

**Le modèle CONcentration Dilution ACTivités Ioniques:  
un programme de traitement standardisé des analyses d'eaux et  
d'extraits de sols.**

*Michel Rieu (ORSTOM - Bondy)*

Le prélèvement *in situ* de solution de sol en quantité suffisante pour des analyses de laboratoire est souvent difficile sinon impossible. Une solution alternative consiste à analyser des extraits aqueux de sol et rétablir par le calcul la composition réelle de la solution du sol. Dans ce cas il faut disposer d'un modèle numérique qui permette de déterminer les termes de l'équilibre thermodynamique entre

+ une solution d'électrolytes ( $K^+$ ,  $Na^+$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Cl^-$ ,  $SO_4^{2-}$ ,  $H^+$ ,  $OH^-$ )

+ une phase gazeuse ( $PCO_2$ )

+ une masse cristallisée (calcite et gypse)

lorsque la quantité d'eau contenue dans le système varie.

un tel modèle permet aussi de simuler l'évolution d'une nappe d'eau libre soumise à l'évaporation ou qui se dilue sous l'effet de la pluie.

#### Le modèle CONDIAC

Le modèle CONDIAC (CONcentration, Dilution, ACTivités ioniques) est dérivé du modèle ACTIVE (Montoroi et Rieu, 1987). Il permet de simuler le processus de dilution/concentration et de calculer simultanément l'équilibre thermodynamique entre les phases aqueuse, gazeuse et cristallisée.

#### 1. Simulation de la dilution/concentration

La variation de la quantité d'eau est simulée au moyen d'un facteur de concentration:  $FC = V_0/V_f$ ,  $V_0$  et  $V_f$  étant respectivement les volumes initial et final d'eau présents dans le système (par exemple, teneur en eau d'un extrait de sol et teneur en eau du sol *in situ*). Le rapport  $V_0/V_f$  peut être élevé et se traduire par des changements importants dans la composition du système. Aussi le processus est-il simulé progressivement. On considère  $n = 5$  étapes si  $1 < V_0/V_f < 10$  et  $n = 10$  étapes si  $V_0/V_f \leq 0.1$  ou  $10 \leq V_0/V_f$ . Le volume d'eau intermédiaire  $V_i$  permettant de déterminer les concentrations totales des différentes espèces à l'étape  $i$ , sont déterminés par la relation:

$$V_i = V_0 (1/FC)^{i/n} \quad 1 \leq i \leq n$$

et le rapport entre deux volumes intermédiaires successifs est donné par:

$$V_{i-1}/V_i = FC^{1/n}$$

On considère que la concentration totale  $C_{j,i}$  de chaque espèce  $j$  présente dans le système évolue proportionnellement à la variation de volume, si bien que l'on a:

$$C_{j,i} = C_{j,i-1} FC^{1/n}$$

Cette approximation est corrigée par le calcul d'équilibration qui est effectué à chaque étape.

La conservation de la masse est traitée de deux façons. La réserve en  $CO_2$  du système étant considérée infinie, la masse de  $CO_2$  dissous dans la solution ou immobilisé dans la calcite sous la forme  $CO_3^{2-}$  n'est pas conservée. Elle est seulement contrôlée par le pH ou la  $PCO_2$  selon les

conditions d'exécution du calcul (pH ou  $\text{PCO}_2$  constant). Par contre les masses totales de K, Na, Ca, Mg, Cl et  $\text{SO}_4$  sont strictement conservées. De la même façon, la masse de sol présente dans le système reste constante.

## 2. Simulation de l'équilibre.

Etant donné la composition du système sol-solution-atmosphère, le calcul d'équilibration thermodynamique doit comporter trois fonctions:

- + Distribution des espèces en solution sous forme libre ou associée.
- + Précipitation/dissolution de gypse et de calcite ou de calcite magnésienne
- + Distribution de Na, Ca et Mg sur le complexe adsorbant.

Le modèle CONDIAC permet de réaliser les deux premières opérations de façon simple et relativement précise. Il présente en outre l'avantage d'effectuer le calcul sans introduction de données analytiques de  $\text{CO}_3^{2-}$  ou  $\text{HCO}_3^-$ , en considérant soit un pH soit une  $\text{PCO}_2$  constants. Théoriquement CONDIAC permet de traiter des solutions dont la force ionique est  $\leq 2 \text{ mol L}^{-1}$  (soit une conductivité électrique  $\text{CE} \leq 150 \text{ dS m}^{-1}$ ), ce qui semble suffisant pour la plupart des solutions de sol.

### 2.1. Equilibres de dissociation

Le calcul de distribution des espèces en solution ne pourra être effectué à pH constant que si le pH de la solution d'équilibre est connu. Ce qui est rarement le cas. D'un autre côté la  $\text{PCO}_2$  de l'atmosphère du sol est délicate à mesurer. Toutefois, si l'on considère que la  $\text{PCO}_2$  est mieux tamponnée que le pH il vaudra probablement mieux effectuer les calculs à  $\text{PCO}_2$  constante, en utilisant un profil standard de valeurs mesurées expérimentalement.

Les données initiales sont les concentrations totales des ions:  $\text{K}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  et soit le pH de la solution ou la  $\text{PCO}_2$ .

Le calcul général de distribution des espèces en solution consiste à déterminer un ensemble de valeurs de concentration et d'activité des ions libres  $\text{K}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{H}^+$ ,  $\text{OH}^-$  et des paires d'ions:  $\text{CaSO}_4^0$ ,  $\text{MgSO}_4^0$ ,  $\text{H}_2\text{CO}_3^0$ ,  $\text{CaCO}_3^0$ ,  $\text{MgCO}_3^0$ ,  $\text{CaHCO}_3^+$ ,  $\text{MgHCO}_3^+$ ,  $\text{NaCl}^0$  et  $\text{Na}_2\text{SO}_4^0$  qui vérifie l'équilibre des charges électriques.

La force ionique  $I$  ( $\text{mol L}^{-1}$ ) est calculée par l'expression:  $I = 1/2 \sum m_i z_i^2$  où  $m_i$  représente la concentration des espèces chargées ( $\text{mol L}^{-1}$ ) et  $z_i$  leur valence. Les coefficients d'activité  $\gamma$  des différentes espèces sont déterminés par l'équation de Davies modifiée par Sposito et Traina (1987). Les paires d'ions chargées sont traitées comme les ions libres. On a:

$$\log \gamma = [A I^a / (1 + b I)] + I (B + C + D)$$

où  $I$  est la force ionique et  $a$ ,  $b$ ,  $A$ ,  $B$ ,  $C$  et  $D$  sont des constantes qui prennent selon les cas les valeurs:

	Ions libre et Paires d'ions chargées	Paires d'ions neutres	
		avec ions monovalent	avec ions bivalents
A	$-.5116 z^2$	-11.7021	0.0
a	.5	1.0	0.0
b	1.0	60.8128	0.0
B	$-.3 A$	0.0	-.3
C	0.0	$-.0319 A$	-.033
D	0.0	-.044	0.0

Le calcul des coefficients d'activité suppose connue la valeur de la force ionique, tandis que la force ionique est calculée en fonction des concentrations de toutes les espèces chargées. Or ces concentrations ne peuvent être déterminées qu'à la suite du calcul de distribution, lequel requiert la valeur des coefficients d'activité. On procède donc par itérations convergentes. Un premier calcul de

distribution est effectuée en attribuant arbitrairement une valeur nulle à la force ionique (et donc la valeur 1 aux coefficients d'activité). On en déduit une nouvelle valeur de la force ionique qui est ensuite progressivement corrigée en répétant le calcul de distribution jusqu'à ce que deux valeurs successives de la force ionique vérifient la condition de stabilité:

$$|I_{j-1}^{1/2} - I_j^{1/2}| \leq .005$$

Le calcul de la force ionique n'a de sens que si la distribution satisfait la condition d'électroneutralité. Selon que l'on considère que la concentration/dilution a lieu à pH ou  $PCO_2$  constant, il est nécessaire de déterminer la valeur de l'un ou l'autre telle que l'équilibre électrique soit assuré. Cette recherche est réalisée par incréments progressifs du pH ou de la  $PCO_2$ , à partir de valeurs initiales arbitraires:  $PCO_2 = 10^{-3}$  atm. si on considère que la concentration/dilution a lieu à pH constant ou  $pH = 6.5$  si c'est la  $PCO_2$  qui est considérée constante. La valeur maximale de déséquilibre électrique autorisée par le calcul est fixée à 1/10.000ème de la somme des charges positives initiales.

