

Carvalho, M. R. e C. Almeida (1989)

HIDSPEC, um programa de especiação e cálculo de equilíbrios água/rocha

Geociências, Rev. da Univ. de Aveiro, 4(2), p. 1-22.

HIDSPEC, um programa de especiação e cálculo de equilíbrios água/rocha

M.R. CARVALHO¹ e COSTA ALMEIDA²

RESUMO - O HIDSPEC é um modelo automático de especiação e cálculo de equilíbrios água/rocha, em microcomputadores. Permite, a partir de uma análise físico-química de água, estimar as actividades de 68 espécies dissolvidas e o estado de equilíbrio em relação a 55 minerais. A especiação é efectuada através da resolução de equações estabelecidas com base nas leis de acção e balanço de massas, pelo método iterativo de fraccionação continuada.

ABSTRACT - The HIDSPEC is a hydrochemical model applied in automatic speciation of natural waters using microcomputers. Starting from the physical and chemical analysis of water it estimates the activity of 68 aqueous and gaseous species and the saturation index of 55 minerals. The speciation procedure is reached through the resolution of mass-action and mass-balance equations by the continued fraction numerical method.

1. INTRODUÇÃO

A composição química de uma água subterrânea está intimamente relacionada com as interacções entre esta e a rocha, ao longo do seu percurso. A dissolução e/ou precipitação de minerais exerce um controlo, por vezes decisivo, sobre o tipo e concentração das espécies dissolvidas.

É, pois, natural que para avaliar o estado de equilíbrio de uma água, em relação a um dado contexto mineralógico, seja necessário calcular os índices de saturação em relação aos minerais que o constituem.

Para efectuar esse cálculo é necessário fazer uma distribuição prévia dos componentes analisados, pelas várias espécies dissolvidas (iões livres, pares de iões e complexos), operação essa designada por especiação (Nordstrom et al., 1986).

Dado que, mesmo considerando um número diminuto de espécies, é necessário resolver um número elevado de equações de equilíbrio, este tipo de aproximação só começou a ser feito com o advento dos computadores. Podem-se referir vários trabalhos incluindo o já clássico de Garrels & Thompson (1962); Morel & Morgan (1972), Kharaka & Barnes (1973), Truesdell & Jones (1974), Arnorsson et al. (1982).

O modelo descrito neste trabalho, denominado HIDSPEC, segue de perto a formulação do de Truesdell & Jones (1974). As principais alterações introduzidas dizem respeito, entre outros aspectos, à

1 Departamento de Geologia da F.C.U.L., Bolseira da JNICT, Lisboa.

2 Departamento de Geologia da F.C.U.L., Centro de Geologia da U.L. (INIC), Lisboa.

entrada de dados que é interactiva, permitindó várias opções, à base de dados termodinâmicos que foi actualizada e, finalmente, na utilização de um esquema de programação facilmente aberto a novas actualizações e à introdução de novas reacções de dissociação e dissolução de minerais.

O modelo HIDSPEC, cuja elaboração constituiu parte do tema de dissertação de Mestrado de um dos autores (Carvalho, M. R., 1989), efectua a especiação, a partir de uma análise de água, de 68 espécies dissolvidas entre iões livres, pares de iões e complexos, calculando por fim o estado de equilíbrio da água em relação a 55 minerais.

Os dados de entrada incluem os parâmetros físico-químicos essenciais para a caracterização de uma água como a temperatura, pH, potencial redox, condutividade, resíduo seco, dureza total, alcalinidade, CO₂ livre, oxigénio dissolvido, sulfuração total e, ainda, as concentrações analíticas do cálcio, magnésio, potássio, alumínio, ferro, lítio, amónio, cloreto, fluoreto, nitrato e sílica. Note-se, no entanto, que não é obrigatório o conhecimento de todos os componentes acima referidos.

2. FUNDAMENTOS TEÓRICOS

2.1. EQUILÍBRIO QUÍMICO

Numa solução em equilíbrio as actividades das várias espécies químicas presentes relacionam-se, entre si, através de um conjunto de equações de acção de massas do tipo:

$$K_j = \prod_{i=1}^n a_i^{v_{ij}} \quad [1]$$

onde onde K_j é a constante de equilíbrio para uma dada reacção j , v_{ij} o coeficiente estequiométrico da espécie i na reacção j , e a_i a actividade da espécie i na solução.

A constante de equilíbrio de uma reacção, para além da sua determinação directa a partir das actividades dos componentes da solução, pode ser obtida pela variação da energia livre padrão de reacção (ΔG_r^0) através das seguintes equações,

$$\Delta G_r^0 = -RT \ln K \quad [2] \quad \text{ou} \quad \Delta G_r^0 = -2.303 \cdot RT \ln K \quad [2]$$

sendo R a constante dos gases e T a temperatura absoluta.

Por sua vez, a variação da energia livre padrão relaciona-se com a entalpia (ΔH_r^0) e entropia (ΔS_r^0) de uma reacção, da seguinte forma,

$$\Delta G_r^0 = \Delta H_r^0 - T\Delta S_r^0 \quad [3]$$

A entalpia e entropia de reacção resultam da diferença dos somatórios das entalpias e entropias dos produtos e reagentes, e variam com a temperatura de acordo com as seguintes expressões:

$$\Delta H_i^0(T) = \Delta H_{f,i}^0(T_r) + \int_{T_r}^T C_{p,i}^0(T) dT \quad [4]$$

$$\Delta S_i^0(T) = \Delta S_{f,i}^0(T_r) + \int_{T_r}^T C_{p,i}^0(T) d \ln T \quad [5]$$

sendo ΔH_f^0 e ΔS_f^0 respectivamente, a entalpia e entropia padrão de formação da espécie i e $\Delta C_{p,i}(T)$ a capacidade calorífica à temperatura T .

Substituindo ΔG_r^0 na equação [2] pelas expressões equivalentes (eq. [3], [4] e [5]) obtém-se a equação que descreve a dependência da constante de equilíbrio em relação à temperatura (Helgesson, 1969),

$$\log K(T) = \log K(T_r) - \frac{\Delta H_r^0(T_r)}{2.303R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_r} \right) - \frac{1}{2.303RT} \int_{T_r}^T C_{p,r}^0(T) dT + \frac{1}{2.303RT} \int_{T_r}^T C_{p,r}^0(T) d \ln T \quad [6]$$

A partir dos valores de $\log K(T)$ a várias temperaturas verifica-se ser possível o ajuste dos valores das constantes de equilíbrio a uma função do tipo,

$$\log K(T) = a + bT + c/T + d/T^2 + e \cdot \log(T) \quad [7]$$

onde os coeficientes a , b , c , d , e e são característicos da espécie considerada. Este tipo de função é válida para espécies gasosas, aquosas e minerais, tornando-se facilmente programável em cálculo automático.

2.2 ACTIVIDADES E FORÇA IÓNICA

A actividade de uma substância pode ser considerada como a sua concentração efectiva, em soluções predominantemente não ideais. Relaciona-se com a molalidade pela expressão:

$$a_i = \gamma_i \cdot m_i \quad [8]$$

na qual a_i , γ_i e m_i são, respectivamente, a actividade, o coeficiente de actividade e a molalidade da espécie i .

As actividades dos iões simples não podem ser definidas termodinamicamente ou medidas experimentalmente, mas, os coeficientes de actividade podem ser estimados a partir da equação de Debye-Huckel (Helgesson, 1969).

$$\log \gamma_i = \frac{-Az_i^2 \bar{I}^{-1/2}}{1 + \bar{a}_i \bar{B} \bar{I}^{-1/2}} + b \bar{I} \quad [9]$$

onde z_i é a carga do ião; a e b parâmetros característicos de cada ião; \bar{I} a força iônica verdadeira da solução; A e B constantes dependentes da temperatura.

A força iônica verdadeira exprime o conteúdo iônico da solução e define-se por (Helgesson, 1969),

$$\bar{I} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n z_i^2 m_i \quad [10]$$

onde $\sum_{i=1}^n$ representa o somatório da concentração molal (m_i) de todos os iões presentes, simples e complexos, sendo z_i a sua carga.

3. CARACTERÍSTICAS DO MODELO HIDSPEC

3.1. CARACTERÍSTICAS GERAIS

O modelo hidroquímico HIDSPEC foi elaborado para especiação automática de águas naturais, em microcomputadores. Permite o estudo do equilíbrio químico dos componentes de uma água para uma vasta gama de temperaturas e graus de mineralização:

São 68 as espécies químicas, aquosas e gasosas, incluídas no programa (quadro I) e que ocorrem em concentrações mais importantes nas águas naturais, contribuindo significativamente para a sua composição.

Estas espécies químicas são definidas por três vectores: um corresponde aos dados de entrada com concentrações em ppm [SP(N), sendo N o número de espécies analisadas], outro às molalidades [M(L), com L igual ao número das espécies aquosas e gasosas consideradas] e o terceiro às respectivas actividades [A(P+L), sendo P um número de actividades auxiliares].

