



Règles de construction des modèles géochimiques sous ALLAN-NEPTUNIX

C. Kervévan
Ph. Baranger

avril 1996
~~R 38936~~
R 37982

BRGM
DIRECTION DE LA RECHERCHE
Département Hydrologie, Géochimie et Transferts
BP 6009 - 45060 ORLEANS Cedex 02 - France - Tél. : (33) 38 64 34 34

Mots clés : Allan-Neptunix - Géochimie - Modélisation - Simulateur - Modélothèque

En bibliographie ce rapport sera cité de la façon suivante :

KERVEVAN C., BARANGER Ph. (1996) - Règles de construction des modèles géochimiques sous ALLAN-NEPTUNIX. Rapp. BRGM R38936, 2 figures, 7 annexes.

© BRGM, 1996 : ce document ne peut être reproduit en totalité ou en partie sans l'autorisation expresse du BRGM

RESUME

Face aux besoins actuels et futurs en modélisation géochimique, il était nécessaire d'établir des règles syntaxiques et structurelles afin de rendre l'écriture de nos modèles la plus systématique possible. Ces contraintes d'écriture ont pour but d'améliorer la robustesse des modèles tout en facilitant, *in fine*, le travail du modélisateur. Tirant partie de l'expérience acquise au cours des quatre années d'utilisation des progiciels ALLAN et NEPTUNIX, ce travail propose une nouvelle approche de modélisation basée sur une plus grande modularité des modèles et une description cinétique (ou pseudo-cinétique) de l'ensemble des réactions chimiques. Outre les améliorations du comportement numérique des modèles ainsi structurés, un des avantages de la nouvelle approche est de rendre parfaitement réutilisables les modules élémentaires mis au point. Ainsi, l'utilisation d'une modélothèque apparaît comme une nécessité. Le logiciel ALLAN permettant de gérer aisément l'appel à ces modèles simples via le menu *BIBLI* dont nous décrivons ici les principales fonctionnalités, nous disposons donc dès aujourd'hui d'un prototype de modélothèque parfaitement opérationnel. La dernière partie de ce rapport présente un certains nombre d'applications et de tests à partir de modèles mis au point selon les nouvelles règles. Ces exemples aboutissent à des résultats prometteurs mais montrent que certains problèmes techniques (réglage des constantes cinétiques, notamment) rendent indispensable la poursuite d'une activité de recherche plus conceptuelle afin de disposer, à court terme, d'un outil de modélisation géochimique totalement opérationnel.

TABLE DES MATIERES

1. INTRODUCTION	5
2. MOTIVATIONS	6
3. PRINCIPE DE LA NOUVELLE APPROCHE ET REGLES SYNTAXIQUES.....	7
3.1. Modèle "Bilan"	7
3.2. Modèle "Réaction" en phase aqueuse.....	9
3.3. Modèle "Solide"	10
3.4. Modèle "Gaz"	11
3.5. Modèle "Réaction" en phase aqueuse faisant intervenir un "grand log K"	13
4. MODELOTHEQUE	15
5. BILAN DES PREMIERS MODELES GEOCHIMIQUES REALISES	18
5.1. Cas d'un modèle géochimique simple de précipitation/dissolution de calcite	18
5.2. Etude pour client : modélisation des traçages réactifs du CSM.....	18
5.3. Modèle "Sulfures"	19
6. CONCLUSION	20
7. REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	21

1. INTRODUCTION

L'objet de ce rapport est de présenter une synthèse des derniers développements **méthodologiques** relatifs à la **structure** et aux **règles de construction** des modèles géochimiques. Les résultats présentés ici sont l'aboutissement d'un ensemble de réflexions et de tests menés dans le cadre du projet de recherche S02. Cependant, cette nouvelle approche tire partie de toute l'expérience acquise durant ces quatre dernières années et n'aurait pu voir le jour sans les contributions de tous les membres de l'équipe (passée ou actuelle) de modélisation ALLAN-NEPTUNIX.

Cet ensemble de règles d'écriture doit être considéré comme un état de notre **savoir-faire actuel** en matière de modélisation géochimique avec ALLAN et NEPTUNIX. Afin que les membres actuels et futurs de l'équipe de modélisation puissent bénéficier de l'ensemble des **acquis**, il était nécessaire d'établir aujourd'hui cette première synthèse sur les aspects purement **conceptuels** de nos modèles. Cependant, il est indispensable que ce **document de travail** évolue au fur et à mesure de l'avancée de nos connaissances car il est tout à fait envisageable (pour ne pas dire souhaitable) que ces règles, valables aujourd'hui, soient amenées à évoluer si elles ne s'avèrent pas suffisamment performantes face aux éventuelles difficultés nouvelles que nous rencontrerons au cours de nos travaux de modélisation futurs.

2. MOTIVATIONS

La modélisation de phénomènes couplés nécessite la résolution simultanée des équations décrivant notamment l'écoulement, le transport, les transferts thermiques et les réactions chimiques. La résolution numérique de ces systèmes d'équations relativement complexes implique une grande robustesse des algorithmes mis en oeuvre.

Les choix effectués par le BRGM en matière de **modélisation géochimique** conduisent aujourd'hui à une approche originale consistant à développer un **modèle dédié** pour chaque application particulière à l'aide des logiciels ALLAN et NEPTUNIX. L'approche, plus classique, consistant à développer un code géochimique "général" est très mal adaptée au couplage. Ainsi, ce choix méthodologique nous a permis de traiter un grand nombre de problèmes couplés chimie-transport en intégrant directement le module FORTRAN généré par NEPTUNIX au sein de codes d'hydrodynamique développés par d'autres équipes du BRGM.

L'état récent de notre savoir-faire en matière de développement de ces modèles chimiques dédiés est décrit en détail par Baranger *et al.* (1996b). Il ressort de cette note que le **point faible** de notre approche réside dans le **manque de règles systématiques** pour la mise au point de nos modèles. Les difficultés d'ordre numérique rencontrées dans certains problèmes chimiques (rédox par exemple) nous ont conduit à mettre sur pieds toute une série d'astuces numériques visant à contourner ces difficultés. Le fait que ces solutions ne soient pas généralisables ne nous a par contre pas permis d'établir des règles d'écriture garantissant systématiquement la bonne convergence des algorithmes. Dès lors, le caractère **opérationnel** de l'outil utilisé dans le cadre d'études pour clients s'avérait discutable.

Par conséquent, il était nécessaire de revoir les principes de construction des modèles afin d'aboutir à une **écriture aussi systématique** que possible garantissant la bonne convergence et la robustesse du module chimique utilisé au sein d'un code couplé. Ces nouvelles règles d'écriture doivent également permettre l'intégration au sein d'une **modélothèque** et la réutilisation aisées des nouveaux modèles mis au point.

3. PRINCIPE DE LA NOUVELLE APPROCHE ET REGLES SYNTAXIQUES

L'idée de base consiste à ne plus traiter les réactions en phase aqueuse par l'intermédiaire de la loi d'action de masse mais en faisant appel à une **approche cinétique**. L'inconvénient majeur de la loi d'action de masse réside dans le fait qu'elle doit être vérifiée à chaque pas de temps du calcul, ce qui constitue une contrainte numérique extrêmement forte et ce, d'autant plus que les valeurs mises en jeux sont faibles (ce qui est notamment le cas en début de rampe).

L'approche cinétique (pseudo-cinétique serait un terme plus approprié dans la mesure où les réactions en phase aqueuse sont le plus souvent quasi instantanées) consiste à calculer une vitesse de réaction en fonction des concentrations des espèces mises en jeu, cette vitesse tendant vers zéro lorsque l'équilibre est atteint. Cette approche ne correspond donc pas à une réalité chimique mais constitue un **artifice numérique** particulièrement bien adapté à l'**algorithme de Newton-Raphson** (solution au pas de temps t évaluée à partir de la solution au pas de temps $t-\Delta t$) utilisé au sein du solveur NEPTUNIX. Elle présente de plus l'avantage de pouvoir être utilisée d'une manière systématique pour toutes les réactions en phase aqueuse.

La deuxième modification majeure consiste à traiter **chaque réaction** en phase aqueuse au sein d'un **modèle simple**. Outre les avantages "classiques" de la **modularité**, notamment lors de la phase de mise au point du modèle (possibilité de "déconnecter" une réaction traitée dans un modèle simple M , sans avoir à recompiler le modèle, en donnant à $M.debut$ une valeur supérieure à $NXTMAX$), ceci permet de n'écrire qu'une seule fois les équations relatives à une réaction donnée et, ainsi, de pouvoir facilement réutiliser le modèle simple ainsi créé. L'utilisation d'une **modélothèque** apparaît dès lors incontournable.

