

Simulation de la nucléation et croissance de nanoparticules minérales en solution aqueuse, et applications aux minéraux argileux

C. Noguera⁽¹⁾, B. Fritz⁽²⁾ et A. Clément⁽²⁾

1) Institut des NanoSciences de Paris (INSP)

2) Laboratoire d'Hydrologie et de Géochimie de Strasbourg (LHYGES)

*: Auteur correspondant: noguera@insp.jussieu.fr

LES INTERACTIONS FLUIDES-ROCHES ET LA MODÉLISATION GÉOCHIMIQUE

La description des processus d'altération des roches dans le milieu naturel, en particulier dans le cadre de la formation des sols, nécessite de bien comprendre comment se fait le contrôle de la taille des nanoparticules secondaires. C'est également une question qui se pose lors de l'interprétation de synthèses expérimentales de minéraux d'altération des roches.

Le code numérique Nanokin propose un traitement des interactions fluides-roches incluant:

- la dissolution de minéraux primaires (par exemple quartz, feldspaths, plagioclases, micas, minéraux constitutifs des grès ou des granites, etc),
- la spéciation ionique des éléments chimiques en solution aqueuse,
- la précipitation des minéraux secondaires (par exemple gibbsite, halloysite et/ou kaolinite, smectites, illites, calcite, etc) avec une approche cinétique originale capable de décrire les premiers stades de nucléation et de croissance et de prévoir la taille des particules, basée sur les concepts de la croissance cristalline (Noguera *et al.*, 2006a, b).

NUCLÉATION ET CROISSANCE CRISTALLINE

Les premières étapes de la précipitation, dans lesquelles apparaissent les noyaux dits « critiques », sont fondamentales pour décrire la formation de nano-minéraux dans lesquels les effets de taille jouent un grand rôle. Dans l'approche classique de la nucléation, quand une solution devient sursaturée par rapport à un minéral donné, la phase solide apparaît tout d'abord sous la forme de petits germes et le taux de sursaturation en solution aqueuse d'une phase minérale fixe leur taille. Lorsque la saturation est élevée les noyaux critiques sont de petite taille, puis ils grossissent, mais seule une loi de croissance dépendant de la taille est susceptible de décrire la transition entre l'étape cinétique de précipitation et l'approche de l'équilibre quand la sursaturation tend vers 1 (mûrissement d'Ostwald). Ces deux processus, nucléation et croissance, entraînent une diminution de la sursaturation en solution, qui à son tour modifie les caractéristiques de nucléation et croissance. C'est également l'évolution de ce taux de sursaturation qui permet de prévoir l'évolution des populations de particules ainsi formées. C'est l'ensemble de ces mécanismes dont le code Nanokin peut rendre compte pour des systèmes géochimiques complexes et

des phases minérales intéressantes pour l'étude des altérations, comme les argiles des sols.

Le code Nanokin permet d'aborder la nucléation en phase homogène à partir de solutions, c'est le cas dans les expérimentations, ou en phase hétérogène sur des surfaces minérales préexistantes, comme c'est en général le cas dans les milieux naturels d'altération des roches.

LE CODE NANOKIN

Pour simuler l'interaction d'un système eau-roche, le modèle doit disposer d'informations concernant :

- les minéraux réactants, leur abondance dans la roche et leur composition, leur surface spécifique réactive (SSA), leur constante cinétique de dissolution,
- les minéraux secondaires possibles, leur composition, leur morphologie, leur énergie de surface, leur constante cinétique de croissance, leurs paramètres de nucléation.

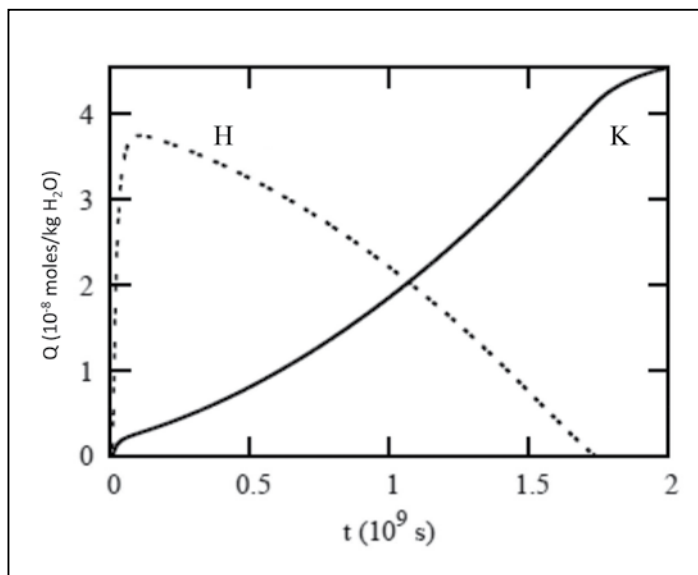
La simulation fournit les informations suivantes, en fonction du temps :

