

## Etude expérimentale de la dissolution de l'albite et de deux variétés de silice

Pierre MASSARD (1)  
Dominique GIREAUD (2)

### RÉSUMÉ

En premier lieu, cette note rappelle que la cinétique de la dissolution d'un minéral donné peut être exprimée par une loi phénoménologique basée sur le domaine linéaire de la Thermodynamique des Processus Irréversibles. Cette loi associe au minéral une constante cinétique spécifique  $k_0$ .

En second lieu, nous proposons une méthode simple pour déterminer expérimentalement  $k_0$ , avec l'appareil de dissolution en système ouvert que nous avons réalisé (Fig. 1). Cette méthode est appliquée entre 40°C et 85°C à une albite, une opale et un sable de quartz opalisé. Les données expérimentales et les résultats concernant ces minéraux sont rassemblés pour différentes conditions de température et de pH (tableaux I et II).

Enfin, les relations entre température et constantes cinétiques  $k_0$  (Fig. 2 et 3) permettent des comparaisons satisfaisantes avec les résultats obtenus par d'autres auteurs, à 25°C et 70°C, et pour des minéraux semblables (tableau III).

**MOTS-CLÉS** : cinétique - dissolution - albite - opale - quartz.

### EXPERIMENTAL STUDY OF THE DISSOLUTION OF ALBITE AND OF TWO SILICA POLYMORPHS

*Firstly, this work mentions that the kinetics of the dissolution of a given mineral can be expressed by a phenomenological law based on the linear field of the Thermodynamics of Irreversible Processes. This law associates the mineral with a specific kinetic constant  $k_0$ .*

*Secondly, we propose a simple method to determine  $k_0$  experimentally, using an open system dissolution apparatus that we have built (Fig. 1). This method is applied between 45°C and 85°C to an albite, an opal and an opalized quartz sand. The experimental data and results are collected for these minerals under different conditions of temperature and pH (tables I and II).*

*Lastly, the relationships between temperature and kinetic constants  $k_0$  (Fig. 2 and 3) can be satisfactorily compared with results of other authors, at 25°C and 70°C for like minerals (table III).*

**KEY-WORDS** : kinetics - dissolution - albite - opal - quartz.

(1) Laboratoire de Géochimie des roches sédimentaires, UA n° 723 du CNRS, Bât. 504, Université Paris-Sud, 91405 Orsay Cedex - France.

(2) Laboratoire Central des Ponts et Chaussées, 58, Bd Lefebvre, 75732 Paris Cedex 15 - France.

## INTRODUCTION

La dissolution des minéraux demeure un thème de recherche très actuel, en raison de ses applications en géochimie (altération des roches), en génie civil (réactions alcalis-granulats dans les bétons) et dans divers secteurs industriels (verres, stockage des déchets nucléaires, etc.).

Jusqu'à ces dernières années, la plupart des études théoriques et expérimentales axées sur ce thème pouvaient être classées en deux catégories :

- les études thermodynamiques, reposant sur les notions de bilan chimique des transferts de matière et de chemin réactionnel, dans lesquelles le temps est absent par nature;
- les études cinétiques, centrées sur les mécanismes réactionnels, dans lesquelles il n'apparaît aucun paramètre caractérisant l'irréversibilité thermodynamique des phénomènes.

Plus récemment, certains auteurs ont repris les notions de complexe activé et d'état stationnaire pour décrire et quantifier les mécanismes moléculaires des réactions qui se développent à l'interface minéral-solution (DIBBLE et TILLER, 1981 ; AAGAARD et HELGESON, 1982 ; HELGESON et MURPHY, 1983 ; HELGESON *et al.*, 1984 ; LASAGA, 1981, 1984). Ces études ont suscité de nouveaux travaux expérimentaux portant notamment sur les feldspaths (CHOU et WOLLAST, 1984, 1985 ; HOLDREN et SPEYER, 1985a, 1985b).

De notre côté, nous avons proposé une approche phénoménologique de la dissolution des minéraux, fondée sur la Thermodynamique des Processus Irréversibles (T.P.I.) limitée à son domaine linéaire (MASSARD, 1977). Cette approche se réfère aux travaux expérimentaux de LAGACHE (1965, 1976), PETROVIC (1976) et PETROVIC *et al.* (1976) pour la dissolution des minéraux, et aux études théoriques de PRIGOGINE (1947, 1968) et GLANSDORFF et PRIGOGINE (1971) pour la T.P.I. linéaire. Elle établit donc un lien phénoménologique entre l'affinité chimique de la dissolution et la cinétique résultante, mais ne fournit par nature aucune information sur les mécanismes moléculaires mis en jeu. Des travaux menés sur le calcaire oolithique du Dogger (DESPLAN, 1979 ; MASSARD et DESPLAN, 1980) et sur une albite (MASSARD, 1981) nous ont permis d'en tester la validité. Notre objectif est ici de présenter la méthode expérimentale que nous avons développée à partir des concepts théoriques précédents pour étudier en système ouvert la cinétique de dissolution des minéraux en poudre.

## I. RAPPELS THÉORIQUES

Les données, hypothèses et concepts sur lesquels s'appuie notre approche phénoménologique de la dissolution des minéraux (MASSARD, 1977, 1981) sont rappelés ci-après et en Annexe.

a) Chaque grain de minéral polycristallin statistiquement isotrope est assimilé à une petite sphère. Cette symétrie sphérique facilite en effet grandement les calculs, sans trop s'écarter de la réalité. Corrélativement, la densité des défauts de surface est supposée uniforme. La dissolution proprement dite est une réaction chimique hétérogène irréversible et non sélective, localisée à l'interface solide-liquide. En raison des phénomènes de tension superficielle, chaque grain de minéral est entouré d'un film liquide fortement lié, à travers lequel diffusent les espèces chimiques impliquées dans la dissolution. Ce film liquide est donc le siège du transfert de matière qui a lieu entre l'interface réactionnel et la solution extérieure, considérée comme chimiquement homogène. Chaque grain de minéral entouré de sa couche de transfert constitue ainsi un système élémentaire ouvert au contact de la solution extérieure homogène. Les équilibres mécanique et thermique sont supposés réalisés dans ce système élémentaire et dans la solution extérieure homogène (PRIGOGINE, 1947).

b) Toutes les réactions secondaires sont à chaque instant supposées à l'équilibre et sont traitées comme autant de contraintes imposées au système élémentaire (HELGE-SON, 1968). Les réactions secondaires comme les néoformations de phases minérales et/ou de gels silicatés entraînent l'incongruence apparente de la dissolution (HELGE-SON, 1971 ; DECARREAU, 1977 ; CRERAR *et al.*, 1988). Eu égard aux faibles quantités de solide dissous à court et moyen terme, ce qui justifie de supposer constante la surface du grain de minéral, les néoformations ne modifient pas de façon visible le comportement cinétique du grain durant cette phase de la dissolution (LAGACHE, 1965 ; TRICHET, 1970 ; PETROVIC, 1976).

c) Les seules transformations irréversibles prises en compte dans le système élémentaire sont ainsi :

- la réaction de dissolution localisée à l'interface minéral-couche de transfert, de nature scalaire ;

- les processus de diffusion au sein de la couche de transfert, de symétrie vectorielle.

D'après le principe de CURIE-PRIGOGINE, il ne peut y avoir de couplage direct entre ces deux types de phénomènes, car ils sont d'ordres tensoriels différents. La T.P.I. linéaire montre qu'un état stationnaire de non-équilibre minimisant le flux d'entropie créée s'établit alors spontanément dans le système élémentaire ouvert (PRIGOGINE, 1947, 1968 ; GLANSDORFF et PRIGOGINE, 1971), compte tenu des contraintes imposées. Ce minimum du flux d'entropie créée correspond ici à l'apparition d'un couplage stationnaire entre les deux types de phénomènes irréversibles précédemment cités (PRIGOGINE, 1947 ; MASSARD, 1977). Un résumé de ces concepts figure en Annexe.

d) Pour le système global constitué par un sable de grains tous identiques au contact d'une même solution homogène et satisfaisant les données et concepts résumés en a), b) et c), la cinétique de dissolution peut s'exprimer simplement en fonction des paramètres qui caractérisent le minéral et la solution suivant la relation (MASSARD, 1981) :

$$v = k_0 M_s R \ln (K/u) \quad (1)$$

dans laquelle :

- $v$  est la cinétique de la dissolution ;

- $k_0$  est la constante cinétique spécifique caractérisant le minéral vis-à-vis de sa dissolution globale, et fonction de la température seule ;

- $M$  et  $s$  sont respectivement la masse et la surface spécifique du sable minéral étudié ;

- $R$  est la constante des gaz parfaits ;

- $K$  est la constante de la loi d'action de masse associée au bilan réactionnel de la dissolution ;

- $u$  est le paramètre instantané d'affinité chimique quantifiant, pour ce bilan réactionnel, l'écart à l'équilibre dans l'état stationnaire réalisé :

$$0 \leq u \leq K$$

La constante spécifique  $k_0$  peut être déterminée expérimentalement et a les mêmes dimensions physiques pour tous les minéraux :

$$k_0 = \text{mol}^2 \cdot \text{K} \cdot \text{J}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{J}^{-1}$$

L'utilisation correcte de la relation (1) appelle trois remarques importantes.