Avant de décrire plus en détail la structure des modèles, il est bon de rappeler que les notations utilisées correspondent, sinon à une norme véritable, à des "habitudes" d'écriture prises durant ces dernières années. Par ailleurs, le caractère intensif ou extensif des variables doit être interprété au sens **ALLAN** et non pas au sens physique du terme (ainsi par exemple, une variation de concentration sera considérée comme une variable extensive).

3.1. MODELE "BILAN"

Ce modèle remplace l'ancien modèle "eau" qui contenait les lois d'action de masse relatives aux différentes réactions en phase aqueuse. Le modèle "bilan", comme son nom l'indique, ne contiendra désormais que les **bilans de masse** des divers éléments chimiques pris en compte. Ces équations de bilan de masse feront elles-mêmes intervenir les différentes espèces en solution que le modélisateur aura choisi de prendre en compte.

Un exemple de modèle "bilan" relativement simple est décrit en annexe 1. Ce qui est fondamentalement différent par rapport aux anciens modèles "eau" réside dans le fait qu'on échange avec les modèles de réaction (en phase aqueuse, solide ou gazeuse) les **variations de concentration des espèces** et, le cas échéant, les variations de concentration totale des éléments chimiques constitutifs des espèces en question. Seules un certain nombre d'espèces "de base" (ou

choisies comme telles, plus exactement) sont évaluées dans les équations de bilan de masse. Ainsi, H_p est calculée dans l'équation de bilan relative à l'Hydrogène, $VH2O$ (variation du nombre total de moles d'eau présentes dans la phase aqueuse) dans celle relative à l'Oxygène, $Fep2$ dans le bilan de fer, etc. Les valeurs des concentrations des espèces restantes sont évaluées à partir d'équation du type :

$$OHm' = dOHm$$

$dOHm$ étant une variable extensive homogène à une concentration par unité de temps correspondant donc à la somme des $dOHm$ calculées dans les modèles simples de réactions en phase aqueuse et/ou solide faisant intervenir l'espèce OH^- . Il est à noter que la variable OHm doit être initialisée à 0. De même, les variations de concentration totale en élément provenant de modèles relatifs à d'autres phases du système (gaz, solides), sont calculées comme suit :

$$Fe' = dFe$$

où dFe est une variable extensive homogène à une variation de concentration par unité de temps ; elle correspond à la somme des dFe calculés dans les modèles simples de réaction en phase solide ou gazeuse induisant des apports ou des pertes (relativement à la phase aqueuse) de Fer. La variable Fe (qui est l'intégrale de Fe' sur la période de simulation) doit être initialisée à 0.

Comme on peut le noter dans l'exemple donné en annexe 1, le modèle "bilan" est extrêmement dépendant du problème auquel on s'intéresse. Même s'il est tout à fait possible de rajouter des éléments et des espèces non utilisés dans le problème considéré afin de rendre le modèle "bilan" le plus général possible, il paraît peu intéressant de procéder ainsi. Il nous semble en effet préférable de réécrire un modèle "bilan" pour chaque nouvelle application, ne serait-ce que pour diminuer le nombre d'identificateurs du modèle composé et le nombre d'équations (même triviales) à résoudre.

Par conséquent, il ne paraît pas souhaitable d'introduire divers modèles "bilan" en modélothèque.

On pourra toutefois remarquer la structure à la fois simple et absolument systématique du modèle "bilan" qui permet, lorsqu'on en construit un nouveau, d'utiliser abondamment le "couper-coller" de l'éditeur de texte. L'attention du modélisateur résidera surtout dans la vérification de la bonne intégration des espèces dans les bilans de masse concernés (avec les bons coefficients !). Il conviendra également d'être attentif à la modification éventuelle du schéma externe sous peine d'aboutir à des erreurs d'assemblage toujours désagréables...

Dans un soucis de parfaite clarté vis-à-vis d'éventuels développements à venir, nous rappelons ici les significations et les différentes unités des principales variables d'un modèle "bilan" :

NOM	TYPE	UNITE	SIGNIFICATION
<i>denH2O</i>	var continue	kg	masse d'eau
<i>H2O</i>	var continue	mol	nombre de moles d'eau
<i>MH2O</i>	param	kg.mol ⁻¹	masse molaire de l'eau
<i>VH2O</i>	var continue	mol	variation du nombre de moles d'eau
<i>Ho, Oo, Feo, ...</i>	param	mol	nombre de moles initial des éléments chimiques H, O, Fe, ...
<i>H, O, Fe, ...</i>	var continue	mol.kg ⁻¹	molalité totale des éléments chimiques H, O, Fe, ...
<i>H_p, OH_m, Fep2, ...</i>	var continue	mol.kg ⁻¹	molalité des espèces chimiques H ⁺ , OH ⁻ , Fe ⁺⁺
<i>dOHm, dH2aq, ...</i>	var commande	mol.kg ⁻¹ .[t] ⁻¹	variation totale instantanée de concentration en OH ⁻ , H _{2aq} , ...
<i>dH, dO, dFe, ...</i>	var commande	mol.kg ⁻¹ .[t] ⁻¹	variation totale instantanée de la concentration en H, O, Fe, ...

Il est important de noter que toutes les variables relatives à des concentrations d'espèces (*H_p, OH_m, Fep2, ...*) doivent être initialisées systématiquement à 0.

3.2. MODELE "REACTION" EN PHASE AQUEUSE

Nous n'aborderons ici que les cas des réactions ne mettant pas en jeu de "grandes" constantes d'équilibre ($|\log K| < 30$). En dehors de cette gamme de $\log K$, il est nécessaire, pour des raisons purement numériques, de modifier l'expression cinétique comme nous le verrons plus loin (§3.5).

Les équations mises en jeu sont, là encore, toujours du même type et visent à calculer une variation de concentration (molalité) par unité de temps pour les espèces non calculées dans les équations de bilan de masse. Ces variations sont évaluées à partir du calcul d'une pseudo-vitesse de réaction, elle-même fonction des concentrations en "produits" et "réactifs", qui tend vers zéro lorsqu'on se rapproche de l'équilibre. Insistons sur le fait qu'il s'agit d'un artifice numérique introduisant une cinétique pour des réactions qui en réalité peuvent être considérées comme instantanées.

L'exemple traité en annexe 2 illustre ces propos et permet de constater la simplicité des équations du modèle et la facilité qu'il y a à créer un nouveau modèle de réaction étant donné le caractère systématique des équations. Dans l'exemple de l'annexe 2, seule *dOHm* est calculée étant donné que *H_p* et *VH2O* sont respectivement calculées à partir des bilans de masse relatifs à l'Hydrogène et à l'Oxygène.

On peut constater qu'il n'y a pas de divisions dans les équations, ce qui garantit l'absence de problèmes de "division par 0" fréquemment rencontrés auparavant lors de l'évaluation du produit d'activité ionique dans les lois d'action de masse. Le module NXUINI est ici indispensable pour initialiser automatiquement la valeur de la constante "cinétique" retour (*kret*) en fonction de la valeur de la constante aller (*kall*) et du logarithme de la constante d'équilibre de la réaction (*IK*). Lorsque *Vall* et *Vret* sont égales, la vitesse de réaction *V* est nulle et l'équilibre est atteint. À l'équilibre, la relation entre les espèces est alors bien évidemment équivalente à l'expression

obtenue auparavant avec la loi d'action de masse. Le caractère plus ou moins "instantané" de la réaction est simulé par ajustement de la valeur de *kall* (nous reviendrons ultérieurement sur les problèmes d'ajustement des constantes cinétiques).

La signification et les unités des principales variables de ces modèles de réaction en phase aqueuse sont résumées dans le tableau suivant :

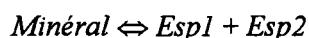
NOM	TYPE	UNITE	SIGNIFICATION
<i>lK</i>	param	-	logarithme décimal de la constante d'équilibre de la réaction
<i>kall, kret</i>	param	dépend de la réaction	constantes pseudo-cinétiques de la réaction
<i>debut</i>	param	unité de temps ([t])	temps du départ effectif de la réaction (généralement 0)
<i>V</i>	var continue	$\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot [\text{t}]^{-1}$	pseudo-vitesse globale de la réaction
<i>Vall, Vret</i>	var continue	$\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot [\text{t}]^{-1}$	pseudo-vitesses aller et retour de la réaction
<i>dOHm, ...</i>	var continue	$\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot [\text{t}]^{-1}$	variation instantanée de concentration en OH^- due à la réaction considérée

Les modèles ainsi mis au point sont nommés systématiquement "Rxxxx" (où xxxx est un nombre à quatre chiffres) et sont parfaitement réutilisables. Ils peuvent donc être stockés en modélothèque comme nous le verrons §4.

