

Équilibres entre minéraux et solutions Programmes de calcul appliqués à la prédiction de la salure des sols et des doses optimales d'irrigation

A. DROUBI*, B. FRITZ**, Y. TARDY***

* Service Géologique d'Alsace et de Lorraine

** Institut de Géologie, Strasbourg, France

*** Centre de Sédimentologie et de Géochimie de la Surface,
1, rue Blessig 67 Strasbourg (France).

RÉSUMÉ

Trois programmes de calcul sur ordinateur, basés sur les lois de la thermodynamique et les relations d'équilibre entre minéraux et solutions, sont appliqués à la prédiction de la salure des sols et à l'estimation des doses optimales de l'irrigation. Le premier (EQUIL) calcule, à partir de la composition d'une eau donnée, la distribution des ions simples et complexes ainsi que le degré de saturation de la solution par rapport à un grand nombre de sels et de minéraux, susceptibles de s'y former. Le second (DISSOL) simule les réactions de dissolution d'un mélange initial de minéraux, dans une eau de composition chimique donnée et calcule les quantités de minéraux formés ainsi que la composition des solutions à différents stades d'avancement des réactions. Le troisième (EVAPOR) calcule les changements de composition chimique d'une solution et le nombre de moles de sels pouvant précipiter au cours de la concentration progressive de cette solution par évaporation.

INTRODUCTION

Dans les régions arides, les eaux soumises à une forte évaporation ont tendance à se concentrer et les sols à se saler. Une salinisation trop importante, accompagnée parfois d'une alcalinisation du complexe absorbant des sols nuisent à la mise en valeur agricole des zones cultivables. Pour assurer le lessivage des

ABSTRACT

Three computer programs, based on thermodynamics and solutions minerals equilibria are applied to the prediction of soil salinity and optimal irrigation doses. The first (EQUIL) computes, from a given water composition, the simple or complex species distribution as well as solution saturation degree with respect to an important number of minerals and salts. The second (DISSOL) computes dissolution paths of a given mineral assemblage reacting with a given water and computes the secondary mineral quantities precipitated as well as chemical composition of solutions at different reaction progress rates. The third (EVAPOR) computes the chemical composition changes of a given initial solution and the number of moles of salt precipitated along a progressive concentration of this solution by evaporation.

sels, diluer les solutions intersticielles et en tous cas pour satisfaire le besoin en eau des plantes, on a recours à l'irrigation. Mais la consommation de l'eau par les plantes ou la dissolution des sels ont pour effet d'augmenter la salure des eaux de drainage des sols et des eaux de nappes qui gagnent les grands collecteurs régionaux. L'eau des nappes ou celle de ces grands axes de drainage doit parfois être remise

en circuit, si bien qu'un compromis doit être trouvé afin d'obtenir un rendement d'irrigation maximum tout en évitant la salinisation, l'alcalinisation des sols ainsi qu'une augmentation trop prononcée de la salure des eaux à l'échelle régionale. Une approche de ce compromis délicat peut être obtenue par une mise en œuvre judicieuse de modèles tenant compte d'un grand nombre de réactions d'équilibres chimiques et simulant la formation ou la dissolution des sels dans les sols.

1. RÉACTIONS CHIMIQUES

Pour prévoir l'évolution d'un assemblage minéral constituant une roche ou un sol, mis en contact avec une solution, il est nécessaire de faire l'inventaire de l'ensemble des réactions chimiques qui entrent en jeu. Cet inventaire sera conduit d'après la démarche de Garrels et Christ (1965), Stumm et Morgan (1970) et Helgeson (1969).

1.1. Les réactions d'équilibre

Ces réactions sont nombreuses. Elles concernent les équilibres entre espèces aqueuses et minéraux ainsi que les équilibres entre espèces aqueuses elles-mêmes.

La loi d'action de masse s'écrit pour une réaction d'équilibre $\alpha A + \beta B \rightleftharpoons \gamma C + \delta D$:

$$K(T) = \frac{\{C\}^\gamma \{D\}^\delta}{\{A\}^\alpha \{B\}^\beta}$$

où :

K est la constante thermodynamique d'équilibre, pour la température (T) et la pression de la réaction considérée.

α , β , γ , δ sont les coefficients stoechiométriques de la réaction.

$\{ \}$ désignent les activités des phases solides, liquides, gazeuses ou des espèces aqueuses en solution.

L'activité des phases solides ou liquides *pures* est égale à l'unité. L'activité ou fugacité des phases gazeuses sera assimilée à la pression partielle des gaz. L'activité des ions ou espèces aqueuses est liée à la concentration (molalité = moles/kg H_2O) par un coefficient d'activité (γ)

$$\{A\}_{\text{activité}} = \gamma_A \times (A)_{\text{molalité}}$$

En supposant que toutes les réactions considérées se feront à une atmosphère de pression totale, la constante $K(T)$, à la température T est déduite de l'énergie libre standard de la réaction (Energie de Gibbs)

$$\Delta G_R^\circ(T) = -RTL_p K(T)$$

R est la constante des gaz parfaits.
1,98717 cal. deg.⁻¹ mole⁻¹

T est la température en degrés Kelvin.

ΔG_R° est l'énergie libre standard de la réaction à la température T , avec :

$$\Delta G_R^\circ = \Sigma \Delta G_f^\circ \text{ produits} - \Sigma \Delta G_f^\circ \text{ réactifs.}$$

Dans l'exemple choisi :

$$\Delta G_R^\circ(T) = \gamma \Delta G_f^\circ C(T) + \delta \Delta G_f^\circ D(T) - \alpha \Delta G_f^\circ A(T) - \beta \Delta G_f^\circ B(T)$$

à $T = 298,15$ °K :

$$\Delta G_R^\circ(298,15 \text{ °K}) = -1,364 \log K(298,15 \text{ °K}).$$

Les valeurs des ΔG_f° à 25 °C sont données dans les tables.

A. Le comportement des ions dans l'eau

Réactions d'équilibre entre espèces aqueuses simples ou complexes.

En solution dans l'eau, les différents anions et cations ne sont pas seulement présents sous forme d'ions simples, mais également sous forme complexe.

Les ions simples sont par exemple Na^+ , K^+ , H^+ , Ca^{++} , Mg^{++} , Fe^{+++} , Al^{+++} , Cl^- , $SO_4^{=}$, $CO_3^{=}$, OH^- .

Les ions ou espèces aqueuses complexes sont représentés par des combinaisons entre ces différents ions simples.

Le sodium, peut ainsi être inclus dans des formes complexes en solution, chargées ou non telles que : $NaCl^\circ$, $NaSO_4^-$, $Na_2SO_4^\circ$, $Na_2CO_3^\circ$, $NaCO_3^-$, $NaHCO_3^\circ$, $Na(OH)^\circ$, etc.

L'anion sulfate peut être lié à différents cations : $NaSO_4^-$, $Na_2SO_4^\circ$, $NaHSO_4^\circ$, KSO_4^- , $K_2SO_4^\circ$, $KHSO_4^\circ$, $CaSO_4^\circ$, $MgSO_4^\circ$, etc.

L'aluminium est présent en solution sous forme Al^{+++} , $Al(OH)^{++}$, $Al(OH)_2^+$, $Al(OH)_3^0$, $Al(OH)_4^-$, etc.

Le fer est également présent sous les formes complexes du fer ferreux Fe^{++} , $Fe(OH)^+$, $Fe(OH)_2^0$ et sous les formes complexes du fer ferrique Fe^{3+} , $Fe(OH)^{++}$, $Fe(OH)_2^+$, $Fe(OH)_3^0$, $FeCl_3^0$, $FeCl_2^+$, $FeCl^{++}$, etc.

L'activité des espèces aqueuses complexes est reliée à l'activité des ions simples pris comme référence. On considère que dans une solution les différentes espèces aqueuses sont en équilibre entre elles.

Prenons par exemple :

$Ca(OH)^+(aq) + H^+(aq) \rightleftharpoons Ca^{++}(aq) + H_2O(liq)$
la loi d'action de masse s'écrit :

$$\log \{H_2O\} + \log \{Ca^{++}\} - \log \{H^+\} - \log \{Ca(OH)^+\} = +12,766 \text{ à } 25 \text{ }^\circ\text{C}$$

les quantités entre crochets { } désignent les activités des espèces considérées.

$$CaSO_4^0(aq) \rightleftharpoons Ca^{++}(aq) + SO_4^{=}(aq)$$

$$\log \{Ca^{++}\} + \log \{SO_4^{=}\} - \log \{CaSO_4^0\} = -2,31 \text{ à } 25 \text{ }^\circ\text{C}$$

Lorsqu'on connaît l'activité des ions simples, on peut calculer l'activité des espèces complexes à partir des constantes de dissociation. Théoriquement toutes les combinaisons entre paires d'ions existent. Cependant toutes ne sont généralement pas prises en compte car certaines formes existent en quantités négligeables, par rapport aux autres. Les résultats de chimie expérimentale que l'on utilise ne concernent généralement que les espèces les plus représentées.

B. Force ionique, coefficient d'activité et distribution des espèces aqueuses

Les constantes d'équilibre font intervenir les activités des espèces en solution et non les concentrations. L'activité d'un ion ou d'une espèce en solution est en fait sa concentration efficace ou sa concentration thermodynamique.

Le coefficient γ_i d'activité de l'ion i est une grandeur qui dépend de la température, de la charge de l'ion et surtout de la présence d'autres ions dans la solution.

Le coefficient d'activité est calculé par une expression de la loi de Debye-Hückel étendue :

$$-\log \gamma_i = \frac{AZ_i^2 \sqrt{I}}{1 + a_i B \sqrt{I}} - CI$$

I représente la force ionique de la solution donnée par l'expression :

$$I = 1/2 \sum m_i Z_i^2,$$

m_i étant la modalité de l'ion i et Z_i sa charge

A et B sont des constantes caractéristiques du solvant et dépendantes de la température. Si ce solvant est l'eau on a : $A = 0,4884$ à $0 \text{ }^\circ\text{C}$, $0,5095$ à $25 \text{ }^\circ\text{C}$ et $0,5471$ à $60 \text{ }^\circ\text{C}$; $B = 0,3241 \cdot 10^{+8}$ à $0 \text{ }^\circ\text{C}$, $0,3284 \cdot 10^{+8}$ à $25 \text{ }^\circ\text{C}$ et $0,3347 \cdot 10^{+8}$ à $60 \text{ }^\circ\text{C}$. Le terme CI prend de l'importance pour les fortes forces ioniques et la constante C vaut $0,0174$ à $0 \text{ }^\circ\text{C}$, $0,0410$ à $25 \text{ }^\circ\text{C}$ et $0,0440$ à $60 \text{ }^\circ\text{C}$.

a_i est un coefficient qui tient compte du diamètre effectif de l'ion i et Z_i la charge de l'ion i .

L'analyse chimique d'une solution donne la concentration totale des éléments en solution, c'est-à-dire, des ions libres et des ions engagés dans les complexes. Le calcul de la distribution des ions entre les différentes formes simples ou complexes se fait à partir des concentrations totales, des équations de dissociation et des coefficients d'activité. Pour calculer ces derniers on a besoin de connaître la force ionique. La force ionique ne se calcule que lorsqu'on connaît la distribution des espèces aqueuses et celle-ci n'est déterminée que lorsqu'on connaît les coefficients d'activité. Si à première vue le calcul semble impossible, il est cependant réalisable par un processus d'itérations.

C. Etat de saturation des solutions. Produits de solubilité des minéraux. Equilibres minéraux solutions.

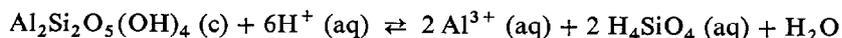
Lorsqu'un minéral est en équilibre avec une solution, il existe une relation entre les activités des ions qui entrent dans la composition du minéral. L'équation qui établit cette relation est celle de la loi d'action de masse.

Pour le gypse par exemple :

$$CaSO_4, 2H_2O(c) \rightleftharpoons Ca^{++}(aq) + SO_4^{=}(aq) + 2H_2O$$

$$\log K = \log \{Ca^{++}\} + \log \{SO_4^{=}\} + 2 \log \{H_2O\} = -4,85 \text{ à } 25 \text{ }^\circ\text{C}$$

Pour la kaolinite :



$$\text{avec } \log K = 2 \log \{\text{Al}^{3+}\} + 2 \log \{\text{H}_4\text{SiO}_4\} + \log \{\text{H}_2\text{O}\} - 6 \log \{\text{H}^+\} = 7,41 \text{ à } 25^\circ\text{C}.$$

La constante d'équilibre K d'un minéral avec une solution, qui est en fait le produit de solubilité du minéral, a une valeur donnée pour une température et une pression données et est exprimée en fonction de l'activité des ions ou des espèces aqueuses prises comme référence (par exemple Ca^{++} , $\text{SO}_4^{=}$, H_4SiO_4 , Al^{3+} , H^+ , etc.). L'équation du produit de solubilité ne donne pas la solubilité totale du minéral puisque seules les activités des espèces de références sont prises en compte et qu'il n'est pas fait état des concentrations de ces mêmes espèces ni de la concentration des espèces complexes.

