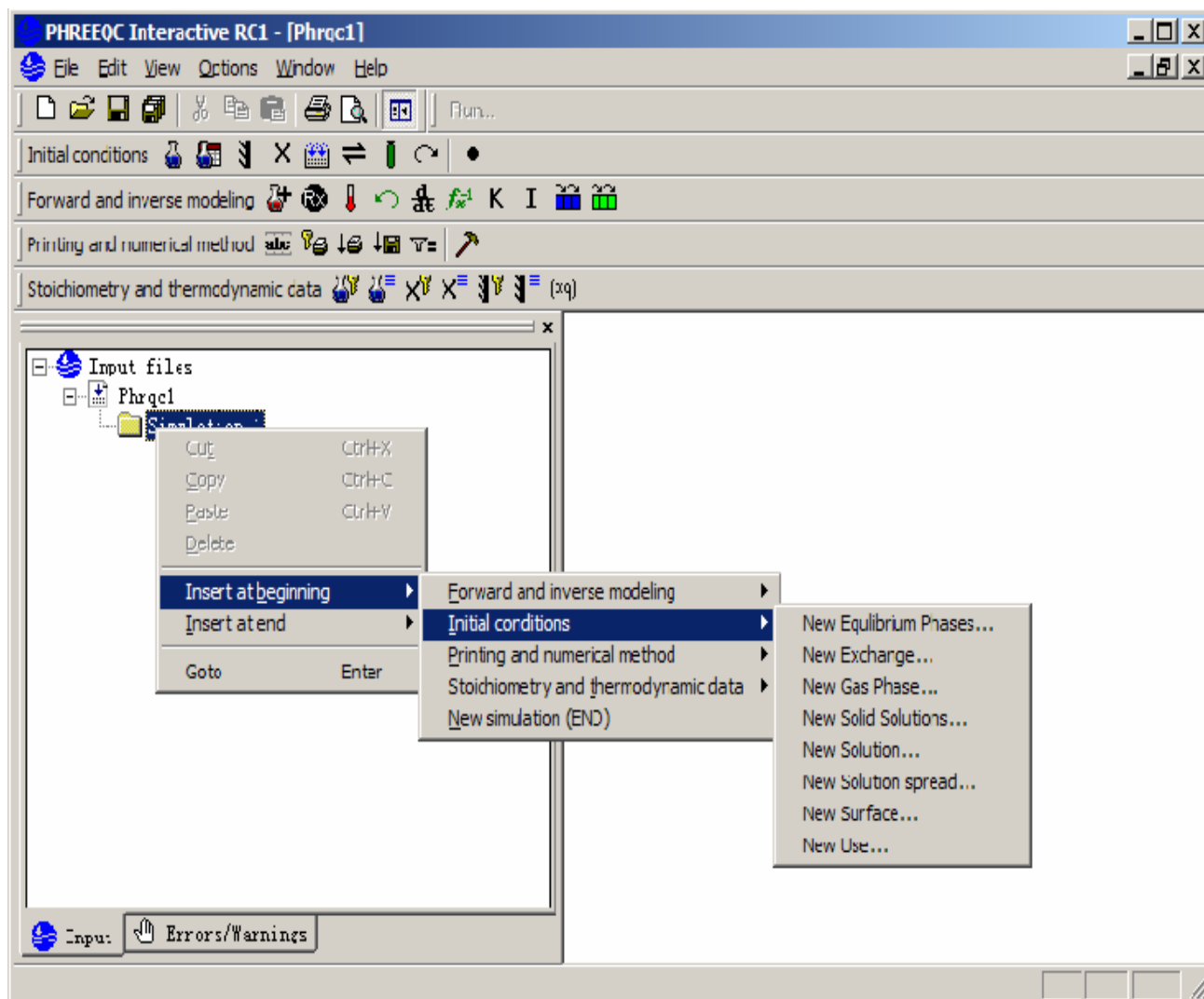


PHREEQC 使用手册

第一部分 关键字



SOLUTION

这个关键字数据块是用来定义初始溶液的温度和化学组分。所有输入的浓度都将转化成以摩尔为单位，即等于元素的摩尔数、元素的化合价状态和水的质量。若在每一种溶液中离子存在状态的计算是有效的，那每一种溶液对随后的批反应、运移反应或反向模拟计算是可行的。离子存在的能力是用来调整单个元素的浓度以达到电荷的平衡或是与纯相的平衡。

数据块的例子

```
Line 0: SOLUTION 25 Test solution number 25
Line 1: temp 25.0
Line 2: pH 7.0 charge
Line 3: pe 4.5
Line 4: redox O(-2)/O(0)
Line 5: units ppm
Line 6: density 1.02
Line 7a: Ca 80.
Line 7b: S(6) 96. as SO4
Line 7c: S(-2) 1. as S
Line 7d: N(5) N(3) 14. as N
Line 7e: O(0) 8.0
Line 7f: C 61.0 as HCO3 CO2(g) -3.5
Line 7g: Fe 55. ug/kgs as Fe S(6)/S(-2) Pyrite
Line 8a: -isotope 13C -12. 1. # permil PDB
Line 8b: -isotope 34S 15. 1.5 # permil CDT
Line 9: -water 0.5 # kg
```

解释说明

Line 0: **溶液 (SOLUTION)** [*序号 (number)*] [*描述 (scription)*]

溶液 (SOLUTION) --是数据块的关键字。

[*序号 (number)*] --正数是用来指定下列溶液的组分。可以以m到n形式给定的一组数，这里m小于n，并且这两个数是用没有空格间隔的连接号分开的。缺省为1。

[*描述 (scription)*] --描述溶液的可选的部分。

Line 1: **温度 (temp)** *温度 (temperature)*

温度 (temp) --这一行中表明的是模拟用到的温度。可选用，**temperature**,或 **t[temperature]**.

温度 (temperature) --温度 (摄氏度)，缺省为25摄氏度。

Line 2: **pH** *pH* [(**电荷 (charge)** 或 相的名字 (*phase name*) [饱和指数 (*saturation index*)])]

pH--这一行表明的是溶液的pH值。可选用-ph。

pH--pH值，氢离子活度系数的负对数。

电荷 (charge) --表明调整pH值以取得电荷的平衡。如果**电荷 (charge)** 特定为pH值而指定的，那么它将不能应用于其他的元素。

相的名字 (*phase name*) --调整pH值以达到指定相的指定的饱和指数。

饱和指数 (*saturation index*) -- pH值将会得到调整以达到特定相中的饱和指数。缺省为0.0。

如果第二行没有输入,则缺省的pH值为7.0,同时指定电荷(charge)和相的名字是不允许的。注意,指定相是可行的,但不可能调整pH值以达到指定的饱和指数。

Line 3: **pe** *pe* [(电荷(charge) 或 相的名字(*phase name*) [饱和指数(*saturation index*))]]

pe--这一行输入pe值。可选用-**pe**。

pe--pe值,电子活度系数的负对数。

电荷(charge) -- (不推荐使用)表明调整pe值以达到电荷的平衡。

相的名字 (*phase name*) --在特定的相中, **pe**值将会得到调整以达到指定的饱和指数。

饱和指数 (*saturation index*) --调整 **pe**值到以达到特定相的指定的饱和指数。缺省为0.0。

如果第三行没有输入,则缺省的pe值为7.0,同时指定电荷(charge)和相的名字是不允许的。不推荐调整pe值以达到电荷的平衡。在调整pe值以达到某相指定的饱和指数时,应当是非常小心的。因为通常情况下,这是不可能的。

Line 4: **氧化还原反应(redox)** 氧化还原电对 (*redox couple*)

氧化还原反应(redox) --表明了用来定义计算电势pe的氧化还原电对。这个电势pe用于任何氧化还原元素,通过它,这种氧化还原元素的电势pe需用来决定元素化合价状态的分配。可选用-**r[edox]**。

氧化还原电对 (redox couple) --氧化还原电对决定了电势pe。氧化还原电对的确定是以一种元素的两种化合价的状态来指定的,中间以“/”隔开,中间不允许有空格。

如果没有包含这样的line 4,那么输入的pe值是缺省的。氧化还原电位(-**redox**)的使用不改变pe输入值。示例数据块用溶解氧的浓度[行7e中由O(0)定义]和从水中形成O_{2(aq)}的氧化还原半反应(缺省数据库中在**SOLUTION_SPECIES**数据块中定义),来计算缺省的电势pe。

Line 5: **单位(units)** 浓度单位 (*concentration units*)

单位(units) --这一行中表明缺省的浓度单位,可选用, -**u[nits]**。

浓度单位 (concentration units) --缺省的浓度单位。有三组浓度单位是允许的,浓度(1)每升(“L”), (2)每千克溶液(“/kgs”), 或(3)每千克水(“/kgw”)。溶液中的所有浓度单位必须在同一个组中,或是以克,或是以摩来表示,并且前缀milli (m) 和micro (u) 是可接受的。在“每千克溶液”组中的“ppt”每千百万的部分,“ppm”是每亿的部分,和“ppb”都是可以接受的。缺省是mmol/kgw (每千克水的毫摩)。

Line 6: **密度(density)** 密度 (*density*)

密度(density) --指示在这一行中输入密度。可选用, **dens**, or -**d[ensity]**。

密度 (density) --溶液的密度, kg/L (等于g/cm³), 缺省1.0。

这个密度仅适用于输入的浓度单位是“每升”。

Line 7:元素目录 (*element list*), 浓度 (*concentration*), [单位 (*units*)], ([**as formula**]) or [**gfw**]

gfw]), [氧化还原电对 *redox couple*], [(电荷或相的名字 (**charge** or *phase name*) [饱和指数 (*saturation index*)])]

元素目录 (*element list*) --元素的名字或化合价的目录, 以空格隔开 (看line 7d)。元素的名字和化合价的状态必须符合于在 **SOLUTION_MASTER_SPECIES** 第一栏中的项目。

浓度 (*concentration*) --溶液中元素的浓度或是溶液中的元素化合价状态浓度的总和。

[单位 (*units*)]—元素的浓度单位 (line 7g)。如果单位没有被指定, 缺省的单位 (若line 5存在, 单位的值是存在的, 若不存在line 5, 则为mmol/kgw) 将被设定。

as formula --表明了从计算克分子式重量中给定的一种化学分子式, *formula*。仅在输入浓度是以质量为单位时, 克分子式的重量是需要的。在这种溶液中的这种元素的克分子式的重量是用来把质量单位转化成摩尔单位, 它不为将来的应用而保存。如果并没有指定一种克分子式, 缺省的克分子的定义是在 **SOLUTION_MASTER_SPECIES** 中。对碱度而言, 公式应当给与克当量。对碳酸钙的碱度, 克当量分子式为 $\text{Ca0.5}(\text{CO}_3)\text{0.5}$, 随着程序的运行, 这在 *phreeqc.dat* 和 *wateq4f.dat* 数据块中是缺省的。

gfw gfw--这表明的是将会碰到的克分子量, *gfw*。当输入的浓度是以质量单位表示的时候, 克分子量才是需要的。在这种溶液中的这种元素, 特定的克分子量是用来把质量单位转化成摩尔单位, 它不为将来的应用来保存。如果没有指定克分子量, 缺省的克分子量的定义是在 **SOLUTION_MASTER_SPECIES** 中。对碱度而言, 克当量是应当使用的, 碳酸钙的碱度, 克当量大约为50.04 g/eq。

氧化还原电对 *redox couple*—在元素列表中, 氧化还原电对是用来定义元素和元素化合价的状态。仅在氧化还原是活泼的或是以下两种情况下, 定义氧化还原电对是恰当的。这两种情况是 (1) 元素的总量是确定的 (在元素名字中间没有括号) 或是 (2) 两种或两种以上的化合价的状态被确定 (跟在元素名字后面的括号中的化合价的状态被确定)。对于非氧化还原活性的元素或是单个元素的化合价状态定义其氧化还原电对是没有必要的。初始溶液的计算不需要所有氧化还原元素的氧化还原电对的氧化还原平衡。指定一种氧化还原电对 (*a redox couple*) 将会加强可选择的氧化还原平衡。氧化还原电对的平衡将会与指定的氧化还原元素相平衡。氧化还原元素的定义将会以一种元素以 “/” 隔开的两种化合价的状态来确定, 中间不允许有空格。指定的氧化还原电对与缺省的 **pe** 或是缺省的氧化还原电对无关, 这个氧化还原电对被用来计算不同化合价状态元素下的溶液中的 **pe** 值。如果没有碰到氧化还原电对, 则将用到在line 4中缺省定义的氧化还原电对, 如果没有line 4, 则将使用 **pe**。

电荷 charge--表明通过调整这种元素的浓度来达到电荷的平衡, 这种元素要具有离子的组分。如果电荷 **charge** 是为一种元素所确定, 那它不应当指定 **pH** 或其他任何的元素。(注释这比通过调整去除所有指定的元素具有更大的电荷不平衡性是可能的, 在这种情况下, 问题将是不可解决的)。

相的名字 *phase name*—调整元素的浓度以达到指定纯相中指定的饱和指数。可以肯定的是与相达到指定的平衡是合理的, 应当在相中拥有这种元素的组分。如果已为这种元素指定

电荷charge，那么相的名字`phase name`是不能被应用的。

饱和指数 (*saturation index*) --调整元素的浓度以达到给定纯相中的饱和指数。缺省为0.0。

Line 8: 同位素 (**-isotope**) 名字 (*name*), 值 (*value*), [不确定性限 (*uncertainty limit*)]

同位素 (**-isotope**) --在这一行中表明的是元素的同位素成分或是碰到的元素的化合价。同位素数据块仅适用于反向模拟反应中。可选用, **isotope**,或**-i[sotope]**。

名字 (*name*) --同位素的名字。这个名字必须以质量数开头，后面是元素的名字或元素化合价状态的名字，它的定义是在**SOLUTION_MASTER_SPECIES**中。

值 (*value*) --元素或元素化合价态的组分。单位通常是一种比率、千分率或是碳的百分数。

不确定性限 (*uncertainty limit*) --这个不确定性限是用在反向模拟中。这个值在**SOLUTION**数据块中是可选的，或是应用缺省的不确定性限 (**INVERSE_MODELING**)，或是在**INVERSE_MODELING**数据块中以**-isotopes**标识符定义的不确定性限

Line 9: 水 (**-water**) 质量 (*mass*)

水 (**-water**) --这一行中表明的是水的质量。溶液摩尔数的计算是根据输入的浓度和溶液中水的质量所决定的摩尔数。可选用, **water**, or **-w[ater]**。

质量 (*mass*) --溶液中水的质量，缺省为1kg。

注释

在溶液 (**SOLUTION**) 输入行中，输入的顺序是不重要的。在一行中，同时指定“as”和“gfw”是不允许的。在一行中，同时指定“charge”和相的名字也是不允许。指定化合价状态的浓度或多次定义元素的浓度是不允许的。例如，指定总Fe和Fe(+2)的浓度是不允许的，因为铁离子在隐含状态下，被定义了两次。

碱度或总碳或者是两者都可以在溶液输入中被确定，如果碱度和总碳都被确定了，那将调整pH来取得指定的碱度。如果碱度的单位是以碳酸钙来表示的，所应用的正确的分子式是“as Ca0.5(CO3)0.5”，这是因为分子量是50.04g，它等于CaCO3分子式的一半。然而，为了避免常规的错误，如果碰到了“as CaCO3”，这个50.04的值同样是作为等重的重量而被应用。

在**SOLUTION**数据块中定义的所有的浓度都将被转化成摩尔。摩尔的绝对数在数值上等于分子式的重量摩尔值，这是因为设定的是1千克的溶解水溶液。通过**-water**标识符，定义不同水质量的溶液是可行的。在这种情况下，溶液的摩尔数是从输入数据中转化来生成重量摩尔数。1种具有“**-water 0.5**”“1-mol/kgw的NaCl溶液，具有0.5mol的Na和Cl及0.5kg的水。多组反应的计算会引起溶液中的水的质量少于1kg。

同位素的值仅与**INVERSE_MODELING**数据块相关。同位素摩尔平衡模拟不确定性的定义是以三种方式进行的：缺省的不确定性限是在**SOLUTION**数据块中进行定义的，或者是在**INVERSE_MODELING**数据块优先于**SOLUTION**数据块进行定义的。

在组反应被模拟之后，应用**SAVE**关键字来保存溶液的结果是可行的。如果新的组反应组分没有被保存，溶液的组分将会和组反应之前的组分保持一直。在它被定义或是保存之后，这种溶液可以通过**USE**关键字来使用到随后的模拟中。在运移计算中，每一步反应之后，区域中溶液的组分将会自动地得以保存

相关的关键字

INVERSE_MODELING, **SAVE solution**, **SOLUTION_SPECIES**,
SOLUTION_MASTER_SPECIES,
and **USE solution**.

SOLUTION_SPREAD

SOLUTION_SPREAD关键字数据块是**SOLUTION**输入格式的替代，它与许多电子表格程序是相互兼容的。**SOLUTION_SPREAD**的输入是从**SOLUTION**的输入变换来的，也就是说，**SOLUTION**的输入的行变成了**SOLUTION_SPREAD**输入的列。在列中碰到的数据是以制表符隔开的（“\t”，在数据块的例子中）。

数据块的例子

```
Line 0: SOLUTION_S # "\t" indicates the tab character
Line 1: -temp 25
Line 2: -ph 7.1
Line 3: -pe 4
Line 4: -redox O(0)/O(-2)
Line 5: -units mmol/kgw
Line 6: -density 1
Line 7: -water 1.0
Line 8a: -isotope 34S 15.0 1.0
Line 8b: -isotope 13C -12.0
Line 9: -isotope_uncertainty 13C 1.0
Line 10: Number\t 13C\t uncertainty\t pH\t Ca\t Na\t Cl\t Alkalinity\t
Description
Line 11: \t \t \t \t \t \t \t mg/kgw as HCO3\t
Line 12a: 10-11\t -10.2\t 0.05\t 6.9\t 23\t 6\t 10.5\t 61\t soln 10-11
Line 12b: 1\t -12.1\t 0.1\t \t 17\t 6\t 9.\t 55\t My well 1
Line 12c: 5\t -14.1\t 0.2\t \t 27\t 9\t 9.5\t 70\t My well 5
```

解释说明

Line 0: **SOLUTION_SPREAD**

数据块的关键字，在关键字行中没有其他数据的输入。

Line 1: **温度 (-temp)** *温度 (temperature)*

温度 (-temp) --温度的标识符。如果列中没有标题：**温度temperature** (或**temp**)，或是溶液中的温度这一栏是空的这个温度将来应用到后面溶液所有的数据块中。可选用，**temp**,

-t[emp], **temperature**, 或 **-t[emperature]**。

温度 (temperature) --温度, 摄氏度。缺省为25.0。

Line 2: **-pH pH**

-pH—pH值的标识符。如果没有pH标题栏, 或是溶液pH栏是空的, 则这个pH值将应用到数据块中所有的溶液中。可选用ph。

pH—pH值, 氢离子的活动系数的负对数。缺省为7.0。

Line 3: **-pe pe**

-pe—pe的标识符。如果没有pe标题栏, 或是溶液pH栏是空的, 则这个pe值将应用到数据块中所有的溶液中。可选用pe。

Pe—pe 值, 常归上是电子活度系数的负对数。缺省为 4.0。

Line 4:**氧化还原反应 (-redox)** *氧化还原反应电对 (redox couple)*

氧化还原反应 (-redox) --用来计算 pe 的氧化还原电对的标识符。这个 pe 适用于任何的氧化还原元素, 因为 pe 是需要决定元素在它具有的化合价中的分布情况。如果没有**-redox**标题栏, 或是溶液的**-redox**标题栏是空的, 则这个氧化还原电对适用于数据块中后面的一系列的溶液。如果没有指定氧化还原电对, 则将应用到这个 pe 值。可选用 **redox or -r[edox]**。

氧化还原反应电对 (redox couple) --氧化还原电对是用来计算 pe。一种氧化还原电对的指定是由一种元素的两种价态确定的, 中间以 “/” 分开, 不允许有空格。缺省是 pe。

Line 5:**单位 (-units)** *浓度单位 (concentration units)*

单位 (-units) --浓度单位的标识符。如果没有 **units** (或 **unit**)标题栏, 或是溶液的 **units**标题栏是空的, 则这个浓度单位适用于数据块中后面的一系列的溶液。可选用, **unit, units**, 或 **-u[nits]**。

浓度单位 (concentration units) --缺省的浓度单位。有三组浓度单位是允许的, 浓度 (1) 每升 (“/L”), (2) 每千克溶液 (“/kgs”), 或是 (3) 每千克水 (“/kgw”)。溶液中的所有浓度单位都必须同一组中。ppt 在同一组中, 可以应用或是克, 或是摩尔, 并且前缀 milli(m)和 micro(u)都是可接受的。每千 “”, 每百万 “ppm”, 和每亿 “ppb” 在 “每千克溶液” 组中都是可行的。缺省为 mmol/kgw。

Line 6: **密度 (-density)** *密度 (density)*

密度 (-density) --溶液密度的标识符。如果没有**density** (or **dens**)标题栏, 或是溶液的**density**标题栏是空的, 则这个浓度单位适用于数据块中后面的一系列的溶液。只有浓度单位为每升时, 密度才是可用的。可选用, **dens, density**, 或 **-d[ensity]**。

密度 (density) --溶液的密度, kg/L。缺省为 1.0kg/L。

Line 7: **-water mass**

-water--水质量的标识符。水质量将会适用于在数据块中所有后面的溶液, 如果没有**water**标题栏, 或是溶液的**water**标题栏为空, 溶液摩尔数的计算是来自输入的浓度或是溶质的摩尔数, 它是由溶液中水的质量所决定的。可选用, **water**,或**-w[ater]**。

mass—溶液中水的质量（kg）。缺省为1.0。

Line 8: **同位素的名字 (-isotope)** 名字 (*name*), 值 (*value*), [不确定限 (*uncertainty_limit*)]

同位素 (-isotope) --同位素缺省比率的标识符。同位素的比率和其不确定限将会适用于数据块中后面所有的溶液中,这当然是指在栏中具有相同的名字的标题或是在溶液中空栏的输入。同位素和同位素不确定限仅能用来反向模拟中。可选用, **isotope** 或 **-i[isotope]**。

名字 (*name*) --同位素的名字,这个名字必须以通过**SOLUTION_MASTER_SPECIES**定义的元素的名字或是氧化还原状态的序号的名字开始。

值 (*value*) --同位素的值,单位通常为比率、千分值、或是百分碳值。

不确定限 (*uncertainty_limit*) --应用在摩尔平衡模拟中的不确定限。这个值在数据块中是可选的,并且在内部可以使用缺省的不确定限或是在**INVERSE_MODELING**数据块中以**-isotopes**标识符定义。

Line 9: **-isotope_uncertainty** *name, uncertainty_limit*

-isotope_uncertainty—同位素比例的未知界限的标识符。如果表头为**uncertainty**的列后没有列有同样的*name*,或者如果溶液的**uncertainty**列的入口是空的,使用同位素比例的关于后来的溶液未知界限在数据块中。只在反向模拟中使用同位素和未知同位素限制。通常可选**uncertainty**, **-unc[ertainty]**, **uncertainties**, **nc[ertainties]**, **isotope_uncertainty**, 或者 **-isotope_[uncertainty]**。

name—同位素名称,以大量数据开始。

uncertainty_limit—在凡响模拟中使用的同位素未知限定。

Line 10: *column headings*

column headings--Column headings是元素名称、元素化合价态名称（括号内元素化学符号在化合价态后），同位素名称（元素化学符号在批量数据之前），在Lines 1-7（没有连字号）中之一的标识符**number**,**description**或者**uncertainty**。通常标题等于**SOLUTION**数据块中line 7的第一个数据选项。使用标题为“**number**”的列说明溶液数量或者溶液数量的范围,该范围是在**SOLUTION**数据块中定义后面的关键字。同样,标题为“**description**”的列承认在**SOLUTION**数据块输入下面的关键字和溶液名称的描述信息的入口。标题为“**uncertainty**”的列可以输入任何临近同位素列来定义反向模拟中同位素数据的未知限制。只能输入一行且只有一行标题。

Line 11: [*subheadings*]

subheadings—Subheadings是用来定义元素,定义单元、氧化还原组合和相态的浓度。

SOLUTION数据块中line 7数据项之后输入任何东西,可以在这行输入,包括**as**, **gfw**, 氧化还原组合或者相态名称和饱和度索引、必须用**Tabs**键而不是空格键来限定列、列内的数据必须用空格键限定。副标题是可选的。在多数副标题的一行可以直接输入在标题行的后面,并且它作为一行的标识符,所有的行都是以字符开始。

Line 12: *chemical data*

chemical data—分析数据，每一个溶液一行。多数的列，数据等于**SOLUTION**数据块中line 7的第二数据项，必须用Tab键而不是空格键来限定列。使用标题为**number**的列定义溶液或者溶液数量的范围，缺省值从1或者从下列由**SOLUTION**, **SOLUTION_SPREAD**, 或者 **SAVE** 中任何一个数据块或者前面的模拟中定义的最大溶液数。在标题为**description**的列中输入描述信息。每一个溶液需要一个Line 12。

注释

SOLUTION_SPREAD是一个完全等价于**SOLUTION**数据块，该数据块允许数据接口为列表或者电子数据表格式。通常，列的标题是元素或者元素化合价态和每一个溶液的数值的连线，每一行定义一个溶液。阅读的**SOLUTION**文献，该文献详细描述将单元变为摩尔单元的输入，改变缺省氧化还原计算，调整浓度以得到某一特定相态的平衡。输入信息作为**SOLUTION_SPREAD**的副标题。**SOLUTION**的标识符包含在**SOLUTION_SPREAD**内，但是在**SOLUTION_SPREAD**内，定义标识符的数值应用到下面定义溶液中去。标识符在数据行(Line 12)前后均可，且应用到下面定义溶液中去直到数据块结束或者直到重新定义标识符。在示例数据块中，溶液10-11的PH值定义为6.9在**pH**列的入口，溶液1和5的PH值是由**-pH**标识符缺省定义的，7.1。含有不是标识符标题列的空的接口解释为0浓度或者数值丢失。如果一个列标题不能解释为溶液输入的一部分，输出警告和忽略的列的数字。

相关关键字

SOLUTION.

EQUILIBRIUM_PHASES

这个关键字是用来定义与水相逆向反应的纯相的集合。当含有这个关键字的数据块与水溶液相联系时，每一相都将溶解或沉淀来达到平衡，或是完全的溶解。纯相包括含有固定组分的矿物和具有一定压力的气体。两种类型的输入是可行的：在一种类型中，相自己本身达到平衡（或是达到一定的饱和指数或是达到一定的压力）；在另一种类型中，当在特定需要的时候，与特定纯相有关的替代反应将会发生以达到平衡（或是达到一定的饱和指数或是达到一定的压力）。

数据块例子

```
Line 0: EQUILIBRIUM_PHASES 1 Define amounts of
      phases in assemblage.
Line 1a: Chalcedony 0.0 0.0
Line 1b: CO2 (g) -3.5 1.0
Line 1c: Gibbsite(c) 0.0 KAlSi3O8 1.0
Line 1d: Calcite 1.0 Gypsum 1.0
Line 1e: pH_Fix -5.0 HCl 10.0
```

解释说明：

Line 0:平衡相[数字][描述]

EQUILIBRIUM_PHASES—是数据块的关键字。可选用, **EQUILIBRIUM**, **EQUILIBRIA**, **PURE_PHASES**, **PURE**。

number—正数用来指定后面的相集合和它的组分。可以以 $m-n$ 的形式来给定一组数字, 这里 m 和 n 都是正数, 且 m 小于 n , 两个数字间以着重号隔开, 没有插入空间。缺省为 1。

description—可选的部分, 用来描述相的集合。

Line 1:相的名字 (*phase name*) [**饱和指数** (*saturation index*)] [**可替代的分子式或是可替代的相**(*alternative formula or alternative phase*)] [**数量** (*amount*)]]]

相的名字 (*phase name*) --相的名字, 这个相必须以**PHASES**输入来定义, 或者是在数据库文件中, 或者是在当前或是前面运行的模拟中。这个名字的拼写必须与在**PHASES**输入中的相同 (这除了一些特殊的情况)。

饱和指数 (*saturation index*) --在水相中纯相的即定饱和指数 (line 1a); 对气体而言, 这个数字是分压力的对数 (line 1b)。如果在集合中的相的数量是不足的, 那么这个即定饱和指数 (分压力) 是不能达到的。缺省为0.0。

可替代的分子式 (*alternative formula*) --这个化学分子式被加到 (或移除) 溶液中以达到即定的饱和指数 (分压力的对数)。在缺省状态下, 通过相名字 (*phase name*) 定义的溶解或是沉淀以达到即定的饱和指数。如果碰到了可替代分子式 *alternative formula*, 相名字 (*phase name*) 不起作用。可替代分子式 (*alternative formula*) 的计量被加到或是从水相中移除以达即定的饱和指数。可替代分子式 (*alternative formula*) 一定是在程序中定义的由元素所组成的合法的分子式。Line 1c表明了由替代分子给定的化学计量, **KAISi3O8** (钾长石), 它将会被加到或是从水相中移除至到达水铝矿的平衡。可替代的分子式 (*alternative formula*) 和可替代相 (*alternative phase*) 是相互冲突的区域。

可替代的相 (*alternative phase*) --可替代的相 (*alternative phase*) 化学分子式被加到 (或移除) 以达到即定饱和指数 (分压力的对数)。在缺省状态下, 通过相名字 (*phase name*) 所定义的矿物以其溶解或是沉淀以达到即定的饱和指数。如果碰到了可替代相 (*alternative phase*), 相名字 (*phase name*) 不起作用。可替代的相 (*alternative phase*) 计量被加到或是从水相中移去以达到即定饱和指数。可替代的相 (*alternative phase*) 的定义一定是通过**PHASES**输入来完成的 (或者是在数据库文件中, 或者是在当前或是前面的模拟中)。Line 1d表明了石膏相将会被加到或是从水相中移除至到达了方解石平衡的取得。可替代的分子式 (*alternative formula*) 和可替代相 (*alternative phase*) 是相互冲突的区域。

数量 (*Amount*) --在相集合中相的摩尔数或是可替代反应的摩尔数。这个摩尔数目定义了能够溶解的矿物或是气体的最大数目。在溶解了整个的数量而没有达到即定的饱和指数是可能的, 在那种情况下, 具有那种相的溶液有比即定饱和指数更小一些的饱和指数。如果数量 (*Amount*) 等于0, 那么这种相是不能被溶解的, 但是如果具有这种相的溶液达到了过饱和, 产生沉淀是可能的。缺省为10.0mol。

注释

如果在line 1中仅含有一个数字，那么它是假定的即定饱和指数（可是分压力的对数），这个相的数目缺省为10.0mol。如果在这行中含有两个数，那么第一个是即定饱和指数，第二个是当前相的数目。Line 1可以重复着来定义假定逆向反应的所有的纯相。包含纯相数目为0（Line 1a）是可能的。在这种情况下，玉髓是不能够溶解的，那么具有玉髓的溶液达到过饱和时，产生沉淀是可能的，这或者是通过初始条件、或是通过纯相的溶解或是其他所指定的反应（混合、计量或是动力学反应）而发生的。通过指定可替代分子的离子和特定的相输入（**PHASES**输入）来保持pH为常数的条件是可能的。Line 1e将通过增加HCl来保持pH值为0.5。条件是以“pH_Fix”所命名的相以反应 $H^+ = H^+$ 和 $\log K = 0.0$ 定义。（注意：如果酸，HCl是指定的，实际上保持pH为5.0的基础是需要的，发现一种溶液为代数等式，这个程序将会失败，这是可行的）。

交换点位置的数目与当前在**EQUILIBRIUM_PHASES**相集合中的相的摩尔数相关（看**EXCHANGE**），随着相摩尔数的升高或是降低，交换点的数目也将随之升高或是降低。否则，交换点的数目能够与当前**EQUILIBRIUM_PHASES**相集合中的相的摩尔数相关（看**SURFACE**）。

对多组反应而言，在纯相集合与溶液发生反应之后，用**SAVE**关键字保存相集合组分的结果是可行的（也就是说，每一种相的特性、即定饱和指数、和其摩尔数）。如果新的组分没有被保存，相集合的组分将会与多组反应之前的组分保持一致。在它已被定义或是保存之后，这个集合可以通过**USE**关键字应用到后面的模拟中。在这些计算期间，**TRANSPORT**和**ADVECTION**计算自动地更新，纯相集合和**SAVE**对之没有影响。

相关的关键字

ADVECTION, **EXCHANGE**, **PHASES**, **SAVE** **equilibrium_phases**, **SURFACE**, **TRANSPORT**, 和 **USE equilibrium_phases**。

EXCHANGE

这个关键字数据块是用来定义交换物集合的数量与组分。交换集合的初始组分可以以两种方式来定义，（1）显性条件下，通过列出每一种交换成分的组分，或是（2）隐性条件下，通过指定每一种交换物与固定组分的溶液达到平衡。交换的主要离子、化学计量和交换反应的 $\log K$ 都是以关键字 **EXCHANGE_MASTER_SPECIES** 和 **EXCHANGE_SPECIES** 定义的。交换位置的数目能够被固定，能够与相集合中的相的数量相关，或是能够与动力学反应物相关。

数据块例子

```
Line 0: EXCHANGE 10 Measured exchange composition
Line 1a: CaX2 0.3
Line 1b: MgX2 0.2
Line 1c: NaX 0.5
Line 2a: CaY2 Ca-Montmorillonite equilibrium_phase
0.165
```

Line 2b: NaZ Kinetic_clay **kinetic_reactant** 0.1

解释说明 1

Line 0: 交换 (EXCHANGE) [序号 (number)] [描述 (description)]

EXCHANGE—是数据块的关键字。

[序号 (number)]—正数用来指定下面的交换集合和它的组分。可以以m-n的形式给出一组数, 这里m和n都是正整数, 且m小于n, 这两个数之间以没有空格隔开的连接号来分开。缺省为1。

[描述 (description)]—描述交换物质的可选的部分。

Line 1: 交换的分子式 (exchange formula), 数量 (amount)

交换的分子式 (exchange formula) --交换的离子种类包括交换离子的化学计量和其交换的物质。

数量 (amount) --交换离子的数量, 以摩尔表示。

Line 2: 交换的分子式 (exchange formula), 名字 (name), [(平衡相或是动力学反应物 *equilibrium_phase or kinetic_reactant*)], 每摩尔交换组分 *exchange_per_mole*

交换的分子式 (exchange formula) --交换的离子组分包括交换离子的化学计量和交换的位置。交换的分子式必须达到电荷平衡。没果在分子式中, 没有包括交换的离子, 那么交换点一定没有过多电荷的。

名字 (name) --纯相或是动力学反应的名字, 它们具有这种类型的交换点。如果名字是一种相, 在**EQUILIBRIUM_PHASES**数据块中相的数量与交换的数目相同 (10, 在数据块例子中) 将会用来决定交换位置的数目。如果名字是一种动力学反应物, 在**KINETICS**数据块中反应物的数量和交换的数目 (10, 在数据块例子中) 同样具有相同的数量, 将用来决定交换点的位置。如果可交换的离子与一种相或是动力学反应物相关, 那在定义交换离子的化学计量时, 仔细一些是非常有必要的。一种假定是纯相中或是动力学反应物的一些离子对交换是可行的, 并且这些离子是通过一项或是整个的Line 2的所有项来定义的。相的化学计量 (在数据块中定义) 或是动力学反应物 () 一定要含有足够数量的可交换离子。从数据块的例子中, Line 2a, 这里至少在每摩尔的钙蒙脱石中含有0.165mol的钙。从数据块例子中, Line 2b, 这里至少在每摩尔的“动力学粘土”中含有0.1mol的钠离子。

[(平衡相或是动力学反应物 *equilibrium_phase or kinetic_reactant*)],-- 如果 **equilibrium_phase** 平衡相被应用到, 在数据块中行上的名字的定义是一种相。如果 **kinetic_reactant** 动力学反应物被应用到, 那么, 在数据块中行中的名字是定义的动力学反应物的速率的名字。可选取, **e** 或 **k**。只有第一个字母被检查。缺省为 **equilibrium_phase**。

每摩尔交换组分 *exchange_per_mole*—每摩尔相或是动力学反应物中的交换的主要离子的摩尔数。无单位 (mol/mol)。

注释 1

Line 1可以重复的定义每一种交换物质的整个组分。这个数据块的例子定义了三种交换

物质的数量和组分，这三种交换物质分别为X, Y, 和Z。对每一种类型的交换点而言，Line 2 应当被碰到的次数仅为一次。X物质交换点的总数目是1.5mol，在X交换物质的钙离子、镁离子和钠离子的总浓度分别为0.3、0.2和0.5mol。当交换物质的组分是被显性定义的，例如在这个数据块例子中，交换的物质将几乎不确定与已经定义的任何溶液相平衡。任何的多组反应，包括有显性定义的交换物质将会产生引起溶液和交换组分发生变化的反应。

交换物质Y是与在**EQUILIBRIUM_PHASES**中10钙-蒙脱石的数量相关，这里10是与交换集合具有相同的数目。如果m代表了**EQUILIBRIUM_PHASES**中10钙-蒙脱石的摩尔数。那么可交换组分CaY2的摩尔数量是0.165m，且交换点（Y）的总数目是0.33m(0.165x2)，对钙-蒙脱石而言，钙的化学计量在分子式中至少为0.165。在多组反应期间，交换的组分，包括所交换的钙的摩尔数，都将变为依靠于在**EXCHANGE_SPECIES**中定义的完全的种类。另外，在**EQUILIBRIUM_PHASES** 10中钙-蒙脱石的摩尔数也将会发生改变，在那种情况下，交换点（Y）的总摩尔数也将会发生改变。

交换物质 Z 与动力学反应物的数量有关，这些动力学反应物是根据名为“动力学粘土”的速率表达式来溶解或是沉淀的。动力学反应物的分子式的定义是在 **KINETICS** 10 中。这里 10 是与交换集合具有相同的数目。如果 m 代表了在 **KINETICS** 10 中动力学粘土的摩尔数，那么可交换组分 NaZ 的摩尔数目是 0.1m，这个数等于交换点的总数目。在动力学反应的分子式中，Na 的化学计量必须至少为 0.1。在反应计算中，交换的组分会根据在 **EXCHANGE_SPECIES** 中定义的种类而加以改变。另外，在中的动力学粘土也可以发生改变，在那种情况下，交换点（Z）的总摩尔数将会改变。

数据块的例子 2

```
Line 0: EXCHANGE 1 Exchanger in equilibrium with solution 1
Line 1a: X 1.0
Line 1b: Xa 0.5
Line 2: CaY2 Ca-Montmorillonite equilibrium_phase 0.165
Line 3: -equilibrate with solution 1
```

解释说明 2

Line 0: 交换 (**EXCHANGE**) [序号 (number)] [描述 (description)]

同数据块例子1一样。

Line 1: 交换点 (exchange site), 数量 (amount)

交换点 (exchange site) --仅仅是交换点的名字需要。

数量 (amount) --交换点的数量，以摩尔表示。

Line 2: 交换分子式 (exchange formula), 名字 (name), [(平衡相或是动力学反应物 **equilibrium_phase** or **kinetic_reactant**)],

每摩尔交换组分 *exchange_per_mole*—和数据块例子 1 中的一样。

Line 3: 平衡 (**-equilibrate**) 数目 (number)

平衡 (**-equilibrate**) --在这一行中开始时的这一字符串表明定义交换集合与给定的溶液

组分达到平衡。可选取，**equil**, **equilibrate**,或**-e[quilibrate]**。

序号 (*number*) --交换集合在平衡状态的溶液的序号。在标识符之后或是整数之前的任何字母都会被忽略（如“with solution”在 line 1）。

注释 2

lines 1, 2,和3的顺序并不是重要的。在数据块中Line 3应当是只出现一次的。如果在集合中含有超过一种的交换物质，Lines 1和2可根据定义其他交换物质的数量来加以重复。数据块例子2需要程序做出计算以决定交换集合的组分。这个计算将在任何多组反应计算之前运行，以用来决定每一种交换组分的浓度（例如CaX₂, MgX₂, 或NaX （来自于缺省数据库中）提供了溶液中的钙、镁、和钠），这个浓度存在于与特定溶液（在这个数据块例子中是溶液1）达平衡的状态下。在这个计算中，溶液的组分是不会发生改变的。在多组反应中，当一种交换集合（在数据块例子1或2中定义）与溶液相关时，交换组分和溶液的组分都将得到调整以达到新的平衡。

在 Lines 2 中由分子式给定的交换离子不应用于初始的交换组分的计算中。然而，交换离子的定义对多组反应和运移计算而言，交换离子的定义是非常重要的。作为反应物，或是纯相、或是动力学反应物溶解或沉淀，交换点的数目随之变化。任何新的交换点最初是与 Line 2 中给定的可交换离子所补充。当交换点被移除，如纯相溶解时，与此同时，结果将从纯相分子式中减去 Lines 2 中所定义的交换离子的数量，并且加上通过交换物质组分定义的同离子的数量。作为例子，假定为钙-蒙脱石的形式。最初，钙是在交换点，但是，在交换物质中，钠代替了部分的钙。当蒙脱石再次溶解后，相中分子式中的钙，将会加到溶液中，交换的离子（来自 Line 2 中的钙）将会从溶液中移除，来自于交换物质中的钠和钙将会被加到溶液中；相应的结果是 0 (Na, Ca) -蒙脱石的溶解。注释钙-蒙脱石的平衡经常应用同样的质量平衡式，这仅仅包含有钙离子，即使是相的组分已发生了改变。注释这种分子式表明了纯相的钠-蒙脱石不可能达到平衡，这是因为，钙一定会出现与钙-蒙脱石达到平衡。

在**EXCHANGE**中没有阳离子的情况下，通过定义Y了解Na和Ca的完全组分是可能的。在**PHASES**中，仅与蒙脱石的构筑离子达到新的平衡。交换离子和平衡相的混合反应一定是电中性的。在数据块例子中，蒙脱石的定以是以缺少正电荷0.165进行的。当蒙脱石形成时，交换点Y按比例增长，并且从溶液中吸取阳离子，以与缺少的电荷达到绝对的平衡。注释，蒙脱石Log k的调整以 $\log_{10} (0.001^{0.165})$ 进行，代表所估计的溶液中的1 mmol/kgw Ca的分布。然而应用**SOLID_SOLUTIONS**数据块在Ca和Na蒙脱石之间定义可变的固体溶液的组分是可行的。

EXCHANGE 1 Exchanger in equilibrium with solution 1

Y Montmorillonite **equilibrium_phase** 0.165

-equilibrate with solution 1

PHASES

-no_check # must use no_check because of unbalanced equation

Montmorillonite # Montmorillonite has 0.165 mol Y-/mol

$\text{Al}_{2.33}\text{Si}_{3.67}\text{O}_{10}(\text{OH})_2 + 12 \text{H}_2\text{O} = 2.33 \text{Al}(\text{OH})_4^- + 3.67 \text{H}_4\text{SiO}_4 + 2 \text{H}^+$

log_k -44.532 #Assume $a_{\text{ca}} = 0.001$ at equilibrium

delta_h 58.373 kcal

一种交换物质最初能够以交换点固定序号来定义，但是通过动力学反应物的特定定义，交换点的数目不同于反应过程。交换点数目浓度的改变能够包含于**KINETICS**关键字中，**-formula**下。交换物的混合和动力学反应必须是中性的。

EXCHANGE 1

Z+ is related to Goethite, initial amount is $0.2 * m_{\text{go}} = 0.02$

Z 0.02

-equil 1

KINETICS 1

Z has a charge of +1.0, $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$ sorbs anions.

-formula FeOOH 0.8 Fe(OH)₂ 0.2 Z -0.2

m 0.1

在多组反应已经模拟之后，用 **SAVE** 关键字来保存交换集合的结果是可行的。如果新的组分没有被保存，交换集合的组分将会与多组反应之前的组分保持一直。在它被定义或是被保存之后，可以以 **USE** 关键字，使交换的集合应用于后面的模拟中。

相关的关键字

EQUILIBRIUM_PHASES, EXCHANGE_MASTER_SPECIES, EXCHANGE_SPECIES, KINETICS, SAVE exchange, and USE exchange.

GAS_PHASE

这个关键字数据块是用来定义固定总压力或固定容积下多组分的气体的相。如果需要气体组分的分压力，那么气相（GAS_PHASE）数据块是没有必要的，与之相反，则要用平衡相（EQUILIBRIUM_PHASES）来代替。用这个关键字定义的数据块随后要与水相达到平衡，这个水相是在计算中混合了纯相、面、交换和固体溶液的集合。作为批反应的结果，定压力气相的存在与否，取决于溶液中溶解气体分压力的总和。固定容积的气相总是包含有当前溶液中每一种气体组分的一定数量。定压力气相的初始组分是由每一种气体组分的分压力所决定的。固定容积的气体的初始组分是由每一种气体组分的分压力或与在固定组分气相组分的平衡所决定。气体组分的热力学性质是由相（PHASES）的输入决定。

数据块例子1：定压力的气相

```
Line 0: GAS_PHASE 1-5 Air
Line 1: -fixed_pressure
Line 2: -pressure 1.0
Line 3: -volume 1.0
Line 4: -temperature 25.0
Line 5a: CH4(g) 0.0
Line 5b: CO2(g) 0.000316
Line 5c: O2(g) 0.2
Line 5d: N2(g) 0.78
```

解释说明：

Line 0:气相（**GAS_PHASE**）[数字（*number*）][描述（*description*）]

气相（**GAS_PHASE**）--是这个数据块的关键字。

数字（*number*）--正数是用来指定其后的气相和它的组分。可以以 m-n 的形式来给出一组数字，这里 m 和 n 是正数，其中 m 小于 n，并且这两个数字被连字号隔开，中间没有空格，缺省为 1。

描述（*description*）--描述气相的任意的评论。

Line 1: -（定压力）**fixed_pressure**

-fixed_pressure—定义具有固定总压力的气相的标识符，那个总压力是以容器中的气泡来表示的。如果**-fixed_pressure** 和**-fixed_volume** 标识符都没有用来，那么定压力气相则是默认的。可选用 **fixed_pressure**, 或 **-fixed_p[ressure]**。

Line 2: -压力（**-pressure**）（压力）*pressure*

-压力（**-pressure**）—定义在应用在整个批反应和运移反应中的定压力气相的标识符。可选用 **pressure**, 或 **-p[ressure]**。

（压力）*pressure*—大气中的气相的压力。缺省为 1.0atm。

Line 3: -容积（**-volume**）容积（*volume*）

-容积（**-volume**）定义定压力气相初始组分的标识符。可选用，**volume**, 或 **-v[olume]**。

容积 (*volume*) 定压力气相的初始体积, 以升表示。这个体积与临时压力和分压力一起用来计算定压力气相中的每一气体组分的摩尔数。缺省为 1.0 升。

Line 4: **-温度 (-temperature)** 温度 (*temp*)

-温度 (-temperature) --定义气相初始温度的标识符。可选用 **temperature**, 或 **-t[emperature]**。

温度 (*temp*) --气相中的初始温度, 以摄氏度表示。这个初始温度和体积与分压力一起被用来计算定压力气相中的每一种气体组分的初始摩尔数。缺省为 25.0。

Line 5: 相的名字 (*phase name*), 分压力 (*partial pressure*)

相的名字 (*phase name*) --一种气体组分的名字, 具有这个名字的相必须在数据库或输入文件中以相 (**PHASES**) 的输入来定义。

分压力 (*partial pressure*) --在气相中这种组分的初始压力, 以大气压表示。分压力与体积和温度一起被用来计算定压力气相中的这种气体组分的初始摩尔数。

注释1

在定压力气相中, Line 5 可以根据需要来重复的定义所有成分的初始存在, 也可以用来定义随后进入气相的成分。任何气体组分的初始摩尔数的定义在气相 (**GAS_PHASE**) 的输入中具有正的分压力, 这个初始摩尔数的计算遵守理想气体定律, $n = PV/RT$, 这里, n 是气体的摩尔数; P 是定义的分压力 (Line 5), V 由体积 (**-volume**) 给定和 T 由温度 (**-temperature**) 给定 (转换成开氏温度)。所定义的气体分压力的总和有可能与压力 (**-pressure**) 所给定的压力不相等。然而, 在批反应模拟中, 当气体组分的初始摩尔数与溶液有关时, 气体的摩尔数和气相的体积将会调整, 以使每一种成分都与溶液和由压力 (**-pressure**) 所指定的总压力 (分压力的总和) 达到平衡。如果溶解气体分压力的总和没有超过由压力 (**-pressure**) 给定的压力, 气相不存在是可能的。

一些气体成分可定义的初始分压力为 0, 在这种情况下, 那种气体成分初始没有任何的摩尔数。但是, 当与含有那种成分的溶液接触时, 这种成分可能进入到气相中。开始情况下, 如果没有任何气相的存在, 所有气相的初始分压力应设为 0.0。如果批反应中, 气体组分分压力的总和超过了压力 (*pressure*), 气相便会随之形成。

数据块例子2定体积的气相, 定义与分压力有关的组分的初始摩尔数。

```
Line 0: GAS_PHASE 1-5 Air
Line 1: -fixed_volume
Line 2: -volume 1.0
Line 3: -temperature 25.0
Line 4a: CH4 (g) 0.0
Line 4b: CO2 (g) 0.000316
Line 4c: O2 (g) 0.2
Line 4d: N2 (g) 0.78
```

解释说明2:

Line 0: 气相 (**GAS_PHASE**) [数字 (*number*)] [描述 (*description*)]

气相 (**GAS_PHASE**) --是这个数据块的关键字。

数字 (*number*) --正数是用来指定其后的气相和它的组分。可以以 **m-n** 的形式来给定一组数字, 这里 **m** 和 **n** 是正数, 其中 **m** 小于 **n**, 并且这两个数字被连字号隔开, 中间没有空格, 缺省为 1。

描述 (*description*) --描述气相的任意的评论。

Line 1:- (定体积) **fixed_volume**

-fixed_volume—定义具有定体积的气相的标识符 (不是以容器中的气泡来表示的)。

如果**-fixed_pressure** 和**-fixed_volume** 标识符都没有用来, 那么定压力气相则是默认的。可选用 **fixed_volume**, 或 **-fixed_v[olume]**。

Line 2: 体积 (**-volume**) 体积 (*volume*)

体积 (-volume) --定义定体积气相体积的标识符, 它适用于所有的批反应或运移计算。可选用 **volume**, 或 **-v[olume]**。

体积 (volume) --定体积气相的体积, 以升表示。缺省为 1.0 升。

Line 3: **-温度 (-temperature)** 温度 (*temp*)

-温度 (-temperature) --定义气相初始温度的标识符。可选用**temperature**, 或 **-t[emperature]**。

温度 (temp) --气相中的初始温度, 以摄氏度表示。缺省为 25.0。

Line 4: 相的名字 (*phase name*), 分压力 (*partial pressure*)

相的名字 (*phase name*) --一种气体组分的名字, 具有这个名字的相必须在数据库或输入文件中以相 (**PHASES**) 的输入来定义。

分压力 (*partial pressure*) --在气相中这种组分的初始压力, 以大气压表示。分压力与体积和温度一起被用来计算定体积气相中的这种气体组分的初始摩尔数。

注释2

在定体积气相中, Line 4 可以根据需要来重复的定义所有成分的初始存在, 也可以用来定义随后进入气相的成分。任何气体组分的初始摩尔数的定义具有正的分压力, 这个初始摩尔数的计算遵守理想气体定律, $n = PV/RT$, 这里, **n** 是气体的摩尔数; **P** 是定义的分压力 (Line 5), **V** 由体积 (**-volume**) 给定和 **T** 由温度 (**-temperature**) 给定 (转换成开氏温度)。在批反应模拟中, 气相中气体组分的总压力、分压力和水相中气体成分的分压力将会调整, 以便建立每一种成分的平衡。常体积的气相总是存在的, 除非在系统中缺少所有的气体组分。压力 (**-pressure**) 标识符不适用于定体积的气相。

一些气体成分可定义的初始分压力为 0, 在这种情况下, 那种气体成分初始没有任何的摩尔数。但是, 当与含有那种成分的溶液接触时, 这种成分可能进入到气相中。

数据块例子3 通过溶液中的平衡定义组分的初始摩尔数

```
Line 0: GAS_PHASE 1-5 Air
Line 1: -fixed_volume
Line 2: -equilibrium with solution 10
```

```
Line 3: -volume 1.0  
Line 4a: CH4 (g)  
Line 4b: CO2 (g)  
Line 4c: O2 (g)  
Line 4d: N2 (g)
```

解释说明3

Line 0: 气相 (**GAS_PHASE**) [数字 (*number*)] [描述 (*description*)]

气相 (**GAS_PHASE**) --是这个数据块的关键字。

数字 (*number*) --正数是用来指定其后气相和它的组分。可以以 **m-n** 的形式来给定一组数字, 这里 **m** 和 **n** 是正数, 其中 **m** 小于 **n**, 并且这两个数字被连字号隔开, 中间没有空格, 缺省为 1。

描述 (*description*) --描述气相的任意评论。

Line 1: **-**(定体积) **fixed_volume**

-fixed_volume—定义具有定体积气相的标识符 (不是以容器中的气泡来表示的)。如果 **-fixed_pressure** 和 **-fixed_volume** 标识符都没有用来, 那么定压力的气相则是默认的。可选用 **fixed_volume**, 或 **-fixed_v[olume]**。

Line 2: 平衡 (**-equilibrium**) 数字 (*number*)

平衡 (**-equilibrium**) --这个标识符表明的是具有定体积的气相, 这个气相的定义是与定组分的溶液达到平衡所确定的。这个标识符仅与定体积 (**-fixed_volume**) 标识符一起才有用。可选用, **equil**, **equilibrium**, **-e[quilibrium]**, **equilibrate**, **-e[quilibrate]**。

数字 (*number*) --与平衡状态定体积气相有关的溶液号。任何居于标识符的后面, 和整数的前面 (“with solution” in line 2) 的字母将被忽略。

Line 4: 相的名字 (*phase name*)

相的名字 (*phase name*) --一种气体组分名字, 具有这个名字的相必须在数据库或输入文件中以相 (**PHASES**) 的输入来定义。

注释3

定义当前在定体积气体相中的所有组分时, Line 4 根据需要可以重复进行。平衡 (**-equilibrate**) 标识符指定了计算与 10 号溶液 (solution 10) 反应达平衡时, 气体组分的初始摩尔数。这个计算限制了 “初始气相组分的计算”。在这个计算中, 10 号溶液的组分并不发生改变, 仅有气相中每一种组分的摩尔数被计算。常体积的气体总是存在的, 除非是体系中缺少所有的气体组分。当这个平衡 (**-equilibrate**) 标识符被应用时, 压力 (**-pressure**) 标识符和温度 (**-temperature**) 标识符是不需要的, 且每一种气体组分的分压力是没有必要指定的。气体组分分压力的计算来自于溶液中的分压力, 其温度则等于溶液的温度, 这个平衡 (**-equilibrate**) 标识符不能用于定压力的气相。

气体组分的初始分压力可为 0, 因为拥有那种气相的溶液在平衡时并不含有气体的组分。在这种情况下, 那种组分开始并不存在, 但是, 当那种气体与另一种不含有那种组分的

溶液相遇时，那种组分便有可能进入到气相中。

相关的关键字

EQUILIBRIUM_PHASES, PHASES, SAVE gas_phase, and USE gas_phase.