3.3. MODELE "SOLIDE"

Les modèles "solide" ont une structure très comparable à celle des modèles de réaction en phase aqueuse. La seule différence fondamentale réside dans le fait qu'il est ici nécessaire de compléter l'équation de vitesse par un **contrôle de la masse restante de minéral** : il s'agit en effet d'arrêter la dissolution lorsque la quantité de minéral est nulle tout en autorisant une éventuelle précipitation à partir d'une masse de minéral nulle. La technique utilisée (gestion par comparateur) pour pallier à cette difficulté est similaire à celle que nous utilisions auparavant. Nous en rappelons ici le principe :

Considérons, par exemple, une réaction du type :



Conformément à notre démarche, on exprimera les vitesses aller et retour sous la forme :

$$\begin{aligned} \text{Vall} &= \text{kall} \\ \text{Vret} &= \text{kret} \cdot [\text{Esp1}] \cdot [\text{Esp2}] \end{aligned}$$

Toutefois, une expression "classique" de la vitesse de réaction :

$$V = \text{Vall} - \text{Vret}$$

ne permet pas de gérer le cas d'une solution largement sous-saturée ($V_{ret} << V_{all}$) pouvant éventuellement conduire à la dissolution totale de *Minéral* au bout d'un temps t_{tot} . Pour $t > t_{tot}$, on obtiendrait alors une masse négative de minéral. Pour éviter cela, on introduit donc un **comparateur** (DERIV avec attributs TBASC, DEMAR et SEUIL) *cb* défini comme suit :

$$cb = [Minéral] > 0$$

avec :

$$[Minéral]' = -V$$

On calcule alors *V* selon l'expression :

$$V = cb \cdot (V_{all} - V_{ret})$$

De sorte que *V* s'annule lorsque la quantité de *Minéral* disponible initialement est épuisée.

Cependant, si l'on en reste à cette expression de *V*, il n'est plus possible de précipiter en partant d'une quantité nulle de *Minéral*. Par conséquent, il est nécessaire de faire appel à un deuxième comparateur (DERIV avec attributs TBASC, DEMAR et SEUIL) *cd* défini comme suit :

$$cd = V_{all} - V_{ret} > 0$$

et qui vaudra donc 0 lorsque *Minéral* précipitera. On exprime alors *V* comme la somme de deux demi-expressions alternativement valides en phase de précipitation ou de dissolution :

$$V = (cb \cdot cd + (1 - cd)) \cdot (V_{all} - V_{ret})$$

Un exemple de modèle "solide" est présenté en annexe 3. Les variables utilisées ont des unités similaires à celles des modèles de réaction en phase aqueuse de sorte que les informations transmises au modèle "bilan" (*dCa*, *dC*, *dO*, *dCO3m2* dans l'exemple de l'annexe 3) sont homogènes à des concentrations par unité de temps ($\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot [\text{t}]^{-1}$). Le paramètre de démarrage effectif de la réaction *debut* doit être initialisé à un temps postérieur à la date de fin de rampe du modèle "bilan".

Il est à noter que les équations prises en compte permettent évidemment de considérer le cas d'une cinétique "réelle" pouvant s'exprimer en ces termes. Une loi cinétique différente (intégrant notamment l'influence de la surface spécifique de minéral) nécessitera par contre le développement d'un modèle spécifique (a priori, seule l'expression de la vitesse de réaction est à modifier). Le cas d'une cinétique "instantanée" est, comme pour les modèles de réaction en phase aqueuse, simulé par le choix de valeurs adaptées de la constante de vitesse aller *kall*.

Les modèles de minéraux ainsi mis au point peuvent être stockés en modélothèque. Ils sont nommés systématiquement "Mxxxx" (xxxx étant un nombre à quatre chiffres).

3.4. MODELE "GAZ"

Les modèles "gaz" mis au point à ce jour ne permettent de traiter que le cas d'une **pression imposée**, c'est-à-dire lorsque le volume occupé par le gaz est infiniment grand (cas de la mise en contact d'une solution aqueuse avec l'atmosphère). La solution est donc en contact avec un **réservoir infini de gaz** qui permettra l'échange de molécules entre les deux phases autant qu'il sera nécessaire pour que soit vérifiée, à l'équilibre, la **loi de Henry** :

$$p_i = K \cdot c_i$$

où c_i est la concentration en gaz dissous, p_i la pression partielle du gaz et K est une fonction de la température. Rappelons que l'applicabilité de la loi de Henry se limite au cas de **gaz faiblement concentrés dans la phase aqueuse**. Par ailleurs, lorsque la loi des gaz parfaits n'est plus applicable sans erreur sensible (ce qui est d'autant plus le cas que les pressions sont élevées), il convient de remplacer p_i par f_i qui est la fugacité du gaz i .

Le cas traité dans les modèles "gaz" dont un exemple est donné en annexe 4, revient donc à imposer la concentration en gaz dissous (O_{2aq} dans le cas de l'annexe 4). Il est fondamental de noter toutefois que, **physiquement**, il y a un **échange permanent entre les phases gazeuse et aqueuse** de manière à maintenir constante $[O_{2aq}]$ (passage de molécules d' O_2 de la phase gaz vers la phase aqueuse ou l'inverse) au fur et à mesure de l'avancement des réactions impliquant O_{2aq} . Ces apports d'oxygène (ou ces pertes), vus depuis la phase aqueuse qui constitue notre système de référence, se traduisent par un dO non nul jusqu'à atteinte de l'équilibre. Il aurait donc été conceptuellement faux d'imposer une concentration de O_{2aq} par simple paramétrisation (sans modèle gaz, en écrivant $O_{2aq} = O_{2aq}^0$) car le bilan de masse d'oxygène se serait alors retrouvé déficitaire ou excédentaire selon les cas. Il est donc indispensable de faire intervenir un modèle "gaz" permettant la gestion de ces échanges de matière entre les phases.

Une dernière remarque s'impose concernant les unités des variables. Nous attirons ici l'attention du lecteur sur les conséquences que pourraient notamment avoir la confusion entre **molarités** et **molalités** (il est malheureusement courant d'entendre qu'un litre de solution "égale" un kilogramme d'eau). Ainsi, la pression sera généralement donnée en atmosphère, ce qui impliquera alors d'exprimer la constante K en $\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{atm}^{-1}$ où les kilogrammes, rappelons-le, sont ici relatifs à une masse de solvant pur (H_2O en l'occurrence). Or, dans certains ouvrages, les constantes de Henry (qui correspondent en fait à $1/K$) sont données en $\text{atm} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{l}$. Il conviendra donc de convertir la valeur de K en faisant intervenir la masse d'eau contenue dans un litre de solution (en assimilant le volume d'eau au volume de solution, il suffit pour cela de diviser la valeur de K en $\text{mol} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{atm}^{-1}$ par la masse volumique de l'eau en $\text{kg} \cdot \text{l}^{-1}$ à la température considérée). Selon les **températures** considérées, les valeurs de K peuvent différer sensiblement entre les deux unités. Notons toutefois que, dans la base de données EQ3/6, les constantes de réaction sont relatives à des molalités (mole par kilogramme de solvant pur) et qu'il n'est donc pas nécessaire d'effectuer cette correction.

Les modèles "gaz" ainsi mis au point sont donc stockables en modélothèque et ont été nommés "**Gxxxx**" (xxxx étant un nombre à quatre chiffres).

Dans beaucoup de cas d'étude susceptibles d'être traités au BRGM, on ne pourra toutefois pas considérer que la pression de gaz est imposée (applications en géothermie notamment). Les modèles actuels ne permettent donc pas de traiter ces cas. Il s'agira donc d'effectuer au

préalable des développements complémentaires pour modéliser, d'une manière générale, les réactions en présence d'une ou plusieurs phases gazeuses dans des systèmes isolés de l'atmosphère. De plus, suivant les conditions (température, présence éventuelle de micro-organismes), il s'agira de prendre en compte certaines réactions au sein même de la phase gazeuse car, jusqu'à présent, on considère que les gaz en présence sont inertes les uns vis-à-vis des autres.

