

arxim, mode d'emploi

- Qu'est-ce-qu'ARXIM ?
- installation / lancement d'Arxim ; fichiers nécessaires
- principales commandes
- fichiers de sortie
- fichier d'entrée: règles d'écriture
- directive INCLUDE ; blocs de bases de données
- bloc SYSTEM
- bloc SYSTEM, conventions pour le redox
- bloc SOLVENT
- bloc MIXTURE / MIXTURE.MODEL
- bloc SYSTEM, exemple de système fermé
- bloc SYSTEM, exemple de système ouvert
- bloc SYSTEM, le statut BALANCE
- bloc PATH ; CHANGE ; ADD ; MIX
- bloc DYNAMIC ; SYSTEM.BOX ; SYSTEM.INJECT

Qu'est-ce-qu'ARXIM ?

Projet ARXIM

- ◆ initialement, un module de calcul d'équilibre multi-phases, **pour servir dans un code de transport réactif**

ARXIM.EXE

- ◆ d'abord développé pour tester / illustrer les fonctionnalités des modules ARXIM
- ◆ dérive vers une **boîte à outils générale** de calcul d'équilibre & interactions multi-phases (fluides-minéraux)

Spécificités

- ◆ objectif "généraliste", lier les approches "hydro" et "métamorphisme"
 - ◆ (à terme, associer LMA - GEM)
- ◆ open source, modulaire, évolutif: ajout de fonctionnalités par utilisateur codant
- ◆ bases de données d'origines diverses
 - ◆ de la sub-surface (logK) au métamorphisme,
 - ◆ calcul HKF "en ligne"
- ◆ module dynamique 0D
- ◆ solutions solides complexes, EoS des gaz, etc.

installation d'ArXim

- ◆ télécharger l'archive [arxim_test.7z](#)
 - ◆ décompresser à l'emplacement local de votre choix
- produit la configuration standard du répertoire de travail <arxim>:

```
| cmd.bat
| bin
|   | arxim.exe
|   | arximdraw.exe
| test
|   | inn
|   |   | water1.inn
|   |   | water2.inn
|   | dtb
|   |   | elements.dtb
|   |   | eq36_hkf.dtb
|   | out
|   |   | water1_specia.res
|   |   | water1_specia.res
```

arxim sous windows

Arxim fonctionne "en ligne de commande", dans une fenêtre DOS.

Le "fichier batch" cmd.bat, situé à la racine du répertoire arxim, contient une seule ligne

```
| cmd.exe
```

Exécuter ce fichier batch entrainera l'ouverture d'une session DOS directement dans le répertoire arxim,

Une fois dans cette fenêtre, on lancera un calcul arxim en appelant l'exécutable suivi du chemin du script, par exemple :

```
| ..\bin\arxim.exe inn\water1
```

lancement d'Arxim

Exécuter ARXIM

◆ demande un **fichier d'entrée**:

- un nom de fichier (chemin relatif au répertoire courant)
- peut être donné en argument de ARXIM en ligne de commande

◆ **menu**

(dépend du contenu du fichier d'entrée)

ou bien,

inclure un bloc TEST dans le script

```
MENU
SPC:      Fluid Speciation
EQU:      Equilibrium with other phases
PATHSPC:  Speciation along Path
PATHEQU:  Speciation along Path

Database tests :

  LOGK: Build LogK database
  DTBSHO: Write Test Files

NEW:      New Input File

REF:      Refresh

Q:QUIT

Select :
```

fichiers nécessaires

exécutable

arxim.exe

fichier d'entrée:

c'est un script décrivant les conditions du run, organisé en blocs

SYSTEM = contraintes sur le système (aqueux)

CONDITIONS = données générales (titre, ...)

PATH = suite de contraintes

DYNAMIC = interactions fluide-roche OD

MIXTURE = description de mixings non aqueuses

...

s'il y a lieu, les fichiers mentionnés dans le script:

ce sont les arguments des directives INCLUDE, par exemple:

. *base d'éléments*

. *base(s) **thermodynamique des espèces***

. *si nécessaire, base de **données cinétiques***

. *si nécessaire, base de **modèles de mélange***

principales commandes

à utiliser en conversationnel,

ou, **de préférence, en "automatique" dans un bloc TEST**

- SPC = équilibre homogène de la phase fluide, en un point (T,P,X,μ)
 - SPCPATH = suivant une suite de contraintes
 - SPCTP = suivant une suite T,P ← obsolète, peut se faire en PATH

- EQU = équilibre multi-phase, en un point (T,P,X,μ)
 - EQUPTH = suivant une suite de contraintes
 - EQUPTP = suivant une suite T,P ← obsolète, peut se faire en PATH

- DYN = évolution dynamique d'un système eau-roche

bloc TEST

pour une exécution "automatique" des tâches,
en alternative au mode "conversationnel"

→ intégrer les commandes ARXIM (SPC, SPCPATH, EQU, ...) dans le script
d'entrée

mot clé **COMPUTE**, suivi de la commande

exemple:

```
TEST  
  COMPUTE SPC  
  COMPUTE SPCPATH  
  COMPUTE Q  
END
```

les fichiers de sortie

un run ARXIM sauve systématiquement un grand nombre de résultats
(à la différence d'autres programmes (CHESS, PHREEQC),
ARXIM ne comporte pas d'instructions de sélection des sorties)

