(K(13)))
CALL ADAPTE (E(1),E(K(2)),E(K(7)),E(K(10)))
40 CALL CORFI (E(1),E(K(2)),E(K(3)),E(K(4)),E(K(7)),E(K(10)))
45 CALL CALCUL (E(1),E(K(7)),E(K(8)),E(K(9)),E(K(10)),
1E(K(11)),E(K(12)),E(K(13)),E(K(14)))
IF(ABS(FI).LT.1.E-9)GO TO 60
CALL IONIQUE (E(1),E(K(3)),E(K(4)),E(K(7)),E(K(8)),
XE(K(10)),E(K(11)),IC)

C TEST DE PRECISION SUR LA FORCE IONIQUE:
C

```

C      IC NEGATIF:  NOUVEAUX CALCULS AVEC CORRECTION
C                  DES CONSTANTES POUR LA FORCE IONIQUE
C      IC EGAL A 0:  NOUVEAUX CALCULS
C      IC POSITIF:  VERIFICATION DE LA POSSIBILITE DE PRECIPITE
C
      IF(IC)40,45,50
50 CALL PRECIP(E(K(1)),E(K(2)),E(K(3)),E(K(4)),E(K(5)),E(K(6)),
      1E(K(7)),E(K(8)),E(K(10)),E(K(11)))
C
C      IMPRESSION DES RESULTATS FINAUX
C
60 CALL SORTIE (E(1),E(K(3)),E(K(4)),E(K(5)),E(K(6)),E(K(7)),
      1E(K(8)),E(K(9)),E(K(10)),E(K(11)),E(K(12)),E(K(13)))
      REWIND 10
      GO TO 70
95 FORMAT(11A3,4I3)
96 FORMAT(2I5)
      END
      SUBROUTINE INITIE (NCORE,K,E)
C
C      CETTE SOUS-ROUTINE ASSURE LA REPARTITION DE L°ESPACE-
C      MEMOIRE RESERVE PAR E, ENTRE 14 VECTEURS
C
      DIMENSION K(1),E(1)
      COMMON ITITRE(11)
      COMMON/AJOUT/MAJOU,LAJOU,MODIF,IPERMA,KNM,KNL,LOC
C
C      TEST POUR VERIFIER S°IL Y A EU SUFFISAMMENT
C      D°ESPACE-MEMOIRE DE RESERVE
C
      K(1)=KNM+MAJOU
      K(2)=KNL+LAJOU
      LOC=K(2)*K(1)*18+7*K(1)+6*K(2)
      IF(LOC.LE.NCORE)GO TO 20
      WRITE(3,91) ITITRE,LOC,LOC
      STOP
20 LOC=KNM*KNL*18+2*(KNM+KNL)
      IF=LOC-KNM-KNL
      ID=IF+1
C
C      LECTURE DU FICHIER DE BASE, SPECDON.
C
      READ (10,92)(E(I),I=1,IF)
      READ (10,93)(E(I),I=ID,LOC)
      KNM=K(1)
      KNL=K(2)
C
C      REPARTITION DE L°ESPACE-MEMOIRE
C
      K(1)=1

```

```

K(2)=KNM*KNL*9+1
K(3)=2*K(2)-1
K(4)=K(3)+KNM
K(5)=K(4)+KNL
K(6)=K(5)+KNM
K(7)=K(6)+KNL
DO 21 I=8,10
21 K(I)=K(I-1)+KNM
DO 22 I=11,13
22 K(I)=K(I-1)+KNL
K(14)=K(13)+KNM
91 FORMAT(//,1X,11A3,//,38H LA DIMENSION DU VECTEUR ET LA VALEUR ,
126HDE LA VARIABLE DEFINISSANT,/,27H L°ESPACE DE MEMOIRE REQUIS,
231H PAR LE PROGRAMME DOIVENT ETRE:,//,20X,2HE(,I5,1H),/,
320X,6HNOCORE=,I5,/)
92 FORMAT(15F8.3)
93 FORMAT(30A4)
RETURN
END
SUBROUTINE MODIFIE(XKE,XDH,ZM,ZL,NOMM,NOML,E)

```

```

C
C SOUS-ROUTINE SERVANT A MODIFIER LE FICHIER DE
C BASE,SPECDON, A PARTIR DES CARTES DE TYPE 2.
C

```

```

REAL NOM,NOMB,NOMM,NOML
DIMENSION XKE(1),XDH(1),ZM(1),ZL(1),E(1),NOMM(1),NOML(1)
COMMON/AJOUT/MAJOU,LAJOU,MODIF,IPERMA,KNM,KNL,LOC
COMMON ITITRE(11)
DATA NOMB/4H /
IF(MAJOU.EQ.0.AND.LAJOU.EQ.0)GO TO 499
KAM=KNM-MAJOU
KAL=KNL-LAJOU
KAJ=(MAJOU*KAL*18)+(LAJOU*KNM*18)+2*(MAJOU+LAJOU)

```

```

C
C DECALAGE DES DONNEES DU VECTEUR E, DE KAJ ESPACES-MEMOIRES
C

```

```

DO 10 I=1,LOC
M=LOC-I+1
E(M+KAJ)=E(M)
10 CONTINUE

```

```

C
C REDEFINITION DE XKE (CONSTANTES D°EQUILIBRE ET DE
C PRODUIT DE SOLUBILITE)
C

```

```

M=1
DO 20 K=1,9
DO 20 J=1,KAL
DO 20 I=1,KAM
XKE(MCV(I,J,K))=E(KAJ+M)
20 M=M+1

```

```

C
C   REDEFINITION DEXDH (VARIATION D°ENTHALPIES STANDARDS)
C
      INTER=KAM*KAL*9+KAJ
      M=1
      DO 200 K=1,9
      DO 200 J=1,KAL
      DO 200 I=1,KAM
      XDH(MCV(I,J,K))=E(INTER+M)
200 M=M+1
C
C   REDEFINITION DE LA CHARGE DES METAUX ET DES LIGANDS
C
      INTER=INTER+KAM*KAL*9
      DO 15 I=1,KAM
15  ZM(I)=E(INTER+I)
      INTER=INTER+KAM
      DO 16 I=1,KAL
16  ZL(I)=E(INTER+I)
C
C   REDEFINITION DES NOMS ATTRIBUES AUX METAUX ET AUX LIGANDS
C
      INTER=INTER+KAL
      DO 21 I=1,KAM
21  NOMM(I)=E(INTER+I)
      INTER=INTER+KAM
      DO 22 I=1,KAL
22  NOML(I)=E(INTER+I)
      KAM=KAM+1
      KAL=KAL+1
C
C   TOUS LES ESPACES LIBRES PRENNENT UNE VALEUR SIGNIFIANT
C   AU PROGRAMME QU°IL S°AGIT D°UNE DONNEE MANQUANTE:
C       CONSTANTE D°EQUILIBRE=-290.00
C       CONSTATNE DE PRODUIT DE SOLUBILITE=99.00
C       VARIATION D°;ENTHALPIE STANDARD=0.00
C       NOM=4H
C       CHARGE=0.
C
      DO 330 K=1,9
      IF(MAJOU.LT.1)GO TO 450
      DO 400 J=1,KNL
      DO 400 I=KAM,KNM
      IL=MCV(I,J,K)
      XKE(IL)=-290.
      XDH(IL)=0.
400 CONTINUE
      IF(LAJOU.LT.1)GO TO 330
450 DO 300 J=KAL,KNL
      DO 300 I=1,KNM

```

```

      IL=MCV(I,J,K)
      XKE(IL)=-290.
      XDH(IL)=0.
300  CONTINUE
330  CONTINUE
      DO 340 J=1,KNL
      DO 340 I=1,KNM
      IL=MCV(I,J,9)
340  IF(XKE(IL).LT.-280.)XKE(IL)=99.
      IF(MAJOU.LT.1)GOTO 650
      DO 600 I=KAM,KNM
      NOMM(I)=NOMB
600  ZM(I)=0.
      IF(LAJOU.LT.1)GO TO 498
650  DO 700 J=KAL,KNL
      NOML(J)=NOMB
700  ZL(J)=0.
498  LOC=LOC+KAJ
499  M=0
C
C   LECTURE DES IMAGES-CARTES DE TYPE 2
C
500  READ (1,95)NME,NLI,NCO,CT,VA,NOM
C
C   LA LECTURE D'UNE IMAGE-CARTE DE TYPE 7 MARQUE LA
C   FIN DES MODIFICATIONS
C
      IF(NME.LT.0)GO TO 96
      IF(NME.LE.KNM.AND.NLI.LE.KNL)GO TO 501
      WRITE(3,93)ITITRE,NME,KNM,MAJOU,NLI,KNL,LAJOU
      STOP
501  M=M+1
      IF(NME.GE.1.AND.NLI.GE.1)GO TO 510
      IF(NME.GT.0)GO TO 505
      IF(NCO.LT.0)ZL(NLI)=CT
      IF(NOM.NE.NOMB)NOML(NLI)=NOM
      GO TO 500
505  IF(NCO.LT.0)ZM(NME)=CT
      IF(NOM.NE.NOMB)NOMM(NME)=NOM
      GO TO 500
510  IL=MCV(NME,NLI,NCO)
      IF(ABS(CT).GT..00001)XKE(IL)=CT
      IF(ABS(VA).GT..00001)XDH(IL)=VA
      IF(VA.LT.-200.)XDH(IL)=0.
      IF(CT.LT.-200..AND.NCO.EQ.9)XKE(IL)=99.0
      GO TO 500
96  IF(IPERMA.LT.1)GO TO 97
C
C   PROCEDURE AFIN DE RENDRE LE FICHIER DE BASE PERMAENT
C

```

```

REWIND 10
INTER=LOC-KNM-KNL
WRITE(10,94)KNM,KNL,(E(I),I=1,INTER)
INTER=INTER+1
WRITE(10,98)(E(I),I=INTER,LOC)
97 WRITE(3,99)ITITRE,M
   IF(IPERMA.EQ.1)WRITE(3,100)
93 FORMAT(//1X,11A3,//,41H ** ATTENTION ** VERIFIER LES VARIABLES ,
110HSUIVANTES:,//,10X,4HNME=,I5,10X,4HKNM=,I5,10X,6HMAJOU=,I5,/,
210X,4HNLI=,I5,10X,4HKNL=,I5,10X,6HLAJOU=,I5,//,
322H ** FIN D°EXECUTION **/)
94 FORMAT(2I5,/, (15F8.3))
95 FORMAT(3I5,2F20.0,A4)
98 FORMAT(30A4)
99 FORMAT(//1X,11A3,2X,1H:,I3,31H CARTES DE TYPE 2 ONT ETE LUES.)
100 FORMAT(//,41H LES MODIFICATIONS ONT ETE APPORTEES AU ,
232HFICHER RESIDANT SUR L°UNITE 10.,/)
RETURN
END
SUBROUTINE LECTURE (XKE,ZM,ZL,IVM,XM,YM,IVL,XL,YL)

```

```

C
C SOUS-ROUTINE DE LECTURE DU FICHER DE L°USAGER.
C INITIALISE LES CONCENTRATIONS D°IONS LIBRES ET LA FORCE IONIQUE
C

```

```

   DIMENSION IVM(1),IVL(1),YM(1),YL(1),XM(1),XL(1),XKE(1)
   DIMENSION ZM(1),ZL(1)
   COMMON ITITRE(11)
   COMMON /ENTREE/NM,NL,NLT,PH,TEMP,PRECIS,H,FI
   FI=0.

