

Géochimie de milieux poreux

I. Rétention de l'eau ou de solutions salées par la calcite
et par la silice amorphe.Calcul du potentiel osmotique de solutions salées
dans les pores d'une poudre de calciteVincent VALLES⁽¹⁾Anne-Marie VALLES⁽²⁾Yves TARDY⁽³⁾

RESUME

Des expérimentations effectuées grâce à une presse à membrane par MIZELE (1984) et VALLES (1987) ont permis de déterminer les relations teneur en eau/pression d'extraction pour des solutions de salures différentes imprégnant des poudres de silice et de calcite. A partir des définitions de potentiel total, potentiel osmotique et potentiel de pression proposées par l'A.I.S.S. (1974), les données expérimentales montrent la pertinence du cycle de Hess appliqué à l'eau du sol par BOURRIÉ et PEDRO (1979).

On en déduit que les interactions eau/sels dissous et eau/surface solide provoquent toutes deux une diminution du potentiel de l'eau : ces variations de potentiel sont additives et provoquent le même effet sur la rétention d'eau par le solide. Cette propriété permet de prévoir les modifications de l'isotherme de désorption d'eau par une poudre lorsque la salure varie.

MOTS CLES : eau - porosité - potentiel total - cycle de Hess.

GEOCHEMISTRY OF POROUS MEDIA. I SOLUTE AND WATER SORPTION
BY CALCITE AND AMORPHOUS SILICA.

OSMOTIC POTENTIAL OF SOLUTE IN POROSITY OF CALCITE POWDER

The experiments carried out by MIZELE (1984) and VALLES (1987), using a pressure apparatus, allowed the relationships between water content and extraction pressure, for saline solutions impregnating amorphous silica (Figure 2) or calcite (Figure 3) powders, to be investigated. The variability of the plots (Figure 4) is related to the packing of the particles. The analysis of experimental data in terms of osmotic and pressure potential, according to the IASS (1974) definition, shows the occurrence of a single relationship between water content and total potential for silica (Figure 5) as well as for calcite (Figure 6).

The relevance of the application of the Hess cycle to soil water by BOURRIÉ and PEDRO (1979) is thus shown (Figure 1). The osmotic potential of saline solutions held by small pores can then be calculated. Its variation as pore size decreases (Figure 7) is correlated with the hydration number of the dissolved salt (Figure 8) and with the extraction pressure (Table II).

[1] Laboratoire de Pédologie-Aménagement, ENSAT, 145, av. de Muret, F31076 Toulouse Cédex. Adresse actuelle : INRA, Science du Sol. B.P. 91. 84140 Montfavet.

[2] Laboratoire de Géochimie, Université Paul Sabatier, 38, rue des 36 Ponts, F31000 Toulouse.

[3] Institut de Géologie, 1, rue Blessig, F67084, Strasbourg, Cédex.

Water-dissolved salts and water-solid surface interactions both result in a decrease in the total potential of water : these variations of the water potential are additive and have the same effect on water retention by the solid volume. This characteristic makes it possible to predict the modifications of the water desorption isotherm by a powder when salinity varies.

KEY WORDS : water - porosity - total potential - Hess cycle.

INTRODUCTION

L'étude de l'équilibre chimique entre un minéral et une solution aqueuse en excès s'effectue généralement au niveau de la solution libre, c'est-à-dire du liquide surnageant au-dessus des minéraux. Dans cette partie de la solution, les phénomènes d'interfaces solide/solution ou les phénomènes de capillarité sont négligeables.

Pour l'eau liée aux minéraux, et à l'équilibre, les concentrations des espèces dissoutes sont généralement inférieures à celles obtenues dans l'eau libre.

Diverses approches ont été proposées pour appréhender ces phénomènes.

