

ICW-nota 1774 ^{Frank van der Boel}
Team Integraal Waterbeheer
Alterra-WageningenUR

ICW-nota 1774

april 1987

ALTERRA

Wageningen Universiteit & Research centre
Omgevingswetenschappen
Centrum Water & Klimaat
Team Integraal Waterbeheer



nota

instituut voor cultuurtechniek en waterhuishouding, wageningen

ONDERZOEK NAAR DE EFFECTEN VAN WATERAANVOER EN PEILVERANDERINGEN
IN AGRARISCHE GEBIEDEN OP DE WATERKWALITEIT IN NATUURGEBIEDEN

Deel 3: EPIDIM, een chemisch evenwichtsmodel met
adsorptie, verwerking en neerslag van
calciet

P. Groenendijk

Nota's van het Instituut zijn in principe interne communicatie-
middelen, dus geen officiële publikaties.

Hun inhoud varieert sterk en kan zowel betrekking hebben op een
eenvoudige weergave van cijferreeksen, als op een concluderende
discussie van onderzoeksresultaten. In de meeste gevallen zullen
de conclusies echter van voorlopige aard zijn omdat het onderzoek
nog niet is afgesloten.

Bepaalde nota's komen niet voor verspreiding buiten het Instituut
in aanmerking

I N H O U D

	Blz.
1. INLEIDING	1
2. CHEMISCHE EVENWICHTEN	2
2.1. Modelformulering van chemische evenwichten in grondwater	2
2.2. Berekening van activiteitscoëfficiënten	5
2.3. Rekenwijze bij de ontsnapping of toetreding van CO ₂	6
3. ADSORPTIE VAN CATIONEN	9
3.1. Modelformulering voor de uitwisseling van een aantal species aan een adsorptiecomplex met constante capaciteit	9
3.2. Uitwisseling van H ⁺ , Na ⁺ , Ca ²⁺ en Mg ²⁺ met een adsorptiecomplex	13
3.3. Berekening van de activiteitscoëfficiënten van een aantal geadsorbeerde species	15
3.4. Modelformulering voor de uitwisseling van een aantal species aan een adsorptiecomplex met een zuurgraad afhankelijke capaciteit	16
4. NEERSLAG EN VERWERING	20
4.1. Modelformulering van oplossings- en neerslag processen van calciëet, magnesiet, dolomiet, gips en gibsiëet	20
4.2. Model voor de verwerking en neerslag van calciëet in een gesloten systeem	23
5. REKENPROCEDURE EN KOPPELING MET STOFTRANSPORT	26
5.1. Oplossen van evenwichtsvergelijkingen	26
5.2. Koppeling met stoftransport	30
LITERATUUR	33
APPENDICES	

1. INLEIDING

Voor het 'Wateraanvoerproject' dat door het ICW in het kader van de SWNBL wordt uitgevoerd, is het bestaande computermodel COMPLEX (ABDEL KHALIK and BLOMER, 1984) enigszins gewijzigd en zijn er de processen van adsorptie, verwerking en neerslag van calciëet aan toegevoegd. Het model COMPLEX beschrijft het gedrag van Na, Ca, Mg, HCO_3 , SO_4 en H in een oplossing.

In het chemische evenwichts model EPIDIM (chemical Equilibria, Precipitation, Ion exchange and Dissolution Module) dat is ontstaan wordt de adsorptie capaciteit constant verondersteld en kan het oplossen en neerslaan van calciëet worden berekend als een kinetisch eerste orde proces of als een momentaan proces.

Het model EPIDIM kan als module aan een-, twee- of drie- dimensionale transportmodellen worden gekoppeld. Na iedere tijdstap, waarvan de grootte in de meeste gevallen door het convectieve/dispersieve transportsysteem wordt bepaald, wordt het chemische systeem opnieuw in evenwicht gebracht.

Te samen met het in ICW nota 1736 beschreven concept voor het stoftransport is hiermee een instrument ontstaan dat de invloed van de aanvoer van gebiedsvreemd water in een bepaald gebied op de waterkwaliteit van het verzadigde grondwatersysteem van een aanliggend gebied kan beschrijven. Bij de formulering van de chemische evenwichten is rekening gehouden met een koppeling aan transport modellen voor de onverzadigde zone door de mogelijkheid de chemische evenwichten te kunnen berekenen met een gefixeerde CO_2 spanning.

In deze nota wordt een beschrijving gegeven van het chemische evenwicht-systeem zoals dat is geprogrammeerd en worden enkele algemene formuleringen gegeven voor een aantal processen. Dit kan als handvat dienen voor een studie die naast het gedrag van de beschouwde componenten ook het gedrag van andere componenten en de eventuele interactie wil toevoegen aan het systeem.

2.1. Modelformulering van chemische evenwichten in grondwater

In een chemisch systeem dat in evenwicht verkeert kan iedere ionsoort (specie) worden uitgedrukt door een component of worden uitgedrukt door een combinatie van een aantal componenten.

De algemene uitdrukking voor een evenwichtsreactie is:



De thermodynamische evenwichts constante kan op de volgende algebraïsche wijze worden gedefinieerd:

$$K = \frac{(C)^c (D)^d}{(A)^a (B)^b} \quad (2)$$

waarin (A), (B), (C) en (D) de activiteiten zijn van de ionsoorten A, B, C, en D en a, b, c, en d de stoichiometrische coëfficiënten zijn en K de thermodynamische evenwichtsconstante is. LANGMUIR(1986) geeft een temperatuurs afhankelijke relatie voor een aantal evenwichtsconstanten.

Deze relatie is geven in appendix 1, alsmede de bijbehorenden parameters. De activiteit van een specie (A) wordt berekend als het produkt van de concentratie [A] en een activiteits coëfficiënt f_A .

$$(A) = f_A [A] \quad (3)$$

De berekening van de activiteits coefficienten wordt besproken in par. 2.2.

De evenwichtsvergelijking wordt zodanig herschreven dat de gecorrigeerde evenwichtsconstante K^* een functie is van de concentraties:

$$K^* = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b} \quad (4)$$

$$\text{met: } K^* = K \frac{(f_A)^a (f_B)^b}{(f_C)^c (f_D)^d} \quad (4a)$$

Het totale chemische evenwichts systeem kan worden beschreven met behulp van een ionsoortentabel waarin de componenten, de species en stoichiometrische coëfficiënten vermeld staan.

Tabel 1. Algemene voorstelling van een ionsoortentabel

Species	Componenten			
	C_1	C_i	C_m	$\log K^*$
S_1	$a_{1,1}$	.	$a_{m,1}$	K_1^*
S_j	$\vdots$	$a_{i,j}$	$\vdots$	K_j^*
S_n	$a_{1,n}$	.	$a_{m,n}$	K_n^*
	T_1	T_i	T_m	

S_j = concentratie van specie j

C_i = concentratie van component i

K_j^* = logarithme van thermodynamische evenwichts constante, gecorrigeerd voor de activiteitscoëfficiënten (vgl. 4a)

$a_{i,j}$ = stoichiometrische coëfficiënt voor component i en specie j

T_i = totale hoeveelheid van component i

VAN RIEMSDIJK en KEIZER (1984) geven een soortgelijke formulering voor een ionsoortentabel. De concentratie van een specie wordt op de volgende wijze als een combinatie van de componenten berekend:

$$S_j = 10^{K_j^*} \cdot \prod_{i=1}^m C_i^{a_{i,j}} \quad (5)$$

De benodigde informatie voor een dergelijk systeem waarin evenwichts-berekeningen worden uitgevoerd zijn: de ionsoortentabel, de waarden voor de evenwichtsconstanten die met behulp van een activiteitscorrectie zijn aangepast en de totaalbalansen $T_1 \dots T_m$.

$$T_i = \sum_{j=1}^n a_{i,j} S_j \quad (6)$$

Voor het oplossen van dit chemisch evenwichtssysteem wordt de Newton-Raphson iteratie procedure gebruikt (zie par. 5). Bij deze procedure wordt gebruik gemaakt van de Jacobiaan matrix, waarin de eerste afgeleiden van de totaalbalansen T_i naar de componenten C_i als coëfficiënten staan.

De algemene vergelijking voor de Jacobiaan matrix is:

$$J_{i,k} = \frac{\partial T_i}{\partial C_k} = \sum_{j=1}^n a_{i,j} a_{k,j} \left\{ 10^{\frac{K_j^*}{10}} \prod_{i=1}^m C_i^{a_{i,j}} \right\} / C_k \quad (7)$$

Bij de uitvoering van het 'WATERAANVOER project' dat door het ICW wordt ondernomen wordt met de volgende ionsoortentabel gewerkt.

Tabel 2. Ionsoortentabel die gebruikt is bij de chemische modellering ten behoeve van het 'wateraanvoer-project'

Species	Componenten						
	Na ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	HCO ₃ ⁻	H ⁺	SO ₄ ²⁻	log K*
Na ⁺	1	0	0	0	0	0	0
NaCO ₃ ⁻	1	0	0	1	-1	0	K ₁ *
NaHCO ₃ ⁰	1	0	0	1	0	0	K ₂ *
NaSO ₄ ⁻	1	0	0	0	1	0	K ₃ *
Ca ²⁺	0	1	0	0	0	0	0
CaCO ₃ ⁰	0	1	0	1	-1	0	K ₄ *
CaHCO ₃ ⁺	0	1	0	1	0	0	K ₅ *
CaSO ₄ ⁰	0	1	0	0	0	1	K ₆ *
Mg ²⁺	0	0	1	0	0	0	0
MgCO ₃ ⁰	0	0	1	1	-1	0	K ₇ *
MgHCO ₃ ⁺	0	0	1	1	0	0	K ₈ *
MgSO ₄ ⁰	0	0	1	0	0	1	K ₉ *
HCO ₃ ⁻	0	0	0	1	0	0	0
CO ₃ ²⁻	0	0	0	1	-1	0	K ₁₀ *
HCO ₃ [*]	0	0	0	1	1	0	K ₁₁ *
SO ₄ ²⁻	0	0	0	0	0	1	0
H ⁺	0	0	0	0	1	0	0
OH ⁻	0	0	0	0	-1	0	K ₁₂ *
	T _{Na}	T _{Ca}	T _{Mg}	T _{HCO₃}	T _{H-OH}	T _{SO₄}	

Dit systeem is bijna gelijk aan het chemische systeem van de tweede versie van het model COMPLEX (ABDEL KHALIK and BLOMER, 1984).