Ainsi la solubilité du gypse en moles/1 000 g H_2O dans une solution concentrée ne contenant au départ ni calcium ni sulfate, est exprimée par le nombre de moles totales de calcium présentes dans la solution après dissolution du gypse et jusqu'à l'équilibre avec ce minéral. L'activité de l'ion calcium libre $\{\text{Ca}^{++}\}$ servant au calcul du produit de solubilité pourra être de beaucoup inférieur à la concentration en calcium dans la solution :

$$(\text{Ca total}) = (\text{Ca}^{++}) + (\text{Ca}(\text{OH})^+) + (\text{CaSO}_4^0) + (\text{CaCO}_3^0) + \text{etc.}$$

Le degré de saturation, de sous-saturation ou l'état d'équilibre d'une solution vis-à-vis d'un minéral n'est apprécié que si l'on peut comparer le produit de solubilité (K_{ps}) au produit ionique (Q) des ions de référence dans la solution. Ainsi par exemple, pour le gypse :

$$\log Q = \log \{\text{Ca}^{++}\} + \log \{\text{SO}_4^{=}\} + 2 \log \{\text{H}_2\text{O}\}$$

Si on a :

$\log Q = \log K_{ps}$ la solution est juste à saturation vis-à-vis du gypse

$\log Q < \log K_{ps}$ la solution est sous-saturée

$\log Q > \log K_{ps}$ la solution est sur-saturée.

Les produits de solubilité K_{ps} sont des constantes connues. Les tests de saturation ne peuvent être conduits que si on est en mesure de calculer la distribution des espèces aqueuses complexes et l'activité des ions servant de référence dans une solution donnée.

D. Activité de l'eau

Lorsqu'une équation de dissociation ou une équation exprimant le produit de solubilité d'un minéral fait intervenir l'eau (cas du gypse précédemment décrit), l'activité de l'eau doit être prise en considération, dans les calculs. Dans les solutions diluées, la phase H_2O est pratiquement pure et son activité est très voisine de 1 ; dans l'expression de la loi d'action de masse, tout se passe comme si l'eau n'intervenait pas. Au fur et à mesure que les solutions se concentrent, le nombre de molécules d' H_2O liées aux ions présents devient important et la fraction molaire de l'eau dans la solution diminue. L'eau n'a plus les caractéristiques d'une phase pure. L'activité de l'eau est alors calculée d'après une loi empirique faisant intervenir le coefficient osmotique et la molalité des sels dissous. En pratique on utilisera les valeurs correspondant à une solution NaCl de même force ionique que la solution considérée. L'expression empirique de l'activité de l'eau est la suivante :

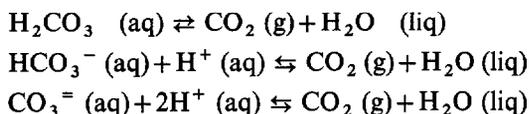
$$\ln \{\text{H}_2\text{O}\} = -0,036 m\phi,$$

où m et ϕ sont respectivement la molalité et le coefficient osmotique de NaCl dans une solution de force ionique I égale à celle de la solution considérée (Fritz, 1976).

Lorsque la force ionique d'une solution est déterminée on peut donc estimer l'activité de l'eau dans cette solution.

E. Equilibres faisant intervenir le gaz carbonique

Dans les milieux naturels en communication avec l'atmosphère ou en contact avec de la matière organique, le gaz carbonique joue un rôle important. La pression partielle ou la fugacité de CO_2 influence les équilibres des espèces aqueuses et des minéraux. En solution, les espèces carbonatées sont présentes sous la forme H_2CO_3 , HCO_3^- , $\text{CO}_3^{=}$. Les réactions d'équilibre peuvent s'écrire en utilisant l'ion $\text{CO}_3^{=}$ comme ion de référence ou encore en utilisant le gaz carbonique :



La loi d'action de masse appliquée à ces réactions donne :

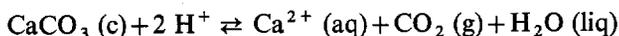
$$\log f\text{CO}_2 + \log \{\text{H}_2\text{O}\} - \log \{\text{H}_2\text{CO}_3\} = +1,46$$

$$\begin{aligned} \log f\text{CO}_2 + \log \{\text{H}_2\text{O}\} - \log \{\text{HCO}_3^-\} \\ - \log \{\text{H}^+\} = +7,81 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \log f\text{CO}_2 + \log \{\text{H}_2\text{O}\} - \log \{\text{CO}_3^{=}\} \\ - 2 \log \{\text{H}^+\} = +18,13. \end{aligned}$$

Les activités des espèces carbonatées en solution sont fixées lorsqu'on connaît le pH et la pression partielle du gaz carbonique équilibrant.

D'autre part la relation d'équilibre entre calcite et solution peut s'écrire :



avec :

$$\log \{\text{Ca}^{++}\} + \log f\text{CO}_2 - 2 \log \{\text{H}^+\} = +9,76 \text{ à } 25 \text{ }^\circ\text{C}$$

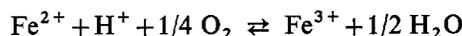
Ici, la pression partielle du gaz carbonique intervient dans la définition du degré de saturation d'une solution vis-à-vis de la calcite.

F. Equilibres d'oxydo réduction. Fugacité de l'oxygène

Un grand nombre de réactions naturelles qui consomment ou libèrent de l'oxygène font intervenir l'oxydo-réduction. Il est possible d'exprimer les équilibres entre espèces aqueuses ou entre espèces aqueuses et minéraux en fonction du potentiel redox (Eh) ou de la fugacité de l'oxygène ($f\text{O}_2$).

Le potentiel redox d'une solution où l'équilibre $\alpha A + \beta B \rightleftharpoons \gamma C + \delta D + n e^-$ est réalisé, s'exprime sous la forme (loi de Nernst) :

$$Eh = E^\circ + \frac{RT}{nF} \ln \frac{\{C\}^\gamma \{D\}^\delta}{\{A\}^\alpha \{B\}^\beta}$$



$$\log \{\text{Fe}^{3+}\} - \log \{\text{Fe}^{2+}\} + 1/2 \log \{\text{H}_2\text{O}\} - 1/4 \log f\text{O}_2 = +7,75 \text{ à } 25 \text{ }^\circ\text{C}.$$

avec

R, constante des gaz parfaits

$$R = 1,987 \text{ cal.mole}^{-1}.\text{degr}^{-1}.$$

T, température en degrés Kelvin

n, nombre d'électrons impliqués dans la réaction

F, Faraday $F = 23,06 \text{ cal.} = 96\,500 \text{ coulombs}$ équivalents⁻¹

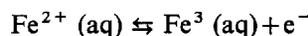
E° potentiel standard

$$E^\circ = \frac{\Delta G_R^\circ}{nF}$$

avec :

$$\Delta G_R^\circ = \gamma \Delta G_f^\circ(C) + \delta \Delta G_f^\circ(D) - \alpha \Delta G_f^\circ(A) - \beta \Delta G_f^\circ(B).$$

Prenons l'exemple de la réaction :

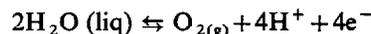


A 25 °C on obtient :

$$Eh = E^\circ + 0,0592 \log \frac{\{\text{Fe}^{3+}\}}{\{\text{Fe}^{2+}\}} \text{ avec } E^\circ = 0,771.$$

Le potentiel d'oxydo-réduction est fixé lorsque le rapport des activités des ions Fe^{3+} et Fe^{2+} est fixé, et vice et versa.

Lorsqu'il s'agit de l'eau, la réaction s'écrit :



à 25 °C :

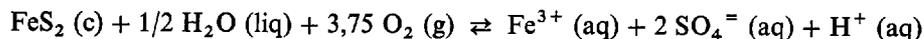
$$\begin{aligned} Eh = 1,23 + 0,0147 \log f\text{O}_2 - 0,059 \text{ pH} \\ - 0,0245 \log \{\text{H}_2\text{O}\}. \end{aligned}$$

Il existe donc une relation entre le Eh, le pH et la fugacité de l'oxygène.

L'équilibre entre deux espèces aqueuses peut s'écrire de la manière suivante :

Le rapport des activités $\{Fe^{3+}\}/\{Fe^{2+}\}$ en solution est fonction du pH et de la fugacité de l'oxygène.

De la même manière l'équilibre entre un minéral et une solution tel que :



satisfait à la relation :

$$\log \{Fe^{3+}\} + 2 \log \{SO_4^{=}\} + \log \{H^+\} - 1/2 \log \{H_2O\} - 3,75 \log fO_2 = 213,86 \text{ à } 25 \text{ }^\circ\text{C}.$$

Les réactions d'oxydo-réduction font intervenir le potentiel redox (Eh) ou la fugacité de l'oxygène. Dans les milieux naturels, les équilibres entre ions et minéraux sulfatés ou sulfurés, entre ions et minéraux ferreux ou ferriques ainsi que toutes les réactions faisant intervenir l'azote et la matière organique, sont en étroite relation avec la fugacité de l'oxygène.

peuvent être calculées à partir des données thermodynamiques trouvées dans les tables, pour les espèces aqueuses simples ou complexes, pour les gaz et pour les minéraux.

Ces valeurs sont utilisées pour calculer les énergies libres de réaction ΔG_R° , enthalpies de réaction ΔH_R° , entropies de réaction ΔS_R° et chaleurs spécifiques de réaction ΔC_p pour différentes températures. Partant des données standard à 25 °C (298,15 °K) on calcule $\Delta G_R^\circ(T)$ au moyen des relations suivantes :

G. Influence de la température

Toutes les constantes thermodynamiques utilisées sont caractéristiques d'une température donnée. Pour étudier les mêmes équilibres à différentes températures il faut recalculer pour chaque température, les constantes de dissociation des espèces aqueuses, les constantes de solubilité des minéraux ainsi que les constantes de la loi de Nernst (E°) et celles de la loi de Debye-Hückel (A, B, C). Les constantes d'équilibre

$$\Delta G_R^\circ(T) = \Delta H_R^\circ(T) - T \Delta S_R^\circ(T)$$

$$\Delta S_R^\circ(T) = \Delta S_R^\circ(298,15 \text{ }^\circ\text{K}) + \int_{298,15}^T \Delta C_p(T) \frac{dT}{T}$$

$$\Delta H_R^\circ(T) = \Delta H_R^\circ(298,15 \text{ }^\circ\text{K}) + \int_{298,15}^T \Delta C_p(T) dT$$

$$\text{d'où} \quad \Delta G_R^\circ(T) = \Delta H_R^\circ(298,15 \text{ }^\circ\text{K}) - T \Delta S_R^\circ(298,15 \text{ }^\circ\text{K}) + \int_{298,15}^T \Delta C_p(T) dt - T \int_{298,15}^T \Delta C_p(T).$$

La variation des chaleurs spécifiques de réaction en fonction de la température est donnée par la formule :

$$\Delta C_p = \Delta a + \Delta bT + \Delta cT^{-2}$$

Puisque la constante K d'une réaction est reliée à l'énergie libre de réaction par la formule

$$\Delta G_R^\circ(T) = -RT \ln K(T) = -2,303 RT \log K(T)$$

on obtient :

$$\begin{aligned} \log K(T) = \log K(298,15 \text{ }^\circ\text{K}) - \frac{H_R^\circ(298,15)}{2,303 R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{298,15} \right) \\ - \frac{1}{2,303 RT} \int_{298,15}^T (\Delta a + \Delta bT + \Delta cT^{-2}) dT \\ + \frac{1}{2,303 R} \int_{298,15}^T (\Delta a + \Delta bT + \Delta cT^{-2}) \frac{dT}{T} \end{aligned}$$

$$\text{avec } R = 1,9872 \text{ cal deg}^{-1} \text{ mole}^{-1}$$

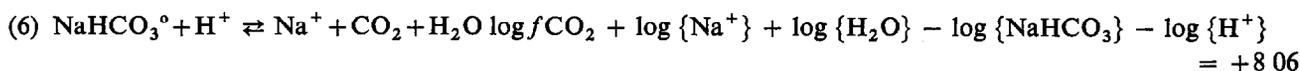
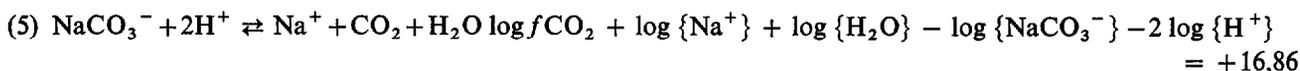
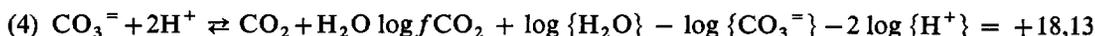
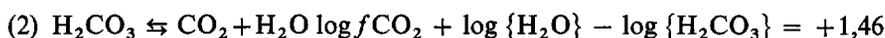
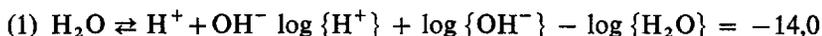
On peut ainsi évaluer l'influence des changements de température sur la solubilité des sels et les seuils de précipitation des minéraux.