● **pour naviguer dans les résultats d'un run, utiliser `output.html`**
→ liste des fichiers de résultats, remise à jour à chaque run

types de sortie

toutes les sorties sont ASCII

nom de fichier= `préfixe utilisateur//_suffixe//.type`

résultats: `*.res`, `*.restab`

`.res`: format liste, non tabulé

`.restab`: format tab-délimité, compatible feuille de calcul, ArximDraw

débrouillage: `*.log`

stœchiométrie: `_stoik_formul.log`, `_stoik_alfa.log`, `_stoik_nu.log`
et nombreux autres (au niveau de ARXIM.EXE, noms `zxxx.log`)

les fichiers de sortie - résultats

préfixe utilisateur//_suffixe//.type

.res: format rapport, non tabulé

<code>_specia.res</code>	SPC	résultat de spéciation
<code>_equil.res</code>	EQU	résultat d' équilibre
<code>_specia_ini.res</code>	DYN	spéciation initiale
<code>_specia_end.res</code>	DYN	spéciation finale
<code>_specia_box.res</code>	DYN	spéciation initiale de la boîte

.restab: format tab-délimité, compatible feuille de calcul, GeoXDraw

<code>_minqsk.restab</code>	PATH	log(Q/K) des espèces non-aqueuses
<code>_molal.restab</code>	PATH	molalités des solutés
<code>_activ.restab</code>	PATH/DYN	activités des espèces aqueuses
<code>_moles.restab</code>	PATH	# moles des éléments et phases
<code>_minmol.restab</code>	DYN	phases: vol'fractions, Q/K, surfaces, ...

fichier d'entrée: règles d'écriture

les "mots" sont délimités par des espaces ou tabulations en nombre indéfini

Leading blanks are ignored; text indentation is used only to emphasize the block structures

tous les fichiers sont structurés en "blocs"

keyword

...

end keyword

le texte entre deux blocs est ignoré

tout ce qui suit un '!' est ignoré

bloc commenté par /* .. */

un seul fichier d'entrée

autres fichiers, si nécessaires, appelés par des **INCLUDE** *nomfich.suf*
(chemin relatif au répertoire d'exécution)

pas de distinction MAJUSCULE / minuscule

le programme capitalise tout,

| **na+ Na+ NA+ ...**

à l' **exception des chemins de fichiers** (en linux), **et des formules de minéraux de bases de données en mode SCFORM**

directive INCLUDE

tous les blocs peuvent être compris dans le fichier .inn

(cas d'un système simple, ou pour faciliter le transport du fichier)

mais, certains (bases de données) peuvent être communs à de nombreux runs

→ fichiers inclus lors du run par une directive INCLUDE

argument de INCLUDE: chemin de nom de fichier valide, **relatif au répertoire de travail**, ~~ou chemin absolu~~

exemples:

INCLUDE est utile pour les fichiers communs à de nombreux scripts, comme les bases de données

```
INCLUDE dtb\elements.dtb
INCLUDE dtb\hkf_min.dtb
INCLUDE dtb\hkf_aqu.dtb
```

peut servir à tout bloc commun à plusieurs runs:

```
INCLUDE inn\granite01_inc.inn
INCLUDE inn\tp_hightemp.inn
```

blocs de bases de données

les bases de données (liste d'éléments, stœchiométrie et thermodynamique des espèces, modèles de mélange, de cinétique, ..) sont aussi organisées en blocs

cf. arxim_doc_database

ELEMENTS

...

END ELEMENTS

SPECIES

...

END SPECIES

SOLVENT

...

END SOLVENT

SPECIES !possible d'avoir plusieurs blocs SPECIES

...

END SPECIES

bloc CONDITIONS

définit des paramètres "périphériques" du run

TITLE titre du run

OUTPUT préfixe des noms des fichiers de résultats

peut inclure un chemin

DEBUG <I>: niveau de "débugage"

I=0 : minimal I=3: normal I=5: développement

[TP.POINT] indice du point T,P dans la TP.TABLE (base logK)

⇒ conditions T,P du run

N.B. **obsolète**, utiliser TdgC/Pbar dans SYSTEM

bloc SYSTEM

définit les contraintes imposées au système → **bloc essentiel**

autant de **contraintes** que d'**éléments**
(avec si nécessaire l' "élément" redox)

mais les contraintes sur O et H sont implémentées dans le code:

```
O MOLE      H2O  1.0/0.01825 !nbr moles pour 1000 grams  
H BALANCE H+  électroneutralité
```

seules les contraintes sur les autres éléments sont données, rapportées à 1 kg H₂O

le bloc SYSTEM définit aussi les contraintes T,P

```
SYSTEM
  TdgC 25.      !valides: TdgC, TdgK
  Pbar 1.013    !valides: Pbar, PMPa
  .../...
END
```

[En cas d'utilisation d'une base logK, la pression sera celle correspondant, dans la suite T,P de la base, à la température demandée]

bloc SYSTEM

une contrainte == un élément == un constituant indépendant

ex:

AL	MOLE	AL+3	1E-3
<élément>	<statut>	<espèce>	<valeur>

<élément> = un nom disponible dans la base élément

<statut> (mot-clé) = statut du constituant, i.e. type de contrainte

<espèce> = nom disponible dans la base des espèces

<valeur> = valeur de la variable associée (nombre de moles, activité, etc.)