```

```

C
C LECTURE DU FICHER DE L°USAGER
C

```

```

   READ (1,95)TEMP,PH,PRECIS,NM,NL,(IVM(I),YM(I),
1I=1,NM),(IVL(I),YL(I),I=1,NL)
   IF(TEMP.GE.0.)GOTO 12
   IF(NM.EQ.0)RETURN
   WRITE(3,96)ITITRE,TEMP

```

```

C
C CALCUL DES IONS H ET OH
C

```

```

12 NLT=NL+1
   IVL(NLT)=1
   H=10.**(-PH)
   XL(NLT)=1./(10.**XKE(1)*H)

```

```

C
C ESTIME DES CONCENTRATIONS D°IONS LIBRES
C

```

```

   DO 40 I=1,NM
40 XM(I)=YM(I)*.71
   DO 50 I=1,NL

```

```

50 XL(I)=YL(I)*.71
   DO 60 K=1,NM
   I=IVM(K)
   FI=FI+XM(K)*ZM(I)**2
60 CONTINUE

```

C
C
C

```

CALCUL DE L°ESTIME DE LA FORCE IONIQUE

```

```

   DO 70 KK=1,NLT
   J=IVL(KK)
   FI=FI+XL(KK)*ZL(J)**2
70 CONTINUE
   FI=FI*.5
95 FORMAT(3F10.0,/,2I5,/, (15,E20.0))
96 FORMAT(//,1X,11A3,//,1X,20H ** ATTENTION **
128HLA TEMPERATURE EST NEGATIVE: ,F10.2,/)
   RETURN
   END
   SUBROUTINE VERIFIE (NOMM,NOML,IVM,YM,IVL,YL)

```

C
C
C
C

```

IMPRIME LES DONNES LUES SUR LE FICHER DE L°USAGER
POUR FIN DE VERIFICATION

```

C
L/NE ADAP/

C
C
C
C

```

CORRIGE LES CONSTANTES D°EQUILIBRE ET DE PRODUITS
DE SOLUBILITE POUR LA TEMPERATURE

```

```

   DIMENSION IVM(1),YM(1),IVL(1),YL(1),NOMM(1),NOML(1)
   COMMON /ENTREE/NM,NL,NLT,PH,TEMP,PRECIS,H,FI
   COMMON ITITRE(11),NITER
   WRITE(3,200)ITITRE,TEMP,PH,PRECIS,NM,NL,FI
   IF(FI.GT..5)WRITE(3,203)
   IF(PH.LT.1.OR.PH.GT.14)WRITE(3,204)PH
   WRITE(3,205)
   WRITE(3,201)(NOMM(IVM(I)),IVM(I),YM(I),I=1,NM)
   WRITE(3,202)
   WRITE(3,201)(NOML(IVL(I)),IVL(I),YL(I),I=1,NL)
200 FORMAT(1H1,/,25X,11A3,//18X,21H*****VERIFICATION DES,
122H DONNEES D°ENTREE*****,/
1/6X,10H TEMP (C):F6.2,10X,4H PH:F6.2,10X,11H PRECISION: ,E7.1,/
26X,18H NOMBRE DE METAUX,I3,25X,18HNOMBRE DE LIGANDS: ,
3I3,//,6X,28H ESTIME DE LA FORCE IONIQUE: ,E16.10,/)
201 FORMAT(19X,3HNOM,8X,4HCODE,8X,
120HCONCENTRATION TOTALE,//, (18X,A4,9X,I2,14X,E9.3))
202 FORMAT(//,37X,7HLIGANDS,/,37X,7H-----,/)
203 FORMAT(//,1X,20H ** ATTENTION **
142HESTIME DE LA FORCE IONIQUE SUPERIEUR A 0.5)
204 FORMAT(//,1X,20H ** ATTENTION **
115HLE PH EST DE : ,F10.2)

```

```

205 FORMAT(/,38X,6HMETAUX,/,38X,6H-----,/)
RETURN
END
SUBROUTINE ADAPTE(XKE,XDH,IVM,IVL)
DIMENSION XKE(1),XDH(1),IVM(1),IVL(1)
COMMON/ENTREE/NM,NL,NLT,PH,TEMP,PRECIS,H,FI
COMMON/AJOUT/MAJOU,LAJOU,MODIF,IPERMA,KNM,KNL,LOC
NT=NM+1
IVM(NT)=1
IL2=KNM*KNL*9
IL1=KNM*KNL*8+1

C
C AUCUNE CORRECTION SI LA TEMPERATURE EST EGALE A 25 DEG C
C
IF(ABS(TEMP-25.).LT..00001)GO TO 20

C
C CORRECTION DES CONSTANTES D°EQUILIBRE POUR LA TEMPERATURE
C
DO 10 J=1,8
DO 10 II=1,NLT
I=IVL(II)
DO 10 KK=1,NT
K=IVM(KK)
XDH(MCV(K,I,J))=XKE(MCV(K,I,J))+(XDH(MCV(K,I,J)))/(ALOG(10.)*
1*1.9872E-3)*(1./298.16-1./(TEMP+273.16)))
IF(XKE(MCV(K,I,J)).LE.-289.) XDH(MCV(K,I,J))=-290.
10 CONTINUE

C
C CORRECTION DES CONSTANTES DE PRODUIT DE SOLUBILITE POUR LA TEMPERATURE
C
DO 12 I=IL1,IL2
XDH(I)=XKE(I)+(XDH(I))/(ALOG(10.)*1.9872E-3)*(1.
1/298.16-1./(TEMP+273.16)))
IF(XKE(I).GE.90.)XDH(I)=99.
12 CONTINUE
RETURN
20 DO 25 I=1,IL2
XDH(I)=XKE(I)
25 CONTINUE
RETURN
END
SUBROUTINE CORFI (XKE,XDH,ZM,ZL,IVM,IVL)

C
C CORRIGE LES CONSTANTES D°EQUILIBRE POUR LA FORCE IONIQUE
C
COMMON/ENTREE/NM,NL,NLT,PH,TEMP,PRECIS,H,FI
COMMON/AJOUT/MAJOU,LAJOU,MODIF,IPERMA,KNM,KNL,LOC
DIMENSION XKE(1),ZM(1),ZL(1),IVM(1),IVL(1),XDH(1)
XFI=-.5115*(SQRT(FI)/(1.+SQRT(FI))-.2*FI)
DO 10 K=1,NLT

```

```

J=IVL(K)
DO 10 KK=1,NM
I=IVM(KK)
IF(XDH(MCV(I,J,1)).GT.-290.)
1XKE(MCV(I,J,1))=XDH(MCV(I,J,1))+XFI*(ZM(I)**2+ZL(J)**2-
1(ZM(I)+ZL(J))**2)
IF(XDH(MCV(I,J,2)).GT.-290.)
1XKE(MCV(I,J,2))=XDH(MCV(I,J,2))+XFI*(ZM(I)**2+2*ZL(J)**2-(ZM(I)+
12.*ZL(J))**2)
IF(XDH(MCV(I,J,3)).GT.-290.)
1XKE(MCV(I,J,3))=XDH(MCV(I,J,3))+XFI*(ZM(I)**2+3*ZL(J)**2-
1(ZM(I)+3.*ZL(J))**2)
IF(XDH(MCV(I,J,4)).GT.-290.)
1XKE(MCV(I,J,4))=XDH(MCV(I,J,4))+XFI*(ZM(I)**2+4*ZL(J)**2-
1(ZM(I)+4.*ZL(J))**2)
IF(XDH(MCV(I,J,5)).GT.-290.)
1XKE(MCV(I,J,5))=XDH(MCV(I,J,5))+XFI*(ZM(I)**2+(1*ZL(J)+1)**2-
1(ZM(I)+1*ZL(J)+1)**2)
IF(XDH(MCV(I,J,6)).GT.-290.)
1XKE(MCV(I,J,6))=XDH(MCV(I,J,6))+XFI*(ZM(I)**2+(2.*ZL(J)+2.)**2
1-(ZM(I)+2.*ZL(J)+2.)**2)
IF(XDH(MCV(I,J,7)).GT.-290.)
1XKE(MCV(I,J,7))=XDH(MCV(I,J,7))+XFI*(ZM(I)**2+(3.*ZL(J)+3.)**2
1-(ZM(I)+3.*ZL(J)+3.)**2)
IF(XDH(MCV(I,J,8)).GT.-290.)
1XKE(MCV(I,J,8))=XDH(MCV(I,J,8))+XFI*(ZM(I)**2+(4.*ZL(J)+4.)**2
1-(ZM(I)+4.*ZL(J)+4.)**2)
10 CONTINUE
DO 20 K=1,8
DO 20 KK=1,NLT
J=IVL(KK)
IF(XDH(MCV(1,J,K)).GT.-290.)
1XKE(MCV(1,J,K))=XDH(MCV(1,J,K))+XFI*(K**2+ZL(J)**2-
1(K+ZL(J))**2)
20 CONTINUE
RETURN
END
SUBROUTINE CALCUL (XKE,IVM,XM,YM,IVL,XL,YL,W,WM)
C
C CALUCULE LES CONCENTRATIONS D°IONS LIBRES
C
DIMENSION XKE(1),IVM(1),IVL(1),XM(1),YM(1),YL(1),WM(1),XL(1)
DIMENSION W(1)
COMMON /ENTREE/ NM,NL,NLT,PH,TEMP,PRECIS,H,FI
COMMON IT(11),NITER
XL(NLT)=1./(10.**XKE(MCV(1,1,1))*H)
C
C MISE EN MEMOIRE DES CONC. D°IONS LIBRES AVANT LE CALCUL
C DES NOUVELLES VALEURS
C

```

```

21 DO 11 I=1,NM
11 WM(I)=XM(I)
   DO 12 I=1,NL
   IL=I+NM
12 WM(IL)=XL(I)
   NITER=NITER+1

```

C
C
C

CALCUL DE NOUVELLES CONC. D°IONS LIBRES.

```

DO 50 KK=1,NM
I=IVM(KK)
W(KK)=1.
DO 51 K=1,NLT
J=IVL(K)
W(KK)=W(KK)+10.**XKE(MCV(I,J,1))*XL(K)+10.**XKE(MCV(I,J,2))
1*XL(K)
1**2+10.**XKE(MCV(I,J,3))*XL(K)**3+10.**XKE(MCV(I,J,4))
2*XL(K)**4+10.**XKE(MCV(I,J,5))*H*XL(K)+10.**XKE(MCV(I,J,6))
3*(H*XL(K))**2+10.**XKE(MCV(I,J,7))*(H*XL(K))**3
4+10.**XKE(MCV(I,J,8))*(H*XL(K))**4
51 CONTINUE
XM(KK)=YM(KK)/W(KK)
50 CONTINUE
DO 53 K=1,NL
J=IVL(K)
Z=10.**XKE(MCV(1,J,1))*H+10.**XKE(MCV(1,J,2))*H**2+10.**
1XKE(MCV(1,J,3))*H**3+10.**XKE(MCV(1,J,4))*H**4
WL=1.+Z
DO 52 KK=1,NM
I=IVM(KK)
WL=WL+10.**XKE(MCV(I,J,1))*XM(KK)+10.**XKE(MCV(I,J,2))*XL(K)*
1XM(KK)+10.**XKE
1(MCV(I,J,3))*XM(KK)*XL(K)**2+10.**XKE(MCV(I,J,4))*XM(KK)*
2XL(K)**3+10.**XKE(MCV(I,J,5))*H*XM(KK)+10.**XKE(MCV(I,J,6))
3*H**2*XM(KK)*XL(K)
4+10.**XKE(MCV(I,J,7))*H**3*XM(KK)*XL(K)**2+10.**
5XKE(MCV(I,J,8))*H**4*XM(KK)*XL(K)**3
52 CONTINUE
XL(K)=YL(K)/WL
53 CONTINUE

```

C
C
C
C

VERIFICATION DE LA PRECISION POUR LE CALUCUL DES CONC.
D°IONS LIBRES

```

DO 99 I=1,NM
IF(ABS((XM(I)-WM(I))/WM(I)).GT.PRECIS)GO TO 21
99 CONTINUE
DO 98 I=1,NL
IL=I+NM
IF(ABS((XL(I)-WM(IL))/WM(IL)).GT.PRECIS)GO TO 21

```

98 CONTINUE

RETURN

END

SUBROUTINE IONIQUE (XKE,ZM,ZL,IVM,XM,IVL,XL,IC)

C
C
C

CALCULE LA FORCE IONIQUE

DIMENSION XKE(1),ZC(8),IVM(1),XM(1),ZM(1),IVL(1),XL(1),ZL(1)

COMMON/ENTREE/NM,NL,NLT,PH,TEMP,PRECIS,H,FI

IC=0

FIM=FI

FI=0.