1.2. Concentration des eaux par évaporation

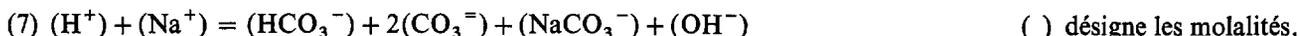
Une eau de composition chimique donnée se concentre par évaporation. Si aucune précipitation ou dissolution n'intervient au cours de cet événement, la molalité totale de chacun des éléments en solution augmente proportionnellement au facteur de concentration. La force ionique de la solution augmente, les coefficients d'activité changent, le pH change et la distribution des espèces aqueuses simples ou complexes change. L'augmentation des concentrations des espèces aqueuses n'est pas proportionnelle au

facteur de concentration. Certaines peuvent augmenter fortement ou faiblement, d'autres peuvent même diminuer lorsque la concentration totale augmente. Le calcul est à chaque étape difficile car il faut tenir compte des variations de force ionique, (donc des coefficients d'activité), de la formation des paires d'ions ou espèces aqueuses complexes et respecter toutes les relations d'équilibre.

Soit, *par exemple* une eau initiale alcaline bicarbonatée et carbonatée sodique. Les espèces aqueuses suivantes sont présentes dans la solution : H_2CO_3 , HCO_3^- , $\text{CO}_3^{=}$, H^+ , OH^- , Na^+ , $\text{NaCA}_3^=$ et NaHCO_3^0 . On se placera dans le cas où les espèces carbonatées sont en équilibre avec une atmosphère infinie de gaz carbonique à pression partielle constante. Les équilibres suivants sont respectés : à 25 °C



La neutralité électrique doit également être satisfaite :



En maintenant $f\text{CO}_2$ constante, on concentre la solution par évaporation. Si en première approximation on suppose que l'activité de l'eau, et les coefficients d'activité des espèces aqueuses ne changent pas pendant l'étape d'évaporation considérée, on déduit que :

- (H_2CO_3) reste constant d'après la réaction (2)
- (Na^+) , (HCO_3^-) et $(\text{CO}_3^{=})$ vont augmenter par simple effet de concentration d'une eau alcaline.

- le pH augmente et $(\text{CO}_3^{=})$ augmente plus vite que (HCO_3^-) .

- puisque H^+ diminue, (NaCO_3^-) et (NaHCO_3^0) vont augmenter plus vite que (Na^+) d'après les réactions (5) et (6), une plus grande partie du sodium se trouvera complexé.

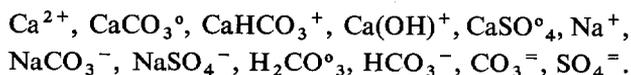
Pour tenir compte maintenant des variations de l'activité de l'eau et des coefficients d'activité des

espèces en solution, le calcul et la prédiction de l'évolution de chacune des espèces en fonction du degré de concentration deviennent complexes ; on comprend ainsi la nécessité d'utiliser l'ordinateur.

1.3. Réactions de dissolution

Lorsqu'un minéral se trouve au contact d'une solution sous-saturée par rapport à ce minéral, ($\log Q < \log Kps$) il se dissout jusqu'à ce que l'équilibre soit atteint. La composition chimique de la solution change au cours de la dissolution. Mais il faut considérer qu'à l'intérieur de la solution les équilibres entre différentes espèces aqueuses simples ou complexes sont respectés. On considère par exemple la dissolution de la calcite en présence de gaz carbonique, en réserve infinie et à fugacité constante,

dans une solution sulfatée sodique. Les espèces aqueuses présentes sont les suivantes :

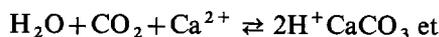


La calcite se dissout tant que l'équilibre n'est pas atteint et que $\log \{\text{Ca}^{++}\} + \log \{\text{CO}_3^=\} < -8,37$ (25 °C) ou que, ce qui revient au même $\log \{\text{Ca}^{2+}\} + \log f\text{CO}_2 + \log \{\text{H}_2\text{O}\} - 2 \log \{\text{H}^+\} < +9,76$. La dissolution de la calcite s'accompagne d'une augmentation des ions calcium, carbonate et bicarbonate et d'une diminution des ions H^+ dans la solution. La diminution des ions H^+ , autrement dit l'augmentation du pH, occasionne une augmentation relative de l'ion $\text{CO}_3^=$ par rapport à l'ion HCO_3^- ; on obtient de ce fait une variation de distribution des espèces complexes y compris celles qui font intervenir le sulfate et le sodium. On aboutira ainsi à une diminution de la concentration des ions $\text{SO}_4^=$ et Na^+ libres qui ne sont pourtant pas impliqués dans la dissolution de la calcite elle-même.

1.4. Réactions de précipitation

La dissolution d'un assemblage minéral ou la concentration d'une solution par évaporation aboutit à une augmentation de la quantité des éléments fournis ou présents dans la solution. A partir du moment où la solution en question devient saturée par rapport à un minéral, la précipitation de ce minéral se produit et les éléments qui le constituent sont extraits de la solution. Un compromis s'établit entre l'augmentation de la concentration des éléments due à la dissolution ou l'évaporation et la diminution de la concentration des éléments impliqués dans la précipitation. La concentration de ces éléments en solution peut cesser d'augmenter, diminuer ou augmenter moins rapidement qu'auparavant, au fur et à mesure que la précipitation s'accroît. On maintient toujours l'équilibre entre la solution et le minéral qui précipite et l'équilibre entre les espèces aqueuses présentes dans la solution. Ainsi, par exemple, une solution qui se concentre par évaporation, en étant en contact avec une atmosphère infinie de gaz carbonique à pression partielle constante, peut parvenir à saturation vis-à-vis de la calcite.

On a dans ce cas :

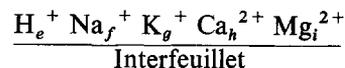
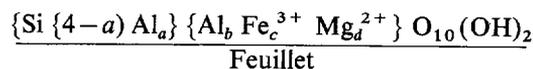


$$\log f\text{CO}_2 + \log \{\text{Ca}^{2+}\} + \log \{\text{H}_2\text{O}\} - 2 \log \{\text{H}^+\} = +9,76 \text{ à } 25 \text{ °C.}$$

Par évaporation le calcium tend à augmenter en solution, mais de la calcite précipite en consommant du calcium et libérant des ions H^+ . L'augmentation du calcium au cours de l'évaporation devient moins prononcée. Il peut se faire également qu'elle diminue. Mais, en tout cas la précipitation de la calcite, entraîne une modification de la composition de la solution.

1.5. Equilibres avec les argiles. Réactions d'échange

Les minéraux argileux sont des phyllosilicates dont les feuillets présentent un excédent de charge négative. Cette charge négative est compensée au niveau des espaces interfoliaires par des cations échangeables : H^+ , Na^+ , K^+ , Ca^{++} , Mg^{++} . On considère qu'une argile (et sa garniture cationique) est en équilibre avec la solution dans laquelle elle se trouve. Ceci implique de nombreuses conditions et un calcul compliqué. En effet les minéraux de la famille montmorillonite-vermiculite peuvent avoir des compositions très variables :



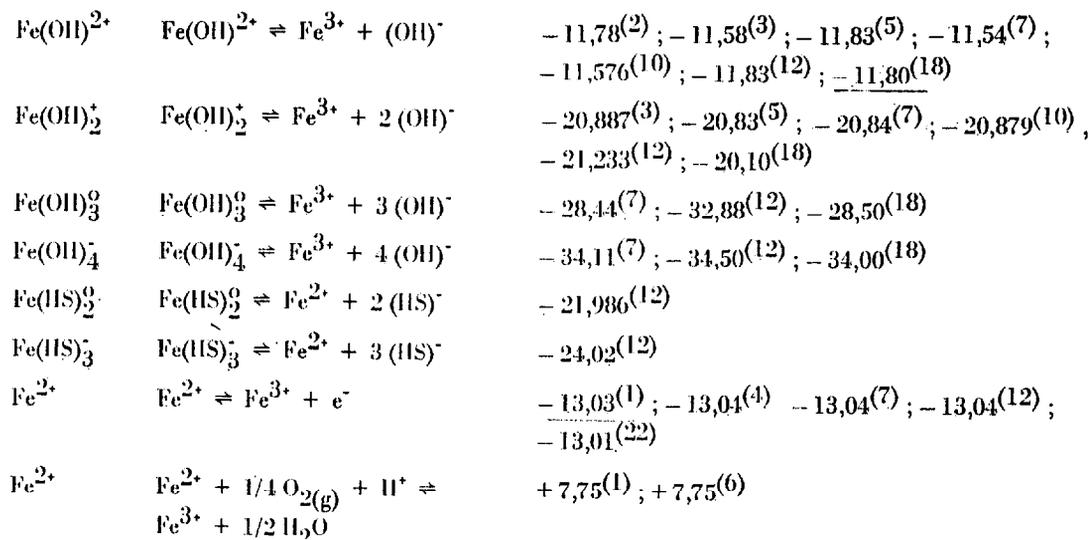
$$\text{avec } e+f+g+2h+2i = a+(6-3b-3c-2d)$$

Lorsque la composition chimique de la solution d'équilibre change, le minéral se rééquilibre et sa composition change. De la même manière, toute modification de la composition de l'argile modifie également celle de la solution avec laquelle elle se trouve en équilibre. On peut traiter le problème de deux manières : soit en considérant l'argile comme une solution solide idéale d'un grand nombre de pôles soit en choisissant un nombre élevé mais fini de minéraux couvrant l'ensemble des compositions possibles. La deuxième solution a été choisie. Le calcul consiste donc à tester le produit de solubilité de 24 argiles et à faire précipiter de façon discontinue des minéraux de compositions chimiques relativement voisines.

TABLEAU Ia. — Constantes de dissociation des espèces dissoutes complexes.