1) La relation (1) impose que les équilibres mécanique et thermique soient réalisés en tout point du système global. Elle n'est donc pas applicable aux expériences effectuées avec des cellules réactionnelles à lit fluidisé (CHOU et WOLLAST, 1984, 1985) ou à agitation mécanique (HOLDREN et SPEYER, 1985b), car les conditions hydrodynamiques imposées dans ces études ne respectent pas celles de l'équilibre mécanique, suivant lesquelles le mouvement barycentrique de tout élément de volume du liquide doit être rectiligne, uniforme ou nul (PRIGOGINE, 1947 ; GLANSDORFF et PRIGOGINE, 1971). Si ce n'est pas le cas, le flux d'entropie créée comporte en effet un terme supplémentaire dû à l'énergie cinétique non conservative, ce qui modifie alors profondément les caractéristiques de l'état stationnaire défini en c).

2) L'approximation linéaire de la T.P.I. impose à l'affinité  $A_i$  de chaque processus irréversible "i" de vérifier l'inégalité (PRIGOGINE, 1947, 1968 ; GLANSDORFF et PRIGOGINE, 1971) :

$$A_i \ll RT$$

En revanche, l'affinité globale A de la dissolution à l'état stationnaire

$$A = RT \ln (K/u)$$

peut ne pas satisfaire à la condition précédente sans remettre en cause la validité de la relation (1), car elle est la résultante des affinités de tous les processus irréversibles considérés (PRIGOGINE, 1968 ; MASSARD, 1977).

3) Enfin, l'apparition d'un état stationnaire compatible avec les contraintes imposées est toujours précédée d'une période transitoire durant laquelle la relation (1) ne décrit pas l'évolution du système. Les tout premiers instants de la dissolution sont donc explicitement en dehors du domaine de validité de notre approche.

## II. LA MÉTHODE EXPÉRIMENTALE

L'approche phénoménologique résumée précédemment permet d'attribuer à chaque minéral une constante cinétique spécifique  $k_0$  associée au bilan réactionnel de sa dissolution en système ouvert et uniquement fonction de la température. La méthode expérimentale développée ici pour déterminer  $k_0$  à une température donnée consiste à réaliser dans un appareil à percolation continue (cf. III) deux états stationnaires successifs de dissolution correspondant chacun à un couple (u, v), toutes choses égales par ailleurs :

- masse M de sable de minéral,
- surface spécifique s de ce sable,
- pH de la solution altérante.

L'expression (1) est alors employée en introduisant la cinétique spécifique  $w = v/Ms$  associée à l'unité de surface du minéral soumis à la dissolution.

Ainsi, pour l'état stationnaire "1" :

$$w_1 = k_0 R \ln (K/u_1)$$

pour l'état stationnaire "2" :

$$w_2 = k_0 R \ln (K/u_2)$$

D'où par différence :

$$\Delta w = -k_0 R \Delta (\ln u)$$

Les variations de  $u$  et  $w$  sont obtenues par la seule modification du débit  $\Phi$  de la percolation. Il n'est donc pas nécessaire de connaître  $\ln K$  pour déterminer  $k_0$  à la température considérée.

### III. APPAREILLAGE

Les expériences de dissolution en système ouvert, à moyenne température et sous pression atmosphérique, sont fréquemment effectuées à l'aide d'extracteurs de type Soxhlet, car ils permettent de réaliser aisément des lessivages intenses sur de longues durées.

Malgré leur indéniable commodité d'emploi, ces appareils présentent, par construction, deux inconvénients majeurs :

- d'une part, le traitement hydrique du matériau étudié est non homogène dans l'espace et discontinu dans le temps ;
- d'autre part, la température dans le corps de l'extracteur dépend du débit moyen choisi et varie sensiblement au cours de chaque cycle (siphonnage).

Nous avons donc construit un appareil qui conserve le principe de fonctionnement en système ouvert des extracteurs de type Soxhlet, mais qui élimine les deux inconvénients évoqués précédemment. Pour ce faire, nous avons séparé l'ensemble production-condensation de vapeur du reste de l'appareil, c'est-à-dire le corps de l'extracteur, et remplacé ce dernier par une enceinte réactionnelle thermostatée et à percolation contrôlée. Le principal élément de cet appareil (Fig. 1) est un réacteur à lit fixe, à la base duquel la solution altérante est injectée par surpression hydrostatique. La solution altérante effectue ainsi dans le réacteur un seul passage ascendant à travers le sable de minéral disposé en lit mince, puis est évacuée par des orifices de trop-plein situés à la périphérie haute du réacteur. Ce montage à simple reflux assure un drainage homogène du solide, tout en respectant l'équilibre mécanique du liquide : l'écoulement est laminaire, uniforme et régulier, et sa vitesse linéaire n'est que de  $0,1 \text{ mm. sec}^{-1}$  pour le débit maximum, soit  $8,00 \text{ l.j}^{-1}$ . Le réacteur, entièrement réalisé en Téflon, est placé dans un corps d'extracteur simple équipé d'un manchon chauffant. L'ensemble constitue l'enceinte réactionnelle ER, qui est thermostatée à la température de l'expérience comprise entre l'ambiante et  $100^\circ\text{C}$ , et dont le débit  $\Phi$  est réglable entre  $0,140 \text{ l.j}^{-1}$  et  $8,00 \text{ l.j}^{-1}$  à  $\pm 2\%$ . Cette enceinte réactionnelle est donc par sa conception même un système isotherme ouvert à simple reflux. Enfin, l'atmosphère dans tout l'appareil est contrôlée par un balayage gazeux dont la nature varie suivant la plage de pH souhaitée :  $\text{CO}_2$ , air ou  $\text{NH}_3$ .

Le parcours des fluides dans l'appareil est le suivant (Fig. 1) :

- dans le ballon B, émission de vapeur ;
- dans le condenseur C, formation de la solution altérante au contact du gaz employé pour le balayage ;
- transfert de la solution altérante jusque dans l'ampoule surverse AS et réglage du débit  $\Phi$  de percolation à l'aide du robinet D ;
- en I, injection du gaz employé pour le balayage ;
- dans l'enceinte réactionnelle ER, dissolution du sable du minéral étudié ;
- retour du lessivat dans le ballon B et accumulation dans ce dernier des produits de la dissolution.

Le gaz introduit en I est évacué en E. Outre son rôle déjà mentionné de contrôle de l'atmosphère, le balayage gazeux contribue au transport de la vapeur d'eau sur le trajet BC.

Les prélèvements du lessivat pour analyse sont effectués :

- soit à l'aide du robinet P, lorsque les très faibles teneurs des espèces chimiques dans la solution sortant de l'enceinte réactionnelle ER imposent de travailler par accumulation, avec un étalon interne dans le ballon B ;
- soit à l'aide du robinet P', lorsque les teneurs des espèces chimiques dans la solution sortant de l'enceinte réactionnelle ER sont suffisamment élevées.

Le suivi de la silice ne peut se faire que par la seconde technique car, excepté le réacteur en Téflon, l'appareil est entièrement construit en verre Pyrex. Enfin, le robinet P'' permet d'effectuer si nécessaire les corrections de " blanc " de l'appareil sur les teneurs mesurées. En cours d'expérience, de l'eau distillée peut être introduite dans l'installation par le robinet P (remise à niveau).

