

---

# Hatsie – PHREEQC

## ofwel gemakkelijk hydrogeochemisch rekenen

Tony Appelo

---

*Wie geïnteresseerd is in waterkwaliteit of verontreiniging kan niet zonder PHREEQC-2. Dit computer programma kan vrijwel elke combinatie van hydrochemische reacties uitrekenen, en het is de facto de standaard geworden omdat het zo goed werkt en vrijwel altijd convergeert. Het programma is gratis, zie [www.xs4all.nl/~appt](http://www.xs4all.nl/~appt). Het is al ingebouwd in de MODFLOW/MT3D en een versie van HYDRUS met PHREEQC-2 is onderweg. Neem eens een druppel regenwater. Er zijn een aantal gassen uit de atmosfeer in opgelost. Als de druppel de grond raakt lossen diverse mineralen op, de koolzuur-gasdruk stijgt, en een deel van het water verdampt. Kan dat worden gemodelleerd? Jawel, geen enkel probleem. In PHREEQC worden een aantal keywords gebruikt om een probleem te definiëren. Er wordt begonnen met een SOLUTION. Als gassen tot evenwicht oplossen zijn dat EQUILIBRIUM\_PHASES. Als mineralen in de bodem tot evenwicht oplossen (zoals kalk), worden die eveneens in de EQUILIBRIUM\_PHASES gezet, en anders in KINETICS. Als een deel van het water verdampt, is dat een REACTION.*

*In de hydrochemie wordt gewoonlijk begonnen met een evenwichtsberekening omdat daar precieze gegevens voor bekend zijn. Veel reacties verlopen echter kinetisch binnen de tijdschaal die voor hydrologen interessant is, en daarin schuilt de fundamentele vernieuwing van PHREEQC-2 ten opzichte van andere programma's: elke willekeurige reactie kan kinetisch worden opgegeven in de vorm van eenvoudige en compacte instructies in BASIC. Ik wil u graag laten zien hoe gemakkelijk het hydrochemisch rekenen is geworden met PHREEQC-2.*

### 1 Evenwichtsberekeningen

Laten we beginnen met kalk of calcite,  $\text{CaCO}_3$ , op te lossen in gedestilleerd water. In het input-venster van PHREEQC-2 tikt u:

```
SOLUTION 1
EQUILIBRIUM_PHASES
Calcite
```

Met een klik op Calculate worden de berekeningen gestart en komt het resultaat op het scherm, zie tabel 1.

---

Tony Appelo, Valeriusstraat 11, 1071 MB Amsterdam, e-mail: [appt@xs4all.nl](mailto:appt@xs4all.nl).

**Tabel 1:** Ingekorte uitvoer van PHREEQC-2.

```

Initial solution 1.
-----Description of solution-----
                                pH = 7.000
                                Mass of water (kg) = 1.000e+00
                                Temperature (deg C) = 25.000
                                Electrical balance (eq) = -1.082e-10
enzovoort...

Reaction step 1.

Using solution 1.
Using pure phase assemblage 1.
-----Phase assemblage-----
                                Moles in assemblage
Phase      SI log IAP  log KT  Initial  Final  Delta
Calcite    0.00    -8.48  -8.48  1.000e+01  1.000e+01  -1.227e-04
-----Solution composition-----
Elements   Molality      Moles
C          1.227e-04    1.227e-04
Ca         1.227e-04    1.227e-04
-----Description of solution-----
                                pH = 9.910      Charge balance
enzovoort...

-----Distribution of species-----
Species      Molality      Activity  Log Molality  Log Activity  Log Gamma
OH-          8.316e-05    8.132e-05  -4.080      -4.090      -0.010
H+           1.258e-10    1.231e-10  -9.900      -9.910      -0.009
enzovoort...

-----Saturation indices-----
Phase      SI log IAP  log KT
Calcite    0.00    -8.48  -8.48  CaCO3
enzovoort...