2.1.1 Un premier ensemble détermine l'activité et la concentration des espèces  $H_2CO_3^0$ ,  $HCO_3^-$ ,  $CO_3^{2-}$ ,  $H_3O^+$  et  $OH^-$  à partir des équations de dissociation:

$$[H_3O^+] = 10^{-pH}$$

$$[H_2CO_3^0] = K_0 PCO_2$$

$$[HCO_3^-] = K_1 [H_2CO_3^0] / [H_3O^+]$$

$$[CO_3^{2-}] = K_2 [HCO_3^-] / [H_3O^+]$$

$$[OH^-] = K_w / [H_3O^+]$$

avec

$$K_0 = 10^{-1.46} \text{ (Helgeson, 1969),}$$

$$K_1 = 10^{-6.35} \text{ (calculé d'après Helgeson, 1969 et Langmuir, 1969),}$$

$$K_2 = 10^{-10.32} \text{ (Langmuir, 1969) et}$$

$$K_w = 10^{-14} \text{ (Latimer, 1952)}$$

2.1.2 La distribution de  $Na^+$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Cl^-$ ,  $SO_4^{2-}$  en ions libres et paires d'ions est déterminée à la suite de chaque calcul concernant les espèces carbonatées. Huit paires d'ions essentielles sont considérées dans ce deuxième ensemble:

$$[Ca^{2+}] [CO_3^{2-}] [CaCO_3^0] = K_4$$

$$[Ca^{2+}] [SO_4^{2-}] [CaSO_4^0] = K_5$$

$$[Ca^{2+}] [HCO_3^-] [CaHCO_3^+] = K_6$$

$$[Mg^{2+}] [CO_3^{2-}] [MgCO_3^0] = K_7$$

$$[Mg^{2+}] [SO_4^{2-}] [MgSO_4^0] = K_8$$

$$[Mg^{2+}] [HCO_3^-] [MgHCO_3^+] = K_9$$

$$[Na^+] [Cl^-] [NaCl^0] = K_{10}$$

$$[Na^+]^2 [SO_4^{2-}] [Na_2SO_4^0] = K_{11}$$

avec

$$K_4 = 10^{-3.20} \text{ (Helgeson, 1969)}$$

$$K_5 = 10^{-2.31} \text{ (Helgeson, 1969)}$$

$$K_6 = 10^{-1.27} \text{ (d'après Berner, 1971 et Langmuir, 1969)}$$

$$K_7 = 10^{-3.40} \text{ (Kharaka et Barnes, 1973)}$$

$$K_8 = 10^{-2.25} \text{ (Helgeson, 1969)}$$

$K9 = 10^{-0.90}$  (Kharaka et Barnes, 1973)

$K10 = 10^{+0.48}$  (Sposito et Traina, 1987)

$K11 = 10^{-0.40}$  (Sposito et Traina, 1987)

Afin de limiter les possibilités de divergence, la recherche d'une distribution correcte concernant chacun des quatre groupes :

\*  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NaCl}^0$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4^0$

\*  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{CaCO}_3^0$ ,  $\text{CaHCO}_3^+$ ,  $\text{CaSO}_4^0$

\*  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{MgCO}_3^0$ ,  $\text{MgHCO}_3^+$ ,  $\text{MgSO}_4^0$

\*  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4^0$ ,  $\text{CaSO}_4^0$ ,  $\text{MgSO}_4^0$ .

est limitée à 100 essais successifs lors de chaque itération de la routine de distribution. La convergence des calculs est testée sur la stabilité des concentrations des ions libres  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  et  $\text{SO}_4^{2-}$  dans la solution ( $\pm 0.0001\%$ ). Cette stabilité est assurée par un algorithme récurrent. Par exemple l'ion libre  $\text{Ca}^{2+}$  doit vérifier:

$$\text{Ca}_j^{2+} = \text{Ca}_t^{2+} / [1 + (\text{Ca}_{p_j}^{2+} / \text{Ca}_{j-1}^{2+})]$$

où l'indice  $j$  indique l'itération,  $t$  la concentration totale et  $p$  la fraction apparée. A la première itération, la concentration totale est utilisée à la place de la concentration de l'ion libre de l'itération  $j-1$ .

2.1.3. Une fois la distribution d'équilibre obtenue dans chacun des 4 groupes, le bilan électrique est calculé

Bien que le premier ensemble de concentrations calculé à partir des valeurs initiales arbitraires du pH ou de la  $\text{PCO}_2$  ne soit pas réaliste, il est utilisé pour déterminer un bilan électrique initial EN1. L'ensemble du calcul est alors répété après avoir augmenté la valeur de pH ou  $\log \text{PCO}_2$  de +0.5, produisant une seconde approximation du bilan électrique EN2.

(i) Si le signe de EN a changé, le calcul est répété en utilisant des incréments de -0.1 jusqu'à un nouveau changement de signe.

(ii) Si le signe de EN n'a pas changé mais  $\text{EN2} < \text{EN1}$ , le calcul est répété en utilisant des incréments de +0.5 jusqu'à ce que le changement de signe soit obtenu. On est alors ramené à la situation (i).

(iii) Si le signe de EN n'a pas changé mais  $\text{EN2} > \text{EN1}$ . Le calcul est alors répété en utilisant des incréments de -0.5 jusqu'à obtention de la situation (i).

Lorsque EN change de signe pour la seconde fois, les calculs sont repris en divisant l'incrément précédent par -0.5 jusqu'à un troisième changement de signe et on procède ainsi jusqu'à satisfaction de la condition sur l'équilibre électrique. Toutefois, si ce résultat n'est pas obtenu au terme de 625 itérations ou de 4 divisions de l'incrément, le calcul est abandonné.

2.1.4. Si l'équilibre électrique est satisfaisant, la valeur de la force ionique est calculée ainsi que de nouveaux coefficients d'activité. Le calcul général de distribution est alors repris intégralement afin de déterminer une nouvelle force ionique. Le calcul est arrêté lorsque la valeur de la force ionique est stabilisée.

## 2.2. Equilibres de solubilité

Bien que les valeurs des concentrations des ions libres déterminées par le calcul précédent soient correctes du point de vue électrique, il est possible qu'elles expriment une sur-saturation (ou une sous-saturation) par rapport à la calcite et au gypse. Afin de vérifier ce point et d'effectuer les corrections nécessaires, le modèle CONDIAC compare les produits ioniques:  $[\text{Ca}^{2+}][\text{CO}_3^{2-}]$  et  $[\text{Ca}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}]$  aux produits de solubilité de la calcite et du gypse définis par:

$K_{sp}$  calcite (Helgeson, 1969):

$$10^{-8.37} = [\text{Ca}^{2+}][\text{CO}_3^{2-}][\text{CaCO}_3]_c$$

$K_{sp}$  gypse (Robie et Waldbaum, 1968):

$$10^{-4.85} =$$

$$[Ca^{2+}][SO_4^{2-}][H_2O]^2/[CaSO_4 \cdot 2H_2O]_c$$

La comparaison est effectuée avec une tolérance de  $\pm 0.1\%$ . Trois situations sont possibles:

(i) Si le produit ionique est nul, le calcul d'équilibration n'est pas effectué, sauf si le système considéré contient une réserve de minéral correspondant. Dans ce cas une quantité arbitraire:

$$Q = -[K_{sp}/\gamma(Ca^{2+}) \gamma(\text{anion})]^{1/2}$$

est dissoute en premier lieu, de façon à retrouver l'une des deux situations suivantes.

(ii) Si le produit ionique est supérieur au produit de solubilité, le nombre de moles,  $Q$  devant être précipitées est déterminé par approximations successives (Rieu, 1983). Les concentrations des ions correspondants sont réduites en conséquence tout en s'assurant que la masse totale de chaque espèce est conservée.

(iii) Si la solution est sous-saturée par rapport au minéral considéré, un calcul identique détermine le nombre de moles,  $Q < 0$  devant être mises en solution. Cette procédure est limitée par la disponibilité de minéral présent dans le système.

