



**HAL**  
open science

**Phenomenological theory of the  
dissolution/precipitation kinetics of a solid solution;  
determination of the precipitated composition,  
comparison with the choices of the literature**

Bernard Guy

► **To cite this version:**

Bernard Guy. Phenomenological theory of the dissolution/precipitation kinetics of a solid solution; determination of the precipitated composition, comparison with the choices of the literature. 2020. halshs-02946452

**HAL Id: halshs-02946452**

**<https://shs.hal.science/halshs-02946452>**

Preprint submitted on 23 Sep 2020

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

# **Théorie phénoménologique de la cinétique de dissolution/précipitation d'une solution solide; détermination de la composition précipitée, comparaison avec les choix de la littérature**

**Phenomenological theory of the dissolution/precipitation kinetics of a solid  
solution; determination of the precipitated composition, comparison with  
the choices of the literature**

Bernard GUY

Centre SPIN (Sciences des Processus Industriels et Naturels)  
Ecole nationale supérieure des mines de Saint-Etienne  
158 cours Fauriel, 42023 Saint-Etienne cedex 2, France

guy @ emse.fr

**Ecriture commencée en 2000**

**Mise en ligne : septembre 2020**

## Résumé

Nous proposons des éléments pour une théorie de la cinétique de dissolution / précipitation d'une solution solide, en se plaçant à une échelle macroscopique homogénéisée où les phénomènes intervenant dans le volume des solides ne sont pas pris en compte. Les variables de déséquilibre chimique sont les affinités chimiques. Dans la littérature, le traitement des solutions solides est différent de celui des composés stoechiométriques. Un des soucis qui nous a guidé est de raccorder les deux formalismes et de considérer une solution solide comme le cas limite d'un ensemble infini de minéraux stoechiométriques de compositions voisines. Cela permet d'intégrer dans un cadre général un certain nombre de concepts développés de façon spécifique pour les solutions solides (opposition saturation totale / saturation stoechiométrique) et de les relier à ce que l'on connaît pour les minéraux de composition fixe ; nous devons pour cela préciser les notions de stabilité/métastabilité pour les solutions solides. Cela rend possible une certaine unification des théories cinétiques et lève un certain nombre de paradoxes. Les différentes vitesses de précipitation / dissolution des compositions de la solution solide pour un fluide donné sont visualisées par la podaire du point correspondant à la courbe de saturation totale. L'exposé est illustré par des exemples portant sur des solutions idéales binaires : des voies d'extension, ainsi que des voies de recherche, sont indiquées.

*Mots-clés* : solution solide ; composé stoechiométrique ; affinité chimique ; diagramme ; potentiel chimique ; dissolution ; précipitation ; cinétique ; affigraphie ; stabilité ; métastabilité ; podaire

# **Phenomenological theory of the dissolution/precipitation kinetics of a solid solution; determination of the precipitated composition, comparison with the choices of the literature**

## **Abstract**

We propose elements for a theory of the dissolution/precipitation kinetics of a solid solution, at a homogenized macroscopic scale where the phenomena occurring in the volume of solids are not taken into account. The variables of chemical disequilibrium are the chemical affinities. In the literature, the treatment of solid solutions is different from that of stoichiometric compounds. One of the concerns that guided us is to connect the two formalisms and to consider a solid solution as the limiting case of an infinite set of stoichiometric minerals of similar compositions. This allows us to integrate in a general framework a number of concepts developed specifically for solid solutions (opposition total saturation / stoichiometric saturation) and to link them to what is known for minerals of fixed composition; for this, we must specify the notions of stability / metastability for solid solutions. This makes possible a certain unification of kinetic theories and relieves a number of paradoxes. The different precipitation/dissolution rates of the solid solution compositions for a given fluid are visualized by the pedal curve of the corresponding point to the total saturation curve. The presentation is illustrated by examples of binary ideal solutions: extensions, as well as research avenues, are indicated.