```

Eerst wordt de Initial solution 1 vermeld, gewoon water met een pH van 7 en een temperatuur van 25°C. Vervolgens de Reaction step 1, met daarin aangegeven dat Calcite met 1.227e-04 mol is afgenomen. De molaliteit (mol/kg H<sub>2</sub>O) van C en Ca wordt ook opgegeven. Er volgt een beschrijving van de oplossing en een tabel met concentraties van diverse species zoals H<sup>+</sup> en OH<sup>-</sup>. Het zijn details als we alleen maar willen weten hoeveel kalk er tot evenwicht oplost. Dit evenwicht wordt aangegeven met de saturation index,  $SI = \log(IAP / K)$ . In het lijstje onderaan de uitvoer staat voor calcite een  $SI = 0$  vermeld. Een  $SI > 0$  betekent oververzadiging, en de concentraties van Ca en C zullen dan toenemen. Kijk maar:

```

SOLUTION 2
EQUILIBRIUM_PHASES
Calcite 1          # SI = 1. (een # geeft commentaar aan)

```

Als u deze regels intikt, rekt PHREEQC uit dat er 3.672e-04 mol Calcite oplost. (Het commentaar mag worden weggelaten). Andere mineralen zijn in de databases opgenomen. De hoeveelheid Calcite kan ook worden beperkt:

```

SOLUTION 3; EQUILIBRIUM_PHASES # let op het volgende regel teken ;

```

Calcite 1 2.227e-4

# SI = 1, hoeveelheid = 2.227e-4 mol

De hoeveelheid  $\text{Ca}^{2+}$  die in grondwater wordt aangetroffen is meestal hoger dan wat nu werd uitgerekend ( $1.2\text{e-}4 \text{ mol} \times (40 \text{ g} / \text{mol}) = 4.8 \text{ mg Ca}$ , te weinig voor grondwater). Dit komt omdat er koolzuurgas in het water oplost, waardoor de oplosbaarheid van Calcite toeneemt. De  $\text{CO}_2$  druk in de gemiddelde Nederlandse bodem is iets hoger dan 0.01 atm, en we kunnen  $\text{CO}_2$  als gasfase toevoegen, met de logarithme van deze gasdruk ( $\log 0.01 = -2$ ) als *SI*:

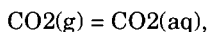
```
SOLUTION 4; EQUILIBRIUM_PHASES; Calcite
```

```
CO2(g) -2
```

```
# SI = -2, P_CO2 = 10^-2
```

Nu rekt PHREEQC uit dat er  $1.646\text{e-}3$  mol Calcite oplost, ofwel 65 mg Ca per liter, en dat komt aardig in de buurt van wat we verwachten.

De gasdruk kan worden opgegeven als *SI*, zoals volgt uit de reactievergelijking:



met het evenwicht:  $K = \frac{[\text{CO}_2]}{[P_{\text{CO}_2(\text{g})}]} = 10^{-1.468}$

De aanduiding (aq) is weggelaten voor  $\text{CO}_2$  in de oplossing. De rechte haken geven aan dat een *chemische activiteit* wordt bedoeld, een concentratie relatief ten opzichte van een *standaard toestand*. De standaard toestand voor gassen is 1 atm, en als een *SI* = 0 wordt opgegeven voor een gasfase, wordt de oplossing in evenwicht gebracht met de standaard toestand, dus een gasdruk van 1 atm. In het voorbeeld wordt de oplossing  $10^{-2}$  verzadigd gemaakt ten opzichte van de standaard toestand, dus de gasdruk in de oplossing wordt 0.01 atm. We verwachten dan in oplossing 4:

$$[\text{CO}_2] = 10^{-1.468} \times 10^{-2} = 3.4\text{e-}4$$

Kijk maar in de PHREEQC uitvoer. De standaard toestand voor opgeloste stoffen is 1 mol/kg  $\text{H}_2\text{O}$ , en de concentratie in die eenheid levert hetzelfde getal op voor de activiteit, tenminste, als de oplossing ideaal is. Om niet-ideaal gedrag te corrigeren wordt een activiteitscoëfficiënt gebruikt, maar deze is vrijwel gelijk 1 voor een neutraal molecuul zoals  $\text{CO}_2$ . De afkorting *IAP* in  $\log(IAP / K)$  staat voor het IonActiviteitsProduct.