Espèces aqueuses	Equation de dissociation	Log K _{298,15°K}
H ₂ O	2 H ₂ O ⇌ O _{2(g)} + 4 H ⁺ + 4 e ⁻	- 83,12 ⁽¹⁾
H ₂ O	H ₂ O ⇌ H ⁺ + OH ⁻	- 14,0 ⁽¹⁾
(SO ₄) ²⁻	(SO ₄) ²⁻ ⇌ S ²⁻ + 2 O _{2(g)}	- 146,22 ⁽¹⁾ ; - 146,11 ⁽³⁾ ; - 145,51 ⁽⁴⁾ - 146,43 ⁽⁶⁾ ; - 146,11 ⁽¹⁰⁾ ; - 145,37 ⁽¹²⁾
(SO ₄) ²⁻	(SO ₄) ²⁻ + H ⁺ ⇌ HS ⁻ + 2 O _{2(g)}	- 132,22 ⁽¹⁾ ; - 132,59 ⁽⁵⁾ ; - 132,53 ⁽⁶⁾ ; - 132,45 ⁽¹²⁾
(SO ₄) ²⁻	(SO ₄) ²⁻ + 2 H ⁺ ⇌ H ₂ S + 2 O _{2(g)}	- 125,22 ⁽¹⁾ ; - 124,60 ⁽⁴⁾ ; - 124,60 ⁽⁵⁾ ; - 125,55 ⁽⁶⁾ ; - 125,45 ⁽¹²⁾
HSO ₄ ⁻	HSO ₄ ⁻ ⇌ (SO ₄) ²⁻ + H ⁺	- 1,91 ⁽¹⁾ ; - 1,99 ⁽⁵⁾ ; - 1,99 ⁽⁶⁾ ; - 1,80 ⁽¹²⁾ ; - 1,88 ⁽¹³⁾ ; - 1,95 ⁽¹⁸⁾ ; - 1,987 ⁽²²⁾
H ₂ S	H ₂ S ⇌ HS ⁻ + H ⁺	- 7,0 ⁽¹⁾ ; - 6,99 ⁽⁵⁾ ; - 6,99 ⁽⁶⁾ ; - 6,94 ⁽¹⁰⁾ ; - 6,98 ⁽¹³⁾ ; - 6,99 ⁽²²⁾
HS ⁻	HS ⁻ ⇌ S ²⁻ + H ⁺	- 13,99 ⁽¹⁾ ; - 13,89 ⁽³⁾ ; - 12,92 ⁽⁴⁾ ; - 13,90 ⁽⁶⁾ ; - 13,89 ⁽¹⁰⁾ ; - 12,92 ⁽¹²⁾ ; - 12,6 ⁽¹³⁾ ; - 17,0 ⁽¹⁸⁾ ; - 12,92 ⁽²²⁾
HCO ₃ ⁻	HCO ₃ ⁻ ⇌ (CO ₃) ²⁻ + H ⁺	- 10,33 ⁽¹⁾ ; - 10,33 ⁽⁴⁾ ; - 10,33 ⁽⁵⁾ ; - 10,32 ⁽⁶⁾ ; - 10,32 ⁽⁷⁾ ; - 10,33 ⁽¹²⁾ ; - 10,32 ⁽¹³⁾ ; - 10,33 ⁽¹⁹⁾
H ₂ CO ₃ ⁰	H ₂ CO ₃ ⁰ ⇌ (CO ₃) ²⁻ + 2 H ⁺	- 16,70 ⁽¹⁾ ; - 16,69 ⁽⁴⁾ ; - 16,67 ⁽⁶⁾ ; - 16,68 ⁽⁷⁾ ; - 16,69 ⁽¹²⁾ ; - 16,67 ⁽¹³⁾ ; - 16,70 ⁽¹⁸⁾
H ₂ CO ₃ ⁰	H ₂ CO ₃ ⁰ ⇌ CO _{2(g)} + H ₂ O	+ 1,46 ⁽⁶⁾ ; + 1,46 ⁽⁷⁾
Al(OH) ²⁺	Al(OH) ²⁺ ⇌ Al ³⁺ + (OH) ⁻	- 9,02 ⁽⁵⁾ ; - 9,25 ⁽⁶⁾ ; - 9,00 ⁽¹²⁾ ; - 9,10 ⁽¹³⁾ ; - 8,99 ⁽¹⁷⁾ ; - 8,998 ⁽²²⁾
Al(OH) ₂ ⁺	Al(OH) ₂ ⁺ ⇌ Al ³⁺ + 2 (OH) ⁻	- 17,662 ⁽¹²⁾ ; - 19,3 ⁽¹⁷⁾ ; - 18,99 ⁽¹⁸⁾ ; - 18,235 ⁽²²⁾
Al(OH) ₄ ⁻	Al(OH) ₄ ⁻ ⇌ Al ³⁺ + 4 (OH) ⁻	- 32,129 ⁽⁵⁾ ; - 32,73 ⁽⁶⁾ ; - 32,282 ⁽¹²⁾ ; - 32,7 ⁽¹⁷⁾ ; - 33,938 ⁽²²⁾
Al(OH) ₃ ⁰	Al(OH) ₃ ⁰ ⇌ Al ³⁺ + 3 (OH) ⁻	- 25,79 ⁽¹²⁾ ; - 26,87 ⁽¹⁷⁾
Al(SO ₄) ⁺	Al(SO ₄) ⁺ ⇌ Al ³⁺ + (SO ₄) ²⁻	- 3,013 ⁽¹²⁾ ; - 3,02 ⁽¹⁸⁾ ; - 3,20 ⁽²²⁾
Al(SO ₄) ₂ ⁻	Al(SO ₄) ₂ ⁻ ⇌ Al ³⁺ + 2 (SO ₄) ²⁻	- 4,905 ⁽¹²⁾ ; - 4,90 ⁽¹⁸⁾ ; - 5,10 ⁽²²⁾
NaCl ⁰	NaCl ⁰ ⇌ Na ⁺ + Cl ⁻	+ 0,85 ⁽¹⁸⁾ ; + 1,602 ⁽²²⁾
Na(OH) ⁰	Na(OH) ⁰ ⇌ Na ⁺ + (OH) ⁻	- 0,70 ⁽²⁾ ; - 0,719 ⁽³⁾
Na(SO ₄) ⁻	Na(SO ₄) ⁻ ⇌ Na ⁺ + (SO ₄) ²⁻	- 0,98 ⁽⁹⁾ ; - 1,063 ⁽¹⁰⁾ ; - 1,06 ⁽¹⁸⁾ ; - 0,226 ⁽²²⁾
Na ₂ (SO ₄) ⁰	Na ₂ (SO ₄) ⁰ ⇌ 2 Na ⁺ + (SO ₄) ²⁻	- 1,512 ⁽²²⁾
Na(CO ₃) ⁻	Na(CO ₃) ⁻ ⇌ Na ⁺ + (CO ₃) ²⁻	- 1,269 ⁽³⁾ ; - 1,27 ⁽¹⁸⁾ ; - 1,268 ⁽²²⁾
Na ₂ (CO ₃) ⁰	Na ₂ (CO ₃) ⁰ ⇌ 2 Na ⁺ + (CO ₃) ²⁻	- 0,68 ⁽⁹⁾ ; - 0,672 ⁽²²⁾
NaHCO ₃ ⁰	NaHCO ₃ ⁰ ⇌ Na ⁺ + (HCO ₃) ⁻	+ 0,25 ⁽¹⁸⁾ ; + 0,25 ⁽²²⁾

KCl^0	$KCl^0 \rightleftharpoons K^+ + Cl^-$	+ 2,00 ⁽¹⁸⁾ ; + 1,585 ⁽²²⁾
$K(SO_4)^-$	$K(SO_4)^- \rightleftharpoons K^+ + (SO_4)^{2-}$	- 0,956 ⁽³⁾ ; - 0,84 ⁽⁶⁾ ; - 0,85 ⁽⁹⁾ ; - 0,75 ⁽¹²⁾ ; - 0,85 ⁽¹³⁾ ; - 0,83 ⁽¹⁸⁾
$K(OH)^0$	$K(OH)^0 \rightleftharpoons K^+ + (OH)^-$	- 0,004 ⁽¹⁾ ; - 0,004 ⁽⁵⁾
$KHSO_4^0$	$KHSO_4^0 \rightleftharpoons K^+ + H^+ + (SO_4)^{2-}$	
$Mg(CO_3)^0$	$Mg(CO_3)^0 \rightleftharpoons Mg^{2+} + (CO_3)^{2-}$	- 3,40 ⁽²⁾ ; - 3,402 ⁽⁷⁾ ; - 3,387 ⁽⁸⁾ ; - 3,40 ⁽¹⁸⁾ ; - 2,88 ⁽²⁰⁾ ; - 3,398 ⁽²²⁾
$MgHCO_3^+$	$MgHCO_3^+ \rightleftharpoons Mg^{2+} + (HCO_3)^-$	- 1,0 ⁽⁹⁾ ; - 1,158 ⁽¹⁰⁾ ; - 0,86 ⁽¹³⁾ ; - 0,90 ⁽¹⁸⁾ ; - 0,928 ⁽²²⁾
$Mg(OH)^+$	$Mg(OH)^+ \rightleftharpoons Mg^{2+} + (OH)^-$	- 2,58 ⁽³⁾ ; - 2,60 ⁽⁶⁾ ; - 2,573 ⁽¹⁰⁾ ; - 2,636 ⁽¹²⁾ ; - 2,60 ⁽¹³⁾
$Mg(SO_4)^0$	$Mg(SO_4)^0 \rightleftharpoons Mg^{2+} + (SO_4)^{2-}$	- 2,71 ⁽⁵⁾ ; - 2,25 ⁽⁶⁾ ; - 2,40 ⁽⁹⁾ ; - 2,29 ⁽¹⁰⁾ ; - 2,22 ⁽¹²⁾ ; - 2,25 ⁽¹³⁾ ; - 2,238 ⁽²²⁾
$Ca(CO_3)^0$	$Ca(CO_3)^0 \rightleftharpoons Ca^{2+} + (CO_3)^{2-}$	- 3,20 ⁽⁶⁾ ; - 4,483 ⁽⁸⁾ ; - 3,196 ⁽¹⁰⁾ ; - 4,45 ⁽¹¹⁾ ; - 3,204 ⁽¹²⁾ ; - 3,15 ⁽²⁰⁾ ; - 3,20 ⁽²²⁾
$CaHCO_3^+$	$CaHCO_3^+ \rightleftharpoons Ca^{2+} + (HCO_3)^-$	- 0,865 ⁽³⁾ ; - 1,261 ⁽¹⁰⁾ ; - 1,261 ⁽¹¹⁾ ; - 1,26 ⁽¹⁸⁾ ; - 1,225 ⁽¹⁹⁾ ; - 1,00 ⁽²¹⁾ ; - 1,26 ⁽²²⁾
$CaHCO_3^+$	$CaHCO_3^+ \rightleftharpoons Ca^{2+} + (CO_3)^{2-} + H^+$	- 11,195 ⁽³⁾ ; - 11,68 ⁽⁹⁾ ; - 11,59 ⁽¹⁰⁾
$Ca(OH)^+$	$Ca(OH)^+ \rightleftharpoons Ca^{2+} + (OH)^-$	- 1,301 ⁽³⁾ ; - 1,323 ⁽⁵⁾ ; - 1,298 ⁽¹⁰⁾ ; - 1,49 ⁽¹¹⁾ ; - 1,221 ⁽¹²⁾ ; - 1,234 ⁽¹⁸⁾ ; - 1,40 ⁽²²⁾
$Ca(SO_4)^0$	$Ca(SO_4)^0 \rightleftharpoons Ca^{2+} + (SO_4)^{2-}$	- 2,31 ⁽⁶⁾ ; - 2,3 ⁽⁹⁾ ; - 2,309 ⁽¹⁰⁾ ; - 2,434 ⁽¹²⁾ ; - 2,00 ⁽¹³⁾ ; - 2,30 ⁽¹⁸⁾ ; - 2,309 ⁽²²⁾
$FeCl_2^+$	$FeCl_2^+ \rightleftharpoons Fe^{3+} + Cl^-$	- 1,488 ⁽³⁾ ; - 1,41 ⁽⁵⁾ ; - 1,48 ⁽¹²⁾ ; - 1,30 ⁽¹³⁾ ; - 1,48 ⁽¹⁸⁾
$FeCl_2^+$	$FeCl_2^+ \rightleftharpoons Fe^{3+} + 2 Cl^-$	- 2,126 ⁽⁵⁾ ; - 1,778 ⁽¹²⁾ ; - 2,13 ⁽¹⁸⁾
$FeCl_2^0$	$FeCl_2^0 \rightleftharpoons Fe^{2+} + 2 Cl^-$	+ 0,003 ⁽⁵⁾
$FeCl_3^0$	$FeCl_3^0 \rightleftharpoons Fe^{3+} + 3 Cl^-$	+ 0,012 ⁽⁵⁾ ; - 0,78 ⁽¹²⁾ ; - 1,13 ⁽¹⁸⁾
$FeCl_4^-$	$FeCl_4^- \rightleftharpoons Fe^{3+} + 4 Cl^-$	+ 0,79 ⁽¹⁸⁾
$Fe(SO_4)^0$	$Fe(SO_4)^0 \rightleftharpoons Fe^{2+} + (SO_4)^{2-}$	- 2,3 ⁽²⁾ ; - 0,461 ⁽⁵⁾ ; - 2,20 ⁽¹²⁾ ; - 2,43 ⁽¹⁸⁾ ; - 2,20 ⁽²²⁾
$Fe(SO_4)^+$	$Fe(SO_4)^+ \rightleftharpoons Fe^{3+} + (SO_4)^{2-}$	- 4,18 ⁽²⁾ ; - 4,128 ⁽⁵⁾ ; - 4,039 ⁽¹⁰⁾ ; - 4,150 ⁽¹²⁾ ; - 4,15 ⁽¹⁸⁾
$Fe(SO_4)_2^0$	$Fe(SO_4)_2^0 \rightleftharpoons Fe^{3+} + 2 (SO_4)^{2-}$	- 5,396 ⁽⁵⁾ ; + 9,30 ⁽¹⁸⁾ (?)
$Fe_2(SO_4)_3^0$	$Fe_2(SO_4)_3^0 \rightleftharpoons 2 Fe^{3+} + 3 (SO_4)^{2-}$	- 0,799 ⁽⁵⁾
$Fe(OH)^+$	$Fe(OH)^+ \rightleftharpoons Fe^{2+} + (OH)^-$	- 5,7 ⁽²⁾ ; - 7,226 ⁽⁵⁾ ; - 5,70 ⁽⁶⁾ ; - 5,7 ⁽⁷⁾ ; - 7,255 ⁽¹²⁾
$Fe(OH)_2^0$	$Fe(OH)_2^0 \rightleftharpoons Fe^{2+} + 2 (OH)^-$	- 10,40 ⁽⁷⁾ ; - 9,17 ⁽¹²⁾ ; - 10,40 ⁽¹⁸⁾ ; - 7,43 ⁽²²⁾
$Fe(OH)_3^0$	$Fe(OH)_3^0 \rightleftharpoons Fe^{2+} + 3 (OH)^-$	- 11,26 ⁽⁵⁾ ; - 10,02 ⁽⁷⁾ ; - 10,00 ⁽¹²⁾ ; - 12,452 ⁽²²⁾
$Fe(OH)_4^{2-}$	$Fe(OH)_4^{2-} \rightleftharpoons Fe^{2+} + 4 (OH)^-$	- 10,83 ⁽⁵⁾ ; - 9,51 ⁽¹²⁾



1.6. Conclusions

Le calcul, la simulation et donc la prédiction des réactions chimiques qui interviennent au cours de la concentration par évaporation des eaux ou de la dissolution des sels et des minéraux par lessivage revient donc à :

— considérer un mélange de minéraux ou de sels initiaux ;

— considérer une eau initiale de composition chimique donnée ;

— calculer les modifications de la composition chimique de la solution lorsque le mélange de minéraux initiaux se dissout ou lorsque l'eau se concentre par évaporation ;

— faire en sorte que les équilibres entre espèces aqueuses dans la solution soient toujours respectés ainsi que les équilibres entre les solutions et les minéraux qui précipitent.

Ces calculs peuvent être menés à partir de données thermodynamiques en utilisant des programmes de calcul sur ordinateur pour tenir compte de toutes les contraintes de conservation de matière d'une part et les équations liées aux équilibres réversibles d'autre part.