Le cas du gypse est traité en premier lieu de façon à réduire le temps de calcul. En effet, le produit de solubilité du gypse étant de 4 ordres de grandeur plus élevé que celui de la calcite, une correction des concentrations de  $Ca^{2+}$  due à la réquilibration avec le gypse est nécessairement suivie d'un réajustement de l'équilibre avec la calcite, tandis que l'inverse n'est pas certain.

Les quantités de  $Ca^{2+}$  en jeu dans la réquilibration avec la calcite sont parfois très faibles, au point que l'algorithme permettant la détermination du nombre de moles  $Q$  à précipiter ou dissoudre s'avère trop grossier. Une procédure d'interpolation linéaire est utilisée chaque fois que le point d'équilibre est dépassé (changement de signe de  $Q$ ): après deux calculs successifs des quantités de calcite précipitée ou dissoute,  $PC_{j-1}$  et  $PC_j$ , auxquelles correspondent les produits ioniques  $IAP_{j-1}$  et  $IAP_j$  ( $IAP_{j-1} < K_{sp} < IAP_j$ ), la valeur exacte  $PC_{j+1}$ , telle que  $IAP_{j+1} = K_{sp}$ , est déterminée par la relation:

$$PC_{j+1} = PC_{j-1} + \frac{(PC_j - PC_{j-1})(K_{sp} - IAP_{j-1})}{(IAP_j - IAP_{j-1})}$$

La valeur de  $PC_{j+1}$  est éventuellement limitée en fonction de la disponibilité des ions en solution ou de calcite en stock.

Les concentrations des ions  $Ca^{2+}$ ,  $CO_3^{2-}$  et  $SO_4^{2-}$  ayant été modifiées, l'équilibre électrique n'est plus vérifié dans la solution. Un nouveau calcul général de distribution des espèces aqueuses doit être entrepris, suivi d'une vérification de l'état de saturation par rapport à la calcite et le gypse etc. Les calculs sont arrêtés lorsque l'équilibre du système, exprimé par la neutralité électrique de la solution et l'accord entre produits ioniques et produits de solubilité, est établi.

### 3. Caractéristiques de la solution

A l'issue du calcul de chaque étape de la concentration ou dilution, quelques paramètres utiles sont calculés:

+ L'activité de l'eau dans la solution est estimée par l'expression:

$$a_w = 1 - .0331 I \quad (I < 2)$$

établie à partir du diagramme de  $a_w$  vs.  $v_n$  de Robinson et Stockes (1959) où  $I$  est la force ionique ( $\text{mol L}^{-1}$ ).

+ Le potentiel osmotique de la solution est calculé avec l'équation:

$$P_o = [RT \ln a_w]/[\rho_w g]$$

où  $R$  est la constante des gaz parfaits,  $T$  la température absolue ( $^{\circ}K$ ),  $\rho_w$  le poids moléculaire de l'eau et  $g$  la constante de la gravité (Bourrié et Pédro, 1979). A  $25^{\circ}C$  ( $298.15^{\circ}K$ ), le potentiel osmotique (cm d'eau) est donné par:

$$P_o = 1403.1475 \ln a_w$$

+ La conductivité électrique de la solution est estimée par les relations empiriques de Griffin et Juninack (1973):

$$I = .0127 EC - .003$$

et de Marion et Babcock (1976):

$$\log I = -1.841 + 1.009 \log EC$$

où  $EC$  est la conductivité électrique ( $\text{dS m}^{-1}$ ) et  $I$  la force ionique ( $\text{mol L}^{-1}$ )

#### 4. Exécution des calculs

Les données initiales sont introduites de façon interactive :

- + Nom de la solution traitée
- + Volumes initial et final d'eau (cm<sup>3</sup>)
- + Décision concernant le mode de calcul à pH ou PCO<sub>2</sub> constant
- + Valeur du pH de la PCO<sub>2</sub> ou de -logPCO<sub>2</sub>
- + Concentrations totales en K, Na, Ca, Mg, Cl, SO<sub>4</sub> (mol L<sup>-1</sup> ou meq L<sup>-1</sup> ou g L<sup>-1</sup>) (11)
- + Masses de calcite et de gypse (g/100g)
- + Unités de concentration employées

L'ensemble des données initiales est ensuite présenté sur l'écran (cf. Tableau 2) avant d'être enregistré dans un fichier temporaire : "DAXXXX.TXT", créé dans le répertoire où se trouve le programme, où XXXX sont les 4 premiers symboles du nom de la solution traitée. De même les résultats des calculs de chaque étape de la dilution ou concentration sont enregistrés sous forme de tableaux (cf. Tableaux 3 et 4) au même endroit. Si aucune concentration ou dilution n'a été simulée, un seul fichier est créé : "TPXXXX.TXT". Dans le cas contraire, 10 à 20 fichiers complémentaires sont créés : DAXXXX-N.TXT" et "TPXXXX-N.TXT", correspondant aux données initiales et aux résultats de chaque incrémentation du volume d'eau. Ces fichiers ASCII peuvent être imprimés directement (instr. DOS: TYPE TPXXXX-N.TXT>PRN) ou repris dans un traitement de texte. Enfin, pour chaque tableau de résultats, un fichier temporaire est créé (XXXX ou XXXX-N) où figurent de façon séquentielle les éléments constitutifs du tableau.

#### 5. Exemple d'utilisation

Pendant la saison sèche 1988-1989, l'açude Marmeleiro Velho, dans le Nordeste Brésilien, a subi une forte évaporation (Laraque, 1991). Ses eaux se sont concentrées dans un rapport 1:3.75. Cependant, en raison de la formation de paires d'ions et de la précipitation de calcite, la conductivité électrique n'a augmenté que dans un rapport 1:2.97. Par contre le SAR ( $SAR = Na^+ / [0.5(Ca^{2+} + Mg^{2+})]^{1/2}$ ) qui aurait dû augmenter dans un rapport de  $1:(3.75)^{1/2} = 1.94$  a plus que doublé (Tableau 1). Cette concentration a été simulée en 5 étapes avec le modèle CONDIAC. La composition initiale de l'eau de l'açude est présentée sur le Tableau 2. On a considéré une PCO<sub>2</sub> constante de 10<sup>-3</sup> at.m. L'équilibre de l'état initial est présenté sur le Tableau 3 et la situation finale sur le Tableau 4, tandis que les Fig. 1 et 2 présentent les évolutions observées et simulées de la conductivité électrique et du SAR. On constate un écart important entre les résultats de la simulation et les valeurs mesurées du SAR lorsque le facteur de concentration est > 2. On peut d'ailleurs se demander, au vu de la dispersion des valeurs mesurées, si les résultats expérimentaux sont exempts d'erreur. Par contre le modèle reproduit correctement l'évolution de la conductivité électrique: La solution initiale contenait 6.57 10<sup>-4</sup> mol L<sup>-1</sup> de Ca<sup>2+</sup>. Au stade final de concentration il n'y a plus que 3.89 10<sup>-4</sup> mol L<sup>-1</sup> dans la solution tandis que 2.18 10<sup>-3</sup> mol L<sup>-1</sup> ont précipité sous forme de calcite. La concentration de Mg<sup>2+</sup> n'a augmenté que dans un rapport de 1:3.54 et celle de SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> dans un rapport de 1:3.55, tandis que la concentration de la paire d'ions MgSO<sub>4</sub><sup>0</sup> a augmenté dans un rapport 1:8.69.

CONDIAC semble donc bien adapté pour simuler l'évolution de nappes d'eau libre. Encore faut-il que la teneur en Mg<sup>2+</sup> ne soit pas trop élevée. En effet le modèle ne considère pas l'équilibre avec la calcite magnésienne, susceptible de se former si le rapport Mg<sup>2+</sup>/Ca<sup>2+</sup> devient > 1. En ce qui concerne les solutions de sol, le modèle ne tient pas compte des réactions d'échange avec la phase adsorbante, ce qui revient à faire l'approximation que la distribution des cations sur l'échangeur reste constante pendant la dilution ou la concentration de la solution. Si une telle approximation reste

1 Si les données initiales résultent en un excès d'acidité et si le système contient de la calcite, le modèle en dissout la quantité nécessaire pour neutraliser l'acidité initiale avant toute autre opération.

valable tant qu'il n'y a pas de dissolution ou de précipitation importante, elle n'est plus vérifiée lorsque ces réactions entraînent des modifications significatives des proportions des cations dans la solution. Dans ce cas en effet une rééquilibration avec le complexe adsorbé ne peut pas être négligée.