2.2. Berekening van activiteitscoëfficiënten

Voor de berekening van de activiteits coëfficiënten van de in de oplossing voorkomende vrije concentraties wordt gebruik gemaakt van de 'extended Debeye-Huckel' vergelijking.

$$\log(f_i) = - \frac{A Z_i^2 \sqrt{IS}}{1 + B a_i^0 \sqrt{IS}} + CP \cdot IS \quad (8)$$

met: f_i = activiteitscoëfficiënt voor een ionsoort i (-)

a_i^0 = ionstraal (10E-10 m)

CP = ion afhankelijke parameter (1/mol)

Z_i = valentie van ion i (-)

IS = ionensterkte

A = temperatuursafhankelijke coëfficiënt (1/mol)

B = temperatuursafhankelijke coëfficiënt (1/mol/A)

Volgens BOLT & BRUGGENWERT (1978) geldt dat bij een temperatuur van 25°C: A = 0.5085 (1/mol) en B = 0.3281 (1/mol /A).

$$IS = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n Z_i^2 S_i \quad (9)$$

waarin S_i de concentratie van een specie i is.

RITSEMA en BLÖMER (1986) hebben ter verkrijging van waarden voor a_i^0 en C een curve-fitting uitgevoerd met vele in de literatuur vermelde gegevens. Dit resulteerde in waarden voor a_i^0 die niet overeenkomen met de werkelijke ionstralen van de species maar die de activiteitscorrectie relatie wel goed beschrijven. Een tabel waarin deze waarden vermeld staan voor een aantal species is gegeven in appendix 2.

ABDEL KHALIK and BLOMER (1984) geven voor in water opgeloste CO₂ de volgende relatie tussen de activiteits coëfficiënt en de ionensterkte:

$$\log(f_{H_2CO_3^*}) = 0,1 * IS \quad (10)$$

RITSEMA & BLOMER (1986) geven voor de activiteitscoëfficiënten van een

aantal ionparen de in tabel 3 vermelde relaties:

tabel 3. f_i - IS relaties van ionparen volgens
RITSEMA and BLOMER (1986)

type ionpaar	f_i - IS relatie
0 geladen	
* uni-univalent	$\log f_i = - 0,125 * IS$
* di-divalent	$\log f_i = - 0,500 * IS$
1+ of 1- geladen	
* uni-divalent	$\log f_i = - 0,250 * IS$
* di-univalent	

2.3. Rekenwijze bij de ontsnapping of toetreding van CO_2

Het in par. 2.1. beschreven systeem wordt als gesloten beschouwd, waarbij de totaalbalansen van de componenten constant zijn. In het verzadigde grondwater systeem waarin geen stof wordt aangeleverd of onttrokken door vertering, neerslag, produktie of afbraak processen wordt aan deze voorwaarde voldaan.

In de onverzadigde zone, de wortelzone en aan het grensvlak tussen de atmosfeer en een oppervlaktewater systeem kan doorgaans transport van CO_2 plaatsvinden van of naar de luchtfase door advectie en/of diffusie. Aan de voorwaarde dat de totaalbalansen constant blijven wordt dan niet meer voldaan.

De volgende evenwichtsreacties spelen een belangrijke rol in de uitwisseling van CO_2 tussen de gas- en water fase:



De activiteit van $CO_2(g)$ wordt uitgedrukt in termen van de gasdruk (bar). Per mol CO_2 die uit het systeem ontsnapt of aan een systeem wordt toegevoegd, wordt ook aan de totale waterstofbalans een mol H^+ onttrokken of toegevoegd.

In dit systeem wordt ervan uitgegaan dat de CO_2 spanning in evenwicht is met die van een ander systeem zoals de atmosfeer of de organische

stof voorraad in de bodem. In een dergelijke 'sturend' systeem heerst een bepaalde CO_2 druk waarmee het bodemwater of grondwater in evenwicht komt. De partiële CO_2 druk (PCO_2) wordt als invoer informatie voor het chemische evenwichts systeem gebruikt.

Er is sprake van een constante verhouding tussen de CO_2 druk en de H^+ concentratie. De HCO_3^- component kan worden geëlimineerd met behulp van de volgende relatie:

$$[\text{HCO}_3^-] = \frac{\text{PCO}_2}{[\text{H}^+]} K_p K_q^* \quad (13)$$

waarbij K_q^* de aangepaste waarde voor K_q is in verband met activiteitscorrecties. In de ionsoortentabel komt dit tot uiting door de HCO_3^- kolom van de H-OH kolom af te trekken en op de regels waarop de coëfficiënt voor de HCO_3^- component een waarde 1 heeft, bij de K waarden in de log K kolom ($K_x = \log \text{PCO}_2 + \log K_p + \log K_q^*$) op te tellen (ABDEL KHALIK & BLOMER, 1984).

Voor de nieuwe H-OH totaal balans geldt:

$$T_{\text{H-OH}}^* = T_{\text{H-OH}} - T_{\text{HCO}_3} \quad (14)$$

De ionsoortentabel komt er nu als volgt uit te zien:

Tabel 4. Ionsoortentabel bij een constante PCO_2

Species	Componenten					
	Na^+	Ca^{2+}	Mg^{2+}	H^+	SO_4^{2-}	$\log K^*$
Na^+	1	0	0	0	0	0
NaCO_3^-	1	0	0	-2	0	$K_1^* + K_x$
NaHCO_3^0	1	0	0	-1	0	$K_2^* + K_x$
NaSO_4^-	1	0	0	0	1	K_3^*
Ca^{2+}	0	1	0	0	0	0
CaCO_3^0	0	1	0	-2	0	$K_4^* + K_x$
CaHCO_3^+	0	1	0	-1	0	$K_5^* + K_x$
CaSO_4^0	0	1	0	0	1	K_6^*
Mg^{2+}	0	0	1	0	0	0
MgCO_3^0	0	0	1	-2	0	$K_7^* + K_x$
MgHCO_3^+	0	0	1	0	1	K_9^*
HCO_3^-	0	0	0	-1	0	$0 + K_x$
CO_3^{2-}	0	0	0	-2	0	$K_{10}^* + K_x$
H_2CO_3^*	0	0	0	1	0	$K_{11}^* + K_x$
SO_4^{2-}	0	0	0	0	1	0
H^+	0	0	0	1	0	0
OH^-	0	0	0	-1	0	K_{12}^*
	T_{Na}	T_{Ca}	T_{Mg}	$T_{\text{H-OH}}$	T_{SO4}	

3. ADSORPTIE VAN CATIONEN

De bijdrage van organische stof aan de totale adsorptie capaciteit is relatief groot in de bodems van zandgronden. KEMMERS(1983) vond het volgende verband tussen de capaciteit van het adsorptiecomplex (CEC) in meq/100gr en het elementaire koolstof percentage in bodemonsters van veldpodzol-, gooreerd-, beekeerd- en broekeerdgronden uit een aantal natuurterreinen:

$$CEC = 3,70 C - el\% + 2,04 \quad r^2 = 0,96 \quad (15)$$

De verschillende CEC bepalingen zijn allen onder de standaardomstandigheden van BASCOMB met pH = 8,1 uitgevoerd. Het gewicht van organische stof bestaat voor 50% uit koolstof (JANSSEN e.a., 1985), zodat geldt:

$$CEC = 1,85 OM\% + 2,04 \quad (16)$$

waarin C-el% het gewichtspercentage van elementaire koolstof is en OM% het gewichtspercentage organische stof. De adsorptie capaciteit van de minerale delen wordt pH onafhankelijk verondersteld en de bijdrage aan de totale CEC is ca. 2 meq/100 gr.

3.1. Modelformulering voor de uitwisseling van een aantal species aan een adsorptiecomplex met constante capaciteit

In het navolgende wordt een adsorptie complex beschouwd waaraan N species cationen in een diffuse dubbellaag kunnen worden gebonden. De capaciteit van het adsorptieve systeem (CEC) wordt constant verondersteld. Voor bodems waarin het grootste deel van de adsorptie capaciteit wordt gevormd door de klei en leemfractie is dit een goede aanname. In systemen waarin de organische stof in belangrijke mate bijdraagt aan de adsorptie capaciteit is de CEC niet constant, maar is ze afhankelijk van de zuurgraad (HELLING et al., 1964). Een model beschrijving van een dergelijk systeem wordt gegeven in par. 3.4.

In principe staan meerdere formuleringen ter beschikking om de uitwisseling tussen cationen te beschrijven. In de onderstaande algemene formulering van een adsorptie systeem wordt gebruik gemaakt van de Gaines and Thomas vergelijking.

In par. 3.2. wordt het adsorptiesysteem beschreven zoals dat is geformuleerd voor de chemische module die wordt gebruikt in het 'wateraan-

voer project'.

Het systeem met constante capaciteit kan worden beschreven met een massabalans en N-1 selectiviteitsvergelijkingen.

De massabalans vergelijking luidt als volgt:

$$\sum_{i=1}^N NX_i = \sum_{i=1}^N Z_i MX_i = 1 \quad (17)$$

waarin MX_i de molfractie en NX_i de equivalentfractie in de geadsorbeerde fase is van een cation X_i met valentie Z_i . De N-1 Gaines & Thomas selectiviteitsvergelijkingen zijn zo opgesteld dat ze de selectiviteit voor adsorptie aan een complex van een bepaald cation ten opzichte van H^+ aangeven. De algemene vergelijking is (BOLT, 1982):

$$K_{N,i} = (NX_i)^{\frac{1}{Z_i}} (H^+) / \{ (NH)(X_i)^{\frac{1}{Z_i}} \} \quad (18)$$

waarin (X_i) en (H^+) de vrije activiteiten van de species X_i en H^+ zijn, $K_{N,i}$ de selectiviteitscoëfficiënt voor adsorptie van X_i ten opzichte van H^+ is. Eventueel kan aan deze formulering een activiteitscorrectie worden toegevoegd voor de geadsorbeerde fase door de introductie van activiteitscoëfficiënten. De berekening hiervan wordt besproken in par. 3.3.

Vergelijking (18) kan als volgt worden herschreven:

$$NX_i = K_{N,i}^* (X_i) \{ NH / (H^+) \}^{Z_i}$$

$$K_{N,i}^* = (K_{N,i})^{Z_i} \quad (19)$$

De activiteitscorrectie wordt op analoge wijze aan vgl.(4) in de selectiviteits constante verrekend. Met behulp van vgl.(19) is het mogelijk een massabalans op te stellen waarin de equivalentfractie NH de enige onbekende is:

$$\sum_{i=1}^{N-1} K_{N,i}^* (X_i) \left\{ \frac{NH}{(H^+)} \right\}^{Z_i} + NH = 1 \quad (20)$$

De vergelijking is een uitdrukking van een polynoom met de graad $Z_{\max}$, waarbij de $Z_{\max}$ de maximum waarde is van de valenties van de in het systeem aanwezige species. In een systeem waarin Al^{3+} de component is met de hoogste valentie wordt een 3e graads vergelijking verkregen. De algemene vergelijking voor een 3e graads polynoom is:

$$(NH)^3 + a_1 (NH)^2 + a_2 (NH) + a_3 = 0 \quad (21)$$

Het nulpunt dat altijd reëel is wordt verkregen uit:

$$NH = \left\{ R + (Q^3 + R^2)^{\frac{1}{2}} \right\}^{\frac{1}{3}} + \left\{ R - (Q^3 + R^2)^{\frac{1}{2}} \right\}^{\frac{1}{3}} - \frac{1}{3} a_1 \quad (22)$$

$$\text{waarin: } Q = \frac{3a_2 - a_1^2}{9} \quad \text{en} \quad R = \frac{9a_1 a_2 - 27a_3 - 2a_1^3}{54}$$

Nadat de berekening van NH op bovenstaande wijze heeft plaatsgevonden kunnen de geadsorbeerde fracties NX_i worden berekend met behulp van vgl. (19). Voor het toevoegen van een geadsorbeerde fase van een aantal species aan een model dat het evenwicht in de opgeloste fase beschrijft (b.v. COMPLEX) is het voor de iteratieve rekenprocedure vaak nodig dat de Jacobiaan kan worden berekend. De Jacobiaan wordt gevormd door de matrix waarin de eerste afgeleiden van de geadsorbeerde hoeveelheden in mol/l naar de vrije activiteiten van iedere specie X_i als coëfficiënten staan. De equivalentfractie wordt als volgt berekend uit de geadsorbeerde hoeveelheid AX_i , waarin α een omrekeningsfactor van mol/l naar meq/100 gr is:

$$NX_i = \frac{Z_i \alpha AX_i}{CEC} \quad (23)$$

De substitutie van deze uitdrukking in vgl. (20) levert vgl. (24).

