

Almeida, C. e Catarina Silva (1990)

MISOLEQ - Um programa para simulação de processos reactivos envolvendo minerais, gases e água

Geolis, revista da Secção de Geologia Ec. e Aplicada, vol. IV(1,2), p. 217-227.

MISOLEQ- UM PROGRAMA PARA SIMULAÇÃO DE PROCESSOS REACTIVOS ENVOLVENDO MINERAIS GASES E ÁGUA

Almeida, Carlos e Silva, Catarina¹

RESUMO

A simulação, em computador, dos processos reactivos que resultam das interacções entre os minerais das rochas, os gases, e a água, é uma metodologia poderosa, pois permite uma compreensão aprofundada dos mesmos, já que torna possível a reprodução de sequências reactivas difíceis de obter de outra forma. O programa MISOLEQ insere-se naquela perspectiva pois é um modelo que permite simular os referidos processos.

A essência do método utilizado consiste em linearizar as equações de acção de massas e resolver um sistema de equações lineares que inclui as que resultam da referida linearização mais as equações de balanço de massas necessárias à definição do problema.

O MISOLEQ está elaborado de modo interactivo, o que permite uma utilização fácil. Uma característica importante do programa é a inclusão de uma base de dados que permite ler directamente as constantes de equilíbrio para 53 reacções de formação de complexos ou de oxidação-redução e de 60 reacções de dissolução de minerais.

ABSTRACT

The hydrogeochemical modelling is an important methodology that permits a deeper insight of the processes resulting from the interactions between rock, gases and water. In this paper, MISOLEQ a program designed to model hydrogeochemical reactions, is described.

In that program the mass action equations are linearized and the system containing the resulting equations and mass balance equations required to set the problem is solved iteratively.

The program was designed for an interactive using and includes a data base with equilibrium constants for 53 reactions of complex forming and oxidation-reduction and 60 constants for mineral dissolution reactions.

¹Departamento de Geologia da FCUL
Centro de Geologia da Universidade de Lisboa (INIC)

INTRODUÇÃO

Grande parte dos processos hidrogeoquímicos resultam das reacções numa fase aquosa com os minerais das rochas por onde circula. A simulação em computador desses processos reactivos é uma metodologia poderosa, pois permite uma compreensão aprofundada dos mesmos, já que torna possível a reprodução de sequências reactivas difíceis de obter de outra forma.

Neste tipo de simulações é possível incluir um conjunto de factores que influenciam a evolução química de uma água como sejam a dissolução e precipitação de minerais, a acção que estes dois fenómenos têm sobre o comportamento posterior da água em relação à rocha, quer aumentando a sua agressividade devido ao aumento da força iónica, formação de pares de iões, etc., quer produzindo incrustações devido, fundamentalmente, à introdução de iões comuns.

O passo decisivo na elaboração de modelos deste tipo foi a publicação de modelos capazes de fazer a especificação, ou seja, a distribuição dos componentes analisados pelas várias espécies dissolvidas (iões livres, pares de iões e complexos).

As ideias base do método de cálculo estão expressas no trabalho, já clássico, de Garrels & Thompson (1962). Sobretudo na época de 70 foram publicados diversos trabalhos desenvolvendo aqueles métodos: Truesdell & Jones (1974), Plummer *et al.* (1976), Kharaka & Barnes (1973), Morel & Morgan (1972), Wigley (1977), etc. O modelo HIDSPEC (Carvalho, 1989; Carvalho & Almeida, 1989) inclui-se, ainda, dentro daquele tipo de modelos.

Os modelos capazes de simular as interacções entre a água e os minerais das rochas desenvolveram-se sobretudo nas décadas de 70 e 80 embora o trabalho fundamental seja anterior (Helgeson, 1968). Filiam-se neste tipo os modelos PATHI (Helgeson *et al.*, 1970), MIX (Plummer *et al.*, 1975), EQ3/6, (Wolery, 1979), PHREEQE (Parkhurst *et al.*, 1980).

No contexto dos aquíferos carbonatados podem referir-se os modelos de Wigley & Plummer (1976) e de Almeida (1987), programa MISKOR, que permitem simular a corrosão por mistura.

FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

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

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

onde:

K_j = constante de equilíbrio para a reacção j;

ν_{ij} = coeficiente estequiométrico da espécie i na reacção j (positivo para os produtos da reacção, negativo para os reagentes);

a_i = actividade da espécie i na solução.

As actividades das espécies dissolvidas relacionam-se com as respectivas concentrações (molalidades) através da equação:

$$a_i = m_i \gamma_i \quad [2]$$

onde:

m_i = molalidade da espécie i;

γ_i = coeficiente de actividade da espécie i.

Para soluções pouco concentradas, como é geralmente o caso da maioria das águas naturais, podemos calcular o coeficiente de actividade recorrendo à equação de Debye-Huckell (Stumm & Morgan, 1981):

$$\log \gamma_i = \frac{-Az_i^2 \bar{I}^{-1/2}}{1 + a_i \bar{B} \bar{I}^{-1/2}} + b \bar{I} \quad [3]$$

onde:

Z_i = carga do ião i;

\bar{a} , \bar{b} são parâmetros característicos de cada ião;

A, B são constantes dependentes da temperatura.

A força iónica da solução, \bar{I} , é dada pela expressão:

$$\bar{I} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n z_i^2 m_i \quad [4]$$

Para calcular as constantes A, B em função da temperatura recorreu-se a uma aproximação polinomial (Carvalho, 1989).

Para as espécies neutras usou-se a expressão:

$$\log \gamma = \sigma \bar{I} \text{ com } \sigma = 0.1 \text{ (Helgeson, 1969)}$$

Para o ácido carbónico usou-se a equação

$$\log \gamma_{\text{H}_2\text{CO}_3} = (I/T) \cdot (a - bI) \text{ (Wigley \& Plummer, 1976)}$$

onde:

T = temperatura em °K

$$a = 33.5 - 0.109\theta + 0.0014\theta^2$$

$$b = 1.5 + 0.015\theta - 0.0044\theta^2$$

θ = temperatura em °C

Para calcular a constante de equilíbrio para cada reacção recorre-se a dados de termodinâmica (variação da energia livre posta em jogo na reacção) ou a dados de solubilidade, para o caso de alguns minerais.

A relação entre a constante de equilíbrio e a variação de energia livre é dada por:

$$\Delta G_r^0 = -RT \ln K \quad [5]$$

onde:

ΔG_r^0 = variação de energia livre padrão de reacção;

R = constante dos gases

($R = 1.987 \times 10^{-3} \text{ kcal } ^\circ\text{K}^{-1}\text{mol}^{-1}$);

T = temperatura em °K

A variação da energia livre padrão da reacção é obtida a partir da expressão:

$$\Delta G_{r,j}^0 = \sum_{i=1}^m \nu_{ij} \Delta G_{f,i}^0 \quad [6]$$

em que $\Delta G_{f,i}^0$ é a variação da energia livre padrão de formação da espécie i e ν_{ij} tem o significado já referido anteriormente.

Para calcular, a constante de equilíbrio para uma dada temperatura T(°K) recorre-se a aproximações polinomiais do tipo:

$$\log K(T) = A + BT + C/T + D/T^2 + E \cdot \log(T) \quad [7]$$

Os coeficientes que figuram no polinómio foram obtidos por regressão, usando um conjunto de pares de valores de log K, T, obtidos na bibliografia ou calculados através da equação:

$$\log K(T) = \log K(T_r) - \frac{\Delta H_r^0(T_r)}{2.303R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_r} \right) - \frac{1}{2.303RT} \int_{T_r}^T C_{p,r}^0(T) dT + \frac{1}{2.303RT} \int_{T_r}^T C_{p,r}^0(T) d \ln T \quad [8]$$

ou outras equivalentes (Carvalho, 1989; Helgeson, 1969).

