

Annexe 5 : Code PHREEQC pour la simulation de l'altération

Ce code PHREEQC a été réalisé pour un dépôt de 10m, c'est-à-dire pour les données d'entrées associés au premier isopaque. Ce code est celui utilisé pour définir la composition de la solution aqueuse du dépôt, après équilibre. Le calcul du log_K du verre rhyolitique s'est fait de la même manière que dans l'article de (Wolff-Boenisch et al., 2004b). En plus, le calcul du delta_H (en kcal/mol) a été réalisé :

	$\log K_r^0$	ΔH_r^0	
$\text{SiO}_2(a) + 2\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{H}_4\text{SiO}_4$	-2,71	3,34	× 1
$\text{Al}(\text{OH})_3(a) + 3\text{H}^+ \leftrightarrow \text{Al}^{3+} + 3\text{H}_2\text{O}$	10,8	-26,5	× 0,2
$\text{SiAl}_{0.2}\text{O}_2(\text{OH})_{0.61} + 0.61 \text{H}^+ + 1.39\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{H}_4\text{SiO}_2 + 0.2\text{Al}^{3+}$	-0,55	-1,96	

La base de donnée ne possédait pas non plus des valeurs pour l'orthose donc une a ajouté ajoutée manuellement sous le nom de K-feldspath (Goddéris et al., 2006).

```
DATABASE C:\Program Files (x86)\USGS\Phreeqc Interactive 3.3.12-
12704\database\wateq4f.dat
TITLE alteration depot de 10m
```

```
KNOBS
```

```
-iteration 150
-convergence_tolerance 1e-8
-tolerance 1e-15
```

```
PHASES
```

```
Verre_rhyo
```

```
Al0.2Ca0.006Fe0.02K0.08Mg0.0025Na0.08SiO2.4085 + 1.5915 H2O + 0.817 H+
= 0.2 Al+3 + 0.006 Ca+2 + 0.02 Fe+2 + 0.08 K+ + 0.0025 Mg+2 + 0.08 Na+
+ 1 H4SiO4
```

```
-log_k      -0.55
-delta_H    -1.96 kcal
```

```
K-feldspar
```

```
KAlSi3O8 + 4 H2O + 4 H+ = K+ + Al+3 + 3 H4SiO4
```

```
-log_k      0.022
-delta_H    -11.92 kcal
```

```
SOLUTION 0
```

```
temp 10
```

```
units mg/kgw
pH 5.573
Ca 0.1851
Mg 0.03296
Na 0.1896
K 0.0464
Cl 0.3253 charge
```

```
#S(6) 0.5778
#N(+5) 0.8038
#N(-3) 0.2487
#P 0.0004
```

SOLUTION 1-10

```
temp 10
units mol/kgw
pH 6
Ca 1e-06
Mg 1e-06
Na 1e-05
K 1e-05
Cl 1e-04 charge
Al 1e-09
Si 1e-06
```

RATES

```
#PARM(1) is K(H) pour 25°C
#PARM(2) is Ea(H) en kj/mol
#PARM(3) is n(H)
#PARM(4) is K(OH) pour 25°C
#PARM(5) is Ea(OH) en kj/mol
#PARM(6) is n(OH) par rapport au n(H) donc n»gatif
#PARM(7) is Kw pour 25°C or A for Verre_rhyo
#PARM(8) is Eaw en kj/mol
#unit should be mol.kgw-1 and second-1
```

Albite

```
-start
5 SSA = 462.4767 #surface sp»cifique en m^2
10 V = 6800 #en kgw pour 10m d»pot
15 sr_alb = SR("Albite") #rapport de saturation
20 aH = ACT("H+") #activit» des protons
25 if (M <= 0) then goto 100
30 R = 8.31451 #cst gaz parf
35 T = 298.15 #temp 25°C par rapport aux constantes
40 T1 = 283.15 #temp r»elle du syst»me, ici 10°C
45 area = (M/M0)^(2/3)*SSA
50 rate_const_H = PARM(1)*EXP((-PARM(2)/R)*((1/T1)-1/T))*aH^PARM(3)
55 rate_const_OH = PARM(4)*EXP((-PARM(5)/R)*((1/T1)-1/T))*aH^PARM(6)
60 rate_const_w = PARM(7)*EXP((-PARM(8)/R)*((1/T1)-1/T))
```

```

70 rate = (area/V)*(rate_const_H + rate_const_OH + rate_const_w)*(1-
sr_alb) #calcul taux dissolution en mol/(kgw.s)
75 moles = rate*TIME
80 PUT(area,1)
85 PUT(rate,2)
100 SAVE moles
-end