bloc SYSTEM <élément><statut><espèce><valeur>

statut == nature de la contrainte: "composition" / "potentiel"

- MOLE, GRAM, INERT, BALANCE = contrainte de **composition**

>> le nombre de moles de l'élément est donné

```
AL INERT AL+3 1E-3 !=nr mole/1kgH2O
MG MOLE MG+2 1E-3
```

..

```
H MOBILE HCO3- 6.00
NA BALANCE NA+
```

- ACTIVITY, PK, MOBILE = contrainte de **potentiel**

>> l'activité d'une espèce est donnée

```
C MOBILE CO2(G) 3.5 !=colog(activ)
```

..

```
NA ACTIVITY ALBITE-LOW 1.00
```

bloc SYSTEM <code><statut><espèce><valeur>

espèce == mot présent dans la base des espèces

if statut is MOLE, ou GRAM, ou INERT (unité MOLE), ou BALANCE

► espèce utilisée comme espèce de base pour l'écriture des équations d'équilibre de la phase aqueuse

| AL MOLE AL+3 1E-3

if statut is PK, ou MOBILE (unité PK), ou ACTIVITY

► espèce dont le potentiel est une contrainte du système (espèce dite "mobile")

| NA PK ALBITE-LOW 0.00

dans les deux cas, l'état redox par défaut de l'élément est celui qu'il a dans l'espèce sélectionnée

exemples:

| FE MOLE FE+2 !-> espèces Fe(II)

| FE MOLE FE+3 !-> espèces Fe(III)

bloc SYSTEM <code><statut><espèce><valeur>

● statut INERT

valeur = quantité de l'élément, en nombre de moles
(ou grammes si mot-clé)

AL	INERT	AL+3	1E-3	!= nr moles
MG	MOLE	MG+2	1E-3	!= nr moles
NA	GRAM	NA+	1.05	!= nr grammes

● statut MOBILE

valeur = activité de l'espèce, en pK ($= -\log_{10}(\text{activité})$)
(ou activité si mot-clé)

C	MOBILE	CO2(G)	3.5	! colog(activ)
C	PK	CO2(G)	3.5	! colog(activ)
NA	ACTIVITY	ALBITE-LOW	1.00	! activity

conventions pour le calcul du nombre d'oxydation

comment affecter un degré d'oxydation (nOx) à chaque atome d'un composé chimique ?

► éléments libres: $nOx = 0$

► ions monoatomiques (Na^+ , Ca^{+2} , O^{-2} , ...)

$nOx(\text{élément}) = \text{charge portée par l'ion}$, ex: $nOx(Na^+) = +1$

► espèces composées

pour affecter un nombre d'oxydation (nOx) à un élément dans un composé, appliquer dans l'ordre les règles:

▷ composé: **somme des nOx(éléments) = charge du composé**

▷

▷ Alcalins (Li, Na, K, Rb, Cs) : $nOx = +1$

▷ Fluor dans un composé: $nOx = -1$

▷ Alcalino-terreux (Be, Mg, Ca, ...), Zn, Cd: $nOx = +2$

▷ Hydrogène dans un composé $nOx = +1$

▷ Oxygène dans un composé $nOx = -2$

bloc SYSTEM, conventions pour le redox

O et H ont des états redox prédéfinis "en dur": O(-2) H(+1)

→ ARXIM recalcule si besoin les formules complètes des espèces:

O2(aq) = O(2)OX(4)

H2(aq) = H(2)OX(-2)

pour les autres éléments susceptibles d'états redox variés,

l'état redox par défaut est défini par le choix de l'espèce dans SYSTEM

● quelques cas difficiles ..., exemple:

FE MOBILE HEMATITE !-> redox(Fe)= 3

S MOBILE PYRITE !-> redox(S)= 2/3 ???

→ **utiliser un bloc ELEMENTS REDOX** → fixe l'état redox par défaut

● !! limitation d'ARXIM !!

● l'état redox est global,

● → impossible de restreindre les réactions redox à un /des élément/s
ou de considérer simultanément des états redox indépendants

→ travaux en cours ...

bloc SOLVENT

propriétés du solvant (aqueux)

cas d'une base logK: déjà inclus avec les blocs ELEMENTS, SPECIES, TP.TABLE, pour les données de densité et epsilon du solvant aux points T,P

une propriété du solvant peut être (re)définie: le modèle d'activité

```
SOLVENT  
  MODEL DAV_1 !  
END
```

argument de MODEL:

un mot, **reconnu par ARXIM**,

qui pointe sur un modèle donné de calcul d'activités en phase aqueuse

modèles disponibles:

DH1, DH1EQ3, DH2, DH2EQ3, DAV_1, DAV_2, SAMSON, PITZER

bloc SOLVENT, modèles d'activité

DH1, DH1EQ3, DH2, DH2EQ3, DAV_1, DAV_2

modèles de Debye-Hückel [+ modifications + termes correctifs]

DH1 $\gamma=1$ pour les espèces neutres

DH1EQ3 DH1 + γ (espèce neutre) suivant EQ3/6

DH2 DH1 + B.dot (Helgeson'69)

DH2EQ3 DH1EQ3 + B.dot (Helgeson'69)