DO 10 KK=1,NM

I=IVM(KK)

C
C
C

CONTRIBUTION DES COMPLEXES A LA FORCE IONIQUE

DO 2 K=1,NLT

J=IVL(K)

ZC(1)=(ZM(I)+ZL(J))**2*XM(KK)*XL(K)*10.**XKE(MCV(I,J,1))

ZC(2)=(ZM(I)+ZL(J)*2)**2*XM(KK)*XL(K)**2*10.**XKE(MCV(I,J,2))

ZC(3)=(ZM(I)+ZL(J)*3)**2*XM(KK)*XL(K)**3*10.**XKE(MCV(I,J,3))

ZC(4)=(ZM(I)+ZL(J)*4)**2*XM(KK)*XL(K)**4*10.**XKE(MCV(I,J,4))

ZC(5)=(ZM(I)+ZL(J)+1)**2*XM(KK)*XL(K)*H*10.**XKE(MCV(I,J,5))

ZC(6)=(ZM(I)+ZL(J)*2+2)**2*XM(KK)*(XL(K)*H)**2*10.**XKE(MCV(1I,J,6))

ZC(7)=(ZM(I)+ZL(J)*3+3)**2*XM(KK)*(XL(K)*H)**3*10.**XKE(MCV(1I,J,7))

ZC(8)=(ZM(I)+ZL(J)*4+4)**2*XM(KK)*(XL(K)*H)**4*10.**XKE(MCV(1I,J,8))

FI=FI+ZC(1)+ZC(2)+ZC(3)+ZC(4)+ZC(5)+ZC(6)+ZC(7)+ZC(8)

2 CONTINUE

C
C
C

CONTRIBUTION DES METAUX A LA FORCE IONIQUE

FI=FI+XM(KK)*ZM(I)**2

10 CONTINUE

DO 30 K=1,NLT

J=IVL(K)

C
C
C

CONTRIBUTION DES LIGANDS A LA FORCE IONIQUE

DO 31 L=1,8

FI=FI+10.**XKE(MCV(1,J,L))*H**L*XL(K)*(ZL(J)+L)**2

31 CONTINUE

FI=FI+(XL(K)*ZL(J)**2)

30 CONTINUE

C
C
C

CONTRIBUTION DE L'ION HYDROGENE A LA FORCE IONIQUE

```

FI=.5*(FI+H)
IF(ABS(FI).LT.1.E-9)RETURN
IC=-1

```

```

C
C TEST DE PRECISION POUR LA FORCE IONIQUE
C

```

```

IF(ABS((FI-FIM)/FI).LT.PRECIS)IC=1
RETURN
END
SUBROUTINE PRECIP(XKE,XDH,ZM,ZL,NOMM,NOML,IVM,XM,IVL,XL)

```

```

C
C VERIFIE LA POSSIBILITE DE FORMATION DE PRECIPITES
C

```

```

COMMON/AJOUT/IBIE(4),KNM,IBID2(2)
COMMON/ENTREE/NM,NL,NLT,PH,TEMP,PRECIS,H,FI
DIMENSION XKE(1),XDH(1),ZM(1),ZL(1),IVM(1),XM(1),IVL(1),XL(1)
DIMENSION NOMM(1),NOML(1)
DATA BID/4HHPO4/

```

```

IP=0
IR1=0
IR2=0
IRM=0
XFI=-.5115*(SQRT(FI)/(1.+SQRT(FI))-.2*FI)
WRITE(3,11)

```

```

DO 801 I=1,NL
IF(IVL(I).EQ.8)IR1=I
IF(IVL(I).EQ.11)IR2=I

```

```

801 CONTINUE
IF(IR1.EQ.0)GO TO 800
ZBID=ZL(11)
XBID=XL(IR2)
NBID=NOML(11)
NOML(11)=BID
ZL(11)=-2.

```

```

XL(IR2)=10.**XKE(MCV(1,8,1))*XL(IR1)*H

```

```

800 N=0

```

```

DO 10 I=1,NM
KI=IVM(I)
IF(KI.EQ.3)IRM=I
DO 10 J=1,NLT
KJ=IVL(J)
IF(KJ.GT.11)GO TO 10
IL=MCV(KI,KJ,9)
IF(XKE(IL).GT.90.)GO TO 10
IF(ABS(ZM(KI)-ZL(KJ)).LT.1)GO TO 20
XKE(IL)=XDH(IL)-XFI*(ZM(KI)*ZL(KJ)**2-ZL(KJ)*ZM(KI)**2)
DZ=XM(I)**(-ZL(KJ))*XL(J)**ZM(KI)
IF(DZ.GT.10.**XKE(IL))GO TO 30
GO TO 10

```

```

20 XKE(IL)=XDH(IL)-2.*XFI*ZM(KI)**2

```

```

DZ=XM(1)*XL(J)
IF(DZ.LE.10.**XKE(IL))GO TO 10
N=N+1
IF(IP.GT.0)GO TO 25
IP=1
WRITE(3,21)
25 WRITE(3,1)NOMM(KI),NOML(KJ),DZ,10**XKE(IL)
GO TO 10
30 IF(IP.GT.0)GO TO 31
IP=1
WRITE(3,21)
31 IZL=ABS(ZL(KJ))
IZM=ZM(KI)
WRITE(3,2)NOMM(KI),IZL,NOML(KJ),IZM,DZ,10**XKE(IL)
N=N+1
10 CONTINUE
IF(IRM.EQ.0.OR.IR1.EQ.0)GO TO 50
IL=MCV(1,12,9)
XKE(IL)=XDH(IL)-XFI*(5*ZM(3)**2+3*ZL(8)**2
C+ZL(1)**2)
DZ=XM(IRM)**5*XL(IR1)**3*XL(NLT)
IF(DZ.LE.10.**XKE(IL))GO TO 50
IF(IP.GT.0)GO TO 32
IP=1
WRITE(3,21)
32 WRITE(3,3)DZ,10**XKE(IL)
N=N+1
50 IF(N.LT.1)WRITE (3,4)
IF(IR1.EQ.0)RETURN
ZL(11)=ZBID
XL(IR2)=XBID
NOML(11)=NBID
1 FORMAT(12X,A4,3X,A4,15X,E9.3,13X,E9.3)
2 FORMAT(12X,A4,I1,1H(,A4,1H),I1,
212X,E9.3,13X,E9.3)
3 FORMAT(10X,15H CA5(PO4)3(OH),11X,E9.3,13X,E9.3)
4 FORMAT(11X,22H -----PAS DE PRECIPITE)
11 FORMAT(/,15X,46H*****VERIFICATION DE LA PRESENCE DE PRECIPITES,
15H*****,/)
21 FORMAT(10X,14HNOM DU COMPOSE,12X,11HPRODUIT DES,10X,
212HCONSTANTE DE,/,34X,14HCONCENTRATIONS,10X,
310HSOLUBILITE,/)
RETURN
END
SUBROUTINE SORTIE (XKE,ZM,ZL,NOMM,NOML,IVM,XM,YM,IVL,XL,YL,W)
C
C IMPRESSION DES RESULTATS FINAUX
C
DIMENSION IVM(1),XM(1),YM(1),IVL(1),XL(1),YL(1),
1NOMM(1),NOML(1),ZM(1),ZL(1),XKE(1),W(1)

```

```

COMMON /ENTREE/NM,NL,NLT,PH,TEMP,PRECIS,H,FI
COMMON ITITRE(11),NITER
WRITE(3,1)ITITRE,NITER,FI
IF(FI.GT..5)WRITE(3,12)

```

C
C
C

CONCENTRATION DES METAUX LIBRES

```

WRITE(3,13)
DO 10 K=1,NM
I=IVM(K)
AXM=ALOG10(XM(K))
IZ=ZM(I)
WRITE(3,2)NOMM(I),IZ,XM(K),AXM
10 CONTINUE

```

C
C
C

CONCENTRATIONS DES LIGANDS LIBRES

```

WRITE(3,3)
DO 20 K=1,NL
J=IVL(K)
AXM=ALOG10(XL(K))
IZ=ZL(J)
WRITE(3,4)NOML(J),IZ,XL(K),AXM
20 CONTINUE

```

C
C
C

CONCENTRATION DES LIGANDS PROTONES LIBRES

```

WRITE(3,5)
DO 30 J=1,NL
I=IVL(J)
DO 30 K=1,4
IF(XKE(MCV(1,I,K)).LT.-250.)GO TO 30
XLI=10**XKE(MCV(1,I,K))*H**K*XL(J)
AXM=ALOG10(XLI)
WRITE(3,6)K,NOML(I),XLI,AXM
30 CONTINUE

```

C
C
C

CONCENTRATION DES ESPECES ET % DU METAL TOTAL

```

WRITE(3,7)
DO 40 M=1,NM
I=IVM(M)
CXM=0.
DO 50 L=1,NLT
J=IVL(L)
DO 60 K=1,4
IF(XKE(MCV(I,J,K)).LT.-280.)GO TO 60
AXM=10**XKE(MCV(I,J,K))*XM(M)*XL(L)**K
BXM=ALOG10(AXM)
PXM=(AXM/YM(M))*100.