```

Quartz

```

-start
5 SSA = 375.7545 #surface spécifique en m^2
10 V = 6800 #en kgw pour 10m d'pot
15 sr_qua = SR("Quartz") #rapport de saturation
16 IF sr_qua > 1 THEN sr_qua = 1
20 aH = ACT("H+") #activité des protons
25 if (M <= 0) then goto 100
30 R = 8.31451 #cst gaz parf
35 T = 298.15 #temp 25°C par rapport aux constantes
40 T1 = 283.15 #temp réelle du système, ici 10°C
45 area = (M/M0)^(2/3)*SSA
50 rate_const_H = PARM(1)*EXP((-PARM(2)/R)*((1/T1)-1/T))*aH^PARM(3)
55 rate_const_OH = PARM(4)*EXP((-PARM(5)/R)*((1/T1)-1/T))*aH^PARM(6)
60 rate_const_w = PARM(7)*EXP((-PARM(8)/R)*((1/T1)-1/T))
70 rate = (area/V)*(rate_const_H + rate_const_OH + rate_const_w)*(1-
sr_qua) #calcul taux dissolution en mol/(kgw.s)
75 moles = rate*TIME
80 PUT(area,1)
85 PUT(rate,2)
100 SAVE moles
-end

```

K-feldspar

```

-start
5 SSA = 601.7688 #surface spécifique en m^2
10 V = 6800 #en kgw pour 10m d'pot
15 sr_Kfel = SR("K-feldspar") #rapport de saturation
16 IF sr_Kfel > 1 THEN sr_Kfel = 1
20 aH = ACT("H+") #activité des protons
25 if (M <= 0) then goto 100
30 R = 8.31451 #cst gaz parf
35 T = 298.15 #temp 25°C par rapport aux constantes
40 T1 = 283.15 #temp réelle du système, ici 10°C
45 area = (M/M0)^(2/3)*SSA
50 rate_const_H = PARM(1)*EXP((-PARM(2)/R)*((1/T1)-1/T))*aH^PARM(3)
55 rate_const_OH = PARM(4)*EXP((-PARM(5)/R)*((1/T1)-1/T))*aH^PARM(6)
60 rate_const_w = PARM(7)*EXP((-PARM(8)/R)*((1/T1)-1/T))
70 rate = (area/V)*(rate_const_H + rate_const_OH + rate_const_w)*(1-
sr_Kfel) #calcul taux dissolution en mol/(kgw.s)
75 moles = rate*TIME
80 PUT(area,1)
85 PUT(rate,2)
100 SAVE moles

```

-end

Verre_rhyo

```
-start
5 SSA = 8160 #surface spécifique en m^2
10 V = 6800 #en kgw pour 10m d>pot
15 sr_verre = (ACT("H4SiO4")*ACT("Al+3")^0.2)/ACT("H+")^0.61 #rapport
de saturation
20 aH = ACT("H+") #activité des protons
21 aAl = ACT("Al+3")
25 if (M <= 0) then goto 100
30 R = 8.31451 #cst gaz parf
35 n = 0.1666
40 T1 = 283.15 #temp réelle du système, ici 10°C
45 area = (M/M0)^(2/3)*SSA
60 rate_const = PARM(7)*EXP(-PARM(8)/(R*T1))
70 rate = (area/V)*(rate_const)*(1-sr_verre)*((aH^3)/aAl)^n #en
mol/(kgw.s)
75 moles = rate*TIME
80 PUT(area,1)
85 PUT(rate,2)
100 SAVE moles
-end
```

KINETICS 1-10

#ATTENTION m est en mol solide/kgw et tout est/cell

Verre_rhyo

```
-m 12.7696
-m0 12.7696
-parms 0 0 0 0 0 0 3.1304e-8 52.5
```

Quartz

```
-m 0.7664
-m0 0.7664
-parms 0 0 0 1e-16.29 85 -0.5 1e-13.99 87.7
```

K-feldspar

```
-m 0.2650
-m0 0.2650
-parms 1e-10.06 51.6 0.5 1e-21.1 94.1 -0.823 1e-12.41 38
```

Albite

```
-m 0.2161
-m0 0.2161
-parms 1e-10.16 65 0.457 1e-15.6 71 -0.572 1e-12.56 69.8
```

EQUILIBRIUM_PHASES 1-10

CO2(g) -3.4 100000

SiO2(a) 0 0

Kaolinite 0 0

Goethite 0 0

Gibbsite 0 0

TRANSPORT

-cells 10

-lengths 10*1 #10 cells * 1 m thick

-time_step 7079 #in seconds

-shifts 445763

-dispersivity 10*1 #10 cells * disp

-correct_disp true

-diffusion_coefficient 1.3085e-09

-print_cells 10

SELECTED_OUTPUT

-file 10pM_283.out

-reset true

-high_precision false

-distance true

-state false

-pe false

-reaction false

-temperature false

-alkalinity false

-ionic_strength false

-water false

-charge_balance false

-percent_error false

-totals Na Si Al C(4) Ca K Mg Fe(2) Fe(3)

-activities Na+ K+ Al+3 H4SiO4 H+ Ca+2 Mg+2 Fe+2 Fe+3 CO2 HCO3- CO3-2

-equilibrium_phases SiO2(a) Kaolinite Goethite Gibbsite CO2(g)

-kinetic_reactants Quartz K-feldspar Albite Verre_rhyo

END