

## Activité de l'eau et déplacement des équilibres gibbsite-kaolinite dans les profils latéritiques

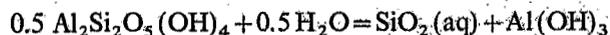
YVES TARDY et André NOVIKOFF

**Résumé** — A la surface de la Terre, l'eau entre dans la plupart des réactions chimiques. Dans les calculs de constantes d'équilibre utilisant la loi d'action de masse, on néglige très souvent d'introduire l'activité de l'eau que l'on suppose constamment égale à l'unité. Or, au sein des capillaires fins du sol, dans l'épais domaine non saturé des profils d'altération, en région de nappe profonde, et sous climats tropicaux à saisons contrastées, l'activité de l'eau est toujours inférieure à l'unité. On montre ici, en choisissant l'exemple du système gibbsite-kaolinite, que la nature et le sens des équilibres peuvent être déplacés de façon significative lorsqu'entrent en jeu des variations de l'activité de l'eau.

### Water activity and the shift of the gibbsite-kaolinite equilibria in lateritic profiles

**Abstract** — At the earth's surface, water is involved in almost all natural chemical reactions. In calculating equilibrium constants using the mass action law, one generally neglects to take water activity into consideration because this parameter is assumed to be equal to one. However, in capillaries in unsaturated zones of the soils, in regions of low water-table level, and under contrasted season tropical climates, water activity is constantly smaller than one. It is shown here, using the example of the gibbsite-kaolinite system, that the nature and direction of the mineral equilibria may be significantly shifted when water activity is lowered.

**Abridged English Version** — Both weathering of primary minerals and chemical reactions occurring in soils among secondary minerals are mechanisms by which the exchange of H<sub>2</sub>O molecules takes place. Most earth surface reactions are some form of hydration or dehydration process. The gibbsite-kaolinite equilibrium reaction may, for example, be written as:



Kaolinite + water = aqueous silica + gibbsite

so that the transformation of kaolinite into gibbsite may appear as a hydration process and the reverse reaction as dehydration. The equilibrium constant of this reaction is generally written [2] as:  $\log [\text{SiO}_2(\text{aq})] = -4.5$  if the activity of kaolinite, gibbsite and water is assumed to be equal to 1, which means that the three phases are considered in their standard state, i. e. H<sub>2</sub>O is free and pure liquid water, at 1 bar total pressure. However, in the unsaturated zone of thick weathering profiles, and especially those subject to arid, semi-arid or seasonally contrasted tropical climates, water activity fluctuates but always remains smaller than one.

The activity of water, written as  $a_w$  or  $[\text{H}_2\text{O}]$  is a dimensionless number which expresses how much a given state of capillary water ( $a_w < 1$ ) is different from the standard state of the pure liquid and free water ( $a_w = [\text{H}_2\text{O}] = 1$ ).

The difference between energies of water located either behind a planar interface ( $P = 1$  bar in both sides,  $a_w = 1$ ) or a curved interface ( $P < 1$  bar, in water;  $a_w < 1$ ) is also equal to the difference of the chemical potentials characterizing water in the two situations. Furthermore, the difference of the two chemical potentials is, by definition, function of the activity of water; water activity is also equal to  $p/p^0$ , the ratio of the partial water pressures in dry air and saturated air respectively. This energy difference of water trapped behind a meniscus, the radius of which is equal to  $r$ , is also equal to that required to elevate one mole of water

Note présentée par Georges MILLOT.

to a capillary height  $h_c$  so that:

$$\mu_w - \mu_w^0 = RT \ln a_w = RT \ln p/p^0 = -\Delta PV = -2\sigma V/r = -\rho g V h_c$$

in which  $V$  stands for the molar volume of water,  $\sigma$  for the interfacial tension,  $\rho$  for the water density and  $g$  for the gravitational field.