FUNDAMENTAÇÃO DO MÉTODO

O programa MISOLEQ baseia-se, fundamentalmente, no método descrito por Franz *et al.* (1981). No entanto, foram introduzidas algumas alterações importantes: assim, além do programa estar elaborado de modo interactivo, o que permite uma utilização fácil, nele as equações de equilíbrio são calculadas usando actividades, ao contrário do programa descrito pelos referidos autores que usa concentrações. Outra característica importante do programa é a inclusão de uma base de dados que permite ler directamente as constantes de equilíbrio para 53 reacções de formação de complexos ou de oxidação-redução e de 60 reacções de dissolução de minerais.

A essência do método utilizado consiste em linearizar as equações de acção de massas e resolver um sistema de equações lineares que inclui as que resultam da referida linearização mais as equações de balanço de massas necessárias à definição do problema.

Para melhor explanação do método considere-se em primeiro lugar, que ambos os tipos de equações podem ser expandidos numa série de Taylor, desenvolvida em torno de um ponto x^0 e truncada a partir da segunda derivada:

$$f(x) = f(x^0) + \frac{df(x^0)}{dx} \Delta x \quad [9]$$

onde $\Delta x = x^0 - x$

Considerando, em primeiro lugar, as equações de acção de massas, expressas na forma logarítmica:

$$\log K_j = \sum_{i=1}^n \nu_{ij} \log a_i =$$

$$= \sum_{i=1}^n \nu_{ij} \log m_i + \sum_{i=1}^n \nu_{ij} \log \gamma_i$$

e desenvolvendo em série de Taylor em torno de uma primeira estimativa m_i^0 , das concentrações de cada espécie, obtém-se:

$$\log K_j = \sum_{i=1}^n \nu_{ij} \log m_i^0 + \sum_{i=1}^n \nu_{ij} \log \gamma_i^0 + \left[\sum_{i=1}^n \nu_{ij} Z_i^2 \left(\frac{Az_i^2}{4\sqrt{I}(1 + \hat{a}_i B \sqrt{I})} + b/2 \right) + \sum_{i=1}^n \frac{\nu_{ij}}{m_i^0} \right] \Delta m_i \quad [10]$$

Por outro lado, as equações de balanço de massa podem ser expressas na forma:

$$m_p = \sum_{i=1}^n \nu_{ij} m_i \quad [11]$$

onde m_p é a concentração total do elemento p na solução.

A expansão da equação [11] em torno das estimativas iniciais m_i^0 , conduz à expressão:

$$m_p = \sum_{i=1}^n \nu_{ij} m_i^0 + \sum_{i=1}^n \nu_{ij} \Delta m_i \quad [12]$$

A solução de um dado problema consiste em calcular as concentrações de n espécies (as que são consideradas para cada caso) que satisfazem as equações de acção de massas e de balanço.

Para tal necessitamos de n equações. Suponhamos que são k as equações de acção de massas (equações relativas à formação de complexos, dissolução de minerais, etc.), neste caso necessitamos de n-k equações

de balanço, sendo uma delas obrigatoriamente, a equação de balanço de cargas que garante a electroneutralidade da solução.

Rearranjando as equações (10) e (12) de forma a separar as grandezas conhecidas das incógnitas, obtém-se um sistema onde as k primeiras linhas dizem respeito às equações de acção de massas e as n-k linhas seguintes às equações de balanço. Este sistema pode ser escrito sob a forma de uma equação matricial:

$$\Gamma \times \beta = \lambda$$

onde:

$$\Gamma = \begin{pmatrix} \frac{v_{11}}{m_1^0} + v_{11}Z_1^2(\psi Z_1^2 + \frac{b}{2}) & \frac{v_{12}}{m_2^0} + v_{12}Z_2^2(\psi Z_2^2 + \frac{b}{2}) \dots & \frac{v_{1n}}{m_n^0} + v_{1n}Z_n^2(\psi Z_n^2 + \frac{b}{2}) \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \frac{v_{k1}}{m_1^0} + v_{k1}Z_1^2(\psi Z_1^2 + \frac{b}{2}) & \dots & \\ \vdots & & \\ \frac{v_{p1}}{m_1^0} & \frac{v_{p2}}{m_2^0} \dots & \\ & & \\ \frac{v_{n1}}{m_1^0} & & \end{pmatrix}$$

$$\psi = \frac{A}{4\sqrt{I}(1+B\sqrt{I})},$$

$$B = [\Delta m_1 \quad \Delta m_2 \quad \dots \quad \Delta m_n]^T e$$

Assim, dado o vector λ , calculado usando as estimativas iniciais, pode-se obter o vector β , com as correcções, através da operação:

$$\beta = \Gamma^{-1} \lambda$$

O vector β é usado para corrigir as estimativas iniciais por um processo iterativo:

$$m_i^k = m_i^{k-1} + \Delta m_i$$

onde k é a ordem da iteração.

