

TABLE DES MATIÈRES

	Pages
AVANT-PROPOS	I-II
SOMMAIRE	3
INTRODUCTION	5
Première partie	
THERMODYNAMIQUE. MÉTHODES ET PROGRAMMES DE CALCUL	7
Chapitre I – FONDEMENTS THERMODYNAMIQUES	9
I – Potentiels chimiques et activités	9
1. Enthalpie libre et potentiel chimique	9
2. Pression et potentiel chimique . Fugacité	11
3. Liquides et solides : fugacité et activité	12
4. Activité et fraction molaire	13
5. Activité et molalité	13
II – Equilibres et fonctions thermodynamiques	14
1. Loi d'équilibre	14
2. Equilibres et variance du système	16
3. Saturations : produit de solubilité et produit ionique	17
4. Produit de solubilité et température	18
III – Coefficients d'activité des espèces aqueuses	19
1. Coefficients d'activité des ions	19
2. Coefficients d'activité des molécules neutres	20
IV – Oxydoréduction	22
1. Notation. Potentiel d'électron	22
2. Potentiel d'oxydation	23
3. Exemple : caractéristiques rédox du couple Fe^{2+} - Fe^{3+} à 25°C	24
V – Solutions solides	25
1. Activité d'un minéral	25
2. Solution solide et énergies	26
3. Solutions solides idéales	27
4. Solutions solides non idéales	28
5. Exemple de solution solide	29
VI – Activité de l'eau	29
Conclusion	31

	Pages
Chapitre II – MODELE MATHEMATIQUE DE SIMULATION DES DISSOLUTIONS ET EVAPORATIONS	33
I – Définition des inconnues du système	34
1. Références et notations	34
2. Evolution des concentrations	35
A - Variations et fonctions dérivées des molalités	35
B - Evolution du système par petites variations	36
II – Relations entre les variables du système	37
1. Règle des phases	37
2. Application de la loi d'action de masse	38
3. Equations de conservation	40
4. Conclusion	41
III – Activité de l'eau	42
IV – Solutions solides	43
1. Loi d'action de masse	43
2. Solution solide binaire	44
A - Variation des fractions molaires des pôles	44
B - Variation d'activité des pôles	45
3. Solutions solides à n pôles	45
V – Evaporation et conservation de masse	48
1. Conservation de masse	48
2. Facteur de concentration	49
VI – Conclusion	50
Chapitre III – STRUCTURE ET ORGANISATION DES PROGRAMMES DE SIMULATION	51
I – Fonction des différents sous-programmes	51
1. Premier segment : le programme principal MAIN	51
2. Le segment n° 2 : les données et le calcul initial	53
A - Le sous-programme INPUT	53
B - Le sous-programme EQUIL	53
3. Le segment n° 3 : résolution des systèmes d'équations	54
4. Le segment n° 4	55
II – Fonctionnement du programme	57
1. Composition chimique de la solution initiale	57
2. Caractéristiques des simulations	57
A - Simulation d'une dissolution	57
B - Simulation de l'évaporation d'une eau	58
C - Indications diverses pour les simulations	58
Deuxième partie	
DONNÉES THERMODYNAMIQUES	
Chapitre IV – LES DONNÉES THERMODYNAMIQUES	61
I – Constantes thermodynamiques d'équilibres	61
1. Constantes relatives à la dissolution des minéraux	61
2. Constantes d'échanges cationiques des montmorillonites	62
3. Constantes relatives à la dissociation des espèces aqueuses	62
II – Constantes utilisées pour le calcul des coefficients d'activité des espèces aqueuses	71
1. Constantes de la loi de DEBYE-HUCKEL	71
2. Coefficient d'activité de CO ₂ dissous	71

III – Activité de l'eau	73
1. Activité de l'eau dans les solutions complexes	73
2. Coefficient osmotique de NaCl	73