Vergelijking (19) kan ook op een andere manier worden geschreven waardoor het mogelijk is een massabalans op te stellen met een willekeurige geadsorbeerde specie als variabele. Als dit wordt gecombineerd met de uitdrukking voor de equivalentfractie, vgl. (23), verkrijgt men

een formule die als basis kan worden gebruikt voor het opstellen van de Jacobiaan:

$$\sum_{i=1}^{N-1} K_{N,i}^*(X_i) \left\{ \frac{\alpha AH}{CEC(H^+)} \right\} + \frac{\alpha AH}{CEC} = 1 \quad (24)$$

$$\sum_{i=1}^{N-1} K_{N,i}^*(X_i) \left\{ \frac{Z_j \alpha AX_j}{CEC K_{Nj}^*(X_j)} \right\}^{\frac{Z_i}{Z_j}} + \left\{ \frac{Z_j \alpha AX_j}{CEC K_{Nj}^*(X_j)} \right\}^{\frac{1}{Z_j}} (H^+) = 1 \quad (25)$$

De substitutie van vgl. (23) in deze formule levert een relatie tussen de geadsorbeerde hoeveelheid AX_j in mol/l en de activiteiten.

De afgeleiden kunnen worden verkregen door vgl. (24) naar MH en (X_i) of (H^+) te differentiëren en vgl. (25) naar AX_j en (X_i) of (H^+) te differentiëren. Na hergroepering van de termen worden de volgende uitdrukkingen verkregen:

$$\frac{\partial AH}{\partial (H^+)} = \frac{AH}{(H^+)} \beta_3 / (\beta_1 + \beta_3) \quad (26a)$$

$$\frac{\partial AH}{\partial (X_i)} = - K_{N,i}^* \beta_2^{\frac{Z_i}{Z_j}} \cdot AH / (\beta_1 + \beta_3) \quad (26b)$$

$$\frac{\partial AX_j}{\partial (H^+)} = - Z_j \beta_2 AX_j / (\beta_1 + \beta_3) \quad (26c)$$

voor $i \neq j$:

$$\frac{\partial AX_j}{\partial (X_i)} = - Z_j K_{N,i}^* \beta_2^{\frac{Z_i}{Z_j}} AX_j / (\beta_1 + \beta_3) \quad (26d)$$

voor $i = j$:

$$\frac{\partial AX_j}{\partial (X_i)} = \frac{AX_j}{(X_i)} \quad (26e)$$

$$\text{met: } \beta_1 = \frac{\alpha}{CEC} AH ; \beta_2 = \beta_1 / (H^+) ; \beta_3 = \sum_{k=1}^{N-1} Z_k (X_k) K_{N,k}^* \beta_2^{\frac{Z_k}{Z_j}}$$

3.2. Uitwisseling van H^+ , Na^+ , Ca^{2+} en Mg^{2+} met een adsorptiecomplex

Een uitgangspunt bij de beschrijving van de uitwisseling van H^+ , Na^+ , Ca^{2+} en Mg^{2+} is de constante capaciteit van het adsorptiecomplex.

In deze paragraaf wordt de uitwisseling zoals dat is geformuleerd als onderdeel van het computermodel EPIDIM op 2 manieren beschreven:

- met 3 Vanselow vergelijkingen en een massabalans;
- met 2 Gaponvergelijkingen, een Kerr vergelijking en een massabalans.

1. Vanselow vergelijkingen en een massabalans

De uitwisseling wordt geformuleerd met H^+ als referentie ion.

$$K_{v,1} = \frac{MNa}{MH} \frac{FNa}{FH} \cdot \frac{(H^+)}{(Na^+)} \quad (27)$$

$$K_{v,2} = \frac{(MCa)^{\frac{1}{2}}(FCa)^{\frac{1}{2}}}{MH} \cdot \frac{(H^+)}{(Ca^{2+})^{\frac{1}{2}}} \quad (28)$$

$$K_{v,3} = \frac{(MMg)^{\frac{1}{2}}(FMg)^{\frac{1}{2}}}{MH} \cdot \frac{(H^+)}{(Mg^{2+})^{\frac{1}{2}}} \quad (29)$$

$$MH + MNa + 2MCa + 2MMg = 1 \quad (30)$$

De berekening van FNa, FCa en FMg kan plaatsvinden met behulp van de relatie zoals die is beschreven in par.3.3. De geadsorbeerde molfracties MNa, MCa en MMg kunnen als functie van de molfractie MH worden geschreven. Uit vgl. (27) tot en met vgl. (29) wordt afgeleid:

$$MNa = K_{v,1}^* (MH) \frac{(Na^+)}{(H^+)} \quad (31)$$

$$MCa = K_{v,2}^* (MH)^2 \frac{(Ca^{2+})}{(H^+)^2} \quad (32)$$

$$MMg = K_{v,3}^* (MH)^2 \frac{(Mg^{2+})}{(H^+)^2} \quad (33)$$

waarin: $K_{v,1}^* = K_{v,1} \frac{FH}{FNa}$; $K_{v,2}^* = K_{v,2} \frac{(MH)^2}{FCa}$ en $K_{v,3}^* = K_{v,3} \frac{(MH)^2}{FMg}$

Substitutie van vgl. (31) tot en met vgl. (33) in vgl. (30) levert:

$$2(MH)^2 \left\{ K_{v,2}^* \frac{(Ca^{2+})}{(H^+)^2} + K_{v,3}^* \frac{(Mg^{2+})}{(H^+)^2} \right\} + MH \left\{ 1 + K_{v,1}^* \frac{(Na^+)}{(H^+)} \right\} = 1 \quad (34)$$

Deze vierkantsvergelijking heeft 2 wortels. De wortel die aan de voorwaarde $0 < MH < 1$ voldoet is:

$$MH = (H^+) \frac{\sqrt{\{(H^+) + K_{v,1}^* (Na^+)\}^2 + 8\{K_{v,2}^* (Ca^{2+}) + K_{v,3}^* (Mg^{2+})\} - \{(H^+) + K_{v,1}^* (Na^+)\}}}{4\{K_{v,2}^* (Ca^{2+}) + K_{v,3}^* (Mg^{2+})\}} \quad (35)$$

De Jacobiaan kan worden berekend door de molfracties om te rekenen naar molaire hoeveelheden en op analoge wijze aan de methode die is beschreven in par. 3.1. de relaties tussen AH, ANa, ACa, AMg en de vrije activiteiten van de cationen te differentiëren.

2. Gapon vergelijkingen, Kerr vergelijking en een massabalans.

De uitwisseling wordt geformuleerd met Ca^{2+} als referentie ion, omdat de in de literatuur gegeven waarden voor de selectiviteitsconstanten voor het grootste gedeelte zijn gebaseerd op een uitwisseling met Ca^{2+} .

$$\frac{\Gamma H}{\Gamma Ca} = Kg1 \frac{(H^+)}{\sqrt{(Ca^{2+})}} \quad (36)$$

$$\frac{\Gamma Na}{\Gamma Ca} = Kg2 \frac{(Na^+)}{\sqrt{(Ca^{2+})}} \quad (37)$$

$$\frac{\Gamma Mg}{\Gamma Ca} = Kk \frac{(Mg^{2+})}{(Ca^{2+})} \quad (38)$$

$$\Gamma H + \Gamma Na + \Gamma Ca + \Gamma Mg = CEC \quad (39)$$

Γ_H , Γ_{Na} , Γ_{Ca} en Γ_{Mg} zijn de geadsorbeerde equivalente hoeveelheden van H^+ , Na^+ , Ca^{2+} en Mg^{2+} , $Kg1$ en $Kg2$ zijn de Gapon selectiviteitsconstanten en Kk is de Kerr selectiviteitsconstante. De activiteiten worden uitgedrukt in mol/l.

De vergelijkingen (36) t/m (38) worden als volgt herschreven:

$$\Gamma_H = \Gamma_{Ca} Kg1 \frac{(H^+)}{\sqrt{(Ca^{2+})}} \quad (40)$$

$$\Gamma_{Na} = \Gamma_{Ca} Kg2 \frac{(Na^+)}{\sqrt{(Ca^{2+})}} \quad (41)$$

$$\Gamma_{Mg} = \Gamma_{Ca} Kk \frac{(Mg^{2+})}{(Ca^{2+})} \quad (42)$$

De geadsorbeerde hoeveelheid Ca^{2+} in meq/100 gr kan worden berekend door middel van substitutie vgl. (40) tot en met vgl. (42) in vgl. (39):

$$\Gamma_{Ca} = \frac{CEC \cdot (Ca^{2+})}{\{Kg1(H^+) + Kg2(Na^+)\} \sqrt{(Ca^{2+})} + Kk(Mg^{2+})} \quad (43)$$

De geadsorbeerde equivalente hoeveelheden kunnen op de volgende wijze in molaire hoeveelheden worden uitgedrukt:

$$AX_i = \frac{1}{Z_i \alpha} \Gamma X_i \quad (44)$$

Nadat de berekening van de molaire geadsorbeerde hoeveelheden heeft plaatsgevonden kan op analoge wijze aan de methode die wordt gegeven in par. 3.1 de Jacobiaan worden berekend door relaties op te stellen tussen AH , ANa , ACa , AMg en de vrije activiteiten van de cationen en deze relaties vervolgens te differentiëren.

3.3. Berekening van de activiteitscoëfficiënten van een aantal geadsorbeerde species

Het WATERLOOPKUNDIG LABORATORIUM (1986) heeft een relatie ontwikkeld die de activiteitscorrectie voor een aantal species beschrijft.