DAV_1 Davies

DAV_2 Davies + γ (espèce neutre) \propto (force ionique)

PITZER

modèle de Pitzer, adapté aux fortes salinités

décrit les interactions spécifiques entre ions \rightarrow nécessite de nombreux paramètres, pas disponibles pour tous les systèmes

Debye-Hückel

● molalité d'une espèce aqueuse $m_j = \frac{n_j}{M_w n_w}$

● activité d'une espèce aqueuse $a_j = \gamma_j m_j$
où γ est le **coefficient d'activité**

● force ionique $I = \frac{1}{2} \sum_j m_j z_j^2$

relation de Debye- Hückel $\log_{10} \gamma_j = - \frac{A_{DH} z_j^2 \sqrt{I}}{1 + a_j^0 B_{DH} \sqrt{I}}$

● Debye- Hückel + B-dot: $\log_{10} \gamma_j = - \frac{A_{DH} z_j^2 \sqrt{I}}{1 + a_j^0 B_{DH} \sqrt{I}} + \dot{B} I$

● Davies (1962) $\log_{10} \gamma_j = - A_{DH} z_j^2 \left(\frac{\sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} + 0.2 I \right)$

bloc(s) MIXTURE

nécessaire si un (des) mélanges non-aqueux sont à prendre en compte (gaz, solutions solides, ...)

i.e. si le mot MIXTURE apparaît dans un bloc SYSTEM

! autant de blocs MIXTURE que de mélanges distincts !

un mélange = {nom, modèle de mélange, composition}

```

MIXTURE PYROXENE1 !=nom
  MODEL CPX_MARG !=modèle de mélange
  COMPOSITION !=composition
    DIOPSIDE 0.80
    HEDENBERGITE 0.20
  END
END

```

pour que ce mélange soit reconnu,
 un *modèle de mélange* valide, nommé CPX_MARG,
 doit être décrit par un bloc **MIXTURE.MODEL** de la base

bloc(s) MIXTURE

peut être utilisé pour tout type de mélange, par exemple:

```

MIXTURE GAZ1
  MODEL GAZ_IDEAL !-> modèle du mélange GAZ1
  COMPOSITION
    CO2(G) 0.80
    CH4(G) 0.20
  END
END

```

gaz_ideal, MODEL de ce mélange,
doit être défini par un bloc MIXTURE.MODEL

```

MIXTURE.MODEL GAZ_IDEAL
  MODEL IDEAL !<- mot-clé
  POLE          !implémentant un mélange idéal
    CO2(G)
    CH4(G)
    H2O(G)
  END
END

```

bloc SYSTEM, exemple de système fermé

système fermé:

toutes les contraintes portent sur des **compositions**

nombre de moles dans le système

(ici H₂O = 1 kg → "molalité stœchiométrique")

```
SYSTEM !example 1
SI MOLE SI02(AQ) 0.5000
MG MOLE MG+2 0.005000
FE MOLE FE+2 0.1000
NA MOLE NA+ 0.1000
CL MOLE CL- 0.3000
END
```

en système aqueux, **deux contraintes sont implicites:**

O = nombre de moles pour 1 kg H₂O

H = stœchiométrique (neutralité de la composition totale)

>>

```
SYSTEM !eau pure      !O MOLE H2O  55.510
END                   !H MOLE H+   111.02
```

>> 1 kg H₂O

bloc SYSTEM, exemple de système ouvert

"système ouvert" =

une contrainte au moins porte sur le **potentiel** d'une **espèce**

```

SYSTEM !système ouvert
SI PK QUARTZ-A 0.00 !activ'= 1
CA PK CALCITE 0.00 !activ'= 1
C PK CO2(G) 3.5 !activ'= 10^-3.5
CL MOLE CL- 0.01 !tot(CL)=0.01mole
END

```

⇒⇒⇒ définit une eau de chlorinité donnée (nombre de moles Cl donné), en équilibre avec de la **calcite**, du **quartz**, et le **CO₂** de l'atmosphère

constituant mobile == espèce d'activité fixée

bloc SYSTEM, exemple de système ouvert

une **espèce** est associée à une **phase**:

▷ ou phase aqueuse → tampon interne, ex. **CO2(aq)**

▷

▷ ou phase pure → ex **QUARTZ-A**, **CALCITE**

▷

▷ ou mélange non aqueux → mot clé **MIXTURE**

ce mélange,

dont la composition est définie par un bloc MIXTURE,

impose les activités des espèces DIOPSIDE et HEDENBERGITE,

qui doivent être des pôles de ce mélange telle que définie par ailleurs

bloc SYSTEM, exemple de système ouvert

ex: le "tampon" QFM

```
SI MOBILE QUARTZ-A  0.00
FE MOBILE FAYALITE  0.00 !-> fer est FeII par défaut
OX MOBILE MAGNETITE 0.00 !-> FE(3)O(4)OX(2)
```

stœchiométrie des réactions suivant cette base (extrait):