```

```

    CXM=CXM+AXM
    WRITE(3,8)NOMM(I),NOML(J),K,AXM,BXM,PXM
60  CONTINUE
    DO 70 K=5,8
    IF(XKE(MCV(I,J,K)).LT.-280.)GO TO 70
    AXM=10**XKE(MCV(I,J,K))*XM(M)*(H*XL(L))**(K-4)
    BXM=ALOG10(AXM)
    PXM=AXM/YM(M)*100.
    CXM=CXM+AXM
    N=K-4
    WRITE(3,9)NOMM(I),NOML(J),N,AXM,BXM,PXM
70  CONTINUE
50  CONTINUE
    CXM=CXM+XM(M)
    W(M)=YM(M)-XM(M)*W(M)

```

```

C
C  IMPRESSION DES CONC. TOTALES INITIALES ET CALCULEES
C  POUR CHAQUE METAL AINSI QUE LES RESIDUS.
C

```

```

    WRITE(3,11)NOMM(I),YM(M),NOMM(I),CXM,W(M)
40  CONTINUE
1  FORMAT(1H1,/25X,11A3,//,29X,23H*****SORTIE FINALE*****//,30X,
16HAPRES ,I3,11H ITERATIONS,//,6X,23HFORCE IONIQUE FINALE : ,
1E16.10)
2  FORMAT(12X,A4,12X,1H+,I1,11X,E9.3,11X,F7.3,/)
3  FORMAT(///,8X,12HLIGAND LIBRE,6X,6HCHARGE,7X,13HCONCENTRATION,
39X,9HLOG DE LA,/,44X,3H(M),12X,13HCONCENTRATION,/)
4  FORMAT(12X,A4,12X,I2,11X,E9.3,11X,F7.3,/)
5  FORMAT(///,8X,20HLIGAND PROTONE LIBRE,11X,13HCONCENTRATION,9X,
59HLOG DE LA,/,44X,3H(M),12X,13HCONCENTRATION,/)
6  FORMAT(12X,1HH,I1,A4,23X,E9.3,11X,F7.3,/)
7  FORMAT(///,9X,6HESPECE,6X,13HCONCENTRATION,7X,9HLOG DE LA,7X,
716H% DU METAL TOTAL,/,26X,3H(M),10X,13HCONCENTRATION,/)
8  FORMAT(6X,A4,1H(,A4,1H),I1,6X,E9.3,11X,F7.3,15X,F6.2,/)
9  FORMAT(6X,A4,2H(H,A4,1H),I1,5X,E9.3,11X,F7.3,15X,F6.2,/)
11 FORMAT(6X,33HCONCENTRATION TOTALE INITIALE DE ,A4,3H : ,E9.3,/,
16X,33HCONCENTRATION TOTALE CALCULEE DE ,A4,3H : ,E9.3,/,
16X,40HRESIDU (CT INIT. - CT CALC.) : ,E9.3,/)
12 FORMAT(//,1X,20H ** ATTENTION ** ,
137HLA FORCE IONIQUE EST SUPERIEURE A 0.5)
13 FORMAT(//,8X,11HMETAL LIBRE,7X,6HCHARGE,7X,
113HCONCENTRATION,9X,9HLOG DE LA,/,44X,3H(M),12X,
113HCONCENTRATION,/)
    RETURN
    END
    FUNCTION MCV(I,J,K)

```

```

C
C  PERMET DE TRAITER UN VECTEUR COMME UNE MATRICE
C

```

```

    COMMON/AJOUT/MAJOU,LAJOU,MODIF,IPERMA,KNM,KNL,LOC

```

```
MCV=(I+KNM*(J-1+KNL*(K-1)))  
RETURN  
END
```

SUBROUTINE DEPART (NCORE,E)

C
C SOUS-ROUTINE PRINCIPALE, APPELEE PAR LE PROGRAMME PRINCIPAL
C ASSURE L'ENCHAINEMENT DES SOUS-ROUTINES DU MODELE.
C

DIMENSION K(14),E(NCORE)
COMMON ITITRE(11),NITER
COMMON/ENTREE/NM,NL,NLT,PH,TEMP,PRECIS,H,FI
COMMON/AJOUT/MAJOU,LAJOU,MODIF,IPERMA,KNM,KNL,LOC
DATA ITES/3H-99/
70 NITER=0

C
C LECTURE D'UNE IMAGE-CARTE FU FICHIER DE L'UTILISATEUR
C ET VERIFICATION DU TYPE (1 OU 7)

C TYPE 1: DEBUT D'UN PROBLEME
C TYPE 7: FIN D'EXECUTION DU PROGRAMME
C

READ (1,95)ITITRE,MAJOU,LAJOU,MODIF,IPERMA
IF(ITITRE(1).EQ.ITES)RETURN

C
C LECTURE DE LA PREMIERE IMAGE-CARTE DU FICHIER DE BASE
C

READ (10,96)KNM,KNL
CALL INITIE (NCORE,K,E)
IF(MAJOU.GT.0.OR.LAJOU.GT.0.OR.MODIF.GT.0)CALL MODIFIE
1(E(1),E(K(2)),E(K(3)),E(K(4)),E(K(5)),E(K(6)),E
CALL LECTURE (E(1),E(K(3)),E(K(4)),E(K(7)),E(K(8)),E(K(9)),
1E(K(10)),E(K(11)),E(K(12)))

C
C LE TEST SUIVANT VERIFIE S'IL Y A EU LECTURE D'UNE
C IMAGE-CARTE DE TYPE 7 DANS LA SOUS-ROUTINE LECTURE
C

IF(TEMP.LT.0..AND.NM.EQ.0)RETURN
CALL VERIFIE(E(K(5)),E(K(6)),E(K(7)),E(K(9)),E(K(10)),E(K(12)),
1E(K(8)),E(K(9)),E(K(10)),E(K(11)),E(K(12)),E(K(13)))
CALL ADAPTE (E(1),E(K(2)),E(K(7)),E(K(10)))
40 CALL CORFI (E(1),E(K(2)),E(K(3)),E(K(4)),E(K(7)),E(K(10)))
45 CALL CALCUL (E(1),E(K(7)),E(K(8)),E(K(9)),E(K(10)),
1E(K(11)),E(K(12)),E(K(13)),E(K(14)))
IF(ABS(FI).LT.1.E-9)GO TO 60
CALL IONIQUE (E(1),E(K(3)),E(K(4)),E(K(7)),E(K(8)),
XE(K(10)),E(K(11)),IC)

C
C TEST DE PRECISION SUR LA FORCE IONIQUE:
C IC NEGATIF: NOUVEAUX CALCULS AVEC CORRECTION
C DES CONSTANTES POUR LA FORCE IONIQUE
C IC EGAL A 0: NOUVEAUX CALCULS
C IC POSITIF: VERIFICATION DE LA POSSIBILITE DE PRECIPITE
C

IF(IC)40,45,50

```
50 CALL PRECIP(E(K(1)),E(K(2)),E(K(3)),E(K(4)),E(K(5)),E(K(6)),  
1E(K(7)),E(K(8)),E(K(10)),E(K(11)))
```

C
C
C

```
IMPRESSION DES RESULTATS FINAUX
```

```
60 CALL SORTIE (E(1),E(K(3)),E(K(4)),E(K(5)),E(K(6)),E(K(7)),  
1E(K(8)),E(K(9)),E(K(10)),E(K(11)),E(K(12)),E(K(13)))
```

```
REWIND 10
```

```
GO TO 70
```

```
95 FORMAT(11A3,4I3)
```

```
96 FORMAT(2I5)
```

```
END
```

```

SUBROUTINE INITIE (NCORE,K,E)
C
C   CETTE SOUS-ROUTINE ASSURE LA REPARTITION DE L'ESPACE-
C   MEMOIRE RESERVE PAR E, ENTRE 14 VECTEURS
C
      DIMENSION K(1),E(1)
      COMMON ITITRE(11)
      COMMON/AJOUT/MAJOU,LAJOU,MODIF,IPERMA,KNM,KNL,LOC
C
C   TEST POUR VERIFIER S'IL Y A EU SUFFISAMMENT
C   D'ESPACE-MEMOIRE DE RESERVE
C
      K(1)=KNM+MAJOU
      K(2)=KNL+LAJOU
      LOC=K(2)*K(1)*18+7*K(1)+6*K(2)
      IF(LOC.LE.NCORE)GO TO 20
      WRITE(3,91) ITITRE,LOC,LOC
      STOP
20  LOC=KNM*KNL*18+2*(KNM+KNL)
      IF=LOC-KNM-KNL
      ID=IF+1
C
C   LECTURE DU FICHIER DE BASE, SPECDON.
C
      READ (10,92)(E(I),I=1,IF)
      READ (10,93)(E(I),I=ID,LOC)
      KNM=K(1)
      KNL=K(2)
C
C   REPARTITION DE L'ESPACE-MEMOIRE
C
      K(1)=1
      K(2)=KNM*KNL*9+1
      K(3)=2*K(2)-1
      K(4)=K(3)+KNM
      K(5)=K(4)+KNL
      K(6)=K(5)+KNM
      K(7)=K(6)+KNL
      DO 21 I=8,10
21  K(I)=K(I-1)+KNM
      DO 22 I=11,13
22  K(I)=K(I-1)+KNL
      K(14)=K(13)+KNM
91  FORMAT(//,1X,11A3,//,38H LA DIMENSION DU VECTEUR ET LA VALEUR ,
126HDE LA VARIABLE DEFINISSANT,/,27H L'ESPACE DE MEMOIRE REQUIS,
231H PAR LE PROGRAMME DOIVENT ETRE:,//,20X,2HE(,15,1H),/,
320X,6HNCORE=,15,/)
92  FORMAT(15F8.3)
93  FORMAT(30A4)
      RETURN

```

END

```

SUBROUTINE MODIFIE(XKE,XDH,ZM,ZL,NOMM,NOML,E)
C
C SOUS-ROUTINE SERVANT A MODIFIER LE FICHER DE
C BASE,SPECDON, A PARTIR DES CARTES DE TYPE 2.
C
REAL NOM,NOMB,NOMM,NOML
DIMENSION XKE(1),XDH(1),ZM(1),ZL(1),E(1),NOMM(1),NOML(1)
COMMON/AJOUT/MAJOU,LAJOU,MODIF,IPERMA,KNM,KNL,LOC
COMMON ITITRE(11)
DATA NOMB/4H /
IF(MAJOU.EQ.0.AND.LAJOU.EQ.0)GO TO 499
KAM=KNM-MAJOU
KAL=KNL-LAJOU
KAJ=(MAJOU*KAL*18)+(LAJOU*KNM*18)+2*(MAJOU+LAJOU)
C
C DECALAGE DES DONNEES DU VECTEUR E, DE KAJ ESPACES-MEMOIRES
C
DO 10 I=1,LOC
M=LOC-I+1
E(M+KAJ)=E(M)
10 CONTINUE
C
C REDEFINITION DE XKE (CONSTANTES D°EQUILIBRE ET DE
C PRODUIT DE SOLUBILITE)
C
M=1
DO 20 K=1,9
DO 20 J=1,KAL
DO 20 I=1,KAM
XKE(MCV(I,J,K))=E(KAJ+M)
20 M=M+1
C
C REDEFINITION DEXDH (VARIATION D°ENTHALPIES STANDARDS)
C
INTER=KAM*KAL*9+KAJ
M=1
DO 200 K=1,9
DO 200 J=1,KAL
DO 200 I=1,KAM
XDH(MCV(I,J,K))=E(INTER+M)
200 M=M+1
C
C REDEFINITION DE LA CHARGE DES METAUX ET DES LIGANDS
C
INTER=INTER+KAM*KAL*9
DO 15 I=1,KAM
15 ZM(I)=E(INTER+I)
INTER=INTER+KAM
DO 16 I=1,KAL
16 ZL(I)=E(INTER+I)

```

```

C
C REDEFINITION DES NOMS ATTRIBUES AUX METAUX ET AUX LIGANDS
C
      INTER=INTER+KAL
      DO 21 I=1,KAM
21  NOMM(I)=E(INTER+I)
      INTER=INTER+KAM
      DO 22 I=1,KAL
22  NOML(I)=E(INTER+I)
      KAM=KAM+1
      KAL=KAL+1

C
C TOUS LES ESPACES LIBRES PRENNENT UNE VALEUR SIGNIFIANT
C AU PROGRAMME QU'IL S'AGIT D'UNE DONNEE MANQUANTE:
C      CONSTANTE D'EQUILIBRE=-290.00
C      CONSTANTE DE PRODUIT DE SOLUBILITE=99.00
C      VARIATION D'ENTHALPIE STANDARD=0.00
C      NOM=4H
C      CHARGE=0.

      DO 330 K=1,9
      IF(MAJOU.LT.1)GO TO 450
      DO 400 J=1,KNL
      DO 400 I=KAM,KNM
      IL=MCV(I,J,K)
      XKE(IL)=-290.
      XDH(IL)=0.
400 CONTINUE
      IF(LAJOU.LT.1)GO TO 330
450 DO 300 J=KAL,KNL
      DO 300 I=1,KNM
      IL=MCV(I,J,K)
      XKE(IL)=-290.
      XDH(IL)=0.
300 CONTINUE
330 CONTINUE
      DO 340 J=1,KNL
      DO 340 I=1,KNM
      IL=MCV(I,J,9)
340 IF(XKE(IL).LT.-280.)XKE(IL)=99.
      IF(MAJOU.LT.1)GOTO 650
      DO 600 I=KAM,KNM
      NOMM(I)=NOMB
600 ZM(I)=0.
      IF(LAJOU.LT.1)GO TO 498
650 DO 700 J=KAL,KNL
      NOML(J)=NOMB
700 ZL(J)=0.
498 LOC=LOC+KAJ