Door een multiple regressie analyse toe te passen op vele literatuur

gegevens was men in staat een activiteitsfunctie op te stellen die goed voldoet.

De gevonden relatie is een functie van de molfractie van een specie X. Voor de zuivere stof, dat wil zeggen dat het complex voor 100% is bezet met specie X geldt dat de activiteits coefficient gelijk is aan 1. De functie is eveneens afhankelijk van de gemiddelde lading van alle geadsorbeerde ionen:

$$FX_j = (MX_j)^{c_j(z_{\text{gem}})^{-0,5}} \quad (45)$$

waarin FX_j de waarde van de activiteits coefficient is, c_j een ion specifieke constante en z_{gem} de gemiddelde lading is van alle geadsorbeerde ionen.

Het WATERLOOPKUNDIG LABORATORIUM (1986) geeft de volgende waarden voor de ion specifieke constante c_j .

Tabel 5. Waarden van de ionspecifieke constante c_j volgens WATERLOOPKUNDIG LABORATORIUM (1986).

ion j	c_j
Al^{3+}	0,56 +/- 0,2
$AlOH^{2+}$	1,00 +/- 0,2
Ca^{2+}	0,99 +/- 0,2
Mg^{2+}	0,15 +/- 0,2
Na^+	0,00
K^+	0,63 +/- 0,1
H^+	0,00

3.4. Modelformulering voor de uitwisseling van een aantal species aan een adsorptiecomplex met een zuurgraad afhankelijke capaciteit

HELLING et al. (1964) geven een verband tussen de pH en de CEC van organische stof, gebaseerd op elementair koolstof, bepaald over 60 monsters van Amerikaanse Wisconsin gronden.

$$\text{CEC} = 51 \text{ pH} - 59 \quad r^2 = 0,985 \quad (46)$$

Het omrekenen van het elementaire koolstof gewicht naar het organische stof gewicht levert het volgende verband tussen de pH en de CEC voor organische stof:

$$\text{CEC} = 26 \text{ pH} - 30 \quad (47)$$

Als de CEC volgens de BASCOMB methode zou worden bepaald bij $\text{pH} = 8,1$, zou organische stof een adsorptie capaciteit van 181 meq/100 gr hebben. Bij extrapolatie van de regressielijn, vgl.(16), gevonden door KEMMERS (1983), naar 100% organische stof wordt een CEC van 187 meq/100 gr gevonden. Het verschil met de pH-afhankelijke CEC waarde bedraagt ca. 3%. Aan de hand van het organische stof percentage en de pH onder veldomstandigheden kan met behulp van vgl. (16) en vgl. (47) snel een indruk worden verkregen van de orde van grootte van de CEC.

Organische stof bevat carboxyl en hydroxyl groepen die zich zwak zuur tot zeer zwak zuur kunnen gedragen. Als onder bepaalde omstandigheden een relatief groot aandeel van de zure groepen is gedissocieerd, zal de oppervlakte lading van deze groepen de opbouw van een 'tegenlaag' van cationen veroorzaken. Deze cationen bevinden zich op relatief grote afstand van de zure groepen. Tussen de bulkoplossing en deze diffuse 'tegenlaag' zal een niet-selectieve uitwisseling van cationen plaatsvinden. Het systeem bevat 3 soorten H^+ ionen: vrije en geassocieerde H^+ ionen in de evenwichts bulkoplossing, niet selectief geadsorbeerde H^+ ionen in de 'tegenlaag' en H^+ ionen die geassocieerd zijn met de hydroxyl en carboxyl groepen van de organische stof.

De hoeveelheid niet selectief geadsorbeerde H^+ ionen in de 'tegenlaag' is te verwaarlozen ten opzichte van de hoeveelheid aan de organische stof geassocieerde H^+ ionen. Bij de verdere beschrijving van het systeem zal de hoeveelheid H^+ ionen in de 'tegenlaag' worden verwaarloosd. Een toename van het electrolyt niveau van de oplossing leidt tot een toename van de capaciteit van de 'tegenlaag' en leidt tot een toename van de dissociatie graad van de organische stof.

De concentratieverdeling van een bepaald cation in de diffuse dubbel-laag van een adsorberend oppervlak wordt met een zogenaamd Boltzman-verdeling beschreven (BOLT & BRUGGENWERT, 1978).

$$\bar{X}_i = X_i \exp\{-Z_i e\Psi/KT\} \quad (48)$$

waarin $e\Psi$ de elektrische energie is van een monovalent cation, $\bar{X}_i$ de molaire concentratie in de dubbellaag en X_i de molaire concentratie in de bulk-oplossing is, kT de kinetische energie voorstelt en k de Boltzmann constante is.

Bij kleimineralen en organische stof is de oppervlakte lading negatief en $\exp\{-e\Psi/kT\}$ groter dan 1.

WESTALL & HOHL (1980) geven een beschrijving van een chemisch evenwichts systeem waarin de grootte van de adsorptie capaciteit afhankelijk is van de zuurgraad. De adsorberende groepen in dit zogenaamd 'Constant Capacitance Model' worden beschouwd als een amfotere stof met de volgende reactie vergelijkingen:



De electrostatistische energie term $\exp\{-e\Psi/kT\}$ kan als een functie van het overschot van de positieve groepen over de negatieve groepen worden geschreven en wordt als een component in de ionsoortentabel opgenomen:

Tabel 6. Ionsoortentabel van een systeem met een zuurgraad afhankelijke adsorptiecapaciteit

	H^+	SOH	$\exp\{-e\Psi/kT\}$	$\log K$
H^+	1	0	0	0
OH^-	-1	0	0	K_a
SOH_2^+	1	1	1	K_b
SOH	0	1	0	0
SO^-	-1	1	-1	K_c

De totaalbalansen worden als volgt berekend:

$$T_H = [H^+] - [OH^-] + [SOH_2^+] - [SO^-] \quad (51a)$$

$$T_{SOH} = [SOH_2^+] + [SOH] + [SO^-] \quad (51b)$$

$$T_\sigma = [SOH_2^+] - [SO^-] \quad (51c)$$

De electrostatistische potentiaal kan als een functie van T worden berekend (WESTALL & HOHL, 1980) :

$$\Psi = (F/saC) \{ [SOH_2^+] - [SO^-] \} \quad (52)$$

met: F Faraday constante
 s specifieke oppervlak van het adsorbens
 a concentratie van het adsorbens
 C specifieke capaciteit

De parameters s, a en C zijn specifiek en constant voor een bepaald systeem en moeten voor ieder systeem worden bepaald, eventueel als een gecombineerde parameter.

De waarden K_b en K_c zijn eveneens specifiek voor een systeem. Deze parameters kunnen voor een bepaald systeem worden berekend met behulp van een relatie tussen de totale hoeveelheid H^+ gebonden aan het adsorbens en de andere geadsorbeerde cationen. In de praktijk kan men werken met een pH - basenverzadigings relatie.

CEDERBERG et al. (1985) gebruikten in hun berekeningen: $K_b = 10^{7,4}$ en $K_c = 10^{-9,24}$. Zij beschrijven op eenzelfde manier de preferente adsorptie van cadmium aan een complex door naast $[SOH_2^+]$, $[SOH]$ en $[SO^-]$ groepen ook $[SOCd^+]$ groepen te beschouwen.

Voor de uitwisseling van de andere cationen tussen de 'tegenlaag' en de bulkoplossing kan dezelfde beschrijving als in par. 3.1. worden gebruikt.

Voor H^+ moet echter een ander eenwaardig referentie-ion worden gekozen omdat H^+ geacht wordt in de 'tegenlaag' geen rol te spelen. In dit systeem komt H^+ voor als vrij cation en is het betrokken in hydrolyse evenwichten maar wordt het niet geadsorbeerd.

De adsorptie capaciteit voor de cationen kan worden berekend uit:

$$CEC = \frac{1}{\alpha} * |[SOH_2^+] - [SO^-]| \quad (53)$$

Waarbij $\frac{1}{\alpha}$ een conversiefactor is van mol/l naar meq/100 gr.

4. NEERSLAG EN VERWERKING

4.1. Model formulering van oplosings- en neerslag reacties
van calciëet, magnesiet, dolomiet, gips en gipsiet

Onderstaande beschouwing heeft betrekking op een verzadigd grondwater systeem. De leverantie van CO_2 van of naar de koolstofhuishouding wordt buiten beschouwing gelaten. Als er in het systeem aan- of afvoer kan plaatsvinden van CO_2 van of naar de atmosfeer spreken we van een open systeem.

AMHREIN (1986) heeft in zijn dissertatie een beschouwing gewijd aan de beschrijving van calciëetverwerking bij een constante CO_2 druk.

Van een gesloten systeem wordt gesproken als de totaal-balans van de aanwezige stoffen gehandhaafd blijft.

BOLT en BRUGGENWERT (1978) geven de volgende oplosbaarheidsprodukten voor calciëet, magnesiet, dolomiet, gips en gipsiet:

$$(\text{Ca}^{2+})(\text{CO}_3^{2-}) = 10^{-8,35} \quad (54)$$

$$(\text{Mg}^{2+})(\text{CO}_3^{2-}) = 10^{-7,80} \quad (55)$$

$$(\text{Ca}^{2+})(\text{Mg}^{2+})(\text{CO}_3^{2-})^2 = 10^{-16,90} \quad (56)$$

$$(\text{Ca}^{2+})(\text{SO}_4^{2-}) = 10^{-4,61} \quad (57)$$

$$(\text{Al}^{3+})(\text{OH}^-)^3 = 10^{-32,24} - 10^{-36,30} \quad (58)$$

RITSEMA (1985) komt na een uitgebreide literatuurstudie tot de conclusie dat de verwerking van calciëet kan worden beschreven met een tweede graads eerste orde vergelijking.

Neerslag van calciëet kan zowel met een eerste orde proces als met een momentaan proces worden beschreven. In geval van momentane neerslag neemt het ionenprodukt een waarde aan van $P * K_{\text{so}}$, waarbij $P = 10-30$ en K_{so} het oplosbaarheidsprodukt is. De vergelijking die zowel voor verwerking als voor eerste orde neerslag geldt is:

$$\frac{d(\text{Ca}^{2+})(\text{CO}_3^{2-})}{dt} = K \{ K_{\text{so}} - (\text{Ca}^{2+})(\text{CO}_3^{2-}) \} \quad (59)$$

waarin K een reactie coefficient voorstelt met de dimensie (1/Dt)-1.

De oplossing van deze vergelijking is:

$$(Ca^{2+})_t (CO_3^{2-})_t = K_{so} + \{ (Ca^{2+})_o (CO_3^{2-})_o - K_{so} \} e^{-Kt} \quad (60)$$

waarin $(Ca^{2+})_t$ respectievelijk $(CO_3^{2-})_t$ de activiteiten van calcium en carbonaat zijn op het tijdstip t en $(Ca^{2+})_o$ respectievelijk $(CO_3^{2-})_o$ de initiële activiteiten zijn.

