

Record Number: 1310
Author, Monographic: Tessier, A./Villeneuve, J. P./Leblanc, D.
Author Role:
Title, Monographic: Modèle mathématique de simulation des précipitations chimiques dans les eaux souterraines de la réserve de Rarke
Translated Title:
Reprint Status:
Edition:
Author, Subsidiary:
Author Role:
Place of Publication: Québec
Publisher Name: INRS-Eau
Date of Publication: 1980
Original Publication Date: Mars 1980
Volume Identification:
Extent of Work: iv, 149
Packaging Method: pages incluant 4 annexes
Series Editor:
Series Editor Role:
Series Title: INRS-Eau, Rapport de recherche
Series Volume ID: 130
Location/URL:
ISBN: 2-89146-127-4
Notes: Rapport annuel 1980-1981
Abstract: 25.00\$
Call Number: R000130
Keywords: rapport/ ok/ dl

INRS-Eau
Université du Québec
C.P. 7500
Sainte-Foy, Québec
G1V 4C7

Mars 1980

par

A. Tessier*, J.P. Villeneuve* et D. Leblanc**

MODELE MATHEMATIQUE DE SIMULATION
DES PRECIPITATIONS CHIMIQUES
DANS LES EAUX SOUTERRAINES
DE LA RESERVE DE PARKE

Non corrigé

* professeur, INRS-Eau

** assistant de recherche, INRS-Eau

REMERCIEMENTS

Nous tenons aussi à remercier le Dr. Claude Barbeau, de l'Université Laval, le Dr. Jacques Buffle, de l'Université de Genève, le Dr. Pierre Campbell, de l'INRS-Eau et le Dr. James O. Leckie, de l'Université Stanford pour les judicieux avis qu'ils nous ont apportés au cours de cette étude.

Les auteurs remercient le ministère de l'Energie et Ressources du Québec qui leur a permis de réaliser cette étude.

TABLE DES MATIERES

| | Page |
|---|------|
| 1. INTRODUCTION | 1 |
| 2. OBJECTIFS | 2 |
| 3. ASPECTS THEORIQUES | 3 |
| 3.1 Equations à résoudre | 3 |
| 3.1.1 Expression générale des constantes d'équilibre | 3 |
| 3.1.2 Degrés de dissociation | 6 |
| 3.1.3 Simplification des équations de balance des masses .. | 8 |
| 3.2 Corrections à apporter aux constantes d'équilibre | 14 |
| 3.2.1 Activité -vs- concentration | 14 |
| 3.2.2 Calcul des coefficients d'activités | 15 |
| 3.2.3 Correction des constantes d'équilibre pour la force ionique - constantes conditionnelles | 16 |
| 3.2.4 Effet de la température sur la constante d'équilibre | 17 |
| 3.2.5 Correction de la constante d'équilibre pour la température | 18 |
| 3.2.6 Effet de la pression sur la constante d'équilibre ... | 19 |
| 3.2.7 Correction de la constante d'équilibre pour la pression | 21 |

| | Page |
|--|------|
| 4. DESCRIPTION DU MODELE MATHEMATIQUE | 22 |
| 4.1 Prise en compte des modifications de température, de pression et de la force ionique | 22 |
| 4.2 Solution des équations de conservation de la matière | 25 |
| 4.3 Calcul des espèces chimiques | 34 |
| 4.4 Précipités | 34 |
| 4.5 Equivalences | 34 |
| 5. COMPOSITION DE L'EAU SOUTERRAINE | 35 |
| 5.1 Echantillonnage et analyse | 35 |
| 5.2 Première évaluation de la composition de l'eau sou- terrine | 38 |
| 5.2.1 Concentrations de Na, K et Cl | 38 |
| 5.2.2 Concentrations de Ca, Mg, Al, Fe, Mn, Si .. | 38 |
| 5.2.3 Concentrations de SO ₄ , S et de carbone inor- ganique (C _T) | 38 |
| 5.3 Réajustement des concentrations | 43 |
| 6. SIMULATIONS | 46 |
| 6.1 Discussion des résultats | 46 |
| 7. CONCLUSIONS ET RECOMMANDATIONS | 50 |
| REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES | 53 |

LISTE DES TABLEAUX

| | Page |
|---|------|
| Tableau 3.1: Equations de conservation de la matière ^a | 4 |
| Tableau 3.2: Equations de conservation de la matière où les constantes d'équilibre ont été introduites ^a | 11 |
| Tableau 4.1: Equations de la conservation de la matière telles qu'elles apparaissent dans le modèle | 30 |
| Tableau 5.1: Résultats des analyses de l'eau souterraine de Great Plains Noel Shell No 1 Parke, tels que fournis par le Core Laboratories Canada Ltd. | 37 |
| Tableau 5.2: Reconstitution de l'eau souterraine - Concentrations totales (molarité) dans les différentes phases | 39 |
| Tableau 5.3: Spéciation calculée avec le modèle à partir des concentrations totales de la phase solution données dans le Tableau 5.2 pour les deux échantillons analysés ^a | 41 |
| Tableau 5.4: Etat de saturation de la phase solution des deux échantillons analysés | 42 |
| Tableau 5.5: Composition de l'eau souterraine - Valeurs utilisées pour les simulations | 45 |

LISTE DES FIGURES

| | Page |
|--|------|
| Figure 4.1: Schéma de calcul d'un modèle pour évaluer les précipités consécutifs à des modifications des conditions d'équilibre initial | 23 |
| Figure 4.2: Schéma de l'évaluation itérative de la force ionique de la solution | 26 |
| Figure 4.3: Schéma de solutions des équations de conservation de la matière | 33 |
| Figure 6.1: Variation du pH (a) et de l'état de saturation par rapport à CaCO_3 (b), FeS (c) et CaSO_4 (d) en fonction de variations de la pression P dans la nappe | 47 |

1. INTRODUCTION

L'utilisation de nappes d'eaux souterraines comme réservoirs pour l'entreposage de gaz naturel ou d'air sous pression présente un grand intérêt économique. Lors d'essais de pompage effectués récemment dans la réserve de Parke dans la région de Rivière-du-Loup, pour vérifier la qualité de réservoirs souterrains, la Société québécoise d'initiative pétrolière (SOQUIP) a été confrontée avec des problèmes occasionnés par la formation de précipités chimiques; les solides formés se déposaient dans les pompes, occasionnant une diminution importante de la vitesse de pompage. L'eau de ces nappes étant relativement chargée en sels dissous, il y a possibilité de formation de précipités chimiques dans les nappes mêmes, si on y change les conditions existantes (T, P, pH, concentrations d'oxygène dissous et de gaz carbonique); dans un tel cas, on pourrait assister à une diminution importante de la porosité du réservoir.

Il est donc important, dans le cas précis des nappes de la réserve de Parke (et de manière plus générale pour toutes les eaux souterraines où on change les conditions), d'être en mesure de prédire quelles seront les conditions de précipitations, et quelle sera la nature des précipités formés consécutivement au changement des conditions existant dans ces nappes. Ces informations seront utiles pour identifier les précautions nécessaires pour éviter des problèmes quasi irréversibles comme le colmatage des pores.

Considérant ces problèmes, le ministère de l'Énergie du Québec a octroyé à l'INRS-Eau un contrat pour développer un modèle, basé sur les équilibres chimiques, qui permet de prédire, à partir des résultats de l'analyse chimique d'une eau souterraine, quels précipités peuvent se former si on modifie les conditions d'équilibre telles qu'elles existent dans la nappe.

2. OBJECTIFS

D'un point de vue physico-chimique, les précipitations consécutives à des modifications des conditions de pression et de température sont des processus dynamiques qui font intervenir des vitesses de réactions qui sont variables et qui sont mal connues. Ce manque de connaissance, lié à la complexité des interactions, rend donc impossible la prise en compte de la dynamique des processus. Pour résoudre le problème du calcul des précipités, nous ferons appel à la thermodynamique qui ne tient compte que d'état d'équilibre. Nous supposons alors que ce système dynamique peut être résolu en considérant une succession d'états permanents qui tendent finalement à l'état d'équilibre. Cette approche est justifiée si l'on considère, d'une part, que les modifications d'un équilibre à l'autre seront faibles et que d'autre part, il n'existe pas d'approche dynamique à la solution d'un tel problème.

Les objectifs du travail sont:

- 1) de développer un modèle, basé sur les équilibres chimiques, permettant de prédire quels seront les précipités chimiques qui peuvent se former dans une nappe d'eau souterraine lorsqu'on y change la température, la pression, la force ionique, les concentrations d'oxygène dissous ou de gaz carbonique.
- 2) d'appliquer ce modèle aux eaux souterraines de la réserve de Parke en tenant compte des changements que prévoit apporter SOQUIP aux conditions existant dans la nappe.

3. ASPECTS THEORIQUES

On vise, dans cette section, à fournir les explications théoriques nécessaires pour l'élaboration du modèle basé sur les équilibres thermodynamiques.

3.1 Equations à résoudre

Le modèle consiste essentiellement en une série d'équations de conservation de la matière (voir le Tableau 3.1) qu'il s'agit de résoudre pour obtenir les concentrations de chacune des espèces chimiques. Ces équations peuvent être simplifiées pour éliminer des inconnues en tenant compte des expressions des constantes d'équilibre et des degrés de dissociation. Considérons dans la section 3.1 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 d'équilibre, pour la force ionique, seront discutées à la section 3.2.

3.1.1 Expression générale des constantes d'équilibre

Considérons la réaction chimique générale:



Tableau 3.1: Equations de conservation de la matière^a

$$S_T = [S^{-2}] + [HS^{-}] + [H_2S] \quad (3.1)$$

$$Al_T = [Al^{+3}] + [AlOH^{+2}] + [Al(OH)_2^{+}] + [Al(OH)_3^{\circ}] + [Al(OH)_4^{-}] \quad (3.2)$$

$$Mg_T = [Mg^{+2}] + [MgOH^{+}] + [MgCO_3^{\circ}] + [MgHCO_3^{+}] + [MgH_2SiO_4^{\circ}] + [MgH_3SiO_4^{+}] + [Mg(H_3SiO_4)_2^{\circ}] + [MgSO_4^{\circ}] + [MgCl^{+}] \quad (3.3)$$

$$Ca_T = [Ca^{+2}] + [CaOH^{+}] + [CaCO_3^{\circ}] + [CaHCO_3^{+}] + [CaH_2SiO_4^{\circ}] + [CaH_3SiO_4^{+}] + [Ca(H_3SiO_4)_2^{\circ}] + [CaSO_4^{\circ}] \quad (3.4)$$

$$Fe(II)_T = [Fe^{+2}] + [FeOH^{+}] + [Fe(OH)_2^{\circ}] + [Fe(OH)_3^{-}] + [Fe(OH)_4^{-2}] + [FeSO_4^{\circ}] \quad (3.5)$$

$$Fe(III)_T = [Fe^{+3}] + [FeOH^{+2}] + [Fe(OH)_2^{+}] + [Fe(OH)_4^{-}] + [FeH_3SiO_4^{+2}] + [FeSO_4^{+}] + [FeCl^{+2}] + [FeCl_2^{+}] + [FeCl_3^{\circ}] \quad (3.5a)$$

$$Mn(II)_T = [Mn^{+2}] + [MnOH^{+}] + [Mn(OH)_3^{-}] + [MnHCO_3^{+}] + [MnSO_4^{\circ}] + [MnCl^{+}] \quad (3.6)$$

$$C_T = [CO_3^{-2}] + [HCO_3^{-}] + [H_2CO_3^*] + [MgCO_3^{\circ}] + [MgHCO_3^{+}] + [CaCO_3^{\circ}] + [CaHCO_3^{+}] + [MnHCO_3^{+}] \quad (3.7)^b$$

$$Si_T = [H_2SiO_4^{-2}] + [H_3SiO_4^{-}] + [H_4SiO_4] + 2[H_6Si_2O_8^{-2}] + 4[H_{12}Si_4O_{16}^{-4}] + 4[H_{14}Si_4O_{16}^{-2}] + [MgH_2SiO_4^{\circ}] + [MgH_3SiO_4^{+}] + 2[Mg(H_3SiO_4)_2^{\circ}] + [CaH_2SiO_4^{\circ}] + [CaH_3SiO_4^{+}] + 2[Ca(H_3SiO_4)_2^{\circ}] + [FeH_3SiO_4^{+2}] \quad (3.8)$$

$$SO_4T = [SO_4^{-2}] + [MgSO_4^{\circ}] + [CaSO_4^{\circ}] + [MnSO_4^{\circ}] + [FeSO_4^{\circ}] + [FeSO_4^{+}] \quad (3.9)$$

^a L'équation (3.5a) remplace l'équation (3.5) dans un milieu oxydant (introduction d'air dans l'eau souterraine).

^b $[H_2CO_3^*] = [H_2CO_3] + [CO_2(aq)]$

Tableau 3.1: Equations de conservation de la matière^a (suite)

$$\begin{aligned}
 & [H^+] + [MgOH^+] + [CaOH^+] + [MnOH^+] + [FeOH^+] + [Fe(OH)_2^+] + [Al(OH)_2^+] + [MgHCO_3^+] + [CaHCO_3^+] \\
 & + [MnHCO_3^+] + [MgH_3SiO_4^+] + [CaH_3SiO_4^+] + [FeSO_4^+] + [MgCl^+] + [MnCl^+] + [FeCl_2^+] + [Na^+] + [K^+] \\
 & + 2[Mg^{+2}] + 2[Ca^{+2}] + 2[Mn^{+2}] + 2[Fe^{+2}] + 2[Fe(OH)^{+2}] + 2[AlOH^{+2}] + 2[FeH_3SiO_4^{+2}] + 2[FeCl^{+2}] \\
 & + 3[Fe^{+3}] + 3[Al^{+3}] - [OH^-] - [HCO_3^-] - [H_3SiO_4^-] - [Cl^-] - [HS^-] - [Mn(OH)_3^-] - [Fe(OH)_3^-] - [Fe(OH)_4^-] \\
 & - [Al(OH)_4^-] - 2[CO_3^{-2}] - 2[H_2SiO_4^{-2}] - 2[S^{-2}] - 2[H_6Si_2O_8^{-2}] - 2[H_{14}Si_4O_{16}^{-2}] - 2[Fe(OH)_4^{-2}] \\
 & - 2[SO_4^{-2}] - 4[H_{12}Si_4O_{16}^{-4}] = 0
 \end{aligned} \tag{3.10}$$

$$Cl_T = [Cl^-] + [MgCl^+] + [MnCl^+] + [FeCl^{+2}] + 2[FeCl_2^+] + 3[FeCl_3^0] \tag{3.11}$$

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

$$K = \frac{[C]^c \cdot [D]^d}{[A]^a \cdot [B]^b} \quad (3.13)$$

où les quantités entre les parenthèses carrées, [], représentent les concentrations des réactifs et des produits de la réaction, affectées 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; citons, entre autres, Sillen et Martell, 1964, 1971; Smith et Martell, 1976). Les équations chimiques, considérées pour le modèle ainsi que les valeurs numériques des constantes d'équilibre, sont présentées dans le tableau A.1.1.

3.1.2 Degrés de dissociation

Pour décrire les degrés de dissociation, prenons, comme exemple, le cas de l'acide carbonique. Pour cet acide, on a les constantes d'ionisation (voir le Tableau A.1.1):

$$K_{H_2CO_3} = \frac{[HCO_3^-][H^+]}{[H_2CO_3^*]} \quad (3.14)$$

$$K_{HCO_3} = \frac{[CO_3^{2-}][H^+]}{[HCO_3^-]} \quad (3.15)$$

et la condition de concentration

$$C'_T = [H_2CO_3^*] + [HCO_3^-] + [CO_3^{2-}] \quad (3.16)$$

où C'_T représente la concentration de carbone inorganique qui est libre, c'est-à-dire non lié à des complexes comme $CaCO_3^0$, $CaHCO_3$, etc. et

$$[H_2CO_3^*] = [H_2CO_3] + [CO_2(aq)]$$

En substituant (3.14) et (3.15) dans (3.16), on peut écrire:

$$[H_2CO_3^*] = C'_T \cdot [H^+]^2 / D \quad (3.17)$$

$$[HCO_3^-] = C'_T \cdot K_{H_2CO_3} \cdot [H^+] / D \quad (3.18)$$

$$[CO_3^{2-}] = C'_T \cdot K_{HCO_3} \cdot K_{H_2CO_3} / D \quad (3.19)$$

où

$$D = [H^+]^2 + K_{H_2CO_3} \cdot [H^+] + K_{H_2CO_3} \cdot K_{HCO_3} \quad (3.20)$$

Définissons maintenant:

$$\alpha_{0,C} = [\text{H}_2\text{CO}_3^*] / C'_T \quad (3.21)$$

$$\alpha_{1,C} = [\text{HCO}_3^-] / C'_T \quad (3.22)$$

$$\alpha_{2,C} = [\text{CO}_3^{-2}] / C'_T \quad (3.23)$$

Les $\alpha_{i,C}$ sont les degrés de dissociation de l'acide carbonique; à une pression, une température et une force ionique données, ils ne sont fonction que du pH. Une liste des expressions des degrés de dissociation, pour les différents acides utilisés dans le modèle, est donnée dans le Tableau A.1.2.

3.1.3 Simplification des équations de conservation de la matière

Les équations (3.1) à (3.11) peuvent être simplifiées, pour en permettre la résolution; il s'agit alors de réduire le nombre d'inconnues. La simplification est réalisée en utilisant les constantes d'équilibre (voir l'équation 3.13 et le Tableau A.1.1) et les degrés de dissociation (voir le Tableau A.1.2). Prenons deux exemples:

Exemple 1: $[\text{HS}^-]$ et $[\text{H}_2\text{S}]$

D'après le Tableau A.1.2, on peut écrire:

$$S_T' = [\text{HS}^-] / \alpha_{1,S} = [\text{S}^{-2}] / \alpha_{2,S} = [\text{H}_2\text{S}] / \alpha_{0,S} \quad (3.24)$$

on en tire:

$$[\text{HS}^-] = [\text{S}^{-2}] \cdot \frac{\alpha_{1,S}}{\alpha_{2,S}} \quad (3.25)$$

et

$$[\text{H}_2\text{S}] = [\text{S}^{-2}] \frac{\alpha_{0,S}}{\alpha_{2,S}} \quad (3.26)$$

L'équation (3.1) peut donc s'écrire:

$$S_T = [\text{S}^{-2}] \left\{ 1 + \frac{\alpha_{1,S}}{\alpha_{2,S}} + \frac{\alpha_{0,S}}{\alpha_{2,S}} \right\} \quad (3.27)$$

Exemple 2: $[\text{MgCl}^+]$

D'après l'équation (3.12) et le Tableau A.1.1, on peut écrire:

$$[\text{MgCl}^+] = K_{\text{MgCl}} \cdot [\text{Mg}^{+2}] \cdot [\text{Cl}^-] \quad (3.28)$$

Les équations (3.1) à (3.11) simplifiées sauf l'équation d'électroneutralité (3.10) prendront donc la forme (voir le Tableau 3.2):

$$S_T = [S^{-2}] \left\{ 1 + \frac{\alpha_{1,S}}{\alpha_{2,S}} + \frac{\alpha_{0,S}}{\alpha_{2,S}} \right\} \quad (3.29)$$

$$Cl_T = [Cl^-] \{ 1 + K_{MgCl} \cdot [Mg^{+2}] + K_{MnCl} \cdot [Mn^{+2}] \} \quad (3.39)$$

On obtient ainsi un système de 12 équations - 12 inconnues qui peut être résolu pour $[S^{-2}]$, $[Al^{+3}]$, $[Mg^{+2}]$, $[Ca^{+2}]$, $[Fe^{+2}]$, $[Fe^{+3}]$, $[Mn^{+2}]$, $[CO_3^{-2}]$, $[H_2SiO_4^{-2}]$, $[SO_4^{-2}]$, $[H^+]$ et $[Cl^-]$ si on connaît les concentrations totales $S_T \dots Cl_T$ dans l'eau souterraine. La connaissance de la valeur de ces variables est essentielle pour identifier la formation de précipités. Par exemple, si on veut savoir si la calcite précipitera, on compare aux conditions de T, P et force ionique spécifiées, la valeur numérique du produit de solubilité de la calcite avec le produit des concentrations $[Ca^{+2}] \cdot [CO_3^{-2}]$ qui ont été calculées. Si le produit des concentrations est plus grand que la valeur numérique de la constante, il devrait y avoir précipitation.

Ayant calculé les variables $[S^{-2}] \dots [Cl^-]$, on calcule aisément toutes les autres espèces chimiques en solution en se servant des expressions des constantes d'équilibre acide-base, de polymérisation et de complexation (voir le Tableau A.1.1), corrigées pour la température, la pression et la force ionique. Par exemple:

$$[MgCl^+] = K_{MgCl} \cdot [Mg^{+2}] \cdot [Cl^-] \quad (3.40)$$

Tableau 3.2: Equations de conservation de la matière où les constantes d'équilibre ont été introduites^a.

$$S_T = [S^{-2}] \left\{ 1 + \frac{\alpha_{1,S}}{\alpha_{2,S}} + \frac{\alpha_{0,S}}{\alpha_{2,S}} \right\} \quad [3.29]$$

$$Al_T = [Al^{+3}] \left\{ 1 + K_{AlOH} \cdot [OH^-] + K_{Al(OH)_2} \cdot [OH^-]^2 + K_{Al(OH)_3} \cdot [OH^-]^3 + K_{Al(OH)_4} \cdot [OH^-]^4 \right\} \quad [3.30]$$

$$\begin{aligned} Mg_T = [Mg^{+2}] \left\{ 1 + K_{MgOH} \cdot [OH^-] + K_{MgCO_3} \cdot [CO_3^{-2}] + K_{MgHCO_3} \cdot [CO_3^{-2}] \cdot \frac{\alpha_{1,C}}{\alpha_{2,C}} + K_{MgH_2SiO_4} \cdot [H_2SiO_4^{-2}] \right. \\ \left. + K_{MgH_3SiO_4} \cdot [H_2SiO_4^{-2}] \cdot \frac{\alpha_{1,Si}}{\alpha_{2,Si}} + K_{Mg(H_3SiO_4)_2} \cdot [H_2SiO_4^{-2}]^2 \cdot \left(\frac{\alpha_{1,Si}}{\alpha_{2,Si}} \right)^2 + K_{MgSO_4} \cdot [SO_4^{-2}] \right. \\ \left. + K_{MgCl} \cdot [Cl^-] \right\} \quad [3.31] \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} Ca_T = [Ca^{+2}] \left\{ 1 + K_{CaOH} \cdot [OH^-] + K_{CaCO_3} \cdot [CO_3^{-2}] + K_{CaHCO_3} \cdot [CO_3^{-2}] \cdot \frac{\alpha_{1,C}}{\alpha_{2,C}} + K_{CaH_2SiO_4} \cdot [H_2SiO_4^{-2}] \right. \\ \left. + K_{CaH_3SiO_4} \cdot [H_2SiO_4^{-2}] \cdot \frac{\alpha_{1,Si}}{\alpha_{2,Si}} + K_{Ca(H_3SiO_4)_2} \cdot [H_2SiO_4^{-2}]^2 \cdot \left(\frac{\alpha_{1,Si}}{\alpha_{2,Si}} \right)^2 + K_{CaSO_4} \cdot [SO_4^{-2}] \right\} \quad [3.32] \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} Fe(II)_T = [Fe^{+2}] \left\{ 1 + K_{FeOH} \cdot [OH^-] + K_{Fe(OH)_2} \cdot [OH^-]^2 + K_{Fe(OH)_3} \cdot [OH^-]^3 + K_{Fe(OH)_4} \cdot [OH^-]^4 \right. \\ \left. + K_{FeSO_4} \cdot [SO_4^{-2}] \right\} \quad [3.33] \end{aligned}$$

Tableau 3.2: Equations de conservation de la matière où les constantes d'équilibre ont été introduites. (suite)

$$\begin{aligned} \text{Fe(III)}_T = & [\text{Fe}^{+3}] \{ 1 + K_{\text{FeOH}} \cdot [\text{OH}^-] + K_{\text{Fe(OH)}_2} \cdot [\text{OH}^-]^2 + K_{\text{Fe(OH)}_4} \cdot [\text{OH}^-]^4 + K_{\text{FeH}_3\text{SiO}_4} \cdot [\text{H}_2\text{SiO}_4^{-2}] \cdot \frac{\alpha_{1,\text{Si}}}{\alpha_{2,\text{Si}}} \\ & + K_{\text{FeSO}_4} \cdot [\text{SO}_4^{-2}] + K_{\text{FeCl}} \cdot [\text{Cl}^-] + K_{\text{FeCl}_2} \cdot [\text{Cl}^-]^2 + K_{\text{FeCl}_3} \cdot [\text{Cl}^-]^3 \} \end{aligned} \quad [3.33a]$$

$$\begin{aligned} \text{Mn(II)}_T = & [\text{Mn}^{+2}] \{ 1 + K_{\text{MnOH}} \cdot [\text{OH}^-] + K_{\text{Mn(OH)}_3} \cdot [\text{OH}^-]^3 + K_{\text{MnHCO}_3} \cdot [\text{CO}_3^{-2}] \cdot \frac{\alpha_{1,\text{C}}}{\alpha_{2,\text{C}}} + K_{\text{MnSO}_4} \cdot [\text{SO}_4^{-2}] \\ & + K_{\text{MnCl}} \cdot [\text{Cl}^-] \} \end{aligned} \quad [3.34]$$

$$\begin{aligned} \text{C}_T = & [\text{CO}_3^{-2}] \{ 1 + \frac{\alpha_{1,\text{C}}}{\alpha_{2,\text{C}}} + \frac{\alpha_{0,\text{C}}}{\alpha_{2,\text{C}}} + K_{\text{MgCO}_3} \cdot [\text{Mg}^{+2}] + K_{\text{MgHCO}_3} \cdot [\text{Mg}^{+2}] \cdot \frac{\alpha_{1,\text{C}}}{\alpha_{2,\text{C}}} + K_{\text{CaCO}_3} \cdot [\text{Ca}^{+2}] \\ & + K_{\text{CaHCO}_3} \cdot [\text{Ca}^{+2}] \cdot \frac{\alpha_{1,\text{C}}}{\alpha_{2,\text{C}}} + K_{\text{MnHCO}_3} \cdot [\text{Mn}^{+2}] \cdot \frac{\alpha_{1,\text{C}}}{\alpha_{2,\text{C}}} \} \end{aligned} \quad [3.35]$$

$$\begin{aligned} \text{Si}_T = & [\text{H}_2\text{SiO}_4^{-2}] \{ 1 + \frac{\alpha_{1,\text{Si}}}{\alpha_{2,\text{Si}}} + \frac{\alpha_{0,\text{Si}}}{\alpha_{2,\text{Si}}} + K_{\text{H}_6\text{Si}_2\text{O}_8} \cdot [\text{H}_2\text{SiO}_4^{-2}] \cdot [\text{H}^+]^2 + K_{\text{H}_{12}\text{Si}_4\text{O}_{16}} \cdot [\text{H}_2\text{SiO}_4^{-2}]^3 \cdot [\text{H}^+]^4 \\ & + K_{\text{H}_{14}\text{Si}_4\text{O}_{16}} \cdot [\text{H}_2\text{SiO}_4^{-2}]^3 \cdot [\text{H}^+]^6 + K_{\text{MgH}_2\text{SiO}_4} \cdot [\text{Mg}^{+2}] + K_{\text{MgH}_3\text{SiO}_4} \cdot [\text{Mg}^{+2}] \cdot \frac{\alpha_{1,\text{Si}}}{\alpha_{2,\text{Si}}} \\ & + K_{\text{FeH}_3\text{SiO}_4} \cdot [\text{Fe}^{+3}] \cdot \frac{\alpha_{1,\text{Si}}}{\alpha_{2,\text{Si}}} + K_{\text{Mg}(\text{H}_3\text{SiO}_4)_2} \cdot [\text{Mg}^{+2}] \cdot [\text{H}_2\text{SiO}_4^{-2}] \cdot \left(\frac{\alpha_{1,\text{Si}}}{\alpha_{2,\text{Si}}} \right)^2 + K_{\text{CaH}_2\text{SiO}_4} \cdot [\text{Ca}^{+2}] \\ & + K_{\text{CaH}_3\text{SiO}_4} \cdot [\text{Ca}^{+2}] \cdot \frac{\alpha_{1,\text{Si}}}{\alpha_{2,\text{Si}}} + K_{\text{Ca}(\text{H}_3\text{SiO}_4)_2} \cdot [\text{Ca}^{+2}] \cdot [\text{H}_2\text{SiO}_4^{-2}] \cdot \left(\frac{\alpha_{1,\text{Si}}}{\alpha_{2,\text{Si}}} \right)^2 \} \end{aligned} \quad [3.36]$$

Tableau 3.2: Equations de conservation de la matière où les constantes d'équilibre ont été introduites. (suite)

$$SO_{4T} = [SO_4^{-2}] \{1 + K_{MgSO_4} \cdot [Mg^{+2}] + K_{CaSO_4} \cdot [Ca^{+2}] + K_{MnSO_4} \cdot [Mn^{+2}] + K_{FeSO_4} \cdot [Fe^{+2}] + K_{FeSO_4} \cdot [Fe^{+3}]\} \quad [3.37]$$

$$\begin{aligned} & + [H^+] \{1 + [CO_3^{-2}] / K_{HCO_3} (K_{MgHCO_3} \cdot [Mg^{+2}] + K_{CaHCO_3} \cdot [Ca^{+2}] + K_{MnHCO_3} \cdot [Mn^{+2}] - 1) + [H_2SiO_4^{-2}] / K_{H_3SiO_4} \\ & (K_{MgH_3SiO_4} \cdot [Mg^{+2}] + K_{CaH_3SiO_4} \cdot [Ca^{+2}] + 2 K_{FeH_3SiO_4} \cdot [Fe^{+3}] - 1) - [S^{-2}] / K_{HS} - [H^+]^2 \{2 K_{H_6Si_2O_8} \cdot [H_2SiO_4^{-2}]^2\} \\ & - [H^+]^4 \{4 K_{H_{12}Si_4O_{16}} \cdot [H_2SiO_4^{-2}]^4\} - [H^+]^6 \{2 K_{H_{14}Si_4O_{16}} \cdot [H_2SiO_4^{-2}]^4\} + \frac{K_e}{[H^+]} \{K_{MgOH} \cdot [Mg^{+2}] + K_{CaOH} \cdot [Ca^{+2}] \\ & + K_{MnOH} \cdot [Mn^{+2}] + K_{FeOH} \cdot [Fe^{+2}] + 2 K_{FeOH} \cdot [Fe^{+3}] + 2 K_{AlOH} \cdot [Al^{+3}] - 1\} + K_e^2 / [H^+]^2 \{K_{Fe(OH)_2} \cdot [Fe^{+3}] \\ & + K_{Al(OH)_2} \cdot [Al^{+3}]\} - K_e^3 / [H^+]^3 \{K_{Mn(OH)_3} \cdot [Mn^{+2}] + K_{Fe(OH)_3} \cdot [Fe^{+2}]\} - K_e^4 / [H^+]^4 \{K_{Fe(OH)_4} \cdot [Fe^{+3}] \\ & + K_{Al(OH)_4} \cdot [Al^{+3}] + 2 K_{Fe(OH)_4} \cdot [Fe^{+2}]\} + K_{FeSO_4} \cdot [Fe^{+3}] \cdot [SO_4^{-2}] + K_{MgCl} \cdot [Mg^{+2}] \cdot [Cl^-] + K_{MnCl} \cdot [Mn^{+2}] \cdot [Cl^-] \\ & + 2 K_{FeCl} \cdot [Fe^{+3}] \cdot [Cl^-] + K_{FeCl_2} \cdot [Fe^{+3}] \cdot [Cl^-]^2 + [Na^+] + [K^+] + 2[Mg^{+2}] + 2[Ca^{+2}] + 2[Mn^{+2}] + 2[Fe^{+2}] \\ & + 3[Fe^{+3}] + 3[Al^{+3}] - [Cl^-] - 2[CO_3^{-2}] - 2[H_2SiO_4^{-2}] - 2[S^{-2}] - 2[SO_4^{-2}] = 0 \end{aligned} \quad [3.38]$$

$$\begin{aligned} Cl_T & = [Cl^-] \{1 + K_{MgCl} \cdot [Mg^{+2}] + K_{MnCl} \cdot [Mn^{+2}] + K_{FeCl} \cdot [Fe^{+3}] + K_{FeCl_2} \cdot [Fe^{+3}] \cdot [Cl^-] \\ & + K_{FeCl_3} \cdot [Fe^{+3}] \cdot [Cl^-]^2\} \end{aligned} \quad [3.39]$$

a : L'équation [3.33a] remplace l'équation [3.33] dans un milieu oxydant.

3.2 Corrections à apporter aux constantes d'équilibre

Les valeurs numériques des constantes d'équilibre sont données dans les tables appropriées dans des conditions spécifiques, qui sont ordinairement: $T = 25^{\circ}\text{C}$; $P = 1 \text{ atm}$; force ionique = 0 . Etant donné que ces valeurs numériques varient en fonction de T , de P et de la force ionique, il faut donc être en mesure de les corriger adéquatement si on veut les utiliser dans des conditions différentes.

On décrit ici les corrections à apporter aux constantes d'équilibre, tout en introduisant quelques concepts utiles pour une meilleure compréhension.

3.2.1 Activité -vs- concentration

Les données chimiques concernant les eaux naturelles se présentent sous la forme de concentrations, sauf pour le pH qui est la mesure de l'activité des ions H^+ . Par contre, les équations thermodynamiques des constantes d'équilibre sont exprimées en termes d'activités. Si l'on veut appliquer des calculs thermodynamiques aux eaux naturelles 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:

$$a_i = \gamma_i C_i \quad \text{ou} \quad \{i\} = \gamma_i [i] \quad (3.41)$$

où $\{i\} = a_i =$ activité de l'ion i

$\gamma_i =$ coefficient d'activité de l'ion i

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

3.2.2 Calcul des coefficients d'activités

Il existe quelques équations qui permettent le calcul du coefficient d'activité γ_i d'un ion i . La plus adaptée au type d'eau qui fait l'objet de l'étude est celle préconisée par Davies:

$$\log \gamma_i = -A Z_i^2 \left(\frac{\sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} - 0.2 I \right) \quad (3.42)$$

où:

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

I = force ionique de la solution;

Z_i = charge de l'ion i .

La force ionique s'exprime:

$$I = \frac{1}{2} \sum_i C_i Z_i^2 \quad (3.43)$$

où la sommation est effectuée sur tous les ions en solution. L'équation de Davies pour le calcul des γ_i n'est valable que pour $I < 0.5 \text{ M}$. On remarque, d'après l'équation (3.42) que $\gamma_i \rightarrow 1$ lorsque $I \rightarrow 0$, c'est-à-dire lorsque la dilution est infinie; dans ce cas, l'équation (3.41) nous indique que l'activité des ions est égale à leur concentration.

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

Rigoureusement, la constante d'équilibre thermodynamique aK pour la réaction (3.12) s'écrit:

$$a_K = \frac{\{C\}^c \cdot \{D\}^d}{\{A\}^a \cdot \{B\}^b} \quad (3.44)$$

En combinant les équations (3.41) et (3.44), on peut écrire:

$$a_K = \frac{[C]^c \cdot [D]^d}{[A]^a \cdot [B]^b} \cdot \frac{\gamma_C^c \cdot \gamma_D^d}{\gamma_A^a \cdot \gamma_B^b} \quad (3.45)$$

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

$$K = a_K \cdot \frac{\gamma_A^a \cdot \gamma_B^b}{\gamma_C^c \cdot \gamma_D^d} = \frac{[C]^c \cdot [D]^d}{[A]^a \cdot [B]^b} \quad (3.46)$$

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

3.2.4 Effet de la température sur la constante d'équilibre

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

$$\ln \frac{K_2}{K_1} = \int_{T_1}^{T_2} \frac{\Delta H_r^\circ}{RT^2} dT \quad (3.47)$$

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:

$$\Delta H_r^\circ = \sum v_i \bar{H}_f^\circ (\text{produits}) - \sum v_i \bar{H}_f^\circ (\text{réactifs}) \quad (3.48)$$

où v_i représente le coefficient stœchiométrique de l'espèce i dans la réaction chimique. Les valeurs de \bar{H}_f° sont compilées dans le Tableau A.1.3.