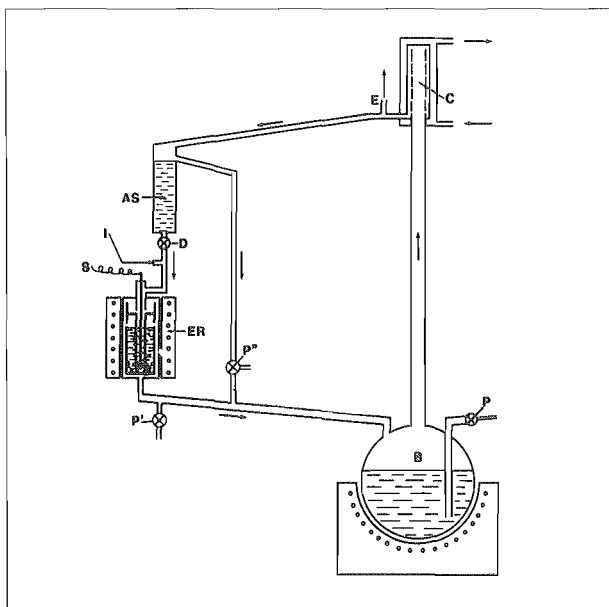


Figure 1 :

Schéma de l'appareil de dissolution en système ouvert.

*Diagram of the open system dissolution apparatus.*

## IV. EXPÉRIMENTATION

La méthode exposée précédemment est appliquée à l'étude d'une albite et de deux minéraux de la silice : une opale et un quartz opalisé en surface (sable de rivière).

### A) ÉTUDE DE L'ALBITE

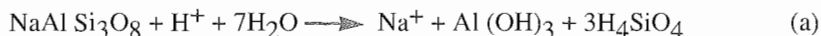
Le matériau employé provient du gisement italien de San Giustino (Trentin, Haut Adige), qui est exploité à des fins industrielles. Sa composition chimique, sa description minéralogique ainsi que les traitements préalables à son étude ont été détaillés précédemment (MASSARD, 1981). Une fois préparé, ce matériau est assimilé à un sable d'albite pure, de formule chimique  $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$  et de surface spécifique  $s$  évaluée par la méthode perméamétrique de Blaine :

$$s \approx 275 \text{ cm}^2 \cdot \text{g}^{-1}$$

## 1. Données et hypothèses

Les expériences sont effectuées successivement sous balayage d'air ( $P_{CO_2}$  atmosphérique), puis sous balayage de  $CO_2$  pur ( $P_{CO_2} \approx 1$  bar), et pour trois températures fixées :  $85^\circ C$ ,  $65^\circ C$  et  $45^\circ C$ . Pour chacune d'elles, nous obtenons ainsi une modification significative du pH de la solution altérante. Compte tenu des faibles teneurs mesurées durant ces expériences, nous avons effectué les analyses sur la solution d'accumulation du lessivat (étalon interne :  $K^+$ ). Pour la même raison, nous assimilons dans tout ce qui suit les activités aux concentrations. Par ailleurs, nous égalons la fugacité de  $CO_2$  à sa pression, ce qui se justifie pour les pressions et températures employées.

La mise en évidence du rôle des protons et l'identification des produits de la réaction (LAGACHE, 1965) nous ont conduits à représenter la dissolution de l'albite par le bilan réactionnel suivant :



Ce bilan satisfait à l'incongruence observée, car la mobilisation de l'aluminium demeure négligeable dans toutes les expériences effectuées avec notre appareil. Ces constatations sont corroborées par les études des surfaces des grains altérés faites au MEB et à la sonde EDS, qui toutes mettent en évidence une phase néoformée dispersée purement alumineuse et de structure non définie. Toutefois, nos premières expériences de dissolution de l'albite (MASSARD, 1981), effectuées à  $85^\circ C$  et sous balayage d'air avec un extracteur de Soxhlet, afin d'estimer les ordres de grandeurs des transferts réels de matière, montrent clairement une mobilisation notable de cette phase alumineuse néoformée, partiellement entraînée par effet de siphon à chaque cycle de l'extracteur. Ces expériences nous ont permis de comparer la valeur effective du rapport Si/Na caractérisant les transferts réels de matière à la valeur théorique associée au bilan réactionnel (a) et d'évaluer l'importance de l'adsorption par la phase alumineuse néoformée de la silice et du sodium mobilisés. La valeur effective du rapport Si/Na déduite de ces expériences est égale à 3,03. A1% près, ce qui est l'ordre de grandeur de la précision de nos analyses, cette valeur effective est donc égale à la valeur théorique associée au bilan réactionnel (a). Par ailleurs, le fait qu'une partie notable de la phase alumineuse néoformée soit entraînée par effet de siphon hors de la cartouche de l'extracteur (46% environ), alors que la valeur effective du rapport Si/Na est très sensiblement égale à la valeur théorique, laisse à penser que :

– soit l'adsorption est non sélective et intervient donc suivant la proportion de ces éléments dans la solution ;

– soit les quantités adsorbées demeurent minimales dans les conditions de température et de pH de nos expériences.

La seconde hypothèse est très vraisemblablement la plus probable, en raison des importantes différences qui existent entre les comportements respectifs de Si et Na en solution, et eu égard à la forte sélectivité des phénomènes d'adsorption. Ainsi, à la précision de nos analyses, la silice et le sodium en solution sont ici considérés comme totalement mobilisés dans le rapport théorique associé au bilan réactionnel (a).

Le sodium est dosé dans la solution d'accumulation du ballon par spectrophotométrie d'émission, en présence de potassium comme étalon interne. La teneur en sodium de la solution altérante dans le réacteur, notée  $[Na^+]$ , se déduit de sa vitesse d'accumulation  $v_{Na^+}$  dans le ballon par la relation (MASSARD, 1981) :

$$v_{Na^+} = [Na^+] \cdot \Phi \quad (3)$$

où  $\Phi$  est le débit correspondant. Puisque le sodium est totalement mobilisé et que son coefficient stoechiométrique dans le bilan réactionnel (a) est l'unité, nous pouvons écrire :

$$v = v_{\text{Na}^+}$$

d'où la cinétique spécifique :

$$w = v/Ms$$

Comme la silice ne peut pas être suivie de la même façon que le sodium (cf. III), et compte tenu de la discussion précédente, la teneur en silice monomère de la solution altérante dans le réacteur, notée  $[\text{H}_4\text{SiO}_4]$ , se déduit de celle du sodium suivant le rapport théorique associé au bilan réactionnel (a) :

$$[\text{H}_4\text{SiO}_4] = 3[\text{Na}^+] \quad (4)$$

Ces différents paramètres sont constants à l'état stationnaire.

Enfin, nous calculons le pH de la solution altérante pour chaque état stationnaire réalisé, en négligeant les ions  $\text{CO}_3^{2-}$  (ce qui est justifié dans le domaine de pH de nos expériences). La condition d'électroneutralité s'exprime alors par l'égalité définissant l'alcalinité de la solution :

$$\text{Alcalinité} = [\text{Na}^+] = [\text{HCO}_3^-] + [\text{OH}^-] - [\text{H}^+] \quad (5)$$

En tenant compte des relations de contraintes (dissolution et dissociation du  $\text{CO}_2$  ; produit ionique de l'eau), nous obtenons l'équation du second degré en  $[\text{H}^+]$  :

$$[\text{H}^+]^2 + [\text{H}^+] \cdot [\text{Na}^+] - (K_{\text{H}} P_{\text{CO}_2} + K_{\text{H}_2\text{O}}) = 0 \quad (6)$$

dont seule la racine positive a un sens. Les constantes  $K_{\text{H}}$  et  $K_{\text{H}_2\text{O}}$  sont estimées à la température considérée par interpolation graphique des valeurs tabulées (MASSARD, 1981).