H2O	H+	QUARTZ	FAYAL	MAGNET		
-1	2	-0.5	0.5	0	FE+2	!-> ferreux
-1.5	3	0.25	-0.25	0.5	FE+3	!-> ferrique
-0.5	2	0.25	-0.25	0.5	FE0H+2	!-> ferrique
0	0	-0.5	0.5	0	FE0H+	!-> ferreux
0.5	0	0.25	-0.25	0.5	FE00H(AQ)	!-> ferreux
0.5	-1	0.2	-0.25	0.5	FE00-	!-> ferrique
1	0	-1.5	1.5	-1	H2(AQ)	!-> réduit
1	-1	1	0	0	HSI03-	
0	0	3	-3	2	O2(AQ)	!-> oxydé
1	-1	0	0	0	OH-	
0	0	1	0	0	SI02(AQ)	

ex:

```
-1.5H2O +3H+ +0.25QUARTZ -0.25FAYAL +0.5MAGNET = Fe+3
"primaires"                                     = "secondaire"
```

bloc SYSTEM, équilibre avec un mélange

contrainte(s) de **potentiel** => "système ouvert"

ex: eau de chlorinité donnée, en équilibre avec de la **calcite**, du **quartz**, et le **CO₂** de l'atmosphère

```
SYSTEM !système ouvert
  CL  INERT    CL-          0.01 !tot(Cl)=0.01mole
  MG  MOBILE   DIOPSIDE    MIXTURE PYROXENE1
  FE  MOBILE   HEDENBERGITE MIXTURE PYROXENE1
  SI  PK       QUARTZ-A     0.00 !activ'= 1
  CA  PK       CALCITE      0.00 !activ'= 1
  C   PK       CO2(G)       3.5  !activ'= 10^-3.5
ENDSYSTEM
```

constituant mobile == espèce d'activité fixée

par définition, une **espèce** est associée à une **phase**

- ▷ la phase aqueuse → tampon interne, ex. **CO₂(aq)**
- ▷ ou une phase pure → ex **QUARTZ-A**, **CALCITE**
- ▷ ou un mélange non aqueux → mot clé **MIXTURE**
→ cette solution, dont la composition est définie par un bloc **MIXTURE**, impose les activités des espèces DIOPSIDE et HEDENBERGITE, qui doivent être des pôles de cette solution telle que définie par ailleurs

bloc SYSTEM, le statut BALANCE

système à pH imposé

contrainte en potentiel sur une espèce associée à l'élément H

→ contrainte sur une espèce chargée

→ incohérence possible avec la condition d'électro-neutralité

→ on doit "relâcher" la contrainte sur un autre élément inerte

→ élément signalé par le mot BALANCE

SYSTEM !exemple 3

```

H  MOBILE  H+      8.300
C  BALANCE HC03-
CL INERT   CL-     19350  MG/KG  !"INERT"="MOLE"
!-> use specific unit
NA INERT   NA+     10760  MG/KG
S  INERT   S04-2   2710   MG/KG
MG INERT   MG+2    1290   MG/KG
CA INERT   CA+2    411    MG/KG

```

END SYSTEM

On ne peut pas prendre n'importe quel élément ...

bloc PATH

série de calculs (SPC ou EQU) suivant une suite discrète de conditions

path n'implémente pas un "chemin réactionnel" proprement dit, mais plutôt une suite de calculs sous conditions variables

PATH est toujours suivi d'un attribut spécifiant le mode d'évolution:

PATH **CHANGE** | PATH **ADD** | PATH **MIX**

bloc PATH, mode CHANGE

décrit une évolution pas à pas d'une ou plusieurs contraintes

- pour un constituant inerte: le nombre de moles varie
- pour un constituant mobile: l'activité varie

applications : pour tracer des diagramme de pH, de Eh, etc

EX1: programmer une variation du pH de 2 à 12 par pas de 1 (suppose que SYSTEM définit H comme mobile):

```

PATH CHANGE !example 1
  H INITIAL 2.00 FINAL 12.00 DELTA 0.5000
END PATH

```

EX2: programme une variation des nombres de moles de Na et Cl, partant de 0.001, multipliant par 1.5 à chaque pas, jusqu'à dépasser 0.5 (suppose que Na et Cl sont définis comme INERT dans SYSTEM):

```

PATH CHANGE !example 2
  NA INITIAL 0.001 FINAL 0.500 RATIO 1.50
  CL INITIAL 0.001 FINAL 0.500 RATIO 1.50
END PATH

```

NB: unités non précisées, toujours des pK pour les contraintes de potentiel, des moles pour les contraintes de composition