Dans le cas où ΔH_r° peut être considéré constant pour la gamme de températures considérées, l'intégration de (3.47) mène à :

$$\ln \frac{K_2}{K_1} = \Delta H_r^\circ \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \quad (3.49)$$

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

$$\Delta H_r^\circ = \Delta H_0^\circ + AT + BT^2 + CT^3 + \dots \quad (3.50)$$

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

En portant (3.50) dans (3.47), on obtient après intégration :

$$\ln \frac{K_2}{K_1} = \frac{\Delta H_0^\circ}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) + \frac{A}{R} \ln \left(\frac{T_2}{T_1} \right) + \frac{B}{R} (T_2 - T_1) + \frac{C}{2R} (T_2^2 - T_1^2) \quad (3.51)$$

3.2.5 Correction de la constante d'équilibre pour la température

Pour corriger, dans le modèle, les constantes d'équilibre pour la température, on a utilisé soit :

- l'expression de la constante d'équilibre en fonction de la température ($K(T)$), lorsque cette donnée était disponible;
- l'expression de ΔH_r° en fonction de la température ($\Delta H_r^\circ(T)$), lorsque cette donnée était disponible;

- la valeur de ΔH_r° (298.16°K) , calculée à partir de l'équation (3.48) lorsque $K(T)$ ou $\Delta H_r^\circ(T)$ n'étaient pas disponibles.

Dans le tableau A.1.4 sont compilées les variables thermodynamiques utilisées dans le modèle pour ces corrections.

3.2.6 Effet de la pression sur la constante d'équilibre

Comme dans le cas de la température, des variations de pression changent la valeur numérique de la constante d'équilibre d'une réaction. L'expression de la constante d'équilibre en fonction de la pression est la suivante:

$$\ln \frac{K_2}{K_1} = - \frac{1}{RT} \int_{P_1}^{P_2} \Delta V_r^\circ \, dP \quad (3.52)$$

où:

P_2 et P_1 sont les pressions en atmosphère

K_2 et K_1 sont les valeurs respectives de la constante d'équilibre aux pressions P_2 et P_1

ΔV_r° est la variation de volume standard pour la réaction chimique

R est la constante des gaz (82.054 atm - cm³/°K - mole)

La variation de volume standard, ΔV_r° peut être calculée à partir des volumes molals partiels standards, v_i° , des réactifs et des produits de la réaction selon l'expression:

$$\Delta V_r^\circ = \sum v_i v_i^\circ (\text{produits}) - \sum v_i v_i^\circ (\text{réactifs}) \quad (3.53)$$

Les valeurs de v_i° sont compilées dans le tableau A.1.3.

Dans le cas où ΔV_r° peut être considéré constant pour la gamme de pressions considérées, l'intégration de (3.52) mène à:

$$\ln \frac{K_2}{K_1} = - \frac{\Delta V_r^\circ}{RT} (P_2 - P_1) \quad (3.54)$$

De façon rigoureuse, ΔV_r° est cependant fonction de la pression et s'exprime généralement:

$$\Delta V_{r_2}^\circ = \Delta V_{r_1}^\circ - \Delta k_r^\circ (P_2 - P_1) \quad (3.55)$$

où Δk_r° est la variation de compressibilité pour la réaction chimique.

La variation de compressibilité peut être calculée à partir des compressibilités molales partielles, k_i° , des réactifs et des produits de la réaction selon l'expression:

$$\Delta k_r^\circ = \sum v_i k_i^\circ (\text{réactifs}) - \sum v_i k_i^\circ (\text{réactifs}) \quad (3.56)$$

Les valeurs de k_i° disponibles dans la littérature sont compilées dans le tableau A.1.3.

En portant (3.55) dans (3.52), on obtient après intégration:

$$\ln \frac{K_2}{K_1} = - \frac{1}{RT} \{ \Delta V_{r_1}^{\circ} (P_2 - P_1) - 0.5 \Delta k_{r_1}^{\circ} (P_2 - P_1)^2 \} \quad (3.57)$$

3.2.7 Correction de la constante d'équilibre pour la pression

Pour corriger, dans le modèle, les constantes d'équilibre pour la pression, on a utilisé soit:

- l'équation (3.57) lorsque $\Delta V_{r_1}^{\circ}$ et $\Delta k_{r_1}^{\circ}$ étaient disponibles;
- l'équation (3.54) lorsque seule la valeur de $\Delta V_{r_1}^{\circ}$ était disponible.

Dans le tableau A.1.5 sont compilées les variables thermodynamiques utilisées dans le modèle pour ces corrections. On note que pour plusieurs constantes d'équilibre, notamment les constantes de stabilité des complexes, les valeurs thermodynamiques pour corriger pour la pression ne sont pas disponibles.

4. DESCRIPTION DU MODELE MATHEMATIQUE

D'une façon simple, on peut écrire que le modèle mathématique résout les équations de conservation de la matière (équations (3.1) à (3.11)) pour des conditions de concentrations totales, de pression et de température données et qu'il identifie les précipités qui pourraient se former dans ces conditions. Un schéma simplifié de ce processus de solution est donné à la figure 4.1.

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. Dans les lignes qui suivent nous résumons l'approche utilisée pour chacune des étapes de calcul à l'intérieur du modèle. De plus, notons que pour les fins de cette étude, la partie en traits brisés n'a pas été réalisée, mais pourrait l'être subséquentement.

4.1 Prise en compte des modifications de température, de pression et de la force ionique

Comme on l'a vu au chapitre précédent, les constantes d'équilibre sont généralement données dans des tables pour une température de 25°C, une pression de 1 atmosphère et une force ionique nulle.

On a vu aussi, au paragraphe 3.2, que les variations de ces paramètres se traduisent par des variations des valeurs numériques des constantes d'équilibre. Les effets de ces variations seront donc pris en compte au niveau des constantes d'équilibre, ce qui se traduit de la façon suivante:

$$K_{T_2, P_2, I_2} = K_{25^\circ, 1, 0} \times f(I_2) \times 10^{f(T_2) + f(P_2)} \quad (4.1)$$

où

T_2 = température en degrés celsius

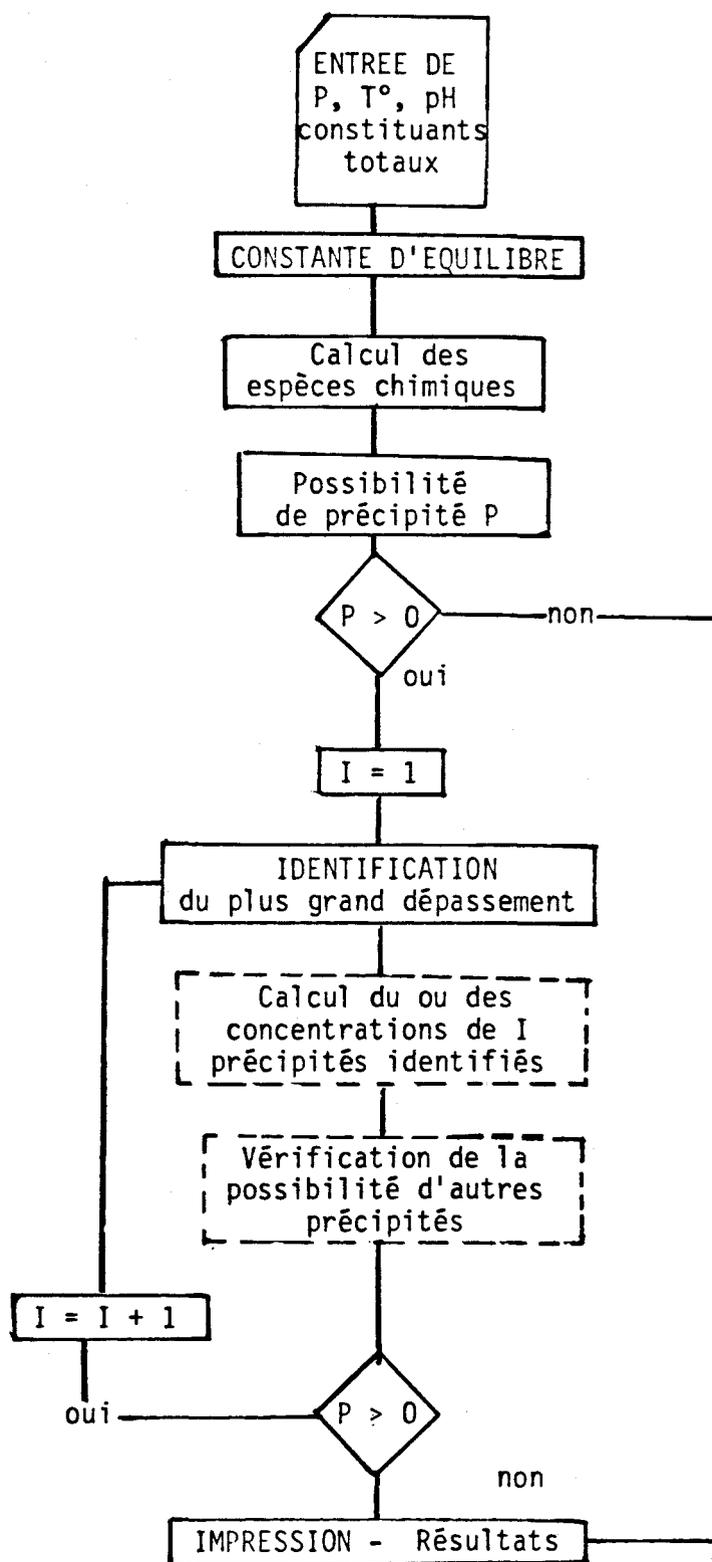


Figure 4.1 : Schéma de calcul d'un modèle pour évaluer les précipités consécutifs à des modifications des conditions d'équilibre initial.

P_2 = pression en atmosphère

I_2 = force ionique

$f(I)$ = fonction de la force ionique

$f(T)$ = fonction de la température

$f(P)$ = fonction de la pression

Pour plusieurs des constantes d'équilibre, il existe des fonctions $f(I)$, $f(T)$ et $f(P)$. Les fonctions $f(T)$ et $f(P)$ sont établies à partir des quantités thermodynamiques que l'on retrouve dans les tableaux A.1 et A.1.5 de l'annexe 1. La fonction $f(I)$ est établie, tel que décrit aux sections 3.2.2 et 3.2.3. On introduit donc ces fonctions dans le modèle ce qui permet de corriger les constantes d'équilibre pour tenir compte des modifications de la force ionique I , de la pression P et de la température T . Il existe cependant un problème au niveau du calcul de la force ionique de la solution; celle-ci doit être calculée (équation 3.43) à partir des concentrations des ions qui, au début de notre simulation, sont justement 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 une approximation excellente pour débiter les itérations de calcul. Cette évaluation obtenue, on résout le système d'équations de conservation de la matière, ce qui nous permet d'obtenir la première évaluation des concentrations des ions. Notons que cette première évaluation est très proche de la solution finale parce que les corrections découlant de la force ionique sont généralement faibles. Cependant, par souci d'exactitude, on recalcule alors la force ionique avec les concentrations des ions et on résout, à nouveau, le système. Cette opération itérative est reprise jusqu'à ce que le changement, dans la valeur de la force ionique, soit négligeable ($(I_{j+1} - I_j)/I$ plus petit que 10^{-7}).

Cette étape de calcul, dans le modèle de simulation, est schématisée sur la figure 4.2.

4.2 Solution des équations de conservation de la matière

Les équations de conservation de la matière (3.29) à (3.39) sont celles qui 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 sera dit pour ce système est généralisable à un système à "N" variables.

Posons

$$c_1 = a_1 x^{\alpha_1} + b_1 y^{\gamma_1} \quad (4.2)$$

$$c_2 = a_2 x^{\alpha_2} + b_2 y^{\gamma_2} \quad (4.3)$$

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

Pour résoudre un tel système, il n'existe pas de manière directe; il faut 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:

$$\begin{aligned} f(x, y) &= f(x_i + \Delta x_i, y_i + \Delta y_i) \\ &= f(x_i, y_i) + \frac{\partial f_i}{\partial x} \Delta x_i + \frac{\partial f_i}{\partial y} \Delta y_i \\ &\quad + \frac{\partial^2 f_i}{\partial x^2} \frac{\Delta x_i^2}{2!} + \frac{\partial^2 f_i}{\partial y^2} \frac{\Delta y_i^2}{2!} + \frac{\partial^2 f_i}{\partial x \partial y} \Delta x_i \Delta y_i \end{aligned} \quad (4.4)$$

où les dérivées f_i sont évaluées au point x_i, y_i . Les valeurs de x_i et de 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. Si pour linéariser une fonction on utilise la forme linéaire du polynome de Taylor, on applique la méthode de Newton-Raphson; si l'on utilise la forme quadratique du polynome de Taylor, on applique la méthode de Bailey. On peut réécrire de la façon suivante le système des équations (4.2) et (4.3):

$$f_1(x, y) = c_1 - a_1 x^{\alpha_1} - b_1 y^{\gamma_1} = 0 \quad (4.5)$$

$$f_2(x, y) = c_2 - a_2 x^{\alpha_2} + b_2 y^{\gamma_2} = 0 \quad (4.6)$$

Utilisons la forme linéaire

$$f_1(x, y) = f_1(x_i, y_i) + \frac{\partial f_{1i}}{\partial x} \Delta x_i + \frac{\partial f_{1i}}{\partial y} \Delta y_i \quad (4.7)$$

$$f_2(x, y) = f_2(x_i, y_i) + \frac{\partial f_{2i}}{\partial x} \Delta x_i + \frac{\partial f_{2i}}{\partial y} \Delta y_i \quad (4.8)$$

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

$$-f_1(x_i, y_i) = \frac{\partial f_{1i}}{\partial x} \Delta x_i + \frac{\partial f_{1i}}{\partial y} \Delta y_i \quad (4.9)$$

$$-f_2(x_i, y_i) = \frac{\partial f_{2i}}{\partial x} \Delta x_i + \frac{\partial f_{2i}}{\partial y} \Delta y_i \quad (4.10)$$

On se retrouve donc avec un système d'équations linéaires en $\Delta x, \Delta y$ 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 petit que l'erreur que l'on est prêt à accepter (habituellement 10^{-6}). Dans ce cas, les nouvelles valeurs de x et y sont établies ainsi:

$$x_{i+1} = x_i + \Delta x_i \quad (4.11)$$

$$y_{i+1} = y_i + \Delta y_i \quad (4.12)$$

Cette technique de solution utilisée dans d'autres modèles basés sur les équilibres thermodynamiques (ex. Westall et al., 1976) implique un nombre d'évaluations des fonctions et de leurs dérivées qui est égal à $N^2 + N$ ou 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_j (10 variables, \approx 2500 itérations).

Cette inquiétude nous a conduit à adopter une autre technique de solutions plus simple et qui doit permettre des économies de calcul. Cette idée découle 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:

$$x = ((c_1 - b_1 y^{\gamma_1})/a_1)^{1/\alpha_1} \quad (4.2a)$$

ou

$$x = \frac{1}{x^{\alpha_1 - 1}} (c_1 - b_1 y^{\gamma_1})/a_1 \quad (4.2b)$$

$$y = ((c_2 - a_2 x^{\alpha_2})/b_2)^{1/\gamma_2} \quad (4.3a)$$

ou

$$y = \frac{1}{y^{\gamma_2-1}} (c_2 - a_2 x^{\alpha_2})/b_2 \quad (4.3b)$$

Cette façon de réécrire les équations revient à exprimer chacune des variables en fonction des autres. Comme pour la linéarisation précédente il faut fixer des valeurs initiales de x_i et y_i . Evidemment, plus elles seront près de la solution finale plus le nombre des itérations sera faible.

Cette technique de solutions, appliquée habituellement aux systèmes linéaires, est appelée méthode itérative de Gauss-Siedel. C'est cette technique que nous utilisons pour résoudre le système des équations de conservation de la matière données au Tableau (4.1) pour calculer les espèces libres.

Des tests préliminaires, conduits en utilisant des valeurs initiales des espèces libres très différentes des valeurs finales (10^{-3} par rapport 10^{-8}), nous ont donné une solution, après deux cents itérations, avec une erreur relative plus petite que 10^{-6} .

Pour améliorer la vitesse de convergence, nous avons disposé les équations dans un ordre tel que l'on utilise au maximum les calculs déjà effectués. Le schéma de ces calculs est donné à la figure 4.3 et on retrouve au Tableau 4.1 les équations telles qu'elles sont écrites et disposées dans le modèle. De plus, pour ce qui est de l'équation donnant la concentration de l'ion hydrogène H^+ , nous l'avons structurée et écrite de telle sorte qu'on ne puisse avoir de valeurs négatives de $[H^+]$ au cours des itérations. Le problème des valeurs négatives de $[H^+]$ a été soulevé

Tableau 4.1: Equations de la conservation de la matière telles qu'elles apparaissent dans le modèle.

$$X(9) = Y(9)/\{1 + XK(16) \cdot OH + XK(17) \cdot OH_2 + XK(18) \cdot OH_3 + XK(19) \cdot OH_4\} \quad (4.13)$$

$$X(10) = Y(10)/\{1 + AS_1 + AS_0\} \quad (4.14)$$

$$X(1) = Y(1)/\{1 + XK(30) \cdot X(7) + XK(31) \cdot X(3) + XK(32) \cdot X(11) + 2 \cdot XK(33) \cdot X(11) \cdot X(1) + XK(34) \cdot X(11) \cdot X(1)^2\} \quad (4.15)$$

$$X(2) = Y(2)/\{1 + XK(25) \cdot X(7) + XK(26) \cdot X(6) + XK(27) \cdot X(3) + XK(28) \cdot X(4) + XK(29) \cdot X(11)\} \quad (4.16)$$

$$X(11) = Y(11)/\{1 + XK(13) \cdot OH + XK(14) \cdot OH_2 + XK(15) \cdot OH_4 + XK(46) \cdot X(8) \cdot A_{1I} + XK(29) \cdot X(2) + XK(32) \cdot X(1) + XK(33) \cdot X(1)^2 + XK(34) \cdot X(1)^3\} \quad (4.17)$$

$$X(3) = Y(3)/\{1 + XK(7) \cdot OH + XK(8) \cdot OH_3 + XK(24) \cdot X(5) \cdot A_1 + XK(27) \cdot X(2) + XK(31) \cdot X(1)\} \quad (4.18)$$

$$X(4) = Y(4)/\{1 + XK(9) \cdot OH + XK(10) \cdot OH_2 + XK(11) \cdot OH_3 + XK(12) \cdot OH_4 + XK(28) \cdot X(2)\} \quad (4.19)$$

Tableau 4.1: Equations de la conservation de la matière telles qu'elles apparaissent dans le modèle. (SUITE)

$$\begin{aligned}
 U = & 1 + XK(41) \cdot X(7) \cdot X(8)/XK(36) + XK(44) \cdot X(6) \cdot X(8)/XK(36) \\
 & + 2 \cdot XK(46) \cdot X(11) \cdot X(8) + (X(5)/XK(2)) \cdot \{XK(21) \cdot X(7) \\
 & + XK(23) \cdot X(6) + XK(24) \cdot X(3)\} + XKE/H2 \{XK(5) \cdot X(7) \\
 & + XK(6) \cdot X(6) + XK(7) \cdot X(3) + XK(9) \cdot X(4) + 2 \cdot XK(13) \cdot X(11) \\
 & + 2 \cdot XK(16) \cdot X(9)\} + XKE^2/H3 \{XK(14) \cdot X(11) + XK(17) \cdot X(9)\} \\
 & + 1/H \{XK(29) \cdot X(11) \cdot X(2) + XK(30) \cdot X(7) \cdot X(1) \\
 & + XK(31) \cdot X(3) \cdot X(1) + XK(33) \cdot X(11) \cdot X(1)^2 + 2 \cdot X(7) \\
 & + 2 \cdot X(6) + 2 \cdot X(3) + 2 \cdot X(4) + 2 \cdot XK(32) \cdot X(11) \cdot X(1) \\
 & + 3 \cdot X(11) + 3 \cdot X(9) + X(12) + X(16)\}
 \end{aligned}$$

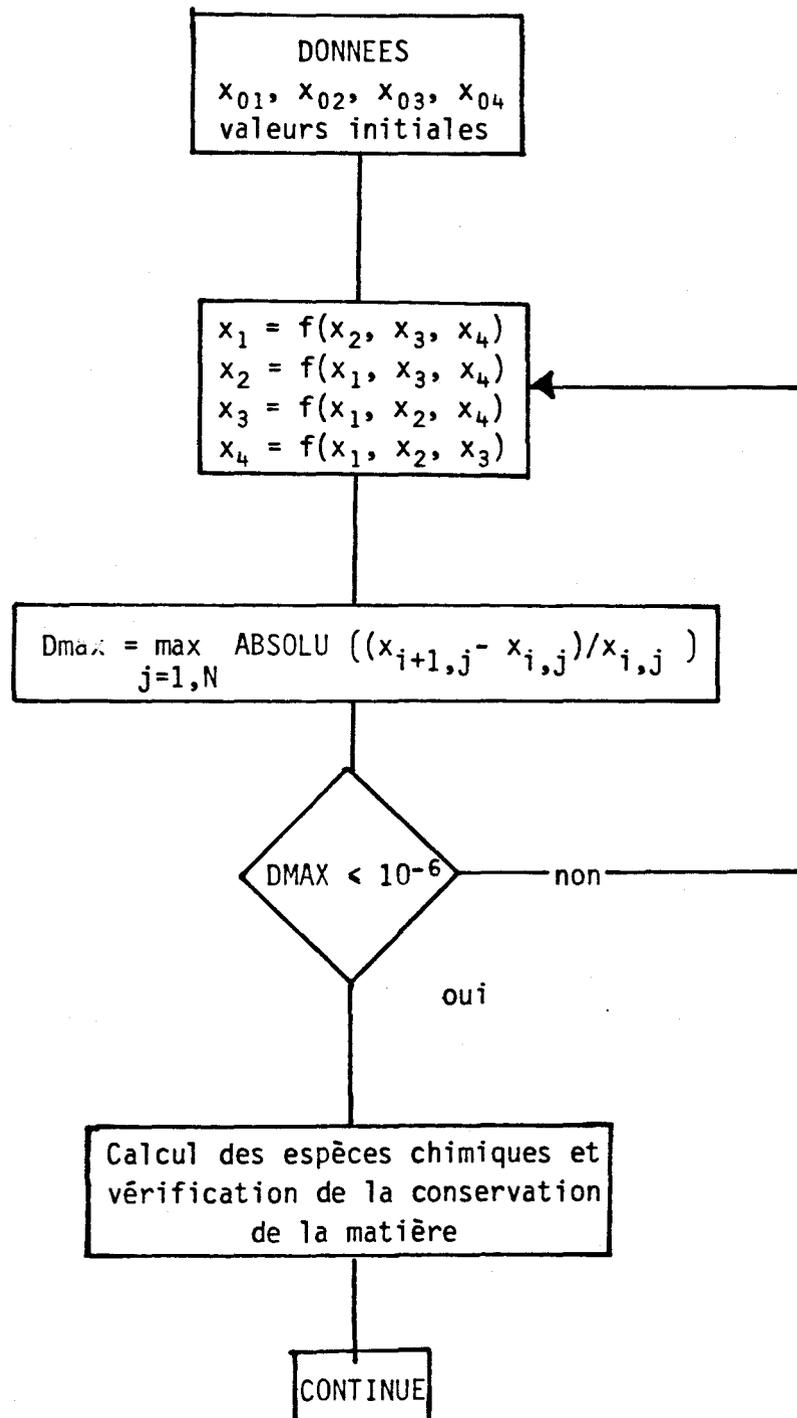


Figure 4.3: Schéma de solutions des équations de conservation de la matière.

par différents chercheurs et nous avons pu le constater lors de premiers essais où l'équation n'avait pas été restructurée pour éviter ce problème.

4.3 Calcul des espèces chimiques

Lorsque l'on a résolu le système d'équations de conservation de la matière, on peut utiliser les valeurs des concentrations des espèces libres et des constantes d'équilibre pour calculer les autres espèces chimiques. La totalisation de tous les composés, pour chaque famille, nous permet de vérifier si notre solution conduit bien aux totaux initiaux. Ce calcul est introduit dans le modèle de simulation immédiatement après la solution du système des équations de conservation de la matière.

4.4 Précipités

Lorsque l'on connaît la valeur des ions libres dans la solution, il est alors possible, pour un solide, de calculer le produit des concentrations et de le comparer au produit de solubilité K_s de ce solide.

Si le produit de concentrations est plus grand que la constante d'équilibre, on a alors possibilité de précipités. Ces produits et ces comparaisons sont effectués dans le modèle pour chacun des précipités pouvant exister a priori.

4.5 Equivalences

Dans le modèle mathématique, on utilise différentes variables qui sont difficilement identifiables à des espèces chimiques; afin que l'on puisse se retrouver, les équivalences ont été établies dans les tableaux A.2.1 et A.2.2.

5. COMPOSITION DE L'EAU SOUTERRAINE

La qualité des simulations qu'on peut faire avec le modèle dépend de l'exactitude des données qui sont fournies pour l'eau souterraine. Aussi, afin d'obtenir les données les plus fiables possible, SOQUIP a fait appel à des spécialistes pour i) prélever des échantillons d'eau aux conditions de température et de pression existant dans la nappe, et, ii) déterminer la composition chimique de ces échantillons.

5.1 Echantillonnage et analyse

Trois échantillons ont été prélevés le 6 février 1980 à 2100 m dans le puits Great Plains Noel Shell No 1 Parke par des représentants de Johnston Tester. Deux de ces échantillons ont été transférés sur place dans des chambres pressurisées. Les trois échantillons (deux étant dans les chambres pressurisées et l'autre dans la bouteille Schlumberger de prélèvement) ont ensuite été envoyés au Core Laboratories Canada Ltd. pour l'analyse de la composition des gaz, de l'eau et des précipités éventuellement formés lorsque les échantillons sont équilibrés aux conditions de T et P normales.

D'après les renseignements obtenus de M. T.B. Martin du Core Laboratories Canada Ltd. (voir Annexe 2), les quantités de gaz libérées (N_2 , traces de CO_2) étaient très faibles; de plus, les échantillons étaient contaminés avec de l'air. Il fut donc impossible d'obtenir une analyse quantitative des gaz contenus dans l'eau souterraine.

Après avoir ramené deux des échantillons aux conditions de T et P normales, les précipités formés ont été séparés de la solution et les paramètres physico-chimiques suivants ont été mesurés:

Solution: Na, K, Ca, Mg, Al, Si, Fe, Mn, Cl, HCO_3 , CO_3 , SO_4 , S
et pH.

Précipité: Solides en suspension, hydrocarbures solubles, autre matière organique, produits solubles en milieu acide, produits insolubles en milieu acide, Fe, Mg, Ca, Mn, Al et Si.

On notera que les anions n'ont pas été mesurés dans les précipités, ce qui complique la reconstitution de la composition de l'eau souterraine. Par contre, on a pu apprendre (conversation avec M. T.B. Martin) que des carbonates étaient présents dans le précipité et que sa couleur était plutôt noire.

Les résultats des analyses, tels que fournis par le Core Laboratories Canada Ltd. sont présentés dans le Tableau 5.1. On note une forte contamination des échantillons, notamment par des hydrocarbures, qu'on retrouve dans les précipités.

Pour évaluer la qualité des analyses effectuées sur la solution, on peut vérifier la condition d'électroneutralité de la solution:

$$\begin{aligned}
 & [\text{H}^+] + [\text{Na}^+] + [\text{K}^+] + 2[\text{Ca}^{+2}] + 2[\text{Mg}^{+2}] + 3[\text{Al}^{+3}] + 2[\text{Fe}^{+2}] \\
 & + 2[\text{Mn}^{+2}] - [\text{Cl}^-] - [\text{HCO}_3^-] - 2[\text{CO}_3^{-2}] - 2[\text{SO}_4^{-2}] - 2[\text{S}^{-2}] \\
 & - [\text{OH}^-] = 0
 \end{aligned} \tag{5.1}$$

où les concentrations sont exprimées en moles/litre.

Dans le cas des deux échantillons analysés par le Core Laboratories Canada Ltd., on ne calcule que des erreurs relatives de 0.3% (échantillon 1) et 1.5% (échantillon 2), ce qui est tout à fait satisfaisant. Ces résultats suggèrent que les résultats d'analyses sont exacts et qu'on a mesuré tous les ions qui ont des concentrations significatives.

Tableau 5.1 : Résultats des analyses de l'eau souterraine de Great Plains Noel Shell No 1 Parke, tels que fournis par le Core Laboratories Canada Ltd.

| Paramètres | Echantillon | |
|-----------------------------------|-------------|-------|
| | # 1 | # 2 |
| <u>eau filtrée</u> | | |
| Na (mg/l) | 760 | 870 |
| K (mg/l) | 55 | 56 |
| Ca (mg/l) | 588 | 598 |
| Mg (mg/l) | 11 | 7 |
| Al (mg/l) | 1 | 1 |
| Si (mg/l) | 4.4 | 3.0 |
| Fe (mg/l) | 0.05 | 0.05 |
| Mn (mg/l) | 0.01 | 0.01 |
| Cl (mg/l) | 1252 | 1300 |
| HCO ₃ (mg/l) | 41 | 4 |
| CO ₃ (mg/l) | 44 | 56 |
| SO ₄ (mg/l) | 1303 | 1494 |
| S (mg/l) | 0.35 | 0.42 |
| pH | 9.7 | 10.3 |
| <u>précipité</u> | | |
| Solides en suspension, SS (mg/l) | 280 | 2740 |
| Hydrocarbures (% de SS) | 33.4 | 74 |
| Autre matière organique (% de SS) | 24.4 | 17.3 |
| Insoluble dans l'acide (% de SS) | 1.4 | 1.0 |
| Soluble dans l'acide (% de SS) | 40.8 | 7.7 |
| Fe (% de SS) | 3.9 | 1.6 |
| Mg (% de SS) | 0.003 | 0.003 |
| Ca (% de SS) | 6.3 | 0.6 |
| Mn (% de SS) | 0.3 | |
| Al (% de SS) | 0.01 | 0.01 |
| Si (% de SS) | 1.12 | 0.06 |

5.2 Première évaluation de la composition de l'eau souterraine

Pour reconstituer les concentrations C_i des différents paramètres dans l'eau souterraine (voir le Tableau 5.2), on doit tenir compte des concentrations finales C_f (lorsque l'échantillon a été ramené aux conditions de T et P) dans la solution, dans le précipité formé et dans le gaz qui s'est échappé.

5.2.1 Concentrations de Na, K et Cl

Les chlorures et les sels de sodium et de potassium étant solubles, on ne retrouve Na, K et Cl que dans la solution. On calcule donc, pour ces paramètres:

$$C_i = C_f \text{ (solution)} \quad (5.2)$$

5.2.2 Concentrations de Ca, Mg, Al, Fe, Mn, Si

Les concentrations de Ca, Mg, Al, Fe, Mn et Si ont été mesurées à la fois dans la solution et dans le précipité et ils ne peuvent se retrouver dans la phase gazeuse. On calcule donc, pour ces paramètres:

$$C_i = C_f \text{ (solution)} + C_f \text{ (précipité)} \quad (5.3)$$

5.2.3 Concentrations de SO_4 , S et de carbone inorganique (C_T)

Le calcul des concentrations de ces paramètres dans l'eau souterraine est compliqué du fait que leur concentration i) n'a pas été mesurée

Tableau 5.2 : Reconstitution de l'eau souterraine -
Concentrations totales (molarité) dans les différentes phases

| Para- mètres | Solution | | Précipité ^a | | Solution et précipité | | |
|------------------|----------------------|----------------------|-------------------------------------|-------------------------------------|-----------------------|---------------------|---------------------|
| | Echant. No 1 | Echant. No 2 | Echant. No 1 | Echant. No 2 | Echant. No 1 | Echant. No 2 | Moyenne |
| Na | 10 ^{-1.48} | 10 ^{-1.42} | | | 10 ^{-1.48} | 10 ^{-1.42} | 10 ^{-1.45} |
| K | 10 ^{-2.85} | 10 ^{-2.84} | | | 10 ^{-2.85} | 10 ^{-2.84} | 10 ^{-2.85} |
| Ca | 10 ^{-1.83} | 10 ^{-1.82} | 10 ^{-3.36} | 10 ^{-3.39} | 10 ^{-1.82} | 10 ^{-1.81} | 10 ^{-1.82} |
| Mg | 10 ^{-3.34} | 10 ^{-3.54} | <10 ^{-6.46} | 10 ^{-5.47} | 10 ^{-3.34} | 10 ^{-3.54} | 10 ^{-3.43} |
| Al | | | | | | | |
| Si | 10 ^{-3.81} | 10 ^{-3.97} | 10 ^{-4.96} | 10 ^{-4.23} | 10 ^{-3.78} | 10 ^{-3.78} | 10 ^{-3.78} |
| Fe | <10 ^{-6.05} | <10 ^{-6.05} | 10 ^{-3.71} | 10 ^{-3.11} | 10 ^{-3.71} | 10 ^{-3.11} | 10 ^{-3.31} |
| Mn | <10 ^{-6.74} | <10 ^{-6.74} | 10 ^{-4.81} | | 10 ^{-4.81} | | 10 ^{-4.81} |
| Cl | 10 ^{-1.45} | 10 ^{-1.44} | | | 10 ^{-1.45} | 10 ^{-1.44} | 10 ^{-1.44} |
| C _T | 10 ^{-2.85} | 10 ^{-3.00} | (10 ^{-3.06}) ^b | (10 ^{-3.09}) ^b | 10 ^{-2.64} | 10 ^{-2.74} | 10 ^{-2.69} |
| HCO ₃ | 10 ^{-3.17} | 10 ^{-4.18} | | | | | |
| CO ₃ | 10 ^{-3.13} | 10 ^{-3.03} | | | | | |
| SO ₄ | 10 ^{-1.87} | 10 ^{-1.80} | | | 10 ^{-1.87} | 10 ^{-1.80} | 10 ^{-1.83} |
| S | 10 ^{-4.96} | 10 ^{-4.88} | (10 ^{-3.41}) ^b | (10 ^{-2.81}) ^b | 10 ^{-3.40} | 10 ^{-2.81} | 10 ^{-3.01} |
| pH | 10 ^{-9.7} | 10 ^{-10.3} | | | | | |

^a les concentrations dans le précipité sont ramenées en moles/l dans l'échantillon d'eau original.

