

COURS " D Y N A M I Q U E D E S S O L S "

(Equilibres sol-solution)

M. RIEU

**Université de Tunis
Fac. Sciences
AEA Sciences de la Terre
Option Eau & Environnement**

Tunis 1983-1984

TABLE DES MATIÈRES

	Pages
I RAPPELS THEORIQUES	1
1 <u>Solutions aqueuses d'électrolytes</u>	1
1.1 Concentration	1
1.2 Activité	2
1.3 Force Ionique	2
2 <u>Solutions gazeuses</u>	3
2.1 Equilibre phase vapeur-phase condensée	3
2.2 Activité des gaz - Fugacité	3
3 <u>Solutions non-électrolytiques</u>	4
3.1 Solutions idéales : Loi de Raoult	4
3.2 Solutions non idéales : Loi de Henry	4
4 <u>Relation entre l'activité et la fugacité : définition fondamentale de l'activité d'une substance dissoute</u>	5
4.1 Cas des solutions non électrolytiques idéales	5
4.2 Coefficient rationnel d'activité	5
4.3 Coefficient pratique d'activité	6
4.4 Cas des solutions aqueuses d'électrolytes	7
5 <u>Détermination des coefficients d'activité</u>	9
5.1 La méthode moyenne des sels	9
5.2 La théorie de Debye-Hückel	9
5.3 Coefficients d'activité des associations ioniques	10
5.4 Activité du CO ₂ dissous	11
5.5 Activité de l'eau	11
5.6 Activité des solides	12
6 <u>La loi d'action de masse</u>	12
6.1 Définitions	12
6.2 Equilibres de dissociation dans les solutions aqueuses d'électrolytes	13
6.3 Equilibres de solubilité dans les solutions aqueuses d'électrolytes. Produit ionique et produit de solubilité	13
6.4 Loi du "T"	14

	Pages
II INTERACTIONS EAUX - MINERAUX	16
1. <u>Equilibre des carbonates</u>	16
1.1 pH et alcalinité des eaux naturelles : système $H_2O - CO_2$	16
1.2 Données thermodynamiques sur le système $H_2O - CO_2$	17
1.3 Existence des différentes formes de CO_2 dissous en fonction du pH	19
1.4 Relations entre l'alcalinité, le pH et la PCO_2 dans les solutions aqueuses d'électrolytes	20
1.5 Equilibre avec la calcite	21
2 <u>Modèle de calcul de la distribution des espèces ioniques dans une solution d'électrolytes en équilibre avec PCO_2</u>	23
2.1 Objet	23
2.2 Eléments du calcul	23
2.3 Organisation du calcul	24
a) Force ionique	25
b) PCO_2 (ou pH) et espèces carbonatées	25
c) Paires d'ions	27
3 <u>Contrôle de la composition des solutions naturelles par la précipitation de la calcite et du gypse</u>	28
3.1 Aperçu du phénomène	28
3.2 Modèle de calcul de la mise à l'équilibre d'une solution aqueuse d'électrolytes, avec le gypse et la calcite	29
a) Cas du gypse	30
b) Cas de la calcite	32
4 <u>Equilibres d'échange</u>	33
4.1 Capacité d'échange des minéraux argileux	33
a) Rappels sur la structure des minéraux argileux	34
b) Assemblage T/O : la kaolinite	34
c) Assemblage T/O/T : les illites et montmorillonites	35
4.2 Rappels thermodynamiques et coefficient de sélectivité	36
a) Equilibres d'échange	36
b) Coefficient de sélectivité	39
c) Utilisation du coefficient de sélectivité	41

I - RAPPELS THEORIQUES

1. Solutions aqueuses d'électrolytes

Les eaux naturelles de surface (rivières, sources et nappes) ne sont jamais pures mais contiennent sous forme dissoute des éléments provenant des roches qu'elles traversent ou baignent. On parle de solutions aqueuses d'électrolytes où le solvant est constitué uniquement par de l'eau liquide et le soluté se présente partiellement ou complètement sous forme d'ions. Certains électrolytes sont toujours totalement dissociés en solution diluée (électrolytes forts, ex.: KCl, NaCl), d'autres restent partiellement associés (électrolytes faibles, ex. : H_2CO_3). Enfin, certains ions individuels se regroupent pour former des associations ioniques neutres ou chargées. Les solutions aqueuses apparaissent donc comme le mélange d'eau pure, d'anions et cations, de molécules covalentes et d'ions appariés. Les différentes espèces sont en équilibre entre elles. Elles sont identifiées par leur concentration et leur activité.

1.1 Concentration

Une analyse chimique classique d'une eau de laboratoire précise les concentrations des anions et cations principaux : CO_3^{--} , HCO_3^- , Cl^- , SO_4^{--} , K^+ , Na^+ , Ca^{++} et Mg^{++} ainsi que le pH.

Les unités de mesure de la concentration les plus courantes sont :

- milliéquivalents par litre de solution,
- moles par litre de solution (molarité),
- moles par kilo d'eau pure (molalité).

Pour une solution contenant p grammes d'eau, la molalité d'une espèce j est :

$$\frac{n_j}{p} \times 1000 \text{ grammes.}$$

n_j étant le nombre de moles de l'espèce j dans la solution.

On notera que les concentrations totales des différentes espèces d'une solution donnent une image inexacte de la réalité de la solution : en raison des propriétés de chaque électrolyte et des interactions entre les différentes espèces, la solution comporte simultanément des ions libres et des associations ioniques.

On distingue parmi ces associations les molécules covalentes non dissociées d'électrolytes faibles (ex. : H_2CO_3^*) et les paires d'ions. Il s'agit de groupements non covalents d'ions de charge opposée, dues à des interactions électrostatiques à courte distance (ex. : NaHCO_3^* , CaSO_4^* , KSO_4^- , etc.). Les associations de plus de 2 ions sont rares sauf dans les saumures. L'ion Cl^- ne s'associe pratiquement pas, ni K^+ avec HCO_3^- ou CO_3^{--} .

1.2 Activité

L'activité mesure la concentration effective d'une espèce dans une réaction chimique. C'est la concentration thermodynamique.

L'activité a_j d'une espèce j est liée à la concentration m_j de cette espèce par le coefficient d'activité γ_j :

$$a_j = \gamma_j \cdot m_j$$

Le coefficient d'activité n'est pas constant. Il varie selon la composition des solutions. Très schématiquement, plus une solution est minéralisée, plus limitée est l'activité des différentes espèces et plus faible est le coefficient d'activité ; plus diluée est la solution, plus le coefficient d'activité est voisin de 1.

1.3 Force ionique

Pour pouvoir comparer entre elles les solutions d'électrolytes, LEWIS et RANDALL (1923) ont avancé le concept de force ionique.

$$I = 1/2 \cdot \sum m_j \cdot z_j^2$$

où m_j est la concentration de chaque espèce j et z_j sa charge électrique. LEWIS et RANDALL ont avancé l'hypothèse communément admise, que dans les solutions diluées (ex. : les eaux naturelles), le coefficient d'activité d'une électrolyte fort (ex. : KCl , CaCl_2 ...) est le même dans toutes les solutions de même force ionique.

2. Solutions gazeuses

Au voisinage de toute solution existe une phase vapeur. C'est un mélange de gaz dont les constituants sont en équilibre (de solubilité) avec les substances dissoutes dans la solution. Un volume donné de ce mélange gazeux, à une pression totale P contient un nombre total $\sum n_j$ de moles gazeuses, n_j étant le nombre de moles de chaque composant j .

Chaque composant j participe à la pression totale P par sa pression partielle P_j , en raison de son titre molaire dans le mélange gazeux.

$$\text{On a le titre molaire } N_j = \frac{n_j}{\sum n_j} \text{ et } \sum N_j = 1$$

Par définition, la pression partielle de chaque constituant est :

$$P_j = N_j \cdot P$$

$$\text{d'où } \sum P_j = \sum N_j \cdot P = P$$

2.1 Equilibre phase vapeur - phase condensée

L'atmosphère au contact des solutions aqueuses naturelles ne contient pratiquement pas de gaz correspondant aux sels dissous dans ces solutions. Il s'agit de substances très peu volatives et la pression partielle des gaz correspondants est négligeable. Le CO_2 constitue une exception d'importance. Les solutions aqueuses d'anhydride carbonique contiennent des molécules de CO_2 et de H_2CO_3 (forme hydratée) dans le rapport 386/1. Comme du point de vue thermodynamique il n'est pas nécessaire de préciser si l'espèce dissoute est hydratée ou non, on considère traditionnellement l'équilibre de solubilité entre le CO_2 gaz et H_2CO_3 dissous. La constante d'équilibre exprimant la relation des activités du CO_2 dans les deux phases est

$$K = \frac{|\text{H}_2\text{CO}_3|}{|\text{CO}_2|_g} = 10^{-1,46} \text{ à } 25^\circ \text{ C.}$$

2.2 Activité des gaz - fugacité

Par définition, l'activité d'un gaz est numériquement égale à sa pression (partielle) exprimée en atmosphères.

Pour un gaz pur, à la pression P, on a

$$a = |P(\text{atm.})|$$

Pour le composant j d'un mélange de gaz à la pression P, on aura

$$a_j = |N_j \cdot P(\text{atm.})| = P_j$$

- si le gaz est pur, à 1 atmosphère et à la température de référence, son activité est égale à l'unité.
- si la pression du gaz est faible, son comportement peut être assimilé avec celui d'un gaz parfait. Sa pression prend alors le nom de fugacité, notée f_j . On a : $a_j \approx f_j$.

C'est le cas pour le CO_2 dont la pression partielle dans l'atmosphère est de l'ordre de 0,0003 atm.

3. Solutions non-électrolytiques

On appelle solution non-électrolytique, une solution dont les composants ne sont pas chargés. Si ces composants vaporisés se comportent comme des gaz parfaits, on parle de solution idéale.

3.1 Solutions idéales

Les solutions idéales obéissent à la loi de RAOULT : $P_j = P^*j \cdot N_j$
où : P_j est la pression de vapeur du constituant j, en équilibre avec la solution,
 N_j est le titre molaire du constituant j dissous
 P^*j est la pression de vapeur d'équilibre de la substance j pure.

.Le constituant en phase vapeur se comportant comme un gaz parfait, on peut écrire :

$$f_j = f^*j \cdot N_j$$

3.2 Solutions non-idéales

La plupart des solutions connues n'ont pas un comportement idéal. Mais on a pu établir que pour des solutions très diluées, la fugacité du constituant dissous (pression de vapeur du constituant en équilibre avec la solution) est sensiblement proportionnelle à son titre molaire dans la solution : $f_j = k_o \cdot N_j$ $N_j \rightarrow 0$

Dans cette loi, comme sous le nom de loi de HENRY, la constante de proportionnalité n'est pas égale à la fugacité d'équilibre de la substance pure, comme dans la loi de RAULT.

4. Relations entre l'activité et la fugacité : définition fondamentale de l'activité d'une substance dissoute.

Pour tout type de solution, l'activité d'une substance dissoute j est définie par :

$$a_j = \frac{f_j}{f_j^0}$$

où f_j est la fugacité du constituant dissous

f_j^0 la fugacité de la substance j à l'état de référence.

Si l'état de référence est choisi pour la substance pure, à une pression de 1 atm. et à la température de référence, on a :

$$a_j = \frac{f_j}{f_j^*}$$

4.1 Cas des solutions non électrolytiques idéales

Dans le cas d'une solution non électrolytique idéale, on a $f_j = f_j^* \cdot N_j$ soit $N_j = \frac{f_j}{f_j^*} = a_j$

l'activité de la substance dissoute est égale à son titre molaire.

4.2 Coefficient rationnel d'activité

Dans le cas d'une solution non-électrolytique non-idéale, on définit un coefficient rationnel d'activité λ_j :

$$\lambda_j = \frac{a_j}{N_j}$$

a_j étant l'activité du composant dissous et N_j son titre molaire dans la solution.

L'expression suivante peut s'écrire sous la forme : $a_j = \lambda_j \cdot N_j$

En vertu de la définition générale de l'activité, on a :

$$a_j = \frac{f_j}{f^*j} = \lambda_j \cdot N_j$$

Si l'on divise les deux membres de l'expression de la loi de HENRY par f^*j , on obtient :

$$a_j = \frac{f_j}{f^*j} = \frac{k_o}{f^*j} \cdot N_j \quad \text{pour } N_j \rightarrow 0$$

à température et pression donnée, f^*j est constant. On peut ainsi écrire :

$$a_j = \frac{f_j}{f^*j} = k'j \cdot N_j \quad \text{pour } N_j \rightarrow 0$$

$$\text{avec } k'j = k_o/f^*j$$

Il en résulte que pour des solutions très diluées, le coefficient rationnel d'activité est égal à k'

4.3 Coefficient pratique d'activité

Une simplification supplémentaire est possible dans le domaine d'application de la loi de HENRY (solutions très diluées) :

le titre molaire N_j peut s'écrire

$$N_j = \frac{n_j}{n_j + n' + n_s}$$

où n' est le nombre de moles des autres solutés que le composant j et n_s est le nombre de moles de solvant. Ce dernier est évidemment très supérieur à la somme $n_j + n'$. On a donc :

$$N_j \approx \frac{n_j}{n_s}$$

Par définition la molalité de la substance j est

$$m_j = \frac{n_j}{\text{poïds de solvant}} \times 1000 \text{ grammes}$$

soit

$$m_j = \frac{n_j}{n_s} \cdot \frac{1000}{\text{poïds moléculaire du solvant}} = \frac{n_j}{n_s} \times \text{constante}$$

On peut ainsi écrire :

$$m_j \approx N_j \times \text{constante}$$

et

$$a_j = k'_{j} \cdot N_j = \frac{k'_{j} \cdot m_j}{\text{constante}}$$

soit

$$a_j = k''_{j} \cdot m_j$$

avec

$$k''_{j} = k'_{j}/\text{constante}$$

On définit ainsi un coefficient pratique d'activité γ_j :

$$a_j = \gamma_j \cdot m_j$$

La valeur de γ_j varie en fonction de m_j et dépend de la température et la pression.

4.4 Cas des solutions aqueuses d'électrolytes

On a observé que l'activité d'un soluté électrolytique obéit à la loi de HENRY lorsque l'on tient compte de la dissociation de l'électrolyte. Pour un soluté symétrique dans lequel l'anion et le cation ont la même valence, l'expression de la loi de HENRY contient le terme de molalité au carré ; par exemple pour KCl :

$$a_{\text{KCl}} = k \cdot m_{\text{KCl}}^2$$
$$m_{\text{KCl}} \rightarrow 0$$

La solution étant très diluée, on peut considérer que le soluté est complètement dissocié et que les interactions entre anion et cation disparaissent. Dans ce cas, les molalités des anion et cation sont équivalentes et égales à la molalité du soluté :

$$m_{\text{K}^+} = m_{\text{Cl}^-} = m_{\text{KCl}}$$

On démontre que dans la situation hypothétique de la dilution infinie, l'activité des espèces dissoutes est égale à leur molalité. Cette particularité est étendue aux solutions très diluées qui obéissent à la loi de HENRY.

$$\text{On a alors } a_{K^+} = m_{K^+} \\ m_{KCl} \rightarrow 0$$

$$a_{Cl^-} = m_{Cl^-} \\ m_{KCl} \rightarrow 0$$

et

$$a_{KCl} = m_{KCl}^2 = m_{K^+} \cdot m_{Cl^-}$$

soit

$$a_{KCl} = a_{K^+} \cdot a_{Cl^-}$$

Ce résultat, établi pour une solution infiniment diluée est généralisé, par définition, à toutes les concentrations.