SOLID_SOLUTIONS

这个关键字数据块是用来定义固体溶液的集合。每一种固体溶液可以是含有两种组分的非理想的或是含有一系列组分的理想溶液。在固体溶液中的每一种组分的数量都将通过这个关键字数据块来定义。涉及到的固体溶液的每一个计算都假定溶液将完全溶解和与溶液达到平衡时沉淀。

数据块的例子

```
Line 0: SOLID_SOLUTIONS 1 Two solid solutions
Line 1a: CaSrBaSO4 # greater than 2 components, ideal
Line 2a: -comp Anhydrite 1.500
Line 2b: -comp Celestite 0.05
Line 2c: -comp Barite 0.05
Line 1b: Ca(x)Mg(1-x)CO3 # Binary, nonideal
Line 3: -comp1 Calcite 0.097
Line 4: -comp2 Ca.5Mg.5CO3 0.003
Line 5: -temp 25.0
Line 6: -tempk 298.15
Line 7: -Gugg_nondim 5.08 1.90
Optional definitions of excess free-energy parameters for nonideal solid solutions:
Line 8: -Gugg_kj 12.593 4.70
Line 9: -activity_coefficients 24.05 1075. 0.0001 0.9999
Line 10: -distribution_coefficients .0483 1248. .0001 .9999
Line 11: -miscibility_gap 0.0428 0.9991
Line 12: -spinodal_gap 0.2746 0.9483
Line 13: -critical_point 0.6761 925.51
Line 14: -alyotropic_point 0.5768 -8.363
Line 15: -Thompson 17.303 7.883
Line 16: -Margules -0.62 7.6
```

解释说明

Line 0: **固体溶液 (SOLID_SOLUTIONS)** *[序号 (number)] [描述 (description)]*

:**固体溶液 (SOLID_SOLUTIONS)** --是数据块的关键字。可选取**SOLID_SOLUTION**。

[序号 (number)] --正数用来指定下列固体溶液的集合和它的组分。可以以m-n的形式来组定一组数，这里m和n都是正数，m小于n，这两个数之间以没有空格的着重号隔开。缺省为1。

[描述 (description)] —描述溶液表集合的可选项。

Line 1: 固体溶液名字 (*solid-solution name*)

固体溶液名字 (*solid-solution name*) --用来定义固体溶液的名字。

Line 2: **-comp** 相的名字 (*phase name*), 摩尔数 (*moles*)

-comp—这个标识符标明了被定义的理想固体溶液的组分。组分是固体溶液的一部分，这是由所碰到的最后的Line1所定义的。可选用，**comp**, **component**, or **-c[omponent]**。

相的名字 (*phase name*) --固体溶液中的纯相组分的名字，具有这个名字的相都必须以**PHASES**数据块来定义。

摩尔数 (*moles*) --固体溶液中组分的摩尔数。

Line 3: **-comp1** 相名字(*phase name*), 摩尔数 (*moles*)

-comp1—标识符表明了非理想状态下的二元固体溶液首要组分的定义。这种组分是最后碰到的的Line 1所定义的固体溶液的一部分。可选用，**comp1**。

相名字(*phase name*)—这个纯相的名字是非理想固体溶液的组分1。具有这个名字的相必须是在**PHASES**数据块中所定义。

摩尔数 (*moles*) --固体溶液组分的摩尔数。

Line 4: **-comp2** 相名字(*phase name*), 摩尔数 (*moles*)

-comp2--标识符表明了非理想状态下的二元固体溶液首要组分的定义。这种组分是最后碰到的的Line 1所定义的固体溶液的一部分。可选用，**comp2**。

相名字(*phase name*)—这个纯相的名字是非理想固体溶液的组分2。具有这个名字的相必须是在**PHASES**数据块中所定义。

摩尔数 (*moles*) --固体溶液组分的摩尔数。

Line 5: 温度 (**-temp**) 摄氏温度 (*temperature in Celsius*)

温度 (**-temp**) --在那个温度下，过多的自由能量参数将要被定义，温度是以摄氏度表示的。温度，或是**temp** (**tempc**)或是**tempk**在下面的情况会被用到，这就是如果过多的自由能量参数随着以下任何的选项被输入，这些选项有：**-gugg_nondim**, **-activity_coefficients**, **-distribution_coefficients**, **-miscibility_gap**, **-spinodal_gap**, **-alyotropic_point**, 或 **-margules**。可选用，**temp**, **tempc**, or **-t[empc]**。缺省为25摄氏度。

Line 6: 温度 (**-tempk**) 开氏温度 (*temperature in Kelvin*)

温度 (**-tempk**) --在那个温度下，过多的自由能量参数将要被定义，温度是以开氏度表示的。温度，或是**temp** (**tempc**)或是**tempk**在下面的情况会被用到，这就是如果过多的自由能量参数随着以下任何的选项被输入，这些选项有：**-gugg_nondim**, **-activity_coefficients**, **-distribution_coefficients**, **-miscibility_gap**, **-spinodal_gap**, **-alyotropic_point**, 或 **-margules**。可选用，**temp**, **tempc**, or **-t[empc]**。缺省为298.15 K。

Line 7: **-Gugg_nondim** *a0*, *a1*

-Gugg_nondim—无量纲的Guggenheim参数，是用来计算有量纲的Guggenheim参数。可选用，**gugg_nondimensional**, **parms**, **-g[ugg_nondimensional]**, 或 **-p[arms]**。

a_0 —Guggenheim a_0 参数，无量纲，缺省为0.0。

a_1 -- Guggenheim a_1 参数，无量纲，缺省为0.0。

Line 8: **-Gugg_kJ** g_0, g_1

-Gugg_kJ--具有量纲为kJ/mol的Guggenheim参数，用来定义非理想状态下的二元固体溶液中过多的自由能量。可选用，**gugg_kJ**, 或**-gugg_k[J]**。

g_0 —Guggenheim a_0 参数，kJ/mol，缺省为0.0。

g_1 -- Guggenheim a_1 参数，kJ/mol，缺省为0.0。

Line 9: **活度系数 (-activity_coefficients)** $acom_1, acom_2, x_1, x_2$

活度系数 (-activity_coefficients)--用来计算有量纲的Guggenheim参数组分1和组分2的活度系数。可选用，**activity_coefficients**,或**-a[ctivity_coefficients]**。

$acom_1$ —在固体溶液中组分1的活度系数。没有缺省值。

$acom_2$ --在固体溶液中组分1的活度系数。没有缺省值。

x_1 — $acom_1$ 应用的组分2的摩尔分数。没有缺省值。

x_2 — $acom_2$ 应用的组分2的摩尔分数。没有缺省值。

Line 10: **分配系数 (-distribution_coefficients)** k_1, k_2, x_1, x_2

分配系数 (-distribution_coefficients)--用来计算有量纲的Guggenheim参数的两个分配系数。可选取，**distribution_coefficients**,或**-d[istribution_coefficients]**。

k_1 —有关组分2的 x_1 部分的以摩尔表示的组分2的分配系数。表述为， $\frac{(x_2 / x_1)}{(a_2 / a_1)}$ ，这里 χ

是固体的摩尔分数， α 是水的活度，没有缺省值。

k_2 —有关组分2的 x_2 部分的以摩尔表示的组分2的分配系数。表达式同上。没有缺省值。

x_1 —在可混和性通道中一端的组分2的分摩尔数。没有缺省值。

x_2 --在可混和性通道中另一端的组分2的分摩尔数。没有缺省值。

Line 12:**旋转通道 (-spinodal_gap)** x_1, x_2

旋转通道 (-spinodal_gap)--这些限制旋转通道的组分2的分摩尔数，是用来计算有量纲的Guggenheim参数的组分2的分摩尔数。可选取，**spinodal_gap**,或**-s[pinodal_gap]**。

x_1 —在可混和性通道中一端的组分2的分摩尔数。没有缺省值。

x_2 --在可混和性通道中另一端的组分2的分摩尔数。没有缺省值。

Line 13:**临界点 (-critical_point)** x_{cp}, t_{cp}

临界点 (-critical_point)--用来计算有量纲的Guggenheim参数的在临界点和临界温度(开尔文)的组分2的分摩尔数。可选取，**critical_point**,或**-cr[itical_point]**

x_{cp} —在临界点的组分2的摩尔分数。没有缺省值。

t_{cp} --临界温度，开尔文。没有缺省值。

Line 14: **-alyotropic_point** $x_{aly}, \log_{10}(\Sigma\Pi)$

-alyotropic_point—在alyotropic点的组分2的摩尔分数，在这一点总的可溶产物是用来计

算Guggenheim参数。可选取, **alyotropic_point**,或**-al[yotropic_point]**。

xaly--在alyotropic点的组分2的摩尔分数。没有缺省值。

$\log_{10}(\Sigma\Pi)$ --在alyotropic点的总溶解产物, 这里 $\Sigma\Pi=(a_1 + a_2)a_{\text{common ion}}$, 没有缺省值。

Line 15: **汤普森 (-Thompson)** *wg2, wg1*

汤普森 (-Thompson) -- Thompson和Waldbaum参数*wg2*和*wg1*是用来计算有量纲的Guggenheim参数。可选取, **thompson**,和**-th[ompson]**。

wg2-- Thompson和Waldbaum参数*wg2*, kJ/mol。没有缺省值。

wg1-- Thompson和Waldbaum参数*wg1*, kJ/mol。没有缺省值。

Line 16: **-Margules** *alpha2, alpha3*

-Margules—Margules参数*alpha2*和*alpha3*是用来计算有量纲的Guggenheim参数。可选取, **Margules**或**-Ma[rrules]**。

alpha2—Margules参数*alpha2*, 无量纲, 没有缺省值。

alpha2—Margules参数*alpha2*, 无量纲, 没有缺省值。

注释

多种固体溶液可以以多次设定lines 1, 2, 3, 和4来定义。Line 2可以根据需要重复的定义一种固体溶液的所有组分。非理想的固体溶的组分可以以Lines 3,和4来定义。固体溶液的计算假定整个固体结晶化以达到与水相的平衡。这种假定通常是非理想化的, 这是因为一种固体仅有外面的部分能与溶液再次达到平衡, 即使是给予了足够长的时间。在大多数的情况下, 理想固体溶液的应用也可以是非理想的, 这是因为在固体中经常会出现非理想的效果。

Lines 7-16提供了定义非理想的二元固体溶液的自由能量的替代。在定义单种固体溶液时, 仅有这些行中的一行应被包括在其中。数据块中的参数是来自于Glynn (1991) 和Glynn (1990)对“合格的”方解石($\log K$ -8.48)和白云石(表达式为 $\text{Ca}_{0.5}\text{Mg}_{0.5}\text{CO}_3$, $\log K$ -8.545;注释, 具有这个给定名字、组分和 $\log K$ 的这种白云石将必须在**PHASES**数据块中定义, 这是因为它不同于白云石数据库中标准的化学计量)。在数据块例子中, lines 7到16, 除了Line 14 (alyotropic点)定义的是同样的有量纲的Guggenheim参数。在内部, 程序转换这种输入的形式任何一种为有量纲的Guggenheim参数。计算的温度(正如通过溶液的混和来定义的, **REACTION_TEMPERATURE**数据块, 或是在**TRANSPORT**模拟中的热运移)是用来转换有量纲的Guggenheim参数为无量纲的Guggenheim参数, 这个无量纲的参数然后将用在计算中。

标识符定义特定温度下的参数, 在这个温度下, 这些参数默认25摄氏度或是在line 5或6中所指定的温度下, 转换有量纲的Guggenheim参数。如果有超过1行的line 5或6被定义, 那么最后定义的将会居先。如果**-alyotropic_point**或**-distribution_coefficients**标识符用来定义过多的自由能量的参数, 有量纲的Guggenheim参数是依靠于(1)包括这两个标识符的值和(2)纯相组分的平衡常数。后面这一个的定义是在输入文件或是在**PHASES**数据块文件中的通过数据块来定义的。

对于过多自由能量的参数是依靠于标有“1”的组分和标有“2”的组分。推荐情况下是把log K值较小的组分作为组分1，而把较大的log K值作为组分2。过多自由能量参数必须与这个编号相协调。 a_1 的正数的值（无量纲的Guggenheim参数）和 g_1 （有量纲的Guggenheim参数）将导致组分2的过多自由能量参数的滞后，并且，如果可混合性通道当前是可行的，那么0.5的分摩尔数将是不相称的，取而代之是，将对组分2的所有部分加以转变。在方解石-白云石的例子中， a_1 的正数值（1.90）导致一个可混合的通道，基本上接近于纯的白云石（可混合通道的摩尔数是0.0428到0.9991）

在与固体溶液集合的多组反应模拟完成之后，用**SAVE**关键字来保存固体溶液组分的结果是可行的。如果新的组分没有被保存，固体溶液的组分将与多组反应之前溶液的组分保持一致。在它已被定义，或是保存之后，固体溶液的集合可以通过**USE**关键字应用在后面一系列的模拟中。固体溶液的组分在每一次运移计算转换之后，将会自动的得以保存

相关的关键字

PHASES, SAVE solid_solution, and USE solid_solution.

SURFACE

这个关键字数据块是用来定义在溶液表面积集合中的每一溶液表面的物质的数量和组分。每一表面集合的组分能够以两种方式来定义：（1）隐含地，通过指定溶液表面积物质与固定组分溶液的平衡；或（2）显性条件下，通过在中性的溶液中定义溶液表面物质的数量。溶液的表面集合可有多种溶液表面，并且每一种溶液表面可有多多个粘合点，它们是以带有下划线的字母来标示的。

数据块的例子

```
Line 0a: SURFACE 1 Surface in equilibrium with solution 10
Line 1a: -equilibrate with solution 10
Line 2a: Surfa_w 1.0 1000. 0.33
Line 2b: Surfa_s 0.01
Line 2c: Surfb 0.5 1000. 0.33
Line 0b: SURFACE 3 Sites related to pure phase and kinetic reactant
Line 1b: -equilibrate with solution 10
Line 3a: Surfc_wOH Fe(OH)3(a) equilibrium_phase 0.1 1e5
Line 3b: Surfc_sOH Fe(OH)3(a) equilibrium_phase 0.001
Line 3b: Surfd_sOH Al(OH)3(a) kinetic 0.001 2e4
Line 4: -no_edl
Line 0c: SURFACE 5 Explicit calculation of diffuse layer
composition
Line 1c: -equilibrate with solution 10
Line 2d: Surfe_w 0.5 1000. 0.33
Line 5: -diffuse_layer 2e-8
```

Line 6: **-only_counter_ions**

解释说明

Line 0: **表面 (SURFACE)** [*数字 (number)*] [*描述 (description)*]

表面 (SURFACE) --是数据块的关键字。

[*数字 (number)*]—正数是用来指定下列溶液表面的集和和它的组分。可以以m-n的形式给定一组数，这里m和n都是正整数，m小于n，这两个数是被没有空格的连接号分开的，缺省为1。

[*描述 (description)*]—描述溶液表面物质集合的可选用的部分。

Line 1: **-平衡 (-equilibrate)** *数字 (number)*

-平衡(-equilibrate)--表明溶液表面物质的集合是与给定溶液的组分达到平衡来定义的，可选用**equil**, **equilibrate**, 或 **-e[quilibrate]**。

数字 (number) --与溶液表面物质达到平衡时的溶液的序号。任何具有标识符和以整数开头的都将被忽略（“with solution”在line 1a）。

Line 2: **表面粘合点位置的名字 (surface binding-site name)**, *点数 (sites)*, *每千克的特定区域 (specific_area_per_gram)*, *质量 (mass)*

表面粘合点位置的名字 (surface binding-site name) --表面粘合点位置的名字。

点数 (sites) --粘合点的总数，以摩尔示之。

每千克的特定区域 (specific_area_per_gram) --表面的特定区域，以 m^2/g 表示，缺省为 $600\text{m}^2/\text{g}$ 。

质量 (mass) --表面区域固体物质的质量，以g表示，表面区域是质量 (*mass*) \times *每千克的特定区域 (specific_area_per_gram)*

Line 3: **表面粘合点的公式 (surface binding-site formula)**, *名字 (name)*, [(平衡相或动态反应物**equilibrium_phase** or **kinetic_reactant**)], *sites_per_mole*, *specific_area_per_mole*

surface binding-site formula---溶液表面物质种类包括表面位置的化学计量和与纯相或是动态反应物有关的其他的元素。这个分子式必须达到电荷平衡，正常状态下，是表面粘和点为OH的形式。如果表面粘和点没有其他的元素包含在其中，那么这个溶液表面的粘和点一定是非电荷平衡。如果元素包含在这个分子式中，那么这种元素一定在纯相或是动力学反应中存在。

name—具有一定类型的表面点的纯相或是动力学反应物的名字，如果*name*是一种相的名字，那么在**EQUILIBRIUM_PHASES**数据块中的相的摩尔数与表面具有相同的数目（在这个数据块例子中为3），这个相将用来决定表面点的摩尔数目（相的摩尔数乘以*sites_per_mole*等于表面点的摩尔数）。如果这个名字是动力学反应物速率的名字，那么与溶液表面具有相同数目的表面点是在**KINETICS**数据块中所定义的反应物的摩尔数。（在这个数据块例子中为3），这个摩尔数将用来决定表面点的数目（动力学反应物摩尔数乘以*sites_per_mole*等于表面点的摩尔数）。注意相的计量或是反应物必须在溶液表面含有足够

数量的元素，这是在Line 3中所定义的复合体。在数据块例子中，每摩尔的 $\text{Fe}(\text{OH})_3(\text{a})$ 至少须含有0.101mol的氧和氢。

equilibrium_phase or **kinetic_reactant**—如果应用了**equilibrium_phase**，在**EQUILIBRIUM_PHASES**数据块中所定义的行中的名字则是一种相。如果应用了**kinetic_reactant**，则在数据块中定义的行中的名字则是动力学反应物的名字。缺省为**equilibrium_phase**。可选用，**e** 或**k**，仅是第一个字母将被检查。

sites_per_mole—每摩尔相或是动力学反应物的表面点的摩尔数。没有单位（mol/mol）

specific_area_per_mole—溶液表面的特定区域，以 m^2/mol 的平衡相或是动力学反应。缺省为0 m^2/mol 。

Line 4: **-no_edl**

-no_edl—表明了没有静电项应用在溶液表面离子的质量等式中，和没有电荷平衡等式在表面物质中应用。这个标识符**-no_edl**和**-diffuse_layer**是相互冲突的，它适用于表面集合的所有溶液物质。可选用，**no_edl**, **-n[o_edl]**, **no_electrostatic**, **-n[o_electrostatic]**。

Line 5: **-diffuse_layer** [*thickness*]

-diffuse_layer—表明了将要评估的弥散层的组分，例如，表面的电荷与弥散层的电荷相加的和为0，看下面数据块例子的注释。标识符**-diffuse_layer**和**-no_edl**是相互冲突的，它适用于表面集合中的所有的表面物质，可选用，**diffuse_layer**或**-d[iffuse_layer]**。

thickness—以米表示的弥散层的厚度。缺省为10-8 m(等于100埃)

Line 6: **-only_counter_ions**

-only_counter_ions—表明了表面电荷在弥散层将仅会与其交互离子达到交互平衡（交互离子电荷与溶液表面的电荷是相反的）。同种离子的电荷平衡是被忽视的（正如在溶液表面一样同种离子具有同样的符号）。看下面例子的注释。当使用了**-diffuse_layer**标识符，仅**-only_counter_ions**标识符是适用的，且适用溶液表面集合的所有物质。可选用，**only_counter_ions**或**-o[nly_counter_ions]**。

注释1

这个缺省的数据库含有表面名为“Hfo”（水中氧化铁离子）的热动力学数据，这个表面名是来自于Dzombak和Morel (1990)。在数据库中定义的两个点：一个是强粘和点，Hfo_s，和一个弱粘和点Hfo_s。Dzombak和Morel (1990)是应用了每摩尔铁中的0.2mol的弱粘和点和0.005mol的强粘和点，表面区域为 $5.33\text{e}4\text{m}^2/\text{mol Fe}$ ，其克分子式重量为89 g Hfo/mol Fe；为了与它的模拟相一致，强粘和点和弱粘和点的相关数目应作为点变化总数目保持为常数。

lines 1, 2, 3, 4, 和5的顺序是不重要的。Lines 1和，随意的4, 5, 或6在关键字数据块中只出现一次。Lines 2和3可以重复的来定义溶液表面粘和点的数量。

Lines 1a, 1b,和1c需要程序做三个计算来决定每一种溶液表面集合的组分，术语为“初始溶液表面组分的计算”。在任何一种多组反应或是运移计算之前，三种初始溶液表机组分的计算将会起作用，以来决定溶液表面物质的集合，这些物质在与指定的溶液中达到平衡

(solution 10是这个数据块例子中的所有三种溶液表面物质的集合)。在这些计算期间,溶液的组分不会发生改变。在对比情况下,在多组反应期间,当溶液表面集合(定义在这部分的数据块例子1或是数据块例子2)与没有和它达到平衡的溶液相联系时,溶液表面物质的组分和溶液的组分都将调节以达到新的平衡。

SURFACE 1具有两个表面, **Surfa**和**Surfb**。**Surfa**有两个粘和点, **urfa_w**和**Surfa_s**, 其表面区域和**Surfa**的质量的定义须在输入文件中, 且至少具有这两个粘和点中的一个。**Surfb**是仅有一个粘和点, 并且这个区域和质量定义一定在单个粘和点输入的部分中进行的。

SURFACE 3具有一个表面, **Surfc**, 它具有两个粘和点, **Surfc_w**和**Surfc_s**。这两种类型点的粘和点的数目是由在**EQUILIBRIUM_PHASES 3**中的 $\text{Fe}(\text{OH})_3(\text{a})$ 数量所决定的, 这里的3是与表面具有相同的数目。如果, 在**EQUILIBRIUM_PHASES 3**中, m 代表了 $\text{Fe}(\text{OH})_3(\text{a})$ 的摩尔数, 那么**Surfc_w**点的数目是 $0.1m$ (mol), 和**Surfc_s**是 $0.001m$ (mol)。**Surfc**表面区域的定义是与 $\text{Fe}(\text{OH})_3(\text{a})$ 的摩尔数相关, 如其表面区域是 $100,000m$ (m^2)。在多组反应模拟中, 在**EQUILIBRIUM_PHASES 3**中的 $\text{Fe}(\text{OH})_3(\text{a})$ 摩尔数可发生改变, 在那种情况下, **Surfc**的数目也将随着与**Surfc**有关的表面区域而发生改变。无论 $\text{Fe}(\text{OH})_3(\text{a})$ 在何时沉淀, 所指定的**Surfc_wOH** and **Surfc_sOH**数量都会形成。这些分子式达到了电荷平衡和OH组是 $\text{Fe}(\text{OH})_3(\text{a})$ 分子式的一部分。OH是不应用在初始溶液表面组分的计算中, 但当 $\text{Fe}(\text{OH})_3(\text{a})$ 的数量发生改变时, 它则是非常关键的。如果分子式没有达到电荷平衡, 那么往往会产生错误的结果; 如果溶液表面的配合体(而不是溶液表面点本身)没有在平衡相或是动力学分子式中保持足够的数量, 将会产生错误的信息。

在数据块例子中的**Surfd**的数目是由在**KINETICS 3**中定义的动力学反应物的数目所决定的, 这里的3是与表面数目机同。与动力学反应物相关的表面点与平衡相的点确实类似的。相同的限制应用—这个分子式一定是要达到电荷平衡的, 且表面配位体的元素(而不是表面点的本身)是一定要包含在反应物的分子式中的。

当**-diffuse_layer**没有应用时(缺省状态下), 考虑到在溶液表面产生的电荷, 一个相等的, 但是相对的, 电荷不平衡加到了溶液中。这样, 当溶液和其溶液表面分开时, 不平衡的电荷分别在溶中和溶液表面上累积。这个在溶液表面上产生的可处理的电荷在理论上是不正确的。考虑到下面的情况, 这里电荷不平衡的溶液与电荷平衡的溶液放到了一起。假定在其溶液表面具有了正电荷, 现在从其溶液中把表面移去。在当前的描述中, 不平衡的正电荷是与溶液表面相关的, Z_s , 和负的不平衡电荷, Z_{soln} , 都是与溶液相关的。在实际情况下, 具有电荷的表面加上所包含它的弥散层都将是电中性的, 并且当其表面从溶液中移去时, 两者都将被移除。缺省的信息是可使用的。它主要的缺点是在应弥散层中的交互离子还保持在溶液中。模拟的结果是足够的, 条件是, 溶液和其表面是不分开的, 或是水中水合交互离子的准确浓度对调查而言不是关键的。

-diffuse_layer标识符是一个开关, 它是考虑到表面电荷累积时, 用来激活不同的模型。当应用了**-diffuse_layer**标识时, 弥散层的组分将得以计算, 将会产生弥散层化学组成附加的

打印输出。在弥散层中，每一种水离子的摩尔数将根据Borkovec and Westall (1983)方法来进行计算，且弥散层假定是一个常厚度（以**-diffuse_layer**来进行随意输入，缺省为10⁻⁸ m）。具有离子强度的弥散层厚度的变化都会被忽视。在弥散层中的净电荷与溶液表面的净电荷将达到严格的平衡。在概念上，应用这个可替代的方法是正确的一溶液表面的不平衡电荷在弥散中是平衡的，且溶液是保持了电荷平衡。在主体溶液中的离子的配合作用是假定应用在弥散层中，不过这个假定是不可能的，这主要是因为接近溶液电荷表面水的介电常数的变化。弥散层的厚度纯粹是假定弥散层中的水的容积与溶液中的水的容积具有最小的相关性。特别是在具有低离子强度的水溶液中，它是可能的，这是对在弥散层中元素的计算浓度为负为言的。在这种情况下，弥散层的假定厚度是足够的小，或是计算整个弥散层的方法是不适当。然而，这个**-only_counter_ions**标识符提供了一个选择是：在弥散层中仅是交互离子的浓度是增高的，共合离子在弥散层中与在主体溶液中具有相同的浓度。交互离子在弥散层中比没有这个选择的溶液中具有更高一些的浓度，这是因为在那种情况下，共和合离子的排外性是被忽视的。弥散层组分的计算涉及到计算强度的综合和额外的解释说明。**-diffuse_layer**标识符引起的计算将比缺省方法的计算慢5-10倍。

模拟表面配合反应的第三种替代的方法是忽视整个的潜在溶液表面，这是只除了缺省的**-diffuse_layer**，这个**-no_edl**标识符从溶液表面离子的质量表达式中排除了潜在的项，排除了溶液表面的任何的电荷平衡等式，也排除了任何潜在电荷的相关性。在溶液表面电荷的计算和保存在溶液表面组分中，以及相同的和相反的电荷贮存在水相中，所有在前面一段提到的有关电荷独立性的警告适用于应用**-no_edl**的计算。

对运移计算而言，根据CPU的时间来使用缺省的（没有明显弥散层的计算）或是**-no_edl**，这将会快一些。然而**-diffuse_layer**能够用来检查弥散层结果的敏感性。对运移计算而言，所有的溶都必须达到电荷平衡。

数据块例子2

```
Line 0d: SURFACE 1 Neutral surface composition
Line 7a: Surf_wOH 0.3 660. 0.25
Line 7b: Surf_sOH 0.003
Line 3a: Surfc_sOH Fe(OH)3(a) equilibrium_phase 0.001
Line 3b: Surfd_sOH Al(OH)3(a) kinetic 0.001
```

解释说明2

Line 0d: **SURFACE** [*number*] [*description*]

与数据块例子1相同。

Line 7: *surface binding-site formula, sites, specific_area_per_gram, mass*

surface binding-site formula—以OH形式表示的表面粘和点的分子式，如在这个数据块例子中是Surf_sOH和Surf_wOH。在分子式中包含有OH是非常重要的，在反应步中，或是氢离子或是氧离子会从溶液中释放出来，这将会引起意外的氧化还原或PH反应。

sites—这个粘和点的总点的数目。以摩尔表示。

specific_area_per_gram—溶液表面的特定区域，以m²/g表示，缺省为600 m²/g。

mass-计算溶液表面区域的固体的质量，以g表示，溶液表面区域是质量乘以
specific_area_per_gram，缺省为0g。

Line 3: *surface binding-site formula, name, [(equilibrium_phase or kinetic_reactant)],*
sites_per_mole,specific_area_per_mole.

与数据块例子1中的相同。

注释2

数据块例子1与数据块例子2的不同是，在数据块例子2中没有初始溶液表面组分的计算。溶液表面的初始状态的定义是以它们的OH的形式和与任何溶液未达到平衡。附加的溶液和其粘和点的定义是在重复第7行或是第3行时进行的。**-diffuse_layer**, **-only_counter_ions**, 或 **-no_edl**标识符也能够包含在其中。

在一系列多组反应计算已模拟之后，以**SAVE**关键字来保存溶液表面组分的结果是可行的。如果新的组分没有被存贮，溶液表面的组分将会与在多组反应计算之前初始定义的保持一致。在它已被定义或是保存之后，溶液表面的组分将会通过**USE**关键字会应用到后面的一系列溶液中。在**ADVECTION**和**TRANSPORT**中，在溶液表面集合栏在每一次转换之后自动更新。

相关的关键字

ADVECTION, **SURFACE_MASTER_SPECIES**, **SURFACE_SPECIES**, **SAVE surface**, **TRANSPORT**, and **USE surface**.

SAVE

这个关键字数据块用于保存溶液组成、交换集合、气相、单一相集合、固体溶液集合，或表面集合，保存后的数据块将用于批次反应计算。该组成被保存在计算机内存中，在计算机运行的其余时间里可用关键字随时调用。

数据块范例

```
Line 0a: SAVE equilibrium_phases 2  
Line 0b: SAVE exchange 2  
Line 0c: SAVE gas_phase 2  
Line 0d: SAVE solid_solution 1  
Line 0e: SAVE solution 2  
Line 0f: SAVE surface 1
```

说明

Line 0: **保存 (SAVE) 关键字 (keyword) , 数量 (number)**

SAVE是该数据块的关键字。

关键字(keyword)——可以是以下六个关键字之一， **exchange**、**equilibrium_phases**、**gas_phase**、**solid_solution**、**solution**，或 **surface**。**equilibrium_phases**可用下列关键字代替：**equilibrium**、**equilibria**、**pure_phases**、或**pure**。

数量(number)——用正整数定义，与各自的化学组成相关。也可以用m-n的形式给定数值的范围，m和n均为正整数，m小于n，两个数字用连字符分开，而不能用空格分开。

注释

关键字保存 (SAVE) 仅影响内存中有关化学组成方面的信息，而且影响只发生在计算机运行时。在永久性地保存文件结果时，可参照关键字**SELECTED_OUTPUT**。**SAVE**仅用于批次反应计算的结尾，对下列初始溶液成分、交换成分、初始表面组成、初始气相组成、运移、逆计算等项目则没有影响。在进行批次反应计算时，溶液、交换集合、气相、单一相集合、固体溶液集合、及表面集合的化学组成将发生变化以达到平衡。下面的模拟过程将过多地写入化学组成，在模拟结束时将做临时存储。这些化学成分不能自动保存；然而，当采用**SAVE**关键字进行运算时，它们可以被明确保存并用于下一次模拟。**SAVE**关键字必须用于即将保存的每一种成分（溶液、交换集合，或表面集合）。**SAVE**将会对应于不同的化学成分而赋值，如果某种化学成分以一个已经存在的数值保存，老的化学成分将被删除。如果在以后的模拟中不需要化学组成的话，则不必保存化学成分。迁移计算可在每一步计算后自动保存计算结果，**SAVE**关键字对这些计算没有影响。在所有的批次反应计算与迁移计算中，动力学反应量（**KINETICS**）均为自动保存，不能用**SAVE**关键字来保存。为了在附加批次反应计算中使用已保存的化学成分，可以在随后的模拟中调用**USE**关键字。

例题

关键字 **SAVE** 用于例题3、4、7、10与例题 14。

相关的关键字

EXCHANGE, **EQUILIBRIUM_PHASES**, **GAS_PHASE**, **SELECTED_OUTPUT**, **SOLID_SOLUTIONS**, **SOLUTION**, **SURFACE**, and **USE**.

USE

这个关键字数据块是用来明确指定哪一种溶液、交换组分、纯相组分、固体溶液组分、表面组分应用在模拟反应的批反应中。**USE**也能够预先确定批反应中的动力学（**KINETICS** 数据块）控制的反应、反应参数（**REACTION**数据块）、反应温度参数（**REACTION_TEMPERATURE** 数据块）、混合参数（**MIX** 数据块）。

数据块的例子

```
Line 0a: USE equilibrium_phases none  
Line 0b: USE exchange 2  
Line 0c: USE gas_phase 3
```

```
Line 0d: USE kinetics 1
Line 0e: USE mix 1
Line 0f: USE reaction 2
Line 0g: USE reaction_temperature 1
Line 0h: USE solid_solution 6
Line 0i: USE solution 1
Line 0j: USE surface 1
```

解释说明

Line 0: **USE** 关键字 (*keyword*) , (*number* or **none**)

USE --为数据块的关键字。

关键字 (*keyword*) --10个关键字中的一个。这10个关键字有: **equilibrium_phases**, **exchange**, **gas_phase**, **kinetics**, **mix**, **reaction**, **reaction_temperature**, **solid_solutions**, **solution**, 或**surface**。

number --与前面定义的组分或反应参数有关的正整数。

none --指定关键字类型中没有任何数据应用到批反应计算中。

注释

多组反应的定义允许溶液或溶液混合来达到与一种或多种下列的条件相平衡: 交换组分的集合、纯相的集合、固相溶液的集合, 溶液表面物质的集合或是气相状态。另外, 动力学控制反应、固定化学计量反应, 和反应温度是能够被多组反应计算的。

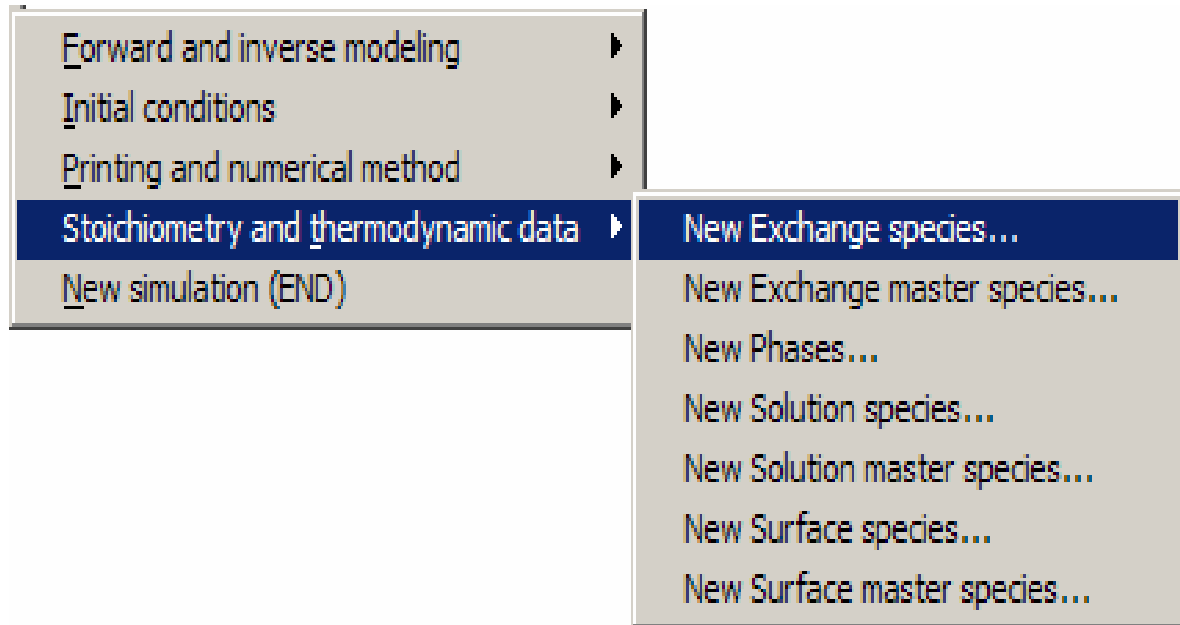
实体是能够被隐含定义的: 必须在模拟中定义溶液或混合物 (用**SOLUTION** 或 **MIX** 关键字), 然后在模拟中每一种实体的第一次定义是用来定义反应体系。这样, 第一种溶液 (或是混合物) 将与模拟中定义的以下实体一起使用。这些实体包括: 交换组分的主要集合 (**EXCHANGE**), 气相 (**GAS_PHASE**), 纯相集合 (**EQUILIBRIUM_PHASES**), 固体溶液集合 (**SOLID_SOLUTIONS**), 溶液表面主要离子成分集合 (**SURFACE**), 平衡将会在这些实体中得到计算或得以维持。不可逆反应同样也被隐含地加到这个体系中, 并且, 进一步的情况下, 下列的这些在模拟反应中定义的实体将被加到动力学控制的反应中 (**KINETICS**), 化学计量反应 (**REACTION**) 及反应温度 (**REACTION_TEMPERATURE**) 中。

体系中包含的实体能够以**USE**关键字来显性地定义。任何**USE**关键字号混合的数据库都可以来定义一个体系。 “**USE keyword none**” 能够用来除去一个在体系中隐含定义的实体。例如, 只要在在一次模拟中定义的一种溶液和溶液表面物质, 那么, 隐含条件下, 附加的多组批反应的计算将使溶液与其表面的物质成分达到平衡。尽管是不正确的, 多组反应的计算将产生与溶液和前面所定义的溶液表面物质相统一的成分。通过包括 “**USE solution none**”, 多组反应的计算将得以排除。

在多组反应后, 利用**SAVE**关键字, 溶液的组分、交换成分的主要集合、固体溶液的集合、表面物质的集合、纯相的集合或气相得以保存。

相关的关键字

EQUILIBRIUM_PHASES, EXCHANGE, GAS_PHASE, KINETICS, MIX, REACTION, REACTION_TEMPERATURE, SAVE, SOLID_SOLUTIONS, SOLUTION, 和 SURFACE.



SOLUTION_SPECIES

这个关键字数据块是用来定义每一种水溶液中离子的化学反应、log K 和活度系数参数。正常情况下,这个数据块包含在数据库文件中,且仅有附加和修改的部分包含在输入文件中。

数据块例子

```
Line 0: SOLUTION_SPECIES
Line 1a: SO4-2 = SO4-2
Line 2a: log_k 0.0
Line 5a: -gamma 5.0 -0.04
Line 1b: SO4-2 + 9H+ + 8e- = HS- + 4H2O
Line 2b: log_k 33.652
Line 3b: delta_h -40.14
Line 5b: -gamma 3.5 0.0
Line 1c: H2O = OH- + H+
Line 2c: log_k -14.000
Line 3c: delta_h 13.362 kcal
Line 4c: -a_e -283.971 -0.05069842 13323.0 102.24447
        -1119669.0
Line 5c: -gamma 3.5 0.0
Line 1d: HS- = S2-2 + H+
Line 2d: log_k -14.528
Line 3d: delta_h 11.4
Line 6: -no_check
Line 7d: -mole_balance S (-2) 2
```

解释说明:

Line 0: 溶液中离子种类 (SOLUTION_SPECIES)

数据块的关键字, 在关键字行没有其他数据的输入。

Line 1: 相关反应 (Association reaction)

水中离子的相关反应。所定义的离子的种类必须是等号右边的第一种离子。相关反应必须在水相离子有关的任何标识符的前面。对每一种主要离子而言, 相关反应是一种等同反应。

Line 2: **log_k** log K

log_k—25摄氏度下, log K的标识符。可选取, **-log_k**, **logk**, **-l[og_k]**,或**-l[ogk]**。

log K--25摄氏度下, 反应的log K值。对主要离子而言, log K一定为0.0。缺省为0.0。

Line 3: **delta_h** 焓 (enthalpy), [单位 (units)]

delta_h—25摄氏度下, 反应焓的标识符。可选取, **-delta_h**, **deltah**, **-d[elta_h]**, 或**-d[eltah]**。

焓 (enthalpy) --25 摄氏度下, 反应的反应焓。缺省为 0.0。

[单位 (units)]—缺省的单位是千焦每摩。单位可以是卡、焦、千焦, 或是千焦每摩。

仅仅是能量的单位是必须的（假定是每摩），且这些单位是必须的。所有焓值的显性定义都是推荐的。反应焓是应用在 van't Hoff 等式中用来决定平衡常数对温度的依赖。在内部，所有焓的计算的运行都是千焦每摩。

per mole.

Line 4: **分析表达式 (-analytical_expression)** A1, A2, A3, A4, A5

分析表达式 (-analytical_expression) --这个标识符标明了log K对温度依赖性的，分析表达式的系数。可选取，**analytical_expression**, **a_e**, **ae**, **-a[nalytical_expression]**, **-a[_e]**, **-a[e]**。

A1, A2, A3, A4, A5—在表达式 $\log_{10} K = A_1 + A_2T + \frac{A_3}{T} + A4\log_{10} T + \frac{A_5}{T^2}$ 中，定义作

为温度函数log K的五个值，这里T是以开尔文表示的。

Line 5: **-gamma Debye-Hückel a, Debye-Hückel b**

-gamma--表明了将碰到的活度系数参数。如果一种离子的**-gamma**没有输入，所涉及离子的等式用来计算活度系数： $\log \gamma = -Az^2 \left(\frac{\sqrt{\mu}}{1 + \sqrt{\mu}} - 0.3\mu \right)$ ，对未涉及到的离子而言，则

使用以下的等式： $\log \gamma = 0.1\mu$ 。如果碰到了**-gamma**，来自WATEQ (Truesdell and Jones,

1974) 的等式将会用到： $\log \gamma = \frac{Az^2 \sqrt{\mu}}{1 + Ba0\sqrt{\mu}}$ 。在这个等式中， γ 是活度系数， μ 是离子强度。

A和B是给定温度下的常数。可选取，**-g[amma]**。

Debye-Hückel a—在WATEQ活度系数等式中的参数 a_0 。

Debye-Hückel b--在WATEQ活度系数等式中的参数 b 。

Line 6: **-no_check**

-no_check—表明了平衡反应不应该检查电荷和元素平衡。唯一的例外是与固相达到平衡的离子。这种假设在从质量等式中移除固体硫是有效的。在缺省状态下，所有的等式都将被检查。然而，**-mole_balance**标识符需要保证适当原子的数目，这些原子是包括在摩尔平衡等式中（看**-mole_balance**）。可选取，**no_check**,或**-n[o_check]**。

Line 7: **摩尔平衡 (-mole_balance)** 分子式 (formula)

摩尔平衡 (-mole_balance) --表明了显性定义的离子种类的化学计量。可选取，**mole_balance**, **mass_balance**, **mb**, **-m[ole_balance]**, **-mass_balance**, **-m[b]**。

分子式 (formula) --定义离子化学计量的化学分子式。正常情况下，离子的化学计量和质量表达式的是由定义离子的化学等式决定的。多硫化物的种类提供了一个例子。这些种类通常是假定与原硫达到平衡。纯固体的活度是 1.0，这样原硫酸项便不会出现在质量表达式中（Line 1d），这个 S2-离子包含有硫的两种原子，但是化学等式表明了它形成于含有硫原子的离子。这个**-mole_balance**标识符是需要给出正确的化学计量。注意，不同于在 PHREEQC 中应用的其他所有的化学分子式，元素化合价的状态能够且应当包含有分子式中(Line 7d)。

这个例子表明了多硫离子将会增加至在总硫所定义的任何初始溶液的计算中 S (-2) 的摩尔平衡式。

注释

在定义离子时，Line 1 必须是先碰到的，增加行的设置（根据需要增加 lines 1-7）可以被加到定义所有的水中离子，对或是有 **log_k** (line 2)或是**-analytical_expression** (line 4)而言的每一种离子种类，必须被首先定义，缺省是 0.0。但在除了基本主要离子而言，它是无意义的。在这个数据块例子中，水离子的下列类型是定义的：(a) 主要的基本离子，SO₄⁻²，反应是等同反应，log K 是 0.0。(b) 次要离子，，反应含有电子；(c) 不是主要离子的水离子，OH⁻，和 (d) 化学等式没有达到平衡的水中的离子。

缺省状下，对正在运行的每一个等式，等式为检查电荷和元素平衡而生效。仅在应用时，检查每一个等式是不可进行的，这将排除于检查过程之外。

相关的关键字

SOLUTION_MASTER_SPECIES.

SOLUTION_MASTER_SPECIES

这个关键字是用来定义元素的名字和水相中主要的和次要的成分之间的相关性。溶液中主要成分碱度的分面，克分子式量用来转换成质量单位，并且元素的克分子式量也在这个数据块中定义。正常情况下，这个数据块是包含在数据块文件中，仅有增加的部分和修改的部分包括在输入文件中。

数据块的例子

```
Line 0: SOLUTION_MASTER_SPECIES
Line 1a: H H+ -1.0 1.008 1.008
Line 1b: H(0) H2 0.0 1.008
Line 1c: S SO4-2 0.0 SO4 32.06
Line 1d: S(6) SO4-2 0.0 SO4
Line 1e: S(-2) HS- 1.0 S
Line 1f: Alkalinity CO3-2 1.0 Ca0.5(CO3)0.5 50.04
```

解释说明

Line 0: 溶液的主要成分 (**SOLUTION_MASTER_SPECIES**)

数据块的关键字，在关键字行中没有其他的数据的输入。

Line 1: 元素的名字 (*element name*) ,主要成分 (*master species*) ,碱度 (*alkalinity*) , (克分子式量或分子式 (*gram formula weight or formula*)),元素的克分子式量 (*gram formula weight of element*)

元素的名字 (*element name*) --元素的名字或是跟在括号中化合价后元素的名字。元素的名字必须以大写字母来开头，后跟0或是小写字母或是下划线 (“-”) 。

主要成分 (*master species*) --主要成分的分子式，包括它的电荷数。如果元素的名字没有包含括号中的化合价，则相应的主要离子成分便是溶液中的主要组分。如果元素的名字含有括号中的化合价，则主要的离子成分则是溶液中的次要组分。这个主要成分 (*master species*) 的定义必须在**SOLUTION_SPECIES**数据块中进行。

碱度 (*alkalinity*) --主要组分碱度的分布。水相中非主要组分碱度的计算来自于所指定的主要组分的碱度。

克分子式量 *gram formula weight*—缺省的值是用来为元素或元素化合价把以质量为单位输入的数据转化成摩尔单位。对碱度而言，碰到的则是克当量，或是克分子式或是分子式是需要的，但是这些项目之间是相互排斥的。

分子式 *formula*—用来计算克分子式的化学分子式，它用来把以质量为单位的输入数据转化成元素或是元素化合价的摩尔数。对碱度而言，碰到的是克当量的分子式，或是克分子式或是分子式是需要的，但是这些项目之间是相互排斥的。

元素的克分子式量 (*gram formula weight of element*) --对主要组分而言，这一部分是要的，并且得一定是纯元素的克分子式量，而不是水相组分。

注释

Line 1必须被重复以表达程序应用到的每一种元素和每一种元素的化合价的状态。每一种元素组成一种主要的离子成分。如果元素的次要成分被定义，那么主要的成分必须被另外加以定义，以作为一种化合价状态的次要组分。PHREEQC将会减少化学反应式到只包含有主要和次要组分的形式。每一种主要组分的定义须以**SOLUTION_SPECIES**输入来使与log k为0等同的化学反应。例如，在数据块中数据库的SO₄⁻²作为主要离子成分的定义是O₄-2 = SO₄-2, log K 0.0。次要组分，这不是主要组分，它的定义须以**SOLUTION_SPECIES**输入来完成反应，这个反应含有电子和log k但通常是不为0.0的。例如在**SOLUTION_SPECIES**数据块的数据库文件中含有次要组分HS⁻的定义，为SO₄-2 + 9 H⁺ + 8 e⁻ = HS⁻ + 4 H₂O, log K 33.65。碱度的处理是作为一种特殊的情况，“碱度”的定义是作为一种附加的元素进行的。在大多数的情况下，是在**SOLUTION_MASTER_SPECIES**中定义碱度，且在缺省数据块文件的碳的使用不应被加以修改。

克分子量 (*gram formula weight*) 和分子式 (*formula*) 的定义是为了便于转化单位。例如，氮数据是以mg/L的NO₃⁻来定义的，那么克分子式应设置为62.0或分子式设为“NO₃”。在**SOLUTION**或**SOLUTION_SPREAD**数据块中使用**as**或**gfw**选项是没有必要的。如果氮是以mg/L的N来定义的，那么克分子式设置为14或是分子式为“N”，在数据库中缺省的是这种情况。这些变量（克分子量（）和分子式（））仅在以质量为浓度单位的情况下，才可以加以应用。如果这些数据是以摩尔来定义的，那么这些变量是不能够被使用的。元素的克分子量的值是为溶液中主要的组分来定义的，它的值是用来计算克分子式量，这时分子式要么是在**SOLUTION_MASTER_SPECIES**, **SOLUTION**，要么是在**SOLUTION_SPREAD**数据块中给定的。

相关的关键字

SOLUTION, **SOLUTION_SPREAD**, and **SOLUTION_SPECIES**.

EXCHANGE_SPECIES

这个关键字数据块是用来定义每一种交换离子的半反应和相关的 $\log K$ ，正常情况下，这个数据块包含于数据块文件中，且仅有附加的和修改的部分包含在输出文件中。

数据块的例子

```
Line 0: EXCHANGE_SPECIES
Line 1a:  $X^- = X^-$ 
Line 2a: log_k 0.0
Line 1b:  $X^- + Na^+ = NaX$ 
Line 2b: log_k 0.0
Line 3b: -gamma 4. 0.075
Line 1c:  $2X^- + Ca^{+2} = CaX_2$ 
Line 2c: log_k 0.8
Line 4c: -davies
Line 1d:  $Xa^- = Xa^-$ 
Line 2d: log_k 0.0
Line 1e:  $Xa^- + Na^+ = NaXa$ 
Line 2e: log_k 0.0
Line 1f:  $2Xa^- + Ca^{+2} = CaXa_2$ 
Line 2f: log_k 2.0
```

解释说明

Line 0: **EXCHANGE_SPECIES**

数据块的关键字，在关键字行没有其他数据的输入。

Line 1: 相关反应 (*Association reaction*)

交换离子的相关反应。所定义的离子必须是等号后右边的第一种离子。相关的反应必须在与交换离子有关的任何标识符前。主要的离子都有一个等同反应 (lines 1a和1d)。

Line 2: **log_k** $\log K$

log_k—25摄氏度下， $\log K$ 的标识符。可选取，**-log_k**, **logk**, **-l[og_k]**,或**-l[ogk]**。

$\log K$ —25摄氏度下，反应的 $\log K$ ，不似水离子中的其他的 $\log K$ ，交换离子的 $\log K$ 是隐性与单个的交换离子相关。在缺省的数据库文件中，钠 (NaX) 是作为参考应用的，反应 $X^- + Na^+ = NaX$ 所给定的 $\log K$ 为0.0(line 2b)。在line 2c中给定反应的交换反应的 $\log K$ 在数字上等于反应 $2NaX + Ca^{+2} = CaX_2 + 2Na^+$ 给定的 $\log K$ 。主要组分的 $\log K$ 为0 (lines 2a和2d)，参考种类反应 $\log K$ 同样也是为0 (lines 2b和2e)。缺省为0.0。

Line 3: **-gamma** *Debye-Hückel a*, *Debye-Hückel b*

-gamma—表明了WATEQ Debye-Hückel等式，将会用来计算交换组分的活度系数。如

果交换离子的没有 **-gamma** 或 **-davies** 输入。离子的活度系数便等于它等于它的等分数。如果碰到了 **-gamma**。那么 WATEQ(Truesdell and Jones, 1974) 形式的活度系数为：

$$\log \gamma = \frac{-Aze2\sqrt{\mu}}{1 + ba0\sqrt{\mu}} + b\mu,$$

它是多次乘以等分数以取得交换离子的活度。在这个等式中， γ 是活度系数， μ 是离子强度，A 和 B 在给定温度下的常数，且 ze 是交换离子交换物质的当量数目。可选用，**gamma** or **-g[amma]**。

Debye-Hückel a --在 WATEQ 活度系数等式中的参数 ao 。

Debye-Hückel b --在 WATEQ 活度系数等式中的参数 bo 。

Line 4: **-davies**

-davies——表明了用业计算活度系数的 Davies 等式。如果交换离子中没有 **-gamma** or **-davies** 输入。那么离子种类的活度等于它的当量部分。若碰到了 **-davies**，那么等式形式的活度系数为：

$$\log \gamma = -Aze2\left(\frac{\sqrt{\mu}}{1 + \sqrt{\mu}} - 0.3\mu\right),$$

这里，它是多次乘以等分数以取得交换离子的活度，在这个等式中， γ 是活度系数， μ 是离子强度，且 ze 是交换离子交换物质的当量数目。可选用，**davies** 或 **-d[avies]**。

注释

在定义所有的交换反应时，Lines 1 和 2 可以根据需要进行重复，对每一种交换离子而言，Line 1 在 Line 2 的前面。一个恒等反应定义了交换的主要离子（在数据块例子中为 lines 1a 和 2a, 1d 和 2d），和对每一种离子而言的参考的半反应是必要的。这个恒等反应具有 $\log K$ 为 0.0。每一种交换物质参考的半反应也是 $\log k$ 为 0.0（在数据块例子中，为 lines 1b 和 2b, 1e 和 2e）。在缺省数据库文件中，参考的半反应是 $\text{Na}^+ + \text{X}^- = \text{NaX}$ 。多种交换物质可以通过定义多种交换的主要离子和涉及到这些主要离子的半反应来简单的定义，正如在这个数据块例子中的一样。

交换离子活度的理论发展的并不是很好，在 PHREEQC 中，缺省状态下交换离子的活度是假定它等于与交换物质的总当量有关的离子的当量部分。**-gamma** 标识符允许当量部分被活度系数相乘以达到交换离子的活度。这个活度系数等于通过应用 WATEQ Debye-Hückel 等式计算的水中离子的活度系数。这个 Davies 等式可通过标识符而被用来计算交换离子的活度系数。应用这个等式完全是根据经验，或是通过观察推动的，以至这个活度的正确性对经验数据提供了更好的适用性。

$\log K$ 对温度依赖性的定义是根据应用 Hoff 等式或是分析表达式（**-analytical_expression**）有关的反应的标准焓进行的。观看例子的 SOLUTION_SPECIES 或 PHASES。

-no_check这个标识符能够用来检查电荷或是元素（看**SOLUTION_SPECIES**）的平衡。应用**-no_check**是不推荐的。缺省状态下，给定交换离子的等式（line 1）是用来决定质量等式和每一个摩尔平衡等式的离子种类的分配。可以选择的是，每一种摩尔平衡等式的离子的分配可以应用**-mole_balance**标识符定义。看例子中的**SOLUTION_SPECIES**和**SURFACE_SPECIES**。如果应用了**-no_check**标识符，那么这个**-mole_balance**标识符也是必要的。

相关的关键字

EXCHANGE, **EXCHANGE_MASTER_SPECIES**, **SAVE exchange**, 和 **USE exchange**.

EXCHANGE_MASTER_SPECIES

这个关键字数据块是用来定义交换点的名字和在计算中作为主要组分的交换种类的相关性。正常情况下，这个数据块是包含在数据块文件中，仅有增加的及修改的部分包含在输入文件中。

数据块的例子

```
Line 0: EXCHANGE_MASTER_SPECIES
Line 1a: X XLine
1b: Xa Xa-
```

解释说明

Line 0: **EXCHANGE_MASTER_SPECIES**是数据块的关键字，在关键字行没有其他的数据的输入。

Line 1: 交换物质的名字 (*exchange name*)，(交换的主要组分) *exchange master species*
exchange name—交换点的名字，在这个数据块例子中是X和Xa，它必须以大写字母开始，后跟0、或小写字母、或下画线（“_”）。

exchange master species—交换种类的公式，如在这个数据块中的X和Xa。

注释：

交换器中所有半反应的书写形式（如这个数据块例子中的 X 和 Xa）必须根据主要交换的种类书写。在 **EXCHANGE_SPECIES** 输入中，每一个交换的主要种类的定义必须以 $\log K=0$ 的等同反应。任何增加的交换种类和与之相关的反应都必须以 **EXCHANGE_SPECIES** 的输入来定义。

相关的关键字

EXCHANGE, **EXCHANGE_SPECIES**, **SAVE exchange**, 和 **USE exchange**.

PHASES

由于每一种气体组分、矿物质可用于化合物的形成、多组反应、运移、或者逆反应模型计算，因此常用相位这个关键字的数据块来确定命名、化学反应、logK 以及和温度有关的 logK。一般情况下，这个数据块包含于数据库文件中，并且仅在输入文件中可以增加和修改。

数据块例子

```
Line 0: PHASES
Line 1a: Gypsum
Line 2a: CaSO4:2H2O = Ca+2 + SO4-2 + 2H2O
Line 3a: log_k -4.58
Line 4a: delta_h -0.109
Line 5: -analytical_expression 68.2401 0.0 -3221.51
        -25.0627 0.0
Line 1b: O2(g)
Line 2b: O2 = O2
Line 3b: log_k -2.96
Line 4b: delta_h 1.844
```

解释说明

Line 0: 相(PHASES)

相(PHASES)-- 数据块的关键字。在这行不可输入其他的数据。

Line 1: 相的名字(Phase name)

相的名字(Phase name)-- 用数字或字母表示，不可有空格。

Line 2: 溶解反应(Dissolution reaction)

溶解反应(Dissolution reaction)-- 任何水的类型，包括电子 e⁻都可用于溶解反应。用来确定相位的化学公式必须首先至于等式的左侧。溶解反应必须在任何与相位有关的标识符之前。在化学反应中，相位的化学计量（stoichiometric）系数为 1.0。

Line3: log_K logk

Log_K—logk 在 25° C 时的标识符。

Logk—反应在 25° C 进行 时的 Logk。它的缺省值为 0.0。

Line4: delta_h 焓(enthalpy), [单位(units)]

Delta_h--25° C 时的反应焓的标识符。也可使用 -delta_h, deltah, -d[elta_h], or -d[eltah].

焓(enthalpy)--25° C 时的反应焓。缺省值为 0.0。

[单位(units)]—可为卡/摩尔，千卡/摩尔，焦耳/摩尔，千焦/摩尔。一般只需要能量单位，其它的可省略。建议给所有焓值的单位下一个明确的定义。在范德霍夫式中，反应焓可用来确定平衡常数的相关温度。在此式内，所有的热焓计算的单位都可用千焦/摩尔。它的缺省单位为千焦/摩尔。

Line5:-analytical_expression A1,A2,A3,A4,A5

-analytical_expression——与温度有关的 logK 的分析表达式系数的标识符。如果系数确定了，那么分析表达式可取代范德霍夫式来确定平衡常数的相关温度。也可使用其他的 analytical_expression, a_e, ae, -a[nalytical_expression], -a[_e], -a[e]。

A1,A2,A3,A4,A5---在表达式中，是确定温度函数 logk 的五个值。

$$\log_{10} K = A_1 + A_2 T + \frac{A_3}{T} + A_4 \log_{10} T + \frac{A_5}{T^2} \quad \text{这里 T 是开氏温度。}$$

注释

line1 和 line2 的校正必须按照顺序进行，line3(log_k)与 line5(-analytical_expression)必须符合各自的相位。利用分析表达式(-analytical_expression)代替范德霍夫式(delta_H)，来确定平衡常数的相关温度。Line3,line4,line5 根据需要按序进入。在确定所有气体和矿物时，可根据需要对 Line1~line5 的加上附加修正。根据水化学的种类，包括 e⁻，写出相位的平衡方程。

当电荷和元素（看溶液组分（SOLUTION_SPECIES）关键字）不平衡时，可使用标识符-no_check。一般情况下，-no_check 标识符并不提倡使用，只有当相位应用于逆反应模型，才使用这个标识符。但是，即使是这种情况，也需要确定相位的方程保持电荷平衡才行。当电荷明显不平衡时，这个标识符可与之交换，以确定矿物公式。（见交换（EXCHANGE）中的解释说明）。

相关的关键字

EQUILIBRIUM_PHASES, EXCHANGE, INVERSE_MODELING, KINETICS, REACTION, SAVE equilibrium_phases,和 USE equilibrium_phases.

SURFACE_SPECIES

这个关键字数据块是用来定义溶液表面种类，包括溶液表面的主要离子种类，反应和log K。正常情况下，这个数据块包含于数据文件中，且仅是附加的部分和修改的部分可包含于输入文件中。Dzombak and Morel (1990)所定义的溶液表面离子的种类是定义在缺省在数据库中。对氧化Fe水离子而言的强粘合点和弱粘合点，其主要的离子成分为Hfo_w和Hfo_s。

数据块例子

```
Line 0: SURFACE_SPECIES
Line 1a: Surf_sOH = Surf_sOH
Line 2a log_k 0.0
Line 1b: Surf_sOH + H+ = Surf_sOH2+
Line 2b: log_k 6.3
Line 1c: Surf_wOH = Surf_wOH
Line 2c log_k 0.0
Line 1d: Surf_wOH + H+ = Surf_wOH2+
```

Line 2d: **log_k** 4.3

解释说明

Line 0: 表面种类 (**SURFACE_SPECIES**)

数据块的关键字，在关键字行中没有其他数据的输入。

Line 1: *相关反应 (Association reaction)*

溶液表面离子的相关反应。所定义的离子一定是等号右边的第一种离子。相关的反应必须写在表面离子种类标识符之前。Line 1a 是主要离子的特定反应。

Line 2: **log_k** *log K*

log_k—25 摄氏度下，log K 的标识符。可选取，**-log_k**, **logk**, **-l[og_k]**, 或 **-l[ogk]**。

log K—25 摄氏度下，反应的 log K 标识符，溶液主要离子种类的 Log K 为 0。缺省为 0.0。

注释

这个数据块的例子假定在 **SURFACE_MASTER_SPECIES** 数据块中定义 Surf_w 和 Surf_s。为定义所有的溶液表面发生的反应，Lines 1 和 2 必须根据需要重复定义。定义每一种溶液主要离子时，等同反应是需要的。在这个数据块例子中 lines 1a 和 1c。等同反应的 log K 必须为 0.0。在这个数据块例子中是 lines 2a 和 2c。在这个数据块例子中假定在

SURFACE_MASTER_SPECIES 数据块中定义 Surf_w 和 Surf_s

在一个或多个小写字母下加下划线是用来定义同一溶液表面中的不同的粘合点。在数据块例子中，强和弱粘合点的相关反应定是以以表面的名字 “Surf” 开头。多种溶液表面的定义可以简单地通过定义多种溶液表面的主要离子种类（例如，Surfa, Surf_b, 和 Surf_c）。每一种溶液表面的多种粘合点的定义可以通过在一个或多个字母下加下划线。每一种溶液表面和粘合点的反应的定义必须在 **SURFACE_SPECIES** 输入中进行。

log K 的温度独立性的定义是以焓反应 (**delta_h** 标识符) 和 van't Hoff 等式或是与分析表达式 (**-analytical_expression**)。

-no_check 标识符是用来不检查电荷和元素的平衡（看 **SOLUTION_SPECIES**）。应用 **-no_check** 是不推荐的，如果应用了 **-no_check**，那么为了确保溶液表面离子种类的化学计量的正确性，**-mole_balance** 标识符是必要的。在 PHREEQC 版本 1 中，包含 **-no_check** 选项，是允许来自质量平衡式中化学计量的单独定义。特定情况下，由怀特和他人（1994）描述提供的例子是铀氧化离子的吸附作用。这里他们应用质量平衡中的不同的系数，而不是摩尔平衡等式。然而，溶液表面离子活度的定义是作为在 PHREEQC 版本 2 中的离子所占有点的分摩尔数，这与由怀特和他人（1994）和 PHREEQC 版本 1 中所定义的种类的摩尔数不一致。要注释的是，在质量平衡中仅有 1 具有平衡系数的分子式会给出 PHREEQC 版本 1 和 2 相同的结果。**-no_check** 和 **-mole_balance** 标识符保留在版本 2 中，但是它的应用当限制在特定的吸附分子式中。

相关的关键字

PHASES, **SOLUTION_SPECIES**, **SURFACE**, 和 **SURFACE_MASTER_SPECIES**.

SURFACE_MASTER_SPECIES

这个关键字数据块是用来定义溶液表粘合点的名字和溶液表面的主要组分的相关性。正常情况下，这个数据块是包含在数据库文件中，且仅有增加的部分和修改的部分是包括在输入文件中的。这个缺省的数据库包括有Hfo_s和Hfo_w中的溶液主要离子的种类，这代表了水中氧化铁的弱粘合点和强粘合点(Dzombak and Morel, 1990)。

数据块的例子

```
Line 0: SURFACE_MASTER_SPECIES
Line 1a: Surf_s Surf_sOH
Line 1b: Surf_w Surf_wOH
```

解释说明

Line 0:溶液的主要离子成分 (SURFACE_MASTER_SPECIES)

数据块的关键字，在关键字行中没有其他的数据输入。

Line 1:溶液表面粘合点的名字 (*surface binding-site name*),溶液表面的主要离子成分 (*surface master species*)

溶液表面粘合点的名字 (*surface binding-site name*) --溶液表面粘合点的名字。它必须以大写开头，后面跟0或是低一级的小写字母。加到一个或多个小写字母下的下划线 (“-”) 是用来区分单一溶液表面不同粘合点的类型。多个粘合点可为每一个溶液所定义。

溶液表面的主要离子成分 (*surface master species*) --溶液表面主要离子成分的分子式，通常是以粘合点OH-的形式表示。

注释

在这个数据块的例子中，有“Surf”名字溶液表面具有强的和弱的粘合点。以SURFACE_SPECIES定义相关的反应，这些反应是与每个粘合点相关和与任何增加到溶液表面的配合物相关的反应。所有溶液粘合点（如这个例子中的Surf_s 和 Surf_w）的反应都必须根据溶液表面主要的离子成分（如这个数据块例子中的Surf_sOH and Surf_wOH）来写。每一种溶液表面的主要离子成分的定义是以log k为0的等同反应在SURFACE_SPECIES中输入。这些粘合点数目的定义是在SURFACE数据块中进行的，以摩尔数表示。在设置包含有多个粘合点的模拟反应方程式中，每一种溶液表面包含有每一种的粘合点的1个摩尔平衡方程式，且每种溶液的表面包含有1个电荷平衡的方程式（包含有所有的粘合点）

相关的关键字

SURFACE and SURFACE_SPECIES.

<u>F</u> orward and inverse modeling ▶	New Advection...
<u>I</u> nitial conditions ▶	New Incremental reactions...
<u>P</u> rinting and numerical method ▶	New Inverse modeling...
<u>S</u> toichiometry and <u>t</u> hermodynamic data ▶	New Kinetics...
<u>N</u> ew simulation (END)	New Mix...
	New Rates...
	New Reaction...
	New Reaction temperature...
	New Save...
	New Transport...