## 2. Résultats

Pour chaque état stationnaire, nous déterminons les valeurs respectives des paramètres  $u$  et  $v$  de l'équation (1). Ainsi, l'expression de  $u$  s'écrit, pour le bilan réactionnel (a) :

$$u = [\text{Na}^+] [\text{H}_4\text{SiO}_4]^3 / [\text{H}^+]$$

soit encore, compte tenu de la relation (4) :

$$u = 27 [\text{Na}^+]^4 / [\text{H}^+] \quad (7)$$

Le report de l'expression (7) dans l'équation (2) fournit :

$$\Delta w = -k_0 R \Delta [\ln [\text{Na}^+]^4 / [\text{H}^+]]$$

relation dont nous tirons  $k_0$ , puisque tous les autres paramètres sont connus.

a) *Expériences sous balayage d'air* ( $P_{\text{CO}_2} \approx 10^{-3,5}$  bar)

Nous avons complété les résultats obtenus précédemment à 85°C avec l'extracteur de Soxhlet (MASSARD, 1981) par deux expériences conduites respectivement à 65°C et 45°C. Celles-ci ont été effectuées immédiatement à la suite l'une de l'autre, sans vider l'appareil. Signalons ici une dispersion notable des mesures pour l'expérience réalisée à 45°C.



b) *Expériences sous balayage de CO<sub>2</sub> (P<sub>CO<sub>2</sub></sub> ≈ 1 bar)*

Les pH plus acides que précédemment et l'emploi de masses d'échantillon plus importantes entraînent une nette diminution de la dispersion des mesures, particulièrement à 45°C. Précisons qu'ici encore nous avons effectué deux expériences immédiatement à la suite l'une de l'autre (à 85°C et 65°C) sans vider l'appareil.

Nous avons fait les calculs strictement de la même façon pour ces deux séries d'expériences. Les données et les résultats sont rassemblés dans le tableau I, où pH<sub>0</sub> désigne le pH de l'eau distillée pour les conditions de chaque expérience, obtenue en posant [Na<sup>+</sup>] = 0 dans l'équation (6). Ce tableau permet de constater que les valeurs de k<sub>0</sub> déterminées à une même température sont en excellent accord d'une série d'expériences à l'autre, bien que les conditions de pH, de débits et de masses d'échantillon soient différentes. Ces valeurs ne vérifient pas la loi d'Arrhénius, et ceci laisse à penser que le processus global n'est pas contrôlé sur tout le domaine de température étudié par une étape limitante unique. Cette situation, fréquente en cinétique hétérogène, conduit généralement à décomposer la courbe obtenue expérimentalement en une succession d'étapes limitantes, chacune d'elles suivant la loi d'Arrhénius sur un domaine restreint de température. Le petit intervalle de température considéré ici (40°C) invite plutôt à voir dans nos résultats une conséquence directe du couplage stationnaire établi entre la réaction chimique hétérogène et les processus de diffusion (cf. I-c). En effet, les coefficients phénoménologiques respectifs de ces processus irréversibles sont les termes principaux de l'expression de k<sub>0</sub> (MASSARD, 1977, 1981), et si nous pouvons admettre que le coefficient de la réaction chimique hétérogène suit probablement la loi d'Arrhénius, il n'en va pas de même pour les coefficients des processus de diffusion qui sont généralement soumis à des lois plus complexes (voir par exemple CHARTIER *et al.*, 1975). Dès lors, le phénomène global observé, qui intègre les processus de diffusion, peut ne pas vérifier la loi d'Arrhénius tout en respectant sa validité pour la réaction chimique hétérogène. Sans plus développer d'hypothèses spéculatives, indiquons seulement que les valeurs de k<sub>0</sub> obtenues suivent la loi empirique déjà mentionnée lors de notre précédente étude de ce minéral à partir des expériences de LAGACHE (MASSARD, 1981). En effet, comme le montre la figure 2, la fonction

$$\ln k_0 = f [(T/100)^2]$$

est linéaire sur le domaine de température étudié.

**B) ETUDE DES MINÉRAUX DE LA SILICE**

Nous avons successivement étudié deux minéraux purement siliceux, à savoir :

– une opale cryptocristalline qui provient du Massif Central et comportant plus de 95% de silice exprimée sous forme de tridymite basse température, de β cristobalite et de quartz ;

– un sable naturel de quartz d'origine fluviatile (Gabon) qui comporte plus de 97% de silice correspondant à une composition minéralogique quasi-uniquement quartzeuse.

Après broyage, pour l'opale, ces sables sont tamisés de manière à isoler une fraction granulométrique comprise entre 0,314 mm et 0,400 mm, puis ils sont dépoussiérés dans une cuve à ultrasons et enfin séchés à l'étuve.

L'examen au MEB du sable naturel de quartz met en évidence, sur la presque totalité des grains, une surface irrégulière portant de nombreuses traces de dissolution, ainsi que, sur certains d'entre eux, une pellicule très diffuse de silice hydratée voisine de l'opale. La surface spécifique *s* est évaluée par la méthode perméométrique de Blaine. La valeur commune adoptée pour les deux sables est :

$$s \approx 300 \text{ cm}^2 \cdot \text{g}^{-1}$$

Tableau I - Données et résultats des expériences concernant l'albite.  
*Data and results of experiments for albite.*

	Balayage AIR			Balayage CO <sub>2</sub>		
	85	65	45	85	65	45
T(°C)	85	65	45	85	65	45
pH <sub>0</sub>	5,65	5,60	5,55	4,07	4,02	3,97
M <sub>1</sub>	20	20	20	40	40	40
Φ <sub>1</sub> (l/j)	2,00	1,94	1,51	4,32	2,45	7,56
v <sub>1</sub> (mole/j)	6,60.10 <sup>-6</sup>	4,17.10 <sup>-6</sup>	1,95.10 <sup>-6</sup>	22,60.10 <sup>-6</sup>	11,15.10 <sup>-6</sup>	10,14.10 <sup>-6</sup>
w <sub>1</sub> (mole/cm <sup>2</sup> .j)	12,00.10 <sup>-10</sup>	7,58.10 <sup>-10</sup>	3,55.10 <sup>-10</sup>	20,55.10 <sup>-10</sup>	10,14.10 <sup>-10</sup>	9,22.10 <sup>-10</sup>
lNa <sup>+</sup> l <sub>1</sub> (mole/l)	3,30.10 <sup>-6</sup>	2,14.10 <sup>-6</sup>	1,29.10 <sup>-6</sup>	5,23.10 <sup>-6</sup>	4,55.10 <sup>-6</sup>	1,34.10 <sup>-6</sup>
lH <sup>+</sup> l <sub>1</sub> (mole/l)	1,13.10 <sup>-6</sup>	1,66.10 <sup>-6</sup>	2,25.10 <sup>-6</sup>	82,54.10 <sup>-6</sup>	93,25.10 <sup>-6</sup>	106,48.10 <sup>-6</sup>
M <sub>2</sub> (g)	30	20	20	40	40	40
Φ <sub>2</sub> (l/j)	5,00	3,89	3,31	7,20	5,40	3,67
v <sub>2</sub> (mole/j)	13,00.10 <sup>-6</sup>	5,91.10 <sup>-6</sup>	3,05.10 <sup>-6</sup>	27,50.10 <sup>-6</sup>	15,65.10 <sup>-6</sup>	7,50.10 <sup>-6</sup>
w <sub>2</sub> (mole/cm <sup>2</sup> .j)	15,76.10 <sup>-10</sup>	10,75.10 <sup>-10</sup>	5,55.10 <sup>-10</sup>	25,00.10 <sup>-10</sup>	14,23.10 <sup>-10</sup>	6,82.10 <sup>-10</sup>
lNa <sup>+</sup> l <sub>2</sub> (mole/l)	2,60.10 <sup>-6</sup>	1,52.10 <sup>-6</sup>	0,92.10 <sup>-6</sup>	3,82.10 <sup>-6</sup>	2,90.10 <sup>-6</sup>	2,04.10 <sup>-6</sup>
lH <sup>+</sup> l <sub>2</sub> (mole/l)	1,29.10 <sup>-6</sup>	1,86.10 <sup>-6</sup>	2,39.10 <sup>-6</sup>	83,23.10 <sup>-6</sup>	94,06.10 <sup>-6</sup>	106,14.10 <sup>-6</sup>
k <sub>0</sub> (mole <sup>2</sup> .K/J.cm <sup>2</sup> .j)	0,42.10 <sup>-10</sup>	0,26.10 <sup>-10</sup>	0,17.10 <sup>-10</sup>	0,42.10 <sup>-10</sup>	0,27.10 <sup>-10</sup>	0,17.10 <sup>-10</sup>