On définit :

* activité ionique moyenne d'un électrolyte symétrique :

$$a_{KCl}^{\pm} = (a_{K^+} \cdot a_{Cl^-})^{1/2}$$

* coefficients d'activité ionique individuels

$$\gamma_{K^+} = \frac{a_{K^+}}{m_{K^+}} \quad \text{et} \quad \gamma_{Cl^-} = \frac{a_{Cl^-}}{m_{Cl^-}}$$

* coefficient d'activité ionique moyen

$$\gamma_{KCl}^{\pm} = (\gamma_{K^+} \cdot \gamma_{Cl^-})^{1/2}$$

Pour un électrolyte asymétrique du type $CaCl_2$, on aurait

$$a_{CaCl_2} = k \cdot m_{CaCl_2}^{(1+2)} = k m_{CaCl_2}^3$$

$$a_{CaCl_2}^{\pm} = |(a_{Ca^{++}}) \cdot (a_{Cl^-})^2|^{1/3}$$

$$\gamma_{CaCl_2}^{\pm} = |(\gamma_{Ca^{++}}) \cdot (\gamma_{Cl^-})^2|^{1/3}$$

5. Détermination des coefficients d'activité

Les coefficients d'activité ionique moyens sont déterminés à partir de mesures directes de la concentration et de l'activité des sels. On trouve dans la littérature des informations abondantes sur la valeur de ces coefficients moyens, en fonction de la force ionique (Fig. 1).

Les coefficients d'activité ionique individuels (ou coefficients individuels d'activité) peuvent être déterminés par deux méthodes principales : la méthode moyenne des sels et la formule de DEBYE et HUECKEL.

5.1 La méthode moyenne des sels

Cette méthode est basée sur le comportement de KCl en solution. On suppose (MAC INNES, 1919) que γ_{K^+} et γ_{Cl^-} ont des valeurs semblables, et égales au coefficient moyen de KCl :

$$\gamma_{KCl}^{\pm} = (\gamma_{K^+} \cdot \gamma_{Cl^-})^{1/2} = \gamma_{K^+} = \gamma_{Cl^-}$$

Pour les autres chlorures, le coefficient moyen du sel étant connu, on assimile le coefficient individuel de Cl^- à γ_{KCl}^{\pm} dans une solution de même force ionique et on calcule ainsi le coefficient individuel du cation.

Par exemple, pour un sel monovalent, on a :

$$\gamma_{MCl}^{\pm} = (\gamma_{M^+} \cdot \gamma_{Cl^-})^{1/2} = (\gamma_{M^+} \cdot \gamma_{KCl}^{\pm})^{1/2}$$

et

$$\gamma_{M^+} = \frac{(\gamma_{MCl}^{\pm})^2}{\gamma_{KCl}^{\pm}}$$

Pour un sel bivalent, on aurait :

$$\gamma_{M^+} = \frac{(\gamma_{mCl_2}^{\pm})^3}{(\gamma_{KCl}^{\pm})^2}$$

5.2 La théorie de DEBYE - HUECKEL

Elle est basée sur l'étude des effets électrostatiques qu'exercent les ions chargés sur les autres ions. Dans les solutions diluées, le coefficient d'activité ionique individuel est donné par l'expression :

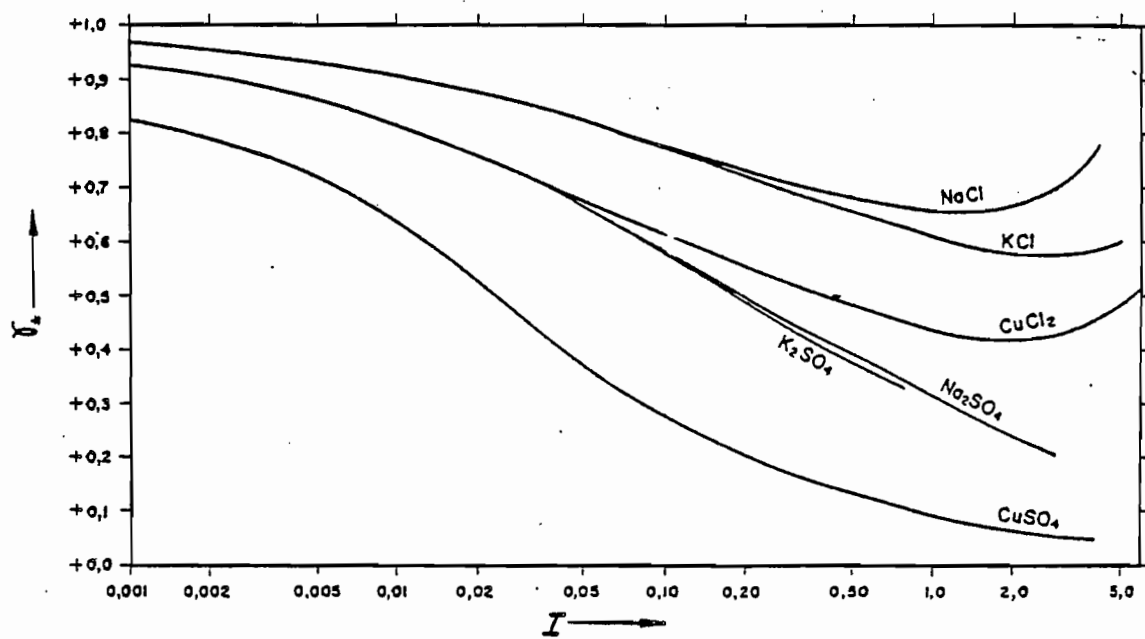


Fig. 1: Coefficients d'activité moyens de quelques sels en fonction de la force ionique des solutions.

(Extrait de Garrels et Christ, 1967)

$$-\log \gamma_i = \frac{A \cdot z_i^2 \cdot \sqrt{I}}{1 + a_i^\circ \cdot B \cdot \sqrt{I}}$$

γ_i : coefficient individuel d'activité de l'ion i

z_i : charge de l'ion i

a_i° : grandeur expérimentale dépendant du diamètre effectif de l'ion en solution (en général, a° est supérieur au diamètre ionique dans les cristaux, en raison de l'hydratation des ions en solution).

I : force ionique de la solution

A, B : constantes caractéristiques du solvant. L'eau dans le cas présent.

Quelques valeurs de a_i° , A et B sont représentées sur la Fig. 2.

La formule de DEBYE-HUECKEL n'est applicable que dans le cas de forces ioniques inférieures à 0,05. Pour des solutions plus concentrées, une correction a été proposée par HELGESON (1969), et à sa suite, FRITZ (1976) et DROUBI et al. (1976).

$$-\log \gamma_i = \frac{A z_i^2 \sqrt{I}}{1 + a_i^\circ \cdot B \cdot \sqrt{I}} - CI$$

DROUBI et al. (1976) proposent pour C la valeur de 0,041 à 25° C.

On trouvera sur les figures 3a, 3b et 4 des exemples de valeurs des coefficients ioniques individuels.

PITZER (1973, 1974, 1975) a développé une méthode semi-empirique basée sur les interactions à courte distance entre anions et cations permettant l'évaluation des coefficients ioniques individuels pour toute force ionique. Cette méthode utilise des formulations assez compliquées (Cf. PERRET, 1982).

5.3 Coefficients d'activité des associations ioniques

On dispose de peu d'informations et de mesures et on en est réduit aux approximations. GARRELS et CHRIST (1967) proposent les choix effectués par GARRELS et THOMSON pour l'eau de mer :

Température (°C)	A	B ($\times 10^{-4}$)
0	0,4883	0,3241
5	0,4291	0,3249
10	0,4960	0,3258
15	0,5000	0,3226
20	0,5042	0,3273
25	0,5085	0,3281
30	0,5130	0,3290
35	0,5175	0,3297
40	0,5221	0,3305
45	0,5271	0,3314
50	0,5319	0,3321
55	0,5371	0,3329
60	0,5425	0,3338

Fig. 2a: Valeurs des constantes utilisées dans l'équation de Debye-Hückel.

$\delta_i \times 10^4$	Ion
2,5	Rb ⁺ , Cs ⁺ , NH ₄ ⁺ , Tl ⁺ , Ag ⁺
3,0	K ⁺ , Cl ⁻ , Br ⁻ , I ⁻ , NO ₃ ⁻
3,5	OH ⁻ , F ⁻ , HS ⁻ , BrO ₃ ⁻ , IO ₄ ⁻ , MnO ₄ ⁻
4,0-4,5	Na ⁺ , HCO ₃ ⁻ , H ₂ PO ₄ ⁻ , HSO ₃ ⁻ , Hg ₂ ⁺⁺ , SO ₄ ⁺⁺ , SeO ₄ ⁺⁺ , CrO ₄ ⁺⁺ , HPO ₄ ⁺⁺ , PO ₄ ⁺⁺
4,5	Pb ⁺⁺ , CO ₃ ⁺⁺ , SO ₃ ⁺⁺ , MoO ₄ ⁺⁺
5,0	Sr ⁺⁺ , Ba ⁺⁺ , Ra ⁺⁺ , Cd ⁺⁺ , Hg ⁺⁺ , S ⁺⁺ , WO ₄ ⁺⁺
6	Li ⁺ , Ca ⁺⁺ , Cu ⁺⁺ , Zn ⁺⁺ , Sn ⁺⁺ , Mn ⁺⁺ , Fe ⁺⁺ , Ni ⁺⁺ , Co ⁺⁺
8	Mg ⁺⁺ , Be ⁺⁺
9	H ⁺ , Al ⁺⁺ , Cr ⁺⁺ , terres rares trivalentes
11	Th ⁴⁺ , Zr ⁴⁺ , Ce ⁴⁺ , Sn ⁴⁺

Fig. 2b: Valeur de δ_i pour quelques ions usuels en solution aqueuse.

(Extraits de Garrels et Christ, 1967)

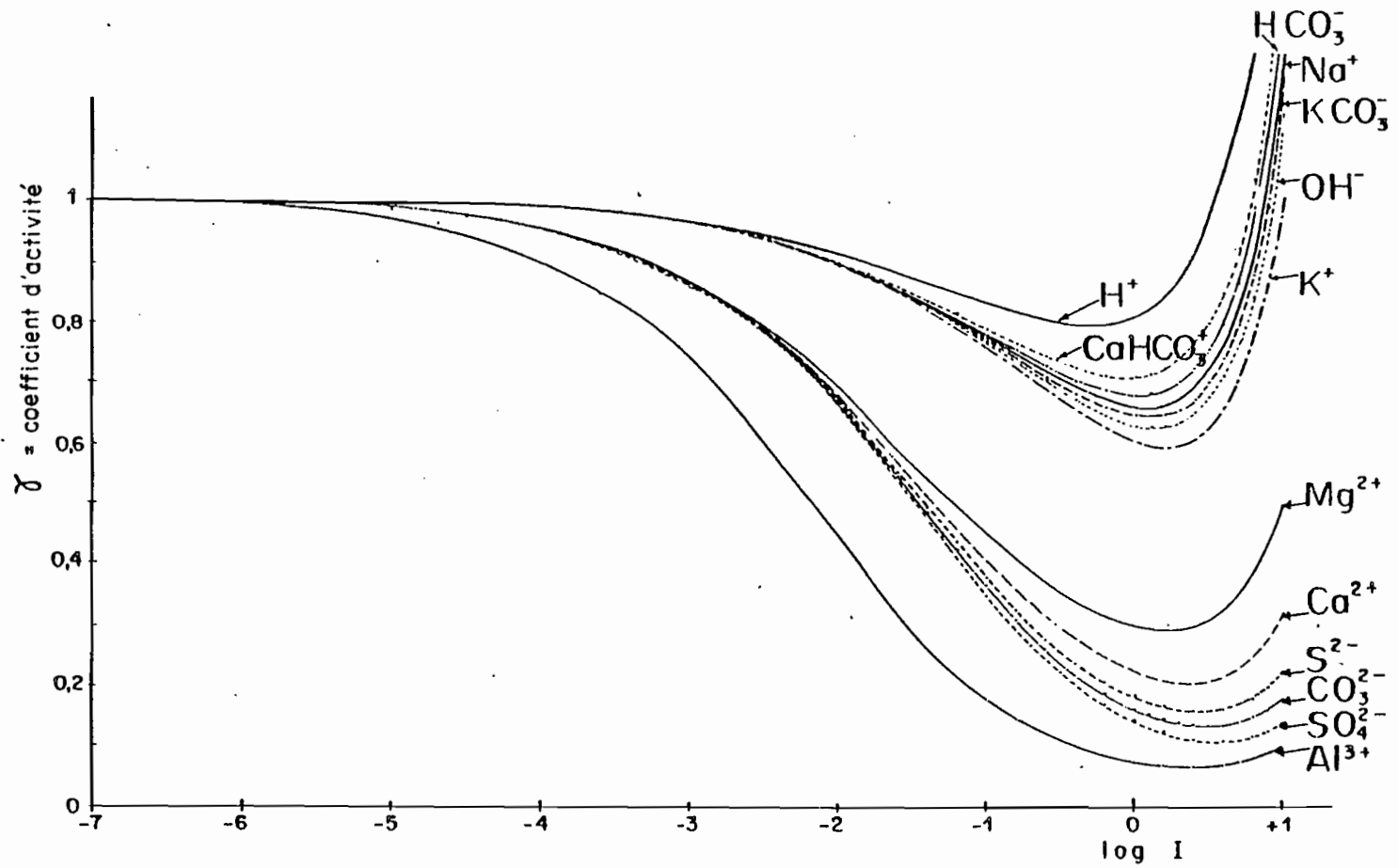


Fig. 3a: Valeurs des coefficients d'activité de certains ions en fonction de la force ionique de la solution

(Extrait de Droubi A., 1976)

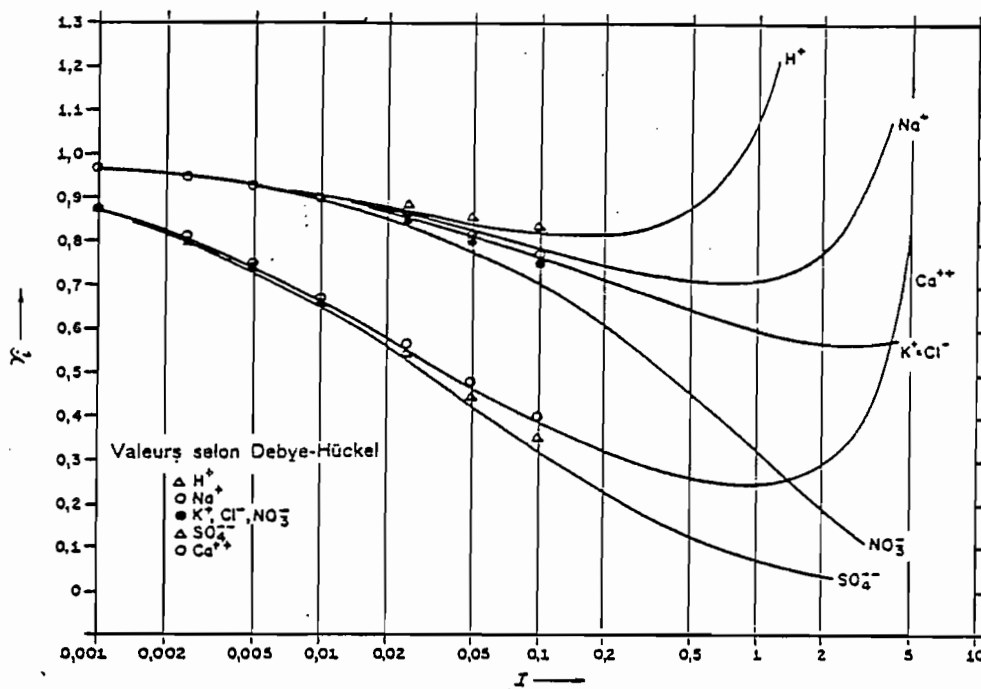


Fig.3b: Coefficients d'activité ionique simple en fonction de la force ionique pour quelques ions courants. Les courbes ont été calculées à partir de la méthode de l'activité moyenne des sels et les points suivant la méthode de Debye-Hückel.