$$\lambda = \begin{pmatrix} \log K_1 - \sum_{i=1}^n \nu_{i1} (\log m_i^o + \log \gamma_i^o) \\ \log K_2 - \sum_{i=1}^n \nu_{i2} (\log m_i^o + \log \gamma_i^o) \\ \vdots \\ \log K_k - \sum_{i=1}^n \nu_{ik} (\log m_i^o + \log \gamma_i^o) \\ m_p - \sum_{i=1}^n \nu_{pi} m_i^o \\ \vdots \\ m_n - \sum_{i=1}^n \nu_{ni} m_i^o \end{pmatrix}$$

PREPARAÇÃO DOS DADOS

A entrada de dados no MISOLEQ faz-se através de um ficheiro construído usando outro programa, o FICMIS. Para preparar o ficheiro de dados que descreve a situação a simular, em termos de equações de equilíbrio e de balanço, é necessário efectuar os seguintes passos:

- definir as espécies em solução, incluindo complexos e gases dissolvidos;
- escolher nas listas de reacções de formação de complexos, e de dissolução de minerais, as reacções com interesse;
- escrever em primeiro lugar as reacções de formação de complexos ou de dissociação, colocando na coluna de cada espécie o respectivo coeficiente estequiométrico, afectado do sinal (+) para os produtos e do sinal (-) para os reagentes. Para as espécies não envolvidas o coeficiente é nulo;
- escrever as reacções de dissolução dos minerais de forma semelhante à das reacções anteriores;
- escrever as equações de balanço. Para o balanço de cargas escrever na coluna correspondente a cada espécie a respectiva valência (+ ou -) e na coluna do termo independente zero ou outro valor se não incluirmos todas as espécies analisadas.

A base de dados usada é comum à do programa HIDSPEC pelo que todas as informações necessárias constam dos Quadros III, IV e V do trabalho de Carvalho & Almeida (1989).

Para realizar uma simulação, o programa começa por ler a matriz de dados, construída de acordo com os

passos referidos anteriormente (ver exemplos). Seguidamente o programa pede ao utilizador os nomes das espécies que participam no sistema de equações (ex. Ca, HCO₃, etc.), o número correspondente ao respectivo coeficiente de actividade (Quadro I) e primeiras estimativas das concentrações. Em todas as simulações efectuadas não se observaram problemas de convergência mesmo para estimativas iniciais muito afastadas dos valores finais, embora, como é óbvio, estimativas próximas dos valores verdadeiros permitam concluir os cálculos com um menor número de iterações.

Simulação de processos redox

Devido às suas características especiais a modelação de processos redox necessita de uma metodologia própria.

Têm sido propostas várias maneiras de abordar este tema, as quais podem ser agrupadas da seguinte forma (Liu & Narasimhan, 1989).

(1) Métodos que implicam a conservação de electrões; (2) métodos que consideram uma actividade electrónica hipotética; (3) métodos que consideram a fugacidade do oxigénio; (4) métodos que consideram pares redox e (5) métodos que utilizam dados de cinética.

Os métodos referidos em primeiro lugar foram desenvolvidos por Thorstenson (Parkhurst et al. 1980) e baseiam-se no princípio da conservação de electrões, o que significa que os electrões não podem ser criados nem destruídos através de reacções químicas. Assim, se uma reacção redox envolve perda de um electrão por oxidação, simultaneamente deve existir uma outra

Quadro I – Posição das espécies aquosas nos vectores das espécies, molalidades, actividades e coeficientes de actividade.