REACTION

这个关键字数据块是用来定义不可逆的反应，此反应是在多组反应期间或是运移计算期间，进入或是来自水溶液中的所指定运移元素的数量。**REACTION**步是显性指定的，且不需要直接依靠溶液的组分或是时间。应用**KINETICS**和**RATES**数据块代替**REACTION**数据块来模拟随着时间或是溶液组分而变化的不可逆反应的速率

数据块例子1

```
Line 0: REACTION 5 Add sodium chloride and calcite
to solution.
Line 1a: NaCl 2.0
Line 1b: Calcite 0.001
Line 2: 0.25 0.5 0.75 1.0 moles
```

解释说明1

Line 0: 反应 (**REACTION**) [*序号 (number)*] [*描述 (description)*]

反应 (**REACTION**) 是数据块的关键字。

[*序号 (number)*]—正常用来指定下列化学计量的反应。可以以m-n的形式给定一组数，这里m和n都是正整数，m小于n，且这两个数是以中间没有空格的连接号隔开。缺省为1。

[*描述 (description)*]—描述化学计量反应的可选的部分。

Line 1: (*相的名字或是化学计量 (phase name or formula)*), [*相关的化学计量 (relative stoichiometry)*]

相的名字或是化学计量 (phase name or formula) --如果给定了相的名字，那么这个程序将应用在**PHASES**输文中所定义相的化学计量；否则，分子式是用于化学计量反应的化学分子式。增加的行可用来定义所增加的反应物。

相关的化学计量 (relative stoichiometry) --与其他反应物相关的这种反应物的数量，在反应物之间是一个摩尔比率。在这个数据块例子，这个反应含有的NaCl比方解石高2000倍。化学计量的缺省值为1.0。

Line 2: *反应数量的列表 (list of reaction amounts)*, [*单位 (units)*]

反应数量的列表 (list of reaction amounts) --对所列的每一种数量都有其单独的计算。如果 **INCREMENTAL_REACTIONS** 是假 (缺省状态下)，数据块例子 1 运行的计算如下：第一步是加反应的 0.25mol 到初始溶液中；第二步是加反应的 0.5mol 到初始溶液中；第三步是 0.75；第四步是 1.0；每一个反应步都是以相同的初始溶液开始的，并且增加的只是指定的反应数量。如果 **INCREMENTAL_REACTIONS** 关键字是真，计算的运行如下所示：第一步是加反应的 0.25mol，且中间保存的结果是作为下一步的开始点；然后是反应的 0.5mol，中间的结果将会保存；再然后是 0.75mol，最后是 1.0mol；加到初始溶液中的反应的总数量是 2.5mol。加到反应的任一步中每一种反应物的总数目是反应的数目乘以反应物的相关计量系数。增加的行可以用来定义所有反应物的数量。

单位 (*units*) --单位可以是摩尔、毫摩或是微摩。单位一定居于所有的反应数量之后。缺省是摩尔，如果没有遇到第 2 行，则缺省的一步中是 1.0mol。

数据块的例子2

```
Line 0: REACTION 5 Add sodium chloride and calcite to  
        reaction solution.  
Line 1a: NaCl 2.0  
Line 1b: Calcite 0.001  
Line 2: 1.0 moles in 4 steps
```

解释说明2

Line 0: 反应 (**REACTION**) [序号 (*number*)] [描述 (*description*)]

与数据例子1中的相同。

Line 1: (相的名字或是分子式 *phase name or formula*), [相关的化学计量 (*relative stoichiometry*)]

与数据块例子1中的相同。

Line 2: 反应数量 (*reaction amount*) [单位 (*units*)] [**in steps**]

反应数量 (*reaction amount*) --遇到的单个反应的数量，这个数量将会加到 **in steps** 步中。

[单位 (*units*)] —与数据块例子1相同。

in steps -- “in” 表明了计量化应将会分成反应步的步的数目。如果

INCREMENTAL_REACTIONS 是假 (缺省状态下)，数据块例子运行的计算如下：第一步是加 0.25mol 的反应到初始溶液中；第二步是加 0.5mol 的反应到初始溶液中，第三步是 0.75；第四步是 1.0。如果 **INCREMENTAL_REACTIONS** 关键字是真，则运行的计算如下：每四步增加 0.25mol 的反应，且中间结果是作为下一步的开始点存贮。如果没有遇到第 2 行。则缺省的一步是 1.0mol。

注释

REACTION 这个数据块是用来增加或是减少溶液的浓度，这是通过指定反应的数量来实现的。所指定的反应可以加到或是从溶液中移去，而不必参考其平衡、时间、或是动力学反应。不可逆反应随时间的演变或是对浓度依赖性的反应速率是需要用和关键字来模拟。然而，动力学速率的表式是需要这种类型的模拟。

在 0.25、0.5、0.75、1.0 的反应的总数已经加上之后，具有 **INCREMENTAL_REACTIONS** 为假的数据块例子1和具有 **INCREMENTAL_REACTIONS** 为真或假的数据块例子2都会产生相同溶液的结果。具有 **INCREMENTAL_REACTIONS** 为真的数据块例子1是在加上了 0.25, 0.75, 1.5, 和 2.5 mol 反应之后而产生的结果。

如果相的名字是用来定义反应物的化学计量，那么这个相的定义必须是在数据库中或是输入数据文件中以 **PHASES** 输入。如果用到负的计量或是负的反应的数目，那么从体系中移除在目前不至一种的元素是可行的，那个结果是一个负浓度。负浓度将会引起计算的失败。

通过移除“”来“蒸发”溶液或是通过增加“”来冲淡溶液是可能的。如果在 **REACTION_TEMPERATURE** 或 **KINETICS** 数据块中比在 **REACTION** 中定义更多的反应步，那么通过 **REACTION** 定义的最后的反应的数目可为增加的反应步而进行重复。假定在 **REACTION** 数据块中，仅指定了一种 0mol 的反应步，且在 **REACTION_TEMPERATURE** 数据块中指定了两种温度步。如果 **INCREMENTAL_REACTIONS** 是假，那么通过第 1 步或是第 2 步最后增加的反应的总数量是相同的，都为 1.0mol。然而，如果 **INCREMENTAL_REACTIONS** 为真，通过第 1 步最后增加的反应的总数目为 1.0mol，而通过第 2 步最后增加的反应的总数目将为 2.0mol。

相关的关键字

**INCREMENTAL_REACTIONS, KINETICS, PHASES, RATES, 和
REACTION_TEMPERATURE.**

REACTION_TEMPERATURE

这一关键字数据块用于定义批次反应步骤中的温度。在进行批次反应计算时，若需要指定温度而不是使用缺省温度，则必须进入这个数据块。该数据块也用于在一个单元或一系列单元的对流运动计算中指定温度（**ADVECTION**），还可以指定一个单元或一系列单元的对流-紊流运动计算的初始温度（**TRANSPORT**）。

数据块范例1

Line 0: 反应温度1 (**REACTION_TEMPERATURE** 1) 三个明确的反应温度。

Line 1: 15.0 25.0 35.0

说明1

Line 0: 反应温度 (**REACTION_TEMPERATURE**) [*数量*] [*描述*]

反应温度 (**REACTION_TEMPERATURE**) 是数据块的关键字。

数量——接下来指定的温度的个数。一系列的数字可以用 *m-n* 的形式给出，*m* 与 *n* 均为正数，且 *m* 小于 *n*，两个数字以连字符分开而不能以空格分开，缺省值为 1。

描述——是描述温度数据的可选择注释。

Line 1: *温度列表*

温度列表——一系列以摄氏度为单位的温度将用于批次反应计算。其他行可能用于补充附加温度。一个批次反应计算将使用列出的每一个温度。

数据块范例2

Line 0: 反应温度1 (**REACTION_TEMPERATURE** 1) 三个暗含的反应温度。

Line 1: 15.0 35.0 in 3 steps

说明2

Line 0: **反应温度 (REACTION_TEMPERATURE)** [数量] [描述]

与数据块范例1相同。

Line 1: **温度₁, 温度₂, in steps**

温度₁——第一步反应的温度，单位为摄氏度。

温度₂——第二步反应的温度，单位为摄氏度。

in steps——“in”表示在每一步反应的计算中所使用的温度，第I步的反应温度可以通过下面的公式计算：

$$temp_i = temp_1 + \frac{(i-1)}{(steps-1)}(temp_2 - temp_1)$$

如果 $steps = 1$ ，那么批次反应的温度为 **温度₁**，数据块范例2的计算步骤同数据块范例1相同。如果在 **REACTION** 或 **KINETICS** 中定义了更多的反应步骤，其余步骤的温度将为 **温度₂**。

注释

如果在关键字 **反应 (REACTION)** 或 **动力学 (KINETICS)** 中定义了比 **反应温度 (REACTION_TEMPERATURE)** 中更多的反应步骤，那么最后的温度将用于所有的附加批次反应步骤。关键字 **附加反应 (INCREMENTAL_REACTIONS)** 对 **反应温度 (REACTION_TEMPERATURE)** 数据块没有影响。一个反应步骤的缺省温度等于最初溶液的温度或混合溶液的混合平均温度。甚至当没有关键字 **反应 (REACTION)** 的输入时，也可以使用关键字 **反应温度 (REACTION_TEMPERATURE)**。利用 “in” 计算需要指定温度的步骤时，与计算反应步骤的方法略有不同。如果用 “in n” 在 **反应温度** 数据块中定义了 n 步需指定温度的反应步骤，那么第一步反应的温度等于 **温度₁**，其余步骤的反应温度分 n-1 次逐步等量递增。如果用 “in n” 在 **反应** 数据块中定义了 n 步需指定温度的反应步骤，则反应温度分 n 次等量递增。

在计算对流运动时 (**ADVECTION**)，如果定义了 **反应温度 n** (或定义了范围 n-m) (**REACTION_TEMPERATURE n**)，且 n 小于或等于模拟单元的数量，则对于所有的对流运动计算转换，**反应温度 n** 的数据块的第一个温度将作为单元 n (或单元 n-m) 的温度。在对流-紊流运动模拟中 (**TRANSPORT**)，最初的平衡温度也是 **反应温度 n** 或单元 n 的第一个温度。然而，如果在对流-紊流运动计算过程中考虑温度延迟系数，则可能会发生热交换，这将引起各单元温度的变化。

问题范例

关键字 **反应温度 (REACTION_TEMPERATURE)** 将用于问题2的例子。

相关关键字

对流 (ADVECTION), **动力学 (KINETICS)**, **运动 (TRANSPORT)**, 与 **反应 (REACTION)**。

ADVECTION

这一关键字用来指定对流模拟中单元数和“转移”数。对流模拟是用来模拟一维有化学反应的对流或者“活塞”式流动。弥散和扩散是不能在这里模拟，以及单元中水不流动是不允许的。但是，所有用 PHREEQC 定义的化学过程都可以包含在一个对流模拟中。TRANSPORT 数据块则可以用来建立其它的物理过程模型，例如弥散、扩散及与静止水单元相连。

数据块例子

```
Line 0: ADVECTION
Line 1: -cells 5
Line 2: -shifts 25
Line 3: -time_step 3.15e7 # seconds = 1 yr.
Line 4: -initial_time 1000
Line 5: -print_cells 1-3 5
Line 6: -print_frequency 5
Line 7: -punch_cells 2-5
Line 8: -punch_frequency 5
Line 9: -warnings false
```

解释说明

line 0:ADVECTION

ADVECTION是定义数据块的关键字，在关键字行不能输入其它数据。

line 1:cells cells

-cell--对流模拟中单元数目的标识符。可选用，cells 或-c[ells]。

cells--在对流模拟中所用到的一维柱的单元数目。缺省为 0。

line 2:-shifts shifts

-shifts-- 在对流模拟中运移或是时间步长的数目，可选用，shifts，或-sh[ifts]。

shifts--每个单元溶液中转移动（流动）到较高编号单元的次數。缺省为 0。

line 3:-time_step time_step

-time_step--与每一个对流运移有关的时间的标识符。如果动力学化学反应（KINETICS 数据块）是对流模拟的一部分，并且对其他的对流模拟是可选的，那么这个标识符是必要的。如果定义-time_step 了，那么打印到选择性输出文件的时间的值将会是：initial_time + advection_shift_number * time_step，如果没有定义-time_step，那么打印到选择性输出文件的时间的值将会是对流运移的次數。一旦定义了-time_step，那么时间步长将被用到所有后续的对流模拟中，直到它被重新定义，其值才发生变化。可选用，timest, -t[imest], time_step, 或-t[ime_step]。

time_step--与每一个对流运移有关的时间以秒表示。在每个对流运移时段中将加入动力学（Kinetic）反应。该缺省值为 0 秒。

Line 4:-initial_time *initial_time*

-initial_time—时间标识符，在一个对流模拟开始时设置初始时间。这个标识符只有当 **-time_step** 在这里被设置或在一个前面的 ADVECTION 数据块已经设置后才会生效。这个标识符设置了在 SELECTED_OUTPUT 数据块由 **-time** 控制的变量的初始值。可选用，**initial_time** 或 **-i[initial_time]**。

initial_time--在对流模拟开始的时间（秒）。缺省的是累积时间包括所有前面 **-time_step** 所定义的 ADVECTION 模拟的时间和所有前面 TRANSPORT 模拟的时间。

Line 5:-print_cell list of cell numbers

-print_cells—选定单元标识符，指定那些计算结果要写到输出文件中单元。如果没有 **-print_cells**，则所有单元的结果都将被写到输出文件中。一旦定义了 **-print-cells**，单元名单将被用于随后的所有的对流模拟中，直到重新定义单元名单。可选用，**print-cells** 或 **-pr[int_cells]**。注意连字号（-）是必需的，其目的是为了避免与关键字 PRINT 发生冲突。

list of cell numbers--只有这些单元才会被打印到输出文件中。单元号名单必须用空格或是制表符加以限定，也可以在接下的行中继续输入。单元号的范围也可以用 **m-n** 的形式表示。在这里 **m** 和 **n** 都是正数，并且 **m** 小于 **n**，这样两个数字之间用一连字号分隔开，中间没有空格。缺省值为单元 1。

Line 6:-print_frequency print_modulus

-print_frequency--选定运移的结果将会被写到输出文件的标识符。一旦它被定义，打印频率将会被应用到随后的对流模拟中，至到重新定义。可选用，**print_frequency**，**print_f[requency]**，**output_frequency**，**o[utput_frequency]**。

print_modulus--在每一个 **print_modulus** 对流运移之后，打印到输出文件。缺省为 1。

Line 7:-punch_cells list of cell numbers

-punch_cells--选定单元结果将被写到 selected-output 文件的标识符。如果没有 **-punch_cells** 项，则所有单元的结果都将被写到 selected-output 文件中。一旦被定义，单元名单将被应用到随后所有的对流模拟中，直到重新定义。可选用，**punch**，**punch_cells**，**-pu[nch_cells]**，**selected_cells**，或 **-selected_c[ells]**。

list of cell numbers--只有单元号才被打印到 selected-output 文件中。这些单元号必须以空格或是制表符加以分隔，也可以在后续的行中继续设定。单元号的范围也可是 **m-n** 的形式。在这里 **m** 和 **n** 都是正数，并且 **m** 小于 **n**，这样两个数字之间用一连字号分隔开，不能有空格。这缺省为单元号 1。

Line 8:-punch_frequency punch_modulus

-punch_frequency--选定运移的结果将会被写到 selected-output 文件中的标识符。一旦定义后，**punch frequency** 将会应用到随后的对流模拟中，至到它再次被重新定义。可选择，**punch_frequency**，**-punch_f[requency]**，**selected_output_frequency**，**-selected_o[utput_frequency]**。

punch_modulus--在每一个 punch_modulus 对流转移完成后,打印到 selected-output 文件。缺省为 1。

Line 9:warnings [(True 或 False)]

-Warnings--对流计算时显示或不显示打印警示信息的标识符。在许多情况下,对流计算能够产生许多警示,但那不是错误。一旦它被定义为警示不是根据错误的输入引起的,那么不显示警告信息将会避免产生大的输出文件。可选用, warnings,warning 或-w+[arnings]。

[(True 或 False)]--如果值是 true,那么警示信息将被打印到屏幕上和输出文件中;如果值是 false,那么警告信息将不被打印到屏幕上或输出文件中。-warnings 值的设定将保留至后面的对流模拟中,至到它被人为的改变。缺省为 true,值在开始运行的时候是 true。

注释

ADVECTION数据块的容量是一个更完整的一维对流——弥散——反应运移模拟的简化版本。这个模拟是Appelo和Postma (1993)发表的,以及在**TRANSPORT**数据块被执行。使用关键字**ADVECTION**计算是足以胜任初始研究、与包含弥散的其它问题相比,其计算速度很快。对于很多数据有限的系统,可利用**ADVECTION**计算的种类是合适的,也是胜任的。**TRANSPORT**数据块允许模拟额外的扩散、散布,且扩散到停滞区。在PHREEQC版本2的关键字**ADVECTION**的溶质运移计算能力相当于PHREEQC版本1中的关键字**TRANSPORT** 的计算能力。

在这个部分给出的示例数据块中,建立了一个有5个单元(cells)土柱,且5个孔隙体积的供水溶液通过这一土柱(shifts/cells= 5)。除非模拟动力学反应,显式定义时间是不需要的,只需要转移流动的次数, shifts。同样,显式定义土柱长度也是不需要的,只需单元数。

如果土柱中至少为一个单元定义的动力反应(**KINETICS** 数据块),则需要-time_step标识符。如果定义了动力反应,那么每一个对流运移中有动力反应的单元要综合动力学反应与对流运移的计算。动力反应计算显著地增加模拟的运行时间,因为对每个对流运移有动力学反应的单元,反应速率的整合计算要叠加1到6个(可能更多)额外批处理反应计算中,花费大量的时间。在示例数据块中模型的总时间大约25000秒。

缺省条件下,为每一个单元的每一个变化输出溶液的组分、纯相态的组合,交换的组合,气相、固液组合、表面组合和动态反应物。使用**print_cells**和**-print_frequency**,会限制写入输出文件的数据。**-print_cells**标识符限制输出文件中输出到特定单元;在示例数据块,结果输出单元1, 2, 3和5到输出文件。**-print_frequency**标识符限制输出文件中输出到那些被 **print_modulus**.均匀分配的对流运移结果。在示例数据块,在每一个整数孔隙体积(5个shifts)流动之后,其结果才输入到输出文件。数据输入到输出文件可以进一步通过关键字**PRINT** (见-reset false) 限制。可使用**USER_PRINT**数据块计算输出到输出文件的数量。

如果定义**SELECTED_OUTPUT**数据块(推荐),那么**SELECTED_OUTPUT**和**USER_PUNCH**数据块的数据说明写入选择的输出文件。在**ADVECTION**数据块使用**-punch_cells** 和**-punch_frequency**会限制写入选择的输出文件的信息。**-punch_cells**标识符限

制输出选择的输出文件到特定单元；在示例数据块，单元2，3，4和5的结果到输出到选择的输出文件。**-punch_frequency**标识符限制输出选择的输出文件到那些被`print_modulus`。均匀的分配的水平对流变化。在示例数据块，在每一个内部孔隙体积（5个变化）之后结果输入到选择的输出文件。所有的输出到选择的输出文件可以开关，通过**PRINT**关键字的**-selected_output**标识符控制。

多数水平对流计算的信息必须同其它关键字一起输入。这种水平对流计算假定0到5的溶液已经用**SOLUTION**或者**SAVE**定义。溶液0是供水溶液，1到5是列中单元的初始溶液。可以为每一个单元定义其它反应物。纯相态组合可以用**EQUILIBRIUM_PHASES** 或者**SAVE**定义，与反应单元组合一起定义。同样，可以为每一个单元定义交换组合、气态、固液组合或表面组合等，通过**EXCHANGE**, **GAS_PHASE**, **SOLID_SOLUTIONS**, **SURFACE**, **SAVE**数据块,与反应的单元的数量一起定义。注意使用的数值的范围（例如，**SOLUTION 1-5**）去定义多种溶液、纯相态组合、交换组合、气态、固液组合或表面组合等，以及**SAVE**允许使用一系列的数。

可以使用**REACTION**数据块定义化学计量反应，该种反应应用到每一次流动转移的一个单元，其反应号与单元号对应。这个性能并不十分有用，因为它只代表零级的动力学反应，在整个对流模拟中，反应速度是恒定的。**KINETICS**数据块为各个单元提供了一个更好的随时间变化的反应。

MIX关键字可以与**ADVECTION**模型一起使用来定义简单的扩散或者侧向流入该土桩的流量。在每一个转移流动，溶液0流向单元1，加入任何化学计量反应或者混合而形成单元1，在保持与单元1 成分平衡时，要综合动力学反应的计算；溶液1（在混合与反应之前）运移至单元2，加入化学反应或混合而形成单元2，在保持与单元2的成分平衡过程中，综合动力学计算；如此这样直至`cells-1`溶液移动到单元`cells`。纯相态和动力反应物的摩尔数，每一个单元的交换组合、表面组合和气态的成分是随着每一次溶液运移而更新的，但是只有与下一个单元混合作用完成后才能进行。

相关关键字

EQUILIBRIUM_PHASES, **EXCHANGE**, **GAS_PHASE**, **KINETICS**, **MIX**, **PRINT**, **REACTION**, **REACTION_TEMPERATURE**, **SAVE**, **SELECTED_OUTPUT**, **SOLID_SOLUTIONS**, **SOLUTION**, **SURFACE**, **TRANSPORT**, **USER_PRINT**, 和 **USER_PUNCH**。

INCREMENTAL_REACTIONS

关键字数据块主要用于提高包括动力反应(**KINETICS** keyword)的批反应计算速度。关键字对运移计算没有影响。在默认值中 (**INCREMENTAL_REACTIONS false**)，在**KINETICS** 关键字数据块中根据**-steps**每次给出时间 t_i ，动力反应速率从0到 t_i 进行积分。对每个反应步骤初期，默认设置重复积分，即使初期多为CPU运算强度最大。如果**INCREMENTAL_REACTIONS**设置为真， t_i 的值为速率积分的增加时间；每个动力反应

计算（用*i*表示）从 $\sum_{n=0}^{i-1} t_n$ 到 $\sum_{n=0}^i t_n$ 积分。在**REACTION**数据块中，

INCREMENTAL_REACTIONS 对**-steps**的影响很小。

数据块例子

Line 0: **INCREMENTAL_REACTIONS True**

解释说明

Line 0: **INCREMENTAL_REACTIONS** [(真或假)]

INCREMENTAL_REACTIONS 是数据块的关键字。如果值为**true**，**REACTION**的反应次数和**KINETICS**的时间间隔是增加到以前的增量。如果值为**false**，反应次数和时间间隔是反应和时间的总量，不依赖于以前的反应次数。默认值（如果没有指定真和假）为真。运行之初的初始设置为**false**。

注释

通常，动力反应是在反应初期很快，随后减慢。早期动力反应的综合性能是CPU强度，因为当反应很快时，速度必是评价很多时间小区间以得到一个精确的方程速度的综合性能。如果**KINETICS**数据块时间步长是0.1、1、10和1000秒且时间步长是不增加的（缺省值是运行开始的初值）；然后动力反应会是从0到0.1，0到1，0到10，0到100；反应的初期（0到0.1秒）必须是每一个每一个特定时间的综合。通过使用增加的时间步长，动力反应会是从0到0.1，0.1到1.1，1.1到11.1，11.1到111.1的综合，这导致使用前面的时间步长是作为下一个时间步长的开始点，避免结合同样的很早的时间。

如果**KINETICS**数据块中的时间步长定义为“**-steps 100 in 2 steps**”，且**INCREMENTAL_REACTIONS**为**false**，那么，动力反应是从0到50和从50到100的综合。尽管计算过程不同，使用“**in**”形式的数据输入的计算结果应该是与**INCREMENTAL_REACTIONS true or false** 相同的。

相一致的，**INCREMENTAL_REACTIONS**关键字对在**REACTION**数据块定义的步长的解释有一定的影响。如果**REACTION**数据块时间步长是0.1、1、10和100秒，那么缺省情况下，计算溶液组分会在溶液中增加所有的0.1、1、10和100 mmol的组分后。通过使用增加的反应步长，溶液组分会在溶液中增加所有的0.1、1.1、11.1和111.1 mmol的组分后计算。

如果**REACTION**数据块中的时间步长定义为“**-steps 1 in 2 steps**”，并且**INCREMENTAL_REACTIONS false** (缺省值)，那么溶液组分会在0.5mol反应物增加到初始溶液和1mol反应物增加到初始溶液之后计算。通过使用**INCREMENTAL_REACTIONS true**，溶液组分会在0.5mol反应物增加到初始溶液和在一次0.5mol反应物增加到反应溶液之后计算。尽管计算过程不同，使用“**in**”形式的数据输入的计算结果应该是与**INCREMENTAL_REACTIONS true或者false** 相同的。

如果**INCREMENTAL_REACTIONS true**，**REACTION**是定义为步长列表，并且批反应步长（**KINETICS REACTION**，和**REACTION_TEMPERATURE**中定义的时间步长的最大

数)比定义的**REACTION**步长多,那么对于额外的批反应步长,最后时间步长是重复的,因而在最后时间步长上,加入溶液,反应继续。如果在最后时间步长上,没有预期额外的反应,那么额外的反应数等于0,应该输入到**REACTION**数据块。同样的,如果比**KINETICS**步长定义更多的批反应步长,会为最终批反应步长使用**KINETICS**数据块的最终时间步长。

如果**REACTION**数据块的**-steps**使用“in”,且批反应步长数值大于**REACTION**数据块中定义的步长数,那么对于**REACTION**在剩余批反应步长的反应步长是0。同样,如果**KINETICS**数据块的**-steps**使用“in”,且批反应步长数值大于**KINETICS**数据块中定义的步长数,那么对于**KINETICS**在剩余批反应步长的反应步长是0。

增加的途径不是由**MIX**键实现的。如果使用一个**MIX**数据块,那么只有任何反应或者动力步长之前,溶液是混合的。**REACTION_TEMPERATURE**步长总是不增加的。

相关的关键字

KINETICS, **MIX**, 和 **REACTION**.

INVERSE_MODELING

该关键字数据块用于指定逆向模拟计算的信息。逆向模拟尝试着确定相的摩尔转换数以结解释一种或两种初始水成分于最终水成分之间的水化学变化。同位素摩尔平衡包括在计算中,但不包括同位素分馏。该数据块包括确定溶液、相以及计算中不确定度。

数据块例子

```
Line 0: INVERSE_MODELING 1
Line 1: -solutions 10 3 5
Line 2: -uncertainty 0.02 0.04
Line 3: -phases
Line 4a: Calcite force pre 13C -1.0 1
Line 4b: Anhydrite force dis 34S 13.5 2
Line 4c: CaX2
Line 4d: NaX
Line 5: -balances
Line 6a pH 0.1
Line 6b: Ca 0.01 -0.005
Line 6c: Alkalinity -1.0e-6
Line 6d: Fe 0.05 0.1 0.2
Line 7: -isotopes
Line 8a: 13C 0.05 0.1 0.05
Line 8b: 34S 1.0
Line 9: -range 10000
Line 10: -minimal
Line 11: -tolerance 1e-10
Line 12: -force_solutions true false
Line 13: -uncertainty_water 0.55 # moles (~1%)
Line 14: -mineral_water false
```

注释

Line 0: **INVERSE_MODELING** [数值] [说明]

INVERSE_MODELING是关键字数据块。

数值—用于指定下列逆向模拟定义的正数。默认值是1。

说明—可用于描述逆向模拟计算。

Line 1: **-solutions**, 溶液数列表

-solutions—在同一行指出溶液数列表，可表示为**sol**, 或 **-s[olutions]**。注意使用联字符以避免于关键字相混淆。

list of solution numbers—在摩尔平衡计算中使用的溶液数列表。至少要求两种溶液，而且这些溶液必须用**SOLUTION**输入或在当前或以前的模拟中批反应计算后保存的溶液。最终的溶液在追后列出，除结果溶液外，所有的溶液表示为“初始溶液”。如果列出的初始溶液不止一种，初始溶液被假定为混合并形成最终溶液。初始溶液的混合特性在模拟过车工中计算。在数据块举例中（第1行），第5种溶液由溶液3和5混合并结合摩尔转换形成。

Line 2: **-uncertainty**, 不确定度列表

-uncertainty—在同一行上每种溶液的默认不确定度。用**-uncertainty**定义的不确定度不适用于pH值；默认pH 值为0.05个pH单位，并且可能用**-balances**标识符代替。如果没有输入不确定度，程序用0.05。对使用**-balances** 标识符的单个元素或元素，默认不确定度可被代替。可用**uncertainty, uncertainties, -u[ncertainty]**, 或 **-u[ncertainties]**表示。

list of uncertainty limits--适用于给出的命令中的每种溶液的默认不确定度。列出的第一个不确定度适用于在**-solutions**列表中第一种溶液的所有的元素和元素化合态。列出的第二个不确定度适用于在**-solutions**列表中第二种溶液的所有的元素和元素化合态。如果输入的不确定度少于溶液数，则最后的不确定度用于所有其它的溶液。这样，如果只输入一个不确定度，则它适用于所有的溶液。不确定度可能由两种方式：(1) 如果不确定度为正数，；值为0.02表示在溶液中将使用每种元素的2%，(2) 如果不确定度为负数，它的绝对值用作每种摩尔平衡的条件。在**-uncertainty** 输入中很少用第二种形式。在数据块举例中，第一溶液的不确定度设置为0.02, 表示第一种溶液(溶液10)中每种元素的浓度允许增加或减少2%，默认的不确定度4%将适用于第二种溶液(溶液3)和所有其它溶液中(在本例中为溶液5)每种元素和元素化合态。

Line 3: **-phases**

-phases—表示在逆向模拟中以后的行中相的列表，可表示为**phase, phase_data, -p[hases]**, 或 **-p[hase_data]**。注意**-phases**中必须用连字符，避免于关键字**PHASES**混淆。

Line 4: *phase name* [**force**] [(**dissolve** 或 **precipitate**)] [*list of isotope name, isotope ratio, isotope uncertainty limit*]

phase name—在逆向模拟中使用的相的名称，该相必须用**PHASES**的数据确定，或者必须在**EXCHANGE_SPECIES**输入是电荷平衡交换物质。任何在数据库文件或当前以及以前模拟中定义的相和交换物质都可用于逆向模拟。只有**PHASES** 或**EXCHANGE_SPECIES**

输入的化学反应是重要的；在逆向模拟计算中不用 $\log K$ 。

force—无论相摩尔转换是否非零，该相都将被包括(“forced”)在范围为计算中(见第九行)。这将给不包括相的模型的范围计算一个自由度，并且摩尔转换的结果范围有可能变大。相名称之后的选项不重要。可选择为**f[orce]**。

dissolve 或 **precipitate**—该相被限制为溶解相“**dissolve**”，或析出相“**precipitate**”。这两个单词中任何初始字母的组合都足以定义一个约束条件。

同位素列表, 同位素比率, 同位素不确定度—通过附加*同位素列表, 同位素比率, 同位素不确定度*三个项目(到第四行)可确定一个或多个同位素的信息。

isotope name--名称用质量数和同位素名表示，两者之间不留空格。

isotope ratio—在相中该元素（同位素名称）的同位素比率，经常用千分率，而不用百分比或其它单位。单位必须与在**SOLUTION** 输入中确定的元素的同位素的单位一致。

isotope uncertainty—相中同位素比率的不确定度。单位必须与同位素比率以及在**SOLUTION** 输入中确定的元素的同位素的单位一致。

Line 5: **-balances**

-balances—在之后的行中指明。可用**bal, balance, balances, or -b[balances]**表示。

Line 6: *元素或元素化合态名称[不确定度列表]*—在逆向模包含的元素名称或元素化合态都将作为一个摩尔平衡约束。标识符**-balances** 主要有两个目的：(1)为了包括不含在任何相中(**-phases**)的元素的摩尔平衡方程，(2) 为了取代用**-uncertainty** (或默认的不确定度)定义 的元素、元素化合态或PH值的不确定度。在**-phases**输入的相中发现的所有元素的摩尔平衡方程自动包括在具有由**-uncertainties**标识符定义的默认不确定度的逆向模拟中；如果元素存在于任何**-phases**相中，则包括氧化还原元素的所有化合态的摩尔平衡方程。

不确定度列表—指定元素或元素化合态条件的不确定度列表。在逆向模拟中，可输入每种溶液每种元素或元素化合态的不确定度(如**-solutions**所确定。如果输入的不确定度数少于溶液数，则列表中最后的不确定度用于剩下的溶液。这样，若只输入了一个不确定度，它将用于所有溶液给出的元素或元素化合态。PH值的不确定度必须以标准单位给出。因此，第6a行中给出的值不确定度是0.1PH单位。每种元素和元素化合态（不包括PH值）的不确定度可能有两种形式：(1)如果不确定度为正，可表示为一个分数，用它乘以溶液中的摩尔数即得摩尔数的不确定度。值0.02即表示不确定度为溶液中摩尔数的2%；(2) 如果不确定度为负数，可解释为在元素或元素化合态的摩尔平衡方程中所用的摩尔数的绝对值。在数据快举例中，第6b行中，溶液10中钙离子的不确定度为溶液10中钙离子摩尔数的1%。在溶液3和5中钙离子的不确定度为0.005摩尔。溶液10中铁离子(第6d行中) 的不确定度为5%，溶液3中铁离子(第6d行中) 的为10%，溶液5中铁离子(第6d行中) 的不确定度为20%。

Line 7: **-isotopes**

-isotopes—表示列在以后行中同位素的摩尔平衡将包括在计算中。可表示为**isotopes** 或 **-i[sotopes]**。

Line 8: 同位素名称, 不确定度列表

isotope_name—期望摩尔平衡的。名称必须写为质量数加上元素名称或元素的氧化还原状态, 并且之间不留空格。

list of uncertainty limits--在逆向模拟中, 指定溶液中同位素的不确定度列表(如**-solutions**所确定。如果输入的不确定度数少于溶液数, 则列表中最后的不确定度用于剩下的溶液。这样, 若只输入了一个不确定度, 它将用于所有溶液中给出的同位素。在数据快举例中, 第8a行中, 溶液10中¹³C的不确定度为0.05%。在溶液3和5中分别为0.1%和0.05%。第8b行中, 所有溶液的³⁴S 的不确定度为1%。一种同位素的不确定度的单位必须和**SOLUTION**输入数据中确定的同位素以及在**-phases** 标识符(第4行)中确定的同位素值的单位相同。

Line 9: **-range** [*maximum*]

-range—表示在每个模型中每种相在摩尔转换中的范围应该被计算。在一个给定的逆向模型中, 通过在不确定度范围内改变元素的浓度, 可得到摩尔转换范围的最大和最小值。这些范围的计算很耗时间, 但提供了很有价值的信息。为了方便起见, 建议首先鉴定模型, 不用**-range**标识符和摩尔转换, 用任何附加信息核对其合理性和地球化学一致性, 如饱和指数、同位素成分和矿物结构; 然后用**-range**标识符重新计算。在每个范围计算中, 任何具有**force**选项的相都将被包括, 即使逆向模拟不包括该相。可表示为**range**, **ranges**, 或**-r[anges]**。

maximum—范围的最大值, 通过减小最大值和计算的该相或溶解部分的摩尔转换之间的差异求得。范围的最小值通过减小最大值得负数和计算的该相或溶解部分的摩尔转换之间的差异求得。在一些蒸发问题中, 溶解部分可能大于1000 (大于1000倍蒸发浓度)。着这些问题中, 默认值不是足够大, 并且应输入一个更大得值。默认值为1000。

Line 10: **-minimal**

-minimal—表示模型被简化为在指定的不确定度范围内能满足所有约束条件的最少数量的相。注意两个小的模型有不同数量的相; 最简模型暗指不含有具有任何固有相和溶液子集。模型。**-minimal** 标识符简化了计算的次数, 这将产生包含最基本化学反应的模型。然而, 不是最小的模型也可能是重要的, 因此该选项是否使用留给用户判断。方便起见, 建议首先用**-minimal** 标识符鉴定模型, 检查其合理性和地球化学一致性, 然后不用**-minimal** 标识符重新运行。可选择表示为**minimal**, **minimum**, **-m[inimal]**, 或 **-m[inimum]**。

Line 11: **-公差***tol*

-tolerance—表示给出的优化解算程序的公差。可表示为**tolerance** 或 **-t[olerance]**。

tol--优化解算程序的公差。*tol* 的值应该大于计算出的摩尔转换的最大值或溶液积分乘以1e-15。如果没有很大的摩尔转换(大于1000摩尔)或溶液积分(大于1000被蒸发浓度)发生, 默认值一般是足够大的。在这些情况下, 需要一个较大的*tol*值。小于*tol*值的值被当作零处理。因此*tol*值不能太大, 或与作为相同成分处理的浓度相差太大。小于*tol*值的不确定度假定为零。在默认的汇编中, 默认值大约为1e-10, 但是程序如果很长的双精度数据编辑, 默认值可能较小。

Line 12: **-必须溶液列表 (真或假)**

-force_solutions—表示必须包含在所有的范围计算中的一种或多种溶液。可选择为 **force_solution**, **force_solutions**, 或 **-force_[solutions]**。

list of (True or False)—**True**值包括在所有的范围计算中的初始成分。在逆向模拟中对每初始成分输入一个**真或假**值是可能的。如果输入的值少于初始溶液(**-solutions**标识符)数, 那么标中最后的值用于剩余的初始溶液。这样, 如果只输入了一个**真或假**值, 它将用于所有的初始溶液。在数据快举例中(第12行), 所有的模型的范围计算都将包括溶液10; 即使该模型不包含溶液10(混合积分为0), 在计算相的最小或最大摩尔转换时, 范围计算将允许溶液10的非0混合积分。溶液3和5将被仅包含在这些溶液有非0混合积分时的模型的范围计算中。

Line 13: **-不确定水的摩尔数**

-uncertainty_water—表示在水平衡方程中的不确定项。为了逆向模拟的公式完整, 可向水平衡方程中增加一个不确定项。来自每个初始成分的水摩尔数的和必须使得在最终溶液中的水加或减去水的摩尔数达到平衡。可选择表示为**uncertainty_water**, **u_water**, **uncertainty_[water]**, 或 **-u_[water]**。

摩尔数--的不确定项的摩尔数。默认值为0.0。

Line 14: **-mineral_water [(真或假)]**

-mineral_water—表示加上或减去在水平衡方程中来自于矿物的水。正常情况下, 自于矿物的水应该被包括在水平衡方程中。有时, 通过溶解或析出矿物在溶液中产生所有的水使得模型不合理。设置**-mineral_water** 为 **False** 排除水平衡方程中来自于矿物的水, 可消除这些不合理的模型。然而, 在一些模型中通过忽略应该被考虑的来自于矿物的水(例如, 来自于石膏溶解的水)会产生错误。可选择表示为 **mineral_water** 或 **-mine[ral_water]**。
(*真或假*)--**True** 包括在水平衡方程中来自于矿物的水。**False** 从方程中排除这些项。默认值为真。

注释

在**PRINT**数据块中, 用**-inverse**标识符将逆向模型打印到输出文件中可能可执行, 也可能失效。将**-inverse**标识符包括在**SELECTED_OUTPUT**数据快中, 逆向模型可被打印到输出文件中。对于发现的每个模型, 下列值被打印到选择的输出文件中: (1) 余项的和、每个余项被其不确定度所除后的和以及最大的相对误差, (2)每种溶液的混合积分、最小混合积分、最大混合积分, (3)在相列表(**-phase**标识符)中对于每个相的摩尔转换、最小摩尔转换和最大摩尔转换。混合积分和摩尔转换为零的溶液和相不包括在模型中。如果**-range**范围计算没有执行, , 最小和最大值为0.0。打印到选择输出文件的结果为数据列, 其中每行表示摩尔平衡模型。

逆行模拟的数值方法要求考虑。与矿物成分有关的不确定度可能同等重要, 但是不能自动。为了考虑矿物成分的不确定度, 可能包括两个(或更多)表示矿物最终成分的相 (**-phases**

标识符和**PHASES**数据块中的定义)。逆向模拟计算将尝试找到考虑矿物成分整个范围的模型。通常,发现的每种模型将包括一种或另一种最终成分,但是任何逆向模型的混合物也将使一种有效的模型,在这种情况下,逆向模拟的混合物将代表最终成分的混合物。

蒸发或稀释的可能性可通过在**-phases**标识符[用程序配置的数据库**H2O(g)**]中加入水作为一种相来包括在逆向模拟中。这种相的摩尔转换将仅影响水平衡方程。如果摩尔转换为正,则模拟稀释;若为负,则模拟了蒸发(即按举例中的例17)。

如果不包括**-uncertain**,元素的默认不确定度为0.05 (5%), pH值的不确定度为0.05。默认不确定度,由**-uncertainty**指定,将几乎总是为正数,表示积分的不确定度。由负数指定的默认不确定度表示在溶液中所有元素的固定的克分子当量不确定度,由于在溶液中元素浓度差异较大,通常不合理。

没有摩尔平衡方程用于PH值,并且PH值的不确定度仅影响碱度的摩尔平衡方程。碱度随PH值和碳的变化而变化,与碱度和PH值的不确定项相关的项包括在逆向模型中(见逆向模拟方程和数值方法)。

所有的相及其化学计量方法必须由 **PHASES** 或 **EXCHANGE_SPECIES** 输数据来定义。包括 4c 和 4d 行,允许逆向模型中的离子交换;以 **CaX2** 和 **NaX** 命名的交换物在默认数据库中确定,并且可用于逆向模型中。在例数据块和例题中(16, 17, and 18),相的组分假定为简单相关。在理想系统中,反应组分——例如辉石、闪石、或硅酸盐——可能是复杂的。在这些系统中,逆向模拟的应用要求特别的矿物知识或适宜地简化矿物化学计量法。

默认情况下,列在**-phases**输入数据相中每种元素的摩尔平衡方程都包括在逆向模拟方程中。如果一种元素具有氧化还原性,则包括该元素所有化合态的摩尔平衡方程。必须用**-balances**标识符来定义 (1) 不同于默认不确定度的pH值、元素或元素化合态的不确定度,或(2)不包括在相中的元素的摩尔平衡方程。碱度和电子摩尔平衡方程总是包括在逆向模拟中。在一些溶液中,例如,纯水或纯氯化钠溶液,在初始和最终溶液中,碱度可能较小(小于 $1e-7$)。在这种情况下,必须用大的(相对于 $1e-7$ 当量)不确定度来获得碱度的摩尔平衡方程。对于许多天然水,两种溶液中的碱度将不小,将不用特别处理碱度的不确定度(注意在酸性溶液中碱度为以负数)。不必使用电子的不确定度,因为总是假定在溶液中没有自由电子存在。

如果使用同位素的摩尔平衡方程,那么 (1) 液相中的同位素值必须通过**SOLUTION**数据块来确定; (2) 在**INVERSE_MODELING**数据块中必须用**-isotopes**标识符来确定所希望的摩尔平衡中的同位素,可选择表示为于每个溶液有关的同位素值有关的不确定度。 (3) 对于每个列在**INVERSE_MODELING**数据块的**-phases**标识符之下的每个相,包含在相中的每个同位素的同位素值和不确定度必须被确定。另外,包含每个相必须限制为溶解或沉淀。同位素的默认不确定度如表5所示。

表 5—同位素的缺省不确定限

同位素	缺省不确定限
¹³ C	1‰PDB
¹³ C(4)	1‰PDB
¹³ C(-4)	5‰PDB
³⁴ S	1‰CDT
³⁴ S(5)	1‰CDT
³⁴ S(-2)	5‰CDT
² H	1‰VSMOW
¹⁸ O	0.1‰VSMOW
⁸⁷ Sr	0.01 比率

选项 **-minimal** 和 **-range** 影响计算的速度。最快的计算是包含 **e -minima** 标识符，而不包含 **-range** 标识符。最慢的计算是不包含 **-minimal** 标识符，而包含 **-range** 标识符。

在 **-phases** 和 **-force_solutions** 标识符中一个相的 **force** 选项仅仅影响范围计算；它不影响所发现的模型的数量。当指定了范围 **-range** 标识符，并且用数值方法建立一个模型，那么模型将扩展，包括任何指定的必须相和任何 **-force_solutions** 为 **true** 的溶液；范围计算用扩展模型计算。这些选项的影响计算一些模型摩尔转换更大的范围。如果每种相和溶液必须包含在范围计算中，那么范围计算的结果对每种溶液来说是相同的，并且结果是可能来自于任何给出溶液和相的摩尔转换的最大范围。

实例

关键字 **INVERSE_MODELING** 用于实例16、17和18中。

相关关键字

EXCHANGE_SPECIES, PHASES, PRINT, SELECTED_OUTPUT, SOLUTION和**SAVE**。

KINETICS

这个关键字数据块是用来确认动力学反应和指定多组反应的反应参数、运移计算。动力学反应速率的数学表达式是以 **RATES** 数据块来定义的。这个速率等式是建立于 **Runge-Kutta** 方法之上的时间步的综合，**Runge-Kutta** 方法估计了综合的错误和使用合适的时间子区间来保持每一时间间隔的指定公差之内的错误。

数据块的例子1

```
Line 0: KINETICS 1 Define 3 explicit time steps
Line 1a: Pyrite
Line 2a: -formula FeS2 1.0 FeAs2 0.001
Line 3a: -m 1e-3
Line 4a: -m0 1e-3
Line 5a: -parms 3.0 0.67 .5 -0.11
Line 6a: -tol 1e-9
Line 1b: Calcite
Line 3b: -m 7.e-4
```

```

Line 4b: -m0 7.e-4
Line 5b: -parms 5.0 0.3
Line 6b: -tol 1.e-8
Line 1c: Organic_C
Line 2c: -formula CH2O(NH3) 0.1 0.5
Line 3c: -m 5.e-3
Line 4c: -m0 5.e-3
Line 6c: -tol 1.e-8
Line 7: -steps 100 200 300 # seconds
Line 8: -step_divide 100
Line 9: -runge_kutta 6

```

解释说明1

Line 0: **动力学 (KINETICS)** [*序号 (number)*] [*描述 (description)*]

动力学 (KINETICS) --数据块的关键字。

序号 (number) --正数用来指定下列设置的动力学反应。可以以 m-n 的形式给定的一组数，这里 m 和 n 都是正数，且 m 小于 n，这两个数之间以中间没有空格的间格号隔开。

描述 (description) --描述动力学反应的可选的评论。

Line 1: *速率的名字 (rate name)*

速率的名字 (rate name) --速率表达式的名字，这个速率的名字和与它相关的速率表达式的定义一定是在 **RATES** 数据块中进行，或者在缺省的数据块文件中或是在当前的或是在前面运行的模拟中进行的。这个名字的拼写应与应用在 **RATES** 输入中名字的拼写是一样的（只除了特别的情况）。

Line 2: **分子式 (-formula)** *list of formula, [计量系数 (stoichiometric coefficient)]*

缺省状态下，速率的名字是假定在 **PHASES** 数据块中所定义的相的名字，相的分子式然后应用于反应的计量中（例如，方解石在“b”上面的情况）。然而，动力学反应不仅于矿物相，任何通过动力学反应（与水相有关的）产生或是自定义的元素可通过分子式和计量系数对来进行指定（）。可选用，**formula** 或 **-f[ormula]**。

formula—增加到动力学反应的化学分子式或是相的名字。如果用到了一个化学分子式，它必须以大写字母开头，且含有元素符号和计量系数（line 2a）。可在独立的情况下，遇到相的名字。每一个分子式一定是元素混合的电荷平衡（一个例外可以通过定义与动力学反应物相关的交换物质或是溶液表面的物质）。

计量系数 (stoichiometric coefficient) --定义反应进程的每摩尔分子式的摩尔运移系数（通过 **RATES** 中的速率表达式来评估）。系数与反应进展摩尔的积给予了与水溶液相关的分子式所运移的摩尔数。负的计理系数和反应进程的正数值给予了运移的负摩尔数，这表明了是从溶液中移去反应物。在 line 2a 中，反应的每摩尔数溶解了 1.0mol 的 FeS2 和 0.001mol 的 FeAs2 到水溶液中。在 line 2c 中，反应的每摩数中加入了 0.5mol 的 CH2O 和 0.05mol 的 NH3 到水溶液中，以模拟含有氮有机质的去除。缺省为 1.0。

Line 3: **-m moles**

moles—反应物的当前摩尔数。当反应发生时，这个摩尔数将会增加或是减少。缺省时，如果定义了初始摩尔数，则它等于初始摩尔数，如果初始摩尔数没有定义，则它为1.0mol。可选用，**m**或**-m**。

Line 4: **-m0** *初始摩尔数initial moles*

初始摩尔数initial moles—反应物的初始摩尔数。如果反应的速率是依靠离子的大小，那么这个标识符是非常有用的。依赖性的信息常包含于反应物的数量与当前的留下初始反应物的比率。初始摩尔数的数量不随着动力学反应进展而改改。经常情况下，初始摩尔数量在开始是等于动力学的反应，缺省状态下，如下定义了摩尔数，那它将等于这个摩尔数，如果摩尔没有定义，那它将等于1.0。可选用，**m0**或**-m0**。

Line 5: **-parms** *list of parameters*

list of parameters—可以遇到的一组数字的列表，它能应用在速率表达式中，这些数字例如：常数、指数、或是半饱和常数。用关键字定义的速率表达式，这些数字在组合**PARM**中的Basic编译器中是可行的；*PARM(1)*是所遇到的第一个数字，*PARM(2)*是第二个，如此等等。可选用，**parms**、**-p[arms]**、**parameters**、或**-p[arameters]**。

Line 6: **-tol** *tolerance*

tolerance—积分步骤的公差（moles），对每一个时间间隔的每一步积分而言，速率表达式的第五次序和第四次序之间的不同一定会小于这个公差，或是这个时间间隔自动减少。公差的值与浓度的差异有关，这个浓度的不同是考虑到反应中元素的重要性。考虑到重要性的小一些浓度的差异需要更小一些的公差。动力学积分数字上的准确性能够通过减少其误差来测定，以来决定结果改变的重要性。缺省为1e-8。可选用，**tol**或**-t[ol]**。

Line 7: **-steps** *list of time steps*

list of time steps—对速率表达式积分的时间步（秒）。这个**-steps**标识符仅在多组反应计算中应用。对运移计算而言，它是不必要的。缺省状态下，时间步的列表是考虑到从0开始的所有独立的时间。数据块将产生的结果是来自于反应的100, 200, 和300秒之后。然而，**INCREMENTAL_REACTIONS**关键字能够用来使时间步增加，以便使前面时间步的结果作为新时间步的开始点。对增加的时间步而言，数据块的例子将会从100, 300,和600秒之后产生结果。缺省为1.0秒。可选用，**steps** or **-s[teps]**。

Line 8: **-step_divide** *step_divide*

step_divide—如果划分的步大于1.0，每一个积分的第一个时间步设为：*time step / step_divide*，至少有两个时间间隔必须积分以达到*time step—0*到*time step / step_divide*和*time step / step_divide*到*time step*的总时间。如果*step_divide*小于0，那委*step_divide*是反应的最大摩尔数，它是能够增加到一个动力学积分的子区间的最大摩尔数。反应一般情况下是在开始时比较快，这样需要小的时间间隔来产生速率表达式的准确积分。当积分达不到**-tolerance**标准时，Runge-Kutta方法将会适应更快的速率，但是它需要几次减少初始时间长度的间隔以使积分达到标准；*step_divide* > 1能够用来使每一个积分的初始时间间隔足够小以达到标

准，以来加速整个的计算时间。然而，更小的时间间隔将适用于整个模拟的所有积分，即使在模拟中反应的速率在后面很慢的情况下。应用适当的 $step_divide < 1$ ，在速率很快的时候，也能够导致足够小的初始时间间隔。但是，在模拟中如果速率很慢，后面将不需要更小的时间间隔。然而， $step_divide < 1$ 的适当值是不易得到的，通常情况下，需要尝试和修正的。在时间子区间期间，缺省的最大反应是0.1mol。正常情况下，除了运行时间很长，且明显地每一项积分需要几个时间间隔，**-step_divide**是不要使用的。打印到屏幕上的状态行表明了积分步的数目，这些数目包括没有达到标准的积分步的数目，的打印为“bad”，和达到标准的积分间隔的数目，打印为“OK”。可选用，**step_divide**或**-step_[divide]**。

Line 9: **-runge_kutta** (1, 2, 3, or 6)

(1, 2, 3, or 6)—当应用到速率积分和与积分方法相关时的情况时，这指定了首选的时间间隔数目。6这个值指定了第五次序所含的方法将应用到所有的积分中，它需要6个直接的速率赋值。对1, 2, 或3这三个值，程序会试着限制速率赋值到这个值。如果在赋值中没有指定**-tolerance**标准，或是超过了积分的间隔，这个方法自动地转换至第5次序的Runge-Kutta方法。6这个值会排除应用第5次序的方法。当速率在时间上接近为常数时，1或2的值主要是为了权宜之计。缺省为3。可选用，**rk**, **-r[k]**。

数据块例子2

```
Line 0: KINETICS 1 Define 3 equal time steps
Line 1a: Calcite
Line 3a: -m 7.e-4
Line 5a: -parms 5 0.3
Line 7: -steps 300 in 3 steps # seconds
```

解释说明2

Line 0: **KINETICS** [*number*] [*description*]

与数据块例子 1 相同。

Line 1: *rate name*

与数据块例子 1 相同。

Line 3: **-m** *moles*

与数据块例子 1 相同。

Line 5: **-parms** *list of parameters*

与数据块例子 1 相同。

Line 7: **-steps** *total time* [**in** *steps*]

total time—用来积分动力学反应的总时间，以秒表示。总时间可以被分由 $steps$ 给定的计算的数目。标识符仅用在多组反应计算中，在运移反应中，它是不必要的。缺省为1.0秒。

可选用，**steps**或**-s[teps]**。

in steps--“in”表明了这个总时间将会被分成步的 $steps$ 数目。在数据块例子2中，

INCREMENTAL_REACTIONS对输出结果是没有影响的。结果将会在100, 200, 或300秒反

应之后打印。然而**INCREMENTAL_REACTIONS**会影响计算的方法。如果**INCREMENTAL_REACTIONS**为假，那么反应将会从时间间隔0到100, 0到200,和0到300秒对反应进行积分。如果**INCREMENTAL_REACTIONS**为真，那么反应将会从时间间隔0到100, 100到200,和200到300秒对反应进行积分。

注释

KINETICS和**REACTION**数据块都是用来模拟不可逆反应。**REACTION**仅用来定义指定计量反应的数量；本质上，反应的速率是常数。**KINETICS**是用来定义真正的动力反应，为了应用**KINETICS**，基于溶液组分的速率表达式是必须被定义的，这个表达式是用来计处在任何时间点上的反应速率。**RATES**数据块是用来定义一般的速率表达式，这个表达式适用于整个的模拟区域。**KINETICS**数据块是用来确不定期一般速率表达式的子集，这个子集适用于组定的多组反应或是运移计算中指定的区域，这个数据块也用来定义速率表达式的指定的参数，例如在一个区域中初始存在的反应物的摩尔数、空间变化系数、或是速率等式区域指定的指数。在对流（**ADVECTION**数据块）和对流-弥散运移（**TRANSPORT**数据块）计算中，和适用于动力学反应的以**KINETICS**关键字数据块定义的区域所指定的数目。

对多组反应计算而言，反应步数是在下面关键字数据块中所定义的最大数目：

KINETICS, **REACTION**,和**REACTION_TEMPERATURE**当反应的步数比在**KINETICS**中定义的步数目大时，那么，如果**INCREMENTAL_REACTIONS**为假时（累积反应步），对每一种增加反应而言的最后的时时间步（增加反应步）所指定时间反应的积分，动力学反应不包括在增加反应步中。

相关的关键字

ADVECTION, **PHASES**, **RATES**, **REACTION**,和**TRANSPORT**.

MIX

这个关键字的数据块实用于两种或两种以上的水溶液混合的情况。在一般情况下，混合液作为分批反应计算中的一部分，但是也可用于对流（反应）计算中。

数据块例子

```
Line 0: MIX 2 Mixing solutions 5, 6, and 7.  
Line 1a: 5 1.1  
Line 1b: 6 0.5  
Line 1c: 7 0.3
```

解释说明

Line0:混合（**MIX**）[序号（*number*）][描述（*description*）]

混合（**MIX**）--是这个数据块的关键字。

[序号（*number*）]--用来标明下面混合液参数的正数。缺省值为 1。

[描述（*description*）]--对描述混合液的参数进行选择性说明。

Line1: 溶液号（*solution number*），混合馏分（*mixing fraction*）

溶液号 (*solution number*) --构成混合液的某一溶液的标号

混合馏分 (*mixing fraction*) --它是一个小数。在混合液中, 把各溶液的每一元素的摩尔数乘以它的混合馏分的倍数, 然后相加, 即可得到总的混合馏分。混合馏分可以大于 1.0。

注释

在混合液中, 每种溶液乘以它的混合分数, 然后把他们的乘积相加即可计算新溶液的()。在上例的数据块中, 如果溶液 5, 溶液 6, 溶液 7 中钠的摩尔数分别是 0.1, 0.2, 0.3, 那么整个混合液中, 钠的摩尔数是: $0.1*1.1+0.2*0.5+0.3*0.3=0.3$ 。由于所有元素 (包括氢和氧) 的摩尔数都要乘以各自溶液的混合分数, 因而水的质量实际上也要乘以它的混合分数。在上例数据块中, 如果所有溶液都含有 1 千克水, 则混合液中水的总量为: $1.1 + 0.5+0.3=1.9$ 千克。钠的浓度大约为 0.16 摩尔/千克 ($0.3/1.9$)。溶液中非平衡电荷乘以混合分数, 然后把所有的不平衡电荷相加, 即可计算混合液中不平衡电荷。估算混合液的温度, 可让每种溶液的温度乘以它的混合分数然后相加除以混合分数的总和即可。同理, 可计算混合液的其它特征参数。在此文中, 由于不考虑反应焓, 因此, 用这种方法计算出的混合液的温度是一个估计值。例如: 强酸和强碱混合所产生的热量忽略不记。如果混合分数的总和为 1.0, 并且所有溶液有等量的水, 那么这个混合液的计算公式可用于等容反应过程的参数的估算。由于溶液的体积的总和是根据摩尔数或质量得到的, 没有考虑溶液的一部分摩尔体积, 因此, 只能根据混合液的体积进行粗略的计算。同样, 混合液的计算公式可根据不同的体积, 估算反应进程。如: 滴定。

当多组反应步骤受到动力学 (**KINETICS**)、反应 (**REACTION**) 或者反应温度 (**REACTION_TEMPERATURE**) 的限制, 并且假设加剧反应 (**REACTION_TEMPERATURE**) 是假 (累积反应步骤), 那每组反应的步骤要用同样的混合参数; 如果加剧反应 (**REACTION_TEMPERATURE**) 为真 (加剧反应步骤), 那只在第一组反应中使用混合参数。

相关的关键字

INCREMENTAL_REACTIONS, SOLUTION, SAVE solution, USE solution, and USE mix.