^b valeurs estimées, incluant le gaz dissous.

dans le précipité parce que ce dernier n'était pas assez abondant; ii) n'a pas été mesurée (H_2S et CO_2) dans le gaz, dû à une perte de ce dernier durant les manipulations. On peut cependant faire certaines spéculations en se basant sur:

- le calcul de la spéciation effectuée avec le modèle sur la phase solution des deux échantillons analysés (voir le Tableau 5.3);
- certains indices (présence de carbonates dans le précipité; couleur noire du précipité);

En utilisant les valeurs de Ca_T , Mg_T , Si_T , $Fe(II)_T$, Mn_T , C_T , SO_{4T} , S_T , Na_T , Cl_T et K_T dans la phase solution des deux échantillons (données tirées du Tableau 5.2), on calcule la spéciation présentée dans le Tableau 5.3. Les produits de solubilité sont ensuite comparés aux produits des concentrations correspondants pour vérifier l'état de saturation de la solution par rapport aux différents solides. D'après le Tableau 5.4, on constate que:

- i) le calcium a probablement précipité sous forme de $CaCO_3$ (la solution est encore largement sursaturée par rapport à ce solide). De plus, il s'agit du seul carbonate pour lequel on note une sursaturation. Si on suppose que l'eau souterraine est saturée vis-à-vis $CaCO_3$ on aura, pour la concentration de carbone inorganique dans le précipité et le gaz dissous, $2[Ca] = [C\text{-inorganique}]$, puisque dans un tel cas, la précipitation de $CaCO_3$ sera accompagnée par un dégagement équimolaire de CO_2 .
- ii) le fer a possiblement précipité sous forme de sulfure (la solution, si elle est sursaturée par rapport à un sel de $Fe(II)$ l'est pour FeS). De plus, on a observé que le précipité était

Tableau 5.3 : Spéciation calculée avec le modèle à partir des concentrations totales de la phase solution données dans le Tableau 5.2 pour les deux échantillons analysés ^a

| Paramètre | Concentration (molarité) | |
|---|--------------------------|----------------------|
| | Echantillon no 1 | Echantillon no 2 |
| Ca ⁺² | 10 ^{-1.92} | 10 ^{-1.91} |
| Mg ⁺² | 10 ^{-3.48} | 10 ^{-3.70} |
| H ₂ SiO ₄ ⁻² | 10 ^{-6.40} | 10 ^{-5.92} |
| H ₄ SiO ₄ | 10 ^{-4.38} | 10 ^{-5.08} |
| Fe ⁺² | <10 ^{-6.35} | <10 ^{-6.70} |
| Mn ⁺² | <10 ^{-6.88} | <10 ^{-6.94} |
| HCO ₃ ⁻ | 10 ^{-3.36} | 10 ^{-3.97} |
| CO ₃ ⁻² | 10 ^{-3.54} | 10 ^{-3.55} |
| SO ₄ ⁻² | 10 ^{-1.94} | 10 ^{-1.87} |
| S ⁻² | 10 ^{-8.81} | 10 ^{-8.14} |
| H ⁺ | 10 ^{-9.88} | 10 ^{-10.47} |
| OH ⁻ | 10 ^{-4.18} | 10 ^{-3.59} |

^a seules les espèces présentant un intérêt pour la vérification de l'état de saturation par rapport à un solide sont présentées dans ce tableau.

Tableau 5.4 : Etat de saturation de la phase solution des deux échantillons analysés.

| Produit de solubilité, K_s , pour le solide ^a | Produit des concentrations | | | Etat de saturation |
|---|--|-----------------------|-----------------------|--------------------|
| | Expression | Valeurs numériques | | |
| | | Echant. No 1 | Echant. No 2 | |
| Mg(OH) ₂ (10 ^{-11.07}) | [Mg ⁺²] [OH ⁻] ² | 10 ^{-11.84} | 10 ^{-10.88} | saturé ? |
| Ca(OH) ₂ (10 ^{-4.71}) | [Ca ⁺²] [OH ⁻] ² | 10 ^{-10.28} | 10 ^{-9.09} | insaturé |
| Fe(OH) ₂ (10 ^{-14.73}) | [Fe ⁺²] [OH ⁻] ² | <10 ^{-14.71} | <10 ^{-13.88} | sursaturé ? |
| MgCO ₃ (10 ^{-6.51}) | [Mg ⁺²] [CO ₃ ⁻²] | 10 ^{-7.02} | 10 ^{-7.25} | insaturé |
| CaCO ₃ (10 ^{-7.45}) | [Ca ⁺²] [CO ₃ ⁻²] | 10 ^{-5.46} | 10 ^{-5.46} | sursaturé — |
| MnCO ₃ (10 ^{-8.40}) | [Mn ⁺²] [CO ₃ ⁻²] | <10 ^{-10.42} | <10 ^{-10.49} | insaturé |
| FeCO ₃ (10 ^{-9.77}) | [Fe ⁺²] [CO ₃ ⁻²] | <10 ^{-9.89} | <10 ^{-10.25} | insaturé |
| SiO ₂ (10 ^{-2.78}) | [H ₄ SiO ₄] | 10 ^{-4.38} | 10 ^{-5.08} | insaturé |
| MnS (10 ^{-12.69}) | [Mn ⁺²] [S ⁻²] | <10 ^{-15.69} | <10 ^{-15.08} | insaturé |
| FeS (10 ^{-17.36}) | [Fe ⁺²] [S ⁻²] | <10 ^{-15.16} | <10 ^{-14.84} | sursaturé ? — |
| CaSO ₄ (10 ^{-3.34}) | [Ca ⁺²] [SO ₄ ⁻²] | 10 ^{-3.86} | 10 ^{-3.78} | insaturé |
| Mn(OH) ₂ (10 ^{-12.38}) | [Mn ⁺²] [OH ⁻] ² | <10 ^{-15.24} | <10 ^{-14.12} | insaturé |
| CaH ₂ SiO ₄ (10 ^{-6.34}) | [Ca ⁺²] [H ₂ SiO ₄ ⁻²] | 10 ^{-8.32} | 10 ^{-7.83} | insaturé |

^a les valeurs sont calculées à T = 20°C, P = 1 atm et à la force ionique de la solution.

de couleur noire, ce qui est une indication supplémentaire en faveur de FeS. Si on suppose que l'eau souterraine est saturée vis-à-vis FeS, on aura, pour la même raison que dans le cas de CaCO_3 ,

$$2[\text{Fe(II)}] = [\text{S}] .$$

Sur cette base, on calcule donc, pour ces paramètres:

$$C_i = C_f (\text{solution}) + C_f (\text{précipité}) + C_f (\text{gaz}) \quad (5.4)$$

5.3 Réajustement des concentrations

Pour améliorer notre estimation des concentrations dans l'eau souterraine, on a effectué plusieurs vérifications qui sont décrites ci-dessous:

- i) calcul du pH de l'eau souterraine, effectué à partir des valeurs estimées des concentrations totales dans l'eau souterraine (Tableau 5.2, dernière colonne). Ce calcul, effectué à 31°C et 200 atm, indique un pH de 7.94, ce qui est beaucoup plus élevé que la valeur de 6.7 fournie par SOQUIP (M. D. Lévy, communication personnelle) comme la valeur probable de l'eau souterraine. Ceci peut raisonnablement être attribué à une perte de CO_2 .
- ii) calcul de la concentration de carbone inorganique nécessaire pour atteindre un pH de 6.7. Ce calcul a été effectué à 31°C et 200 atm, en utilisant les données du Tableau 5.2 (dernière colonne), sauf C_T (qui devient une inconnue) et le pH, qui est fixé à 6.7. On calcule ainsi qu'il faut $C_T = 10^{-2.46}$ M pour que le pH de l'eau souterraine soit de 6.7 avec la composition physico-chimique donnée au Tableau 5.2 d'où perte de CO_2 lorsque l'échantillon est ramené aux conditions de T et P normales.

- iii) calcul de la spéciation et de l'état de saturation aux conditions de la nappe. Ce calcul a été effectué à 31°C et 200 atm. en utilisant les concentrations du Tableau 5.2, sauf C_T qui était fixé à $10^{-2.46}$ M, tel que déterminé en ii). Ces calculs conduisent à une légère sursaturation par rapport à FeCO_3 et à une forte sursaturation par rapport à FeS dans la nappe, ce qui correspond à une impossibilité d'un point de vue physico-chimique. On peut avancer deux explications à cet état de fait: a) le pH suggéré par SOQUIP (6.7) est beaucoup trop élevé ou b) les concentrations de Fe(II)_T et de S_T utilisées pour le calcul sont trop élevées. En faveur de la deuxième hypothèse, mentionnons que les concentrations de fer retrouvées dans le précipité sont très variables (10.9 mg/l, échantillon 1; 43.8 mg/l, échantillon 2). On peut supposer qu'une partie de ce fer était déjà présente sous forme solide ou colloïdale dans l'échantillon d'eau de la nappe et n'a pas été précipitée sous forme de sulfure lorsque les échantillons d'eau ont été ramenés aux conditions de T et P normales. Partant de cette hypothèse, on a donc recalculé les concentrations de Fe(II)_T et de S_T pour que l'eau souterraine soit juste à la saturation par rapport à FeS ; on calcule ainsi: $\text{Fe(II)}_T = 10^{-5.13}$ M et $S_T = 10^{-4.57}$ M.
- iv) calcul de la concentration de carbone inorganique nécessaire pour atteindre un pH de 6.7. Ayant diminué Fe(II)_T et S_T en iii), il était nécessaire de recalculer C_T comme en ii). On calcule ainsi qu'il faut $C_T = 10^{-2.59}$ M, d'où perte de CO_2 lorsque l'échantillon a été ramené aux conditions de T et P normales.

La meilleure estimation qu'on peut faire de la composition de l'eau souterraine, étant donné les résultats analytiques est celle présentée dans le Tableau 5.5. Ces valeurs seront celles utilisées pour les simulations.

Tableau 5.5 : Composition de l'eau souterraine. Valeurs utilisées pour les simulations

| Paramètre | Concentration totale (M) |
|-----------------|--------------------------|
| Na | $10^{-1.45}$ |
| K | $10^{-2.85}$ |
| Ca | $10^{-1.82}$ |
| Mg | $10^{-3.43}$ |
| Si | $10^{-3.78}$ |
| Fe(II) | $10^{-5.13}$ |
| Mn | $10^{-4.81}$ |
| Cl | $10^{-1.44}$ |
| C _T | $10^{-2.59}$ |
| SO ₄ | $10^{-1.83}$ |
| S | $10^{-4.57}$ |

6. SIMULATIONS

Beaucoup d'énergie et de temps informatique ont dû être consacrés à la reconstitution de l'eau souterraine, parce que les analyses étaient incomplètes, particulièrement en ce qui a trait aux gaz dissous et aux anions dans le précipité. Malgré cet effort de reconstitution, il demeure des incertitudes concernant plusieurs paramètres importants, tels que le pH et les concentrations de carbone inorganique, de sulfure et de fer; ainsi plusieurs hypothèses qui ont dû être émises mériteraient d'être vérifiées. Dans ce contexte, il nous est apparu inutile d'effectuer toutes les simulations prévues, car elles auraient pu conduire à des interprétations erronées puisque basées sur des données incertaines.

A titre indicatif, on a cependant simulé les effets de la diminution de la pression sur l'état de saturation de l'eau souterraine. Les simulations ont été effectuées en utilisant les données présentées dans le Tableau 5.5, à $T = 31^\circ\text{C}$ et pour des pressions de 200, 190, 175, 150, 120, 80 et 30 atmosphères. Ces pressions correspondent à celles qu'on peut retrouver dans les pores de la nappe, à proximité de la pompe. On retrouve l'ensemble des résultats de ces calculs dans l'Annexe 4.

6.1 Discussion des résultats

Comme on pouvait s'y attendre, une diminution de la pression totale amène une augmentation du pH, tel qu'illustré à la Figure 6.1(a); il passe de 6.70 (200 atm) à 6.78 (30 atm). Par ailleurs, une diminution de la pression amène une diminution des valeurs numériques des constantes d'équilibre, dont celles des produits de solubilité (ex. $K_S(\text{CaCO}_3)$, $K_S(\text{FeS})$, etc.); à titre d'exemple, $K_S(\text{CaCO}_3)$ passe de $10^{-7.30}$ (200 atm) à $10^{-7.47}$ (30 atm).

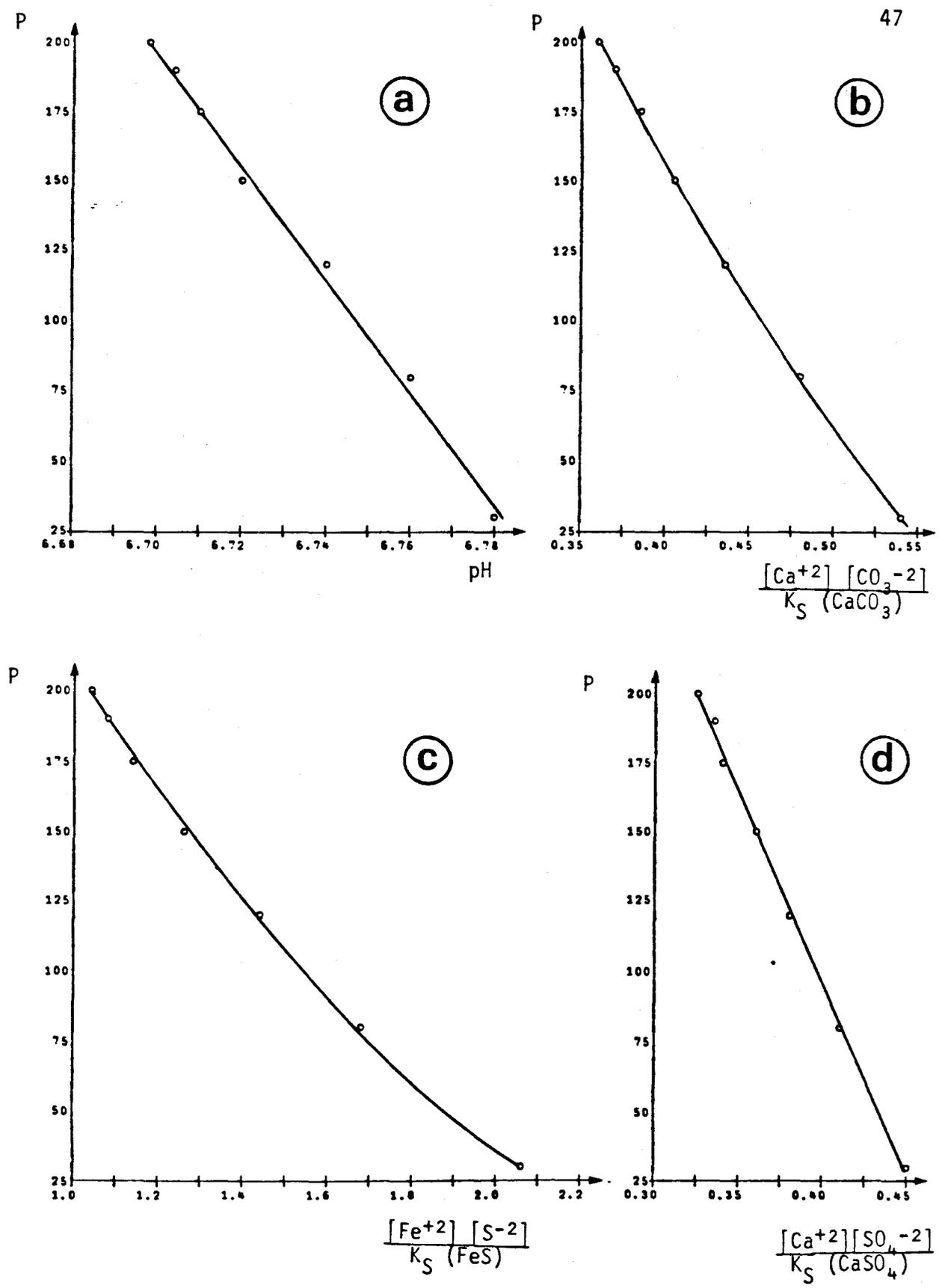


Figure 6.1 : Variation du pH (a) et de l'état de saturation par rapport à CaCO₃ (b), FeS (c) et CaSO₄ (d) en fonction de variations de la pression P dans la nappe.

Les concentrations des cations libres ($[Mg^{+2}]$, $[Ca^{+2}]$, etc.) semblent varier peu avec la pression. Sous l'effet combiné de l'augmentation du pH et des changements des valeurs des constantes de dissociation de l'acide carbonique, on constate que la concentration de CO_3^{-2} augmente légèrement, passant de $10^{-5.874}$ (200 atm) à $10^{-5.869}$ (30 atm). Les résultats concernant les variations des concentrations des cations et des anions avec la pression doivent cependant être interprétés avec prudence, étant donné que pour la plupart des constantes d'équilibre en solution, on n'a pu trouver dans la littérature, les quantités thermodynamiques nécessaires pour les corriger en fonction de la pression (voir le Tableau A.1.5).

Si on admet i) que les valeurs numériques des produits de solubilité diminuent avec une diminution de P; ii) que les concentrations des anions augmentent légèrement avec une diminution de P, on constate alors que les rapports {produit des concentrations/produit de solubilité} augmentent lorsque la pression diminue. Rappelons qu'un rapport $R < 1$ indique une sous-saturation, $R = 1$, une saturation et $R > 1$ une sursaturation. A titre d'exemple, les variations de l'état de saturation par rapport à $CaCO_3$, FeS et $CaSO_4$ en fonction des variations de P dans la nappe sont présentées à la Figure 6.1 (b, c, d).

Quoiqu'on ne puisse, pour le moment, tirer de conclusions définitives, il semble bien que des changements de pression P dans la nappe y provoqueraient la formation de précipités à condition que l'eau (à 200 atm) soit déjà saturée ou près de la saturation par rapport à des solides. Dans le cas de l'eau souterraine de la réserve de Parke, il est possible qu'il y ait déjà saturation ou que l'on soit près de la saturation pour les solides FeS , $CaCO_3$, $CaSO_4$ et $FeCO_3$. Pour en être certain, il sera cependant essentiel d'avoir toutes les données nécessaires pour reconstituer la composition de l'eau de la nappe.

En ce qui concerne le comportement du silicium, qui semble particulièrement préoccuper SOQUIP, mentionnons qu'il ne devrait pas précipiter sous forme de silice amorphe ni sous forme de silicate de calcium, que ce

soit dans la nappe même ou une fois que l'eau est parvenue en surface; dans tous les cas, il y a insaturation par rapport à ces deux solides. Le fait que l'on en ait trouvé dans la pompe et dans le solide recueilli après avoir ramené les échantillons d'eau à T et P normales peut alors s'expliquer par:

- un phénomène de co-précipitation;
- un phénomène d'adsorption;
- la présence de particules solides de silicium dans l'eau même de la nappe.

Mentionnons également que les erreurs sur les constantes d'équilibre sont généralement de l'ordre de 10%, ce qui conduit à des erreurs non négligeables sur les concentrations calculées pour chacune des espèces.

7. CONCLUSIONS ET RECOMMANDATIONS

- Les résultats obtenus au cours de cette étude et les hypothèses de calcul nous amènent aux conclusions suivantes:

- Les valeurs thermodynamiques utilisées dans le modèle permettent une bonne évaluation des valeurs réelles, du moins aux conditions de température de 20°C et de pression de 1 atm. Ceci a pu être vérifié lors des étapes de reconstitution de l'eau souterraine. Nous avons appliqué le modèle à la phase solution des deux échantillons d'eau souterraine. Dans les deux cas, le pH qu'on a calculé avec le modèle n'était qu'à 0.2 unités de la valeur mesurée. Ce résultat est très satisfaisant si l'on considère que la phase solution était instable et que, par conséquent, les valeurs mesurées pouvaient facilement être en erreur de cette différence.
- Pour des pressions différentes de la pression atmosphérique, il est impossible actuellement d'évaluer la concordance des valeurs simulées par le modèle avec les valeurs réelles, puisque l'on ne possède pas de valeurs réelles pour comparer. De plus, les résultats obtenus doivent être interprétés avec prudence, puisque plusieurs des constantes d'équilibre ne peuvent être corrigées en fonction de la pression étant donné que l'on ne dispose pas actuellement des valeurs des coefficients de correction.
- La reconstitution de la composition de l'eau souterraine a posé des problèmes, parce que les mesures de certains constituants n'ont pas été effectuées. Des incertitudes demeurent donc concernant certains constituants qui sont critiques pour la reconstitution précise de l'eau telle qu'elle existe en profondeur.
- Ces incertitudes sur la composition de l'eau souterraine limitent donc l'application du modèle.

- Cependant, même si actuellement l'on ne peut tirer de conclusions définitives, il semble que des diminutions de pression totale dans la nappe provoqueront la formation de précipités seulement si l'eau (à 200 atm) est déjà saturée ou près de la saturation par rapport à des solides.
- En ce qui concerne le silicium, il ne devrait précipiter ni sous forme de silice amorphe, ni sous forme de silicate de calcium, étant donné qu'il y a toujours insaturation par rapport à ces deux solides, peu importe les changements de conditions que subit l'eau souterraine.

Les résultats obtenus au cours de cette étude nous amènent à formuler quelques recommandations qui visent à résoudre le problème posé par les précipitations éventuelles dans la nappe.

Tout d'abord, il serait important de s'assurer que les analyses physico-chimiques relatives à l'eau souterraine soient complètes et représentatives. A cette fin, il serait important:

- de mesurer les concentrations des anions dans le précipité formé lorsque l'échantillon est ramené à $P = 1 \text{ atm}$;
- de mesurer les concentrations des gaz dissous;
- de filtrer l'échantillon d'eau souterraine à 200 atm, afin de s'assurer que les solides récupérés lorsque l'échantillon est ramené à $P = 1 \text{ atm}$ soient bien dus à des précipitations et non à la présence de solides prélevés en même temps que l'échantillon;
- d'éliminer, si possible, la contamination des échantillons par les huiles (hydrocarbures).

Enfin, si les résultats analytiques sont satisfaisants, il serait souhaitable:

- de compléter le modèle pour qu'il permette de calculer les volumes de précipités formés;
- d'effectuer des simulations en tenant compte de variations de pression totale dans la nappe, d'échange de CO_2 , d'introduction d'air.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- BERNER, R.A. (1971)
"Principles of Chemical Sedimentology". International series in the earth and planetary sciences. McGraw-Hill, New-York, 240 p.
- BUSEY, R.H. et R.E. MESMER (1977)
"Ionization equilibria of silicic acid and polysilicate formation in aqueous sodium chloride solutions to 300°C". Inorg. Chem., 16, 2444-2450.
- ENNS, T, P.F. SCHOLANDER et E.D. BRADSTREET (1965)
"Effect of hydrostatic pressure on gases dissolved in water". J. Phys. Chem., 69, 389-391.
- FOURNIER, R.O. (1960)
"Solubility of quartz in water in the temperature interval from 25°C to 300°C". Bull. Geol. Soc. Amer., 71, 1867-1868.
- GARRELS, R.M. et C.L. CHRIST (1967)
"Equilibre des minéraux et de leurs solutions aqueuses". Monographie de chimie minérale. Gauthier-Villars, Paris, 335 p.
- HARNED, H.S. et R. DAVIS, Jr. (1943)
"The ionization constant of carbonic acid in water and the solubility of carbon dioxide in water and aqueous salt solutions from 0 to 50°". Am. Chem. Soc. J., 65, 2030-2037.
- HARNED, H.S. et B.B. OWEN (1958)
"The physical chemistry of electrolytic solutions". 3rd edition, Reinhold Publishing Corp., New-York.
- HARNED, H.S. et S.R. SCHOLLES, Jr. (1941)
"The ionization constant of HCO_3^- from 0 to 50°". Am. Chem. Soc. J., 63, 1706-1709.
- HELGESON, H.C. (1969)
"Thermodynamics of hydrothermal systems at elevated temperatures and pressure". Am. Jour. Sci., 267, 729-804.
- JACOBSON, R.L. et D. LANGMUIR (1974)
"Dissociation constants of calcite and CaHCO_3^+ from 0 to 50°C". Geochim. Cosmochim. Acta, 38, 301-318.
- LAFON, G.M. (1969)
"Some quantitative aspects of the chemical evolution of the oceans". Ph. D. Thesis, Northwestern Univ., Evanston, Ill.
- MARSHALL, W.L. (1967)
"Aqueous systems at high temperature. XX. The dissociation constant and thermodynamic functions for magnesium sulfate to 200°". J. Phys. Chem., 71, 3584-3588.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES (SUITE)

MILLERO, F.S. (1972)

"The partial molal volumes of electrolytes in aqueous solutions". "Water and Aqueous solutions: structure, thermodynamics, and transport processes", R.A. Horne (ed.). Wiley-Interscience, New-York, p. 519-595.

OWEN, B.B. et S.R. BRINKLEY (1941)

"Calculation on the effect of pressure upon ionic equilibria in pure water and its salt solutions". Chem. Review, 29, 461-474.

REARDON, E.J. et D. LANGMUIR (1974)

"Thermodynamic properties of the ion pairs $MgCO_3^\circ$ and $CaCO_3^\circ$ from 10 to 50°C". Amer J. Sci., 274, 599-612.

SIEVER, R. (1962)

"Silica solubility, 0°-200°C, and the diagenesis of siliceous sediments". J. Geol., 70, 127-150.

SIEBERT, R.M. et P.B. HOSTETLER (1977a)

"The stability of the magnesium carbonate ion pair from 10° to 90°C". Am. J. Sci., 277, 716-734.

SIEBERT, R.M. et P.B. HOSTETLER (1977b)

"The stability of the magnesium bicarbonate ion pair from 10° to 90°C". Am. J. Sci., 277, 697-715.

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

"Stability constants of metal ion complexes". Special Publication No 17, The Chemical Society, London.

SILLEN, L.G. et A.E. MARTELL (1971)

"Stability constants of metal ion complexes". Special Publication No 25, The Chemical Society, London.

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

"Critical stability constants. Volume 4: Inorganic complexes". Plenum Press, New-York, 257 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". Water Quality Laboratory. Ralph M. Parsons Laboratory for Water Resources and Environmental Engineering Department of Civil Engineering, Massachusetts Institute of Technology. Technology Note No 18.

YEATTS, L.B. et W.L. MARSHALL (1969)

"Apparent invariance of activity coefficients of calcium sulfate at constant ionic strength and temperature in the system $CaSO_4 - Na_2SO_4 - NaNO_3 - H_2O$ to the critical temperature of water. Association equilibria". J. Phys. Chem., 73, 81-90.

ANNEXE 1

ANNEXE 1

| | Page |
|---|--------|
| Tableau A.1.1 Constantes d'équilibre (d'après Smith et Martell, 1976) | A.1.1 |
| Tableau A.1.2 Degrés de dissociation utilisés dans le modèle | A.1.4 |
| Tableau A.1.3 Enthalpie molale de formation \bar{H}_f° , volume molal partiel v° et compressibilité molale partielle k° pour différentes espèces chimiques (T = 25°C ; P = 1 atm ; I = 0)..... | A.1.5 |
| Tableau A.1.4 Quantités thermodynamiques permettant le calcul des constantes de dissociation à différentes températures (P = 1 atm ; I = 0) | A.1.11 |
| Tableau A.1.5 Quantités thermodynamiques permettant le calcul des constantes de dissociation à différentes pressions (T = 25°C ; I = 0) | A.1.16 |

Tableau A.1.1: Constantes d'équilibre (d'après Smith et Martell, 1976)

| REACTION | log K | T(°C) | I(m) |
|---|---------|-------|------|
| <u>acide - base</u> | | | |
| $H_2O = H^+ + OH^-$ | -14.00 | 25 | 0 |
| $H_2CO_3^* = HCO_3^- + H^+$ | - 6.352 | 25 | 0 |
| $HCO_3^- = CO_3^{2-} + H^+$ | -10.329 | 25 | 0 |
| $H_4SiO_4 = H_3SiO_4^- + H^+$ | - 9.86 | 25 | 0 |
| $H_3SiO_4^- = H_2SiO_4^{2-} + H^+$ | -13.1 | 25 | 0 |
| $H_2S = HS^- + H^+$ | - 7.02 | 25 | 0 |
| $HS^- = S^{2-} + H^+$ | -13.9 | 25 | 0 |
| <u>polymerisation</u> | | | |
| $2 H_2SiO_4^{2-} + 2 H^+ = H_6Si_2O_8^{2-}$ | 26.16 | 25 | 3.0 |
| $4 H_2SiO_4^{2-} + 4 H^+ = H_{12}Si_4O_{16}^{4-}$ | 55.9 | 25 | 0 |
| $4 H_2SiO_4^{2-} + 6 H^+ = H_{14}Si_4O_{16}^{2-}$ | 78.2 | 25 | 0 |
| <u>complexation</u> | | | |
| $Mg^{+2} + OH^- = MgOH^+$ | 2.58 | 25 | 0 |
| $Ca^{+2} + OH^- = CaOH^+$ | 1.3 | 25 | 0 |
| $Mn^{+2} + OH^- = MnOH^+$ | 3.4 | 25 | 0 |
| $Mn^{+2} + 3 OH^- = Mn(OH)_3^-$ | 7.7 | 25 | 0 |
| $Fe^{+2} + OH^- = FeOH^+$ | 4.5 | 25 | 0 |
| $Fe^{+2} + 2 OH^- = Fe(OH)_2^0$ | 7.4 | 25 | 0 |
| $Fe^{+2} + 3 OH^- = Fe(OH)_3^-$ | 10.0 | 25 | 0 |
| $Fe^{+2} + 4 OH^- = Fe(OH)_4^{2-}$ | 9.6 | 25 | 0 |
| $Fe^{+3} + OH^- = FeOH^{+2}$ | 11.81 | 25 | 0 |
| $Fe^{+3} + 2 OH^- = Fe(OH)_2^+$ | 22.3 | 25 | 0 |
| $Fe^{+3} + 4 OH^- = Fe(OH)_4^-$ | 34.4 | 25 | 0 |
| $Al^{+3} + OH^- = AlOH^{+2}$ | 9.01 | 25 | 0 |
| $Al^{+3} + 2 OH^- = Al(OH)_2^+$ | 18.7 | 25 | 0 |
| $Al^{+3} + 3 OH^- = Al(OH)_3^0$ | 27.0 | 25 | 0 |
| $Al^{+3} + 4 OH^- = Al(OH)_4^-$ | 33.0 | 25 | 0 |

Tableau A.1.1: Constantes d'équilibre (d'après Smith et Martell, 1976) (suite)

| REACTION | log K | T(°C) | I(m) |
|---|--------|-------|------|
| <u>complexation</u> | | | |
| $Mg^{+2} + CO_3^{-2} = MgCO_3^{\circ}$ | 2.88 | 25 | 0 |
| $Mg^{+2} + HCO_3^{-} = MgHCO_3^{+}$ | 0.95 | 25 | 0 |
| $Ca^{+2} + CO_3^{-2} = CaCO_3^{\circ}$ | 3.15 | 25 | 0 |
| $Ca^{+2} + HCO_3^{-} = CaHCO_3^{+}$ | 1.0 | 25 | 0 |
| $Mn^{+2} + HCO_3^{-} = MnHCO_3^{+}$ | 1.8 | 25 | 0 |
| $Mg^{+2} + H_2SiO_4^{-2} = MgH_2SiO_4^{\circ}$ | 4.17 | 25 | 1.0 |
| $Mg^{+2} + H_3SiO_4^{-} = MgH_3SiO_4^{+}$ | 0.64 | 25 | 1.0 |
| $Mg^{+2} + 2 H_3SiO_4^{-} = Mg(H_3SiO_4)_2^{\circ}$ | 3.82 | 25 | 1.0 |
| $Ca^{+2} + H_2SiO_4^{-2} = CaH_2SiO_4^{\circ}$ | 3.09 | 25 | 1.0 |
| $Ca^{+2} + H_3SiO_4^{-} = CaH_3SiO_4^{+}$ | 0.39 | 25 | 1.0 |
| $Ca^{+2} + 2 H_3SiO_4^{-} = Ca(H_3SiO_4)_2^{\circ}$ | 2.89 | 25 | 1.0 |
| $Fe^{+3} + H_3SiO_4^{-} = FeH_3SiO_4^{+2}$ | 8.9 | 25 | 0.1 |
| $Mg^{+2} + SO_4^{-2} = MgSO_4^{\circ}$ | 2.23 | 25 | 0 |
| $Ca^{+2} + SO_4^{-2} = CaSO_4^{\circ}$ | 2.31 | 25 | 0 |
| $Mn^{+2} + SO_4^{-2} = MnSO_4^{\circ}$ | 2.26 | 25 | 0 |
| $Fe^{+2} + SO_4^{-2} = FeSO_4^{\circ}$ | 2.2 | 25 | 0 |
| $Fe^{+3} + SO_4^{-2} = FeSO_4^{+}$ | 4.04 | 25 | 0 |
| $Mg^{+2} + Cl^{-} = MgCl^{+}$ | -1.0 | 25 | 3.0 |
| $Mn^{+2} + Cl^{-} = MnCl^{+}$ | 0.04 | 25 | 1.0 |
| $Fe^{+3} + Cl^{-} = FeCl^{+2}$ | 1.48 | 25 | 0 |
| $Fe^{+3} + 2 Cl^{-} = FeCl_2^{+}$ | 2.13 | 25 | 0 |
| $Fe^{+3} + 3 Cl^{-} = FeCl_3^{\circ}$ | -0.7 | 25 | 1.0 |
| <u>précipitation</u> | | | |
| $Mg(OH)_2(s) = Mg^{+2} + 2 OH^{-}$ | -11.15 | 25 | 0 |
| $Ca(OH)_2(s) = Ca^{+2} + 2 OH^{-}$ | - 5.19 | 25 | 0 |
| $Mn(OH)_2(s) = Mn^{+2} + 2 OH^{-}$ | -12.8 | 25 | 0 |
| $Fe(OH)_2(s) = Fe^{+2} + 2 OH^{-}$ | -15.1 | 25 | 0 |

Tableau A.1.2: Degrés de dissociation utilisés dans le modèle

acide carbonique

$$\alpha_{0,C} = [\text{H}_2\text{CO}_3^*] / C_T' = [\text{H}^+]^2 / D$$

$$\alpha_{1,C} = [\text{HCO}_3^-] / C_T' = K_{\text{H}_2\text{CO}_3} \cdot [\text{H}^+] / D$$

$$\alpha_{2,C} = [\text{CO}_3^{-2}] / C_T' = K_{\text{H}_2\text{CO}_3} \cdot K_{\text{HCO}_3} / D$$

$$\text{avec } D = [\text{H}^+]^2 + K_{\text{H}_2\text{CO}_3} \cdot [\text{H}^+] + K_{\text{H}_2\text{CO}_3} \cdot K_{\text{HCO}_3}$$

acide sulfhydrique

$$\alpha_{0,S} = [\text{H}_2\text{S}] / S_T' = [\text{H}^+]^2 / D$$

$$\alpha_{1,S} = [\text{HS}^-] / S_T' = K_{\text{H}_2\text{S}} \cdot [\text{H}^+] / D$$

$$\alpha_{2,S} = [\text{S}^{-2}] / S_T' = K_{\text{H}_2\text{S}} \cdot K_{\text{HS}} / D$$

$$\text{avec } D = [\text{H}^+]^2 + K_{\text{H}_2\text{S}} \cdot [\text{H}^+] + K_{\text{H}_2\text{S}} \cdot K_{\text{HS}}$$

acide silicique

$$\alpha_{0,Si} = [\text{H}_4\text{SiO}_4] / \text{Si}_T' = [\text{H}^+]^2 / D$$

$$\alpha_{1,Si} = [\text{H}_3\text{SiO}_4^-] / \text{Si}_T' = K_{\text{H}_4\text{SiO}_4} \cdot [\text{H}^+] / D$$

$$\alpha_{2,Si} = [\text{H}_2\text{SiO}_4^{-2}] / \text{Si}_T' = K_{\text{H}_4\text{SiO}_4} \cdot K_{\text{H}_3\text{SiO}_4} / D$$

$$\text{avec } D = [\text{H}^+]^2 + K_{\text{H}_4\text{SiO}_4} \cdot [\text{H}^+] + K_{\text{H}_4\text{SiO}_4} \cdot K_{\text{H}_3\text{SiO}_4}$$