```

```

499 M=0
C
C   LECTURE DES IMAGES-CARTES DE TYPE 2
C
500 READ (1,95)NME,NLI,NCO,CT,VA,NOM
C
C   LA LECTURE D'UNE IMAGE-CARTE DE TYPE 7 MARQUE LA
C   FIN DES MODIFICATIONS
C
      IF(NME.LT.0)GO TO 96
      IF(NME.LE.KNM.AND.NLI.LE.KNL)GO TO 501
      WRITE(3,93)ITITRE,NME,KNM,MAJOU,NLI,KNL,LAJOU
      STOP
501 M=M+1
      IF(NME.GE.1.AND.NLI.GE.1)GO TO 510
      IF(NME.GT.0)GO TO 505
      IF(NCO.LT.0)ZL(NLI)=CT
      IF(NOM.NE.NOMB)NOML(NLI)=NOM
      GO TO 500
505 IF(NCO.LT.0)ZM(NME)=CT
      IF(NOM.NE.NOMB)NOMM(NME)=NOM
      GO TO 500
510 IL=MCV(NME,NLI,NCO)
      IF(ABS(CT).GT..00001)XKE(IL)=CT
      IF(ABS(VA).GT..00001)XDH(IL)=VA
      IF(VA.LT.-200.)XDH(IL)=0.
      IF(CT.LT.-200..AND.NCO.EQ.9)XKE(IL)=99.0
      GO TO 500
96 IF(IPERMA.LT.1)GO TO 97
C
C   PROCEDURE AFIN DE RENDRE LE FICHIER DE BASE PERMAENT
C
      REWIND 10
      INTER=LOC-KNM-KNL
      WRITE(10,94)KNM,KNL,(E(I),I=1,INTER)
      INTER=INTER+1
      WRITE(10,98)(E(I),I=INTER,LOC)
97 WRITE(3,99)ITITRE,M
      IF(IPERMA.EQ.1)WRITE(3,100)
93 FORMAT(//1X,11A3,/,/,41H ** ATTENTION ** VERIFIER LES VARIABLES ,
110HSUIVANTES:,,/,10X,4HNME=,I5,10X,4HKNM=,I5,10X,6HMAJOU=,I5,/,
210X,4HNLI=,I5,10X,4HKNL=,I5,10X,6HLAJOU=,I5,/,/,
322H ** FIN D'EXECUTION **/)
94 FORMAT(2I5,/, (15F8.3))
95 FORMAT(3I5,2F20.0,A4)
98 FORMAT(30A4)
99 FORMAT(//1X,11A3,2X,1H:,I3,31H CARTES DE TYPE 2 ONT ETE LUES.)
100 FORMAT(//,41H LES MODIFICATIONS ONT ETE APPORTEES AU ,
232HFICHIER RESIDANT SUR L'UNITE 10.,/)

```

RETURN
END

```

SUBROUTINE LECTURE (XKE,ZM,ZL,IVM,XM,YM,IVL,XL,YL)
C
C SOUS-ROUTINE DE LECTURE DU FICHER DE L°USAGER.
C INITIALISE LES CONCENTRATIONS D°IONS LIBRES ET LA FORCE IONIQUE
C
  DIMENSION IVM(1),IVL(1),YM(1),YL(1),XM(1),XL(1),XKE(1)
  DIMENSION ZM(1),ZL(1)
  COMMON ITITRE(11)
  COMMON /ENTREE/NM,NL,NLT,PH,TEMP,PRECIS,H,FI
  FI=0.
C
C LECTURE DU FICHER DE L°USAGER
C
  READ (1,95)TEMP,PH,PRECIS,NM,NL,(IVM(I),YM(I),
1 I=1,NM),(IVL(I),YL(I),I=1,NL)
  IF(TEMP.GE.0.)GOTO 12
  IF(NM.EQ.0)RETURN
  WRITE(3,96)ITITRE,TEMP
C
C CALCUL DES IONS H ET OH
C
12 NLT=NL+1
  IVL(NLT)=1
  H=10.**(-PH)
  XL(NLT)=1./(10.**XKE(1)*H)
C
C ESTIME DES CONCENTRATIONS D°IONS LIBRES
C
  DO 40 I=1,NM
40 XM(I)=YM(I)*.71
  DO 50 I=1,NL
50 XL(I)=YL(I)*.71
  DO 60 K=1,NM
  I=IVM(K)
  FI=FI+XM(K)*ZM(I)**2
60 CONTINUE
C
C CALCUL DE L°ESTIME DE LA FORCE IONIQUE
C
  DO 70 KK=1,NLT
  J=IVL(KK)
  FI=FI+XL(KK)*ZL(J)**2
70 CONTINUE
  FI=FI*.5
95 FORMAT(3F10.0,/,2I5,/, (15,E20.0))
96 FORMAT(//,1X,11A3,//,1X,20H ** ATTENTION **
128HLA TEMPERATURE EST NEGATIVE:,F10.2,/)
  RETURN
  END

```

```

SUBROUTINE VERIFIE (NOMM,NOML,IVM,YM,IVL,YL)
C
C  IMPRIME LES DONNES LUES SUR LE FICHER DE L°USAGER
C  POUR FIN DE VERIFICATION
C
L/NE ADAP/
C
C  CORRIGE LES CONSTANTES D°EQUILIBRE ET DE PRODUITS
C  DE SOLUBILITE POUR LA TEMPERATURE
C
  DIMENSION IVM(1),YM(1),IVL(1),YL(1),NOMM(1),NOML(1)
  COMMON /ENTREE/NM,NL,NLT,PH,TEMP,PRECIS,H,FI
  COMMON ITITRE(11),NITER
  WRITE(3,200)ITITRE,TEMP,PH,PRECIS,NM,NL,FI
  IF(FI.GT..5)WRITE(3,203)
  IF(PH.LT.1.OR.PH.GT.14)WRITE(3,204)PH
  WRITE(3,205)
  WRITE(3,201)(NOMM(IVM(I)),IVM(I),YM(I),I=1,NM)
  WRITE(3,202)
  WRITE(3,201)(NOML(IVL(I)),IVL(I),YL(I),I=1,NL)
200 FORMAT(1H1,/,25X,11A3,//18X,21H*****VERIFICATION DES,
  122H DONNEES D°ENTREE*****,/
  1/6X,10H TEMP (C):F6.2,10X,4H PH:F6.2,10X,11H PRECISION: ,E7.1,/
  26X,18H NOMBRE DE METAUX: ,I3,25X,18HNOMBRE DE LIGANDS: ,
  3I3,//,6X,28H ESTIME DE LA FORCE IONIQUE: ,E16.10,/)
201 FORMAT(19X,3HNOM,8X,4HCODE,8X,
  120HCONCENTRATION TOTALE,//,(18X,A4,9X,I2,14X,E9.3))
202 FORMAT(//,37X,7HLIGANDS,/,37X,7H-----,/)
203 FORMAT(//,1X,20H ** ATTENTION **
  142HESTIME DE LA FORCE IONIQUE SUPERIEUR A 0.5)
204 FORMAT(//,1X,20H ** ATTENTION **
  115HLE PH EST DE : ,F10.2)
205 FORMAT(/,38X,6HMETAUX,/,38X,6H-----,/)
  RETURN
  END

```

```

SUBROUTINE ADAPTE(XKE,XDH,IVM,IVL)
DIMENSION XKE(1),XDH(1),IVM(1),IVL(1)
COMMON/ENTREE/NM,NL,NLT,PH,TEMP,PRECIS,H,FI
COMMON/AJOUT/MAJOU,LAJOU,MODIF,IPERMA,KNM,KNL,LOC
NT=NM+1
IVM(NT)=1
IL2=KNM*KNL*9
IL1=KNM*KNL*8+1

```

```

C
C  AUCUNE CORRECTION SI LA TEMPERATURE EST EGALE A 25 DEG C
C
C  IF(ABS(TEMP-25.).LT..00001)GO TO 20
C
C  CORRECTION DES CONSTANTES D°EQUILIBRE POUR LA TEMPERATURE
C
C  DO 10 J=1,8
C  DO 10 II=1,NLT
C  I=IVL(II)
C  DO 10 KK=1,NT
C  K=IVM(KK)
C  XDH(MCV(K,I,J))=XKE(MCV(K,I,J))+(XDH(MCV(K,I,J)))/(ALOG(10.)*
C  1*1.9872E-3)*(1./298.16-1./(TEMP+273.16)))
C  IF(XKE(MCV(K,I,J)).LE.-289.) XDH(MCV(K,I,J))=-290.
10 CONTINUE
C
C  CORRECTION DES CONSTANTES DE PRODUIT DE SOLUBILITE POUR LA TEMPERATURE
C
C  DO 12 I=IL1,IL2
C  XDH(I)=XKE(I)+(XDH(I))/(ALOG(10.)*1.9872E-3)*(1.
C  1/298.16-1./(TEMP+273.16)))
C  IF(XKE(I).GE.90.)XDH(I)=99.
12 CONTINUE
RETURN
20 DO 25 I=1,IL2
XDH(I)=XKE(I)
25 CONTINUE
RETURN
END

```

```

SUBROUTINE CORFI (XKE,XDH,ZM,ZL,IVM,IVL)

```

```

C
C CORRIGE LES CONSTANTES D°EQUILIBRE POUR LA FORCE IONIQUE
C

COMMON/ENTREE/NM,NL,NLT,PH,TEMP,PRECIS,H,FI
COMMON/AJOUT/MAJOU,LAJOU,MODIF,IPERMA,KNM,KNL,LOC
DIMENSION XKE(1),ZM(1),ZL(1),IVM(1),IVL(1),XDH(1)
XFI=-.5115*(SQRT(FI)/(1.+SQRT(FI))-.2*FI)
DO 10 K=1,NLT
  J=IVL(K)
  DO 10 KK=1,NM
    I=IVM(KK)
    IF(XDH(MCV(I,J,1)).GT.-290.)
1XKE(MCV(I,J,1))=XDH(MCV(I,J,1))+XFI*(ZM(I)**2+ZL(J)**2-
1(ZM(I)+ZL(J))**2)
    IF(XDH(MCV(I,J,2)).GT.-290.)
1XKE(MCV(I,J,2))=XDH(MCV(I,J,2))+XFI*(ZM(I)**2+2*ZL(J)**2-(ZM(I)+
12.*ZL(J))**2)
    IF(XDH(MCV(I,J,3)).GT.-290.)
1XKE(MCV(I,J,3))=XDH(MCV(I,J,3))+XFI*(ZM(I)**2+3*ZL(J)**2-
1(ZM(I)+3.*ZL(J))**2)
    IF(XDH(MCV(I,J,4)).GT.-290.)
1XKE(MCV(I,J,4))=XDH(MCV(I,J,4))+XFI*(ZM(I)**2+4*ZL(J)**2-
1(ZM(I)+4.*ZL(J))**2)
    IF(XDH(MCV(I,J,5)).GT.-290.)
1XKE(MCV(I,J,5))=XDH(MCV(I,J,5))+XFI*(ZM(I)**2+(1*ZL(J)+1)**2-
1(ZM(I)+1*ZL(J)+1)**2)
    IF(XDH(MCV(I,J,6)).GT.-290.)
1XKE(MCV(I,J,6))=XDH(MCV(I,J,6))+XFI*(ZM(I)**2+(2.*ZL(J)+2.))**2
1-(ZM(I)+2.*ZL(J)+2.))**2)
    IF(XDH(MCV(I,J,7)).GT.-290.)
1XKE(MCV(I,J,7))=XDH(MCV(I,J,7))+XFI*(ZM(I)**2+(3.*ZL(J)+3.))**2
1-(ZM(I)+3.*ZL(J)+3.))**2)
    IF(XDH(MCV(I,J,8)).GT.-290.)
1XKE(MCV(I,J,8))=XDH(MCV(I,J,8))+XFI*(ZM(I)**2+(4.*ZL(J)+4.))**2
1-(ZM(I)+4.*ZL(J)+4.))**2)
10 CONTINUE
  DO 20 K=1,8
    DO 20 KK=1,NLT
      J=IVL(KK)
      IF(XDH(MCV(1,J,K)).GT.-290.)
1XKE(MCV(1,J,K))=XDH(MCV(1,J,K))+XFI*(K**2+ZL(J)**2-
1(K+ZL(J)**2))
20 CONTINUE
  RETURN
END