- l'évolution de la saturation en solution des minéraux primaires (ce qui conduit à l'arrêt de leur dissolution en cas de saturation),
- l'évolution des activités des espèces aqueuses en solution, ce qui permet de calculer l'indice de saturation de toutes les phases minérales concernées,
- la détection des phases secondaires arrivées dans le domaine de sursaturation et précipitées par nucléation et croissance cristalline, leur quantité précipitée,
- la description des populations de particules minérales ainsi formées (« date » de formation, taille et distribution des tailles cristallines (CSD: Crystal Size Distribution), évolution de leur CSD.

Les applications du modèle ont été tout d'abord axées sur la prévision de la formation de phases minérales simples (silice sous forme de quartz, ou silice amorphe, kaolinite et halloysite) de composition donnée (Fritz et al., 2009, Fritz et Noguera, 2009). L'étape suivante a concerné la formation de phases minérales plus complexes sous forme de solutions solides binaires idéales (Noguera et al., 2010), avec une extension vers la description de l'échange cationique en cours de précipitation (Noguera et al., 2011). Le volet le plus récent de l'étude inclut la formation de solutions solides doublement substituées, dans le but de pouvoir décrire la formation de phases minérales encore plus complexes à composition variable, comme les argiles (Noguera et al., 2012).

Figure1 - Cette figure représente l'évolution en temps des quantités précipitées d'halloysite (H: traits pointillés) et kaolinite (K: traits pleins), à partir d'une solution aqueuse initialement sursaturée ($T = 25^\circ\text{C}$, $\text{pH} = 6.5$), telle qu'elle pourrait être réalisée dans une expérience de chimie douce en laboratoire. L'halloysite constitue la majorité du précipité aux temps courts, ne cédant la place à la kaolinite qu'à des temps $t > 10^9 \text{ s} \approx 30 \text{ ans}$.

Figure1 - This figure represents the time evolution of the amounts of precipitated halloysite (H: dotted line) and kaolinite (K: full line) from an aqueous solution initially oversaturated ($T = 25^\circ\text{C}$, $\text{pH} = 6.5$), as it could be produced by soft chemistry synthesis. Halloysite represents the major part of the precipitate on short term and it is replaced by kaolinite only in the long term ($t > 10^9 \text{ s} \sim 30 \text{ years}$).



APPLICATIONS

Nous illustrons les potentialités de cette approche par les deux applications suivantes :

1 - *Compétition entre deux phases minérales de même composition mais de solubilités différentes, à partir d'une solution initialement sursaturée* : il s'agit de la formation d'halloysite, précurseur métastable d'une kaolinite plus stable à long terme (figure 1). Il s'agit là d'un cas de précurseur minéral fréquemment décrit dans le milieu naturel et que l'on retrouve très bien dans la modélisation (Fritz et al., 2009).

2 - *Précipitation de phases secondaires consécutive à l'altération d'une roche granitique dans un contexte d'altération météorique*: le système simulé devient plus complexe et cette extension de la modélisation a nécessité un gros effort de développement du code informatique Nanokin: en effet, les minéraux secondaires possibles sont multiples (minéraux argileux: halloysite, kaolinite, smectites, illites et calcite) et les phases minérales précipitées sont décrites par de nombreuses classes de particules en évolution. En outre, une prise en compte des processus

Figure 2 a et b - L'altération d'un granite par une eau de pluie typique des régions industrielles ($T = 25^\circ\text{C}$, $\text{pH} = 4.5$) induit la précipitation de divers minéraux secondaires. Le graphe de gauche montre l'évolution temporelle de la quantité dissoute des minéraux primaires, tandis que celui de droite représente les quantités précipitées de minéraux secondaires, incluant halloysite, kaolinite, smectite, illite et calcite (échelle logarithmique). Les minéraux primaires ne se dissolvent que tant que leur état de saturation reste inférieur à 1. On voit qu'il y a eu un retour à l'équilibre pour les minéraux primaires: quartz, microcline et muscovite vers 50-100 jours.

Figure 2 a and b - The weathering of a granitic rock by a prototypical rain water in industrial areas ($T = 25^\circ\text{C}$, $\text{pH} = 4.5$) induces the precipitation of several secondary minerals. The graph on the left shows the time evolution of the amount of dissolved primary minerals, while that on the right shows the amounts of precipitated secondary minerals, including halloysite, kaolinite, smectite, illite and calcite (in log scale). The primary minerals keep being dissolved as long as their saturation state in solution remains < 1 . One can observe the return to equilibrium of primary minerals: quartz, microcline and muscovite after 50 to 100 days.