Tableau A.1.1: Constantes d'équilibre (d'après Smith et Martell, 1976) (suite)

| REACTION | log K | T(°C) | I(m) |
|---|---------|-------|------|
| <u>précipitation</u> | | | |
| $\text{Fe}(\text{OH})_3(\text{s}) = \text{Fe}^{+3} + 3 \text{OH}^-$ | -38.8 | 25 | 0 |
| $\text{Al}(\text{OH})_3(\text{s}) = \text{Al}^{+3} + 3 \text{OH}^-$ | -33.5 | 25 | 0 |
| $\text{MgCO}_3(\text{s}) = \text{Mg}^{+2} + \text{CO}_3^{-2}$ (magnésite) | - 7.46 | 25 | 0 |
| $\text{CaCO}_3(\text{s}) = \text{Ca}^{+2} + \text{CO}_3^{-2}$ (calcite) | - 8.35 | 25 | 0 |
| $\text{MnCO}_3(\text{s}) = \text{Mn}^{+2} + \text{CO}_3^{-2}$ (rhodochrosite) | - 9.30 | 25 | 0 |
| $\text{FeCO}_3(\text{s}) = \text{Fe}^{+2} + \text{CO}_3^{-2}$ (sidérite) | -10.68 | 25 | 0 |
| $\text{SiO}_2(\text{s}) + 2 \text{H}_2\text{O} = \text{H}_4\text{SiO}_4$ (amorphe) | - 2.74 | 25 | 0 |
| $\text{MnS}(\text{s}) = \text{Mn}^{+2} + \text{S}^{-2}$ | -13.5 | 25 | 0 |
| $\text{FeS}(\text{s}) = \text{Fe}^{+2} + \text{S}^{-2}$ | -18.1 | 25 | 0 |
| $\text{CaSO}_4(\text{s}) = \text{Ca}^{+2} + \text{SO}_4^{-2}$ | - 4.27 | 25 | 0 |
| $\text{CaH}_2\text{SiO}_4(\text{s}) = \text{Ca}^{+2} + \text{H}_2\text{SiO}_4^{-2}$ | - 7.2 | 25 | 0 |
| <u>échange avec la phase gazeuse</u> | | | |
| $\text{CO}_2(\text{g}) + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_2\text{CO}_3^*$ | - 1.464 | 25 | 0 |
| $\text{H}_2\text{S}(\text{g}) = \text{H}_2\text{S}(\text{aq})$ | - 0.99 | 25 | 0 |

Tableau A.1.3: Enthalpie molale de formation H_f° , volume molal partiel v° et compressibilité molale partielle k° pour différentes espèces chimiques (T = 25°C; P = 1 atm; I = 0).

| Espèce | H_f° (kcal/mole) | v° (cm ³ /mole) | k° (cm ³ /mole-atm) x 10 ⁴ |
|--|--|------------------------------------|---|
| | | <u>Gaz</u> | |
| CO ₂ | - 94.05 (Berner, 1971) | 24 400 (Berner, 1971) | |
| H ₂ S | - 4.82 (Berner, 1971) | 24 400 (Berner, 1971) | |
| | | <u>Espèces neutres en solution</u> | |
| CO ₂ | - 98.69 (Berner, 1971) | | |
| H ₂ S | - 9.4 (Berner, 1971) | | |
| H ₂ CO ₃ | -167.0 (Berner, 1971) | | |
| H ₄ SiO ₄ | -348.5 (calculé de Siever, 1962) | 19.3 (calculé de Fournier, 1960) | 2 (Owen et Brinkley, 1941) |
| Fe(OH) ₂ [°] | -135.8 (Garrels et Christ, 1967) | | |
| Al(OH) ₃ [°] | | | |
| MgCO ₃ [°] | -271.13 (calculé de Siebert et Hostetler, 1977a) | | |
| CaCO ₃ [°] | -288.3 (calculé de Lafon, 1969) | | |
| MgH ₂ SiO ₄ [°] | | | |
| Mg(H ₃ SiO ₄) ₂ [°] | | | |
| CaH ₂ SiO ₄ [°] | | | |
| Ca(H ₃ SiO ₄) ₂ [°] | | | |

Tableau A.1.3: Enthalpie molale de formation \bar{H}_f° , volume molal partiel v° et compressibilité molale partielle k° pour différentes espèces chimiques (T = 25°C; P = 1 atm; I = 0). (SUITE)

| Espèce | \bar{H}_f° (kcal/mole) | v° (cm ³ /mole) | k° (cm ³ /mole-atm) x 10 ⁴ |
|----------------------------------|--|-----------------------------------|---|
| MgSO ₄ [°] | -324.4 (calculé de Marshall, 1967) | | |
| CaSO ₄ [°] | -344.9 (calculé de Yeatts et Marshall, 1969) | | |
| MnSO ₄ [°] | -268.1 (calculé de Smith et Martell, 1976) | | |
| FeSO ₄ [°] | -236.3 (calculé de Smith et Martell, 1976) | | |
| FeCl ₃ [°] | -121.2 (calculé de Helgeson, 1969) | | |
| <u>ions +1</u> | | | |
| H ⁺ | 0 | 0 | 0 |
| MgOH ⁺ | -164.3 (calculé de Helgeson, 1969) | | |
| CaOH ⁺ | -182.9 (calculé de Smith et Martell, 1976) | | |
| MnOH ⁺ | | | |
| FeOH ⁺ | - 78.7 (calculé de Helgeson, 1969) | | |
| Fe(OH) ₂ ⁺ | | | |
| Al(OH) ₂ ⁺ | | | |
| MgHCO ₃ ⁺ | -275.51 (calculé de Siebert et Hostetler, 1977b) | | |

Tableau A.1.3: Enthalpie molale de formation \bar{H}_f° , volume molal partiel v° et compressibilité molale partielle k° pour différentes espèces chimiques (T = 25°C; P = 1 atm; I = 0). (SUITE)

| Espèce | \bar{H}_f° (kcal/mole) | v° (cm ³ /mole) | k° (cm ³ /mole-atm) x 10 ⁴ |
|---|--|-----------------------------------|---|
| CaHCO ₃ ⁺ | -289.7 (calculé de Jacobson et Langmuir, 1974) | | |
| MnHCO ₃ ⁺ | | | |
| MgH ₃ SiO ₄ ⁺ | | | |
| CaH ₃ SiO ₄ ⁺ | | | |
| FeSO ₄ ⁺ | -222.3 (calculé de Smith et Martell, 1976) | | |
| MgCl ⁺ | | | |
| MnCl ⁺ | | | |
| FeCl ₂ ⁺ | - 83.5 (calculé de Helgeson, 1969) | | |
| | | <u>ions +2</u> | |
| Mg ⁺² | -111.52 (Berner, 1971) | -21.17 (Millero, 1972) | -83 (Owen et Brinkley, 1941) |
| Ca ⁺² | -129.91 (Berner, 1971) | -17.85 (Millero, 1972) | -71 (Owen et Brinkley, 1941) |
| Mn ⁺² | - 53.3 (Berner, 1971) | -17.7 (Millero, 1972) | |
| Fe ⁺² | - 21.0 (Berner, 1971) | -24.7 (Millero, 1972) | |
| FeOH ⁺² | - 67.4 (Berner, 1971) | | |
| AlOH ⁺² | -181 (calculé de Smith et Martell, 1976) | | |
| FeH ₃ SiO ₄ ⁺² | -350.9 (calculé de Smith et Martell, 1976) | | |

Tableau A.1.3: Enthalpie molale de formation \bar{H}_f° , volume molal partiel v° et compressibilité molale partielle k° pour différentes espèces chimiques (T = 25°C; P = 1 atm; I = 0). (SUITE)

| Espèce | \bar{H}_f° (kcal/mole) | v° (cm ³ /mole) | k° (cm ³ /mole-atm) x 10 ⁴ |
|---|--|-----------------------------------|---|
| FeCl ⁺² | - 42.9 (Berner, 1971) | | |
| | | <u>ions +3</u> | |
| Fe ⁺³ | - 11.4 (Berner, 1971) | -43.7 (Millero, 1972) | |
| Al ⁺³ | -125.4 (Berner, 1971) | -42.2 (Millero, 1972) | |
| | | <u>ions -1</u> | |
| OH ⁻ | - 54.96 (Berner, 1971) | - 4.04 (Millero, 1972) | -44 (Owen et Brinkley, 1941) |
| HCO ₃ ⁻ | -165.18 (Berner, 1971) | 23.4 (Millero, 1972) | 2 (Owen et Brinkley, 1941) |
| H ₃ SiO ₄ ⁻ | -343.5 (calculé de Smith et Martell, 1976) | | |
| Cl ⁻ | - 40.02 (Berner, 1971) | 17.83 (Millero, 1972) | - 8 (Owen et Brinkley, 1941) |
| HS ⁻ | - 4.22 (Berner, 1971) | | |
| Mn(OH) ₃ ⁻ | | | |
| Fe(OH) ₃ ⁻ | | | |
| Fe(OH) ₄ ⁻ | | | |
| Al(OH) ₄ ⁻ | -190.7 (calculé de Helgeson, 1969) | | |
| | | <u>ions -2</u> | |
| CO ₃ ⁻² | -161.63 (Berner, 1971) | - 4.3 (Millero, 1972) | -85 (Owen et Brinkley, 1941) |
| H ₂ SiO ₄ ⁻² | -333.5 (calculé de Smith et Martell, 1976) | | |

Tableau A.1.3: Enthalpie molale de formation \bar{H}_f° , volume molal partiel v° et compressibilité molale partielle k° pour différentes espèces chimiques ($T = 25^\circ\text{C}$; $P = 1 \text{ atm}$; $I = 0$). (SUITE)

| Espèce | \bar{H}_f° (kcal/mole) | v° (cm ³ /mole) | k° (cm ³ /mole-atm) x 10 ⁴ |
|---|---|-----------------------------------|---|
| S ⁻² | 7.8 (calculé de Smith et Martell, 1976) | - 8.2 (Millero, 1972) | |
| H ₆ Si ₂ O ₈ ⁻² | | | |
| H ₁₄ Si ₄ O ₁₆ ⁻² | -1354 (calculé de Smith et Martell, 1976) | | |
| Fe(OH) ₄ ⁻² | | | |
| SO ₄ ⁻² | -216.9 (Berner, 1971) | 13.98 (Millero, 1972) | - 70 (Owen et Brinkley, 1941) |
| | | <u>ions -4</u> | |
| H ₁₂ Si ₄ O ₁₆ ⁻⁴ | | | |
| | | <u>liquide</u> | |
| H ₂ O | - 68.32 (Berner, 1971) | 18.0 (Berner, 1971) | 8.22 (Owen et Brinkley, 1941) |
| | | <u>solides</u> | |
| Mg(OH) ₂ (s) | -221.2 (Berner, 1971) | 24.64 (Berner, 1971) | |
| Ca(OH) ₂ (s) | -235.61 (Berner, 1971) | 33.06 (Berner, 1971) | |
| Mn(OH) ₂ (s) | | 27.4 (Berner, 1971) | |
| Fe(OH) ₂ (s) | -135.8 (Berner, 1971) | 12.04 (CRC, 1970) | |
| Fe(OH) ₃ (s) | -197.0 (Berner, 1971) | 23.4 (Berner, 1971) | |
| Al(OH) ₃ (s) (amorphe) | -304.9 (Garrels et Christ, 1967) | 31.96 (Berner, 1971) | |

Tableau A.1.3: Enthalpie molale de formation \bar{H}_f° , volume molal partiel v° et compressibilité molale partielle k° pour différentes espèces chimiques ($T = 25^\circ\text{C}$; $P = 1 \text{ atm}$; $I = 0$). (SUITE)

| Espèce | \bar{H}_f° (kcal/mole) | v° (cm ³ /mole) | k° (cm ³ /mole-atm) x 10 ⁴ |
|-----------------------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|---|
| MgCO ₃ (s) | -266 (Berner, 1971) | 28.02 (Berner, 1971) | 1 (Owen et Brinkley, 1941) |
| CaCO ₃ (s) | -288.59 (Berner, 1971) | 36.94 (Berner, 1971) | 1 (Owen et Brinkley, 1941) |
| MnCO ₃ (s) | -212.4 (Berner, 1971) | 31.08 (Berner, 1971) | |
| FeCO ₃ (s) | -178.7 (Berner, 1971) | 29.38 (Berner, 1971) | |
| SiO ₂ (s) (amorphe) | -215.3 (calculé de Siever, 1962) | 27.41 (estimé) $\frac{a}{a}$ | |
| MnS(s) | - 49.0 (Berner, 1971) | 26.79 (estimé) $\frac{a}{a}$ | |
| FeS(s) | - 22.72 (Garrels et Christ, 1967) | 24.81 (estimé) $\frac{a}{a}$ | |
| CaSO ₄ (s) | -343.5 (Berner, 1971) | 45.94 (Berner, 1971) | |

a : Comme valeurs des volumes molals, on a choisi celles de la β -tridymite pour SiO₂(s) amorphe, de solides non identifiés mais de structure cristalline hexagonale pour MnS(s) et FeS(s); les valeurs sont obtenues de CRC (1970).

Tableau A.1.4: Quantités thermodynamiques permettant le calcul des constantes de dissociation à différentes températures (P = 1 atm; I = 0).

| REACTION | VARIABLE THERMODYNAMIQUE | RÉFÉRENCE |
|--|---|--------------------------|
| <u>acide-base</u> | | |
| $H_2O = H^+ + OH^-$ | $K(T) = 10^{-4470.99/T + 6.0785 - 0.01716T}$ | Harned et Owen (1958) |
| $H_2CO_3^* = HCO_3^- + H^+$ | $\Delta H_r^\circ(T) = 15\,576.6 - 0.149992T^2 \text{ (cal)}$ | Harned et Davis (1943) |
| $HCO_3^- = CO_3^{-2} + H^+$ | $\Delta H_r^\circ(T) = 13\,278.55 - 0.10884T^2 \text{ (cal)}$ | Harned et Scholes (1941) |
| $H_4SiO_4 = H_3SiO_4^- + H^+$ | $\Delta H_r^\circ(298.16^\circ K) = 6.3 \text{ kcal}$ | Busey et Mesmer (1977) |
| $H_3SiO_4^- = H_2SiO_4^{-2} + H^+$ | $\Delta H_r^\circ(298.16^\circ K) = 11.7 \text{ kcal}$ | Busey et Mesmer (1977) |
| $H_2S = HS^- + H^+$ | $\Delta H_r^\circ(298.16^\circ K) = 5.18 \text{ kcal}$ | calculé du tableau A.1.3 |
| $HS^- = S^{-2} + H^+$ | $\Delta H_r^\circ(298.16^\circ K) = 12.0 \text{ kcal}$ | calculé du tableau A.1.3 |
| <u>polymérisation</u> | | |
| $4 H_2SiO_4^{-2} + 6H^+ = H_{14}Si_4O_{16}^{-2}$ | $\Delta H_r^\circ(298.16^\circ K) = -20 \text{ kcal}$ | calculé du tableau A.1.3 |

Tableau A.1.4: Quantités thermodynamiques permettant le calcul des constantes de dissociation à différentes températures (P = 1 atm; I = 0). (SUITE)

| REACTION | VARIABLE THERMODYNAMIQUE | REFERENCE |
|---|--|-----------------------------|
| <u>complexation</u> | | |
| $Mg^{+2} + OH^{-} = MgOH^{+}$ | $\Delta H_r^{\circ}(298.16^{\circ}K) = 2.14 \text{ kcal}$ | calculé du tableau A.1.3 |
| $Ca^{+2} + OH^{-} = CaOH^{+}$ | $\Delta H_r^{\circ}(298.16^{\circ}K) = 2.0 \text{ kcal}$ | calculé du tableau A.1.3 |
| $Fe^{+2} + OH^{-} = FeOH^{+}$ | $\Delta H_r^{\circ}(298.16^{\circ}K) = -2.7 \text{ kcal}$ | calculé du tableau A.1.3 |
| $Fe^{+2} + 2 OH^{-} = Fe(OH)_2^{\circ}$ | $\Delta H_r^{\circ}(298.16^{\circ}K) = -4.88 \text{ kcal}$ | calculé du tableau A.1.3 |
| $Fe^{+3} + OH^{-} = FeOH^{+2}$ | $\Delta H_r^{\circ}(298.16^{\circ}K) = -1.04 \text{ kcal}$ | calculé du tableau A.1.3 |
| $Al^{+3} + OH^{-} = AlOH^{+2}$ | $\Delta H_r^{\circ}(298.16^{\circ}K) = -1 \text{ kcal}$ | calculé du tableau A.1.3 |
| $Al^{+3} + 4 OH^{-} = Al(OH)_4^{-}$ | $\Delta H_r^{\circ}(298.16^{\circ}K) = -10.3 \text{ kcal}$ | calculé du tableau A.1.3 |
| $Mg^{+2} + CO_3^{-2} = MgCO_3^{\circ}$ | $K(T) = 10^{-21.39 + 3265/T + 0.04467T}$ | Reardon et Langmuir (1974) |
| $Mg^{+2} + HCO_3^{-} = MgHCO_3^{+}$ | $\Delta H_r^{\circ}(298.16^{\circ}K) = 1.19 \text{ kcal}$ | calculé du tableau A.1.3 |
| $Ca^{+2} + CO_3^{-2} = CaCO_3^{\circ}$ | $K(T) = 10^{-27.393 + 4114/T + 0.05617T}$ | Reardon et Langmuir (1974) |
| $Ca^{+2} + HCO_3^{-} = CaHCO_3^{+}$ | $K(T) = 10^{2.95 - 0.0133T}$ | Jacobson et Langmuir (1974) |

Tableau A.1.4: Quantités thermodynamiques permettant le calcul des constantes de dissociation à différentes températures (P = 1 atm; I = 0). (SUITE)

| REACTION | VARIABLE THERMODYNAMIQUE | REFERENCE |
|---|---|---------------------------|
| $\text{Fe}^{+3} + \text{H}_3\text{SiO}_4^- = \text{FeH}_3\text{SiO}_4^{+2}$ | $\Delta H_r^\circ(298.16^\circ\text{K}) = 4 \text{ kcal}$ | calculé du tableau A.1.3 |
| $\text{Mg}^{+2} + \text{SO}_4^{-2} = \text{MgSO}_4^\circ$ | $K(T) = 10^{-4091.991 + 1762.8 \log T + 87514.4/T}$ $\cdot 10^{-2.191689T + 0.0010389T^2}$ | Marshall (1967) |
| $\text{Ca}^{+2} + \text{SO}_4^{-2} = \text{CaSO}_4^\circ$ | $K(T) = 10^{-3.53483 - 0.180124 \log T + 674.13/T}$ $\cdot 10^{+0.0125832T}$ | Yeatts et Marshall (1969) |
| $\text{Mn}^{+2} + \text{SO}_4^{-2} = \text{MnSO}_4^\circ$ | $\Delta H_r^\circ(298.16^\circ\text{K}) = 2.1 \text{ kcal}$ | calculé du tableau A.1.3 |
| $\text{Fe}^{+2} + \text{SO}_4^{-2} = \text{FeSO}_4^\circ$ | $\Delta H_r^\circ(298.16^\circ\text{K}) = 1.6 \text{ kcal}$ | calculé du tableau A.1.3 |
| $\text{Fe}^{+3} + \text{SO}_4^{-2} = \text{FeSO}_4^+$ | $\Delta H_r^\circ(298.16^\circ\text{K}) = 6 \text{ kcal}$ | calculé du tableau A.1.3 |
| $\text{Fe}^{+3} + \text{Cl}^- = \text{FeCl}^{+2}$ | $\Delta H_r^\circ(298.16^\circ\text{K}) = 8.5 \text{ kcal}$ | calculé du tableau A.1.3 |
| $\text{Fe}^{+3} + 2 \text{Cl}^- = \text{FeCl}_2^+$ | $\Delta H_r^\circ(298.16^\circ\text{K}) = 7.97 \text{ kcal}$ | calculé du tableau A.1.3 |
| $\text{Fe}^{+3} + 3 \text{Cl}^- = \text{FeCl}_3^\circ$ | $\Delta H_r^\circ(298.16^\circ\text{K}) = 10.29 \text{ kcal}$ | calculé du tableau A.1.3 |

Tableau A.1.4: Quantités thermodynamiques permettant le calcul des constantes de dissociation à différentes températures (P = 1 atm; I = 0). (SUITE)

| REACTION | VARIABLE THERMODYNAMIQUE | REFERENCE |
|---|---|--------------------------|
| <u>précipitation</u> | | |
| $\text{Mg(OH)}_2(\text{s}) = \text{Mg}^{+2} + 2 \text{OH}^-$ | $\Delta H_r^\circ(298.16^\circ\text{K}) = -0.24 \text{ kcal}$ | calculé du tableau A.1.3 |
| $\text{Ca(OH)}_2(\text{s}) = \text{Ca}^{+2} + 2 \text{OH}^-$ | $\Delta H_r^\circ(298.16^\circ\text{K}) = -4.27 \text{ kcal}$ | calculé du tableau A.1.3 |
| $\text{Fe(OH)}_2(\text{s}) = \text{Fe}^{+2} + 2 \text{OH}^-$ | $\Delta H_r^\circ(298.16^\circ\text{K}) = 4.83 \text{ kcal}$ | calculé du tableau A.1.3 |
| $\text{Fe(OH)}_3(\text{s}) = \text{Fe}^{+3} + 3 \text{OH}^-$ | $\Delta H_r^\circ(298.16^\circ\text{K}) = 20.7 \text{ kcal}$ | calculé du tableau A.1.3 |
| $\text{Al(OH)}_3(\text{s}) = \text{Al}^{+3} + 3 \text{OH}^-$ | $\Delta H_r^\circ(298.16^\circ\text{K}) = 14.62 \text{ kcal}$ | calculé du tableau A.1.3 |
| $\text{MgCO}_3(\text{s}) = \text{Mg}^{+2} + \text{CO}_3^{-2}$ | $\Delta H_r^\circ(298.16^\circ\text{K}) = -7.15 \text{ kcal}$ | calculé du tableau A.1.3 |
| $\text{CaCO}_3(\text{s}) = \text{Ca}^{+2} + \text{CO}_3^{-2}$ | $\Delta H_r^\circ(298.16^\circ\text{K}) = -2.95 \text{ kcal}$ | calculé du tableau A.1.3 |
| $\text{MnCO}_3(\text{s}) = \text{Mn}^{+2} + \text{CO}_3^{-2}$ | $\Delta H_r^\circ(298.16^\circ\text{K}) = -2.53 \text{ kcal}$ | calculé du tableau A.1.3 |
| $\text{FeCO}_3(\text{s}) = \text{Fe}^{+2} + \text{CO}_3^{-2}$ | $\Delta H_r^\circ(298.16^\circ\text{K}) = -3.93 \text{ kcal}$ | calculé du tableau A.1.3 |

Tableau A.1.4: Quantités thermodynamiques permettant le calcul des constantes de dissociation à différentes températures (P = 1 atm; I = 0). (SUITE)

| REACTION | VARIABLE THERMODYNAMIQUE | REFERENCE |
|--|---|--------------------------|
| $\text{SiO}_2(\text{s}) + 2 \text{H}_2\text{O} = \text{H}_4\text{SiO}_4$ | $\Delta H_r^\circ(298.16^\circ\text{K}) = 3.44 \text{ kcal}$ | calculé du tableau A.1.3 |
| $\text{MnS}(\text{s}) = \text{Mn}^{+2} + \text{S}^{-2}$ | $\Delta H_r^\circ(298.16^\circ\text{K}) = 3.50 \text{ kcal}$ | calculé du tableau A.1.3 |
| $\text{FeS}(\text{s}) = \text{Fe}^{+2} + \text{S}^{-2}$ | $\Delta H_r^\circ(298.16^\circ\text{K}) = 9.52 \text{ kcal}$ | calculé du tableau A.1.3 |
| <u>Solubilité de gaz</u> | | |
| $\text{CO}_2(\text{g}) + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_2\text{CO}_3^*$ | $\Delta H_r^\circ(T) = -10998.67 + 0.07031T^2 \text{ (cal)}$ | Harned et Davis (1943) |
| $\text{H}_2\text{S}(\text{g}) = \text{H}_2\text{S}(\text{aq})$ | $\Delta H_r^\circ(298.16^\circ\text{K}) = -4.82 \text{ kcal}$ | calculé du tableau A.1.3 |

Tableau A.1.5: Quantités thermodynamiques permettant le calcul des constantes de dissociation à différentes pressions (T = 25°C ; I = 0).

| REACTION | VARIABLE THERMODYNAMIQUE | REFERENCE |
|----------------------------------|--|--------------------------|
| <u>acide-base</u> | | |
| $H_2O = H^+ + OH^-$ | $\Delta V_r^\circ = -23.4 \text{ cc/mole}$ | Owen et Brinkley (1941) |
| | $\Delta k_r^\circ = -52 \times 10^{-4} \text{ cc/mole-atm.}$ | Owen et Brinkley (1941) |
| $H_2CO_3^* = HCO_3^- + H^+$ | $\Delta V_r^\circ = -29 \text{ cc/mole}$ | Owen et Brinkley (1941) |
| | $\Delta k_r^\circ = 0 \text{ cc/mole-atm.}$ | Owen et Brinkley (1941) |
| $HCO_3^- = CO_3^{-2} + H^+$ | $\Delta V_r^\circ = -27.8 \text{ cc/mole}$ | Owen et Brinkley (1941) |
| | $\Delta k_r^\circ = -87 \times 10^{-4} \text{ cc/mole-atm.}$ | Owen et Brinkley |
| <u>précipitation</u> | | |
| $Mg(OH)_2(s) = Mg^{+2} + 2 OH^-$ | $\Delta V_r^\circ = -53.9 \text{ cc/mole}$ | calculé du tableau A.1.3 |
| $Ca(OH)_2(s) = Ca^{+2} + 2 OH^-$ | $\Delta V_r^\circ = -59.0 \text{ cc/mole}$ | calculé du tableau A.1.3 |

Tableau A.1.5: Quantités thermodynamiques permettant le calcul des constantes de dissociation à différentes pressions (T = 25°C ; I = 0). (SUITE)

| REACTION | VARIABLE THERMODYNAMIQUE | REFERENCE |
|---|--|--------------------------|
| $\text{Mn(OH)}_2(\text{s}) = \text{Mn}^{+2} + 2 \text{OH}^-$ | $\Delta V_r^\circ = -45.0 \text{ cc/mole}$ | calculé du tableau A.1.3 |
| $\text{Fe(OH)}_2(\text{s}) = \text{Fe}^{+2} + 2 \text{OH}^-$ | $\Delta V_r^\circ = -44.8 \text{ cc/mole}$ | calculé du tableau A.1.3 |
| $\text{Fe(OH)}_3(\text{s}) = \text{Fe}^{+3} + 3 \text{OH}^-$ | $\Delta V_r^\circ = -79.2 \text{ cc/mole}$ | calculé du tableau A.1.3 |
| $\text{Al(OH)}_3(\text{s}) = \text{Al}^{+3} + 3 \text{OH}^-$ | $\Delta V_r^\circ = -86.4 \text{ cc/mole}$ | calculé du tableau A.1.3 |
| $\text{MgCO}_3(\text{s}) = \text{Mg}^{+2} + \text{CO}_3^{-2}$ | $\Delta V_r^\circ = -53.5 \text{ cc/mole}$ | calculé du tableau A.1.3 |
| | $\Delta k_r^\circ = -169 \text{ cc/mole-atm.}$ | Owen et Brinkley (1941) |
| $\text{CaCO}_3(\text{s}) = \text{Ca}^{+2} + \text{CO}_3^{-2}$ | $\Delta V_r^\circ = -59.1 \text{ cc/mole}$ | calculé du tableau A.1.3 |
| | $\Delta k_r^\circ = -157 \text{ cc/mole-atm.}$ | Owen et Brinkley (1941) |

Tableau A.1.5: Quantités thermodynamiques permettant le calcul des constantes de dissociation à différentes pressions (T = 25°C ; I = 0). (SUITE)

| REACTION | VARIABLE THERMODYNAMIQUE | REFERENCE |
|-----------------------------------|--|---------------------------|
| $MnCO_3(s) = Mn^{+2} + CO_3^{-2}$ | $\Delta V_r^\circ = -53.1 \text{ cc/mole}$ | calculé du tableau A.1.3 |
| $FeCO_3(s) = Fe^{+2} + CO_3^{-2}$ | $\Delta V_r^\circ = -58.4 \text{ cc/mole}$ | calculé du tableau A.1.3 |
| $SiO_2(s) + 2 H_2O = H_4SiO_4$ | $\Delta V_r^\circ = -26.1 \text{ cc/mole}$ | calculé du tableau A.1.3 |
| $MnS(s) = Mn^{+2} + S^{-2}$ | $\Delta V_r^\circ = -52.7 \text{ cc/mole}$ | calculé du tableau A.1.3 |
| $FeS(s) = Fe^{+2} + S^{-2}$ | $\Delta V_r^\circ = -57.7 \text{ cc/mole}$ | calculé du tableau A.1.3 |
| $CaSO_4(s) = Ca^{+2} + SO_4^{-2}$ | $\Delta V_r^\circ = -49.3 \text{ cc/mole}$ | Owen et Brinkley (1941) |
| | $\Delta k_r^\circ = -142 \text{ cc/mole-atm.}$ | Owen et Brinkley (1941) |
| | <u>solubilité de gaz</u> | |
| $CO_2(g) + H_2O = H_2CO_3^*$ | $\Delta V_r^\circ = -35 \text{ cc/mole}$ | Enns <u>et al.</u> (1965) |

ANNEXE 2

ANNEXE 2

| | Page |
|--|-------|
| Tableau A.2.1 Appellation des constantes d'équilibre dans le modèle | A.2.1 |
| Tableau A.2.2 Appellation des espèces chimiques dans le modèle | A.2.4 |
| Lettre de transmission des résultats d'analyse | A.2.7 |

Tableau A.2.1: Appellation des constantes d'équilibre dans le modèle

| REACTION | APPELLATION DE LA CONSTANTE D'EQUILIBRE |
|---|---|
| <u>acide - base</u> | |
| $H_2O = H^+ + OH^-$ | XK (E) |
| $H_2CO_3^* = HCO_3^- + H^+$ | XK (1) |
| $HCO_3^- = CO_3^{-2} + H^+$ | XK (2) |
| $H_4SiO_4 = H_3SiO_4^- + H^+$ | XK (35) |
| $H_3SiO_4^- = H_2SiO_4^{-2} + H^+$ | XK (36) |
| $H_2S = HS^- + H^+$ | XK (3) |
| $HS^- = S^{-2} + H^+$ | XK (4) |
| <u>polymerisation</u> | |
| $2 H_2SiO_4^{-2} + 2 H^+ = H_6Si_2O_8^{-2}$ | XK (37) |
| $4 H_2SiO_4^{-2} + 4 H^+ = H_{12}Si_4O_{16}^{-4}$ | XK (38) |
| $4 H_2SiO_4^{-2} + 6 H^+ = H_{14}Si_4O_{16}^{-2}$ | XK (39) |
| <u>complexation</u> | |
| $Mg^{+2} + OH^- = MgOH^+$ | XK (5) |
| $Ca^{+2} + OH^- = CaOH^+$ | XK (6) |
| $Mn^{+2} + OH^- = MnOH^+$ | XK (7) |
| $Mn^{+2} + 3 OH^- = Mn(OH)_3^-$ | XK (8) |
| $Fe^{+2} + OH^- = FeOH^+$ | XK (9) |
| $Fe^{+2} + 2 OH^- = Fe(OH)_2^0$ | XK (10) |
| $Fe^{+2} + 3 OH^- = Fe(OH)_3^-$ | XK (11) |
| $Fe^{+2} + 4 OH^- = Fe(OH)_4^{-2}$ | XK (12) |
| $Fe^{+3} + OH^- = FeOH^{+2}$ | XK (13) |
| $Fe^{+3} + 2 OH^- = Fe(OH)_2^+$ | XK (14) |
| $Fe^{+3} + 4 OH^- = Fe(OH)_4^-$ | XK (15) |
| $Al^{+3} + OH^- = AlOH^{+2}$ | XK (16) |
| $Al^{+3} + 2 OH^- = Al(OH)_2^+$ | XK (17) |
| $Al^{+3} + 3 OH^- = Al(OH)_3^0$ | XK (18) |
| $Al^{+3} + 4 OH^- = Al(OH)_4^-$ | XK (19) |

Tableau A.2.1: Appellation des constantes d'équilibre dans le modèle (Suite)

| REACTION | APPELLATION DE LA CONSTANTE D'EQUILIBRE |
|---|---|
| <u>complexation</u> | |
| $Mg^{+2} + CO_3^{-2} = MgCO_3^{\circ}$ | XK (20) |
| $Mg^{+2} + HCO_3^{-} = MgHCO_3^{+}$ | XK (21) |
| $Ca^{+2} + CO_3^{-2} = CaCO_3^{\circ}$ | XK (22) |
| $Ca^{+2} + HCO_3^{-} = CaHCO_3^{+}$ | XK (23) |
| $Mn^{+2} + HCO_3^{-} = MnHCO_3^{+}$ | XK (24) |
| $Mg^{+2} + H_2SiO_4^{-2} = MgH_2SiO_4^{\circ}$ | XK (40) |
| $Mg^{+2} + H_3SiO_4^{-} = MgH_3SiO_4^{+}$ | XK (41) |
| $Mg^{+2} + 2 H_3SiO_4^{-} = Mg(H_3SiO_4)_2^{\circ}$ | XK (42) |
| $Ca^{+2} + H_2SiO_4^{-2} = CaH_2SiO_4^{\circ}$ | XK (43) |
| $Ca^{+2} + H_3SiO_4^{-} = CaH_3SiO_4^{+}$ | XK (44) |
| $Ca^{+2} + 2 H_3SiO_4^{-} = Ca(H_3SiO_4)_2^{\circ}$ | XK (45) |
| $Fe^{+3} + H_3SiO_4^{-} = FeH_3SiO_4^{+2}$ | XK (46) |
| $Mg^{+2} + SO_4^{-2} = MgSO_4^{\circ}$ | XK (25) |
| $Ca^{+2} + SO_4^{-2} = CaSO_4^{\circ}$ | XK (26) |
| $Mn^{+2} + SO_4^{-2} = MnSO_4^{\circ}$ | XK (27) |
| $Fe^{+2} + SO_4^{-2} = FeSO_4^{\circ}$ | XK (28) |
| $Fe^{+3} + SO_4^{-2} = FeSO_4^{+}$ | XK (29) |
| $Mg^{+2} + Cl^{-} = MgCl^{+}$ | XK (30) |
| $Mn^{+2} + Cl^{-} = MnCl^{+}$ | XK (31) |
| $Fe^{+3} + Cl^{-} = FeCl^{+2}$ | XK (32) |
| $Fe^{+3} + 2 Cl^{-} = FeCl_2^{+}$ | XK (33) |
| $Fe^{+3} + 3 Cl^{-} = FeCl_3^{\circ}$ | XK (34) |
| <u>précipitation</u> | |
| $Mg(OH)_2(s) = Mg^{+2} + 2 OH^{-}$ | XK (49) |
| $Ca(OH)_2(s) = Ca^{+2} + 2 OH^{-}$ | XK (50) |
| $Mn(OH)_2(s) = Mn^{+2} + 2 OH^{-}$ | XK (62) |
| $Fe(OH)_2(s) = Fe^{+2} + 2 OH^{-}$ | XK (51) |

Tableau A.2.1: Appellation des constantes d'équilibre dans le modèle
(Suite)

| REACTION | APPELLATION DE LA CONSTANTE D'EQUILIBRE |
|---|--|
| <u>précipitation</u> | |
| $\text{Fe}(\text{OH})_3(\text{s}) = \text{Fe}^{+3} + 3 \text{OH}^-$ | XK (52) |
| $\text{Al}(\text{OH})_3(\text{s}) = \text{Al}^{+3} + 3 \text{OH}^-$ | XK (53) |
| $\text{MgCO}_3(\text{s}) = \text{Mg}^{+2} + \text{CO}_3^{-2}$ (magnésite) | XK (54) |
| $\text{CaCO}_3(\text{s}) = \text{Ca}^{+2} + \text{CO}_3^{-2}$ (calcite) | XK (55) |
| $\text{MnCO}_3(\text{s}) = \text{Mn}^{+2} + \text{CO}_3^{-2}$ (rhodochrosite) | XK (56) |
| $\text{FeCO}_3(\text{s}) = \text{Fe}^{+2} + \text{CO}_3^{-2}$ (sidérite) | XK (57) |
| $\text{SiO}_2(\text{s}) + 2 \text{H}_2\text{O} = \text{H}_4\text{SiO}_4$ (amorphe) | XK (58) |
| $\text{MnS}(\text{s}) = \text{Mn}^{+2} + \text{S}^{-2}$ | XK (59) |
| $\text{FeS}(\text{s}) = \text{Fe}^{+2} + \text{S}^{-2}$ | XK (60) |
| $\text{CaSO}_4(\text{s}) = \text{Ca}^{+2} + \text{SO}_4^{-2}$ | XK (61) |
| $\text{CaH}_2\text{SiO}_4(\text{s}) = \text{Ca}^{+2} + \text{H}_2\text{SiO}_4^{-2}$ | XK (63) |
| <u>échange avec la phase gazeuse</u> | |
| $\text{CO}_2(\text{g}) + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_2\text{CO}_3^*$ | XK (47) |