2. DONNÉES UTILISÉES

Les constantes de dissociation des espèces aqueuses complexes et les constantes de dissolution des miné-

raux sont données dans le tableau Ia et Ib. Les données concernant les argiles sont établies pour les montmorillonites calciques. Les constantes des montmorillonites sodiques, potassiques, et magnésiennes sont obtenues au moyen des constantes d'échanges données par Helgeson (1969) :

$$\log \frac{\{\text{Na}^+\}}{\{\text{K}^+\}} = 0,5$$

$$\log \frac{\{\text{Na}^+\}^2}{\{\text{Ca}^{2+}\}} = 1,1$$

$$\log \frac{\{\text{Mg}^{2+}\}}{\{\text{Ca}^{2+}\}} = 0.$$

Les valeurs soulignées sont celles qui ont été retenues pour les calculs qui suivent.

3. PROGRAMME DE CALCUL

Les programmes de calcul utilisés fonctionnent sur l'ordinateur UNIVAC 1108 du centre CNRS de Strasbourg-Cronenbourg. Ils ont été bâtis d'après les versions CDC et IBM mises au point par Helgeson *et al.* (1969-1970).

TABLEAU Ib. — Constantes de solubilité des minéraux.

Minéraux	Equation de dissolution	Log $K_{298,15^{\circ}\text{K}}$
K_2CO_3	$\text{K}_2\text{CO}_3 \rightleftharpoons 2 \text{K}^+ + (\text{CO}_3)^{2-}$	+ 4,134 ⁽¹⁾ ; + 5,03 ⁽¹²⁾
Na_2CO_3	$\text{Na}_2\text{CO}_3 \rightleftharpoons 2 \text{Na}^+ + (\text{CO}_3)^{2-}$	+ 0,732 ⁽¹⁾ ; + 0,802 ⁽¹²⁾
Thermonatrite $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	$\text{Na}_2\text{CO}_3 \rightleftharpoons 2 \text{Na}^+ + (\text{CO}_3)^{2-} + \text{H}_2\text{O}$	+ 0,436 ⁽³⁾ ; + 0,14 ⁽¹³⁾ ; + 0,079 ⁽¹⁵⁾ ; + 0,01 ⁽¹⁸⁾ ; + 0,125 ⁽²²⁾ ; + 0,131 ⁽²³⁾
$\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	$\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 7 \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 2 \text{Na}^+ + (\text{CO}_3)^{2-} + 7 \text{H}_2\text{O}$	- 0,654 ⁽³⁾ ; - 0,485 ⁽¹⁵⁾
Natron $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	$\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10 \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 2 \text{Na}^+ + (\text{CO}_3)^{2-} + 10 \text{H}_2\text{O}$	- 0,911 ⁽³⁾ ; - 1,295 ⁽¹²⁾ ; - 1,06 ⁽¹⁵⁾ ; - 1,44 ⁽¹⁸⁾ ; - 1,311 ⁽²²⁾ ; - 1,135 ⁽²³⁾
Trona $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{NaHCO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{NaHCO}_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 3 \text{Na}^+ + 2 (\text{CO}_3)^{2-} + 2 \text{H}_2\text{O}$	- 12,33 ⁽³⁾ ; - 11,718 ⁽¹⁵⁾ ; - 11,57 ⁽²³⁾
Nahcolite NaHCO_3	$\text{NaHCO}_3 \rightleftharpoons \text{Na}^+ + \text{HCO}_3^-$	- 0,514 ⁽¹⁾ ; + 5,815 ⁽¹²⁾ ; + 5,77 ⁽¹⁸⁾ ; - 0,548 ⁽²²⁾
Calcite CaCO_3	$\text{CaCO}_3 \rightleftharpoons \text{Ca}^{2+} + (\text{CO}_3)^{2-}$	- 8,343 ⁽¹⁾ ; - 8,473 ⁽⁴⁾ ; - 8,31 ⁽⁵⁾ ; - 8,37 ⁽⁶⁾ ; - 8,365 ⁽¹⁰⁾ ; - 8,365 ⁽¹²⁾ ; - 8,40 ⁽¹⁴⁾ ; - 8,36 ⁽¹⁸⁾ ; - 8,409 ⁽¹⁹⁾
Gaylussite $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{CaCO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	$\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{CaCO}_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 2 \text{Na}^+ + \text{Ca}^{2+} + 2 (\text{CO}_3)^{2-} + 5 \text{H}_2\text{O}$	- 9,44 ⁽¹⁵⁾ ; - 11,44 ⁽²³⁾
Pirssonite $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{CaCO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{CaCO}_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 2 \text{Na}^+ + \text{Ca}^{2+} + 2 (\text{CO}_3)^{2-} + 2 \text{H}_2\text{O}$	- 9,54 ⁽¹⁵⁾
Magnésite MgCO_3	$\text{MgCO}_3 \rightleftharpoons \text{Mg}^{2+} + (\text{CO}_3)^{2-}$	- 7,911 ⁽¹⁾ ; - 8,095 ⁽⁴⁾ ; - 5,154 ⁽⁵⁾ ; - 8,04 ⁽⁶⁾ ; - 8,079 ⁽¹⁰⁾ ; - 5,103 ⁽¹²⁾ ; - 8,03 ⁽²²⁾
Nesquehonite $\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	$\text{MgCO}_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Mg}^{2+} + (\text{CO}_3)^{2-} + 3 \text{H}_2\text{O}$	- 5,59 ⁽¹²⁾ ; - 4,58 ⁽¹⁸⁾ ; - 4,99 ⁽²²⁾

Hydromagnésite $\text{Mg}_4(\text{CO}_3)_3(\text{OH})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	$\text{Mg}_4(\text{CO}_3)_3(\text{OH})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 4\text{Mg}^{2+} + 3(\text{CO}_3)^{2-} + 3\text{H}_2\text{O} + \text{OH}^-$	$-35,7^{(3)} ; -35,87^{(6)} ; -30,2^{(18)}$
Dolomite $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$	$\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2 \rightleftharpoons \text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+} + 2(\text{CO}_3)^{2-}$	$-19,71^{(3)} ; -18,56^{(4)} ; -17,02^{(6)} ; -17,0^{(9)} ; -16,89^{(10)} ;$ $-15,45^{(12)} ; -16,79^{(14)} ; -17,0^{(18)} ; -17,0^{(22)}$
Sidérite FeCO_3	$\text{FeCO}_3 \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+} + (\text{CO}_3)^{2-}$	$-10,66^{(1)} ; -10,67^{(4)} ; -10,69^{(6)} ; -10,54^{(12)} ; -10,55^{(22)}$
Arcanite K_2SO_4	$\text{K}_2\text{SO}_4 \rightleftharpoons 2\text{K}^+ + (\text{SO}_4)^{2-}$	$-1,73^{(1)} ; -1,41^{(4)} ; -2,36^{(12)} ; -1,87^{(16)}$
Thenardite Na_2SO_4	$\text{Na}_2\text{SO}_4 \rightleftharpoons 2\text{Na}^+ + (\text{SO}_4)^{2-}$	$-0,192^{(3)} ; -0,258^{(4)} ; -0,865^{(10)} ; -0,331^{(12)} ; -0,3^{(16)} ;$ $-0,21^{(18)} ; -0,179^{(22)}$
Mirabilite $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	$\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 2\text{Na}^+ + (\text{SO}_4)^{2-} + 10\text{H}_2\text{O}$	$-1,185^{(4)} ; -1,525^{(10)} ; -1,25^{(12)} ; -1,25^{(16)} ; -1,18^{(18)} ;$ $-1,114^{(22)}$
Anhydrite CaSO_4	$\text{CaSO}_4 \rightleftharpoons \text{Ca}^{2+} + (\text{SO}_4)^{2-}$	$-4,428^{(1)} ; -4,637^{(4)} ; -4,15^{(5)} ; -4,70^{(6)} ; -4,40^{(10)} ;$ $-4,428^{(12)} ; -4,65^{(18)} ; -4,637^{(22)}$
Gypse $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Ca}^{2+} + (\text{SO}_4)^{2-} + 2\text{H}_2\text{O}$	$-4,61^{(1)} ; -4,62^{(3)} ; -4,85^{(4)} ; -4,37^{(5)} ; -4,85^{(6)} ; -4,611^{(10)} ;$ $-4,608^{(12)} ; -4,60^{(14)} ; -4,86^{(18)} ; -4,848^{(22)}$
MgSO_4	$\text{MgSO}_4 \rightleftharpoons \text{Mg}^{2+} + (\text{SO}_4)^{2-}$	$+4,27^{(1)} ; +5,04^{(5)} ; +5,84^{(12)}$
Hexahydrate $\text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$\text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Mg}^{2+} + (\text{SO}_4)^{2-} + 6\text{H}_2\text{O}$	$-1,69^{(5)} ; -1,604^{(12)} ; -2,13^{(16)} ; -2,0^{(16)}$
Epsomite $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	$\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Mg}^{2+} + (\text{SO}_4)^{2-} + 7\text{H}_2\text{O}$	$-2,14^{(5)} ; -1,901^{(12)} ; -2,0^{(16)} ; -2,13^{(16)}$
Picromerite $\text{K}_2\text{Mg}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$\text{K}_2\text{Mg}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 2\text{K}^+ + \text{Mg}^{2+} + 2(\text{SO}_4)^{2-} + 6\text{H}_2\text{O}$	$+4,425^{(16)}$
Blödite $\text{Na}_2\text{Mg}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	$\text{Na}_2\text{Mg}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 2\text{Na}^+ + \text{Mg}^{2+} + 2(\text{SO}_4)^{2-} + 4\text{H}_2\text{O}$	$-2,38^{(16)}$

FeSO ₄	$\text{FeSO}_4 \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+} + (\text{SO}_4)^{2-}$	- 0,484 ⁽¹⁾ ; + 2,73 ⁽¹²⁾
Pyrite FeS ₂	$\text{FeS}_2 + 2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+} + 2 (\text{HS})^-$	- 18,74 ⁽¹⁾ ; - 15,92 ⁽³⁾ ; - 17,61 ⁽⁴⁾ ; - 19,65 ⁽⁵⁾ ; - 17,61 ⁽¹⁰⁾ ; - 18,48 ⁽²²⁾
Sylvite KCl	$\text{KCl} \rightleftharpoons \text{K}^+ + \text{Cl}^-$	+ 0,893 ⁽¹⁾ ; + 1,01 ⁽⁴⁾ ; + 0,78 ⁽⁶⁾ ; + 0,953 ⁽¹⁰⁾ ; + 0,882 ⁽¹²⁾ ; + 0,898 ⁽¹³⁾ ; + 0,894 ⁽¹⁶⁾
Halite NaCl	$\text{NaCl} \rightleftharpoons \text{Na}^+ + \text{Cl}^-$	+ 1,579 ⁽¹⁾ ; + 1,54 ⁽⁴⁾ ; + 1,58 ⁽⁶⁾ ; + 1,56 ⁽¹⁰⁾ ; + 1,575 ⁽¹²⁾ ; + 1,55 ⁽¹³⁾ ; + 1,56 ⁽¹⁶⁾ ; + 1,58 ⁽²²⁾
Hydrophilite CaCl ₂	$\text{CaCl}_2 \rightleftharpoons \text{Ca}^{2+} + 2 \text{Cl}^-$	+ 11,42 ⁽¹⁾ ; + 11,49 ⁽⁴⁾ ; + 11,91 ⁽⁵⁾ ; + 11,49 ⁽⁶⁾ ; + 11,58 ⁽¹²⁾
Antarcticite CaCl ₂ ·6H ₂ O	$\text{CaCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Ca}^{2+} + 2 \text{Cl}^- + 6 \text{H}_2\text{O}$	+ 3,72 ⁽¹⁶⁾
Chloromagnésite MgCl ₂	$\text{MgCl}_2 \rightleftharpoons \text{Mg}^{2+} + 2 \text{Cl}^-$	+ 22,08 ⁽¹⁾ ; + 22,08 ⁽⁴⁾ ; + 21,99 ⁽⁵⁾ ; + 22,08 ⁽¹²⁾ ; + 22,15 ⁽¹⁸⁾
Bischofite MgCl ₂ ·6H ₂ O	$\text{MgCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Mg}^{2+} + 2 \text{Cl}^- + 6 \text{H}_2\text{O}$	+ 4,45 ⁽⁵⁾ ; + 4,53 ⁽¹²⁾ ; + 4,29 ⁽¹⁶⁾
Carnalite KMgCl ₃ ·6H ₂ O	$\text{KMgCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{K}^+ + \text{Mg}^{2+} + 3 \text{Cl}^- + 6 \text{H}_2\text{O}$	+ 4,10 ⁽¹⁶⁾
Chlorocalcite KCaCl ₃	$\text{KCaCl}_3 \rightleftharpoons \text{K}^+ + \text{Ca}^{2+} + 3 \text{Cl}^-$	+ 9,70 ⁽¹²⁾
Tachyhydrite CaMg ₂ Cl ₆ ·12H ₂ O	$\text{CaMg}_2\text{Cl}_6 \cdot 12 \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Ca}^{2+} + 2 \text{Mg}^{2+} + 6 \text{Cl}^- + 12 \text{H}_2\text{O}$	+ 16,32 ⁽¹⁶⁾
Gibbsite Al(OH) ₃	$\text{Al(OH)}_3 \rightleftharpoons \text{Al}^{3+} + 3 (\text{OH})^-$	- 32,34 ⁽¹⁾ ; - 32,77 ⁽⁴⁾ ; - 32,76 _(am.) ⁽⁶⁾ ; - 33,51 ⁽¹⁰⁾ ; - 33,82 ⁽¹²⁾ ; - 33,45 ⁽¹³⁾ ; - 31,61 _(am.) ⁽²²⁾ ; - 33,77 ⁽²⁴⁾
Hydroxyde KOH	$\text{KOH} \rightleftharpoons \text{K}^+ + (\text{OH})^-$	+ 11,40 ⁽¹⁾
Hydroxyde NaOH	$\text{NaOH} \rightleftharpoons \text{Na}^+ + (\text{OH})^-$	+ 7,39 ⁽¹⁾ ; + 7,02 ⁽¹²⁾