*Keywords:* solid solution; stoichiometric compound; chemical affinity; diagram; chemical potential; dissolution; precipitation; kinetics; affigraphy; stability; metastability; pedal curve

## Plan

- 1 Introduction
  - 2 Système de minéraux à composition fixe, premier exemple
  - 3 Système de minéraux à composition fixe, deuxième exemple
  - 4 Généralisation à une solution solide
  - 5 Conséquences cinétiques
  - 6 Algorithmes
  - 7 Discussion des modèles de la littérature
  - 8 Fermeture du système
  - 9 Exemple de dissolution / précipitation d'une solution solide idéale
  - 10 Extensions à des solutions non idéales et à nombre arbitraire de constituants
- Références

Annexe 1 Equilibre thermodynamique, affigraphe

Annexe 2 Enthalpie libre de Gibbs d'une solution binaire idéale, saturation stoechiométrique

Annexe 3 Equations régissant les éléments géométriques relatifs aux solutions solides dans les diagrammes en potentiels chimiques

Annexe 4 Correspondance avec les représentations géométriques dans les espaces de concentrations

Annexe 5 Détermination des compositions  $x_1$  et  $x_2$  de la solution solide en équilibre stoechiométrique avec un fluide de composition donnée

Annexe 6 Tracé de la podaire, enveloppe des normales ; évaluation des vitesses et compositions des solutions solides précipitantes

Annexe 7 Quelques pistes de recherche

Figures et tableau

## 1. Introduction

L'objet de ce texte<sup>1</sup> est de proposer des éléments pour une théorie de la cinétique de dissolution / précipitation d'une solution solide. Théorie phénoménologique, c'est à dire que l'on se placera à une échelle macroscopique homogénéisée où les phénomènes intervenant dans le volume des solides (diffusion intracristalline, zonations) ne seront pas pris en compte: les solides sans épaisseur ni surface extérieure seront caractérisés par une composition globale et considérés comme co-existant en tout point avec un fluide interstitiel. Ainsi, les variables de déséquilibre chimique seront les affinités chimiques (les gradients locaux ne sont pas pris en compte). S'il existe de nombreux travaux théoriques et expérimentaux sur la thermodynamique et la cinétique de dissolution/précipitation des solutions solides, une théorie phénoménologique synthétique est encore absente<sup>2</sup> de la littérature, malgré un certain nombre de tentatives partielles. Le développement des codes de transport réactif pour les milieux poreux en sciences de la terre, et où l'on se place à une échelle macroscopique, rend cette théorie utile. D'une façon générale, on remarquera que, dans la littérature, le traitement des solutions solides est différent de celui des composés stoechiométriques, tant pour la thermodynamique que pour la cinétique, et cela ne paraît pas satisfaisant. Un des soucis qui nous a guidé est de raccorder les deux formalismes et de considérer une solution solide comme le cas limite d'un ensemble infini de minéraux stoechiométriques de compositions voisines. Cela permettra d'intégrer dans un cadre général un certain nombre de concepts développés de façon spécifique pour les solutions solides (opposition saturation totale / saturation stoechiométrique par exemple) et de les relier à ce que l'on connaît pour les minéraux de composition fixe ; nous devons pour cela préciser les notions de stabilité/métastabilité pour les solutions solides. Cela rendra possible une certaine unification des théories cinétiques et lèvera un certain nombre de paradoxes. Notre approche sera exposée sur l'exemple d'une solution solide binaire idéale et fera appel à des représentations géométriques. Ces dernières fournissent un guide pour comprendre la structure du problème mais ne sont pas indispensables pour effectuer les calculs. On indiquera comment généraliser notre approche à un nombre indéterminé de constituants et à des solutions non idéales.

---

<sup>1</sup> Ce texte a été mis en chantier au début des années 2000 pendant le travail de thèse d'Elise Nourtier-Mazauric (2003). Il était resté en l'état depuis ; nous en donnons ici une version un peu retravaillée dans le but d'offrir l'essentiel de notre propos. Les points non repris sont présentés comme pistes de recherche (Annexe 7).

<sup>2</sup> A l'heure où nous écrivions...