bloc PATH, mode CHANGE, exemple

SYSTEM

TdgC 25

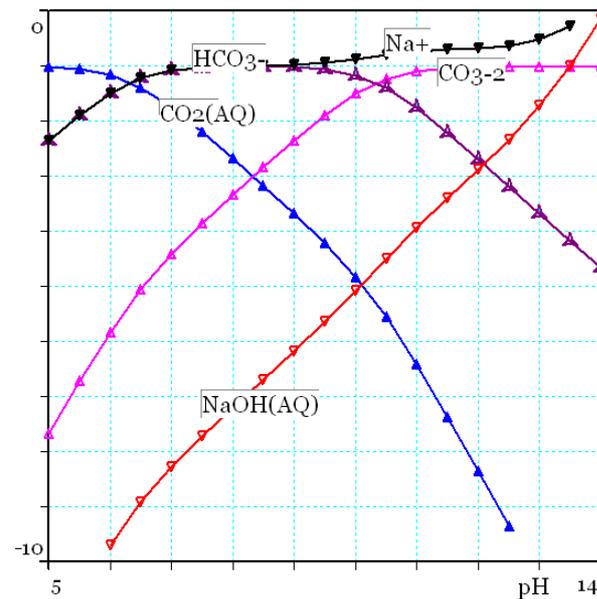
C MOLE CO₂(AQ) 0.1

H PK H+ 7.00

NA BALANCE NA+

END SYSTEM

ooo_carb_activ.restab



PATH CHANGE

H INITIAL 5.00 FINAL 10.0 DELTA 0.5

END

bloc PATH, mode ADD

ajoute au système des aliquots d'un composé de stœchiométrie définie

ex:

```
PATH ADD  
  K(1)AL(1)SI(3)O(8) INITIAL 1E-6 FINAL 1. RATIO 1.2  
END PATH
```

applications:

simuler des expériences de titrage d'une solution par un acide, un minéral, un sel, ...

caveat : le composé doit être stœchiométriquement neutre ...

bloc PATH, différence entre CHANGE et ADD

PATH CHANGE

- ◆ les contraintes variables changent en chaque point
- ◆ les autres contraintes définies dans SYSTEM sont maintenues

PATH ADD

- ◆ les contraintes en potentiel (e.g. pH, pression CO₂, etc.), définies par le bloc SYSTEM, ne sont actives que pour la spéciation du système initial
- ◆ cette spéciation fournit une composition globale initiale
- ◆ le système est ensuite fermé aux contraintes externes, et les éléments du composé sont ajoutés pas à pas suivant la stœchiométrie donnée à ce composé
- ◆ toutes les spéciations subséquentes sont effectuées en système fermé.

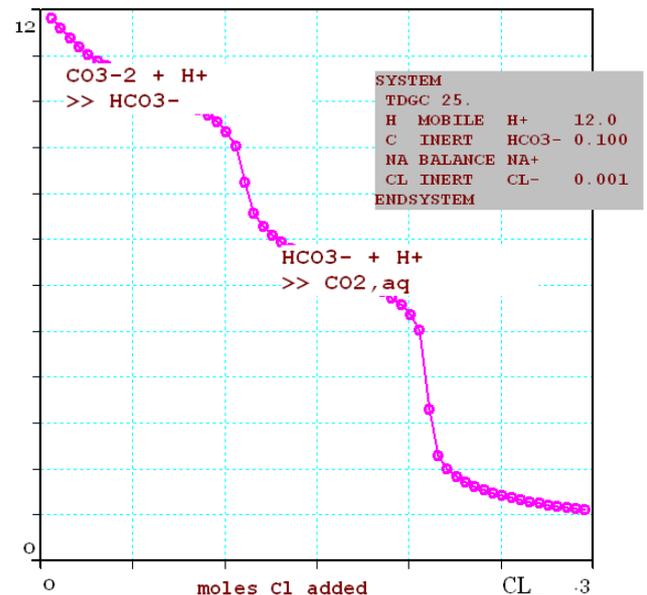
bloc PATH, mode ADD, exemple

titrage d'une eau carbonatée par HCl

SYSTEM

```
H PK H+ 12.0
C MOLE HCO3- 0.100
NA BALANCE NA+
CL MOLE CL- 0.001
```

ENDSYSTEM



PATH ADD

```
H(1)CL(1) INITIAL 0.005 FINAL 0.300 DELTA 0.001
END
```

bloc PATH, mode MIX

mélange de deux fluides

```
PATH MIX !paramètres "en dur": 100 pas de mélange
END PATH
```

```
SYSTEM      !fluide 1
  TdgC 25
  X INERT X+ 1.000
  Y INERT Y- !-> total= "presque 0"
END SYSTEM
```

```
SYSTEM.MIX  !fluide 2
  TdgC 60
  Y INERT Y- 1.000
END SYSTEM.MIX
```

spéciation fluide 1 >> composition 1 en nombre de moles

spéciation fluide 2 >> composition 2 en nombre de moles

```
SYSTEM !=fluide spécié à chaque pas (F=0.01..0.99)
  X INERT X+ (1-F)*n1(X) + F*n2(X)
  Y INERT Y- (1-F)*n1(Y) + F*n2(Y)
END SYSTEM
```

bloc DYNAMIC

paramètres de temps et dimension
pour les simulations d'interaction dynamique 0D

DYNAMIC

```
DX          1.0  !length of box, metre
UDARCY     1.00 !inlet darcy velocity, metre/tunit
POROSITY   0.50 !vol'fraction fluid in box at t0
!
TUNIT      YEAR  !time unit =year|day|hour
TFIN       5D+6  !duration of simulation in tunit
!
DTIME      1.D-5 !optional, initial time step
DTMIN      1.D-12 !optional, minimal time step
DTMAX      1.D+3 !optional, maximal time step
DTSAV      1.D+3 !optional, time lap for saving
```

END

bloc DYNAMIC.ROCK

paramètres de la roche

pour les simulations DYN (interaction dynamique 0D)

décrit l'**assemblage minéral** au temps initial

1/ **format court**, valide si les minéraux ont ces mêmes noms dans la base thermo et dans la base cinétique:

DYNAMIC.ROCK

QUARTZ	RADIUS	1.0E-6	VOLUME	0.6000
KAOLINITE	RADIUS	1.0E-6	VOLUME	0.0001
LOW-ALBITE	RADIUS	1.0E-6	VOLUME	0.1000
K-FELDSPATH	RADIUS	1.0E-6	VOLUME	0.1000
K-MONTMOR	RADIUS	1.0E-6	VOLUME	0.0001
CHLORITE	RADIUS	1.0E-6	VOLUME	0.0065

END

bloc DYNAMIC.ROCK, suite

décrit l'**assemblage minéral** au temps initial

2/ format long

```

DYNAMIC.ROCK
  QTZ-Coar RADIUS 1.0E-5 VOLUME 0.40 SPECIES QUARTZ KINETICS QUARTZ1
  QTZ-Medi RADIUS 1.0E-7 VOLUME 0.05 SPECIES QUARTZ KINETICS QUARTZ1
  QTZ-Fine RADIUS 1.0E-9 VOLUME 0.03 SPECIES QUARTZ KINETICS QUARTZ1
  Calcite  RADIUS 1.0E-6 VOLUME 0.0065
END

```

premier mot = nom de la phase cinétique,

et nom par défaut de l'espèce et du modèle cinétique

mot-clé **SPECIES**: pointe **vers une espèce** -> propriété thermodynamique

mot-clé **KINETICS**: pointe **vers un modèle cinétique**

bloc SYSTEM.BOX

composition initiale du fluide dans la boîte,
pour les simulations d'interaction dynamique 0D [DYN]

par défaut, le fluide dans la boîte au temps 0 est celui défini par SYSTEM,

mais on peut spécifier un fluide différent, par un bloc SYSTEM.BOX:

- de même format que le bloc SYSTEM
- utilisant seulement des éléments déjà listés dans SYSTEM
(SYSTEM == système maître)

bloc SYSTEM.INJECT

renseigne la composition du fluide injecté,
pour les simulations d'interaction dynamique 0D [DYN]

par défaut, le fluide injecté est celui défini par SYSTEM,
mais on peut spécifier un fluide différent, qui sera décrit par ce bloc
SYSTEM.INJECT:

- ◆ de même format que le bloc SYSTEM
- ◆ utilisant seulement **des éléments déjà listés** dans SYSTEM
(SYSTEM == système maître)

modes d'arxim

équilibre	mono-point	multi-point
	SPC équilibre homogène phase fluide	SPCPATH
	EQU équilibre multi-phase	EQUPATH
dynamique	DYN	
utilitaires	LOGK	
	tests modèles de mélange	
G-minimisation		
	GEM	GEMPATH

annexe - méthode de résolution: le système d'équations

nAq inconnues

les nombres de moles des nAq espèces aqueuses

nAq équations

● nCp équations de conservation

$$\Psi_{nPr+iAs} = 0 = \sum_{iPr=1}^{nCp} tNu_{iAs}^{iPr} \cdot \mu_{iPr} - \mu_{nPr+iAs}$$

● nAq - nCp équations d'équilibre chimique

$$\Psi_{iPr} = 0 = \sum_{iAq=1}^{nAq} (\alpha_{iPr}^{iAq} \cdot vX_{iAq}) - vTot_{iPr}$$

données

- les nombres de moles vTot(1:nCp) des nCp constituants indépendants
- les énergies libres de formation, $\mu^\circ(1:nAq)$, des nAq espèces aqueuses

annexe - méthode de résolution: le système d'équations

n_{Cp} équations de conservation

$$\begin{array}{l} | \text{for } i_{Cp}=1, n_{Cp} \\ | \text{SUM}(\text{Alfa}(i_{Cp}, 1:n_{Aq}) * v_{MolF}(1:n_{Aq})) - v_{TotF}(i_{Cp}) = 0 \end{array}$$

$n_{Aq} - n_{Cp}$ équations d'équilibre chimique

$$\begin{array}{l} | \text{for } i_{As}=1, n_{As} \\ | \text{SUM}(\text{Nu}(i_{As}, 1:n_{Cp}) * \text{Mu}(1:n_{Cp})) - \text{Mu}(n_{Cp}+i_{As}) = 0 \end{array}$$

ou

$$\begin{array}{l} | \text{sachant que } \text{Mu}(i) = \text{Mu}^\circ(i) + \ln \text{Act}(i) \\ | \text{SUM}(\text{Nu}(i_{As}, 1:n_{Cp}) * \ln \text{Act}(1:n_{Cp})) - \ln \text{Act}(n_{Cp}+i_{As}) + \text{DeltG}^\circ(i_{As}) = 0 \end{array}$$

deux séries d'équations,

- ▶ équations linéaires **en compositions** (nombre de moles),
- ▶ équations linéaires **en affinités** (log(Activités))

pour relier ces deux espaces,

on a les **relations activité - composition**, qui sont **régies par le modèle de solution** implémenté

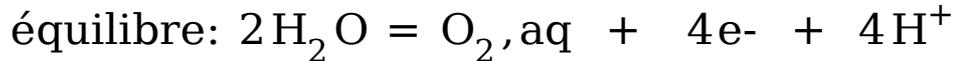
$$| \ln(\text{Act}) = \ln(v_{MolF}) - \ln(v_{MolH2O}) - \ln(M_{wH2O}) + \ln(\text{Gamma})$$

annexe - conversion de (pe,pH) en activité $O_2(aq)$, $H_2(aq)$, ...