Portlandite Ca(OH) ₂	$\text{Ca(OH)}_2 \rightleftharpoons \text{Ca}^{2+} + 2(\text{OH})^-$	- 5,10 ⁽¹⁾ ; - 5,36 ⁽⁴⁾ ; - 5,33 ⁽⁵⁾ ; - 5,22 ⁽¹⁰⁾ ; - 5,21 ⁽¹²⁾ ; - 5,36 ⁽¹⁸⁾
Brucite Mg(OH) ₂	$\text{Mg(OH)}_2 \rightleftharpoons \text{Mg}^{2+} + 2(\text{OH})^-$	- 11,06 ⁽¹⁾ ; - 11,26 ⁽⁴⁾ ; - 11,25 ⁽⁵⁾ ; - <u>11,21⁽⁶⁾</u> ; - 11,39 ⁽¹⁰⁾ ; - 11,17 ⁽¹²⁾ ; - 11,204 ⁽²²⁾
Goethite Fe(OH) ₃	$\text{FeO(OH)} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Fe}^{3+} + 3(\text{OH})^-$	- 40,44 ⁽⁷⁾ ; - 42,57 ⁽¹⁰⁾ ; - 41,67 ⁽¹²⁾ ; - 43,07 ⁽¹⁸⁾ ; - 41,2 ⁽²²⁾ ; - <u>42,81</u>
Hydroxyde amorphe Fe(OH) ₂	$\text{Fe(OH)}_2 \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+} + 2(\text{OH})^-$	- 14,72 ⁽¹⁾ ; - 16,32 ⁽⁵⁾ ; - 15,09 ⁽⁷⁾ ; - 14,71 ⁽¹⁰⁾ ; - 15,1 ⁽¹²⁾
Hydroxyde amorphe Fe(OH) ₃	$\text{Fe(OH)}_3 \rightleftharpoons \text{Fe}^{3+} + 3(\text{OH})^-$	- 37,16 ⁽¹⁾ ; - 38,58 ⁽⁵⁾ ; - 37,14 ⁽⁷⁾ ; - 38,30 ⁽⁷⁾ ; - 37,16 ⁽¹⁰⁾ ; - 39,40 ⁽¹²⁾ ; - 37,2 ⁽¹⁸⁾ ; - 37,11 ⁽²²⁾

Minéraux	Equation de dissolution	Log K _{298,15°K}
Silicates		
Quartz	$\text{SiO}_2 + 2 \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_4\text{SiO}_4$	- 4,00 ⁽⁴⁾
Silice amorphe	$\text{SiO}_2 + 2 \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_4\text{SiO}_4$	- 2,71 ⁽¹⁸⁾
Kaolinite	$\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4 + 6 \text{H}^+ \rightleftharpoons 2 \text{Al}^{3+} + 2 \text{H}_4\text{SiO}_4 + \text{H}_2\text{O}$	7,63 ⁽⁶⁾ ; 7,185 ⁽²²⁾ ; 8,02 ⁽⁴⁾ ; <u>7,41⁽²⁴⁾</u>
Microcline	$\text{KAlSi}_3\text{O}_8 + 4 \text{H}^+ + 4 \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{K}^+ + \text{Al}^{3+} + 3 \text{H}_4\text{SiO}_4$	1,29 ⁽⁶⁾
Albite	$\text{NaAlSi}_3\text{O}_8 + 4 \text{H}^+ + 4 \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Na}^+ + \text{Al}^{3+} + 3 \text{H}_4\text{SiO}_4$	3,94 ⁽⁶⁾
Anorthite	$\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8 + 8 \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Ca}^{2+} + 2 \text{Al}^{3+} + 2 \text{H}_4\text{SiO}_4$	24,69 ⁽⁶⁾
Trémolite	$\text{Ca}_2\text{Mg}_5\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2 + 14 \text{H}^+ + 8 \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 2 \text{Ca}^{2+} + 5 \text{Mg}^{2+} + 8 \text{H}_4\text{SiO}_4$	56,51 ⁽⁶⁾
Annite	$\text{KFe}_3\text{AlSi}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2 + 10 \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{K}^+ + 3 \text{Fe}^{2+} + \text{Al}^{3+} + 3 \text{H}_4\text{SiO}_4$	23,3 ⁽⁶⁾
Talc	$\text{Si}_4\text{Mg}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2 + 6 \text{H}^+ + 4 \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 3 \text{Mg}^{2+} + 4 \text{H}_4\text{SiO}_4$	18,84 ⁽⁶⁾ ; <u>22,125⁽²⁵⁾</u>

Le premier KELLYCOB est utilisé pratiquement en version originale. Le second, EQUIL, et le troisième, DISSOL, sont des versions transformées du PATHCALC d'Helgeson, avec addition du contrôle des réactions par le gaz carbonique et l'oxygène. Le quatrième, EVAPOR, est une version entièrement mise au point au Centre de Sédimentologie et de Géochimie de la Surface à Strasbourg, en suivant le principe élaboré par Helgeson pour PATHCALC.

3.1. Calcul des constantes de dissociation des espèces aqueuses et des produits de la solubilité des minéraux en fonction de la température (KELLYCOB)

Ce programme exécute les calculs mentionnés ci-dessus. On donne en entrée les ΔG_f^0 , ΔH_f^0 , ΔS_f^0 et les coefficients a, b, c qui servent à calculer les chaleurs spécifiques et on obtient en sortie les $\log K(T)$ des espèces aqueuses et des sels à différentes températures.

3.2. Programme de calcul de la distribution des espèces aqueuses et du degré de saturation des solutions par rapports aux minéraux (EQUIL)

A. Ce programme utilise deux banques de données

— Un premier fichier regroupe les valeurs des $\log K$ (produits de solubilité) des minéraux, les valeurs des poids moléculaires de ces minéraux ainsi que leur composition chimique (sous forme de matrice où la composition élémentaire est ramenée à la formule molaire).

Les $\log K$ sont calculés à partir du programme KELLYCOB et sont introduits en fichiers séparés pour chaque température.

— Un deuxième fichier regroupe les valeurs des $\log K$ (constantes de dissociation) des espèces aqueuses complexes, les valeurs de a° de la loi de Debye-Hückel, la charge des ions, le poids moléculaire de chacune de ces espèces ainsi que leur composition élémentaire.

B. Le programme calcule les forces ioniques des solutions et les coefficients d'activité des ions à partir des constantes de la loi de Debye-Hückel. On y trouve aussi les valeurs des coefficients d'activité du CO_2 dans des solutions de NaCl de forces ioniques différentes. Par extrapolation ou interpolation polynomiale, les coefficients d'activité du CO_2 sont calculés pour n'importe quelle force ionique.

C. On part d'une solution initiale de composition donnée. On introduit le pH, l'alcalinité, la fugacité de l'oxygène ($f\text{O}_2$), la fugacité du gaz carbonique ($f\text{CO}_2$) ainsi que les concentrations totales des différents éléments (molalités).

D. Le programme débute le calcul en considérant que tous les éléments chimiques sont présents sous forme d'ions simples. Ceci correspond à une force ionique provisoire et à des coefficients d'activité initiaux pour tous les ions. Dans une solution donnée, l'activité et les coefficients d'activité des n différentes formes d'ions représentant un élément chimique peut être calculée en résolvant simultanément les $2n$ équations suivantes :

- conservation de l'élément (1 équation),
- loi d'action de masse pour la dissociation de chaque ion complexe ($n-1$ équation),
- loi de Debye-Hückel pour chaque coefficient d'activité (n équations).

Ceci conduit à calculer n activités et n coefficients d'activité. Ce premier calcul est réalisé par itération jusqu'à convergence des valeurs successives de l'activité des espèces aqueuses. Il conduit à une deuxième valeur de la force ionique qui permet de reprendre le cycle de calcul précédent. Cette deuxième boucle d'itération se poursuit jusqu'à convergence de la force ionique. Ce procédé par double itération est nécessaire car la distribution des espèces aqueuses se calcule à partir des activités, que les activités ne sont calculables que lorsqu'on connaît la force ionique qui ne peut être calculée que si une distribution des espèces aqueuses est connue. Si les données d'analyse conduisent, dans ce calcul, à montrer un défaut de neutralité électrique, la concentration de l'ion Na^+ ou celle de Cl^- est légèrement réajustée et il est tenu compte de cette modification dans la dernière boucle du calcul.

E. La distribution des ions simples et des formes complexes est donnée de différentes manières (ppm, log ppm, g/kg H_2O ; molalité, log molalité, etc.). La fugacité de CO_2 équivalente est également calculée, si elle n'est pas donnée au départ.

F. Enfin, à partir de cette distribution le programme calcule le produit ionique ($\log Q$) correspondant à chaque minéral, à partir des activités des ions servant de référence dans le calcul du produit de solubilité ($\log K$). La différence $\log K - \log Q$ donne le degré de saturation de la solution vis-à-vis du minéral en question. Le programme teste ce degré de saturation pour tous les minéraux dont les éléments constituants sont représentés dans la solution initiale.

Espèces Aqueuses	log Molalité	log Activité	log Coefficient d'Activité
K ⁺	- 3,6990	- 3,7254	- 0,026
Na ⁺	- 3,1306	- 3,1565	- 0,026
Ca ⁺⁺	- 3,4133	- 3,5140	- 0,100
Mg ⁺⁺	- 3,5311	- 3,6286	- 0,097
H ₄ SiO ₄	- 3,0898	- 3,0898	0,000
SO ₄ ⁻⁻	- 5,3384	- 5,4425	- 0,104
CO ₃ ⁻⁻	- 5,5865	- 5,6897	- 0,103
Cl ⁻	- 4,5229	- 4,5493	- 0,026
OH ⁻	- 6,6739	- 6,7000	- 0,026
H ⁺	- 7,2761	- 7,3000	- 0,024
H ₂ O	1,7444	- 0,0000	- 1,744
KCl	- 10,2749	- 10,2746	0,000
KSO ₄ ⁻	- 8,3017	- 8,3279	- 0,026
NaCl	- 8,5561	- 8,5558	0,000
NaCO ₃ ⁻	- 7,5506	- 7,5763	- 0,026
NaSO ₄ ⁻	- 7,5132	- 7,5390	- 0,026
CaCO ₃	- 6,0040	- 6,0037	0,000
CaHCO ₃ ⁺	- 4,8983	- 4,9237	- 0,025
CaSO ₄	- 6,6468	- 6,6465	0,000
MgCO ₃	- 5,9187	- 5,9184	0,000
MgHCO ₃ ⁺	- 5,3724	- 5,3984	- 0,026
MgSO ₄	- 6,8214	- 6,8211	0,000
H ₃ SiO ₄ ⁻	- 5,4139	- 5,4398	- 0,026
HSO ₄ ⁻	- 10,7266	- 10,7525	- 0,026
HCO ₃ ⁻	- 2,6440	- 2,6697	- 0,026
H ₂ CO ₃	- 3,6200	- 3,6197	0,000
HCl	- 17,9496	- 17,9493	0,000
MgOH ⁺	- 7,7207	- 7,7467	0,026
CaOH ⁺	- 8,9541	- 8,9800	0,026
ELECTRON	0,0000	- 13,3106	0,000

TABLEAU II. — Distribution des espèces aqueuses dans la solution initiale.

3.3. Programme de simulation de la dissolution (DISSOL)

Ce programme est basé sur le même principe que le programme précédent et utilise les mêmes banques de données. Un minéral ou un mélange de minéraux est dissous dans une solution initiale de composition donnée. Le programme calcule les modifications de composition de la solution entraînée par la dissolution jusqu'à ce que la solution parvienne à saturation vis-à-vis du ou des minéraux initiaux. Entre temps, si la solution parvient à saturation vis-à-vis d'autres minéraux, le programme calcule les quantités de ces minéraux précipités.