Laten we nu eens uitrekenen hoeveel kalk er neerslaat als 's ochtends de theekeutel wordt gevuld en het water gaat koken:

```
SOLUTION 4; EQUILIBRIUM_PHASES; Calcite; CO2(g) -2
```

```
USER_PRINT
```

```
-start # begin met de programma regels in BASIC
```

```
10 put (tot("Ca"), 1) # bewaar de Ca concentratie, mol/L
```

```
-end # einde van het BASIC programma
```

```
SAVE solution 4
```

```
END
```

```
USE solution 4
```

```
REACTION_TEMPERATURE
```

```

100
EQUILIBRIUM_PHASES; Calcite; CO2(g) -3.5 # CO2 druk in lucht 10^-3.5
USER_PRINT; -start
10 print "Neerslag (mg CaCO3/L):", 100000 * (get(1) - tot("Ca"))
-end; END

```

We beginnen weer met de samenstelling op te geven van het water. Dan roepen we met *keyword* USER\_PRINT de BASIC vertaler aan om de concentratie van Ca op te slaan. (BASIC is een eenvoudige programmeertaal met steeds één formule of instructie per genummerde regel). Met SAVE en USE kan de samenstelling ook worden opgeslagen en weer teruggeroepen, maar USER\_ is gemakkelijker omdat alles zelf gedefinieerd kan worden. In dit geval staat in de uitvoer:

```

-----User print-----
Neerslag (mg CaCO3/L): 1.4530e+02

```

Let nog even op hoe de temperatuur op 100°C wordt gebracht in de tweede simulatie.

## 2 Kinetische reacties

PHREEQC-2 kan ook het *kinetisch* verloop van elke willekeurige reactie of combinaties van reacties uitrekenen. De reactie moet worden opgegeven in de vorm van een BASIC programma, en de integratie wordt gedaan met een Runge–Kutta-algorithme waarin de tijdsstap automatisch wordt aangepast aan de vereiste nauwkeurigheid.

Kinetische reacties voor mineralen zien er in het algemeen uit als:

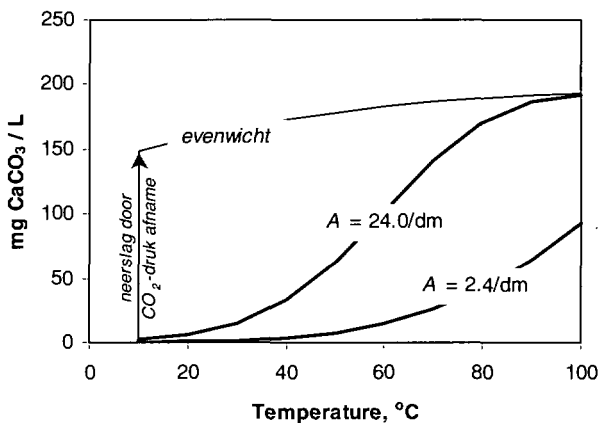
$$R = r (A0 / V) (m / m0)^{2/3}$$

met  $R$  de totale reactiesnelheid ('rate') in mol/L/s,  $r$  de specifieke snelheid in mol/m<sup>2</sup>/s,  $A0$  het beginoppervlak van het mineraal (m<sup>2</sup>),  $V$  het volume van de oplossing (m<sup>3</sup>),  $m$  de massa van het mineraal tijdens de reactie en  $m0$  de beginmassa. De term  $(m / m0)^{2/3}$  corrigeert voor de relatieve toename van het oppervlak met de afname van de massa als er bolletjes of kubussen oplossen. De specifieke reactiesnelheid voor calcite is al in de database 'phreeqc.dat' opgenomen, en we kunnen de theeketelproef nog eens kinetisch overdoen met de volgende invoerfile:

```

DATABASE e:\p\phreeqc.dat # evt. een andere directory
SOLUTION 1; temp 10
EQUILIBRIUM_PHASES; Calcite; CO2(g) -2.0
USER_PRINT; -start; 10 if get(1) = 0 then put(tot("Ca"), 1); -end
SAVE solution 2
END

```



**Figuur 1:** Kinetisch neerslaan van kalk als functie van temperatuur, 10 - 100°C in 120 s. Simulatie met  $A = 2.4/\text{dm}$  is voor een al aanwezig oppervlak van  $2.4 \text{ dm}^2/\text{L}$ , wordt vergeleken met  $A = 24/\text{dm}$ , en met evenwicht.

```

USE solution 2                                # Vul de ketel
EQUILIBRIUM_PHASES; CO2(g) -3.5
# 10 g kalk, s.g. 2.5 g/cm3, 4000 kubusjes van 1mm, A = 2.4 dm2/dm3.
KINETICS 2
  Calcite; -m0 0.1; -par 2.4 0.67; -step 120 in 10
REACTION_TEMPERATURE
  10 100 in 10
USER_GRAPH
  -head Temp_C A=2.4/dm
  -axis_titles "Temp, C" "mg CaCO3 / L"
  -start; 10 graph_x tc; 20 graph_y (get(1) - tot("Ca"))*1e5; -end
END