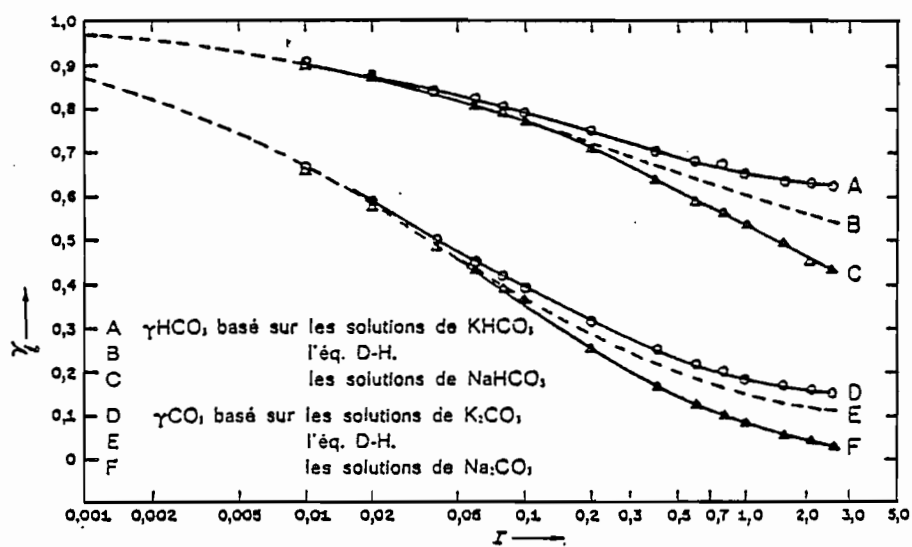


Fig. 4: Coefficients d'activité des ions carbonate et bicarbonate.

(Extraits de Garrels et Christ, 1967)

- le coefficient d'activité des espèces non chargées est supposé égal à l'unité (paires CaSO_4° , MgSO_4° , CaCO_3° , MgCO_3° , NaHCO_3°).
- les coefficients d'activité des paires chargées : NaCO_3^- , MgHCO_3^+ , CaHCO_3^+ , KSO_4^- , et NaSO_4^- sont assimilés au coefficient de HCO_3^- en raison de l'identité de charge et de la proximité de taille.

5.4 Activité du CO_2 dissous

Par convention, le coefficient d'activité d'un gaz dissous dans de l'eau ne contenant aucun autre soluté est pris égal à 1. L'activité du gaz dissous est en équilibre avec la pression partielle de ce gaz. Pour une solution quelconque, on aura :

$$\gamma_{\text{CO}_2\text{aq}} \cdot m_{\text{CO}_2\text{aq}} = K_{\text{CO}_2} \cdot P_{\text{CO}_2\text{g}}$$

On constate que, à P_{CO_2} constant, si les concentrations des électrolytes augmentent dans la solution, m_{CO_2} diminue. Il résulte de l'égalité précédente que γ_{CO_2} augmente. Ce résultat est illustré par la figure 5.

Il reste que pour des forces ioniques faibles, comme dans les eaux naturelles courantes, l'activité de CO_2 dissous (ou H_2CO_3) peut être considérée égale à sa molalité, le coefficient $\gamma_{\text{CO}_2\text{aq}}$ restant très voisin de 1.

5.5 Activité de l'eau

Par définition, l'eau pure à une pression de 1 atm. et à la température de référence a une activité égale à 1. Lorsque les concentrations des solutés augmentent, l'activité de l'eau décroît progressivement comme le montre le diagramme de ROBINSON et STOCKES (1959) présenté par GARRELS et CHRIST (1967) (Fig. 5bis).

FRITZ (1976) propose, pour les solutions de force ionique inférieure ou égale à 1 une méthode de calcul faisant intervenir le coefficient osmotique caractéristique et la molalité de NaCl dans une solution de même force ionique que la solution étudiée. On a :

$$\text{Ln } |H_2O| = -0,036.m.\phi$$

où m et ϕ sont respectivement la molalité et le coefficient osmotique de NaCl.

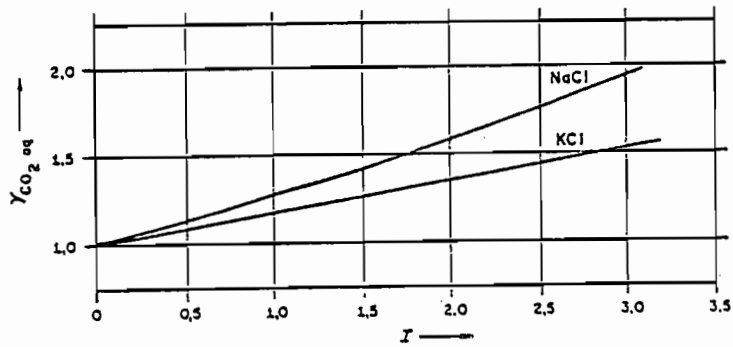


Fig. 5: Coefficient d'activité de CO_2 dans les solutions de NaCl et KCl à 25°C.

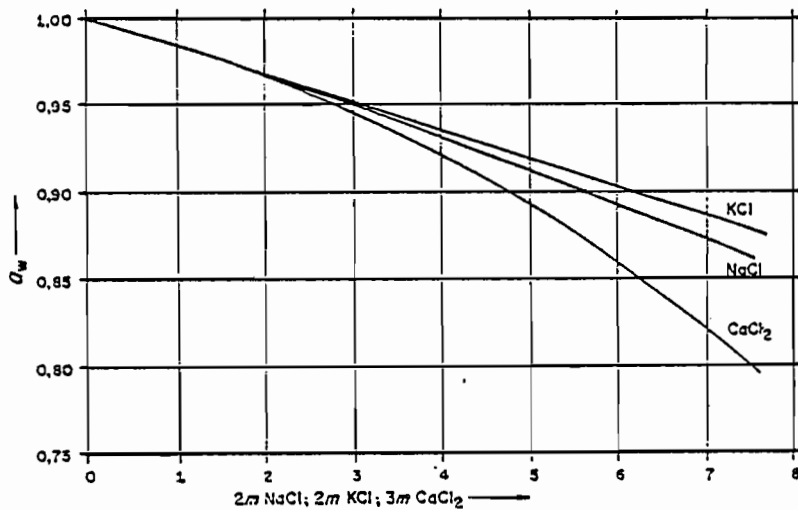


Fig. 5bis: Diagramme de l'activité de l'eau a_w en fonction de $v \cdot m$ pour différentes solutions d'électrolytes à 25°C. (v = nombre d'ions résultant de la dissociation de l'électrolyte; m = molalité de l'électrolyte).

(Extraits de Garrels et Christ, 1967)

Dans la plupart des eaux naturelles, à la pression atmosphérique, l'activité de l'eau peut être posée égale à 1. On notera que l'eau dans le sol se trouve parfois à une pression nettement inférieure à 1 atmosphère. Dans ce cas l'approximation $|H_2O| = 1$ n'est plus possible.

On peut alors utiliser la relation fondamentale

$$a_{H_2O} = \frac{f_{H_2O}}{f^*_{H_2O}} \quad (\text{cf. } \S 4)$$

où $f^*_{H_2O}$ représente la fugacité de l'eau pure à 1 atmosphère et à la température de référence et où f_{H_2O} est la pression partielle de l'eau dans la porosité du sol (le rapport $f_{H_2O}/f^*_{H_2O}$ est égale à l'humidité relative dans le sol).

5.6 Activité des solides

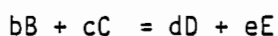
Par définition, l'activité d'un solide pur à une atmosphère et à une température de référence est égale à l'unité. C'est en particulier le cas des sels qui cristallisent dans les solutions naturelle, tels que la Calcite ($CaCO_3$), le gypse ($CaSO_4, 2H_2O$), la halite ($NaCl$), etc.

6. La loi d'action de masse

6.1 Définition

D'une façon très générale, pour un système en équilibre, le produit des activités des constituants formés au cours de la réaction, élevées à une puissance égale à leur coefficient stoechiométrique, divisé par le produit des activités des réactifs, élevées à une puissance égale à leur coefficient stoechiométrique, est une constante à une température donnée.

Ainsi, si la réaction de b moles de B avec c moles de C donne d moles de D et e moles de E :



à l'équilibre, on aura

$$\frac{|D|^d \cdot |E|^e}{|B|^b \cdot |C|^c} = K$$

où les $| |$ signifient les activités et K est la constante d'équilibre thermodynamique. A une température donnée, K est indépendant de la pression.

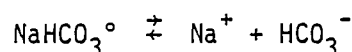
La variation de K en fonction de la température est bien décrite par un polynôme empirique :

$$\log K = \alpha + \frac{\beta}{T} + \gamma T$$

où T est la température absolue (en °K ; 0°C = 273°K)
et α , β et γ sont des constantes propres de la réaction d'équilibre.

6.2 Equilibres de dissociation dans les solutions aqueuses d'électrolytes

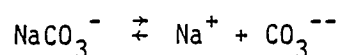
L'équilibre entre une paire d'ions et les réactifs qui entrent dans sa formation est soumis à la loi d'action de masse. On a par exemple :



et

$$\frac{|\text{Na}^+| \cdot |\text{HCO}_3^-|}{|\text{NaHCO}_3^{\circ}|} = 10^{0,25} \text{ à } T = 25^{\circ} \text{ C}$$

ou bien

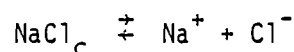


$$\frac{|\text{Na}^+| \cdot |\text{CO}_3^{--}|}{|\text{NaCO}_3^-|} = 10^{-1,27} \text{ à } 25^{\circ} \text{ C.}$$

6.3 Equilibres de solubilité dans les solutions aqueuses d'électrolytes Produit ionique et produit de solubilité

L'équilibre d'un sel avec l'anion et le cation qui le composent obéit à la loi d'action de masse. La constante thermodynamique est alors appelée produit de solubilité (Kps).

- Cas de la Halite



et

$$\frac{|\text{Na}^+| \cdot |\text{Cl}^-|}{|\text{NaCl}|_c} = K_{\text{psNaCl}} = 10^{1,58} \text{ à } 25^{\circ} \text{ C.}$$

On a (cf. § 5.6) $|\text{NaCl}|_c = 1$

et le produit de solubilité de NaCl est

$$|\text{Na}^+| \cdot |\text{Cl}^-| = 10^{1,58}$$

ou $\log |\text{Na}^+| + \log |\text{Cl}^-| = 1,58$

Dans une solution électrolytique, on a le produit ionique

$$Q = |\text{Na}^+| \cdot |\text{Cl}^-|$$

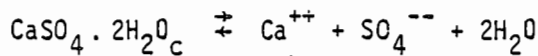
ou $\log Q = \log |\text{Na}^+| + \log |\text{Cl}^-|$

.Si $\log Q = \log K_{ps}$, la solution est en équilibre avec la halite (NaCl)

.Si $\log Q < \log K_{ps}$, la solution est sous-saturée par rapport à la halite

.Si $\log Q > \log K_{ps}$, la solution est sur-saturée

- Cas du gypse



$$\frac{|\text{Ca}^{++}| \cdot |\text{SO}_4^{--}| \cdot |\text{H}_2\text{O}|^2}{|\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}_c|} = 10^{-4,85} = K_{ps_{\text{gypse}}}$$

avec $|\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}_c| = 1$ et $|\text{H}_2\text{O}| = 1$, il vient

$$|\text{Ca}^{++}| \cdot |\text{SO}_4^{--}| = 10^{-4,85}$$

soit $\log |\text{Ca}^{++}| + \log |\text{SO}_4^{--}| = -4,85$

6.4 Loi du "T"

On peut représenter graphiquement les situations précédentes dans un diagramme $\log |\text{Na}^+|$, $\log |\text{Cl}^-|$ où l'on trace la droite d'équilibre :

$$\log |\text{Na}^+| = 1,58 - \log |\text{Cl}^-| \quad (\text{Fig. 6}).$$

Le domaine compris entre les axes et cette droite d'équilibre correspond à la sous-saturation ; le domaine situé au-dessus de la droite d'équilibre correspond à la sur-saturation.

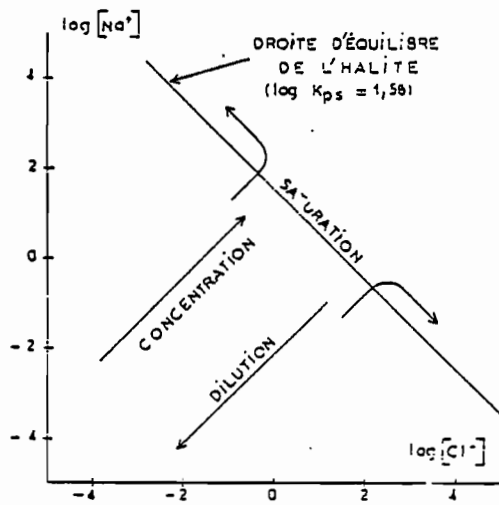


Fig. 6: Schéma d'évolution des concentrations dans les domaines de sous-saturation ou de saturation par rapport à la halite (NaCl): Loi du "T".

(Extrait de Tardy et Gac, 1979)

On vérifie que si une solution aqueuse de Na^+ et Cl^- initialement sous-saturée par rapport à la halite se concentre (par ex. par évaporation), Na^+ et Cl^- augmentent en conservant leur proportion initiale jusqu'au seuil de précipitation de la halite. Le point correspondant à la composition de la solution se trouve alors sur la droite d'équilibre.

Si la concentration continue, 3 situations peuvent se présenter.