RATES

这个关键字数据块是用来定义动力学反应的数学速率表达式。一般速度公式是在 **RATES** 数据块中进行的, 且多组反应指定的参数或是动力学运移是在 **KINETICS** 数据块中进行的。

数据块的例子

```
Line 0: RATES
Line 1a: Calcite
Line 2a: -start
Basic: 1 rem M = current number of moles of calcite
```

```

Basic: 2 rem M0 = number of moles of calcite initially present
Basic: 3 rem PARM(1) = A/V, cm^2/L
Basic: 4 rem PARM(2) = exponent for M/M0
Basic: 10 si_cc = SI("Calcite")
Basic: 20 if (M <= 0 and si_cc < 0) then goto 200
Basic: 30 k1 = 10^(0.198 - 444.0 / TK )
Basic: 40 k2 = 10^(2.84 - 2177.0 / TK)
Basic: 50 if TC <= 25 then k3 = 10^(-5.86 - 317.0 / TK )
Basic: 60 if TC > 25 then k3 = 10^(-1.1 - 1737.0 / TK )
Basic: 70 t = 1
Basic: 80 if M0 > 0 then t = M/M0
Basic: 90 if t = 0 then t = 1
Basic: 100 area = PARM(1) * (t)^PARM(2)
Basic: 110 rf = k1*ACT("H+") + k2*ACT("CO2") + k3*ACT("H2O")
Basic: 120 rem 1e-3 converts mmol to mol
Basic: 130 rate = area * 1e-3 * rf * (1 - 10^(2/3*si_cc))
Basic: 140 moles = rate * TIME
Basic: 200 SAVE moles
Line 3a: -end
Line 1b: Pyrite
Line 2b: -start
Basic: 1 rem PARM(1) = log10(A/V, 1/dm)
Basic: 2 rem PARM(2) = exp for (M/M0)
Basic: 3 rem PARM(3) = exp for O2
Basic: 4 rem PARM(4) = exp for H+
Basic: 10 if (M <= 0) then goto 200
Basic: 20 if (SI("Pyrite") >= 0) then goto 200
Basic: 30 lograte = -10.19 + PARM(1) + PARM(2)*LOG10(M/M0)
Basic: 40 lograte = lograte + PARM(3)*LM("O2") +
      PARM(4)*LM("H+")
Basic: 50 moles = (10^lograte) * TIME
Basic: 60 if (moles > M) then moles = M
Basic: 200 SAVE moles
Line 3b: -end

```

解释说明

Line 0: 速率 (RATES)

速率 (RATES) 是数据块的关键字。在关键字行没有其他数据的输入。

Line 1: 速率表达式的名字 (name of rate expression)

速率表达式的名字 (name of rate expression) --标识速率表达式的文字数字式字符串，中间不允许有空间。

Line 2: 开始 (-start)

开始 (-start) --标识Basic程序开始的标识符，通过这个标识符表明了时间子区间反应

摩尔数的计算。是可选的。

Basic: 数字化Basic声明 (numbered Basic statement)

数字化Basic声明 (numbered Basic statement)--一个合法的Basic声明必须给予其数字化，这个声明必须以数字顺序进行评价。声明的序列一定推断随时间子区间的反应的速率的表达式，这个时间子区间是由TIME变量在其内部所给定的。最后的声明必须是“**SAVE expression**”，这里的expression值是在时间子区间期间反应的摩尔数。在**KINETICS**数据块中所定义的参数在整个序列中同样也是可行的。

Line 2: **-end**

-end--标识Basic程序开始的标识符，通过这个标识符表明了时间子区间反应摩尔数的计算。注意为了避免与**END**关键字相冲突，这里的连接号是必须的。

注释

Basic编译器（David Gillespie, Synaptics, Inc., San Jose, CA, written commun., 1997）的分布在是PHREEQC中嵌入Linux操作系统（Free Software Foundation, Inc）。在动力学反应综合期间，Basic程序是用来评估时间子区间反应进程的摩尔数。每一种动力学反应的Basic程序是一定要包含在其输入文件或是数据库文件中。每一个程序都必须与它自己所设定的变量和其数字声明的行保持一致。在速率程序中，没有数据的传递，在独立速率程序中相同的行号或是变量的名字是不相冲突的。然而，利用特定的Basic声明PUT and GET在速率之间转移数据是可行的。这个程序是用来计算反应的即时速率，和推断由变量“TIME” (例子: calcite, line 140; pyrite line 50)所给定的时间子区间的速率。TIME是定义在**KINETICS**（多组反应而言）**ADVECTION**,或**TRANSPORT**数据块中的时间步的部分，反应的总摩尔数一定是以SAVE命令来返回到主程序中（在每一个例子中为line 200）。注意，返回的不是速率，而是反应的摩尔数，当反应物增高时溶液的浓度计算为正数。

在来自于Plummer和他人(1978)提出的速率表达式的基础上，这第一个例子估计了方解石溶解或是沉淀的速率。这往前的速率表达式为：

$R_f = k_1[H+] + k_2[CO_2(aq)] + k_3[H_2O]$ ，这里的括号表明的是活度和k1，k2，和k3是温度的函数（Plummer和他人，1978）。在具有固定CO2分压的纯方解石-水体系中，方解石的总的速率（向前的减去向后的速率）大约是有

$$R_{Calcite} = r_f [1 - (\frac{IAP}{K_{Calcite}})^{\frac{2}{3}}] \tag{156}$$

给定的。这里的RCalcite是mmol cm-2 s-1。这个速率表达式Basic程序的解释说明列于表6中。

表 6—RATES 数据块给出例子中方解石动力学 Basic 程序的描述

行号	作用
1-4	注释
10	计算方解石饱和指数
20	如果处于未饱和状态，方解石没有摩尔数存在；缺省状态下 moles=0

30-60	计算温度独立常数 k1,k2 和 k3
70-90	计算方解石当前摩尔数与初始摩尔数的比率，如果当前没有摩尔数，则比率设为 1
100	计算表面积
110	计算向前的速率
130	计算整体速率，乘以因数不清 1e-3 从摩尔换算成毫摩
140	由 TIME 给定整个时间间隔的反应摩尔数。注意由 TIME 给定的增量一定得在当前 Basic 程序的一行中
200	以“SAVE”返回时间子区间的反应摩尔数。SAVE 语句一定总是速率程序中

第二个例子是在当前溶解氧存在的情况下黄铁矿的溶解，它是来自Williamson和

Rimstidt (1994):

$$R_{Pyrite} = 10^{-10.19} (O_{2(aq)})^{0.5} (H^+)^{-0.11} \quad (157)$$

这里的圆括号表明的是摩尔数。这个速率是基于不同组分溶液的详细测量，并且它也表明了氧和一小部分依靠pH的摩尔数的平方根。这个速率在当前氧存在时分解时是适用的，并且当氧耗完时，在其接近平衡时，它是不正确的。这个速率表达式Basic程序的解释说明列于表7中。

表 7—RATES 数据块给出例子中黄铁矿溶解动力学 Basic 程序的描述

行号	作用
1-4	注释
10	检查黄铁矿的可用性，否则缺省状态下值 moles=0
20	检查溶液处于未饱和状态（仅是溶解的速率），否则值 moles=0
30,40	计算黄铁矿溶解速率的对数
50	计算由 TIME 给定的时间间隔黄铁矿的溶解
60	限制黄铁矿溶解到保留黄铁矿预留摩尔数
200	以 SAVE 返回时间子区域的反应摩尔数。SAVE 语句必须在当前速率程序中出现

一些特殊的声明和函数被加到Basic编译器中来允许在速率表达式中需要的数量。这些函数列在表8中，和在编译器中完成的Basic语句列在表9中。上标和下标的情况（某些情况下）可用来作为声明、函数和变量的名字。字符串变量是必须以字符“\$”来结束的。

表 8—PHREEQC 中特殊的 Basic 语句和函数

特殊的 PHREEQC 语句和函数	解释
函数	
ACT(“HCO3-”)	水中，交换或表面离子的活度
ALK	溶液中的碱度
CELL_NO	在 TRANSPORT 或 ADVECTION 计算中的区域序号
CHARGE_BALANCE	当量形成表示的水中电荷平衡
DIST	在 TRANSPORT 计算中到区域中点的距离，在 ADVECTION 计算中区域的序号，在其它计算中为“-99”
EQUI(“Calcite”)	在纯相集合中（平衡相）相的摩尔数 决定一个值是否以 PUT 语句的一行或多行脚注进行保存，如果值被保存，那么这个函数等于 1，如果没有值被保存，那这个函数等于 0。值是以 PUT 保存的全局量，并且可以以任何 Basic 程序调用。详细信息请参照 PUT 描述

GAS("CO2(g)")	气相中气体组分的摩尔数
GET(il[,i2,...])	寻回以一行或多行脚注所确定的值。如果 PUT 没有用来保存脚注的设置，那么其值为 0。以 PUT 保存的全局的值可以被任何的 Basic 程序进行调用，详细信息请参照 PUT 描述
KIN("CH2O")	动力学反应物的摩尔数
LA("HCO3-")	水中，交换或表面离子活度的以 10 为底的对数
LM("HCO3-")	水中，交换或表面离子重量摩尔数的以 10 为底的对数
M	被计算速率反应物的当前摩尔数（看 KINETICS ）
M0	被计算速率反应物的初始摩尔数（看 KINETICS ）
MISC1("Ca(x)Sr(1-x)SO4")	在可混溶性区开始时组分 2 的摩尔分数，如果没有可混合区域，那返回 1.0（看 SOLID_SOLUTIONS ）
MISC2("Ca(x)Sr(1-x)SO4")	在可混溶性区结束时组分 2 的摩尔分数，如果没有可混合区域，那返回 1.0（看 SOLID_SOLUTIONS ）
MOL("HCO3-")	水中，交换中或表面离子的重量摩尔数
MU	溶液的离子强度
PARM(i)	在 KINETICS 数据中定义的参数列
PERCENT_ERROR	电荷平衡百分误差[100（阳离子- 阴离子 ） / （阳离子- 阴离子 ）]
PRINT	写到输出文件中
PUNCH	写到选择输出文件中
PUT(x,il[,i2,...])	由一系列一行或多行脚注所确定的以全局形式存在的 x 的保存值。x 的值能够以 GET(il[,i2,...]) 进行调用，这些脚注用来测试确定一个值是否已用 EXISTS(il[,i2,...]) 进行保存。 PUT 可以用来以 RATES , USER_PRINT , 或 USER_PUNCH Basic 程序保存一个值。这个值可以以任何的 Basic 程序所调用。这个值将会存至直使用相同的 PUT 语句以相同设置脚注所覆盖后，或是直接到程序的运行结束。对 KINETICS 数据块而言，速率表达式的 Basic 程序是在输入文件中所定义的次序进行估计
RXN	多组反应计算 REACTION 数据块中 -steps 所定义的反应的数量（摩尔），否则为 0
SAVE	返回动力学反应物摩尔数 Basic 程序的最后语句，当反应物的溶液浓度增加时，为正
SI("Calcite")	相的饱和指数， $\log_{10}(\frac{IAP}{K})$
SIM_NO	模拟的序号，在每一次当前反应之前，等于超过一句 END 语句的序号
SIM_TIME	动力学反应或计算开始时的时间（s）
SR("Calcite")	相的饱和比率， $\frac{IAP}{K}$
STEP_NO	多组反应计算中步的序号，或是在 ADVECTION 和 TRANSPORT 计算中转换的数目
S_S("MgCO3")	固体溶液组分当前的摩尔数
TC	以摄氏度表示的温度
TK	在开氏温度表示的温度

TIME	在速率程序计算中反应摩尔的时间间隔，在数字积分方法中自动地设置时间步的算法
TOT("Fe(3)")	元素或元素氧化还原态的总摩尔数。 TOT ("water") 是水的总质量 (kg)
TOTAL_TIME	从运行开始或最后 -initial_time 标识符后的所有对流 (-time_step 被定义) 和对流弥散运移模拟的累积时间

在Basic程序中，这个PRINT标识符在调试速率表达式时是有用的。它能够用来写出打印到输出文件的数量以及检查速率计算的正确性。然而，PRINT命令将会在每次时间速率被评估之后，打印到输出文件中，这在每个时间步会有很多的时间。在**RATES**定义中的来自PRINT声明的一系列信息是很难被解释的，这主要是由于综合方法的自动时间步的调整。

表 9—标准 Basic 语句和函数

[Basic 中字符变量以 "\$" 作为变量名字的最后字符]

Basic 语句和函数	解释
+, -, *, /	加，减，乘和除
String1+string2	字符串联接
a^b	求幂, a^b
<, >, <=, >=, <>, =	关系操作符和布尔操作符
AND, OR, XOR, NOT	
ABS(a)	绝对值
ARCTAN(a)	余切函数
ASC(character)	字符的 ASCII 值
CHR\$(number)	转换 ASCII 值为字符
COS(a)	余弦函数
DIM a(n)	排列的维数
DATA list	数据列表
EXP(a)	e^a
FOR i=n TO m STEP k	"for" 循环
NEXT i	
GOTO line	Go to 行号
GOSUB line	Go to 子程序
If(expr) THEN statement ELSE statement	If, then, else 语句（在一行中时，必须用 "\" 进行联接）
LIN(string)	字符串中字符的序号
LOG(a)	算法的自然对数
LOG10(a)	以 10 为底的算法
MID\$(string,n)	取出字符串中位置 n 到最后的字符
MID\$(string,n,m)	取出字符串中位置 n 到 m 的字符
a MOD b	返回 a/b 的余数
ON expe GOTO line1,line2,...	如果表达式的值，取整，为 N，转到列表中的第 N 行。如果 N 小于或大于所列出序号的值，执行将继续到下一个 ON 语句之后的下一条语句中
ON expe GOSUB line1,line2,...	
READ	从 DATA 语句中读取

REM	在行的开头，行只是一个记号，对计算没有影响
RESTORE line	设定后面 READ 的 line DATA 语句的指针
RETURN	从子程序中返回
SGN(a)	a 符号,+1 或-1
SIN(a)	正弦函数
SQR(a)	a^2
SQRT(a)	\sqrt{a}
Str\$(a)	转换数字为字符串
TAN(a)	正切函数
VAL(string)	转换字符串为值
WHILE(expression)	“While” 循环
WEND	

相关的关键字

ADVECTION, **KINETICS**,和 **TRANSPORT**.

TRANSPORT

这个关键字数据块是用来模拟一维的运移过程，它包括与一维流动系统有关的对流、弥散、扩散和扩散到的滞流区域。所有由PHREEQC模拟的化学进程，包括动力学控制的反应，可包含在对流-弥散运移模拟中。纯粹的对流运移加上（没有弥散、扩散或是滞流区域的）反应都可用**ADVECTION**数据块来模拟。

数据块的例子

```

Line 0: TRANSPORT
Line 1: -cells 5
Line 2: -shifts 25
Line 3: -time_step 3.15e7
Line 4: -flow_direction forward
Line 5: -boundary_conditions flux constant
Line 6: -lengths 4*1.0 2.0
Line 7: -dispersivities 4*0.1 0.2
Line 8: -correct_disp true
Line 9: -diffusion_coefficient 1.0e-9
Line 10: -stagnant 1 6.8e-6 0.3 0.1
Line 11: -thermal_diffusion 3.0 0.5e-6
Line 12: -initial_time 1000
Line 13: -print_cells 1-3 5
Line 14: -print_frequency 5
Line 15: -punch_cells 2-5
Line 16: -punch_frequency 5
Line 17: -dump dump.file
Line 18: -dump_frequency 10
Line 19: -dump_restart 20

```


Line 20: **-warnings** false

解释说明

Line 0: **运移 (TRANSPORT)**

TRANSPORT是这个数据块的关键字，在关键字行没有其他数据的输入。

Line 1: **区域 (-cells)** 区域 (*cells*)

区域 (-cells) --表明在一维中将划定剖分区域的数目。可选用**cells** 或 **-c[ells]**。

区域 (cells) --在一维中应用到对流-弥散运移模拟的剖分区域的数目。

Line 2: **转换 (-shifts)** 转换 (*shifts*)

转换 (-shifts) --表明转换的数目或是在对流-弥散运移模拟中，在运扩散时期给定的欲转换的数目。可选用**shifts** 或 **-s[hifts]**。

转换 (shifts) --对对流-弥散运移而言，**shift**是对流转换的数目或是时间步，这是时间的次数，在这些时间中每一区域中的溶液将转换至更高或是更低数目区域。总的模拟时间是 **shift**×**time step**。对纯扩散运移而言，**shift**是所模拟的扩散时期的数目。总的扩散时间是 **shift**×**time step**。缺省为1。

Line 3: **时间步 (-time_step)** 时间步 (*time step*)

时间步 (-time_step) --定义与每一次对流转换或是扩散时期相关的时间步。转换的数目或是扩散时期由**-shift**给定。可选用**timest**, **-t[imest]**, **time_step**, or **-t[ime_step]**。

时间步 (time step) --与每一次转换或是扩散相关的以秒表示的时间。缺省为0。

Line 4: **流动的方向 (-flow_direction)** (**向前 (forward)**), **向后 (back)** ,或**仅是扩散 (diffusion_only)**)

流动的方向 (-flow_direction)--定义流动的方向。可选用, **direction**, **flow**, **flow_direction**, **-dir[ection]**, 或 **-f[low_direction]**。

向前 (forward) ,**向后 (back)** ,或**仅是扩散 (diffusion_only)** -- (1) **向前 (forward)** , 对流流动的方向是向前的; 可选用, **f[orward]**, (2) **向后 (back)** 对流流动的方向是向后的; 可选用**b[ackward]**, 或 (3) **仅是扩散 (diffusion_only)** 仅有扩散发生, 这里没有对流流动, 可选用**d[iffusion_only]** or **n[o_flow]**。缺省是向前的。

Line 5: **边界条件 (-boundary_conditions)** **第一 (first)** ,**最后 (last)**)

边界条件 (-boundary_conditions) --定义第一个区域或是最后一个区域的边界条件。可选用, **bc**, **bcond**, **-b[cond]**, **boundary_condition**, **-b[oundary_condition]**。在任何最后的栏目下, 有三种类型的边界条件是允许的 (以**xend**表示) 。

常量 (constant) --浓度是常数**C(xend,t)=C0**, 作为第一类或是狄利克 (Dirichlet) 边界条件。可选用, **co[nstant]** 或 **1**。

封闭 (closed) —在边界上没有流动。 $\frac{\partial C(x_{end}, t)}{\partial x} = 0$, 作为第二类边界条件或是纽曼

(Neumann) 边界条件。可选用, **cl[osed]** or **2**。

流动 (flux) --流动边界条件, $C(x_{end}, t) = C_o + \frac{D_L}{v} \frac{\partial C(x_{end}, t)}{\partial x}$, 作为第三类边界条件或是柯西边界条件。可选用, **f[lux]** 或 **3**。

第一 (first) --第一个剖分区域中的边界条件, **常量 (constant)**、**封闭 (closed)**、或是**流动 (flux)**, 缺省为**流动 (flux)**。

最后 (last) --最后一个剖分区域的边界条件, **常量 (constant)**、**封闭 (closed)**、或是**流动 (flux)**, 缺省为**流动 (flux)**。

Line 6: **长度 (-lengths)** *长度的列表 (list of lengths)*

长度 (-lengths) --在对流弥散运移模拟中定义每一个剖分区域的长度。可选用, **length**, **lengths**, or **-l[lengths]**。

长度的列表 (list of lengths) --每一个剖分区域的长度 (m), 可以碰到达到总剖分区域数目的任何长度lengths的数目。如果剖分区域cells大于所碰到的长度lengths, 那么, 最后读取的值将会应用到后面的剖分区域中。可以使用多行。重复因素可用来输入具有相同值的多个数据; 在数据块例子中, 4*1.0解释为1.0的4值, 缺省为1。

Line 7: **弥散度 (-dispersivities)** *弥散度列表 (list of dispersivities)*

弥散度 (-dispersivities) --定义对流-运移模拟每一个剖分区域的弥散度。可选用, **disp**, **dispersivity**, **dispersivities**, **-dis[persivity]**,或**-dis[persivities]**。

弥散度列表 (list of dispersivities) --定义每个剖分区域的弥散度。可遇到弥散度的数目达到剖分区域的总数目。如果剖分区域大于所遇到的弥散度的数目, 那么最后所读取的值将会应用于后面的区域。可以应用多行。重复因素可用来输入具有相同值的后面的多个数据, 在数据块例子中, 4*0.1解释为0.1的值为4。缺省为0。

Line 8: **-correct_disp [(True or False)]**

当为真时, 弥散度是以流动边界条件边缘以 $(1 + 1/cells)$ 相乘。当模拟从实验中流出的组分时, 这个修正值是推荐的。可选用, **correct_disp**或**-co[rrect_disp]**。缺省为真, 在开始运行的初始值为假。

Line 9: **-diffusion_coefficient** *diffusion coefficient*

-diffusion_coefficient—定义所有水中离子的扩散系数 (m²/s)。可选用, **diffusion_coefficient**, **diffc**, **-dif[fusion_coefficient]**,或**-dif[fc]**。

diffusion coefficient—扩散系数。缺省为0.3e-9 m²/s

Line 10: **-stagnant** *stagnant_cells [exchange_factor 0 m 0 im]*

-stagnant --它定义了滞流 (不流动) 剖分区域与在发生对流反应的每一个区域 (流动区域) 相关。不流动区域通常被定义为1D的与流动区域相关的列。然而, 不流动区域之间的相关性可以MIX数据块来随意地进行定义。与流动剖分区域相关的非流动剖分区域, cell, 的计算如下表示: 这里cells是流动区域的相关性。所应用的每一个非流动区域必须有一种已定义的溶液 (**SOLUTION**, **SOLUTION_SPREAD**, 或**SAVE**) 或是**MIX**一个数据块必须被定

义，或是对第一次序的交换模型而言，这个 $exchange_factor$ 必须被定义（如果 $stagnant_cells=1$ ，则仅是可适用的）。混合将在每个弥散/扩散的时间步中起作用。非流动剖分区域的**EQUILIBRIUM_PHASES, EXCHANGE, GAS_PHASE, KINETICS, REACTION, REACTION_TEMPERATURE, SOLID_SOLUTIONS**，和**SURFACE**可以被定义。热力学弥散在超过其水力学弥散时能够为第一顺序交换模拟所计算。可选取，**stagnant** 或 **-st[agnant]**。

$stagnant_cells$ —与每个流动区域相关的滞流（不流动）剖分区域的数目。缺省为0。

$exchange_factor$ —描述流动和不流动剖分区域之间交换物质的因素。这个 $exchange_factor$ 仅适用于 $stagnant_cells$ 为1的情况，并且所有的剖分区域都具有相同的属性。

警告：如果遇到了 $exchange_factor$ ，所有前面定义**MIX**的结构都将被删掉，并且双孔隙介质的第一次序交换模型的**MIX**结构将会被建立。缺省为0

θ_m —在每一流动区域的孔隙度。这仅在 $stagnant_cells$ 为1时会用到，并且所有的非流动区域具有相同的孔隙度。缺省为0。

θ_m —在每一不流动区域的孔隙度。这仅在 $stagnant_cells$ 为1时会用到，并且所有的非流动区域具有相同的孔隙度。缺省为0。

Line 11: **-thermal_diffusion** *temperature retardation factor, thermal diffusion coefficient*

-thermal_diffusion--定义热运移弥散部分的计算参数。如果在运移区域的任何溶液中的温度差异不超过1°C，那么弥散热运移将会作为一个独立的过程来进行计算，且这时当热弥散系数（*thermal diffusion coefficient*）大于有效的（水中）弥散系数（*diffusion coefficient*）。然而弥散热运移是作为水中弥散的一部分来进行计算的。这个温度阻滞因数（*temperature retardation factor*）是以总含水层的热容量与在孔隙中吕的热容量的比率来进行定义的，它

等于， $R_T = 1 + \frac{(1-\theta)\rho_s k_s}{\theta\rho_w k_w}$ ，这里 θ 是可填加的空隙度， ρ 是密度（kg/m³）， k 是所指定的

热（kJ°C-1kg-1），下标w和w各自表明的是水相或是固体。热弥散系数能够以 $ke = \frac{k_t}{\theta\rho_w k_w}$

来进行评估，这里的 k_t 是含水层的热传导率，它包括有空隙水或是固体（kJ°C-1m-1s-1）。这个 ke 比水弥散系数大100-1500倍，大约1e-6 m²/s。在运移期间温度变化的减少是通过温度阻滞系数来考虑矩阵的热容性。可选用，**-th[ermal_diffusion]**。

retardation factor—温度阻滞因素，无单位，缺省为2.0。

thermal diffusion coefficient—热弥散系数，缺省的为水弥散系数。

Line 12: **-initial_time** *initial_time*

-initial_time—在运移模拟开始时设置时间的标识符。在数据块中，这个标识符是设置由**-time**来控制的变量的初始值。可选用，**initial_time**或**-i[nitial_time]**。

initial_time—在运移模拟开始的时间（秒）。缺省是包括**ADVECTION**前面模拟中定义**-time_step**和前面的**TRANSPORT**运移模拟。

Line 13: **-print_cells** *list of cell numbers*

-print_cells—用来选择结果将会被写到输出文件中剖分区域的标识符。可选用，**print**, **print_cells**, or **-pr[int_cells]**。注意为了避免与**PRINT**关键字发生冲突，这里的连接号是必要的。

list of cell numbers—这些剖分区域的数目将会打印到输出文件中。剖分区域数目的列表可以持续几行。可以m-n的形式在列表中包含有一组数，这里，m和n都是正整数，m小于n，且这两个数之间以没有空格的连接号隔开。缺省为1-cells。

Line 14: **-print_frequency** *print_modulus*

-print_frequency—这个标识符是用来选择转换，且把其结果写到输出文件中。可选用，**print_frequency**, **-print_f[requeency]**, **output_frequency**, or **-o[utput_frequency]**。

print_modulus—在每一个*print_modulus*对流转换或是弥散期间之后，打印到输出文件中。缺省为1。

Line 15: **-punch_cells** *list of cell numbers*

-punch_cells—用来选择结果将写到所选取的输出文件中剖分区域的标识符。可选用，**punch**, **punch_cells**, **-pu[nch_cells]**, **selected_cells**,或**-selected_c[ells]**。

list of cell numbers—仅是这些剖分区域的数目将打印到输出文件中。剖分区域数目的列表可以持续几行。可以m-n的形式在列表中包含有一组数，这里，m和n都是正整数，m小于n，且这两个数之间以没有空格的连接号隔开。缺省为1-cells。

Line 16: **-punch_frequency** *punch_modulus*

-punch_frequency--用来选择结果将写到所选取的输出文件中转换的标识符。可选用，**punch_frequency**, **-punch_f[requeency]**, **selected_output_frequency**, **-selected_o[utput_frequency]**。

punch_modulus--在每一个*punch_modulus*对流转换或是弥散期间之后，打印到输出文件中。缺省为1。

Line 17: **-dump** *dump file*

-dump--在每一个*dump_modulus*对流转换或是弥散期间之后，这个标识符是用来书写对流弥散运移模拟的完整的状态。这个文件是以用来开始计算的输入文件为格式的。可选用，**dump** or **-du[mp]**。

dump file—对流弥散运移模拟将会被打印的文件名字的完整状态。缺省为*phreeqc.dmp*。

Line 18: **-dump_frequency** *dump_modulus*

-dump_frequency—在对流转换或是弥散期之后，将被打印为堆文件的对流弥散运移模拟的完整状态。可选用，**dump_frequency**或**-dump_f[requeency]**。

dump_modulus--在*dump_modulus*对流转换或是弥散期之后，将被打印的完整状态。缺省为*shifts/2*或1，无论那一个都将会大一些。

Line 19: **-dump_restart** *shift number*

-dump_restart—如果一个对流弥散运移模拟是从一个堆文件中重新开始的，那么开始转换的数目是从这一堆文件中开始的。可选用，**dump_restart**或**-dump_r[estart]**。

shift number—如果重新开始是来自于一个堆文件中，这是用来计算的开始转换的数目。这个转换的数目会被PHREEQC打印到堆文件中，它等于堆文件所创立时的转换的数目。缺省为1。

Line 20: **-warnings** [(True or False)]

-warnings—这个标识符是能够或是不能够打印运移计算的警告信息。在一些情况下，运移计算能够产生许多警告，但这不是错误。这些警告是来自于是否由错误的输出决定的。不产生这些警告信息可避免产生大的输出文件。可选用，**warnings**, **warning**,或**-w[arnings]**。

[(True or False)]—如果其值为真，警告信息将会被打印到屏幕上和输出文件中，如果其值为假，警告信息将不会被打印到屏幕上或是输出文件中，以**-warnings**设定的值将会保留至后面的运移模拟中，至到它被改变。缺省为真，在开始运行的值为真。

注释

PHREEQC的对流弥散运移的能力是来自于1D的信息，对流弥散运移是由Appelo and Postma (1993)提出的，这个1D栏的通过一系列的剖分区域（剖分区域数是cells）定义的，每一个剖分区域具有相同的孔隙体积。所定义的每一个剖分区域的长度和时间步（*time step*）给予了通过了每一个剖分区域的水孔隙的容积的必要的的时间。这样，在每一剖分区域中水的速度是由时间步所区分的剖分区域的长度。在数据块例子中，是模拟了五个剖分区域（*cells*）的栏，和所增加孔的容积是通过该栏（*shifts/cells is 5*）所移除的，所模拟的总时间是25年（*shifts \times time step*）。栏的总长度是6m（4个1米长的区域和1个2米长的区域）。

在每一个转换区，对流是通过移运溶液*cells-1*到区域*cells*中，溶液*cells-2*到区域*cells-1*，如此等等，至到溶液0移到区域1（逆向方案）中。具有流出类型的边界条件，这个弥散步是遵循对流转换。利用边界条件，弥散步和对流运移将会得以改变。在每一个对流转换和弥散步之后，动力学反应和化学均衡都会被计算。纯相的摩尔数和交换物质集合的组分、溶液表面物质组分、气相、固体溶液组分集合、和每一剖分区域的动力学反应物在每一次化学平衡之后都会得以更新。

-time_step标识符定义了与每一个对流转换或是弥散时期相关的时间的长度。如果用来准确地计算弥散，这个时间步可以被再分成更小的弥散时间步。每一个弥散时间步可以被进一步再细分以形成动力学反应的整体（**KINETICS**数据块）。动力学反应很可能减慢其运算，这是通过增加6个或更多对比纯相计算的因素来实现的。

这个数字化方案适用于集中区域的浓度，这是由数据说明而得出的结果。这样，在边界剖分区域的组分是一个离此栏出口有半剖分区域的长度，在到达该栏的边缘，这需要半时间步的长度。这个半时间步一定得加到栏中的总的剩余时间中去，这时从栏中所流出的物质将会得以模拟[应用的时间为(TOTAL_TIME + *time step*/2)；或是空隙容积为(STEP_NO + 0.5)/cells]。流入边界剖分区域的对流运移的动力学时间是被2除的对流时间步。同样，在流

出边界的条件下，这个集中剖分区域并没有考虑到半剖分区域边界的弥散。**-correct_disp**标识符提供了纠正所忽视的弥散的选项，这是通过在此栏中增加所有剖分区域弥散度至适当的数目来实现的。当剖分区域的数目非常小时，这个修正会改变保守元素分析溶液的对比。

在“Transport in Dual Porosity Media”部分已经表明了一种“dual porosity”模型，在这种模型中，部分空隙度允许对流流动和部分孔隙度在弥散上是可以接受的，这个孔隙度是以第一次序发展的交换物质的模型和具有有限的差分，这两种方法都是根据剖分区域中的弥散来定义的。运用**TRANSPORT**数据块，流动剖分区域一栏是用来代表流动体系部分，在其中产生对流，然后是与流动区相关的增加的非流动剖分区域是用来代表仅能弥散所接近的滞流区域。这个区域能够被定义成与流动区域栏平行或是垂直的，或是这两种的混和，它是在**MIX**数据块中混合因素的适当定义。对具有第一次序的交换物质的双孔隙度介质的传统信息是足以捷径来定义的。在这种情况下，**-stagnant**是用来定义每一流动区域(*stagnant_cells* = 1)的一个滞流区域，及在流动区域和不流动区域之间所交换物质的交换因素(*exchange_factor*)，和流动区域和不流动区域的孔隙度 θ_m 和 θ_{im} 。注意：如果这个捷径的方法是用来定义滞流区域，那么前面所定义的**MIX**结构将会删掉，且在双孔隙介质中的第一次序交换物质的**MIX**结构将会建立。

在流动和非流动剖分区域之间第一次序所交换物质的滞流区域的热弥散将会被模拟。在减去与水力学弥散相关部分后，会用来计算热交换物质（看“Transport of Heat”）。PHREEQC应用弥散系数（*diffusion coefficient*）的值来发现所修正的热交换因素。这个值与用**-diffusion_coefficient**标识符所用的值在等式中是一直的，它是用来计算交换因素 α 。

大多数的对流弥散运移计算的信息一定是在其它关键字数据块中所遇到的。对流弥散运移假定通过剖分区域（*cells*）具有序号1的溶液的定义是应用**SOLUTION**，**SOLUTION_SPREAD**，或**SAVE**数据块。另外所增加的溶液也是必须被定义的，如果**-flow_direction**是向后（**backward**）的，那么溶液*cells* + 1便是所填加的溶液。如果流动方向（**-flow direction**）是仅为弥散（**diffusion_only**），那在两栏后面的填加的溶液是可选取的。如果滞流区被模拟，滞流区域剖分区域中的溶液组分一定是在**SOLUTION**，**SOLUTION_SPREAD**，或**SAVE**数据块中定义的。

纯相组分集合可以以**EQUILIBRIUM_PHASES**或**SAVE**来定义，集合的数目与剖分区域的数目相关的。然而，每一剖分区域的溶液的交换组分集合、溶液表面物质组分集合、气相、和固体溶液组分可通过**EXCHANGE**，**SURFACE**，**GAS_PHASE**，**SOLID_SOLUTIONS**，或**SAVE**关键字来定义，这是根据剖分区域的数目来确定这些数目。每一剖分区域可通过**KINETICS**数据块来定义动力学所控制的反应。注意一组数字可用来定义多种溶液、交换组分集合、溶液表面物质集合、气相、固体溶液集合，或是同时发生的动力学反应，且**SAVE**允许有一组数字的定义。流动或是不流动区域的常速率反应可通过**REACTION**数据块来定义，可以再次根据剖分区域的数目来确定**REACTION**数据块的数目。

REACTION_TEMPERATURE数据块能够用来指定在运移模拟中剖分区域的初始温度。依

靠温度的分布和在**-temp_retardation_factor**中定义的温度阻滞因素，在运移模拟中，剖分区域中的温度可以进行改变。

缺省状态下，每一转换和每一剖分区域中的溶液、纯相的集合、交换组分的集合、溶液表面物质的集合、气相、固体溶液集合、和动力学反应物的组分都将被打印。应用**-print_cells**和**-print_frequency**将会限制打印到输出文件中数据的数量，如果**-print_cells**已经被定义，那么仅是**-print_cells**指定的剖分区域将会被打印，否则，所有的剖分区域都将会被打印。标识符**-print_frequency**将会限制写到输出文件中的可被 $print_modulus$ 平缓化分的转换。在数据块例子中，在每一个整数的孔隙体积（5个转换）已通过了此栏之后剖分区域1, 2, 3和5的结果都将写到输出文件中。写到输出文件中的数据又将进一步为关键字**PRINT**所限制（看**-reset false**）。

如果一个**SELECTED_OUTPUT**数据块文件已被定义（推荐），那么所选取的数据都将被写到所选取的输出文件中。在**TRANSPORT**数据块中使用**-punch_cells**和**-punch_frequency**将会限制写到所选择输出文件中的数据。如果**-punch_cells**已被定义，那么，仅指定的剖分区域将会被打印，否则，所有的剖分区域都将被打印。标识符**-print_frequency**将会限制写到输出文件中的可被 $punch_modulus$ 平缓化分的转换。在数据块例子中，在每一个整数的孔隙体积（5个转换）已通过了此栏之后剖分区域2, 3, 4和5的结果都将写到输出文件中。

在对流运移模拟的最后，所有的物理和化学数据（如溶液、平衡相组分集合、溶液表面物质、交换物质、固体溶液和动力学反应物的组分）都会被自动地保存，且它们会被它们所存在的剖分区域序号所确认。这些数据适合于在单一的运行中一组模拟。瞬变条件的模拟可包含于后面的**TRANSPORT**数据块中，这可以定义新的化学边界和运移条件。仅不同于前面对流弥散运移模拟的参数需要被重新定义，例如新加入的溶液（**SOLUTION 0**），从对流到仅有弥散的变化（**-flow_direction diffusion_only**），或是从向前到向后的流动方向的变化（**-flow_direction backward**）。在新**TRANSPORT**数据块中没有被指定的所有的参数会与前面对流弥散运移模中的保持一致。正常状态下，弥散系数、剖分区域的长度、弥散度和滞流区域的定义将与在所有的对流弥散运移中的保持一致，所以这样根本就不需要重新定义。

对长的对流弥散运移计算而言，在计算中保存中间状态的结果是值得的，这是为了避免计算硬件的失败或是数字方法的非收敛性。**-dump_frequency**标识符允许在计算时每间一定的时间保存中间的状态。**-dump**标识符允许定义一个文件的名称，这个文件将用来保存这些中间状态。在**PHREEQC**中，这个堆文件的格式是作为输入文件，因此计算可以从堆文件所建立时重新开始。**-dump_restart**标识符允许重新开始计算时所指定的转换的数目。

相关的关键字

ADVECTION, EQUILIBRIUM_PHASES, EXCHANGE, GAS_PHASE, KINETICS, MIX, PRINT, REACTION, REACTION_TEMPERATURE, SAVE, SELECTED_OUTPUT, SOLID_SOLUTIONS, SOLUTION, and SURFACE.

第二部分 实例

例子 1——物种形成的计算

这个例子计算了在海水中的水离子的分布和与一组矿物相关的水饱和状态。为了证明如何扩展这个模型到新的元素，铀被加到由定义的水离子的模型中[包含于程序之中的一个数据库文件是，*phreeqc.dat*，它是来自于 WATEQ4F (Ball and Nordstrom, 1991) 和包含铀]。

表 10—海水的组分

[未指定浓度时，其浓度的单位为 (ppm)]

分析的组分	PHREEQC 符号	浓度
钙	Ca	412.3
镁	Mg	1291.8
钠	Na	10768.0
钾	K	399.1
铁	Fe	.002
锰	Mn	.0002
硅石, SiO ₂	Si	4.28
氯化物	Cl	19353.0
碱度, HCO ₃ ⁻	Alkalinity	141.682
硫酸盐, SO ₄ ²⁻	S(6)	2712.0
硝酸盐, NO ₃ ⁻	N(5)	.29
铵, NH ₄ ⁺	N(-3)	.03
铀	U	.0033
pH, 标准单位	pH	8.22
pe, 无单位	pe	8.451
温度, °C	temperature	25.0
密度, 升克每升	density	1.023

物质形成计算所必须的数据是温度，pH，和元素的浓度以及其元素的化合价。海水中的这些数据是在表10中所给定的。这个例子计算中输入数据的设置是在表11中进行的。**SOLUTION**数据块定义了海水的组分。有关在模拟中所运行的注释是包含在**TITLE**关键字中。这个**SOLUTION**数据块定义了海水的组分。注意化合价的状态是在元素化学符号后面的圆括号中所标识的[S(6), N(5), N(-3), and O(0)]。

这个pe适用于分布氧化还原元素，以及计算由**redox**标识符所指定的饱和指数。在这个例子中，pe值的计算是来自于氧化还原电对O(-2)/O(0)，这与溶解氧/水对相关，并且这个pe适用于需要pe值的所有的计算。如果**redox**没有指定，那么缺省的值将会是所输入的pe。任何氧化还原元素都能够覆盖缺省的氧化还原标识符，这正如锰输入所证明的一样，这个输入的pe被用来形成在各种化合价状态的锰；这个铀输入，这里是氮/铵电对将会用来计算在它化合价之间所形成铀的pe值。

在数据设置中（单位标识符）缺省的单位被指定ppm。这个缺省值能够为任何浓度所覆

盖，这就像是铀的浓度所证明的一样，它是以ppb来代替ppm。因为ppm是一个质量单位，并不是一个摩尔单位，这个程序必须用克分子式量来转化每一种浓度为摩尔单位。这个缺省的每一种主要物质的克分子量是在**SOLUTION_MASTER_SPECIES**输入中所指定的（缺省数据库*phreeqc.dat*的值是列在表4和附录B中）。如果这个数据的报告是与克分子式量相关，而不同与其缺省值，在输入数据的设置中指定适当的克分式式量是有必要的。这可以用**gfw**标识符来完成，这里真正的克分子式量是输入的一转化为氮的克分子式量为62.0 g/mol，或是更简便的是以**as**标识符来完成，这里所使用的化学分子式的单位是输入的，正如在这个例子中碱和铵的输入是一样的。注意最后O(0)的浓度，溶解氧给定的是1ppm的初始估计值，但它的浓度将会得以调整，直到氧气体分压力的对数达到-0.7。[O2(g)的定义是在缺省数据库文件中在**PHASES**输入(附录B)]。当使用相均衡来指定其初始浓度[正如这个例子中O(0)的]，则仅有一种浓度是得以调整的。例如，例如石膏被用来调整钙的浓度，钙的浓度会改变，而硫酸盐的浓度却保持不变。

表11 例1输入数据的设置

```
TITLE Example 1.--Add uranium and speciate seawater.
SOLUTION 1 SEAWATER FROM NORDSTROM ET AL. (1979)
      units      ppm
      pH         8.22
      pe         8.451
      density    1.023
      temp       25.0
      redox      O(0)/O(-2)
      Ca         412.3
      Mg         1291.8
      Na         10768.0
      K          399.1
      Fe         0.002
      Mn         0.0002 pe
      Si         4.28
      Cl         19353.0
      Alkalinity 141.682 as HCO3
      S(6)       2712.0
      N(5)       0.29 gfw 62.0

      N(-3)      0.03 as NH4
      U          3.3 ppb N(5)/N(-3)
      O(0)       1.0 O2(g) -0.7
SOLUTION_MASTER_SPECIES
      U      U+4      0.0      238.0290      238.0290
      U(4)  U+4      0.0      238.0290
      U(5)  UO2+     0.0      238.0290
```

```

      U(6) UO2+2    0.0    238.0290
SOLUTION_SPECIES
#primary master species for U
#is also secondary master species for U(4)
U+4 = U+4
      log_k          0.0
U+4 + 4 H2O = U(OH)4 + 4 H+
      log_k          -8.538
      delta_h        24.760 kcal
U+4 + 5 H2O = U(OH)5- + 5 H+
      log_k          -13.147
      delta_h        27.580 kcal
#secondary master species for U(5)
U+4 + 2 H2O = UO2+ + 4 H+ + e-
      log_k          -6.432
      delta_h        31.130 kcal
#secondary master species for U(6)
U+4 + 2 H2O = UO2+2 + 4 H++ 2 e-
      log_k          -9.217
      delta_h        34.430 kcal
UO2+2 + H2O = UO2OH+ + H+
      log_k          -5.782
      delta_h        11.015 kcal
2UO2+2 + 2H2O = (UO2)2(OH)2+2 + 2H+
      log_k          -5.626
      delta_h        -36.04 kcal
3UO2+2 + 5H2O = (UO2)3(OH)5+ + 5H+
      log_k          -15.641
      delta_h        -44.27 kcal
UO2+2 + CO3-2 = UO2CO3
      log_k          10.064
      delta_h        0.84 kcal
UO2+2 + 2CO3-2 = UO2(CO3)2-2
      log_k          16.977
      delta_h        3.48 kcal
UO2+2 + 3CO3-2 = UO2(CO3)3-4
      log_k          21.397
      delta_h        -8.78 kcal
PHASES
Uraninite
UO2 + 4 H+ = U+4 + 2 H2O
log_k          -3.490
delta_h        -18.630 kcal
END

```

铀没有包含在phreeqc.dat中，这个文件是随程序一起而分布的。这样，当应用这个数据库文件，描述热力学和水中铀离子组分的数据一定得包括在输入文件之中。有两个关键字需要来定义铀离子的种类，SOLUTION_MASTER_SPECIES和SOLUTION_SPECIES。通过把这两数据块加到输入文件中，水中铀离子将会定义运行的持续时间。为把铀长久地加到元素的列表中，这些数据块便应当加到数据库文件中。在这里表明的铀离子的数据是证明性，且不需要铀离子的完整的描述。

使用SOLUTION_MASTER_SPECIES输入来定义铀离子的主要物质成分是必要的。因为铀是活泼的氧化还原元素，定义次要物质种类铀的不同化合价是很有必要的。这SOLUTION_MASTER_SPECIES(表11)数据块定义了U+4作为主要物质种类的铀，同时也作为次要物质种类+4价的铀。UO2 +是+5化合价的次要物质种类，UO2 +2是+6化合价状态的次要物质种类。定义了定些水离子加到任何铀配合物中的等式必须是通过SOLUTION_SPECIES输入来定义。

在数据块SOLUTION_SPECIES (表11)中，主要的和次要的物质种类是以评论来注释的。主要物质种类的定义是以恒等反应（U+4 = U+4）的形式定义的。次要物质种类是在化学反应中含在电子的仅有的水离子种类。另外的氢氧化物和碳配合物是以+4和+6价状态定义，但+5价的没有定义。

最后，铀的一种新的相是在PHASES输入中定义的。这个相将会用来在物质形成模拟中计算饱和指数，如果没有定义，则不能使用，这是对计算运行中的多组反应、运移或是反向模拟而言的。

表12--例1的输出

```
Input file: ex1
Output file: ex1.out
Database file: ../phreeqc.dat
```

```
-----
Reading data base.
```

```
SOLUTION_MASTER_SPECIES
SOLUTION_SPECIES
PHASES
EXCHANGE_MASTER_SPECIES
EXCHANGE_SPECIES
SURFACE_MASTER_SPECIES
SURFACE_SPECIES
RATES
END
```

```
-----
Reading input data for simulation 1.
```

```
SOLUTION 1 SEAWATER FROM NORDSTROM ET AL. (1979)
units      ppm
pH          8.22
pe          8.451
density    1.023
temp       25.0
redox      0(0)/0(-2)
Ca          412.3
Mg          1291.8
Na          10768.0
K           399.1
```

```

Fe          0.002
Mn          0.0002  pe
Si          4.28
Cl          19353.0
Alkalinity  141.682 as HCO3
S(6)        2712.0
N(5)        0.29   as NO3
N(-3)       0.03   as NH4
U           3.3    ppb   N(5)/N(-3)
O(0)        1.0    02(g) -0.7
SOLUTION MASTER SPECIES
U           U+4    0.0    238.0290    238.0290
U(4)        U+4    0.0    238.0290
U(5)        UO2+   0.0    238.0290
U(6)        UO2+2  0.0    238.0290
SOLUTION SPECIES
U+4 = U+4
log_k
U+4 + 4 H2O = U(OH)4 + 4 H+      0.0
log_k
delta_h      -8.538
U+4 + 5 H2O = U(OH)5- + 5 H+    -13.147
log_k
delta_h      27.580 kcal
U+4 + 2 H2O = UO2+ + 4 H+ + e-   -6.432
log_k
delta_h      31.130 kcal
U+4 + 2 H2O = UO2+2 + 4 H+ + 2 e- -9.217
log_k
delta_h      34.430 kcal
UO2+2 + H2O = UO2OH+ + H+        -5.782
log_k
delta_h      11.015 kcal
2UO2+2 + 2H2O = (UO2)2(OH)2+2 + 2H+ -5.626
log_k
delta_h      -36.04 kcal
3UO2+2 + 5H2O = (UO2)3(OH)5+ + 5H+ -15.641
log_k
delta_h      -44.27 kcal
UO2+2 + CO3-2 = UO2CO3           10.064
log_k
delta_h      0.84 kcal
UO2+2 + 2CO3-2 = UO2(CO3)2-2     16.977
log_k
delta_h      3.48 kcal
UO2+2 + 3CO3-2 = UO2(CO3)3-4     21.397
log_k
delta_h      -8.78 kcal
PHASES
Uraninite
UO2 + 4 H+ = U+4 + 2 H2O
log_k      -3.490
delta_h    -18.630 kcal
END

```

TITLE

Example 1.--Add uranium and speciate seawater.

Beginning of initial solution calculations.

Initial solution 1. SEAWATER FROM NORDSTROM ET AL. (1979)

-----Solution composition-----

Elements	Molality	Moles
Alkalinity	2.406e-03	2.406e-03
Ca	1.066e-02	1.066e-02
Cl	5.657e-01	5.657e-01
Fe	3.711e-08	3.711e-08
K	1.058e-02	1.058e-02
Mg	5.507e-02	5.507e-02
Mn	3.773e-09	3.773e-09

N(-3)	1.724e-06	1.724e-06	Equilibrium with O2(g)
N(5)	4.847e-06	4.847e-06	
Na	4.854e-01	4.854e-01	
O(0)	3.746e-04	3.746e-04	
S(6)	2.926e-02	2.926e-02	
Si	7.382e-05	7.382e-05	
U	1.437e-08	1.437e-08	

-----Description of solution-----

	pH	=	8.220
	pe	=	8.451
	Activity of water	=	0.981
	Ionic strength	=	6.748e-01
	Mass of water (kg)	=	1.000e+00
	Total carbon (mol/kg)	=	2.180e-03
	Total CO2 (mol/kg)	=	2.180e-03
	Temperature (deg C)	=	25.000
	Electrical balance (eq)	=	7.936e-04
Percent error, 100*(Cat- An)/(Cat+ An)		=	0.07
	Iterations	=	7
	Total H	=	1.110147e+02
	Total O	=	5.563047e+01

-----Redox couples-----

Redox couple	pe	Eh (volts)
N(-3)/N(5)	4.6737	0.2765
O(-2)/O(0)	12.3893	0.7329

-----Distribution of species-----

Species	Molality	Activity	Log Molality	Log Activity	Log Gamma
OH-	2.674e-06	1.629e-06	-5.573	-5.788	-0.215
H+	7.981e-09	6.026e-09	-8.098	-8.220	-0.122
H2O	5.551e+01	9.806e-01	-0.009	-0.009	0.000
C(4)	2.180e-03				
HC03-	1.514e-03	1.023e-03	-2.820	-2.990	-0.170
MgHC03+	2.195e-04	1.640e-04	-3.658	-3.785	-0.127
NaHC03	1.667e-04	1.948e-04	-3.778	-3.710	0.067
MgC03	8.913e-05	1.041e-04	-4.050	-3.982	0.067
NaC03-	6.718e-05	5.020e-05	-4.173	-4.299	-0.127
CaHC03+	4.597e-05	3.106e-05	-4.337	-4.508	-0.170
C03-2	3.821e-05	7.959e-06	-4.418	-5.099	-0.681
CaC03	2.725e-05	3.183e-05	-4.565	-4.497	0.067
CO2	1.210e-05	1.413e-05	-4.917	-4.850	0.067
UO2(CO3)3-4	1.255e-08	1.183e-10	-7.901	-9.927	-2.025
UO2(CO3)2-2	1.814e-09	5.653e-10	-8.741	-9.248	-0.506
MnCO3	2.696e-10	3.150e-10	-9.569	-9.502	0.067
MnHC03+	6.077e-11	4.541e-11	-10.216	-10.343	-0.127
UO2CO3	7.429e-12	8.678e-12	-11.129	-11.062	0.067
FeC03	1.952e-20	2.281e-20	-19.709	-19.642	0.067
FeHC03+	1.635e-20	1.222e-20	-19.786	-19.913	-0.127
Ca	1.066e-02				
Ca+2	9.504e-03	2.380e-03	-2.022	-2.623	-0.601
CaS04	1.083e-03	1.265e-03	-2.965	-2.898	0.067
CaHC03+	4.597e-05	3.106e-05	-4.337	-4.508	-0.170
CaC03	2.725e-05	3.183e-05	-4.565	-4.497	0.067
CaOH+	8.604e-08	6.429e-08	-7.065	-7.192	-0.127
Cl	5.657e-01				
Cl-	5.657e-01	3.528e-01	-0.247	-0.452	-0.205
MnCl+	9.582e-10	7.160e-10	-9.019	-9.145	-0.127
MnCl2	9.439e-11	1.103e-10	-10.025	-9.958	0.067
MnCl3-	1.434e-11	1.071e-11	-10.844	-10.970	-0.127
FeCl+2	9.557e-19	2.978e-19	-18.020	-18.526	-0.506
FeCl2+	6.281e-19	4.693e-19	-18.202	-18.329	-0.127
FeCl+	7.786e-20	5.817e-20	-19.109	-19.235	-0.127
FeCl3	1.417e-20	1.656e-20	-19.849	-19.781	0.067
Fe(2)	6.909e-19				
Fe+2	5.205e-19	1.195e-19	-18.284	-18.923	-0.639
FeCl+	7.786e-20	5.817e-20	-19.109	-19.235	-0.127
FeS04	4.845e-20	5.660e-20	-19.315	-19.247	0.067
FeC03	1.952e-20	2.281e-20	-19.709	-19.642	0.067
FeHC03+	1.635e-20	1.222e-20	-19.786	-19.913	-0.127

	FeOH+	8.227e-21	6.147e-21	-20.085	-20.211	-0.127
	FeHSO4+	3.000e-27	2.242e-27	-26.523	-26.649	-0.127
Fe (3)		3.711e-08				
	Fe (OH) 3	2.841e-08	3.318e-08	-7.547	-7.479	0.067
	Fe (OH) 4-	6.591e-09	4.924e-09	-8.181	-8.308	-0.127
	Fe (OH) 2+	2.118e-09	1.583e-09	-8.674	-8.801	-0.127
	FeOH+2	9.425e-14	2.937e-14	-13.026	-13.532	-0.506
	FeSO4+	1.093e-18	8.167e-19	-17.961	-18.088	-0.127
	FeCl+2	9.557e-19	2.978e-19	-18.020	-18.526	-0.506
	FeCl2+	6.281e-19	4.693e-19	-18.202	-18.329	-0.127
	Fe+3	3.509e-19	2.796e-20	-18.455	-19.554	-1.099
	Fe (SO4) 2-	6.371e-20	4.760e-20	-19.196	-19.322	-0.127
	FeCl3	1.417e-20	1.656e-20	-19.849	-19.781	0.067
	Fe2 (OH) 2+4	2.462e-24	2.322e-26	-23.609	-25.634	-2.025
	FeHSO4+2	4.228e-26	1.318e-26	-25.374	-25.880	-0.506
	Fe3 (OH) 4+5	1.122e-29	7.679e-33	-28.950	-32.115	-3.165
H (0)		0.000e+00				
	H2	0.000e+00	0.000e+00	-44.436	-44.369	0.067
K		1.058e-02				
	K+	1.041e-02	6.494e-03	-1.982	-2.187	-0.205
	KSO4-	1.639e-04	1.225e-04	-3.785	-3.912	-0.127
	KOH	3.137e-09	3.664e-09	-8.504	-8.436	0.067
Mg		5.507e-02				
	Mg+2	4.742e-02	1.371e-02	-1.324	-1.863	-0.539
	MgSO4	7.330e-03	8.562e-03	-2.135	-2.067	0.067
	MgHCO3+	2.195e-04	1.640e-04	-3.658	-3.785	-0.127
	MgCO3	8.913e-05	1.041e-04	-4.050	-3.982	0.067
	MgOH+	1.084e-05	8.100e-06	-4.965	-5.092	-0.127
Mn (2)		3.773e-09				
	Mn+2	2.171e-09	4.982e-10	-8.663	-9.303	-0.639
	MnCl+	9.582e-10	7.160e-10	-9.019	-9.145	-0.127
	MnCO3	2.696e-10	3.150e-10	-9.569	-9.502	0.067
	MnSO4	2.021e-10	2.360e-10	-9.695	-9.627	0.067
	MnCl2	9.439e-11	1.103e-10	-10.025	-9.958	0.067
	MnHCO3+	6.077e-11	4.541e-11	-10.216	-10.343	-0.127
	MnCl3-	1.434e-11	1.071e-11	-10.844	-10.970	-0.127
	MnOH+	2.789e-12	2.084e-12	-11.555	-11.681	-0.127
	Mn (NO3) 2	1.375e-20	1.606e-20	-19.862	-19.794	0.067
Mn (3)		5.993e-26				
	Mn+3	5.993e-26	4.349e-27	-25.222	-26.362	-1.139
N (-3)		1.724e-06				
	NH4+	1.648e-06	9.272e-07	-5.783	-6.033	-0.250
	NH3	7.507e-08	8.769e-08	-7.125	-7.057	0.067
N (5)		4.847e-06				
	NO3-	4.847e-06	2.846e-06	-5.315	-5.546	-0.231
	Mn (NO3) 2	1.375e-20	1.606e-20	-19.862	-19.794	0.067
Na		4.854e-01				
	Na+	4.791e-01	3.387e-01	-0.320	-0.470	-0.151
	NaSO4-	6.053e-03	4.522e-03	-2.218	-2.345	-0.127
	NaHCO3	1.667e-04	1.948e-04	-3.778	-3.710	0.067
	NaCO3-	6.718e-05	5.020e-05	-4.173	-4.299	-0.127
	NaOH	3.117e-07	3.641e-07	-6.506	-6.439	0.067
O (0)		3.746e-04				
	O2	1.873e-04	2.188e-04	-3.727	-3.660	0.067
S (6)		2.926e-02				
	SO4-2	1.463e-02	2.664e-03	-1.835	-2.574	-0.740
	MgSO4	7.330e-03	8.562e-03	-2.135	-2.067	0.067
	NaSO4-	6.053e-03	4.522e-03	-2.218	-2.345	-0.127
	CaSO4	1.083e-03	1.265e-03	-2.965	-2.898	0.067
	KSO4-	1.639e-04	1.225e-04	-3.785	-3.912	-0.127
	HSO4-	2.089e-09	1.561e-09	-8.680	-8.807	-0.127
	MnSO4	2.021e-10	2.360e-10	-9.695	-9.627	0.067
	FeSO4+	1.093e-18	8.167e-19	-17.961	-18.088	-0.127
	Fe (SO4) 2-	6.371e-20	4.760e-20	-19.196	-19.322	-0.127
	FeSO4	4.845e-20	5.660e-20	-19.315	-19.247	0.067
	FeHSO4+2	4.228e-26	1.318e-26	-25.374	-25.880	-0.506
	FeHSO4+	3.000e-27	2.242e-27	-26.523	-26.649	-0.127
Si		7.382e-05				
	H4SiO4	7.110e-05	8.306e-05	-4.148	-4.081	0.067
	H3SiO4-	2.720e-06	2.032e-06	-5.565	-5.692	-0.127
	H2SiO4-2	7.362e-11	2.294e-11	-10.133	-10.639	-0.506
U (4)		1.040e-21				
	U (OH) 5-	1.040e-21	7.773e-22	-20.983	-21.109	-0.127
	U (OH) 4	1.662e-25	1.941e-25	-24.779	-24.712	0.067
	U+4	0.000e+00	0.000e+00	-46.994	-49.020	-2.025
U (5)		1.627e-18				
	UO2+	1.627e-18	1.216e-18	-17.789	-17.915	-0.127

U(6)	1.437e-08					
UO2(CO3)3-4	1.255e-08	1.183e-10	-7.901	-9.927	-2.025	
UO2(CO3)2-2	1.814e-09	5.653e-10	-8.741	-9.248	-0.506	
UO2CO3	7.429e-12	8.678e-12	-11.129	-11.062	0.067	
UO2OH+	3.386e-14	2.530e-14	-13.470	-13.597	-0.127	
UO2+2	3.019e-16	9.410e-17	-15.520	-16.026	-0.506	
(UO2)2(OH)2+2	1.780e-21	5.547e-22	-20.750	-21.256	-0.506	
(UO2)3(OH)5+	2.908e-23	2.173e-23	-22.536	-22.663	-0.127	

-----Saturation indices-----					
Phase	SI	log IAP	log KT		
Anhydrite	-0.84	-5.20	-4.36	CaSO4	
Aragonite	0.61	-7.72	-8.34	CaCO3	
Calcite	0.76	-7.72	-8.48	CaCO3	
Chalcedony	-0.51	-4.06	-3.55	SiO2	
Chrysotile	3.36	35.56	32.20	Mg3Si2O5(OH)4	
CO2(g)	-3.38	-21.53	-18.15	CO2	
Dolomite	2.41	-14.68	-17.09	CaMg(CO3)2	
Fe(OH)3(a)	0.19	-3.42	-3.61	Fe(OH)3	
Goethite	6.09	-3.41	-9.50	FeOOH	
Gypsum	-0.63	-5.21	-4.58	CaSO4·2H2O	
H2(g)	-41.22	1.82	43.04	H2	
Hausmannite	1.57	19.56	17.99	Mn3O4	
Hematite	14.20	-6.81	-21.01	Fe2O3	
Jarosite-K	-7.52	-42.23	-34.71	KFe3(SO4)2(OH)6	
Manganite	2.39	6.21	3.82	MnOOH	
Melanterite	-19.35	-21.56	-2.21	FeSO4·7H2O	
O2(g)	-0.70	-3.66	-2.96	O2	
Pyrochroite	-8.08	7.12	15.20	Mn(OH)2	
Pyrolusite	6.95	5.29	-1.66	MnO2·H2O	
Quartz	-0.11	-4.06	-3.96	SiO2	
Rhodochrosite	-3.27	-14.40	-11.13	MnCO3	
Sepiolite	1.16	16.92	15.76	Mg2Si3O7·5OH·3H2O	
Sepiolite(d)	-1.74	16.92	18.66	Mg2Si3O7·5OH·3H2O	
Siderite	-13.13	-24.02	-10.89	FeCO3	
SiO2(a)	-1.35	-4.06	-2.71	SiO2	
Talc	6.04	27.44	21.40	Mg3Si4O10(OH)2	
Uraninite	-12.67	4.40	17.06	UO2	

End of simulation.