1) L'approche électrochimique définit l'équilibre par la constance du potentiel électrochimique de chaque espèce dans toute la solution. Ce potentiel total peut se décomposer en potentiel chimique et potentiel électrique bien que la différenciation pose des problèmes théoriques (SPOSITO, 1981 ; GUGGENHEIM, 1985). Cette approche se place à l'échelle moléculaire, non macroscopique, et sa complexité limite sa mise en œuvre. D'autre part, puisqu'on ne considère pas des réactions de transfert d'électron à l'interface, la charge électrique est conservée dans toutes les réactions : $\sum_i \phi_e \nu_i Z_i = 0$ d'où : $\sum_i \nu_i (\mu_i + Z_i F \phi_e) = \sum_i \nu_i \mu_i + \sum_i \nu_i Z_i F \phi_e = \sum \nu_i \mu_i$, ceci dans tout volume où l'on peut considérer que le potentiel électrique ϕ_e est constant. Or si l'on considère un volume de dimension infinitésimale suivant la distance à la paroi, cette hypothèse est vérifiée (BOURRIÉ *et al.*, 1983).

A fortiori, pour un minéral non chargé tel que la calcite ou la silice amorphe, l'utilité d'introduire la notion de potentiel électrochimique est limitée.

2) La modification de molalité lorsque la taille des pores varie a été attribuée à une baisse de solubilité du minéral du fait du rayon de courbure négatif de l'interface minéral/solution (ILER, 1979 ; RIMSTIDT & COLE, 1983) selon la loi de mûrissement d'OSTWALD. Il est difficile d'invoquer la seule différence de solubilité car, à l'équilibre, les concentrations des espèces dissoutes seraient homogénéisées par la diffusion moléculaire. De plus, on observe la même redistribution des espèces dans l'espace poral même pour des éléments non contrôlés par l'équilibre chimique avec un minéral (MIZELE, 1984).

Dans ces deux articles, nous proposons d'utiliser la notion de potentiel de l'eau et ses différentes composantes, telles qu'elles ont été définies par l'A.I.S.S. (1974) et BOURRIÉ et PÉDRO (1979), pour étudier et modéliser la distribution de l'eau et des espèces dissoutes dans quelques milieux poreux. Dans ce premier article, nous nous intéresserons plus particulièrement au solvant, c'est-à-dire à la rétention de l'eau d'une solution salée par une poudre minérale suivant l'activité de l'eau.

I. MATÉRIEL ET MÉTHODE

1. Rappels sur les notions de potentiel osmotique et potentiel de pression

Dans un milieu poreux, l'eau d'une solution peut être caractérisée par son potentiel total, c'est-à-dire par la somme de deux quantités :

- le potentiel osmotique qui rend compte des interactions eau/électrolyte ;
- le potentiel de pression qui rend compte des interactions eau/solide. BOURRIÉ et PEDRO (1979) puis BOURRIÉ (1983) ont appliqué le cycle de Hess à l'eau de la solution du sol (Figure 1) :

$$\psi = \mu_s - \mu_0 = RT \ln a_{\dots} = \psi'_{\Phi} + \psi_p = \psi_{\Phi} + \psi' \quad (1)$$

- avec a_w : activité de l'eau
 μ : potentiel de l'eau
 ψ_{Φ} : potentiel osmotique ; $\psi_{\Phi} = \mu_2 - \mu_0$
 ψ_p : potentiel de pression ; $\psi_p = \mu_1 - \mu_0$

Le potentiel osmotique peut être calculé par la relation :

$$\psi_{\Phi} = RT \cdot \frac{M_{\dots}}{1000} \cdot \Phi \cdot \sum m_i \quad (2)$$

- avec Φ : coefficient osmotique de la solution
 m_i : molalité de l'électrolyte i
 M_w : masse molaire de l'eau

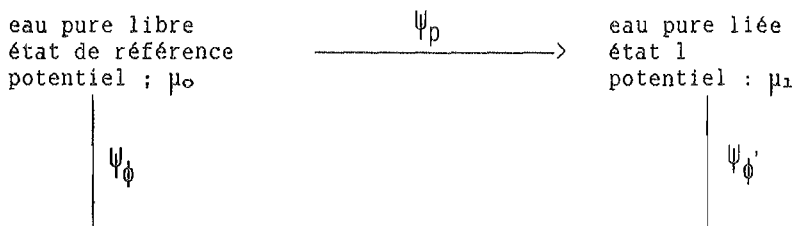


Figure 1 : Cycle de Hess de l'eau dans le sol (d'après BOURRIÉ et PÉDRO, 1979 modifié). Hess cycle applied to soil water (adapted from BOURRIÉ and PEDRO, 1979).