3.5. MODELE "REACTION" EN PHASE AQUEUSE FAISANT INTERVENIR UN "GRAND LOG K"

Dans ce paragraphe, on s'intéresse aux modèles correspondant aux cas non traités §3.2, pour lesquels la constante d'équilibre est telle que $|\log K| > 30$. La valeur 30 doit être considérée comme un ordre de grandeur au-delà duquel des problèmes numériques peuvent apparaître (et ce d'autant plus que la valeur de $\log K$ est grande).

Fondamentalement, ces modèles sont écrits de manière rigoureusement identique aux modèles de réaction en phase aqueuse "classiques", comme on peut le constater sur l'exemple présenté en annexe 5. La seule différence réside dans la présence d'une "rampe" dans la formulation de V dont la justification peut se résumer comme suit :

Plaçons-nous dans le cas de l'exemple de l'annexe 5 et considérons les expressions des vitesses aller et retour :

$$\begin{aligned} V_{all} &= k_{all} \\ V_{ret} &= k_{ret} \cdot H_2aq \cdot H_2aq \cdot O_2aq \end{aligned}$$

auxquelles il convient d'ajouter la relation entre k_{all} et k_{ret} :

$$k_{ret} = k_{all}/K$$

Compte tenu du sens choisi pour l'écriture de la réaction, dès que t sera supérieur à *debut*, V_{ret} deviendra non nulle. Etant donnée la valeur de K (environ 10^{-73} dans ce cas), k_{ret} risque d'être extrêmement grande ($k_{ret} = 10^{73} \cdot k_{all}$). Si k_{ret} prend une valeur trop élevée, la vitesse globale V risque elle-même de devenir très élevée (plusieurs puissances de dix) ce qui conduira à des dérivées trop élevées dans les premiers pas de calcul et donc à des erreurs de type 1002, 1004 ou 1005. Pour éviter cela, le premier réflexe serait de donner à k_{all} une valeur faible (typiquement 10^{-80}) de sorte que k_{ret} prenne des valeurs "raisonnables". Cette solution supprime effectivement les erreurs de non-convergence de NEPTUNIX (1002, 1004, 1005) mais rend la vitesse aller V_{all} tellement faible que la réaction n'atteint jamais l'équilibre (dumoins, dans des temps de calcul acceptables).

Par conséquent, l'introduction d'une rampe dans le calcul de la vitesse selon l'expression suivante :

$$V = TOP \cdot (V_{all} - V_{ret}) \cdot RP$$

est une alternative (purement numérique) à ce problème permettant ainsi de définir un k_{all} suffisamment grand pour que la réaction atteigne effectivement l'équilibre (et ce, en seulement quelques pas de calcul) tout en initiant le processus cinétique avec des vitesses extrêmement

faibles. Passés les premiers pas de calcul (pour lesquels les dérivées sont toujours les plus élevées étant donné qu'on se situe alors très loin de l'équilibre), la valeur de RP augmente progressivement tandis que, dans le même temps, on assiste à une diminution de l'écart entre $Vall$ et $Vret$, aboutissant globalement à une valeur de V (et donc des dérivées du type $H2aq'$, $O2aq'$ calculées dans le bilan) relativement peu élevée. A terme, V tendra vers 0 (quelle que soit la valeur de RP à ce moment du calcul d'ailleurs) lorsque l'équilibre sera atteint.

On remarquera que l'expression de la rampe est ici un polynôme en t^3 (alors que la rampe dans le modèle "bilan" est en t^2). La seule difficulté consiste à définir les "bonnes" valeurs du paramètre de la rampe (*arp*) et de *kall*. Dans l'exemple de l'annexe 5, le jeu de valeurs $arp = 10^{-20}$ et $kall = 1$ conduit à une exécution correcte. Cependant, il est nécessaire d'effectuer préalablement ces réglages "à la main". Au vu des essais que nous avons pu mener à ce jour, de petits ajustements supplémentaires (en fonction de la complexité du modèle et du nombre de réactions "à problème" mises en jeu) sont semble-t-il nécessaires. Dans l'optique d'une modélisation couplée, il sera donc indispensable de détecter au préalable les éventuelles modifications à apporter aux paramètres relatifs à ce type de réactions en fonction des conditions prévisibles de la simulation. Les paramètres devront ensuite être ajustés automatiquement dans une procédure NXUINI.

4. MODELOTHEQUE

Dans l'ancienne approche (un modèle par phase), il était délicat d'envisager stocker les modèles "eau" du fait de leur caractère dédié à l'application traitée. De ce fait, il n'était possible d'archiver que les modèles "solide" et "gaz". Un des avantages immédiats de la nouvelle approche qui est présentée ici réside dans la facilité d'intégration des modèles simples mis au point au sein d'une modélothèque. En effet, chaque modèle de réaction, que ce soit en phase aqueuse, gazeuse ou solide, a une structure indépendante du système chimique considéré et est donc susceptible d'être réutilisé par différents utilisateurs pour diverses applications. Son stockage dans un répertoire commun à toute l'équipe de modélisation apparaît donc comme une nécessité. On rappellera cependant que les modèles "bilan" doivent être réécrits pour chaque application et qu'il n'est pas souhaitable d'en stocker un certain nombre en modélothèque du fait de leur non généralité. Toutefois, l'extrême simplicité des équations constitutives (bilans de masse) permet de les réécrire simplement à partir d'un cannevas toujours identique (contrairement au cas des anciens modèles "eau").

Les premiers travaux de réflexion qui ont été menés afin de définir les bases de construction d'une modélothèque (Bourguignon, 1995) deviennent en partie obsolètes dans la mesure où la structure des modèles se trouve modifiée. Toutefois, les principes de base concernant les règles d'écriture, le contrôle, le test et la fiche de vie des modèles susceptibles d'être intégrés à la modélothèque nous paraissent devoir être conservés.

Les travaux de développement récents, dont nous faisons part dans le présent rapport, ont toutefois montré que le logiciel ALLAN permettait (de série !) la gestion simplifiée d'une bibliothèque de modèles. Cette option, que nous n'avions pas utilisée jusqu'à ce jour par méconnaissance de son mode d'utilisation (et même de son existence !), peut être un point de départ intéressant (même s'il n'est pas possible, du moins avec la version 2.4.1, d'envisager gérer également des fiches descriptives des modèles) pour constituer notre modélothèque. Les premiers tests que nous avons effectués dans ce sens se sont montrés particulièrement intéressants étant donnée la simplicité d'utilisation.

La procédure de mise en oeuvre pourrait s'articuler comme suit :

Etape 1 :

Définition des répertoires "modélothèque" (on peut envisager un répertoire par type de modèles : phase aqueuse, solide, gaz) accessibles uniquement avec les priviléges système en écriture et ouverts à tous en lecture seule (moyen simple de prévenir les risques d'écrasements accidentels de fichiers). Compte tenu des machines actuellement utilisées, il serait nécessaire de disposer de deux copies de ces répertoires physiquement implantées sur V12 (VMS) et sur U46 (UNIX).

Etape 2 :

Définition des chemins d'accès (sur la machine correspondant au système utilisé) dans le fichier *profil.dat* de chaque utilisateur.

Etape 3 :

Copie physique des fichiers "***.mod**" relatifs aux modèles contrôlés préalablement et déclarés "aptes" à être stockés en modélothèque (la copie devant être effectuée par une personne disposant des priviléges système).

Les deux premières étapes constituent en fait les étapes d'implantation physique de la modélothèque. Seule l'étape 3 devra être réitérée lors de la **mise en modélothèque** d'un nouveau modèle.

