

Caractérisation et modélisation des dissolutions et des néoformations basées sur la conductivité électrique des solutions.

J.-M. Wackermann

IRD, Unité de recherche R 27 "Geovast" 32 avenue H. Varagnat, 93143 Bondy cedex, France.

Abstract: Field hydrogeochemical data show specific dependence between the ionic concentrations in aqueous solution and the electrical conductivity of the solution. The related relationship allows to elaborate a model which makes it possible to define the dissolving minerals from the analytical concentrations and conductivity data of a leaching solution or to simulate field processes. The pattern of this model is consistent with that observed in doped solid crystalline semiconductors, suggesting that dissolution is analogous to doping. Crystallization within aqueous solutions may be described by a similar model with negative exponents which allows to distinguish neogenesis from the pure dissolution process and to define the endogenic minerals. The trends of this model fit with the properties of recombination of excess charge carriers in the semiconductor medium.

Introduction

L'existence d'une corrélation forte entre les teneurs globales en cations ou anions et la conductivité électrique de solutions aqueuses a été mentionnée dans de nombreuses études sur les eaux souterraines. Un examen plus approfondi, portant sur la chimie de nappes phréatiques et pour lesquelles la composition minéralogique de l'aquifère correspondant est connue, permet d'apporter des précisions sur cette liaison (Wackermann, 1989). En effet, les points figuratifs du couple de valeurs concernant la teneur d'un élément dans une solution et sa conductivité électrique, sur des diagrammes à coordonnées logarithmiques, possèdent les propriétés suivantes.

Dans le cas de la simple dissolution de minéraux, et en l'absence de néoformations (figure 1) :

- pour chacun des éléments, et pour un même minéral hôte de l'élément, les points figuratifs sont disposés selon une droite à pente positive, spécifique de l'élément.
- pour un élément donné, les droites parallèles, figuratives de la dissolution de différents minéraux hôtes, sont disposées dans l'ordre de la solubilité des minéraux pour l'élément concerné. La droite liée au minéral le plus soluble est située à gauche de l'ensemble.

En présence de minéraux en voie de néoformation :

- pour chaque élément, et pour un même minéral hôte de l'élément, les points figuratifs sont disposés selon une droite à pente négative. La pente de la droite est spécifique de l'élément.

- pour un élément donné, la disposition des droites parallèles, qui représentent la néogenèse de différents minéraux hôtes, est conforme à l'ordre de la solubilité des minéraux, la droite correspondant au minéral le plus soluble étant située à droite de l'ensemble.

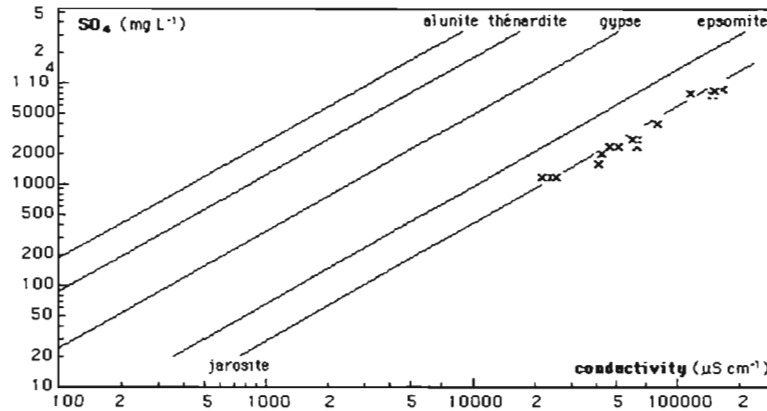


Figure 1 : Couplage entre la concentration d'un élément dissous (SO_4) et la conductivité électrique. La dissolution des sulfates est illustrée par des droites parallèles à pente positive. Les croix correspondent à des eaux de mangrove (Marius, 1985) dissolvant une jarosite.

Ces propriétés sont exprimées par l'équation empirique : $\log(c_i) = a_i \log(\sigma) + \log(b_i)$ (1)

ou $c_i = b_i \sigma^{a_i}$, avec deux paramètres a_i et b_i qui représentent respectivement la pente de la droite pour l'élément i et la teneur de l'élément i dans l'eau au contact du minéral m , pour une conductivité égale à la valeur de référence 1 de l'unité de mesure.