Le potentiel de pression de l'eau dans le sol est le travail par unité de masse d'eau pure, qu'il faut appliquer pour transférer de façon réversible une quantité infinitésimale de l'eau de l'état 2 (voir Figure 1) à l'état considéré (A.I.S.S., 1974).

$$\psi_P = \int_{P_0}^P V \cdot dp \quad (3)$$

avec V : volume molaire de l'eau.

Cette équation implique seulement que l'énergie de liaison de l'eau aux pores du sol est égale à l'énergie qu'il faut lui fournir pour la libérer en augmentant la pression de P_0 à P . De plus, dans le domaine de pression pour lequel l'eau est incompressible, l'équation (3) se simplifie :

$$\psi_P = V. \Delta P \quad \text{avec } \Delta P = P - P_0 \quad (4)$$

En outre, pour la gamme de forces ioniques utilisées, on peut prendre le volume molaire de l'eau égal à celui de l'eau pure.

$$\psi'_P = V. \Delta P'$$

Dans le cas contraire, il convient de considérer le volume molaire de l'eau dans la solution salée.

La distinction entre ΔP et $\Delta P'$ vient de ce que la pression d'extraction nécessaire pour obtenir une quantité d'eau donnée dans la pâte sera différente selon que la solution est salée (valeur $\Delta P'$) ou non (ΔP).

De même que le potentiel de l'eau est décomposé en la somme de deux termes, nous proposons de désigner par a_Φ et a'_P les composantes de l'activité de l'eau correspondant respectivement au potentiel osmotique et au potentiel de pression.

$$\psi = RT \ln a_w = \psi_\Phi + \psi'_P \quad (1)$$

avec $\psi'_P = RT \ln a'_P \quad (5)$

$$\psi_\Phi = RT \ln a_\Phi \quad (6)$$

d'où $a'_P = \exp(\psi'_P/RT) \quad (7)$

$$a_\Phi = \exp(\psi_\Phi/RT) \quad (8)$$

et $a_w = a_\Phi a'_P \quad (9)$

Différentes valeurs de a_Φ et a'_P sont portées dans le tableau I, pour des solutions de NaCl et pour la gamme de pressions utilisées.

Tableau I : Composante physique et composante osmotique de l'activité de l'eau, pour différentes valeurs de la pression d'extraction ou de la molalité en NaCl.

Physical component and osmotic component of water activity for various values of extraction pressure or NaCl molality.

P (bars) (1)	a_P (2)	I NaCl (3)	a_Φ (4)
1	0,999	0,5	0,894
5	0,996	1,0	0,967
10	0,993	1,5	0,950
16	0,988	2,0	0,932
20	0,986	2,5	0,913
30	0,979	3,0	0,893
40	0,971	3,5	0,873
50	0,965	4,0	0,851
70	0,951		
100	0,930	(3) et (4) : d'après ROBINSON et STOKES (1965) modifié	
150	0,897		

2. Minéraux et solutions utilisés

Nous utilisons les résultats obtenus par MIZELE (1984) et VALLES (1987) sur une poudre de silice amorphe et une poudre de calcite.

La calcite choisie est un carbonate de calcium RP de PROLABO dont le taux maximum d'impuretés est de 5 %. La surface mesurée par adsorption d'azote par un appareil de type Carlo Erba et calculée par la méthode B.E.T. est d'environ 1 m²/g.