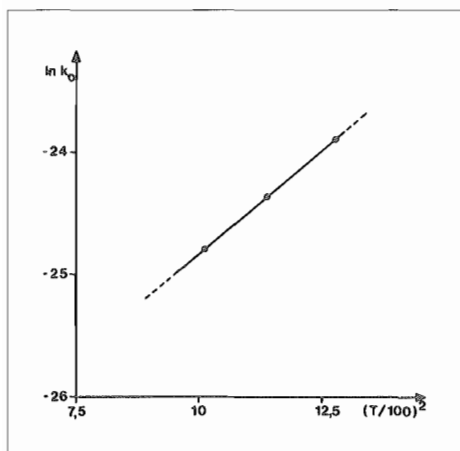


Figure 2 :  
 Variation de  $\ln k_0$  en fonction de  $(T/100)^2$   
 pour l'albite.  
*Variation of  $\ln k_0$  versus  $(T/100)^2$  for albite.*

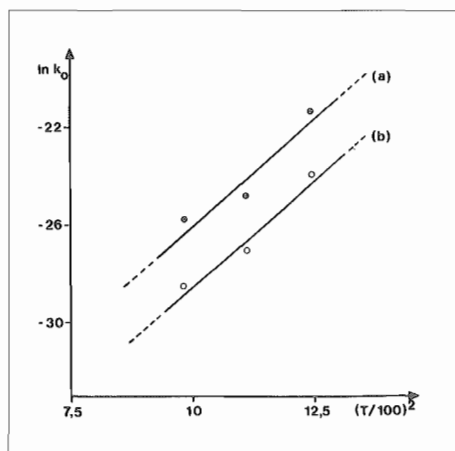


Figure 3 :  
 Variation de  $\ln k_0$  en fonction de  $(T/100)^2$   
 pour l'opale (a) et pour le sable de quartz  
 opalisé (b)  
*Variation of  $\ln k_0$  versus  $(T/100)^2$  for opal (a)  
 and for opalized quartz sand (b).*

## 1. Données et hypothèses

Les expériences sont effectuées sous balayage d'air ( $P_{\text{CO}_2}$  atmosphérique) et pour trois températures fixées : 80°C, 60°C et 40°C. Les masses d'échantillons sont importantes et les débits faibles, conditions indispensables pour obtenir dans la solution altérante sortant du réacteur des teneurs en silice directement mesurables par spectrométrie à source plasma, puisque la méthode par accumulation est inutilisable. Ici encore, nous assimilons les activités aux concentrations et la fugacité de  $\text{CO}_2$  à sa pression.

Le bilan réactionnel suivant représente classiquement la dissolution des minéraux purement siliceux :  $\text{SiO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_4\text{SiO}_4$  (b)

sol.      liq.

Mais, dans la solution altérante, c'est la silice totale  $[\text{SiO}_2]_{\text{aq}}$  qui est expérimentalement mesurée, incluant les formes ionisées de l'acide orthosilicique  $\text{H}_4\text{SiO}_4$ . Or, la première acidité de  $\text{H}_4\text{SiO}_4$  est très faible ( $\text{p}K_1 \approx 9,8$  à 25°C), et dans ces conditions le pH de la solution altérante est contrôlé par le balayage gazeux. Nous négligeons donc les formes ionisées de  $\text{H}_4\text{SiO}_4$  et posons

$$[\text{H}_4\text{SiO}_4] = [\text{SiO}_2]_{\text{aq}}$$

Corrélativement, nous identifions le pH de la solution altérante à celui de l'eau distillée pour les conditions de chaque expérience. Sa valeur  $\text{pH}_0$  est donc indépendante du débit et tirée comme en A de l'équation (6).

## 2. Résultats

Compte tenu de la stoechiométrie du bilan réactionnel (b), nous déterminons pour chaque état stationnaire les valeurs respectives des paramètres  $u$  et  $v$  de l'équation (1).

L'expression de  $u$  est alors simplement donnée par :  $u = [\text{SiO}_2]_{\text{aq}}$

et celle de  $v$  s'en déduit immédiatement :  $v = [\text{SiO}_2]_{\text{aq}} \cdot \Phi$

d'où la cinétique spécifique correspondante :  $w = v / M_s$

Par substitution dans l'équation (2), nous obtenons ainsi :

$$\Delta w = -k_0 R \Delta [\ln [\text{SiO}_2]_{\text{aq}}]$$

relation dans laquelle tous les paramètres autres que  $k_0$  sont connus.

### a) Etude de l'opale

Les trois expériences faites sur l'opale n'appellent aucun commentaire particulier. Elles ont été réalisées indépendamment les unes des autres, en opérant strictement de la même façon pour chacune d'elles à 80°C, 60°C et 40°C.

### b) Etude du sable de quartz opalisé

Pour ce matériau, la détermination à 40°C n'a pas été effectuée par différence, à cause d'une importante dispersion des teneurs mesurées, à la limite de détection de la technique analytique. Nous avons donc estimé  $k_0$  à cette température à partir de la relation (1), en procédant de la façon suivante :

- détermination du couple ( $u$ ,  $v$ ) pour le plus faible débit réalisable avec notre appareillage ;

- estimation de  $\ln K$  à 40°C par la loi de Van't Hoff appliquée aux valeurs tirées des expériences effectuées à 80°C et 60°C, en supposant que l'enthalpie standard est constante sur cet intervalle de température.

Les données et les résultats de ces deux séries d'expériences sont rassemblés dans le tableau II. Les valeurs de  $k_0$  obtenues pour chacun de ces minéraux ne vérifient pas la loi d'Arrhénius. Pour les mêmes raisons que celles exposées en A, et avec les mêmes réserves, nous avons donc reporté les valeurs de  $k_0$  correspondant à chaque minéral suivant la loi empirique observée pour l'albite. Compte tenu de la précision de la méthode (cf. V), l'estimation de  $k_0$  à 40°C pour le quartz opalisé conserve la proportionnalité observée à 80°C et 60°C entre les résultats de ces deux séries d'expériences. La figure 3 montre ainsi que, pour chaque minéral, la fonction

$$\ln k_0 = f [(T/100)^2]$$

est approximativement linéaire sur le domaine de température étudié.

Tableau II : Données et résultats des expériences concernant l'opale et le sable de quartz opalisé.

*Data and results of experiments for opal and for opalized quartz sand.*

	OPALE			QUARTZ OPALISÉ		
T(°C)	80	60	40	80	60	40
pH <sub>0</sub>	5,64	5,59	5,54	5,64	5,59	5,54
M <sub>1</sub> (g)	60	60	60	60	60	60
Φ <sub>1</sub> (l/j)	0,288	0,216	0,144	0,216	0,288	0,144
w <sub>1</sub> (mole/cm <sup>2</sup> .j)	6,18.10 <sup>-9</sup>	1,69.10 <sup>-9</sup>	3,11.10 <sup>-10</sup>	2,25.10 <sup>-10</sup>	8,68.10 <sup>-11</sup>	3,61.10 <sup>-11</sup>
[SiO <sub>2</sub> ] <sub>aq1</sub> (mole/l)	3,86.10 <sup>-4</sup>	1,41.10 <sup>-4</sup>	3,88.10 <sup>-5</sup>	1,87.10 <sup>-5</sup>	5,43.10 <sup>-6</sup>	4,51.10 <sup>-6</sup>
M <sub>2</sub> (g)	60	60	60	60	60	60
Φ <sub>2</sub> (l/j)	0,792	0,792	0,504	0,432	0,576	lnK80 - 10,2
w <sub>2</sub> (mole/cm <sup>2</sup> .j)	9,01.10 <sup>-9</sup>	1,86.10 <sup>-9</sup>	3,71.10 <sup>-10</sup>	3,28.10 <sup>-10</sup>	9,58.10 <sup>-11</sup>	lnK60 - 6,4
[SiO <sub>2</sub> ] <sub>aq2</sub> (mole/l)	2,05.10 <sup>-4</sup>	0,42.10 <sup>-4</sup>	1,33.10 <sup>-5</sup>	1,37.10 <sup>-5</sup>	2,99.10 <sup>-6</sup>	lnK40 - 2,0
k <sub>0</sub> (mole <sup>2</sup> .K/J.cm <sup>2</sup> .j)	0,54.10 <sup>-9</sup>	0,17.10 <sup>-10</sup>	0,67.10 <sup>-11</sup>	0,39.10 <sup>-10</sup>	0,18.10 <sup>-11</sup>	0,42.10 <sup>-12</sup>