```

We beginnen weer met het kraanwater op te geven, in dit geval van 10°C, en in evenwicht te brengen met calcië en een CO<sub>2</sub> druk van 10<sup>-2.0</sup> atm. De oplossing wordt bewaard en weer teruggeroepen voor de theekeetelproef. De CO<sub>2</sub> gasdruk wordt op de waarde van de lucht gezet met EQUILIBRIUM\_PHASES. In de theekeetel bevindt zich al 10 g kalk zodat we een reactief oppervlak hebben waar kalk op kan neerslaan. In het keyword KINETICS geven we met -par 2.4 0.67 op dat het oppervlak 2.4/dm is, en dat het oppervlak toeneemt met de massa tot de macht 2/3 (= 0.67), dit zijn parm(1) en parm(2) die in RATES worden gebruikt. Het koken gebeurt in 120 sec, en we willen graag voor elke 10°C temperatuurstijging de samenstelling van het water weten, aangegeven met -step 120 in 10 en nog eens bij de REACTION\_TEMPERATURE. Met USER\_GRAPH kunnen we snel een plot krijgen, en de resultaten voor  $A_0 = 2.4$  en  $24/\text{dm}$  worden vergeleken met de evenwichtsberekening in figuur 1.

In figuur 1 is te zien dat het neerslaan langzaam op gang komt met  $A_0 = 2.4/\text{dm}$ . Bij een 10

keer groter beginoppervlak gaat de reactie ook 10 maal sneller, en dan wordt bij 100°C vrijwel evenwicht bereikt.

De reactie is ook afhankelijk van de snelheid waarmee CO<sub>2</sub> ontwijkt, en ook dat kan als kinetisch proces worden opgegeven, bijv. met het two-film model:

$$F = \frac{1000 A}{z_w / D_w + z_a / (D_a K'_H)} \left( \frac{P_{\text{CO}_2, a}}{RT K'_H} - m_{\text{CO}_2} \right)$$

met  $F$  de flux van CO<sub>2</sub> in mol/dm<sup>3</sup>/s,  $A$  het oppervlak (m<sup>2</sup>),  $z$  de dikte van de film (m),  $D$  de diffusiecoëfficiënt (m<sup>2</sup>/s),  $K'_H$  de Henry-constante ( $L_w/L_a$ ),  $R$  de gasconstante (0.08206 L<sub>a</sub> atm/mol/K),  $T$  de absolute temperatuur (K) en  $m$  de concentratie in water (mol/L). De subscripts  $w$  en  $a$  staan voor water en lucht. In PHREEQC-2 wordt het:

```
RATES
CO2(g)
# A = oppervlak, m2. P_a = CO2 druk in lucht.
-start
1 A = parm(1); 2 P_a = parm(2)
10 RT = 0.08206 * TK # TK is temperatuur in Kelvin
20 K_Hx = 10^(SI("CO2(g)") / act("CO2") / RT)
30 visc = 10^(-(1.37023*(tc - 20) + 8.36e-4*(tc - 20)^2) / (109 + tc))
40 D_w = 1.3e-9 * TK * 0.891 / (298 * visc)
# verwaarloos weerstand van lucht ...
50 F = 1000 * A / (0.25e-3 / D_w) * (P_a / (RT * K_Hx) - act("CO2"))
60 save F * time
-end
```

De diffusiecoëfficiënt wordt gecorrigeerd voor temperatuur en viscositeit, en omdat de weerstand van de luchtlaag veel geringer is dan die van het water wordt deze verwaarloosd. De combinatie van CO<sub>2</sub> ontgassing en calcietneerslag wordt aangeroepen met:

```
USE solution 2 # Vul de ketel...
# EQUILIBRIUM_PHASES; CO2(g) -3.5
KINETICS 2
Calcite; -m0 0.1; -par 2.4 0.67; -step 120 in 10
CO2(g); -par 0.01 0.316e-3
```

en het resultaat is te zien in figuur 2. De neerslagvorming komt nu langzamer op gang, maar waarschijnlijk is het lineaire diffusie model niet geschikt bij de hoogste temperaturen als het water lekker begint te borrelen. Waar het hier om ging was om aan te tonen dat de kinetische module van PHREEQC-2 een flexibele definitie van kinetische processen mogelijk maakt.