La silice amorphe utilisée par MIZELE (1984) est un gel de silice hydratée, de composition SiO₂ 0,23 H₂O PROLABO ; la surface spécifique mesurée sur Carlo Erba est de 370 m²/g, ce qui confirme la finesse des grains.

Les solutions utilisées dans les deux cas sont l'eau pure et des solutions de NaCl de molalité 0,8 et 1,4 mol/kg eau pour la calcite, 0,642, 1,369 et 2,955 mol/kg eau pour la silice.

3. Protocole d'extraction

La poudre est mise en contact avec un excès d'eau ou de solution ; la pâte ainsi obtenue est quotidiennement homogénéisée. Le prélèvement et l'analyse régulière du surnageant permettent de contrôler l'évolution de la composition chimique vers la saturation vis-à-vis du minéral.

A ce stade, la pâte est versée dans une presse à membrane (Soil moisture Equipment Company). La pression requise est établie au moyen d'une bouteille d'air comprimé.

A chaque pression, on recueille l'ensemble des solutions qui s'écoulent jusqu'à l'arrêt complet. L'échantillon est pesé et analysé. La pression est incrémentée jusqu'au nouveau seuil choisi. Lorsque l'essai est terminé, c'est-à-dire lorsque la membrane cède, en général aux environs de 100 ou 150 bars, on recueille la pâte et son humidité finale est mesurée par dessiccation à l'étuve à 105°C.

II. RÉSULTATS ET INTERPRÉTATIONS

1. Résultats expérimentaux de MIZELE (1984) et VALLES (1987)

Les variations des teneurs en eau en fonction de la pression d'extraction pour la calcite et la silice amorphe ont été reportées sur les figures 2 et 3. Lorsque l'on considère les répétitions d'essais menés avec de la silice amorphe et de l'eau pure, on observe une forte variabilité des résultats (Figure 4). Les courbes de rétention de l'eau ont la même allure mais sont décalées entre elles. Ceci peut être attribué notamment à la variation de la granulométrie de la poudre suivant la prise, mais aussi à un arrangement variable des particules solides suivant l'intensité et la fréquence de l'homogénéisation de la pâte.

La présence de NaCl dans l'eau diminue la rétention de la solution par la poudre minérale dans le cas de la calcite comme dans celui de la silice amorphe.

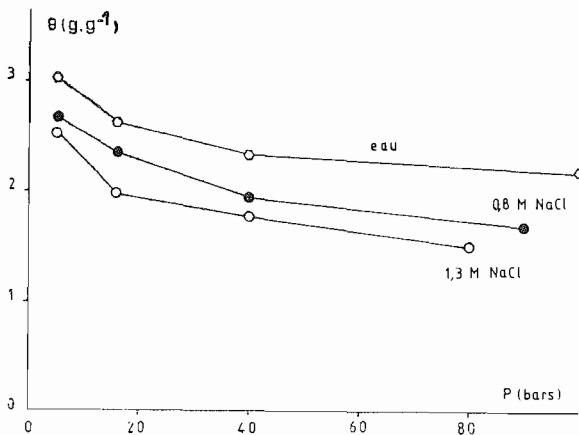


Figure 2 : Courbes de rétention de l'eau par la calcite pour les essais menés à l'eau pure, avec une solution NaCl 0,8 M et avec une solution NaCl 1,3 M (d'après VALLES, 1987).

Water retention by calcite for the runs with H_2O , 0.8 M NaCl or 1.3 M NaCl (from VALLES, 1987).