De verandering in activiteit over een tijdstap Δt wordt berekend volgens:

$$\Delta Ca^{2+} = (Ca^{2+})_t - (Ca^{2+})_o \quad (61a)$$

$$\Delta CO_3^{2-} = (CO_3^{2-})_t - (CO_3^{2-})_o \quad (61b)$$

zodat geldt:

$$(Ca^{2+})_t = (Ca^{2+})_o - \Delta Ca^{2+} \quad (62a)$$

$$(CO_3^{2-})_t = (CO_3^{2-})_o - \Delta CO_3^{2-} \quad (62b)$$

Substitutie van vgl. (62a) en vgl. (62b) in vgl. (60) levert:

$$\{ (Ca^{2+})_o - \Delta Ca^{2+} \} \{ (CO_3^{2-})_o - \Delta CO_3^{2-} \} = K_{so} + \{ (Ca^{2+})_o (CO_3^{2-})_o - K_{so} \} e^{-Kt} \quad (63)$$

Voor een momentaan neerslagproces:

$$(Ca^{2+})_t (CO_3^{2-})_t = \{ (Ca^{2+})_o - \Delta Ca^{2+} \} \{ (CO_3^{2-})_o - \Delta CO_3^{2-} \} = P * K_{so} \quad (64)$$

Als de initiële waarden van de activiteiten bekend zijn geldt dat voor een bepaald Δt vgl. (63) en vgl. (64) kunnen worden geschreven als:

$$\{ (Ca^{2+})_o - \Delta Ca^{2+} \} \{ (CO_3^{2-})_o - \Delta CO_3^{2-} \} = \text{const}_1 \quad (65)$$

De neerslag en het oplossen van magnesiet, dolomiet, gips en gibsite kunnen in navolging van calciëet worden beschreven met:

$$\{ (Mg^{2+})_o - \Delta Mg^{2+} \} \{ (CO_3^{2-})_o - \Delta CO_3^{2-} \} = \text{const}_2 \quad (66)$$

$$\{(\text{Ca}^{2+})_0 - \Delta\text{Ca}^{2+}\} \{(\text{Mg}^{2+})_0 - \Delta\text{Mg}^{2+}\} \{(\text{CO}_3^{2-})_0 - \Delta\text{CO}_3^{2-}\} = \text{const}_3 \quad (67)$$

$$\{(\text{Ca}^{2+})_0 - \Delta\text{Ca}^{2+}\} \{(\text{SO}_4^{2-})_0 - \Delta\text{SO}_4^{2-}\} = \text{const}_4 \quad (68)$$

$$\{(\text{Al}^{3+})_0 - \Delta\text{Al}^{3+}\} \{(\text{OH}^-)_0 - \Delta\text{OH}^-\}^3 = \text{const}_5 \quad (69)$$

In een systeem waarin zich calcium, magnesium en carbonaten bevinden zullen bij oververzadiging calciëet en doloiet, magnesiet en dolomiet, dolomiet, calciëet, of magnesiet kunnen neerslaan.

De oververzadigingsgraad wordt als volgt gedefinieerd:

$$I_{\text{sat}} = \frac{\text{ionenprodukt}}{\text{oplosbaarheidsprodukt}} \quad (70)$$

In het bovengenoemde systeem zijn 6 gevallen te onderscheiden:

1. $I_{\text{sat}}(\text{dolomiet}) > 1$; $I_{\text{sat}}(\text{calciëet}) > 1$; $I_{\text{sat}}(\text{magnesiet}) > 1$
2. $I_{\text{sat}}(\text{dolomiet}) > 1$; $I_{\text{sat}}(\text{calciëet}) > 1$; $I_{\text{sat}}(\text{magnesiet}) < 1$
3. $I_{\text{sat}}(\text{dolomiet}) > 1$; $I_{\text{sat}}(\text{calciëet}) < 1$; $I_{\text{sat}}(\text{magnesiet}) > 1$
4. $I_{\text{sat}}(\text{dolomiet}) < 1$; $I_{\text{sat}}(\text{calciëet}) > 1$; $I_{\text{sat}}(\text{magnesiet}) < 1$
5. $I_{\text{sat}}(\text{dolomiet}) < 1$; $I_{\text{sat}}(\text{calciëet}) < 1$; $I_{\text{sat}}(\text{magnesiet}) > 1$
6. $I_{\text{sat}}(\text{dolomiet}) < 1$; $I_{\text{sat}}(\text{calciëet}) < 1$; $I_{\text{sat}}(\text{magnesiet}) < 1$

In de situaties 2 en 3 zijn 2 vergelijkingen geldig, namelijk vgl. (65) en vgl. (67) of vgl. (66) en vgl. (67). In de situaties 4 en 5 wordt het systeem gedeeltelijk beschreven met vgl. (65) of vgl. (66). In situatie 1 moet een keuze worden gemaakt tussen vgl. (65) of vgl. (66).

Als $I_{\text{sat}}(\text{calciëet}) > I_{\text{sat}}(\text{magnesiet})$ wordt vgl. (65) gekozen: en vgl. (66) als $I_{\text{sat}}(\text{calciëet}) < I_{\text{sat}}(\text{magnesiet})$.

De electroneutraliteitsvergelijking voor het volledige systeem is:

$$3 \frac{\Delta\text{Al}^{2+}}{f_{\text{Al}}} + 2 \frac{\Delta\text{Ca}^{2+}}{f_{\text{Ca}}} + 2 \frac{\Delta\text{Mg}^{2+}}{f_{\text{Mg}}} + \frac{\Delta\text{H}^+}{f_{\text{H}}} = \frac{\Delta\text{HCO}_3^-}{f_{\text{HCO}_3}} + 2 \frac{\Delta\text{CO}_3^{2-}}{f_{\text{CO}_3}} + \frac{\Delta\text{OH}^-}{f_{\text{OH}}} \quad (71)$$

waarin f_{Al} , f_{Ca} , f_{Mg} , f_{H} , f_{HCO_3} en f_{OH} de activiteitscoëfficiënten zijn van de genoemde species. De massabalans kan als volgt worden geschreven:

$$\frac{\Delta \text{Al}^{3+}}{f_{\text{Al}}} + \frac{\Delta \text{Ca}^{2+}}{f_{\text{Ca}}} + \frac{\Delta \text{Mg}^{2+}}{f_{\text{Mg}}} = \frac{\Delta \text{H}_2\text{CO}_3^*}{f_{\text{H}_2\text{CO}_3}} + \frac{\Delta \text{HCO}_3^-}{f_{\text{HCO}_3}} + \frac{\Delta \text{CO}_3^{2-}}{f_{\text{CO}_3}} + \frac{\Delta \text{SO}_4^{2-}}{f_{\text{SO}_4}} + 3 \frac{\Delta \text{OH}^-}{f_{\text{OH}}} \quad (72)$$

Voor OH^- en de carbonaten gelden de volgende relaties (waarden van de constanten volgens BOLT en BRUGGENWERT (1978)):

$$(\text{CO}_3^{2-}) = \frac{(\text{HCO}_3^-)}{(\text{H}^+)} \cdot 10^{-10,33} \quad (73)$$

$$(\text{H}_2\text{CO}_3^*) = (\text{H}^+) (\text{HCO}_3^-) \cdot 10^{6,35} \quad (74)$$

$$(\text{OH}^-) = \frac{1}{(\text{H}^+)} \cdot 10^{-14,00} \quad (75)$$

De verandering in activiteiten van (CO_3^{2-}) , $(\text{H}_2\text{CO}_3^*)$ en (OH^-) kan als functie van ΔH^+ en ΔHCO_3^- worden geschreven:

$$\Delta \text{CO}_3^{2-} = \frac{(\text{H}^+) \Delta \text{HCO}_3^- - (\text{HCO}_3^-) \Delta \text{H}^+}{(\text{H}^+)^2} \cdot 10^{-10,33} \quad (76)$$

$$\Delta \text{H}_2\text{CO}_3^* = \{(\text{HCO}_3^-) \Delta \text{H}^+ + (\text{H}^+) \Delta \text{HCO}_3^-\} \cdot 10^{6,35} \quad (77)$$

$$\Delta \text{OH}^- = - \frac{\Delta \text{H}^+}{(\text{H}^+)^2} \cdot 10^{-14,00} \quad (78)$$

Substitutie van vgl. (73) tot en met vgl. (75) in vgl. (76) tot en met vgl. (78), vgl. (71) en vgl. (72) levert een stelsel op van 6 vergelijkingen met 6 onbekenden, onder de voorwaarde dat een keuze wordt gemaakt tussen vgl. (65) en vgl. (66).

Vier van de zes vergelijkingen zijn niet-lineair en het stelsel is op een iteratieve wijze op te lossen.

4.2. Model voor de verwerking en neerslag van calcië in een gesloten systeem

In het onderstaande zijn de 3 vergelijkingen die betrekking hebben op de neerslag en verwerking van calcië nader uitgewerkt. Al^{3+} , Mg^{2+} , en SO_4^{2-} worden behalve hun invloed op de ionensterkte niet beschouwd.

$$\{(Ca^{2+})_0 - \Delta Ca^{2+}\} \{ (CO_3^{2-})_0 - \Delta CO_3^{2-} \} = const_1 \quad (79)$$

$$2 \frac{\Delta Ca^{2+}}{f_{Ca}} + \frac{\Delta H^+}{f_H} = \frac{\Delta HCO_3^-}{f_{HCO_3}} + 2 \frac{\Delta CO_3^{2-}}{f_{CO_3}} + \frac{\Delta OH^-}{f_{OH}} \quad (80)$$

$$\frac{\Delta Ca^{2+}}{f_{Ca}} = \frac{\Delta HCO_3^-}{f_{HCO_3}} + \frac{\Delta CO_3^{2-}}{f_{CO_3}} + \frac{\Delta H_2CO_3^*}{f_{H_2CO_3}} \quad (81)$$

Substitutie van de uitdrukking voor $H_2CO_3^*$, CO_3^{2-} , OH^- , $\Delta H_2CO_3^*$, ΔCO_3^{2-} en ΔOH^- in deze vergelijkingen levert een stelsel van 3 vergelijkingen met 3 onbekenden op.

Het invullen van de 2 lineaire vergelijkingen in de kwadratische vergelijking levert een tweede graads vergelijking op die eenvoudig is op te lossen.

Indien verwerking of eerste orde neerslag wordt gesimuleerd is het van belang de tijdstap niet te groot te nemen vanwege eventuele numerieke instabiliteiten. Als grenswaarde voor de tijdstap kan men die waarde nemen waarbij de absolute verandering in activiteit van Ca^{2+} , HCO_3^- of H^+ niet groter is dan 80% van de activiteit zelf.