模拟中的输出（表12）包含了由标题所描绘的几个信息块。首先，是运行所列出的输入，输出，数据块文件的名字。其次，在标题或数据块中碰到的所有关键字都列在标题“Reading data base”下，后面，输入数据在标题“Reading input data for simulation 1”下进行重复输出，不包括注释和空行。这个模拟包含了所有输入数据以及包括END关键字。

在这个模拟之内，TITLE关键字后面所碰到的任何的都将打印在后面。这个标题后面跟的是名字，“Beginning of initial solution calculations”，在它的后面是海水物种形成的结果。浓度数据，转化成在子标题“Solution composition”下所给定的重量摩尔数。对初始溶液计算而言，溶液中的摩尔数目在数字上等于它的重量摩尔数，这是因为假定的是1kg的水。标识符-water是用来定义溶液中不同质量的水。在多组反应模拟期间，水的质量可发生变化，水相中的摩尔数不会准确地等于组分的重量摩尔数。注意，产生分压力系数为-0.7的溶解氧的重量摩尔数已被计算，并且在输出中会加以解释。

在子标题“Description of solution”之后，在输出的第一个数据块中所列出的属性等于它们的输入值，其中一些被加以计算。在这个例子中，pH，pe和温度都等于它们的数

入值。离子强度，总碳（碱度是输入数据），总无机碳（“Total CO₂”），电子平衡，和百分误差在模拟中被加以计算。

在子标题“Redox couples”下面，数据可用时打印的是氧化还原电对的 p_e 和 E_h ，在这种情况下，为铵/硝酸盐，以及水/溶解氧。

在子标题“Distribution of species”下面，列出的是每种元素所有离子和元素化合价态的重量摩尔数，活度和活度系数。它的顺序是根据元素的字母顺序或是在每种元素或是元素化合价态下的递减情况列出的。除了每种元素的名字或是元素的化合价态，总摩尔数也是给定的。

最后，在子标题“Saturation indices”下，所给定分析数据的矿物的饱和指数的列出是在输出的末尾部分以相的名字按字母顺序列出的。饱和指数是在标有“”的栏中给出的，跟在后面的是的一栏是离子活度积的对数（“log IAP”）和溶解常数的对数（“log K_T ”）。每种相的化学分子式都在右边栏中打出。注意例如，没有包括产生铝的矿物，这是因为铝不包括于分析数据中。同样也注意，四方硫铁矿（FeS）和其它的硫化矿物也没有包括在输出中，这是因为没有指定（S-2）的分析数据。如因碰到了S[代替S（6）]或S（-2）的浓度，那么这个S（-2）的浓度将会被加以计算，四方硫铁矿和其他硫化矿物也将会被加以计算。

例 2——相的平衡

这个例子定义了最稳定相，石膏或是无水石膏的在一组变化温度中的可溶性。输入数据库的设置列在表 13 中。仅 pH 和温度被用来定义纯水溶液。缺省的单位是 millimolal，但没有指定浓度。缺省状态下，pe 为 4.0，缺省的氧化还原计算是使用 pe，和水的密度为 1.0（这是没有必要的是因为没有浓度为“每升”）。在多组反应期间，所有允许与指定的饱和指数反应的相都列在 EQUILIBRIUM_PHASES 中，这取决于在开始时它们的存在与否。输入数据包含相的名字（通过数据库或是输入文件中前面所定义的 PHASES 输入）、指定的饱和指数和以摩尔数表示的当前状态相的数量。如果一种相在当前没有初始化，那在纯相集合中它给定的是 0.0 mol。在这个例子中，石膏和无水石膏允许反应来达到平衡（饱和指数等于 0.0），初始相的集合具有的每种矿物都为 1mol。每一种矿物或是反应达到平衡或是在集合是消耗光。在大多数的情况下，1mol 的单种相对反应平衡而言是足够的。

表13--例2输入数据的设置

```
TITLE Example 2. --Temperature dependence of solubility
                                of gypsum and anhydrite
SOLUTION 1 Pure water
      pH      7.0
      temp    25.0
EQUILIBRIUM_PHASES 1
      Gypsum      0.0      1.0
      Anhydrite   0.0      1.0
REACTION_TEMPERATURE 1
      25.0 75.0 in 51 steps
SELECTED_OUTPUT
      file  ex2.sel
      si    anhydrite  gypsum
END
```

在 REACTION_TEMPERATURE 数据块中，所指定的设置温度为 51。温度的每一度都会指定相的输入数据，这开始于 25oC，结束于 75oC，在可能的情况下或是至到两种相都完全的溶解，通过 EQUILIBRIUM_PHASES 定义的相（石膏和无水石膏）将会反应达到平衡。最后在每一次计算之后，SELECTED_OUTPUT 被用来打印石膏和无水石膏的饱和指数到文件 ex2. sel 中。然后这个文件被用来生成图 5。

初始溶液计算和最初的多组反应步的结果是列在表 14 中。纯水中离子的分布列于标题“初始溶液开始”下。在 25oC 下，与所给定石膏和无水石膏数量达到平衡的体系是最初的多组反应步，这是列于标题“多组反应计算开始”之后。紧接的这个标题的是所确定的多组反应步，这跟在计算中确定关键字数据的列表之后。在这个例子中，在计算时所应用的是反应组分保存为序号 1，纯相集合保存为序号 1，反应温度保存为序号 1。概念上，溶液和纯

相在离合器中是放在一起的，所调整的温度为 25oC，且允许其反应来达到体系的平衡。

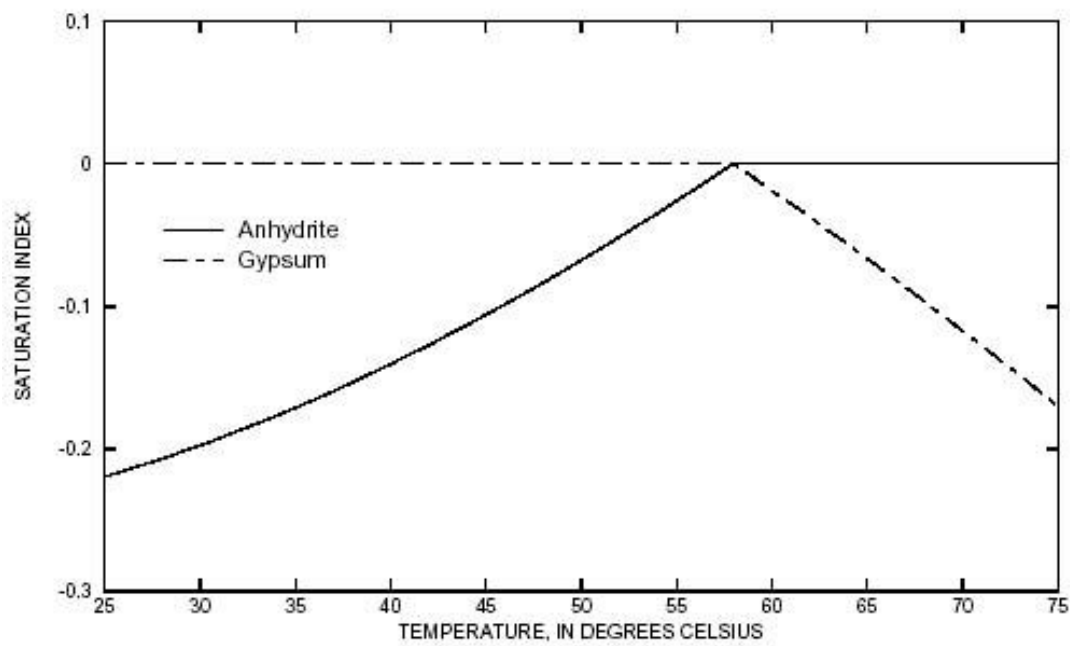


图 5—溶液中石膏和硬石膏的饱和指数在 25 到 75℃ 的温度范围内，这两种相具有稳定的对称性

在子标题“Phase assemblage”下，所列出的是由 EQUILIBRIUM_PHASES 所定义的每一种相的饱和指数和数量。在最初的多组反应步中，最后相的集合不含有无水石膏，对溶液而言这并没有达到平衡（饱和指数为-0.22），且这 1.985mol 的石膏，也并没有与溶液达到平衡（饱和指数等于 0.0）。所有的无水石膏得以溶解，且大多数的钙和硫酸盐是作为石膏沉淀的。这个“溶液组分”表明了 15.64 mmol/kgw 的钙和硫酸盐留在溶液中，这定义了纯水中石膏的溶解度。然而，在水相中每一成分的摩尔总数为 15.08，这是因为水的质量仅为 0.9645kg（“溶液的定义”）。在形成石膏（CaSO₄·2H₂O）时，水是从溶液中移除。在多组反应计算中，水溶质的质量并不是常数；在溶解和沉淀相中，反应和水的水合可以增加或是降低溶剂水的质量。

所有多组反应步的饱和指数绘于图 5。在每一步中，纯水与相在不同的温度下反应（反应并不累加）。PHREEQC 缺省的数据块表明：在温度低于 57oC 时，石膏是固定相（饱和指数等于 0.0）；在高于这个温度时，无水石膏也计算到固定相之中。

表14—例2的选择性输出

Beginning of initial solution calculations.		
Initial solution 1. Pure water		
-----Solution composition-----		
Elements	Molality	Moles
Pure water		
-----Description of solution-----		

```

pH = 7.000
pe = 4.000
Activity of water = 1.000
Ionic strength = 1.001e-07
Mass of water (kg) = 1.000e+00
Total alkalinity (eq/kg) = 1.082e-10
Total carbon (mol/kg) = 0.000e+00
Total CO2 (mol/kg) = 0.000e+00
Temperature (deg C) = 25.000
Electrical balance (eq) = -1.082e-10
Percent error, 100*(Cat-|An|)/(Cat+|An|) = -0.05
Iterations = 0
Total H = 1.110124e+02
Total O = 5.550622e+01

```

-----Distribution of species-----

Species	Molality	Activity	Log Molality	Log Activity	Log Gamma
OH-	1.002e-07	1.001e-07	-6.999	-6.999	-0.000
H+	1.001e-07	1.000e-07	-7.000	-7.000	-0.000
H2O	5.551e+01	1.000e+00	0.000	0.000	0.000
H(0)	1.416e-25				
H2	7.079e-26	7.079e-26	-25.150	-25.150	0.000
O(0)	0.000e+00				
O2	0.000e+00	0.000e+00	-42.080	-42.080	0.000

-----Saturation indices-----

Phase	SI	log IAP	log KT
H2(g)	-22.00	-22.00	0.00
O2(g)	-39.12	44.00	83.12

Beginning of batch-reaction calculations.

Reaction step 1.

Using solution 1. Pure water
Using pure phase assemblage 1.
Using temperature 1.

-----Phase assemblage-----

Phase	SI	log IAP	log KT	Initial	Moles in assemblage Final	Delta
Anhydrite	-0.22	-4.58	-4.36	1.000e+00		-1.000e+00
Gypsum	0.00	-4.58	-4.58	1.000e+00	1.985e+00	9.849e-01

-----Solution composition-----

Elements	Molality	Moles
Ca	1.564e-02	1.508e-02
S	1.564e-02	1.508e-02

-----Description of solution-----

```

equilibrium
pH = 7.062
pe = 10.691
Charge balance
Adjusted to redox
Activity of water = 1.000
Ionic strength = 4.178e-02
Mass of water (kg) = 9.645e-01
Total alkalinity (eq/kg) = 1.122e-10
Total carbon (mol/kg) = 0.000e+00
Total CO2 (mol/kg) = 0.000e+00
Temperature (deg C) = 25.000
Electrical balance (eq) = -9.766e-11
Percent error, 100*(Cat-|An|)/(Cat+|An|) = -0.00
Iterations = 23
Total H = 1.070728e+02
Total O = 5.359671e+01

```

-----Distribution of species-----

Species	Molality	Activity	Log Molality	Log Activity	Log Gamma
OH-	1.402e-07	1.155e-07	-6.853	-6.937	-0.084
H+	1.006e-07	8.665e-08	-6.997	-7.062	-0.065
H2O	5.551e+01	9.996e-01	-0.000	-0.000	0.000
Ca	1.564e-02				
Ca+2	1.045e-02	5.176e-03	-1.981	-2.286	-0.305
CaSO4	5.191e-03	5.242e-03	-2.285	-2.281	0.004
CaOH+	1.192e-08	9.910e-09	-7.924	-8.004	-0.080
H(0)	4.363e-39				
H2	2.181e-39	2.202e-39	-38.661	-38.657	0.004
O(0)	1.701e-15				
O2	8.504e-16	8.587e-16	-15.070	-15.066	0.004
S(-2)	0.000e+00				
HS-	0.000e+00	0.000e+00	-117.650	-117.734	-0.084
H2S	0.000e+00	0.000e+00	-117.807	-117.803	0.004
S-2	0.000e+00	0.000e+00	-123.278	-123.590	-0.312
S(6)	1.564e-02				
SO4-2	1.045e-02	5.075e-03	-1.981	-2.295	-0.313
CaSO4	5.191e-03	5.242e-03	-2.285	-2.281	0.004
HSO4-	5.141e-08	4.276e-08	-7.289	-7.369	-0.080

-----Saturation indices-----

Phase	SI	log IAP	log KT	
Anhydrite	-0.22	-4.58	-4.36	CaSO4
Gypsum	0.00	-4.58	-4.58	CaSO4:2H2O
H2(g)	-35.51	-35.51	0.00	H2
H2S(g)	-116.81	-158.45	-41.64	H2S
O2(g)	-12.11	71.01	83.12	O2
Sulfur	-87.18	-122.94	-35.76	S

例 3——混合

这个例子证明了 PHREEQC 运行一系列地球化学模拟的能力，在同一运行中，依靠来自于前面模拟的结果，达最后的模拟。这个例子研究了发生海水与含碳地下水混合的区域中发生的变质反应。这个例子分成了五个反应，在表 15 中标为 A 到 E。(A) 在 P_{CO_2} 为 $10^{-2.0}$ atm 下，通过纯水与钙的平衡所定义的含碳地下水。(B) 应用在表 10 中给定的主要离子的数据定义海水。(C) 70%的地下水与 30%的海水的这两种溶液混合到一起。(D) 混合物与钙和白去石达到平衡。最后，(E) 混合物仅与钙达到平衡，这是在白去石沉淀假定可以忽略的情况下，研究其化学演化。

例 3 输入数据的设置

TITLE Example 3, part A.--Calcite equilibrium at $\log P_{CO_2} = -2.0$ and 25C.

SOLUTION 1 Pure water

pH 7.0

temp 25.0

EQUILIBRIUM_PHASES

CO₂(g) -2.0

Calcite 0.0

SAVE solution 1

END

TITLE Example 3, part B.--Definition of seawater.

SOLUTION 2 Seawater

units ppm

pH 8.22

pe 8.451

density 1.023

temp 25.0

Ca 412.3

Mg 1291.8

Na 10768.0

K 399.1

Si 4.28

Cl 19353.0

Alkalinity 141.682 as HCO₃

S(6) 2712.0

END

TITLE Example 3, part C.--Mix 70% ground water, 30% seawater.

MIX 1

1 0.7

2 0.3

SAVE solution 3

END

TITLE Example 3, part D.--Equilibrate mixture with calcite and dolomite.

EQUILIBRIUM_PHASES 1

Calcite 0.0

Dolomite 0.0

USE solution 3

END

A 部分（表 15）的输入包含有在 SOLUTION 输入中纯水的定义，以及在 EQUILIBRIUM_PHASES 输入中纯相组分的定义。在定义这些相时，给定的是每一种相的饱和指数。如果没有遇到其定义，那每一种相中的数量缺省为 10.0mol，对大多数的相而言，这本质上，这可以是无限制的供应。多组反应暗中定义的是这样一个平衡，它是在模拟中最初所定义的溶液与在模拟中最初所定义的纯相的集合所达到的平衡。（多组反应显性所定义的是用 USE 关键字来完成的）。SAVE 关键字指导这个程序保存来自最后多组反应步中的多组反应溶液的组分作为其溶液序号 1。这样，当模拟开始时，溶液序号 1 便是纯水。在模拟的多组反应完成后，多组反应溶液-水与钙和 CO₂ 达到平衡—这保存为溶液 1。

B 部分定义了海水的组分，这时是作为序号 2 来保存的。C 部分与地下水相混合，（溶液 1）与海水（溶液 2）在封闭体系中计算，这不是指定的。这个关键字是用来定义混合中每一种溶液所混合的部分（大概的混合体积）。SAVE 关键字是使这些混合物作为溶液序号 3 来保存。在任何所指定的部分中，MIX 关键字允许混合无限制序号的溶液。这个部分（体积）不需要达到 1.0。如果这个部分是用 7.0 和 3.0 来代替 0.7 和 0.3，那么溶液 1 中每一种元素（包括氢和氧）摩尔数的数目将被 7.0 乘，在溶液 2 中每一种元素摩尔数的数目将被 3.0 乘，元素摩尔数的结果将会加到一起。在混合物中水的质量将可能达到 10kg（来自溶液 1 的为 7.0 及来自溶液 2 的为 3.0），这用来代替若部分分别为 0.7 和 0.3 时的 1kg。在混合物的浓度会与所设定的混合的部分相一致，这是因为，溶液 1 和溶液 2 的相关部分是一样的。然而，在后面的反应中，这将消耗在表 16 中所表明的部分 7.0 和 3.0 的 10 倍的转移物质，这是因为在体系中具有 10 倍的水。

D 部分是与钙和白去石达到平衡。USE 关键字指定了溶液的序号为 3，这是 C 部分的混合物，这个溶液的相将会达到平衡。通过使用“EQUILIBRIUM_PHASES 1”来定义相的集合，那么这个相的集合将代替了前面在 A 部分所定义的集合序号 1。E 部分运行了与 D 部分相似的计算，但使用相集合 2 时，并不把白云石作为一种反应物。

表 16—例 3 的选取结果

[模拟 A 产生了碳酸盐地下水；B 定义了海水；C 执行了没有摩尔转移的混合；D 平衡了方解石和白云石的混合物；E 仅仅平衡了方解石的混合物理学。摩尔转移是与相集合中的摩尔数有关；正数表明了当前相数量的增长，也就是说沉淀；负数表明了当前相数量的降低，也即是溶解。饱和指数：“—”表明了饱和指数的计算是不可行的，这是由于组成元素的一种没有在溶液中。摩尔转移：“—”表明了这种矿物在这种模拟中没有允许的摩尔转移]

模拟	pH	logPCO ₂	饱和指数		摩尔转移		
			方解石	白云石	CO ₂	方解石	白云石
A	7.297	-2.00	0.00	--	-1.976	-1.646	--

B	8.220	-3.38	.76	2.41	--	--	--
C	7.351	-2.23	-.10	.52	--	--	--
D	7.056	-1.98	.00	.00	--	-15.71	7.935
E	7.442	-2.31	.00	.73	--	-.040	--

在表 16 中所列出了例子 3 的选择输出结果。由 A 部分所生成的地下水与钙达到平衡，且具有在输入中所指定的二氧化碳分压的分数为-2.0。在相集合中的 CO2 摩尔数会降低大约为 2.0mmol，这意味着大约有 2.0mmol 溶解到溶液中。同样地，大约有 1.6mmol 的钙会溶解。B 部分定义了海水，它的计算值比大气中的二氧化碳要大一些（-3.38 对比-3.5），与钙将会达到过饱和（饱和指数为 0.76）和白云石为（2.41）。在 B 部分不允许有矿物的转移。C 部分执行的是混合和计算了混合物中离子分布的平衡，同样不允许有矿物的转移。二氧化碳分压的结果为-2.23，钙没有达到饱和，白云石达到了过饱和。这个饱和指数表明的是热力学状态的白云石化作用的发生，也即是钙应该溶解及白云石应当沉淀。D 部分计算了应当发生反应的钙和白云石的数量。为了达到平衡，15.71mmol 的钙应当溶解及 7.935mmol 的白云石应当沉淀。在当前区域环境中，没有观测到白云化作用，即使是热力学稳定相。白云化作用的重要性是由于白云化形成的反应动力学。因此，E 部分模拟了如果白云石不沉淀时将会发生的反应。如果白云石没有沉淀，对混合比率而言，将仅是一小部分数量的钙会溶解（0.040mmol）。

例 4——蒸发和类似的氧化还原反应

蒸发是伴随着从化学体系中移除水产生的，水能够以三种方法移除：（1）在 REACTION 关键字输入中，水能够指定为具有负反应系数的逆向反应，（2）在 MIX 中，溶液能够与给定负混合部分的纯水相混合，或（3）“H₂O”能够在关键字输入中，指定为可替代的反应，在那种情况下，水是加到或是从水相中移去以取得纯相的即定饱和指数。这个例子应用的是第一种方法；这个数据块是用来模拟大约20包的雨水的浓度，它是通过移除95%的水作用的。结果产生的溶液仅包含有0.05kg的水。在后面的模拟中，这个MIX关键字是用来生成与蒸发溶液具有相同浓度的溶液，但所具有的水的质量大约为1kg。

第一种模拟数据输入的设置（表17）包含有四个关键字：（1）TITLE是指定用来描述包含在输出文件中的模拟，（2）SOLUTION是用来定义来自中部Oklahoma的雨水的组分，（3）REACTION是用来指定从水相中移除去水的质量，以摩尔数表示，和（4）SAVE是用来保存多组反应计算的结果作为溶液序号2。

表 17—例 4 输入数据的设置

```
TITLE Example 4a.--Rain water evaporation
SOLUTION 1 Precipitation from Central Oklahoma
      units      mg/L
      pH          4.5  # estimated
      temp        25.0
      Ca          .384
      Mg          .043
      Na          .141
      K           .036
      Cl          .236
      C           .1      CO2(g)  -3.5
      S(6)        1.3
      N(-3)       .208
      N(5)        .237
REACTION 1
      H2O         -1.0
      52.73 moles
SAVE solution 2
END
```

除非使用了标识符-water，否则，通过输入定义的所有溶液的比例都是准确地具有1kg（大约为55.5mol）的水。这是通过20包雨水来浓缩的溶液，移除大约为52.8mol的水（55.5 x 0.95）是很有必要的。

应用的第二次模拟是溶液中的所有元素的摩尔数都乘以20，这些元素也包括有氢和

氧。这个过程有效地增加了水相中的总质量（或是体积），同时却名持了同样的浓度。为了便于认出，结果来自于MIX模拟的溶液以SAVE关键字保存为溶液3。溶液3与溶液2（前面模拟中产生的）具有相同的浓度，但溶液3所具有的水的质量大约为1kg。

模拟的选择输出结果出现在表18中。在中部的Oklahoma（Parkhurst和他人, 1996），根据土壤水分蒸发蒸腾损失总量过程水的平衡20包雨水的浓度因素是很合理的。PHREEQC假定蒸发和土壤水分蒸发蒸腾损失总量具有相同的效果，且土壤水分蒸发蒸腾损失总量对离子比率是没有影响的。这个假定并没有被证明，因此可能是不正确的。在蒸发作用之后，考虑到钙、白云石和石膏，所模拟溶液的组分仍旧是未达到饱和的。正如所想的一样，当水被反应所移除时，1kg雨水（溶液1）质量的降低大约是溶液2中的0.05g。一般而言，反应之后，所留水的数量是大约不变的，这是因为水可以被消耗或是类似的水解反应、溶液表面物质配合反应和纯相的溶解与沉淀反应所消耗。移除的水对氯化物（ μmol ）的摩尔数目是没有影响的，然而氯化物的浓度（ $\mu\text{mol/kgw}$ ）会增高，这是因为水数量的降低。第二种混合模拟会根据20包雨水的因素，增加水的质量和氯化物的摩尔数。这样，氯化物的摩尔数将会升高，然而氯化物的浓度在混合模拟之前（溶液2）和之后（溶液3）是相同的，这是因为水的质量是按比例升高的。

有关类似氧化还原反应很重要的一点是在这些模拟（表18）的结果中所证明的。多组反应计算（和运移计算）总是会产生每一种氧化还原元素的水相平衡。雨水分析包含有铵和硝酸盐，但并不含有任何的氮。雨水的pe对初始浓度离子种类的分布是没有影响的，这是因为氧化还原元素（C, N, 和S）单个一的氧化还原态是指定的。尽管在热力学平衡中硝酸盐与铵是不共存的，离子形成的计算允许氧化还原态是不均衡的，并且在输入数据中定义的氮的两种氧化还原态浓度是可以接受的，这不管热动力学平衡。在多组反应（蒸发）步中，达到了水相的氧化还原平衡，会引起铵的氧化和氮的减少，而产生溶解氮[在PHREEQC中的概念为 $\text{N}_2(\text{aq})$, 或 $\text{N}(0)$]。最初的多组反应溶液（溶液2）含有氮分布的平衡，这其中有硝酸盐和溶解氮，但没有铵（表18）。在多组反应模拟计算中发生铵的氧化和硝酸盐的减少，这是为了来自在定义雨水组分时固有的氧化还原不均衡时的氧化还原平衡。氮的氧化还原会在模拟中产生，即使REACTION关键字已指定为溶液中没有水分的移除。避免氮氧化还原态完全平衡的唯一方法是定义单一的氧化还原态作为SOLUTION_MASTER_SPECIES和SOLUTION_SPECIES，例如在中通过定义新元素叫“ Amm ”，及根据定义 NH_3 和其他的 $\text{N}(-3)$ （ AmmH_3 , AmmH_4^+ 和其他）。在这种情况下，平衡将会在N离子的种类和所有 Amm 离子之间取得，但没有均衡存在于N和 Amm 离子间。

表 18 例 4 的选择结果

[kg, 千克, μmol , 微摩]

组分阶段	溶液 1 雨水	溶液 2 浓缩 20 倍	溶液 3 乘以因数 20
水的质量, kg	1.000	0.05002	1.000
Cl, μmol	6.657	6.657	133.1

Cl, $\mu\text{ mol/kg}$ 水	6.657	133.1	133.1
硝酸盐[N (5)], $\mu\text{ mol/kg}$ 水	16.9	160.1	160.1
溶解氮[N (0)], $\mu\text{ mol/kg}$ 水	0	475.1	475.1
铵[N (-3)], $\mu\text{ mol/kg}$ 水	14.8	0	0
方解石饱和指数	-9.21	-9.37	-9.37
白云石饱和指数	-19.02	-19.35	-19.35
石膏饱和指数	-5.35	-2.91	-2.91

例 5——不可逆反应

这个例子证明了 PHREEQC 在模拟黄铁矿氧化反应中的不可逆反应的能力。氧气 (O2) 和 NaCl 被不可逆的加到纯水的五种类型中 (0.0, 1.0, 5.0, 10.0, 50.0 mmol); 在不可逆反应中 O2 和 NaCl 的相对比例分别为 1.0 和 0.5。黄铁矿、方解石和针铁矿允许溶解以达到平衡，二氧化碳分压力的取得维持在 10^{-3.5} (大气分压力)。另外，在石膏达到过饱和时，允许沉淀。

表 19—例 5 输入数据的设置

```
TITLE Example 5.--Add oxygen, equilibrate with pyrite, calcite, and goethite.
SOLUTION 1  PURE WATER
    pH      7.0
    temp    25.0
EQUILIBRIUM_PHASES 1
    Pyrite      0.0
    Goethite    0.0
    Calcite     0.0
    CO2(g)     -3.5
    Gypsum      0.0      0.0
REACTION 1
    O2          1.0
    NaCl        0.5
    0.0      0.001  0.005  0.01  0.05
SELECTED_OUTPUT
    file  ex5.sel
    totals  Cl
    si     Gypsum
    equilibrium_phases  pyrite goethite calcite CO2(g) gypsum
END
```

表 20—例 5 的选择结果

[摩尔转移与相集合中的摩尔数有关；正数表明了当前相数量的增长，也即是，沉淀；负数表明了当前相数量的降低，也即是溶解]

反应物的增加 毫摩		pH	pe	摩尔转移，毫摩					石膏 的饱 和指 数
O ₂	NaCl			黄铁矿	针铁矿	方解石	CO ₂ (g)	石膏	
0.0	0.0	8.28	-4.94	-0.000032	0.000011	-0.49	-0.49	0.0	-6.13
1.0	0.5	8.17	-4.29	-.27	.27	-.93	.14	.0	-2.02
5.0	2.5	7.98	-3.97	-1.33	1.33	-2.94	2.40	.0	-1.06
10.0	5.0	7.88	-3.82	-2.67	2.67	-5.56	5.11	0.0	-.65
50.0	25.0	7.72	-3.57	-13.33	13.33	-26.84	26.49	9.00	.0

纯水的定义是在 SOLUTION 输入中进入的（表 19）。纯相组分的定义是以 EQUILIBRIUM_PHASES 输入进行的。在缺省状态下，10mol 的黄铁矿，针铁矿，方解石和二氧化碳在纯相集合中都是存在的；在纯相集合中石膏定义为 0.0mol。如果石膏达到了过饱和，那它将会沉淀；由于在当前没有任何摩尔数，那它将不能溶解。这个 REACTION 数据块定义了被模拟的不可逆反应。在这个例子中，氧（“O2”）氧会以 1.0 的相对系数加入，而 NaCl 则会以 0.5 的相对系数加入。反应步分别定义为 0.0, 0.001, 0.005, 0.01, 和 0.05 mol。反应物能够以化学分子式来定义，正如在这种情况下的（O2）或是以 PHASES 输入中所定相的相的名字。这种来自于缺省数据块文件中名字为“O2(g)”或是“Halite”相能够应用在“O2”或是“NaCl”位置以达到相同的结果。在每一反应步中加到水相中的氧化素的摩尔数等于分子式“O2”（2.0）中的氧的计量系数乘以相对系数（1.0）乘以由反应步（0.0, 0.001, 0.005, 0.01, 或 0.05）定以的反应的摩尔数。加到每一步中氯化物的摩尔数是在分子式“NaCl”（1.0）中的氯化物计量系数乘以引对系数（0.5）乘以反应步的摩尔数。在每一步平衡计算中 SELECTED_OUTPUT 用来打印氯化物的总浓度，石膏的饱和指数，黄铁矿、针铁矿、二氧化碳和石膏的总数量和转移的摩尔数到文件 ex5.sel 中。

例 5 中的结果概括在表 20 中。当没有氧和氯化钠加到体系中时，很小数量的钙和二氧化碳溶解，及痕量的黄铁矿和针铁矿发生反应；由于与黄铁矿达到平衡，故 pH 为 8.28，pe 很低（-4.94），钙是第六次序的大量的未平衡（饱和指数为 6.13）。正如加入氧和氯化钠一样，黄铁矿的氧化和针铁矿是相对不溶解沉淀。这个反应产生了硫酸，降低了 pH 值，pe 有轻度的提升，引起了钙的溶解及二氧化碳的释放。在加入 10 和 50mmol 氧之间的一些点上，钙达到了饱和，且开始沉淀。当已经加入了 50mmol 的氧和 25mmol 的氯化钠时，9.00mmol 的总钙会沉淀出来。

例 6——反应路径的计算

在这个例子中，所研究的是相的沉淀，它是不一致钾长石（微斜钾长石）溶解的结果。在这个例子中考虑设置了有限的相—钾长石、水铝矿、高岭石、云母（白云母）。这种相设置的路径最初是由Helgeson和他人提出的（1969）。在这个例子中，这个相的热力学数据（表21，**PHASES**关键字）是来自于Robie和他人的成果（1978），这个成果与在PHREEQC中问题5的一样（Parkhurst和他人，1980）。

PHREEQC能够用三种方法来解决这个问题：在相图表中，反应路径和相边界的单一交集能够被计算（例子6A），反应路径能够被用来逐一的计算（6B），或是反应路径能够作为动力学过程进行计算（6C）。在第一种方法中，有关反应数量的知识是没有必要知道的，但一定数量的模拟在找到相关相边界交接时是有必要的。在第二种方法中，仅有一种模拟是足够的，但一定数量的反应是必须提前知道的。在第三种方法中，动力学反应速率表达式是用来计算反应路径，运用时间步的大小来调整运算法则，这将通过在必要的时候自动地降低时间间隔仔细地处理相边界的转换。仅是在总时间时达到钾长石平衡点是必要的。在这个例子中证明了所有的这三种方法。PHREEQC暗中含有了完全反应步程序的逻辑性（例如 Helgeson和他人, 1970,Wolery, 1979,Wolery和他人, 1990）。并且，直接计算相边界交互的能力提供了在相图上概括反应路径, 逐步增加反应的选项和自动地寻找固定相的集合允许在相边界之是加入反应路径之间的点，这在计算是是很容易和快速的。对每种相转移而言，PHREEQC之中的动力学方法和Basic编译器能够用来保存和打印所达到的时间和水相的组分。

在概念上，这个例子考虑了如果钾长石植入离合器中，并且允许缓慢反应时，将会发生的反应。当钾长石溶解时，其他的相便开始沉淀。在这个例子中，假定了仅有水铝矿、高岭石或是钾云母能形成，如果这些相达到饱和，那么这些相将会逆向沉淀。正如反应的进程一样，在反应开始重新溶解之时相便沉淀。

表 21—例 6 输入数据的设置

TITLE Example 6A. --React to phase boundaries.

SOLUTION 1 PURE WATER

pH 7.0 charge

temp 25.0

PHASES

Gibbsite

$\text{Al}(\text{OH})_3 + 3 \text{H}^+ = \text{Al}^{+3} + 3 \text{H}_2\text{O}$

log_k 8.049

delta_h -22.792 kcal

Kaolinite

$\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4 + 6 \text{H}^+ = \text{H}_2\text{O} + 2 \text{H}_4\text{SiO}_4 + 2 \text{Al}^{+3}$

log_k 5.708

```

        delta_h      -35.306 kcal
K-mica
        KAl3Si3O10(OH)2 + 10 H+ = 3 Al+3 + 3 H4SiO4 + K+
        log_k        12.970
        delta_h      -59.377 kcal
K-feldspar
        KAlSi3O8 + 4 H2O + 4 H+ = Al+3 + 3 H4SiO4 + K+
        log_k        0.875
        delta_h      -12.467 kcal
SELECTED_OUTPUT
-file          ex6A-B.sel
-activities    K+ H+ H4SiO4
-si            Gibbsite Kaolinite K-mica K-feldspar
-equilibrium    Gibbsite Kaolinite K-mica K-feldspar
END
TITLE Example 6A1.--Find amount of K-feldspar dissolved to
                    reach gibbsite saturation.
USE solution 1
EQUILIBRIUM_PHASES 1
        Gibbsite      0.0      KAlSi3O8      10.0
        Kaolinite     0.0      0.0
        K-mica        0.0      0.0
        K-feldspar    0.0      0.0
END
TITLE Example 6A2.--Find amount of K-feldspar dissolved to
                    reach kaolinite saturation.
USE solution 1
EQUILIBRIUM_PHASES 1
        Gibbsite      0.0      0.0
        Kaolinite     0.0      KAlSi3O8      10.0
        K-mica        0.0      0.0
        K-feldspar    0.0      0.0
END
TITLE Example 6A3.--Find amount of K-feldspar dissolved to
                    reach K-mica saturation.
USE solution 1
EQUILIBRIUM_PHASES 1
        Gibbsite      0.0      0.0
        Kaolinite     0.0      0.0
        K-mica        0.0      KAlSi3O8      10.0
        K-feldspar    0.0      0.0
END
TITLE Example 6A4.--Find amount of K-feldspar dissolved to
                    reach K-feldspar saturation.

```

```

USE solution 1
EQUILIBRIUM_PHASES 1
    Gibbsite      0.0    0.0
    Kaolinite      0.0    0.0
    K-mica         0.0    0.0
    K-feldspar     0.0    KAlSi308    10.0
END
TITLE Example 6A5.--Find point with kaolinite present,
                    but no gibbsite.

USE solution 1
EQUILIBRIUM_PHASES 1
    Gibbsite      0.0    KAlSi308    10.0
    Kaolinite      0.0    1.0
END
TITLE Example 6A6.--Find point with K-mica present,
                    but no kaolinite

USE solution 1
EQUILIBRIUM_PHASES 1
    Kaolinite      0.0    KAlSi308    10.0
    K-mica         0.0    1.0
END
TITLE Example 6B.--Path between phase boundaries.

USE solution 1
EQUILIBRIUM_PHASES 1
    Kaolinite      0.0    0.0

    Gibbsite      0.0    0.0
    K-mica         0.0    0.0
    K-feldspar     0.0    0.0
REACTION 1
    K-feldspar     1.0
    0.04 0.08 0.16 0.32 0.64 1.0 2.0 4.0
    8.0 16.0 32.0 64.0 100 200 umol
END
TITLE Example 6C.--kinetic calculation
SOLUTION 1
    units mol/kgw
    Al             1.e-13
    K              1.e-13
    Si            3.e-13
EQUILIBRIUM_PHASES 1
    Gibbsite      0.0  0.0
    Kaolinite      0.0  0.0
    K-mica         0.0  0.0

```



```

KINETICS 1
K-feldspar
    parms 1.36e-11
    m0 2.16
    m 1.94
    step_divide 1e-6
    steps 1e2 1e3 1e4 1e5 1e6 1e7 1e8
INCREMENTAL_REACTIONS true
RATES
K-feldspar
-start
  10 REM store the initial amount of K-feldspar
  20 IF EXISTS(1) = 0 THEN PUT(M, 1)
  30 REM calculate moles of reaction
  40 SR_kfld = SR("K-feldspar")
  50 moles = PARM(1) * (M/M0)^0.67 * (1 - SR_kfld) * TIME
  60 REM The following is for printout of phase transitions
  80 REM      Start Gibbsite
  90 if ABS(SI("Gibbsite")) > 1e-3 THEN GOTO 150
  100 i = 2
  110 GOSUB 1500
  150 REM      Start Gibbsite -> Kaolinite
  160 if ABS(SI("Kaolinite")) > 1e-3 THEN GOTO 200
  170 i = 3
  180 GOSUB 1500
  200 REM      End Gibbsite -> Kaolinite
  210 if ABS(SI("Kaolinite")) > 1e-3 OR EQUI("Gibbsite") > 0 THEN GOTO 250
  220 i = 4
  230 GOSUB 1500
  250 REM      Start Kaolinite -> K-mica
  260 if ABS(SI("K-mica")) > 1e-3 THEN GOTO 300

  270 i = 5
  280 GOSUB 1500
  300 REM      End Kaolinite -> K-mica
  310 if ABS(SI("K-mica")) > 1e-3 OR EQUI("Kaolinite") > 0 THEN GOTO 350
  320 i = 6
  330 GOSUB 1500
  350 REM      Start K-mica -> K-feldspar
  360 if ABS(SI("K-feldspar")) > 1e-3 THEN GOTO 1000
  370 i = 7
  380 GOSUB 1500
  1000 SAVE moles
  1010 END

```

```

1500 REM subroutine to store data
1510 if GET(i) >= M THEN RETURN
1520     PUT(M, i)
1530     PUT(TOTAL_TIME, i, 1)
1540     PUT(LA("K+")-LA("H+"), i, 2)
1550     PUT(LA("H4SiO4"), i, 3)
1560 RETURN
-end
USER_PRINT
    10 DATA "A: Gibbsite", "B: Gibbsite -> Kaolinite ",
"C: Gibbsite -> Kaolinite ", "D: Kaolinite -> K-mica ", "E: Kaolinite
-> K-mica ", "F: K-mica -> K-feldspar"
    20 PRINT "          Transition          Time    K-feldspar      LA (K/H)
LA(H4SiO4)"
    30 PRINT "                      reacted"
    40 PRINT "                      (moles)"
    50 FOR i = 2 TO 7
    60   READ s$
    70   IF EXISTS(i) THEN PRINT s$, GET(i, 1), GET(1) - GET(i), GET(i, 2), GET(i, 3)
    80 NEXT i
SELECTED_OUTPUT
    file ex6C.sel
    reset false
USER_PUNCH
    heading pH+log[K]  log[H4SiO4]
    10 PUNCH LA("K+")-LA("H+") LA("H4SiO4")
END

```

在**SOLUTION**输入中，输入数据的设置（表21）首先定义了纯水和在**PHASES**输入中首先定义了相的热力学数据。一些矿物是在数据库文件中定义的（*phreeqc.dat*），但是包含在输入数据中，用来设置代替前面所定义的运行周期（数据库文件总没有改变）。

SELECTED_OUTPUT是用来产生在表22中出定的所有数据的文件，这些数据被用来构建图6。指定了钾离子、氢离子和硅酸活度系数的对数；水铝矿、高岭石、钾云母、钾长石的饱和指数在相集合叫的总数量，并且在每一次计算之后，水铝矿、高岭石、钾云母、和钾长石都将写到文件*ex6A-B.sel*中。**SELECTED_OUTPUT**的定义的有效期保留至运行中的所有模拟中，直到新的**SELECTED_OUTPUT**数据块被读入，或是至到在**PRINT**数据块中，用**-selected_output**标识符写到文件中。

表 22—例 6A 的选择输出

[例6A输入设置模拟的参考分类。负摩尔转移标明溶解，正摩尔转移标明沉淀。图形上的点标明的是例6中出现的数据]

模拟	钾长石的	活度对数	摩尔转移，微摩	饱和指数	图形
----	------	------	---------	------	----

	摩尔转移, 微摩	H ⁺	$\frac{K^+}{H^+}$	H ₄ SiO ₄	水 铝 矿	高 岭 石	钾 云 母	水 铝 矿	高 岭 石	钾 云 母	钾 长 石	上的 点
6A1	-0.03	-7.01	-0.57	-7.10	0.00	0.00	0.00	0.0	-3.8	-10.7	-14.7	A
6A2	-2.18	-8.21	2.55	-5.20	1.78	.00	.00	.0	.0	-1.9	-5.9	B
6A3	-20.02	-9.11	4.41	-4.47	.00	9.71	.00	-.7	.0	.0	-2.5	D
6A4	-190.9	-9.39	5.49	-3.55	.00	.00	63.61	-2.0	-.7	.0	.0	F
6A5	-3.02	-8.35	2.83	-5.20	.00	1.24	.00	.0	.0	-1.6	-5.6	C
6A6	-32.68	-9.07	4.41	-4.25	.00	.00	10.78	-.9	.0	.0	-2.1	E

模拟6A1允许钾长石参加反应，直达到与水铝矿的平衡。这是在 **EQUILIBRIUM_PHASES** 输入中所设置的，它是通过指定水铝矿的平衡（饱和指数为0.0）和替代反应以达到其平衡，**KAlSi3O8**（钾长石的分子式）。出现大量的钾长石（10.0mol）可却保取得与水铝矿的平衡。高岭石，钾云母，和钾长石在它们达到饱和之后，可允许其沉淀，但它它们不允许其溶解，这是因为在相集合中，他们所给定的初始摩尔数为0。在这个模拟中所计算的反应的数量是刚好是溶解足够的钾长石以达到与水铝矿的平衡，这也可能包含一种或是几种其他的矿物。没有水铝矿将会溶解或是沉淀；替代反应（）将会在它们本来的位置溶解或是沉淀。模拟6A2-6A4中执行了高岭石，钾云母、和钾长石相同的模拟。在其他的温度或是应用其他的矿物时，它可能是不饱和状态下的即定相，而不管所增加的替代反应的数量，这是因为与其他相而言，这种相是不平衡的。在这种情况下，这种数字化的方法将会找到产生最大饱和指数的可替代反应的数量。

模拟6A1-6A4所选取的结果是出现在表22中，并且在图6中作为点A、B、D和F标出。基于热动力学数据的相的稳定区域是概括在图上，但不在这些模拟中通过这些模拟计算。在点B水铝矿开始形成高岭石，这是会消耗Si反应。这个反应路径必须跟随与一些间接点C边界相关的水铝矿-高岭石相，直到水铝矿被转换，然后这个路径穿过高岭石区域形成D点。相似的，在高岭石-K-云母相边界会形成点E，在那里反应路径开始穿过K云母区域到点F区，模拟6A5和6A6（表21）是这两点的解答。在模拟6A5中，点C的模拟是允许钾长石溶解达到高岭石高岭石在饱和态以及在相集合中出现的点，当水铝矿在饱和状态时，它并不出现在相集合中。同样，模拟6A6解答的是钾云母在饱和态且出现在相集合中的点，当高岭石达到饱和时，但它并不出现在相集合中。在6A5和6A6中，为高岭石和钾云母指定1mol的初始数量是武断的，这个数量仅是与矿物达到平衡是足够的。

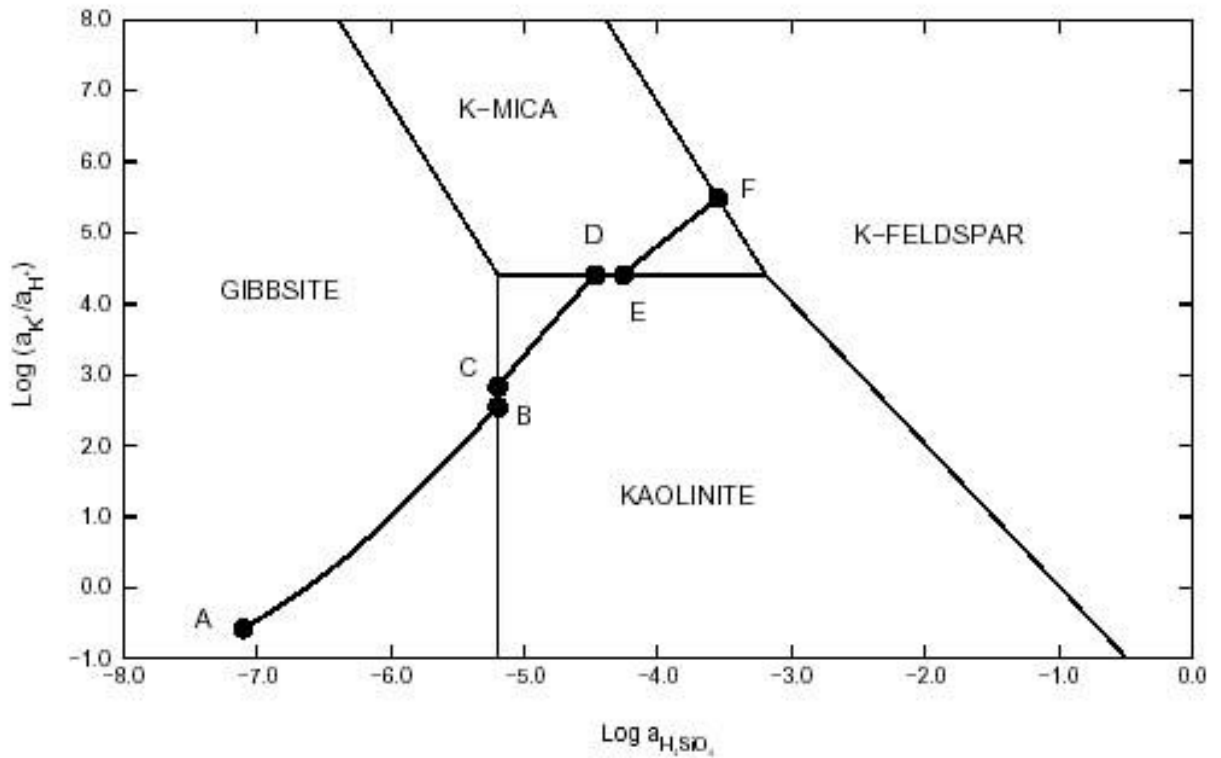


图6—25℃下，纯水中钾长石溶解的相图表（微斜长石）表明了稳定相边界的交叉点（例6A）和穿过稳定区域的反应路径（例6B）。图表的建立用到了来自Robie和他人（1978）所做的水铝矿，高岭石，钾云母（白云母），和微斜长石的热力学数据。

决定反应路径的一种简单方法是增加钾长石的反应，允许在水铝矿，高岭石，钾云母，和钾长石相集合之间，形成于沿路径的每一点形成。在这种方法中唯一难的地方是知道所加反应的适当的数量。在表22中，从点A到点F钾长石的溶解范围从0.03到190.0mmol。在6B部分中（表21）反应增量的对数范围是用来定义路径（固体线），这个路径穿过从它开始在水铝矿的平衡（A点）开始到钾长石的平衡（F点）结束。然而，A点到F点的准确位置不是由B部分中所应用的反应增量的随意设置决定的。通过6B部分中反应路径的计算是划分在图6中相图中，包括设置点的在6A部分从A点到F点。

最后，在动力学方法中，钾长石的动力学分解是遵循不同量时间的变化而决定的，这时，水铝矿、高岭石和钾云母都允许作为动力学反应进程来沉淀或是溶解。**SOLUTION 1**定义为具有一小部分数量的钾长石的溶解（ $1e-13$ moles），那么这种溶液包含有在中 **EQUILIBRIUM_PHASES** 与相相关的所有元素，这虽然对程序的成功运行是不受影响的，但可以减少一些警告信息。在反应速率的积分期间，一个简单的速率分解`速率定律是基于

$$R_{K-feldspar} = k_1 \frac{A}{V} \left(\frac{m}{m_0} \right) \left(1 - \left(\frac{IAP}{K} \right)_{K-feldspar} \right)$$

运移状态的理论所假定的。

这里， $k = 1e-16$ mol/cm²/s。

这个KINETICS数据块是用来输入动力学模拟的指定数据。动力学反应的计量是钾长石的化学分子式；缺省状态下，速率的名字是假定在PHASES数据块中所定义的相，且相的分

子式是作为反应的化学计量来应用的。据假定，在0.1mm立方的古土壤中，含有10%的钾长

石，拥有， $\rho_b / \theta = 6 \text{ g/cm}^3$ 因此， $A/V = 136 / \text{cm}$ 。 $k_1 \frac{A}{V} = 1.36e-11$ 的值是在**KINETICS**

数据块中用**-parms**标识符来输入的（假定1kgw=1升），且能够在数据块中的Basic速率定义中作为“**PARM(1)**”唤起。假定状态下，土壤在一定程度上已完全风化，以及仅有90%的钾长石余下[**-m0** 2.16 and **-m** 1.94，这里**m0**表明的初始质量（1 kg soil x 0.1 = 100 g / 278.3 g/mol = 0.359 mol/kg x 6 kg/L = 2.16 mol/L），**m**为余下的质量（2.16的90%为1.94mol/L）]。在任何时间间隔反应的最大数量是限制在**1e-6mole(-step_divide 1e-6)**。时间步（秒）是以**-steps**标识符来定义的。**INCREMENTAL_REACTIONS true**引起模拟的总时间是所有时间步的总和（1.111111e8秒）；每一次新的时间步都开始于前面时间步的结束。

钾长石分解速率是在**RATES**数据块中以Basic声明的形式定义的。为了证明Basic编译的一些特点，Basic程序同样在相运移时确定和保存一些信息，这在运行结束时通过**USER_PRINT**来打印。确定相运移位置的准确性是通过用户所定义的积分的准确性所决定的。小的公差（**-tol**），大于1的大的**-step_divide**（初始时间间隔将会通过这个数字来分割），以及小于1的**-step_divide**（反应所指定的最大数量）将会产生小一些的时间间隔以及相运移更准确的证明。在这个例子中，**-step_divide**是设置为**1e-6**，这将会限制任何的时间反应的最大数量小于1 micromole。这样，达到相运移的反应的数量应当由1micromole的准确度来确定。然而，在积分反应期间，反应数量需要更小的时间间隔，因此，更多的时间间隔用来完成积分反应，会增加CPU的运行时间。

Basic程序不同部分函数的描述是在表23中。函数**PUT**, **GET**,和**EXISTS**用作操纵静态，和动态存贮的数据。应用在**PUT**声明中的下标确定了唯一的数据资料。**EXISTS**能够用来决定以下标给定的数据是否已被存贮，以及**GET**是用来使用已被存贮的数据。一旦一种数据已用**PUT**被保存，那它存在于后面的运行中，除非它被另外具有相同下标的**PUT**声明所覆盖，包括那些定义在**RATES**, **USER_PRINT**, 和**USER_PUNCH**。在这个例子中，数据是由**RATES** Basic程序所保存，以及**USER_PRINT** Basic程序重新使用这些数据和打印相运移的结论。在时间步的动力学积分期间（对达到所需求的准确性，对许多的时间间隔积分是必要的）程序可运行多次，这个**USER_PRINT**程序的运行是在每一个积分的时间步结束时运行的。

表 23—钾长石溶解动力学和相转移标识的 Basic 程序描述

行号	作用
20	保存钾长石的初始摩尔数（1.94mol）
40-50	在由 TIME 给定的时间间隔内，钾长石溶解速率的积分
90-110	在水铝矿达饱和时，确定当前钾长石的最大量（参加反应的最小数量）
160-180	在高岭石达饱和时，确定当前钾长石的最大量
200-230	在高岭石达饱和，但水铝矿没有达到饱和时，确定当前钾长石的最大量
250-280	钾云母达饱和时，确定当前钾长石的最大量

300-330	在钾云母达饱和，但高岭石没有达到饱和时，确定当前钾长石的最大量
350-380	在钾长石达饱和时，确定当前钾长石的最大量
1000	保存积分反应
1010	Basic程序的结束
1500-1560	保存相转移值的子程序。对序号i而言，如果钾长石的数量比当前保存的值大，保存钾长石的数量，累积时间，由氢离子所划分的钾长石活度比率的对数，和硅酸的活度对数。

表24列出了在例6C中最后时间步结束时所碰到的转移相。对每一种相的转移而言，发生相转转的时间、参加反应的钾长石的总数量，以及在图6中所给出的转移的协调性，尽管在表24中所给定的值是相似的，钾长石的数量和所转换相的相关性能够与表22相比较。正如所期望的一样，达到相转换的近似转移的摩尔数是在表22中列出值的1微摩尔值之内。

表 24—在例 6C 中，由 RATES Basic 程序所确定的相转移和由 USER_PRINT Basic 程序所控制的打印到输出文件中，这个例子模拟了钾长石的动力学溶解。

-----User print-----				
Transition	Time	K-feldspar reacted (moles)	LA (K/H)	LA (H4SiO4)
A: Gibbsite	1100	1.4048e-007	3.5755e-001	-6.3763e+000
B: Gibbsite -> Kaolinite	1.7434e+005	2.2064e-006	2.5609e+000	-5.1950e+000
C: Gibbsite -> Kaolinite	2.3929e+005	3.0284e-006	2.8352e+000	-5.1943e+000
D: Kaolinite -> K-mica	1.5869e+006	2.0070e-005	4.4080e+000	-4.4659e+000
E: Kaolinite -> K-mica	2.5972e+006	3.2791e-005	4.4103e+000	-4.2509e+000
F: K-mica -> K-feldspar	4.7840e+007	1.9072e-004	5.4879e+000	-3.5540e+000

SELECTED_OUTPUT数据块指定了应用于这个模拟中的新的选择输出文件，*ex6C.sel*，并且所有打印到所选取的输出文件都将排除（**-reset**为假）。**USER_PUNCH**数据块促使写到所选取输出文件中的每一行中有两栏，钾离子与氢离子活数系数比率的对数和硅酸活度的对数，在每一时间的反应步已模拟之后（**-steps, KINETICS**数据块），这个数据将会被写入。下面的表表明了写到*ex6C.sel*中的结果。

表 25—在例 6C 中由 USER_PUNCH Basic 程序控制把结果写到报选取输出文件中，这个例子模拟了钾长石的动力学溶解

["\t"标明的是制表符]

```
" pH+log[K]"\t "log[H4SiO4]"\t
-6.0002e+00\t -1.2524e+01\t
-1.8975e+00\t -8.4212e+00\t
-8.5316e-01\t -7.3798e+00\t
3.5755e-01\t -6.3763e+00\t
2.1823e+00\t -5.3818e+00\t
4.1360e+00\t -4.6005e+00\t
```

5.2614e+00\t -3.7187e+00\t

5.4884e+00\t -3.5536e+00\t

例 7——气相计算

这个例子论述了气相在固定压力或固定体积条件下，PHREEQC 模拟与液相均衡时气相成分演化的性能。对于固定压力气相，当气相某成分的偏压力大于气象的指定压力时，将形成气泡。一旦气泡形成，其成分和体积将随着反应程度的变化而变化。对于固定体积气相，水溶液与定体积气体的顶部空间相联系。气相总是存在于顶部，并且压力和组分随反应程度的变化而变化。

气—液反应 可以用 PHREEQC 以三种方法模拟：（1）一种气体用 EQUILIBRIUM_PHASES 数据块可以总是保持固定的偏压力进行反应，（2）多成分定压力气相可以用具有 **-fixed-pressure** 标识符（默认）的 GAS_PHASE 数据块模拟，或（3）定体积多成分气相可用具有 **-fixed-volume** 标识符的 GAS_PHASE 数据块模拟。从概念上讲，无限制容器的气相假定为具有固定的偏压力，就象在大气或非饱和带中一样。无论反应程度进展如何，容器中气体成分的偏压力不变。如果气体成分的容器是有限的，并且气相的压力恒定，就象在河口和湖底的沉积环境中的气泡一样，那么选择定压力气相是很合适的。如果气体成分的容器是有限的，且气相体积占有空间恒定，就象实验中固定得顶部空间一样，那么应选择定体积气相。

在这个例子中，GAS_PHASE 数据块用于模拟在固定压力或固定体积条件下，纯水中有机物得分解，按照分解反应，假定碳、氮、氢和氧按化学方程式 $\text{CH}_2\text{O}(\text{NH}_3)_{0.07}$ 释放。在纯水中没有其它得电子接受器，相关得微生物分解反应是甲烷生成。通过微生物分解释放的碳和氮假定为发生氧化还原反应，并达到气—液均衡。溶液中碳 C(+4) 和 C(-4)（甲烷）由默认的 SOLUTION_MASTER_SPECIES 或 SOLUTION_SPECIES 数据块确定；不确定任何中间的化合态。溶液中氮元素的化合价可能为 +5、+3、0 和 -3。考虑的气体成分为二氧化碳 (CO₂)、甲烷 (CH₄)、氮气 (N₂) 和氨气 (NH₃)。

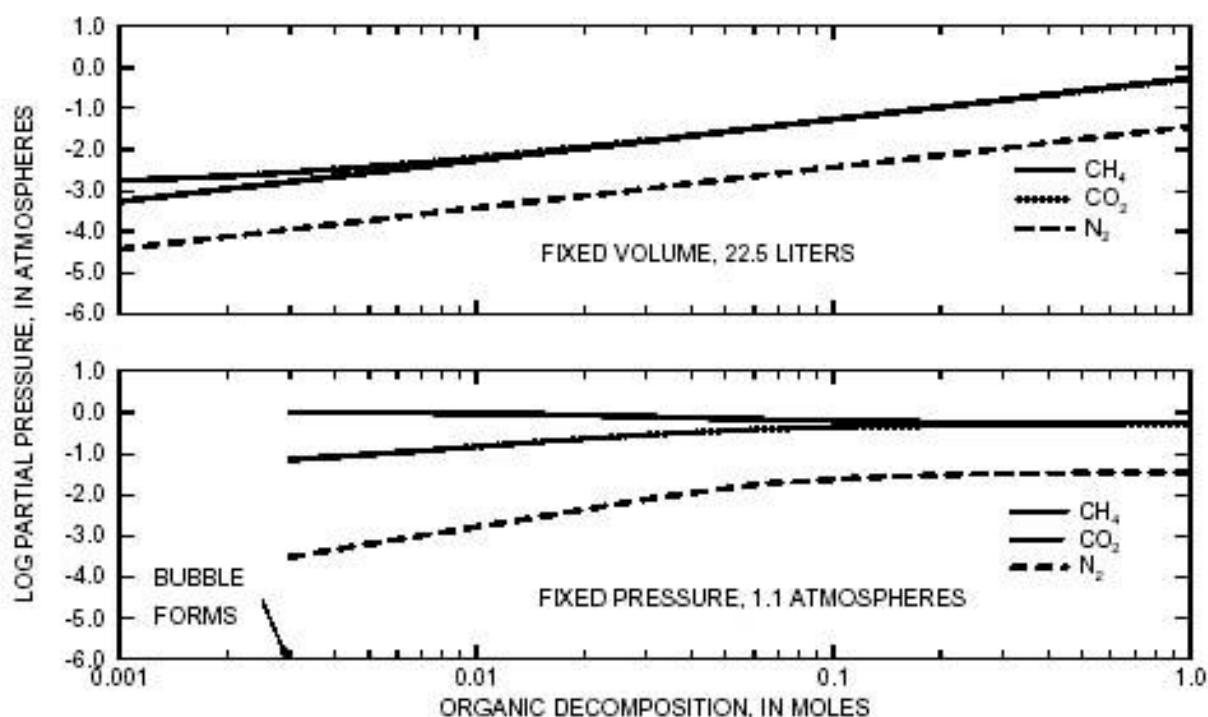


图7—对气相而言的，在定容积和定压力下的纯水中含有组分CH₂O(NH₃)0.07的有机质分解期间气相的组分。[氮气的分压力不少于大气中的10⁻⁷（没有标出）。]

在最初的模拟中，初始水定义为二氧化碳(CO₂)的偏压力为 10^{-1.5} 时与方解石达到均衡。纯水通过使用默认值 (pH = 7, pe = 4, temperature = 25oC) 用 **SOLUTION** 数据块定义；方解石和由 **EQUILIBRIUM_PHASES** 数据块定义；SAVE 用于保存均衡溶液 (表 26)。**SELECTED_OUTPUT** 数据块用于定义每个计算中指定数据写入的文件(ex7.sel)。所有的打印到文件通过标识符 **-reset** 设置 **false** 为来停止。在每个模拟的每个计算中，附加的标识符使得指定的数据项被写到选择的输出文件：**-simulation**，模拟数，**-state**，计算类型（初始溶液、反应、运移和其它）；**-reaction**，每个计算中增加的反应量（如 **REACTION** 数据块所定义）；**-si**，每种矿物或指定的每种气体偏压力的对数；和**-gas**，指定的每种气体成分的摩尔数。

在第二次模拟中，将碳氮比大约为 15:1 的有机物分解反应不可逆地从 1 到 1000mmol 增加到溶液中 (REACTION 关键字)。一个气相中初始不存在的气体成分当偏压力大于 1.1 atm 时可以形成；在气相中只允许有 CO₂、CH₄、N₂ 和 NH₃ (GAS_PHASE 数据块)。在第二次模拟中，使用和第二次模拟同样的初始溶液和反应。气相开始无气体成分存在，但是定义为固定体积 22.5 L，即反应 1.0 mol 有机物之后定压力气相的体积。1.0 mol 有机物反应后，定压力和定体积气相将有同样的压力、体积和成分；在所有其它的反应中，增加压力、体积和成分两个气相将有所不同。

表26—例7输入数据的设置

TITLE Example 7.--Organic decomposition with fixed-pressure and
fixed-volume gas phases

```

SOLUTION 1
EQUILIBRIUM_PHASES 1
    Calcite
    CO2(g) -1.5
SAVE solution 1
SELECTED_OUTPUT
    -reset false
    -file ex7.sel
    -simulation true
    -state true
    -reaction true
    -si CO2(g) CH4(g) N2(g) NH3(g)
    -gases CO2(g) CH4(g) N2(g) NH3(g)
END
# Simulation 2: Decomposition of organic matter, CH2O(NH3).07,
# at fixed pressure of 1.1 atm
USE solution 1
GAS_PHASE 1 Fixed-pressure gas phase
    fixed_pressure
    pressure 1.1
    CO2(g) 0.0
    CH4(g) 0.0
    N2(g) 0.0
    NH3(g) 0.0
REACTION 1
    CH2O(NH3)0.07 1.0
    1. 2. 3. 4. 8. 16. 32 64. 125. 250. 500. 1000. mmol
END
# Simulation 3: Decomposition of organic matter, CH2O(NH3).07,
# at fixed volume of 22.5 L
USE solution 1
USE reaction 1
GAS_PHASE 1 Fixed volume gas phase
    fixed_volume
    volume 22.5
    CO2(g) 0.0
    CH4(g) 0.0
    N2(g) 0.0
    NH3(g) 0.0
END

```

对于定压力气相，约增加 3 mmol 反应时，形成气泡（见图 7）。初始气体成分 CH₄ 占 90%以上，不足 10%，还有很少量的 N₂ 和 NH₃（整个批发应计算中 NH₃ 的偏压力少于 10⁻⁷ atm，并表示在图上）。产生的气体体积范围从 3 mmol 反应时的 1 mL 到 1 mol 反应时的 22.5

L。增加 1 mol 反应后，几乎所有的碳和氮都在气相中。对于定体积气相，在所有的有机物分解过程中都存在气相（见图 7）。

初始气体成分主要是 CO₂ 大量的 CH₄ 以及少量 N₂。当气相成分开始变化时，CO₂ 和 CH₄ 的偏压力变得几乎相等。N₂ 总是比 CO₂ 和 CH₄ 少一个数量级；NH₃ 的偏压力总是很小（图中没有表示）。达到 1 mol 反应时，小于定压力气相的偏压力。如果继续反应超过 1.0 mol，定体积气相的偏压力将继续增加，并将大于保持恒定得定压力气相的偏压力。相反，达到 1.0 mol 反应时，定压力气相的体积小于。如果反应持续超过 1.0 mol 时，定压力气相的将大于定体积气相的体积。

例 8——表面络合作用

PHREEQC 包括三个表面络合模型：(1) 根据默认值，使用没有明确计算扩散层组分的双层模型。(2) 也可选择有明确计算扩散层组分的静电双层模型(-diffuse_layer)。(3) 最后，可能选择使用非静电模型 (-no_edl)。根据下面的修改，在 Dzombak and Morel (1990) 将静电模型归纳为双层模型：(1) 表面层可能有超过两种的键联位置，(2) 不包括表面析出，(3) 根据 Borkovec 和 Westall (1983)，可选择使用电荷势联系公式，它明确计算了扩散层组分 (-diffuse_layer)。非静电模型不考虑表面络合形成中产生的表面电荷的影响，其表面络合的数学处理结果很象没有活度系数项的水溶液络合。下列归纳除来的没有明确计算扩散层组分的例子来自于 Dzombak 和 Morel (1990, 第 8 章)。