No programa, os minerais são representados por um vector [MIN(K), sendo K o número de minerais considerados], cuja dimensão pode também ser alterada sempre que se pretenda a introdução, no modelo, de novas espécies aquosas e gasosas que possam ter importância no estudo dos fenómenos químicos de uma água natural.

A especiação é realizada através da resolução de equações com o método iterativo de fraccionação continuada. A convergência do método é obtida em relação à força iônica da solução, considerando-se o método convergente apenas quando o módulo da variação da força iônica, entre duas iterações consecutivas, é inferior a 10^{-7} .

3.2- DADOS ANALÍTICOS REQUERIDOS

Os dados de entrada do programa constam dos parâmetros físico-químicos essenciais na caracterização de uma água natural, e estão representados no quadro II.

Quadro I. – Componentes químicos aquosos e gasosos incorporados no modelo

Elementos	Espécies
Ca	Ca^{2+} , CaOH^+ , CaHCO_3^+ , CaCO_3^0 , CaSO_4^0
Mg	Mg^{2+} , MgOH^+ , MgHCO_3^+ , MgCO_3^0 , MgSO_4^0
Na	Na^+ , NaHCO_3^0 , NaCO_3^- , Na_2CO_3^0 , NaSO_4^- , NaCl^0 , Na_2SO_4^0
K	K^+ , KSO_4^- , KCl^0
Al	Al^{3+} , Al(OH)_2^+ , Al(OH)_4^- , AlSO_4^+ , AlF^{2+}
Fe	Fe^{2+} , FeOH^+ , FeSO_4^0 , FeCl^+ , Fe^{3+} , FeOH^{2+} , FeSO_4^+ , FeCl^{2+} , Fe(OH)_2^+ , Fe(OH)_3^0 , Fe(OH)_4^-
Li	Li^+ , LiOH^0 , LiSO_4^-
N	NH_4^+ , NH_4OH^0 , NH_4SO_4^- , NO_3^-
C	CO_3^{2-} , HCO_3^- , H_2CO_3^* , CO_2^0 , $\text{CO}_2(\text{g})$, CaHCO_3^+ , CaCO_3^0 , MgHCO_3^+ , MgCO_3^0 , NaHCO_3^0 , NaCO_3^- , Na_2CO_3^0
S	S^{2-} , HS^- , H_2S^0 , $\text{H}_2\text{S}(\text{g})$, SO_4^{2-} , HSO_4^- , CaSO_4^0 , MgSO_4^0 , NaSO_4^- , KSO_4^- , AlSO_4^+ , LiSO_4^- , FeSO_4^0 , FeSO_4^+ , H_2SO_4^0 , NH_4SO_4^- , Na_2SO_4^0
Cl	Cl^- , HCl^0 , NaCl^0 , KCl^0 , FeCl^+ , FeCl^{2+}
F	F^- , HF^0 , MgF^+ , AlF^{2+}
Si	H_4SiO_4^0 , H_3SiO_4^- , $\text{H}_2\text{SiO}_4^{2-}$
H	H^+ , OH^- , H_2O
O	O_2^0 , $\text{O}_2(\text{g})$

Quadro II – Dados analíticos requeridos para especiação

Propriedades Físico-Químicas	Catiões (ppm)	Aniões (ppm)	Outros (ppm)
Temperatura	Cálcio	Sulfato	Sílica
pH	Magnésio	Cloreto	$\Sigma \text{H}_2\text{S}$
Condutividade	Sódio	Fluoreto	CO_2 dissolvido
Resíduo seco (mg/l)	Potássio	Nitrato	O_2 dissolvido
Eh	Alumínio		Dureza Total
	Ferro		Alcalinidade TAC
	Lítio		
	Amônio		

Se algum dos componentes não fizer parte dos dados analíticos as respectivas equações de equilíbrio e de balanço de massas serão omitidas. Isto conduzirá a um erro de interpretação dos resultados da especiação se esses componentes existirem de facto na solução em concentrações significativas.

Apesar da possibilidade de algumas das espécies ou parâmetros de entrada poderem estar ausentes da análise da água, é imprescindível que ela inclua o registo do pH e da temperatura à qual ele foi medido.

A sulfuração total, representada por $\Sigma \text{H}_2\text{S}$, pode ser expressa em ppm de S^{2-} ou em ml de uma solução titulante de 0.01 N de I_2 .

A dureza total (Dt) é definida como o conteúdo total do Ca^{2+} e Mg^{2+} . Quando o Mg^{2+} não é doseado e não consta do registo de análise, o programa calcula-o com base na sua relação com o ião cálcio e a dureza total, através da expressão

$$\text{Mg}^{2+} (\text{ppm}) = (\text{Dt}(\text{ppm}) - 2.5 \text{ Ca}^{2+} (\text{ppm})) / 4.1 \quad [11]$$

A entrada dos dados do programa HIDSPEC tem como opções a introdução dos valores pelo teclado ou através de um ficheiro. Esse ficheiro possui uma estrutura fixa em relação a ordem pela qual são gravados os dados analíticos, sendo necessária a utilização do programa HIDFICH, especialmente elaborado para a gravação de ficheiros de dados a serem usados pelo HIDSPEC.

3.3. DADOS DE TERMODINÂMICA

A condição de base na construção deste modelo é que todas as reacções químicas ocorridas tendem a atingir o seu equilíbrio, condicionado apenas pelas características termodinâmicas das espécies envolvidas. Estando ausentes quaisquer considerações sobre a influência dos factores cinéticos, os dados termodinâmicos dessas espécies constituem uma das peças fundamentais no funcionamento do modelo.

A selecção dos dados termodinâmicos, introduzidos no HIDSPEC, baseou-se por isso, na comparação dos valores de $\log K_{\text{eq}}$ (25 °C) em várias publicações, dando no entanto maior atenção às mais recentes de que se teve conhecimento.

Nos quadros III e IV apresentamos as reacções de dissociação, os valores dos parâmetros termodinâmicos das espécies incorporadas e as respectivas referências.

Os dados termodinâmicos referentes à solubilidade dos minerais foram expressos sob a mesma forma e os valores dos parâmetros das funções de $\log K(T)$ para as reacções de dissolução e as respectivas referências estão representados nos quadros V e VI.

O cálculo das constantes de equilíbrio das reacções de dissolução das fases sólidas é separado do das constantes das outras reacções químicas, porque facilita a introdução de novos dados de termodinâmica, quer de espécies aquosas, quer de minerais, na medida em que os vectores são distintos e não interferem uns com os outros.

Quadro III – Reações de dissociação incorporados no modelo e referências dos dados termodinâmicos utilizados.

