

# MODELE DECRIVANT LES PHENOMENES DE DISSOLUTION ET DE CRISTALLISATION DE MINERAUX DANS DES SOLUTIONS AQUEUSES

**Jean-Marie WACKERMANN**

## I RÉSUMÉ

Une étude statistique préalable a démontré que les concentrations des différents éléments, dissous dans des eaux de nappes phréatiques, sont liées à leur conductivité électrique par des coefficients de corrélation variables selon leur solubilité et le comportement du minéral hôte (dissolution ou néogenèse). La représentation graphique de cette liaison a permis d'affiner la relation: en coordonnées logarithmiques, les points représentatifs du couple de valeurs "teneurs- conductivités" s'ordonnent systématiquement selon des droites parallèles dont chacune est liée à une espèce minérale définie. La pente de ces droites est spécifique de l'élément concerné: elle est positive pour les dissolutions, négative pour les cristallisations. Un modèle mathématique empirique, basé sur ces propriétés, a été élaboré: le calcul des ordonnées à l'origine permet le diagnostic des minéraux en cours de dissolution ou de néoformation, au contact d'une solution. Ces propriétés se sont avérées identiques à celles déduites de la physique quantique pour le dopage des semiconducteurs cristallins. L'application de ces lois permet, à présent, le calcul rigoureux des paramètres du modèle et son extrapolation pour des milieux naturels variés.

## II ETAT PREALABLE DES RECHERCHES.

Vers 1976, l'accumulation considérable d'observations et de données portant sur les manteaux d'altération et les sols, permettait d'identifier la plupart des mécanismes qui régissent leur formation et leur évolution. Par contre, des carences conceptuelles et méthodologiques laissaient dans l'ombre l'aspect quantitatif des phénomènes. Les bilans, portant sur les matériaux solides, résiduels ou néoformés, sont handicapés par la fréquence des hétérogénéités et par l'imbrication des faciès issus de phases successives. Néanmoins, quelques modèles isotopiques et chimiques (diffusion notamment) ont fourni des paramètres de référence et des datations (absolues et relatives).

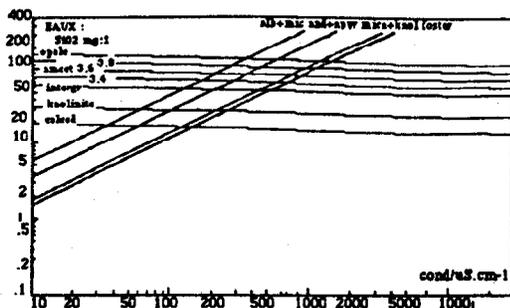
L'étude de la composition chimique des eaux de drainage présente l'avantage de refléter les processus contemporains. L'application de la loi d'action de masse aux réactions d'équilibre, total ou partiel, a permis l'élaboration de modèles féconds (méthode de la boîte noire ou du degré d'avancement). Ces modèles exigent l'analyse préalable de l'ensemble des composants et un nombre important de calculs en cascade et en boucle. D'autre part, les écarts par rapport aux conditions idéales imposées par les principes utilisés entraînent l'introduction de coefficients de correction empiriques qui limitent considérablement la rigueur de la méthode. Les divergences avec les observations ne sont pas rares. Enfin, les courbes d'équilibre n'introduisent pas de discrimination entre dissolution et cristallisation.

## III ELABORATION D'UN MODELE EMPIRIQUE.

L'étude de la composition d'eaux de nappes phréatiques du Sénégal oriental [1] a montré que la règle, généralement admise, concernant l'accroissement simultané des teneurs et de la conductivité électrique n'est valable que pour les éléments issus de processus de dissolution, avec une variation importante du coefficient de corrélation selon l'élément. Par contre, pour les éléments concernés par des néoformations, le coefficient de corrélation est faible à fortement négatif. La représentation graphique permet d'affiner l'étude statistique globale: pour chacun des éléments, en coordonnées logarithmiques, les points figuratifs du couple de valeurs "teneur - conductivité électrique" sont répartis selon des bandes linéaires, à pente positive ou négative. L'identification avec les espèces minérales, primaires ou secondaires, constitutives des niveaux aquifères, fournit quatre informations importantes (figure 1)

**Figure 1** - Représentation du double système de droites parallèles correspondant aux phénomènes de dissolution (pente positive) et de réformation (pente négative) pour le silicium, en coordonnées logarithmiques.

-abscisse: conductivité électrique (microsiemens  $cm^{-1}$ )



- pour chacun des éléments, les points figuratifs correspondant à un phénomène de dissolution d'un minéral sont disposés selon des droites parallèles à pente positive.

- inversement, les phénomènes de néoformation minérale sont représentés par des droites parallèles à pente négative.

- pour un élément donné, les droites figuratives sont disposées dans l'ordre de la solubilité des minéraux pour l'élément hôte concerné.