Troisième partie

APPLICATION A LA SIMULATION DES REACTIONS CHIMIQUES
DANS LE MILIEU NATUREL

ALTÉRATION DES ROCHES ET CONCENTRATION DES SOLUTIONS PAR ÉVAPORATION	77
--	----

Chapitre V – DISSOLUTION SIMULÉE D'UN GRANITE	79
I – Conditions initiales de l'expérience de simulation	79
1. Composition chimique et minéralogique du granite étudié	79
2. Composition chimique initiale de l'eau de percolation	80
3. Paramètres de la simulation	80
A - Pressions partielles p_{CO_2} et p_{O_2}	80
B - Milieu ouvert ou fermé pour les minéraux formés	82
C - Température	82
II – Résultats de la simulation	82
1. Séquence de formation des minéraux secondaires	82
2. Séquence de saturation des minéraux primaires	83
3. Évolution de la composition chimique de la solution percolante	84
A - Dissolution congruente de granite	85
B - Premières néoformations : goethite et gibbsite	85
C - Formation de kaolinite et goethite	90
D - Formation d'argiles et de calcite	92
4. Conclusion	100
Chapitre VI – VARIATIONS DES CONDITIONS DE L'ALTÉRATION	103
I – Dissolution du granite G 1 en milieu fermé (à 25°C)	103
1. Principaux résultats de l'expérience	103
A - Séquences de stabilité des minéraux	103
B - Bilan de la dissolution	104
2. Comparaison entre milieu ouvert et milieu fermé	104
II – Influence de la stabilité des minéraux primaires sur la formation des minéraux secondaires	105
1. Considérations générales	105
2. Précipitation de quartz secondaire	105
3. Stabilité du feldspath potassique	105
4. Stabilité de l'amphibole	105
III – Influence de la composition de la roche mère	106
1. Résultats de l'altération de la diorite D 1 en milieu ouvert	107
2. Bilans comparés de l'altération de la roche basique et du granite	108
IV – Influence de la température	109
V – Dissolution du granite G 1 en milieu plus réducteur (à 25°C)	111
1. Conditions d'altération plus réductrices	111
2. Résultats de la simulation	112
A - Néoformations	112
B - Séquence de stabilité des minéraux primaires	113
3. Bilan des transferts de masse	113
VI – Influence de la pression partielle de gaz carbonique	115
1. Dissolutions, alcalinité et P_{CO_2}	115

	Pages
1. Altération du granite G 1 avec $P_{CO_2} = 0,000316 \text{ atm}$	115
Conclusion	116
Chapitre VII – INFLUENCE DE L'ÉVAPORATION SUR L'ÉVOLUTION CHIMIQUE DES ALTÉRA-	
TIONS	117
I – Evaporation d'une eau d'altération du granite G 1 au niveau de la saturation par rapport au quartz .	117
1. Formation de minéraux secondaires	117
A - Formation de goethite et kaolinite	118
B - Formation de nontronite à partir de la goethite et de la kaolinite	118
C - Formation de montmorillonite	118
D - Formation de montmorillonite et silice amorphe	119
E - Formation de silice amorphe et calcite	119
2. Evolution de la composition de la solution	119
3. Interprétation : évaporation et dissolution	121
4. Influence des quantités initiales de minéraux au contact de la solution	122
A - Evaporation d'une solution isolée des minéraux précédemment formés	122
B - Cas d'une masse initiale importante de kaolinite et goethite	122
II – Evaporation d'une solution résultant d'une altération plus avancée du granite G 1	122
Conclusion	123
Chapitre VIII – EVOLUTION DES PROFILS D'ALTÉRATION	125
I – Altération complète du granite G 1 et création d'un front d'altération homogène	125
II – Evolution des horizons au cours du temps	126
1. Formation d'un horizon de goethite	126
2. Formation d'un horizon à goethite et gibbsite	128
3. Formation d'un horizon à kaolinite et goethite	128
4. Formation d'un horizon à kaolinite, goethite et quartz	128
5. Formation des horizons à nontronite et à montmorillonite et calcite	129
Conclusions	129
III – Formation des bauxites	131
IV – Formation et altération des lithomarges kaoliniques. Cuirassement et quartzification	132
1. Teneur en quartz de la roche mère	132
2. Influence du pH	133
3. Influence de l'oxydoréduction	133
V – Formation des sols à montmorillonite	133
1. Altérations latéritiques	133
2. Formation des vertisols	135
VI – Création d'un front d'altération hétérogène	135
Conclusion	136
CONCLUSIONS GÉNÉRALES	137
Bibliographie	141
Liste des figures	145
Liste des tableaux	147