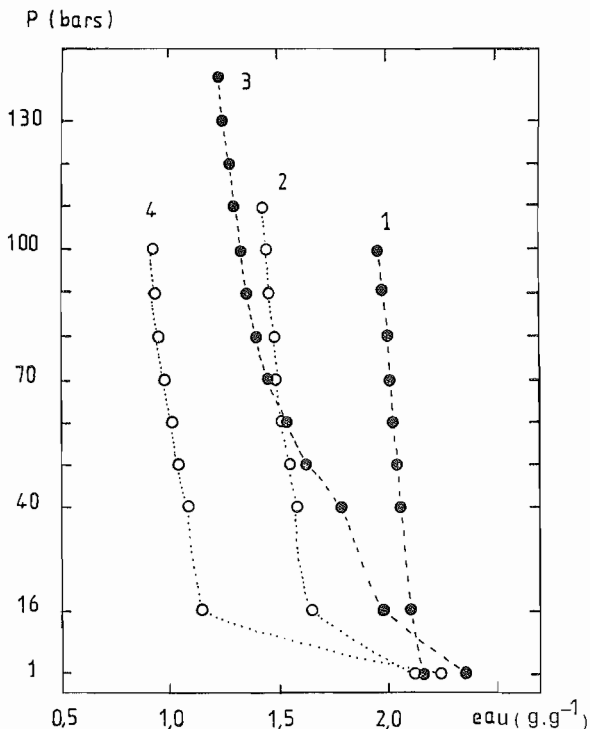


Figure 3 : Courbes de rétention de l'eau par la silice pour les essais menés à l'eau pure (courbe 1), avec NaCl 0,6 M (courbe 2), avec NaCl 1,4 M (courbe 3) et NaCl 3,0 M (courbe 4) (d'après MIZELE 1984).

Water retention by amorphous silica for the runs with water (curve 1), 0.6 M NaCl (curve 2), 1.4 M NaCl (curve 3) or 3.0 M NaCl (curve 4) (from MIZELE, 1984).

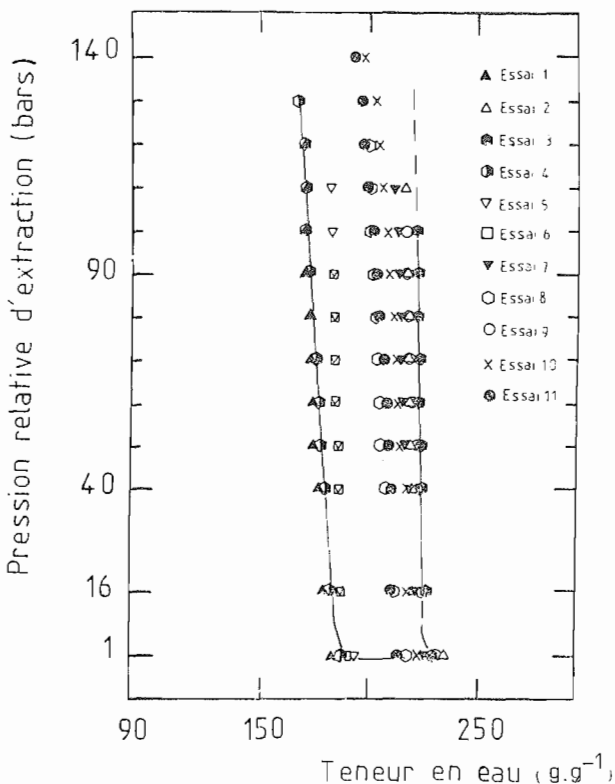


Figure 4 : Variabilité des courbes de rétention de l'eau pure par la silice amorphe (d'après MIZELE, 1984).

Variability of the curves of H₂O retention by amorphous silica (from MIZELE, 1984).

2. Relation humidité de la pâte/activité de l'eau

Pour l'ensemble des valeurs expérimentales, l'activité de l'eau a été calculée conformément aux relations (7), (8) et (9) et comparée à la teneur en eau de la pâte (Figures 5 et 6). On constate que, malgré une importante dispersion, les points représentatifs des différents essais se recoupent et s'organisent en un seul nuage. Ceci apparaît plus nettement pour la calcite que pour la silice amorphe du fait de l'importance du mode d'arrangement des particules de silice amorphe.