Met het bovenstaande model werd een simulatie van een neerslagreactie uitgevoerd, zoals die is beschreven door VENDERBOSCH en OVERMAN (1983). In hun experiment werd aan een oplossing van calcium(bi)carbonaat druppelsgewijs een natriumloog oplossing toegevoegd. De toediening werd gestaakt op het moment dat de eerste verschijnselen van $CaCO_3$ neerslag zichtbaar werden. Tijdens de toediening van het loog en ook hierna werd regelmatig de pH van de oplossing bepaald.

In fig. 1 is het resultaat van dit experiment weergegeven, alsmede het resultaat van de simulatie met het hierboven beschreven model. De simulatie werd uitgevoerd met 3 waarden voor de reactiesnelheid. Een 'listing' van een programma voor een HP41CV zakrekenmachine is gegeven in appendix 3. De volgende waarden en parameters werden gebruikt:

$$(Ca^{2+}) = 2 \text{ mmol/l}; (HCO_3^-) = 4 \text{ mmol/l}; pH = 8.7; pK_{so} = 7.6;$$

$$f_{Ca} = f_{CO_3} = 0.72; f_H = f_{HCO_3} = 0.93; f_{H_2CO_3} = 1.00, \text{temperatuur} = 41^\circ C.$$

Het oplosbaarheidsprodukt werd bepaald aan de hand van de calcium en carbonaat activiteiten in het traject met een constante pH.

RITSEMA (1986) heeft aan de hand van modelberekeningen reactiesnelheden

geschat voor de verwerking van calciet in een aantal Veluwe profielen. Hierbij gaat hij uit van sterk geschematiseerde hydrologische omstandigheden.

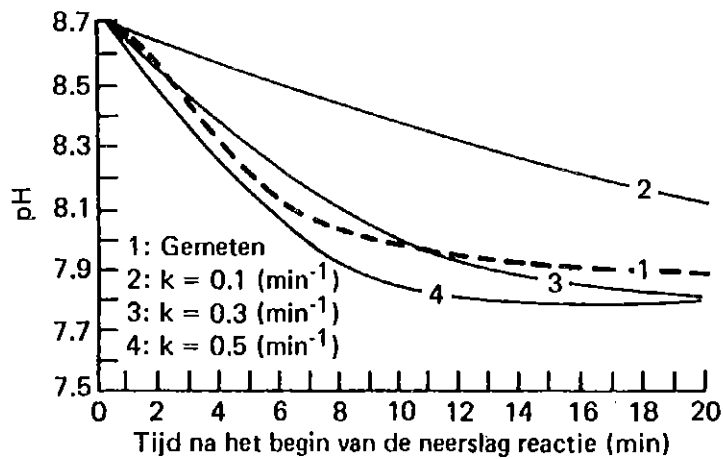


fig. 1. pH verloop bij een $\text{CaCO}_3(\text{H}_2\text{O})_x$ neerslag reactie volgens VENDERBOSCH en OVERMAN (1983) en berekend met 3 verschillende reactiesnelheden.

5. REKENPROCEDURE EN KOPPELING MET STOFTRANSPORT

5.1. Oplossen van evenwichtsvergelijkingen

In de voorgaande paragrafen zijn 3 afzonderlijk te onderscheiden chemische processen besproken. Deze processen kunnen worden gecombineerd door de totaalbalansen als volgt op te stellen:

$$T_i = \sum_{j=1}^n a_{ij} S_j + AC_i + \Delta C_i \quad (82)$$

Hierin is T_i de totale berekende hoeveelheid stof die in oplossing aanwezig is, berekend over de verschillende fasen, AC_i de geadsorbeerde hoeveelheid stof van component C_i en ΔC_i de hoeveelheid die neerslaat of oplost. Dit stelsel van n niet-lineaire vergelijkingen kan op iteratieve wijze met behulp van de Newton-Raphson procedure worden opgelost.

De informatie over de totale hoeveelheid stof die werkelijk aanwezig in de oplossing aanwezig is TT_i , volgt uit analyse resultaten van watermonsters of uit stoftransport berekeningen.

Het systeem verkeert in evenwicht als voldaan is aan de voorwaarde:

$$T_i - TT_i = 0 \quad (83)$$

De algemene voorstelling voor de concentraties en totaalbalansen wordt gegeven in vector notatie:

$$\bar{C} = \begin{bmatrix} C \\ C \\ C \end{bmatrix} \quad \text{en:} \quad \bar{T} = \begin{bmatrix} T \\ T \\ T \end{bmatrix} \quad (84)$$

De Jacobiaan matrix wordt op de volgende wijze gedefinieerd:

$$\frac{\partial \bar{T}}{\partial \bar{C}} = \begin{bmatrix} \frac{\partial T_1}{\partial C_1} & \dots & \frac{\partial T_1}{\partial C_m} \\ \vdots & & \vdots \\ \frac{\partial T_n}{\partial C_1} & \dots & \frac{\partial T_n}{\partial C_m} \end{bmatrix} \quad (85)$$

De Jacobiaan wordt berekend door de sommatie van de afgeleiden van de opgeloste fase en de geadsorbeerde fase: vgl. (7) en vgl. (26a) t/m vgl. (26e).

De bepaling van de Jacobiaan voor de neerslag- of verwerkingsterm op algebraïsche wijze is achterwege gelaten. Als deze term relatief groot is in verhouding tot de vrije concentratie kan de afgeleide voor deze term op numerieke wijze worden bepaald.

Het iteratie schema heeft de volgende vorm:

$$\bar{C}^{k+1} = \bar{C}^k - \left[\frac{\partial T}{\partial \bar{C}}(\bar{C}^k) \right]^{-1} \bar{T}(\bar{C}^k) \quad (86)$$

Hierin is $\bar{T}(\bar{C}^k)$ de waarde voor de totaal balans bij een bepaalde concentratie van component C_i , $\bar{C}^{k+1}$ is de concentratie na k+1 iteratiestappen en $\bar{C}^k$ is de concentratie na k iteraties. De rekenprocedure kan enigszins worden vereenvoudigd door de introductie van de vector $\bar{Z}$:

$$\bar{C}^{k+1} = \bar{C}^k - \bar{Z} \quad (87)$$

waarbij $\bar{Z}$ uit het volgende stelsel wordt berekend:

$$\frac{\partial T}{\partial \bar{C}}(\bar{C}^k) \bar{Z} = \bar{T}(\bar{C}^k) \quad (88)$$

De vector $\bar{Z}$ wordt berekend met behulp van een Gauss eliminatie door de subroutine SWEEP uit het model COMPLEX (ABDEL KHALIK & BLÖMER, 1984). Indien binnen de iteratie procedure $\bar{C}^{k+1}$ kleiner dan 0 dreigt te worden, doordat Z groter is dan $\bar{C}^k$, wordt het volgende gesteld:

$$\bar{C}^{k+1} = 0,2 \bar{C}^k \quad (89)$$

De rekenprocedure wordt beëindigd als de relatieve verandering in de concentratie van een component C_i kleiner is dan het convergentie criterium:

$$\frac{|z_i|}{|C_i|} < \sigma \quad (90)$$

In het algemeen wordt in de berekeningen voor σ een waarde van 0,001 gebruikt.

In fig. 2 is een stroomdiagram gegeven voor de chemische evenwichts-berekeningen.

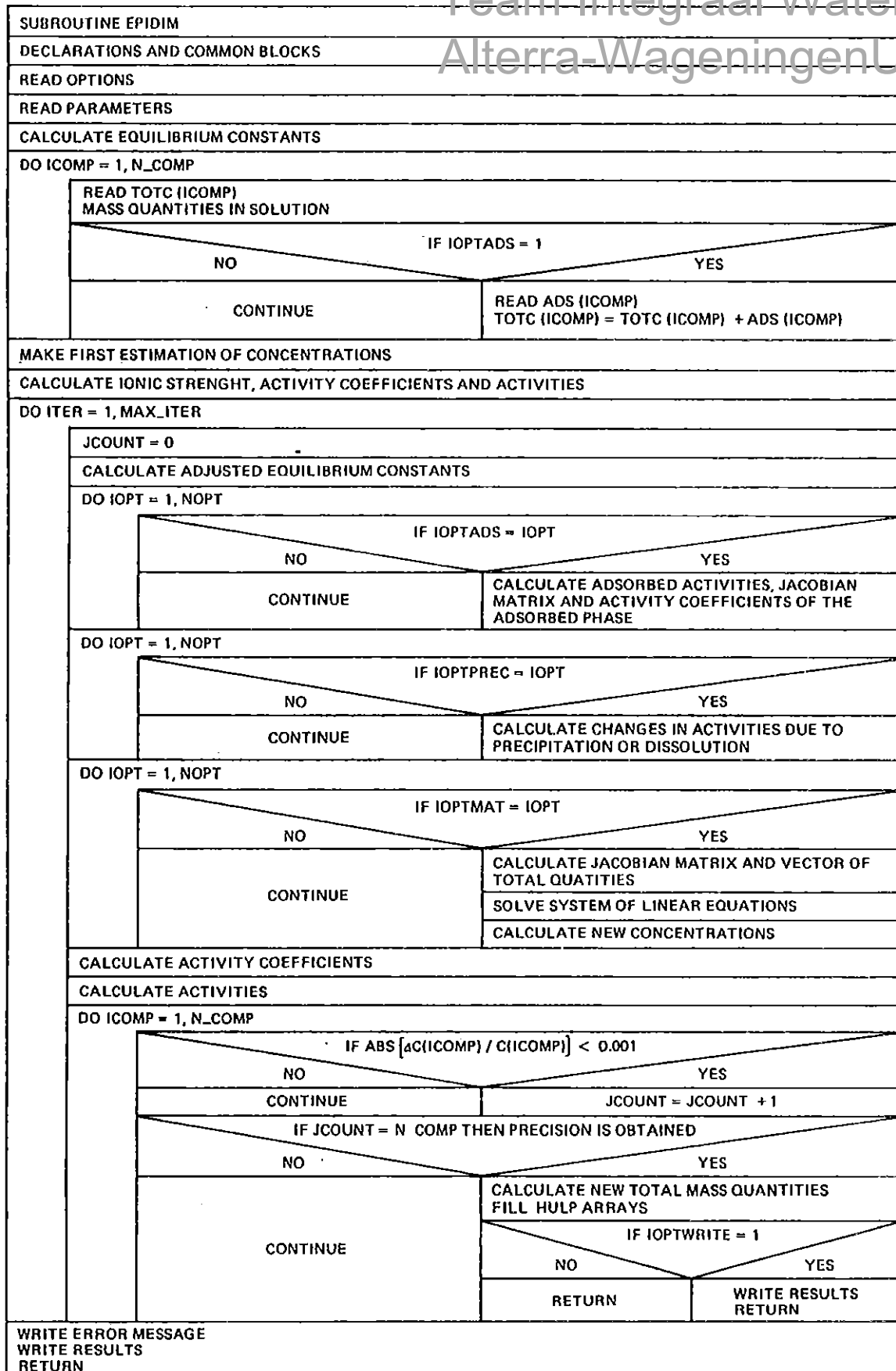


Fig. 2. Stroomdiagram voor de rekenprocedure ter bepaling van de concentraties in het chemische evenwichtssysteem

5.2. Koppeling met stoftransport

Het convectieve en dispersieve stoftransport van een reactieve stof in de bodem wordt beschreven met behulp van de zogenaamde Fokker-Planck vergelijking (BEAR, 1972):

$$\frac{\partial}{\partial t}(\theta C + \rho \tilde{C}) + \frac{\partial}{\partial x_i} \{q_i C - \theta D_{ij} \frac{\partial C}{\partial x_j}\} + Q = 0 \quad (91)$$

C = concentratie van een stof in oplossing

$\tilde{C}$ = hoeveelheid stof gebonden aan een adsorptie complex

q = component van de flux vector

D = dispersie coëfficiënt

θ = effectieve porositeit

ρ = droge bulkdichtheid

Q = produktie- of consumptieterm door bijvoorbeeld ionpaarvorming, verwerking of neerslag

De een-dimensionale vorm van deze vergelijking is:

$$\frac{\partial C}{\partial t} + \frac{\rho}{\theta} \frac{\partial \tilde{C}}{\partial t} + Q = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - u \frac{\partial C}{\partial x} \quad (92)$$

waarin u de reële snelheid is.