In a porous media where hydration and dehydration processes take place, the activity of water is a function of capillarity. At the point of equilibrium between humid air and capillary water: the lower the ground water level, the higher the capillary height; the smaller the radius of menisci, the smaller the radius of pores in which water is trapped; the lower the relative humidity of the air, the lower the chemical potential of water; the lower the water activity and the higher dehydrating for minerals, the capillary water environment.

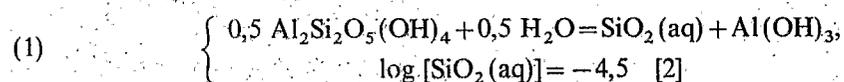
A decrease in water activity significantly affects the gibbsite-kaolinite equilibrium reaction. The complete equilibrium constant expression is now written [2] as:  $\log [\text{SiO}_2(\text{aq})] - 0.5 \log a_w = -4.5$ .

If, at equilibrium, water activity decreases, the activity of silica must also decrease. Consequently, a solution characterized by a given silica activity i.e.  $\log [\text{SiO}_2(\text{aq})] = -4.7$ , for example, may appear at saturation with respect to gibbsite if  $\log [\text{H}_2\text{O}] = 0$  and with respect to kaolinite if  $\log [\text{H}_2\text{O}] = -0.4$ . In other words a given percolating water may precipitate gibbsite in large size pores and kaolinite in small size pores.

This difference due to variations of water activity may perhaps explain some of the situations observed in nature. At a small scale and mostly at a thin section scale, it is commonly observed that gibbsite tends to crystallize around the edges of large-sized pores, while kaolinite tends to develop in apparently more compacted areas. According to our observations noted above, the formation of these two minerals may be contemporaneous and not necessarily diachronic, i.e. formed at different periods of time.

Furthermore, at a larger scale, and for example in kaolinitic lateritic profiles, it is commonly observed that gibbsite dominates in the upper horizons. Therefore, gibbsite also appears frequently in the lowest parts of the profiles, in the coarse saprolites in the vicinity of the fresh parent rock. The gibbsitic horizon located at the bottom of the profile is generally interpreted as a consequence of drainage reactivation and recent climatic change. However, gibbsite and kaolinite may be considered as relatively synchronous and formed during a single process which, here again, can be interpreted as due to a difference in pore size: higher in the coarse saprolite in the fresh rock vicinity and lower in the finely grained kaolinitic saprolite located above.

I. INTRODUCTION. — A la surface de la Terre, de très nombreux minéraux sont hydratés et presque toutes les réactions chimiques font intervenir l'eau. Dans les traitements thermodynamiques, on a coutume de considérer que l'activité de l'eau est égale à l'unité. Ainsi, néglige-t-on généralement d'introduire ce paramètre dans l'expression des constantes d'équilibre. La transformation de kaolinite en gibbsite, par exemple, consomme de l'eau et la gibbsite apparaît plus hydratée que la kaolinite :



Cependant, la constante d'équilibre de la réaction s'écrit habituellement en fonction de l'activité de la silice aqueuse seule ([1], [2]), en considérant tout naturellement que l'activité de la kaolinite, de la gibbsite et de l'eau sont toutes trois égales à l'unité. Or, dans le

domaine non saturé du sol, dans les pores de très petite taille, plus ou moins fermés et isolés des circulations d'eau gravitaire libre, l'activité de l'eau se maintient inférieure à l'unité. Les équilibres sont ainsi fatalement déplacés ([3] à [8]).