在氧化物表面，假定有强和弱两种类型的位置进行水合氧化铁吸附锌的模拟。质子和锌离子两种键型竞争，可用质量作用描述。表面物质的活度大小取决于由表面电荷的变化引起的表面电势。

该例中，描述了在 0.1m 硝酸钠电解液中锌浓度较低(10^{-7} m)和较高(10^{-4} m)时，以 PH 值为函数的水合氧化铁吸附锌的变化。要求三个关键字数据块确定模拟的表面络合数据：**SURFACE_MASTER_SPECIES**，**SURFACE_SPECIES**，和 **SURFACE**。在默认数据块文件中 **SURFACE_MASTER_SPECIES** 数据块用两个键位定义了以名为“Hfo”（水合氧化铁）的化学键。在数据库文件中，化学键的名字由表面物质的名字“Hfo”组成，之后可加上一个下划线合一个小写的化学键名表示，“Hfo_w”和“Hfo_s”分别表示强和弱。只有单个表面物质存在两个或多个化学键时，必须用。下划线符号中，一个化学键位用一个摩尔平衡方程表示，(该例中为 Hfo_w 和 Hfo_s)，表面用单个电荷—电势方程和电荷平衡方程表示(该例中为 Hfo)。这样，每个变面层物质中，每个化学键上的电荷将需要单个电荷—电势方程或电荷平衡方程表示。

表 27—例 8 输入数据的设置

TITLE Example 8.—Sorption of zinc on hydrous
iron oxides.

```
SURFACE_SPECIES
    Hfo_sOH + H+ = Hfo_sOH2+
    log_k 7.18
    Hfo_sOH = Hfo_sO- + H+
    log_k -8.82
    Hfo_sOH + Zn+2 = Hfo_sOZn+ + H+
    log_k 0.66
    Hfo_wOH + H+ = Hfo_wOH2+
    log_k 7.18
    Hfo_wOH = Hfo_wO- + H+
    log_k -8.82
```

```

      Hfo_wOH + Zn+2 = Hfo_wOZn+ + H+
      log_k  -2.32
SURFACE 1
      Hfo_sOH      5e-6      600.      0.09
      Hfo_wOH      2e-4
SOLUTION 1
      units  mmol/kgw
      pH      8.0
      Zn      0.0001
      Na      100.      charge
      N(5)     100.
SOLUTION 2
      units  mmol/kgw
      pH      8.0
      Zn      0.1
      Na      100.      charge
      N(5)     100.
USE solution none
#
#  Model definitions
#
PHASES
      Fix_H+
      H+ = H+
      log_k  0.0
END
#
#  Zn = 1e-7
#
SELECTED_OUTPUT
      file ex8.sel
      molalities      Zn+2      Hfo_wOZn+      Hfo_sOZn+
USE solution 1
USE surface 1
EQUILIBRIUM_PHASES 1
      Fix_H+  -5.0  NaOH  10.0
END
USE solution 1
USE surface 1
EQUILIBRIUM_PHASES 1
      Fix_H+  -5.25  NaOH  10.0
END
USE solution 1
USE surface 1

```

```

EQUILIBRIUM_PHASES 1
    Fix_H+   -5.5  NaOH   10.0
END
USE solution 1
USE surface 1
EQUILIBRIUM_PHASES 1
    Fix_H+   -5.75 NaOH   10.0
END
USE solution 1
USE surface 1
EQUILIBRIUM_PHASES 1
    Fix_H+   -6.0  NaOH   10.0
END
USE solution 1
USE surface 1
EQUILIBRIUM_PHASES 1
    Fix_H+   -6.25 NaOH   10.0
END
USE solution 1
USE surface 1
EQUILIBRIUM_PHASES 1
    Fix_H+   -6.5  NaOH   10.0
END
USE solution 1
USE surface 1
EQUILIBRIUM_PHASES 1
    Fix_H+   -6.75 NaOH   10.0
END
USE solution 1
USE surface 1
EQUILIBRIUM_PHASES 1
    Fix_H+   -7.0  NaOH   10.0
END
USE solution 1
USE surface 1
EQUILIBRIUM_PHASES 1
    Fix_H+   -7.25 NaOH   10.0
END
USE solution 1
USE surface 1
EQUILIBRIUM_PHASES 1
    Fix_H+   -7.5  NaOH   10.0
END
USE solution 1

```

```

USE surface 1
EQUILIBRIUM_PHASES 1
    Fix_H+   -7.75  NaOH    10.0
END
USE solution 1
USE surface 1
EQUILIBRIUM_PHASES 1
    Fix_H+   -8.0   NaOH    10.0
END
#
# Zn = 1e-4
#
USE solution 2
USE surface 1
EQUILIBRIUM_PHASES 1
    Fix_H+   -5.0   NaOH    10.0
END
USE solution 2
USE surface 1
EQUILIBRIUM_PHASES 1
    Fix_H+   -5.25  NaOH    10.0
END
USE solution 2
USE surface 1
EQUILIBRIUM_PHASES 1
    Fix_H+   -5.5   NaOH    10.0
END
USE solution 2
USE surface 1
EQUILIBRIUM_PHASES 1
    Fix_H+   -5.75  NaOH    10.0
END
USE solution 2
USE surface 1
EQUILIBRIUM_PHASES 1
    Fix_H+   -6.0   NaOH    10.0
END
USE solution 2
USE surface 1
EQUILIBRIUM_PHASES 1
    Fix_H+   -6.25  NaOH    10.0
END
USE solution 2
USE surface 1

```

```

EQUILIBRIUM_PHASES 2
    Fix_H+   -6.5  NaOH   10.0
END
USE solution 2
USE surface 1
EQUILIBRIUM_PHASES 1
    Fix_H+   -6.75 NaOH   10.0
END
USE solution 2
USE surface 1
EQUILIBRIUM_PHASES 1
    Fix_H+   -7.0  NaOH   10.0
END
USE solution 2
USE surface 1
EQUILIBRIUM_PHASES 1
    Fix_H+   -7.25 NaOH   10.0
END
USE solution 2
USE surface 1
EQUILIBRIUM_PHASES 1
    Fix_H+   -7.5  NaOH   10.0
END
USE solution 2
USE surface 1
EQUILIBRIUM_PHASES 1
    Fix_H+   -7.75 NaOH   10.0
END
USE solution 2
USE surface 1
EQUILIBRIUM_PHASES 1
    Fix_H+   -8.0  NaOH   10.0
END

```

PHREEQC 中, Dzombak 和 Morel (1990) 总结的表面络合反应在默认数据库文件中由 SURFACE_SPECIES 数据块确定。但是, 在 Dzombak and Morel (1990, 第 8 章) 例中, 使用的固有稳定常数与它们的和不同, 因此, 在输入文件中由 SURFACE_SPECIES 数据块 (表 27) 专门确定。Dzombak 和 Morel (1990, p. 259) 中的质量作用方程在输入数据组中 (表 27) 给出。其中活度系数或不包括在质量作用方程中; 程序本身包括电势项在内。

表面层集合的组分和其它特征由 SURFACE 数据块确定。具有多个结合位置的多表面层组分可能也在这个数据块内确定。对于每个表面, 位置每种类型的摩尔数、表面层的初始成分和表面积必须确定。表面层的组分随着反应程度的变化而变化。结合位置和表面积的数量可能保持不变, 如果表面层与一个均衡相或热动力反应有关, 则可能变化。在这个例子中,

确定了一个表面层(Hfo) 和两个结合位置(Hfo_w and Hfo_s) , 并且结合位置和了表面积的数量是固定不变的。强键 Hfo_s 5×10^{-6} , 弱键 Hfo_w 的摩尔数是 2×10^{-4} 。最初, 所有的表面位置是不带电的, 以质子形式存在。整个表面 Hfo 的表面积必须用两个数确定, 即表面物质的质量比表面 the area per mass (该例中为 600 m²/g)和表面物质的总质量 (该例中为 0.09 g)。习惯上用这两个数来确定表面积, 但是, 在这个模型中用这两个数的积来定义表面积; 不分别使用单个数。 一个表面的任何键位的表面积可能由这个数来输入; 在该例中, 表面积用 Hfo_s 来输入。

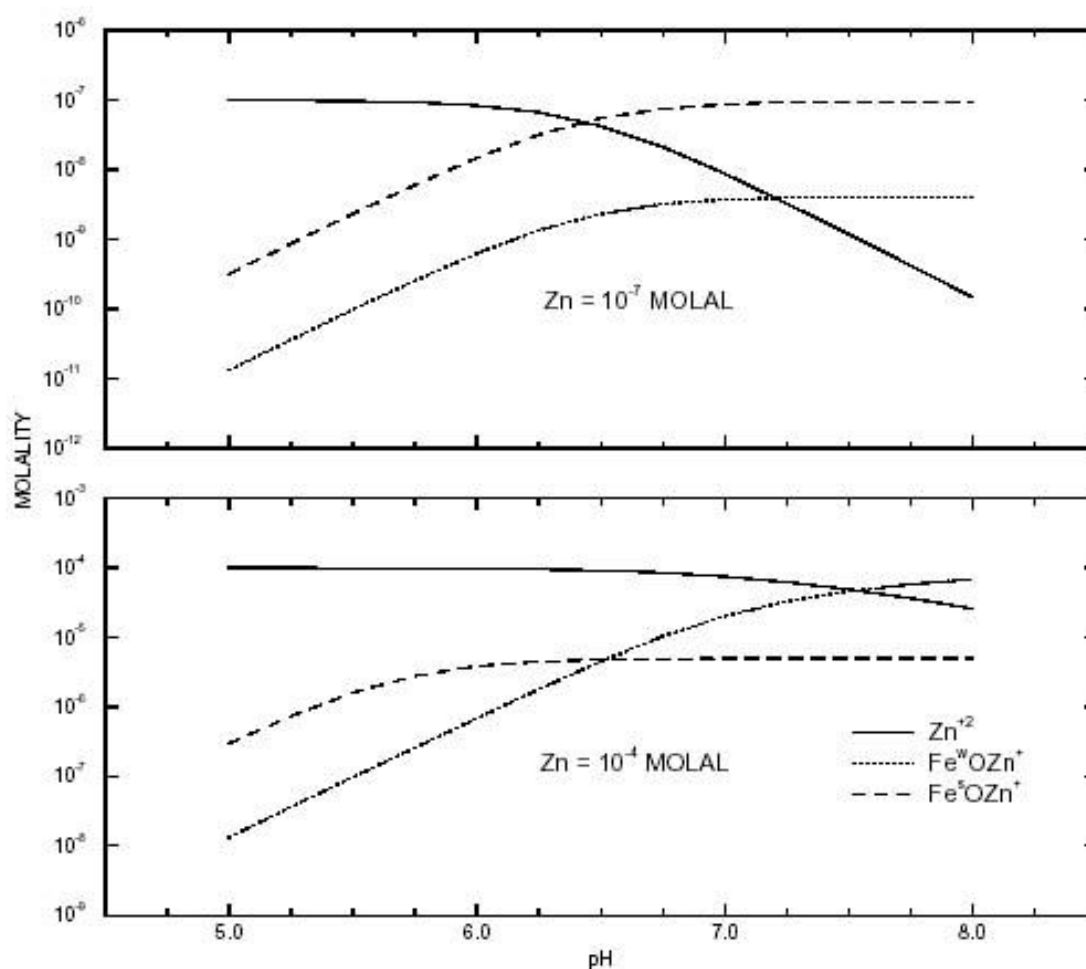


Figure 8—总锌浓度为 10^{-7} 和 10^{-4} 克分子浓度水合氧化铁的强合弱表面位置作为PH值的函数时, 氧化锌在液相中的分布。

为了确定模拟的初始条件, 用不同浓度的氧化锌来确定两个硝酸钠溶液(SOLUTION 1 和 2 数据块)。用 PHASES 数据块来确定假相 “Fix_H+”。这个相不是真实的, 但在每个批反应计算中都使用, 以调整 PH 值到固定值。最后, “USE surface none” 行在最初的模拟中自行消除了定义的用批反应计算。默认情况下。如果在模拟中定义了一个 SOLUTION 和 SURFACE 数据块, 那么在模拟中定义的第一个溶液 (在该例中为 SOLUTION 1)和在模拟中定义的第一个表面结合起来 (可能和其它集合以及一个气相) 允许平衡。对于批反应计算, 具有 “solution none” 的 USE 关键字从系统中排除溶液。而且不执行批反应计算。(无论在何时在模拟中定义了一种溶液或混合物, 即暗含确定了一个批反应, 并且在同一个模拟中确定了

任意一个关键字数据块 EXCHANGE, EQUILIBRIUM_PHASES, GAS_PHASE, KINETICS, REACTION, REACTION_TEMPERATURE, SOLID_SOLUTIONS, 或 SURFACE)。

对于 PH 值为 5 到 8 时, 输入数据集中与剩余的溶液具有溶液 1 或 2 的表面集合平衡。在单一的模拟中, 可能用 REACTION 数据块增加不同量的 NaOH 到一种溶液中, 但是反应增量不能产生均匀间隔的 PH 值, 并且增量的大小预先不知。在这个例子中, 采取不同的方法产生在要求的 NaOH 量时均匀间隔的 PH 值, 但是需要许多模拟来达到预期的 PH 值。在具有变化饱和指数的 EQUILIBRIUM_PHASES 数据块中, 每额模拟用相 “Fix_H+” 调节 PH 值。在每个模拟中增加或排除反应 NaOH 以达到指定的饱和指数, 根据反应的定义, “Fix_H+” 数值上等于氢活度的对数或负的 PH 值。注意, 尽管在所有的这些模拟中, 可以达到预期的 PH 值, 但太小的 PH 值将使得程序出错, 因为即使除去溶液中所有的钠, 也不能达到如此低的 PH 值。

模拟的结果表示在图 8 中, 并与 Dzombak 和 Morel (1990, 图 8.9) 中结果一致。PH 值较高时比较低时对锌的吸附更强烈。另外, 锌浓度较低时, 在整个 PH 值范围内, 强健对锌的吸附均可大于弱键, 且 PH 值较高时, 大部分留在强健处。锌的浓度较大, 且仅在 PH 值较低时, 强健站主导地位。因为在 PH 值较高时, 所有的强健都被填充, PH 值较高, 且锌的浓度较大时, 大部分锌被吸更多的弱键位。

例子 9—— 溶解铁离子与氧的动力学氧化反应

动力学速率表达式的定义完全可以以一种一般的方式来定在，在PHREEQC中是在**RATES**数据块中应用Basic声明。速率表达式可以在**KINETICS**数据块中应用在多组反应或是运移反应中。对运移反应而言(**ADVECTION**或**TRANSPORT**)，在关键字**KINETICS(KINETICS *m-n*)**之后，动力学反应能够以数字范围的形式区域来定义。速率表达式是内含第四次序和第五次序的Runge-Kutta-Fehlberg算法的综合。在动力学计算被初始化之前和当动力学反应增量被增加时，平衡才被计算。平衡的计算包括溶液中离子的种类、各种交换物质、平衡相、固体溶液、溶液物质表面的集合，和以及已经定义的气相。应执行检查以确保在第四次序和第五次序经过一段时间间隔的速率评估差异不变化这是为不超过用户所定义的误差。如果这个误差并不满以，那么对时间的积分会自动地以更小的时间间隔来开始。

在固体相和水相之间的动力学反应能够不修改任何的数据库文件进行计算。PHREEQC也能够计算正常情况下认为是在平衡相下的水中离子的动力学反应，但这需要数据库来重新定义。动力学反应的水中的离子用**SOLUTION_MASTER_SPECIES**来作为独立的元素进行定义是必要的。这个例子证明了一种元素（铁）的两种化合价的状态，以及表明如何在水中用PHREEQC来计算Fe²⁺到Fe³⁺的动力学氧化还原反应。

由(Singer and Stumm, 1970)给定的在水中的Fe²⁺被氧化的氧化还原反应的速率是：

$$\frac{dm_{Fe^{2+}}}{dt} = -(2.91e-9 + 1.33e12a_{OH}^2 P_{O_2})m_{Fe^{2+}}$$

这里t是时间，以秒表示，*a_{OH}*-是氢氧离子的活度，是溶液中的*m_{Fe2+}*总摩尔数，是氧气的分压力（atm）。

铁离子完全氧化还原反应时间是当pH值高于7.0时在溶液中通入二氧化碳的时间问题。然而，Fe³⁺形式溶解OH⁻的配合物，它同样也作为铁离子的氢氧化合物来沉淀，因此，在氧化还原反应期间，pH会降低。因为氧化还原速率对OH⁻的活度具有二次独立性，那么，这个速率随着pH的降低而迅速的变小。这个速率等式在非缓冲溶液中是高度非线性的，且一定需要以数字来综合。这个例子模拟了反应容器中具有10mmolNaCl/kgw和0.1mmolFeCl₂/kgw的溶液，其中pH=7.0，通过其中的空气是缓缓流入的；在溶液组分随时时间的变化是计算得来的。

这个计算需要分开Fe(2) 和Fe(3)离子之间平衡。有两种新的“元素”定义在**SOLUTION_MASTER_SPECIES**中— “Fe_{di}”，这与Fe(2)相关；和“Fe_{tri}”，这与Fe(3)相关。这些元素的主要离子是被定义为Fe_{di}+2和Fe_{tri}+3，以及所有溶液中的离子、相、交换的离子和溶液表面的离子一定要使用这些新的元素的主要的离子来重新打印。一些转换是列在表28中，这给出了这个例子的部分输入文件。

表28—— 例9部分输入数据的设置

TITLE Example 9.--Kinetically controlled oxidation of ferrous
iron. Decoupled valence states of iron.

SOLUTION_MASTER_SPECIES

Fe_di	Fe_di+2	0.0	Fe_di	55.847
Fe_tri	Fe_tri+3	0.0	Fe_tri	55.847

SOLUTION_SPECIES

Fe_di+2 = Fe_di+2

log_k 0.0

Fe_tri+3 = Fe_tri+3

log_k 0.0

#

Fe+2 species

#

Fe_di+2 + H2O = Fe_diOH+ + H+

log_k -9.5

delta_h 13.20 kcal

#

#... and also other Fe+2 species

#

Fe_di+2 + Cl- = Fe_diCl+

log_k 0.14

Fe_di+2 + CO3-2 = Fe_diCO3

log_k 4.38

Fe_di+2 + HCO3- = Fe_diHCO3+

log_k 2.0

Fe_di+2 + SO4-2 = Fe_diSO4

log_k 2.25

delta_h 3.230 kcal

Fe_di+2 + HS04- = Fe_diHS04+

log_k 1.08

Fe_di+2 + 2HS- = Fe_di(HS)2

log_k 8.95

Fe_di+2 + 3HS- = Fe_di(HS)3-

log_k 10.987

Fe_di+2 + HPO4-2 = Fe_diHPO4

```

log_k    3.6
Fe_di+2 + H2PO4- = Fe_diH2PO4+
log_k    2.7
Fe_di+2 + F- = Fe_diF+
log_k    1.0
#
# Fe+3 species
#
Fe_tri+3 + H2O = Fe_triOH+2 + H+
log_k    -2.19
delta_h 10.4    kcal
#
#... and also other Fe+3 species
#
Fe_tri+3 + 2 H2O = Fe_tri(OH)2+ + 2 H+
log_k    -5.67
delta_h 17.1    kcal
Fe_tri+3 + 3 H2O = Fe_tri(OH)3 + 3 H+
log_k    -12.56
delta_h 24.8    kcal
Fe_tri+3 + 4 H2O = Fe_tri(OH)4- + 4 H+
log_k    -21.6
delta_h 31.9    kcal
2 Fe_tri+3 + 2 H2O = Fe_tri2(OH)2+4 + 2 H+
log_k    -2.95
delta_h 13.5    kcal
3 Fe_tri+3 + 4 H2O = Fe_tri3(OH)4+5 + 4 H+
log_k    -6.3
delta_h 14.3    kcal
Fe_tri+3 + Cl- = Fe_triCl+2
log_k    1.48
delta_h 5.6     kcal
Fe_tri+3 + 2 Cl- = Fe_triCl2+
log_k    2.13
Fe_tri+3 + 3 Cl- = Fe_triCl3

```

```

log_k    1.13
Fe_tri+3 + S04-2 = Fe_triS04+
log_k    4.04
delta_h  3.91    kcal
Fe_tri+3 + HS04- = Fe_triHS04+2
log_k    2.48
Fe_tri+3 + 2 S04-2 = Fe_tri(S04)2-
log_k    5.38
delta_h  4.60    kcal
Fe_tri+3 + HP04-2 = Fe_triHP04+
log_k    5.43
delta_h  5.76    kcal
Fe_tri+3 + H2P04- = Fe_triH2P04+2
log_k    5.43
Fe_tri+3 + F- = Fe_triF+2
log_k    6.2
delta_h  2.7     kcal
Fe_tri+3 + 2 F- = Fe_triF2+
log_k    10.8
delta_h  4.8     kcal
Fe_tri+3 + 3 F- = Fe_triF3
log_k    14.0
delta_h  5.4     kcal
PHASES
Goethite
Fe_tri00H + 3 H+ = Fe_tri+3 + 2 H2O
log_k    -1.0
END
SOLUTION 1
pH    7.0
pe    10.0    02(g) -0.67
Fe_di  0.1
Na    10.
Cl    10.    charge
EQUILIBRIUM_PHASES 1

```

```

O2(g) -0.67

RATES
Fe_di_ox
-start
10 Fe_di = TOT("Fe_di")
20 if (Fe_di <= 0) then goto 200
30 p_o2 = 10^(SI("O2(g)"))
40 moles = (2.91e-9 + 1.33e12 * (ACT("OH-"))^2 * p_o2) * Fe_di * TIME
200 SAVE moles
-end
KINETICS 1
Fe_di_ox
-formula Fe_di -1.0 Fe_tri 1.0
-steps 100 400 3100 10800 21600 5.04e4 8.64e4 1.728e5 1.728e5 1.728e5
1.728e5
INCREMENTAL_REACTIONS true
SELECTED_OUTPUT
-file ex9.sel
-reset false
USER_PUNCH
-headings Days Fe(2) Fe(3) pH si_goethite
10 PUNCH SIM_TIME/3600/24 TOT("Fe_di")*1e6, TOT("Fe_tri")*1e6, -LA("H+"),
SI("Goethite")
END

```

这个 **SOLUTION** 数据块定义了具有 0.1mmol/kgw 铁离子 (Fe-di) 的氯化钠溶液，以及它与大气中的氧达到平衡。这个 **EQUILIBRIUM_PHASES** 相数据块指定了所有的多组反应也将与大气中的氧达到平衡；这样，对于铁离子的氧化而言保持了充足的氧供应。

在 **RATES** 数据块中，速率表达式指定的名字为“Fe_di_ox”，及根据等式 159 来定义。注意应用特定的 Basic 函数“TOT”来取得铁离子 (line 10) 的总浓度 (molality)， “SI”是得到其饱和指数，或，在气体情况下，气体分压力的对数 (氧，line 30)，和 “ACT”是取得 OH- (line 40) 的活度。Line 40 定义了反应的摩尔数。注意，变量 moles 的计算是通过速率乘以当前的时间间隔 (TIME)，及速率的定义是以 SAVE 声明来结束的，SAVE 和 TIME 声明一定要包含于速率的定义中；它们指定了经过时间间隔 (sub-) 的反应摩尔数。

在KINETICS数据块中，名为的速率表达式被调用和其参数被定义。在KINETICS数据块中，速率的名字等于定义在PHASES下的矿物的名字，矿物的计量将会应用在反应中。然而，没有矿物与这个例子中速率的名字相关，及标识符- **formula**一定用来指定反应计量，这个反应涉及到溶液中的Fe_{di}[等于Fe(2)]的损失，这正如计量系数为-1.0所表明的一样。在溶液中损失平衡的取得是通过计量系数为1.0的Fe_{tri}[等于Fe(3)]。注意方程式所包含的元素即为体系中质量的变化。这样，这个例子整个的动力学反应是 $Fe_{2+} + H^{++} + 0.25O_2 = Fe_{3+} + 0.5H_2O$ ，但是形成水的反应的质子和氧并不改变体系中总的氢和氧的质量。氢和氧因此并不包含于其分子式中。在这个例子中，氧是通过与大气中的O₂ (g) 相平衡来补充的，转移1摩尔的氧发生于来自于EQUILIBRIUM_PHASES中O₂ (g) 相到溶液中。在接近于氧的体系中，溶解氧将会部分地被消耗。

KINETICS数据块-steps标识符给予的是动力学反应必须被积分的时间步。当INCREMENTAL_REACTIONS true被用到时，每一次时间步将会增加到所模拟的总的时间内及来自于前面时间步的结果将会作为当前时间步的起点来使用。

数据块指定了所选取的输出文件的名称并且消除了所有打印到文件中的缺省的打印值（- reset为假）。在这个例子中所选取输出文件的唯一输出结果是定义在USER_PUNCH数据块中。在所用到的Basic程序指定了在每一次动力学反应之后的接着的打印结果（-steps定义了11动力学时间步）：模拟的时间累积是以天表示；总铁和铁离子以μ mol/kgw表示；及pH；和针铁矿的饱和指数。

当运行输入文件时，在积分期间将会产生两个警告信息，如果积分时间间隔太大，动力学反应增量将会产生负的溶液浓度的初始估计是可能的。当发生这种情况时，这个程序会打印出警告信息，降低其时间步的大小，和重新开始积分。这些信息是警告信息，不是错误，这个程序能够顺利地完成任务。通过减低初始时间间隔来减少这些警告信息是可能的。如果标识符-step_divide 应用为 100 (KINETICS)，这表示为把初始（整个）时间步为 100 平均，将不会打印警告信息。否则，如果标识符-step_divide 应用为 1e-7，那将不打印其警告信息，这将引起反应增量小于 1e-7mol。前一种方法，-step_divide 100 通常是更可取的，因为，尽管初始反应增量编译起来是很小的，后面在其积分中大的反应增量是可能的。应用-step_divide 1e-7 会致使反应增量在整个积分期间留在更小的范围上，运行时间大约比使用-step_divide 长 5 倍，如果根本没有使用时，运行时间大约为其 10 倍。

图 9 表明了总 Fe(2)，总 Fe(3)的浓度，及在反应容器中经过去 10 天模拟反应的 pH。在反应开始时，能够看到 pH 值迅速的降低。Fe(2)随时间性的下滑是非常快的，但随着反应的进行，将逐渐的松懈，这与等式 159 相一致。当在实际情况下的非缓冲溶液中操作实验时，需注意的是 pH 最初是升高的。pH 的这种提升将与 缓慢形成的 Fe(3)络合物相一致的。因为氧化还原反应的自身消耗质子，如果氢氧根络合物降低了 pH 缓慢形成，那 pH 最初是升高的。这样水中络合物的动力学信息最初也包含于 PHREEQC 的模拟中，但它需要 Fe(3)的氢氧根络合物也使用独立的 SOLUTION_MASTER_SPECIES 来定义，及其定义的络合物动

力学信息的速率表达式。

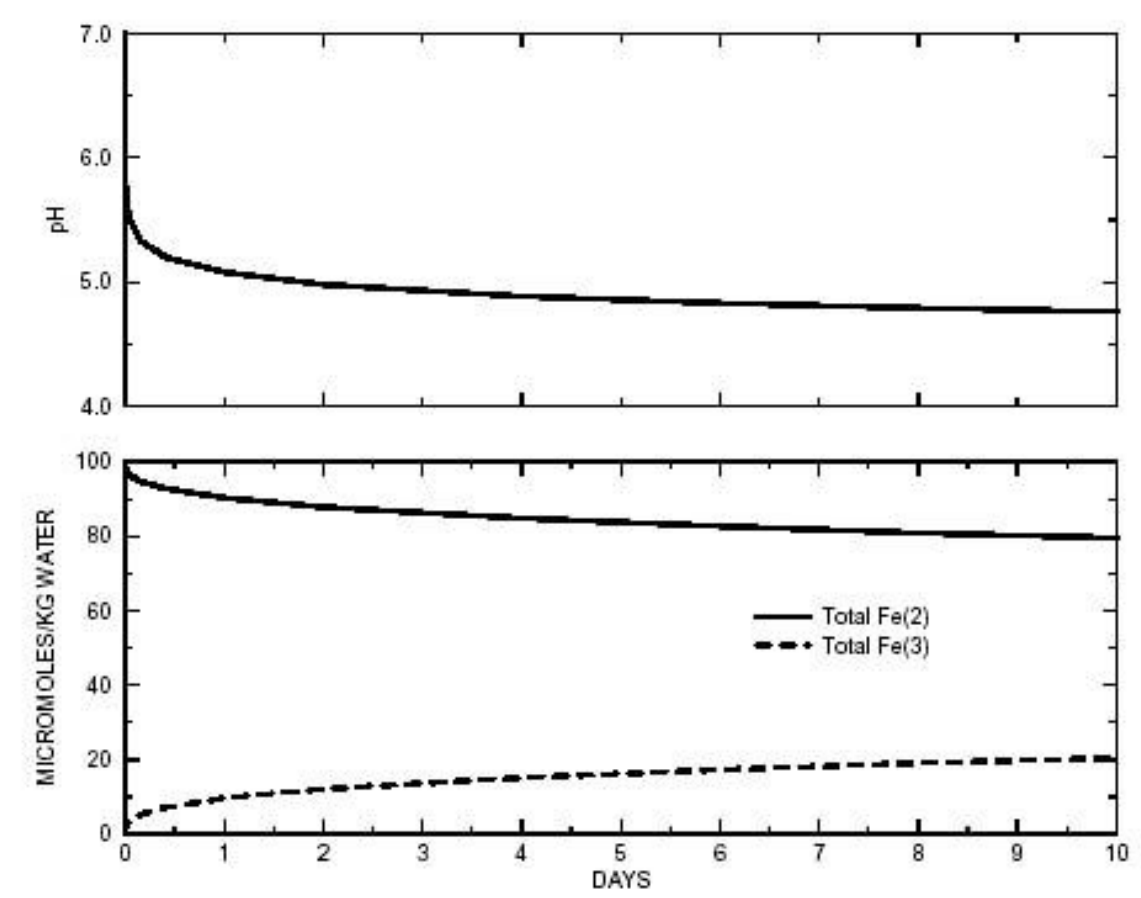


图 9—总 Fe(2)，总 Fe(3)的浓度，和 pH 随亚铁离子[Fe(2)]氧化成三价铁离子[Fe(3)]的变化。

例子 10. ——文石和菱锶矿的固体溶液

PHREEQC有能力模拟理想的、多组分的或是非理想的二维固体溶液。对理想固体溶液而言，每一种最后固体成分的活度都等于它的摩尔分数。对非理想的固体溶液而言，每一种最后固体成分的活度是摩尔分数和活度系数的产物，这是由摩尔分数和过量的自由电荷参数所决定的。下面的例子考虑了文石（ CaCO_3 ）-菱锶矿（ SrCO_3 ）的固体溶液，及证明了固体溶液的组分和随着碳酸锶的加入到初始纯相碳酸钙系统中的水相的变化。

这个例子来自于Glynn和arkhurst (1992)所提出的图表。平衡常数为在25oC，

$K_{\text{SrCO}_3} = 10^{-9.271}$ 和 $K_{\text{CaCO}_3} = 10^{-8.336}$ ，和Guggenheim参数, $a_0 = 3.43$ 与 $a_1 = -1.82$ ，这都是来

自于Plummer和Busenberg (1987)。输入数据是列于表29中。**PHASES**数据块定义了文石和菱锶矿的log K ，并且覆盖了任何可能出现在数据库文件中的这些矿物的数据。

SOLID_SOLUTIONS数据块定义的Guggenheim过量的自由电荷参数是无单位的，及其固体溶液的初始组分，其中文石和菱锶矿都为0摩尔。初始溶液1定义为碳酸氢钙。然后，这个溶液在大约1大气压的二氧化碳分压力下与文石达到平衡，且作为溶液1新的组分来存贮。

在下次模拟中，溶液1将与固体溶液相混合（**USE**关键字），在500步内（**REACTION**数据块），加入5millimoles的菱锶矿。**PRINT**关键字数据块排除了所有缺省的打印到输出文件中，这同时也包括仅由**USER_PRINT**数据块所定义的打印项。**USER_PRINT**数据块指定了在每一次反应步之后的将要打印到输出文件中的固体溶液下面的信息：模拟的序号，反萃取步的数目，所加入碳酸锶的量， $\log(\sum \Pi)$ ，菱锶矿和文石的摩尔分数，钙和锶的水相摩尔分数，和存在于或混和性间隙内的两种固体溶液的组分。这个**SELECTED_OUTPUT**数据块定义了所选取的输出文件为`ex10.sel`，取消了任何缺省的打印到所选取的输出文件中（**-reset**为假），及要求在每一步中所增加的反应的数量（定义在**REACTION**数据块中）都会被写到所选取的输出文件中（**-reaction**为真）。**USER_PUNCH**数据块会使打印到所选取输出文件的另外的栏中，这包括做出图10所需要的所有的信息。两次额外的模拟需要连续地把大量的碳酸锶加到体系中以达到总的增加量为10摩尔。

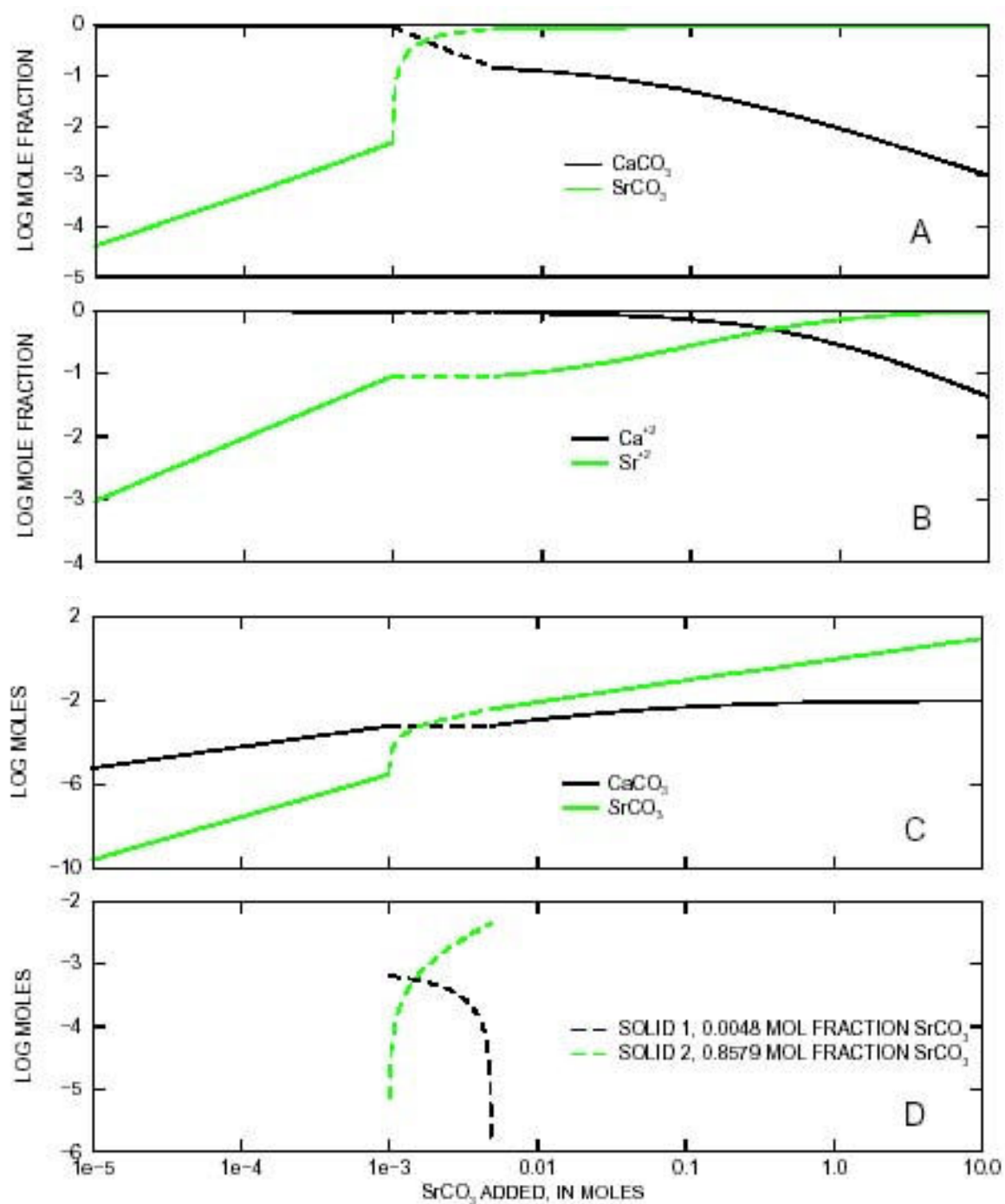


图 10— (A) 固体溶液中菱锶矿和文石的摩尔分数, (B) 水相中钙和锶的摩尔分数, (C) 固体溶液中菱锶矿和文石的摩尔数, 和 (D) 固体溶液中可混合间隙最终组分的摩尔分数, 是随着碳酸锶增加的函数。虚线表明的是在可混合间隙中的组分。

表29 例10输入数据的设置

TITLE Example 10.—Solid solution of strontianite and aragonite.

PHASES

Strontianite

```

        SrCO3 = CO3-2 + Sr+2
        log_k          -9.271
    Aragonite
        CaCO3 = CO3-2 + Ca+2
        log_k          -8.336
END
SOLID_SOLUTIONS 1
    Ca(x)Sr(1-x)CO3
        -comp1    Aragonite      0
        -comp2    Strontianite    0
        -Gugg_nondim    3.43    -1.82
END
SOLUTION 1
    -units mmol/kgw
    pH 5.93 charge
    Ca      3.932
    C       7.864
EQUILIBRIUM_PHASES 1
    CO2(g) -0.01265 10
    Aragonite
SAVE solution 1
END
#
# Total of 0.00001 to 0.005 moles of SrCO3 added
#
USE solution 1
USE solid_solution 1
REACTION 1
    SrCO3    1.0
    .005 in 500 steps
PRINT
    -reset false
    -user_print true
USER_PRINT
-start

```

```

10 sum = (S_S("Strontianite") + S_S("Aragonite"))
20 if sum = 0 THEN GOTO 110
30 xb = S_S("Strontianite")/sum
40 xc = S_S("Aragonite")/sum
50 PRINT "Simulation number:  ", SIM_NO
60 PRINT "Reaction step number: ", STEP_NO
70 PRINT "SrCO3 added:        ", RXN
80 PRINT "Log Sigma pi:         ", LOG10 (ACT("CO3-2") * (ACT("Ca+2") +
ACT("Sr+2")))
90 PRINT "XAragonite:          ", xc
100 PRINT "XStrontianite:       ", xb
110 PRINT "XCa:                 ", TOT("Ca")/(TOT("Ca") + TOT("Sr"))
120 PRINT "XSr:                 ", TOT("Sr")/(TOT("Ca") + TOT("Sr"))
130 PRINT "Misc 1:              ", MISC1("Ca(x)Sr(1-x)CO3")
140 PRINT "Misc 2:              ", MISC2("Ca(x)Sr(1-x)CO3")
-end
SELECTED_OUTPUT
    -file ex10.sel
    -reset false
    -reaction true
USER_PUNCH
-head   lg_SigmaPi X_Arag X_Stront X_Ca_aq X_Sr_aq mol_Misc1 mol_Misc2 mol_Arag
mol_Stront
-start
10 sum = (S_S("Strontianite") + S_S("Aragonite"))
20 if sum = 0 THEN GOTO 60
30 xb = S_S("Strontianite")/(S_S("Strontianite") + S_S("Aragonite"))
40 xc = S_S("Aragonite")/(S_S("Strontianite") + S_S("Aragonite"))
50 REM Sigma Pi
60 PUNCH LOG10(ACT("CO3-2") * (ACT("Ca+2") + ACT("Sr+2")))
70 PUNCH xc                                # Mole fraction aragonite
80 PUNCH xb                                # Mole fraction strontianite
90 PUNCH TOT("Ca")/(TOT("Ca") + TOT("Sr")) # Mole aqueous calcium
100 PUNCH TOT("Sr")/(TOT("Ca") + TOT("Sr")) # Mole aqueous strontium
110 x1 = MISC1("Ca(x)Sr(1-x)CO3")

```

```

120 x2 = MISC2("Ca(x)Sr(1-x)CO3")
130 if (xb < x1 OR xb > x2) THEN GOTO 250
140   nc = S_S("Aragonite")
150   nb = S_S("Strontianite")
160   mol2 = ((x1 - 1)/x1)*nb + nc
170   mol2 = mol2 / ( ((x1 -1)/x1)*x2 + (1 - x2))
180   mol1 = (nb - mol2*x2)/x1
190   REM                                     # Moles of misc. end members if in gap
200   PUNCH mol1
210   PUNCH mol2
220   GOTO 300
250   REM                                     # Moles of misc. end members if not
in gap
260   PUNCH 1e-10
270   PUNCH 1e-10
300 PUNCH S_S("Aragonite")                 # Moles aragonite
310 PUNCH S_S("Strontianite")              # Moles Strontianite
-end
END
#
# Total of 0.001 to 0.1 moles of SrCO3 added
#
USE solution 1
USE solid_solution 1
REACTION 1
      SrCO3    1.0
      .1 in 100 steps
END
#
# Total of 0.1 to 10 moles of SrCO3 added
#
USE solution 1
USE solid_solution 1
REACTION 1
      SrCO3    1.0

```

10.0 in 100 steps

END

过量的自由电荷参数描述了具有可混和性间隙的非理想的固体溶液。对下除到可混合性间隙的组分而言，水相中钙和锶的活度都将保持为常数，且与两种组分的固体达到平衡，一种固体为锶的摩尔分数为0.0048和另一种固体为锶的摩尔分数为0.8579。对这个例子中的模拟而言，固体溶液中的碳酸锶的每一次增量都会增加碳酸锶的摩尔分数，直到0.001摩尔的碳酸锶已经加入到其中（表10A）。那一点是可混合性间隙的开始（表10）和固体的组分是0.0048锶的摩尔分数。下一个碳酸锶的增量（达到所加到的碳酸锶为0.005mol）在溶液中（表10B）产生常摩尔分数的钙和锶，及其与可混合性间隙和它的组分达到平衡。然而，在固相中碳酸钙和碳酸锶的数量（表10C）和每一种可混合性间隙的最后成员的数量（表10D）变化与所增加的碳酸锶的数量相一致。最后，可混合性间隙最终的取得是在大约0.005mol的碳酸锶已加入之后取得的。在这一点上，这种溶液与具有单一锶的摩尔分数为0.8579的溶液相平衡。增加更多的碳酸锶提高了水相中锶的摩尔分数，并且增加了10摩尔的碳酸锶之后的固体溶液中的两种摩尔分数接近于1.0。

例子 11——运移和阳离子交换

在阳离子交换中出现的,下面有关平流运移的例子是来自于PHREEQC程序的简单计算 (Appelo和Postma, 例10.13, p. 431-434)。从包含有阳离子交换项中流出的化学组分被模拟。最初,这一栏包含有钠-钾-氮溶液与阳离子交换达到平衡。然后这一栏与三种容积的氯化钙溶液反应。钙、钾和钠在所有时间内与交换物质反应达平衡。通过使ADVECTION数据块,这个问题是以两种方式运行,这将仅在平流模拟中实现,且使用TRANSPORT数据块,这将模拟平流和弥散混合。

输入数据的设置是在表30中,这一栏中由Appelo和Postma (1993)所描述的运行的40个区域相一致。这需要定义40种溶液,序号为1到40,溶液的序号与栏中区域的序号相关。在这个例子中,所有的剖分区域都包含有相同的溶液,但这不是必要的。在当前的或是前面的模拟中 (使用SAVE关键字),溶液能够对每一区进行定义溶液以及通过反应来定义。每一剖分区域中溶液的定义是强制性的,但每一剖分区域交换物质的定义是可选取的。交换物质的序号与柱子中剖分区域是相关的,如果交换物质为这些剖分区域的数目所定义,那它在这些区域中使用这些计算。在这个例子中,同样的交换组分为所有的区域所指定。

柱子中40个区域溶液填充的定义是以SOLUTION 1-40数据块进行的。柱子的填充溶液必须以来进行定义SOLUTION 0,它是一种氯化钙溶液。在这40个区域中交换物质的数量和组分是以EXCHANGE 1-40数据块来进行定义的。在每一区域中交换点的数目为1.1mmol,交换物质初始组分被计算例如与溶液1相平衡。注意初始交换溶液的计算是假定溶液1的组分是固定的,溶液1的组分在初始交换组分计算期间并不发生变化。

数据块需要仅是包含剖分区域的数目和模拟转称的数目。这个计算仅代表了解流进到区域中孔隙体积的数目。没有用到时间和距离的明显定义。标识符-punch_cells和-punch_frequency指定了在每次转换中40个区域的数据将来写到所选取的输出文件中。标识符和表明每二十个转换的40个剖分区域的数据都将写到输出文件中。

数据块指定了转换 (平流步数目) 和钠、氯、钾及钙的总溶解浓度,它们将会被写到文件ex11adv.sel中。孔隙的容积可以通过转换的数目进行计算;一种转换移动溶液到下一个区域中,最后的溶液将会溢出柱子。PHREEQC计算了区域为中心的浓度,因此在柱子结束的位置,最后区域的浓度将会达到半转换。在这个例子中,一个转换代表了1/40的柱子的浓度。孔隙的数目 (PV) 已排除在柱子之外,因此 $PV = (\text{转换的数目} + 0.5) / 40$ 。使用USER_PUNCH数据块孔隙的容积被计算和打印到所选取的输出文件中。

表30 例11输入数据的设置

TITLE Example 11.--Transport and ion exchange.	
SOLUTION 0 CaCl2	
units	mmol/kgw
temp	25.0

pH	7.0	charge	
pe	12.5	02(g)	-0.68
Ca	0.6		
Cl	1.2		

SOLUTION 1-40 Initial solution for column

units	mmol/kgw		
temp	25.0		
pH	7.0	charge	
pe	12.5	02(g)	-0.68
Na	1.0		
K	0.2		
N(5)	1.2		

EXCHANGE 1-40

equilibrate	1
X	0.0011

ADVECTION

-cells	40
-shifts	120
-punch_cells	40
-punch_frequency	1
-print_cells	40
-print_frequency	20

SELECTED_OUTPUT

-file	ex11adv.sel
-reset	false
-step	
-totals	Na Cl K Ca

USER_PUNCH

-heading	Pore_vol
10 PUNCH	(STEP_NO + .5) / 40.

END

SOLUTION 1-40 Initial solution for column

units	mmol/kgw		
temp	25.0		
pH	7.0	charge	

pe	12.5	02 (g)	-0.68
Na	1.0		
K	0.2		
N(5)	1.2		

EXCHANGE 1-40

equilibrate	1		
X	0.0011		

TRANSPORT

-cells	40		
-length	0.002		
-shifts	120		
-time_step	720.0		
-flow_direction	forward		
-boundary_cond	flux	flux	
-diffc	0.0e-9		
-dispersivity	0.002		
-correct_disp	true		
-punch	40		
-punch_frequency	1		
-print	40		
-print_frequency	20		

SELECTED_OUTPUT

-file	ex11trn.sel
-reset	false
-step	
-totals	Na Cl K Ca

END

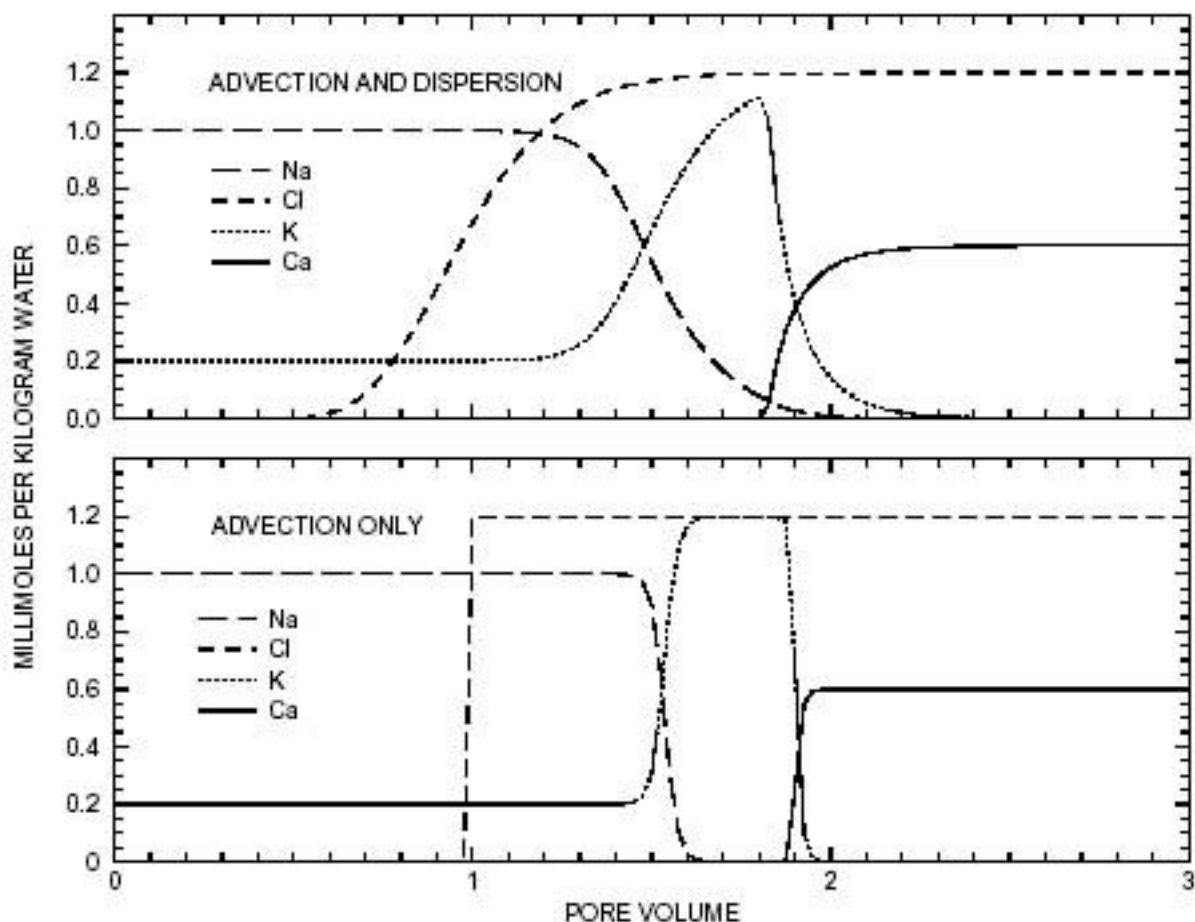


图 11—在离子交换器中加入氯化钙溶液，来替代钠和钾运移模拟的结果。这些线显示的是，在 PHREEQC 中仅在平流中（**ADVECTION** 关键字）和平流及弥散（**TRANSPORT** 关键字）中所进行的计算：在柱子出口口的浓度。

在下一模拟中，溶液1将与固体溶液相混合（**USE**关键字），在500步内（**REACTION**数据块），加入5millimoles的菱锶矿。**PRINT**关键字数据块排除了所有缺省的打印到输出文件中，这同时也包括仅由**USER_PRINT**数据块所定义的打印项。**USER_PRINT**数据块指定了在每一次反应步之后的将要打印到输出文件中的固体溶液下面的信息：模拟的序号，反萃取应步的数目，所加入碳酸锶的量， $\log(\sum \Pi)$ ，菱锶矿和文石的摩尔分数，钙和锶的水相摩尔分数，和存在于或混和性间隙内的两种固体溶液的组分。这个**SELECTED_OUTPUT**数据块定义了所选取的输出文件为`ex10.sel`，取消了任何缺省的打印到所选取的输出文件中（**-reset**为假），及要求在每一步中所增加的反应的数量（定义在**REACTION**数据块中）都会被写到所选取的输出文件中（**-reaction**为真）。**USER_PUNCH**数据块会使打印到所选取输出文件的另外的栏中，这包括做出图10所需要的所有的信息。两次额外的模拟需要连续地把大量的碳酸锶加到体系中以达到总的增加量为10摩尔。

下面的平流计算（**ADVECTION**），初始条件在第二次设置的和数据块中为平流**SOLUTION**和**EXCHANGE**弥散计算所重新设置（**TRANSPORT**）。在**ADVECTION**模拟中**SOLUTION** 0是不改变的，并且是不需要重新定义的。**TRANSPORT**数据块相比

ADVECTION数据块有更为明显的运移过程的描述。每一区域的长度（**-length**），每一柱子结束的边界条件（**-boundary_cond**），流动的方向（**-flow_direction**），弥散度（**-dispersivity**），以及弥散系数（**-diffc**）都能够被指定。当从流动边界条件流出进行模拟时，**-correct_disp**标识符应设置为真。**-punch**, **-punch_frequency**, **-print**, 和**-print_frequency**标识符在**ADVECTION**数据块中起相同的作用。第二个**SELECTED_OUTPUT**数据块指定了运移步（转换）的数目，以及将被写到`ex11trn.sel`文件中的钠、氯、钾和钙的溶解浓度。来自于平流模拟的**USER_PUNCH**数据块仍旧是有效的，以及每次模拟步的孔隙体积会得以计算，然后写到所选取的输出文件中。

例11的结果使用关键字列于图11中的曲线上。40区域的浓度，结束区域与孔隙容积隔开。在这两种运移模拟间计算具有相同的特征。氯化物是一种保守的溶液，在流出时达到1个孔隙的体积。在柱子中钠的初始存在与加入的钙发生交换，并且随着交换器所包含的钠进行洗提。钠离子突破曲线的中点在1.5的孔隙体积之间。由于钾的交换比钠的交换要强（在交换反应中 $\log K$ 的值要大一些），钾将在钠之后才得以释放。最后，当所有的钾被释放之后，钙的浓度升高至一个稳定的值，此时等于灌注溶液中的浓度。

在流出物中钾和钠的浓度变化形成了色谱法的方式，这常可以以简单的方式进行计算（Appelo, 1994b）。降低遇到钠的孔隙的浓度能够以公式 $P_v = 1 + V_s$ 进行计算，这里 $V_s = \Delta q / \Delta c$ ， Δq 表明的是吸附浓度的变化（mol/kgw），而溶液中 Δc 的变化超过了前面的。填充柱子的溶液中钠的浓度是1.0mmol/kgw，以及钠的初始浓度为0.55；在填充溶液中钠的浓度为0，这逐渐导致0的吸附钠。这样， $(V^s)_1 = \Delta q / \Delta c = (0.55 - 0) / (1 - 0) = 0.55$ and $P_v = 1.55$ ，这表明了在前面钠的中点应当在1.55孔隙容积的柱子的尾端出现。

下面钾从交换中被取代。溶液中的浓度升至于1.2 mmol/kgw以平衡Cl-的浓度，当交换物质消耗完了时，便降低到0。当钾为溶液中仅有的阳离子时，它也是交换物质中仅有的阳离子。对钾而言， $(V^s)_2 = \Delta q / \Delta c = (1.1 - 0) / (1.2 - 0) = 0.917$ 和 $P_v = 1.917$ 孔隙容积，从前面 $(V_s)_1$ 和 $(V_s)_2$ 的的位置可以看出它们与列于图11中浓度变化的中点相披配。

这两次模拟的差异是完全取决于在**TRANSPORT**计算中的弥散的物质。在**TRANSPORT**计算中，氯离子的突破线溶合了保守物质的平流弥散的分析溶液（Appelo and Postma, 1993, p. 433）。没有弥散，这个**ADVECTION**计算产生了氯离子方形的突破线。弥散的拖尾效果的特性也在前面其他元素的计算中而缺少，尽管交换反应的影响也存在着一定的曲率。在模拟中峰中钾的浓度相对要大一些，这主要是因为忽视了弥散的作用。

例12——热与溶质的平流弥散流动

下面这个例子证明了 PHREEQC 软件用来计算一维环境中的热与溶质的运移。这一列的开始最初是为冲淡的 KCl 溶液,这种溶液是在 25℃下,与阳离子达到平衡条件中的。KNO₃ 溶液然后平流进入到这一栏中,建立新的 0℃。后来是,在 24℃的氯化钠溶液将允许从这一栏的两端进行弥散,假定在通过这一栏时,没有热的损失。在一端施加的是常边界的情况,而在另一端最后的剖分区域则充满的是氯化钙溶液,且假定的是封闭边界条件。对具有常边界条件的一端而言,所分析的溶液与 PHREEQC 的结果进行对比,这适用于延迟 $R = 1.0$ (Cl⁻) 和 $R = 3.0$ (Na⁺和温度)。最后,数字化方法的第二次序的准确度是通过增加剖分区域的数目来确定的,这是通过三个因素来确定的,同时,证明了这些数目的溶液出错情况的降低,这是通过与所分析溶液对比而具有近似的数量级得出的。

表 31 例 12 输入数据的设置

TITLE Example 12.--Advective and diffusive transport of heat and solutes.

Constant boundary condition at one end, closed at other.

The problem is designed so that temperature should equal Na-conc

(in mmol/kgw) after diffusion.

EXCHANGE_SPECIES

Na⁺ + X⁻ = NaX

log_k 0.0

-gamma 4.0 0.075

H⁺ + X⁻ = HX

log_k -99.