Tableau 2. Concentration des eaux de l'açude Marmeleiro Velho. Evolution observée et simulée de la conductivité électrique (E.C.) et du SAR en fonction du facteur de concentration (F.C.) (Données de Laraque, 1991)

F. C.	Observations		Simulation	
	E.C.	SAR	E.C.	SAR
1.0	.455	1.51	.471	1.51
1.25	.526	1.81		
1.30			.577	1.85
1.38	.525	1.95		
1.70	.625	1.89	.674	2.22
1.88	.769	2.42		
2.21			.825	2.66
2.25	1.00	2.43		
2.88			1.02	3.15
3.13	1.06	2.35		
3.75	1.35	3.30	1.27	3.70

## REFERENCES

- Berner R.A. - 1971. Principles of chemical sedimentology. Mc Graw-Hill, New-York, 240 p.
- Bourrié G. et G. Pédro - 1979. La notion de pF, sa signification physico-chimique et ses implications pédogénétiques - I. Signification physico-chimique. Relation entre le pF et l'activité de l'eau. *Science du Sol*, 4: 313-322.
- Griffin R.A. et J.J. Jurinak - 1973. Estimation of activity coefficients from the electrical conductivity of natural aquatic systems and soil extracts. *Soil Sci.*, 116, 1: 26-30
- Helgeson H.C. - 1969. Thermodynamics of hydrothermal systems at elevated temperatures and pressures. *Amer. J. Sci.*, 267: 724-804
- Kharaka Y.K. et I. Barnes - 1973. SOLMNEQ: Solution-Mineral Equilibrium computations. U.S. Dept. of the Interior, *Geol. Surv. Computer Contribution*, Report n) USGS-WRD 73-002.
- Langmuir D. - 1969. The Gibbs free energies of substances in the system FE-O<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub> at 25°C. *U.S. Geol. Surv., Prof. Paper*, 650-B: 180-183.
- Laraque A. - 1991. Comportements hydrochimiques des açudes du Nordeste brésilien semi-aride. Evolutions et prévisions pour un usage en irrigation. Thèse Univ. Montpellier.
- Latimer W.M. - 1952. The oxydation states of the elements and their potentials in aqueous solutions. Prentice Hall Inc. Ed., New-York, 2nd ed., 392 p.
- Marion G.M. et K.L. Babcock - 1976. Predicting specific conductance and salt concentration in dilute aqueous solutions. *Soil Sci.*, 122: 181
- Montoroi J.P. et M. Rieu - 1987. Calcul des activités ioniques dans une solution aqueuse. Programme ACTIVE pour IBM-PC et compatibles. *Cah. ORSTOM, sér. Pédol.*, XXIII, 2:133-150
- Rieu M. - 1983. Simulation numérique des flux hydriques et prédiction de la salinité dans les sols. *Hors Série*, ISBN 2-7099-0684-8, ORSTOM, Paris, 161 p..
- Robinson R.A. et R.M. Stockes - 1959. Electrolyte solutions. Butterworths, London, 559 p.
- Sposito G. et S.J. Traina - 1987. An ion-association model for highly saline, sodium chloride dominated waters. *J. Environ. Qual.*, 16: 80-85.

Tableau 2 - Açude Marmeleiro Velho.  
Données initiales avant concentration

---

MVH

+++ ETAPE 0 +++

- DONNEES INITIALES -

PCO2 (atm) 1.000E-03

VOLUME ACTUEL DE SOLUTION (cm3) : 1000.00

K t 1.228E-04

Na t 1.870E-03

Ca t 6.983E-04

Mg t 8.399E-04

Cl t 2.254E-03

SO4 t 4.167E-04

CaCO3 c 0.000E+00

CaSO4 c 0.000E+00

\* La variation globale de volume traitée est de 1000 cm3 ----> 267 cm3

\* Par rapport à la situation initiale le niveau de concentration est : 1.000

---



Tableau 3 - Açude Marmeleiro Velho.  
Equilibre thermodynamique à la concentration initiale.

DISTRIBUTION DES ESPECES			CARACTERISTIQUES DE LA SOLUTION	
	Molarites	Activites		
K	1.228E-04	1.125E-04	pH	8.051
Na	1.868E-03	1.713E-03	PCO2 (atm.)	1.000E-03
Ca	6.566E-04	4.636E-04	-log(PCO2)	3.000
CaHCO3	1.642E-05	1.505E-05	Force Ionique (mol/L)	6.743E-03
Mg	7.924E-04	5.595E-04	Activite Eau	9.998E-01
MgHCO3	8.453E-06	7.749E-06	log Activite Eau	-9.693E-05
H	9.696E-09	8.888E-09	SAR conc. tot. (mol/L) <sup>1/2</sup>	1.507E+00
OH	1.227E-06	1.125E-06	SAR conc. ions libres	1.552E+00
Cl	2.252E-03	2.065E-03	SAR act. ions libres	1.693E+00
SO4	3.662E-04	2.586E-04	Kps Calcite	4.266E-09
CO3	1.330E-05	9.390E-06	Q (Ca).(CO3)	4.353E-09
HCO3	1.902E-03	1.744E-03	Kps Gypse	1.410E-05
H2CO3	3.483E-05	3.467E-05	Q (Ca).(SO4)	1.199E-07
CaCO3	6.931E-07	6.899E-07	Alcalinite (equiv./l)	1.982E-03
CaSO4	2.459E-05	2.447E-05	Alc. resid. Cal. (equiv./l)	5.853E-04
MgCO3	1.326E-05	1.320E-05	Bilan Electrique (equiv./l)	-9.144E-07
MgSO4	2.586E-05	2.574E-05	EC (G.J.) (dS/m)	0.555
NaCl	1.332E-06	1.171E-06	EC (M.B.) (dS/m)	0.471
Na2SO4	1.914E-09	1.905E-09	Pot. Osmotique (cm eau)	-3.132E+02

DISTRIBUTION DE LA MATIERE DANS LA SOLUTION ACTUELLE

	Molarites	Nombre de moles	Masse de matiere (g)
K t	1.228E-04	1.228E-04	4.800E-03
Na t	1.870E-03	1.870E-03	4.300E-02
Ca t	6.983E-04	6.983E-04	2.800E-02
Mg t	8.399E-04	8.399E-04	2.041E-02
Cl t	2.254E-03	2.254E-03	8.000E-02
SO4 t	4.167E-04	4.167E-04	4.000E-02
CaCO3 c	0.000E+00	0.000E+00	0.000E+00
CaSO4 c	0.000E+00	0.000E+00	0.000E+00
Total (K + Na + Ca + Mg + Cl + SO4)			2.162E-01
Total (H2CO3 + HCO3 + CO3)			1.213E-01

Reference : MVH

Niveau de Concentration :

1.000

Tableau 4 - Açude Marmeleiro Velho.  
Equilibre thermodynamique de l'eau concentrée 3.75 fois.