In het algemeen worden twee methoden gebruikt voor chemische transportmodellen:

* In de een-stap procedure wordt simultaan een systeem van niet-lineaire partiële differentiaalvergelijkingen die de chemische reacties en het advectieve/dispersieve transport beschrijven opgelost (VALOCCHI et al, 1981).

Het transport van het aandeel in opgeloste vorm T^* van de totale stofbalans wordt door MILLER & BENSON (1983) beschreven met een operator L volgens:

$$L = \left(\frac{\partial}{\partial t} - D \frac{\partial^2}{\partial x^2} + u \frac{\partial}{\partial x} \right) \quad (93)$$

waarbij: $L(T^*) = - \frac{\partial}{\partial t} T^*$

Toepassing van dit concept op vgl. (82) levert:

$$\frac{\partial}{\partial t} \left[\sum_{j=1}^n a_{ij} s_j \right] + \frac{\partial}{\partial t} [AC_i] + \frac{\partial}{\partial t} [\Delta C_i] = L \left(\sum_{j=1}^n a_{ij} s_j \right) \quad (94)$$

Dit stelsel kan numeriek worden opgelost. De methode blijkt in de praktijk veel rekentijd te vergen en moet voor ieder transport systeem (1-dimensionaal, (pseudo) 2-dimensionaal en (pseudo) 3-dimensionaal) apart gemodelleerd worden.

* In de twee-stap methode wordt het algebraïsche stelsel van 'chemische' vergelijkingen gescheiden van de 'transport' differentiaal vergelijking. Per tijdstap worden de totale hoeveelheden van de componenten in oplossing (vrije ionen en ionparen) van het ene bodemsegment getransporteerd naar het andere bodemsegment en gemengd met de aanwezige stof volgens een ratio die wordt gedefinieerd door het transport systeem van een conservatieve stof.

Na een bepaalde transporttijdstap worden de totaalbalansen van de verschillende componenten als invoer informatie voor het chemische evenwichtssysteem gebruikt. In het systeem wordt opnieuw evenwicht berekend, dat eventueel kan resulteren in een verschuiving tussen de opgeloste fase en de geadsorbeerde fase. De hoeveelheid calciëet die kan oplossen of verweren binnen de tijdstap is afhankelijk van de activiteiten van calcium en carbonaat.

Een voordeel van deze aanpak is dat de chemische evenwichtsberekeningen onafhankelijk van het transport systeem kunnen plaatsvinden. Een voorwaarde is echter wel dat de beschouwde processen binnen de transport tijdstap als tijds-onafhankelijk kunnen worden beschouwd. Voor de kinetische processen als verwerking en neerslag is dit niet het geval. Dit bezwaar is echter ondervangen door de hoeveelheid stof die per tijdstap kan neerslaan of oplossen als functie van de vrije activiteiten van componenten te formuleren. Indien dan de verandering in de activiteit door deze processen te groot is dient de transport-tijdstap gereduceerd te worden.

In fig. 3 wordt een stroomdiagram gegeven voor gekoppelde transport-evenwichtsberekeningen.

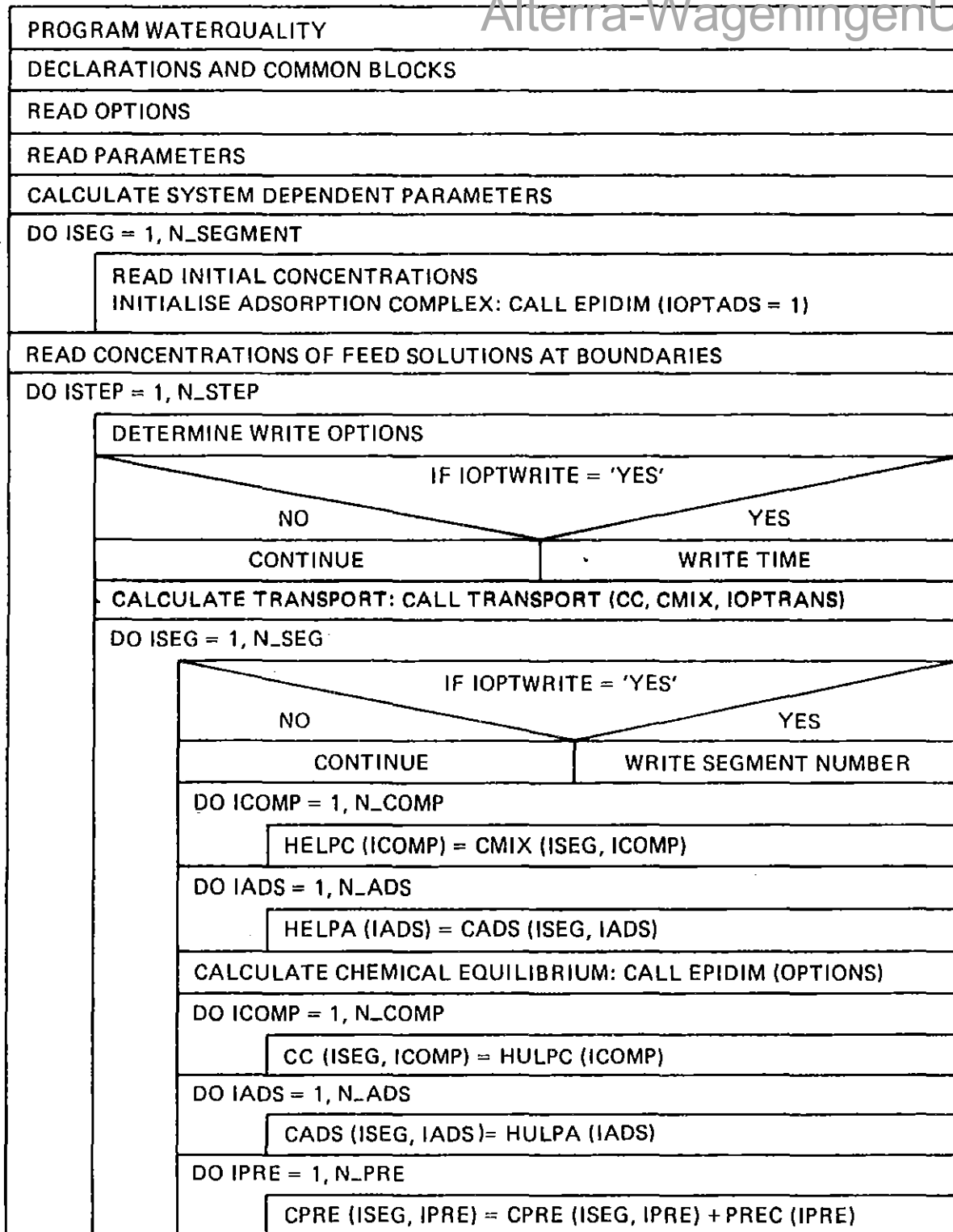


Fig. 3. Stroomdiagram van de rekenprocedure bij koppeling van stof-transport en chemische evenwichtsberekeningen

LITERATUUR

- ABDEL KHALIK, M.A. and F. BLOMER, 1984. COMPLEX, A Computer Model for Solving Chemical Equilibria on the Basis of Activities. Reuse of Drainage Water Project, Report 2, Drainage Research Institute, Egypt; Institute for Land and Water Management Research, Wageningen.
- AMHREIN, C., 1984. The Effect of an Exchanger Phase, Carbon dioxide, and Mineralogy on the Rate of Geochemical Weathering. Ph.D. Thesis, Utah State University.
- BEAR, J., 1972. Dynamics of Fluids in Porous Media, Elsevier, New York.
- BOLT, G.M. and M.G.M. BRUGGENWERT, 1978. Soil Chemistry. A. Basic Elements, Elsevier, Amsterdam.
- BOLT, G.M., 1982. Thermodynamics of Cation Exchange, in: Soil Chemistry B, Physico-Chemical Models, Developments in Soil Science, Elsevier, Amsterdam.
- CEDERBERG, G.A., R.L. STREET and J.O. LECKIE, 1985. A Groundwater Mass Transport and Equilibrium Chemistry Model for Multicomponent Systems, Water Resources Research, Vol. 21, No. 8, pp. 1095-1104.
- BURCHILL, S., M.H.B. HAYES and D.J. GREENLAND, 1981. Adsorption, in: The Chemistry of Soil Processes, Edited by D.J. Greenland and M.H.B. Hayes, Wiley & Sons Ltd, Chichester.
- GARRELS, R.M. and C.L. CHRIST, 1965. Solutions, Minerals and Equilibria. Harper and Row Publ., New York.
- HELLING, C.S., G. CHESTERS and R.B. COREY, 1964. Contribution of Organic Matter and Clay to Soil Cation Exchange Capacity as Affected by the pH of the Saturating Solution. Soil Science Proceedings, Vol. 28, No. 4.
- JANSSEN, B.H., D. VAN DER SLUYS en H.R. UKKERMAN, 1985. Organische stof, in: Bodemnatuurkunde; voorpublicatie uit: Bodemkunde van Nederland, deel 1, Malmberg, Den Bosch.
- JENNINGS, A.A., D.J. KIRKNER and T.L. THEIS, 1982. Multicomponent Equilibrium Chemistry in Groundwater Quality Models, Water Resources Research, Vol. 18, No. 4, pp. 1089-1096.
- KEMMERS, R.H., 1983. De kalkpotentiaal als relevante parameter voor het natuurbeheer, ICW nota 1481, Instituut voor Cultuurtechniek en Waterhuishouding, Wageningen.