```

```

SUBROUTINE CALCUL (XKE,IVM,XM,YM,IVL,XL,YL,W,WM)
C
C CALUCULE LES CONCENTRATIONS D°IONS LIBRES
C
  DIMENSION XKE(1),IVM(1),IVL(1),XM(1),YM(1),YL(1),WM(1),XL(1)
  DIMENSION W(1)
  COMMON /ENTREE/ NM,NL,NLT,PH,TEMP,PRECIS,H,FI
  COMMON IT(11),NITER
  XL(NLT)=1./(10.**XKE(MCV(1,1,1))*H)
C
C MISE EN MEMOIRE DES CONC. D°IONS LIBRES AVANT LE CALCUL
C DES NOUVELLES VALEURS
C
21 DO 11 I=1,NM
11 WM(I)=XM(I)
  DO 12 I=1,NL
  IL=I+NM
12 WM(IL)=XL(I)
  NITER=NITER+1
C
C CALCUL DE NOUVELLES CONC. D°IONS LIBRES.
C
  DO 50 KK=1,NM
  I=IVM(KK)
  W(KK)=1.
  DO 51 K=1,NLT
  J=IVL(K)
  W(KK)=W(KK)+10.**XKE(MCV(I,J,1))*XL(K)+10.**XKE(MCV(I,J,2))
  1*XL(K)
  1**2+10.**XKE(MCV(I,J,3))*XL(K)**3+10.**XKE(MCV(I,J,4))
  2*XL(K)**4+10.**XKE(MCV(I,J,5))*H*XL(K)+10.**XKE(MCV(I,J,6))
  3*(H*XL(K))**2+10.**XKE(MCV(I,J,7))*(H*XL(K))**3
  4+10.**XKE(MCV(I,J,8))*(H*XL(K))**4
51 CONTINUE
  XM(KK)=YM(KK)/W(KK)
50 CONTINUE
  DO 53 K=1,NL
  J=IVL(K)
  Z=10.**XKE(MCV(1,J,1))*H+10.**XKE(MCV(1,J,2))*H**2+10.**
  1XKE(MCV(1,J,3))*H**3+10.**XKE(MCV(1,J,4))*H**4
  WL=1.+Z
  DO 52 KK=1,NM
  I=IVM(KK)
  WL=WL+10.**XKE(MCV(I,J,1))*XM(KK)+10.**XKE(MCV(I,J,2))*XL(K)*
  1XM(KK)+10.**XKE
  1(MCV(I,J,3))*XM(KK)*XL(K)**2+10.**XKE(MCV(I,J,4))*XM(KK)*
  2XL(K)**3+10.**XKE(MCV(I,J,5))*H*XM(KK)+10.**XKE(MCV(I,J,6))
  3*H**2*XM(KK)*XL(K)
  4+10.**XKE(MCV(I,J,7))*H**3*XM(KK)*XL(K)**2+10.**
  5XKE(MCV(I,J,8))*H**4*XM(KK)*XL(K)**3

```

```
52 CONTINUE
   XL(K)=YL(K)/WL
53 CONTINUE
```

```
C
C  VERIFICATION DE LA PRECISION POUR LE CALUCUL DES CONC.
C  D°IONS LIBRES
C
```

```
   DO 99 I=1,NM
   IF(ABS((XM(I)-WM(I))/WM(I)).GT.PRECIS)GO TO 21
99 CONTINUE
   DO 98 I=1,NL
   IL=I+NM
   IF(ABS((XL(I)-WM(IL))/WM(IL)).GT.PRECIS)GO TO 21
98 CONTINUE
   RETURN
   END
```

3
3
3
TEST DE PRECISION POUR LA FORCE IONIQUE

IF(ABS((FI-FIM)/FI).LT.PRECIS)IC=1
RETURN
END

```

SUBROUTINE IONIQUE (XKE,ZM,ZL,IVM,XM,IVL,XL,IC)

```

```

3
3
3
CALCULE LA FORCE IONIQUE

```

```

DIMENSION XKE(1),ZC(8),IVM(1),XM(1),ZM(1),IVL(1),XL(1),ZL(1)
COMMON/ENTREE/NM,NL,NLT,PH,TEMP,PRECIS,H,FI
IC=0
FIM=FI
FI=0.
DO 10 KK=1,NM
I=IVM(KK)

```

```

3
3
3
CONTRIBUTION DES COMPLEXES A LA FORCE IONIQUE

```

```

DO 2 K=1,NLT
J=IVL(K)
ZC(1)=(ZM(I)+ZL(J))**2*XM(KK)*XL(K)*10.**XKE(MCV(I,J,1))
ZC(2)=(ZM(I)+ZL(J)*2)**2*XM(KK)*XL(K)**2*10.**XKE(MCV(I,J,2))
ZC(3)=(ZM(I)+ZL(J)*3)**2*XM(KK)*XL(K)**3*10.**XKE(MCV(I,J,3))
ZC(4)=(ZM(I)+ZL(J)*4)**2*XM(KK)*XL(K)**4*10.**XKE(MCV(I,J,4))
ZC(5)=(ZM(I)+ZL(J)+1)**2*XM(KK)*XL(K)*H*10.**XKE(MCV(I,J,5))
ZC(6)=(ZM(I)+ZL(J)*2+2)**2*XM(KK)*(XL(K)*H)**2*10.**XKE(MCV(
1 I,J,6))
ZC(7)=(ZM(I)+ZL(J)*3+3)**2*XM(KK)*(XL(K)*H)**3*10.**XKE(MCV(
1 I,J,7))
ZC(8)=(ZM(I)+ZL(J)*4+4)**2*XM(KK)*(XL(K)*H)**4*10.**XKE(MCV(
1 I,J,8))
FI=FI+ZC(1)+ZC(2)+ZC(3)+ZC(4)+ZC(5)+ZC(6)+ZC(7)+ZC(8)
2 CONTINUE

```

```

C
C
C
CONTRIBUTION DES METAUX A LA FORCE IONIQUE

```

```

FI=FI+XM(KK)*ZM(I)**2
10 CONTINUE
DO 30 K=1,NLT
J=IVL(K)

```

```

C
C
C
CONTRIBUTION DES LIGANDS A LA FORCE IONIQUE

```

```

DO 31 L=1,8
FI=FI+10.**XKE(MCV(1,J,L))*H**L*XL(K)*(ZL(J)+L)**2
31 CONTINUE
FI=FI+(XL(K)*ZL(J)**2)
30 CONTINUE

```

```

C
C
C
CONTRIBUTION DE L'ION HYDROGENE A LA FORCE IONIQUE

```

```

FI=.5*(FI+H)
IF(ABS(FI).LT.1.E-9)RETURN
IC=-1

```

```

SUBROUTINE PRECIP(XKE,XDH,ZM,ZL,NOMM,NOML,IVM,XM,IVL,XL)

```

```

C
C
C

```

```

VERIFIE LA POSSIBILITE DE FORMATION DE PRECIPITES

```

```

COMMON/AJOUT/IBIE(4),KNM,IBID2(2)
COMMON/ENTREE/NM,NL,NLT,PH,TEMP,PRECIS,H,FI
DIMENSION XKE(1),XDH(1),ZM(1),ZL(1),IVM(1),XM(1),IVL(1),XL(1)
DIMENSION NOMM(1),NOML(1)
DATA BID/4HHPO4/
IP=0
IR1=0
IR2=0
IRM=0
XFI=-.5115*(SQRT(FI)/(1.+SQRT(FI))-.2*FI)
WRITE(3,11)
DO 801 I=1,NL
IF(IVL(I).EQ.8)IR1=I
IF(IVL(I).EQ.11)IR2=I
801 CONTINUE
IF(IR1.EQ.0)GO TO 800
ZBID=ZL(11)
XBID=XL(IR2)
NBID=NOML(11)
NOML(11)=BID
ZL(11)=-2.
XL(IR2)=10.**XKE(MCV(1,8,1))*XL(IR1)*H
800 N=0
DO 10 I=1,NM
KI=IVM(I)
IF(KI.EQ.3)IRM=I
DO 10 J=1,NLT
KJ=IVL(J)
IF(KJ.GT.11)GO TO 10
IL=MCV(KI,KJ,9)
IF(XKE(IL).GT.90.)GO TO 10
IF(ABS(ZM(KI)-ZL(KJ)).LT.1)GO TO 20
XKE(IL)=XDH(IL)-XFI*(ZM(KI)*ZL(KJ)**2-ZL(KJ)*ZM(KI)**2)
DZ=XM(I)**(-ZL(KJ))*XL(J)**ZM(KI)
IF(DZ.GT.10.**XKE(IL))GO TO 30
GO TO 10
20 XKE(IL)=XDH(IL)-2.*XFI*ZM(KI)**2
DZ=XM(I)*XL(J)
IF(DZ.LE.10.**XKE(IL))GO TO 10
N=N+1
IF(IP.GT.0)GO TO 25
IP=1
WRITE(3,21)
25 WRITE(3,1)NOMM(KI),NOML(KJ),DZ,10**XKE(IL)
GO TO 10
30 IF(IP.GT.0)GO TO 31

```

```

IP=1
WRITE(3,21)
31 IZL=ABS(ZL(KJ))
IZM=ZM(KI)
WRITE(3,2)NOMM(KI),IZL,NOML(KJ),IZM,DZ,10**XKE(IL)
N=N+1
10 CONTINUE
IF(IRM.EQ.0.OR.IR1.EQ.0)GO TO 50
IL=MCV(1,12,9)
XKE(IL)=XDH(IL)-XFI*(5*ZM(3)**2+3*ZL(8)**2
C+ZL(1)**2)
DZ=XM(IRM)**5*XL(IR1)**3*XL(NLT)
IF(DZ.LE.10.**XKE(IL))GO TO 50
IF(IP.GT.0)GO TO 32
IP=1
WRITE(3,21)
32 WRITE(3,3)DZ,10**XKE(IL)
N=N+1
50 IF(N.LT.1)WRITE (3,4)
IF(IR1.EQ.0)RETURN
ZL(11)=ZBID
XL(IR2)=XBID
NOML(11)=NBID
1 FORMAT(12X,A4,3X,A4,15X,E9.3,13X,E9.3)
2 FORMAT(12X,A4,I1,1H(,A4,1H),I1,
212X,E9.3,13X,E9.3)
3 FORMAT(10X,15H CA5(PO4)3(OH),11X,E9.3,13X,E9.3)
4 FORMAT(11X,22H -----PAS DE PRECIPITE)
11 FORMAT(/,15X,46H*****VERIFICATION DE LA PRESENCE DE PRECIPITES,
15H*****,//)
21 FORMAT(10X,14HNOM DU COMPOSE,12X,11HPRODUIT DES,10X,
212HCONSTANTE DE,/,34X,14HCONCENTRATIONS,10X,
310HSOLUBILITE,/)
RETURN
END