	DISTRIBUTION DES ESPECES		CARACTERISTIQUES DE LA SOLUTION	
	Molarites	Activites		
K	4.598E-04	4.020E-04	pH	8.198
Na	6.983E-03	6.106E-03	PCO2 (atm.)	1.000E-03
Ca	3.893E-04	2.275E-04	-log(PCO2)	3.000
CaHCO3	1.186E-05	1.037E-05	Force Ionique (mol/L)	1.841E-02
Mg	2.807E-03	1.641E-03	Activite Eau	9.994E-01
MgHCO3	3.647E-05	3.189E-05	log Activite Eau	-2.648E-04
H	7.244E-09	6.334E-09	SAR conc. tot. (mol/L) <sup>1/2</sup>	3.699E+00
OH	1.806E-06	1.579E-06	SAR conc. ions libres	3.906E+00
Cl	8.421E-03	7.363E-03	SAR act. ions libres	4.467E+00
SO4	1.300E-03	7.599E-04	Kps Calcite	4.266E-09
CO3	3.163E-05	1.849E-05	Q (Ca).(CO3)	4.207E-09
HCO3	2.798E-03	2.447E-03	Kps Gypse	1.410E-05
H2CO3	3.511E-05	3.467E-05	Q (Ca).(SO4)	1.729E-07
CaCO3	6.752E-07	6.667E-07	Alcalinite (equiv./l)	3.067E-03
CaSO4	3.575E-05	3.530E-05	Alc. resid. Cal. (equiv./l)	2.192E-03
MgCO3	7.720E-05	7.622E-05	Bilan Electrique (equiv./l)	-5.221E-07
MgSO4	2.247E-04	2.219E-04	EC (G.J.) (dS/m)	1.473
NaCl	1.881E-05	1.489E-05	EC (M.B.) (dS/m)	1.274
Na2SO4	7.209E-08	7.118E-08	Pot. Osmotique (cm eau)	-8.554E+02

DISTRIBUTION DE LA MATIERE DANS LA SOLUTION ACTUELLE

	Molarites	Nombre de moles	Masse de matiere (g)
K t	4.598E-04	1.228E-04	4.800E-03
Na t	7.002E-03	1.870E-03	4.300E-02
Ca t	4.376E-04	1.168E-04	4.685E-03
Mg t	3.146E-03	8.399E-04	2.041E-02
Cl t	8.440E-03	2.254E-03	8.000E-02
SO4 t	1.561E-03	4.167E-04	4.000E-02
CaCO3 c	2.178E-03	5.814E-04	5.820E-02
CaSO4 c	0.000E+00	0.000E+00	0.000E+00
Total (K + Na + Ca + Mg + Cl + SO4)			2.162E-01
Total (H2CO3 + HCO3 + CO3)			8.358E-02

Reference : MVH-5

Niveau de Concentration :

3.745

(x 0.01)

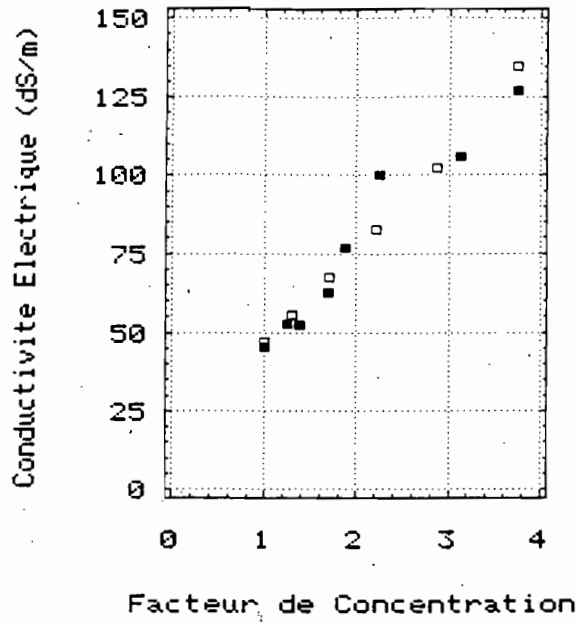


Fig. 1. Concentration des eaux de l'açude Marmeleiro Velho. Comparaison des évolutions observée (carrés pleins) et simulée de la conductivité électrique.

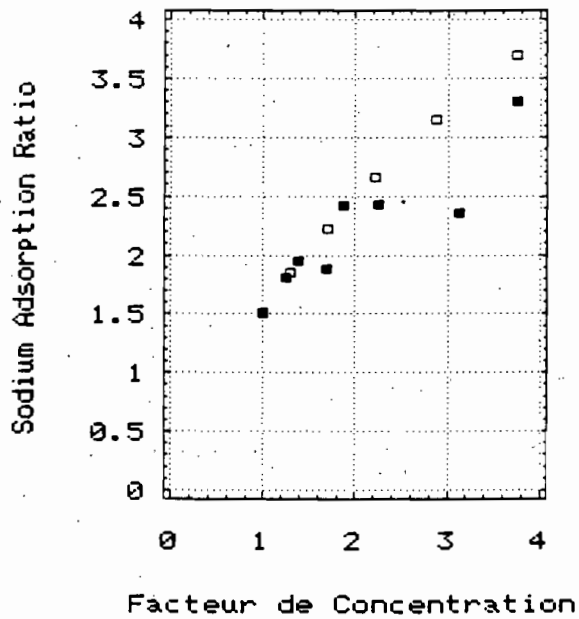


Fig. 2. Concentration des eaux de l'açude Marmeleiro Velho. Comparaison des évolutions observée (carrés pleins) et simulée du SAR.

ANNEXE. Texte du programme CONDIAC. QB45 (20341 oc.)

```

*****
# CONCENTRATION/DILUTION ET MISE A L'EQUILIBRE (CONDIAC) #
*****

*****
*** INTRODUCTION DES DONNEES INITIALES ***
*****

CLEAR : CLS
KEY OFF
PRINT "+++ INTRODUCTION DES DONNEES INITIALES +++": PRINT : PRINT
160 INPUT "Donner un nom de référence à la solution aqueuse prélevée (en 20
caractères maximum) "; N$
IF LEN(N$) > 20 THEN 160
PRINT : PRINT
INPUT "VOLUME INITIAL DE LA SOLUTION (cm3) = "; V0
INPUT "VOLUME FINAL DE LA SOLUTION (cm3) = "; VF
-----
* * pH ou PCO2 initial * *
-----
PRINT
230 INPUT "CALCUL A pH OU PCO2 FIXE ? Taper votre option (1 ou 2)"; D3
PRINT
IF D3 <> 1 AND D3 <> 2 THEN 230
IF D3 = 1 THEN 270 ELSE 320
270 CLS : PRINT "pH FIXE"
280 INPUT " Donner la valeur du pH:"; D4
IF D4 < 0 XOR D4 > 14 THEN 280
GOTO 470

320 CLS : PRINT "PCO2 FIXE"
330 PRINT " La PCO2 peut être exprimée .soit par une valeur décimale
(1) (-X)
.soit sous la forme 10 (2)"
PRINT
INPUT " Quel est votre cas"; R: PRINT
IF R <> 1 AND R <> 2 THEN 330
IF R = 1 THEN 380 ELSE 410
380 INPUT " Donner la valeur de la PCO2:"; D4
GOTO 470

410 INPUT " Donner la valeur de -LOG(PCO2) ou de X:"; X
D4 = 10 ^ (-X)
-----
* * Concentrations totales initiales * *
-----
470 CLS : PRINT "Donner les valeurs des concentrations totales initiales
exprimées soit en moles/l, soit en meq/l, soit en g/l:"
INPUT " K t= "; D1: INPUT " Na t= "; D0: INPUT " Ca t= "; D6
INPUT " Mg t= "; D7: INPUT " Cl t= "; D2: INPUT " SO4 t= "; D8
INPUT " Stock de Calcite= "; PC: INPUT " Stock de Gypse= "; PG
PRINT : PRINT