Le menu **BIBLI** d'ALLAN permet ensuite de visualiser les modèles ainsi stockés. La procédure, très simple, peut se résumer comme suit :

- 1 - Cliquer sur le menu **BIBLI** situé dans la barre inférieure de l'écran ALLAN.
- 2 - Par défaut, la bibliothèque de travail est le répertoire depuis lequel a été lancée la session ALLAN. Il est possible de faire défiler les noms des différentes bibliothèques disponibles (en fait, il s'agit de celles définies préalablement dans le fichier *profil.dat* de l'utilisateur) en cliquant sur le *nombre de page (+/-)* de la boîte de dialogue des *Bibliothèques Secondaires*. Dans l'exemple d'écran de la figure 1, on est en présence de bibliothèques secondaires du type "...modelotheque/gaz", "...modelotheque/mineraux", etc., dont les chemins sont décrits pour un système UNIX.
- 3 - A partir de l'écran de la figure 1, on choisit la bibliothèque dont on veut visualiser le contenu en cliquant sur le chemin d'accès (même si s'il s'agit du répertoire de travail "."). Le chemin de la bibliothèque choisie s'affiche alors dans la case de commentaire adjacente à *Bibliothèque 1*.
- 4 - On peut ensuite choisir le type de fichiers à visualiser au sein de la bibliothèque sélectionnée. Par défaut, le type de fichiers est "***" (tous les fichiers reconnus par ALLAN). Il peut être plus astucieux de ne visualiser qu'un certain type de fichiers (*modèle*, *problème*, *directives*, etc.). Pour ce faire, il suffit de dérouler (à l'aide de + ou -) les types ALLAN prédéfinis dans la case prévue à cet effet.
- 5 - Une fois la bibliothèque et le type de fichiers sélectionnés, choisir *ENUMERER FICHIER*. L'écran sera alors similaire à celui de la figure 2 (correspondant à un choix d'énumération des fichiers de type *MODELE*). Comme on peut le constater, l'intérêt de cette fenêtre réside dans la nature des informations disponibles (description de la réaction traitée). Il est à noter que ces informations descriptives correspondent tout simplement au *Commentaire* figurant dans le menu *DESCRIPTION* d'un modèle. Dans une phase de construction d'un problème, ces informations nous paraissent tout à fait suffisantes, même si elles ne remplacent pas la fiche de vie complète de chacun des modèles, telle qu'elle a pu être définie par Bourguignon (1995).

Pour sortir du menu **BIBLI**, il suffit de cliquer sur *FIN* (barre inférieure) et de confirmer. Nous n'avons pas poursuivi plus avant l'"exploration" de ce menu **BIBLI** car ces opérations de base nous paraissaient suffire pour une l'utilisation des modèles telle que nous la pratiquons. Toutefois, de nouvelles investigations sur les possibilités offertes par ce menu pourraient peut-être mettre en évidence de nouvelles fonctionnalités intéressantes.

Concernant maintenant la **réutilisation des modèles** archivés, la procédure à suivre est immédiate : à partir du moment où les chemins d'accès à ces fichiers sont définis dans *profil.dat*, le chargement à partir du menu *DESCRIPTION* (par *CHARGER MODELE*) s'effectuera de manière transparente pour l'utilisateur. En effet, ALLAN va d'abord rechercher dans le répertoire de travail le modèle à charger ; si la recherche est infructueuse, le fichier sera récupéré dans une des bibliothèques secondaires (à condition, toutefois, qu'il y soit effectivement stocké !). Cette opération fonctionne également dans le cas où le **modèle** est de type *COMPOSE* ; c'est essentiellement dans ce cas de figure d'ailleurs que les modèles de la modélothèque seront réutilisés (**insertion au sein du schéma interne**). Il est à noter que toute **sauvegarde** d'un fichier original d'une bibliothèque secondaire aura physiquement lieu dans le **répertoire de travail**. Il n'y a donc aucun **risque d'écrasement des fichiers de la modélothèque via ALLAN**.

Les essais que nous avons pu effectuer ont donc montré qu'**intrinsèquement**, ALLAN permet **une gestion**, certes de base, mais efficace et conviviale d'un ensemble de modèles archivés dans des répertoires **communs** à tous les utilisateurs. Ces fonctionnalités, associées à la nouvelle structure des modèles ALLAN, nous permettent dès **aujourd'hui** de disposer d'un premier **prototype de modélothèque parfaitement opérationnel**. Une fois finalisés les protocoles de mise en modélothèque et définies les responsabilités d'un "modélothécaire", l'utilisation de la modélothèque pourra alors devenir routinière.

5. BILAN DES PREMIERS MODELES GEOCHIMIQUES REALISES

Ce rapport ne saurait être tout à fait complet sans une première tentative d'évaluation des nouveaux modèles ainsi mis au point. Il est clair que l'avis d'utilisateurs extérieurs au développement de ces règles d'écriture serait extrêmement fructueux. Cependant, il n'a pas été possible, dans le cadre de S02, de disposer de ressources suffisantes pour que d'autres membres de l'équipe de modélisation réalisent de tels essais. Plutôt qu'un avis qu'il serait difficile de donner en étant à la fois juge et partie, nous essaierons plutôt de donner ici une liste d'avantages et d'inconvénients qui nous sont apparus au cours des différents tests effectués.

5.1. CAS D'UN MODELE GEOCHIMIQUE SIMPLE DE PRECIPITATION/ DISSOLUTION DE CALCITE

La mise au point d'un tel modèle ne contenant pas de réaction numériquement délicate à traiter (de type "grand $\log K$ ") s'est effectuée sans aucun problème. La grande modularité de l'approche a permis de tester les réactions mises en jeu les unes après les autres, ce qui facilite le réglage des constantes pseudo-cinétiques *kall*. Un exemple de fichier de résultats est donné en annexe 6. L'affichage des logarithmes des produits d'activité ionique des réactions mises en jeu montre bien la parfaite atteinte de l'équilibre.

De tels modèles ne contenant pas *a priori* de réactions numériquement délicates à traiter sont donc très aisés à mettre en oeuvre. Disposant, au sein de la modélothèque, de tous les modèles de réaction nécessaires, le travail du modélisateur consiste donc à choisir les réactions pertinentes, à écrire le modèle "bilan" correspondant (à partir d'un cannevas pré-établi) et, enfin, à assembler les modèles simples. Dans ce contexte, la nouvelle approche se montre donc particulièrement efficace.

5.2. ETUDE POUR CLIENT : MODELISATION DES TRAÇAGES REACTIFS DU CSM

Le développement et la mise au point du modèle CSM constitue notre premier travail, dans un contexte d'étude, avec les nouvelles normes de modélisation. Il s'agissait de mettre au point d'une part un modèle géochimique assez complet et, d'autre part, un modèle de type R.E.R. dont la chimie était limitée aux seuls échanges ioniques. Ne disposant pas à cette époque (décembre 1995) d'une modélothèque très étendue, nous avons eu, après un travail de réflexion sur le contenu du modèle, à mettre au point tous les modèles simples. Dans un deuxième temps, il a fallu intégrer les équations de transport propres aux modèles R.E.R.. Cette étude, effectuée dans un temps équivalent à 1 mois-ingénieur, a donné des résultats intéressants et particulièrement prometteurs qui ont pu être comparés favorablement aux données de traçages (Baranger *et al.*, 1995).

Là encore, la nouvelle approche a permis de travailler vite en limitant les problèmes numériques à quelques réglages de constantes de vitesse. Nous avons directement intégré les équations de

transport au sein du modèle "bilan" alors qu'il aurait été nécessaire, pour continuer dans la logique adoptée, de concevoir un modèle simple dédié aux équations de transport de sorte que le même modèle "bilan" serve à la fois pour le modèle chimique et pour le modèle R.E.R.. Ce développement n'a pu être effectué faute de temps et devra donc constituer une priorité pour les travaux ultérieurs à envisager.

5.3. MODELE "SULFURES"

La mise au point d'un modèle intégrant des réactions avec les différentes espèces du soufre a constitué, historiquement, le point de départ au développement de la nouvelle approche. En effet, avec les anciens modèles "eau", il était impossible de traiter les réactions possédant des $\log K$ de l'ordre de 100 : des "overflows" systématiques se produisaient dans les calculs des produits d'activité ionique. Le traitement cinétique de ces réactions a permis d'éliminer ces problèmes d'overflow. Rappelons ici que divers tests ont été effectués en exprimant les produits d'activité ionique sous forme logarithmique, mais qu'il s'est avéré qu'intrinsèquement, NEPTUNIX gérait mal les logarithmes (Baranger et al., 1996b).

Toutefois, le réglage des constantes cinétiques ($kall$) s'est avéré particulièrement problématique pour ce modèle. En effet, toutes les réactions à grand " $\log K$ " imposent de régler deux paramètres (arp et $kall$, cf. §3.5). De plus, lorsque toutes ces réactions démarrent simultanément, il apparaît que les ajustements effectués préalablement (en démarrant une à une les réactions) ne sont alors plus forcément adéquats. En pratique, il s'avère qu'on aboutit, *in fine*, à un réglage satisfaisant (voir fichier de résultats en annexe 7), mais souvent au prix d'un grand nombre d'essais qui ne sont pas acceptables dans l'optique d'une utilisation en routine.