## 2. Système de minéraux à composition fixe, premier exemple

Mettons en place les représentations graphiques utiles sur le cas des minéraux à composition fixe. Soit un système comprenant deux constituants a et b pouvant former deux minéraux A et B ne comprenant pour l'instant chacun que a ou que b respectivement: a et b sont par exemple  $\text{SiO}_2$  et  $\text{Al}_2\text{O}_3$  et A et B Quartz et Corindon. On peut représenter la stabilité de A et B dans un diagramme de potentiels chimiques ( $\mu_a$ ,  $\mu_b$ ), Fig. 1a. Les potentiels  $\mu_a$  et  $\mu_b$  représentent indirectement les concentrations de a et de b dans une solution aqueuse en équilibre avec divers assemblages de phases solides. Ainsi pour notre exemple,  $\mu_{\text{SiO}_2}$  et  $\mu_{\text{Al}_2\text{O}_3}$  sont des combinaisons linéaires de type  $ax + b$  des variables  $\log a\text{H}_4\text{SiO}_4$  et  $\log a\text{Al}^{3+}/(a\text{H}^+)^3$  respectivement, où a désigne l'activité (voir Guy, 2010). Les phases A et B sont stables le long des demi-droites PA et PB coupant les axes en  $g_A$  et  $g_B$  qui sont les valeurs des enthalpies libres molaires de Gibbs des deux phases. Au delà du point P, vers les valeurs plus grandes des potentiels, les phases A et B sont métastables. Le long de PA', A est métastable, car il existe une autre phase, B en l'occurrence, qui serait susceptible de précipiter du fait que le potentiel  $\mu_B$  (égal à  $\mu_b$ ) est supérieur à  $g_B$ . Et de même pour PB' pour B relativement à A. Le plan est divisé en quatre régions: la région I, sous-saturée, où  $\mu_a$  et  $\mu_b$  sont inférieurs à  $g_A$  et  $g_B$ , les régions II, III et IV, sursaturées, où l'on distingue la sursaturation par rapport à A ou B seul (IV et II), ou par rapport aux deux (III). Du point de vue de l'équilibre thermodynamique, A et B ne sont pas stables dans les régions II à IV, mais seulement le long des demi-droites définies ci-dessus. Si l'on définit les affinités chimiques de dissociation des phases A et B par  $A_A = g_A - \mu_A$  et  $A_B = g_B - \mu_B$ , on constatera que le régionnement décrit à l'instant se définit par les jeux  $A_A > 0$ ,  $A_B > 0$  pour la région I,  $A_A > 0$ ,  $A_B < 0$  pour la région II,  $A_A < 0$ ,  $A_B > 0$  pour la région IV et  $A_A < 0$ ,  $A_B < 0$  pour la région III. Les affinités (sous-entendu: des réactions de dissociation) de A et de B sont nulles sur les droites AA' et BB' respectivement. Le long de la partie métastable PA', on a une affinité nulle  $A_A = 0$  exprimant que l'on est à saturation pour A (A est envisagé comme présent) et simultanément une affinité négative  $A_B < 0$  pour la phase B absente, alors que sur la partie stable, on a toujours  $A_A = 0$  mais l'affinité non nulle est positive,  $A_B > 0$ . D'une façon générale, le degré de stabilité d'une phase ou d'une association de phases est le nombre de phases absentes dont l'affinité de dissociation est négative. Cette utilisation d'affinités et de signes pour définir les différentes régions du diagramme se raccorde à une théorie générale que nous avons exposée dans (Guy, 1996) et (Guy et Pla, 1997). On peut faire un changement de repère et utiliser les affinités comme axes, en définissant des vecteurs unitaires de façon appropriée (Fig. 1b). Quelques

indications thermodynamiques complémentaires pour notre problème sont données dans l'Annexe 1. Le concept d'affigraphe est présenté.