```

-----  
\* \* Conversion d'unité: eq/l et g/l en moles/l \* \*  
-----

```
550 INPUT "Quelle est l'unité employée:.moles/l (1)
.meq/l (2)
.g/l (3) Taper un chiffre"; U
IF U = 1 THEN 635
IF U = 2 THEN 620
IF U = 3 THEN 590 ELSE 550
590 D0 = D0 / 23: D1 = D1 / 39.1: D2 = D2 / 35.5
D6 = D6 / 40.1: D7 = D7 / 24.3: D8 = D8 / 96
GOTO 635
620 D0 = D0 * 10 ^ (-3): D1 = D1 * 10 ^ (-3): D2 = D2 * 10 ^ (-3)
D6 = (D6 / 2) * 10 ^ (-3): D7 = (D7 / 2) * 10 ^ (-3): D8 = (D8 / 2) *
10 ^ (-3)
635 D00 = D0: D10 = D1: D20 = D2: D60 = D6: D70 = D7: D80 = D8: PC0 = PC: PG0 = PG

XI = (VF / V0) ^ .1
IF (V0 / VF) < 10 AND (V0 / VF) > .1 THEN XI = XI * XI
SIT = 0: FC = 1!: VI = V0 / FC

*****
*** IMPRESSION DES DONNEES INITIALES ***
*****

CLS : PRINT "+++ DONNEES INITIALES +++": PRINT
IF D3 = 1 THEN 730 ELSE 750
730 PRINT " pH "; USING "###.###"; D4
GOTO 760
750 PRINT " PCO2 "; USING "##.###^"; D4
760 PRINT
PRINT " Molalités (mol/L):"
PRINT " K t "; USING "##.###^"; D1
PRINT " Na t "; USING "##.###^"; D0
PRINT " Ca t "; USING "##.###^"; D6
PRINT " Mg t "; USING "##.###^"; D7
PRINT " Cl t "; USING "##.###^"; D2
PRINT " SO4 t "; USING "##.###^"; D8
PRINT " CaCO3 c "; USING "##.###^"; PC
PRINT " CaSO4 c "; USING "##.###^"; PG
PRINT : PRINT "La variation globale de volume traitee est de "; V0; "cm3 -
--> "; VF; "cm3"
PRINT : PRINT "Par rapport à la situation initiale, le niveau de
concentration est :"; USING "#####.###"; FC
PRINT : PRINT : PRINT : PRINT : PRINT
DIM C(20), S4(50), PC(50)
INPUT "Caracteres condensés ? (O/N)"; RS
*****
* CALCUL DE SPECIATION POUR UN ETAT DE CONCENTRATION DONNE *
*****

880 WS = LEFT$(NS, 4)
VS = STR$(-(SIT))
RS = WS + VS
IF SIT = 0 THEN RS = WS
```

```

OPEN "da" + R$ + ".txt" FOR OUTPUT AS #2
  IF R$ = "O" XOR R$ = "o" THEN 890 ELSE 900
890   PRINT CHR$(15)
900   PRINT #2, CHR$(12); PRINT #2, CHR$(14);
      PRINT #2, CHR$(27); "-"; CHR$(1);
      PRINT #2, N$;
      PRINT #2, CHR$(27); "-"; CHR$(0);
      PRINT #2, CHR$(27); "4";
      PRINT #2, CHR$(20);
      PRINT #2, TAB(55); "+++ ETAPE "; SIT; " +++": PRINT #2,
      PRINT #2, " - DONNEES INITIALES - ": PRINT #2,
      IF D3 = 1 THEN 910 ELSE 930
910   PRINT #2, "   pH   "; USING "###.###"; D4;
      GOTO 940
930   PRINT #2, "PCO2 (atm)"; USING "##.###^"; D4;
940   PRINT #2, "           VOLUME ACTUEL DE SOLUTION (cm3) : ";
      USING "#####.##"; VI
      PRINT #2, : PRINT "Molarites (mol/L)  :";
      PRINT #2, "   K t   "; USING "##.###^"; D1
      PRINT #2, "   Na t  "; USING "##.###^"; D0
      PRINT #2, "   Ca t  "; USING "##.###^"; D6
      PRINT #2, "   Mg t  "; USING "##.###^"; D7
      PRINT #2, "   Cl t  "; USING "##.###^"; D2
      PRINT #2, "   SO4 t "; USING "##.###^"; D8
      PRINT #2, " CaCO3 c "; USING "##.###^"; PC
      PRINT #2, " CaSO4 c "; USING "##.###^"; PG
      PRINT #2, : PRINT #2, "** La variation globale de volume traitee est de ";
V0; "cm3 ----> "; VF; "cm3"
      PRINT #2, "** Par rapport a la situation initiale le niveau de
concentration est :"; USING "###.###"; FC
      PRINT #2, : PRINT #2,
      CLOSE #2

```

-----

\* \* Bilan électrique initial. Neutralisation d'un excès d'acidité  
par dissolution de calcite. Initialisations \* \*

-----

```

E0 = ABS(2 * (D6 + D7) + D0 + D1)
E1 = ABS(2 * D8 + D2)
QN = E1 - E0
IF QN <= 0 THEN 1165
QN = QN / 2
  IF QN > PC THEN QN = PC
  D6 = D6 + QN; PC = PC - QN
  E0 = ABS(2 * (D6 + D7) + D0 + D1)
E2 = E1 * .0001
GOTO 1170
1165 E2 = E0 * .0001
1170 IF E2 < .000001 THEN E2 = .000001
      :
      :
L = 0
F1 = F0
IO = D0: I1 = D1: I2 = D2: I6 = D6: I7 = D7: I8 = D8
A0 = D0: A2 = D2: A6 = D6: A7 = D7: A8 = D8

```

```

OKG = 0: OKC = 0
KPC = 4.266E-09
KPG = .0000141
K0 = .03467
K1 = 4.47E-07
K2 = 4.7863E-11
K3 = 1E-14
K4 = .00631
K5 = .004898
K6 = .000398
K7 = .00562
K8 = .0537
K9 = .1259: K10 = 3.02: K11 = .398

```

```

IF D3 > 1 THEN 1245 ELSE 1255
1245 S2 = D4: A10 = S2 * K0
      GOTO 1260
1255 S1 = D4: A3 = 10 ^ (-S1)
1260

```

```

*****
*** ITERATION PRINCIPALE ***
*****

```

```

-----
* * Calcul provisoire du coefficient d'activite de
Na, K, Cl, H, OH, HCO3, Ca, Mg, SO4, CO3, H2CO3, CaCO3,
CaSO4, MgCO3, MgSO4, CaHCO3, MgHCO3 * *
-----

```

```

1300 DATA -.5116, -.3, .033
      CLS : PRINT "Début d'une itération signalé par le signe #"
1320 J = J + 1
      PRINT "#"
      RESTORE 1300
      READ Q(1), Q(2), Q(3)
      FOR K = 0 TO 5
        C(K) = 10 ^ ((Q(1) * FO / (1 + FO)) + (Q(2) * Q(1) * SO))
      NEXT K

      FOR K = 6 TO 9
        C(K) = 10 ^ ((Q(1) * 4 * FO / (1 + FO)) + (Q(2) * 4 * Q(1) * SO))
      NEXT K

      C(10) = 10 ^ (Q(2) * SO + Q(3) * SO * SO)
      C(11) = C(10): C(12) = C(10)
      C(13) = C(10): C(14) = C(10): C(18) = C(10)

      C(15) = C(0): C(16) = C(0)
      C(17) = 10 ^ (-11.7021 * ((SO / (1 + 60.8128 * SO)) - .0319 * SO * SO) -
.044 * (SO ^ 3))
      A1 = I1 * C(1)

```

```

-----
* * Calcul provisoire de la concentration et de l'activite
de H, OH, HCO3, CO3, H2CO3 * *
-----

```

```

X1 = 1: X0 = .5

```

```

      IF D3 > 1 THEN 1490 ELSE 1510
1490 IF SIT <> 0 THEN 1496
      X2 = 6.5
      GOTO 1530
1496      X2 = S1
      GOTO 1530
1510 IF SIT <> 0 THEN 1516
      X2 = 3
      GOTO 1530
1516      X2 = S8

1530 X3 = 0: X4 = 0: X5 = 0
1540 X6 = X2 + X0 * X1
      X4 = X4 + 1
      IF X4 > 625 THEN 2220
          IF X6 < 0 XOR X6 > 14 THEN 2140
              IF D3 > 1 THEN 1590 ELSE 1610
1590          A3 = 10 ^ (-X6)
              GOTO 1630
1610          S2 = 10 ^ (-X6)
              A10 = S2 * K0
1630
      A5 = K1 * A10 / A3
      A9 = K2 * A5 / A3
      A4 = K3 / A3
      I5 = A5 / C(5): I9 = A9 / C(9): I4 = A4 / C(4): I3 = A3 / C(3): P0 = A10 /
C(10)

```

-----

\* \* Calcul provisoire de la concentration et de l'activité  
de Ca, Mg, SO<sub>4</sub>, CaHCO<sub>3</sub>, MgHCO<sub>3</sub>, CaCO<sub>3</sub>, CaSO<sub>4</sub>, MgSO<sub>4</sub>, MgCO<sub>3</sub> \* \*