```

```

SUBROUTINE SORTIE (XKE,ZM,ZL,NOMM,NOML,IVM,XM,YM,IVL,XL,YL,W)
C
C IMPRESSION DES RESULTATS FINAUX
C
  DIMENSION IVM(1),XM(1),YM(1),IVL(1),XL(1),YL(1),
  1NOMM(1),NOML(1),ZM(1),ZL(1),XKE(1),W(1)
  COMMON /ENTREE/NM,NL,NLT,PH,TEMP,PRECIS,H,FI
  COMMON ITITRE(11),NITER
  WRITE(3,1)ITITRE,NITER,FI
  IF(FI.GT..5)WRITE(3,12)
C
C CONCENTRATION DES METAUX LIBRES
C
  WRITE(3,13)
  DO 10 K=1,NM
  I=IVM(K)
  AXM=ALOG10(XM(K))
  IZ=ZM(I)
  WRITE(3,2)NOMM(I),IZ,XM(K),AXM
10 CONTINUE
C
C CONCENTRATIONS DES LIGANDS LIBRES
C
  WRITE(3,3)
  DO 20 K=1,NL
  J=IVL(K)
  AXM=ALOG10(XL(K))
  IZ=ZL(J)
  WRITE(3,4)NOML(J),IZ,XL(K),AXM
20 CONTINUE
C
C CONCENTRATION DES LIGANDS PROTONES LIBRES
C
  WRITE(3,5)
  DO 30 J=1,NL
  I=IVL(J)
  DO 30 K=1,4
  IF(XKE(MCV(1,I,K)).LT.-250.)GO TO 30
  XLI=10**XKE(MCV(1,I,K))*H**K*XL(J)
  AXM=ALOG10(XLI)
  WRITE(3,6)K,NOML(I),XLI,AXM
30 CONTINUE
C
C CONCENTRATION DES ESPECES ET % DU METAL TOTAL
C
  WRITE(3,7)
  DO 40 M=1,NM
  I=IVM(M)
  CXM=0.
  DO 50 L=1,NLT

```

```

J=IVL(L)
DO 60 K=1,4
IF(XKE(MCV(I,J,K)).LT.-280.)GO TO 60
AXM=10**XKE(MCV(I,J,K))*XM(M)*XL(L)**K
BXM=ALOG10(AXM)
PXM=(AXM/YM(M))*100.
CXM=CXM+AXM
WRITE(3,8)NOMM(I),NOML(J),K,AXM,BXM,PXM
60 CONTINUE
DO 70 K=5,8
IF(XKE(MCV(I,J,K)).LT.-280.)GO TO 70
AXM=10**XKE(MCV(I,J,K))*XM(M)*(H*XL(L))**(K-4)
BXM=ALOG10(AXM)
PXM=AXM/YM(M)*100.
CXM=CXM+AXM
N=K-4
WRITE(3,9)NOMM(I),NOML(J),N,AXM,BXM,PXM
70 CONTINUE
50 CONTINUE
CXM=CXM+XM(M)
W(M)=YM(M)-XM(M)*W(M)

```

```

C
C IMPRESSION DES CONC. TOTALES INITIALES ET CALCULEES
C POUR CHAQUE METAL AINSI QUE LES RESIDUS.
C

```

```

WRITE(3,11)NOMM(I),YM(M),NOMM(I),CXM,W(M)
40 CONTINUE
1 FORMAT(1H1,/25X,11A3,/,29X,23H*****SORTIE FINALE*****//,30X,
16HAPRES ,I3,11H ITERATIONS,/,6X,23HFORCE IONIQUE FINALE : ,
1E16,10)
2 FORMAT(12X,A4,12X,1H+,I1,11X,E9.3,11X,F7.3,/)
3 FORMAT(///,8X,12HLIGAND LIBRE,6X,6HCHARGE,7X,13HCONCENTRATION,
39X,9HLOG DE LA,/,44X,3H(M),12X,13HCONCENTRATION,/)
4 FORMAT(12X,A4,12X,I2,11X,E9.3,11X,F7.3,/)
5 FORMAT(///,8X,20HLIGAND PROTONE LIBRE,11X,13HCONCENTRATION,9X,
59HLOG DE LA,/,44X,3H(M),12X,13HCONCENTRATION,/)
6 FORMAT(12X,1HH,I1,A4,23X,E9.3,11X,F7.3,/)
7 FORMAT(///,9X,6HESPECE,6X,13HCONCENTRATION,7X,9HLOG DE LA,7X,
716H% DU METAL TOTAL,/,26X,3H(M),10X,13HCONCENTRATION,/)
8 FORMAT(6X,A4,1H(,A4,1H),I1,6X,E9.3,11X,F7.3,15X,F6.2,/)
9 FORMAT(6X,A4,2H(H,A4,1H),I1,5X,E9.3,11X,F7.3,15X,F6.2,/)
11 FORMAT(6X,33HCONCENTRATION TOTALE INITIALE DE ,A4,3H : ,E9.3,/,
16X,33HCONCENTRATION TOTALE CALCULEE DE ,A4,3H : ,E9.3,/,
16X,40HRESIDU (CT INIT. - CT CALC.) : ,E9.3,/)
12 FORMAT(//,1X,20H ** ATTENTION ** ,
137HLA FORCE IONIQUE EST SUPERIEURE A 0.5)
13 FORMAT(//,8X,11HMETAL LIBRE,7X,6HCHARGE,7X,
113HCONCENTRATION,9X,9HLOG DE LA,/,44X,3H(M),12X,
113HCONCENTRATION,/)

```

```
RETURN  
END  
FUNCTION MCV(I,J,K)
```

```
C  
C  
C
```

```
PERMET DE TRAITER UN VECTEUR COMME UNE MATRICE
```

```
COMMON/AJOUT/MAJOU,LAJOU,MODIF,IPERMA,KNM,KNL,LOC  
MCV=(I+KNM*(J-1+KNL*(K-1)))  
RETURN  
END
```

Annexe C

Exemple de sortie pour une simulation
avec SPECUL (Milieu AAP; pH = 6.0)

EXEMPLE 3 MODIFIE 3

C.2
: 19 CARTES DE TYPE 2 ONT ETE LUES.

LES MODIFICATIONS ONT ETE APPORTEES AU FICHER RESIDANT SUR L'UNITE 10.

EXEMPLE 3 MODIFIE 3

C.3

*****VERIFICATION DES DONNEES D°ENTREE*****

TEMP (C): 25.00 PH: 6.00 PRECISION: .1E-03
 NOMBRE DE METAUX: 9 NOMBRE DE LIGANDS: 8
 ESTIME DE LA FORCE IONIQUE: .9278785641E-03

METAUX

NOM	CODE	CONCENTRATION TOTALE
NA	12	.478E-03
K	9	.120E-04
MG	10	.119E-03
CA	3	.300E-04
MN	11	.210E-05
ZN	15	.240E-06
CO	5	.600E-08
CU	6	.630E-10
FE	7	.592E-06

LIGANDS

NOM	CODE	CONCENTRATION TOTALE
CL	3	.191E-03
NO3	7	.300E-03
PO4	8	.600E-05
CO3	4	.178E-03
SO4	10	.600E-04
BOH4	2	.300E-05
MOO4	5	.300E-07
EDTA	13	.806E-06

*****VERIFICATION DE LA PRESENCE DE PRECIPITES*****

-----PAS DE PRECIPITE

EXEMPLE 3 MODIFIE 3

C.4

*****SORTIE FINALE*****

APRES 116 ITERATIONS

FORCE IONIQUE FINALE : .9403609621E-03 APRES 2 ITERATIONS.

METAL LIBRE	CHARGE	CONCENTRATION (M)	LOG DE LA CONCENTRATION
NA	+1	.478E-03	-3.321
K	+1	.118E-04	-4.929
MG	+2	.118E-03	-3.928
CA	+2	.297E-04	-4.528
MN	+2	.205E-05	-5.687
ZN	+2	.466E-07	-7.331
CO	+2	.133E-08	-8.875
CU	+2	.842E-13	-13.075
FE	+3	.526E-15	-15.279

LIGAND LIBRE	CHARGE	CONCENTRATION (M)	LOG DE LA CONCENTRATION
CL	-1	.191E-03	-3.720
NO3	-1	.300E-03	-3.523
PO4	-3	.169E-12	-12.773
CO3	-2	.269E-08	-8.570
S04	-2	.585E-04	-4.233
BOH4	-1	.173E-08	-8.763
M004	-2	.292E-07	-7.534
EDTA	-4	.411E-17	-17.386

LIGAND PROTONE LIBRE	CONCENTRATION (M)	LOG DE LA CONCENTRATION
H1 CL	.759E-18	-18.120
H1 NO3	.111E-10	-10.953

H1 PO4	.378E-06	-6.423	
H2 PO4	.558E-05	-5.253	C.5
H3 PO4	.686E-09	-9.163	
H1 CO3	.574E-04	-4.241	
H2 CO3	.120E-03	-3.919	
H1 SO4	.522E-08	-8.283	
H2 SO4	.274E-24	-24.563	
H1BOH4	.300E-05	-5.523	
H1M004	.769E-09	-9.114	
H2M004	.474E-11	-11.324	
H1EDTA	.483E-12	-12.316	
H2EDTA	.278E-11	-11.557	
H3EDTA	.326E-14	-14.487	
H4EDTA	.439E-18	-18.358	

ESPECE	CONCENTRATION (M)	LOG DE LA CONCENTRATION	% DU METAL TOTAL
NA(CL)1	.120E-07	-7.921	.00
NA(NO3)1	.336E-07	-7.474	.01
NA(H PO4)1	.222E-08	-8.654	.00
NA(CO3)1	.208E-10	-10.681	.00
NA(H CO3)1	.144E-07	-7.841	.00
NA(SO4)1	.279E-06	-6.554	.06
NA(BOH4)1	.122E-11	-11.914	.00
NA(EDTA)1	.515E-18	-18.288	.00
NA(OH)1	.283E-11	-11.548	.00
CONCENTRATION TOTALE INITIALE DE		NA :	.478E-03
CONCENTRATION TOTALE CALCULEE DE		NA :	.478E-03
RESIDU (CT INIT. - CT CALC.)		:	.173E-17

K(CL)1	.210E-06	-6.679	1.75
K(NO3)1	.233E-08	-8.632	.02
K(PO4)1	.128E-15	-15.892	.00
K(H PO4)1	.425E-10	-10.372	.00

K(CO3)1	.219E-12	-12.659	.00
K(H CO3)1	.469E-09	-9.329	.00 C.6
K(SO4)1	.406E-08	-8.392	.03
K(H SO4)1	.511E-13	-13.292	.00
K(EDTA)1	.231E-21	-21.636	.00
K(OH)1	.350E-13	-13.456	.00

CONCENTRATION TOTALE INITIALE DE K : .120E-04
 CONCENTRATION TOTALE CALCULEE DE K : .120E-04
 RESIDU (CT INIT. - CT CALC.) : .542E-19