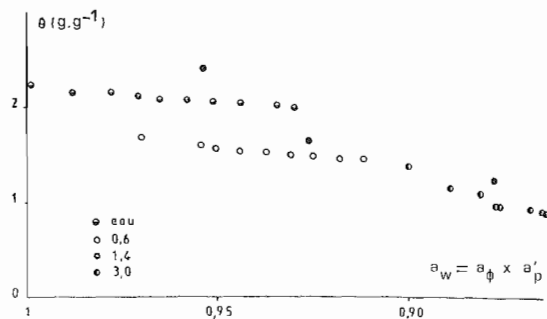


Figure 5 : Relation humidité de la pâte de silice amorphe, activité de l'eau calculée à partir de ses composantes osmotique et pression.

Relationship between the moisture of amorphous silica paste and the activity of water calculated from its osmotic and pressure components.

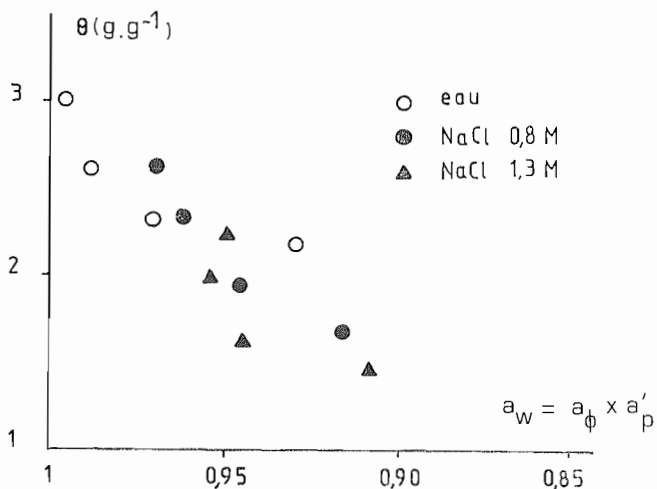


Figure 6 : Relation humidité de la pâte de calcite, activité de l'eau calculée à partir de ses composantes osmotique et pression.

Relationship between the moisture of calcite paste and the activity of water calculated from its osmotic and pressure components.

3. Interprétation

Pour les deux poudres minérales, et dans les limites de précision de l'expérience, toute variation de l'activité de l'eau, qu'elle soit d'origine physique ou chimique, ou toute combinaison de ces deux, a le même effet sur la rétention d'eau par la poudre, à condition que ces variations soient d'intensité constante. Les composantes physiques et chimiques de potentiels de l'eau peuvent s'ajouter.

Ce résultat montre l'intérêt du cycle de Hess tel qu'il a été utilisé par BOURRIÉ et PÉDRO (1979) pour définir les composantes du potentiel de l'eau.

Ceci permet en principe de calculer le potentiel osmotique d'une solution salée dans des petits pores. En effet, ce potentiel diffère du potentiel osmotique de la solution libre de même salure, ψ_{Φ} , de la quantité $V (\Delta P - \Delta P')$, c'est-à-dire du produit du volume molaire de l'eau par la différence de pression nécessaire pour obtenir la même teneur en eau de la pâte selon que l'on considère le mélange minéral/eau pure ou minéral/solution.

Les données disponibles pour la silice ou la calcite sont peu adaptées au calcul du potentiel osmotique des solutions dans les petits pores car le petit nombre de pressions d'extraction induit une imprécision sur les isothermes de désorption de l'eau.

Néanmoins, nous proposons à titre d'exemple d'utiliser ces valeurs. $\Delta \psi_{\Phi} = \psi'_{\Phi} - \psi_{\Phi}$ a été calculé en fonction du diamètre des pores, estimé par la loi de