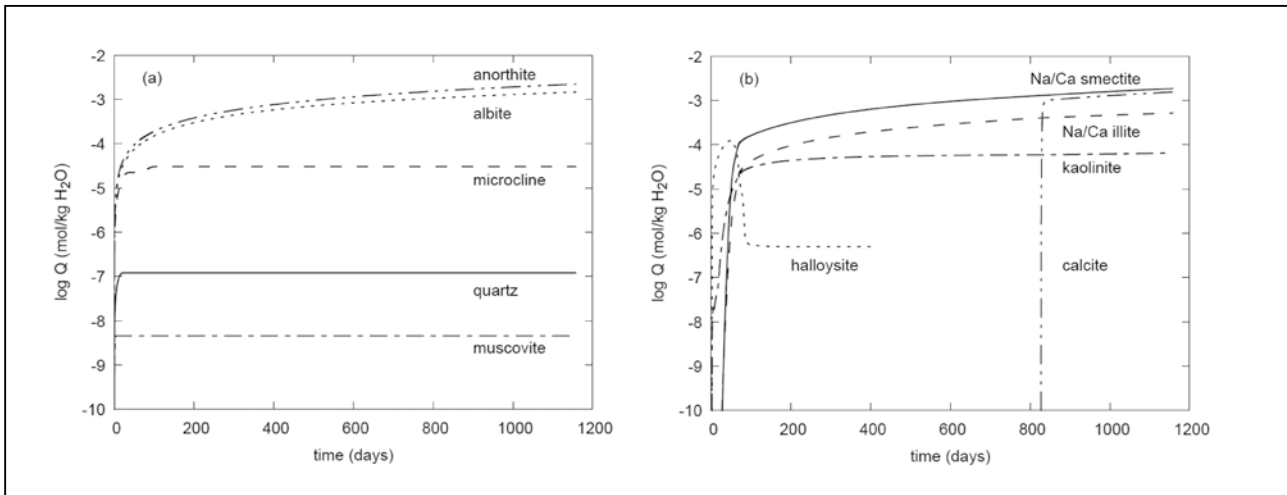
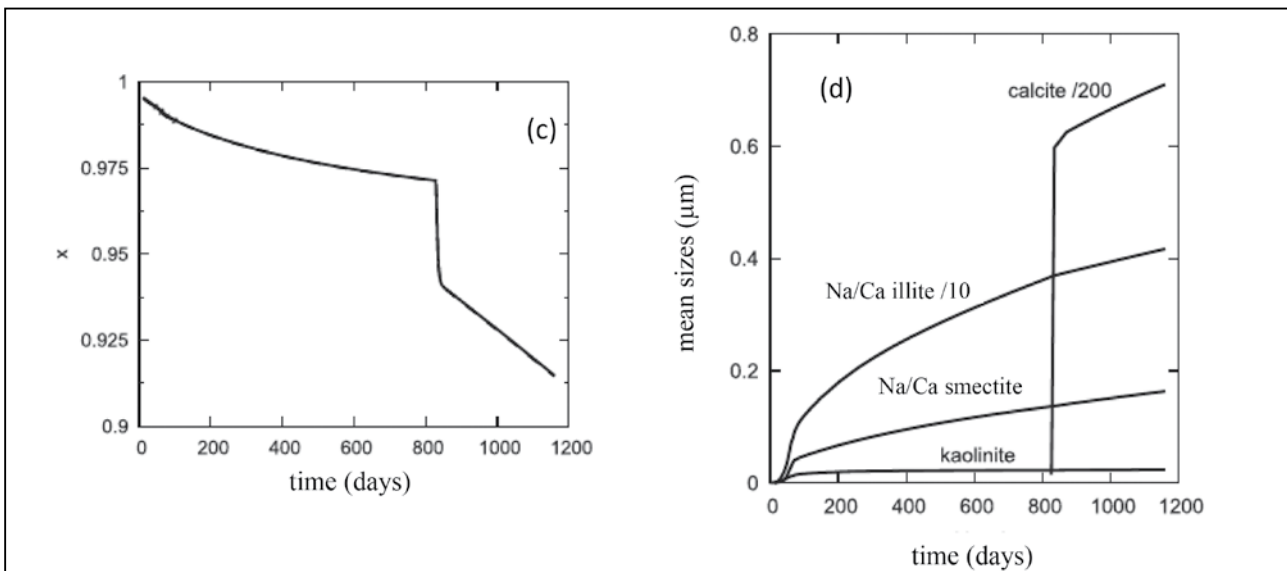


Figure 2 c et d - Le graphe de gauche représente la composition cationique x dans l'interfoliaire des smectites et illites (formule chimique $(\text{Si}_{4-y}\text{Al}_y)\text{Al}_2\text{O}_{10}(\text{OH})_2\text{Na}_{y(1-x)}\text{Ca}_{yx/2}$ avec $y = 0,333$ et $0,8$, respectivement), très majoritaire en calcium, avec une discontinuité au moment où précipite la calcite. Le graphe de droite montre l'évolution temporelle des tailles de particules avec des minéraux argileux qui restent microniques ou sub-microniques tandis que les particules de calcite atteignent très vite des tailles supérieures au micron.