Structure cristalline de l'eau

Des travaux menés par des physiciens, entre autres des études diffractométriques (Bernal and Fowler, 1933 ; Narten, 1970), des tests infrarouges (Narten *et al.*, 1967) et la simulation basée sur la dynamique moléculaire (Rahman et Stillinger, 1971), ont démontré que l'eau préserve sommairement la configuration cristalline de la glace, à l'échelle du nanomètre. Dans celle-ci, les molécules H_2O sont associées selon un motif tétraédrique, avec un oxygène central lié à deux protons sommitaux par des liens covalents et à deux paires d'électrons libres. Dans l'eau, comme dans les verres, l'agitation thermique des atomes déforme légèrement la symétrie hexagonale. La déformation des liaisons hydrogène et l'apparition de liaisons coupées introduisent des structures avec cinq molécules ou plus de H_2O .

Propriétés de semi conducteur cristallin

Mott et Davis (1979) ont démontré que la transparence aux rayonnements de fréquence optique est caractéristique des milieux semiconducteurs, cristallins et amorphes. Ils ont également montré que l'accroissement de la conductivité électrique avec la température et avec le dopage par un élément chimique étranger (impureté) est spécifique des semiconducteurs cristallins. Or ces deux propriétés concernent l'eau. La relation entre la concentration d'un milieu semiconducteur cristallin, du silicium dans lequel diffusent des impuretés, et la conductivité électrique, déterminée par Sze et Irvin (1968, 1969), est identique à la relation empirique (1) dans l'eau.

Pour les structures cristallines, la physique des quanta introduit une répartition de l'énergie des électrons selon des niveaux discrets. Les électrons des niveaux d'énergie supérieurs ne sont plus liés à un atome déterminé, par suite du rapprochement des atomes, et les fonctions d'ondes associées s'étendent à l'ensemble du réseau. Les niveaux d'énergie des électrons concernés par des liaisons covalentes se recouvrent et forment une bande pleine, dite bande de valence. Dans le cas des isolants et des semiconducteurs, les niveaux d'énergie supérieurs, non occupés par des électrons, sont

regroupés dans une bande vide, dite bande de conduction. Une bande d'énergie interdite sépare ces deux bandes. Les cristaux semiconducteurs sont caractérisés par un gradient d'énergie inférieur à $3,2 \cdot 10^{-19}$ J (2eV) pour la bande interdite. Pour une eau faiblement minéralisée, entre 10 et 40 °C, ce gradient vaut $2,6 \cdot 10^{-20}$ J (0,16 eV).

La structure réticulaire de l'eau et les similitudes de propriétés incitent à assimiler l'eau à un milieu cristallin semiconducteur. Dans cette hypothèse les paramètres déduits des diagrammes logarithmiques doivent être conformes aux normes imposées par les équations relatives à la probabilité d'occupation des niveaux d'énergie (statistiques quantiques).

La dissolution d'éléments dans l'eau peut être assimilée au *dopage d'un cristal par une impureté*. En effet, le coefficient a_i dans l'équation de Sze et Irvin (1968) est proportionnel aux gradients d'énergie liés à la perte (vers la bande de conduction) ou la capture (dans la bande de valence) d'un électron par l'élément dopant. Or la valeur empirique de a_i est également proportionnelle à l'énergie d'ionisation de l'électron externe de l'élément i .

Les statistiques quantiques de Fermi et Dirac (Vapaille, 1970) permettent de calculer la concentration des porteurs de charges n et p (électrons et trous libres) en fonction du niveau de Fermi E_F , soit la limite supérieure des niveaux d'énergie occupés par les électrons en l'absence d'excitation extérieure. Le niveau de Fermi est équivalent au potentiel chimique des électrons introduits par l'élément dopant, c'est-à-dire à la dérivée partielle de l'énergie libre par rapport au nombre de particules du système. Le paramètre empirique b_i est effectivement lié à l'énergie libre de formation ΔG°_f du minéral hôte par la relation :

$$\log(b_i) = \alpha \log(-\Delta G^\circ_f / n_m RT) + \log(\beta),$$

où n_m représente le nombre d'atomes de l'élément i dans la formule structurale du minéral, α et β étant des coefficients spécifiques de l'élément et du groupe minéralogique (silicates, carbonates, sulfates, etc).