Le paramètre ξ décrit l'état d'avancement de la réaction. Le calcul procède par petites variations du paramètre ξ qui représente le nombre de moles du mélange initial déjà introduites en solution. Pour chaque variation de ξ le programme calcule la force ionique de la solution, les coefficients d'activité, les concentrations et les activités des différentes espèces aqueuses complexes. A chacun de ces stades l'état de saturation de la solution vis-à-vis des minéraux de la banque de données est testé. Si la solution est saturée par rapport à l'un de ces minéraux, le programme calcule le nombre de moles de ce minéral qui précipitent et les changements de composition chimique de la solution qui en résultent, selon le procédé adopté pour le programme EQUIL. Les résultats sont imprimés avec une fréquence à fixer initialement et chaque fois que la solution arrive à saturation vis-à-vis d'un nouveau minéral. Les calculs sont effectués à fugacités d'oxygène et de gaz carbonique constantes ou variables. La fugacité est maintenue constante lorsque les réactions se font au contact d'une réserve infinie de gaz et qu'elles n'affectent pas la pression du gaz. C'est le cas des réactions qui se font au contact de l'atmosphère. Les calculs peuvent également simuler des réactions se faisant en milieu ouvert si les minéraux précipités sont en quelque sorte retirés du contact avec la solution (fluide migrant) ou en milieu fermé si les minéraux précipités restent au contact de cette solution et se redissolvent à leur tour dès que d'autres minéraux prennent le relais (réaction dans une éprouvette ou un pore fermé).

3.4. Programme de simulation de l'évolution de la composition chimique des solutions par évaporation - Seuils de précipitation des sels (EVAPOR)

Ce programme est basé sur les mêmes principes que les précédents et utilise les mêmes banques de données.

Une solution initiale est introduite, une concentration des solutions est obtenue par évaporation calculée sur la base d'un degré d'avancement du processus (ξ). Le programme calcule les modifications intervenues dans la solution soit par simple effet de concentration, soit à la suite des précipitations de minéraux. On calcule alors les quantités de sels précipités pour un taux d'évaporation donné, lorsque dans la solution on parvient au seuil de précipitation donné par $\log Q = \log Kps$. On peut réaliser le calcul en maintenant constantes ou en laissant varier les fugacités de l'oxygène et du gaz carbonique. La simulation peut également être conduite en milieu ouvert ou fermé pour les sels.

4. EXEMPLES D'APPLICATION

Deux exemples sont pris dans la région du Nord du Lac Tchad (Polders de Bol).

4.1. Précipitation de sels au cours de la concentration par évaporation d'une eau d'irrigation

A titre d'exemple, une eau de la partie nord du Lac Tchad (Tabl. II), est susceptible d'être utilisée pour l'irrigation des polders de la région de Bol. On se situera dans des conditions normales d'oxydation ($fCO_2 = -0,678$, maintenue constante pendant l'évaporation) et de pression partielle de gaz carbonique ($fCO_2 = -2,87$ maintenue constante). On supposera également qu'il n'y a aucune réaction entre l'eau et le substrat et que l'eau ne reste pas au contact des sels précipités (eau circulante, système ouvert).

L'eau de départ, bicarbonatée sodique, calcique et magnésienne se concentre par évaporation et par le jeu de la précipitation des sels devient carbonatée sodique ; les concentrations en Ca et Mg deviennent très faibles (Tabl. III). L'évolution de la composition chimique est reportée sur la figure 1.

Par ailleurs les minéraux suivants précipitent :

- Montmorillonite - Mg pour un facteur de concentration de 1,5
- Calcite, pour un facteur de concentration de 3,5
- Silice amorphe, pour un facteur de concentration de 14,5
- Trona ($Na_2CO_3 \cdot NaHCO_3 \cdot 2H_2O$) pour un facteur de concentration de 5500.

TABLEAU III. — Distribution des espèces aqueuses dans la solution finale ($\log \zeta = 4,3$).

Espèces Aqueuses	log Molalité	log Activité	log Coefficient d'Activité
K ⁺	0,132	- 0,049	- 0,181
KCl	- 3,133	- 2,764	0,368
KSO ₄ ⁻	- 1,532	- 1,679	- 0,147
Na ⁺	0,330	0,210	- 0,119
NaCl	- 1,723	- 1,354	0,368
NaCO ₃ ⁻	0,310	0,214	- 0,096
NaSO ₄ ⁻	- 1,094	- 1,199	- 0,105
Ca ⁺⁺	- 6,439	- 7,102	- 0,662
CaCO ₃	- 5,558	- 5,190	0,368
CaHCO ₃ ⁺	- 6,652	- 6,721	- 0,069
CaSO ₄	- 7,652	- 7,284	0,368
CaOH ⁺	- 9,941	- 10,060	- 0,119
Mg ⁺⁺	- 8,232	- 8,722	- 0,490
MgCO ₃	- 6,979	- 6,610	0,368
MgHCO ₃ ⁺	- 8,582	- 8,702	- 0,119
MgSO ₄	- 9,332	- 8,964	0,368
MgOH ⁺	- 10,214	- 10,333	- 0,119
H ₄ SiO ₄	- 2,936	- 2,936	0,000
H ₃ SiO ₄ ⁻	- 2,536	- 2,655	- 0,119
SO ₄ ⁻⁻	- 1,508	- 2,468	- 0,960
HSO ₄ ⁻	- 10,290	- 10,409	- 0,119
CO ₃ ⁻⁻	- 0,397	- 1,264	- 0,867
HCO ₃ ⁻	- 0,778	- ,874	- 0,096
H ₂ CO ₃	- 4,847	- 4,479	0,368
Cl ⁻	- 0,514	- 0,695	- 0,181
HCl	- 17,111	- 16,743	0,368
OH ⁻	- 4,041	- 4,188	- 0,147
H ₂ O	- 2,282	- 0,068	- 2,214
H ⁺	- 9,945	- 9,931	0,014
ELECTRON	0,000	- 10,706	0,000

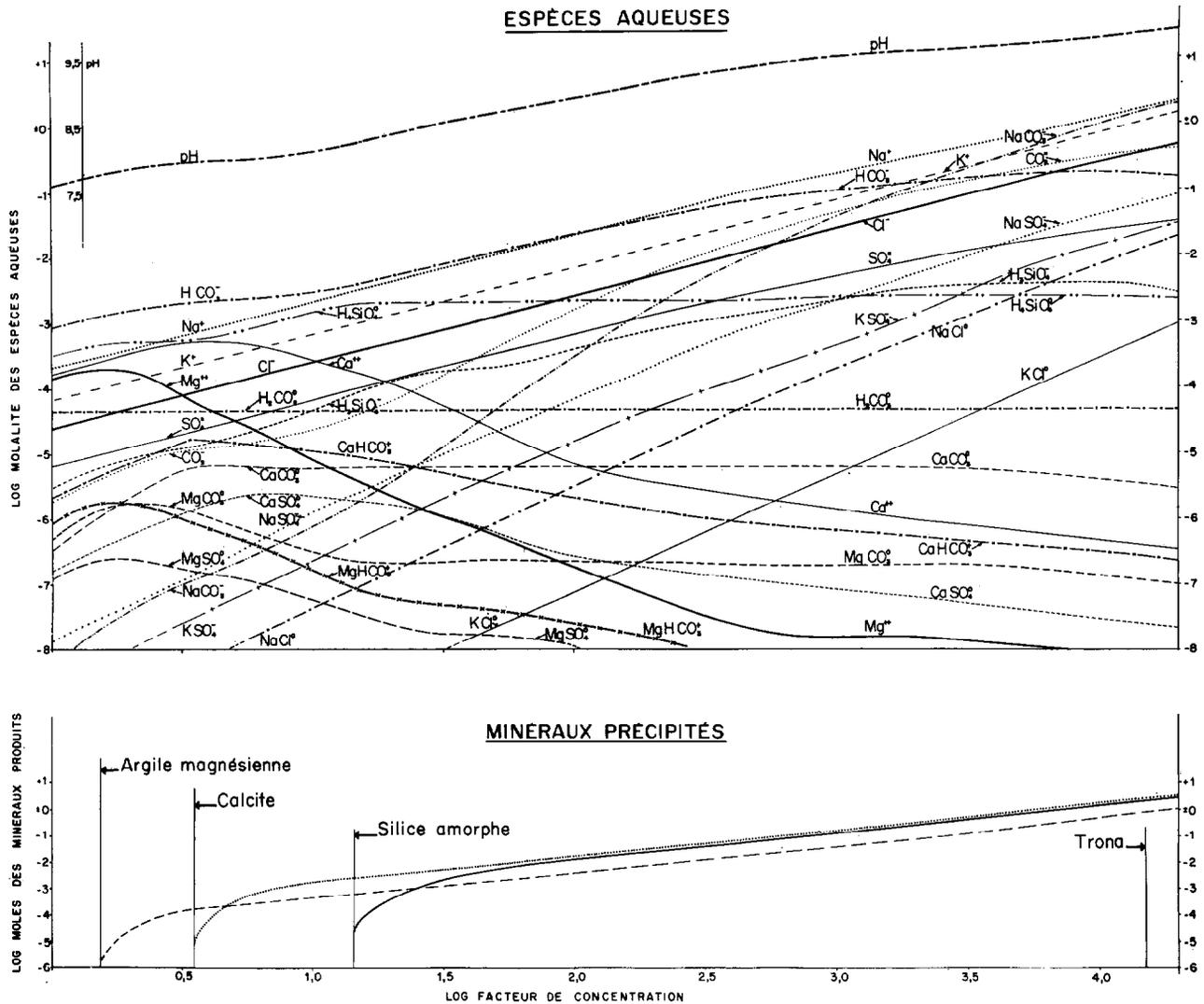


FIG. 1. — Variation de la composition chimique de la solution et quantités de minéraux précipités au cours de l'évaporation.

Les quantités de sels obtenus pour un facteur de concentration de 5500 sont respectivement, par kg d'eau initiale, de 37 mg de montmorillonite - Mg, 40 mg de calcite, 25 mg de silice amorphe et 1 mg de trona.

La précipitation de calcite, de montmorillonite - Mg, de trona et l'évolution chimique des eaux, sont conformes aux observations faites sur le terrain (Cheverry, 1974). Il est ainsi possible de calculer, à partir d'une eau de composition donnée, l'ordre de précipitation des sels, les quantités de sels précipités

et les modifications de la composition chimique de l'eau initiale, lorsque celle-ci est soumise à l'évaporation.

4.2. Dissolution d'un mélange Calcite - Trona par lessivage

Un mélange de calcite (60 %) et de trona (40 %) présents comme sels dans un sol, est soumis au lessivage par une eau d'irrigation ayant la composition chimique de l'eau du Nord du Lac Tchad (Tabl. IV).

TABLEAU IV. — Distribution des espèces aqueuses dans la solution initiale.

Espèces Aqueuses	log Molalité	log Activité	log Coefficient d'Activité
K ⁺	- 4,1675	- 4,1845	- 0,017
Na ⁺	- 3,6778	- 3,6946	- 0,017
Ca ⁺⁺	- 3,7766	- 3,8427	- 0,066
Mg ⁺⁺	- 3,8661	- 3,9308	- 0,065
H ₄ SiO ₄	- 3,4905	- 3,4905	0,000
SO ₄ ⁻⁻	- 5,1793	- 5,2468	- 0,067
CO ₃ ⁻⁻	- 5,7395	- 5,8066	- 0,067
Cl ⁻	- 4,7959	- 4,8129	- 0,017
OH ⁻	- 6,3831	- 6,4000	- 0,017
H ⁺	- 7,5840	- 7,6000	- 0,016
H ₂ O	1,7444	0,0000	- 1,744
KCl	- 10,9975	- 10,9974	0,000
KSO ₄ ⁻	- 8,5744	- 8,5913	- 0,017
NaCl	- 9,3576	- 9,3575	- 0,000
NaCO ₃ ⁻	- 8,2144	- 8,2312	- 0,017
NaSO ₄ ⁻	- 7,8646	- 7,8814	- 0,017
CaCO ₃	- 6,4493	- 6,4492	0,000
CaHCO ₃ ⁺	- 5,6526	- 5,6692	- 0,017
CaSO ₄	- 6,7796	- 6,7794	0,000
MgCO ₃	- 6,3374	- 6,3373	0,000
MgHCO ₃ ⁺	- 6,1005	- 6,1173	- 0,017
MgSO ₄	- 6,9277	- 6,9275	0,000
H ₃ SiO ₄ ⁻	- 5,5237	- 5,5405	- 0,017
HSO ₄ ⁻	- 10,8399	- 10,8568	- 0,017
HCO ₃ ⁻	- 3,0698	- 3,0866	- 0,017
H ₂ CO ₃	- 4,3367	- 4,3366	0,000
HCl	- 18,5130	- 18,5129	0,000
MgOH ⁺	- 7,7319	- 7,7488	- 0,017
CaOH ⁺	- 8,9918	- 9,0087	- 0,017
ELECTRON	0,0000	- 13,0106	0,000

TABEAU V. — Distribution des espèces aqueuses dans la solution finale ($\log \zeta = 0,546$).