Il faut donc bien convenir que de tels modèles (qui, de plus, ne fonctionnent que dans le cas d'une pO_2 atmosphérique, cf. §3.4) ne peuvent pas être considérés comme totalement opérationnels, surtout dans une perspective d'utilisation en modélisation couplée. Il nous reste donc à établir des règles d'initialisation des constantes plus systématiques de manière à optimiser cette phase de réglage qui constitue un facteur limitant (mais, *a priori*, non bloquant) à l'utilisation en routine. Ce travail doit faire partie des priorités de développements méthodologiques à envisager dans les projets de recherche futurs.

6. CONCLUSION

Les besoins actuels et futurs en **modélisation géochimique** nécessitent de disposer d'outils parfaitement **opérationnels** pour pouvoir répondre efficacement à des demandes intervenant dans le cadre d'études pour clients. Les premières bases de **normalisation de la structure et de la syntaxe** des modèles qui font l'objet de ce rapport visent à atteindre ces objectifs. En effet, l'approche **cinétique** que nous avons adoptée, associée à une plus grande **modularité** de la structure des modèles tendent à **faciliter le travail du modélisateur** tout en améliorant la **robustesse** numérique du modèle, indispensable à une utilisation au sein d'un modèle couplé.

L'utilisation et la mise en place d'une **modélothèque** était un des objectifs du projet de recherche S02. La restructuration de nos modèles va dans le sens d'une réutilisation systématique de modules élémentaires préétablis et, dès lors, l'existence d'une modélothèque s'avère incontournable. De plus, les **fonctionnalités** offertes par **ALLAN**, que nous n'avions pas exploitées jusqu'ici, permettent la **gestion de modèles** stockés dans des répertoires communs à plusieurs utilisateurs. Par conséquent, nous pouvons affirmer disposer aujourd'hui d'un premier prototype de modélothèque parfaitement opérationnel.

Les premières règles établies dans ce rapport doivent servir de base aux développements futurs mais ne doivent en aucun cas être considérées comme définitives. A ce propos, le rôle d'une véritable **équipe de modélisation** apparaît ici indispensable afin que la connaissance commune s'enrichisse quotidiennement des expériences (positives ou négatives) de chaque utilisateur mettant au point de nouveaux modèles.

Outre la recherche d'une plus grande **automatisation du réglage des constantes pseudo-cinétiques**, les prochains développements à envisager doivent s'orienter également vers une gestion plus "large" des échanges avec une phase gazeuse. Par conséquent, il est indispensable de savoir traiter le cas d'une pression de gaz non-imposée (cas où il n'y a pas contact avec l'atmosphère) et, éventuellement, le cas d'une phase gaz complètement dissoute dans la phase aqueuse. Ces développements constituent un passage obligé avant d'envisager traiter la **modélisation couplée chimie-hydrodynamique-thermique** du suivi d'un **front rédox** ou de la remontée de fluide dans un **forage géothermique**.

En chimie, plus que dans d'autres disciplines peut-être, on ne peut pas prétendre définitivement établir telle ou telle équation de cinétique ou de processus réactionnel. La structure même des modèles doit donc permettre de répondre, autant que faire se peut, à l'avancée des connaissances. Dans cette optique, l'approche adoptée nous paraît, aujourd'hui, propre à facilement intégrer de nouvelles formulations des équations chimiques sans toutefois avoir à modifier fondamentalement la structure des modèles. Cependant, il est illusoire de penser avoir ainsi résolu tous les éventuels problèmes numériques inhérents à des équations non traitées jusqu'ici. C'est pourquoi il est indispensable de ne pas interrompre les **développements purement conceptuels** tels que ceux menés dans le cadre du projet S02, afin de pouvoir être en mesure de **répondre aux besoins de modélisation futurs**.

7. REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

Baranger Ph., Kervévan Ch. et Altmann S. (1995) - Conception et interprétation d'essais de tracages réactifs sur le CSM. *Rapport ANDRA JRP OANT 95-199.*

Baranger Ph., Kervévan Ch. et Sauty J. P. (1996) - Le point sur la modélisation avec ALLAN et NEPTUNIX.. *Note DR/HGT 1.11/96.*

Bourguignon A. (1995) - Principe de réalisation et de fonctionnement d'une modélothèque dédiée aux simulateurs ALLAN-NEPTUNIX. Rapport d'avancement du module 1. Projet S02. *Rapport BRGM R38585.*