## V. DISCUSSION

La comparaison des valeurs de  $k_0$  déterminées pour l'albite à différentes températures, sous balayage d'air puis de CO<sub>2</sub>, montre que la fiabilité de la méthode est assez satisfaisante. Toutefois, il est intéressant d'estimer l'incertitude obtenue pour chaque détermination de  $k_0$  car, excepté l'évaluation à ± 10% des surfaces spécifiques, la précision des analyses chimiques est en moyenne de ± 2%, et les débits sont définis à ± 2%. Le calcul d'incertitude correspondant est développé à partir de la relation (1) et figure en Annexe. Il montre que, même pour un cas simple et favorable comme celui de la dissolution de l'opale à 80°C sous balayage d'air, la précision reste médiocre :  $\delta k_0/k_0 \approx 40\%$ . Pour le cas plus complexe de la dissolution de l'albite à 85°C sous balayage de CO<sub>2</sub>, le même calcul fournit :  $\delta k_0/k_0 \approx 65\%$ . Ceci résulte essentiellement du fait que, dans les limites des contraintes propres à chaque expérience, les différentes valeurs de  $u$  et  $v$  obtenues sont toujours du même ordre de grandeur (tableaux I et II). Dans ces conditions, les incertitudes absolues calculées  $\delta k_0$  n'ont pas grande signification, car elles sont très généralement supérieures à la dispersion expérimentale observée. Néanmoins, les termes qui déterminent principalement les ordres de grandeur des valeurs de  $k_0$  (à R près) sont les cinétiques spécifiques  $w$ . De fait, pour chaque minéral

étudié, toutes les valeurs de  $w$  obtenues sont cohérentes, compte tenu des variations des conditions expérimentales (débit, température, pH). Ceci atteste de la fiabilité de la méthode et valide en conséquence les ordres de grandeur des valeurs de  $k_0$  ainsi déterminées.

Par ailleurs, nous pouvons confronter nos résultats à ceux obtenus par KNAUSS et WOLERY qui ont étudié à 25°C et 70°C la cinétique de dissolution d'une albite (1986a) et d'un quartz (1986b). Ces auteurs ont en effet employé une méthode expérimentale comparable à la nôtre du point de vue hydrodynamique (percolation laminaire, uniforme et continue), mais avec des contraintes différentes (solutions tamponnées), et ils ont interprété leurs mesures dans le cadre des théories moléculaires récentes que nous avons évoquées en introduction. Toutefois, ces auteurs n'ont pas estimé la précision de leur méthode, ce qui limite les comparaisons possibles aux seuls ordres de grandeur des valeurs de  $k_0$ .

Dans le cas de l'albite, nous évaluons à partir de nos résultats expérimentaux les valeurs de  $k_0$  à 25°C et 70°C, grâce au diagramme de la figure 2. KNAUSS et WOLERY (1986a) ont identifié par l'étude des régimes cinétiques trois domaines distincts de pH, et celui défini compatible avec nos expériences est compris entre  $\text{pH} \approx 3$  et  $\text{pH} \approx 8$ . Nous exprimons alors leurs résultats pour ce domaine de pH avec nos unités, en tenant compte de la correction liée aux surfaces spécifiques. En effet, les mesures BET-Argon effectuées par ces auteurs sont 3,5 à 4 fois supérieures à celles obtenues par l'estimation géométrique (KNAUSS et WOLERY, 1986a) ou la perméamétrie de Blaine. Les constantes cinétiques ainsi exprimées en  $\text{mol}^2 \cdot \text{K} \cdot \text{J}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{j}^{-1}$  à 25°C et 70°C sont comparativement rassemblées dans le tableau III. Compte tenu des conditions expérimentales analogues, mais différentes par les origines des albites étudiées (état de surface, paramètre d'ordre, cristallinité), par l'éventuelle influence des contraintes (rôle des tampons), par les techniques de mesure des surfaces spécifiques et enfin eu égard aux approches théoriques fondamentalement distinctes, l'accord obtenu est correct car les ordres de grandeur sont équivalents.

Tableau III : Résultats comparatifs concernant l'albite et le quartz, obtenus par KNAUSS et WOLERY (1986a, 1986b) et par nous-mêmes (cette étude).

*Comparative results of experiments for albite and quartz obtained by KNAUSS and WOLERY (1986a, 1986b) and by ourselves (this work).*

	ALBITE		QUARTZ	
	25°C	70°C	25°C	70°C
KNAUSS et WOLERY	$1,7 \cdot 10^{-12}$	$3,3 \cdot 10^{-11}$	$16,5 \cdot 10^{-14}$	$21 \cdot 10^{-12}$
Cette étude	$11,4 \cdot 10^{-12}$	$2,9 \cdot 10^{-11}$	$6,3 \cdot 10^{-14}$	$7,6 \cdot 10^{-12}$
$k_0$ exprimée en $\text{mol}^2 \cdot \text{K} / \text{J} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{j}$				

Poursuivant notre démarche précédente, nous comparons, grâce au diagramme de la figure 3, nos résultats pour le quartz opalisé à ceux de KNAUSS et WOLERY (1986b), également relatifs à un quartz. Nous procédons alors strictement comme pour l'albite et nous exprimons tous les résultats à 25°C et 70°C dans les mêmes unités, le domaine de pH défini compatible avec nos expériences étant ici compris entre  $\text{pH} \approx 1$  et  $\text{pH} \approx 6$ . Ainsi exprimées en  $\text{mol}^2 \cdot \text{K} \cdot \text{J}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{j}^{-1}$  à 25°C et 70°C, les constantes cinétiques

sont rassemblées dans le tableau III. Compte tenu des conditions expérimentales ici encore analogues, mais différentes par les origines des quartz étudiés (état de surface, cristallinité), par l'influence possible des contraintes (rôle des tampons), par les techniques de mesure des surfaces spécifiques et enfin eu égard aux approches théoriques fondamentalement distinctes, l'accord obtenu est satisfaisant, car les ordres de grandeur sont les mêmes. Précisons toutefois que la valeur proposée par KNAUSS et WOLERY à 25°C ne correspond pas à des mesures effectuées par ces auteurs, mais est déduite de considérations théoriques s'appuyant sur différents travaux expérimentaux.

## VI. CONCLUSIONS

L'objectif de cette note était de présenter la méthode expérimentale que nous avons mise au point pour déterminer la constante cinétique  $k_0$  caractérisant un minéral soumis à la dissolution. Cette méthode possède en effet deux atouts majeurs :

- elle ne fait intervenir que des états stationnaires vrais, auxquels les relations théoriques s'appliquent très directement ;
- elle est fiable car, en dépit de sa précision relativement médiocre, la reproductibilité des ordres de grandeur ainsi déterminés est satisfaisante.

Nous avons ainsi étudié à différentes températures la cinétique de dissolution d'une albite, d'une opale et d'un quartz légèrement opalisé en surface. Les constantes cinétiques  $k_0$  obtenues pour chaque minéral ne vérifient pas la loi d'Arrhénius. Cependant, ceci n'exclut pas la validité de cette loi pour la réaction chimique hétérogène proprement dite, car la constante  $k_0$  caractérise la cinétique globale de la dissolution, donc inclut les processus de diffusion. Nous avons pu confronter nos résultats pour l'albite et le quartz avec ceux déterminés, dans des conditions analogues de température et de pH, par une méthode comparable à la nôtre (équilibre hydrodynamique respecté dans le réacteur). Pour chaque espèce de minéral, les valeurs de  $k_0$  obtenues par ces deux méthodes doivent être comparées en tenant compte des différences qui existent entre des minéraux semblables mais non identiques (état de surface, densité des dislocations, cristallinité, paramètre d'ordre pour les albites, etc.) et des influences des contraintes sur les cinétiques (rôle des tampons), qui sont des phénomènes encore assez peu étudiés. Dans la limite de ces remarques, si nous considérons de plus que les techniques de mesure des surfaces spécifiques sont très différentes et que les approches théoriques sont fondamentalement distinctes, les ordres de grandeur des valeurs de  $k_0$  ainsi déterminés par ces deux méthodes sont tout à fait cohérents.

**REMERCIEMENTS.** – Cette étude est le développement expérimental de nos travaux antérieurs, que MM. Jacques CHANU et Georges PEDRO ont encouragés et soutenus dès leur origine. Au Laboratoire Central des Ponts et Chaussées, M. André LEROUX nous a apporté son concours pour le choix et les études préliminaires des minéraux de la silice. MM. Guilhem BOURRIÉ et Bertrand FRITZ nous ont fait bénéficier de leurs remarques et critiques pour la mise au point définitive de cet article. Que tous trouvent ici l'expression de notre gratitude. Enfin, le support financier de ce travail a été assuré par le CNRS, dans le cadre des ATP Géothermie 82 (n° 249/371) et Géothermie 84 (n° 3102) gérées par le PIRSEM.