N	Reacções	Referência
1	$\text{OH}^- + \text{H}^+ = \text{H}_2\text{O}$	WAGMAN et al. (1968) in HOLM et al. (1987)
2	$\text{Ca}^{2+} + \text{OH}^- = \text{CaOH}^+$	Equação $\text{Ca}^{2+} + \text{H}_2\text{O} = \text{CaOH}^+ + \text{H}^+$ de SILLEN & MARTELL (1969) in HOLM et al. (1987)
3	$\text{Mg}^{2+} + \text{OH}^- = \text{MgOH}^+$	Equação de ARNORSSON et al. (1982) com base em $\text{Log } K_r = 2.20$ e $\Delta H_r = 2570$ de McGEE & HOSTETLER (1973)
4	$\text{H}^+ + \text{SO}_4^{2-} = \text{HSO}_4^-$	Equação de ARNORSSON et al. (1982) obtida de dados de NAUMOV et al. (1971)
5	$\text{H}^+ + \text{F}^- = \text{HF}^0$	Equação de ARNORSSON et al. (1982) obtida de dados de NAUMOV et al. (1971)
6	$\text{H}^+ + \text{Cl}^- = \text{HCl}^0$	Equação obtida a partir de dados de $\text{Log } K$ de HELGESSON (1969)
7 ¹		
8	$\text{Al}^{3+} + \text{OH}^- = \text{AlOH}^{2+}$	Equação de $\text{Al}^{3+} + \text{H}_2\text{O} = \text{AlOH}^{2+} + \text{H}^+$ de MAY et al. (1979) in HOLM et al. (1987)
9	$\text{Al}^{3+} + 4\text{OH}^- = \text{Al}(\text{OH})_4^-$	Equação de $\text{Al}^{3+} + 4\text{OH}^- = \text{Al}(\text{OH})_4^-$ de BAES de MESMER (1976) in HOLM et al. (1987)
10	$\text{Li}^+ + \text{OH}^- = \text{LiOH}^0$	Equação obtida a partir de $\text{log } K_r = 0.200$ e $\Delta H_r = 4832$ de TRUESDELL & JONES (1974)
11	$\text{NH}_4^+ + \text{OH}^- = \text{NH}_4\text{OH}^0$	Equação calculada a partir de dados de $\text{log } K_r = 4.75$, $\Delta H_r = -370$, $\Delta S_r = 20.5$ de HELGESSON (1967) in ARNORSSON et al. (1982)
12	$\text{Fe}^{2+} + \text{OH}^- = \text{FeOH}^+$	Equação calculada a partir de $\text{log } K_r = 4.68$, $\Delta H_r = -145$, $\Delta S_r = 21.0$ de SWEETON & BAES (1970) in ARNORSSON et al. (1982)
13	$\text{Fe}^{3+} + \text{OH}^- = \text{FeOH}^{2+}$	Equação de $\text{Fe}^{3+} + \text{H}_2\text{O} = \text{FeOH}^{2+} + \text{H}^+$ de BAES & MESMER (1976) in HOLM et al. (1987)
14	$\text{Fe}^{3+} + \text{e}^- = \text{Fe}^{2+}$	Equação obtida a partir de $\text{log } K_r = 13.013$ e $\Delta H_r = -9700$ de TRUESDELL & JONES (1974)
15	$\text{Ca}^{2+} + \text{HCO}_3^- = \text{CaHCO}_3^+$	PLUMMER & BUSENBERG (1982)
16	$\text{Mg}^{2+} + \text{HCO}_3^- = \text{MgHCO}_3^+$	Obtida a partir de ARNORSSON et al. (1982)
17	$\text{Na}^+ + \text{HCO}_3^- = \text{NaHCO}_3^0$	Dado $\text{log } K_r = -0.25$ de TRUESDELL & JONES (1974)
18	$\text{Ca}^{2+} + \text{CO}_3^{2-} = \text{CaCO}_3^0$	Equação de PLUMMER & BUSENBERG (1982)
19	$\text{Mg}^{2+} + \text{CO}_3^{2-} = \text{MgCO}_3^0$	Equação de SIEBERT & HOSTETLER (1977) in HOLM et al. (1987)
20	$\text{Na}^+ + \text{CO}_3^{2-} = \text{NaCO}_3^-$	Equação obtida a partir de $\text{log } K_r = 1.268$ e $\Delta H_r = 8911$ de TRUESDELL & JONES (1974)
21	$2\text{Na}^+ + \text{CO}_3^{2-} = \text{Na}_2\text{CO}_3^0$	Dado $\text{log } K_r = 0.672$ de TRUESDELL & JONES (1974)
22	$\text{Ca}^{2+} + \text{SO}_4^{2-} = \text{CaSO}_4^0$	Equação de ARNORSSON et al., (1982) baseada em $\text{log } K_r = 2.04$, $\Delta H_r = 1930$, $\Delta S_r = 15.8$ de YEATTS & MARSHALL (1969)
23	$\text{Mg}^{2+} + \text{SO}_4^{2-} = \text{MgSO}_4^0$	Equação de NORDSTROM (1977) in HOLM et al. (1987)

N	Reacções	Referência
24	$\text{Mg}^{2+} + \text{F}^- = \text{MgF}^+$	Equação de SILLEN & MARTELL (1964) in HOLM et al. (1987)
25	$\text{Na}^+ + \text{SO}_4^{2-} = \text{NaSO}_4^-$	Equação de NORDSTROM (1977) in HOLM et al. (1987)
26	$\text{Na}^+ + \text{Cl}^- = \text{NaCl}^0$	Equação obtida a partir de $\log K_r = -1.6$, HANNA et al. (1971), $\Delta H_r = 3852$, in ARNORSSON et al. (1982)
27	$\text{K}^+ + \text{SO}_4^{2-} = \text{KSO}_4^-$	Equação NORDSTROM (1977) in HOLM et al. (1987)
28	$\text{K}^+ + \text{Cl}^- = \text{KCl}^0$	Obtida de $\log K_r = -1.59$ (HANNA et al., 1971), $\Delta H_r = 2556$, $\Delta S_r = 1.3$ in ARNORSSON et al. (1982)
29	$\text{Al}^{3+} + \text{SO}_4^{2-} = \text{AlSO}_4^+$	Dados obtidos a partir da equação de ARNORSSON et al. (1982)
30	$\text{Al}^{3+} + \text{F}^- = \text{AlF}^{2+}$	Equação de HELM (1968) in HOLM et al. (1987)
31	$\text{Li}^+ + \text{SO}_4^{2-} = \text{LiSO}_4^-$	Dado $\log K_r = 0.64$ de TRUESDELL & JONES (1974)
32	$\text{Fe}^{2+} + \text{SO}_4^{2-} = \text{FeSO}_4^0$	Equação de NORDSTROM (1977), BALL et al. (1979), e SMITH & MARTELL (1976) in HOLM et al. (1987)
33	$\text{Fe}^{2+} + \text{Cl}^- = \text{FeCl}^+$	Equação de ARNORSSON et al. (1982) baseada em dados de CRERAR et al. (1978)
34	$\text{Fe}^{3+} + \text{SO}_4^{2-} = \text{FeSO}_4^+$	Equação de NORDSTROM (1977), BALL et al. (1979), e SMITH & MARTELL (1976), in HOLM et al. (1987)
35	$\text{Fe}^{3+} + \text{Cl}^- = \text{FeCl}^{2+}$	Equação obtida a partir de $\log K_r = 1.48$, $\Delta H_r = 7910$, $\Delta S_r = 33.3$ de HELGESSON (1969)
36 ¹		
37	$\text{H}^+ + \text{HSO}_4^- = \text{H}_2\text{SO}_4^0$	Equação de ARNORSSON et al. (1982) baseada em dados de termodinâmica de HELGESSON (1969)
38	$\text{NH}_4^+ + \text{SO}_4^{2-} = \text{NH}_4\text{SO}_4^-$	Dado $\log K_r = 1.110$ de SILLEN & MARTELL (1964), in TRUESDELL & JONES (1974).
39	$2\text{Na}^+ + \text{SO}_4^{2-} = \text{Na}_2\text{SO}_4^0$	Equação obtida a partir de $\log K_r = 1.512$, $\Delta H_r = -2642$ de TRUESDELL & JONES (1974)
40	$\text{H}^+ + \text{CO}_3^{2-} = \text{HCO}_3^-$	Equação de PLUMMER & BUSENBERG (1982)
41	$\text{H}^+ + \text{H}_3\text{SiO}_4^- = \text{H}_4\text{SiO}_4^0$	Equação obtida a partir de ARNORSSON et al. (1982)
42	$\text{H}^+ + \text{H}_2\text{SiO}_4^{2-} = \text{H}_3\text{SiO}_4^-$	Equação de NAUMOV et al. (1971), in ARNORSSON et al. (1982)
43	$\text{HCO}_3^- + \text{H}^+ = \text{H}_2\text{CO}_3^*$	Equação de PLUMMER & BUSENBERG (1982)
44	$\text{CO}_2(\text{g}) + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_2\text{CO}_3^*$	Equação de PLUMMER & BUSENBERG (1982)
45 ¹		
46	$0.5\text{H}_2\text{O} = 0.25\text{O}_2 + \text{H}^+ + \text{e}^-$	Equação obtida de dados de $\log K_r = -21.495$ e $\Delta H_r = 33457$ de TRUESDELL & JONES (1974)
47	$\text{Fe}(\text{OH})_3^0 + \text{OH}^- = \text{Fe}(\text{OH})_4^-$	Equação obtida a partir de $\log K_r = 5.67$ (SWEETON & BAES, 1970), $\Delta H_r = -4335$, $\Delta S_r = 11.4$, in ARNORSSON et al. (1982)

N	Reacções	Referência
48	$\text{Fe}(\text{OH})_2^+ + \text{OH}^- = \text{Fe}(\text{OH})_3^0$	Equação obtida a partir de $\log K_r = 7.60$ (SWEETON & BAES, 1970), $\Delta H_r = -2257$, $\Delta S_r = 27.2$, in ARNORSSON et al. (1982)
49	$\text{FeOH}^{2+} + \text{OH}^- = \text{Fe}(\text{OH})_2^{2+}$	Equação obtida de $\log K_r = 9.30$ (LANGMUIR, 1969), $\Delta H_r = 49$ (NAUMOV et al., 1971) e $\Delta S_r = 42.4$ in ARNORSSON et al. (1982)
50	$\text{H}^+ + \text{HS}^- = \text{H}_2\text{S}^0$	Equação obtida de $\log K_r = 6.99$, $\Delta H_r = -4800$, e $\Delta S_r = -15.9$ de HELGESSON, (1969) in ARNORSSON et al. (1982)
51	$\text{S}^{2-} + \text{H}^+ = \text{HS}^-$	Equação de ARNORSSON et al. (1982) com base em dados de $\log K_r = 17.07$, $\Delta H_r = -6700$ (GIGGENBACH, 1971) e $\Delta S_r = 55.6$
52	$\text{H}_2\text{S}^0 = \text{H}_2\text{S}(\text{g})$	Equação de ARNORSSON et al. (1982) obtida de dados de NAUMOV et al. (1971)
53	$\text{O}_2^0 = \text{O}_2(\text{g})$	Equação de NAUMOV et al. (1971) in ARNORSSON et al., (1982)
54	$\text{SO}_4^{2-} + 10\text{H}^+ + 8\text{e}^- = \text{H}_2\text{S}^0 + 4\text{H}_2\text{O}$	Equação obtida de $\log K_r = 40.644$, $\Delta H_r = 65440$ de TRUESDELL & JONES (1974)
55	$\text{NO}_3^- + 10\text{H}^+ + 8\text{e}^- = \text{NH}_4^+ + 3\text{H}_2\text{O}$	Equação obtida de $\log K_r = 119.077$, $\Delta H_r = -187055$ de TRUESDELL & JONES (1974)