Espécie	ESP(I)	M(I)	A(I)	G(I)		ESP(I)	M(I)	A(I)	G(I)
H ⁺		1	1	1	CaSO ₄ ⁰		33		3
OH ⁻		2	2	2	MgSO ₄ ⁰		34		3
H ₂ O		3	3		MgF ⁺		35		21
Ca ²⁺	4	4	4	4	NaSO ₄ ⁻		36		14
Mg ²⁺	5	5	5	5	NaCl ⁰		37		3
Na ⁺	6	6	6	6	KSO ₄ ⁻		38		14
K ⁺	7	7	7	7	AlOH ²⁺		39		13
Al ³⁺	8	8	8	8	Al(OH) ₄ ⁻		40	31	21
Fe ²⁺		9	9	9	AlSO ₄ ⁺		41		21
Fe ³⁺	10	10	10	8	AlF ²⁺		42		13
Li ⁺	11	11	11	11	FeOH ⁺		43		10
NH ₄ ⁺	12	12	12	12	FeSO ₄ ⁰		44		3
CO ₃ ²⁻		13	13	13	FeCl ⁺		45		22
HCO ₃ ⁻	14	14	14	14	FeOH ²⁺		46		17
SO ₄ ²⁻	15	15	15	15	FeSO ₄ ⁺		47		10
Cl ⁻	16	16	16	16	FeCl ²⁺		48		17
F ⁻	17	17	2	2	H ₃ SiO ₄ ⁻		49		22
NO ₃ ⁻	18	18	18	18	H ₂ SiO ₄ ²⁻		50		13
SiO ₂	19	19	19	3	LiSO ₄ ⁻		51		10
CaOH ⁺		20		11	LiOH ⁰		52		3
MgOH ⁺		21		20	NH ₄ OH ⁰		53		3
HSO ₄ ⁻		22		21	NH ₄ SO ₄ ⁻		54		10
HF ⁰		23		3	KCl ⁰		55		3
HCl ⁰		24		3	CO ₂ ⁰	20			
H ₄ SiO ₄ ⁰		25	30	3	H ₂ CO ₃ [*]		57		19
CaHCO ₃ ⁺		26		11	Na ₂ SO ₄ ⁰		58		3
MgHCO ₃ ⁺		27		22	Fe(OH) ₄ ⁻		59	42	14
NaHCO ₃ ⁰		28		3	H ₂ S ⁰		60	29	3
CaCO ₃ ⁰		29		3	HS ⁻		61	28	2
MgCO ₃ ⁰		30		3	S ²⁻		62	27	17
NaCO ₃ ⁻		31		14	O ₂ ⁰		63	26	3
Na ₂ CO ₃ ⁰		32		3	e ⁻			32	

reação que envolva ganho de um electrão por redução. Assim, se nenhum electrão é adicionado ou subtraído ao sistema aquoso, o somatório do estado redox da solução permanecerá constante.

Ainda segundo este autor, o estado redox, RS, de uma solução é definido por

$$RS = \sum_{i=1}^I v_i m_i$$

onde I é o número total de espécies em solução, m_i é a molalidade das i espécies em solução e v_i é a "valência operacional" que é atribuída às espécies.

De acordo com PLUMMER *et al.* (1983) a convenção para quantificar a transferência de electrões é a seguinte:

- 1) usar a valência elementar formal para espécies aquosas redox;
- 2) usar o somatório das valências formais de espécies redox que se associam para formar complexos redox;
- 3) usar zero para espécies não redox;
- 4) atribuir zero à valência de H e O em espécies aquosas;
- 5) usar zero para H^+ e OH^- ;
- 6) usar -2 para $H_2^{0(aq)}$ e +4 para $O_2^{0(aq)}$.

Define-se espécie redox como uma espécie de um elemento particular que pode ocorrer em mais do que um estado de oxidação, num sistema aquoso. A valência operacional de minerais (up) calcula-se de maneira similar à valência operacional de espécies aquosas (v_i). Na tabela 1 apresenta-se uma listagem de valores de v_i para espécies seleccionadas e de up para minerais seleccionados.

Pela adição desta equação de conservação o potencial redox efectivo do sistema pode ser determinado pela adição dos estados redox do sistema às quantidades de reagentes adicionados ou removidos ao mesmo.