Espèces Aqueuses	log Molalité	log Activité	log Coefficient d'Activité
K ⁺	- 3,699	- 3,905	- 0,206
KCl	-10,943	- 10,670	0,273
KSO ₄ ⁻	- 9,769	- 9,945	- 0,176
Na ⁺	0,412	- 0,262	- 0,150
NaCl	- 5,640	- 5,367	0,273
NaCO ₃ ⁻	0,214	0,085	- 0,129
NaSO ₄ ⁻	- 5,423	- 5,561	- 0,137
Ca ⁺⁺	- 6,221	- 6,899	- 0,678
CaCO ₃	- 5,429	- 5,157	0,273
CaHCO ₃ ⁺	- 6,090	- 6,195	- 0,104
CaSO ₄	-11,732	- 11,460	0,273
CaOH ⁺	-10,101	- 10,251	- 0,150
Mg ⁺⁺	- 6,112	- 6,628	- 0,516
MgCO ₃	- 4,956	- 4,684	- 0,273
MgHCO ₃ ⁺	- 6,132	- 6,283	- 0,150
MgSO ₄	-11,524	- 11,251	0,273
MgOH ⁺	- 8,481	- 8,631	- 0,150
H ₄ SiO ₄	- 3,633	- 3,633	0,000
H ₃ SiO ₄ ⁻	- 3,697	- 3,848	- 0,150
SO ₄ ⁻⁻	- 5,911	- 6,863	- 0,953
HSO ₄ ⁻	-14,140	- 14,290	- 0,150
CO ₃ ⁻⁻	- 0,561	- 1,429	- 0,868
HCO ₃ ⁻	- 0,405	- 0,534	- 0,129
H ₂ CO ₃	- 3,879	- 3,606	0,273
Cl ⁻	- 4,557	- 4,763	- 0,206
HCl	-20,554	- 20,282	0,273
OH ⁻	- 4,389	- 4,564	- 0,176
H ₂ O	1,770	- 0,046	- 1,816
H ⁺	- 9,377	- 9,404	- 0,027
ELECTRON	0,000	- 11,155	0,000

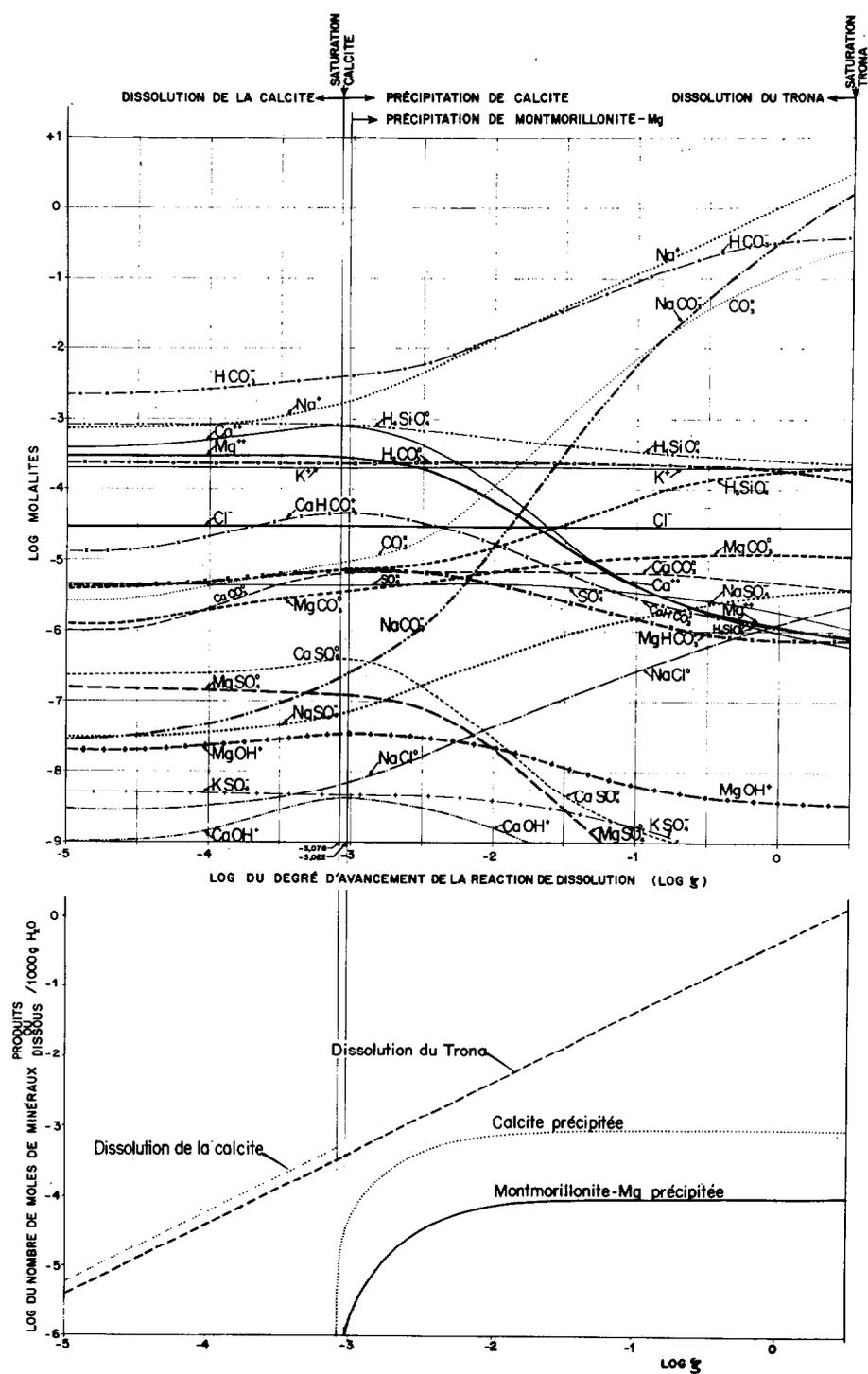


FIG. 2. — Variation de la composition chimique de la solution, quantités de minéraux dissous et précipités au cours du lessivage par irrigation.

Le calcul est mené en système fermé et pour les valeurs de fO_2 et fCO_2 du paragraphe précédent.

La calcite et le trona se dissolvent, l'eau de lessivage change de composition (Tabl. V, fig. 2).

— Le point de saturation vis-à-vis de la calcite est atteint le premier ($\log \xi = -3,07$ correspondant à un total de 0,504 millimoles par kg H_2O , de calcite dissoute).

— Le point de saturation vis-à-vis du trona se produit pour $\log \xi = 0,546$ correspondant à la dissolution d'un total de 1 406 mmoles de trona par kg H_2O .

— Entre temps, la saturation vis-à-vis de la montmorillonite magnésienne est réalisée ; on forme au total : 0,0948 mmoles par kg H_2O .

— Le pH de la solution devient alcalin et l'eau de lessivage devient carbonatée, bicarbonatée sodique.

Il est ainsi possible de calculer la quantité d'eau nécessaire au lessivage de quantités connues de sels présents dans un sol. On remarque dans cet exemple que l'eau du Nord du lac Tchad est capable de lessiver

une grande quantité de trona, mais ne peut dissoudre qu'une très faible quantité de calcite.

CONCLUSIONS

En considérant les réactions chimiques d'équilibre entre solutions et minéraux ainsi que les constantes thermodynamiques connues dans la littérature, il est devenu possible, grâce à l'ordinateur, de calculer :

— La nature, l'ordre de précipitation et les quantités de sels précipités au cours de la concentration des eaux par évaporation.

— Les quantités d'eau d'irrigation nécessaires à la dissolution ou au lessivage d'une certaine quantité de sels présents dans les sols.

— Les modifications de composition chimique des eaux de lessivage ou des eaux se concentrant par évaporation ; par la suite, ces eaux gagnent, et contaminent les nappes et les collecteurs régionaux.

Manuscrit reçu au S.C.D. de l'ORSTOM le 16 février 1976

BIBLIOGRAPHIE

- BERNER (R.A.), 1971. — Principles of chemical sedimentology. Mc Graw-Hill Book Company, New-York, 240 p.
- CHEVERRY (C.), 1974. — Contribution à l'étude pédologique des polders du lac Tchad. Dynamique des sels lors de la transformation des sédiments argileux et organiques en milieu continental subaride dans des sédiments argileux et organiques. Thèse, Université Louis Pasteur, Strasbourg, 175 p. multigr.
- FRITZ (B.), 1976. — Thèse, Strasbourg (à paraître).
- FRITZ (B.), TARDY (Y.), 1973. — Etude thermodynamique du système gibbsite, quartz-kaolinite, gaz carbonique. Application à la genèse des podzols et les bauxites. *Sci. Geol. Bull.*, vol. 26 : 339-367.
- GARRELS (R.M.), CHRIST (C.L.), 1965. — Solutions, minerals and equilibria. Harper et Row Edit., New-York, 450 p.
- HATCH (J.R.), 1972. — Phase relation in part of the system, Sodium Carbonate-Calcium Carbonate-Carbonate dioxide water, at one atmosphere pressure. Ph. D. Thesis University of Illinois at Urbana-Champaign.
- HELGESON (H.C.), 1969. — Thermodynamics of hydrothermal systems at elevated temperatures and pressures. *Am. Jour. Sci.*, vol. 267 : 729-804.
- HELGESON (H.C.), GARRELS (R.M.) et MACKENZIE (F.T.), 1969. — Evaluation of irreversible reactions in geochemical processes involving minerals and aqueous solutions. II. Applications. *Geochim. Cosmochim. Acta*, vol. 33 : 453-461.
- HELGESON (H.C.), BROWN (T.H.), NIGRINI (A.) et JONES (T.A.), 1970. — Calculations of mass transfer in geochemical processes involving aqueous solutions. *Geochim. Cosmochim. Acta*, vol. 34 : 569-592.
- JACOBSON (R.L.), LANGMUIR (D.), 1974. — Dissociation constants of calcite and $CaHCO_3^+$ from 0 to 50 °C. *Geochim. Cosmochim. Acta*, vol. 38 : 301-318.
- KHARAKA (A.Y.), BARNES (I.), 1973. — Solution-mineral equilibrium computations. U.S. Geol. Survey, Menlo Park. 82 p.
- LANGMUIR (D.), 1969. — The Gibbs free energies of substances in the system Fe-O₂-H₂O-CO₂ at 25 °C in Geological Survey research. U.S. Geol. Survey Prof. Paper, 650 B : 180-183.
- LATIMER (M.W.), 1952. — The oxidation states of the elements and their potentials in aqueous solutions. 2nd ed., New-York Prentice-Hall Inc., 392 p.
- MARTYNOVA (O.J.), VASINA (L.G.), POZDYNAKOVA (S.A.), 1971. — The determination of the dissociation constants of $CaOH^+$ $CaHCO_3^+$ and $CaCO_3^0$ ion pairs in the 22-98 °C temperature range. *Rpts of the Academy of Sci.*, URSS, vol. 202 : 1337-1340.
- NAKAYAMA (F.S.), 1969. — Theoretical consideration of the calcium sulfate, bicarbonate-carbonate interrelation in soil solution. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.*, vol. 33 : 668-672.
- NAUMOV (G.B.), RYZHENKO (B.N.), KHODAKOVSKY (I.L.), 1971. — Handbook of thermodynamic data. (Spravochnik Termodinamicheskikh Velichnin) Moscow, Atomizdat, 239 p.

- PARKS (G.A.), 1972. — Free energies of formation and aqueous solubilities of aluminium hydroxides and oxide hydroxides at 25 °C. *Amer. Min. vol.* 57 : 1163-1189.
- PLUMMER (N.L.), MACKENZIE (F.), 1974. — Predicting mineral solubility from rate data : Application to the dissolution of magnesian calcites. *Amer. Jour. Sci.*, vol. 276 : pp. 61-83.
- REARDON (J.E.), LANGMUIR (D.), 1974. — Thermodynamic properties of the ion pairs $MgCO_3^0$ and $CaCO_3^0$ from 10 to 50 °C. *Amer. Jour. Sci.*, vol. 274 : 599-612.
- ROBIE (R.A.), WALDBAUM (D.R.), 1968. — Thermodynamic properties of minerals and related substances at 298°15 K (25 °C) and one atmosphere (1,013 bars) pressure and at higher temperatures. *U.S. Geol. Survey Bull.*, 1259, 256 p.
- SILLEN (L.G.), MARTELL (A.E.), 1964. — Stability constants of metal ion complexes. Chem. Soc., London, 754 p.
- SILLEN (L.G.), MARTELL (A.E.), 1971. — Stability constants supplement n° 1. Special publication 25. Chem. Soc., London, 865 p.
- STUMM (W.), MORGAN (J.), 1970. — Aquatic chemistry. Wiley-Interscience, 583 p.
- TARDY (Y.), GARRELS (R.M.), 1974. — A method of estimating the gibbs energies of formation of layer silicates. *Geochim. Cosmochim. Acta*, vol. 38 : 1101-1116.
- TRUESDELL (A.H.), JONES (B.F.), 1969. — Ion association in natural brines. *Chem. Geol.*, vol. 4 : 51-62.
- TRUESDELL (A.H.), JONES (B.F.), 1974. — Wateq, a computer program for calculating chemical equilibria of natural waters. *Jour. research U.S. Geol. Survey*, vol. 2 : 233-248.
- WAGMAN (D.D.) and others, 1968 et 1969. — Selected values of chemical thermodynamic properties : NBS technical note n° 270-3 ; n° 270-6.
- WIGLEY (T.M.), 1971. — Ion pairing and water quality measurements. *Can. Journ. of Earth Sci.*, vol. 8 : 468-476.
- WOOD (J.R.), 1972. — Prediction of mineral solubilities in concentrated brines. A thermodynamic approach. Ph. D. Thesis Baltimore, Maryland, 121 p.