Soit maintenant un point M quelconque censé représenter la composition d'un fluide par ses contenus en a et b, ici par leurs potentiels. Les perpendiculaires abaissées de M sur les droites de saturation de A et de B ont leurs pieds en  $H_A$  et  $H_B$  respectivement. On peut orienter les segments  $MH_A$  et  $MH_B$  (de M vers H) et l'on voit que ces derniers sont simplement les affinités des réactions de dissociation des minéraux A et B respectivement. Le fluide peut être sous-saturé ou sursaturé par rapport à A ou B suivant que la valeur du segment orienté  $MH_A$  ou  $MH_B$  est positif ou non. On est juste à saturation si M est sur l'une des droites de saturation. Ces constatations permettent de discuter le régime cinétique. Nous nous placerons dans ce travail dans une situation toujours suffisamment proche de l'équilibre pour écrire les vitesses de précipitation ou de dissolution des minéraux comme proportionnelles aux affinités chimiques correspondantes; soit par exemple  $v_A = k_A A_A$  où v est la vitesse de transformation de A (en moles de A consommées ou produites par unité de temps) et  $k_A$  la constante cinétique de proportionnalité à l'affinité; l'affinité étant comptée positivement pour la dissolution, on pourra compter la vitesse de dissolution négativement en prenant la valeur de  $k_A$  négative. On remarquera que l'on prend souvent dans les lois cinétiques phénoménologiques une proportionnalité de la vitesse au facteur  $(Q/K - 1)$  où K est la constante de dissociation du minéral et Q le produit correspondant d'activités. Cette pratique correspond à un développement limité de l'affinité (égale à  $RT \log Q/K$ ) au voisinage de l'équilibre pour lequel le ratio  $Q/K$  est égal à 1. Nous ne considérerons pas à part le processus de germination et envisagerons la germination-croissance de façon unique; nous ne prendrons pas non plus de constantes différentes  $k_d$  et  $k_p$  pour la dissolution et la précipitation - croissance, ni ne ferons intervenir pour l'instant dans la loi de vitesse l'aire de la surface limitant le minéral A ou B à un instant donné, ni d'autres facteurs impliquant la chimie de la solution. Toutes ces modifications sont possibles mais alourdiraient l'exposé et ne sont pas spécifiques des solutions solides traitées plus loin. Au total, les vitesses de transformation sont proportionnelles aux segments orientés  $MH_A = A_A = g_A - \mu_A$  et  $MH_B = A_B = g_B - \mu_B$  et les signes de ces vitesses (correspondant à la dissolution ou à la croissance) sont fonction de la région où l'on se situe. Plaçons nous par exemple dans la région III sursaturée par rapport à A et B, à partir d'une situation où les phases A et B sont absentes du système. Quelle est au bout du temps t la composition d'une "roche" voyant la précipitation de A et B ? Le nombre total  $N_t$  de moles de minéraux formés pendant ce temps est donné par l'intégrale



$$N_t = \int_0^t (v_A + v_B) dt = \int_0^t (k_A M H_A + k_B M H_B) dt \quad (1)$$

Le nombre de moles de A formées est donné par

$$N_A = \int_0^t v_A dt \quad (2)$$

Qui peut aussi s'écrire

$$N_A = \int_0^t (1 \cdot v_A + 0 \cdot v_B) dt \quad (3)$$

où 1 est la composition de la phase A en le constituant a et 0 la composition de B en a. La composition cherchée exprimée par la fraction molaire de A par rapport à A + B, est donnée par le ratio

$$A/(A+B) = \frac{\int_0^t v_A dt}{\int_0^t (v_A + v_B) dt} \quad (4)$$

### 3. Système de minéraux à composition fixe, deuxième exemple

Dans le système représenté sur la figure 2a, on a rajouté une phase de composition intermédiaire entre A et B soit  $C = A_{0.5}B_{0.5}$  (dans notre exemple ce serait un silicate d'alumine comme l'andalousite  $Al_2O_3 \cdot SiO_2$ ). On donne sur la figure 2b l'affigraphe correspondante et le plan de coupe permettant d'obtenir le diagramme de phases (revoir l'Annexe 1). Dans le diagramme en potentiels chimiques, considérons qu'il y a deux points invariants stables et un métastable (d'autres configurations seraient possibles suivant les données thermodynamiques). Un point quelconque M dans le plan  $(\mu_a, \mu_b)$  sera maintenant caractérisé par trois affinités relatives à la dissociation possible des trois phases du système. De même que précédemment, on peut définir un régionnement du plan suivant les signes des trois affinités  $A_A, A_B, A_C$ . Compte-tenu du nombre de phases, on peut atteindre le degré deux de