- LANGMUIR, D., 1986. Physical and Chemical Characteristics of Carbonate Water, in: Guide to the Hydrology of Carbonate Rocks, Studies and Reports in Hydrology 41, UNESCO, Paris.
- MILLER, C.W. and L.V. BENSON, 1983. Simulation of Solute Transport in a Chemically Reactive Heterogeneous System: Model Development and Application, Water Resources Research, Vol.19, No.2, pp.381-391.
- REUSS, J.O., 1983. Implications of the Calcium-Aluminium Exchange System for the Effect of Acid Precipitation on Soils. Journal of Environmental Quality, Vol.12, No.4, pp.591-595.
- RIEMSDIJK, VAN W.H. en M.G. KEIZER, 1984. Chemische evenwichten in Bodem-Water-Sediment, Computer ondersteund onderwijs, Vakgroep Bodemkunde en Plantevoeding, Landbouwhogeschool, Wageningen.
- RITSEMA, C.J., 1985. Invloed van de factor tijd op de instelling van het CaCO_3 -evenwicht in de bodem en op de afbraak van veldspaten, ICW nota 1682, Instituut voor Cultuurtechniek en Waterhuishouding, Wageningen.
- _____, 1986, Formulation of a Model Describing the Weathering Process of CaCO_3 in Soils, ICW nota 1713, Institute for Land and Water Management Research, Wageningen.
- _____, and F. BLÖMER 1986. Formulas for Activity Coefficients of Individual Ions, ICW nota 1732, Institute for Land and Water Management Research, Wageningen.
- SCHULZ, H.D. and E.J. REARDON, 1983. A Combined Mixing Cell/Analytical Model to Describe Two-Dimensional Reactive Solute Transport for Unidirectional Groundwater Flow, Water Resources Research, Vol.19, No.2, pp.493-502.
- VALOCCHI, J.A., R.L. STREET and P.V. ROBERTS, 1981. Transport of Ion-exchanging Solutes in Groundwater: Chromatographic Theory and Field Simulation, Water Resources Research, Vol. 17, No.5, pp. 1517-1527.
- VENDERBOSCH, H.W., en L.J. OVERMAN, 1983. De kritische pH als belangrijke parameter bij de vorming van calcium carbonaat, Industriële waterbehandeling en konditionering, 36e Internationale Studiedagen, CEBEDEAU, Luik.
- WESTALL, J. and H. HOHL, 1980. A Comparison of Electrostatic Models for the Oxide/Solution Interface, Advances in Colloid and Interface Science, Vol. 12, pp. 265-294.

WATERLOOPKUNDIG LABORATORIUM, 1986 Modelering van Ca⁺⁺ in grondwater

Verslag onderzoek fase 2, februari 1986. Waterloopkundig

Laboratorium, Delft.

APPENDIX 1

De thermodynamische evenwichts constanten kunnen met de volgende temperatuurs afhankelijke relatie worden beschreven (LANGMUIR, 1986):

$$\log K = a + bT + c/T + d \log (T) + e/T^2 \quad (1-1)$$

waarin T de temperatuur in graden Kelvin is.

Tabel 1-1. Waarden van de parameters a, b, c, d en e van een aantal evenwichten volgens LANGMUIR (1986) en volgens GARRELS & CHRIST (1965).

evenwicht	a	b	c	d	e
$(\text{Na}^+)(\text{HCO}_3^-)/(\text{H}^+)$	-9,06	0,0	0,0	0,0	0,0
$(\text{Na}^+)(\text{HCO}_3^-)$	0,25	0,0	0,0	0,0	0,0
$(\text{Na}^+)(\text{SO}_4^{2-})$	0,72	0,0	0,0	0,0	0,0
$(\text{Ca}^{2+})(\text{HCO}_3^-)/(\text{H}^+)$	-1336,6191	-0,33197249	40664,54	524,74361	-563713,0
$(\text{Ca}^{2+})(\text{HCO}_3^-)$	1209,12	0,31294	34765,05	-478,782	0,0
$(\text{Ca}^{2+})(\text{SO}_4^{2-})$	1,00	0,0044	0,0	0,0	0,0
$(\text{Mg}^{2+})(\text{HCO}_3^-)/(\text{H}^+)$	-129,2771	0,01214151	8416,79	38,92561	-563713,0
$(\text{Mg}^{2+})(\text{HCO}_3^-)$	14,217	-0,01987	-2184,0	0,0	0,0
$(\text{Mg}^{2+})(\text{SO}_4^{2-})$	-1,231	0,01173	0,0	0,0	0,0
$(\text{HCO}_3^-)/(\text{H}^+)$	-107,8871	-0,03252849	5151,79	38,92561	-563713,0
$(\text{H}^+)(\text{HCO}_3^-)$	356,3094	0,06091964	-21834,37	-126,8339	1684915,0
$(\text{H}^+)(\text{OH}^-)$	6,0875	-0,01706	-4470,99	0,0	0,0
$[\text{H}_2\text{CO}_3^*]/\text{PCO}_2$	108,3865	0,01985076	-6919,53	-40,45154	669365,0

APPENDIX 2

Tabel 2-1. Waarden van de in de 'extended Debeye-Huckel' vergelijking
gebruikte parameters $\overset{\circ}{a}$ en CP volgens RITSEMA en BLÖMER
(1986)

ion	$\overset{\circ}{a}$	CP	ion	$\overset{\circ}{a}$	CP
K ⁺	3,550	0,01614	Cl ⁻	3.550	0.01614
Na ⁺	4,152	0,07000	OH ⁻	3.181	0.20090
H ⁺	4,272	0,24629	I ⁻	4.960	0.03357
NH ₄ ⁺	4,124	0,00000	F ⁻	3.176	0.08643
Fe ²⁺	4,816	0,18586	Br ⁻	3.878	0.02321
Ca ²⁺	4,853	0,17807	NO ₃ ⁻	1.410	-0.13843
Mg ²⁺	4,720	0,24143	HCO ₃ ⁻	5.340	0.00169
Mn ²⁺	5,119	0,14650	H ₂ PO ₃ ⁻	0.989	-0.14493
Ba ²⁺	5,040	0,07143	CO ₃ ²⁻	5.381	0.00386
Cr ²⁺	0,002	1,01100	HPO ₄ ²⁻	4.418	-0.16429
Co ²⁺	4,804	0,20500	SO ₄ ²⁻	2.989	-0.10129
Ni ²⁺	4,730	0,21371	PO ₄ ³⁻	5.414	0.16071
Cu ²⁺	5,308	0,07500			
Zn ²⁺	7,082	-0,06857			
Cd ²⁺	0,020	-1,51500			
Pb ²⁺	3,048	0,19643			
Al ³⁺	5,188	0,21771			

APPENDIX 3

Rekenprogramma Calc voor een HP41CV zakrekenmachine

```

01*LBL "Calc"
CLRG FIX 0 "ACT<Ca>?"
PROMPT STO 01
"ACT<HCO3>?" PROMPT
STO 02 "PH?" PROMPT
CHS 101X STO 03
"TEMPC ?" PROMPT
273,15 + STO 00
-107,8871 RCL 00
-0,03252849 * +
5151,79 RCL 00 / +
30,92561 RCL 00 LOG *
+ -563713,0 RCL 00
X12 / + 101X STO 04
356,3094 RCL 00
0,06091964 * +
-21834,37 RCL 00 / +
-126,8339 RCL 00 LOG
* + 1684915,0 RCL 00
X12 / + 101X STO 05
6,0875 RCL 00 -0,01706
* + -4470,99 RCL 00
/ + 101X STO 06
"PKSO ?" PROMPT CHS
101X STO 07 "K1 ?"
PROMPT STO 29 "DT ?"
PROMPT STO 28 RCL 29
* CHS E1X 1 X<>Y -
STO 08 "FCa?" PROMPT
STO 09 "FHC03?" PROMPT
STO 10 "FC03?" PROMPT
STO 11 "FH2CO3?"
PROMPT STO 12 "FH?"
PROMPT STO 13 "FOH?"
PROMPT STO 14 RCL 28
STO 27 ADV

```

```

113*LBL "CA"
RCL 09 1/X STO 15 2
* STO 16 RCL 04
RCL 02 * RCL 03 /
STO 17 RCL 04 RCL 11
/ RCL 03 / CHS
RCL 10 1/X - RCL 03
RCL 05 * RCL 12 / -
STO 18 RCL 10 1/X CHS
2 RCL 04 * RCL 03 /
RCL 11 / - STO 19
RCL 01 RCL 04 *
RCL 03 / STO 20
RCL 04 RCL 02 *

```

```

RCL 11 / RCL 03 X12
/ RCL 02 RCL 05 *
RCL 12 / - STO 21
RCL 13 1/X 2 RCL 02
* RCL 04 * RCL 11 /
RCL 03 X12 / +
RCL 06 RCL 14 /
RCL 03 X12 / +
STO 22 RCL 01 RCL 02
* RCL 04 * RCL 03
X12 / CHS STO 23
RCL 04 RCL 03 / CHS
STO 24 RCL 04 RCL 02
* RCL 03 X12 /
STO 25 RCL 01 RCL 02
* RCL 04 * RCL 03 /
RCL 07 - RCL 08 *
CHS STO 26 RCL 21
RCL 19 * RCL 22
RCL 18 * - RCL 22
RCL 15 * RCL 21
RCL 16 * - / STO 00
RCL 15 RCL 19 *
RCL 16 RCL 18 * -
RCL 16 RCL 21 *
RCL 15 RCL 22 * - /
STO 16 RCL 00 STO 15
RCL 24 RCL 15 *
RCL 25 RCL 15 *
RCL 16 * STO 21
RCL 17 RCL 15 *
RCL 20 + RCL 23
RCL 16 * + STO 22
RCL 26 STO 23 RCL 22
X12 4 RCL 21 *
RCL 23 * - SQRT
RCL 22 - 2 / RCL 21
/ STO 19 RCL 15 *
STO 18 RCL 19 RCL 16
* STO 20 FIX 3 "T="
RCL 27 ARCL X AVIEW
SCI 4 "dCa=" RCL 18
ARCL X AVIEW "dHCO3="
RCL 19 ARCL X AVIEW
"dH=" RCL 20 ARCL X
AVIEW RCL 03 0,8 *
RCL 20 - 0 X1Y?
GTO "T" ** ** **

```

```

AVIEW RCL 01 RCL 18 -
STO 01 RCL 02 RCL 19
- STO 02 RCL 03
RCL 20 - STO 03
"ACT<CA>=" RCL 01
ARCL X AVIEW
"ACT<HCO3>=" RCL 02
ARCL X AVIEW FIX 2
"PH=" RCL 03 LOG CHS
ARCL X AVIEW ADV
RCL 28 ST+ 27 GTO "CA"

```

```

368*LBL "T"
"REDUCE TIMESTEP" AVIEW
RCL 28 ST- 27 "dT?"
PROMPT STO 28 ST+ 27
RCL 29 * CHS E1X 1
X<>Y - STO 00
GTO "CA" .END.

```