- si, dans la solution initiale, on avait $|\text{Na}^+| = |\text{Cl}^-|$, la solution continue à précipiter NaCl jusqu'à épuisement des réactifs et le point représentant la composition de la solution reste invariablement dans la première position sur la droite d'équilibre : $|\text{Na}^+|$ et $|\text{Cl}^-|$ restent dans la même proportion.
- si, dans la solution initiale, on avait $|\text{Na}^+| > |\text{Cl}^-|$, on observe, parallèlement à la précipitation de NaCl , une augmentation de $|\text{Na}^+|$ et une diminution de $|\text{Cl}^-|$: la concentration provoque une augmentation de $|\text{Na}^+|$ supérieure au $|\text{Na}^+|$ consommé par la précipitation du sel. Le point représentant la composition de la solution "décrit" la droite d'équilibre en la remontant à partir de la première position atteinte sur cette droite. La solution évolue vers un faciès sodique, pauvre en chlore et la précipitation de la halite est interrompue par l'épuisement de Cl^- .
- si on avait $|\text{Na}^+| < |\text{Cl}^-|$, l'inverse se produit : le point représentant la composition de la solution décrit la droite d'équilibre en la descendant. La solution évolue vers un faciès chloruré pauvre en sodium et la précipitation de la halite est interrompue par l'épuisement de Na^+ .

En raison de la forme particulière de la figure obtenue, un T incliné, on parle de loi du T (TARDY et GAC, 1979).

En aucun cas le point représentant la composition de la solution ne figure dans le domaine correspondant à la sur-saturation : la composition de la solution est contrôlée par la précipitation du sel.

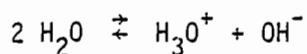
II - INTERACTIONS EAUX - MINÉRAUX

1. Equilibre des carbonates

1.1 pH et alcalinité des eaux naturelles : système H₂O - CO₂

pH

Dans l'eau, c'est l'activité de l'ion H₃O⁺ qui intervient dans les équilibres acide-base.

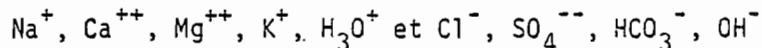


et

$$\text{pH} = -\log |\text{H}_3\text{O}^+| \text{ par définition.}$$

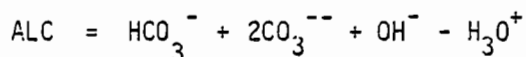
Alcalinité
.....

Les espèces libres majeures présentes dans les eaux naturelles de surface sont :



Dans le domaine de pH courant de ces eaux (de 4 à 10) les acides et bases forts restent dissociés : leurs cations et anions conjugués ne réagissent pas ou peu (formation des paires d'ions quand la force ionique est suffisamment élevée).

Par définition, on appelle alcalinité d'une eau, la somme algébrique des équivalents de cations conjugués de bases faibles et d'anions conjugués d'acides faibles :

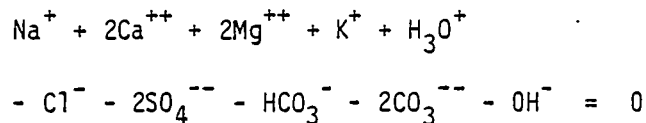


ALC est exprimée en équivalents et correspond à une concentration.

Toute solution aqueuse d'électrolytes étant électriquement neutre, on a :

$$\Sigma \text{équiv. cations} = \Sigma \text{équiv. anions}$$

soit :



d'où une nouvelle expression de l'alcalinité :

$$\text{ALC} = \text{Na}^+ + 2\text{Ca}^{++} + 2\text{Mg}^{++} + \text{K}^+ - \text{Cl}^- - 2\text{SO}_4^{--}$$

* on déduit de cette expression que

$$\text{.si } \text{Na}^+ + 2\text{Ca}^{++} + 2\text{Mg}^{++} + \text{K}^+ = \text{Cl}^- + 2\text{SO}_4^{--}$$

$$\text{ALC} = 0$$

$$\text{.si } \text{Na}^+ + 2\text{Ca}^{++} + 2\text{Mg}^{++} + \text{K}^+ > \text{Cl}^- + 2\text{SO}_4^{--}$$

$$\text{ALC} > 0 \text{ (solution basique)}$$

et

$$\text{ALC} < 0 \text{ dans le cas inverse (solution acide)}$$

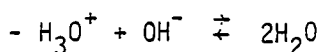
Si la solution d'électrolyte se concentre sans toutefois occasionner de précipitation de sel ni une augmentation sensible des paires d'ions (par ex. : évaporation lente), toutes les concentrations augmentent et l'alcalinité augmente ou diminue selon qu'elle est > 0 ou < 0 initialement (la proportion Σ cations / Σ anions est maintenue dans la concentration).

* aucune espèce carbonatée n'apparaît dans la 2ème expression de l'alcalinité :

ALC est invariante lorsque une solution aqueuse dissout ou dégage du CO_2 . Seuls varient les concentrations de HCO_3^- , CO_3^{--} , le pH et OH^- .

1.2 Données thermodynamiques sur le système $\text{H}_2\text{O} - \text{CO}_2$

Les réactions suivantes peuvent être envisagées :



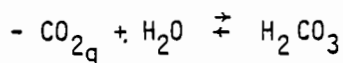
$$\text{on a } \frac{|\text{H}_3\text{O}^+| \cdot |\text{OH}^-|}{|\text{H}_2\text{O}|^2} = 10^{-14}$$

$$\text{où } |\text{H}_2\text{O}| = 1$$

$$\text{d'où } |\text{H}_3\text{O}^+| \cdot |\text{OH}^-| = 10^{-14}$$

$$\text{soit } \log |\text{H}_3\text{O}^+| + \log |\text{OH}^-| = -14$$

$$\text{ou } \log |\text{OH}^-| - \text{pH} = -14 \quad (1)$$

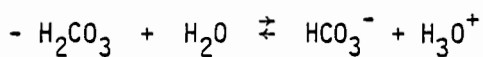


$$\frac{|\text{H}_2\text{CO}_3|}{|\text{CO}_{2g}| \cdot |\text{H}_2\text{O}|} = 10^{-1,46}$$

on a $|\text{CO}_2| = \text{PCO}_2$ et $|\text{H}_2\text{O}| = 1$

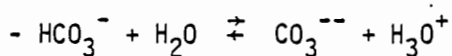
d'où $\frac{|\text{H}_2\text{CO}_3|}{\text{PCO}_2} = 10^{-1,46}$

soit $\log |\text{H}_2\text{CO}_3| - \log \text{PCO}_2 = -1,46$ (2)



$$\frac{|\text{HCO}_3^-| \cdot |\text{H}_3\text{O}^+|}{|\text{H}_2\text{CO}_3|} = 10^{-6,35}$$

soit $\log |\text{HCO}_3^-| - \text{pH} - \log |\text{H}_2\text{CO}_3| = -6,35$ (3)



$$\frac{|\text{CO}_3^{--}| \cdot |\text{H}_3\text{O}^+|}{|\text{HCO}_3^-|} = 10^{-10,32}$$

soit $\log |\text{CO}_3^{--}| - \text{pH} - \log |\text{HCO}_3^-| = -10,32$ (4)

Des équations (2) et (3), on tire :

$$\log |\text{HCO}_3^-| = \text{pH} + \log \text{PCO}_2 - 1,46 - 6,35$$

soit $\log |\text{HCO}_3^-| = \text{pH} + \log \text{PCO}_2 - 7,81$ (5)

Des équations (4) et (5), on tire :

$$\log |\text{CO}_3^{--}| = \text{pH} + \text{pH} + \log \text{PCO}_2 - 7,81 - 10,32$$

soit $\log |\text{CO}_3^{--}| = 2 \text{pH} + \log \text{PCO}_2 - 18,13$ (6)

1.3 Existence des différentes formes de CO_2 dissous en fonction du pH

cf. BOURRIE (1976)

On définit $\text{CT} = \text{H}_2\text{CO}_3 + \text{HCO}_3^- + \text{CO}_3^{--}$

on a
$$\frac{\text{H}_2\text{CO}_3}{\text{CT}} + \frac{\text{HCO}_3^-}{\text{CT}} + \frac{\text{CO}_3^{--}}{\text{CT}} = 1$$

Si on étudie la variation de chaque fraction en fonction du pH, on vérifie que :

- . $\text{H}_2\text{CO}_3 \approx \text{CT}$ pour $0 < \text{pH} \leq 4,35$
alors que HCO_3^- est de l'ordre de $\frac{\text{CT}}{100}$ et CO_3^{--} voisin de $\frac{\text{CT}}{10^8}$
- . $\text{HCO}_3^- \approx \text{CT}$ pour $\text{pH} = 8,3$ alors que H_2CO_3 et CO_3^{--} sont voisins de $\frac{\text{CT}}{100}$
- . $\text{CO}_3^{--} \approx \text{CT}$ pour $\text{pH} > 12,33$ alors que HCO_3^- est voisin de $\frac{\text{CT}}{100}$ et H_2CO_3 est de l'ordre de $\frac{\text{CT}}{10^8}$

On en conclut que :

- pour $\text{pH} \leq 4,35$ H_2CO_3 est prédominant et les 2 autres espèces négligeables.
- pour $4,35 \leq \text{pH} \leq 8,34$
 HCO_3^- devient prédominant tout en coexistant avec H_2CO_3
alors que CO_3^{--} est négligeable.
- pour $8,34 \leq \text{pH} \leq 12,33$, HCO_3^- coexiste avec CO_3^{--} qui devient prédominant alors que H_2CO_3 est négligeable.
- pour $\text{pH} > 12,33$, CO_3^{--} est prédominant alors que les autres espèces sont négligeables.

Les valeurs de pH 4,35 et 8,34 correspondent aux 2 points équivalents de la titration de l'acide carbonique.

Nota :

Pour l'étude de la variation des différentes fractions, on opère la transformation suivante :

$$\frac{H_2CO_3}{CT} = \frac{\frac{H_2CO_3}{H_2CO_3}}{\frac{H_2CO_3}{H_2CO_3} + \frac{HCO_3^-}{H_2CO_3} + \frac{CO_3^{--}}{H_2CO_3}} = \frac{1}{1 + \frac{10^{-6,35}}{H_3O^+} + \frac{10^{-6,35} \times 10^{-10,32}}{(H_3O^+)^2}}$$

$$\frac{HCO_3^-}{CT} = \frac{1}{\frac{H_3O^+}{10^{-6,35}} + 1 + \frac{10^{-10,32}}{H_3O^+}}$$

$$\frac{CO_3^{--}}{CT} = \frac{1}{\frac{H_3O^+}{10^{-6,35} \cdot 10^{-10,32}} + \frac{H_3O^+}{10^{-10,32}} + 1}$$

(les expressions s'établissent sans difficulté à partir des équilibres 2, 3 et 4 du paragraphe précédent).

1.4 Relations entre l'alcalinité, le pH et la PCO₂ dans les solutions aqueuses d'électrolytes

Les eaux naturelles en contact avec l'atmosphère sont en équilibre avec une PCO₂ constante. On parle de système ouvert (par opposition avec un système fermé comme celui constitué par une eau souterraine sans possibilité d'alimentation en CO₂. Dans ce cas CT est constant).

La PCO₂ atmosphérique moyenne est de l'ordre de 10^{-3,5} atmosphère (0,0003 atm.). A l'intérieur d'un sol, la PCO₂ est plus élevée : de 10⁻² à 10⁻¹ atm. selon la teneur en matière organique et l'activité de la microfaune.

A PC₂ constante = 10^{-3,5} atmosphère, les équations (2), (5) et (6) deviennent :

$$(2') \log H_2CO_3 = -3,5 + 1,46 = 4,96$$

$$(5') \log HCO_3^- = pH - 11,31$$

$$(6') \log CO_3^{--} = 2pH - 21,64$$

Pour $5 < \text{pH} < 9$, ce qui est le cas le plus courant dans les eaux naturelles de surface, l'alcalinité est essentiellement représentée par l'ion bicarbonate HCO_3^- (cf. § 1.3).

$$\log \text{ALC} \approx \log \text{HCO}_3^- = \text{pH} - 11,31 \quad (5'')$$

Dans les solutions en équilibre avec l'atmosphère, le pH et l'alcalinité varient dans le même sens. Ainsi, dans le cas d'une légère concentration par évaporation, si l'alcalinité est positive à l'état initial, elle augmentera et le pH aussi. Si elle est négative, la concentration entraînera une diminution du pH.

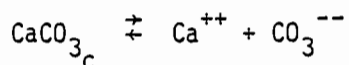
Si une eau d'irrigation, en équilibre avec l'atmosphère pénètre dans un sol où la PCO_2 est élevée mais sans modification notable des concentrations des espèces qu'elle contient sous forme dissoute, l'alcalinité de l'eau ne variera pas (2ème expression de l'alcalinité). Mais en raison de l'équation (5) :

$$\log \text{HCO}_3^- = \text{pH} + \log \text{PCO}_2 - 7,81 \approx \log \text{ALC}$$

son pH diminuera.

Inversement si une solution du sol chargée en CO_2 dissous atteint la surface (remontée de nappe phréatique) et se met en équilibre avec l'atmosphère, son pH augmentera.

1.5 Equilibre avec la calcite



$$\frac{|\text{Ca}^{++}| \cdot |\text{CO}_3^{--}|}{|\text{CaCO}_3|} = K_{ps_{\text{calcite}}} = 10^{-8,37} \text{ à } 25^\circ \text{C.}$$

soit

$$\log |\text{Ca}^{++}| + 2 \text{pH} + \log \text{PCO}_2 = - 8,37 + 18,13 = 9,76 \quad (7)$$

La pression partielle du gaz carbonique intervient dans la définition du degré de saturation d'une solution vis-à-vis de la calcite.

Par exemple, si une solution du sol en équilibre avec la calcite est caractérisée par les données suivantes :

$$\log \text{PCO}_2 = - 1,96$$

$$\text{pH} = 7,25$$

Son alcalinité est pratiquement représentée par l'ion HCO_3^- .

$$\text{On a : } \log \text{ALC} \approx \log |\text{HCO}_3^-| = \text{pH} + \log \text{PCO}_2 - 7,81 \quad (\text{éq. 5})$$

$$\text{soit } \log \text{ALC} \approx - 2,52$$

$$\text{On vérifie que } \log |\text{Ca}^{++}| = - 2,73 \approx 9,76 - 2 \text{ pH} - \log \text{PCO}_2 = - 2,78 \quad (\text{éq. 7})$$

Si cette solution atteint la surface du sol et se met en équilibre avec la PCO_2 atmosphérique, on peut prévoir les transformations suivantes ($\log \text{PCO}_2$ atmosphère = - 3,5) :

$$\text{pH} \approx \log \text{ALC} - \log \text{PCO}_2 + 7,81 \quad (\text{éq. 5})$$

$$\text{soit } \text{pH} \approx - 2,52 + 3,5 + 7,81 = 8,79$$

$$\text{et } \log |\text{Ca}^{++}| = 9,76 - 2 \times (8,79) + 3,5 = - 4,32 \quad (\text{éq. 7})$$

Ainsi, le changement de valeur de PCO_2 entraîne une augmentation de pH et une forte baisse de l'activité de l'ion calcium qui passe de $10^{-2,78}$ à $10^{-4,32}$, ce qui correspond à une précipitation de calcite, la solution tant devenue saturé par rapport à ce minéral.

Ce phénomène est général : une solution aqueuse en équilibre avec la calcite précipite ce minéral si elle dégaze du CO_2 .

2. Modèle de calcul de la distribution des espèces ioniques dans une solution d'électrolytes en équilibre avec PCO_2
cf. DUFÉY et al. (1979)

2.1 Objet

Le calcul proposé ici a pour objet d'établir simplement, mais avec une bonne précision, l'activité des ions libres dans une solution aqueuse dont la force ionique n'excède pas 0.1. Il est conçu avant tout pour le traitement des données brutes fournies par le laboratoire après dosage des ions majeurs dans les eaux naturelles.