Reçu pour publication : Mai 1989  
 Accepté pour publication : Juin 1990

## BIBLIOGRAPHIE

- AAGAARD P. and HELGESON H.C., 1982. – Thermodynamic and kinetic constraints on reaction rates among minerals and aqueous solutions. I. Theoretical considerations. *American Journal of Science*, **282**, 237-285.
- CHARTIER P., GROSS M. et SPIEGLER K.S., 1975. – *Applications de la thermodynamique du non-équilibre*. Hermann Editeur, Paris, 191 p.
- CHOU L. and WOLLAST R., 1984. – Study of the weathering of albite at room temperature and pressure with a fluidized bed reactor. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **48**, 2205-2217.
- CHOU L. and WOLLAST R., 1985. – Steady-state kinetics and dissolution mechanisms of albite. *American Journal of Science*, **285**, 963-993.
- CRERAR D., HELLMANN R. and DOVE P., 1988. – Dissolution kinetics of albite and quartz in hydrothermal solutions. *Chemical Geology*, **70**, 1/2, 77.
- DECARREAU A., 1977. – Etudes expérimentales d'altération en système ouvert de matériaux géologiques naturels. Approche expérimentale des mécanismes d'altération. Comportement géochimique des éléments majeurs et en traces. *Bulletin de la Société Française de Minéralogie - Cristallographie*, **100**, 289-301.
- DESPLAN A., 1979. – *Les réactions géochimiques lors de l'exploitation d'un doublet géothermique. Simulation théorique et expérimentale*. Thèse de Doctorat de 3<sup>e</sup> cycle, Université Paris XI, Centre d'Orsay.
- DIBBLE W.E. Jr and TILLER W.A., 1981. – Non-equilibrium water-rock interaction. I. Model for interface controlled reactions. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **45**, 79-92.
- GLANSDORFF P. et PRIGOGINE I., 1971. – *Structure, stabilité et fluctuations*. Masson et Cie Editeurs, Paris, 288 p.
- HELGESON H.C., 1968. – Evaluation of irreversible reactions in geochemical processes involving minerals and aqueous solutions. I. Thermodynamic relations. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **32**, 853-877.
- HELGESON H.C., 1971. – Kinetics of mass transfer among silicates and aqueous solutions. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **35**, 421-469.
- HELGESON H.C. and MURPHY W.M., 1983. – Calculation of mass transfer among minerals and aqueous solutions as a function of time and surface area in geochemical processes. I. Computational approach. *Mathematical Geology*, **15**, 1, 109-130.
- HELGESON H.C., MURPHY W.M. and AAGAARD P., 1984. – Thermodynamic and kinetic constraints on reaction rates among minerals and aqueous solutions. II. Rates constants, effective surface area and the hydrolysis of feldspars. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **48**, 2405-2432.
- HOLDREN G.R. Jr and SPEYER P.M., 1985a. – Reaction rate-surface area relationships during the early stages of weathering. I. Initial observations. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **49**, 675-681.
- HOLDREN G.R. Jr and SPEYER P.M., 1985b. – pH dependent changes in the rates and stoichiometry of dissolution of an alkali feldspar at room temperature. *American Journal of Science*, **285**, 994-1026.
- KNAUSS K.G. and WOLERY T.J., 1986a. – Dependence of albite dissolution : kinetics on pH and time at 25°C and 70°C. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **50**, 2481-2497.
- KNAUSS K.G. and WOLERY T.J., 1986b. – The dissolution kinetics of quartz as a function of pH and time at 70°C. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **52**, 43-53.
- LAGACHE M., 1965. – Contribution à l'étude de l'altération des feldspaths dans l'eau entre 100°C et 200°C sous diverses pressions de CO<sub>2</sub> et application à la synthèse des minéraux argileux. *Bulletin de la Société Française de Minéralogie-Cristallographie*, **88**, 223-253.
- LAGACHE M., 1976. – New data on the kinetics of the dissolution of alkali feldspars at 200°C in CO<sub>2</sub> charged water. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **40**, 157-161.

- LASAGA A.C., 1981. – Transition state theory in kinetics of geochemical processes. Lasaga A.C and Kirkpatrick R.J. Editors, Mineralogical Society of America, *Reviews in Mineralogy*, **8**, 135-169, Washington.
- LASAGA A.C., 1984. – Chemical kinetics of water-rock interactions. *Journal of Geophysical Research*, **89-B6**, 4009-4025.
- MASSARD P., 1977. – Approche thermodynamique des phénomènes de dissolution. Aspects cinétiques en système ouvert. *Bulletin de la Société Française de Minéralogie-Cristallographie*, **100**, 177-184.
- MASSARD P., 1981. – Approche thermodynamique des phénomènes de dissolution. Aspects cinétiques en système fermé et comparaison système ouvert - système fermé dans le cas de l'albite. *Bulletin de Minéralogie*, **104**, 23-35.
- MASSARD P. et DESPLAN A., 1980. – La cinétique de dissolution à 20°C du calcaire oolithique du Dogger. *Bulletin de Minéralogie*, **103**, 317-323.
- PETROVIC R., 1976. – Rate control in feldspars dissolution. II. The prospective effect of precipitates. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **40**, 1509-1522.
- PÉTRÓVIC R., BERNER R.A. and GOLDHABER M.B., 1976. – Rate control in dissolution of alkali feldspars. I. Study of residual feldspar grains by X-ray photoelectron spectroscopy. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **40**, 537-548.
- PRIGOGINE I., 1947. – *Etude thermodynamique des phénomènes irréversibles*. Thèse d'Agrégation de l'Enseignement Supérieur de l'Université libre de Bruxelles, Dunod-Desoer Editeurs, Paris-Liège, 143 p.
- PRIGOGINE I., 1968. – *Introduction à la thermodynamique des processus irréversibles*. Traduction J. Chanu, Dunod Editeur, Paris, 160 p.
- TRICHET J., 1970. – *Contribution à l'étude de l'altération expérimentale des verres volcaniques*. Thèse Doctorat ès Sciences du Laboratoire de Géologie de l'Ecole Normale Supérieure, Paris, 152 p.



ANNEXE

**A) Rappels de quelques notions**

a) *TPI linéaire, production d'entropie et état stationnaire*

En TPI linéaire, les "flux généralisés"  $J_i$  (flux de matière, de chaleur, cinétique de réaction...) sont des fonctions linéaires des "forces généralisées"  $X_i$  (gradient de potentiel chimique, gradient thermique, affinité chimique...) suivant les relations phénoménologiques. Ainsi, pour un système non isolé siège de deux processus irréversibles simultanés notés 1 et 2 :

$$\begin{aligned} J_1 &= L_{11}X_1 + L_{12}X_2 \\ J_2 &= L_{21}X_1 + L_{22}X_2 \end{aligned}$$

Les coefficients  $L_{ij}$  sont des constantes de deux types :

- $L_{11}$  et  $L_{22}$  sont les coefficients propres, toujours positifs et caractéristiques des processus ;
- $L_{21}$  et  $L_{12}$  sont les coefficients de couplage, de signe quelconque.

De plus, l'égalité de Onsager exprime l'interdépendance de ces deux processus :

$$L_{12} = L_{21}$$

La production d'entropie par unité de temps et de volume est alors définie par :

$$\sigma(S) = J_1X_1 + J_2X_2 \geq 0$$

Cette production d'entropie ne peut que décroître et s'annule à l'équilibre.