Os métodos, referidos em segundo lugar, consideram uma actividade electrónica hipotética como componente aquoso ou espécie mestra, apesar de ela não existir na solução aquosa. Para componentes multivalentes, a espécie mestra é aquela que apresentar o mais alto estado de oxidação. A redução para um estado de oxidação mais baixo é descrita por semi-reações nas quais a espécie de valência mais alta reage com electrões hipotéticos para formar espécies de valência mais baixa.

Os métodos que envolvem a fugacidade do oxigénio necessitam da sua especificação como parâmetro redox no sistema. A equação de balanço de massas para este elemento fornece uma equação adicional, a ser resolvida por especiação química através de equações envolvendo reações redox.

Os métodos que consideram pares redox tratam-nos como duas espécies mestras independentes que conduzem a duas equações de balanço de massas. Depois de concluídos os cálculos de especiação o potencial redox é determinado a partir das actividades deste par e das suas constantes de equilíbrio.

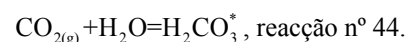
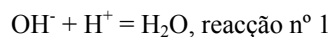
Os métodos que consideram a cinética química dependem da disponibilidade destes dados para as reações redox. Devido à complexidade dos sistemas considerados, estes métodos encontram-se ainda pouco desenvolvidos.

Dos métodos considerados, os três primeiros baseiam-se no equilíbrio termodinâmico das soluções aquosas, enquanto os dois últimos podem usar-se em condições de equilíbrio parcial.

EXEMPLOS DE UTILIZAÇÃO

Dissolução de Calcite em sistema aberto

Para simular esta situação consideraram-se as seguintes reações de dissociação:



Quando esta reacção é necessária, ou seja, quando se trabalha em sistema aberto, o programa automaticamente pede a pressão de CO_2 .



Considera-se apenas uma reacção de dissolução, a da calcite:



Considera-se apenas uma equação de balanço, o balanço de cargas.

A matriz de entrada de dados terá a seguinte forma:

Tabela I – Definição de v_i e u_p para espécies e minerais seleccionados (*in Plummer et al.*, 1983)

Espécie	v_i	mineral	u_p
Ca^{2+}	0.0	CaCO_3	4.0
Mg^{2+}	0.0	$\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$	8.0
Na^+	0.0	$\text{Ca}_{1.05}\text{Mg}_{0.90}\text{Fe}_{0.05}(\text{CO}_3)_2$	8.1
K^+	0.0	NaCl	0.0
Fe^{2+}	2.0	CaSO_4	6.0
Fe^{3+}	3.0	FeOOH	3.0
Cl^-	0.0	Fe_2O_3	6.0
SO_4^{2-}	6.0	FeCO_3	6.0
H_2S^0	-2.0	FeS	0.0
HS^-	-2.0	FeS_2	0.0
HCO_3^-	4.0	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	6.0
CH_4^0	-4.0	“ CH_2O ”	0.0
CaHCO_3^+	4.0	KAlSi_3O_8	0.0
H_2CO_3^0	4.0	$\text{Al}(\text{OH})_3$	0.0
N_2^0	0.0	KOH	0.0
NO_3^-	5.0	H_2S gás	-2.0
NH_4^+	-3.0	CH_4 gás	-4.0
$\text{Fe}(\text{OH})_2^+$	3.0	CO_2 gás	4.0
FeSO_4^0	8.0	H_2 gás	-2.0
H^+, OH^-	0.0	O_2 gás	4.0
H_2^0	-2.0	N_2 gás	0.0
O_2^0	4.0	NH_3 gás	-3.0
H_2O	0.0	CaF_2	0.0

B	C	A						
		HCO ₃ ⁻	CO ₃ ²⁻	OH ⁻	H ⁺	Ca ²⁺	CaHCO ₃ ⁺	H ₂ CO ₃ [*]
H ₂ O	1	0,	0,	-1,	-1,	0,	0,	0
CO ₃ ²⁻	40	1,	-1,	0,	-1,	0,	0,	0
HCO ₃ ⁻	43	-1,	0,	0,	-1,	0,	0,	1
H ₂ CO ₃ [*]	44	0,	0,	0,	0,	0,	0,	1
CaHCO ₃ ⁺	15	-1,	0,	0,	0,	1,	1,	0
Calcite	10	0,	1,	0,	0,	0,	0,	0
b cargas	0	-1,	-2,	-1,	1,	1,	1,	0