Tableau A.2.2: Appellation des espèces chimiques dans le modèle.

| Espèce | Appellation | Espèce | Appellation | Espèce | Appellation |
|------------------------------------|--------------------|--|-------------|---|-------------|
| <u>Espèces neutres en solution</u> | | | | | |
| H ₂ S | SPROD (38) | CaCO ₃ [°] | SPROD (10) | MgSO ₄ [°] | SPROD (7) |
| H ₂ CO ₃ | SPROD (31) | MgH ₂ SiO ₄ [°] | SPROD (4) | CaSO ₄ [°] | SPROD (15) |
| H ₄ SiO ₄ | SPROD (33), X (13) | Mg(H ₃ SiO ₄) ₂ [°] | SPROD (6) | MnSO ₄ [°] | SPROD (24) |
| Fe(OH) ₂ [°] | SPROD (17) | CaH ₂ SiO ₄ [°] | SPROD (12) | FeSO ₄ [°] | SPROD (20) |
| Al(OH) ₃ [°] | SPROD (28) | Ca(H ₃ SiO ₄) ₂ [°] | SPROD (14) | FeCl ₃ [°] | SPROD (46) |
| MgCO ₃ [°] | SPROD (2) | | | | |
| <u>ions +1</u> | | | | | |
| H ⁺ | H , X (15) | Al(OH) ₂ ⁺ | SPROD (27) | CaH ₃ SiO ₄ ⁺ | SPROD (13) |
| MgOH ⁺ | SPROD (1) | MgHCO ₃ ⁺ | SPROD (3) | FeSO ₄ ⁺ | SPROD (43) |
| CaOH ⁺ | SPROD (9) | CaHCO ₃ ⁺ | SPROD (11) | MgCl ⁺ | SPROD (8) |
| MnOH ⁺ | SPROD (21) | MnHCO ₃ ⁺ | SPROD (23) | MnCl ⁺ | SPROD (25) |
| FeOH ⁺ | SPROD (16) | MgH ₃ SiO ₄ ⁺ | SPROD (5) | FeCl ₂ ⁺ | SPROD (45) |
| Fe(OH) ₂ ⁺ | SPROD (40) | Na ⁺ | X (12) | | |
| K ⁺ | X (16) | | | | |
| <u>ions +2</u> | | | | | |
| Mg ⁺² | X (7) | Fe ⁺² | X (4) | FeH ₃ SiO ₄ ⁺² | SPROD (42) |
| Ca ⁺² | X (6) | FeOH ⁺² | SPROD (39) | FeCl ⁺² | SPROD (44) |
| Mn ⁺² | X (3) | AlOH ⁺² | SPROD (26) | | |
| <u>ions +3</u> | | | | | |
| Fe ⁺³ | X (11) | Al ⁺³ | X (9) | | |

Tableau A.2.2: Appellation des espèces chimiques dans le modèle. (suite)

| Espèce | Appellation | Espèce | Appellation | Espèce | Appellation |
|---|-------------|---|-------------|-----------------------------------|-------------|
| <u>ions -1</u> | | | | | |
| OH ⁻ | OH , X (14) | Cl ⁻ | X (1) | Fe(OH) ₃ ⁻ | SPROD (18) |
| HCO ₃ ⁻ | SPROD (30) | HS ⁻ | SPROD (37) | Fe(OH) ₄ ⁻ | SPROD (41) |
| H ₃ SiO ₄ ⁻ | SPROD (32) | Mn(OH) ₃ ⁻ | SPROD (22) | Al(OH) ₄ ⁻ | SPROD (29) |
| <u>ions -2</u> | | | | | |
| CO ₃ ⁻² | X (5) | H ₆ Si ₂ O ₈ ⁻² | SPROD (34) | Fe(OH) ₄ ⁻² | SPROD (19) |
| H ₂ SiO ₄ ⁻² | X (8) | H ₁₄ Si ₄ O ₁₆ ⁻² | SPROD (36) | SO ₄ ⁻² | X (2) |
| S ⁻² | X (10) | | | | |
| <u>ions -4</u> | | | | | |
| H ₁₂ Si ₄ O ₁₆ ⁻⁴ | SPROD (35) | | | | |
| <u>solides</u> | | | | | |
| Mg(OH) ₂ (s) | QPREC (1) | Al(OH) ₃ (s) | QPREC (5) | SiO ₂ (s) | QPREC (10) |
| Ca(OH) ₂ (s) | QPREC (2) | (amorphe) | | (amorphe) | |
| Mn(OH) ₂ (s) | QPREC (14) | MgCO ₃ (s) | QPREC (6) | MnS(s) | QPREC (11) |
| Fe(OH) ₂ (s) | QPREC (3) | CaCO ₃ (s) | QPREC (7) | FeS(s) | QPREC (12) |
| Fe(OH) ₃ (s) | QPREC (4) | MnCO ₃ (s) | QPREC (8) | CaSO ₄ (s) | QPREC (13) |
| | | FeCO ₃ (s) | QPREC (9) | CaH ₂ SiO ₄ | QPREC (15) |

Tableau A.2.2: Appellation des espèces chimiques dans le modèle. (suite)

| Espèce | Appellation | Espèce | Appellation | Espèce | Appellation |
|-------------------------------|-------------|-----------------|-------------|----------------------|-------------|
| <u>concentrations totales</u> | | | | | |
| Cl _T | Y (1) | Ca _T | Y (6) | Fe(III) _T | Y (11) |
| SO ₄ _T | Y (2) | Mg _T | Y (7) | Na _T | Y (12) |
| Mn _T | Y (3) | Si _T | Y (8) | K _T | Y (16) |
| Fe(II) _T | Y (4) | Al _T | Y (9) | | |
| C _T | Y (5) | S _T | Y (10) | | |

LETTRE DE TRANSMISSION
DES RESULTATS D'ANALYSE

CORE LABORATORIES - CANADA, LTD.

1980-04-14



Societe Quebecoise D'Initiatives
Petrolieres
3340 De La Perade
Ste-Foy, Quebec
G1X 2L7

Attention: Mr. P. Houle

Great Plains NOEL Shell No. 1 Parke
Our File Number: 7013-8044

Gentlemen:

Subsurface water samples were collected from the subject well by a representative of Johnston Testers on 1980-02-06 and submitted to our Calgary laboratory for further analysis.

Subsequently we were requested to determine the gas-water ratio, the gas composition and the chemical analysis of the water as stated in your letter of 1980-02-07.

Two samples were received in Johnston Testers transfer chambers and one sample was received in a Schlumberger bottomhole sampler. The opening pressure on each chamber was determined, then the chamber pressure was increased to 34 474 kPa (gauge) by injecting mercury into the chamber. The purpose of the elevated pressure was to assure that any free gas in the chamber would be re-dissolved in the water. Now 150 mL was transferred at 34 474 kPa (gauge) to a windowed laboratory separator where the pressure was allowed to drop to 0 kPa (gauge), allowing the gas to come out of solution. This gas was quantified and an attempt was made to determine the gas composition. The volume of gas liberated was very small and we were unable to determine accurately the composition of the gas. The gas was predominantly nitrogen with a trace of carbon dioxide present. No hydrocarbon gases were detected. Air contamination was present.

The chemical analysis of the water and precipitated solids was performed on a separate 300 mL aliquot of sample, which was removed from the Johnston Testers chambers at 34 474 kPa (gauge) and allowed to flash into a

Societe Quebecoise D'Initiatives
Petrolieres

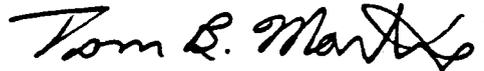
Great Plains NOEL Shell No. 1 Parke

plastic beaker at 0 kPa (gauge) and room temperature. The results of this portion of the study are reported under separate cover.

Thank you for the opportunity to perform this study for you. Should you have any questions concerning the data, please contact us.

Yours truly,

CORE LABORATORIES-CANADA LTD.



T. B. Martin

TBM:jf

ANNEXE 3
INFORMATIQUE

ANNEXE 3

| | Page |
|--|--------|
| A.3.1 Programmes | A.3.1 |
| A.3.2 Procédure d'entrée des données | A.3.12 |
| A.3.3 Données utilisées dans la simulation | A.3.16 |

A.3.1 Programmes

```

PROGRAM PARKE (INPUT,OUTPUT,TAPE1=INPUT,TAPE2=OUTPUT)          PARKE      1
IMPLICIT DOUBLE PRECISION (A-H,O-Z)                             PARKE      2
DIMENSION Y(17),XK(65),C1(8,65),X(17),GG(65),XPRCD(17),CXKE(8)  PARKE      3
+,NOMX(17),NOMY(17),NOMXK(195),SPROD(50),NOMSP(150),XTEMP(65),W(16) PARKE      4
DIMENSION KCARB(12),KSULFA1(6),KHYD2(12),KHYD3(8),KSULFU(8)    PARKE      5
DIMENSION SINI(16)                                              PARKE      6
DATA KCARB /1,4,5,3,4,6,7,56,57,55,54,2/                       PARKE      7
DATA KSULFA1 /1,1,2,6,61,0/                                     PARKE      8
DATA KHYD2 /2,4,14,3,4,6,7,62,51,50,49,2/                     PARKE      9
DATA KHYD3 /2,2,14,9,11,53,52,3/                               PARKE     10
DATA KZS /16/                                                  PARKE     11
DATA KSULFU /1,2,10,3,4,59,60,2/                               PARKE     12
DATA NOMX /4HCL.,4HSO4.,4HMN2.,4HFE2.,4HCO3.,4HCA.,4HMG.,4HSI., PARKE     13
+,4HAL.,4HS.,4HFE3.,4HNA.,4HH4SI,4H0H.,4HH.,4HK.../          PARKE     14
DATA NOMY /4HCLT.,4HSO4T,4HMN2T,4HFE2T,4HCO3T,4HCA., PARKE     15
+,4HMG.,4HSIT.,4HALT.,4HST.,4HFE3T,4HNAT.,4HH4SI,4H0H.,4HH., PARKE     16
+,4HKT.../                                                     PARKE     17
DATA NOMSP /4HMGOH,4H.,4H.,4HMGCO,4H3.,4H., PARKE     18
+,4HMGHC,4H03.,4H.,4HMGH2,4HSI04,4H., PARKE     19
+,4HMGH3,4HSI04,4H.,4HMGH6,4HSI20,4H8., PARKE     20
+,4HMGS0,4H4.,4H.,4HMGCL,4H.,4H., PARKE     21
+,4HCA0H,4H.,4H.,4HCACO,4H3.,4H., PARKE     22
+,4HCAHC,4H03.,4H.,4HCAH2,4HSI04,4H., PARKE     23
+,4HCAH3,4HSI04,4H.,4HCAH6,4HSI20,4H8., PARKE     24
+,4HCAS0,4H4.,4H.,4HFE20,4HH.,4H., PARKE     25
+,4HFE20,4HH2.,4H.,4HFE20,4HH3.,4H., PARKE     26
+,4HFE20,4HH4.,4H.,4HFE25,4H04.,4H., PARKE     27
+,4HMNOH,4H.,4H.,4HMNOH,4H3.,4H., PARKE     28
+,4HMNHC,4H03.,4H.,4HMNS0,4H4.,4H., PARKE     29
+,4HMNCL,4H.,4H.,4HAL0H,4H.,4H., PARKE     30
+,4HAL0H,4H2.,4H.,4HAL0H,4H3.,4H., PARKE     31
+,4HAL0H,4H4.,4H.,4HHCO3,4H.,4H., PARKE     32
+,4HH2CO,4H3.,4H.,4HH3SI,4H04.,4H., PARKE     33
DATA (NOMSP(I), I=97,138)                                     PARKE     34
+,4HH4SI,4H04.,4H.,4HH6SI,4H20B.,4H., PARKE     35
+,4HH12S,4HI401,4H6.,4HH14S,4HI401,4H6., PARKE     36
+,4HHS.,4H.,4H.,4HH2S.,4H.,4H., PARKE     37
+,4HFE30,4HH.,4H.,4HFE30,4HH2.,4H., PARKE     38
+,4HFE30,4HH4.,4H.,4HFE3H,4H3SI0,4H4., PARKE     39
+,4HFE3S,4H04.,4H.,4HFE3C,4HL.,4H., PARKE     40
+,4HFE3C,4HL2.,4H.,4HFE3C,4HL3.,4H., PARKE     41
DATA (NOMXK(I), I=1,78)                                       PARKE     42
+,4HKH2C,4H03.,4H.,4HKHCO,4H3.,4H., PARKE     43
+,4HKH2S,4H.,4H.,4HKHS.,4H.,4H., PARKE     44
+,4HKMGO,4HH.,4H.,4HKCA0,4HH.,4H., PARKE     45
+,4HKMNO,4HH.,4H.,4HKMNO,4HH3.,4H., PARKE     46
+,4HK2FE,4H0H.,4H.,4HK2FE,4H0H2.,4H., PARKE     47
+,4HK2FE,4H0H3.,4H.,4HK2FE,4H0H4.,4H., PARKE     48
+,4HK3FE,4H0H.,4H.,4HK3FE,4H0H2.,4H., PARKE     49
+,4HK3FE,4H0H4.,4H.,4HKALD,4HH.,4H., PARKE     50

```

| | | |
|---|-------|----|
| + 4HKALO,4HH2.,4H.....,4HKALO,4HH3.,4H....., | PARKE | 51 |
| + 4HKALO,4HH4.,4H.....,4HKMGC,4HO3.,4H....., | PARKE | 52 |
| + 4HKMGH,4HCO3.,4H.....,4HKCAC,4HO3.,4H....., | PARKE | 53 |
| + 4HKCAH,4HCO3.,4H.....,4HKMNH,4HCO3.,4H....., | PARKE | 54 |
| + 4HKMGS,4HO4.,4H.....,4HKCAS,4HO4.,4H...../ | PARKE | 55 |
| DATA (NOMXK(I), I=79,189) | PARKE | 56 |
| + /4HKMNS,4HO4.,4H.....,4HK2FE,4HSO4.,4H....., | PARKE | 57 |
| + 4HK3FE,4HSO4.,4H.....,4HKMGC,4HL....,4H....., | PARKE | 58 |
| + 4HKMNC,4HL....,4H.....,4HK3FE,4HCL....,4H....., | PARKE | 59 |
| + 4HK3FE,4HCL2.,4H.....,4HK3FE,4HCL3.,4H....., | PARKE | 60 |
| + 4HKH4S,4HI04.,4H.....,4HKH3S,4HI04.,4H....., | PARKE | 61 |
| + 4HKH6S,4HI208,4H.....,4HKH12,4HSI40,4H16., | PARKE | 62 |
| + 4HKH14,4HSI40,4H16.,4HKMGH,4H2SIO,4H4...., | PARKE | 63 |
| + 4HKMGH,4H3SIO,4H4....,4HKMGH,4H6S12,4HO8., | PARKE | 64 |
| + 4HKCAH,4H2SIO,4H4....,4HKCAH,4H3SIO,4H4...., | PARKE | 65 |
| + 4HKCAH,4H6S12,4HO8.,4HK3FE,4HH3S1,4HO4., | PARKE | 66 |
| + 4HKGH2,4HCO3.,4H.....,4HKGH2,4HS....,4H....., | PARKE | 67 |
| + 4HKSMG,4H0H2.,4H.....,4HKSCA,4H0H2.,4H....., | PARKE | 68 |
| + 4HKS2F,4HE0H2,4H.....,4HKS3F,4HE0H3,4H....., | PARKE | 69 |
| + 4HKSAL,4H0H3.,4H.....,4HKSMG,4HCO3.,4H....., | PARKE | 70 |
| + 4HKSCA,4HCO3.,4H.....,4HKS2M,4HNCO3,4H....., | PARKE | 71 |
| + 4HKS2F,4HECO3,4H.....,4HKSSI,4HO2....,4H....., | PARKE | 72 |
| + 4HKS2M,4HNS....,4H.....,4HKS2F,4HES....,4H....., | PARKE | 73 |
| + 4HKSCA,4HSO4.,4H.....,4HKS2M,4HNOH2,4H....., | PARKE | 74 |
| + 4HKCAH,4H2SIO,4H4..../ | PARKE | 75 |
| C | PARKE | 76 |
| C TC=TEMPERATURE EN DEGRES CELCIUS | PARKE | 77 |
| C PREC=PRECISION POUR L AJUSTEMENT DES VARIABLES | PARKE | 78 |
| C PH=MESURE DU PH | PARKE | 79 |
| C XP=PRESSION EN ATMOSPHERES | PARKE | 80 |
| C NX=NOMBRE DE VARIABLES A ESTIMER | PARKE | 81 |
| C X=VARIABLES A ESTIMER | PARKE | 82 |
| C NTOT=NOMBRE DES CONCENTRATION TOTALES | PARKE | 83 |
| C Y=CONCENTRATIONS TOTALES | PARKE | 84 |
| C NCTS=NOMBRE DE CONSTANTES D EQUILIBRE | PARKE | 85 |
| C XK=CONSTANTES D EQUILIBRE | PARKE | 86 |
| C C1=MATRICE DE COEFFICIENTS DE CORRECTION DES CONSTANTES D EQUILIBRE | PARKE | 87 |
| C FONCTION DE LA PRESSION ET DE LA TEMPERATURE | PARKE | 88 |
| C GG=COEFFICIENTS DE CORRECTION POUR LA FORCE IONIQUE | PARKE | 89 |
| C (GG =1 SI PAS DE CORRECTION) | PARKE | 90 |
| ?? | | |

| | | | |
|-----|--|-------|-----|
| C | | PARKE | 91 |
| C | | PARKE | 92 |
| C | LECTURE DES PARAMETRES DU PROGRAMME | PARKE | 93 |
| C | | PARKE | 94 |
| C | | PARKE | 95 |
| | READ (1,100) PH,XP,TC,PREC | PARKE | 96 |
| 100 | FORMAT (8D10.0) | PARKE | 97 |
| | WRITE (2,201) | PARKE | 98 |
| | WRITE (2,202) PH,TC,XP,PREC | PARKE | 99 |
| 202 | FORMAT (50X,*PH INITIAL=*,D13.6/50X,*TEMPERATURE CELCIUS=*,D13.6 | PARKE | 100 |
| | + /50X,*PRESSION EN ATM=*D13.6/50X*PRECISION DES CALCULS=*D13.6/) | PARKE | 101 |
| 200 | FORMAT (12D10.3) | PARKE | 102 |
| | READ (1,101) NX | PARKE | 103 |
| | READ (1,100) (X(I),I=1,NX) | PARKE | 104 |
| 300 | FORMAT (11D11.4) | PARKE | 105 |
| | WRITE (2,210) | PARKE | 106 |
| | WRITE (2,205) ((NOMX(I),X(I)),I=1,NX) | PARKE | 107 |
| 210 | FORMAT (//* VALEURS INITIALES DES IONS LIBRES (X)*//) | PARKE | 108 |
| 211 | FORMAT (//* VALEURS DES TOTAUX (Y)*//) | PARKE | 109 |
| 205 | FORMAT (6(5X,A4,*=*D11.5)/) | PARKE | 110 |
| | DO 5 I=1,NX | PARKE | 111 |
| | X(I)=EXPDOU(X(I)) | PARKE | 112 |
| | 5 CONTINUE | PARKE | 113 |
| | READ (1,101) NTOT | PARKE | 114 |
| 101 | FORMAT (15) | PARKE | 115 |
| | READ (1,100) (Y(I),I=1,NTOT) | PARKE | 116 |
| | WRITE (2,211) | PARKE | 117 |
| | WRITE (2,205) ((NOMY(I),Y(I)),I=1,NTOT) | PARKE | 118 |
| | DO 6 I=1,NTOT | PARKE | 119 |
| | Y(I)=EXPDOU(Y(I)) | PARKE | 120 |
| | 6 CONTINUE | PARKE | 121 |
| | READ (1,101) NCTS | PARKE | 122 |
| | READ (1,100) (XK(I),I=1,NCTS) | PARKE | 123 |
| | WRITE (2,203) | PARKE | 124 |
| 203 | FORMAT(*1*,47X,*CONSTANTES D EQUILIBRE INITIALES ET MODIFIEES*/ | PARKE | 125 |
| | + 45X,*SUITE A LA CORRECTION POUR LA PRESSION TEMPETARURE* | PARKE | 126 |
| | + /60X,*ET FORCE IONIQUE * | PARKE | 127 |
| | + /52X*(NOTATION EN LOGARITHME DE BASE 10)*/) | PARKE | 128 |
| | DO 7 I=1,NCTS | PARKE | 129 |
| | XK(I)=EXPDOU(XK(I)) | PARKE | 130 |
| | XTEMP(I)=XK(I) | PARKE | 131 |
| | 7 CONTINUE | PARKE | 132 |
| C | | PARKE | 133 |
| C | LECTURE DES COEFFICIENTS DE CORRECTION (TEMPERATURE ET PRESSION) | PARKE | 134 |
| C | | PARKE | 135 |
| | READ (1,100) CXKE | PARKE | 136 |
| | READ (1,100) ((C1(J,I),J=1,8),I=1,NCTS) | PARKE | 137 |

C
C
C
C
C

CALCUL DE LA FORCE IONIQUE

PH=-PH
 TK=TC+273.16
 XI=.5*(4.*(Y(2)+Y(6)+Y(7)+Y(4)+Y(3))+Y(1)+Y(11)+Y(12)+Y(16)+Y(5))
 11 CONTINUE
 NITER=0
 10 CONTINUE
 XI PR=XI
 D=.51*((XI**.5)/(1.+XI**.5)-0.2*XI)

C
C
C

CALCUL DES COEFFICIENTS D ACTIVITE (GAMMAS)

G1=10.**(-D)
 XKE=1.D-14
 CALL CORPT((1./G1**2.),XKE,TK,XP,CXKE)
 H=(10.**PH)/G1
 HI=H
 X(15)=HI
 G2=10.**(-4.*D)
 G3=10.**(-9.*D)
 G4=10.**(-16.*D)
 GG(30)=GG(31)=GG(34)=GG(37)=GG(39)=GG(40)=GG(41)=
 + GG(42)=GG(43)=GG(44)=GG(45)=GG(46)=GG(47)=GG(48)=GG(58)=1.
 GG(35)=1./G1
 GG(36)=G1/G2
 GG(5)=GG(6)=GG(7)=GG(9)=GG(23)=GG(24)=GG(21)=G2
 GG(8)=GG(10)=GG(11)=G2*G1**2.
 GG(12)=G1**4.
 GG(15)=GG(18)=GG(19)=G3*G1**3.
 GG(20)=GG(22)=GG(25)=GG(26)=GG(27)=GG(28)=G2**2.
 GG(54)=GG(55)=GG(56)=GG(57)=GG(59)=GG(60)=GG(61)=GG(63)=1./G2**2.
 GG(1)=GG(3)=1./G1**2.
 GG(29)=G3*G2/G1
 GG(32)=GG(13)=GG(16)=G3*G1/G2
 GG(33)=GG(17)=GG(14)=G3*G1
 GG(38)=G2/G4
 GG(49)=GG(2)=GG(4)=GG(50)=GG(51)=GG(62)=1./G2
 GG(52)=GG(53)=1./G3

PARKE 138
 PARKE 139
 PARKE 140
 PARKE 141
 PARKE 142
 PARKE 143
 PARKE 144
 PARKE 145
 PARKE 146
 PARKE 147
 PARKE 148
 PARKE 149
 PARKE 150
 PARKE 151
 PARKE 152
 PARKE 153
 PARKE 154
 PARKE 155
 PARKE 156
 PARKE 157
 PARKE 158
 PARKE 159
 PARKE 160
 PARKE 161
 PARKE 162
 PARKE 163
 PARKE 164
 PARKE 165
 PARKE 166
 PARKE 167
 PARKE 168
 PARKE 169
 PARKE 170
 PARKE 171
 PARKE 172
 PARKE 173
 PARKE 174
 PARKE 175
 PARKE 176
 PARKE 177
 PARKE 178
 PARKE 179

| | | | |
|---|--|-------|-----|
| C | | PARKE | 180 |
| C | CORRECTION DES CONSTANTES POUR TEMPERATURE ET PRESSION | PARKE | 181 |
| C | APRES REINITIALISATION | PARKE | 182 |
| C | | PARKE | 183 |
| | DO 61 I=1,NCTS | PARKE | 184 |
| | XK(I)=XTEMP(I) | PARKE | 185 |
| | 61 CONTINUE | PARKE | 186 |
| | DO 30 I=1,NCTS | PARKE | 187 |
| | CALL CORPT(GC(I),XK(I),TK,XP,C1(1,I)) | PARKE | 188 |
| | 30 CONTINUE | PARKE | 189 |
| | 201 FORMAT (1H147X,42(1H*)/48X,1H*,40X,1H*,/48X,1H*,* CALCUL DES PR* | PARKE | 190 |
| | + *ECIPITES CONSECUTIFS AUX * | PARKE | 191 |
| | + 1H*/48X,1H*,* CHANGEMENTS DE PRESSION ET* | PARKE | 192 |
| | + * TEMPERATURE *,1H*/48X,1H*,18X,*PAR*,19X,1H*/, | PARKE | 193 |
| | + 48X,1H*,13X,*ANDRE TESSIER *,13X,1H*/48X,1H*,13X,*DENIS LEBL* | PARKE | 194 |
| | + *ANC*14X,1H*/48X,1H*,12X,*J.P. VILLENEUVE*13X,1H*/48X | PARKE | 195 |
| | + 1H*,40X,1H*/48X,1H*,16X,*INRS-EAU*,16X,1H*/48X,42(1H*)//) | PARKE | 196 |
| | 71 CONTINUE | PARKE | 197 |
| | 102 FORMAT (//1X,11(3X,A4,4X)//) | PARKE | 198 |
| | IF (NITER.EQ.0) CALL OUTXK(NCTS,NOMXK,XTEMP,XK) | PARKE | 199 |
| C | | PARKE | 200 |
| C | CALCUL DES IONS LIBRES (X(I)) | PARKE | 201 |
| C | | PARKE | 202 |
| | NITER=NITER+1 | PARKE | 203 |
| | DO 45 I=1,NX | PARKE | 204 |
| | XPRCD(I)=X(I) | PARKE | 205 |
| | 45 CONTINUE | PARKE | 206 |
| | H=X(15) | PARKE | 207 |
| | OH=XKE/H | PARKE | 208 |
| | X(14)=OH | PARKE | 209 |
| | H2=H*H | PARKE | 210 |
| | H3=H2*H | PARKE | 211 |
| | H4=H3*H | PARKE | 212 |
| | H6=H3*H3 | PARKE | 213 |
| | OH2=OH*OH | PARKE | 214 |
| | OH3=OH2*OH | PARKE | 215 |
| | OH4=OH3*OH | PARKE | 216 |
| | DC=H2+XK(1)*H+XK(1)*XK(2) | PARKE | 217 |
| | DS=H2+XK(3)*H+XK(3)*XK(4) | PARKE | 218 |
| | DSI=H2+XK(35)*H+XK(35)*XK(36) | PARKE | 219 |
| | AOC=H2/DC | PARKE | 220 |
| | A1C=XK(1)*H/DC | PARKE | 221 |
| | A2C=XK(1)*XK(2)/DC | PARKE | 222 |
| | A1=A1C/A2C | PARKE | 223 |
| | A0=AOC/A2C | PARKE | 224 |
| | A0S=H2/DS | PARKE | 225 |
| | A1S=XK(3)*H/DS | PARKE | 226 |
| | A2S=XK(3)*XK(4)/DS | PARKE | 227 |
| | AS1=A1S/A2S | PARKE | 228 |
| | A0S1=A0S/A2S | PARKE | 229 |
| | A0S1=H2/DSI | PARKE | 230 |
| | A1S1=XK(35)*H/DSI | PARKE | 231 |
| | A2S1=XK(36)*XK(35)/DSI | PARKE | 232 |
| | A11=A1S1/A2S1 | PARKE | 233 |
| | A01=A0S1/A2S1 | PARKE | 234 |

| | | |
|--|-------|-----|
| A1I2=A1I*A1I | PARKE | 235 |
| W(9)=(1.+XK(16)*OH+XK(17)*OH2+XK(18)*OH3+XK(19)*OH4) | PARKE | 236 |
| X(9)=(Y(9))/W(9) | PARKE | 237 |
| W(10)=(1.+AS0+AS1) | PARKE | 238 |
| X(10)=(Y(10))/W(10) | PARKE | 239 |
| W(1)=(1.+XK(30)*X(7)+XK(31)*X(3)+XK(32)*X(11)+2.*XK(33)*X(11)* | PARKE | 240 |
| + X(1)+3.*XK(34)*X(11)*X(1)**2.) | PARKE | 241 |
| X(1)=Y(1)/W(1) | PARKE | 242 |
| W(2)=(1.+XK(25)*X(7)+XK(26)*X(6)+XK(27)*X(3)+XK(28)*X(4)+XK(29) | PARKE | 243 |
| + *X(11)) | PARKE | 244 |
| X(2)=(Y(2))/W(2) | PARKE | 245 |
| W(11)=(1.+XK(13)*OH+XK(14)*OH2+XK(15)*OH4+XK(46)*X(8)*A1I | PARKE | 246 |
| + XK(29)*X(2)+XK(32)*X(1)+XK(33)*X(1)**2.+XK(34)*X(1)**3.) | PARKE | 247 |
| X(11)=Y(11)/W(11) | PARKE | 248 |
| W(3)=(1.+XK(7)*OH+XK(8)*OH3+XK(24)*X(5)*A1+XK(27)*X(2)+XK(31)* | PARKE | 249 |
| + X(1)) | PARKE | 250 |
| X(3)=(Y(3))/W(3) | PARKE | 251 |
| W(4)=1.+XK(9)*OH+XK(10)*OH2+XK(11)*OH3+XK(12)*OH4+XK(28)*X(2) | PARKE | 252 |
| X(4)=(Y(4))/W(4) | PARKE | 253 |
| W(5)=1.+A1+AO+XK(20)*X(7)+XK(21)*X(7)*A1+XK(22)*X(6)+XK(23)*X(6)* | PARKE | 254 |
| + A1+XK(24)*X(3)*A1 | PARKE | 255 |
| X(5)=Y(5)/W(5) | PARKE | 256 |
| W(6)=1.+XK(6)*OH+XK(22)*X(5)+XK(23)*X(5)*A1+XK(43)*X(8)+ | PARKE | 257 |
| + XK(44)*X(8)*A1I+XK(45)*X(8)*X(8)*A1I2+XK(26)*X(2) | PARKE | 258 |
| X(6)=(Y(6))/W(6) | PARKE | 259 |
| W(7)=1.+XK(5)*OH+XK(20)*X(5)+XK(21)*X(5)*A1+XK(40)*X(8)+ | PARKE | 260 |
| + XK(41)*X(8)*A1I+XK(42)*X(8)*X(8)*A1I2+XK(25)*X(2)+XK(30)*X(1) | PARKE | 261 |
| X(7)=Y(7)/W(7) | PARKE | 262 |
| W(8)=1.+AOI+A1I+2.*XK(37)*X(8)*H2+4.*XK(38)*X(8)*X(8)*X(8)*H4+ | PARKE | 263 |
| + 4.*XK(39)*X(8)*X(8)*X(8)*H6+XK(40)*X(7)+XK(41)*X(7)*A1I | PARKE | 264 |
| + 2.*XK(42)*X(7)*X(8)*A1I2+XK(43)*X(6)+XK(44)*X(6)*A1I | PARKE | 265 |
| + 2.*XK(45)*X(6)*X(8)*A1I2+XK(46)*X(11)*A1I | PARKE | 266 |
| X(8)=Y(8)/W(8) | PARKE | 267 |
| U1=1.+XK(41)*X(7)*X(8)/XK(36)+XK(44)*X(6)*X(8)/XK(36) | PARKE | 268 |
| + 2.*XK(46)*X(11)*X(8) | PARKE | 269 |
| U5=X(5)*(XK(21)*X(7)+XK(23)*X(6)+XK(24)*X(3))/XK(2) | PARKE | 270 |
| U2=XKE*(XK(5)*X(7)+XK(6)*X(6)+XK(7)*X(3)+XK(9)*X(4)+2.*(XK(13)* | PARKE | 271 |
| + X(11)+XK(16)*X(9))/H2 | PARKE | 272 |
| U3=XKE**2.*(XK(14)*X(11)+XK(17)*X(9))/H3 | PARKE | 273 |
| U4=(XK(29)*X(11)*X(2)+XK(30)*X(7)*X(1)+XK(31)*X(3)* X(1) | PARKE | 274 |
| + XK(33)*X(11)*X(1)**2.+2.*(X(7)+X(6)+X(3)+X(4)+XK(32) | PARKE | 275 |
| + *X(11)*X(1))+3.*X(11)+3.*X(9)+X(12)+X(16))/H | PARKE | 276 |
| V1=X(5)*(2.+H/XK(2))*H | PARKE | 277 |
| V2=XKE+X(8)*H2/XK(36)+X(10)*H2/XK(4)+X(1)*H+2.*H*(X(8)+X(10)+X(2)) | PARKE | 278 |
| V3=(XKE**3.)*(XK(8)*X(3)+XK(11)*X(4))/H2 | PARKE | 279 |
| + XKE**4.*(XK(15)*X(11)+XK(19)*X(9)+2.*XK(12)*X(4))/H3 | PARKE | 280 |
| V4=2.*H3*XK(37)*X(8)**2.+2.*H6*H*XK(39)*X(8)**4. | PARKE | 281 |
| + 4.*H4*H*XK(38)*X(8)**4. | PARKE | 282 |
| W(15)=(V1+V2+V3+V4)/(U1+U2+U3+U4+U5) | PARKE | 283 |
| X(15)=W(15)**.5 | PARKE | 284 |
| PH=DLOG10(X(15)*G1) | PARKE | 285 |
| C | PARKE | 286 |
| C | PARKE | 287 |
| C | PARKE | 288 |
| C | PARKE | 289 |
| DO 121 I=1,NX | PARKE | 290 |
| IF (X(I)).LT.1.D-75) GO TO 121 | PARKE | 291 |
| IF (DABS((X(I)-XPRCD(I))/XPRCD(I)).GT.PREC)GO TO 71 | PARKE | 292 |
| 121 CONTINUE | PARKE | 293 |