MG(CL)1	.619E-07	-7.208	.05
MG(PO4)1	.387E-10	-10.412	.00
MG(H PO4)1	.274E-07	-7.562	.02
MG(CO3)1	.182E-09	-9.739	.00
MG(H CO3)1	.525E-07	-7.280	.04
MG(SO4)1	.888E-06	-6.052	.75
MG(BOH4)1	.705E-11	-11.152	.00
MG(EDTA)1	.118E-10	-10.927	.00
MG(HEDTA)1	.127E-14	-14.896	.00
MG(OH)1	.393E-09	-9.406	.00

CONCENTRATION TOTALE INITIALE DE MG : .119E-03
 CONCENTRATION TOTALE CALCULEE DE MG : .119E-03
 RESIDU (CT INIT. - CT CALC.) : .434E-18

CA(CL)1	.196E-07	-7.708	.07
CA(NO3)1	.388E-07	-7.411	.13
CA(NO3)2	.862E-11	-11.065	.00
CA(PO4)1	.950E-11	-11.022	.00
CA(H PO4)1	.466E-08	-8.332	.02
CA(CO3)1	.854E-10	-10.069	.00
CA(CO3)2	.347E-10	-10.460	.00
CA(H CO3)1	.148E-07	-7.829	.05
CA(SO4)1	.268E-06	-6.571	.89
CA(BOH4)1	.281E-11	-11.552	.00
CA(EDTA)1	.179E-09	-9.746	.00
CA(HEDTA)1	.146E-11	-11.836	.00

CA(OH)1	.518E-11	-11.285	.00
CONCENTRATION TOTALE INITIALE DE			CA : .300E-04
CONCENTRATION TOTALE CALCULEE DE			CA : .300E-04
RESIDU (CT INIT. - CT CALC.)			: .108E-18

C.7

MN(CL)1	.271E-09	-9.568	.01
MN(CL)2	.110E-12	-12.958	.00
MN(CL)3	.680E-17	-17.167	.00
MN(CL)4	.471E-25	-25.327	.00
MN(NO3)1	.849E-09	-9.071	.04
MN(NO3)2	.597E-12	-12.224	.00
MN(PO4)1	.362E-11	-11.442	.00
MN(PO4)2	.238E-20	-20.624	.00
MN(H PO4)1	.208E-08	-8.681	.10
MN(H PO4)2	.531E-15	-15.275	.00
MN(CO3)1	.132E-09	-9.878	.01
MN(CO3)2	.283E-17	-17.548	.00
MN(H CO3)1	.647E-08	-8.189	.31
MN(SO4)1	.166E-07	-7.781	.79
MN(SO4)2	.423E-13	-13.374	.00
MN(SO4)3	.327E-22	-22.485	.00
MN(H SO4)1	.831E-13	-13.081	.00
MN(BOH4)1	.245E-09	-9.611	.01
MN(EDTA)1	.197E-07	-7.706	.94
MN(HEDTA)1	.803E-10	-10.095	.00
MN(OH)1	.452E-10	-10.345	.00
MN(OH)3	.853E-22	-22.069	.00

CONCENTRATION TOTALE INITIALE DE			MN : .210E-05
CONCENTRATION TOTALE CALCULEE DE			MN : .210E-05
RESIDU (CT INIT. - CT CALC.)			: .136E-19

ZN(CL)1	.208E-10	-10.681	.01
ZN(CL)2	.561E-14	-14.251	.00
ZN(CL)3	.830E-18	-18.081	.00
ZN(CL)4	.850E-22	-22.070	.00
ZN(NO3)1	.306E-10	-10.515	.01

ZN(NO3)2	.171E-14	-14.768	.00
ZN(PO4)2	.271E-20	-20.567	.00 C.8
ZN(H PO4)1	.266E-10	-10.575	.01
ZN(H PO4)2	.303E-17	-17.519	.00
ZN(CO3)1	.600E-11	-11.222	.00
ZN(CO3)2	.203E-18	-18.692	.00
ZN(H CO3)1	.138E-08	-8.862	.57
ZN(SO4)1	.473E-09	-9.325	.20
ZN(SO4)2	.152E-14	-14.817	.00
ZN(SO4)3	.148E-23	-23.829	.00
ZN(H SO4)1	.238E-14	-14.624	.00
ZN(BOH4)1	.176E-10	-10.755	.01
ZN(BOH4)4	.227E-30	-30.644	.00
ZN(EDTA)1	.191E-06	-6.720	79.49
ZN(HEDTA)1	.618E-09	-9.209	.26
ZN(OH)1	.409E-10	-10.389	.02
ZN(OH)2	.483E-12	-12.316	.00
ZN(OH)3	.154E-17	-17.813	.00
ZN(OH)4	.263E-24	-24.580	.00

CONCENTRATION TOTALE INITIALE DE ZN : .240E-06
 CONCENTRATION TOTALE CALCULEE DE ZN : .240E-06
 RESIDU (CT INIT. - CT CALC.) : .169E-20

CO(CL)1	.880E-13	-13.055	.00
CO(CL)2	.988E-09	-9.005	16.46
CO(CL)3	.376E-22	-22.425	.00
CO(NO3)1	.551E-12	-12.259	.01
CO(NO3)2	.322E-16	-16.492	.00
CO(PO4)1	.186E-13	-13.729	.00
CO(PO4)2	.123E-21	-21.911	.00
CO(H PO4)1	.458E-12	-12.339	.01
CO(H PO4)2	.274E-19	-19.563	.00
CO(CO3)1	.859E-12	-12.066	.01
CO(H CO3)1	.495E-10	-10.306	.82
CO(SO4)1	.148E-10	-10.829	.25

CO(BOH4)1	.502E-12	-12.299	.01
CO(BOH4)4	.103E-33	-33.988	.00
CO(EDTA)1	.360E-08	-8.444	60.02
CO(HEDTA)1	.117E-10	-10.933	.19
CO(OH)1	.233E-12	-12.633	.00
CO(OH)2	.275E-16	-16.560	.00
CO(OH)3	.553E-23	-23.257	.00
CO(OH)4	.189E-30	-30.724	.00

C.9

CONCENTRATION TOTALE INITIALE DE CO : .600E-08
 CONCENTRATION TOTALE CALCULEE DE CO : .600E-08
 RESIDU (CT INIT. - CT CALC.) : .265E-22

CU(CL)1	.351E-16	-16.455	.00
CU(CL)2	.484E-21	-21.315	.00
CU(CL)3	.751E-26	-26.125	.00
CU(CL)4	.243E-32	-32.614	.00
CU(NO3)1	.694E-16	-16.158	.00
CU(NO3)2	.245E-20	-20.612	.00
CU(PO4)1	.590E-16	-16.229	.00
CU(PO4)2	.245E-22	-22.611	.00
CU(H PO4)1	.303E-15	-15.519	.00
CU(H PO4)2	.345E-23	-23.462	.00
CU(CO3)1	.964E-15	-15.016	.00
CU(CO3)2	.384E-20	-20.416	.00
CU(H CO3)1	.785E-13	-13.105	.12
CU(SO4)1	.937E-15	-15.028	.00
CU(SO4)2	.275E-20	-20.561	.00
CU(SO4)3	.213E-29	-29.673	.00
CU(H SO4)1	.429E-20	-20.368	.00
CU(BOH4)1	.159E-14	-14.799	.00
CU(BOH4)2	.511E-18	-18.292	.00
CU(BOH4)3	.556E-24	-24.255	.00
CU(EDTA)1	.626E-10	-10.203	99.42
CU(HEDTA)1	.203E-12	-12.693	.32

CU(OH)1	.147E-14	-14.832	.00
CU(OH)2	.347E-18	-18.460	.00
CU(OH)3	.111E-22	-22.957	.00
CU(OH)4	.189E-28	-28.723	.00

C.10

CONCENTRATION TOTALE INITIALE DE CU : .630E-10
 CONCENTRATION TOTALE CALCULEE DE CU : .630E-10
 RESIDU (CT INIT. - CT CALC.) : .414E-24

FE(CL)1	.246E-17	-17.610	.00
FE(CL)2	.182E-20	-20.740	.00
FE(CL)3	.324E-25	-25.490	.00
FE(CL)4	.743E-31	-31.129	.00
FE(NO3)1	.128E-17	-17.893	.00
FE(PO4)1	.751E-16	-16.124	.00
FE(PO4)2	.401E-19	-19.397	.00
FE(H PO4)1	.222E-11	-11.653	.00
FE(H PO4)2	.516E-11	-11.288	.00
FE(CO3)1	.740E-11	-11.130	.00
FE(CO3)2	.275E-09	-9.561	.05
FE(CO3)3	.214E-10	-10.670	.00
FE(H CO3)1	.115E-14	-14.940	.00
FE(SO4)1	.222E-15	-15.653	.00
FE(SO4)2	.517E-33	-33.286	.00
FE(SO4)3	.695E-24	-24.158	.00
FE(H SO4)1	.790E-21	-21.102	.00
FE(BOH4)1	.970E-33	-33.013	.00
FE(BOH4)2	.697E-17	-17.157	.00
FE(EDTA)1	.591E-06	-6.228	99.83
FE(HEDTA)1	.290E-12	-12.538	.00
FE(OH)1	.277E-11	-11.557	.00
FE(OH)2	.751E-09	-9.124	.13
FE(OH)3	.112E-10	-10.952	.00
FE(OH)4	.894E-13	-13.049	.00

CONCENTRATION TOTALE INITIALE DE FE : .592E-06
 CONCENTRATION TOTALE CALCULEE DE FE : .592E-06
 RESIDU (CT INIT. - CT CALC.) : .339E-20

C.12

```
12.06.29.CASE1,T90.
12.06.29.USER,SIRLEBL,.
12.06.31.SCLIB      83/05/26.SIR VERSION 2.1.1
12.06.32.$BEGIN,,PROC.
12.06.33.$GET,INITJOB/UN=LIBRARY.
12.06.34.$BEGIN,,INITJOB.
12.06.35.$RETURN,PROC,INITJOB.
12.06.39.IFE(OT.EQ.TXO,INITO)
12.06.39.ENDIF,INITO.
12.06.40.$SCOUT,D.
12.06.43.EN DATE DU 83/06/01 AU MATIN $185.23.
12.06.44.$POSTEM.
12.06.46.$IFE(OT.EQ.EIO.OR.OT.EQ.BCO,INIT1)
12.06.47.$ARPR.
12.06.47. UQCARDS - REQUEST COMPLETE.
12.06.47.$ENDIF,INIT1.
12.06.48.$REVERT.
12.06.48.$REVERT.CCL
12.06.48.GET,SPESYL.
12.06.50.BEGIN,SPESYL,SPESYL,SPESY4,X2,X3,X4,X5,X6.
12.06.53.RETURN,LGO.
12.06.53.GET,TAPE1=SPESY4,TAPE10=SPECDON.
12.06.55.GET,LSPECUL.
12.07.14.FTN,I=PROG,A,ER,L=0,PMD.
12.07.18.      .065 CP SECONDS COMPILATION TIME
12.07.18.LIBRARY,LSPECUL.
12.07.19.LGO.
12.11.55.      STOP
12.11.55.      044400 MAXIMUM EXECUTION FL.
12.11.55.      38.640 CP SECONDS EXECUTION TIME.
12.11.56.REVERT.
12.11.56.UEAD,      0.001KUNS.
12.11.56.UEPF,      0.119KUNS.
12.11.56.UEMS,      3.121KUNS.
12.11.56.UECP,      40.460SECS.
12.11.56.AESR,      46.530UNTS.
```