3.4. ACTIVIDADES E FORÇA IÓNICA

Os coeficientes de actividade individual das espécies iónicas são calculadas através da equação expandida de Deybe-Huckel, sendo valores de a e b usados, extraídos de Truesdell & Jones (1974). Os parâmetros A e B variam em função da temperatura, densidade e constante dielétrica da água, sendo determinados através de duas funções polinomiais, representadas pelas seguintes equações, ajustadas a pares de valores A , T e B , T (com T em $^{\circ}\text{C}$), extraídos de Helgesson et al. (1981).

$$A(T) = A_0 + A_1T + A_2T^2 + A_3T^3 + A_4T^4 \quad [12]$$

$$B(T) = B_0 + B_1T + B_2T^2 + B_3T^3 \quad [13]$$

Quadro IV – Parâmetros termodinâmicos para cálculo das constantes de equilíbrio das reacções de dissociação

Nº	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	<i>d</i>	<i>e</i>	Log K _r
1	-3.2086	0.01276600	3991.800			13.9861
2	-3.5993	0.01038400	561.200			1.3790
3	-1.9180	0.00894520	440.000			2.2248
4	-5.1200	0.01793000	528.000			1.9968
5	-2.0300	0.01264000	430.000			3.1808
6	66.0366	-0.03607273	-22708.880	2209618.0	-4.08105	-6.1258
7						
8	-8.3316	0.02682600	2782.800			9.0001
9	-25.3544	0.08543400	10039.200			33.7894
10	3.1640	0.00000000	-995.389	-5785.8	0.17774	0.2001
11	-11.4976	0.02092459	4039.635	-314345.2		4.7539
12	-6.1558	0.02199837	3692.165	-292708.0	-1.93817	4.6980
13	12.6524	0.00196000	-482.000			11.6201
14	5.9021		2120.107			13.0130
15	1209.1200	0.31294000	-34765.050		-478.78200	1.1057
16	1.9910	0.01002409	1060.622	-113586.8	-2.50207	1.0681
17	-0.2500					-0.2500
18	-1228.7320	-0.29944400	35512.750		485.81800	3.2241
19	0.9910	0.00667000				2.9797
20	7.8005		-1947.654			1.2680
21	0.6720					0.6720
22	-3.9400	0.01239000	677.000			2.0247
23	-7.6864	0.02161700	1047.000			2.2704
24	-6.7383	0.01930500	839.700			1.8339
25	-1.9387	0.00559560	297.400			0.7271
26	-2.0995	0.00585927	180.248	-82325.2	-0.37355	-1.5984
27	-1.5505	0.00691870	100.090			0.8480
28	-1.6851	0.00119651	-252.377	-23248.7	0.34250	-1.5889
29	7.9698	0.02442328	2427.806	-252482.2	-7.09133	3.0072
30	-9.4752	0.02744000	2478.800			7.0200
31	0.6400					0.6400
32	-4.1668	0.01200800	805.000			2.1134
33	-0.9000		-1372.000		2.06081	-0.4024
34	-8.3477	0.02403700	1000.400			2.1743
35	-22.0333	0.03360847	4922.553	-525985.5	1.17388	1.4850
36						
37	-0.3800		-1422.000		0.87498	-2.9843
38	1.1100					1.1100
39	-0.4248		577.455			1.5120
40	107.8870	0.03252800	-5151.790	563713.9	-38.92560	10.3286
41	1.2376	0.02728907	5546.618	-322390.9	-5.83319	9.9168
42	-5.3700	0.02000000	3320.000	0.0	0.00000	11.7283
43	356.3094	0.06091964	-21834.370	1684915.0	-126.83390	6.3519
44	108.3865	0.01985076	-6919.530	669365.0	-40.45154	-1.4679
45						
46	37.8269	0.00417567	-9516.119	148181.8	-12.25243	-21.4962
47	-10.4009	0.01117876	3410.590	-192995.0	1.40227	5.6699
48	-18.3757	0.02722774	5887.150	-422601.7	1.15902	7.6017
49	-17.3636	0.04398152	7769.013	-619618.1	-2.23461	9.3072
50	1.7138	0.01733764	3387.963	-190541.5	-3.68120	6.9939
51	12.0900		1502.000	-5000.0		17.0715
52	9.9000	-0.00930000	-1825.000			1.0061
53	9.6200	-0.00905000	-1202.000			2.8902
54	111.9131	0.00324600	-15621.780	77616.9	-8.37137	40.6439
55	-145.1460	-0.01667477	48435.510	-472501.0	45.28656	119.0792

Quadro V - Reações de dissolução incorporadas no modelo e referências dos dados termodinâmicos utilizados.

- 1 Albite + 8H₂O = Na⁺ + Al(OH)₄⁻ + 3H₄SiO₄⁰
ARNORSSON et al. (1982), dados termodinâmicos de HELGESSON (1969)
- 2 Adulária + 8H₂O = K⁺ + Al(OH)₄⁻ + 3H₄SiO₄⁰
ARNORSSON et al. (1982), dados termodinâmicos de HELGESSON (1969)
- 3 Analcime + 5H₂O = Na⁺ + Al(OH)₄⁻ + 2H₄SiO₄⁰
ARNORSSON et al. (1982), dados termodinâmicos de HELGESSON (1969)
- 4 Anidrite = Ca²⁺ + SO₄²⁻
Equação a partir de log K_r = -4.3 e ΔH_r = -4384 de PLUMMER et al. (1976)
- 5 Anortite + 8H₂O = Ca²⁺ + 2Al(OH)₄⁻ + 2H₄SiO₄⁰
Equação calculada a partir de log K_r = 19.424 e ΔH_r = 17530 de TRUESDELL de JONES (1974).
- 6 Aragonite = Ca²⁺ + CO₃²⁻
PLUMMER de BUSENBERG (1982)
- 7 Boemite + H₂O = Al³⁺ + 3OH⁻
Equação calculada a partir de log K_r = -33.416 e ΔH_r = 11905, TRUESDELL de JONES (1974)
- 8 Brucite + 2H⁺ = Mg²⁺ + 2H₂O
ROBIE & WALDBAUM (1968) in HOLM et al. (1987)
- 9 Calcedónia + 2 H₂O = H₄SiO₄⁰
ARNORSSON et al. (1982), dados termodinâmicos de ARNORSSON et al. (1982,b)
- 10 Calcite = Ca²⁺ + CO₃²⁻
PLUMMER de BUSENBERG (1982)
- 11 Caulinite + 7H₂O = 2Al(OH)₄⁻ + 2H₄SiO₄⁰ + H⁺
Equação calculada a partir de log K_r = -36.921 e ΔH_r = 49150 de TRUESDELL de JONES (1974)
- 12 Clinoenstatite + 3H₂O = Mg²⁺ + H₄SiO₄⁰ + 2OH⁻
Equação calculada a partir de log K_r = -16.658 e ΔH_r = 6675 de TRUESDELL de JONES (1974)
- 13 Clorite + 10H₂O = Mg²⁺ + 2Al(OH)₄⁻ + 3H₄SiO₄⁰ + 8OH⁻
ARNORSSON et al. (1982)
- 14 Crisótilo + 5H₂O = 3Mg²⁺ + 2H₄SiO₄⁰ + 6OH⁻
Equação calculada a partir de log K_r = -51.8 e ΔH_r = 27585 de TRUESDELL de JONES (1974)
- 15 Cristobalite + 2 H₂O = H₄SiO₄⁰
Equação calculada a partir de log K_r = -3.587 e ΔH_r = 5500 de TRUESDELL de JONES (1974)
- 16 Diópsido + 6H₂O = Ca²⁺ + Mg²⁺ + 2H₄SiO₄⁰ + 4OH⁻
Equação obtida a partir de log K_r = -36.106 e ΔH_r = 21100 de TRUESDELL de JONES (1974)
- 17 Dolomite = Ca²⁺ + Mg²⁺ + 2CO₃²⁻
Equação obtida a partir de log K_r = -17.02, ΔH_r = -8290 e ΔS_r = -105.69 de HELGESSON (1969)
- 18 Dolomite desordenada = Ca²⁺ + Mg²⁺ + 2CO₃²⁻
PERLINGER et al. (1987)
- 19 Dolomite ordenada = Ca²⁺ + Mg²⁺ + 2CO₃²⁻
PERLINGER et al. (1987)