C
C
C

CALCUL DES COMPLEXES SPROD

SPROD(1)=(XK(5)*OH*X(7))
 SPROD(2)=(XK(20)*X(7)*X(5))
 SPROD(3)=(XK(21)*X(7)*X(5)*A1)
 SPROD(4)=(XK(40)*X(7)*X(8))
 SPROD(5)=(XK(41)*X(7)*X(8)*A11)
 SPROD(6)=(XK(42)*X(7)*(X(8)**2.)*A11**2.)
 SPROD(7)=(XK(25)*X(7)*X(2))
 SPROD(8)=(XK(30)*X(7)*X(1))
 SPROD(9)=(XK(6)*X(6)*OH)
 SPROD(10)=(XK(22)*X(6)*X(5))
 SPROD(11)=(XK(23)*X(6)*X(5)*A1)
 SPROD(12)=(XK(43)*X(6)*X(8))
 SPROD(13)=(XK(44)*X(6)*X(8)*A11)
 SPROD(14)=(XK(45)*X(6)*(X(8)**2.)*A11**2.)
 SPROD(15)=(XK(26)*X(6)*X(2))
 SPROD(16)=(XK(9)*X(4)*OH)
 SPROD(17)=(XK(10)*X(4)*OH**2.)
 SPROD(18)=(XK(11)*X(4)*OH**3.)
 SPROD(19)=(XK(12)*X(4)*OH**4.)
 SPROD(20)=(XK(28)*X(4)*X(2))
 SPROD(21)=(XK(7)*X(3)*OH)
 SPROD(22)=(XK(8)*X(3)*OH**3.)
 SPROD(23)=(XK(24)*X(3)*X(5)*A1)
 SPROD(24)=(XK(27)*X(2)*X(3))
 SPROD(25)=(XK(31)*X(3)*X(1))
 SPROD(26)=(XK(16)*OH*X(9))
 SPROD(27)=(XK(17)*X(9)*OH**2.)
 SPROD(28)=(XK(18)*X(9)*OH**3.)
 SPROD(29)=(XK(19)*X(9)*OH4)
 SPROD(30)=(X(5)*A1)
 SPROD(31)=(X(5)*AD)
 SPROD(32)=(X(8)*A11)
 SPROD(33)=(X(8)*AD1)
 SPROD(34)=(XK(37)*(X(8)**2.)*H**2.)
 SPROD(35)=(XK(38)*(X(8)**4.)*H**4.)
 SPROD(36)=(XK(39)*(X(8)**4.)*H6)
 SPROD(37)=(X(10)*AS1)
 SPROD(38)=(X(10)*AS0)
 SPROD(39)=XK(13)*X(11)*OH
 SPROD(40)=XK(14)*X(11)*OH**2.
 SPROD(41)=XK(15)*X(11)*OH**4.
 SPROD(42)=XK(46)*X(11)*SPROD(32)
 SPROD(43)=XK(29)*X(11)*X(2)
 SPROD(44)=XK(32)*X(11)*X(1)
 SPROD(45)=XK(33)*X(11)*X(1)**2.
 SPROD(46)=XK(34)*X(11)*X(1)**3.
 X(13)=Y(13)=SPROD(33)
 Y(15)=X(15)

PARKE 294
 PARKE 295
 PARKE 296
 PARKE 297
 PARKE 298
 PARKE 299
 PARKE 300
 PARKE 301
 PARKE 302
 PARKE 303
 PARKE 304
 PARKE 305
 PARKE 306
 PARKE 307
 PARKE 308
 PARKE 309
 PARKE 310
 PARKE 311
 PARKE 312
 PARKE 313
 PARKE 314
 PARKE 315
 PARKE 316
 PARKE 317
 PARKE 318
 PARKE 319
 PARKE 320
 PARKE 321
 PARKE 322
 PARKE 323
 PARKE 324
 PARKE 325
 PARKE 326
 PARKE 327
 PARKE 328
 PARKE 329
 PARKE 330
 PARKE 331
 PARKE 332
 PARKE 333
 PARKE 334
 PARKE 335
 PARKE 336
 PARKE 337
 PARKE 338
 PARKE 339
 PARKE 340
 PARKE 341
 PARKE 342
 PARKE 343
 PARKE 344

C
C
C
C

CALCUL DE LA FORCE IONIQUE

XI=(Y(12)+Y(16)+X(1)+SPROD(30)+SPROD(32)+SPROD(1)+SPROD(9)+
 + SPROD(37)+SPROD(21)+SPROD(22)+SPROD(16)+SPROD(18)+SPROD(40)+
 + SPROD(41)+SPROD(28)+SPROD(29)+SPROD(3)+SPROD(11)+
 + SPROD(23)+SPROD(5)+SPROD(13)+SPROD(43)+SPROD(8)+
 + SPROD(25)+SPROD(45)+4.*(X(6)+X(7)+X(2)+X(5)+X(8)+X(10)+
 + SPROD(34)+SPROD(36)+SPROD(19)+SPROD(39)+SPROD(26)+
 + SPROD(42)+SPROD(44))/2.
 IF (XI.EQ.O.DO) GO TO 60
 IF (DABS((XI-XIPR)/XI).LT.PREC) GO TO 60
 GO TO 10
 60 CONTINUE

PARKE 345
 PARKE 346
 PARKE 347
 PARKE 348
 PARKE 349
 PARKE 350
 PARKE 351
 PARKE 352
 PARKE 353
 PARKE 354
 PARKE 355
 PARKE 356
 PARKE 357
 PARKE 358
 PARKE 359

| | | | |
|-----|--|-------|-----|
| C | | PARKE | 360 |
| C | | PARKE | 361 |
| C | | PARKE | 362 |
| | CALCUL DES PRECIPITES | PARKE | 363 |
| | Y(14)=OH | PARKE | 364 |
| | XMAXS=0.DO | PARKE | 365 |
| | CALL PRECI (X,XK,KZS,12,KCARB,1.DO,XMAXS,SINI) | PARKE | 366 |
| | CALL PRECI (X,XK,KZS,8,KSULFU,1.DO,XMAXS,SINI) | PARKE | 367 |
| | CALL PRECI (X,XK,KZS,8,KHYD3,3.DO,XMAXS,SINI) | PARKE | 368 |
| | CALL PRECI (X,XK,KZS,12,KHYD2,2.DO,XMAXS,SINI) | PARKE | 369 |
| | CALL PRECI (X,XK,KZS,6,KSULFA1,1.DO,XMAXS,SINI) | PARKE | 370 |
| | COMP=X(8)*AOI/XK(58) | PARKE | 371 |
| | KZS=10 | PARKE | 372 |
| | SINI(KZS)=COMP | PARKE | 373 |
| 66 | COMP=X(8)*X(6)/XK(63) | PARKE | 374 |
| | KZS=15 | PARKE | 375 |
| | SINI(KZS)=COMP | PARKE | 376 |
| 65 | CONTINUE | | |
| | | PARKE | 377 |
| C | | PARKE | 378 |
| C | | PARKE | 379 |
| C | | PARKE | 380 |
| | IMPRESSION DES RESULTATS FINAUX | PARKE | 381 |
| | WRITE (2,220) NITER,(-PH),XI | PARKE | 382 |
| | WRITE (2,221) | PARKE | 383 |
| | WRITE (2,205) ((NOMX(I),LOGDOU(X(I))),I=1,NX) | PARKE | 384 |
| | WRITE (2,211) | PARKE | 385 |
| | WRITE (2,205) ((NOMY(I),LOGDOU(Y(I))),I=1,NTOT) | PARKE | 386 |
| 220 | FORMAT (*1*,42X,10(1H-),*FIN DE L AJUSTEMENT*,10(1H-)/,52X, | PARKE | 387 |
| | + *APRES *14* ITERATIONS*/52X*LE PH EST *D11.5/,45X | PARKE | 388 |
| | + *LA FORCE IONIQUE EST DE *D11.5//) | PARKE | 389 |
| 221 | FORMAT (/* VALEURS FINALES DES IONS LIBRES (X)*/)) | PARKE | 390 |
| 222 | FORMAT (/* ETATS DE SATURATION*//) | PARKE | 391 |
| | WRITE (2,222) | PARKE | 392 |
| 206 | FORMAT (3(5X,A4,2A4,*=*,D10.4,2X)/) | PARKE | 393 |
| | LL=145 | PARKE | 394 |
| | DO 68 I=1,15,3 | PARKE | 395 |
| | L1=LL+2 | PARKE | 396 |
| | L2=L1+1 | PARKE | 397 |
| | L3=L2+2 | PARKE | 398 |
| | L4=L3+1 | PARKE | 399 |
| | L5=L4+2 | PARKE | 400 |
| | WRITE (2,206)(NOMXK(J1),J1=LL,L1),SINI(I),(NOMXK(J2),J2=L2 | PARKE | 401 |
| | + ,L3),SINI(I+1),(NOMXK(J3),J3=L4,L5),SINI(I+2) | PARKE | 402 |
| | LL=LL+9 | PARKE | 403 |
| 68 | CONTINUE | PARKE | 404 |
| | CALL OUTSP (SPROD,NOMSP,X,NOMY,Y) | PARKE | 405 |
| | STOP | | |
| | END | | |
| | | PARKE | 406 |
| | SUBROUTINE CORPT (G,XKE1,TK,XP,CC1) | PARKE | 407 |
| | IMPLICIT DOUBLE PRECISION (A-H,O-Z) | PARKE | 408 |
| | DIMENSION CC1(8) | PARKE | 409 |
| | XP1=XP-1. | PARKE | 410 |
| | XKE=CC1(1)+CC1(5)*DLOG(TK)+CC1(2)/TK+CC1(3)*TK+CC1(4)*TK**2. | PARKE | 411 |
| | X1KE1=(CC1(6)/TK)*(CC1(7)*XP1+CC1(8)*XP1*XP1) | PARKE | 412 |
| | XKE=XKE+X1KE1 | PARKE | 413 |
| | XKE1=(10.**XKE)*G*XKE1 | PARKE | 414 |
| | RETURN | PARKE | 415 |
| | END | | |

| | | |
|--|-------|-----|
| SUBROUTINE OUTXK(NCTS,NOMXK,XTEMP,XK) | PARKE | 416 |
| IMPLICIT DOUBLE PRECISION (A-H,O-Z) | PARKE | 417 |
| DIMENSION NOMXK(1),XTEMP(1),XK(1) | PARKE | 418 |
| DO 31 I=1,NCTS,3 | PARKE | 419 |
| 204 FORMAT (1X,3A4,D10.4,2X,D10.4) | PARKE | 420 |
| 205 FORMAT (*+,44X,3A4,D10.4,2X,D10.4) | PARKE | 421 |
| 206 FORMAT (*+,88X,3A4,D10.4,2X,D10.4) | PARKE | 422 |
| WRITE (2,204) | PARKE | 423 |
| K=(I-1)*3+1 | PARKE | 424 |
| K1=K+2 | PARKE | 425 |
| WRITE (2,204)(NOMXK(L),L=K,K1),LOGDOU(XTEMP(I)), | PARKE | 426 |
| + LOGDOU(XK(I)) | PARKE | 427 |
| IF (I+1.GT.NCTS) GO TO 31 | PARKE | 428 |
| K=K1+1 | PARKE | 429 |
| K1=K+2 | PARKE | 430 |
| WRITE (2,205)(NOMXK(L),L=K,K1),LOGDOU(XTEMP(I+1)), | PARKE | 431 |
| + LOGDOU(XK(I+1)) | PARKE | 432 |
| IF (I+2.GT.NCTS) GO TO 31 | PARKE | 433 |
| K=K1+1 | PARKE | 434 |
| K1=K+2 | PARKE | 435 |
| WRITE (2,206)(NOMXK(L),L=K,K1),LOGDOU(XTEMP(I+2)), | PARKE | 436 |
| + LOGDOU(XK(I+2)) | PARKE | 437 |
| 31 CONTINUE | PARKE | 438 |
| RETURN | PARKE | 439 |
| END | PARKE | 440 |
| | | |
| DOUBLE PRECISION FUNCTION EXPDOU(XXX) | PARKE | 441 |
| DOUBLE PRECISION XXX | PARKE | 442 |
| IF (XXX.LT.-150.DO) GO TO 10 | PARKE | 443 |
| EXPDOU=10.DO**XXX | PARKE | 444 |
| RETURN | PARKE | 445 |
| 10 EXPDOU=0.DO | PARKE | 446 |
| RETURN | PARKE | 447 |
| END | PARKE | 448 |
| | | |
| DOUBLE PRECISION FUNCTION LOGDOU(XXX) | PARKE | 449 |
| DOUBLE PRECISION XXX | PARKE | 450 |
| IF (XXX.LT.0.DO) GO TO 20 | PARKE | 451 |
| IF (XXX.EQ.0.DO) GO TO 10 | PARKE | 452 |
| LOGDOU=DMAX1(-290.DO,DLOG10(XXX)) | PARKE | 453 |
| RETURN | PARKE | 454 |
| 10 LOGDOU=-290.DO | PARKE | 455 |
| RETURN | PARKE | 456 |
| 20 WRITE (2,100) XXX | PARKE | 457 |
| 100 FORMAT (* LOG DE *D13.6* IMPOSSIBLE*/* LA FONCTION RETOURNE ZERO*) | PARKE | 458 |
| LOGDOU=0.DO | PARKE | 459 |
| RETURN | PARKE | 460 |
| END | PARKE | 461 |

| | | |
|---|-------|-----|
| SUBROUTINE PRECI (X,XK,KZS, JJ, KI, BB, XMAXS, SINI) | PARKE | 462 |
| IMPLICIT DOUBLE PRECISION (A-H, O-Z) | PARKE | 463 |
| DIMENSION KI(JJ), X(1), XK(1), SINI(1) | PARKE | 464 |
| KJ=KI(3) | PARKE | 465 |
| NC=KI(2) | PARKE | 466 |
| DO 5 J=1, NC | PARKE | 467 |
| L=KI(J+3+NC) | PARKE | 468 |
| K=KI(J+3) | PARKE | 469 |
| COMP=X(K)*(X(KJ)**BB)/XK(L) | PARKE | 470 |
| KZS=L-48 | PARKE | 471 |
| SINI(KZS)=COMP | PARKE | 472 |
| 5 CONTINUE | PARKE | 473 |
| RETURN | PARKE | 474 |
| END | PARKE | 475 |
| | | |
| SUBROUTINE OUTSP(SPROD, NOMSP, X, NOMY, Y) | PARKE | 476 |
| IMPLICIT DOUBLE PRECISION (A-H, O-Z) | PARKE | 477 |
| DIMENSION SPROD(1), X(1), Y(1), NOMY(1), INDSP(60), INDY(12) | PARKE | 478 |
| DIMENSION IND(30), IFORM(6), NOMSP(1) | PARKE | 479 |
| DATA INDY/7,6,4,3,9,5,8,10,11,1,2/ | PARKE | 480 |
| DATA INDSP /1,8,0,9,15,0,16,20,0,21,25,0,26,29,0,30,31, | PARKE | 481 |
| + 2,3,10,11,23,23,0,32,36,4,6,12,14,42,42,0,37,38,0, | PARKE | 482 |
| + 39,46,0,8,8,25,25,44,46,0,7,7,15,15,20,20,43,43,24,24,0/ | PARKE | 483 |
| DATA IF01, IF02, IF03 /4H38X ,4H70X ,4H102X/ | PARKE | 484 |
| DATA IFORM /4H(*+,4H ,4H3A4, ,4H*+, ,4HD13. ,4H6) / | PARKE | 485 |
| WRITE (2,207) | PARKE | 486 |
| 207 FORMAT (1H1,55X,*VERIFICATION DES TOTAUX*/50X*(NOTATION EN LOGAR* | PARKE | 487 |
| + *ITHME DE BASE 10)*) | PARKE | 488 |
| J=-1 | PARKE | 489 |
| 208 FORMAT (/1XA4,2X,*TOTAL=*D13.6/7X*SOMME=*D13.6) | PARKE | 490 |
| DO 50 I=1,11 | PARKE | 491 |
| 1 KI=0 | PARKE | 492 |
| 2 J=J+2 | PARKE | 493 |
| I1=INDSP(J) | PARKE | 494 |
| IF (I1.EQ.0) GO TO 10 | PARKE | 495 |
| I2=INDSP(J+1) | PARKE | 496 |
| DO 20 K=I1,I2 | PARKE | 497 |
| KI=KI+1 | PARKE | 498 |
| IND(KI)=K | PARKE | 499 |
| 20 CONTINUE | PARKE | 500 |
| 100 FORMAT (/) | PARKE | 501 |
| GO TO 2 | PARKE | 502 |
| 10 SOMSP=X(INDY(I)) | PARKE | 503 |
| DO 25 L=1,KI | PARKE | 504 |
| SOMSP=SOMSP+SPROD(IND(L)) | PARKE | 505 |
| 25 CONTINUE | PARKE | 506 |
| WRITE (2,208) NOMY(INDY(I)), LOGDOU(Y(INDY(I))), LOGDOU(SOMSP) | PARKE | 507 |
| DO 30 L=1,KI | PARKE | 508 |
| L1=MOD(L,3) | PARKE | 509 |
| IF (L1.EQ.1) WRITE (2,100) | PARKE | 510 |
| IF (L1.EQ.1) IFORM(2)=IF01 | PARKE | 511 |
| IF (L1.EQ.2) IFORM(2)=IF02 | PARKE | 512 |
| IF (L1.EQ.0) IFORM(2)=IF03 | PARKE | 513 |
| L2=IND(L) | PARKE | 514 |
| K1=(L2-1)*3+1 | PARKE | 515 |
| K2=K1+2 | PARKE | 516 |
| WRITE (2,IFORM) (NOMSP(LL),LL=K1,K2), LOGDOU(SPROD(L2)) | PARKE | 517 |
| 30 CONTINUE | PARKE | 518 |
| J=J-1 | PARKE | 519 |
| 50 CONTINUE | PARKE | 520 |
| RETURN | PARKE | 521 |
| END | PARKE | 522 |

A.3.2 Procédure d'entrée des données

Données du fichier d'entrée

| Jeux de cartes type | Format | Données |
|------------------------|----------|---|
| 1 | (4D10.0) | PH, XP, TC, PREC PH: valeur du pH XP: pression en atmosphères TC: température en degrés celsius PREC: précision désirée dans l'ajustement |
| 2 | (15) | NX NX: nombre de concentrations initiales d'ions libres à lire sur les cartes qui suivent (dans cet exemple NX = 16) |
| 3 | (8D10.0) | (X(I), I = 1, NX) X(I): concentrations des ions libres en notation de logarithme de base 10 L'ordre de lecture des concen- trations est le suivant: [Cl], [SO4], [Mn2], [Fe2], [CO3], [Ca], [Mg], [Si], [Al], [S], [Fe3], [Na], [H4SiO4], [OH], [H], [K]. |

Les concentrations nulles sont indiquées par le nombre -290. On n'a pas à spécifier les valeurs initiales des concentrations de H et OH car elles sont directement calculées à l'aide de la valeur initiale du PH.

| Jeux de cartes type | Format | Données |
|------------------------|----------|--|
| 4 | (I5) | NTOT NTOT: nombre de concentrations de totaux à lire sur les cartes qui suivent (dans cet exemple, NY = 16) |
| 5 | (8D10.0) | (Y(I), I = 1, NTOT) Y(I): concentrations des totaux en notation de logarithme de base 10. Les mêmes remarques que celles des cartes de type 3 s'appliquent ici. |
| 6 | (I5) | NCTS NCTS: nombre de constantes d'équilibre à lire dans les cartes qui suivent. |
| 7 | (8D10.0) | (XK(I), I = 1, NCTS) XK(I): Valeurs en notation de logarithme de base 10 des constantes d'équilibre |
| 8 | (8D10.0) | (CXKE(I), I = 1, 8) CXKE: coefficients de correction de la constante d'équilibre [H] [OH] pour tenir compte des conditions de pression et température particulières |

| Jeux de cartes type | Format | Données |
|------------------------|----------|---|
| 9 | (8D10.0) | <p data-bbox="816 468 1377 508">((C1(J, I), J = 1, 8), I = 1, NCTS)</p> <p data-bbox="816 516 1443 787">C1: matrice des coefficients de correction pour les constantes d'équilibre. Sur chaque carte on insère les coefficients pour une constante donnée (dans cet exemple, on aura NCTS = 63 cartes).</p> |

Les constantes d'équilibre seront modifiées dans CORPT à l'aide de ces coefficients pour tenir compte de la force ionique et des conditions de température et de pression.

P.S.: Dans la version actuelle du programme, il n'y a pas de contrôle sur la lecture de fin de fichier. Ceci est laissé à la discrétion de l'utilisateur qui pourra installer le contrôle propre à son installation. Pour ce faire, après la lecture de toutes les données sous la forme actuelle, on insérera un READ d'une variable bidon suivi du test de fin de fichier qui indiquera une mauvaise lecture des données dans le cas où le fichier d'entrée ne serait pas à sa fin.

A.3.3 Données utilisées dans la simulation

| | (10) | (20) | (30) | (40) | (50) | (60) | (70) |
|----------|----------|-----------|------------|-----------|--------|--------|--------|
| 6.7 | 200. | 31. | 1.00000- 5 | | | | |
| 16 | | | | | | | |
| -1.44 | -1.915 | -6.88 | -3.418 | -2.490 | -1.898 | -3.701 | -11.51 |
| -290. | -9.498 | -290. | -1.45 | -290. | -290. | -290. | -2.85 |
| 16 | | | | | | | |
| -1.44 | -1.83 | -4.81 | -5.13 | -2.592 | -1.82 | -3.43 | -3.78 |
| -290. | -4.57 | -290. | -1.45 | -290. | -290. | -290. | -2.85 |
| 63 | | | | | | | |
| -6.35 | -10.33 | -7.02 | -13.9 | 2.58 | 1.3 | 3.4 | 7.7 |
| 4.5 | 7.4 | 10. | 9.6 | 11.81 | 22.3 | 34.4 | 9.01 |
| 18.7 | 27. | 33. | 2.88 | .95 | 3.15 | 1. | 1.8 |
| 2.35 | 2.03 | 2.26 | 2.2 | 4.04 | -1. | .04 | 1.48 |
| 2.13 | -.7 | -9.86 | -13.1 | 26.16 | 55.9 | 78.2 | 4.17 |
| .64 | 3.82 | 3.09 | .39 | 2.89 | 8.9 | -1.464 | -.99 |
| -11.5 | -5.19 | -15.1 | -38.8 | -33.5 | -7.46 | -8.35 | -9.3 |
| -10.68 | -2.74 | -13.5 | -18.1 | -4.27 | -12.8 | -7.2 | |
| 20.0875 | -4470.99 | -.01706 | | | -.0053 | -23.4 | .0026 |
| 21.079 | -3386.2 | -.03261 | | | -.0053 | -29.0 | |
| 16.736 | -2886.64 | -.02366 | | | -.0053 | -27.8 | .00435 |
| 3.78 | -1126. | | | | | | |
| 8.749 | -2608.7 | | | | | | |
| 1.56 | -465.217 | | | | | | |
| 1.458 | -434.783 | | | | | | |
| 0. | | | | | | | |
| 0. | | | | | | | |
| 1.969 | -586.957 | | | | | | |
| -3.558 | 1060.87 | | | | | | |
| 0. | | | | | | | |
| 0. | | | | | | | |
| -.758 | 226.09 | | | | | | |
| 0. | | | | | | | |
| 0. | | | | | | | |
| -.729 | 217.39 | | | | | | |
| 0. | | | | | | | |
| 0. | | | | | | | |
| -7.51 | 2239.13 | | | | | | |
| -24.27 | 3265. | .04467 | | | | | |
| .868 | -258.7 | | | | | | |
| -30.54 | 4114. | .05617 | | | | | |
| 3.95 | | -.013248 | | | | | |
| 0. | | | | | | | |
| -4094.33 | 87514.4 | -2.191689 | .0010389 | 765.57 | | | |
| -5.56706 | 674.13 | .0125832 | | -.0782269 | | | |
| 1.531 | -456.52 | | | | | | |
| 1.167 | -347.83 | | | | | | |
| 4.375 | -1304.35 | | | | | | |
| 0. | | | | | | | |
| 0. | | | | | | | |
| 6.2 | -1847.83 | | | | | | |
| 5.81 | -1732.61 | | | | | | |
| 7.5 | -2236.96 | | | | | | |
| 5.01 | -1369.57 | | | | | | |
| 9.31 | -2543.48 | | | | | | |
| 0. | | | | | | | |
| 0. | | | | | | | |

| | (16) | (20) | (30) | (40) | (50) | (60) | (70) |
|----------|----------|-----------|------|----------|--------|-------|--------|
| -14.58 | 4347.83 | | | | | | |
| 0. | | | | | | | |
| 0. | | | | | | | |
| 0. | | | | | | | |
| 0. | | | | | | | |
| 0. | | | | | | | |
| 2.916 | -869.57 | | | | | | |
| -12.5765 | 2391.02 | .01528 | | | -.0053 | -35. | |
| -3.514 | 1047.83 | | | | | | |
| -.175 | 52.17 | | | | -.0053 | -53.9 | |
| -3.113 | 928.26 | | | | -.0053 | -59. | |
| 3.522 | -1050. | | | | -.0053 | -44.8 | |
| 15.093 | -4500. | | | | -.0053 | -79.2 | |
| 10.66 | -3178.3 | | | | -.0053 | -86.4 | |
| -5.213 | 1554.35 | | | | -.0053 | -53.5 | .00845 |
| -2.151 | 641.3 | | | | -.0053 | -59.1 | .00785 |
| -1.845 | 550. | | | | -.0053 | -53.1 | |
| -2.865 | 854.35 | | | | -.0053 | -58.4 | |
| 2.51 | -747.83 | | | | -.0053 | -26.1 | |
| 2.55 | -760.87 | | | | -.0053 | -52.7 | |
| 6.94 | -2069.57 | | | | -.0053 | -57.7 | |
| -128.937 | 3569.6 | -.0520925 | | 23.25525 | -.0053 | -49.3 | .0071 |
| 0. | | | | | -.0053 | -45. | |

ANNEXE 4

RESULTATS

ANNEXE 4

| | Page |
|-------------------|--------|
| P = 200 atm | A.4.1 |
| P = 180 atm | A.4.7 |
| P = 175 atm | A.4.13 |
| P = 150 atm | A.4.19 |
| P = 120 atm | A.4.25 |
| P = 80 atm | A.4.31 |
| P = 30 atm | A.4.37 |

P = 200 atm

```

*****
*
*   CALCUL DES PRECIPITES CONSOLIDES AUX
*   CHANGEMENTS DE PRESSION ET TEMPERATURE
*           PAR
*           ANDRE TESSIER
*           DENIS LEHLANC
*           J.P. VILLENEUVE
*
*           INRS-EAU
*
*****

```

```

PH INITIAL = .670000D+01
TEMPERATURE CELCIUS = .310000D+02
PRESSION EN ATM = .200000D+03
PRECISION DES CALCULS = .100000D-04

```

VALEURS INITIALES DES TONS LITRES (X)

| | | | | | |
|----------------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|--------------------|
| CL,, = .144000D+01 | SO4,, = .191500D+01 | MN2,, = .688000D+01 | FE2,, = .341800D+01 | CO3,, = .249000D+01 | CA,, = .189800D+01 |
| MG,, = .370100D+01 | SI,, = .115100D+02 | AL,, = .290000D+03 | S,, = .949800D+01 | FE3,, = .290000D+03 | NA,, = .145000D+01 |
| M4SI,, = .290000D+03 | OH,, = .290000D+03 | H,, = .290000D+03 | K,, = .285000D+01 | | |

VALEURS DES TOTAUX (Y)

| | | | | | |
|-----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|---------------------|
| CLT,, = .144000D+01 | SO4T,, = .183000D+01 | MN2T,, = .481000D+01 | FE2T,, = .513000D+01 | CO3T,, = .259200D+01 | CAT,, = .182000D+01 |
| MGT,, = .343000D+01 | SIT,, = .378000D+01 | ALT,, = .290000D+03 | ST,, = .457000D+01 | FE3T,, = .290000D+03 | NAT,, = .145000D+01 |
| M4SIT,, = .290000D+03 | OHT,, = .240000D+03 | H,, = .290000D+03 | KT,, = .285000D+01 | | |

CONSTANTES D'EQUILIBRE INITIALES ET MODIFIEES
 SUITE A LA CORRECTION POUR LA PRESSION TEMPERATURE
 ET FORCE IONIQUE
 (NOTATION EN LOGARITHME DE BASE 10)

| | | | | | | | | |
|----------------|------------|------------|----------------|------------|------------|----------------|------------|------------|
| KH2CO3..... | -.6350D+01 | -.5498D+01 | KHCO3..... | -.1033D+02 | -.9740D+01 | KH2S..... | -.7020D+01 | -.6718D+01 |
| KHS..... | -.1390D+02 | -.1328D+02 | KMGOH..... | .2580D+01 | .2163D+01 | KCAOH..... | .1300D+01 | .8614D+00 |
| KMNOH..... | .3400D+01 | .2953D+01 | KMNOH3..... | .7700D+01 | .7029D+01 | K2FEOH..... | .4500D+01 | .4092D+01 |
| K2FEOH2..... | .7400D+01 | .6659D+01 | K2FEOH3..... | .1000D+02 | .9329D+01 | K2FEOH4..... | .9600D+01 | .9153D+01 |
| K3FEOH..... | .1181D+02 | .1112D+02 | K3FEOH2..... | .2230D+02 | .2118D+02 | K3FEOH4..... | .3440D+02 | .3306D+02 |
| KALOH..... | .9010D+01 | .8325D+01 | KALOH2..... | .1870D+02 | .1758D+02 | KALOH3..... | .2700D+02 | .2566D+02 |
| KALOH4..... | .3300D+02 | .3151D+02 | KMGCO3..... | .2880D+01 | .2037D+01 | KMGHCO3..... | .9500D+00 | .5203D+00 |
| KCACO3..... | .3150D+01 | .2326D+01 | KCAHCO3..... | .1000D+01 | .4733D+00 | KMNHCO3..... | .1800D+01 | .1353D+01 |
| KMGSO4..... | .2350D+01 | .1526D+01 | KCASO4..... | .2030D+01 | .1165D+01 | KMNSO4..... | .2260D+01 | .1396D+01 |
| K2FESO4..... | .2200D+01 | .1329D+01 | K3FERO4..... | .4040D+01 | .2785D+01 | KMGCL..... | -.1000D+01 | -.1000D+01 |
| KMNCL..... | .4000D+01 | .4000D+01 | K3FECL..... | .1480D+01 | .9341D+00 | K3FECL2..... | .2130D+01 | .1126D+01 |
| K3FECL3..... | -.7000D+00 | -.5546D+00 | KH4SIO4..... | -.9860D+01 | -.9241D+01 | KH3SIO4..... | -.1310D+02 | -.1182D+02 |
| KH6SIO4..... | .2616D+02 | .2616D+02 | KH12SIO4..... | .5590D+02 | .5724D+02 | KH14SIO4..... | .7820D+02 | .7791D+02 |
| KMGH2SIO4..... | .4170D+01 | .4170D+01 | KMGH3SIO4..... | .6400D+00 | .6400D+00 | KMGH6SIO4..... | .3820D+01 | .3820D+01 |
| KCAH2SIO4..... | .3090D+01 | .3090D+01 | KCAH3SIO4..... | .3900D+00 | .3900D+00 | KCAH6SIO4..... | .2890D+01 | .2890D+01 |
| K3FESIO4..... | .8900D+01 | .8457D+01 | KGM2CO3..... | -.1464D+01 | -.1411D+01 | KGM2S..... | -.9900D+00 | -.1059D+01 |
| K9MGOH2..... | -.1150D+02 | -.1087D+02 | KSCAOH2..... | -.5190D+01 | -.4599D+01 | KS2FEOH2..... | -.1510D+02 | -.1443D+02 |
| KS3FEOH3..... | -.3880D+02 | -.3722D+02 | KSALOH3..... | -.3350D+02 | -.3198D+02 | KSMGCO3..... | -.7460D+01 | -.6489D+01 |
| KSCACO3..... | -.8350D+01 | -.7299D+01 | KS2MNC03..... | -.9300D+01 | -.8256D+01 | KS2FEC03..... | -.1068D+02 | -.9639D+01 |
| KSSIO2..... | -.2740D+01 | -.2598D+01 | KS2MNS..... | -.1350D+02 | -.1237D+02 | KS2FES..... | -.1810D+02 | -.1687D+02 |
| KSCASO4..... | -.4270D+01 | -.3292D+01 | KS2MNOH2..... | -.1280D+02 | -.1220D+02 | KCAH2SIO4..... | -.7200D+01 | -.6306D+01 |

-----FIN DE L AJUSTEMENT-----
 APRES 1102 ITERATIONS
 LF PH EST .669790+01
 LA FORCE IONIQUE EST DE .878490-01

VALEURS FINALES DES IONS LIBRES (X)

| | | | | | |
|-----------------|------------------|------------------|------------------|------------------|-----------------|
| CL.,=,144000+01 | SO4.,=,141240+01 | MN2.,=,496060+01 | FE2.,=,523830+01 | CU3.,=,587390+01 | CA.,=,189900+01 |
| MG.,=,359260+01 | SI.,=,116750+02 | AL.,=,290000+03 | S.,=,116520+02 | FE3.,=,290000+03 | NA.,=,145000+01 |
| M4SI=,378100+01 | OH.,=,691610+01 | H.,=,659020+01 | K.,=,285000+01 | | |

VALEURS DES TOTAUX (Y)

| | | | | | |
|------------------|------------------|------------------|-----------------|-----------------|------------------|
| CLT.,=,144000+01 | SO4T=,183000+01 | MN2T=,481000+01 | FE2T=,513000+01 | CU3T=,259200+01 | CAT.,=,182000+01 |
| MGY.,=,343000+01 | SIT.,=,378000+01 | ALY.,=,290000+03 | ST.,=,457000+01 | FE3T=,290000+03 | NAT.,=,145000+01 |
| M4SI=,378100+01 | OH.,=,691610+01 | H.,=,659020+01 | KT.,=,285000+01 | | |

ETATS DE SATURATION

| | | |
|-------------------------|--------------------------|--------------------------|
| K8MGOH2.....= .28920-06 | K8CANH2.....= .76710-11 | K82FEOH2.....= .23650-04 |
| K83FEOH3.....= 0. | K8ALOH3.....= 0. | K8MGO3.....= .11360-02 |
| K8CACO3.....= .36220+00 | K82MNC03.....= .28640-02 | K82FEC03.....= .36330-01 |
| K89IO2.....= .65630-01 | K82MNS.....= .62460-04 | K82FES.....= .10310+01 |
| K8CABO4.....= .32650+00 | K82MNOH2.....= .26350-06 | K8AH28IO4....= .58180-07 |

VERIFICATION DES TOTAUX
(NOTATION EN LOGARITHME DE BASE 10)

| | | | | |
|------|---------------------|-----------------------------|-----------------------------|----------------------------|
| MGT. | TOTAL = .343000D+01 | M80M..... = .632877D+01 | M6C03..... = .739638D+01 | M6MCO3..... = .576292D+01 |
| | SOMME = .343000D+01 | M6H28104..... = .110977D+02 | M6H38104..... = .938858D+01 | M6M681208... = .126449D+02 |
| | | M6804..... = .398558D+01 | M6CL..... = .603265D+01 | |
| CAT. | TOTAL = .182000D+01 | CADH..... = .791708D+01 | CAC03..... = .541362D+01 | CAMCO3..... = .411626D+01 |
| | SOMME = .182000D+01 | CAM28104..... = .104841D+02 | CAM38104..... = .794495D+01 | CAM681208... = .118809D+02 |
| | | CAS04..... = .261319D+01 | | |
| PE2T | TOTAL = .513000D+01 | FE20M..... = .805733D+01 | FE20M2..... = .123866D+02 | FE20M3..... = .166324D+02 |
| | SOMME = .513000D+01 | FE20M4..... = .237332D+02 | FE2804..... = .578842D+01 | |
| MN2T | TOTAL = .481000D+01 | MN0M..... = .890720D+01 | MN0M3..... = .186346D+02 | MNMCO3..... = .629832D+01 |
| | SOMME = .481000D+01 | MN804..... = .544399D+01 | MNCL..... = .636059D+01 | |
| ALT. | TOTAL = .290000D+03 | AL0M..... = .290000D+03 | AL0M2..... = .290000D+03 | AL0M3..... = .290000D+03 |
| | SOMME = .290000D+03 | AL0M4..... = .290000D+03 | | |
| COST | TOTAL = .259200D+01 | MCO3..... = .270719D+01 | M2CO3..... = .329066D+01 | M6CO3..... = .739638D+01 |
| | SOMME = .259200D+01 | M6MCO3..... = .576292D+01 | CAC03..... = .541362D+01 | CAMCO3..... = .411626D+01 |
| | | MNMCO3..... = .629832D+01 | | |