II. RELATIONS ENTRE ACTIVITÉ DE L'EAU, TAILLE DES PORES, PRESSION CAPILLAIRE, ARIDITÉ DU CLIMAT ET PROFONDEUR DE LA NAPPE. — La thermodynamique de l'eau capillaire du sol a été étudiée depuis plusieurs années déjà ([9], [10]). L'activité de l'eau comme de toute autre substance est un paramètre d'énergie utilisé en thermodynamique chimique pour mesurer de combien l'état d'une phase diffère de son état normal : phase pure, à la pression de 1 bar, quelle que soit la température. L'activité de l'eau dans un état donné, notée  $a_w$  ou  $[H_2O]$  est égale au rapport des pressions partielles de vapeur d'eau dans l'air  $p/p^0$  [11]. Ici,  $p$  caractérise l'équilibre avec de l'eau liée, alors que  $p^0$  est la pression partielle de vapeur saturante au-dessus de l'eau liquide pure et libre. De plus, le rapport des deux pressions partielles  $p/p^0$  est aussi égal à HR (%), l'humidité relative de l'air :

$$(2) \quad a_w = [H_2O] = p/p^0 = \text{HR} (\%) / 100.$$

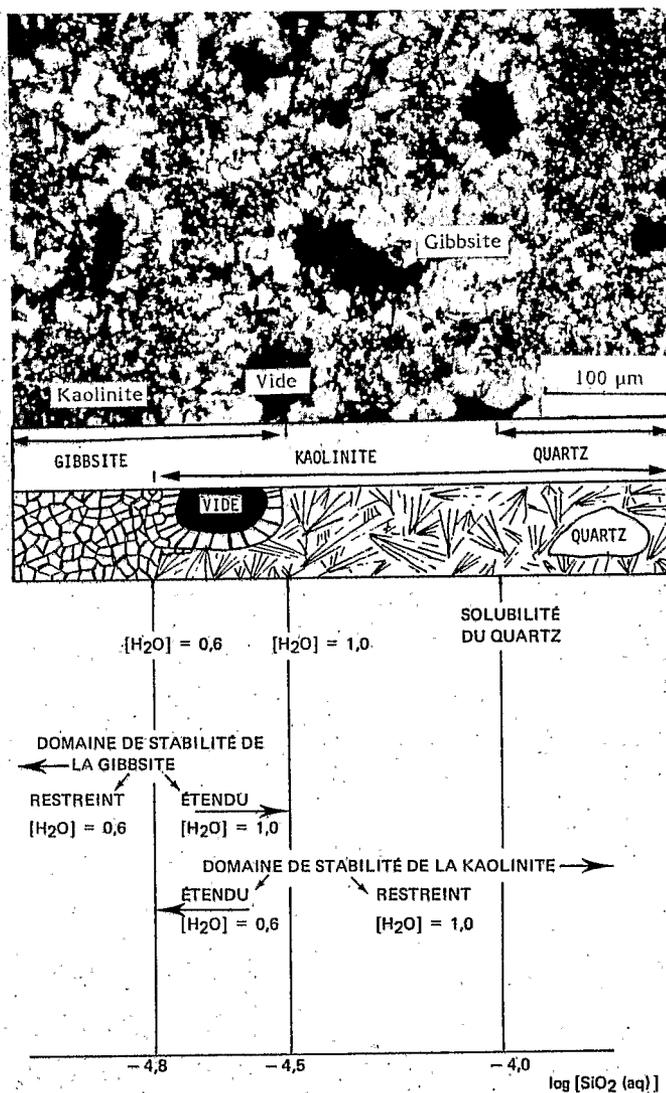
Or, par définition, le potentiel chimique  $\mu_w$  de l'eau capillaire, soumise, derrière les ménisques concaves vers l'air, à une pression totale inférieure à la pression atmosphérique ( $P < 1$  bar), est lié au potentiel chimique normal  $\mu_w^0$  de l'eau liquide pure et libre se trouvant, derrière les interfaces eau-air planes, à la pression atmosphérique ( $P = 1$  bar), par la relation :

$$(3) \quad \mu_w = \mu_w^0 + RT \ln [H_2O] \quad \text{ou} \quad \mu_w - \mu_w^0 = RT \ln [H_2O].$$