D

A – espécies em solução;

B – reacções de formação de complexos, reacções de dissolução de minerais e equações de balanço;

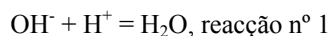
C – nº das reacções de formação de complexos, nº das reacções de dissolução de minerais e valor das equações de balanço;

D – matriz dos coeficientes estequiométricos.

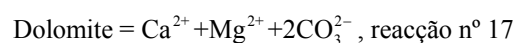
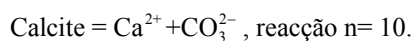
Dissolução de dolomite com precipitação de calcite

Considera-se uma solução inicial contendo Carbono e Cálcio. Neste caso os minerais interessantes são a calcite e a dolomite.

Nesta situação consideram-se as seguintes reacções de dissociação:



Consideram-se duas reacções de dissolução:



Consideram-se duas equações de balanço, a de balanço de cargas e a de balanço de Carbono.

O balanço de Carbono obtém-se a partir do balanço de Cálcio:

Balanço do Carbono:

$$C^F = C^I - \text{Calcite}_{p.p.} + 2 \text{ dolomite}_{dis.}$$

ou:

$$C^F = C^I - \text{Calcite}_{p.p.} + 2 \text{ Mg}$$

Balanço do Cálcio:

$$\text{Ca}^F = \text{Ca}^I - \text{Calcite}_{p.p.} + 2 \text{ dolomite}_{dis.}$$

ou:

$$\text{Ca}^F = \text{Ca}^I - \text{Calcite}_{p.p.} + \text{Mg}^F$$

onde:

$$\text{Calcite}_{p.p.} = \text{Ca}^I - \text{Ca}^F + \text{Mg}^F$$

Substituindo acima vem:

$$C^F = C^I - \text{Ca}^I + C^F + \text{Mg}^F$$

Ou, ainda:

$$\text{Ca}^I - C^I = \text{Ca}^F - C^F + \text{Mg}^F$$

A matriz de entrada de dados terá a seguinte forma:

Espécie		OH ⁻	H ⁺	Ca ²⁺	HCO ₃ ⁻	CO ₃ ²⁻	Mg ²⁺	CaHCO ₃ ⁺	MgHCO ₃ ⁺	H ₂ CO ₃ [*]
Reacção										
H ₂ O,	1	-1,	-1,	0,	0,	0,	0,	0,	0,	0
CaHCO ₃ ⁺ ,	15	0,	0,	-1,	-1,	0,	0,	1,	0,	0
HCO ₃ ⁻ ,	40	0,	-1,	0,	1,	-1,	0,	0,	0,	0
H ₂ CO ₃ [*] ,	43	0,	-1,	0,	-1,	0,	0,	0,	0,	1
MgHCO ₃ ⁺ ,	16	0,	0,	0,	-1,	0,	-1,	1,	1,	0
Calcite,	10	0,	0,	1,	0,	1,	0,	0,	0,	0
Dolomite,	17	0	0,	1,	0,	2,	1,	0,	0,	0
b cargas,	0	-1,	-1,	2,	-1,	-2,	2,	1,	1,	0
b Carbono, Ca ^I -C ^I		-1	-1,	1,	-1,	-1,	1,	0,	0,	-1

Se se quiser considerar outras espécies, tais como Na⁺, Cl⁻, SO₄²⁻, elas terão que ser adicionadas, assim

como os complexos, as equações de formação destes e as equações de balanço de massas.