Tenant compte des relations phénoménologiques et de l'égalité de Onsager :

$$\sigma(S) = L_{11}X_1 + 2L_{12}X_1X_2 + L_{22}X_2^2$$

Supposons  $X_1$  fixée. Au cours du temps,  $X_2$  va évoluer et  $\sigma(S)$  va donc diminuer en fonction de cette évolution suivant :

$$\frac{\partial \sigma(S)}{\partial X_2} = 2L_{12}X_1 + 2L_{22}X_2$$

Lorsque

$$\frac{\partial \sigma(S)}{\partial X_2} = 0$$

$\sigma(S)$  atteint un minimum non nul, car

$$\frac{\partial^2 \sigma(S)}{\partial X_2^2} = 2L_{22} > 0$$

Parvenu à cet état, le système y demeure tant que les contraintes restent inchangées. Le système est alors dans un état stationnaire indépendant du temps pour lequel la production d'entropie, et donc le flux correspondant, prend la valeur minimale compatible avec les contraintes extérieures imposées. Ce calcul peut être généralisé et le minimum de  $\sigma(S)$  se traduit par

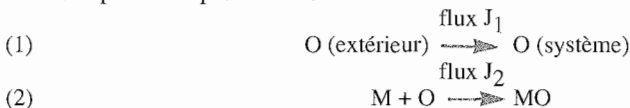
$$\partial \sigma(S) = 0$$

b) *Couplage direct et couplage stationnaire*

Envisageons, pour fixer les idées, le cas simple de l'oxydation d'un métal M par un agent oxydant O. Le produit oxydé noté MO et le métal M sont des composés solides purs. L'oxydant O est un fluide. Les deux processus irréversibles pris en compte sont ainsi :

- le processus de transfert de l'agent oxydant O entre l'extérieur et le système, de nature vectorielle et de force généralisée  $X_1$  ;
- la réaction chimique d'oxydation se déroulant dans le système, de nature scalaire et de force généralisée  $X_2$ .

Ces deux processus peuvent se schématiser :



A des coefficients constants près, les forces généralisées sont de la forme, à T et P fixées :

$$\begin{aligned} X_1 &= \mu_O' - \mu_O \\ X_2 &= \mu_M + \mu_O - \mu_{MO} \end{aligned}$$

où  $\mu_M$ ,  $\mu_O$  et  $\mu_{MO}$  sont les potentiels chimiques des espèces M, O et MO dans le système et  $\mu_O'$  le potentiel chimique de O à l'extérieur. Seuls  $\mu_O$  et  $\mu_O'$  sont susceptibles de varier, car  $\mu_M$  et  $\mu_{MO}$  sont par hypothèse des constantes.

Ces deux processus irréversibles étant de symétries différentes, le principe de Curie-Progression impose que les coefficients de couplage soient nuls. L'égalité de Onsager s'écrit alors :

$$L_{12} = L_{21} = 0$$

$$\text{D'où les flux correspondants : } \begin{aligned} J_1 &= L_{11} X_1 \\ J_2 &= L_{22} X_2 \end{aligned}$$

et la production d'entropie :  $\sigma(S) = L_{11} X_1^2 + L_{22} X_2^2$

Si l'on fixe la valeur de  $\mu_O'$ , la force généralisée globale repérée par rapport à l'extérieur est constante :

$$X_1 + X_2 = \mu_M + \mu_O' - \mu_{MO} = \text{Cste}$$

Le système évolue alors vers un état stationnaire tel que :

$$d\sigma(S) = 2 L_{11} X_1 dX_1 + 2 L_{22} X_2 dX_2 = 0$$

Mais la condition de contrainte imposée est ici :

$$dX_1 + dX_2 = 0$$

soit :  $(2 L_{11} X_1 - 2 L_{22} X_2) dX_1 = 0$

d'où :  $J_1 = J_2$

Ainsi, il apparaît un couplage qui ne peut donc exister que dans un état stationnaire, d'où son appellation de "couplage stationnaire". Dans cette optique, nous avons précédemment étudié le cas plus complexe de la dissolution des minéraux (MASSARD, 1977).

## B) Calcul d'incertitude

A partir de la relation (1), nous formons  $v_2 - v_1 = k_0 M s R \ln \frac{u_1}{u_2}$

avec, dans le cas le plus simple, comme celui des minéraux de la silice (cf. IV-B) :

$$v_1 = u_1 \Phi_1 \text{ et } v_2 = u_2 \Phi_2$$

Dans ce calcul, nous considérons la masse M comme une constante, car elle est connue avec une précision grande devant celles des mesures des autres paramètres expérimentaux : u,  $\Phi$ , s. Par différenciation logarithmique, il vient alors, en faisant apparaître les cinétiques spécifiques :

$$\frac{w_2}{\Delta w} \left( \frac{du_2}{u_2} + \frac{d\Phi_2}{\Phi_2} \right) - \frac{w_1}{\Delta w} \left( \frac{du_1}{u_1} + \frac{d\Phi_1}{\Phi_1} \right) = \frac{dk_0}{k_0} + \frac{ds}{s} + \left( \frac{du_1}{u_1} - \frac{du_2}{u_2} \right) \cdot \frac{1}{\ln x}$$

avec  $\Delta w = w_2 - w_1$  et  $x = \frac{u_1}{u_2}$

Nous regroupons les éléments différentiels identiques, puis nous passons aux valeurs absolues. Ainsi :

$$\frac{\delta k_0}{k_0} \leq \frac{\delta u_1}{u_1} \left| \frac{w_1}{\Delta w} + \frac{1}{\ln x} \right| + \frac{\delta u_2}{u_2} \left| \frac{w_2}{\Delta w} + \frac{1}{\ln x} \right| + \frac{w_1}{\Delta w} \cdot \frac{\delta \Phi_1}{\Phi_1} + \frac{w_2}{\Delta w} \cdot \frac{\delta \Phi_2}{\Phi_2} + \frac{\delta s}{s}$$

Pour toutes les expériences, nous avons (cf. V) :

$$\frac{\delta \Phi_1}{\Phi_1} = \frac{\partial \Phi_2}{\partial \Phi_1} = 2 \cdot 10^{-2} \text{ et } \frac{\delta s}{s} = 10 \cdot 10^{-2}$$

a) *Dissolution de l'opale à 80 °C, sous balayage d'air*

Dans ce cas simple :  $u = [\text{SiO}_2]_{\text{aq}}$ , d'où :  $\frac{\partial u_1}{u_1} = \frac{\partial u_2}{u_2} = 2 \cdot 10^{-2}$

car les analyses chimiques sont à  $\pm 2\%$  (cf. V).

D'après les données du tableau II :

$$\frac{w_1}{\Delta w} = \frac{6,18}{2,83}; \quad \frac{w_2}{\Delta w} = \frac{9,01}{2,83}; \quad \ln x \approx 0,633$$

soit, tous calculs faits :

$$\frac{\delta k_0}{k_0} \approx 40\%$$

b) *Dissolution de l'albite à 85 °C, sous balayage de CO<sub>2</sub>*

Dans ce cas, l'expression de  $u$  est donnée par l'équation (7) en fonction de  $[\text{Na}^+]$  et  $[\text{H}^+]$ , ce dernier terme se déduisant de  $[\text{Na}^+]$  par l'équation (6). Nous différencions ces deux équations en  $[\text{Na}^+]$  et  $[\text{H}^+]$ . Par substitution, et en passant aux valeurs absolues, il vient :

$$\frac{\delta u}{u} \approx \frac{\delta [\text{Na}^+]}{[\text{Na}^+]} 4 + \frac{[\text{Na}^+]}{[\text{Na}^+] + [\text{H}^+]}$$

Par ailleurs, les données du tableau I montrent que, dans ces conditions expérimentales,  $[\text{H}^+] \gg [\text{Na}^+]$ .

$$\text{D'où : } \frac{\delta u}{u} \approx 4 \frac{\delta [\text{Na}^+]}{[\text{Na}^+]} \approx 8 \cdot 10^{-2}$$

Nous utilisons donc encore la relation générale établie précédemment, mais avec ici :

$$\frac{\delta u_1}{u_1} = \frac{\delta u_2}{u_2} = 8 \cdot 10^{-2}$$

et en appliquant le coefficient  $\frac{1}{4}$  aux termes  $\frac{w_1}{\Delta w}$  et  $\frac{w_2}{\Delta w}$  qui figurent dans les sommes absolues facteurs de

$\frac{\delta u_1}{u_1}$  et  $\frac{\delta u_2}{u_2}$ . En effet, ces termes sont issus de l'équation (3) et celle-ci montre que la cinétique

conserve l'expression simple du cas précédent, conduisant ainsi à la même incertitude relative.

D'après les données du tableau I :

$$\frac{w_1}{\Delta w} = \frac{20,55}{4,45}; \quad \frac{w_2}{\Delta w} = \frac{25,00}{4,45}; \quad \ln x \approx 1,265$$

soit, tous calculs faits :  $\frac{\delta k_0}{k_0} \approx 65\%$