- 20 Epídoto + 12H₂O = 2Ca²⁺ + Fe(OH)₄⁻ + 2Al(OH)₄⁻ + 3H₄SiO₄⁰ + OH⁻
ARNORSSON et al. (1982), dados termodinâmicos de HELGESSON (1969)
- 21 Fayalite + 4H⁺ = 2Fe²⁺ + H₄SiO₄⁰
Conjugação da reacção Fayalite + 2H⁺ = 2Fe²⁺ + H₂SiO₄²⁻ de HEMLEY et al. (1969) in HOLM et al. (1987) com a reacção 2H⁺ + H₂SiO₄²⁻ = H₄SiO₄⁰
- 22 Fluorite + Ca²⁺ + 2 F⁻
Equação calculada a partir de valores obtidos pela equação de NORDSTROM & JENNE (1977)
- 23 Forsterite + 4H₂O = 2Mg²⁺ + 2H₄SiO₄⁰ + 4OH⁻
Equação a partir de log K_r = -27.69 e ΔH_r = -4870 de TRUESDELL de JONES (1974)
- 24 Gesso = Ca²⁺ + SO₄²⁻ + 2H₂O
WAGMAN et al. (1968) in HOLM et al. (1987)
- 25 Gibbsite cripto-cristalina + 3H⁺ = Al³⁺ + 3 H₂O
HELGESON (1969)
- 26 Gibbsite cristalina + 3H⁺ = Al³⁺ + 3 H₂O
HELGESON (1969)
- 27 Goetite + H₂O + OH⁻ = Fe(OH)₄⁻
ARNORSSON et al. (1982), dados termodinâmicos de LANGMUIR (1971)
- 28 Halite = Na⁺ + Cl⁻
Equação calculada a partir de log K_r = 1.582 e ΔH_r = 918 de TRUESDELL de JONES (1974)
- 29 Haloisite + 7H₂O = 2Al(OH)₄⁻ + 2H₄SiO₄⁰ + 2H⁺
Equação calculada a partir de log K_r = -32.830 e ΔH_r = 44680 de TRUESDELL de JONES (1974)
- 30 Hematite + 6 H⁺ = 2 Fe³⁺ + 3 H₂O
Equação calculada a partir de log K_r = -4.008 e ΔH_r = -30845 de TRUESDELL de JONES (1974)
- 31 Hidromagnesite = 5Mg²⁺ + 4CO₃²⁻ + 2OH⁻ + 4H₂O
Equação calculada a partir de log K_r = -36.762 e ΔH_r = -25520 de TRUESDELL de JONES (1974)
- 32 Ilite + 11.2H₂O = 0.6K⁺ + 0.25Mg²⁺ + 2.3Al(OH)₄⁻ + 3.5H₄SiO₄⁰ + 1.2H⁺
Equação calculada a partir de log K_r = -40.267 e ΔH_r = 54684 de TRUESDELL de JONES (1974)
- 33 Laumontite + 8H₂O = Ca²⁺ + 2Al(OH)₄⁻ + 4H₄SiO₄⁰
ARNORSSON et al. (1982), dados termodinâmicos de HELGESSON (1969)
- 34 Magnesite = Mg²⁺ + CO₃²⁻
ROBIE & WALDBAUM (1968) in HOLM et al. (1977)
- 35 Magnetite + 4H₂O = 2Fe(OH)₄⁻ + Fe²⁺
ARNORSSON et al. (1982), dados termodinâmicos de HELGESSON (1969)
- 36 Marcassite = 3.25H₂O + 1.25OH⁻ = Fe(OH)₄⁻ + 0.125SO₄²⁻ + 1.875H₂S⁰
ARNORSSON et al. (1982), dados termodinâmicos de NAUMOV et al. (1971)
- 37 Microclina = 8H₂O = K⁺ + Al(OH)₄⁻ + 3H₄SiO₄⁰
ARNORSSON et al. (1982), dados termodinâmicos de HELGESSON (1969)
- 38 Montmorilonite-Ca = 10H₂O + 2 OH⁻ = 0.1666Ca²⁺ + 2.333Al(OH)₄⁻ + 3.667H₄SiO₄⁰
ARNORSSON et al. (1982), dados termodinâmicos de HELGESSON (1969)

- 39 Montmorilonite-Mg + 10H₂O + 2 OH⁻ = 0.1666Mg²⁺ + 2.333Al(OH)₄⁻ + 3.667H₄SiO₄⁰
ARNORSSON et al. (1982), dados termodinâmicos de HELGESSON (1969)
- 40 Montmorilonite-K + 10H₂O + 2 OH⁻ = 0.1666K⁺ + 2.333Al(OH)₄⁻ + 3.667H₄SiO₄⁰
ARNORSSON et al. (1982), dados termodinâmicos de HELGESSON (1969)
- 41 Montmorilonite-Na + 10H₂O + 2 OH⁻ = 0.1666Na⁺ + 2.333Al(OH)₄⁻ + 3.667H₄SiO₄⁰
ARNORSSON et al. (1982), dados termodinâmicos de HELGESSON (1969)
- 42 Moscovite + 10H₂O + 2OH⁻ = K⁺ + 3Al(OH)₄⁻ + 3H₄SiO₄⁰
ARNORSSON et al. (1982), dados termodinâmicos de HELGESSON (1969)
- 43 Pirite + 3.25H₂O + 1.25OH⁻ = Fe(OH)₄⁻ + 0.125SO₄²⁻ + 1.875H₂S⁰
ARNORSSON et al. (1982), dados termodinâmicos de HELGESSON (1969)
- 44 Pirofilita + 12H₂O = 2Al(OH)₄⁻ + 4H₄SiO₄⁰ + 2H⁺
Equação calculada a partir de log K_r = -48.314 in TRUESDELL de JONES (1974)
- 45 Pirrotite + 0.125SO₄²⁻ + 2.75H₂O + 0.75OH⁻ = Fe(OH)₄⁻ + 1.125H₂S⁰
ARNORSSON et al. (1982), dados termodinâmicos de HELGESSON (1969)
- 46 Prenite + 10H₂O = 2Ca²⁺ + 2Al(OH)₄⁻ + 3H₄SiO₄⁰ + OH⁻
Equação de ARNORSSON et al. (1982), dados termodinâmicos de HELGESSON (1969)
- 47 Quartzo + 2H₂O = H₄SiO₄⁰
HOLM et al. (1987)
- 48 Siderite + Fe²⁺ + CO₃²⁻
LANGMUIR (1969) in HOLM et al. (1987)
- 49 Sílica Gel + 2H₂O = H₄SiO₄⁰
Equação obtida a partir de log K_r = -3.018 e ΔH_r = -4440 de TRUESDELL de JONES (1974)
- 50 Talco + 10H₂O = 3Mg²⁺ + 4H₄SiO₄⁰ + 6OH⁻
Equação obtida a partir de log K_r = -60.933 e ΔH_r = 45065 de TRUESDELL de JONES (1974)
- 51 Tremolite + 22H₂O = 2Ca²⁺ + 5Mg²⁺ + 8H₄SiO₄⁰ + 14OH⁻
Equação obtida a partir de log K_r = -139.426 e ΔH_r = 90215 de TRUESDELL de JONES (1974)
- 52 Trona = 2H₂O + 3Na⁺ + CO₃²⁻ + HCO₃⁻
Equação obtida a partir de log K_r = -0.795 e ΔH_r = 18000 de TRUESDELL de JONES (1974)
- 53 Vaterite = Ca²⁺ + CO₃²⁻
PLUMMER de BUSENBERG (1982)
- 54 Volastonite + 2H⁺ + H₂O = Ca²⁺ + H₄SiO₄⁰
Equação de ARNORSSON et al. (1982), dados termodinâmicos de HELGESSON (1969)
- 55 Zoizite + 12H₂O = 2Ca²⁺ + 3Al(OH)₄⁻ + 3H₄SiO₄⁰ + OH⁻
Equação de ARNORSSON et al. (1982), dados termodinâmicos de HELGESSON (1969)

Quadro VI – Parâmetros termodinâmicos para cálculo das constantes de equilíbrio das reacções de dissolução.