métastabilité pour les lignes univariantes: sur la portion deux fois métastable de la droite d'équilibre de A,  $D_A$ , par exemple (partie supérieure), on a  $A_A = 0$  (présence de A) avec les deux affinités  $A_B$  et  $A_C$  négatives (c'est à dire que les deux phases absentes B et C seraient toutes deux susceptibles d'apparaître, d'où un degré deux de métastabilité). La courbe brisée en trait plein formée des demi-droites stables et du segment stable correspondant à l'équilibre de la solution avec les phases A, B et  $A_{0.5}B_{0.5}$  respectivement correspond à l'équilibre thermodynamique global, on peut parler de saturation totale de la solution; tandis qu'une droite telle que  $D_C$  ou  $D_A$  dans son ensemble correspond à un équilibre qui peut être partiel ou incomplet (il n'est relatif qu'à une seule phase), on parle de saturation stoechiométrique, avec des portions stables et des portions métastables de différents degrés. La courbe en trait plein limite le domaine sous-saturé du domaine sur-saturé. Le domaine sursaturé est partagé en un ensemble de sous-domaines caractérisés par des sursaturations ou sous saturations différentes par rapport aux minéraux du système. Si maintenant l'on s'intéresse à la cinétique de formation ou de disparition des différents minéraux, on peut reprendre la même approche que précédemment. Si le point M est sursaturé par rapport aux trois phases A, B et C (région VII), la composition d'une roche formée des trois minéraux au bout du temps t sera

$$\%A = \frac{\int_0^t (v_A + 0.5v_C + 0.v_B) dt}{\int_0^t (v_A + v_B + v_C) dt} = \frac{\int_0^t (1.k_A M H_A + 0.5k_C M H_C + 0.k_B M H_B) dt}{\int_0^t (k_A M H_A + k_C M H_C + k_B M H_B) dt} \quad (5)$$

Nous nous sommes placés dans une situation de sursaturation par rapport aux trois minéraux possibles. Si seuls un ou deux minéraux étaient en situation de précipiter, il faudrait reprendre les intégrales précédentes en ne tenant compte que des minéraux qui précipitent. Moyennant certaines précautions, et en utilisant le caractère algébrique des vitesses que nous avons définies, on pourrait associer les processus de précipitation d'un ou plusieurs minéraux et de dissolution d'un ou plusieurs autres en un seul processus. Nous préférons pour l'instant séparer les deux processus de dissolution et de précipitation qui ont des sens physiques et des implications différentes sur l'évolution du système, et qui dépendent des conditions initiales. Ce qu'il faut retenir, c'est que la position d'un point dans le plan ( $\mu_a$ ,  $\mu_b$ ) permet de dire tout de suite quels sont les minéraux qui précipitent, quels sont ceux qui se dissolvent, avec quelles vitesses, et ainsi de dire le cas échéant quelle va être la composition de la roche qui va

précipiter. On donne Fig. 2c le régionnement obtenu pour un système plus compliqué à 6 phases et traité avec le logiciel Zen+k (Guy et Pla, 1997b).

#### 4. Généralisation à une solution solide

Il est aisé de généraliser les résultats précédents à une solution solide complète entre A et B, caractérisée par l'indice  $x$  définissant la composition  $A_xB_{1-x}$ . L'enthalpie libre molaire correspondante est  $g(x)$ , fonction des enthalpies libres de A et B, de  $x$  et du modèle de solution. On donne dans l'Annexe 2 l'expression de  $g(x)$  pour une solution binaire idéale ainsi que les expressions thermodynamiques relatives à la saturation stoechiométrique. La courbe de saturation totale (T), correspondant à l'équilibre thermodynamique global, est représentée sur la figure 3 et limite le domaine sous saturé du domaine saturé; T a deux asymptotes  $D_A$  et  $D_B$ . Un certain nombre de résultats importants peuvent être obtenus et sont démontrés dans l'Annexe 3 (la correspondance avec les représentations géométriques dans les espaces de concentrations est donnée dans l'Annexe 4): par passage à la limite sur un nombre de phases tendant vers l'infini, la courbe en trait plein de la figure 2a devient (T) et peut être comprise comme la *succession d'un nombre infini de points invariants*, chacun voyant la *coexistence de deux phases de composition infiniment voisines*. La tangente en un point  $P_0$  de composition  $x_0$  à la courbe (T) est la droite de saturation stoechiométrique  $D_{x_0}$  de la phase de composition  $x_0$ . On peut aussi dire que (T) est l'enveloppe des courbes d'équilibre individuelles des différentes phases du système, c'est à dire des droites de saturation stoechiométriques  $D_x$ . De part et d'autre du point  $P_0$  dans le domaine sur-saturé, le degré de métastabilité de la phase  $x_0$  croît continûment, à condition de définir ce degré par passage à la limite à partir de l'indice discret défini plus haut: ainsi quand on s'éloigne du point de tangence  $P_0$  tout en restant sur la droite  $D_{x_0}$  (équilibre avec la phase  $x_0$ , affinité  $A_{x_0} = 0$ ), un nombre de phases de plus en plus grand, caractérisées par des indices allant de  $x_0$  à 1 d'un côté et de  $x_0$  vers 0 de l'autre sont caractérisées par des affinités de dissociation négatives; elles seraient susceptibles de précipiter. Au-delà des points d'intersection de  $D_{x_0}$  avec  $D_A$  et  $D_B$ , les degrés de métastabilité ne changent plus. Le degré de métastabilité est nul (stabilité) seulement au point  $P_0$ , ailleurs la phase est métastable (voir aussi la Fig. A3 de l'Annexe 3). *La position d'un point dans le plan permet de définir les compositions sursaturées et sous-saturées pour tous les termes de la solution solide*. Pour un point M quelconque du domaine sursaturé, on peut mener deux tangentes  $MP_1$  et  $MP_2$  à la courbe (T) correspondant aux compositions  $x_1$  et  $x_2$  de la solution solide. Le point M est sursaturé par rapport à toutes les compositions comprises entre  $x_1$  et  $x_2$