On ne cherche pas à calculer une distribution exhaustive tenant compte de toutes les espèces possibles en solution : on néglige les paires d'ions formées avec les ions monovalents dont la tendance à s'apparier est faible et l'on admet que pour une force ionique inférieure à 0.1, la totalité de Na et Cl sont sous la forme libre Na^+ et Cl^- . On considère que si l'on tient compte des paires d'ions majeures : $CaCO_3$, $MgCO_3$, H_2CO_3 , $CaSO_4$, $MgSO_4$, la correction obtenue sur les concentrations totales de Ca, Mg, SO_4 , et CO_3 est suffisante pour déterminer avec une bonne précision les concentrations des ions libres correspondants. On fait l'approximation que les paires d'ions non chargées ont un coefficient d'activité égal à 1. Le potassium, peu abondant en général, n'est pas pris en considération.

2.2 Éléments du calcul

- On dispose des concentrations totales (molalités) de :
 Na^+ , Ca^{++} , Mg^{++} , Cl^- , SO_4^{--} et du pH ou de la PCO_2 .
- On cherche à déterminer la molalité et l'activité des 15 espèces :
 CO_2 , $H_2CO_3^o$, HCO_3^- , CO_3^{--} , H^+ , OH^- , Na^+ , Ca^{++} , Mg^{++} , Cl^- , SO_4^{--} ,
 $CaCO_3^o$, $CaSO_4^o$, $MgCO_3^o$, $MgSO_4^o$.
- On dispose des 14 équations suivantes :

*Équilibres de dissociation

$$|H_2CO_3^o| / PCO_2 = K_0 = 10^{-1,46} \quad (1)$$

$$|H_3O^+| \cdot |HCO_3^-| / |H_2CO_3| = 10^{-6,35} = K_1 \quad (2)$$

$$|H_3O^+| \cdot |CO_3^{--}| / |HCO_3^-| = 10^{-10,32} = K_2 \quad (3)$$

$$|H_3O^+| \cdot |OH^-| = K_w = 10^{-14} \quad (4)$$

$$|Ca^{++}| \cdot |CO_3^{=}| / |CaCO_3^o| = 10^{-3,20} = K_4 \quad (5)$$

$$|Ca^{++}| \cdot |SO_4^{=}| / |CaSO_4^o| = 10^{-2,31} = K_5 \quad (6)$$

$$|Mg^{++}| \cdot |CO_3^{=}| / |MgCO_3^o| = 10^{-3,40} = K_6 \quad (7)$$

$$|Mg^{++}| \cdot |SO_4^{=}| / |MgSO_4^o| = 10^{-2,25} = K_7 \quad (8)$$

*Conservation de masse

$$Na_t = Na^+ \quad (9)$$

$$Cl_t = Cl^- \quad (10)$$

$$Ca_t = Ca^{++} + CaCO_3^o + CaSO_4^o \quad (11)$$

$$Mg_t = Mg^{++} + MgCO_3^o + MgSO_4^o \quad (12)$$

$$SO_{4t} = SO_4^{=} + CaSO_4^o + MgSO_4^o \quad (13)$$

*Electroneutralité

$$2 \cdot (Ca^{++} + Mg^{++} - SO_4^{=} - CO_3^{=}) + Na^+ + H^+ - HCO_3^- - OH^- - Cl^- = 0 \quad (14)$$

pCO₂ ou pH étant connu, on a à résoudre un système de 14 équations à 14 inconnues.

2.3 Organisation du calcul

L'activité des ions libres est obtenue en multipliant la concentration de ces derniers par leur coefficient d'activité.

Le coefficient d'activité est calculé avec l'expression de DEBYE ET HUECKEL. Dans cette expression apparaît la force ionique de la solution étudiée.

La détermination de la force ionique requiert la connaissance préalable des concentrations de toutes les espèces chargées ; les paires d'ions envisagées dans ce travail étant neutres, les espèces chargées correspondent aux ions libres en solution.

Or pour calculer les concentrations des ions libres, il faut connaître la distribution des espèces totales en paires d'ions et ions libres : le calcul de cette distribution suppose connues les activités des ions libres.

Le calcul est donc apparemment insoluble.

On le résout par approximations successives (ou itérations convergentes) :

a) Force ionique

Etape 1
.....

On fixe arbitrairement la force ionique $I = 0$; ce qui implique que les coefficients d'activité $\gamma_i = 1$

- on calcule une première distribution,
- on en déduit un premier jeu de concentrations et activités des ions libres,
- on calcule une première force ionique I_1 .

Etape 2
.....

- on calcule les coefficients d'activité en utilisant I_1 ,
- on calcule une deuxième distribution,
- on en déduit un deuxième jeu de concentrations et activités des ions libres,
- on calcule une deuxième force ionique I_2 .

Les calculs sont répétés jusqu'à ce que la condition de convergence sur la force ionique soit réalisée :

$$\frac{I_j^{1/2} - I_{j+1}^{1/2}}{I_j^{1/2}} \text{ inférieur ou égal à } 0,005$$

Le calcul de distribution proprement dite est donc répété à chaque itération sur la force ionique. Il consiste en deux boucles de calcul imbriquées, l'une destinée à déterminer la PCO_2 ou le pH et les concentrations des espèces carbonatées, l'autre à "ventiler" les concentrations totales de CO_3^{--} , Ca^{++} , Mg^{++} et SO_4^{--} en ions libres et paires d'ions.

b) PCO_2 (ou pH) et espèces carbonatées

pH étant connu, le calcul est initialisé avec une PCO_2 arbitraire (10^{-3}). Si c'est la PCO_2 qui est donnée initialement, le calcul est initialisé avec un pH arbitraire (6,5).

On en déduit en activités des espèces carbonatées correspondant à la valeur arbitraire de PCO_2 ou pH :

$$|H_3O^+| = 10^{-pH}$$

$$|H_2CO_3| = K_0 \cdot PCO_2$$

$$|HCO_3^-| = K_1 \cdot |H_2CO_3| / |H_3O^+|$$

$$|CO_3^{--}| = K_2 \cdot |HCO_3^-| / |H_3O^+|$$

$$|OH^-| = K_w / |H_3O^+|$$

Les valeurs ainsi calculées ne sont pas réalistes. Elles sont toutefois utilisées dans un premier temps pour le calcul de la distribution des paires d'ions. Toutes les espèces étant ainsi déterminées, on calcule le bilan électrique EN_1 (éq. 14).

On incrémente ensuite pH ou $\log PCO_2$ de + 0,5 et on répète le calcul. On en déduit un bilan électrique EN_2 .

*Si EN_2 est d'un signe différent de EN_1 , on répète le calcul avec des incréments successifs de - 0,1. jusqu'à un deuxième changement de signe.

*Si EN_2 est du signe de EN_1 , mais plus petit, on répète le calcul avec des incréments successifs de + 0,5 jusqu'à obtention du changement de signe. On est alors ramené au cas précédent.

*Si EN_2 est du signe de EN_1 , mais plus grand, on répète le calcul avec des incréments successifs de - 0,5 jusqu'à obtention du changement de signe. On est ramené au premier cas.

Un deuxième changement de signe de EN étant obtenu, on répète encore le calcul en divisant l'incrément utilisé par - 5 jusqu'à un 3ème changement de signe, etc. jusqu'au 5ème changement de signe. pH ou pCO_2 est déterminé à 0,0008 unités près :

$$pH \text{ initial} = 6,5 \text{ ou } \log PCO_2 = - 3$$

1er incrément $\pm 0,5$	\rightarrow	1er changement de signe		
2ème incrément $\pm 0,1$	\rightarrow	2ème	"	"
3ème incrément $\pm 0,02$	\rightarrow	3ème	"	"
4ème incrément $\pm 0,004$	\rightarrow	4ème	"	"
5ème incrément $\pm 0,0008$	\rightarrow	5ème	"	"

\rightarrow STOP.

c) Paires d'ions

Au sein de chaque itération sur pH / PCO₂, on calcule les concentrations des paires d'ions :

|CO₃⁻⁻| a été déterminé à la suite de l'incrémentation de pH ou PCO₂.

On utilise une boucle de calcul convergente :

$$|\text{CaSO}_4^{\circ}| = |\text{Ca}_{j-1}^{++}| \cdot |\text{SO}_{4j-1}^{--}| / K_5$$

$$|\text{CaCO}_3^{\circ}| = |\text{Ca}_{j-1}^{++}| \cdot |\text{CO}_3^{--}| / K_4$$

$$\text{Ca}_{\text{pij}} = |\text{CaSO}_4^{\circ}| + |\text{CaCO}_3^{\circ}|$$

$$\text{Ca}_j^{++} = \text{Ca}_t / \left(1 + \frac{\text{Ca}_{\text{pij}}}{\text{Ca}_{j-1}^{++}}\right) \quad \text{et} \quad |\text{Ca}_j^{++}| = \gamma_{\text{Ca}} \cdot \text{Ca}_j^{++}$$

$$|\text{MgSO}_4^{\circ}| = |\text{Mg}_{j-1}^{++}| \cdot |\text{SO}_{4j-1}^{--}| / K_7$$

$$|\text{MgCO}_3^{\circ}| = |\text{Mg}_{j-1}^{++}| \cdot |\text{CO}_3^{--}| / K_6$$

$$\text{Mg}_{\text{pij}} = |\text{MgSO}_4^{\circ}| + |\text{MgCO}_3^{\circ}|$$

$$\text{Mg}_j^{++} = \text{Mg}_t / \left(1 + \frac{\text{Mg}_{\text{pij}}}{\text{Mg}_{j-1}^{++}}\right) \quad \text{et} \quad |\text{Mg}_j^{++}| = \gamma_{\text{Mg}} \cdot \text{Mg}_j^{++}$$

$$\text{SO}_{4\text{pij}} = |\text{CaSO}_4^{\circ}| + |\text{MgSO}_4^{\circ}|$$

$$\text{SO}_{4j}^{--} = \text{SO}_{4t} / \left(1 + \frac{\text{SO}_{4\text{pij}}}{\text{SO}_{4j-1}^{--}}\right) \quad \text{et} \quad |\text{SO}_{4j}^{--}| = \gamma_{\text{SO}_4} \cdot \text{SO}_{4j}^{--}$$

Lors du premier passage, on ne dispose pas de valeurs de |Ca_{j-1}⁺⁺|, |Mg_{j-1}⁺⁺| et |SO_{4j-1}⁻⁻|. On utilise les concentrations totales (γ est égal à 1).

Au sein d'une même boucle du calcul de pH ou PCO₂, l'ensemble de calcul des paires d'ions est répété jusqu'à ce que chaque sous-ensemble (Ca, Mg, SO₄) fournisse deux calculs successifs identiques de Ca_j⁺⁺, Mg_j⁺⁺, et SO_{4j}⁻⁻.

On dispose alors d'une estimation cohérente (du point de vue de la masse mais pas nécessairement de la charge électrique) de HCO₃⁻, CO₃⁻⁻, OH⁻, H₃O⁺, Ca⁺⁺, Mg⁺⁺, SO₄⁻⁻. Par ailleurs Cl_t⁻ et Na_t⁻ sont connus. On peut alors calculer le bilan électrique EN et retourner au début de la boucle du calcul de pH ou PCO₂ pour une nouvelle incrémentation.

*CONCENTRATIONS INITIALES	*CONCENTRATIONS INITIALES
J=0= 1.	J=0= 1.
P=002 8.6	P=002 8.4
NA+ 2.362E-02 MOLES/L	NA+ 1.855E-02 MOLES/L
CA+ 1.650E-02 MOLES/L	CA+ 1.866E-02 MOLES/L
Mg+ 6.577E-03 MOLES/L	Mg+ 6.194E-03 MOLES/L
CL- 1.537E-02 MOLES/L	CL- 9.552E-03 MOLES/L
SO4- 1.422E-02 MOLES/L	SO4- 9.879E-03 MOLES/L
*CONCENTRATIONS ESPECES	*CONCENTRATIONS ESPECES
(MOLES/LITRE)	(MOLES/LITRE)
NA 2.362E-02	NA 1.855E-02
CA 5.787E-03	CA 3.851E-03
Mg 4.388E-03	Mg 4.375E-03
H+ 2.977E-09	H+ 4.664E-09
OH- 5.012E-06	OH- 3.097E-06
CL 1.537E-02	CL 9.552E-03
SO4 1.404E-02	SO4 7.375E-03
CO3 2.597E-04	CO3 2.191E-04
HCO3 7.084E-03	HCO3 1.030E-02
H2CO3 3.388E-05	H2CO3 7.532E-05
CA003 8.579E-03	CA003 5.421E-03
CA804 2.247E-03	CA804 1.073E-03
Mg003 5.869E-04	Mg003 5.596E-04
Mg804 1.557E-03	Mg804 1.249E-03
*ACTIVITE ESPECES	*ACTIVITE ESPECES
NA 1.912E-02	NA 1.521E-02
CA 2.531E-03	CA 1.854E-03
Mg 2.148E-03	Mg 2.255E-03
H+ 2.511E-09	H+ 3.981E-09
OH- 3.921E-06	OH- 2.511E-06
CL 1.211E-02	CL 7.788E-03
SO4 4.265E-03	SO4 3.297E-03
CO3 1.091E-04	CO3 9.926E-05
HCO3 5.868E-03	HCO3 8.451E-03
H2CO3 3.388E-05	H2CO3 7.532E-05
CA003 8.579E-03	CA003 5.601E-03
CA804 2.247E-03	CA804 1.237E-03
Mg003 5.869E-04	Mg003 5.596E-04
Mg804 1.557E-03	Mg804 1.249E-03
*SOLUTION	*SOLUTION
PH 8.600	PH 8.400
FORCE IONIQUE 6.478E-02	FORCE IONIQUE 5.889E-02
PCO2 9.767E-04	PCO2 2.228E-03
ELECTRONEUTRALITE RESID.	ELECTRONEUTRALITE RESID.
6.763E-06 EQUIV/L	-7.351E-06 EQUIV/L
SAR 8.921E 00	SAR 7.586E 00
KSPCAL 0.4E-08	KSPCAL 0.4E-08
Q (CA)(CO3) 2.320E-07	Q (CA)(CO3) 1.841E-07
KSPGYP 0.2E-04	KSPGYP 0.2E-04
Q (CA)(SO4) 1.100E-05	Q (CA)(SO4) 6.040E-05

Fig. 7: Distribution des espèces ioniques dans deux solutions naturelles (Solutions de sol). Utilisation du programme ACTIVE (Rieu, 1984). Exécution à pH donné.

Le pH ou la pCO_2 ayant été déterminé avec la précision prévue, on a une distribution cohérente du point de vue de la masse et de la charge. Toutefois les coefficients d'activité utilisés ne sont pas nécessairement exacts tant que la force ionique n'est pas déterminée avec précision. A l'issue de la boucle sur pH et PCO_2 on retourne au début de la boucle force ionique pour une répétition générale des calculs jusqu'à ce que le test de convergence de la force ionique soit positif.

(Pour une eau naturelle de concentrations peu élevées, il faut prévoir 3 répétitions générales).

Exemple de traitement : fig. 7.