-----

```

      B8 = A8
      N8 = 1
1738 IF D0 <= 1E-08 THEN 1750
      B0 = A0: N0 = 1
1740      A17 = A0 * A2 / K10
      A18 = A0 * A0 * A8 / K11
      P7 = A17 / C(17): P8 = A18 / C(18)
      M0 = P7 + 2 * P8
          I0 = D0 / (1 + M0 / I0): I2 = D2 - P7
          A0 = I0 * C(0): A2 = I2 * C(2)
          EE = ABS(1 - A0 / B0) - .0001: IF EE <= 0 THEN 1750
          B0 = A0: N0 = N0 + 1
          IF N0 > 500 THEN 1750 ELSE 1740
1750      IF D6 <= 1E-08 THEN 1860
      B6 = A6: N6 = 1
1770      A12 = A6 * A8 / K5
      A11 = A6 * A9 / K4
      A15 = A6 * A5 / K8
      P2 = A12 / C(12): P1 = A11 / C(11): P5 = A15 / C(15)
      M6 = P2 + P1 + P5
          I6 = D6 / (1 + M6 / I6)
          A6 = I6 * C(6)
          EE = ABS(1 - A6 / B6) - .0001: IF EE <= 0 THEN 1860
          B6 = A6: N6 = N6 + 1

```



```

                IF N6 > 500 THEN 1860 ELSE 1770

1860      IF D7 <= 1E-08 THEN 1970
          B7 = A7: N7 = 1
1880      A14 = A7 * A8 / K7
          A13 = A7 * A9 / K6
          A16 = A7 * A5 / K9
          P4 = A14 / C(14): P3 = A13 / C(13): P6 = A16 / C(16)
          M7 = P4 + P3 + P6
          I7 = D7 / (1 + M7 / I7)
          A7 = I7 * C(7)
          EE = ABS(1 - A7 / B7) - .0001: IF EE <= 0 THEN 1970
          B7 = A7: N7 = N7 + 1
          IF N7 > 500 THEN 1970 ELSE 1880

1970      IF D8 <= 1E-08 THEN 2040
          M8 = P2 + P4 + P8
          I8 = D8 / (1 + M8 / I8)
          A8 = I8 * C(8)
          EE = ABS(1 - A8 / B8) - .0001: IF EE <= 0 THEN 2040
          B8 = A8: N8 = N8 + 1
          IF N8 > 500 THEN 2040 ELSE 1738

2040      -----
          * *   Calcul du nouveau bilan électrique
/ Comparaison avec le bilan initial * *
          -----
          S6 = 2 * (I6 + I7 - I8 - I9) + I0 + I1 + I3 - I2 - I4 - I5 + P5 + P6
          IF ABS(S6) < E2 THEN 2220
          IF X4 <= 1 THEN 2190
          IF S6 * S7 >= 0 THEN 2160
          X3 = X3 + 1: X5 = 1
          IF X3 > 4 THEN 2220
          X0 = X0 / 5
2140      GOTO 2180
2160      IF X5 = 1 THEN 2190
          IF ABS(S6) < ABS(S7) THEN 2190
2180      X1 = -X1
2190      X2 = X6: S7 = S6
          GOTO 1540

2220      IF X4 > 625 THEN 2230 ELSE 2250
2230      PRINT "SYSTEME IMPOSSIBLE"
          STOP
2250      IF X6 < 0 XOR X6 > 14 THEN 2260 ELSE 2280
2260      PRINT "NON CONVERGENCE DE L'ELECTRONEUTRALITE"
          END
2280      -----
          * *   Calcul du pH, de -LOG(PCO2) et de la force ionique * *
          -----
          S1 = -(LOG(A3) / LOG(10))
          S8 = -(LOG(S2) / LOG(10))

          S0 = 2 * (I6 + I7 + I8 + I9) + .5 * (I0 + I1 + I2 + I3 + I4 + I5 + P5 + P6)
          F0 = S0 ^ .5

```

-----  
\* \* Test de convergence sur la force ionique \* \*  
-----

IF (F0 + F1) = 0 THEN 2490  
IF F0 \* F1 = 0 THEN 2460  
T = ABS(1 - F1 / F0) - .005  
GOTO 2500

2460 T = 1  
GOTO 2500

2490 T = 0

2500 IF T <= 0 THEN 2531

F1 = F0

GOTO 1320

2531 S4 = A6 \* A9

S5 = A6 \* A8

S4(L) = S4: PC(L) = PC

D0 = I0 + P7 + 2 \* P8: D1 = I1: D2 = I2 + P7

D6 = I6 + P5 + P1 + P2: D7 = I7 + P6 + P3 + P4: D8 = I8 + P2 + P4 + P8

IF OKG >= 2 AND OKC >= 2 THEN 2550 ELSE 5000

\*\*\*\*\*  
\*\*\* FIN DE L'ITERATION PRINCIPALE \*\*\*  
\*\*\*\*\*

2545

2550 PRINT : PRINT "Nombre d'itérations ="; J

-----  
\* \* Calcul des produits ioniques, de la conductivité  
électrique, du SAR et du résidus sec \* \*  
-----

EC = 78.74 \* S0 + .0236

EC1 = 10 ^ ((1.841 + LOG(S0) / LOG(10)) / 1.009)

ST = (D0 / ((D6 + D7) ^ .5)) \* 10 ^ 1.5

S3 = (A0 / ((A6 + A7) ^ .5)) \* 10 ^ 1.5

S9 = (I0 / ((I6 + I7) ^ .5)) \* 10 ^ 1.5

D0 = I0 + P7 + 2 \* P8: D1 = I1: D2 = I2 + P7

D6 = I6 + P5 + P1 + P2: D7 = I7 + P6 + P3 + P4: D8 = I8 + P2 + P4 + P8

ALC = D0 + D1 - D2 + 2 \* (D6 + D7 - D8): RLC = D0 + D1 - D2 + 2 \* (D7 - D8)

RS1 = D0 \* 23 + D1 \* 39.1 + D2 \* 35.5 + (D6 + PC + PG) \* 40.1 + D7 \* 24.3 +  
(D8 + PG) \* 96: RS1 = RS1 \* VI / 1000

RS2 = (I5 + P5 + P6) \* 61 + P0 \* 62 + (I9 + P1 + P3 + PC) \* 60: RS2 = RS2 \*  
VI / 1000

-----  
\* \* Calcul de l'activité de l'eau,  
du potentiel et du pF osmotique \* \*  
-----

AW = 1 - .0331 \* S0

AZ = LOG(AW) / LOG(10)

PO = 1403147.5# \* LOG(AW)

PF = LOG(-PO) / LOG(10)

\*\*\*\*\*  
 \*\*\* IMPRESSION DES RESULTATS \*\*\*  
 \*\*\*\*\*

```

VT = VI / 1000
V$ = STR$( -(SIT) )
R$ = WS + V$
IF SIT = 0 THEN R$ = WS
OPEN "O", #1, R$
  WRITE #1, "K", I1, A1, "pH", S1, "Na", I0, A0, "PCO2 (atm.)", S2, "Ca",
I6, A6, "-log(PCO2)", S8, "CaHCO3", P5, A15, "Force Ionique (mol/L)", S0, "Mg", I7,
A7, "Activite Eau", AW, "MgHCO3", P6, A16, "log Activite Eau", AZ, "H", I3, A3,
"SAR conc. tot. (mol/L)^1/2", ST
  WRITE #1, "OH", I4, A4, "SAR conc. ions libres", S9, "Cl", I2, A2, "SAR
act. ions libres", S3, "SO4", I8, A8, "Kps Calcite", KPC, "CO3", I9, A9
  WRITE #1, "Q (Ca).(CO3)", S4, "HCO3", I5, A5, "Kps Gypse", KPG, "H2CO3",
P0, A10, "Q (Ca).(SO4)", S5, "CaCO3", P1, A11, "Alcalinite (equiv./l)", ALC,
"CaSO4", P2, A12, "Alc. resid. Cal. (equiv./l)", RLC
  WRITE #1, "MgCO3", P3, A13, "Bilan Electrique (equiv./l)", S6
  WRITE #1, "MgSO4", P4, A14, "EC (G.J.) (dS/m)", EC
  WRITE #1, "NaCl", P7, A17, "EC (M.B.) (dS/m)", EC1, "Na2SO4", P8, A18,
"Pot. Osmotique (cm eau)", PO
  WRITE #1, "K t", D1, D1 * VT, D1 * VT * 39.1, "Na t", D0, D0 * VT, D0 * VT
* 23, "Ca t", D6, D6 * VT, D6 * VT * 40.1, "Mg t", D7, D7 * VT, D7 * VT * 24.3, "Cl
t", D2, D2 * VT, D2 * VT * 35.5, "SO4 t", D8, D8 * VT, D8 * VT * 96
  WRITE #1, "CaCO3 c", PC, PC * VT, PC * VT * 100.1, "CaSO4 c", PG, PG * VT,
PG * VT * 136.1, "Total (K + Na + Ca + Mg + Cl + SO4)", RS1, "Total (H2CO3 + HCO3 +
CO3)", RS2
  CLOSE #1
  CLS