alors qu'il est sous-saturé par rapport aux compositions comprises dans les intervalles  $(0, x_1)$  et  $(x_2, 1)$  respectivement. En M le système est juste à l'équilibre avec les deux phases  $x_1$  et  $x_2$ . L'affinité de précipitation ou de dissolution de n'importe quelle composition  $x$ , pour la solution représentée par M, est donnée par la longueur du segment orienté obtenu en abaissant la perpendiculaire de M à la tangente au point de composition  $x$  à la courbe (T), c'est à dire à la droite de saturation stoechiométrique de  $x$ .  $MH_x = RT \log Q_x / K_x$  donne l'affinité de la réaction de dissociation de la phase  $A_x B_{1-x}$ . On voit que, suivant que M est en dessus ou en dessous d'une droite  $D_x$ , le système est sursaturé ou sous saturé par rapport à la solution solide de composition  $x$ . Ainsi le domaine sursaturé n'est pas un domaine de qualité uniforme. Il est structuré par le réseau des droites tangentes menées de chaque point à la courbe de saturation totale (T). Cette structure ne peut se visualiser facilement sur les représentations plus courantes où l'on utilise les concentrations et non les potentiels, du fait qu'alors les courbes de saturation stoechiométrique  $D_x$  ne sont pas des droites. Un point M limite le plan en quatre régions (Fig.4a et b): région 1 où le système est sous-saturé par rapport aux compositions comprises entre  $x_1$  et  $x_2$ , région 3 où le système est sursaturé par rapport aux compositions comprises entre  $x_1$  et  $x_2$ , régions 2 et 4 où le système est sursaturé par rapport aux compositions comprises entre 0 et  $x_1$  et entre  $x_2$  et 1 respectivement. Suivant la position de M dans l'ensemble du plan  $(\mu_a, \mu_b)$  on a différentes possibilités: domaine I sous-saturé par rapport à toutes les compositions, V sursaturé par rapport à toutes les compositions, II sursaturé par rapport aux compositions à l'intérieur de l'intervalle  $(a, b)$ , III et IV sursaturé par rapport aux compositions comprenant l'un des pôles a ou b; de façon implicite c'est en réalité une infinité de possibilités qui existent suivant la sursaturation ou non par rapport à l'ensemble des compositions. Le concept d'affigraphie permet de définir rigoureusement les niveaux de pointillés et le régionnement qu'ils induisent et qui est équivalent à l'information sur les sur- et sous-saturations pour toutes les phases. On donne dans l'Annexe 5 la méthode de détermination des compositions  $x_1$  et  $x_2$  d'équilibre des deux phases pour une composition M dans le plan des potentiels chimiques.