3. Contrôle de la composition des solutions naturelles par la précipitation de la calcite et du gypse

3.1 Aperçu du phénomène

Dans les eaux naturelles, les cations divalents (Ca^{++} et Mg^{++}) sont en général abondants. Lorsque les solutions se concentrent par évaporation, les activités de ces éléments sont très vite contrôlées par la précipitation de minéraux peu solubles comme la calcite, la dolomite, la magnésite et les minéraux argileux. Si l'évaporation est intense, on peut assister à la précipitation de minéraux plus solubles comme le gypse et la thénardite (Na_2SO_4).

Deux scénarios principaux peuvent se présenter selon la valeur de l'alcalinité dans la solution initiale. Le pH de ces solutions peu concentrées est en général inférieur à 9 et l'on admet l'approximation du § 1.4 :

$$\log ALC \approx \log HCO_3^- = pH - 11,31 \quad (5'')$$

$$\text{pour } \log PCO_2 \text{ atmosphérique} = - 3,5$$

- a) Si ALC de la solution initiale est > 0 (solution basique : $Na^+ + 2 Ca^{++} + 2 Mg^{++} + K^+ > Cl^- + 2 SO_4^{--}$), l'évaporation va entraîner une augmentation de l'alcalinité et du pH. CO_3^{--} augmente aussi (éq. 6').

*Lorsque la saturation par rapport à la calcite est atteinte, ce minéral commence à précipiter. Si on a alors $ALC > 2 Ca^{++}$, ALC , pH et CO_3^{--} vont continuer à augmenter et Ca^{++} va diminuer (cf. loi du "T" et éq. 7).

La solution devient alcaline, carbonatée sodique (CO_3^{--} dominant, Na^+ dominant). Si le Ca^{++} est trop faible, la saturation par rapport au gypse n'est jamais atteinte et c'est le trona ($Na_2CO_3, NaHCO_3, 2H_2O$) qui se forme.

*Si, lorsque la saturation par rapport à la calcite est atteinte, on a $ALC < Ca^{++}$, c'est Ca^{++} qui va augmenter pendant la précipitation de la calcite, tandis que ALC , pH et CO_3^{--} vont diminuer.

La solution devient acide, sulfatée calcique, et le seuil de saturation par rapport au gypse est rapidement atteint. Ce minéral précipite à son tour.

*Enfin, si on a $ALC = Ca^{++}$, ALC , pH , CO_3^{--} et Ca^{++} restent constants.

b) Si l'alcalinité de la solution initiale est négative, l'évaporation va provoquer une baisse de ALC et pH , ainsi que de CO_3^{--} . Ceci permet une précipitation du gypse avant celle de la calcite.

Si lorsque la saturation par rapport au gypse est atteinte, on a $Ca^{++} > SO_4^{--}$, Ca^{++} va augmenter et SO_4^{--} diminuer pendant la précipitation du gypse. La saturation par rapport à la calcite pourra être atteinte et ce minéral précipitera.

Si, par contre, on a $Ca^{++} < SO_4^{--}$, c'est SO_4^{--} qui va croître et Ca^{++} diminuera, si bien que la saturation par rapport à la calcite ne pourra pas être atteinte (cf. DROUBI, 1976 ; DROUBI et al., 1976).

3.2 Modèle de calcul de la mise à l'équilibre d'une solution aqueuse d'électrolytes avec le gypse et la calcite

Les calculs de distribution initiale (§ 2) ont permis de déterminer $|Ca^{++}|$, $|SO_4^{--}|$ et $|CO_3^{--}|$. On peut tester le degré de saturation de la solution étudiée par rapport au gypse et à la calcite en comparant produits ioniques et produits de solubilité (1ère partie, § 6.3). Si une sursaturation est constatée, il faut corriger les activités en calculant la quantité de minéral précipitée : on simule la mise à l'équilibre.

Dans les calculs qui suivent, on a fait l'approximation que les coefficients d'activité ne sont pas sensiblement modifiés par la correction de $|Ca^{++}|$, $|SO_4^{--}|$ et $|CO_3^{--}|$ impliquée par la mise à l'équilibre (cette correction est en général peu importante).

a) Cas du gypse

avant équilibration

$$|Ca^{++}| \cdot |SO_4^{--}| = Q \quad (1)$$

$$Ca^{++} \cdot SO_4^{--} = Q' = Q / \gamma_{Ca} \cdot \gamma_{SO_4}$$

$$\text{on pose : } Ca_e^{++} = x \cdot Ca^{++} \quad (3)$$

$$SO_{4e}^{--} = y \cdot SO_4^{--} \quad (4)$$

$$\text{on a } x \cdot y \cdot Q' = K' ps$$

$$\text{soit } y = \frac{1}{x} \cdot \frac{K' ps}{Q'} = \frac{1}{x} \cdot \frac{Kps}{Q} \quad (5)$$

après équilibration

$$|Ca_e^{++}| \cdot |SO_{4e}^{--}| = Kps \quad (2)$$

$$Ca_e^{++} \cdot SO_{4e}^{--} = K' ps = Kps / \gamma_{Ca} \cdot \gamma_{SO_4}$$

En ce qui concerne les paires d'ions :

$$\frac{Ca^{++} \cdot SO_4^{--}}{CaSO_4^{\circ}} = K' CaSO_4 = \frac{Ca_e^{++} \cdot SO_{4e}^{--}}{CaSO_{4e}^{\circ}} = \frac{K' ps}{CaSO_{4e}^{\circ}} \quad (6)$$

$$\frac{Mg^{++} \cdot SO_4^{--}}{MgSO_4^{\circ}} = K' MgSO_4 = \frac{Mg^{++} \cdot SO_{4e}^{--}}{MgSO_{4e}^{\circ}} \quad (7)$$

$$\frac{Ca^{++} \cdot CO_3^{--}}{CaCO_3^{\circ}} = K' CaCO_3 = \frac{Ca_e^{++} \cdot CO_3^{--}}{CaCO_{3e}^{\circ}} \quad (8)$$

$$\text{avec } K' CaSO_4 = K_{CaSO_4} / \gamma_{Ca} \cdot \gamma_{SO_4}$$

$$K' MgSO_4 = K_{MgSO_4} / \gamma_{Mg} \cdot \gamma_{SO_4}$$

$$K' CaCO_3 = K_{CaCO_3} / \gamma_{Ca} \cdot \gamma_{CO_3}$$

On notera que les concentrations (et activités) de Mg^{++} et CO_3^{--} ne sont pas concernées par l'équilibration avec le gypse.

La masse de chaque espèce est conservée :

$$SO_4^{--} + MgSO_4^\circ + CaSO_4^\circ = SO_{4t} = SO_{4e}^{--} + MgSO_{4e}^\circ + CaSO_{4e}^\circ + q \quad (9)$$

$$Ca^{++} + CaSO_4^\circ + CaCO_3^\circ = Ca_t = Ca_e^{++} + CaSO_{4e}^\circ + CaCO_{3e}^\circ + q \quad (10)$$

q étant le nombre de moles de gypse mis en jeu dans la mise à l'équilibre.

de l'équation (6) on tire :

$$CaSO_{4e}^\circ = K'_{ps}/K'_{CaSO_4} = K_{ps}/K_{CaSO_4}$$

des équations (7) et (4)

$$MgSO_{4e}^\circ = y \cdot MgSO_4^\circ$$

et des équations (8) et (3) :

$$CaCO_{3e}^\circ = x \cdot CaCO_3^\circ$$

en reportant ces valeurs dans les équations (9) et (10), on a :

$$SO_{4t} = q + y \cdot SO_4^{--} + y \cdot MgSO_4^\circ + K_{ps}/K_{CaSO_4} = SO_4^{--} + MgSO_4^\circ + CaSO_4^\circ \quad (11)$$

$$Ca_t = q + x \cdot Ca^{++} + K_{ps}/K_{CaSO_4} + x \cdot CaCO_3^\circ = Ca^{++} + CaSO_4^\circ + CaCO_3^\circ \quad (12)$$

de l'équation (11), on tire :

$$q = (SO_4^{--} + MgSO_4^\circ) (1 - y) + CaSO_4 - K_{ps}/K_{CaSO_4} \quad (13)$$

et de l'équation (12) :

$$q = (Ca^{++} + CaCO_3^\circ) (1 - x) + CaSO_4 - K_{ps}/K_{CaSO_4} \quad (14)$$

en utilisant l'équation (5), on peut écrire

$$Ca^{++} + CaCO_3^\circ - (Ca^{++} + CaCO_3^\circ) x = SO_4^{--} + MgSO_4^\circ - (SO_4^{--} + MgSO_4^\circ) \frac{1}{x} \cdot \frac{K_{ps}}{Q}$$

soit

$$(Ca^{++} + CaCO_3^\circ) x^2 - (Ca^{++} + CaCO_3^\circ - SO_4^{--} - MgSO_4^\circ) x + (SO_4^{--} + MgSO_4^\circ) \frac{K_{ps}}{Q} = 0$$

d'où l'on tire la valeur de x . On détermine ensuite q avec l'équation (14). q représente le nombre de moles de Ca^{++} ou de SO_4^{--} consommées par la précipitation du gypse (si q est > 0). Si q est < 0 , il correspond au nombre de moles de gypse que la solution peut dissoudre pour être à l'équilibre avec le gypse.

Selon le cas, on corrige Ca^{++} et SO_4^{--} (il y a lieu alors de refaire un calcul de distribution. Cf. § 2).

b) Cas de la calcite

avant équilibration

après équilibration

$$\text{Ca}^{++} \cdot \text{CO}_3^{--} = Q' = Q / \gamma_{\text{Ca}} \cdot \gamma_{\text{CO}_3} \quad (15) \quad \text{Ca}_e^{++} \cdot \text{CO}_{3e}^{--} = K'_{ps} = K_{ps} / \gamma_{\text{Ca}} \cdot \gamma_{\text{CO}_3} \quad (16)$$

$$\frac{\text{H}^+ \cdot \text{CO}_3^{--}}{\text{HCO}_3^-} = K'_{\text{HCO}_3^-} = \frac{\text{H}^+ \cdot \text{CO}_{3e}^{--}}{\text{HCO}_{3e}^-} \quad (17)$$

$$\frac{\text{Ca}^{++} \cdot \text{CO}_3^{--}}{\text{CaCO}_3^0} = K'_{\text{CaCO}_3} = \frac{\text{Ca}_e^{++} \cdot \text{CO}_{3e}^{--}}{\text{CaCO}_{3e}^0} = \frac{K'_{ps}}{\text{CaCO}_{3e}^0} \quad (18)$$

$$\frac{\text{Ca}^{++} \cdot \text{SO}_4^{--}}{\text{CaSO}_4^0} = K'_{\text{CaSO}_4} = \frac{\text{Ca}_e^{++} \cdot \text{SO}_{4e}^{--}}{\text{CaSO}_{4e}^0} \quad (19)$$

$$\text{Ca}^{++} + \text{CaSO}_4^0 + \text{CaCO}_3^0 = \text{Ca}_t = \text{Ca}_e^{++} + \text{CaSO}_{4e}^0 + \text{CaCO}_{3e}^0 + q \quad (20)$$

Les variations de Ca^{++} , CO_3^{--} et HCO_3^- ne doivent pas modifier l'électroneutralité de la solution. On doit donc avoir :

$$2 \text{Ca}^{++} - 2 \text{CO}_3^{--} - \text{HCO}_3^- = 2 \text{Ca}_e^{++} - 2 \text{CO}_{3e}^{--} - \text{HCO}_{3e}^- \quad (21)$$

$$\text{On pose } \text{Ca}_e^{++} = x \cdot \text{Ca}^{++}$$

$$\text{CO}_{3e}^{--} = y \cdot \text{CO}_3^{--}$$

$$\text{d'où } y = \frac{1}{x} \cdot \frac{K'_{ps}}{Q'} = \frac{1}{x} \cdot \frac{K_{ps}}{Q} \quad (22)$$

$$\text{et on a } \text{CaCO}_{3e} = \frac{K_{ps}}{K_{\text{CaCO}_3}} \quad (\text{cf. \u00e9q. 18})$$

$$\text{CaSO}_{4e} = x \cdot \text{CaSO}_4$$

$$\text{HCO}_{3e} = y \cdot \text{HCO}_3^-$$

En reportant dans les \u00e9quations (20) et (21), on a

$$q = \text{Ca}^{++}(1-x) + \text{CaSO}_4(1-x) + \text{CaCO}_3 - K_{ps}/K_{\text{CaCO}_3} \quad (23)$$

$$2 \text{Ca}^{++} - 2\text{CO}_3^{--} - \text{HCO}_3^- = 2x\text{Ca}^{++} - 2y\text{CO}_3^{--} - y\text{HCO}_3^-$$

Et en combinant cette derni\u00e8re \u00e9quation avec (22), on obtient :

$$-2 \text{Ca}^{++} + 2x\text{Ca}^{++} + 2\text{CO}_3^{--} + \text{HCO}_3^- = (2\text{CO}_3^{--} + \text{HCO}_3^-) \frac{1}{x} \cdot \frac{K_{ps}}{Q}$$

et en r\u00e9arrangeant :

$$2 \text{Ca}^{++} \cdot x^2 + (2\text{CO}_3^{--} + \text{HCO}_3^- - 2 \text{Ca}^{++})x - (2\text{CO}_3^{--} + \text{HCO}_3^-) \frac{K_{ps}}{Q} = 0$$

d'o\u00f9 l'on tire la valeur de x. On d\u00e9termine alors q avec l'\u00e9quation (23). Si q est < 0, il repr\u00e9sente le nombre de moles de calcite que la solution peut dissoudre pour \u00eatre \u00e0 l'\u00e9quilibre avec ce min\u00e9ral. Si q est > 0, il repr\u00e9sente le nombre de moles de Ca⁺⁺ et CO₃⁻⁻ consomm\u00e9es par la pr\u00e9cipitation de la calcite. On corrige alors Ca⁺⁺ et CO₃⁻⁻ (un nouveau calcul de distribution doit alors \u00eatre fait).

4. Equilibres d'\u00e9change

4.1 Capacit\u00e9 d'\u00e9change des min\u00e9raux argileux

Les min\u00e9raux argileux pr\u00e9sentent la particularit\u00e9 de comporter un d\u00e9ficit de charge dans leur assemblage cristallin. Afin d'assurer la neutralit\u00e9 \u00e9lectrique, des cations compensateurs viennent se fixer sur les cristaux d'argile. Ces cations ne sont retenus que par des forces d'attraction \u00e9lectrostatique relativement faibles. Lorsque les particules d'argile sont plong\u00e9es dans des solutions aqueuses d'\u00e9lectrolytes, les cations compensateurs peuvent \u00eatre lib\u00e9r\u00e9s et \u00e9chang\u00e9s avec d'autres.

a) Rappels sur la structure des minéraux argileux

Les minéraux argileux ont une structure feuilletée composée de couches de tétraèdres et d'octaèdres dont les sommets sont occupés par O et OH et les centres par Si, Al, Fe, Mg, etc. (fig. 8).