-gamma 9.0 0.0

K⁺ + X⁻ = KX

log_k 0.0

-gamma 3.5 0.015

SOLUTION 0 24.0 mM KNO₃

units mol/kgw

temp 0 # Incoming solution 0C

pH 7.0

pe 12.0 O₂(g) -0.67

K 24.e-3

N(5) 24.e-3

SOLUTION 1-20 0.001 mM KCl

units mol/kgw

temp 25 # Column is at 25C

```

pH 7.0
pe 12.0 02(g) -0.67
K 1e-6
Cl 1e-6
EXCHANGE 1-20
KX 0.048
TRANSPORT # Make column temperature 0C, displace Cl
-cells 20
-shifts 19
-flow_d forward
-bcon flux flux
-length 1.0
-disp 0.0 # No dispersion
-diffc 0.0 # No diffusion
-thermal_diffusion 1.0 # No retardation for heat
PRINT
-reset false
END
SOLUTION 0 Fixed temp 24C, and NaCl conc (first type boundary cond) at inlet
units mol/kgw
temp 24
pH 7.0
pe 12.0 02(g) -0.67
Na 24.e-3
Cl 24.e-3
SOLUTION 20 Same as soln 0 in cell 20 at closed column end (second type boundary
cond)
units mol/kgw
temp 24
pH 7.0
pe 12.0 02(g) -0.67
Na 24.e-3
Cl 24.e-3
EXCHANGE 20
NaX 0.048

```

```

TRANSPORT                                # Diffuse 24C, NaCl solution from column end
    -shifts 1
    -flow_d diffusion
    -bcon    constant    closed
    -thermal_diffusion 3.0 # heat is retarded equal to Na
    -diffc 0.3e-9          # m^2/s
    -timest 1.0e+10        # 317 years, 19 substeps will be used
SELECTED_OUTPUT
    -file    ex12.sel
    -high_precision true
    -reset    false
    -dist     true
    -temp     true
USER_PUNCH
    -head Na_mmol K_mmol Cl_mmol
    10 PUNCH TOT("Na")*1000, TOT("K")*1000, TOT("Cl")*1000
END

```

第12个例子中输入数据的设置列于表31中。应用了**EXCHANGE_SPECIES**数据块（1）使KX的交换常数等于KNa的（ $\log_k = 0.0$ ），（2）有效且尽可能地移除氢离子的交换离子，及（3）设置交换种类的交换系数等于他们水离子的配对物（**-gamma**标识符），因此，Na⁺和K⁺之间的交换是线性的，其延迟为常数。运移的注入溶液，即溶液0，它的定义是在0℃下的24 mmol/kgw KNO₃。为了使pe稳定，氧浓度的定义是与大气中氧的分压力相平衡。这一栏离散为20个剖分区域，这最初注入的是为a1〔mol/kgw KCl 溶液(**SOLUTION 1-20**)〕。每一剖分区域都具有48mmol的交换位置，它的定义仅包含了**EXCHANGE 1-20**数据块中的钾。

TRANSPORT数据块定义了1米长的区域长度（**-length 1**），没有扩散（**-disp 0**），没有弥散（**-diffc 0**），且没有温度的延迟（**-thermal_diffusion 1**）。**SOLUTION 0**转换了19次进入了这一栏中（**-shifts 19, -flow_d**向前），在最后的平流弥散运移模拟中到达了区域19中，这一栏两端的边界条件都是流动的类型（**-bcon flux flux**）。在这个初始平流-弥散运移模拟中，没有交换发生（溶液仅包含有钾阳离子，交换点完全由钾所填满），在19区域中开始物质的浓度和温度分别为24 mmol/kgw的 KNO₃和0oC。这个结果能够用数据块更为直接容易的取得（如附录C），这个模拟证明了多少短暂的边界和流动条件能够被描绘。在平流-弥散运移模拟中，每一区域中的溶解物质、固体组分和温度能够在每一次转换之后自动地保存，**PRINT**关键字用来排除所有的打印到输出文件中（**-reset**为假）。

在下面的平流-弥散运移模拟中，弥散从这一栏的两端开始计算，以这一栏的组分开始，

并且温度为存在于下面的第一次平流扩散运移模拟中，这当然是除了现在的NaCl溶液是作为溶液0来定义的，它将扩散到这一栏的上部，至于溶液20，则是从这一栏的底部开始弥散的。新SOLUTION 0的定义是在24°C下的24 mmol/kgw NaCl。最后的区域（SOLUTION 20）也定义为具有这种溶液的组分和温度。区域20的交换物质定义为与日俱增0区域的新的溶液组分相平衡（EXCHANGE 20）。

TRANSPORT数据块定义了一段弥散运移时期（-shifts 1; -flow_d扩散）。在第一区域的边界条件为常浓度，且在最后的区域这一栏是封闭的（-bcon常封闭）。有效的平流扩散系数设置（-diffc）为 $0.3 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$ ，时间步（-timest）定义为 $1 \times 10^{-10} \text{ s}$ 。然而，这个时间步将会自动地化分为一系列的时间子步，以满足数字化方法的稳定的标准。热延迟因素设为3.0

（-thermal_diffusion 3.0）。对Na⁺而言的可交换的浓度（最大NaX为48 mmol/kgw）与溶质浓度（最大a⁺ = 24 mmol/kgw）相对所有浓度的比率为2.0，因此，这个延迟为，它在数字上等于温度的延迟。

SELECTED_OUTPUT数据块指定了所选择输出文件的名字为ex12.sel。标识符

“-high_precision true”是用来获得在打印中所增加的阿拉伯数字的序号，而标识符-dist和-temp指定了将会打印到文件中的每一区域的距离和温度。USER_PUNCH数据块是用来打印钠、钾和氯的浓度到所选择的输出文件中，单位为mmol/kgw。

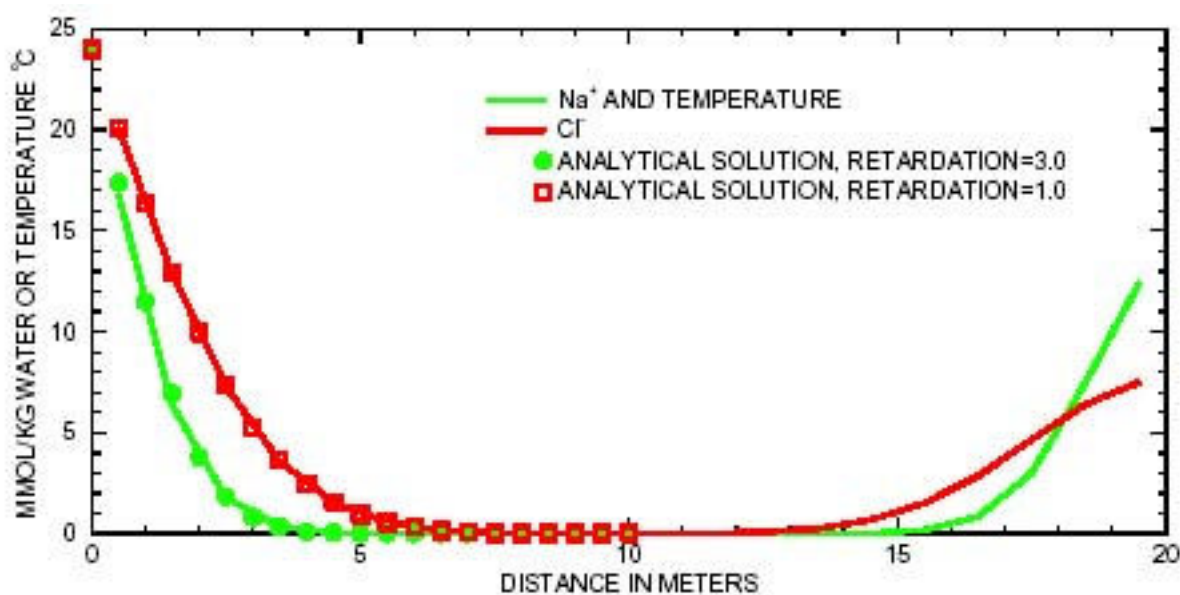


图12—热和钠离子（延迟R=3）及Cl⁻（R=1）柱子末端弥散的结果与常边界条件分析溶液的对比

在模拟中，温度的计算是以（线性）延迟分子式进行的；然而，钠离子的浓度的计算是通过阳离子交换反应进行的。即使钠离子的浓度和温度的计算是以不同的方法进行的，但在数值上是应该相等的，这是因为初始条件和瞬时条件在数值上是相同的，并且延迟因素也是一样的。在PHREEQC所选择输出文件中，温度和钠离子浓度至少有6位是相同的，这表明了在这个例子中考虑简单的化学情况，其化学运移计算算法是正确的。更进一步准确度的取得是通过与所分析溶液对比模拟结果来取得的。对明确的具有 $C_x = 0$ for $t = 0$ ，和扩散从 $x = 0$ ，以

$C_{x=0} = C_0$ 对 $t > 0$ 而言的分析解决方法为：

$$C_{x,t} = C_0 \operatorname{erfc}\left(\frac{x}{2\sqrt{D_e t/R}}\right)$$

这里 D_e 是有效扩散系数。

PHREEQC的结果是在图12中与Cl-的分析溶液和的Na+温度相对比，表明极好的一致性。注意，来自这一栏中Cl-的弥散仍没有“达到”中间的部分，因此，这一栏仍是有效明确的，并且分析溶液是适当的。尽管这一栏的两端都是以相同的温度和浓度开始， $x=0$ 仍是由于常边界条件而在相同的温度和浓度条件下取得的。温度和浓度已在20区域中降低（划分为区域的中点， $x=19.5$ ），这是因为封闭的边界条件适用于 $x=20$ ；没有热和质量通过这个边界是允许的，并且温度和浓度由于弥散到这一栏中而导致降低。钠的浓度不如氯的浓度消耗的那样快，这是由于交换点一定在沿扩散路径注入。

由于这个例子是分析溶液，在PHREEQC中使用的数字化算法中确定第二次序的准确性是可行的。对第二种方法而言，通过三个因素之一降低剖分区域的大小应当能够改善结果中的九个因素之一。在附录C中所给出的输入文件执行了在这个例子中的20个剖分区域和60剖分区域的计算。在每一时间步结束时的分析溶液偏离的计算，其距离是从0.5到8.5米以0.5米增加的。这些结果列于表32中。第二种方法正像所期望的一样，分析溶液的偏离的降低大约是作为降低结果的三个因素之一产生的。

表32—例12的20区域和60区域模拟解析解法的数字误差

距离	Cl浓度的误差		Na浓度的误差	
	20区域模拟	60区域模拟	20区域模拟	60区域模拟
0.5	3.32E-05	3.03 E-06	5.75 E-04	4.42 E-05
1.5	8.17E-05	7.66 E-06	5.54 E-04	6.08 E-05
2.5	9.18E-05	9.09 E-06	8.29 E-05	1.43 E-05
3.5	7.15 E-05	7.65 E-06	-5.07 E-05	-5.64 E-06
4.5	4.24 E-05	4.98 E-06	-2.54 E-05	-3.26 E-06
5.5	2.00 E-05	2.61 E-06	-5.44 E-06	-6.27 E-07
6.5	7.81 E-05	1.12 E-06	-7.20 E-07	-6.15 E-08
7.5	2.55 E-05	3.97 E-07	-6.77 E-08	-3.48 E-09
8.5	5.58 E-05	7.65 E-08	-4.90 E-09	-1.21 E-10

例子13——阳离子交换的双孔隙度栏的1维运移

这个例子证明了PHREEQC能够用来计算在双孔隙度媒介中流动，在流动的孔和不流动孔通过弥散所发生的交换。灵活的输入格式、所加入溶液的模块化定义及在PHREEQC中的进程允许包含在1维栏中的不同成分和各种各样的配合物。这个例子考虑了柱子中充满了2厘米直径的粘土颗粒，这充当为固定的区域。一阶交换的近似值和有限差分都适用于这个例子，分别考虑到了保守的和延迟（通过离子交换）的化学运移。它也更进一步表明了不同种类的柱子能够通过提前混合各种因素来模拟，用关键字**MIX**来考虑流动区域和不流动区域的弥散。

利用内在的混合因素，使用一阶交换近似值进行停滞区域的计算

这个例子的输入文件（表33）适用于柱子中停滞多孔的不统一的分布。这20个活动区域的序号为1-20。每一个活动区域， n ，与一个不活动的剖分区域发生交换，这个序号为 $20+1+n$ （区域22-41是不活动区域）。所有的区域给定的都是相同的初始溶液和交换配合物，但对于每一个单个的区域而言，这是需要各自不同的定义。这同样可能地证明了非正式形式柱子中的不流动区域的分布，简单对滞流区域而言的溶液是不存在的。流动区域和滞流区域的联系，和滞流区域也能够沿柱子变化，这需要在流动和非流动区域中使用关键字**MIX**来提前假定混合的因素。

正如在表33中所定义的一样，在流动的或是滞流区域（溶液1-41），柱子中最初包含的为1 mmol/L KNO₃溶液。NaCl-NO₃流进到柱子中（溶液0）。在每一剖分区域定义了1mmol吸附点的交换配合物（交换1-41），并且交换系数也适用于Na离子（**EXCHANGE_SPECIES** 交换种类）线性的延迟系数 $R=2$ 。第一个**TRANSPORT**数据块是用来定义第一次运移模拟的物理和流动特性。柱子在长度上为2米，每0.1m（**-length**）剖分为20个区域（**-cells**）。注入溶液（溶液0）个转换（**-shifts**）的脉冲被加到这个柱子中。每一转换的时间的长度为3600秒（**-timest**），这使得在流动空隙中的速率为： $v_m = 0.1 / 3600 = 2.78e-5$ m/s。所有区域的弥散度（**-disp**）设置为0.015米。扩散系数设置为0.0（**-diffc**）。

滞流/流动交换的定义是使用一阶交换近似值。滞流区域包含的范围为半径 $r=0.01$ m，扩散系数 $De = 3.e-10$ m²/s，以及根据表1（看“在双孔介质中的运移”）所得出的形状因素 $f_s = 0.21$ 。变量所给定的交换因素为 $\alpha = 6.8e-6$ s⁻¹。流动的孔隙率为 $\omega_m = 0.3$ （**-stag**）及不流动的孔隙率为 $\omega = 0.1$ 。对PHREEQC中的一阶交换近似值而言，每个区域的不流动区和其参数 α 、 ω_m 和 ω 都是以指定的。滞流区域的定义会导致每一剖分区域的流动区域（序号1-20）都与相关区域的不流动区域相关（序号为22-41）。数据块用来消除所有的打印到输出文件中。

下面间断的注入NaCl溶液，以及10次转换1mmol的KNO₃/L（第二个溶液0）都将加入到这一栏中。第二个**TRANSPORT**数据块没有重新定义任何的柱子或是流动的特征，但却指定了1到20区域（**-punch_cells**）的结果在10次转换（**-punch_frequency**）之后都将写到所选取的输出文件中。数据块**SELECTED_OUTPUT**和**USER_PUNCH**指定了将要写到输出文件中的数据。

表33 例13A输入数据的设置

```
TITLE Example 13A. --1 mmol/l NaCl/N03 enters column with stagnant zones.
                                Implicit definition of first-order exchange model.
SOLUTION 0      # 1 mmol/l NaCl
    units      mmol/l
    pH          7.0
    pe          13.0      02(g)      -0.7
    Na          1.0      # Na has Retardation = 2
    Cl          1.0      # Cl has Retardation = 1, stagnant exchange
    N(5)        1.0      # N03 is conservative
#      charge imbalance is no problem ...
END
SOLUTION 1-41  # Column with KN03
    units      mmol/l
    pH          7.0
    pe          13.0      02(g)      -0.7
    K           1.0
    N(5)        1.0
EXCHANGE 1-41
    -equil      1
    X           1.e-3
EXCHANGE_SPECIES # For linear exchange, make KX exch. coeff. equal to NaX
    K+ + X- = KX
    log_k       0.0
    -gamma      3.5      0.015
END
TRANSPORT
    -cells      20
    -shifts     5
    -flow_d     forward
    -timest     3600
    -bcon       flux flux
    -diffc      0.0
    -length     0.1
```

```

        -disp      0.015
        -stag      1  6.8e-6  0.3      0.1
# 1 stagnant layer^, ^alpha, ^theta(m), ^theta(im)
PRINT
        -reset false
END
SOLUTION 0 # Original solution reenters
        units      mmol/l
        pH         7.0
        pe         13.0  O2(g)      -0.7
        K          1.0
        N(5)       1.0
TRANSPORT
        -shifts 10
        -punch_frequency 10
        -punch_cells 1-20
SELECTED_OUTPUT
        -file      ex13a.sel
        -reset false
        -solution
        -distance      true
USER_PUNCH
        -head Cl_mmol Na_mmol
10 PUNCH TOT("Cl")*1000, TOT("Na")*1000
END

```

这个例子的一阶交换近似值的混合因素 $mixf_m$ 和 $mixf_{im}$ 都是来自于下面的等式121和

$$123: \quad mixf_{im} = \frac{\theta_m}{\theta_m + \theta_{im}} \times (1 - \exp(-\frac{\alpha(\theta_m + \theta_{im})}{\theta_m \theta_{im}})) \text{ 和 } mixf_m = mixf_{im} \frac{\theta_{im}}{\theta_m}$$

延迟因素 R_m 和 R_{im} 都没有包含在这里的 $mixf_m$ 和 $mixf_{im}$ 公式中，这是因为在PHREEQC中延迟是化学反应的结果。根据等式161和162，这个例子的混合因素计算为 $mixf_{im} = 0.20886$ 和 $mixf_m = 0.06962$ 。流动区域和不流动区域的混合因素是不同的，它们代表了流动的水和不流动的水体积的不同。

在PHREEQC中，流动的和滞流水混和是在每次扩散/弥散步完成后才完成的。这意味着当剖分区域变小或是划分了更多的扩散步（“mixruns”）执行时时间步会变小。在例13中20

个区域模拟完成了一个混和运行。100个区域将会完成有3个混和运行（等式110要求 $mixf < 1/3$ 的 $n=3$ ）， $mixfim$ 计算的时间步将会为 $(3600/5) / 3 = 240$ s。时间步 $t = 240$ s将会导致在100区域模拟中 $mixfim = 0.01614$ 。

利用具有显性混合因素的一阶交换近似值计算滞流区域

滞流区域统一分布的显性混合因素的输入文件是在表34中所给出的。**SOLUTION**数据块等于前面的输入文件。没有进一步信息的滞流层将会被得以定义（**-stag 1**，在**TRANSPORT**数据块中）。流动/非流动的交换是由数据块所给定的因素进行设置的。这个输入文件的结果与前面所使用的具有简单定义概念的输入文件是相同的。然而，混合因素的显性定义证明了滞流区域的非正式分布，或是滞流区域的其它物理特性，它们都能够通过定义流动和非流动区交换的混合因素来包含于PHREEQC的模拟中。

表34 例13B输入数据的设置

TITLE Example 13B. --1 mmol/l NaCl/N03 enters column with stagnant zones.

Explicit definition of first-order exchange factors.

SOLUTION 0 # 1 mmol/l NaCl

units mmol/l

pH 7.0

pe 13.0 O2(g) -0.7

Na 1.0 # Na has Retardation = 2

Cl 1.0 # Cl has Retardation = 1, stagnant exchange

N(5) 1.0 # N03 is conservative

charge imbalance is no problem ...

END

SOLUTION 1-41 # Column with KN03

units mmol/l

pH 7.0

pe 13.0 O2(g) -0.7

K 1.0

N(5) 1.0

EXCHANGE 1-41

-equil 1

X 1.e-3

EXCHANGE_SPECIES # For linear exchange, make KX exch. coeff. equal to NaX

K+ + X- = KX

log_k 0.0

```

-gamma 3.5      0.015

END

MIX 1; 1 .93038;      22 .06962      ;MIX 2;      2 .93038;
23 .06962;
MIX 3; 3 .93038;      24 .06962      ;MIX 4;      4 .93038;
25 .06962;
MIX 5; 5 .93038;      26 .06962      ;MIX 6;      6 .93038;
27 .06962;
MIX 7; 7 .93038;      28 .06962      ;MIX 8;      8 .93038;
29 .06962;
MIX 9; 9 .93038;      30 .06962      ;MIX 10;      10 .93038;
31 .06962;
MIX 11; 11 .93038;      32 .06962      ;MIX 12;      12 .93038;      33 .06962;
MIX 13; 13 .93038;      34 .06962      ;MIX 14;      14 .93038;      35 .06962;
MIX 15; 15 .93038;      36 .06962      ;MIX 16;      16 .93038;      37 .06962;
MIX 17; 17 .93038;      38 .06962      ;MIX 18;      18 .93038;      39 .06962;
MIX 19; 19 .93038;      40 .06962      ;MIX 20;      20 .93038;      41 .06962;
#
MIX 22; 1 .20886;      22 .79114      ;MIX 23;      2 .20886;      23 .79114;
MIX 24; 3 .20886;      24 .79114      ;MIX 25;      4 .20886;      25 .79114;
MIX 26; 5 .20886;      26 .79114      ;MIX 27;      6 .20886;      27 .79114;
MIX 28; 7 .20886;      28 .79114      ;MIX 29;      8 .20886;      29 .79114;
MIX 30; 9 .20886;      30 .79114      ;MIX 31;      10 .20886;      31 .79114;
MIX 32; 11 .20886;      32 .79114      ;MIX 33;      12 .20886;      33 .79114;
MIX 34; 13 .20886;      34 .79114      ;MIX 35;      14 .20886;      35 .79114;
MIX 36; 15 .20886;      36 .79114      ;MIX 37;      16 .20886;      37 .79114;
MIX 38; 17 .20886;      38 .79114      ;MIX 39;      18 .20886;      39 .79114;
MIX 40; 19 .20886;      40 .79114      ;MIX 41;      20 .20886;      41 .79114;

TRANSPORT

-cells 20
-shifts 5
-flow_d forward
-timest 3600
-bcon flux flux
-diffc 0.0

```

```

-length 0.1
-disp 0.015
-stag 1
PRINT
-reset false
END
SOLUTION 0 # Original solution reenters
units mmol/l
pH 7.0
pe 13.0 O2(g) -0.7
K 1.0
N(5) 1.0
TRANSPORT
-shifts 10
-punch_frequency 10
-punch_cells 1-20
SELECTED_OUTPUT
-file ex13b.sel
-reset false
-distance true
-solution
USER_PUNCH
-head Cl_mmol Na_mmol
10 PUNCH TOT("Cl")*1000, TOT("Na")*1000
END

```

应用有限差分近似值进行滞流区域的计算

滞流区域所包含的范围为半径为 $r = 0.01$ m的圆周。扩散到这一圆周区域会致使迅速平

衡浓度的变化，这是根据下面的微分等式进行的：
$$\frac{\partial C}{\partial t} = De\left(\frac{\partial^2 C}{\partial r^2} + \frac{2\partial C}{r\partial r}\right)$$

因而在有限差分中的计算能够简化为一维（放射状）的情况。

表35 在圆周弥散中有限差分的混合因素

区域	r, m	v_j, m^3	A_{ij}, m^2	h_{ij}, m	f_{bc}	$\text{mix}f_{ij}$	$\text{mix}f_{ij}$	$\text{Mix}f_{ij}$
102	0.001	3.35e-8	5.30e-5	0.002	1	0.81	0.19	-

82	.003	2.35e-7	2.01e-4	.002	1	.463	.421	0.116
62	.005	6.37e-7	4.52e-4	.002	1	.384	.446	.170
42	.007	1.24e-6	8.04e-4	.002	1	.350	.453	.197
22	.009	2.04e-6	1.26e-3	.002	1.72	.571	.217	.212
1	-	1.26e-5	-	-	-	-	.907	.093

这个计算是依赖于在这个手册“在双孔隙度介质中的运移”部分所概括的理论进行的。在这个例子中，半径被划分为 $r = 0.002$ m的五个等距的层。这五个滞流层的定义是在关键字 **TRANSPORT**中以-stagnant 5来进行定义的（表36）。在滞流区域中相邻区域间混合的确定是以**MIX**数据块进行的，混合因素是通过等式128和129进行的。对计算而言，区域cell j (m3)的体积 V_j 是需要的。共享的有区域cell i 和 j (m2)的交接区域 A_{ij} ，区域cells i 和 j (m)中点之间的距离，及其边界区域 fbc （无量纲）的修正因素。流动区域1和和相关的流动区域的值都在表35中给出。在不流动层中区域给定的序号为 $n + l \times cells + 1$ ，这里 n 流动区域的数目， l 是滞流区域的数目，以及 $cells$ 为流动区域的总数目。这个例子中，滞流区域边界区域的编号是从区域序号1到区域序号22，及其它四个滞流区域的编号为42，62，82和102，编号102是这个范围中的最里面的区域，它只与一个别的区域相关（区域82）。流动区域的表示是相对于半径为0.01m的圆的范围而言的，通过乘以 πr^2 的体积($4.19e-6 \times 0.3 / 0.1 = 1.26e-5$)。在表35中， fbc 的值为1.72，正如等式127所计算的一样。值得一提的是应用 $fbc = 1.81$ 明显地证明了Crank (1975)所给出的扩散到密闭容器中（有溶液和粘土层的烧杯）分析溶液的合理性。然而，改变 fbc 到1.81对柱子中的影响是很小的，这在图13中有所表明

表36 例13C输入数据的设置

TITLE Example 13C. --1 mmol/l NaCl/NO3 enters column with stagnant zones.

5 layer stagnant zone with finite differences.

SOLUTION 0 # 1 mmol/l NaCl

units mmol/l

pH 7.0

pe 13.0 O2(g) -0.7

Na 1.0 # Na has Retardation = 2

Cl 1.0 # Cl has Retardation = 1, stagnant exchange

N(5) 1.0 # NO3 is conservative

charge imbalance is no problem ...

END

SOLUTION 1-121 # Column with KNO3


```

units          mmol/l
pH             7.0
pe             13.0  02 (g)          -0.7
K              1.0
N(5)           1.0
EXCHANGE 1-121
    -equil      1
    X           1.e-3
EXCHANGE_SPECIES # For linear exchange, make KX exch. coeff. equal to NaX
    K+ + X- = KX
    log_k       0.0
    -gamma      3.5      0.015
END
MIX  1;    1  0.90712;   22  0.09288
MIX  22;   1  0.57098;   22  0.21656;   42  0.21246
MIX  42;   22  0.35027;   42  0.45270;   62  0.19703
MIX  62;   42  0.38368;   62  0.44579;   82  0.17053
MIX  82;   62  0.46286;   82  0.42143;  102  0.11571
MIX 102;   82  0.81000;  102  0.19000
MIX  2;    2  0.90712;   23  0.09288
MIX  23;   2  0.57098;   23  0.21656;   43  0.21246
MIX  43;   23  0.35027;   43  0.45270;   63  0.19703
MIX  63;   43  0.38368;   63  0.44579;   83  0.17053
MIX  83;   63  0.46286;   83  0.42143;  103  0.11571
MIX 103;   83  0.81000;  103  0.19000
MIX  3;    3  0.90712;   24  0.09288
MIX  24;   3  0.57098;   24  0.21656;   44  0.21246
MIX  44;   24  0.35027;   44  0.45270;   64  0.19703
MIX  64;   44  0.38368;   64  0.44579;   84  0.17053
MIX  84;   64  0.46286;   84  0.42143;  104  0.11571
MIX 104;   84  0.81000;  104  0.19000
MIX  4;    4  0.90712;   25  0.09288
MIX  25;   4  0.57098;   25  0.21656;   45  0.21246
MIX  45;   25  0.35027;   45  0.45270;   65  0.19703
MIX  65;   45  0.38368;   65  0.44579;   85  0.17053

```

MIX	85;	65	0.46286;	85	0.42143;	105	0.11571
MIX	105;	85	0.81000;	105	0.19000		
MIX	5;	5	0.90712;	26	0.09288		
MIX	26;	5	0.57098;	26	0.21656;	46	0.21246
MIX	46;	26	0.35027;	46	0.45270;	66	0.19703
MIX	66;	46	0.38368;	66	0.44579;	86	0.17053
MIX	86;	66	0.46286;	86	0.42143;	106	0.11571
MIX	106;	86	0.81000;	106	0.19000		
MIX	6;	6	0.90712;	27	0.09288		
MIX	27;	6	0.57098;	27	0.21656;	47	0.21246
MIX	47;	27	0.35027;	47	0.45270;	67	0.19703
MIX	67;	47	0.38368;	67	0.44579;	87	0.17053
MIX	87;	67	0.46286;	87	0.42143;	107	0.11571
MIX	107;	87	0.81000;	107	0.19000		
MIX	7;	7	0.90712;	28	0.09288		
MIX	28;	7	0.57098;	28	0.21656;	48	0.21246
MIX	48;	28	0.35027;	48	0.45270;	68	0.19703
MIX	68;	48	0.38368;	68	0.44579;	88	0.17053
MIX	88;	68	0.46286;	88	0.42143;	108	0.11571
MIX	108;	88	0.81000;	108	0.19000		
MIX	8;	8	0.90712;	29	0.09288		
MIX	29;	8	0.57098;	29	0.21656;	49	0.21246
MIX	49;	29	0.35027;	49	0.45270;	69	0.19703
MIX	69;	49	0.38368;	69	0.44579;	89	0.17053
MIX	89;	69	0.46286;	89	0.42143;	109	0.11571
MIX	109;	89	0.81000;	109	0.19000		
MIX	9;	9	0.90712;	30	0.09288		
MIX	30;	9	0.57098;	30	0.21656;	50	0.21246
MIX	50;	30	0.35027;	50	0.45270;	70	0.19703
MIX	70;	50	0.38368;	70	0.44579;	90	0.17053
MIX	90;	70	0.46286;	90	0.42143;	110	0.11571
MIX	110;	90	0.81000;	110	0.19000		
MIX	10;	10	0.90712;	31	0.09288		
MIX	31;	10	0.57098;	31	0.21656;	51	0.21246
MIX	51;	31	0.35027;	51	0.45270;	71	0.19703

MIX	71;	51	0.38368;	71	0.44579;	91	0.17053
MIX	91;	71	0.46286;	91	0.42143;	111	0.11571
MIX	111;	91	0.81000;	111	0.19000		
MIX	11;	11	0.90712;	32	0.09288		
MIX	32;	11	0.57098;	32	0.21656;	52	0.21246
MIX	52;	32	0.35027;	52	0.45270;	72	0.19703
MIX	72;	52	0.38368;	72	0.44579;	92	0.17053
MIX	92;	72	0.46286;	92	0.42143;	112	0.11571
MIX	112;	92	0.81000;	112	0.19000		
MIX	12;	12	0.90712;	33	0.09288		
MIX	33;	12	0.57098;	33	0.21656;	53	0.21246
MIX	53;	33	0.35027;	53	0.45270;	73	0.19703
MIX	73;	53	0.38368;	73	0.44579;	93	0.17053
MIX	93;	73	0.46286;	93	0.42143;	113	0.11571
MIX	113;	93	0.81000;	113	0.19000		
MIX	13;	13	0.90712;	34	0.09288		
MIX	34;	13	0.57098;	34	0.21656;	54	0.21246
MIX	54;	34	0.35027;	54	0.45270;	74	0.19703
MIX	74;	54	0.38368;	74	0.44579;	94	0.17053
MIX	94;	74	0.46286;	94	0.42143;	114	0.11571
MIX	114;	94	0.81000;	114	0.19000		
MIX	14;	14	0.90712;	35	0.09288		
MIX	35;	14	0.57098;	35	0.21656;	55	0.21246
MIX	55;	35	0.35027;	55	0.45270;	75	0.19703
MIX	75;	55	0.38368;	75	0.44579;	95	0.17053
MIX	95;	75	0.46286;	95	0.42143;	115	0.11571
MIX	115;	95	0.81000;	115	0.19000		
MIX	15;	15	0.90712;	36	0.09288		
MIX	36;	15	0.57098;	36	0.21656;	56	0.21246
MIX	56;	36	0.35027;	56	0.45270;	76	0.19703
MIX	76;	56	0.38368;	76	0.44579;	96	0.17053
MIX	96;	76	0.46286;	96	0.42143;	116	0.11571
MIX	116;	96	0.81000;	116	0.19000		
MIX	16;	16	0.90712;	37	0.09288		
MIX	37;	16	0.57098;	37	0.21656;	57	0.21246

MIX	57;	37	0.35027;	57	0.45270;	77	0.19703
MIX	77;	57	0.38368;	77	0.44579;	97	0.17053
MIX	97;	77	0.46286;	97	0.42143;	117	0.11571
MIX	117;	97	0.81000;	117	0.19000		
MIX	17;	17	0.90712;	38	0.09288		
MIX	38;	17	0.57098;	38	0.21656;	58	0.21246
MIX	58;	38	0.35027;	58	0.45270;	78	0.19703
MIX	78;	58	0.38368;	78	0.44579;	98	0.17053
MIX	98;	78	0.46286;	98	0.42143;	118	0.11571
MIX	118;	98	0.81000;	118	0.19000		
MIX	18;	18	0.90712;	39	0.09288		
MIX	39;	18	0.57098;	39	0.21656;	59	0.21246
MIX	59;	39	0.35027;	59	0.45270;	79	0.19703
MIX	79;	59	0.38368;	79	0.44579;	99	0.17053
MIX	99;	79	0.46286;	99	0.42143;	119	0.11571
MIX	119;	99	0.81000;	119	0.19000		
MIX	19;	19	0.90712;	40	0.09288		
MIX	40;	19	0.57098;	40	0.21656;	60	0.21246
MIX	60;	40	0.35027;	60	0.45270;	80	0.19703
MIX	80;	60	0.38368;	80	0.44579;	100	0.17053
MIX	100;	80	0.46286;	100	0.42143;	120	0.11571
MIX	120;	100	0.81000;	120	0.19000		
MIX	20;	20	0.90712;	41	0.09288		
MIX	41;	20	0.57098;	41	0.21656;	61	0.21246
MIX	61;	41	0.35027;	61	0.45270;	81	0.19703
MIX	81;	61	0.38368;	81	0.44579;	101	0.17053
MIX	101;	81	0.46286;	101	0.42143;	121	0.11571
MIX	121;	101	0.81000;	121	0.19000		

TRANSPORT

```

-cells 20
-shifts 5
-flow_direction forward
-timest 3600
-tempr 3.0
-bcond flux flux

```

```

        -diffc 0.0
        -length 0.10
        -disp 0.015
        -stag 5
PRINT
        -reset false
END
SOLUTION 0 # Original solution reenters
        units mmol/l
        pH 7.0
        pe 13.0 O2(g) -0.7
        K 1.0
        N(5) 1.0
TRANSPORT
        -shifts 10
        -punch_frequency 10
        -punch_cells 1-20
SELECTED_OUTPUT
        -file ex13c.sel
        -reset false
        -solution
        -distance true
USER_PUNCH
        -head Cl_mmol Na_mmol
10 PUNCH TOT("Cl")*1000, TOT("Na")*1000
END

```

注意在表36中定义了121种溶液，1-20是流动区域的溶液，其他的为不流动区域的溶液。输入文件与前面的一样，只除了**-stag 5**和区域之间的混合因素。并不是所有的混合因素都列于表36中，对后面的区域和它们邻近的区域，它们是相等的。在这个具有粘土颗粒的例子中，仅考虑到了（1D）的弥散，并且仅在不同层中的不流动区域被定义。然而，包含所有的邻近区域中不流动区域中的混合是可能的。

图13对比了在例13A（和B）及例13C中所得到的流动区域剖面。这两个模拟的基本的特征是一样的。峰值的位置，正像所计算的一样是相似的。这Cl-峰接近于1.2m，但在缺少滞流区域时将可能达到1.45m。在可变孔隙度的区域整个的浓度大约等于一阶交换和有限差

分模拟。一阶交换近似值的交换因素 $f_s = 1 = 0.21$ 的出现提供了这个模拟的足够的准确度。然而，一阶交换近似值产生了较低的峰值和与准确溶液相比用有限差分取得了更长的谱尾。差异和偏离同样也出现在曲线上（Van Genuchten, 1985）。当应用模拟这一范围的运移模拟时，一阶交换模拟可能至少是准确的；滞流区域的其它形状能够给定一个更好的圆周。因此线性的交换模型更容易适用，这是因为显性的模拟需要混合因素扩展序列的准备（注意应用 **USER_PUNCH** 的单独模拟能够达到这个目的），当采用离散化时它将会发生变化。有限差分模拟的计算时间乘以不流动区域层也能够比较的长，这当然是对单个不流动区域层的一阶交换近似值而言的。

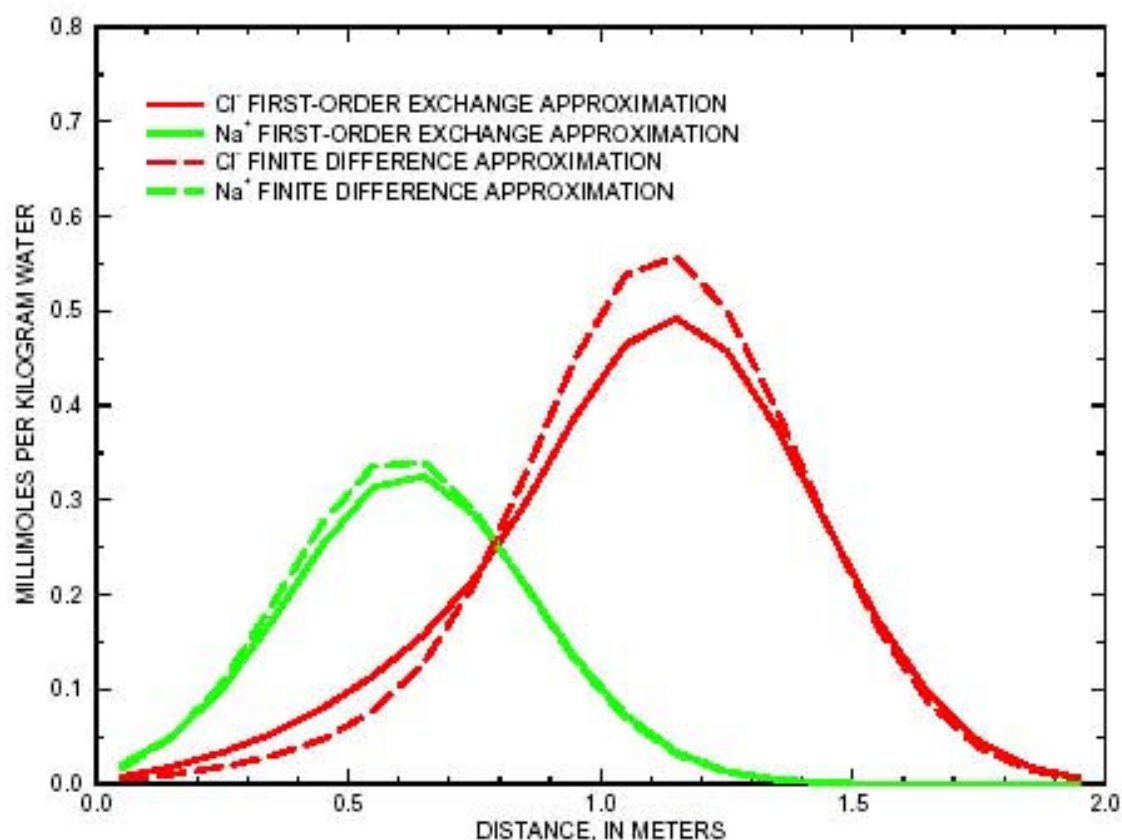


图 13—扩散至球形滞流区域的运移模拟的结果，运用有限差分和一价交换近似值进行模拟的。

例14——平流运移，阳离子交换，表面络合反应和矿物均衡

这个例子应用了 PHREEQC 中的相的平衡，阳离子交换和溶液表面络合反应的能力，这与在平流运移中用来模拟在中部 Oklahoma 含水层中的水的演化是相对比的。含水层的地球化学特性已由 Parkhurst 和他人(1996)所描述。在这一层中有两种主要的水的类型，在含水层中承压水层中的重碳酸钙锰水的 pH 值的范围为 7.0 到 7.5，且在含水层中的承压水部分重碳酸钠水的 pH 值的范围在 8.5 到 9.2。另外，来自于海水中的氯化钠盐水存在于含水层之下，假定在含水层中为流动的内含物和末端为有孔的空间。砷几乎特定地是与高 pH 值的重碳酸钠水的类型相关。

这个例子计算的概念模型假定盐水最初是灌注到含水层中去的。这个含水层包含有钙，白云石，具有阳离子交换能力的粘土，和氧化水铁离子的表面；最初，阳离子的交换和溶液的表面是与盐水相平衡。含水层假定是由雨水重新灌注，同时通过蒸发和在渗流区通过与钙和白云石相平衡而达到的。这些水然后进入到饱和区与出现阳离子交换和水相氧化铁离子表面的钙和白云石相反应。

这个计算使用 PHREEQC 软件的平流运移能力，它是由仅由单个的剖分区域来代表饱和区域。总共有 200 个的孔隙区域灌注水平流到这些剖分区域中，在每一个孔隙容积中，水都将与矿物，阳离子交换和这区域表面中的水质相平衡。在这些区域中的水化学的演化代表了距含水层饱和区顶部点处的水的化学演化。

初始条件

Parkhurst 和他人（1996）提供了如下的数据：在含水层中的 1 升水中估计大约含有的钙离子，白云石和阳离子交换点的摩尔数。钙的重量摩尔范围是从 0 到 2%，且白云石是从 0 到 7%，当然，白云石的重量可能是更多。孔隙度声明为 0.22。粘土阳离子交换的范围是从 20 到 50 meq/100 g，及其 30%粘土的平均含量。在这些例子的计算中，钙离子假定为 0.1 的重量百分点和白云石假定为 3%的重量百分点，这是通过假定岩石的密度为 2.7kg/L 而得出的，同时它对应于 0.1mol/L 的钙及其 1.6mol/L 的白云石。阳离子交换点的数量假定为 1.0eq/L。

在溶液表面的砷估计是从核心样品（Mosier 和他人, 1991）中连续萃取而得出的数据。在固体相中砷的浓度的变化范围是 10 to 到 20ppm，这与 1.3 到 2.6 mmol/L 的砷相对应。表面点的估计是与来自于沉淀物中可萃取的铁离子的数量相关，它的范围是由 1.6 到 4.4%（Mosier 和他人, 1991）。沉淀物中 2%铁离子的含量是与 3.4mol/L 的铁相对应。然而，大多数的铁离子是在针铁矿和赤铁矿中，这比水相氧化铁离子具有更少的表面粘合点。在水相氧化铁离子中的铁部分的含量武断地假定为 0.1。这样，总数为 0.34mol 的铁离子是假定在水相中的氧化铁离子，并且应用值为 0.2 表示每摩尔铁离子的数量，在计算中每升水中总共有 0.07mol 的点。应用 89 的克分子式量来估计水相氧化铁离子量为 30g/L。这个指定的表面区域是指定为 600m²/g。

表37 例14输入数据的设置

TITLE Example 14.--Transport with equilibrium_phases, exchange, and surface reactions

PLEASE NOTE: This problem requires database file wateq4f.dat!!

SURFACE_SPECIES

Hfo_wOH + Mg+2 = Hfo_wOMg+ + H+

log_k -15.

Hfo_wOH + Ca+2 = Hfo_wOCa+ + H+

log_k -15.

SOLUTION 1 Brine

pH 5.713

pe 4.0 02(g) -0.7

temp 25.

units mol/kgw

Ca .4655

Mg .1609

Na 5.402

Cl 6.642 charge

C .00396

S .004725

As .05 umol/kgw

END

USE solution 1

EQUILIBRIUM_PHASES 1

Dolomite 0.0 1.6

Calcite 0.0 0.1

SAVE solution 1

prints initial condition to the selected-output file

SELECTED_OUTPUT

-file ex14.sel

-reset false

-step

USER_PUNCH

-head m_Ca m_Mg m_Na umol_As pH


```

10 PUNCH TOT("Ca"), TOT("Mg"), TOT("Na"), TOT("As")*1e6, -LA("H+")
END

PRINT
# skips print of initial exchange and initial surface to the selected-output file
    -selected_out false
EXCHANGE 1
    -equil with solution 1
    X      1.0
SURFACE 1
    -equil solution 1
# assumes 1/10 of iron is HFO
    Hfo_w      0.07    600.    30.
END
SOLUTION 0 20 x precipitation
    pH      4.6
    pe      4.0    02(g)    -0.7
    temp     25.
    units    mmol/kgw
    Ca      .191625
    Mg      .035797
    Na      .122668
    Cl      .133704
    C       .01096
    S       .235153      charge
EQUILIBRIUM_PHASES 0
    Dolomite    0.0    1.6
    Calcite     0.0    0.1
    CO2(g)     -1.5    10.
SAVE solution 0
END
PRINT
    -selected_out true
ADVECTION
    -cells 1

```

```
-shifts 200  
-print_frequency 20  
END
```

最初注入到含水层中的盐水是来自于Parkhurst和他人（1996）的成果且是在这个例子的输入数据设置中是作为溶液1（表37）给定的。纯相集合含有钙和白云石是以**EQUILIBRIUM_PHASES 1**数据块所定义的。阳离子交换点的数目是以**EXCHANGE 1**所定义的且表面点的数目是以**SURFACE 1**所定义的。初始的交换和初始表面组分的定义是与盐水相平衡而达到的，这是在与钙和白云石相平衡之后达到的（注释交换物质和表面的平衡，是在矿物平衡之前达到，通过缓冲注入吸附元素会产生不同的结果）。在盐水中砷的浓度是通过多次试验得到的，且给定在溶液表面上的误差砷大约为2mmol，这与随后的萃取数据相一致。数据库wateq4f.dat（它包含有砷元素和来自于Dzombak和Morel的表面络合物组分）适用于除两种表面反应的热力学的数据。在每一次运行之后，它决定了砷浓度更好结果的取得，在这种情况下，钙和锰络合反应都将排除。这个数据块是用来降低平衡常数，这个平衡常数会降低每两种反应的大约有10个数量级。这将有效地排除了钙和锰的溶液表面的络合反应。这个**SURFACE_SPECIES**数据块是用来降低每两种反应的平衡常数大约有10个数量级。这也将有效地排除了钙和锰的表面络合反应。（可选性的，这些反应能够从缺省的数据库中排除）。如果阳离子和阴离子没有为同一点而竞争，这将得到调整；一般而言，在阳离子和阴离子之间的竞争吸附是不为人知的。

重新灌注水

进入到含水层饱和区域中的水假定是在渗流区 PCO_2 为10-1.5时的钙和白云石相平衡。这输入设置中的第四个模拟（这个模拟紧跟在第三个**END**声明之后）产生了这样的水的组分并且它是应用**SAVE**（表37）作为溶液0来保存的。

平流运移计算

这个**ADVECTION**数据块（表37）提供了用来平流灌注水到代表饱和区域中区域的必要信息。总共指定了200的转换点，这等于200的孔隙容积，这是因为在这个计算中仅有一种单个的区域。

计算的结果是列于表14中。在初始5个孔隙体积中，高浓度的钠，钙和锰都会得以降低以致使钠是主要的阳离子及钙和锰的浓度是非常小的。这个pH值升高至超过9.0。且砷的浓度升高至接近于 $2\mu\text{mol/kgw}$ 。后面45个孔体积中pH逐渐降低且砷的浓度也降低至可忽略的浓度。在大约100个孔隙体积中，钙和锰会变成主要的离子及其稳定的pH值，这出现在后面灌注水的pH值中。

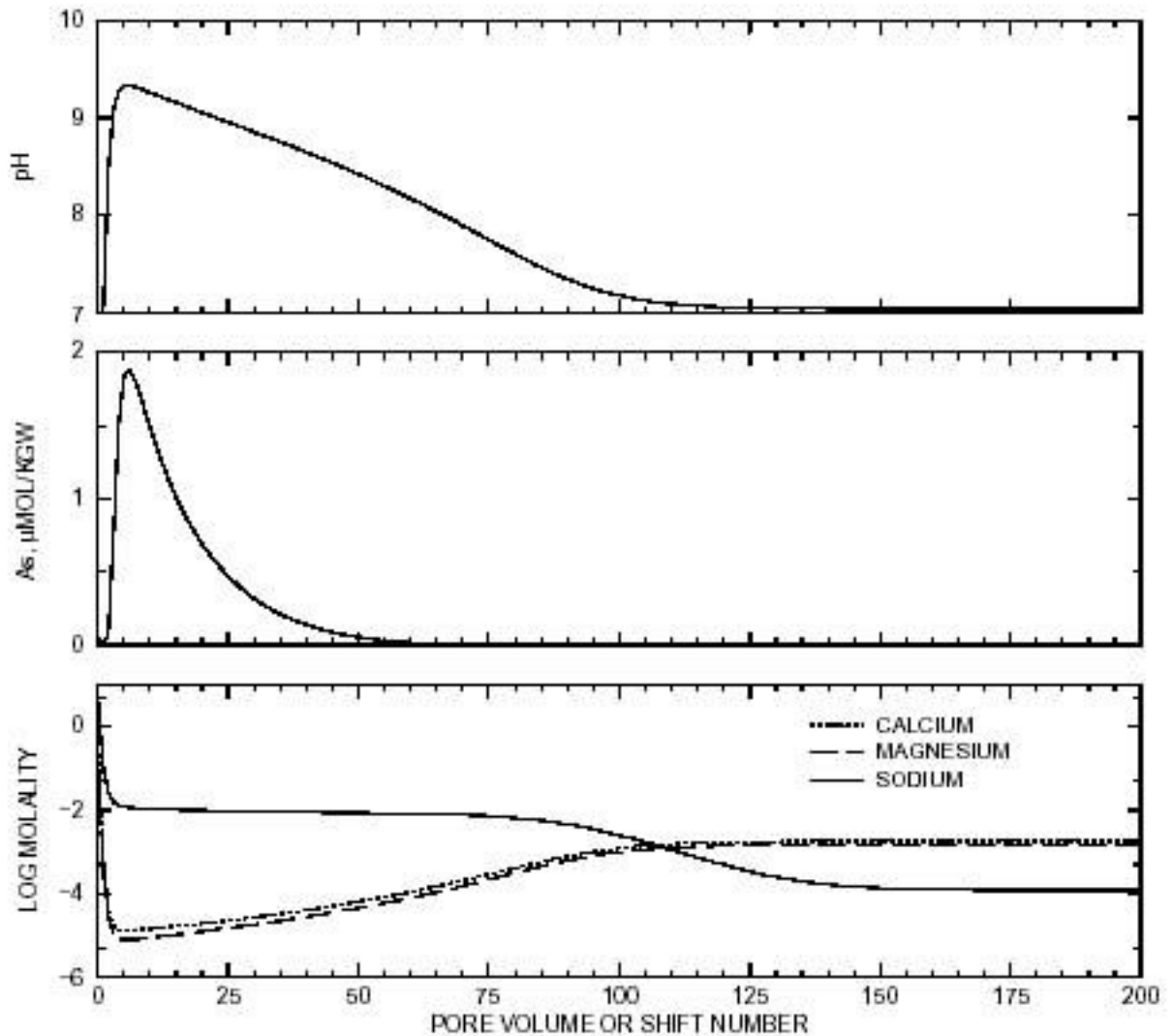


图 14—地下水化学演化运移模拟的结果，主要是由于钙、镁、重碳酸盐水流入到最初含有卤水、方解石、白云石、离子交换剂和含有砷配合物表面的含水层中。

平流运移反应产生了三种类型的水，这与在含水层中所观测到的水的类型相似：初始盐水，一种重碳酸盐水，和重碳酸钙锰水。所计算的pH值是与所观测到的含水层中的水相一致。在主要含有钠离子的水域中，所计算的pH值一般大于8.0且有时甚至高至9.2；在重碳酸钙锰水域中，pH稍微大于7.0。更为敏感的计算表明了pH的最大值是依赖于当前交换物质的数量。阳离子交换点数目的减少降低了最大的pH。所模拟砷的浓度的值是与在含水层中所观测到的值相类似，这里的最大浓度为1到2 μ mol/kgw。PH最大值的降低会使砷浓度最大值降低。溶液表面络合反应稳定常数是直接取自于文献中；占主要砷络合反应的log *K*的降低也倾向于降低砷的最大浓度。在结论中，模拟的结果，绝大部分是依赖于所测量的值和文献的热力学数据，这提供了在在含水层中主要离子化学反应中的pH，和砷的浓度变化的满意解释。

例15——一维运移：动力学生物降介，区域的增长及其吸附

平流弥散反应运移的测试问题是经由Tebes-Steven and Valocchi (1997, 1998)发展起来的。尽管是基于相对简单的物种形成反应，对于这个问题的解答证明了几种相互的化学反应进程，这基本上是与许多环境问题相关：以细菌为媒介的有机物的降介；细菌区域的增长和其腐烂；和其水相物种的形成包括金属络合物。在这个例子中，所测试问题的解决是用 PHREEQC来进行解决的，这产生的结果几乎与那些由Tebes-Steven和Valocchi (1997, 1998)所提出的结果相类似。然而，在使用PHREEQC中的平流弥散运移模拟时，细心是很有必要的，这正如许多反应运移所模拟的一样，用来确保准确数字化溶液的取得。

所测试的问题模拟了运移的进程，这是当含有NTA（nitrylotriacetate）的水和其钴注入到这一栏中而发生的。这一问题包含有平流和这一栏中的弥散反应及其水相平衡反应和NTA降介的动力学反应，细菌的生长和钴的吸附。

运移参数

这些维数和这一栏的水动力学属性列于表38中。

表38—例15柱子的水动力学和物理学性质

性质	值
柱子长度	10.0m
孔隙度	.4
体积密度	1.56e6g/m ³
每升水中沉淀物（来自于孔隙度和体积密度）	3.7533g/L
孔中水流速度	1.0m/hr
纵向弥散度	.05m

水相模型

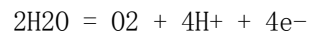
Tebes-Steven 和 Valocchi (1997)定义了水相模型用来对包含有物质种类和其水相离子特性和其物质的 log *K*'s 值进行测试；其活度系数假定为 1.0。列于表 39 中的数据库文件的建立是基于它们的水相模型建立的。对 PHREEQC 模拟而言，NRA 是作为一种新的“元素”来定义的，在 SOLUTION_MASTER_SPECIES 数据块中命名为“Nta”。来自于“NTA”中的这一点都将指定为“Nta”，这是为了与 PHREEQC 中的概念相一致。在 SOLUTION_MASTER_SPECIES 中的 Nta 的克分子式量是非物质性的，这是当其在 SOLUTION_MASTER_SPECIES 数据块中输入单位为摩尔，且简单地设为 1。这个 Nta 的水水相络合是定义在 SOLUTION_SPECIES 数据块中。注意水相中所有物质的活度系数都定义了 *a* 参数的较大值（1x107）以-gamma 标识符标识，这将使得其活度系数非常的接近于 1.0。

表 39—例 15 的数据库

SOLUTION_MASTER_SPECIES

C	CO2	2.0	61.0173	12.0111
Cl	Cl-	0.0	Cl	35.453
Co	Co+2	0.0	58.93	58.93
E	e-	0.0	0.0	0.0
H	H+	-1.	1.008	1.008
H(0)	H2	0.0	1.008	
H(1)	H+	-1.	1.008	
N	NH4+	0.0	14.0067	14.0067
Na	Na+	0.0	Na	22.9898
Nta	Nta-3	3.0	1.	1.
O	H2O	0.0	16.00	16.00
O(-2)	H2O	0.0	18.016	
O(0)	O2	0.0	16.00	

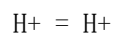
SOLUTION_SPECIES



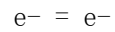
log_k -86.08; -gamma 1e7 0.0



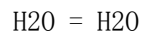
log_k -3.15; -gamma 1e7 0.0



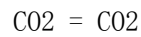
log_k 0.0; -gamma 1e7 0.0



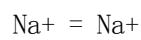
log_k 0.0; -gamma 1e7 0.0



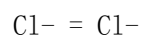
log_k 0.0; -gamma 1e7 0.0



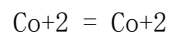
log_k 0.0; -gamma 1e7 0.0



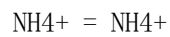
log_k 0.0; -gamma 1e7 0.0



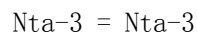
log_k 0.0; -gamma 1e7 0.0



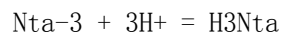
log_k 0.0; -gamma 1e7 0.0



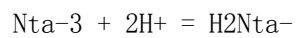
log_k 0.0; -gamma 1e7 0.0



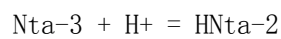
log_k 0.0; -gamma 1e7 0.0



log_k 14.9; -gamma 1e7 0.0



log_k 13.3; -gamma 1e7 0.0



log_k 10.3; -gamma 1e7 0.0

```

Nta-3 + Co+2 = CoNta-
      log_k    11.7;   -gamma  1e7    0.0
2 Nta-3 + Co+2 = CoNta2-4
      log_k    14.5;   -gamma  1e7    0.0
Nta-3 + Co+2 + H2O = CoOHNta-2 + H+
      log_k     0.5;   -gamma  1e7    0.0
Co+2 + H2O = CoOH+ + H+
      log_k    -9.7;   -gamma  1e7    0.0
Co+2 + 2H2O = Co(OH)2 + 2H+
      log_k   -22.9;   -gamma  1e7    0.0
Co+2 + 3H2O = Co(OH)3- + 3H+
      log_k   -31.5;   -gamma  1e7    0.0
CO2 + H2O = HCO3- + H+
      log_k    -6.35;   -gamma  1e7    0.0
CO2 + H2O = CO3-2 + 2H+
      log_k   -16.68;   -gamma  1e7    0.0
NH4+ = NH3 + H+
      log_k    -9.3;   -gamma  1e7    0.0
H2O = OH- + H+
      log_k   -14.0;   -gamma  1e7    0.0
END

```

初始和边界条件

背景值的浓度是列于表 40 中这一栏中。这一栏中最初不包含有 Nta 或是钴，但含有 1.36×10^{-4} g/L 生物数量。流运的边界条件适用于这一栏的入口处，并且在开始的 20 个小时会遇到在溶液中含有 Nta 和钴；这些数量同样也列于表 40 中。在 20 小时之后，溶液将会介绍至入口中至达实验达到 75 小时之后。Na 和 Cl 也不出现在最初问题的定义中，但将被 PHREEQC 加到电荷平衡吸附反应中（看下面的“吸附反应”）。

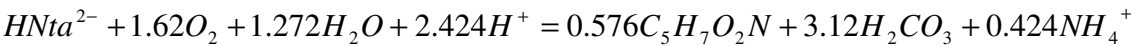
表40—例15的浓度数据

组分	类型	脉冲浓度	背景浓度
H+	水相	10.0e-6mol/L	10.0e-6mol/L
总碳	水相	4.9e-7mol/L	4.9e-7mol/L
NH4+	水相	.0	.0
O2	水相	3.125e-5mol/L	3.125e-5mol/L
Nta3-	水相	5.23e-6mol/L	.0
Co2+	水相	5.23e-6mol/L	.0
Na	水相	1.0e-3mol/L	1.0e-3mol/L
Cl	水相	1.0e-3mol/L	1.0e-3mol/L
单位面积生物数量	不流动	---	1.36e-4g/L

ClNta(ads)	不流动	---	.0
Co(ads)	不流动	---	.0

Nta的动力学降解和剖分区域的增长

Nta假定在出现生物数量和氧的情况下以下列的反应来进行降解的：



PHREEQC需要单独定义其动力学反应物，在进入或是从溶液中去掉的每一种元素的反应物都是以摩尔数表示的。进一步而言，反应物应当达到电荷平衡（没有净电荷应当进入或是离开溶液）。这个Nta转换1mol的HNta2- (C6H7O6N)到0.576 mol C5H7O2N，这里的后者是不活泼的，因此它的浓度可以被忽略。在这两种反应物中所包含的元素数量的不同提供了反应中元素C, H, O和N的化学计量。这个化学计量等于等式右边元素的总和，减去除了C5H7O2N, 的等式左边的元素的总和。在水相中每摩尔的HNta2-反应中的元素的相关变化是列于表41中（正的系数标明了水相浓度的增高，而负的系数表明了水相浓度的降低）。

表41—Nta氧化还原反应反应的计量

组分	系数
Nta	-1.0
C	3.12
H	1.968
O	4.848
N	.424

下面的这个乘法Monod速率表达式是用来描述Nta的速率降解：

$$R_{HNta^{2-}} = -q_m X_m \left(\frac{c_{HNta^{2-}}}{k_s + c_{HNta^{2-}}} \right) \left(\frac{c_{O_2}}{K_a + c_{O_2}} \right)$$

这里 $R_{HNta^{2-}}$ 是HNta2-降解的速率(mol/L/hr), q_m 是使用酶（mol/g cells/hr）时所指定的最大速率， X_m 是单位面积的生物数量（g cells/L），是酶Nta（mol/L）的半饱和常数， K_a 是电子接受者O2 (mol/L)的半饱和常数，及 c_i 表明的是浓度（mol/L）。所产生生物数量是依赖于使用酶的速率和生物数量的腐烂速率：

$$R_{cells} = -Y_{RHNTA^{2-}} - bX_m$$

这里的 R_{cells} 是剖分区域增长的表达式（g cells/L/hr），Y是微生物产量系数（g cells/mol Nta），和b是生物数量的腐烂速率（hr-1）。这些等式参数的值是列在表42中。

表42—例15中所用到动力学速率参数

参数	描述	参数值
Ks	给体半饱和常数	7.64e-7mol/L
Ka	接受体半饱和常数	6.25e-6mol/L
Qm	使用培养基的最大指定速率	1.418e-3mol Nta/g cells/hr
Y	微生物生产系数	65.14 g cells/mol Nta
b	一阶微生物腐烂系数	0.00208 hr-1

吸附反应

Tebes-Steven和Valocchi (1997)以下面的等式定义了Co2+ 和CoNta-的动力学吸附反应:

$$R_i = -k_m(c_i - \frac{s_i}{k_d})$$

这里*i*或者是Co2+或CoNta- (mol/L), *si*是吸附浓度 (mol/g沉淀物), *km*是质量转移系数 (hr-1), 及*Kd*是分布系数 (L/g)。这个系数的值是列于表43中。

表43—Co2+和CoNta-的吸附系数

种类	km	Kd
Co2+	1 hr-1	5.073-3 L/g
CoNta-	1 hr-1	5.33e-4 L/g

*Kd*值的定义是给定了Co2+和CoNta-各自的滞流系数为20和3。由于吸附反应定义的是动力学的, 这些反应物的初始摩尔数和反应速率是以**KINETICS**和**RATES**数据块所定义的; 没有溶液表面的物质 (**SURFACE**, **SURFACE_MASTER_SPECIES**, or **SURFACE_SPECIES**) 是明确需要的。另外, 所有的动力学反应物都是静止的, 因此没有吸附的种类需要转移。

当使用PHREEQC来模拟时, 动力学反应物一定得达到电荷平衡。对于Co2+和CoNta-的吸附而言, 1 mmol的NaCl被加到所定义的溶液中, 以达到吸附进所需要的配对离子。动力学吸附反应然后被定义移除或是进入(依赖于所转移摩尔数)到CoCl2 和NaCoNta溶液中, 这是达到电荷平衡。为了从每千克的沉淀物 (si) 的吸附转移到到每升水中所吸附的摩尔数, 乘以在每升水中的每克沉淀物是非常有必要的, 3.75e3 g/L。

输入数据的设置

表44表明了来自前面问题所定义的输入数据的设置。尽管速率是以单位mol/L/hr来给定的, 在PHREEQC中速率通常是mol/s, 并且所有的速率在输入数据设置中都是以秒来定义速率的。假定在每一剖分区域中水的体积为1升, 这在当前的问题中是合理的, 其原因在于在每一种溶液中水的质量都接近于1kg, 并且溶液都是相对冲淡的。如果在溶液中水的质量分离为1kg, 这可能打破常容积的假定。

这个10米的栏可以分离1米的长度为10个剖分区域。开始两个灌注区域都定义为可灌注的溶液且初始溶液编号为1到10。

数据块定义了四种动力学反应表达式：HNta-2, 生物数量, Co_吸附, 和CoNta_吸附。这个速率表达式是以**-start**开始的, 以数字化定义为Basic语言的声明, 且是以**-end**来中止。每一表达式最后的声明是跟在变量之后的**SAVE**。这个变量是经过一定时间间隔的反应的数字摩尔数并且它的计算是来自于即时速率表达式 (mol/s) 乘以时间间隔的长度 (s), 这是由变量“**TIME**”来给定的。在第一和第二速率表达式中的Line 30和20的速率表达式及其在第三和第四速率表达式中的第10行调整参数小时单位为秒单位。函数“**MOL**”返回了物种的浓度 (mol/kgw) 及函数“**M**”返回了反应物的摩尔数, 这个速率表达式是这时被定义的。

“**KIN**”返回的是动力反应物的摩尔数, 这可定义了一个区域中的任何反应物。函数“**PUT**”和“**GET**”是用来保存和排除这样一个术语, 这是HNta-2和生物数量速率表达式是很普遍的。

KINETICS数据块定义了适用于每一个剖分区域的速率表达式; 在这个例子中区域1到区域10是同时定义的。对适用于每一个区域的每一个速率表达式, 反应物的分子式

(**-formula**) 和反应物的初始摩尔数在开始时就是被定义 (**-m**, 如果需要) 的。定义一个误差是可行的 (**-tol**), 以摩尔表示, 这是对于速率表达式的数字综合和准确性而言的。注意HNta-2速率表达式产生了一个负的速率, 因此, 从溶液中移除元素分子式的系数是正数, 而元素加到溶液中时, 系数为负数。一般而言, 速率和系数的积是正数, 表示元素进入到溶液中, 但其积如果是负数, 则表示, 元素离开溶液。生物质量反应加了“**H 0.0**”, 或是没有其摩尔数, 这指定了生物质量增长的动力学反应, 没有或是从溶液中移除。碳的同化作用和与生物生长有关的营养物质在这个模拟中都将忽略。

SELECTED_OUTPUT数据块使水中物种Nta-3, CoNta-, HNta-2和Co+2写到数据块文件 *ex15.sel* 中。对文件中的每一行而言, 这个数据块所添加的时间 (以时间表示), 及其吸附浓度转换为mol/g沉淀物, 和生物数量。

TRANSPORT数据块定义了实验开始的前20个小时, 这是对Nta和钴加到这一栏输入期间而言的。如果这一栏定义有一米的长度 (**-length**) 有10个区 (**-cells**)。这个平流弥散运移模拟的持续时间为3600秒 (**-time_step**) 的20步 (**-shifts**)。流动的方向是向前的

(**-flow_direction**)。每一栏的最后都定义有一个流动的边界条件 (**-boundary_condition**)。这个弥散度为0.05米 (弥散度) 和弥散系数设置为0 (**-diffusion_coef**)。在每一次转换之后 (**-punch_frequency**) 仅有10个区 (**-punch_cells**) 的数据写到了所选取的输出文件中。在每五个转换 (**-print_frequency**) 之后仅有10个区的数据写到输出文件中 (**-print_cells**)。

在第一个平流-弥散运移模拟之后, 一种新的填入溶液会被定义 (**SOLUTION 0**), 这没有包含有Nta或钴。对相关的初始溶液计算而言, 打印到所选取的输出文件将会去除, 然后重新声明 (**-selected_out**为假和**-selected_out**为真, 在**PRINT**数据块中)。

最后, 第二个**TRANSPORT**数据块定义了实验的最后55个小时, 这时, 在灌注溶液中不出现Nta和钴。所有的参数与前面**TRANSPORT**数据块中的参数是一致的, 只是平流的步

数（-shifts）会增加到55。

表44 例15输入数据的设置

TITLE Example 15. --1D Transport: Kinetic Biodegradation, Cell Growth, and Sorption

PLEASE NOTE: This problem requires database file ex15.dat!!