## 5. Conséquences cinétiques

Les différentes vitesses de dissolution / précipitation des phases de composition variable entre  $x = 0$  et  $x = 1$  pour une composition M donnée du fluide seront proportionnelles aux différents segments reliant M aux pieds des perpendiculaires abaissées de M sur les tangentes à la courbe T. Si physiquement, un minéral unique de composition particulière de la solution

solide précipite à un endroit donné, on peut tout à fait le représenter mathématiquement comme la précipitation simultanée et en quelque sorte séparée de plusieurs minéraux (à la limite un nombre infini) de compositions différentes en bonnes proportions. L'intérêt de cette représentation est la bonne correspondance avec le cas des composés définis et l'obtention d'une loi cinétique appropriée<sup>3</sup>. La composition moyenne  $x_m$  de la solution solide précipitant à partir d'un fluide de composition M est (en se limitant à la précipitation) :

$$x_m = \frac{\int_0^t dt \int_{x_1}^{x_2} x \cdot v(x) dx}{\int_0^t \int_{x_1}^{x_2} v(x) dx} \quad (6)$$

où  $v(x)$  est la longueur du segment  $MH_x$  et où  $x_1$  et  $x_2$  sont les points de tangence menés de M à la courbe (T)<sup>4</sup>. Pour un point M donné, l'ensemble des points tels que  $H_x$  est ce que l'on appelle la podaire du point M par rapport à la courbe T. Le tracé de cette podaire permet de visualiser le régime cinétique correspondant à un point M. On donne dans l'Annexe 6 divers tracés de podaires ainsi que des évaluations de vitesses moyennes et de compositions moyennes précipitantes pour diverses compositions possibles de la solution aqueuse. Si les vitesses sont constantes dans le temps, ce qui est garanti en système ouvert où des déséquilibres constants sont maintenus, alors l'équation précédente peut être simplifiée par le temps écoulé t et il vient:

$$x_m = \frac{\int_{x_1}^{x_2} x \cdot v(x) dx}{\int_{x_1}^{x_2} v(x) dx}$$

On peut comparer cette vitesse moyenne à la vitesse de la composition moyenne  $v(x_m)$ .

Dans les équations précédentes, on peut préciser les lois de vitesse  $v(x)$ . On peut par exemple écrire

$$v(x) = k \cdot A \text{ ou } v(x) = k \text{Log} Q_x / k_x.$$

<sup>3</sup> Cet intérêt est limité par le caractère non réaliste d'envisager des minéraux sans surface ni épaisseur !

<sup>4</sup> On note qu'il manque l'élément différentiel dt dans l'intégrale du dénominateur de la formule (6). L'indice m se rapporte au fait que notre méthode revient à faire une **m**oyenne sur les compositions ; le même indice sera

Si l'on fait intervenir les surfaces des minéraux dans les lois cinétiques de dissolution / précipitation, on pourra prendre une surface commune pour les différents termes de la solution solide dans la mesure où la procédure de calcul conduit à constamment homogénéiser les compositions des différents termes de la solution pouvant co-précipiter en une seule composition (voir section suivante). Par rapport aux minéraux à composition fixe pour lesquels on pourrait envisager une surface différente pour chacun, c'est là le point original des solutions solides qui manifestent leur identité de structure et leur unité physique.

## 6. Algorithmes

Les développements précédents nous permettent de proposer des algorithmes indiquant ce qui se passe de façon générale lorsqu'un système met en jeu un fluide de composition  $M$  éventuellement en présence d'un minéral de composition  $x_0$ . On se place en système ouvert, c'est-à-dire que la composition du fluide est fixée. Les différentes positions possibles de  $M$  dans le plan des potentiels chimiques de  $a$  et  $b$  sont données dans les figures 3 et 4. On distinguera trois régions : la région 1 où le fluide est sous-saturé par rapport à toutes les compositions du solide, la région 2 (subdivisée en deux sous-régions 2a et 2b) où le fluide est sous-saturé par rapport à  $x_0$  mais sursaturé par rapport à une gamme de compositions de la solution solide (suivant que l'on est en 2a ou en 2b, ces compositions sont plus riches en  $a$  ou en  $b$  respectivement), la région 3 où l'on est sur-saturé par rapport à  $x_0$  aussi bien que par rapport à toutes les compositions possibles de la solution solide. Les différents scénarios possibles sont résumés dans le tableau 1. On voit que si aucun minéral n'est présent à l'origine, soit il ne se passe rien (fluide sous-saturé pour toutes les compositions), soit une gamme de minéraux précipite dont on calcule la moyenne par les méthodes précédentes. Si un minéral de composition  $x_0$  préexiste, il peut se dissoudre sans qu'aucun autre minéral précipite, ou avec la précipitation d'une gamme de minéraux de composition moyenne à déterminer. Il peut aussi continuer à précipiter au même titre qu'une autre gamme de compositions : la moyenne que l'on devra alors faire tiendra compte des nouvelles compositions mais aussi du minéral  $x_0$  et de sa quantité initiale. Dans la pratique, on voit qu'il n'est pas forcément utile de déterminer explicitement les compositions des phases en équilibre stoechiométrique avec une composition de fluide donné. Le calcul des intégrales données plus