Une maille élémentaire d'une couche de tétraèdres (couche T) comprend 6 tétraèdres disposés en étoile autour d'une cavité hexagonale. Tous les sommets étant occupés par O et les centres par Si, on a la formule : $(\text{Si}_4 \text{O}_{10})^{4-}$

La maille élémentaire correspondante d'une couche d'octaèdres (couche O) comprend 6 octaèdres disposés côte à côte de façon que tout atome d'un sommet soit commun à 3 octaèdres. Deux sommets sur trois sont occupés par OH et le troisième par O. Le centre des octaèdres est occupé par Mg. On a alors la formule structurale : $(\text{Mg}_6 \text{O}_4 \text{OH}_8)^{4-}$

Le centre des octaèdres peut aussi être occupé par Al. Dans ce cas, seuls 2 centres sur 3 sont occupés et on a la formule : $(\text{Al}_4 \text{O}_4 \text{OH}_8)^{4-}$

b) Assemblage T/O : la kaolinite (Fig. 8)

On superpose une maille élémentaire T et une maille O de sorte que 6 sommets libres de tétraèdres soient confondus avec 6 sommets des octaèdres. Les tétraèdres n'étant constitués que d'atomes d'oxygène, on aura nécessairement O et non OH aux sommets des octaèdres communs avec les tétraèdres.

La formule structurale de l'assemblage T/O est alors :

$(\text{Si}_4 \text{O}_{10} \text{Mg}_6 \text{OH}_8)$: Serpentine (trioctaédrique)

ou bien

$(\text{Si}_4 \text{O}_{10} \text{Al}_4 \text{OH}_8)$: Kaolinite (dioctaédrique)

L'épaisseur de cet assemblage est de 7,15 Angströms. Ce sont des minéraux neutres mais dipolaires : le côté des tétraèdres, riche en O^{2-} est plus électro-négatif que le côté des octaèdres, riche en OH^- .

Dans la nature, les feuillets de kaolinite ne sont pas limités à la maille élémentaire. Leur taille est variable (de 0,05 à 5 microns) et les bordures ne sont pas franches : elles comportent des fractures où les liaisons oxygène-cation sont rompues. Globalement, ces défauts confèrent à l'argile une charge négative qui est compensée par des cations extérieurs. Mais la capacité d'échange de la kaolinite reste faible : de 2 à 15 milliéquivalents pour 100 grammes selon la taille des particules. Cette capacité d'échange, due exclusivement aux cassures des feuillets, est appelée capacité d'échange de bordure.

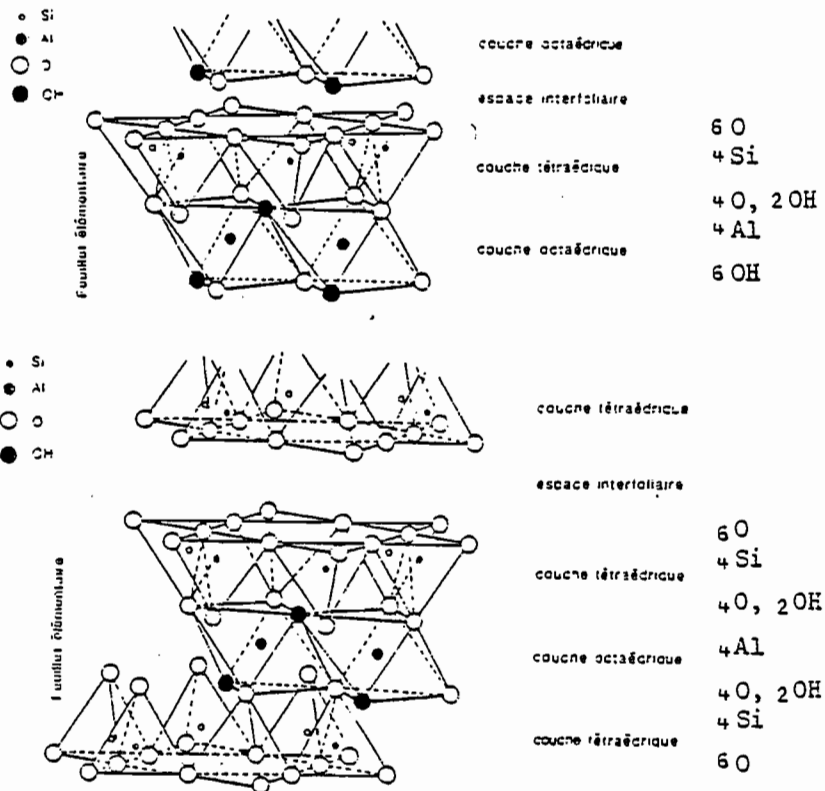


Fig.8: a- Structure de la kaolinite d'après GRUNER (1932)
 b- Structure de la montmorillonite d'après HENDRICKS et JEFFERSON (1939)
 (extrait de Rico R., 1984)

c) Assemblage T/O/T : les illites et montmorillonites (Fig. 8)

On dispose une deuxième couche de tétraèdres sur le côté des octaèdres d'un assemblage T/O. On a alors la formule structurale : $(Si_8 O_{20} Mg_6 OH_4)$. On écrit d'habitude la formule du demi-feuillet :

$(Si_4 O_{10} Mg_3 OH_2)$: Talc (trioctaédrique)

$(Si_4 O_{10} Al_2 OH_2)$: Pyrophyllite (dioctaédrique)

L'épaisseur de cet assemblage est de 10 Angströms. Les argiles ayant ce type de structure ne sont pas électriquement neutres: des Si^{4+} des tétraèdres sont remplacés par Al^{3+} et on a un déficit de charge. C'est le cas des Illites, caractérisées par des substitutions tétraédriques. Le déficit de charge est compensé par des cations qui viennent se fixer à proximité des tétraèdres occupés par Al. La capacité d'échange de bordure existe toujours. La capacité d'échange des illites est de l'ordre de 40 mé/100 g.

On peut aussi rencontrer des substitutions octaédriques, des Al^{3+} d'une argile dioctaédrique pouvant être remplacés par Mg^{++} par exemple. Ce type de substitution caractérise les montmorillonites.

Les cations, disposés entre les feuillets, sont assez éloignés de la couche octaédrique : ils sont mal retenus et facilement échangeables. Les cations compensateurs interfoliaires les plus courants dans la nature sont Ca, Mg, Na, K et H. Ils peuvent s'entourer de couches de molécules de H_2O : leur diamètre global augmente et l'espace interfoliaire de l'argile est distendu.

Si le milieu est suffisamment humide, l'espace interfoliaire non occupé par les cations compensateurs hydratés se remplit d'eau organisée en couches monomoléculaires : la montmorillonite est un minéral gonflant. De 10 Å, l'équidistance (feuillet + espace interfoliaire) passe à 12/15 Å pour l'argile séchée à l'air ambiant et dépasse 20 Å si la montmorillonite est dans une atmosphère saturée en vapeur d'eau.

La capacité d'échange de la montmorillonite peut atteindre 80/150 mé/100 g avec des substitutions variées. Ainsi la montmorillonite de CAMP BERTEAU :

$Si_4, |Al_{1,46}, Fe_{0,205}^{3+}, Fe_{0,015}^{2+}, Mg_{0,32}|, O_{10}, OH_2, Na_{0,335}$

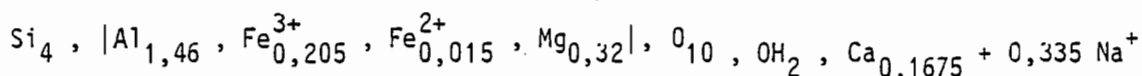
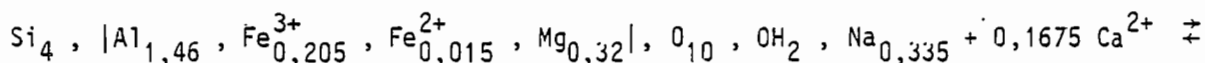
(ou : $Ca_{0,1675}$)

4.2 Rappels thermodynamiques et coefficient de sélectivité

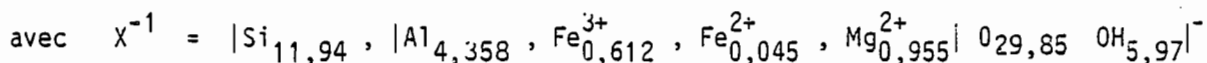
a) Equilibres d'échange

Dans la montmorillonite de CAMP BERTEAU, 0,335 équivalents de Na ou de Ca viennent compenser le déficit de charge de 0,335 équivalents par mole d'argile. Le calcium étant bivalent, 0,1675 moles sont utilisées.

La réaction d'échange pour les cations Na et Ca s'écrit :



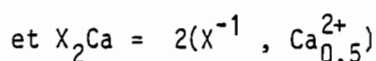
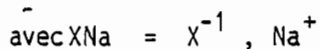
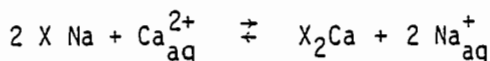
On peut écrire la même réaction pour un équivalent d'échangeur X^{-1} et Na^+ ou $0,5 \text{Ca}^{2+}$



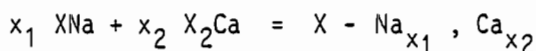
A l'équilibre, l'argile X^{-1} sera compensée par x_1 moles de Na^+ et x_2 moles de Ca^{2+}

a.1) Convention de VANSELOW (1932)

On écrit l'échange en termes de moles de cations adsorbés :



Un équivalent anion d'échangeur X^{-1} adsorbe x_1 moles de Na^+ et x_2 moles de Ca^{2+} de sorte que l'on ait $x_1 + 2x_2 = 1$. On peut considérer cet équivalent ainsi compensé comme le mélange de deux pôles solides $X - \text{Na}$ et $X_2 - \text{Ca}$ dans les proportions de x_1 et x_2 moles :



Les proportions des pôles du mélange solide étant les mêmes que celles des moles de cations compensateurs, les fractions molaires des pôles X_{Na} et X_{Ca} seront les mêmes que les fractions molaires des cations adsorbés n_{Na} et n_{Ca} , soit :

$$N_{Na} = \frac{x_1}{x_1+x_2} = \frac{2x_1}{x+x_1} = n_{Na}$$

$$N_{Ca} = \frac{x_2}{x_1+x_2} = \frac{x_2}{1-x_2} = n_{Ca}$$

avec $N_{Na} + N_{Ca} = 1 = n_{Na} + n_{Ca}$

La constante d'équilibre de la réaction d'échange s'écrit :

$$K_{ech} = \frac{(X_{Ca}) \cdot |Na^+|^2}{(X_{Na})^2 \cdot |Ca^{2+}|}$$

où les $| |$ indiquent les activités dans la solution et où les termes entre () sont les activités des pôles de la solution solide. Par définition cette activité est égale au produit de la fraction molaire par le coefficient rationnel d'activité

$$(X_{Ca}) = f_{Ca} \cdot N_{Ca} \quad \text{et} \quad (X_{Na}) = f_{Na} \cdot N_{Na}$$

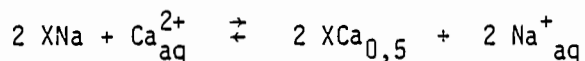
on a
$$K_{ech} = \frac{f_{Ca} N_{Ca} \cdot |Na^+|^2}{f_{Na}^2 N_{Na}^2 \cdot |Ca^{2+}|}$$

soit
$$K_{ech} = \frac{N_{Ca} \cdot |Na^+|^2}{N_{Na}^2 \cdot |Ca^{2+}|} \cdot \frac{f_{Ca}}{f_{Na}^2} = K_v \cdot f_{Ca} / f_{Na}^2$$

avec K_v = Coefficient de sélectivité de VANSELOW

a.2) Convention de GAPON (1933)

Si l'on écrit la réaction en termes d'équivalents de cations adsorbés, on a :



Un équivalent anion d'échangeur adsorbe y_1 équivalents de Na^+ et y_2 équivalents de Ca^{2+} de sorte que l'on ait $y_1 + y_2 = 1$. Cet équivalent ainsi compensé correspond au mélange de deux pôles solides XNa et $XCa_{0,5}$ dans les proportions de y_1 et y_2 équivalents :

$$y_1 XNa + y_2 XCa_{0,5} = X - Na_{aq}^+ - Ca_{aq}^{2+}$$

Les proportions des pôles du mélange solide étant les mêmes que celles des équivalents des cations adsorbés, les fractions molaires des pôles X_{Na} et $X_{Ca_{0,5}}$ seront égales aux fractions équivalentes des cations adsorbés E_{Na} et E_{Ca} , soit :

$$N_{Na} = \frac{y_1}{y_1 + y_2} = \frac{x_1}{x_1 + 2x_2} = E_{Na}$$

$$N_{Ca} = \frac{y_2}{y_1 + y_2} = \frac{2x_2}{x_1 + 2x_2} = E_{Ca}$$

La constante de la réaction d'équilibre d'échange s'écrit alors :

$$K_{\text{éch}} = \frac{(X-Ca_{0,5})^2 \cdot |Na^+|^2}{(X-Na)^2 \cdot |Ca^{2+}|}$$

ou encore

$$K_{\text{éch}} = \frac{f_{Ca}^2 N_{Ca}^2 \cdot |Na^+|^2}{f_{Na}^2 N_{Na}^2 \cdot |Ca^{2+}|} = K_G^2 \cdot f_{Ca}^2 / f_{Na}^2$$

avec

$$K_G = \frac{E_{Ca}}{E_{Na}} \cdot \frac{|Na^+|}{\sqrt{|Ca^{2+}|}}$$

K_G est le coefficient de sélectivité de GAPON

9.3) Convention de GAINES et THOMAS (1953)

Ces auteurs ont proposé un coefficient de sélectivité de même forme que celui de VANSELOW mais où ce sont les fractions équivalentes qui sont utilisées :

$$K_{GT} = \frac{E_{Ca}}{E_{Na}^2} \cdot \frac{|Na^+|^2}{|Ca^{2+}|} = K_{\text{éch}} \cdot g_{Na}^2 / g_{Ca}$$

où g_{Na} et g_{Ca} sont les coefficients proportionnels aux coefficients rationnels d'activité f_{Ca} et f_{Na} (SPOSITO, 1981)

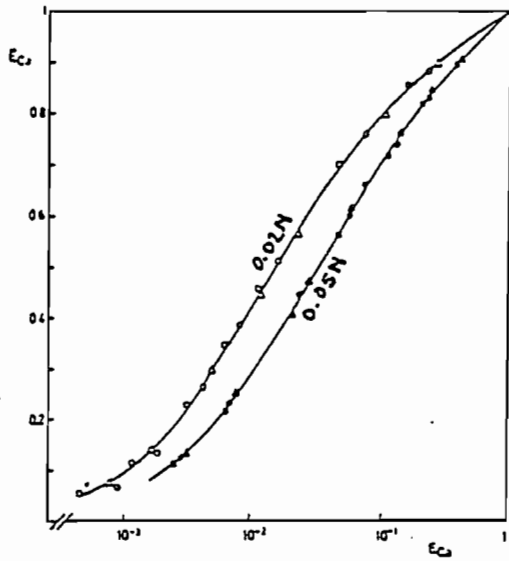


Fig. 9: Isothermes de l'échange Na-Ca pour des concentrations totales dans la solution d'équilibre de 0.02N et 0.05N. En abscisse: fraction équivalente de Ca^{2+} en solution. En ordonnée: fraction équivalente de Ca adsorbé.