```

-----  
 \* \* Sortie des résultats sur imprimante \* \*  
 -----

```

3100 'PRINT:PRINT:PRINT:PRINT "Mettre l'imprimante en position ON ..."
E1$ = CHR$(204) + STRING$(76, 205) + CHR$(185): E2$ = CHR$(186): E3$ =
STRING$(3, 254)
e$ = SPACES(1)
OPEN "tp" + R$ + ".txt" FOR OUTPUT AS #2
PRINT #2, E1$
PRINT #2, E2$; e$; E3$; " DISTRIBUTION DES ESPECES "; E3$; e$; e$; E2$; e$;
E3$; " CARACTERISTIQUES "; SPC(18); E2$
PRINT #2, E2$; SPC(35); E2$; SPC(20); " DE LA SOLUTION "; E3$; e$; E2$
PRINT #2, E2$; SPC(10); " Molarites Activites "; E2$; SPC(40); E2$
PRINT #2, E1$
OPEN "I", #1, R$
3190 INPUT #1, L$, C, A, M$, e
PRINT #2, E2$; e$; L$;
PRINT #2, TAB(12); USING "###.###^"; C;
PRINT #2, TAB(26); USING "###.###^"; A;
PRINT #2, e$; E2$; e$; M$;
IF M$ = "pH" XOR M$ = "-log(PCO2)" THEN 3250
IF M$ = "EC (G.J.) (dS/m)" XOR M$ = "EC (M.B.) (dS/m)" THEN 3250 ELSE
3270
3250 PRINT #2, TAB(66); USING "###.###"; e;
GOTO 3280
3270 PRINT #2, TAB(67); USING "###.###^"; e;
3280 PRINT #2, TAB(78); E2$

```

```

IF M$ = "Pot. Osmotique (cm eau)" THEN 3316 ELSE 3190
3316 PRINT #2, E1$
PRINT #2, E2$; e$; E3$; " DISTRIBUTION DE LA MATIERE DANS LA SOLUTION
ACTUELLE "; E3$; SPC(15); E2$: PRINT #2, E2$; SPC(76); E2$
PRINT #2, E2$; SPC(11); "Molarites          Nombre de moles          Masse
de matiere (g)"; SPC(2); E2$: PRINT #2, E1$
3319 INPUT #1, L$, C, d, e
PRINT #2, E2$; e$; L$;
PRINT #2, TAB(12); USING "##.###^"; C;
PRINT #2, TAB(33); USING "##.###^"; d;
PRINT #2, TAB(60); USING "##.###^"; e;
PRINT #2, TAB(78); E2$
IF L$ = "CaSO4 c" THEN 3350 ELSE 3319
3350 INPUT #1, L$, C
PRINT #2, E2$; e$; L$;
PRINT #2, TAB(60); USING "##.###^"; C;
PRINT #2, TAB(78); E2$
IF EOF(1) THEN 3470 ELSE 3350
3470 CLOSE #1
PRINT #2, E1$
PRINT #2,
PRINT #2, " Reference : "; R$; "          Niveau de Concentration : ";
USING "#####.###"; FC
CLOSE #2
IF ABS(VF - VI) <= .01 THEN END
VVI = VI: VI = VI * XI: VVI = VVI / VI: FC = V0 / VI: SIT = INT(LOG(VI / V0)
/ LOG(XI) + .1)
D0 = D0 * VVI: D1 = D1 * VVI: D2 = D2 * VVI: D7 = D7 * VVI: D6 = D6 * VVI: D8
= D8 * VVI
PC = PC * VVI: PG = PG * VVI
GOTO 880
*****
*          FIN DU CALCUL DE SPECIATION          *
*****
*** ITERATION SECONDAIRE ***
*****
5000 -----
* * Dissolution/Precipitation de la Calcite et du Gypse * *
-----
L = L + 1: PRINT "$$"; L; "$$"
** Cas du Gypse **
** Test (Ca.SO4) - Kps Gypse **
IF S5 < 0 THEN 6000
IF S5 = 0 THEN 5160
EE = ABS(1 - KPG / S5) - .1
IF EE <= 0 THEN 5420
IF (S5 - KPG) >= 0 THEN 5270

```

```

5160     IF PG <= 0 THEN 5420
IF S5 <> 0 THEN 5270
'
' ** Traitement semi-analytique Gypse **
'
      Q = -((KPG / (C(6) * C(8))) ^ .5)
      GOTO 5350
5270 AA = I6 + I9
BB = I8 + P4 - AA
CC = -(I8 + P4) * KPG / S5
XX = (-BB + ((BB * BB - 4 * AA * CC) ^ .5)) / (2 * AA)
Q = AA * (1 - XX) + P2 - KPG / K5
IF Q <= 0 THEN 5350
  IF D8 > D6 THEN AUX = D6 ELSE AUX = D8
  IF Q > AUX THEN Q = (AUX * .99)
  GOTO 5360
5350 IF (ABS(Q)) > PG THEN Q = -PG
5360     PG = PG + Q
      D6 = D6 - Q
      D8 = D8 - Q
  IF (ABS((D8 + PG) * VI - (D80 + PG0) * V0)) >= .001 THEN PG = (D80 + PG0) * V0
  / VI - D8
      IF PG < 0 THEN PG = 0
      I6 = D6
      I8 = D8
      PRINT "G"
'
' ** Cas de la Calcite **
'
5420     OKG = OKG + 1
'
' ** Test (Ca.CO3) - Kps Calcite **
'
IF S4 < 0 THEN 6000
IF S4 = 0 THEN 5490
  EE = ABS(1 - KPC / S4) - .1
  IF EE <= 0 THEN 5940
IF (S4 - KPC) >= 0 THEN 5600
5490 IF PC <= 0 THEN 5940
IF S4 <> 0 THEN 5600
'
' ** Traitement semi-analytique Calcite **
'
      Q = -((KPC / (C(6) * C(9))) ^ .5)
      GOTO 5790
'
' - Test depassement point d'equilibre Calcite -
'
5600     L2 = L - 2: L1 = L - 1
      IF L <= 1 THEN 5700
      IF ((KPC - S4(L2)) * (S4(L1) - KPC)) > 0 THEN 5900
'
5700 AA = 2 * I6
BB = 2 * I9 + I5 - AA
CC = -(2 * I9 + I5) * KPC / S4
XX = (-BB + ((BB * BB - 4 * AA * CC) ^ .5)) / (2 * AA)
Q = (1 - XX) * (I6 + P2) + P1 - KPC / K4
IF Q <= 0 THEN 5790

```

```

      IF Q > D6 THEN Q = (.99 * D6)
      IF Q > (I5 + I9) THEN Q = (I5 + I9)
      GOTO 5800
5790 IF ABS(Q) > PC THEN Q = -PC
5800   PC = PC + Q
      D6 = D6 - Q
      IF (ABS((D6 + PG + PC) * VI - (D60 + PGO + PC0) * V0)) >= .001 THEN PC =
(D60 + PGO + PC0) * V0 / VI - PG - D6
      IF PC < 0 THEN PC = 0
      I6 = D6
      PRINT "C"
      GOTO 5930
      - Interpolation sur le point d'equilibre Calcite -
5900   PC = PC(L2) + (KPC - S4(L2)) * (PC(L1) - PC(L2)) / (S4(L1) - S4(L2))
      IF PC > (D6 + PC(L1)) THEN PC = (D6 + PC(L1)) * .99
      D6 = D6 + PC(L1) - PC
      I6 = D6
      PRINT "Ci"
5930   IF L >= 50 THEN 5960 ELSE 5950
5940   OKC = OKC + 1
5950   GOTO 1320
5960   S6 = 2 * (I6 + I7 - I8 - I9) + I0 + I1 + I3 - I2 - I4 - I5 + P5 + P6
      GOTO 2545
6000 LPRINT "SYSTEME IMPOSSIBLE"
      GOTO 2545
      END
      *****
      *** FIN DE L'ITERATION SECONDAIRE ***
      *****

```