BIBLIOGRAFIA

- ALMEIDA, C. (1987) - Modelação de corrosão por mistura, IV Simpósio de Hidrogeologia, Hidrogeologia y Recursos Hidráulicos, vol. XII, Palma de Maiorca, p. 755-762.
- CARVALHO, M.R. (1989) - HIDSPEC, um programa de especiação e cálculo de equilíbrio água/rocha. Aplicações, Dissertação apresentada à Universidade de Lisboa para obtenção do grau de "Mestre em Geologia Económica e Aplicada", Lisboa, 238 p.
- CARVALHO, M.R. & C. ALMEIDA (1989) - HIDSPEC, um programa para especiação e cálculo de equilíbrios água/rocha. *Geociências, Rev. Univ. de Aveiro*, vol. 4(2), 1-22.
- FRANZ, J. D., R. K. POPP & N. Z. BOCTOR (1981) - Mineral-solution equilibria - V. Solubilities of rock-forming minerals in supercritical fluids. *Geoch. et Cosmoch. Acta*, Vol. 45, p. 69-77.
- CARRELS, R. M. & M. E. THOMPSON (1962) - A chemical model for seawater at 25°C and one atmosphere total pressure. *Am. Journ. Science*, 260, p. 57-66.
- HELGESON, H. C. (1968) - Evolution of irreversible reactions in geochemical processes involving minerals and aqueous solutions - I. Thermodynamic relations. *Geoch. et Cosmoch. Acta*, vol 32, p. 853-877.

- HELGESSION, H. C. (1969) - Thermodynamics of hydrothermal systems at elevated temperatures and pressures. *Americ. Jour. Science*. vol 267, 729-804 p.
- HELGESSION, H. C., T. H. BROWN, A. NIGRINI & T. A. JONES (1970) - Calculation of mass transfer in geochemical processes involving aqueous solutions, *Geoch. et Cosmoch. Acta*, v. 34, p.p. 569-592.:
- KHARACA, Y. K. & I. BARNES (1973) - SOLMNEQ: solution-mineral equilibrium computations. *NTIS Tech. Rep.* PB214-899, 82 p.
- LIU, C. W.; T. N. NARASIMHAN (1989) - Redox controlled multiple - Species reactive chemical transport. 1. Model development. *Water Resources Research*. Vol. 25. N°5. p. 869-882.
- MOREL, F. & J. MORGAN (1972) - A numerical method for computing equilibria in aqueous systems. *Environmental Sc. and Technol.* 6. p. 58-67.
- PARKHURST, D. L., D.C. THORSTENSON & N.L. PLUMMER (1980) - PHREEQE - A computer program for geochemical calculations. *U.S. Geological Survey, Water Resources Investigations* 80-96.
- PLUMMER, L.N., D.L. PARKHURST & D.R. KOSIUR (1975) - MIX2: a computer program for modelling chemical reactions in natural waters. *U. S. Geo. Survey, Water-Resources Inv.*, 75-76, 73 p.
- PLUMMER, L. N., B.F. JONES & A.H. TRUESDELL (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 p.
- PLUMMER, L. N., D.L. PARKHURST & D. C. THORSTENSON (1983) - Development of reactions models for ground-water systems. *Geochim. et Cosmoch. Acta*, vol. 47, pp. 665-685
- STUMM, W.; MORGAN & J. J. (1981) - Aquatic chemistry, 22 edição. *Wiley - Interscience*, New York. 780 p.p.
- TRUESDELL, A. H. & B. F. JONES (1974) - WATEQ, a computer program for calculating chemical equilibria of natural waters, reprinted from *U. S. Geologic Survey Journal Research*, 2, p.p. 233-248.
- WESTALL, J. Z.; MOREL & F. M. (1976) - MINEQL, a computer program for the calculation of chemical equilibria composition of aqueous systems. *Mass. Inst. Tech. Dept. Civil Eng. Tech. Note* 18. 91 p.
- WIGLEY, T. M. (1977) - WATSPEC: a computer program for determining the equilibrium speciation of aqueous solutions. *Br. Geomorphol Res. Group Tech. Bull.*, 20, 48 p.
- WIGLEY, T.M.L. & PLUMMER, L.N. (1976) - Mixing of carbonate waters. *Geochim. et Cosmochim. Acta*, vol. 40, 989-995.
- WOLERY, T.J. (1979) - Calculation of chemical equilibria between aqueous solution and minerals, the EQ3/6 software package. UCR-52658, Lawrence Livermore Laboratory, Livermore, California.