- la valeur de la pente des droites, correspondant respectivement à des dissolutions et à des néoformations, est spécifique de l'élément.

Il existe ainsi une relation empirique entre la teneur  $n$  d'un élément dans une solution aqueuse et la conductivité électrique  $c$ , soit (1):  $n = b.c.a$ . Les valeurs analytiques des pentes  $a$  (dissolution) et  $a'$  (crystallisation) concernant les éléments majeurs sont indiquées dans le tableau ci-dessous.

**Tableau. 1** - Valeurs des paramètres relatifs aux éléments majeurs dissous.  
 a : pente des droites correspondant aux dissolutions  
 a' : pente des droites correspondant aux néoformations

élément	Cl	Mg	C	Ca	S	Na	K	Si	H
a	1,45	1,37	1,26	1,20	1,16	1,09	1,00	0,91	0,26
a'	-1,55	-1,64	-1,80	-1,91	-1,99	-2,15	-2,41	-0,05	-0,59

La relation (1) et les valeurs des paramètres  $a$ ,  $a'$  et  $b$  se sont trouvées vérifiées pour une trentaine d'autres inventaires régionaux d'eaux souterraines et superficielles: ce contrôle écarte l'objection d'artefacts éventuels liés au prélèvement et au protocole analytique ou de la subjectivité de l'interprétation minéralogique.

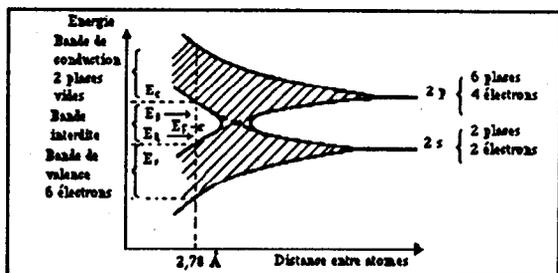
Le caractère régulier et général des observations, pour de larges gammes de teneurs ( $1.10^{-8}$  à  $5.10^{+2}$  mol.l<sup>-1</sup>) et de conductivités ( $1.10^{-6}$  à  $5.10^{-2}$   $\Omega^{-1}$  . cm<sup>-1</sup>), a ainsi pu servir de base à un modèle de représentation graphique et d'interprétation mathématique pour les couples de données "teneurs - conductivités", pour chacun des éléments, pris isolément ([2],[3]). Un premier logiciel (H.P. 9845, puis Macintosh-Plus) fournit une représentation graphique qui situe les points figuratifs par rapport aux courbes de référence relatives à la dissolution et à la cristallisation des minéraux communs, la valeur des paramètres b et le nom des minéraux en cours de dissolution ou en voie de formation (par comparaison de la valeur calculée avec les données de référence propres à chaque minéral, dans une fourchette de plus ou moins 10%).

#### **IV. IDENTIFICATION THEORIQUE.**

La relation (1) est vérifiée, et couramment utilisée, pour le calcul de la répartition des teneurs des impuretés de dopage dans les semiconducteurs cristallins [4]. Son interprétation fait appel à la théorie des quanta, qui décrit, dans un système réticulaire, la répartition des niveaux d'énergie intrinsèques des électrons sous la forme de bandes: les niveaux d'énergie des électrons qui assurent les liaisons chimiques ne sont plus liés à un atome déterminé, mais constituent une bande pleine (bande de valence, dont le maximum d'énergie est  $E_v$ ) et les niveaux supérieurs non occupés sont regroupés dans une bande vide (bande de conduction, dont le minimum est  $E_c$ ). Un intervalle énergétique (bande interdite) sépare ces deux bandes; lorsque son gradient énergétique ( $E_c - E_v$ ) dépasse un seuil de l'ordre de 2 eV, le cristal constitue un isolant électrique.

L'ajonction d'atomes donneurs ou accepteurs d'électrons introduit des niveaux d'énergie extrinsèques, respectivement ED et EA, qui réduisent le gradient d'énergie interdite, augmentant ainsi la conductivité et induisant des propriétés de milieux semiconducteurs dans un matériau isolant (figure 2). A l'inverse, la recombinaison de porteurs de charges en excès supprime les niveaux extrinsèques et les propriétés afférentes.

**Figure 2** - Passage progressif du système de niveaux d'énergie discrets des électrons périphériques d'un atome isolé d'oxygène (distances interatomiques élevées) à un système de trois bandes lorsque les atomes d'oxygène sont rapprochés dans un réseau périodique de type cristallin (2,78 Å pour l'eau et la glace) - en abscisses: distance interatomique - en ordonnées: énergie des électrons -  $E_c$ : minimum de la bande de conduction -  $E_v$ : maximum de la bande de valence -  $E_F$ : niveau de Fermi (potentiel chimique)  $E_O$  et  $E_A$ : niveaux extrinsèques introduits par éléments donneurs ou accepteurs d'électrons



En l'absence d'excitation extérieure, la limite supérieure des niveaux d'énergie occupés par les électrons, appelée niveau de Fermi ( $E_F$ ), équivaut à leur potentiel chimique. Le gradient ( $E_F - E_c$ ) ou ( $E_v - E_F$ ) détermine la concentration des éléments de dopage dans le semiconducteur [5].