Nº	a	b	c	d	e	Log K _r
1	36.8300	-0.04390000	-16474.000	1004631.0	0.00000	-20.2113
2	38.8500	-0.04580000	-17260.000	1012722.0	0.00000	-21.3031
3	34.0800	-0.04070000	-14577.000	970981.0	0.00000	-16.0232
4	-4.3871	0.00000000	0.935	0.0	0.00000	-4.3840
5	-6.5731	0.00000000	-3831.484	0.0	0.00000	-19.4240
6	-171.9773	-0.07799300	2903.293	0.0	71.59500	-8.3361
7	-24.6887	0.00000000	-2602.028	0.0	0.00000	-33.4160
8	-3.0720	0.00418710	5505.600	0.0	0.00000	16.6423
9	0.1100	0.00000000	-1101.000	0.0	0.00000	-3.5828
10	-171.9065	-0.07799300	2839.319	0.0	71.59500	-8.4798
11	-0.8909	0.00000000	-10742.360	0.0	0.00000	-36.9210
12	-11.7647	0.00000000	-1458.942	0.0	0.00000	-16.6580
13	-1022.1200	-0.38610000	9363.000	0.0	412.46000	-85.2267
14	-31.5781	0.00000000	-6029.167	0.0	0.00000	-51.8000
15	0.4449	0.00000000	-1202.122	0.0	0.00000	-3.5870
16	-20.6381	0.00000000	-4611.765	0.0	0.00000	-36.1060
17	51.7734	-0.08281378	-14244.630	1268017.0	-4.27616	-17.0108
18	-38.5390	0.02170000	4618.000	0.0	0.00000	-16.5803
19	-37.2260	0.02390000	3526.000	0.0	0.00000	-18.2740
20	-27399.8400	-3.87490000	1542767.000	-92778364.0	9850.38000	-50.2557
21	-11.9940	0.00438800	8315.900	0.0	0.00000	17.2059
22	3.1912	-0.00889075	-715.757	-216138.2	-2.69604	-10.9629
23	1.4074	-0.04395000	-4467.200	0.0	0.00000	-26.6794
24	4.9230	-0.02113800	-992.380	0.0	0.00000	-4.7078
25	-15.0900	0.00947500	6406.000	0.0	0.00000	9.2208
26	-15.0800	0.00949040	6024.000	0.0	0.00000	7.9542
27	-80.3400	0.09900000	20290.000	-2179296.0	0.00000	-7.2860
28	2.2550	0.00000000	-200.644	0.0	0.00000	1.5820
29	-0.0760	0.00000000	-9765.599	0.0	0.00000	-32.8300
30	-26.6198	0.00000000	6741.713	0.0	0.00000	-4.0080
31	-55.4702	0.00000000	5577.846	0.0	0.00000	-36.7620
32	-0.1793	0.00000000	-11952.130	0.0	0.00000	-40.2670
33	65.9500	-0.08280000	-28358.000	1916098.0	0.00000	-32.2950
34	-8.8534	0.03339500	-1980.400	0.0	0.00000	-5.5390
35	-155.5800	0.16580000	35298.000	-4258774.0	0.00000	-35.6654
36	558.4513	0.19848750	-21243.000	0.0	-229.80625	-22.2597
37	44.5500	-0.04980000	-19883.000	1214019.0	0.00000	-23.3288
38	5083.2483	0.58515000	-325715.830	20922773.0	-1785.94330	-18.5766
39	5085.8117	0.58646670	-325640.500	20923138.0	-1787.28500	-18.6838
40	5025.0367	0.57820000	-322375.670	20661977.0	-1764.90670	-18.5375
41	5091.3000	0.58743330	-326260.670	20935013.0	-1788.72670	-18.4211
42	6113.6800	0.69140000	-394755.000	25226323.0	-2144.77000	-27.5057
43	565.4863	0.22502500	-22550.625	0.0	-232.54125	-18.4659
44	-48.3140	0.00000000	0.000	0.0	0.00000	-48.3140
45	376.8350	0.15652500	-12931.250	0.0	-160.60750	-17.2815
46	90.5300	-0.12980000	-36162.000	2511432.0	0.00000	-41.2056
47	1.8810	-0.00202800	-1560.000	0.0	0.00000	-3.9559
48	5.4030	-0.03344000	-1787.000	0.0	0.00000	-10.5608
49	0.2369	0.00000000	-970.441	0.0	0.00000	-3.0180
50	-27.8968	0.00000000	-9849.755	0.0	0.00000	-60.9330
51	-73.2913	0.00000000	-19718.070	0.0	0.00000	-139.4260
52	12.4004	0.00000000	-3934.213	0.0	0.00000	-0.7950
53	-172.1295	-0.07799300	3074.688	0.0	71.59500	-7.9134
54	-222.8500	-0.03370000	16258.000	-671106.0	80.68000	13.7198
55	106.6100	-0.14970000	-40448.000	3028977.0	0.00000	-39.6121

A primeira aproximação polinomial mostrou que a variação destes parâmetros (A e B), numa escala de temperaturas de 0 a 300°C não podia ser representada por uma função apenas. Os desvios quadráticos médios relativos aos ajustes só eram aceitáveis quando consideradas três funções diferentes para cada parâmetro. Obtivemos, assim, valores de A_0, A_1, A_2, A_3, A_4 e B_0, B_1, B_2, B_3 para as gamas de temperaturas de 0-100°C, 100-200°C e 200-300°C, que estão representados no quadro VII.

O coeficiente de actividade das espécies neutras (γ_{v_e}) é calculado através da relação,

$$\gamma_{v_e} = 10^{\sigma \bar{I}} \quad [14]$$

sendo \bar{I} a força iónica verdadeira da solução e σ igual a 0.1 (Wigley & Plummer, 1976).

A espécie $H_2CO_3^*$ representa a soma de CO_2^0 e $H_2CO_3^0$ (Stumm & Morgan, 1970) e a dependência do seu coeficiente de actividade, em relação à temperatura e força iónica, é estimada a partir da solubilidade do CO_2 em solução salina e traduz-se por:

$$\gamma_{H_2CO_3^*} = (\bar{I}/T)(a - b\bar{I}) \quad [15]$$

Harned & Davis (1943; in Wigley et al., 1976) onde T é a temperatura em °K

$$a = 33.5 - 0.109\theta + 0.0014 \theta^2 \quad [16]$$

$$b = 1.5 + 0.015 \theta - 0.004 \theta^2 \quad [17]$$

sendo θ a temperatura em °C.

A actividade da água é calculada, no HIDSPEC, pela relação com o somatório das molalidades das espécies dissolvidas, expressa pela equação de Garrels & Christ (1965),

$$\alpha_{H_2O} = 1 - 0.017 \sum m_i \quad [18]$$

sendo m_i a molalidade da espécie i.

No HIDSPEC a primeira estimacão da força iónica da solução é obtida a partir das molalidades das espécies analisadas, permitindo um primeiro cálculo dos coeficientes de actividade e subsequente derivação da concentração de todas as espécies iónicas e neutras dissolvidas. O cálculo da força iónica das outras iterações é realizado já com o somatório de todos os componentes iónicos considerados.

Quadro VII – Constantes para o cálculo de A e B da equação de Bebye-Huckel.

T°C	A ₀	A ₁	A ₂	A ₃	A ₄
0-100	0.4912713	5.790650E-04	5.596677E-06	-5.430718E+09	0
100-200	0.4711250	1.136273E-03	2.202528E-07	1.281669E-08	0
200-300	-0.2305719	1.136834E-02	-4.958261E-05	9.380374E-08	2.988036E-10

T°C	B ₀	B ₁	B ₂	B ₃
0-100	0.3247192	1.315587E-04	5.256632E-07	-9.753345E-10
100-200	0.3214435	2.064516E-04	-5.263559E-08	6.078354E-10
200-300	0.2815656	7.588135E-04	-2.583964E-06	4.440117E-09

3. 5. ESPECIAÇÃO

3. 5.1. UNIDADES DE CONCENTRAÇÃO

No programa prevê-se a utilização de molaridades ou molalidades no cálculo dos equilíbrios, sendo estas últimas recomendadas para o caso de águas muito mineralizadas.

A transformação dos dados em mg/l para moles/kg de água pura é obtida através de um factor de conversão f, dado pela seguinte expressão (Stuyfzand,1989),

$$f = [PM (1 - TSD) \rho]^{-1} \cdot 10^{-3} \quad [19]$$

onde PM é o peso molecular da espécie; ρ a densidade da água; e TSD o total de sólidos dissolvidos (kg/kg), aqui considerado como idêntico ao resíduo seco da solução. Se o valor da densidade da água estiver ausente dos dados de entrada, ele é calculado através da seguinte expressão

$$\rho = 1 + 0.805 \text{ TSD} - 6.5 \times 10^{-6} (T - 4 + 220 \text{ TSD})^2 \text{ (ibidern)} \quad [20]$$

3.5.2 TÉCNICAS DE PROGRAMAÇÃO

Como já referimos, os cálculos de especiação são realizados com a ajuda do método numérico de fraccionação continuada. Como exemplo mostra-se a determinação dos equilíbrios das espécies de potássio, K^+ , KSO_4^- e KCl° . As respectivas equações de acção e balanço de massas são rearranjadas de forma a representarem a seguinte fracção contínua,

$$m_{K^+} = m_{K^+}^T / \left[1 + \left(\frac{K_{KSO_4} \times a_{SO_4^{2-}}}{\gamma_{KSO_4}} + \frac{K_{KCl^0} \times a_{Cl^-}}{\gamma_{KCl^0}} \right) \times \gamma_{K^+} \right] \quad [21]$$

Programar esta expressão é de resolução bastante fácil, no entanto, para outros elementos que tendem a formar um número maior de complexos aquosos a tarefa torna-se mais difícil, assim para facilitar, optamos por calcular previamente as diversas parcelas do denominador, com a ajuda de variáveis ponteiro, que permitem fazer a correspondência entre os diferentes parâmetros que entrem no cálculo.