$RT \ln [H_2O]$  est donc une énergie qui différencie l'eau libre de l'eau capillaire dont l'activité est égale à l'unité ( $[H_2O] = 1$ ) et de l'eau capillaire liée dont l'activité est inférieure à l'unité ( $[H_2O] < 1$ ). Cette différence d'énergie est tout d'abord la même que celle qui, en thermodynamique chimique, est utilisée pour le calcul de l'énergie libre de Gibbs  $\Delta G_R^0$  des réactions d'hydratation et des constantes correspondantes  $K_R$  de la loi d'action de masse. Elle est aussi égale à l'énergie capillaire de l'eau liée, abritée, aux interfaces eau-air, de rayon  $r$ , concaves vers l'air et situées à une hauteur capillaire notée  $h_c$  au-dessus du niveau d'eau libre. On connaît les relations qui lient  $h_c$ ,  $r$  et  $\sigma$ , la tension interfaciale eau-air,  $\rho$  la masse volumique de l'eau et  $g$  l'accélération de la pesanteur (formule de Jurain). De plus, dans l'eau liée, la pression est inférieure à la pression atmosphérique. La pression sous le ménisque est d'autant plus faible que le rayon  $r$  du ménisque hémisphérique ou le rayon  $r$  des pores sur les parois desquels le ménisque s'appuie est plus petit (loi de Laplace). L'énergie de liaison capillaire se calcule alors, pour une mole, comme le produit du volume molaire  $V$  de l'eau par la différence de pression ( $\Delta P = P - 1$ ) si bien que finalement, on retrouve les relations ([12] et [13]) :

$$(4) \quad RT \ln [H_2O] = RT \ln p/p^0 = \Delta P \cdot V = -2 \sigma V/r = -\rho g V h_c.$$

Plus faible est l'humidité relative de l'air ( $p/p^0$ ) imposée par le climat mais aussi plus grande est la profondeur ( $h_c$ ) de la nappe d'eau libre, plus petit est le rayon ( $r$ ) des pores dans lesquels l'eau capillaire se réfugie, plus faible est la pression dans l'eau et, par voie de conséquence, plus faible est l'activité de l'eau. Les réactions chimiques sont donc tout naturellement déplacées dans le sens d'une déshydratation même si elles se produisent dans de l'eau encore liquide, bien que liée. Dans le domaine non saturé du sol, l'équilibre hydrostatique n'est jamais atteint et pour cette raison, l'activité de l'eau se trouve contrôlée par trois facteurs *indépendants* : l'humidité du climat, la profondeur de la nappe et la taille des pores dans lesquels les réactions se produisent. Ici, l'accent est mis sur le



Habitus de la gibbsite en crisliplasma au contact de pores de grande taille et de la kaolinite disposée autour de pores fins de petite taille. Domaine de stabilité de la gibbsite et de la kaolinite en fonction de l'activité de l'eau ([H<sub>2</sub>O]).

*Gibbsite crystalliplasmas preferentially located around pores of large size. Kaolinite plasmas preferentially located around pores of small size. Stability fields of gibbsite and kaolinite as function of water activity ([H<sub>2</sub>O]).*

contrôle qu'exerce l'organisation de l'espace poral sur les réactions d'hydratation et de déshydratation, en prenant l'exemple de l'équilibre gibbsite-kaolinite.

### III. DÉPLACEMENT DE L'ÉQUILIBRE GIBBSITE-KAOLINITE EN FONCTION DE L'ACTIVITÉ DE L'EAU.

— L'équilibre gibbsite-kaolinite en eau libre a déjà été étudié ([1] et [2]). Le même équilibre en eau liée est aujourd'hui discuté. Il est décrit par une équation simple (1) où entrent en jeu à la fois l'activité de la silice en solution et celle de l'eau :

$$(5) \quad \log [\text{SiO}_2 (\text{aq})] - 0,5 \log [\text{H}_2\text{O}] = -4,5 \text{ à } 25^\circ\text{C} \quad [2].$$