Or, des études récentes sur la structure de l'eau montrent que sa phase aqueuse comporte un ordre atomique, réticulaire, à courte distance [6], comme dans le cas des verres. L'ossature du réseau est constituée par un agencement hexagonal, ou pseudo-hexagonal, de l'oxygène, dont les électrons périphériques 2s et 2p sont susceptibles de former le système des trois bandes d'énergie décrit ci-dessus. D'autres propriétés, comme la transparence optique et l'équation de variation de la conductivité avec la température, sont communes avec les milieux semiconducteurs. Effectivement, les valeurs des paramètres a et b sont conformes aux relations déduites des équations de Schrödinger et de la statistique de Fermi-Dirac pour les fermions (électrons): le coefficient angulaire a est proportionnel au gradient ( $E_D - E_c$ ), lui-même équivalent au gradient des potentiels d'ionisation de l'oxygène et de l'élément dissous, et le paramètre b est fonction du potentiel chimique de l'élément (niveau de Fermi), donc de l'énergie libre standard de formation du minéral hôte [6].

Le modèle initial, empirique, a ainsi trouvé une validation théorique dans un domaine physico-chimique non encore exploré par les travaux sur les réactions en solution. Les lois qui régissent les milieux semiconducteurs permettent, à présent, le calcul plus rigoureux des différents paramètres et d'envisager de nouvelles applications.

## V. BUT OPERATIONNEL.

L'utilisation d'équations mathématiques, liant les données d'entrée (analyses d'eaux) aux paramètres indicateurs (sortie), place cet outil dans la catégorie des modèles déterministes. En outre, le passage d'une matrice numérique à une matrice alphanumérique, par identification des paramètres, constitue un système-expert simple pour la détermination de la composition minéralogique des arènes et sols (et de la roche-mère) et de la nature des phénomènes d'altération (néogénèses). Le "moteur d'inférence" consiste en une séquence de comparaisons (supérieur, inférieur, ou égalité) avec des seuils définis par une fourchette de 10% de part et d'autre de la valeur du paramètre b de référence pour chacune des espèces minérales répertoriées.

Un second modèle déterministe, complémentaire, en cours d'élaboration, procède au calcul des paramètres b en fonction de l'énergie libre standard de formation  $\Delta G^{\circ}f$  des différentes espèces minérales et du nombre d'atomes n de l'élément considéré dans la formule structurale. Inversement, ce modèle calcule le rapport ( $\Delta G^{\circ}f:n$ ) à partir des données analytiques de solutions naturelles (teneur et conductivité) lorsque cette valeur n'est pas connue.

Parallèlement, la possibilité de calcul des paramètres a et b débouche sur l'application aux éléments en trace dans les eaux, pour lesquels les analyses présentent un degré de précision moindre que dans le cas des éléments majeurs. Ce modèle permet, notamment, le diagnostic des teneurs anormales, liées à d'éventuelles minéralisations de substances d'intérêt économique. Il fournit une base logique et méthodologique pour l'exploitation des données des prospections hydrogéochimiques.

En outre, le présent modèle sert de base à des simulations des mécanismes de l'altération et de l'évolution chimique et minéralogique de bassins. L'étude des différents inventaires d'eaux a permis, à cet effet, de classer les valeurs de la conductivité électrique en fonction des conditions de drainage le long de versants, des débits dans les aquifères et les cours d'eau et du système d'écoulement (poral ou fissuré).

Enfin, la détermination de la mobilité des éléments dissous donne accès au calcul des coefficients de diffusion et, ainsi, à la cinétique des phénomènes de dissolution et de néoformation (datation).

## VI BIBLIOGRAPHIE

- [1] J. M. WACKERMANN, Thèse Doct. ès-Sciences U.L.P., Strasbourg, 1975, 373 p.
- [2] J. M. WACKERMANN, Sciences de la Terre, Sér.Inform. Géol., 14, 201, 1980, p. 201-217.
- [3] J. M. WACKERMANN et P. TREMBLAY, Cah. ORSTOM, sér. Géol., 12, 1, 1982, p.91-100.
- [4] S. M. SZE et J. C. IRVIN, Solid State Electronics, 11, 1968, p. 599.
- [5] A. VAPAILLE, Physique des dispositifs à semiconducteurs, Masson, 1970, 339 p.
- [6] A. RAHMAN et F. H. STILLINGER, J. Chem. Phys., 55, 1971, p. 3336.
- [7] J. M. WACKERMANN, C. R. Acad. Sci., Paris, (à paraître).