Jurin, pour l'essai NaCl 1,4 M. L'écart important entre les différentes pressions d'extraction, et l'importante variation de teneur en eau lorsque la salure varie constituent une seconde source d'imprécision. Cependant, l'on constate que le potentiel osmotique des solutions salées liées, diffère notablement de celui de solutions libres de même salinité (Figure 7). Le potentiel croît dans la porosité fine ce qui traduit une difficulté d'hydrater les ions. La variation du potentiel osmotique est corrélée au potentiel ΔP (Tableau II). Le facteur de proportionnalité entre $\Delta \psi_{\Phi}$ et ΔP a la dimension d'un volume et ce dernier est statisti-

quement égal à 58,13 cm³, soit trois fois le volume molaire de l'eau (Figure 8). Or, les nombres d'hydratation des ions Na⁺ et Cl⁻ sont de 5 et 1 respectivement (BOCKRIS & REDDY, 1973), et pour cet essai la variation du potentiel osmotique peut s'écrire :

$$\Delta\psi_{\Phi} = \frac{n_{Na} + n_{Cl}}{2} \cdot V \cdot \Delta P'$$

avec n_{Na} = nombre d'hydratation du sodium
 n_{Cl} = nombre d'hydratation du chlorure

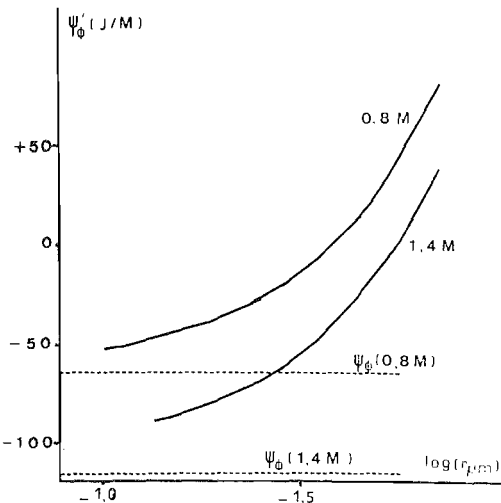


Figure 7 : Variations du potentiel osmotique des solutions de NaCl 0,8 et 1,4 M en fonction du rayon des pores de la poudre de calcite.

Variation of the osmotic potential of 0.8 M and 1.4 M NaCl solutions with the pore radius of calcite powder.

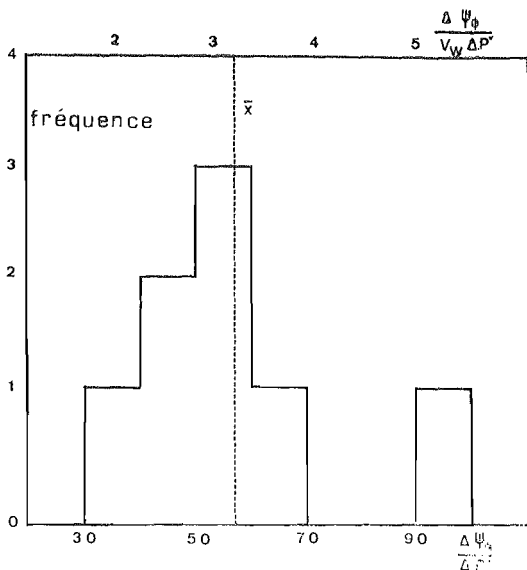


Figure 8 : Fréquence des valeurs obtenues pour le rapport $\Delta\psi_{\Phi} / \Delta P'$ exprimé en cm³ (échelle du bas) et en multiples du volume molaire de l'eau (échelle du haut).

Frequency of the values obtained for the ratio $\Delta\psi_{\Phi} / \Delta P'$ expressed in cm³ (lower scale) and in multiples of the molar volume of water (upper scale).

En l'état actuel de l'avancement du travail, il est difficile de déterminer si cette relation est fortuite ou générale.

Tableau II : Variations du potentiel osmotique et de la pression d'extraction des solutions de NaCl 1,4 M dans la porosité de la poudre de calcite.

Variations of the osmotic potential and of the extraction pressure of 1.4 M NaCl solutions within the porosity of the calcite powder.