Lorsque, dans les pores de grande taille, l'activité de l'eau est égale à l'unité, l'équilibre gibbsite-kaolinite est obtenu si  $\log[\text{SiO}_2(\text{aq})] = -4,5$  [2]. Pour une activité de la silice plus grande, la kaolinite est plus stable que la gibbsite; pour une activité de la silice plus faible, la gibbsite est plus stable que la kaolinite. Lorsque l'activité de l'eau diminue, l'activité de la silice, qui correspond à l'équilibre, diminue également. *Ainsi, le domaine de stabilité de la kaolinite par rapport à celui de la gibbsite se trouve agrandi lorsque l'activité de l'eau est abaissée (fig.).*

Dans les altérations tropicales, gibbsite et kaolinite coexistent fréquemment ([14] à [18]). A l'échelle de la lame mince, là où l'altération a dépassé le stade précoce, c'est-à-dire lorsque les minéraux primaires ont disparu et que se met en place une sorte d'équilibre entre les différents points du milieu extraminéral ([18], [19]), la gibbsite bien cristallisée tend à s'organiser en tapissant les parois des pores de grande taille et à laisser un vide central important, tandis que la kaolinite tend à remplir l'espace offert et cristallise en regard de pores de petite taille. Systématiquement en cas de contact entre gibbsite et kaolinite, le premier minéral est localisé du côté des pores larges et le second, du côté des pores fins (fig.). Ce fait d'observation *suggère une relation existant entre le degré d'hydratation des minéraux et la taille des pores au contact desquels ils se forment ou se maintiennent.*

A l'échelle du profil, deux situations sont observées : (1) un horizon à gibbsite surmonte et pénètre un horizon kaolinique situé au-dessous ([19] à [21]); (2) une arène largement poreuse à gibbsite située dans les cortex de boules de granite inaltéré est surmontée ou entourée de toutes parts par une lithomarge argileuse finement poreuse et sans gibbsite ([14] à [20]).

L'interprétation du premier cas ne pose aucune difficulté. Le rôle du drainage, de la vitesse de renouvellement des solutions contrôlant la teneur en silice dissoute a été maintes fois souligné ([15], [18], [19], [21]). L'interprétation du second cas est, en revanche, plus délicate. On peut, par exemple, invoquer pour l'expliquer un changement de climat et un accroissement soudain du drainage, favorisant à la base des profils, le développement d'une gibbsite récente prenant le relais d'une kaolinite plus ancienne [20]. Comment admettre alors que des solutions puissent former de la gibbsite en étant sous-saturées par rapport à la kaolinite, après avoir traversé une grande épaisseur de lithomarge kaolinique dépourvue de gibbsite? On propose ici que la même solution, selon la taille des pores dans laquelle elle chemine, peut être à l'équilibre ici avec la kaolinite et là avec la gibbsite.

IV. CONCLUSION. — Dans l'interprétation des séquences minérales qui s'emboîtent au sein des profils latéritiques, on doit tenir compte de l'activité de l'eau au sein de laquelle les réactions se produisent. Dans le domaine non saturé du sol, l'équilibre hydrostatique n'est jamais atteint et l'activité de l'eau est contrôlée par trois facteurs indépendants : l'humidité du climat, la profondeur de la nappe et la taille des pores dans lesquels les réactions se produisent.

On a proposé ici l'exemple de l'équilibre gibbsite-kaolinite pour illustrer le rôle singulier joué par l'organisation de l'espace poral sur la distribution des minéraux hydratés ou déshydratés. La gibbsite, pôle hydraté, se maintient plus volontiers au voisinage des pores de grande taille où l'activité de l'eau qui circule est grande. La kaolinite, pôle déshydraté, se forme ou se maintient plutôt au contact des pores de petite taille où l'activité de l'eau qui chemine est faible.

Ainsi, à côté des différentes hypothèses classiquement invoquées pour expliquer la succession gibbsite-kaolinite-gibbsite parfois rencontrée au sein des profils latéritiques : drainage, vitesse de circulation des solutions, teneur en silice dissoute, on ajoute ici celle du rôle joué par les propriétés capillaires de l'espace poral du domaine non saturé.