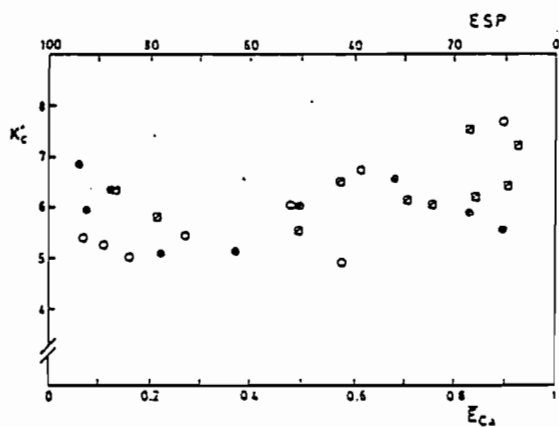


Fig. 10: Valeur du coefficient de sélectivité de Gaines et Thomas en fonction de la fraction équivalente de Ca adsorbé.

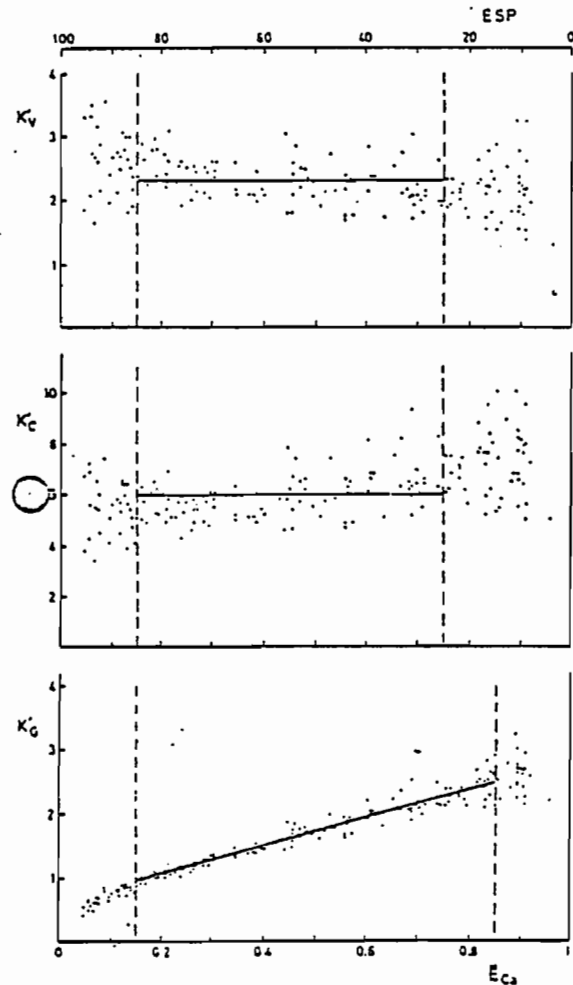


Fig. 11: Variation des coefficients de sélectivité de Vanselow (K_V), de Gaines et Thomas (K_C) et de Gapon (K_G) en fonction de la fraction équivalente de Ca adsorbé.

(Extraits de Sheta et al., 1981)

b) Coefficients de sélectivité

Le coefficient de sélectivité n'est pas une constante thermodynamique. Sa valeur varie en fonction du type d'argile et surtout des proportions des cations adsorbés. Il varie aussi avec la concentration totale de la solution d'équilibre (Fig. 9).

Cependant, on remarque que lorsque la composition du mélange solide est éloignée des pôles homoioniques et que les solutions ne sont pas très concentrées (c'est le cas des solutions aqueuses naturelles courantes), le coefficient de sélectivité varie peu et de façon assez régulière : il est possible de définir une valeur moyenne ou, mieux encore, de modéliser la variation du coefficient de sélectivité par une relation fonctionnelle simple (Fig. 10 et 11).

SHETA et al. (1981) proposent la relation polynomiale :

$$K_{GT} = a_0 + a_1 E_{Ca} + a_2 E_{Ca}^2 + a_3 E_{Ca}^3$$

pour l'échange Na - Ca. K_{GT} est exprimé en fonction de la fraction équivalente de Ca adsorbé à l'équilibre. a_0 , a_1 , a_2 et a_3 sont des coefficients propres au sol étudié.

Pour les sols et les solutions naturelles, les cations échangeables les plus courants sont Ca, Mg et Na. Le potassium est en général moins abondant et moins facilement échangeable. Il est donc utile de déterminer le coefficient de sélectivité pour les échanges Ca - Mg et Na - Ca.

b.1) Mesure directe (échange Na - Ca)

On peut étudier au laboratoire une série d'équilibre d'échange pour un type de sol donné avec des solutions de même normalité totale mais contenant Ca et Na en proportions variables. Pour chaque équilibre on détermine les fractions équivalentes de Ca et Na adsorbés. On peut tracer l'isotherme de l'échange (Fig. 9 qui représente la variation de E_{Ca} en fonction de la fraction équivalente de Ca dans la solution d'équilibre.

On porte aussi sur un diagramme les valeurs de K_{GT} en fonction de E_{Ca} (Fig. 10

On en tire une valeur moyenne de K_{GT} ou bien la relation fonctionnelle

$$K_{GT} = f(E_{Ca})$$

Exemples de valeurs moyennes :

Echange Na-Ca	Echange Ca-Mg	
7 à 12	1.0	(DUFEY et al., 1969)
5,97	0,96	(SHETA et al., 1981)
7,8		(LAUDELOUT et al., 1979)

On notera que le coefficient de sélectivité de l'échange Ca-Mg est toujours très voisin de 1. Cela signifie que l'échangeur ne manifeste pas de préférence pour l'un ou l'autre cation. On a :

$$K_{gt} = \frac{E_{Ca} \cdot |Mg^{2+}|}{E_{Mg} \cdot |Ca^{2+}|} \approx 1$$

soit $\frac{E_{Ca}}{E_{Mg}} = \frac{|Ca^{2+}|}{|Mg^{2+}|}$

La proportion de Ca et Mg sur l'échangeur est : la même que dans la solution d'équilibre

b.2) Mesure indirecte (Relation avec le SAR)

Si l'on dispose de données sur le Na échangeable de sol en équilibre avec des solutions naturelles de SAR connu, on peut établir des relations de la forme

$$E_{Na} = a \text{ SAR} + b$$

On peut aussi faire intervenir dans ces expression Ca et Mg échangeables. Etant donné leur comportement similaire (non préférence de l'échangeur), il n'est pas nécessaire de les distinguer. Enfin, au lieu d'utiliser la forme habituelle de SAR = $\frac{Na}{\frac{\sqrt{Ca+Mg}}{2}}$ (mé/l), on peut calculer le SAR en fonction des activités de

Na, Ca et Mg, sans distinguer Ca de Mg. On a alors, avec $D^{2+} = Ca^{2+} + Mg^{2+}$

$$SAR^* = 10^{1.5} \frac{|Na^+|}{\sqrt{D^{2+}}} \quad (\text{moles/l})$$

et pour l'échange $Na^+ - D^{2+}$:

$$EFR = \frac{E_{Na}}{\sqrt{E_D}} = A \cdot SAR^* + B \quad (\text{"échangeable fraction ratio"})$$

expression dans laquelle B peut être négligé en raison de sa faible valeur.

On peut écrire :

$$\frac{E_{Na}}{\sqrt{E_D}} = A \cdot 10^{1,5} \cdot \frac{|Na^+|}{\sqrt{|D^{2+}|}}$$

soit en élevant au carré et réarrangeant :

$$\frac{E_D \cdot |Na^+|^2}{E_{Na}^2 \cdot |D^{2+}|} = \frac{10^{-3}}{A^2} = K_{GT} (Na - D^{2+})$$

Cette méthode a été utilisée pour des sols du Tchad et on a déterminé des valeurs de K_{GT} de 6,83 à 10,2 (RIEU, 1978, 1981).

c) Utilisation du coefficient de sélectivité

Le principal intérêt du coefficient de sélectivité est de permettre une estimation de la proposition des cations échangeables sur un échangeur en équilibre avec une solution naturelle. Cette estimation est importante en agronomie et pédologie, en particulier pour le sodium. En effet, un excès de Na échangeable dans les sols (alcalinisation) entraîne une dégradation de la structure et de la perméabilité ainsi qu'une forte élévation du pH (qui peut provoquer une altération chimique des minéraux argileux : cas des solonetz solodisés).

Si l'on connaît la valeur moyenne de K_{GT} pour l'échange $Na^+ - Ca^{2+}$, Mg^{2+} pour un sol donné, on peut estimer à l'avance quelle sera la proportion de Na échangeable en équilibre avec une eau d'irrigation de SAR connu.

On peut aussi déterminer plus précisément la valeur de Na échangeable. Avant l'apport de l'eau d'irrigation, la solution du sol est caractérisée par $|Na^+|_0$ et $|D^{2+}|_0$ et la garniture du complexe d'échange par E_{0Na} et E_{0D} on a avant l'apport d'eau :

$$K_{OGT} = a_0 + a_1 E_{0D} + a_2 E_{0D}^2 + a_3 E_{0D}^3$$

et

$$K_{OGT} = \frac{E_{0D}}{E_{0Na}^2} \cdot \frac{|Na^+|_0^2}{|D^{2+}|_0}$$

on incrémente progressivement E_D (et on corrige E_{Na} de sorte que l'on ait $1 = E_{Na} + E_D$) et on calcule K_{GT} par les deux expressions précédentes (en remplaçant dans la deuxième $|Na^+|_0$ et $|D^{2+}|_0$ par $|Na^+|$ et $|D^{2+}|$ de l'eau d'apport.) E_{De} du nouvel équilibre est déterminé lorsque les deux expressions permettent de calculer la même valeur de K_{GT} . On a $E_{Nae} = 1 - E_{De}$

On peut ensuite préciser les proportions de Ca et Mg échangeable :

$$E_D = E_{Ca} + E_{Mg}$$

$$\frac{E_{Ca}}{E_{Mg}} = \frac{|Ca^{2+}|}{|Mg^{2+}|}$$

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- BOURRIE (G.) - 1976 - Relations entre le pH, l'alcalinité, le pouvoir tampon et les équilibres de CO₂ dans les eaux naturelles. Science du sol, n° 3, pp. 141-159.
- DROUBI (A.) - 1976 - Géochimie des sels et des solutions concentrées par évaporation. Modèle thermodynamique de simulation. Application aux sols salés du Tchad. Thèse Ing. Univ. Strasbourg, 177 p.
- DROUBI (A.), CHEVERRY (Cl.), FRITZ (B.) et TARDY (Y.) - 1976 - Géochimie des eaux et des sels dans les sols des polders du lac Tchad : application d'un modèle thermodynamique de simulation de l'évaporation. Chem. Geol., n° 17, pp. 165-177.
- DUFÉY (J.E.), PETIT (C.M.), GOBLET (Y.) et LAUDELOUT (H.) - 1979 - Modélisation des équilibres physico-chimiques d'échange et de précipitation dans les systèmes sol-eau-électrolyte. Ann. Agron., n° 30 (1), pp. 53-62.
- FRITZ (B.) - 1975 - Etude thermodynamique et simulation des réactions entre minéraux et solutions. Application à la géochimie des altérations et des eaux continentales. Thèse Ing. Univ. Strasbourg, 151 p.
- GAINES (G.L.) et THOMAS (H.C.) - 1953 - Adsorption studies on clay minerals : II. A formulation of the thermodynamics of exchange adsorption. J. Chem. Phys., n° 21, pp. 714-718.
- GAPON (Y.N.) - 1933 - On the theory of exchange adsorption in soils. J. Gen. Chem. USSR, n° 3, pp. 144-160.
- GARRELS (R.M.) et CHRIST (C.L.) - 1967 - Equilibres des minéraux et de leurs solutions aqueuses. GAUTHIER-VILLARS, Paris, 335 p.
- HELGESON (H.C.) - 1969 - Thermodynamics of hydrothermal systems at elevated temperatures and pressures. Amer. J. Sci., n° 267, pp. 724-804.
- LAUDELOUT (H.) et THOMAS (H.C.) - 1965 - The effect of water activity on ion exchange selectivity. J. Phys. Chem., n° 69, pp. 339-340.
- LAUDELOUT (H.) - 1970 - Cation exchange in soils. In "Sorption and transport processes in soils", S.C.J. Monogr., n° 37, pp. 33-39.
- LAUDELOUT (H.), DUFÉY (J.E.) et SHETA (T.H.) - 1979 - Ionic equilibria in semi-arid soil. 14 th colloquium of the Int. Potash. Inst. on soils in mediterranean type climates and their yield potential. Sevilla/Spain, Preprints, pp. 99-114.

- LEWIS (G.N.) et RANDALL (M.) - 1923 - Thermodynamics. McGraw-Hill Book Co., N.-Y.
- MAC INNES (D.A.) - 1919 - J. Chem. Soc., n° 41, p 1086.
- PERRET (D.) - 1982 - Calcul d'équilibres géochimiques par minimisation d'énergie libre. Thèse Ing. ENSA, Rennes, 115 p.
- PITZER (K.S.) - 1973 - Thermodynamics of electrolytes. I. Theoretical basis and general equations. J. Phys. Chem., n° 77, pp. 268-277.
- PITZER (K.S.) et MAYORGA (G.) - 1973 - Thermodynamics of electrolytes. II. Activity and osmotic coefficients for strong electrolytes with one or both ions univalents. J. Phys. Chem., n° 77, pp. 2300-2308.
- PITZER (K.S.) et MAYORGA (G.) - 1974 - Thermodynamics of electrolytes. III. Activity and osmotic coefficients for 2-2 electrolytes. J. Solution Chem., n° 3, pp. 539-546.
- PITZER (K.S.) et KIM (J.J.) - 1974 - Thermodynamics of electrolytes. IV. Activity and osmotic coefficients for mixed electrolytes. J. Am. Chem. Soc., n° 96, pp. 5701-5707.
- PITZER (K.S.) - 1975 - Thermodynamics of electrolytes. V. Effects of higher order electrostatics terms. J. Solution Chem., n° 4, pp. 249-265.
- RICO (R.) - 1984 - Thermodynamique de l'échange cationique dans les argiles. Thèse spéc., Univ. Strasbourg, 153 p.
- RIEU (M.) - 1978 - Elements d'un modèle mathématique de prédiction de la salure dans les sols irrigués. Application aux polders du Tchad. Thèse spéc., Univ. Toulouse, 133 p.
- RIEU (M.) - 1981 - Sodium Adsorption Ratio et estimation du pouvoir alcalinisant des eaux. Cah. ORSTOM, Sér. Pédol., Vol. XVIII, n° 2, pp. 123-128.
- SHETA (T.H.), GOBRAN (G.R.), DUFÉY (J.E.) et LAUDELOUT (H.) - 1981 - Sodium-calcium exchange in Nile delta soils : Single values for VANSELOW and GAINES-THOMAS selectivity coefficients. Soil Sci. Soc. Am. J., vol. 45, pp. 749-753.
- SPOSITO (G.) - 1981 - The Thermodynamics of soil solutions. Oxford Clarendon Press. 223 p.
- TARDY (Y.) et GAC (J.Y.) - 1979 - Contrôle de la composition chimique des solutions par la précipitation des minéraux dans le sol. Ebauche d'un modèle thermodynamique pour la formation des argiles. Science du sol, n° 2-3, pp. 107-12

VANSELOW (A.P.) - 1932 - Equilibria of the base exchange reactions of bentonites, permutites, soil colloids and zeolites. Soil Sci., n° 33, pp. 95-113.