3.5.3. IÕES BICARBONATO E CARBONATO

A determinação analítica das espécies carbonatadas é efectuada pela análise da Alcalinidade de uma solução.

Por definição a Alcalinidade é o poder de uma água neutralizar ácidos. De um modo geral, os iões mais importantes neste fenómeno são o bicarbonato e o carbonato, pelo que, muitas vezes a Alcalinidade é considerada apenas como a soma destes dois componentes. No entanto, a sua determinação laboratorial é efectuada juntando-se um ácido à solução e a resposta de neutralidade a esse ácido é dada por todos os iões e complexos que possuem um certo carácter alcalino.

No HIDSPEC a Alcalinidade (Alc) é considerada como o somatório das seguintes espécies,

$$\begin{aligned} Alc = & m_{HCO_3^-} + m_{CaHCO_3^+} + m_{MgHCO_3^+} + m_{NaHCO_3^0} + m_{CaOH^+} + m_{MgOH^+} + \\ & + m_{OH^-} + 2 (m_{CO_3^{2-}} + m_{CaCO_3^0} + m_{MgCO_3^0} + m_{NaCO_3^-} + m_{Na_2CO_3^0}) - \\ & - m_{H^+} - m_{HSO_4^-} - m_{H_4SiO_4^0} - m_{HF^0} - m_{HCl^0} \end{aligned} \quad [22]$$

A especiação do ião bicarbonato é assim estimada tendo em atenção uma Alcalinidade carbonatada (Alc*) determinada pela expressão

$$Alc^* = Alc - m_{OH^-} - m_{CaOH^+} - m_{MgOH^+} + m_{H^+} + m_{HSO_4^-} + m_{H_4SiO_4^0} + m_{HF^0} + m_{HCl^0} \quad [23]$$

3.5.4. ESPÉCIES SULFÚREAS

A determinação do estado de equilíbrio das espécies sulfúreas no HIDSPEC é realizada a partir do valor analítico da sulfuração total.

Em termos teóricos, a sulfuração total corresponde ao somatório de todas as formas simples e complexas (polissulfuretos) em que o ião S^{2-} se pode apresentar numa água natural, correspondendo a seguinte expressão

$$m_{S^{2-}}^T = \sum m_{S_n S^{2-}} \sum m_{HS_n S^{2-}} + \sum m_{H_2 S_n S} + \dots + m_{H_2 S^0} + m_{HS^-} + m_{S^{2-}} \quad [24]$$

onde m corresponde às molalidades das espécies, e n a um número variável de átomos de enxofre.

Presume-se que os polissulfuretos se formam por oxidação do H_2S^0 . Ambos, oxigénio dissolvido (Chem et al., 1972; in Shea & Helz, 1988) e particularmente $Fe(OH)_3$ (Pyzic & Sommer, 1981), realizam a oxidação desse complexo a enxofre a valência zero o qual, a pH neutro ou alcalino, se combina com o H_2S^0 adicional para formar polissulfuretos. Estes, por sua vez, não são estáveis e transformam-se em HS^- e S_2O_3 (Shea & Helz, 1988). No entanto, a cinética da reacção é extremamente lenta a 25 °C (Giggenbach, 1974b; in Shea & Helz, 1988), pelo que no HIDSPEC não se consideram as espécies instáveis de polissulfuretos e a especiação do enxofre é feita tendo em conta apenas as formas reduzidas S^{2-} , HS^- , H_2S^0 e enxofre oxidado, sob a forma de sulfatos (SO_4^{2-} , HSO_4^- e $H_2SO_4^0$). Admite-se assim, que as reacções tendem a ser completas, não deixando produtos intermédios como sejam o tiosulfato e o enxofre elementar.

3. 5. 5. POTENCIAL REDOX

O conhecimento do potencial redox de uma solução é fundamental para a estimação do equilíbrio das espécies que podem apresentar vários estádios de valência, nomeadamente o equilíbrio entre Fe^{2+} e Fe^{3+} .

Em sistemas hidroquímicos, que envolvem fenómenos de oxirredução, o potencial redox, se não foi medido experimentalmente, pode ser estimado através do mesmo algoritmo de resolução utilizado na especiação. No HIDSPEC o Eh é determinado através do equilíbrio dos pares sulfureto/sulfato, amónio/nitrato, oxigénio/água.

A escolha do método para o cálculo do potencial redox pode ser efectuada no início do programa, caso contrário, o par redox sulfureto/sulfato é utilizado como primeira alternativa de estimação do potencial redox. A equação que permite o cálculo do pE é dada por,

$$pE = \left(\log K_{SO_4^{2-}/H_2S} - \log a_{H_2S^0} - 4 \log a_{H_2O} + \log a_{SO_4^{2-}} - 10pH \right) / 8 \quad [25]$$

Quando o utilizador o pretende ou as águas não contêm sulfureto detectável, o programa passa a calcular o Eh considerando a equação redox entre o amónio e o nitrato, representada por;

$$pE = \left(\log K_{NH_4^+/NO_3^-} - 3 \log a_{H_2O} - \log a_{NH_4^+} + \log a_{NO_3^-} - 10pH \right) / 8 \quad [26]$$

Quando a existência de dados sobre o oxigénio dissolvido, o valor do pE é estimado com base na expressão,

$$pE = -\log K_{O_2^0/H_2O} - 0.5 \log a_{H_2O} - pH + 0.25 \log a_{O_2^0} \quad [27]$$

Quando da ausência de dados do oxigénio dissolvido e de todos os pares redox referidos, admite-se que todo o ferro analisado se encontra sobre a forma bivalente. Esta parece ser a aproximação mais válida, na medida em que a temperaturas inferiores ao ponto de ebulição ($T < 100^\circ C$) as espécies Fe^{2+} e $FeOH^+$ parecem ser as dominantes (Gunnlangsson & Arnorsson, 1982; in Arnorsson et al., 1982).

Deve-se sublinhar que os valores de Eh, obtidos a partir do equilíbrio entre os diferentes pares redox, quase sempre diferem, por vezes muito, dos valores medidos. Esta divergência, foi já referida por diversos autores (Hem, 1985, Cherry et al., 1989, Barcelona et al., 1979). Por este motivo, alguns autores consideram mais representativos os valores de Eh calculados a partir de pares redox determinados analiticamente.

3.6. ÍNDICES DE SATURAÇÃO

O equilíbrio de uma solução com determinada fase sólida pode ser caracterizado pelo seu índice de saturação. Para um sólido de fórmula B_bD_d , que por dissolução dá origem a b iões B^+ e d iões D^- , a expressão de acção de massas será representada por,

$$K_s = \frac{a_{B^+}^b \times a_{D^-}^d}{a_{B_bD_d}} \quad [28]$$

em que $a_{B_bD_d}$ representa a actividade do sólido; a_{B^+} e a_{D^-} as actividades dos iões representantes da dissolução; K_s a constante de equilíbrio da reacção.

A actividade dos minerais que exibem uma percentagem inferior a 5 ou 10 de solução sólida (Helgesson et al., 1970) pode usualmente ser considerada como igual a 1, sem contudo introduzirmos erros significativos nos cálculos. Assim, a expressão da constante de equilíbrio virá,

$$K_s = a_{B^+}^b \times a_{D^-}^d \quad [29]$$

Considerando Q como o quociente de reacção, definido pelo produto das actividades das espécies dissolvidas, e que permite conhecer o estado dessa reacção num determinado momento, o índice de saturação (IS) de qualquer fase sólida será dado pela relação entre o quociente de reacção e a constante de equilíbrio.

$$IS = Q / K_s \quad [30]$$

Considera-se uma água em equilíbrio com um mineral quando o respectivo índice de saturação está próximo da unidade. Se o índice é maior do que 1, Q é superior à constante de dissolução, encontrando-se a água sobressaturada em relação ao mineral; se o índice é inferior a esse valor, o quociente de reacção ainda não atingiu o estado de equilíbrio e a solução encontra-se subsaturada, tendendo a haver dissolução do mineral.