Ce travail a été mené dans le cadre de l'A.T.P. Latérites du C.N.R.S., de l'opération Latérites du programme PIRAT de l'I.N.S.U. et dans les perspectives du Réseau européen d'Étude des Latérites, EUROLAT. Cet article a bénéficié de la lecture critique d'Hélène Paquet.

Note reçue le 26 octobre 1987, acceptée le 3 novembre 1987.

#### RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] L. R. GARDNER, *Amer. Mineral.*, 55, 1970, p. 1380-1389.
- [2] B. FRITZ et Y. TARDY, *Sci. Géol. Bull.*, 26, n° 4, 1973, p. 339-367.
- [3] W. CHESWORTH, *Clays and Clay Min.*, 20, 1972, p. 369-374.
- [4] W. CHESWORTH, *Clays and Clay Min.*, 23, 1975, p. 55-60.
- [5] S. V. MATTIGOD et J. A. KITTRICK, *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.*, 44, 1980, p. 149-154.
- [6] Y. TARDY, *Estudios Geol.*, 38, 1982, p. 295-312.
- [7] G. BOURRIE, D. TESSIER et G. PEDRO, In: *Pétrologie des altérations et des sols*, D. NAHON et Y. NOACK éd., *Sci. Géol. Mém.*, 71, 1983, p. 25-33.
- [8] Ph. DIDIER, D. NAHON, B. FRITZ et Y. TARDY, In: *Pétrologie des altérations et des sols*, D. NAHON et Y. NOACK éd., *Sci. Géol. Mém.*, 71, 1983, p. 35-44.
- [9] G. H. BOLT et J. FRISSEL, *Neth. J. Agric. Sci.*, 8, 1960, p. 57-79.
- [10] S. IWATA, In: *Physical aspects of soil water and salts in ecosystems*, A. HADAS et coll. éd., Springer, 1973, p. 125-129.
- [11] R. M. GARRELS et C. L. CHRIST, *Solutions, Minerals and Equilibria*, Harper and Row, 1965, 450 p.
- [12] D. HILLEL, *Soil and Water*, Academic Press, 1971, 288 p.
- [13] G. BOURRIE et G. PEDRO, *Sci. Sol.*, 4, 1979, p. 313-322.
- [14] M. GOLDMAN, *Econ. Geol.*, 50, 1955, p. 586-609.
- [15] N. LENEUF, L'altération des granites calcoalcalins et des granodiorites de Côte d'Ivoire forestière, *Thèse Fac. Sci.*, Paris, 1959, 210 p.
- [16] J. DELVIGNE, Pédogenèse en milieu tropical, *Mém. O.R.S.T.O.M.*, Paris, 13, 1965, 177 p.
- [17] G. STEFFERMANN, Les sols de quelques régions volcaniques du Cameroun, *Mém. O.R.S.T.O.M.*, 66, 1969, 183 p.
- [18] Y. TARDY, Géochimie des altérations, *Mém. Bull. Serv. Carte géol. Als. Lorr.*, 31, 1969, 199 p.
- [19] Y. TARDY, G. BOCQUIER, H. PAQUET et G. MILLOT, *Geoderma*, 10, 1973, p. 271-284.
- [20] A. NOVIKOFF, L'altération des roches dans le massif du Chaillu (République Populaire du Congo), *Thèse Sc.*, Univ. Strasbourg, 1974, 298 p.
- [21] G. MILLOT, *La géologie des argiles*, Masson, Paris, 1964, 499 p.

Y. T. et A. N. : Centre de Sédimentologie et de Géochimie de la Surface (C.N.R.S.)  
et Institut de Géologie (U.L.P.), 1, rue Blessig, 67084 Strasbourg;

A. N. : O.R.S.T.O.M., Institut Français de Recherche pour le Développement en Coopération,  
213, rue La Fayette, 75480 Paris Cedex 10.