SOLUTION 0 Pulse solution with NTA and cobalt

units umol/L

pH 6

C .49

O(0) 62.5

Nta 5.23

Co 5.23

Na 1000

Cl 1000

END

SOLUTION 1-10 Background solution initially filling column # 1-20

units umol/L

pH 6

C .49

O(0) 62.5

Na 1000

Cl 1000

END

RATES Rate expressions for the four kinetic reactions

#

HNTA-2

-start

10 Ks = 7.64e-7

20 Ka = 6.25e-6

30 qm = 1.407e-3/3600

40 f1 = MOL("HNta-2")/(Ks + MOL("HNta-2"))

50 f2 = MOL("O2")/(Ka + MOL("O2"))

60 rate = -qm * KIN("Biomass") * f1 * f2

70 moles = rate * TIME

80 PUT(rate, 1) # save the rate for use in Biomass rate calculation

90 SAVE moles

-end

#

Biomass

-start

10 Y = 65.14

```

20 b = 0.00208/3600
30 rate = GET(1) # uses rate calculated in HTNA-2 rate calculation
40 rate = -Y*rate -b*M
50 moles = -rate * TIME
60 if (M + moles) < 0 then moles = -M
70 SAVE moles
    -end
#
    Co_sorption
    -start
10 km = 1/3600
20 kd = 5.07e-3
30 solids = 3.75e3
40 rate = -km*(MOL("Co+2") - (M/solids)/kd)
50 moles = rate * TIME
60 if (M - moles) < 0 then moles = M
70 SAVE moles
    -end
#
    CoNta_sorption
    -start
10 km = 1/3600
20 kd = 5.33e-4
30 solids = 3.75e3
40 rate = -km*(MOL("CoNta-") - (M/solids)/kd)
50 moles = rate * TIME
60 if (M - moles) < 0 then moles = M
70 SAVE moles
    -end
KINETICS 1-10 Four kinetic reactions for all cells      # 1-20
    HNTA-2
        -formula C -3.12 H -1.968 O -4.848 N -0.424 Nta 1.
    Biomass
        -formula      H 0.0
        -m            1.36e-4
    Co_sorption
        -formula CoCl2
        -m          0.0
        -tol 1e-11
    CoNta_sorption
        -formula NaCoNta
        -m          0.0
        -tol 1e-11
SELECTED_OUTPUT

```

```

        -file    ex15.sel
        -mol      Nta-3 CoNta- HNta-2 Co+2
USER_PUNCH
      -heading      hours    Co_sorb CoNta_sorb      Biomass
      -start
10 punch TOTAL_TIME/3600 + 1800/3600      # TOTAL_TIME/3600 + 900/3600
20 punch KIN("Co_sorption")/3.75e3
30 punch KIN("CoNta_sorption")/3.75e3
40 punch KIN("Biomass")
      -end
TRANSPORT First 20 hours have NTA and cobalt in infilling solution
      -cells          10              #    20
      -length         1              #    0.5
      -shifts         20              #    40
      -time_step      3600            # 1800
      -flow_direction forward
      -boundary_condition flux flux
      -dispersivity   .05
      -correct_disp   true
      -diffusion_coef 0.0e-9
      -punch_cells    10              #    20
      -punch_frequency 1              #     2
      -print_cells    10              #    20
      -print_frequency 5              #    10
END
PRINT
      -selected_out false
SOLUTION 0 New infilling solution, same as background solution
      units umol/L
      pH          6
      C           .49
      O(0)        62.5
      Na          1000
      Cl          1000
END
PRINT
      -selected_out true
TRANSPORT Last 55 hours with background infilling solution
      -shifts          55              #   110
END

```

网格收敛

利用平流-弥散-反应运移模拟来检查结果的数字准确性是必要的。一般而言，对这些复

杂的模拟而言没有分析溶液，因此数字准确性的测试重新定义了网格和时间步，重新运行模拟及对比结果，如果在两种不同的网格上给出了两种相似的结果，那么数字化的一些确定性是相对小的。如果基于两种不同网格上的模拟给出了重要的不同结果，这个网格必须重新定义及这个过程必须重复。不幸的时，使网格尺寸扩大两倍，至少有四倍数目的溶液必须制取，这是因为区域的数目进行翻倍和时间步减半。如果区域的大小接近弥散度的大小，这可能需要更多的溶液计算，这是因为弥散计算中混合的步数也将会增高。

为了测试这个例子中的网格收敛，对总共这20个区域而言，柱子中区域的数目将是翻倍的。1-10范围内的所有定义组分的数据块都将变为1-20。另外，平流-弥散运移的参数将调整至与这些新剖分区域的数目相一致。区域和转换的数目都将翻倍；区域长度和时间步都将减半。为了打印与这10个区域模拟中相同位置的信息（柱子的末端），**-punch_cells**和**-print_cells**设为区域20。为了打印这10个区域模拟中相同时间的信息，**-punch_frequency**设置为每两个转换，**-print_frequency**设置为每10个转换，以及从区域中点到柱子结束时间步的运行在第10行以**USER_PUNCH**进行减半。这20个区域所有的变化同样也标注在表44中以行结束的注释进行。

结果

T柱子中水相和不流动要素的分布是在75个小时结束之后，列于10和20区域模拟的图15和16中，在这个实验中，含有Nta和钴的两种孔隙水在开始的20小时中加入到柱子中，后面55小时加入的是5.5体积的背景水。在10个小时时，HNta²⁻开始在柱子出口处出现，此时伴着pH值的升高（图15）。如果Nta和钴是保守的，并且弥散是可忽视的，那么这个图表明的是在10小时升高和30小时降低的矩形脉冲。然而，Nta和钴相对于吸附反应的保守运动而言是停止的。Nta和钴浓度的高峰发生在30和40小时之间的CoNta混合物中。Co²⁺浓度的高峰对它的吸附反应而言更是延迟的，且至到实验结束时才会出现的。

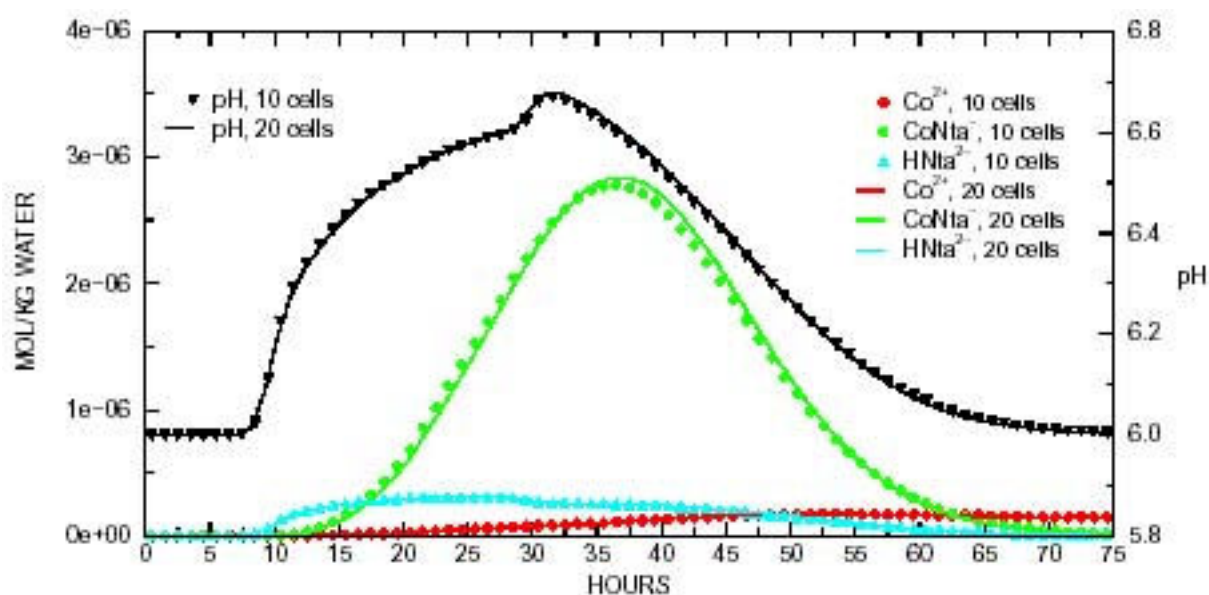


图 15—分别在 10 和 20 区域内 Nta 和钴运移模拟柱子出口处的水中物质浓度和 pH 值。

在图16中，在柱子最后区域的浓度的固相浓度是概括时间来进行划分的。吸附的CoNta-浓度高峰的出现在30和40小时之间出现的，稍稍落后于CoNta-配合物溶解浓度高峰的出现。开始，在柱子中没有Nta出现，并且单位面积的生物数量在开始的10个小时之内有轻微的降低，这是由于生物数量第一次序的腐烂速率。随着，Nta移进这个区域，底层Nta单位面积生物数量的增长变为可能。在柱子中出现Nta峰之后，单位面积生物数量的浓度开始变得平稳，然后，由于腐烂而开始降低。钴吸附的 K_d 比CoNta-吸附的 K_d 具有更大一些的延迟系数，Co²⁺吸附浓度出现在实验结束的停止增长上。

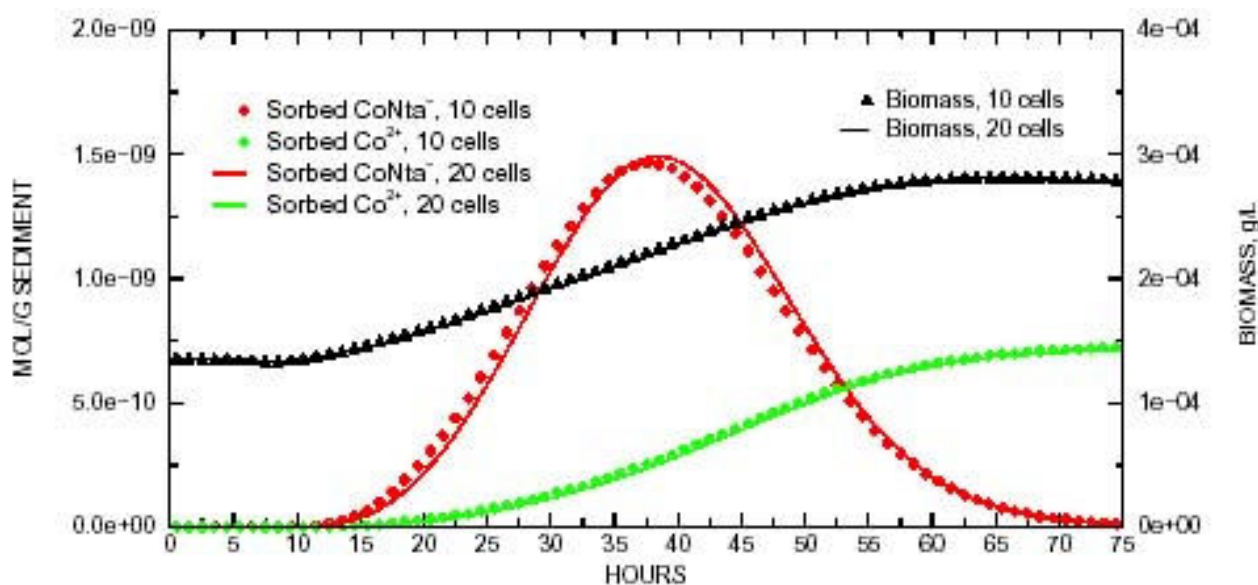


图 16—分别在 10 和 20 区域内 Nta 和钴运移模拟柱子出口处吸附离子的浓度和单位面积生物数量。

10-区域和20-区域模拟给出了相同的结果，这表明了，平流-弥散运移模拟的数字上的错误是相对很小的，这个结果与Tebes-Steven和Valocchi (1997, 1998)所给出的结果相类似。然而，Tebes-Steven和Valocchi (1997)包括了他们测试问题的其它部分，也就是从1到1000 hr⁻¹的吸附反应速率常数的升高。所增加的速率常数产生了一组偏微分等式，速率限制的进程发生在不同的时间衡量上。具有快速吸附反应的问题证明了PHREEQC显性算法的难以处理性，但当动力学吸附的计算是作而有效组成的平衡过程时，能够被成功的加以解决。然而，即使有平衡吸附，网格收敛的计算具有更大的强度；它需要使用100区域或是更多来达到满意的溶液。相关CPU次数的估计，10-区域的模拟使用270秒，20-区域的模拟需要732秒，这是在Pentium I, 133 MHz的计算机上而言的。一个200区域的模拟大约需要600倍的10-区域模拟的时间。

例16—— Sierra泉水的逆向模拟

这个例子重复了在Sierra Nevada地区泉水组分化学演化的反向模拟计算，这些泉水的组分在Garrels和Mackenzie (1967)的文章中已有描述。在操作手册中描述了同样的例子，来适用于反向模拟的程序设计ETPATH (Plummer和他人，1991和1994)。这个例子使用了两种泉水的组分，一种是很少涉及到化学演化的短暂泉水；而另一种则是长期存在的泉水，它在下层土中可能已有较长的存在时间了。这两种泉水之间组分的差异是假定与它们相接触的水和矿物而发生的反应相关。在这个模拟中反向模拟的目的是找到矿物和气体的设置，参与反应的适当数量，和在这两种溶液之间组分差异不同的数量。

NETPATH (Plummer和他人，1991, 1994)和PHREEQC都具有能够运行反向模拟运算的能力。NETPATH相对PHREEQC而言有两个明显的优点：（1）NETPATH提供了对待整个同位素的方法，包括同位素的摩尔平衡，同位素的分数，以及C-14的测定，然而PHREEQC仅具有摩尔平衡的能力，和（2）NETPATH提供了所遇到和模拟进展数据完全的交互环境，然而PHREEQC（版本2）仅是多组反应的程序设计。另一方面，完全用户图形式的界面在PHREEQC版本1中也是适用的，不过它缺少同位素摩尔平衡能力（Charlton和他人，1997），同样也适用于PHREEQC版本2（PHREEQC for Windows, V.E.A. Post, written commun., 1999, <http://www.geo.vu.nl/users/posv/phreeqc.html>）。使用PHREEQC相对于NETPATH而言，反向模拟的主要优点是包括应用于反向模拟计算中的分析数据不确定度的计算。这种能力使反向模拟具有更强的生命力，也就是说，在输入数据中的小的变化不能在模拟转移中产生大的不同。PHREEQC的另一种优点是所设定的任何元素都可以包含在反向模拟计算中，然而，NETPATH则局限于所选取的元素，这相对要复杂一些。

这两种泉的分析数据的给定是列于表 46 中。由 Garrels 和 Mackenzie (1967)给出的矿物和气体假定反应的化学组分以及它们的摩尔转移列于表 47 中。恒等和反应相组分的部分是反向模拟最难的部分。一般而言，这部分是通过流动系统和沿流动路径的矿物学而得出的；含水层物质成分的微观和化学分析、水和矿物的同位素组分为这部分的反应物提供了另外的分析。没有必要准确地知道是哪一种矿物参加了反应，但却有必要知道潜在反应物的综合列表。

表46—例16泉水的分析数据

[每升水中为毫摩尔，来自于Garrels和Mackenzie (1967)]

泉	pH	SiO ₂	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Na ⁺	K ⁺	HCL ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	Cl ⁻
Ephemeral 泉	6. 2	0.273	0.078	0.029	0.134	0.028	0.328	0.010	0.014
Perennial 泉	6.8	.410	.260	.071	.259	.040	.895	.025	.030

表47—由给出的反应物组分和摩尔转移

[每千克水中的摩尔转移为毫摩，正数表明的是溶解，负数表明的是沉淀]

反应物	组分	摩尔转移
“岩盐”	NaCl	0.016

“硬石膏”	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.015
高岭石	$\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$	-.033
Ca-蒙脱石	$\text{Ca}_{0.17}\text{Al}_{2.33}\text{Si}_{3.67}\text{O}_{10}(\text{OH})_2$	-.81
CO ₂ 气体	CO_2	.427
方解石	CaCO_3	.115
硅	SiO_2	.0
黑云母	$\text{KMg}_3\text{AlSi}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2$.014
斜长石	$\text{Na}_{0.62}\text{Ca}_{0.38}\text{Al}_{1.38}\text{Si}_{2.62}\text{O}_8$.175

这个例子的输入数据的设置列于表 48 中。**SOLUTION_SPREAD** 数据块用来定义两种泉水的类型。**INVERSE_MODELING** 数据块用来定义所有反向模拟计算的特性，包括所用的溶液和相，摩尔平衡等式，不确定限，而不管是否所用的或仅是“最小数量的”模拟将会被打印，也不管是否与不确定限相关的摩尔转移的范围将会被计算。一系列的标识符（在着重号之前的子关键字）指定了反向模拟的特性。

表48 例16输入数据的设置

TITLE Example 16. --Inverse modeling of Sierra springs

SOLUTION_SPREAD

-units mmol/L

Number	pH	Si	Ca	Mg	Na	K	Alkalinity	S(6)	Cl
1	6.2	0.273	0.078	0.029	0.134	0.028	0.328	0.01	0.014
2	6.8	0.41	0.26	0.071	0.259	0.04	0.895	0.025	0.03

INVERSE_MODELING 1

-solutions 1 2

-uncertainty 0.025

-range

-phases

Halite

Gypsum

Kaolinite precip

Ca-montmorillonite precip

CO₂(g)

Calcite

Chalcedony precip

Biotite dissolve

Plagioclase dissolve

-balances

```

Ca      0.05      0.025

PHASES

Biotite
KMg3AlSi3O10(OH)2 + 6H+ + 4H2O = K+ + 3Mg+2 + Al(OH)4- + 3H4SiO4
log_k  0.0      # No log_k, Inverse modeling only

Plagioclase
Na0.62Ca0.38Al1.38Si2.62O8 + 5.52 H+ + 2.48H2O = \
0.62Na+ + 0.38Ca+2 + 1.38Al+3 + 2.62H4SiO4
log_k  0.0      # No log_k, inverse modeling only

END

```

-solutions 标识符选择的溶液会被应用于溶液的序号，两种或是更多的溶液序号必须在其标识符之后列出。如果仅仅是给出了两种溶液的序号，第二种溶液假定是从第一种溶液演化来的。如果给出了更多的溶液序号，最后列出的溶液假定是由前面溶液的混合演化来的。在反向模拟中所用到溶液的定义与在 PHREEQC 中模拟所用到溶液的定义是一致的。通常分析数据是在 **SOLUTION** 或 **SOLUTION_SPREAD** 数据块中所遇到的，但在当前或是前面模拟中以多组反应所定义的溶液也可以被用到，条件是它们须以 **SAVE** 关键字得以保存。

-uncertainty 标识符设定了每一分析数据的缺省不确定限。在这个例子中的部分不确定限为 0.025(2.5%)，它适用于除 pH 之外的所有分析数据。在缺省状态下，pH 值的不确定限为 0.05 的单位。pH 的不确定限可以以 **-balances** 标识设置为绝对值（标识单位）。任何溶液任何数据的不确定限，能够以 **-balances** 标识符明显的设置为分数值或是绝对值（摩尔；碱度的当量）。

在缺省状态下，每个反向模拟包括包含于 **-phases** 中（除了氢和氧）任何相的每一种元素的摩尔平衡等式。如果所需要的元素摩尔平衡等式不包含于相中，也就是说，元素没有来源或是接收（保守混合），**-balances** 标识符能够用来包含那些在反向模拟等式中的公式中的元素（看例 17）。另外，**-balances** 标识符能够用来指定每一种溶液中每一种元素的不确定限。在这个例子中为了证明这个目的，钙离子的不确定限在溶液 1 中设为 0.05（5%）和在溶液 2 中设为 0.025（2.5%）

在反向模拟计算中所用到相的定义是以 **-phases** 标识符进行实施的。另外，这个标识符可以用来约束相仅为溶解或是仅为沉淀。在这个例子中，高岭石，钙-蒙脱石和玉髓(SiO2)都要求仅为沉淀。这意味着在包含有高岭石相的任何模拟中高岭石都将沉淀（摩尔转移为负）；同样，也适用于钙-蒙脱石和玉髓。如果在反向模拟中出现黑云母和斜长石，则它们要求溶解（摩尔转移为正）。

在反向模拟中用到所有的相都必须以 **PHASES** 和 **EXCHANGE_SPECIES** 数据块来定

义，或者是在数据块文件中或是在输入文件中。这样在所有数据库文件中所定义的所有相，*phreeqc.dat* 或 *wateq4f.dat* 在反向模拟中都是适用的。黑云母和斜长石不在缺省的数据库文件中，因此，在输入文件设置中的以 **PHASES** 数据块显性定义。为简单起见，这些相的 $\log K$'s 设置为 0，由于仅是应用到了矿物的化学计量，在反向模拟中这样设置模拟并不受到影响。然而，这些相饱和指数的计算将会是不合实际的。在反向模拟中所用到的所有相都必须具有电荷平衡。这要求每一种溶液都包含有电荷平衡的限制。在最小化优化方法的目标函数时（看“反向模拟的等式和数字化方法”），每一种溶液为每一次模拟调整电荷平衡，这是在他们不确定限范围之内通过调整元素的浓度来实现的。如果一种溶液没有应用给定的不确定限调整电荷平衡，那么溶液将会标记在输入文件中，和找不到任何的模拟。由于在模拟过程中的所有溶液都是达到电荷平衡，相也必须达到电荷平衡，否则它们也将不包含有任何的模拟。注意，斜长石的反应（表 48）有两行，由于在这两行的最后以反斜杠“\”结束，这个程序解释了这两行为单逻辑行，

-range 标识符标明了，除了决定所有的反向模拟，在不确定限的范围之内，每一种模拟都将会进行额外的计算以决定摩尔转移值的范围。

下面的等式也包含于每一种反向模拟之中：每一种元素的摩尔平衡以及体系中每一种元素的化合价（正如在 **-phases** 相中所定义的元素和在 **-balances** 中所列出的元素一样），这包括每一种溶液的电荷平衡，体系的碱度平衡，体系的电子平衡和体系的水平衡。在这些等式中的不确定性包括相转移的摩尔数，氧化还原反应所转移的摩尔数，和每一种溶液中每一种元素的不确定度（不包括氢和氧）。不确定性包括每一种溶液的碱度和 **pH** 值。优化方法解决了满足所有等式不确定限值的设置，满足了所有的不确定限，同时最小化了目标函数，这是不确定性的总和（看“反向模拟的平衡和数字化方法”）

在这例子中反向模拟的结果列于表 49 中，这个结果以每一种溶液模拟部分的三栏列表开始，所有柱子的值除了 **pH**（同位素价值，如果包括）都是 **mol/kgw**。第一栏包括溶液最初的分析数据（**Input**）。第二栏包括这个模拟中所计算分析数据的任意的调整(**Delta**)。这些调整必须是以所指定的不确定限之内。第三栏包含溶液中所有的修订分析数据，它等于原始数据加上任何的调整(**Input+Delta**)。

在溶液列表之后，在模拟中每一种溶液的相关部分都将会被打印（溶液部分）。在模拟中仅有两种溶液，正常情况下每一种溶液都为 1.0。在反向模拟中如果超过两种溶液，正常情况下除了最后一种溶液前面所有溶液的和将等于 1.0。这个部分实际上是来自于水中的 1 摩尔平衡。因此，如果含水矿物消耗或是产生一定数量的水，或是模拟蒸发（看例 17），这个数目将不能相加得到 1.0。在这个例子中，所有的部分都等于 1.0，来自于石膏中水的数量是如此的小，以致于不能影响混合部分的四个重要的数字。在这个数据块的第二栏和第三栏给出了溶液部分的最小值和最大值，这是在指定了不确定限范围的状态下而取得的。如果使用了 **-range** 标识符，这两栏都是非 0 的。

在列表中的下一个数据块包含有三列，分别描述了相的摩尔转移（相摩尔转移）。第一

栏包含的反向模拟与打印到溶液列表中所调整的浓度相一致。在这个例子中，调整溶液 1 加上在第一栏中的摩尔转移准确地等于调整溶液 2。摩尔转移为正标明的是溶解；摩尔转移为负标识的是沉淀。（注意在多组反应计算中相集合的摩尔转移是与相相关的，而不是与溶液相关的）第二和第三列的摩尔转移是每种相中摩尔转移的最小值和最大值，这是在指定不确定限的范围下而取得的。如果使用了 **-range** 标识符，这两列是非 0 的。一般而言，这个最小值和最大值不是独立的，也就是说，取得一种相最大的摩尔转移是局限于在摩尔平衡模拟中其它相的摩尔转移中。

在这个反向模拟中没有氧化还原摩尔转移。如果氧化还原摩尔转移已被计算，每种元素化合价态之间的摩尔转移将会被打印在标题“氧化还原摩尔转移”之下。

下一个数据块打印了在某种程度上与这个模拟所调整分析数据相关的结果；如果没有做任何的调整，所打印的这三个数量都将为 0。首先余下的数目将会被打印，这是反向模拟不

确定限的总和（ $(\sum_q \sum_m \frac{\epsilon_{m,q}}{u_{m,q}} = \sum_q \sum_m \frac{\alpha_q \delta_{m,q}}{u_{m,q}})$ ），其次，反向模拟不确定限的每一种元

素和同位素组分调整的总和将会被打印（ $\sum_q \sum_m \frac{\delta_{m,q}}{u_{m,q}}$ ，delta/uncertainty 不确定限的和）。

最后，任何溶液任元素或是同位素组分将会被打印（元素浓度的最大部分）。所有的这三种价态适用于左栏中所打印的所有项。

对给定的摩尔平衡模拟而言，如果没有模拟的适当溶液设置和相的更为简单的模拟，声明“模拟包含最小相的数目”将会打印到给定的模拟中。

在所有模拟都打印之后，出现的是计算的简短的概括，它列于模拟数目之后，最小的模拟数目（相最小数目的模拟），所验证的不可实行模拟的数目，不等式的数目调用的数目 **cl1**（计算的时间通常与其调动的数目成比例）。

例子的结果表明了使用由 Garrels 和 Mackenzie (1967) 提出的两种反向模拟的存在。方解石和斜长石溶解的主要反应是消耗二氧化碳；在第一次模拟中高岭石和钙-蒙脱石的沉淀，和高岭石和玉髓在第二次模拟中的沉淀。在模拟所需要的小数量的岩盐，石膏和黑云母的溶解。Garrels 和 Mackenzie (1967) 得出的结果在除了二氧化碳之外所有相的 PHREEQC 摩尔转移模拟范围内有所降低。第一次模拟的二氧化碳转移摩尔数不同于 Garrels 和 Mackenzie (1967) 所得出的，这是因为他们没有解释泉水中二氧化碳的溶解。Garrels 和 Mackenzie (1967) 同时也忽视了钾离子摩尔平衡的差异。PHREEQC 通过调整两种溶液中元素的浓度避免了这个问题的产生。PHREEQC 计算表明了两种反向模拟能够在不超过指定不确定限（2.5%）的范围内调整其浓度得到。没有 PHREEQC 做计算以及不考虑不确定限度，对于由所忽视钾的差异是否重要将是不清楚的。PHREEQC 的结果与 NETPATH 的结果是相一致的，但 NETPATH 忽视了钾摩尔转移的差异。

表49—例16的选择输出结果

Solution 1:

	Input		Delta		Input+Delta
pH	6.200e+000	+	1.246e-002	=	6.212e+000
Al	0.000e+000	+	0.000e+000	=	0.000e+000
Alkalinity	3.280e-004	+	5.500e-006	=	3.335e-004
C(-4)	0.000e+000	+	0.000e+000	=	0.000e+000
C(4)	7.825e-004	+	0.000e+000	=	7.825e-004
Ca	7.800e-005	+	-3.900e-006	=	7.410e-005
Cl	1.400e-005	+	0.000e+000	=	1.400e-005
H(0)	0.000e+000	+	0.000e+000	=	0.000e+000
K	2.800e-005	+	-7.000e-007	=	2.730e-005
Mg	2.900e-005	+	0.000e+000	=	2.900e-005
Na	1.340e-004	+	0.000e+000	=	1.340e-004
O(0)	0.000e+000	+	0.000e+000	=	0.000e+000
S(-2)	0.000e+000	+	0.000e+000	=	0.000e+000
S(6)	1.000e-005	+	0.000e+000	=	1.000e-005
Si	2.730e-004	+	0.000e+000	=	2.730e-004

Solution 2:

	Input		Delta		Input+Delta
pH	6.800e+000	+	-3.407e-003	=	6.797e+000
Al	0.000e+000	+	0.000e+000	=	0.000e+000
Alkalinity	8.951e-004	+	-1.796e-006	=	8.933e-004
C(-4)	0.000e+000	+	0.000e+000	=	0.000e+000
C(4)	1.199e-003	+	0.000e+000	=	1.199e-003
Ca	2.600e-004	+	6.501e-006	=	2.665e-004
Cl	3.000e-005	+	0.000e+000	=	3.000e-005
H(0)	0.000e+000	+	0.000e+000	=	0.000e+000
K	4.000e-005	+	1.000e-006	=	4.100e-005
Mg	7.101e-005	+	-8.979e-007	=	7.011e-005
Na	2.590e-004	+	0.000e+000	=	2.590e-004
O(0)	0.000e+000	+	0.000e+000	=	0.000e+000
S(-2)	0.000e+000	+	0.000e+000	=	0.000e+000
S(6)	2.500e-005	+	0.000e+000	=	2.500e-005
Si	4.100e-004	+	0.000e+000	=	4.100e-004

Solution fractions:		Minimum	Maximum
Solution	1	1.000e+000	1.000e+000
Solution	2	1.000e+000	1.000e+000

Phase mole transfers:	Minimum	Maximum
-----------------------	---------	---------

Halite	1.600e-005	1.490e-005	1.710e-005	NaCl
Gypsum	1.500e-005	1.413e-005	1.588e-005	CaSO4:2H2O
Kaolinite	-3.392e-005	-5.587e-005	-1.224e-005	Al2Si2O5(OH)4
Ca-Montmorillon	-8.090e-005		-1.100e-004	-5.154e-005
Ca0.165Al2.33Si3.67O10(OH)2				
CO2(g)	2.928e-004	2.363e-004	3.563e-004	CO2
Calcite	1.240e-004	1.007e-004	1.309e-004	CaCO3
Biotite	1.370e-005		1.317e-005	1.370e-005
KMg3AlSi3O10(OH)2				
Plagioclase	1.758e-004		1.582e-004	1.935e-004
Na0.62Ca0.38Al1.38Si2.62O8				

Redox mole transfers:

Sum of residuals (epsilons in documentation):	5.574e+000
Sum of delta/uncertainty limit:	5.574e+000
Maximum fractional error in element concentration:	5.000e-002

Model contains minimum number of phases.

=====

Solution 1:

	Input		Delta		Input+Delta
pH	6.200e+000	+	1.246e-002	=	6.212e+000
Al	0.000e+000	+	0.000e+000	=	0.000e+000
Alkalinity	3.280e-004	+	5.500e-006	=	3.335e-004
C(-4)	0.000e+000	+	0.000e+000	=	0.000e+000
C(4)	7.825e-004	+	0.000e+000	=	7.825e-004
Ca	7.800e-005	+	-3.900e-006	=	7.410e-005
Cl	1.400e-005	+	0.000e+000	=	1.400e-005
H(0)	0.000e+000	+	0.000e+000	=	0.000e+000
K	2.800e-005	+	-7.000e-007	=	2.730e-005
Mg	2.900e-005	+	0.000e+000	=	2.900e-005
Na	1.340e-004	+	0.000e+000	=	1.340e-004
O(0)	0.000e+000	+	0.000e+000	=	0.000e+000
S(-2)	0.000e+000	+	0.000e+000	=	0.000e+000
S(6)	1.000e-005	+	0.000e+000	=	1.000e-005
Si	2.730e-004	+	0.000e+000	=	2.730e-004

Solution 2:

Input	Delta	Input+Delta
-------	-------	-------------

pH	6.800e+000	+	-3.407e-003	=	6.797e+000
Al	0.000e+000	+	0.000e+000	=	0.000e+000
Alkalinity	8.951e-004	+	-1.796e-006	=	8.933e-004
C(-4)	0.000e+000	+	0.000e+000	=	0.000e+000
C(4)	1.199e-003	+	0.000e+000	=	1.199e-003
Ca	2.600e-004	+	6.501e-006	=	2.665e-004
Cl	3.000e-005	+	0.000e+000	=	3.000e-005
H(0)	0.000e+000	+	0.000e+000	=	0.000e+000
K	4.000e-005	+	1.000e-006	=	4.100e-005
Mg	7.101e-005	+	-8.980e-007	=	7.011e-005
Na	2.590e-004	+	0.000e+000	=	2.590e-004
O(0)	0.000e+000	+	0.000e+000	=	0.000e+000
S(-2)	0.000e+000	+	0.000e+000	=	0.000e+000
S(6)	2.500e-005	+	0.000e+000	=	2.500e-005
Si	4.100e-004	+	0.000e+000	=	4.100e-004

Solution fractions:			Minimum	Maximum
Solution	1	1.000e+000	1.000e+000	1.000e+000
Solution	2	1.000e+000	1.000e+000	1.000e+000

Phase mole transfers:			Minimum	Maximum	
Halite	1.600e-005	1.490e-005	1.710e-005	NaCl	
Gypsum	1.500e-005	1.413e-005	1.588e-005	CaSO4:2H2O	
Kaolinite	-1.282e-004	-1.403e-004	-1.159e-004	Al2Si2O5(OH)4	
CO2(g)	3.061e-004	2.490e-004	3.703e-004	CO2	
Calcite	1.106e-004	8.680e-005	1.182e-004	CaCO3	
Chalcedony	-1.084e-004	-1.473e-004	-6.906e-005	SiO2	
Biotite	1.370e-005		1.317e-005	1.370e-005	
KMg3AlSi3O10(OH)2					
Plagioclase	1.758e-004		1.582e-004	1.935e-004	
Na0.62Ca0.38Al1.38Si2.62O8					

Redox mole transfers:

Sum of residuals (epsilons in documentation):	5.574e+000
Sum of delta/uncertainty limit:	5.574e+000
Maximum fractional error in element concentration:	5.000e-002

Model contains minimum number of phases.

=====

Summary of inverse modeling:

Number of models found: 2

Number of minimal models found: 2

Number of infeasible sets of phases saved: 20

Number of calls to c11: 62

例17——蒸发的反向模拟

蒸发的处理与反向模拟的其他类型的反应以相同的方式对待。为了模拟蒸发（或稀释），有必要包含H₂O组分的相。模拟蒸发中重要概念是水摩尔平衡等式，它包括在每一个反向模拟问题公式中（看“反向模拟等式和数字化方法”）。初始溶液中水的摩尔数乘以它们的混合组分，加上通过相溶解或是沉淀得到或是失去的水，加上由于氧化还原反应得到或是失去的水，这部分是一定等于最后溶液中水的摩尔数。这个等式是恰当的，主要是因为它不包括在同类水解或是配合反应中得到或是失去水的摩尔数。

表50 例17输入数据的设置

TITLE Example 17. --Inverse modeling of Black Sea water evaporation

SOLUTION 1 Black Sea water

units	mg/L	
density	1.014	
pH	8.0	# estimated
Ca	233	
Mg	679	
Na	5820	
K	193	
S(6)	1460	
Cl	10340	
Br	35	
C	1	CO ₂ (g) -3.5

SOLUTION 2 Composition during halite precipitation

units	mg/L	
density	1.271	
pH	5.0	# estimated
Ca	0.0	
Mg	50500	
Na	55200	
K	15800	
S(6)	76200	
Cl	187900	
Br	2670	
C	1	CO ₂ (g) -3.5

INVERSE_MODELING

```

-solution 1 2
-uncertainties .025

-range

-balances

    Br
    K
    Mg

-phases

    H2O(g)  pre
    Calcite pre
    CO2(g)  pre
    Gypsum  pre
    Halite  pre

```

END

这个例子所用数据是黑海蒸发的数据，它是在Carpenter（1978）提出的。选取了两种分析，初始黑海的水，以及在岩盐沉淀的蒸发状态下水的组分。这个假设是方解石、石膏、和岩盐的蒸发和沉淀，及二氧化碳的溶解是足够的，以便用来解释水组分中的所有主要离子和溴化物的变化。数入数据的设置（表50）包含在**SOLUTION**数据块中溶液的组分。溶液中的总碳是不确定的，但是可以估计的，主要是因为这两种溶液都将与大气中的二氧化碳相平衡。

INVERSE_MODELING关键字定义了这个例子的反向模拟。溶液2，岩盐沉淀期间的溶液，是从溶液1演化来的，黑海的水。2.5%的不确定限适用于所有的数据。水，方解石，二氧化碳，石膏和岩盐都指定为潜在的反应物（**-phases**）。每一种相都必须沉淀，也就是说，它必须从任何合理模拟的水相中移除。

缺省状态下，水、碱度和电子的摩尔平衡都包含在反向模拟公式中。另外，在缺省状态下，包括指定相所有元素的摩尔平衡等式。在这种情况下，缺省的包含了钙、碳、硫和氯的摩尔平衡等式。**-balances**标识符用来指定溴、镁和钾的附加的摩尔平衡。在缺省碱度数据下，这些溶液所计算的碱度是通过pH值的选择来控制，并且假定，溶液与大气中的二氧化碳相平衡。对pH值的合理性而言，碱度对电荷平衡的贡献很小。

在反向模拟中仅发现一种模拟，这个模拟表明黑海中的水（溶液1）必须浓缩88次以产生溶液2，如在反向模拟输出中这两种溶液的部分所列出的一样（表51）。这样大约88kg的黑海水能够产生1kg的溶液2的水。岩盐（19.75mol）和石膏（0.48mol）在蒸发过程中得以进行沉淀。注意这些摩尔转移与88kg的水相关。为了找到黑海水每千克水的损失，很有必要分开溶液1的部分。这个结果是54.9mol的水，0.0004mol的方解石，0.0004mol的二氧化碳，0.0054mol的石膏，和0.22mol的岩盐从每千克黑海水中移除。（这个计算能够从

溶液 2 中制取溶液 1 来完成，需要从沉淀到溶解仔细考虑反向的限制。)所有的其他离子—镁、钾和溴—都在所指定的 2.5%的不确定限保守范围内。反向模拟表明，在给定的不确定限之内，蒸发（失去水），二氧化碳从气体中移除，及方解石，和石膏的沉淀都足够考虑在这两种溶液中主要离子组分的所有变化。

表51 例17选择输出结果

Solution 1: Black Sea water

	Input		Delta		Input+Delta
pH	8.000e+000	+	0.000e+000	=	8.000e+000
Alkalinity	8.625e-004	+	0.000e+000	=	8.625e-004
Br	4.401e-004	+	0.000e+000	=	4.401e-004
C(-4)	0.000e+000	+	0.000e+000	=	0.000e+000
C(4)	8.284e-004	+	0.000e+000	=	8.284e-004
Ca	5.841e-003	+	0.000e+000	=	5.841e-003
Cl	2.930e-001	+	7.845e-004	=	2.938e-001
H(0)	0.000e+000	+	0.000e+000	=	0.000e+000
K	4.959e-003	+	1.034e-004	=	5.063e-003
Mg	2.806e-002	+	-7.016e-004	=	2.736e-002
Na	2.544e-001	+	0.000e+000	=	2.544e-001
O(0)	0.000e+000	+	0.000e+000	=	0.000e+000
S(-2)	0.000e+000	+	0.000e+000	=	0.000e+000
S(6)	1.527e-002	+	7.768e-005	=	1.535e-002

Solution 2: Composition during halite precipitation

	Input		Delta		Input+Delta
pH	5.000e+000	+	-9.369e-014	=	5.000e+000
Alkalinity	-9.195e-006	+	0.000e+000	=	-9.195e-006
Br	3.785e-002	+	9.440e-004	=	3.880e-002
C(-4)	0.000e+000	+	0.000e+000	=	0.000e+000
C(4)	7.019e-006	+	0.000e+000	=	7.019e-006
Ca	0.000e+000	+	0.000e+000	=	0.000e+000
Cl	6.004e+000	+	1.501e-001	=	6.154e+000
H(0)	0.000e+000	+	0.000e+000	=	0.000e+000
K	4.578e-001	+	-1.144e-002	=	4.463e-001
Mg	2.353e+000	+	5.883e-002	=	2.412e+000
Na	2.720e+000	+	-4.500e-002	=	2.675e+000
O(0)	0.000e+000	+	0.000e+000	=	0.000e+000
S(-2)	0.000e+000	+	0.000e+000	=	0.000e+000
S(6)	8.986e-001	+	-2.247e-002	=	8.761e-001

Solution fractions: Minimum Maximum

Solution	1	8.815e+001	8.780e+001	8.815e+001
Solution	2	1.000e+000	1.000e+000	1.000e+000

Phase mole transfers:		Minimum	Maximum	
H2O(g)	-4.837e+003	-4.817e+003	-4.817e+003	H2O
Calcite	-3.802e-002	-3.897e-002	-3.692e-002	CaCO3
CO2(g)	-3.500e-002	-3.615e-002	-3.371e-002	CO2
Gypsum	-4.769e-001	-4.907e-001	-4.612e-001	CaSO4:2H2O
Halite	-1.975e+001	-2.033e+001	-1.901e+001	NaCl

Redox mole transfers:

Sum of residuals (epsilons in documentation):	1.947e+002
Sum of delta/uncertainty limit:	7.804e+000
Maximum fractional error in element concentration:	2.500e-002

Model contains minimum number of phases.

=====

Summary of inverse modeling:

Number of models found:	1
Number of minimal models found:	1
Number of infeasible sets of phases saved:	6
Number of calls to cll:	22

例18.——Madison含水层的反向模拟

在这个例子中，反向模拟包括同位素摩尔平衡模拟，适用于在地区Madison含水层中水的演化。Plummer和他人（1990）应用摩尔平衡模拟在整个含水层地区理化脱白云作用。在脱白云作用的过程中，硬石膏的溶解引起了钙的沉淀和白云石的溶解。由摩尔平衡模拟所确定的另外的反应包括硫酸盐的溶解，阳离子的交换，以及岩盐和钾盐的溶解（Plummer和他人，1990）。 TM^{13}C 和 TM^{34}S 数据用来确证摩尔平衡的模拟，C-14用来估计地下水的年龄

（Plummer和他人，1990）。开始和最后的水样都是来自于从怀俄明州中北部穿过蒙大纳地区的水流中（Plummer和他人，1990，水流程3）。这些水样是特别指定的，主要是因为它们证明了在前面摩尔平衡方法和PHREEQC摩尔平衡方法之间一个相对大的差异；同时也包括了其不确定度；许多样品的结果在这两种方法之间的差异并不是特别的不同。另外，这些样品的选取主要是由于Plummer和他人已详细模拟而得出摩尔平衡模拟的敏感性来自于模拟的假想，以及在NETPATH手册中作为例子的（Plummer和他人，1994，例6）。PHREEQC的计算结果与的NETPATH计算结果相对比。这个例子同时也Parkhurst由所讨论（1997）。

水的组分和反应物

摩尔平衡模拟（溶液1，表52）初始水是来路3所确定的灌溉水（Plummer和他人，1990），重碳酸钙镁水是包含有方解石和白云石的该区域中的典型的灌溉水。最后的水（溶液2，表52）是硫酸钠钙水（含有较大数量的氯的浓度）（Plummer和他人，1990 “Mysse Flowing Well”）。这种水含有+3.24 meq/kgw的电荷不平衡。这最后的水也含有可测数量的硫化物。对初始水溶液和最后的水，除了铁离子，都为所有的这些化学数据指定了5%的不确定限。初始水指定了5%的不确定限，主要是因为灌溉水位置的空间不确定限，这与最后的水具有相同的流动路径，对最后的水而言，由于它接近于最小的不确定限，因此，取得电荷平衡是非常有必要的。由于较少浓度的铁离子，铁离子的不确定限是指定为100%，pH值的不确定限指定为0.1个单位，由于在这个取样点，潜在抽去二氧化碳气体，所以它只是一个保守的估计（L.N. Plummer，美国地质调查局，written commun., 1996）。从初始水到最后水 $\delta^{13}\text{C}$ 的值升高（-7.0‰到-2.3‰）， TM^{34}S 同样的值也是这样的（9.7‰到16.3‰）。初始浓度同位素值的不确定限设置为这个范围的一半，当然它是在从流动路径3到4（Plummer和他人，1990）（表52）种灌溉水的同位素组分的范围内。同样，最后水中同位素值的不确定限设为流动路径3样品中同位素组分范围的一半（Plummer和他人，1990）（表52）。

表52—例18中所用到的分析数据

[电荷平衡是每千克水的毫克当量。其它的数据是在每千克水中的毫摩尔数，这除了 $\delta^{13}\text{C}$ ， $\delta^{34}\text{S}$ 和 ^{14}C ，Fe(2)亚铁离子，TDIC，总溶解无机碳。 $\delta^{13}\text{C}$ 是相对PDB（Pee Dee Belemnite标准）以千分率表示的TDIC碳-13的组分。 $\delta^{34}\text{S}$ 是相对CDT（Cañon Diablo Troilite标准）以千分率表示的硫酸盐组分。 $\delta^{34}\text{S}(-2)$ 是相对CDT以千分率表示的总硫酸盐硫-34组分。 ^{14}C 是以百分比目前碳的碳-14的组分。 \pm ，表明的是在逆向模拟中所指定的不确定限。pH值的不确定限为0.1，其它数据的不确定限是5%，但铁的为100%。--，没有测定]

分析物	溶液1	溶液2
温度, °C	9.9	63.0
PH	7.55	6.61
Ca	1.20	11.28
Mg	1.01	4.54
Na	.02	31.89
K	.02	2.54
Fe(2)	.001	.0004
TDIC	4.30	6.87
SO4	.16	19.86
H2S	0	.26
Cl	.02	17.85
$\delta^{13}\text{C}$	-7.0 ± 1.4	-2.3 ± 0.2
$\delta^{34}\text{S}$ (6)	9.7 ± 0.9	16.3 ± 1.5
$\delta^{3}\text{S}$ (-2)	--	-22.1 ± 7.0
^{14}C	52.3	.8
电荷平衡	+0.11	+3.24

由Plummer和他人(1990)所考虑的反应物为白云石,方解石,硬石膏,有机物质(CH_2O),针铁矿黄铁矿, Ca/Na_2 阳离子交换,岩盐,钾盐,和二氧化碳气体。在它们敏感性计算中, Mg/Na_2 阳离子交换和甲烷是作为潜在的反应物考虑的。这个含水层是作为考虑了二氧化碳的封闭体系,也就是说,这里没有二氧化碳的来源,也没有从相中失去,以及甲烷的获得或是失去都是作为不可能的(Plummer和他人, 1990)。因此,二氧化碳气体和甲烷在PHREEQC摩尔模拟中是不作为反应物考虑的。(二氧化碳气体包含在NETPATH模拟中,但是摩尔转移将会通过调整硬石膏的 $\delta^{34}\text{S}$ 而减少为0。)溶解相同位素组分的不确定限是来自Plummer和他人(1990)所提出的数据而做了很少的改动,如下:白云石的 $\delta^{13}\text{C}$, 1到5%,有机碳的 $\delta^{13}\text{C}$, 为-30到-20%;硬石膏的 $\delta^{34}\text{S}$, 11.5到15.5%。方解石中 $\delta^{13}\text{C}$ 的沉淀依赖于溶液同位素的演化,且受溶液同位素分馏的影响。分馏的等式不包含在PHREEQC中,因此,很有必要来假定钙的组分范围,它代表了钙沉淀的平均同位素组分。来自NETPATH计算的钙沉淀的平均同位素组分大约为-1.5%(Plummer和他人, 1990),选取1.0%的不确定限用来代表分馏因素的不确定度。在NETPATH中所有C-14的模拟都是使用PHREEQC模拟中的摩尔转移来完成的。黄铁矿的 $\delta^{34}\text{S}$ 的沉淀估计为具有2%不确定限的-22%(Plummer和他人, 1990);灵敏度的分析表明了黄铁矿沉淀的同位素的值对摩尔转移具有很少的影响。PHREEQC输入数据是列于表53中。注意钾盐的log K 值, CH_2O , 和 $\text{Ca}0.75\text{Mg}0.25/\text{Na}_2$ 交换反应在PHASES和EXCHANGE_SPECIES数据块中都设为0。这些反应物的每一种的化学计

量都是正确的，在这摩尔平衡模拟中都是需要的；然而，任何的饱和指数或是正向模拟在使用这些反应时将是不正确的，这主要是因为log *K*值没有被恰当的定义。

表53 例18输入数据的设置

TITLE Example 18.--Inverse modeling of Madison aquifer

SOLUTION 1 Recharge number 3

units	mmol/kgw		
temp	9.9		
pe	0.		
pH	7.55		
Ca	1.2		
Mg	1.01		
Na	0.02		
K	0.02		
Fe(2)	0.001		
Cl	0.02		
S(6)	0.16		
S(-2)	0		
C(4)	4.30		
-i	13C	-7.0	1.4
-i	34S	9.7	0.9

SOLUTION 2 Mysse

units	mmol/kgw		
temp	63.		
pH	6.61		
pe	0.		
redox	S(6)/S(-2)		
Ca	11.28		
Mg	4.54		
Na	31.89		
K	2.54		
Fe(2)	0.0004		
Cl	17.85		
S(6)	19.86		
S(-2)	0.26		
C(4)	6.87		

```

-i      13C      -2.3    0.2
-i      34S(6)   16.3    1.5
-i      34S(-2) -22.1    7

```

INVERSE_MODELING 1

```

-solutions 1 2

```

```

-uncertainty 0.05

```

```

-range

```

```

-isotopes

```

```

    13C

```

```

    34S

```

```

-balances

```

```

    Fe(2)    1.0

```

```

    ph       0.1

```

```

-phases

```

```

    Dolomite      dis    13C    3.0    2

```

```

    Calcite       pre    13C    -1.5    1

```

```

    Anhydrite     dis    34S    13.5    2

```

```

    CH2O          dis    13C    -25.0    5

```

```

    Goethite

```

```

    Pyrite        pre    34S    -22.    2

```

```

    CaX2          pre

```

```

    Ca. 75Mg. 25X2 pre

```

```

    MgX2          pre

```

```

    NaX

```

```

    Halite

```

```

    Sylvite

```

PHASES

```

    Sylvite

```

```

    KCl = K+ + Cl-

```

```

    -log_k  0.0

```

```

    CH2O

```

```

    CH2O + H2O = CO2 + 4H+ + 4e-

```

```

    -log_k  0.0

```

EXCHANGE_SPECIES

```

    0.75Ca+2 + 0.25Mg+2 + 2X- = Ca. 75Mg. 25X2

```


log_k 0.0

END

摩尔平衡计算包括在反应相中所有元素的等式（列于-phases标识符之下）及TM34S的等式。NETPATH计算包括同位素分馏的等式以用来计算最后水的TM13C，尽管PHREEQC计算包括了TM13C的摩尔平衡等式。来自PHREEQC结果的调整浓度（原始数据加上TMS）是以NETPATH返回的，以取得C-14的年龄和考虑钙沉淀对其分馏的影响。NETPATH计算使用电荷平衡选取项以确定电荷平衡错误的影响。NETPATH电荷平衡选项通过分数 f 调整所有阳离子元素的浓度，以及以分数 $\frac{I}{f}$ 调整阳离子的浓度以取得溶液的电荷的平衡。（NETPATH的电荷平衡的选项在版本2.13中得到改进以取得准确的电荷平衡；前面的版本仅是取得近似的电荷平衡）

对所有的NETPATH计算而言（包括PHREEQC中调整浓度的计算），二氧化碳是作为潜在反应相包括的，但是硬石膏的TM34S调整为产生二氧化碳为零摩尔转移。白云石的 $\delta^{13}\text{C}$ 和有机物质在它们不确定限之内调整以取得再产生的最后溶液中TM13C不超过其不确定限。

Madison含水层的结果和讨论

由摩尔平衡模拟所决定的主要反应是脱白云作用，离子交换，岩盐的溶解，和硫酸盐的减少，正如在表54中为不同模拟选项所讨论的一样。脱白云化作用的主要推进为是硬石膏的溶解（大约为20 mmol/kgw，表54），这将导致钙的沉淀和白云石的溶解。来自硬石膏溶解的一些钙和（或）白云石溶解的镁都将由离子交换点来占用，这将释放钠到溶液中。大约有1515 mmol/kgw的岩盐溶解。由有机质引起的硫酸盐和氢氧化铁的溶解会导致黄铁矿的沉淀。

Plummer和他人（1990）意识到交换反应的化学计量没有很好的定义以及考虑了在这些反应的摩尔平衡模拟的灵敏度分析。纯Ca/Na₂交换和纯Mg/Na₂交换是作为潜在反应物来考虑的（NETPATH A和B，表54）。当PHREEQC以这些反应运行时，将出现以Mg/Na₂模拟（PHREEQC B），但是在纯Ca/Na₂交换中没有出现模拟。NETPATH和PHREEQC结果的差异与溶液中电荷的不平衡相关。溶液2（表52）拥有3.24 meq/kgw的电荷不平衡，这超过了与阳离子和阴离子等当物和有关的3%。这不是大的百分例外错误，但是这个大的绝对数量与摩尔平衡模拟的摩尔转移是很大的，当包含有这个大的电荷平衡时，通过使用PHREEQC中修订的摩尔平衡，使用Ca/Na₂作为仅有的交换反应。同时取得元素和同位素的摩尔平衡是不可能的，对每一种溶液产生电荷平衡，在指定的不确定限范围之内保持不确定限项。对占有大量钙组分的交换反应的模拟能够发现大约为Ca0.75Mg0.25/Na₂ (PHREEQC C)。然后这个交换反应应用在NETPATH中以找到NETPATH C。NETPATH C是通过使用NETPATH的电荷平衡选项来计算的，并且这个限制与NETPATH C中是一样。

没有电荷平衡选项(NETPATH A, B,和C)的NETPATH模拟与PHREEQC模拟的一致性差

异主要是有机物质氧化的数量及针铁矿和黄铁矿的摩尔转移比在用PHREEQC中模拟的大。这种差异对摩尔转移的电荷平衡有影响。已表明为电荷平衡的错误经常证明它们自己为单个组分反应物的不正确的摩尔转移，例如二氧化碳或是有机物质（Plummer和他人，1994）。摩尔转移的差异除了有机质，针铁矿，和黄铁矿，和Mg/Na₂模拟，其它的模拟都是相似的（NETPATH B和PHREEQC B）。然而，这两种模拟都标明了C-14负年龄的不可能性，这正如Plummer和他人，1994所标注的一样。

PHREEQC模拟是与纯Ca/Na₂交换模拟(NETPATH A)相似的是Ca_{0.75}Mg_{0.25}/Na₂模拟(PHREEQC C)。这个模拟具有比Ca/Na₂模拟较大的碳矿物和有机质的摩尔转移，这降低了可调整反应C-14的活度，产生了更为年轻的地下水，12900（PHREEQC C）对比于22700（NETPATH A）。在计算年龄中这个大的变化为涉及到碳反应的差异为有所贡献。有两种效果需要标注，在交换反应中的变化以及电荷平衡错误的调整。交换反应中变化的影响能够从下面两种差异的估计中取得，一种是包含有纯Ca/Na₂交换的NETPATH A和包含有Ca_{0.75}Mg_{0.25}/Na₂交换的NETPATH C。但在溶液组分中没有任何一种模拟包含电荷不平衡的模拟。交换反应中Mg的升高可导致方解石和白云石较大的摩尔转移，降低所计算的年龄从22700到16500年。电荷平衡错误结果的估计是通过NETPATH C和C'之间的差异而得出的，这是仅在NETPATH C中使用的NETPATH电荷平衡选取项所不同的。电荷平衡溶液产生了大量的有机质和方解石摩尔转移，所计算的年龄从16500年降低到13000年。NETPATH C'得出的摩尔转移和所计算的年龄与得出的相似，除了些微的不同，这是因为PHREEQC模拟的不确定项用来计算得到的不仅是电荷平衡，同样也是再产生最后溶液所观测到的 $\delta^{13}\text{C}$ 。

表54—Madison含水层例子的摩尔平衡结果

[结果是以每千克水的毫摩尔数表示的，否则会另外进行标注。¹⁴C是碳-14的百分时新碳（pmc）， $\delta^{13}\text{C}$ 是碳-13的千分PDB， $\delta^{34}\text{S}$ 是硫-34的千分CDT。CH₂O代表的是有机物质。矿物质量转移为正数表明的是溶解；负数表明的是沉淀。对交换反应而言，正数表明的是钙和（或）镁的降低以及溶液中钠的升高。—，反应物没有包括在模拟中。在所有模拟中黄铁矿的³⁴S大约为-22‰。为了对比以计算同位素的值；测量的还有 $\delta^{13}\text{C}$ ，-2.3；测量 $\delta^{34}\text{S}$ （总）（硫酸盐加硫化物），15.8；测定¹⁴C，0.8pmc]

结果	Ca/Na ₂		Mg/Na ₂		Ca _{0.75} Mg _{0.25} /Na	
	NEPATH	NEPATH	PHREEQ	NEPATH	NEPATH	PHREEQ
	A	B	C B	C	C' 电荷平衡	C
Ca/Na ₂ 交换	8.3	--	--	--	--	--
Ca _{0.75} Mg _{0.25} /Na交换	--	--	--	8.3	7.6	7.7
Mg/Na ₂ 交换	--	8.3	7.7	--	--	--
白云石[CaMg(CO ₃) ₂]	3.5	11.8	11.2	5.6	5.3	5.4
方解石(CaCO ₃)	-5.3	-21.8	-23.9	-9.4	-12.3	-12.1
硬石膏(CaSO ₄)	20.1	20.1	22.9	20.1	22.5	22.5

CH ₂ O	.8	.8	4.1	.8	4.3	3.5
针铁矿 (FeOOH)	.1	.1	1.0	.1	1.0	.8
黄铁矿 (FeS ₂)	-.1	-.1	-1.0	-.1	-1.0	-.8
盐岩 (NaCl)	15.3	15.3	15.3	15.3	15.8	15.3
钾盐 (KCl)	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5
二氧化碳 (CO ₂)	.0	.0	--	-0	.0	--
¹⁴ C, 反应调整	12.5	.6	.4	5.9	3.8	3.8
外观上年龄 (年)	22,700	-2,200	-5400	16,500	13,000	12,900
δ ³⁴ S, 硬石膏	15.6	15.6	12.8	15.6	12.5	13.4
δ ¹³ C, 白云石	3.6	1.0	3.0	1.9	5.0	5.0
δ ¹³ C, CH ₂ O	-25.0	-30.0	-21.4	-25.0	-20.0	-20.0
计算的 δ ¹³ C, 最终水	-2.3	-2.2	-3.0	-2.3	-4.3	-3.3
计算的 δ ³⁴ S, 最终水	15.8	15.8	16.1	15.8	15.9	16.0

在PHREEQC中所修订的摩尔平衡的一个优点就是敏感度的分析，在前面它伴随着建立和运行多次模拟，现在能够同时包括所有化学和同位素数据的不确定限来完成。例如，修订摩尔平衡公式的一个运行就决定了没有纯Ca/Na2模拟能够被发现，即使是任何的或是所有的化学数据都同样以加上或是减去10%来调整。取得这类信息是非常困难的，要消耗时间以建立前面的摩尔平衡公式。另外一个改进明显消除了电荷平衡的限制。在这个例子中，包括电荷平衡的限制需要交换反应的一个变化和溶液组分的调整，这对于降低地下水所估计的最大年限大约为10000年而具有综合的影响。如果Mg/Na2交换是单独的交换反应，那么这个年限将是现代的。这样，这个年限的估计范围是非常大的，从0到13000年。然而，由于溶液中钙与镁的比率大约为2.5:1，钙和镁的阳离子交换常数大约是相等的（Appelo and Postma, 1993），那么具有这个优势的钙的混合交换反应更是似是而非的，这将给予了更大的年限估计。而且，含水层中C-14年龄和地下水中流动模拟年龄的对比也表明了更老的年龄范围具有更合理性。