817, TOTAL = ,378000D+01
SOMME = ,378000D+01

M38104..... = ,643595D+01
M12814016... = ,158697D+02
MGH38104..... = ,938858D+01
CAM38104..... = ,794495D+01

M48104..... = ,378104D+01
M14814016... = ,832729D+01
MGH481208... = ,126445D+02
CAM481208... = ,118809D+02

M681208..... = ,103707D+02
MGH28104..... = ,110977D+02
CAM28104..... = ,104841D+02
FESH38104... = ,290000D+03

8T, TOTAL = ,457000D+01
SOMME = ,457000D+01

M8..... = ,494460D+01

M28..... = ,480813D+01

FEST TOTAL = ,290000D+03
SOMME = ,290000D+03

FES0M..... = ,290000D+03
FESH38104... = ,290000D+03
FESCL2..... = ,290000D+03

FES0M2..... = ,290000D+03
FES0M4..... = ,290000D+03
FESCL3..... = ,290000D+03

FES0M4..... = ,290000D+03
FESCL..... = ,290000D+03

CLT, TOTAL = ,144000D+01
SOMME = ,144000D+01

MGCL..... = ,603265D+01
FESCL2..... = ,290000D+03

MNCL..... = ,636059D+01
FESCL3..... = ,290000D+03

FESCL..... = ,290000D+03

8047 TOTAL = ,183000D+01
SOMME = ,183000D+01

MG804..... = ,394558D+01
FES804..... = ,290000D+03

CAB04..... = ,261315D+01
MNS04..... = ,544399D+01

FE2804..... = ,578842D+01

P = 180 atm

```

*****
*
* CALCUL DES PRECIPITES CONSECUTIFS AUX *
* CHANGEMENTS DE PRESSION ET TEMPERATURE *
* PAR *
* ANDRE TESSIER *
* DENIS LEBLANC *
* J.P. VILLENEUVE *
*
* TPRS=EAU *
*****

```

```

PM INITIAL= .67000D+01
TEMPERATURE CELCIUS= .31000D+02
PRESSION EN ATM= .19000D+03
PRECISION DES CALCULS= .10000D-04

```

VALEURS INITIALES DES TONS LITRES (X)

| | | | | | |
|-----------------|------------------|------------------|------------------|------------------|-----------------|
| CL.,=,14400D+01 | SO4.,=,19150D+01 | MN2.,=,68800D+01 | FE2.,=,34180D+01 | CO3.,=,24900D+01 | CA.,=,18980D+01 |
| MG.,=,37010D+01 | SI.,=,11510D+02 | AL.,=,29000D+03 | S.,=,94980D+01 | FE3.,=,29000D+03 | NA.,=,14500D+01 |
| M4SI=,29000D+03 | OH.,=,29000D+03 | H.,=,29000D+03 | K.,=,28500D+01 | | |

VALEURS DES TOTAUX (Y)

| | | | | | |
|------------------|------------------|------------------|-----------------|-----------------|------------------|
| CLT.,=,14400D+01 | SO4T=,18300D+01 | MN2T=,48100D+01 | FE2T=,51300D+01 | CO3T=,25920D+01 | CAT.,=,18200D+01 |
| MGT.,=,34300D+01 | SIT.,=,37800D+01 | ALT.,=,29000D+03 | ST.,=,45700D+01 | FE3T=,29000D+03 | NAT.,=,14500D+01 |
| M4SI=,29000D+03 | OH.,=,29000D+03 | H.,=,29000D+03 | KT.,=,28500D+01 | | |

CONSTANTES D'EQUILIBRE INITIALES ET MODIFIEES
 SUITE A LA CORRECTION POUR LA PRESSION TEMPERATURE
 ET FORCE IONIQUE
 (NOTATION EN LOGARITHME DE BASE 10)

| | | | | | | | | |
|---------------|------------|------------|---------------|------------|------------|----------------|------------|------------|
| KH2CO3..... | -.6350D+01 | -.6004D+01 | KHCO3..... | -.1033D+02 | -.9745D+01 | KH2S..... | -.7020D+01 | -.6718D+01 |
| KHS..... | -.1390D+02 | -.1328D+02 | KMGU4..... | .2580D+01 | .2163D+01 | KCAOH..... | .1300D+01 | .8814D+00 |
| KMNOH..... | .3400D+01 | .2953D+01 | KMNUH3..... | .7700D+01 | .7029D+01 | K2FEOH..... | .4500D+01 | .4092D+01 |
| K2FEOH2..... | .7400D+01 | .6659D+01 | K2FEOH3..... | .1000D+02 | .9329D+01 | K2FEOH4..... | .9600D+01 | .9153D+01 |
| K3FEOH..... | .1181D+02 | .1112D+02 | K3FEOH2..... | .2230D+02 | .2118D+02 | K3FEOH4..... | .3440D+02 | .3306D+02 |
| KALOH..... | .9010D+01 | .8325D+01 | KALUH2..... | .1870D+02 | .1758D+02 | KALOH3..... | .2700D+02 | .2566D+02 |
| KALUH4..... | .3300D+02 | .3151D+02 | KMGCO3..... | .2880D+01 | .2037D+01 | KMGHCO3..... | .9500D+00 | .5203D+00 |
| KCACO3..... | .3150D+01 | .2326D+01 | KCAHCO3..... | .1000D+01 | .4733D+00 | KMNHCO3..... | .1800D+01 | .1353D+01 |
| KMGSO4..... | .2350D+01 | .1526D+01 | KLASO4..... | .2030D+01 | .1165D+01 | KMNSO4..... | .2260D+01 | .1396D+01 |
| K2FESO4..... | .2200D+01 | .1329D+01 | K3FESO4..... | .4040D+01 | .2785D+01 | KMGCL..... | -.1000D+01 | -.1000D+01 |
| KMNCL..... | .4000D+01 | .4000D+01 | K3FELCL..... | .1480D+01 | .9341D+00 | K3FELCL2..... | .2130D+01 | .1126D+01 |
| K3FELCL3..... | -.7000D+00 | -.5546D+00 | KH4SIU4..... | -.9860D+01 | -.9241D+01 | KH3SIU4..... | -.1310D+02 | -.1182D+02 |
| KH6SI2O8..... | .2616D+02 | .2616D+02 | KH12SI4O16.. | .5590D+02 | .5724D+02 | KH14SI4O16.. | .7820D+02 | .7791D+02 |
| KMGH2SI04... | .4170D+01 | .4170D+01 | KMGH3SI04... | .6400D+00 | .6400D+00 | KMGH6SI2O8.. | .3820D+01 | .3820D+01 |
| KCAH2SI04... | .3090D+01 | .3090D+01 | KCAH3SI04... | .3900D+00 | .3900D+00 | KCAH6SI2O8.. | .2890D+01 | .2890D+01 |
| K3FEH3SI04.. | .8900D+01 | .8957D+01 | KGH2CO3..... | -.1464D+01 | -.1417D+01 | KGH2S..... | -.9900D+00 | -.1059D+01 |
| KSMGON2..... | -.1150D+02 | -.1088D+02 | KSCAON2..... | -.5190D+01 | -.4610D+01 | KS2FFOH2..... | -.1510D+02 | -.1444D+02 |
| K83FEOH3..... | -.3890D+02 | -.3723D+02 | KSALOH3..... | -.3350D+02 | -.3200D+02 | KSMGCO3..... | -.7460D+01 | -.6497D+01 |
| KSCACO3..... | -.8350D+01 | -.7309D+01 | KS2MNLCO3.... | -.9300D+01 | -.8268D+01 | KS2FELCO3..... | -.1068D+02 | -.9649D+01 |
| KSSIO2..... | -.2740D+01 | -.2603D+01 | K62MNS..... | -.1350D+02 | -.1238D+02 | KS2FES..... | -.1810D+02 | -.1688D+02 |
| KSCASO4..... | -.4270D+01 | -.3300D+01 | KS2MNUH2..... | -.1280D+02 | -.1220D+02 | KCAH2SIU4... | -.7200D+01 | -.6306D+01 |

-----FIN DE L AJUSTEMENT-----
 APRES 523 ITERATIONS
 LE PH EST ,670290+01
 LA FORCE IONIQUE EST DE ,878490-01

VALEURS FINALES DES IONS LIBRES (X)

| | | | | | |
|-----------------|------------------|------------------|------------------|------------------|-----------------|
| CL,,=,144000+01 | SO4,,=,191240+01 | MN2,,=,496060+01 | FE2,,=,523830+01 | CO3,,=,587350+01 | CA,,=,169900+01 |
| MG,,=,359260+01 | SI,,=,116650+02 | AL,,=,290000+03 | S,,=,116440+02 | FE3,,=,290000+03 | NA,,=,145000+01 |
| MUSI=,378110+01 | UM,,=,691500+01 | H,,=,659520+01 | K,,=,285000+01 | | |

VALEURS DES TOTAUX (Y)

| | | | | | |
|------------------|------------------|------------------|-----------------|-----------------|------------------|
| CLT,,=,144000+01 | SO4T=,163000+01 | MN2T=,481000+01 | FE2T=,513000+01 | CO3T=,299200+01 | CAT,,=,162000+01 |
| MGT,,=,343000+01 | SIT,,=,378000+01 | ALT,,=,290000+03 | ST,,=,457000+01 | FE3T=,290000+03 | NAT,,=,145000+01 |
| MUSI=,378110+01 | UM,,=,691500+01 | H,,=,659520+01 | KT,,=,285000+01 | | |

ETATS DE SATURATION

| | | |
|--------------------------|---------------------------|---------------------------|
| KSMGOM2,.....= .29700-06 | KSCAMH2,.....= .78930-11 | KSF2FOH2,.....= .24190-04 |
| KSF3FEOM3,.....= 0. | KSALOM3,.....= 0. | KSMGCCO3,.....= .11600-02 |
| KSCACU3,.....= .37080+00 | KS2MNC03,.....= .29280-02 | KSF2FCO3,.....= .37220-01 |
| KSSIO2,.....= .66320-01 | KS2MNS,.....= .64950-04 | KSF2FS,.....= .10740+01 |
| KSCASO4,.....= .33260+00 | KS2MNOH2,.....= .26960-06 | KCAH2STO4,....= .59520-07 |

VERIFICATION DES TOTAUX
(NOTATION EN LOGARITHME DE BASE 10)

| | | | | | | | |
|------|---------------------|---------------|--------------|---------------|--------------|----------------|--------------|
| MGT. | TOTAL = .343000D+01 | MGOM..... | -.63271D+01 | MGC03..... | -.73959D+01 | MGMCO3..... | -.57429D+01 |
| | SOMME = .343000D+01 | MGM28104..... | -.110878D+02 | MGM38104..... | -.938363D+01 | MGM681208..... | -.126346D+02 |
| | | MG804..... | -.394558D+01 | MGCL..... | -.603265D+01 | | |
| CAT. | TOTAL = .182000D+01 | CADM..... | -.791602D+01 | CAC03..... | -.541322D+01 | CAMC03..... | -.811628D+01 |
| | SOMME = .182000D+01 | CAM28104..... | -.104742D+02 | CAM38104..... | -.794000D+01 | CAM681208..... | -.116710D+02 |
| | | CAB04..... | -.261315D+01 | | | | |
| FERT | TOTAL = .513000D+01 | FE20M..... | -.604467D+01 | FE20H2..... | -.123843D+02 | FE20H3..... | -.166292D+02 |
| | SOMME = .513000D+01 | FE20H4..... | -.237289D+02 | FE2804..... | -.578842D+01 | | |
| MNZT | TOTAL = .481000D+01 | MNOM..... | -.690614D+01 | MNMH3..... | -.186514D+02 | MNMCO3..... | -.629834D+01 |
| | SOMME = .481000D+01 | MN804..... | -.544399D+01 | MNCL..... | -.636059D+01 | | |
| ALT. | TOTAL = .290000D+03 | ALOM..... | -.290000D+03 | ALOH2..... | -.290000D+03 | ALOH3..... | -.290000D+03 |
| | SOMME = .290000D+03 | ALOH4..... | -.290000D+03 | | | | |
| COST | TOTAL = .259200D+01 | HCO3..... | -.270720D+01 | H2CO3..... | -.329059D+01 | MGC03..... | -.73959D+01 |
| | SOMME = .259200D+01 | MGMCO3..... | -.576294D+01 | CAC03..... | -.541322D+01 | CAMCO3..... | -.411628D+01 |
| | | MNMC03..... | -.629834D+01 | | | | |

817, TOTAL# =,378000D+01
SOMME# =,378000D+01

M38104.....# =,643100D+01
M12814016...# =,158499D+02
MGH38104.....# =,938363D+01
CAM38104.....# =,794000D+01

M48104.....# =,378105D+01
M14814016...# =,831742D+01
MGH681208...# =,126346D+02
CAM681208...# =,118710D+02

M681208.....# =,103608D+02
MGH28104.....# =,110878D+02
CAM28104.....# =,104742D+02
FE3H38104...# =,290000D+03

81., TOTAL# =,457000D+01
SOMME# =,457000D+01

M8.....# =,494174D+01

M28.....# =,481023D+01

FE3T TOTAL# =,290000D+03
SOMME# =,290000D+03

FE3DM.....# =,290000D+03
FE3H38104...# =,290000D+03
FE3CL2.....# =,290000D+03

FE3DM2.....# =,290000D+03
FE3804.....# =,290000D+03
FE3CL3.....# =,290000D+03

FE3DM4.....# =,290000D+03
FE3CL.....# =,290000D+03

CLT, TOTAL# =,144000D+01
SOMME# =,144000D+01

MGCL.....# =,603265D+01
FE3CL2.....# =,290000D+03

MNCL.....# =,636059D+01
FE3CL3.....# =,290000D+03

FE3CL.....# =,290000D+03

804T TOTAL# =,183000D+01
SOMME# =,183000D+01

MG804.....# =,394558D+01
FE3804.....# =,290000D+03

CAS04.....# =,261315D+01
MNS04.....# =,544399D+01

FE2804.....# =,578842D+01

P = 175 atm

```

*****
*
*   CALCUL DES PRECIPITES CONSECUTIFS AUX
*   CHANGEMENTS DE PRESSION ET TEMPERATURE
*           PAR
*           ANDRE TESSIER
*           DENIS LEBLANC
*           J.P. VILLENEUVE
*
*           TNRS-EAU
*
*****

```

```

PM INITIAL= .670000D+01
TEMPERATURE CELCIUS= .310000D+02
PRESSION EN ATM= .175000D+03
PRECISION DES CALCULS= .100000D-04

```

VALEURS INITIALES DES TONS LIBRES (X)

| | | | | | |
|-------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|-----------------|
| CL.,=,14400D+01 | SO4.,=,19150D+01 | MN2.,=,68800D+01 | FE2.,=,34180D+01 | CU3.,=,24900D+01 | CA.,=,18980D+01 |
| MG.,=,37010D+01 | SI.,=,11510D+02 | AL.,=,29000D+03 | S.,=,94980D+01 | FE3.,=,29000D+03 | NA.,=,14500D+01 |
| M48I.,=,29000D+03 | OH.,=,29000D+03 | H.,=,29000D+03 | K.,=,28500D+01 | | |

VALEURS DES TOTAUX (Y)

| | | | | | |
|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|------------------|
| CLT.,=,14400D+01 | SO4T.,=,18300D+01 | MN2T.,=,48100D+01 | FE2T.,=,51300D+01 | CU3T.,=,25920D+01 | CAT.,=,18200D+01 |
| MGT.,=,34300D+01 | SIT.,=,37800D+01 | ALT.,=,29000D+03 | ST.,=,45700D+01 | FE3T.,=,29000D+03 | NAT.,=,14500D+01 |
| M48I.,=,29000D+03 | OH.,=,29000D+03 | H.,=,29000D+03 | KT.,=,28500D+01 | | |

CONSTANTES D EQUILIBRE INITIALES ET MODIFIEES
 SUITE A LA CORRECTION POUR LA PRESSION TEMPERATURE
 ET FORCE TONIQUE
 (NOTATION EN LOGARITHME DE BASE 10)

| | | | | | | | | |
|---------------|------------|------------|---------------|------------|------------|---------------|------------|------------|
| KH2CO3..... | -.6350D+01 | -.6011D+01 | KHCO3..... | -.1033D+02 | -.9752D+01 | KH2S..... | -.7020D+01 | -.6718D+01 |
| KHS..... | -.1390D+02 | -.1328D+02 | KMGUM..... | .2580D+01 | .2163D+01 | KCAUM..... | .1300D+01 | .8814D+00 |
| KMNOH..... | .3400D+01 | .2953D+01 | KMNOH3..... | .7700D+01 | .7029D+01 | K2FEOH..... | .4500D+01 | .4092D+01 |
| K2FEOH2..... | .7400D+01 | .6659D+01 | K2FEOH3..... | .1000D+02 | .9329D+01 | K2FEOH4..... | .9600D+01 | .9153D+01 |
| K3FEOH..... | .1181D+02 | .1112D+02 | K3FEOH2..... | .2230D+02 | .2118D+02 | K3FEOH4..... | .3440D+02 | .3306D+02 |
| KALOH..... | .9010D+01 | .8325D+01 | KALOH2..... | .1870D+02 | .1758D+02 | KALOH3..... | .2700D+02 | .2566D+02 |
| KALOH4..... | .3300D+02 | .3151D+02 | KMGCO3..... | .2880D+01 | .2037D+01 | KMGHCO3..... | .9500D+00 | .5203D+00 |
| KCACO3..... | .3150D+01 | .2326D+01 | KCAHCO3..... | .1000D+01 | .4733D+00 | KMNHCO3..... | .1800D+01 | .1353D+01 |
| KMGSO4..... | .2350D+01 | .1526D+01 | KCASO4..... | .2030D+01 | .1165D+01 | KMNSO4..... | .2260D+01 | .1396D+01 |
| K2FESO4..... | .2200D+01 | .1329D+01 | K3FESO4..... | .4040D+01 | .2785D+01 | KMGCL..... | -.1000D+01 | -.1000D+01 |
| KMNCL..... | .4000D-01 | .4000D-01 | K3FECL..... | .1480D+01 | .9341D+00 | K3FECL2..... | .2130D+01 | .1126D+01 |
| K3FECL3..... | -.7000D+00 | -.5546D+00 | KH48IU4..... | -.9860D+01 | -.9241D+01 | KH39IO4..... | -.1310D+02 | -.1162D+02 |
| KH68I2O8..... | .2616D+02 | .2616D+02 | KH128I4U16.. | .5590D+02 | .5724D+02 | KH148I4U16.. | .7820D+02 | .7791D+02 |
| KMGH2SIO4... | .4170D+01 | .4170D+01 | KMGH38IO4... | .6400D+00 | .6400D+00 | KMGH6SIO4... | .3820D+01 | .3820D+01 |
| KCAH2SIO4... | .3090D+01 | .3090D+01 | KCAH38IO4... | .3900D+00 | .3900D+00 | KCAH6SIO4... | .2890D+01 | .2890D+01 |
| K3FEM39IO4.. | .8900D+01 | .8957D+01 | KGH2CO3..... | -.1464D+01 | -.1426D+01 | KGH2S..... | -.9900D+00 | -.1059D+01 |
| K8MGOM2..... | -.1150D+02 | -.1089D+02 | KSCAOM2..... | -.5190D+01 | -.4625D+01 | K62FEUM2..... | -.1510D+02 | -.1445D+02 |
| K83FEOH3..... | -.3880D+02 | -.3726D+02 | K8ALOH3..... | -.3350D+02 | -.3202D+02 | KSMGCU3..... | -.7460D+01 | -.6511D+01 |
| KSCACO3..... | -.8350D+01 | -.7323D+01 | K82MNC03..... | -.9300D+01 | -.8281D+01 | K82FEC03..... | -.1068D+02 | -.9665D+01 |
| K88IO2..... | -.2740D+01 | -.2610D+01 | K82MNS..... | -.1350D+02 | -.1240D+02 | K82FES..... | -.1810D+02 | -.1689D+02 |
| KSCASO4..... | -.4270D+01 | -.3312D+01 | K82MNUH2..... | -.1280D+02 | -.1222D+02 | KCAH2SIO4... | -.7200D+01 | -.6306D+01 |

-----FIN DE L AJUSTEMENT-----
 APRES 1315 ITERATIONS
 LE PH EST ,67103D+01
 LA FORCE IONIQUE EST DE ,87849D-01

VALEURS FINALES DES IONS LIBRES (X)

| | | | | | |
|--------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|------------------|
| CL.,=-,14400D+01 | SO4.,=-,19124D+01 | MN2.,=-,49606D+01 | FE2.,=-,52383D+01 | CU3.,=-,58730D+01 | CA.,=-,18990D+01 |
| MG.,=-,35926D+01 | SI.,=-,11650D+02 | AL.,=-,29000D+03 | S.,=-,11632D+02 | FE3.,=-,29000D+03 | NA.,=-,14500D+01 |
| M4S1.,=-,37811D+01 | OH.,=-,69134D+01 | H.,=-,66026D+01 | K.,=-,28500D+01 | | |

VALEURS DES TOTAUX (Y)

| | | | | | |
|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|-------------------|
| CLT.,=-,14400D+01 | SO4T.,=-,18300D+01 | MN2T.,=-,48100D+01 | FF2T.,=-,51300D+01 | CU3T.,=-,25920D+01 | CAT.,=-,18200D+01 |
| MGT.,=-,34300D+01 | SIT.,=-,37800D+01 | ALT.,=-,29000D+03 | ST.,=-,45700D+01 | FE3T.,=-,29000D+03 | NAT.,=-,14500D+01 |
| M4S1.,=-,37811D+01 | OH.,=-,69134D+01 | H.,=-,66026D+01 | KT.,=-,28500D+01 | | |

ETATS DE SATURATION

| | | |
|-------------------------|--------------------------|--------------------------|
| KSMGOH2.....= ,3090D-06 | KSCAOH2.....= ,8238D-11 | KS2FEOM2.....= ,2503D-04 |
| K93FEOM3.....= 0. | K8ALOH3.....= 0. | KSMGCU3.....= ,1197D-02 |
| K8CACO3.....= ,3841D+00 | KS2MNC03.....= ,3027D-02 | KS2FEC03.....= ,7860D-01 |
| K8SIO2.....= ,6737D-01 | K82MNS.....= ,6887D-04 | KS2FES.....= ,1142D+01 |
| K8CASO4.....= ,3421D+00 | K82MNOH2.....= ,2790D-06 | KCAH2SIO4....= ,6160D-07 |

VERIFICATION DES TOTAUX
(NOTATION EN LOGARITHME DE BASE 10)

| | | | | |
|------|---------------------|-----------------------------|-----------------------------|------------------------------|
| MGT. | TOTALB =.343000D+01 | MGMH.....B =.032614D+01 | MGCO3.....B =.739944D+01 | MGMCO3.....B =.576297D+01 |
| | SOMMEB =.343000D+01 | MGM28104.....B =.110730D+02 | MGM38104.....B =.937621D+01 | MGM681208.....B =.126198D+02 |
| | | MG804.....B =.394558D+01 | MGCL.....B =.603265D+01 | |
| CAT. | TOTALB =.162000D+01 | CADH.....B =.791445D+01 | CACO3.....B =.541267D+01 | CAMCO3.....B =.411631D+01 |
| | SOMMEB =.162000D+01 | CAM28104.....B =.104593D+02 | CAM38104.....B =.793256D+01 | CAM681208.....B =.110562D+02 |
| | | CAB04.....B =.261315D+01 | | |
| FE2T | TOTALB =.513000D+01 | FE20H.....B =.604311D+01 | FE20H2.....B =.123812D+02 | FE20H3.....B =.166285D+02 |
| | SOMMEB =.513000D+01 | FE20M4.....B =.237226D+02 | FE2804.....B =.978842D+01 | |
| MN2T | TOTALB =.461000D+01 | MNOH.....B =.890457D+01 | MNOH3.....B =.186467D+02 | MNMCO3.....B =.629837D+01 |
| | SOMMEB =.461000D+01 | MN804.....B =.544399D+01 | MNCL.....B =.636059D+01 | |
| ALT. | TOTALB =.290000D+03 | ALOM.....B =.290000D+03 | ALOH2.....B =.290000D+03 | ALOM3.....B =.290000D+03 |
| | SOMMEB =.290000D+03 | ALOM4.....B =.290000D+03 | | |
| COST | TOTALB =.259200D+01 | MCO3.....B =.270723D+01 | MZCO3.....B =.329047D+01 | MGCO3.....B =.739544D+01 |
| | SOMMEB =.259200D+01 | MGMCO3.....B =.576297D+01 | CACO3.....B =.541267D+01 | CAMCO3.....B =.411631D+01 |
| | | MNMCO3.....B =.629837D+01 | | |

BIT. TOTAL = .378000D+01
SOMME = .378000D+01

M38I04..... = .642358D+01
M128I4016... = .158202D+02
MGH38I04.... = .937621D+01
CAN38I04.... = .793258D+01

M68I04..... = .378107D+01
M148I4016... = .830262D+01
MGH68I208... = .126198D+02
CAN68I208... = .118562D+02

M68I208..... = .103459D+02
MGH28I04.... = .110730D+02
CAN28I04.... = .104593D+02
FESH38I04... = .290000D+03

BT. TOTAL = .457000D+01
SOMME = .457000D+01

M8..... = .493748D+01

M28..... = .481341D+01

FEST TOTAL = .290000D+03
SOMME = .290000D+03

FES0H..... = .290000D+03
FESH38I08... = .290000D+03
FESCL2..... = .290000D+03

FES0M2..... = .290000D+03
FES804..... = .290000D+03
FESCL3..... = .290000D+03

FES0M4..... = .290000D+03
FESCL..... = .290000D+03

CLT. TOTAL = .144000D+01
SOMME = .144000D+01

MGCL..... = .603265D+01
FESCL2..... = .290000D+03

MNCL..... = .636059D+01
FESCL3..... = .290000D+03

FESCL..... = .290000D+03

BOAT TOTAL = .183000D+01
SOMME = .183000D+01

MG804..... = .394558D+01
FES804..... = .290000D+03

CAB04..... = .261315D+01
MN804..... = .544399D+01

FE2804..... = .978842D+01

P = 150 atm

```

*****
*
*   CALCUL DES PRECIPITES CONSECUTIFS AUX
*   CHANGEMENTS DE PRESSION ET TEMPERATURE
*           PAR
*           ANDRE TESSIER
*           DENTS LEBLANC
*           J.P. VILLENEUVE
*
*           TNRS-EAU
*
*****

```

```

PM INITIAL# ,670000D+01
TEMPERATURE CELCIUS# ,310000D+02
PRESSION EN ATM# ,150000D+03
PRECISION DES CALCULS# ,100000D-04

```

VALEURS INITIALES DES TONS LIBRES (X)

| | | | | | |
|--------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|------------------|
| CL,,#-,14400D+01 | SO4,,#-,19150D+01 | MN2,,#-,68800D+01 | FE2,,#-,34180D+01 | CO3,,#-,24900D+01 | CA,,#-,18980D+01 |
| MG,,#-,37010D+01 | BI,,#-,11510D+02 | AL,,#-,29000D+03 | S,,#-,94980D+01 | FE3,,#-,29000D+03 | NA,,#-,14500D+01 |
| H4SI,,#-,29000D+03 | OH,,#-,29000D+03 | H,,#-,29000D+03 | K,,#-,28500D+01 | | |

VALEURS DES TOTAUX (Y)

| | | | | | |
|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|-------------------|
| CLT,,#-,14400D+01 | SO4T,,#-,18300D+01 | MN2T,,#-,48100D+01 | FE2T,,#-,51300D+01 | CO3T,,#-,25920D+01 | CA1,,#-,18200D+01 |
| MGT,,#-,38300D+01 | SIT,,#-,37800D+01 | ALT,,#-,29000D+03 | ST,,#-,45700D+01 | FE3T,,#-,29000D+03 | NAT,,#-,14500D+01 |
| H4SI,,#-,29000D+03 | OH,,#-,29000D+03 | H,,#-,29000D+03 | KT,,#-,28500D+01 | | |

CONSTANTES D'EQUILIBRE INITIALES ET MODIFIEES
 SUITE A LA CORRECTION POUR LA PRESSION TEMPERATURE
 ET FORCE IONIQUE
 (NOTATION EN LOGARITHME DE BASE 10)

| | | | | | |
|-------------------------|------------|-------------------------|------------|-------------------------|------------|
| KH2CO3.....-.6350D+01 | -.6024D+01 | KHCU3.....-.1033D+02 | -.9763D+01 | KH2S.....-.7020D+01 | -.6718D+01 |
| KHS.....-.1390D+02 | -.1328D+02 | KMGU4......2580D+01 | .2163D+01 | KCAU4......1300D+01 | .8814D+00 |
| KMNO4......3400D+01 | .2453D+01 | KMNOH3......7700D+01 | .7029D+01 | K2FEOH......4500D+01 | .4092D+01 |
| K2FEOH2......7400D+01 | .6659D+01 | K2FEOH3......1000D+02 | .9329D+01 | K2FEOH4......9600D+01 | .9153D+01 |
| K3FEOH......1181D+02 | .1112D+02 | K3FEOH2......2230D+02 | .2118D+02 | K3FEOH4......3440D+02 | .3306D+02 |
| KALOH......9010D+01 | .8325D+01 | KALUH2......1870D+02 | .1758D+02 | KALUH3......2700D+02 | .2566D+02 |
| KALUH4......3300D+02 | .3151D+02 | KMGCO3......2880D+01 | .2037D+01 | KMGHCO3......9500D+00 | .5203D+00 |
| KCACO3......3150D+01 | .2326D+01 | KCAHCU3......1000D+01 | .4733D+00 | KMNHCU3......1800D+01 | .1353D+01 |
| KMGSO4......2350D+01 | .1526D+01 | KCASO4......2030D+01 | .1165D+01 | KMNSO4......2260D+01 | .1396D+01 |
| K2FESO4......2200D+01 | .1329D+01 | K3FES04......4040D+01 | .2785D+01 | KMGCL.....-.1000D+01 | -.1000D+01 |
| KMNCL......4000D+01 | .4000D+01 | K3FECL......1480D+01 | .9341D+00 | K3FECL2......2130D+01 | .1126D+01 |
| K3FECL3.....-.7000D+00 | -.5546D+00 | KH48IU4.....-.9860D+01 | -.9241D+01 | KH38IU4.....-.1310D+02 | -.1182D+02 |
| KH68I2O8......2616D+02 | .2616D+02 | KH129I4O16... .5590D+02 | .5724D+02 | KH148I4O16... .7820D+02 | .7791D+02 |
| KMGH28IU4... .4170D+01 | .4170D+01 | KMGH38IU4... .6400D+00 | .6400D+00 | KMGH68I2O8... .3820D+01 | .3820D+01 |
| KCAH28IU4... .3090D+01 | .3090D+01 | KCAH38IU4... .3900D+00 | .3900D+00 | KCAH68I2O8... .2890D+01 | .2890D+01 |
| K3FEH38IU4... .8900D+01 | .8957D+01 | KGH2CU3.....-.1464D+01 | -.1441D+01 | KGH2S.....-.9900D+00 | -.1059D+01 |
| KSMGOM2.....-.1150D+02 | -.1092D+02 | KSCAOM2.....-.5190D+01 | -.4651D+01 | KS2FEUH2.....-.1510D+02 | -.1447D+02 |
| KS3FEUH3.....-.3880D+02 | -.3729D+02 | KBALOM3.....-.3350D+02 | -.3206D+02 | KSMGCO3.....-.7460D+01 | -.6533D+01 |
| KSCACO3.....-.8350D+01 | -.7348D+01 | KS2MNCO3.....-.9300D+01 | -.8505D+01 | KS2FECO3.....-.1068D+02 | -.9690D+01 |
| K68IO2.....-.2740D+01 | -.2621D+01 | KS2MNS.....-.1350D+02 | -.1242D+02 | KS2FES.....-.1810D+02 | -.1692D+02 |
| KSCABU4.....-.4270D+01 | -.3333D+01 | KS2MNUH2.....-.1280D+02 | -.1224D+02 | KCAH28IU4...-.7200D+01 | -.6306D+01 |

-----FIN DE L AJUSTEMENT-----
 APRES LAII IIFMATIONS
 LE PH EST .672270+01
 LA FORCE IONIQUE EST DE .874490-01

VALEURS FINALES DES IONS LITRES (X)

| | | | | | |
|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|
| CL..E=,144000+01 | S04.E=,141240+01 | MN2.E=,496060+01 | FE2.E=,523840+01 | CU3.E=,587210+01 | CA..E=,189900+01 |
| MG..E=,359260+01 | SI..E=,116240+02 | AL..E=,290000+03 | S...E=,116130+02 | FE3.E=,290000+03 | NA..E=,145000+01 |
| MUS1E=,378110+01 | UM..E=,691090+01 | M...E=,661500+01 | K...E=,285000+01 | | |

VALEURS DES TOTAUX (Y)

| | | | | | |
|--------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|------------------|
| CLY.E=,144000+01 | S04Y.E=,183000+01 | MN2Y.E=,481000+01 | FE2Y.E=,513000+01 | CU3Y.E=,259200+01 | CAT.E=,182000+01 |
| MGY.E=,383000+01 | S1Y.E=,378000+01 | ALY.E=,290000+03 | ST..E=,457000+01 | FE3Y.E=,290000+03 | NAT.E=,145000+01 |
| MUS1Y.E=,378110+01 | UMY.E=,691090+01 | M...E=,661500+01 | KY..E=,285000+01 | | |

ETATS DE SATURATION

| | | |
|-------------------------|--------------------------|---------------------------|
| K8MG0M2.....E .3301D=06 | KSCA0M2.....E .8844D=11 | KS2FE0M2.....E .2650D=04 |
| K33FE0M3.....E0. | K6AL0M3.....E0. | K8MGC03.....E .1262D=02 |
| K5CAC03.....E .4073D+00 | K52MNC03.....E .3199D=02 | K52FEC03.....E .4101D=01 |
| K5S102.....E .6915D=01 | K52PHN5.....E .7594D=04 | K52FES.....E .1266D+01 |
| K6CAS04.....E .3586D+00 | K52MNM02.....E .2953D=06 | KCAM2S104.....E .6521D=07 |

VERIFICATION DES TOTAUX
(NOTATION EN LOGARITHME DE BASE 10)

MGY, TOTAL# =,343000D+01
SOMME# =,343000D+01

MGOH.....# =,832357D+01
MGH28104.....# =,110482D+02
MG804.....# =,394558D+01

MGC03.....# =,739458D+01
MGH38104.....# =,936385D+01
MGCL.....# =,603265D+01

MGHCO3.....# =,576301D+01
MGH681208.....# =,125951D+02

CAT, TOTAL# =,182000D+01
SOMME# =,182000D+01

CAOH.....# =,791188D+01
CAM28104.....# =,104346D+02
CA804.....# =,261315D+01

CAC03.....# =,541182D+01
CAM38104.....# =,792021D+01

CAMCO3.....# =,411636D+01
CAM681208.....# =,118314D+02

FE2T TOTAL# =,513000D+01
SOMME# =,513000D+01

FE2OH.....# =,804054D+01
FE2OH4.....# =,237124D+02

FE2OH2.....# =,123760D+02
FE2804.....# =,578842D+01

FE2OH3.....# =,166168D+02

MN2T TOTAL# =,481000D+01
SOMME# =,481000D+01

MNOH.....# =,890199D+01
MN804.....# =,544399D+01

MNOH3.....# =,186390D+02
MNCL.....# =,636059D+01

MNHCO3.....# =,629841D+01

ALT, TOTAL# =,290000D+03
SOMME# =,290000D+03

ALOH.....# =,290000D+03
ALOH4.....# =,290000D+03

ALOH2.....# =,290000D+03

ALOH3.....# =,290000D+03

CO3T TOTAL# =,259200D+01
SOMME# =,259200D+01

HCO3.....# =,270728D+01
MGHCO3.....# =,576301D+01
MNHCO3.....# =,629841D+01

H2CO3.....# =,329029D+01
CAC03.....# =,541182D+01

MGC03.....# =,739458D+01
CAMCO3.....# =,411636D+01

SIT. TOTAL# =,378000D+01
SOMME# =,378004D+01

H38I04.....# =,641121D+01
H128I4016...# =,157707D+02
MGH38I04....# =,936385D+01
CAM38I04....# =,792021D+01

H48I04.....# =,378110D+01
H148I4016...# =,827795D+01
MGH68I208...# =,125951D+02
CAM68I208...# =,118314D+02

M68I208.....# =,103212D+02
MGH28I04....# =,110482D+02
CAM28I04....# =,104346D+02
FE3H38I04...# =,290000D+03

ST.. TOTAL# =,457000D+01
SOMME# =,457000D+01

H8.....# =,693045D+01

H28.....# =,481877D+01

FE37 TOTAL# =,290000D+03
SOMME# =,290000D+03

FE30H.....# =,290000D+03
FE3H38I04...# =,290000D+03
FE3CL2.....# =,290000D+03

FE30H2.....# =,290000D+03
FE3804.....# =,290000D+03
FE3CL3.....# =,290000D+03

FE30H4.....# =,290000D+03
FE3CL.....# =,290000D+03

CLT. TOTAL# =,144000D+01
SOMME# =,144000D+01

MGCL.....# =,603265D+01
FE3CL2.....# =,290000D+03

MNCL.....# =,636899D+01
FE3CL3.....# =,290000D+03

FE3CL.....# =,290000D+03

804T TOTAL# =,183000D+01
SOMME# =,183000D+01

MG804.....# =,394558D+01
FE3804.....# =,290000D+03

CAS04.....# =,261315D+01
MNS04.....# =,544399D+01

FE2804.....# =,978842D+01

P = 120 atm

```

*****
*
* CALCUL DES PRECIPITES CONSECUTIFS AUX
* CHANGEMENTS DE PRESSION ET TEMPERATURE
* PAR
* ANDRE TESSIER
* DENIS LEBLANC
* J.P. VILLENEUVE
*
* INRS-EAU
*
*****