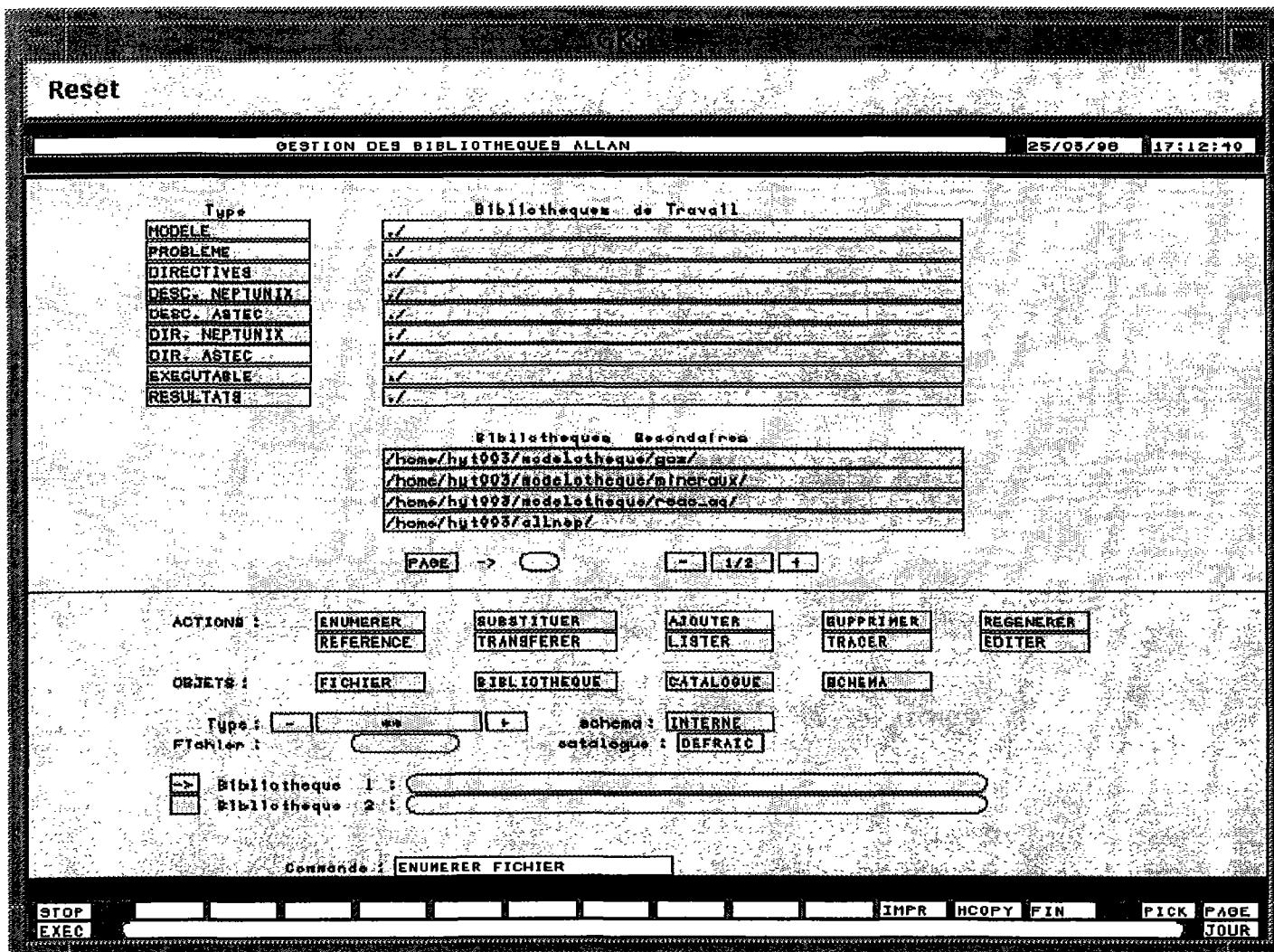


Figure 1 : Exemple d'écran de gestion des bibliothèques

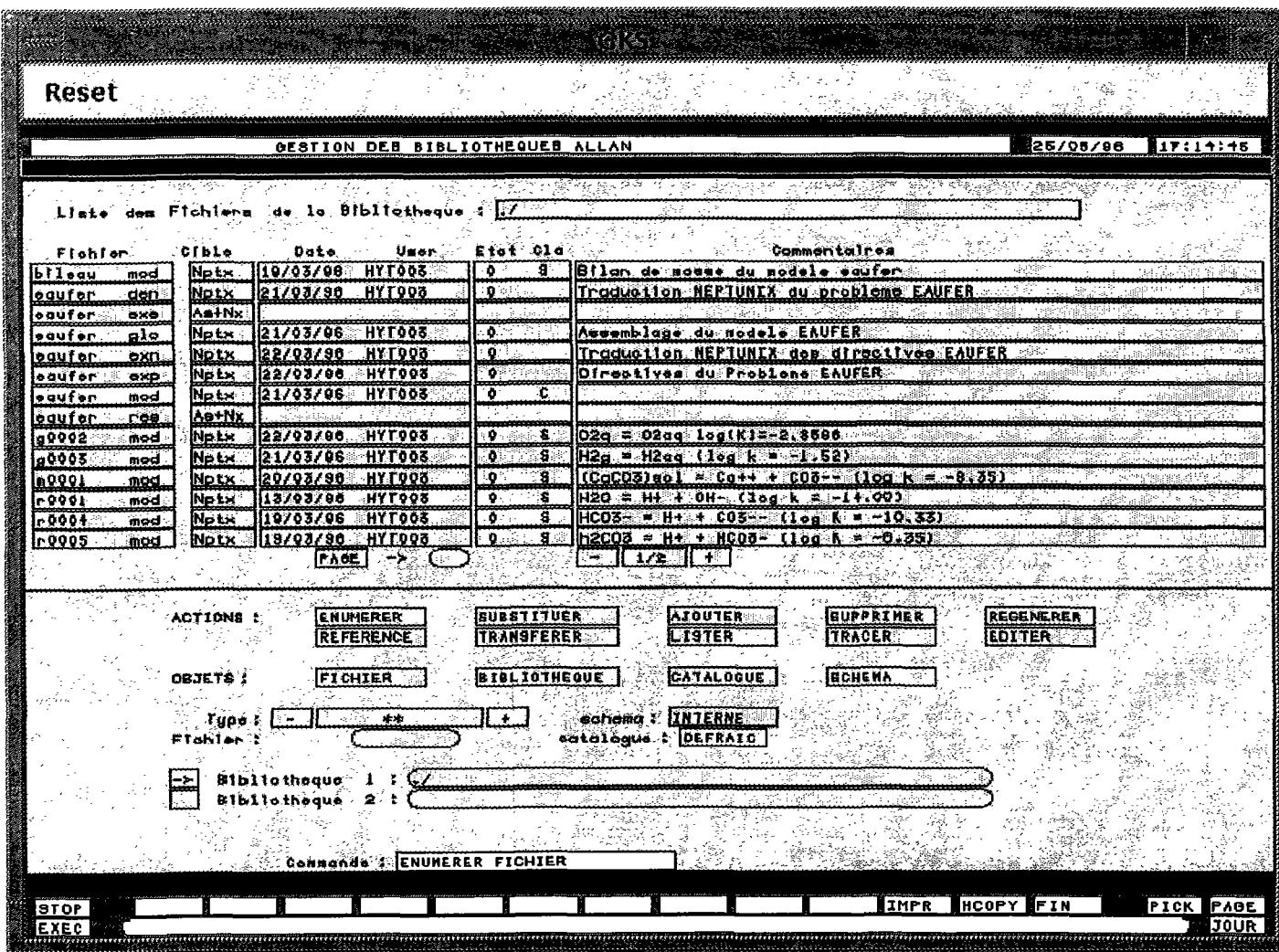


Figure 2 : Exemple d'écran de gestion de modèles au sein d'une bibliothèque

ANNEXE 1 :

MODELE Bileau (TP:"%C",

```
denH2O;" "(denH2O),
Hp;" "(Hp), OHm;" "(OHm),
O2aq;" "(O2aq), H2aq;" "(H2aq),
Fep2;" "(Fep2), Cap2;" "(Cap2),
CaCO3;" "(CaCO3), CaHCO3;" "(CaHCO3),
CaOHp;" "(CaOHp), CO3m2;" "(CO3m2),
HCO3m;" "(HCO3m), H2CO3;" "(H2CO3),
dO2aq:" m"(dO2aq), dOHm:" m"(dOHm),
dH2aq:" m"(dH2aq), dCaCO3:" m"(dCaCO3),
dCaHCO:" m"(dCaHCO), dCaOHp:" m"(dCaOHp),
dCO3m2:" m"(dCO3m2), dH2CO3:" m"(dH2CO3),
dH:" m"(dH), dO:" m"(dO), dFe:" m"(dFe),
dCa:" m"(dCa), dC:" m"(dC)
```

DECLARATIONS

```
VAR INDEP : t;
PARAM : MH2O,
H2Oo,Ho,Oo,Feo,Cao,Co;
VAR CONTINUE : O,H,Fe,Ca,C,
H2O,
VH2O,
temp;
```

---- variables relatives à la rampe -----

```
PARAM : debut,aRP,piv0;
VAR CONTINUE : RP;
COMPAR DERIV : cRP TBASC demar;

COMPAR NODER : TOP;

PROCEDURE NXUINI;
PROCEDURE NXUEXP;
```

INIT

```
piv0=1e-30;

MH2O = 0.0180152;
H2Oo = 55.50868156;

Ho = 1;
Oo = 1;
Feo = 1;
Cao = 1;
Co = 1;

aRP=1;
debut=0;
```

EQUATIONS

----- Rampes -----

$$RP' = TOP*cRP*aRP*t;$$

----- Equations de bilan de masse -----

$$\text{denH2O} = H2O * MH2O;$$

$$0 = -H2Oo - VH2O + H2O;$$

$$0 = -H * \text{denH2O} - Ho * RP + 2 * VH2O + \text{denH2O} * (Hp + OHm + 2 * H2aq + CaHCO3 + CaOHp + HCO3m + 2 * H2CO3);$$

$$0 = -O * \text{denH2O} - Oo * RP + VH2O + \text{denH2O} * (OHm + 2 * O2aq + 3 * (CaCO3 + CaHCO3 + CO3m2 + HCO3m + H2CO3) + CaOHp);$$

$$0 = -Fe * \text{denH2O} - Feo * RP + \text{denH2O} * (Fep2);$$

$$0 = -Ca * \text{denH2O} - Cao * RP + \text{denH2O} * (Cap2 + CaCO3 + CaHCO3 + CaOHp);$$

$$0 = -C * \text{denH2O} - Co * RP + \text{denH2O} * (CaCO3 + CaHCO3 + CO3m2 + HCO3m + H2CO3);$$

$$\text{temp} = TP;$$

$$H2aq' = dH2aq;$$

$$O2aq' = dO2aq;$$

$$OHm' = dOHm;$$

$$CaCO3' = dCaCO3;$$

$$CaHCO3' = dCaHCO3;$$

$$CaOHp' = dCaOHp;$$

$$CO3m2' = dCO3m2;$$

$$H2CO3' = dH2CO3;$$

$$H' = dH;$$

$$O' = dO;$$

$$Fe' = dFe;$$

$\text{Ca}' = \text{dCa};$
 $\text{C}' = \text{dC};$

INTERFACE

$\text{TOP} = t > \text{debut};$
 $\text{cRP} = \text{RP} < 1;$

AUTOMATE

$\text{cRP}' < 0 : \text{RP} = 1, \text{RP}' = 0;$

FIN

Annexe 2 :

MODELE R0001 (Hp:" "(Hp), OHm:" "(OHm),
dOHm:"m"(dOHm))

reaction	log(K)
$\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{OH}^-$	-14.00

DECLARATIONS

```
VAR INDEP : t;
PARAM lK, kall, kret, debut;
VAR CONTINUE : V, Vall, Vret;
```

```
COMPAR NODER : TOP;
```

```
PROCEDURE NXUINI;
```

INIT

```
debut = 0;
lK = -14.00;
kall = 1;
kret = 1;
```

EQUATIONS

```
Vall = kall;
Vret = kret * Hp * OHm;
V = TOP*(Vall - Vret);
dOHm = -V;
```

INTERFACE

```
TOP = t > debut;
```

FIN

```
#FORTRAN
%P NXUINI
  SUBROUTINE NXUINI
C
  DOUBLE PRECISION ln10,K
C
%       "
if ("debut".gt.0.) then
%       "
"TOP" = 0.
```

```
%    else
%      ". "
%      "TOP" = 1.
%    end if
%    ln10=dlog(1.d1)
%    ". "
%    K = dexp("lK"*ln10)
%    ". " ". "
%    "kret" = "kall" / K
%    return
%    end
%F
```

Annexe 3 :