supposons que le potentiel de l'électron a été mesuré par potentiométrie, comment le convertir en activité d'une espèce pour renseigner SYSTEM ?
(on suppose qu'une mesure de pH est aussi disponible)

pour exprimer pE (potentiel de l'électron),
écrire une réaction de transfert d'électron
entre une espèce oxydée et une réduite du même élément

l'oxygène par exemple, dans le couple redox H_2O/O_2



$$2 G_{H_2O} = G_{O_2, aq} + 4 G_{e^-} + 4 G_{H^+}$$

or, à tout (T,P), $G_{e^-}^0 = 0$; $G_{H^+}^0 = 0$ (convention)

$$G_{O_2, aq}^0 - 2 \cdot G_{H_2O}^0 + \ln \text{Act}_{O_2, aq} + 4 \cdot \ln \text{Act}_{e^-} + 4 \cdot \ln \text{Act}_{H^+} - 2 \cdot \ln \text{Act}_{H_2O} = 0$$

$$4 pE + 4 pH = \log_{10}(\text{Act}(O_2)) - 2 \log_{10}(\text{Act}(H_2O)) + \Delta G_{P, T}^0$$

$$\text{avec } \Delta G_{P, T}^0 = [G_{P, T}^0(O_2) - G_{P, T}^0(H_2O)] / \ln(10)$$

annexe - conversion de (pe,pH), exemple

exemple, pour une solution diluée,

à 25°C / 1.013 bar

$$G^{\circ}_{P,T}(\text{O}_2) - 2.G^{\circ}_{P,T}(\text{H}_2\text{O}) = 86.002 \cdot \text{Ln}10$$

$$| \text{colog}(\text{Act}(\text{O}_2)) = - 4. (\text{pE}+\text{pH}) + 86.002$$

à 100°C/1.013 bar,

$$| \text{colog}_{10}\text{Act}(\text{O}_2) = - 4. (\text{pE}+\text{pH}) + 68.972$$

annexe - conversion de (pe,pH), exemple

de la même façon,
convertir une donnée **pe** en contrainte sur l'**activité de H2,aq**:

l'équilibre de la réaction en solution



s'écrit

$$| \quad 2.G(e^-) + 2.G(H^+) = G(H_2)$$

or, taking account of $G^{\circ}_{P,T}(e^-)=0$ and $G^{\circ}_{P,T}(H^+)=0$,

$$| \quad 2.lnAct(e^-) + 2.lnAct(H^+) = lnAct(H_2) + G^{\circ}(H_2)$$

→

$$| \quad 2.pE + 2.pH = -\log_{10}(Act(H_2)) - \log_{10}K^{\circ}(P,T)(H_2)$$

Par exemple, à (25°C / 1.013 bar),

$$| \quad colog(Act(H_2)) = 2.(pE+pH) + 3.106$$

sommaire

arxim, mode d'emploi.....	1
Qu'est-ce-qu'ARXIM ?.....	2
lancement d'Arxim.....	3
fichiers nécessaires.....	4
exécutable.....	4
fichier d'entrée:.....	4
s'il y a lieu, les fichiers mentionnés dans le script:.....	4
exemple de configuration.....	5
arxim sous windows.....	6
principales commandes.....	7
bloc TEST.....	8
les fichiers de sortie.....	9
résultats: *.res, *.restab.....	9
débrouillage: *.log.....	9
les fichiers de sortie - résultats.....	10
fichier d'entrée: règles d'écriture.....	11
directive INCLUDE.....	12
blocs de bases de données.....	13
bloc CONDITIONS.....	14
bloc SYSTEM.....	15

le bloc SYSTEM définit aussi les contraintes T,P.....	16
bloc SYSTEM.....	17
bloc SYSTEM <élément><statut><espèce><valeur>.....	18
bloc SYSTEM <code><statut><espèce><valeur>.....	19
bloc SYSTEM <code><statut><espèce><valeur>.....	20
conventions pour le calcul du nombre d'oxydation.....	21
bloc SYSTEM, conventions pour le redox.....	22
bloc SOLVENT.....	23
bloc SOLVENT, modèles d'activité.....	24
Debye-Hückel.....	25
bloc(s) MIXTURE.....	26
bloc(s) MIXTURE.....	27
bloc SYSTEM, exemple de système fermé.....	28
bloc SYSTEM, exemple de système ouvert.....	29
bloc SYSTEM, exemple de système ouvert.....	30
bloc SYSTEM, exemple de système ouvert.....	31
bloc SYSTEM, équilibre avec un mélange.....	32
bloc SYSTEM, le statut BALANCE.....	33
bloc PATH.....	34
bloc PATH, mode CHANGE.....	35
bloc PATH, mode CHANGE, exemple.....	36

- bloc PATH, mode ADD..... 37
- bloc PATH, différence entre CHANGE et ADD..... 38
- bloc PATH, mode ADD, exemple..... 39
- bloc PATH, mode MIX..... 40
- bloc DYNAMIC..... 41
- bloc DYNAMIC.ROCK..... 42
- bloc DYNAMIC.ROCK, suite..... 43
- bloc SYSTEM.BOX..... 44
- bloc SYSTEM.INJECT..... 45
- sommaire..... 46
- 49