```

```

PH INITIAL= .670000D+01
TEMPERATURE CELCIUS= .310000D+02
PRESSION EN ATM= .120000D+03
PRECISION DES CALCULS= .100000D-04

```

VALEURS INITIALES DES IONS LIBRES (X)

| | | | | | |
|-------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|-----------------|
| CL.,=,14400D+01 | SO4.,=,19150D+01 | MN2.,=,68800D+01 | FE2.,=,34180D+01 | CO3.,=,24900D+01 | CA.,=,16980D+01 |
| MG.,=,37010D+01 | SI.,=,11510D+02 | AL.,=,29000D+03 | S.,=,94980D+01 | FE3.,=,29000D+03 | NA.,=,14500D+01 |
| MU8I.,=,29000D+03 | OH.,=,29000D+03 | H.,=,29000D+03 | K.,=,28500D+01 | | |

VALEURS DES TOTAUX (Y)

| | | | | | |
|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|------------------|
| CLT.,=,14400D+01 | SO4T.,=,18300D+01 | MN2T.,=,48100D+01 | FE2T.,=,51300D+01 | CO3T.,=,25920D+01 | CAT.,=,18200D+01 |
| MGT.,=,34300D+01 | SIT.,=,37800D+01 | ALT.,=,29000D+03 | ST.,=,45700D+01 | FE3T.,=,29000D+03 | NAT.,=,14500D+01 |
| MU8I.,=,29000D+03 | OH.,=,29000D+03 | H.,=,29000D+03 | KT.,=,28500D+01 | | |

CONSTANTES D'EQUILIBRE INITIALES ET MODIFIEES
 SUITE A LA CORRECTION POUR LA PRESSION TEMPERATURE
 ET FORCE IONIQUE
 (NOTATION EN LOGARITHME DE BASE 10)

| | | | | | | | | |
|---------------|------------|------------|---------------|------------|------------|---------------|------------|------------|
| KH2CO3..... | -.6350D+01 | -.6039D+01 | KHCO3..... | -.1033D+02 | -.9777D+01 | KH2S..... | -.7020D+01 | -.6718D+01 |
| KHS..... | -.1390D+02 | -.1328D+02 | KMGGM..... | .2580D+01 | .2163D+01 | KCAOH..... | .1300D+01 | .8814D+00 |
| KMNH4..... | .3400D+01 | .2953D+01 | KMNH3..... | .7700D+01 | .7024D+01 | K2FEOH..... | .4500D+01 | .4092D+01 |
| K2FEOH2..... | .7400D+01 | .6659D+01 | K2FEOH3..... | .1000D+02 | .9324D+01 | K2FEOH4..... | .9600D+01 | .9153D+01 |
| K3FEOH..... | .1181D+02 | .1112D+02 | K3FEOH2..... | .2230D+02 | .2118D+02 | K3FEOH4..... | .3440D+02 | .3306D+02 |
| KALOH..... | .9010D+01 | .8325D+01 | KALOH2..... | .1870D+02 | .1758D+02 | KALOH3..... | .2700D+02 | .2566D+02 |
| KALOH4..... | .3300D+02 | .3151D+02 | KMGCO3..... | .2880D+01 | .2037D+01 | KMGHCO3..... | .9500D+00 | .5203D+00 |
| KCACO3..... | .3150D+01 | .2326D+01 | KCAHCO3..... | .1000D+01 | .4733D+00 | KMNHCO3..... | .1800D+01 | .1353D+01 |
| KMG8O4..... | .2350D+01 | .1526D+01 | KCASO4..... | .2030D+01 | .1165D+01 | KMN8O4..... | .2260D+01 | .1396D+01 |
| K2FES04..... | .2200D+01 | .1329D+01 | K3FES04..... | .4040D+01 | .2785D+01 | KMGCL..... | .1000D+01 | -.1000D+01 |
| KMNCL..... | .4000D+01 | .4000D+01 | K3FECL..... | .1480D+01 | .9341D+00 | K3FECL2..... | .2130D+01 | .1126D+01 |
| K3FECL3..... | -.7000D+00 | -.5546D+00 | KH4SiO4..... | -.9860D+01 | -.9241D+01 | KH3SiO4..... | -.1310D+02 | -.1182D+02 |
| KH6Si2O8..... | .2616D+02 | .2616D+02 | KH12Si4O16.. | .5590D+02 | .5724D+02 | KH14Si4O16.. | .7820D+02 | .7791D+02 |
| KMGH2SiO4... | .4170D+01 | .4170D+01 | KMGH3SiO4... | .6400D+00 | .6400D+00 | KMGH6Si2O8.. | .3820D+01 | .3820D+01 |
| KCAH2SiO4... | .3090D+01 | .3090D+01 | KCAH3SiO4... | .3900D+00 | .3900D+00 | KCAH6Si2O8.. | .2890D+01 | .2890D+01 |
| K3FEH3SiO4.. | .8900D+01 | .8957D+01 | KGH2CO3..... | -.1464D+01 | -.1459D+01 | KGH2S..... | -.9900D+00 | -.1059D+01 |
| KSMGMH2..... | -.1150D+02 | -.1094D+02 | KSCADH2..... | -.5190D+01 | -.4682D+01 | KS2FEUH2..... | -.1510D+02 | -.1449D+02 |
| KS3FEOH3..... | -.3880D+02 | -.3733D+02 | KSALOH3..... | -.3350D+02 | -.3210D+02 | KSMGCO3..... | -.7460D+01 | -.6560D+01 |
| KSCACO3..... | -.8350D+01 | -.7378D+01 | KS2MNC03..... | -.9300D+01 | -.8332D+01 | KS2FECO3..... | -.1068D+02 | -.9721D+01 |
| KS8IO2..... | -.2740D+01 | -.2635D+01 | KS2MNS..... | -.1350D+02 | -.1245D+02 | KS2FES..... | -.1810D+02 | -.1695D+02 |
| KSCA8O4..... | -.4270D+01 | -.3358D+01 | KS2MNOH2..... | -.1280D+02 | -.1226D+02 | KCAH2SiO4... | -.7200D+01 | -.6306D+01 |

-----FIN DE L AJUSTEMENT-----
 APRES 1776 ITERATIONS
 LE PH EST .67376D+01
 LA FORCE IONIQUE EST DE .87849D-01

VALEURS FINALES DES IONS LIBRES (X)

| | | | | | |
|------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|------------------|
| CL.,=-.14400D+01 | S04.,=-.19124D+01 | MN2.,=-.49606D+01 | FE2.,=-.52384D+01 | CO3.,=-.58712D+01 | CA.,=-.18990D+01 |
| MG.,=-.35926D+01 | SI.,=-.11596D+02 | AL.,=-.29000D+03 | S.,=-.11589D+02 | FE3.,=-.29000D+03 | NA.,=-.14500D+01 |
| MHSI=-.37811D+01 | OH.,=-.69079D+01 | H.,=-.66299D+01 | K.,=-.28500D+01 | | |

VALEURS DES TOTAUX (Y)

| | | | | | |
|-------------------|-------------------|-------------------|------------------|------------------|-------------------|
| CLT.,=-.14400D+01 | S04T=-.18300D+01 | MN2T=-.48100D+01 | FE2T=-.51300D+01 | CO3T=-.25920D+01 | CAT.,=-.18200D+01 |
| MGT.,=-.34300D+01 | SIT.,=-.37800D+01 | ALT.,=-.29000D+03 | BT.,=-.45700D+01 | FE3T=-.29000D+03 | NAT.,=-.14500D+01 |
| MHSIT=-.37811D+01 | OH.,=-.69079D+01 | H.,=-.66299D+01 | KT.,=-.28500D+01 | | |

ETATS DE SATURATION

| | | |
|-------------------------|--------------------------|--------------------------|
| KBMGH2.....= .3571D-06 | KSCA0H2.....= .9628D-11 | KS2FE0H2.....= .2835D-04 |
| KB3FE0H3.....= 0. | KBAL0H3.....= 0. | KSMGC03.....= .1345D-02 |
| KSCAC03.....= .4371D+00 | KS2MNC03.....= .3417D-02 | KS2FEC03.....= .4409D-01 |
| KSS102.....= .7135D-01 | KS2MNS.....= .8535D-04 | KS2FES.....= .1431D+01 |
| KBCAS04.....= .3797D+00 | KS2MNDH2.....= .3161D-06 | KCAH2SI04...= .6983D-07 |

BIT. TOTAL# =,378000D+01
SOMME# =,378004D+01

M38104.....# =,639637D+01
M12814016...# =,157114D+02
MGH38104.....# =,934901D+01
CAM38104.....# =,790537D+01

M48104.....# =,378115D+01
M14814016...# =,824835D+01
MGH481208...# =,125654D+02
CAM481208...# =,118017D+02

M681208.....# =,102915D+02
MGH28104.....# =,110185D+02
CAM28104.....# =,104048D+02
FE3M38104...# =,290000D+03

BT.. TOTAL# =,457000D+01
SOMME# =,457000D+01

M8.....# =,492212D+01

M28.....# =,482532D+01

FE3T TOTAL# =,290000D+03
SOMME# =,290000D+03

FE30M.....# =,290000D+03
FE3M38104...# =,290000D+03
FE3CL2.....# =,290000D+03

FE30M2.....# =,290000D+03
FE3804.....# =,290000D+03
FE3CL3.....# =,290000D+03

FE30M4.....# =,290000D+03
FE3CL.....# =,290000D+03

CLT. TOTAL# =,144000D+01
SOMME# =,144000D+01

MGCL.....# =,603265D+01
FE3CL2.....# =,290000D+03

MNCL.....# =,636059D+01
FE3CL3.....# =,290000D+03

FE3CL.....# =,290000D+03

804T TOTAL# =,183000D+01
SOMME# =,183000D+01

M804.....# =,394558D+01
FE3804.....# =,290000D+03

C804.....# =,261315D+01
MNS04.....# =,544399D+01

FE2804.....# =,578843D+01

P = 80 atm

```

*****
*
*   CALCUL DES PRECIPITES CONSECUTIFS AUX
*   CHANGEMENTS DE PRESSION ET TEMPERATURE
*           PAR
*           ANDRE TESSIER
*           DENIS LEBLANC
*           J.P. VILLENEUVE
*
*           INRS-EAU
*
*****

```

```

PM INITIAL= .670000D+01
TEMPERATURE CELCIUS= .310000D+02
PRESSION EN ATM= .800000D+02
PRECISION DES CALCULS= .100000D-04

```

VALEURS INITIALES DES IONS LIBRES (X)

| | | | | | |
|-------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|-----------------|
| CL,,=,14400D+01 | SO4,,=,19150D+01 | MN2,,=,68800D+01 | FE2,,=,34180D+01 | CO3,,=,24900D+01 | CA,,=,18980D+01 |
| MG,,=,37010D+01 | SI,,=,11510D+02 | AL,,=,29000D+03 | S,,=,94980D+01 | FE3,,=,29000D+03 | NA,,=,14500D+01 |
| M4SI,,=,29000D+03 | OH,,=,29000D+03 | H,,=,29000D+03 | K,,=,26500D+01 | | |

VALEURS DES TOTAUX (Y)

| | | | | | |
|--------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|------------------|
| CLT,,=,14400D+01 | SO4T,,=,18300D+01 | MN2T,,=,48100D+01 | FE2T,,=,51300D+01 | CO3T,,=,25920D+01 | CAT,,=,18200D+01 |
| MGT,,=,34300D+01 | SIT,,=,37800D+01 | ALT,,=,29000D+03 | ST,,=,45700D+01 | FE3T,,=,29000D+03 | NAT,,=,14500D+01 |
| M4SIT,,=,29000D+03 | OHT,,=,29000D+03 | H,,=,29000D+03 | KT,,=,26500D+01 | | |

CONSTANTES D'EQUILIBRE INITIALES ET MODIFIEES
 SUITE A LA CORRECTION POUR LA PRESSION TEMPETARURE
 ET FORCE TONIQUE
 (NOTATION EN LOGARITHME DE BASE 10)

| | | | | | | | | |
|---------------|------------|------------|--------------|------------|------------|---------------|------------|------------|
| KH2CO3..... | -.6350D+01 | -.6059D+01 | KHCO3..... | -.1033D+02 | -.9796D+01 | KH28..... | -.7020D+01 | -.6718D+01 |
| KHS..... | -.1390D+02 | -.1328D+02 | KMGDH..... | .2580D+01 | .2163D+01 | KCAUH..... | .1300D+01 | .8814D+00 |
| KHNOH..... | .3400D+01 | .2953D+01 | KHNOH3..... | .7700D+01 | .7029D+01 | K2FEOH..... | .4500D+01 | .4092D+01 |
| K2FEOH2..... | .7400D+01 | .6659D+01 | K2FEOH3..... | .1000D+02 | .9329D+01 | K2FEOH4..... | .9600D+01 | .9153D+01 |
| K3FEOH..... | .1181D+02 | .1112D+02 | K3FEOH2..... | .2230D+02 | .2118D+02 | K3FEOH4..... | .3440D+02 | .3306D+02 |
| KALOH..... | .9010D+01 | .8325D+01 | KALOH2..... | .1870D+02 | .1758D+02 | KALOH3..... | .2700D+02 | .2566D+02 |
| KALOH4..... | .3300D+02 | .3151D+02 | KMGCO3..... | .2880D+01 | .2037D+01 | KMGHCO3..... | .9500D+00 | .5203D+00 |
| KCACO3..... | .3150D+01 | .2326D+01 | KCAHCO3..... | .1000D+01 | .4733D+00 | KMNHCO3..... | .1800D+01 | .1353D+01 |
| KMG804..... | .2350D+01 | .1526D+01 | KCASO4..... | .2030D+01 | .1165D+01 | KMN804..... | .2260D+01 | .1396D+01 |
| K2FES04..... | .2200D+01 | .1329D+01 | K3FES04..... | .4040D+01 | .2785D+01 | KMGCL..... | -.1000D+01 | -.1000D+01 |
| KMNCL..... | .4000D+01 | .4000D+01 | K3FECL..... | .1480D+01 | .9341D+00 | K3FECL2..... | .2130D+01 | .1126D+01 |
| K3FECL3..... | -.7000D+00 | -.5546D+00 | KH48IU4..... | -.9860D+01 | -.9241D+01 | KH38IU4..... | -.1310D+02 | -.1182D+02 |
| KH68I208..... | .2616D+02 | .2616D+02 | KH128I4016.. | .5590D+02 | .5724D+02 | KH148I4016.. | .7820D+02 | .7791D+02 |
| KMGH28IU4... | .4170D+01 | .4170D+01 | KMGH38IU4... | .6400D+00 | .6400D+00 | KMGH68I208.. | .3820D+01 | .3820D+01 |
| KCAH28IU4... | .3090D+01 | .3090D+01 | KCAH38IU4... | .3900D+00 | .3900D+00 | KCAH68I208.. | .2890D+01 | .2890D+01 |
| K3FEM38IU4.. | .8900D+01 | .8957D+01 | KGM2CO3..... | -.1464D+01 | -.1484D+01 | KGM28..... | -.9900D+00 | -.1059D+01 |
| K8MG0H2..... | -.1150D+02 | -.1098D+02 | K8CAOH2..... | -.5190D+01 | -.4723D+01 | K82FEUH2..... | -.1510D+02 | -.1452D+02 |
| K83FEOH3..... | -.3880D+02 | -.3739D+02 | K8ALOH3..... | -.3350D+02 | -.3216D+02 | K8MGCO3..... | -.7460D+01 | -.6596D+01 |
| K8CACO3..... | -.8350D+01 | -.7418D+01 | K82MNC03.... | -.9300D+01 | -.8369D+01 | K82FEC03.... | -.1068D+02 | -.9761D+01 |
| K8SIO2..... | -.2740D+01 | -.2653D+01 | K82MNS..... | -.1350D+02 | -.1248D+02 | K82FES..... | -.1810D+02 | -.1699D+02 |
| K8CA804..... | -.4270D+01 | -.3391D+01 | K82MNUH2.... | -.1280D+02 | -.1229D+02 | KCAH28IU4... | -.7200D+01 | -.6306D+01 |

-----FIN DE L AJUSTEMENT-----
 APRES 1906 IIFRATIONS
 LE PH EST ,67574D+01
 LA FORCE IONIQUE EST DE ,87849D-01

VALEURS FINALES DES IONS LIBRES (X)

| | | | | | |
|--------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|------------------|
| CL,,=-,14400D+01 | SO4,,=-,19124D+01 | MN2,,=-,49606D+01 | FE2,,=-,52384D+01 | CU3,,=-,58703D+01 | CA,,=-,18990D+01 |
| MG,,=-,35926D+01 | SI,,=-,11556D+02 | AL,,=-,29000D+03 | S,,=-,11559D+02 | FE3,,=-,29000D+03 | NA,,=-,14500D+01 |
| M4S1,,=-,37812D+01 | OH,,=-,69040D+01 | H,,=-,66498D+01 | K,,=-,28500D+01 | | |

VALEURS DES TOTAUX (Y)

| | | | | | |
|---------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|-------------------|
| CLT,,=-,14400D+01 | SO4T,,=-,18300D+01 | MN2T,,=-,48100D+01 | FE2T,,=-,51300D+01 | CO3T,,=-,25920D+01 | CAT,,=-,18200D+01 |
| MGT,,=-,34300D+01 | SIT,,=-,37800D+01 | ALT,,=-,29000D+03 | ST,,=-,45700D+01 | FE3T,,=-,29000D+03 | NAT,,=-,14500D+01 |
| M4S1T,,=-,37812D+01 | UHT,,=-,69040D+01 | H,,=-,66498D+01 | KT,,=-,28500D+01 | | |

ETATS DE SATURATION

| | | |
|--------------------------|---------------------------|----------------------------|
| K8MG0H2,....., .3964D-06 | KSCADH2,....., .1078D-10 | KS2FE0H2,....., .3102D-04 |
| K83FE0H3,....., =0. | KSALOH3,....., =0. | KSMGCU3,....., .1465D-02 |
| K8CACU3,....., .4805D+00 | K82MNC03,....., .3730D-02 | KS2FEC03,....., .4853D-01 |
| K8S1O2,....., .7439D-01 | K82MNS,....., .9970D-04 | KS2FES,....., .1685D+01 |
| K8CASU4,....., .4100D+00 | K82MNUH2,....., .3859D-06 | KCAH2SIO4,....., .7650D-07 |

VERIFICATION DES TOTAUX
(NOTATION EN LOGARITHME DE BASE 10)

| | | | | |
|------|---------------------|-----------------------------|-----------------------------|------------------------------|
| MGT. | TOTAL = .343000D+01 | MGMH..... = .831667D+01 | MGC03..... = .739269D+01 | MGHC03..... = .576315D+01 |
| | SOMME = .343000D+01 | MGM28104..... = .109788D+02 | MGM39104..... = .912922D+01 | MGM681206..... = .125238D+02 |
| | | MGR04..... = .394558D+01 | MGCL..... = .603265D+01 | |
| CAT. | TOTAL = .162000D+01 | CADM..... = .790498D+01 | CAC03..... = .540933D+01 | CAMC03..... = .411649D+01 |
| | SOMME = .162000D+01 | CAM28104..... = .103652D+02 | CAM39104..... = .788559D+01 | CAM681206..... = .117622D+02 |
| | | CAB04..... = .261315D+01 | | |
| PE2T | TOTAL = .513000D+01 | PE20H..... = .803364D+01 | PE20H2..... = .123623D+02 | PE20H3..... = .165961D+02 |
| | SOMME = .513000D+01 | PE20H4..... = .236848D+02 | PE2804..... = .578843D+01 | |
| MN2T | TOTAL = .481000D+01 | MNDH..... = .889509D+01 | MNOM3..... = .186183D+02 | MNMC03..... = .629854D+01 |
| | SOMME = .481000D+01 | MN804..... = .544399D+01 | MNCL..... = .616058D+01 | |
| ALT. | TOTAL = .290000D+03 | ALOM..... = .290000D+03 | ALOH2..... = .290000D+03 | ALOM3..... = .290000D+03 |
| | SOMME = .290000D+03 | ALOM4..... = .290000D+03 | | |
| COST | TOTAL = .259200D+01 | MCO3..... = .270742D+01 | MZC03..... = .328977D+01 | MCC03..... = .739269D+01 |
| | SOMME = .259200D+01 | MGHC03..... = .576315D+01 | CAC03..... = .540933D+01 | CAMC03..... = .411649D+01 |
| | | MNMC03..... = .629854D+01 | | |

SIT. TOTAL# =,378000D+01
SOMME# =,378005D+01

M38104.....# =,637659D+01
M12814016...# =,156322D+02
MGH38104.....# =,932922D+01
CAM38104.....# =,788559D+01

M48104.....# =,378120D+01
M14814016...# =,820890D+01
MGH481208...# =,125258D+02
CAM481208...# =,117622D+02

M681208.....# =,102520D+02
MGH28104.....# =,109788D+02
CAM28104.....# =,103652D+02
FE3H38104...# =,290000D+03

ST. TOTAL# =,457000D+01
SOMME# =,457000D+01

M8.....# =,491121D+01

M28.....# =,483426D+01

PEST TOTAL# =,290000D+03
SOMME# =,290000D+03

PE30H.....# =,290000D+03
FE3H38104...# =,290000D+03
FE3CL2.....# =,290000D+03

PE30H2.....# =,290000D+03
FE3804.....# =,290000D+03
FE3CL3.....# =,290000D+03

PE30H4.....# =,290000D+03
FE3CL.....# =,290000D+03

CLT. TOTAL# =,144000D+01
SOMME# =,144000D+01

MGCL.....# =,603265D+01
FE3CL2.....# =,290000D+03

MNCL.....# =,636058D+01
FE3CL3.....# =,290000D+03

FE3CL.....# =,290000D+03

SOAT TOTAL# =,183000D+01
SOMME# =,183000D+01

MG804.....# =,394558D+01
FE3804.....# =,290000D+03

CAB04.....# =,261315D+01
MN804.....# =,544399D+01

FE2804.....# =,578843D+01

P = 30 atm

```

*****
*
*   CALCUL DES PRECIPITES CONSECUTIFS AUX
*   CHANGEMENTS DE PRESSION ET TEMPERATURE
*           PAR
*           ANDRE TESSIER
*           DENIS LEBLANC
*           J.P. VILLENEUVE
*
*           INRS-EAU
*
*****

```

```

PM INITIAL# .670000D+01
TEMPERATURE CELCIUS# .310000D+02
PRESSION EN ATM# .300000D+02
PRECISION DES CALCULS# .100000D-04

```

VALEURS INITIALES DES TONS LIBRES (X)

| | | | | | |
|--------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|------------------|
| CL.,#=.14400D+01 | SO4.,#=.19150D+01 | MN2.,#=.68800D+01 | FE2.,#=.34180D+01 | CO3.,#=.24900D+01 | CA.,#=.18980D+01 |
| MG.,#=.37010D+01 | SI.,#=.11510D+02 | AL.,#=.29000D+03 | S.,#=.94980D+01 | FE3.,#=.29000D+03 | NA.,#=.14500D+01 |
| M48I.,#=.29000D+03 | OH.,#=.29000D+03 | H.,#=.29000D+03 | K.,#=.28500D+01 | | |

VALEURS DES TOTAUX (Y)

| | | | | | |
|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|-------------------|
| CLT.,#=.14400D+01 | SO4T.,#=.18300D+01 | MN2T.,#=.48100D+01 | FE2T.,#=.51300D+01 | CO3T.,#=.25920D+01 | CAT.,#=.18200D+01 |
| MGT.,#=.34300D+01 | SIT.,#=.37800D+01 | ALT.,#=.29000D+03 | ST.,#=.45700D+01 | FEST.,#=.29000D+03 | NAT.,#=.14500D+01 |
| M48I.,#=.29000D+03 | OH.,#=.29000D+03 | H.,#=.29000D+03 | KT.,#=.28500D+01 | | |

CONSTANTES D'EQUILIBRE INITIALES ET MODIFIEES
 SUITE A LA CORRECTION POUR LA PRESSION TEMPERATURE
 ET FORCE IONIQUE
 (NOTATION EN LOGARITHME DE BASE 10)

| | | | | | | | | |
|---------------|------------|------------|---------------|------------|------------|---------------|------------|------------|
| KH2CO3..... | -.6350D+01 | -.60R4D+01 | KHCUS..... | -.1033D+02 | -.9820D+01 | KH2S..... | -.7020D+01 | -.6718D+01 |
| KHS..... | -.1390D+02 | -.1328D+02 | KMGUM..... | .2580D+01 | .2163D+01 | KCAUM..... | .1300D+01 | .8814D+00 |
| KMNOH..... | .3400D+01 | .2953D+01 | KMNUM3..... | .7700D+01 | .7029D+01 | K2FEOH..... | .4500D+01 | .4092D+01 |
| K2FEOH2..... | .7400D+01 | .6654D+01 | K2FEOH3..... | .1000D+02 | .9329D+01 | K2FEOH4..... | .9600D+01 | .9153D+01 |
| K3FEOH..... | .11R1D+02 | .1112D+02 | K3FEOH2..... | .2230D+02 | .2118D+02 | K3FEOH4..... | .3440D+02 | .3306D+02 |
| KALOH..... | .9010D+01 | .8325D+01 | KALOH2..... | .1870D+02 | .1758D+02 | KALOH3..... | .2700D+02 | .2566D+02 |
| KALOH4..... | .3300D+02 | .3151D+02 | KMGCO3..... | .2880D+01 | .2037D+01 | KMGHCO3..... | .9500D+00 | .5203D+00 |
| KCACO3..... | .3150D+01 | .2326D+01 | KCAHCO3..... | .1000D+01 | .4733D+00 | KMNHCO3..... | .1800D+01 | .1353D+01 |
| KMGSO4..... | .2350D+01 | .1526D+01 | KCASO4..... | .2030D+01 | .1165D+01 | KMNSO4..... | .2260D+01 | .1396D+01 |
| K2FES04..... | .2200D+01 | .1329D+01 | K3FES04..... | .4040D+01 | .2785D+01 | KMGCL..... | -.1000D+01 | -.1000D+01 |
| KMNCL..... | .4000D+01 | .4000D+01 | K3FECL..... | .1480D+01 | .9341D+00 | K3FECL2..... | .2130D+01 | .1126D+01 |
| K3FECL3..... | -.7000D+00 | -.5546D+00 | KH48IU4..... | -.9860D+01 | -.9241D+01 | KH3SIO4..... | -.1310D+02 | -.1182D+02 |
| KH68I2O8..... | .2616D+02 | .2616D+02 | KH128I4O16.. | .5590D+02 | .5724D+02 | KH148I4O16.. | .7820D+02 | .7791D+02 |
| KMGH28IO4... | .4170D+01 | .4170D+01 | KMGH38IU4... | .6400D+00 | .6400D+00 | KMGH68I2O8.. | .3820D+01 | .3820D+01 |
| KCAH28IO4... | .3090D+01 | .3090D+01 | KCAH3SIO4... | .3900D+00 | .3900D+00 | KCAH68I2O8.. | .2890D+01 | .2890D+01 |
| K3FEM39IO4.. | .8900D+01 | .8957D+01 | K6H2CO3..... | -.1464D+01 | -.1514D+01 | KGH2S..... | -.9900D+00 | -.1059D+01 |
| K8MGOH2..... | -.1150D+02 | -.1103D+02 | KSCAOH2..... | -.5190D+01 | -.4774D+01 | K82FEUM2..... | -.1510D+02 | -.1456D+02 |
| K83FEOH3..... | -.3880D+02 | -.3746D+02 | K6ALOH3..... | -.3350D+02 | -.3224D+02 | KSMGCO3..... | -.7460D+01 | -.6641D+01 |
| KSCACO3..... | -.8350D+01 | -.7469D+01 | K82MNC03..... | -.9300D+01 | -.8416D+01 | K82FEC03..... | -.1068D+02 | -.9812D+01 |
| K89IO2..... | -.2740D+01 | -.2675D+01 | K82MNS..... | -.1350D+02 | -.1253D+02 | K82FES..... | -.1810D+02 | -.1704D+02 |
| K8CA8O4..... | -.4270D+01 | -.3433D+01 | K82MNUM2..... | -.1280D+02 | -.1233D+02 | KCAH28IO4... | -.7200D+01 | -.6306D+01 |

-----FIN DE L AJUSTEMENT-----
 APRES 2012 ITERATIONS
 LE PH EST ,67822D+01
 LA FORCE IONIQUE EST DE ,87849D-01

VALEURS FINALES DES TONS LIBRES (X)

| | | | | | |
|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|-----------------|
| CL,==,14400D+01 | SO4,==,19124D+01 | MN2,==,49606D+01 | FE2,==,52384D+01 | CO3,==,58694D+01 | CA,==,18990D+01 |
| MG,==,35926D+01 | SI,==,11507D+02 | AL,==,29000D+03 | S,==,11520D+02 | FE3,==,29000D+03 | NA,==,14500D+01 |
| MHSI==,37813D+01 | OH,==,68993D+01 | H,==,66746D+01 | K,==,28500D+01 | | |

VALEURS DES TOTAUX (Y)

| | | | | | |
|-------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|
| CLT,==,14400D+01 | SO4T==,18300D+01 | MN2T==,48100D+01 | FE2T==,51300D+01 | CO3T==,25920D+01 | CAT,==,18200D+01 |
| MGT,==,34300D+01 | SIT,==,37800D+01 | ALT,==,29000D+03 | ST,==,45700D+01 | FE3T==,29000D+03 | NAT,==,14500D+01 |
| MHSIT==,37813D+01 | OHT,==,66993D+01 | H,==,66746D+01 | KT,==,28500D+01 | | |

ETATS DE SATURATION

| | | |
|--------------------------|---------------------------|----------------------------|
| K8MGMH2,.....= ,4513D-06 | K8CAOH2,.....= ,1239D-10 | K82FEOM2,.....= ,3467D-04 |
| K83FEOM3,.....= 0, | K8ALOH3,.....= 0, | K8MGC03,.....= ,1632D-02 |
| K8CAC03,.....= ,5412D+00 | K82MNC03,.....= ,4158D-02 | K82FEC03,.....= ,5467D-01 |
| K88102,.....= ,7838D-01 | K82MNS,.....= ,1210D-03 | K82FES,.....= ,2066D+01 |
| K8CA804,.....= ,4519D+00 | K82MNOH2,.....= ,3868D-06 | KCAH2SIO4,.....= ,8574D-07 |

VERIFICATION DES TOTAUX
(NOTATION EN LOGARITHME DE BASE 10)

MGY, TOTAL# =,343000D+01
SOMME# =,343000D+01

| | | |
|-----------------------------|-----------------------------|------------------------------|
| MGOM.....# =,831200D+01 | MGCOS.....# =,739180D+01 | MGMCO3.....# =,576324D+01 |
| MGM2B104.....# =,109293D+02 | MGM3B104.....# =,930449D+01 | MGM6B1208.....# =,124763D+02 |
| MGB04.....# =,394558D+01 | MGBCL.....# =,603265D+01 | |

CAT, TOTAL# =,182000D+01
SOMME# =,182000D+01

| | | |
|-----------------------------|-----------------------------|------------------------------|
| CADM.....# =,790031D+01 | CACOS.....# =,540903D+01 | CAMCO3.....# =,411658D+01 |
| CAM2B104.....# =,103157D+02 | CAM3B104.....# =,786086D+01 | CAM6B1208.....# =,117127D+02 |
| CAB04.....# =,261315D+01 | | |

FE2T TOTAL# =,513000D+01
SOMME# =,513000D+01

| | | |
|---------------------------|---------------------------|---------------------------|
| FE2OM.....# =,802899D+01 | FE2OM2.....# =,123529D+02 | FE2OM3.....# =,165821D+02 |
| FE2OM4.....# =,236661D+02 | FE2B04.....# =,578844D+01 | |

MN2T TOTAL# =,481000D+01
SOMME# =,481000D+01

| | | |
|--------------------------|--------------------------|---------------------------|
| MNOM.....# =,889042D+01 | MNOM3.....# =,186043D+02 | MNMCO3.....# =,629864D+01 |
| MNB04.....# =,544398D+01 | MNBCL.....# =,636058D+01 | |

ALT, TOTAL# =,290000D+03
SOMME# =,290000D+03

| | | |
|--------------------------|--------------------------|--------------------------|
| ALOM.....# =,290000D+03 | ALOM2.....# =,290000D+03 | ALOM3.....# =,290000D+03 |
| ALOM4.....# =,290000D+03 | | |

COST TOTAL# =,259200D+01
SOMME# =,259200D+01

| | | |
|---------------------------|--------------------------|---------------------------|
| MCO3.....# =,270751D+01 | M2CO3.....# =,328940D+01 | MGCOS.....# =,739180D+01 |
| MGMCO3.....# =,576324D+01 | CACOS.....# =,540903D+01 | CAMCO3.....# =,411658D+01 |
| MNMCO3.....# =,629864D+01 | | |

SIT. TOTAL# =,378000D+01
SOMME# =,378005D+01

M38I04.....# =,635186D+01
M128I4016...# =,155333D+02
MGH38I04.....# =,930449D+01
CAM38I04.....# =,786086D+01

M48I04.....# =,378128D+01
M148I4016...# =,815958D+01
MGH68I208...# =,124763D+02
CAM68I208...# =,117127D+02

M68I208.....# =,102025D+02
MGH28I04.....# =,109293D+02
CAM28I04.....# =,103197D+02
FESM38I04...# =,290000D+03

ST. TOTAL# =,457000D+01
SOMME# =,457000D+01

MS.....# =,489789D+01

M28.....# =,484574D+01

FEST TOTAL# =,290000D+03
SOMME# =,290000D+03

FESOM.....# =,290000D+03
FESM38I04...# =,290000D+03
FESCL2.....# =,290000D+03

FESOM2.....# =,290000D+03
FES804.....# =,290000D+03
FESCL3.....# =,290000D+03

FESOM4.....# =,290000D+03
FESCL.....# =,290000D+03

CLT. TOTAL# =,144000D+01
SOMME# =,144000D+01

MGCL.....# =,603265D+01
FESCL2.....# =,290000D+03

MNCL.....# =,636058D+01
FESCL3.....# =,290000D+03

FESCL.....# =,290000D+03

SOAT TOTAL# =,183000D+01
SOMME# =,183000D+01

M6804.....# =,394558D+01
FES804.....# =,290000D+03

CAB04.....# =,261315D+01
MNS04.....# =,544398D+01

FES804.....# =,578844D+01