In de praktijk wordt PHREEQC toegepast bij het modelleren van waterkwaliteitsveranderingen tijdens infiltratie van Rijnwater in de duinen (Van Breukelen e.a., 1998), kolomproeven en veldgegevens met reacties van pyriet (Appelo e.a., 1998; Appelo en Van der Weiden, 2002) of mangaan-oxide (Postma en Appelo, 2000), en de processen van onder-

gondse ontijzering (Appelo e.a., 1999; Appelo en De Vet, 2003). Het model werd gebruikt om de oorzaken van de hoge concentraties van arseen in het grondwater van Bangladesh beter te begrijpen (Appelo e.a., 2002), om de reacties van benzeen en andere BTEX-componenten in aquifers te simuleren (Prommer et al., 2000; Eckert en Appelo, 2002; Van Breukelen, 2003), en om fractionering van isotopen in grondwater te modelleren (Van der Kemp e.a., 2000; Appelo, 2003). Nog veel meer toepassingen zijn te vinden door in het *web of science* te zoeken naar citaties van 'Parkhurst DL', de initiator van het programma.

## Literatuur

- Appelo, C.A.J. (2003)** Calculating the fractionation of isotopes in hydrochemical (transport) processes with PHREEQC-2; in: K. Haderl en H.D. Schulz (red) *GEOPROC 2002*, in druk.
- Appelo, C.A.J. en M.J.J. van der Weiden (2002)** De zuurstof-flux in een droog-vallend marien sediment met pyriet, berekend uit de sulfaat- en calcium-concentraties in het bodemvocht; in: H. Boukes (red) *Moderne modelkalibratie in de praktijk*, NHV-special 4, Nederlandse Hydrologische Vereniging, Utrecht, pag 13–33.
- Appelo, C.A.J. en W.W.J.M. de Vet (2003)** Modeling in situ iron removal from groundwater with trace elements such as As; in: A.H. Welch en K.G. Stollenwerk (red) *Arsenic in groundwater*, Kluwer, pag 381–401.
- Appelo, C.A.J., B. Drijver, R. Hekkenberg, en M. de Jonge (1999)** Modeling of in situ iron removal from groundwater; in: *Ground Water*, vol 37, pag 811–817.
- Appelo, C.A.J., E. Verweij en H. Schäfer (1998)** A hydrogeochemical transport model for an oxidation experiment with pyrite/calcite/exchangers/organic matter containing sand; in: *Appl. Geochem.*, jrg 13, pag 257–268.
- Appelo, C.A.J., M.J.J. van der Weiden, C. Tournassat en L. Charlet (2002)** Surface complexation of ferrous iron and carbonate on ferrihydrite, and the mobilisation of arsenic; in: *Environ. Sci. Technol.*, jrg 36, pag 3096–3103.
- Breukelen, B.M. van (2003)** Natural attenuation of landfill leachate; proefschrift Vrije Universiteit, Amsterdam.
- Breukelen, B.M. van, C.A.J. Appelo en T.N. Olsthoorn (1998)** Hydrogeochemical transport modelling of 24 years of Rhine water infiltration in the dunes of the Amsterdam water supply; in: *Journal of Hydrology*, vol 209, pag 281–296.
- Eckert, P. en C.A.J. Appelo (2002)** Hydrogeochemical modeling of enhanced BTEX-remediation with nitrate; in: *Water Resources Research.*, jrg 38, nr 8, DOI 10.1029/2001WR000692.
- Kemp, W. van der, C.A.J. Appelo en K. Walraevens (2000)** Inverse chemical modeling and radiocarbon dating of palaeogroundwaters: the Tertiary Ledo-Paniselian aquifer in Flanders, Belgium; in: *Water Resources Research*, vol 36, 1277–1287.
- Postma, D. en C.A.J. Appelo (2000)** Reduction of Mn-oxides by ferrous iron in a flow system: column experiments and reactive transport modeling; in: *Geochim. Cosmochim. Acta*, jrg 64, pag 1237–1247.
- Prommer, H., D.A. Barry en G.B. Davis (2000)** Numerical modelling for design and evaluation of groundwater remediation schemes; in: *Ecol. Modell.*, jrg 128, pag 181–195.