Figure 2 c and d - The graph on the left represents the cationic content x of the interlayer of smectites and illites (chemical formula: $(\text{Si}_{4-y}\text{Al}_y)\text{Al}_2\text{O}_{10}(\text{OH})_2\text{Na}_{y(1-x)}\text{Ca}_{yx/2}$ with $y = 0.333$ and 0.8 respectively), with calcium as dominant cation, and with a discontinuity when calcite precipitates. The graph on the right shows the time evolution of particle sizes, with micronic or sub-micronic sizes for clay mineral particles, while calcite particles rapidly reach sizes larger than the micrometer.



d'échange cationique, à l'équilibre thermodynamique, pendant la précipitation permet de prévoir la composition des minéraux argileux de type illites/smectites et son évolution en temps.

C'est l'altération de la roche primaire granitique qui génère, dans la solution aqueuse, les sursaturations de phases minérales secondaires, propices à leur nucléation et croissance sous la forme de particules néoformées (*figures 2*). On retrouve en particulier une étape de formation d'halloysite, précurseur de kaolinite, puis la formation de smectites, illites et finalement de calcite (*figures 2a-b*). Chaque phase a son évolution propre en fonction du temps: abondance et tailles des classes de particules, en relation avec l'évolution de la composition chimique de la phase aqueuse d'altération. Les tailles des particules prévues par le modèle situent très bien les phases argileuses dans le domaine micronique, sans que cela ait été pré-imposé. Les cristaux de calcite, en revanche, atteignent très vite des tailles millimétriques (*figure 2d*).

Cette étude permet d'ajouter à la phase argileuse la fonction d'échange ionique avec la solution réactive, en cours de précipitation: l'enjeu est ici de combiner les processus d'argilisation, avec formation à long terme des phases argileuses hors d'équilibre, avec l'échange ionique rapide, à l'équilibre thermodynamique, sur ces mêmes phases minérales (échanges Ca/Na à basse température ou Ca/K à température plus élevée) (*figure 2c*).

L'ensemble de cette séquence d'altération sur granite est comparée à ce que l'on a pu observer dans un bassin versant du massif des Vosges. On retrouve l'évolution de la solution d'altération, en réponse à l'altération de la roche-mère et la formation de phases secondaires, que l'on peut comparer à la chimie des eaux de source ou de forages profonds.

CONCLUSION

La démarche de modélisation qui a été développée permet de prévoir la formation de phases minérales complexes lors de l'altération des roches, en particulier dans les conditions de l'altération météorique qui préside à la formation des sols. L'objectif initial de ces divers développements visait les phases minérales argileuses, dont la formation peut maintenant être prévue, en décrivant à la fois leur type, leur abondance et la distribution de taille des particules au cours du temps.

BIBLIOGRAPHIE

- Noguera C., Fritz B., Clément A. et Baronnet A. (2006a) - Nucleation, growth and ageing in closed systems I: a unified model for precipitation in solution, condensation in vapor phase and crystallization in the melt. *J. of Crystal Growth*, 297, 180-186.
- Noguera C., Fritz B., Clément A. et Baronnet A. (2006b) - Nucleation, growth and ageing in closed systems II: dynamics of formation of a new phase. *J. of Crystal Growth*, 297, 187-198.
- Fritz B., Clément A., Amal Y., Noguera C. (2009) - Simulation of the nucleation and growth of simple clay minerals in weathering processes: the NANOKIN Code. *Geochimica et Cosmochim. Acta.* 73, 1340-1358.
- Fritz B. and Noguera C. (2009) - Mineral precipitation kinetics - In: *Thermodynamics and Kinetics of Water-Rock Interaction. Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, Vol. 70, E. H. Oelkers and J. Schott (Editors), pp. 371-410. Mineralogical Society of America, Geochemical Society (Ed.)
- Noguera C., Fritz B., Clément A. and Amal Y. (2010). - Simulation of the nucleation and growth of binary solid solutions in aqueous solutions. *Chem Geol.*, 269, 89-99.
- Noguera C., Fritz B. and Clément A. (2011) - Simulation of the nucleation and growth of clay minerals coupled with cation exchange. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 75, (12), 3402-3418.
- Noguera C., Fritz B. and Clément A. (2012). A theoretical treatment of the precipitation of doubly substituted solid solutions in aqueous solutions, *Crystal Growth & Design*, 12, 3444-3457.