Alguns minerais possuem constantes de equilíbrio muito pequenas, da ordem de 10^{-40} , facto que dificulta o cálculo dos seus índices de saturação. Assim o HIDSPEC calcula os índices de saturação em função dos logaritmos das actividades, e o estado de equilíbrio de uma determinada fase sólida j é obtida através de,

$$\log IS_j = \sum_{i=1}^k b_{ij} \log a_i - \log K_s \quad [31]$$

onde b_{ij} são os coeficientes estequiométricos da espécie dissolvida i na fase sólida j.

As grandezas que intervêm no cálculo dos índices de saturação contêm imprecisões quer analíticas, quer do ponto de vista termodinâmico, tornando necessário o estabelecimento do intervalo de variação $[-0.1, 0.11]$, dentro do qual se considera o estado de equilíbrio. Assim, para $\log IS > 0.1$ estamos perante uma água sobressaturada; se o $\log IS < -0.1$ a solução está subsaturada em relação ao mineral. O intervalo acima referido foi proposto inicialmente por Langmuir (1971) para a calcite, mas tem sido adoptada por outros autores para todos os minerais.

3 7. SAÍDA DOS RESULTADOS

O programa HIDSPEC tem uma saída de resultados para o monitor e outra para a impressora, além da possibilidade de gravação de um ficheiro.

A impressão dos resultados de especiação e cálculo de equilíbrios entre a água e as fases sólidas ocupa mais ou menos duas páginas de tamanho A4. A sua extensão varia directamente com o número de componentes analisados na água.

A saída de resultados começa pela apresentação do registo da análise físico-química da água, após a qual se apresentam os resultados da especiação e os índices de saturação determinados.

As concentrações dos catiões e aniões, resultantes da especiação, são expressas em unidades de ppm, epm e percentagem, enquanto que o valor de sílica é apresentado apenas em ppm e corresponde à espécie $H_4SiO_4^0$ embora esteja representada como SiO_2 .

Os iões menores e complexos são impressos pela sua ordem de posição no vector das espécies. Devido às suas pequenas concentrações são apresentados em micromoles.

O programa imprime a força iónica (I) considerada como a verdadeira da solução e o número de iterações que foram necessárias para a convergência do método de resolução numérica.

A partir das concentrações dos gases dissolvidos, CO₂, O₂ e H₂S o programa calcula e imprime a pressão parcial dos mesmos, em atmosferas.

As relações entre os iões dissolvidos numa água dependem da interacção água/rocha e da acção de fenómenos modificadores. Podem-se estabelecer muitas relações, cuja utilidade é função do problema a estudar, designadas por índices hidrogeoquímicos, com o objectivo de evidenciar a importância relativa daqueles processos.

O HIDSPEC após a especiação calcula alguns desses índices rMg/rCa , rK/rNa , rNa/rCa , $rNa/r(Ca+Mg)$, $rCl/rHCO_3$, rSO_4/rCl , ITB, SAR, Kr, ERB.

Os índices de saturação são expressos em logaritmos e o HIDSPEC imprime só as fases sólidas cujos índices são superiores a -15.

O ficheiro de resultados é gravado sob a forma matricial, com as diversas análises tratadas por linhas, e os valores obtidos na especiação e cálculo de equilíbrios água/Mineral em colunas, facilitando a sua utilização para outro tipo de tratamento automático dos resultados.

BIBLIOGRAFIA

ARNORSSON, S.; SIGURDSSON, S.; SVAVARSSON, H. (1982) - The chemistry of geothermal waters in Iceland. I. Calculation of aqueous speciation from 0 to 370 °C. *Geochim. et Cosmochim. Acta*, Vol 46; 1513-1532.

BARCELONA, M. J., HOLM, T. R., SCHOCK, M. R. and GEORGE, G. H. (1989) - Spatial and temporal gradients in aquifer oxidation-reduction conditions. *Water Resour. Res.*, Vol. 25 (5); 991-1003.

CARVALHO, M. R. (1989) - HIDSPEC, um programa de especiação e cálculo de equilíbrios água/rocha. Aplicações. Dissertação para obtenção do grau de Mestre, Fac. Ciências de Lisboa, Lisboa; 238 pp.

CHERRY, J. A., SHAIKH, A. U., TALLMAN, D. E. and NICHOLSON, R. V. (1979) - Arsenic species as an indicator of redox conditions in groundwater. *Journ. of Hydrology*, Vol. 43; 373-392.

GARRELS, R. M. and THOMPSON, M. E. (1982) - A chemical model for seawater at 25 °C and one atmosphere total pressure. *Americ. Jour. Science*, Vol. 260; 57-66.

GARRELS, R. M. and CHRIST, C. M. (1965)- *Solutions, Minerals and Equilibria*. Harper & Row Ed., New York; 450 pp.

HELGESSION, H. C. (1969) - Thermodynamics of hydrothermal systems at elevated temperatures and pressures. *Americ. Jour. Science*, Vol. 267; 729-804.

HELGESSION, H. C., BROWN, T. H., NIGRINI, A. (1970) - Calculation of mass transfer in geochemical processes involving aqueous solutions. *Geochim. et Cosmochim. Acta*, Vol. 34; 569-592.

HELGESSION, H. C., KIRKHAM, D. H., FLOWERS, G. C. (1981) - Theoretical prediction of the thermodynamic behavior of aqueous electrolytes at high pressures and temperatures. IV. Calculation of activity coefficients, osmotic coefficients, and apparent molal properties to 600 °C and 5 KB. *Americ. Jour. Science*, Vol. 281; 1249-1516.

HEM, J. D. (1985) - Study and interpretation of the chemical characteristics of natural waters. U. S. Geolog. Survey Water-Supply Paper, Vol. 2254; 63 pp.

HOLM, T. R., EISENREICH, H. L., HOLM, N. L. (1987) - Groundwater geochemistry of short-term aquifer thermal energy storage test cycles. Water Resour. Res., Vol. 23; 1005-1019.

KHARAKA, Y. K. and BARNES, I. (1973) - SOLMNEQ: solution mineral equilibrium computations. U. S. Geol. Survey Report USGS-WRD-73-002.

LANGMUIR, D. (1971) - The geochemistry of some carbonate ground water in Central Pennsylvania. Geochim. et Cosmochim. Acta, Vol. 35; 1023-1045.

MOREL, F. and MORGAN, J. J. (1972) - A numerical method for computation equilibria in aqueous systems. Environ. Sci. Tech., Vol. 6; 58-67.

NORDSTROM, D. K. and JENNE, E. A. (1977) - Fluorite solubility equilibria in selected geothermal waters. Geochim. et Cosmochim. Acta, Vol. 41; 175-188.

NORDSTROM, D. K. and MUÑOZ, J. L. (1986) - Geochemical Thermodynamics. Blackwell Scientific Public., Palo Alto, California, E. U. A.; 477 PP.

PERLINGER, J. A., ALMENDINGER, J. E., URBAN, N. R. and EISENREICH, S. J. (1987) - Groundwater geochemistry of aquifer thermal energy storage: Long-term test cycle. Water Resources Research, Vol. 23, n° 12; 2215-2226.

PLUMMER, L. N., JONES, B. F. and TRUESDELL, A. H. (1976) - WATEQF- A FORTRAN IV version of WATEQ, a computer program for calculating chemical equilibrium of natural waters. U. S. Geological Survey, Water Resources Investigation, 76-13; 70 pp.

PLUMMER, L. N. and BUSENBERG, E. (1982) - The solubilities of calcite, aragonite and vaterite in CO₂-H₂O solutions between 0 and 90 °C, and a evaluation of the aqueous model for the system CaCO₃-CO₂-H₂O. Geochim. et Cosmochim. Acta, Vol. 46; 1011-1040.

PYZIK, A. J. and SOMMER, S. E. (1981) - Sedimentary iron monosulfides: kinetics and mechanism of formation. Geochim. et Cosmochim. Acta, Vol. 45; 687-698.

SHEA, D. and HELZ, G. R. (1988) - The solubility of copper in sulfidic waters. Sulfide and polysulfide complexes in equilibrium with covellite. Geochim. et Cosmochim. Acta, Vol. 52; 1815-1825.

STUMM, W. and MORGAN, J. J. (1970) - Aquatic Chemistry. Ed. John Wiley & Sons, New York; 583 pp.

STUYFZAND, P. J. (1989) - An accurate, relatively simple calculation of the saturation index of calcite for fresh to salt water. Journal of Hydrology, Vol. 105; 95-107.

TRUESDELL, A. H. and JONES, B. F. (1974) - WATEQ- A computer program for calculating chemical equilibria of natural waters. U. S. Geol. Survey Journ. Research, Vol. 2; 233-248.

WIGLEY, T. M. L. and PLUMMER, L. N. (1976) - Mixing of carbonate waters. Geochim. et Cosmochim. Acta, Vol. 40, 989-995.