MODELE M0001 (Cap2:" "(Cap2),CO3m2:" "(CO3m2),
 dCa:"m"(dCa),dC:"m"(dC),dO:"m"(dO),
 dCO3m2:"m"(dCO3m2),denH2O:" "(denH2O))

reaction	log(K)
(CaCO3)sol <---> Ca++ + CO3--	-8.35

DECLARATIONS

```
VAR INDEP : t;
PARAM : lK, debut, kall, kret, Mo;
VAR CONTINUE : V, Vall, Vret, CM;
```

```
COMPAR NODER : TOP;
```

```
COMPAR DERIV : cd TBASC DEMAR SEUIL = 1e-8,
                cb TBASC DEMAR SEUIL = 1e-10;
```

```
PROCEDURE NXUINI;
```

INIT

```
debut = 0;
lK=-8.35;
kall=1;
kret=1;
Mo=1;
```

EQUATIONS

```
Vall = kall;
Vret = kret*Cap2*CO3m2;
V = TOP*(cd*cb + (1-cd))*(Vall-Vret);
CM' = -V;
dCa = -V;
dC = -V;
dO = -3*V;
dCO3m2 = -V;
```

INTERFACE

```
TOP = t > debut;
cd = (Vall-Vret)/kall > 0;
cb = CM > 0;
```

AUTOMATE

cb' < 0 : CM = 0, V = 0;

FIN

#FORTRAN

%P NXUINI

SUBROUTINE NXUINI

C

DOUBLE PRECISION ln10,K

C

%_ " "

if ("debut".gt.0.) then

%_ " "

"TOP" = 0.

else

%_ " "

"TOP" = 1.

end if

%_ " "

if ("Mo".gt.0.) then

%_ " "

"cb" = 1.

else

%_ " "

"cb" = 0.

end if

%_ " "

"cd" = 1.

%_ " " " " "

if ("denH2O".gt.0.) "M" = "Mo"/"denH2O"

ln10 = dlog(1.d1)

%_ " "

K = dexp("lK"*ln10)

%_ " " " "

"kret" = "kall" / K

return

end

%F

Annexe 4 :

MODELE G0002 (O2aq:" "(O2aq),
 $dO:"m"(dO), dO2aq:"m"(dO2aq))$

reaction	log(K)
O2g <---> O2aq	-2.8596

DECLARATIONS

```
VAR INDEP : t;
PARAM : lK, debut, kall, kret, p0;
VAR CONTINUE : V, Vall, Vret;
```

```
COMPAR NODER : TOP;
```

```
PROCEDURE NXUINI;
```

INIT

```
debut = 1.E-01;
lK = -2.8596;
p0=1;
kall = 1;
kret = 1;
```

EQUATIONS

```
Vall=kall*p0;
Vret = kret*O2aq;
V = TOP*(Vall - Vret);
dO = -2*V;
dO2aq = -V;
```

INTERFACE

```
TOP = t > debut;
```

FIN

```
#FORTRAN
%P NXUINI
      SUBROUTINE NXUINI
C
      DOUBLE PRECISION K,ln10
%
      "  "
      if ("debut".gt.0.) then
%
      "  "
```

```
"TOP" = 0.  
else  
% " "  
"TOP" = 1.  
end if  
ln10 = dlog(1.d1)  
% " "  
K = dexp("IK"*ln10)  
% " " "  
"kret" = "kall" / K  
return  
end  
%F
```

Annexe 5 :

MODELE R0040 (H2aq:" "(H2aq),O2aq:" "(O2aq),
 $dH2aq:"m"(dH2aq)$, $dO2aq:"m"(dO2aq)$)

reaction	log(K)
$2H2O \rightleftharpoons 2H2aq + O2aq$	-72.90

DECLARATIONS

```
VAR INDEP : t;
PARAM : lK, kall, kret, debut, arp;
VAR CONTINUE : V, Vall, Vret, RP;
```

```
COMPAR NODER : TOP;
COMPAR DERIV : cRP TBASC demar;
```

```
PROCEDURE NXUINI;
```

INIT

```
debut = 0;
arp=1;
lK = -7.290;
kall = 1;
kret = 1;
```

EQUATIONS

```
RP' = TOP*cRP*aRP*(t-debut)*(t-debut);
Vall = kall;
Vret = kret * H2aq * H2aq * O2aq;
V = TOP*(Vall - Vret)*RP;
dH2aq=-2*V;
dO2aq=-V;
```

INTERFACE

```
TOP = t > debut;
cRP = RP < 1;
```

AUTOMATE

```
cRP' < 0 : RP = 1, RP' = 0;
```

FIN

```
#FORTRAN
%P NXUINI
```

```
SUBROUTINE NXUINI
C      DOUBLE PRECISION ln10,K
C
%       ".  "
      if ("debut".gt.0.) then
%       ".  "
      "TOP" = 0.
      else
%       ".  "
      "TOP" = 1.
      end if
      ln10=dlog(1.d1)
%       ".  "
      K = dexp("lK"*ln10)
%       ".  ".  "
      "kret" = "kall" / K
      return
      end
%F
```

Annexe 6 :

PH = 9.94394291260199

H+ = 1.137776835156790E-010
OH- = 8.789069781528772E-005
O2AQ = 2.576499103386266E-004
H2AQ = 5.005932648504463E-045
FE++ = 0.000000000000000E+000
CA++ = 1.237589310950920E-004
CACO3 = 7.079457843841379E-006
CAHCO3+ = 2.023285119178573E-007
CAOH+ = 1.536453645851452E-007
CO3-- = 3.609303895875980E-005
HCO3- = 8.779717411156264E-005
H2CO3 = 2.236338935471866E-008

MH2O = 0.999998413905776

HO = 0.000000000000000E+000
OO = 0.000000000000000E+000
FEO = 0.000000000000000E+000
CAO = 0.000000000000000E+000
CO = 0.000000000000000E+000
CACO3 = 1.000000000000000E-002

LOG Q1 = -14.0000000000000
LOG Q4 = -10.3300000000000
LOG Q5 = -6.3500000000000
LOG Q6 = 1.1500000000000
LOG Q7 = 3.2000000000000
LOG Q8 = 11.6000000000000
LOG Q40 = -92.1900000000000

N.B. : Les variables LOG Q1, LOG Q4, etc., correspondent au logarithme décimal du produit d'activité ionique relatif à l'équation chimique des modèles R0001, R0004, etc. Ces valeurs ont été affichées afin de vérifier leur parfaite égalité avec les log K des réactions, significative de l'atteinte de l'équilibre.

Annexe 7 :

PH = 7.08245000000019

H+ = 8.270847247342720E-008
OH- = 8.270847247349955E-008
O2AQ = 2.000000000000000E-004
H2AQ = 7.071067811865474E-044
HS- = 2.067711814834477E-151
S5-- = 2.220843082743679E-055
S3-- = 0.000000000000000E+000
S2-- = 0.000000000000000E+000
SO4-- = 1.000000001450298E-020
SO2AQ = 1.529625104791643E-050
S-- = 2.500000003625744E-156
FE++ = 0.000000000000000E+000

MH2O = 0.999999998549702

HO = 0.000000000000000E+000
OO = 2.000000000000000E-020
SO = 9.999999999999999E-021
FEO = 0.000000000000000E+000

LOG Q1 = -14.1649000000000
LOG Q30P= -727.414357836018
LOG Q31P= 0.000000000000000E+000
LOG Q32P= 0.000000000000000E+000
LOG Q33P= -131.0000000000000
LOG Q34P= -35.0000000000000
LOG Q35P= -12.0000000000000
LOG Q40= -90.0000000000000

N.B. 1 :

Les variables LOG Q1, LOG Q30P, etc., correspondent au logarithme décimal du produit d'activité ionique relatif à l'équation chimique des modèles R0001, R0030, etc. Ces valeurs ont été affichées afin de vérifier leur parfaite égalité avec les log K des réactions, significative de l'atteinte de l'équilibre.

N.B. 2 :

La valeur de LOG Q30P affichée ici ne correspond pas au log K (-158) de la réaction du modèle R0030. Elle traduit en fait une "vibration" de la vitesse globale de réaction due à la trop faible valeur de [HS-] qui intervient à la puissance 5 dans le calcul de la vitesse. La visualisation du fichier de résultats (*modele.val* en VMS ou *modele.valeurs* en UNIX) permet toutefois de s'assurer de la quasi atteinte de l'équilibre (la valeur de [S₅⁻] étant de toute façon négligeable par rapport à [SO₄⁻]).