$\Delta\psi_{\phi}$ (J/mole)	Δ'_p (bars)	$\Delta\psi_{\phi} / \Delta'_p$ (cm ³)
- 29,73	5,0	59,46
31,53	5,5	57,33
26,03	7	37,19
41,44	8,5	48,75
49,54	10,0	49,54
60,36	11,5	52,49
83,77	13,5	62,05
152,24	15,5	98,22
		$\bar{X} = 58,13$

CONCLUSION

Le cycle de Hess concernant l'eau dans le sol (BOURRIÉ et PEDRO, 1979) a été appliqué aux données expérimentales obtenues par MIZELE (1984) et VALLES (1987). Les résultats montrent la pertinence du calcul du potentiel de l'eau à partir de ses composantes physiques et chimiques.

Les interactions eau/espèces dissoutes et eau/surface solide provoquent toutes deux une diminution du potentiel de l'eau. Ces variations de potentiel sont additives et provoquent le même effet sur la rétention de l'eau par le solide lorsqu'elles sont d'intensités égales. De ce fait on peut prévoir les isothermes de désorption de solutions salées en dehors des conditions expérimentales.

On constate ainsi que la présence de sel en solution diminue la faculté d'adsorption de l'eau sur le minéral et, de façon symétrique, l'adsorption de l'eau par le solide diminue la possibilité de solvatation des sels.

Ce phénomène devra être pris en compte pour l'étude de la répartition des espèces aqueuses, neutres ou chargées, dans l'espace poral, ce qui fait l'objet d'un autre article (VALLES, VALLES & TARDY, 1990).

Reçu pour publication : Mars 1989.

Accepté pour publication : Janvier 1990

BIBLIOGRAPHIE

- A.I.S.S., 1974. — Commission 1 (Soil Physics). Soil Physics terminology. *Bulletin de l'A.I.S.S.*, 49, 26-36.
- BOCKRIS & REDDY, 1973. — *Modern electro-chemistry*. A plenum Rosetta edition. New York, 1432 p.
- BOURRIÉ G., 1983. — Potentiel osmotique et potentiel matriciel. *Bull. G.F.H.N.*, 14, 39-46.
- BOURRIÉ G. et PÉDRO G., 1979. — La notion de pF, sa signification physico-chimique et ses implications pédogénétiques. *Science du Sol*, 4, 313-322.
- BOURRIÉ G., TESSIER D. et PÉDRO G., 1983. — Considérations sur les phénomènes d'altération dans les systèmes à eau liée ($a_w < 1$). In Nahon D. et Noack Y. (Eds), *Pétrologie des Altérations et des Sols*. Coll. Int. CNRS, Paris, *Sci. Géol. Mém.*, Strasbourg, 71, 25-33.
- GUGGENHEIM E.A., 1985. — *Thermodynamics. An advanced treatment for chemists and Physicist*. North Holland Personal Library, 389 p.
- ILER R.K., 1979. — *The solubility of silica*. John Wiley and Sons, New York, 866 p.
- MIZELE J., 1984. — *Étude de la solubilité de la silice amorphe dans un milieu microporeux imprégné d'eau et de solution salée*. Thèse de 3^e Cycle, U.P.S. Toulouse, 98 p.
- RIMSTIDT J.D. & COLE I.D., 1983. — Geothermal mineralization. I - The mechanism of formation of the BEAWAWE, NEVADA silicones sinter deposit. *Am. J. Sci.* 283, 861-875.
- ROBINSON R.A. & STOKES, 1965. — *Electrolyte solutions*, Butterworth, Londres, 571 p.
- SPOSITO G., 1981. — *The thermodynamics of soil solutions*. Clarendon Press, Oxford, 223 p.
- VALLES A.M., 1987. — *Solubilité de la calcite, du gypse et de la silice amorphe dans un milieu poreux. Approche expérimentale et modélisation*. Thèse Doct. Ing., U.P.S. Toulouse, 174 p.
- VALLES V., VALLES A.-M. et TARDY Y., 1990. — Géochimie de milieux poreux. II. Modélisation thermodynamique de la répartition d'éléments dissous dans les pores d'une poudre minérale. *Science du Sol*, 2, 149-160.

r l'Etude c