La cristallisation de minéraux à partir d'éléments dissous peut être assimilée au processus de *recombinaison de porteurs de charges en excès*, sous la forme de paires "électron-trou positif", dans un semiconducteur cristallin. Les expressions relatives au dopage sont modifiées par la création de centres de recombinaison, introduisant des niveaux d'énergie profonds E_R et déplaçant le niveau de Fermi vers la valeur E_{F^0} .

Les valeurs empiriques du coefficient a'_i peuvent être déduites de celles de a_i :

$$a'_i = \tan(A + 5\pi/8), \text{ ou } \tan(A + \pi/4) \text{ si } a \leq \pi/4, \text{ avec } A = \arctan(a).$$

Le paramètre b'_i est également lié à l'énergie libre de formation ΔG°_f du minéral néoformé :

$$\log(b'_i) = \alpha' \log(-\Delta G^\circ_f / n_m RT) + \log(\beta').$$

Modélisation

Les différentes équations empiriques concernant la dissolution et la néogénèse permettent à la fois de diagnostiquer les minéraux primaires et secondaires et de simuler les processus naturels qui interviennent au contact d'une eau et de l'aquifère.

Le diagnostic minéralogique est basé sur le calcul des paramètres b_i et b'_i à partir de la concentration c_i d'un élément i donné et de la conductivité σ de la solution : $b_i = c_i \sigma^{-a_i}$ et $b'_i = c_i \sigma^{-a'_i}$. Ces valeurs sont respectivement comparées aux paramètres de référence b_i et b'_i de minéraux hôtes de l'élément i , classés selon une échelle de valeurs décroissantes, en leur appliquant une fourchette de variation de $\pm 10\%$. Ces calculs et diagnostics sont facilités par l'utilisation de logiciels de la série *Nommo* (Wackermann, 2001).

Inversement, les équations $c_i = b_i \sigma^{a_i}$ et $c'_i = b'_i \sigma^{a'_i}$ permettent de calculer la concentration des éléments dissous lorsque la composition minéralogique d'un aquifère est connue (minéraux primaires

et secondaires), la conductivité étant fixée par référence à des milieux similaires, ou déterminée par sondage électrique de l'aquifère.

Conclusion

Le modèle décrit ci-dessus, et qui peut être justifié par les propriétés du dopage et de la recombinaison de porteurs de charges en excès d'un milieu cristallin semiconducteur, constitue un outil de diagnostic novateur par rapport aux modèles existants, pour lesquels les équations d'équilibre caractérisent indifféremment les deux mécanismes. Son principal apport réside dans la discrimination entre les phénomènes de dissolution des minéraux primaires d'un aquifère et les processus de néoformation de minéraux secondaires.

Références

- Bernal J.D. and Fowler R.H. (1933) - *J. Chim. Phys.*, 1, 515.
- Marius C. (1985) - *Mangroves du Sénégal et de la Gambie. Ecologie-Pédologie-Géochimie-Mise en valeur et aménagement*, 193, ORSTOM, Paris, 368 p.
- Mott N.F. and Davis E.A. (1979) - *Electronic processes in non-crystalline materials*, Clarendon Press, Oxford, 590 p.
- Narten A.H., Danford M.D. and Levy H.A., 1967 - *Discuss. Faraday Soc.*, 43, 97.
- Narten A.H., 1970. ONRL Report No. ONRL-4578.
- Rahman A. and Stillinger F.H., 1971 - Molecular dynamics study of liquid water. *J. Chem. Phys.*, 55, 7, 3336-3359.
- Sze S.M. and Irvin J.C., 1968 - *Solid-State Electronics*, 11, p.599.
- Sze S.M., 1969. *Physics of semiconductor devices*. Wiley, Interscience, New York.
- Vapaille A., 1970 - *Physique des dispositifs à semi-conducteurs*, Masson, Paris, 339 p.
- Wackermann J.-M., 1989 - Propriétés électroniques des solutions aqueuses. Application aux phénomènes de dissolution. *C.R. Acad. Sci. Paris*, t. 309, Série II, 1301-1307.
- Wackermann J.-M., 2001 - Site internet <http://www.bondy.ird.fr/geophy/geochimie/geochim.html>