---

utilisé pour une autre approche de la littérature discutée plus loin, où l'on précipite la solution de sursaturation maximale : cette identité de notations est fâcheuse, le lecteur est invité au discernement !

haut peut se prévoir de façon générale pour donner le résultat. On donne sur la Fig. 5 un premier exemple repris par la suite.

## 7. Discussion des modèles de la littérature

### 7.1 Saturation totale et saturation stoechiométrique

Diverses difficultés apparaissent lorsqu'on s'efforce de relier le formalisme des solutions solides avec celui des minéraux à composition fixe. Si l'on utilise la courbe de saturation totale (T), on voit que pour une composition de la solution solide fixée, les potentiels chimiques de a et b sont fixés : on n'a pas de degré de liberté. L'équilibre avec un minéral de composition fixée au contraire permet un degré de liberté. Ce paradoxe est levé si l'on comprend que la courbe (T) représente une succession de points invariants correspondant chacun à un équilibre de deux compositions voisines de la solution solide. Si l'on revient pour chaque composition de la solution solide à la saturation stoechiométrique, on retrouve le degré de liberté identique à celui du minéral à composition fixe correspondant. On peut le long de ce degré de liberté être ou non à l'équilibre thermodynamique vrai ; nous avons vu comment définir la notion de métastabilité le long de la saturation stoechiométrique, elle se comprend par rapport à toutes les autres compositions possible du système. Michard parle de métastabilité pour la saturation stoechiométrique sans la définir (e.g. 1986). L'équilibre avec une autre composition aussi voisine qu'on le désire assure le positionnement sur la courbe (T) et l'équilibre thermodynamique. Les discussions de la littérature ("on n'a pas le droit d'utiliser la saturation stoechiométrique pour les minéraux à solution solide") n'ont pas lieu d'être si l'on voit bien les relations précédentes : du point de vue des équations, il faut rajouter à l'équation  $Q_x/K_x = 1$  relative à un minéral l'équation dérivée par rapport au paramètre x qui assure l'équilibre thermodynamique par la contrainte de localisation sur l'enveloppe. En d'autres termes, il faut deux relations pour assurer l'équilibre thermodynamique. Inversement on dit parfois que les minéraux à solution solide offrent un degré de liberté supplémentaire, c'est à dire variation de composition avec les potentiels le long de (T): mais il faut voir que cette courbe est composite et représente une famille de minéraux et non un seul.

### 7.2 Composition du solide précipitant

Un problème important discuté dans la littérature est celui de savoir quelle est la composition de la solution solide qui va précipiter à partir d'un fluide de composition donnée. Une méthode a été proposée par divers auteurs pour les solutions solides idéales (voir par exemple

Michard et Ouzounian, 1978 ; Michau, 1997 ; Fritz, 1981, 1985) et est expliquée dans l'Annexe 4. Dans l'espace des potentiels chimiques, on montre qu'elle fait correspondre à un point M dans le domaine sursaturé, la solution solide P sur (T) telle que le trajet MP soit parallèle à la première bissectrice (Figure 6a et b). Cette méthode repose sur un postulat raisonnable: il consiste à dire que chaque pôle participe à la solution solide proportionnellement à son taux de saturation en solution aqueuse. C'est à dire: à l'équilibre avec la solution solide les ratios  $Q_i/K_i$  vont rester dans les mêmes proportions qu'à sursaturation. Ce processus dit de "normalisation" (Michau) correspond à une représentation barycentrique des  $Q_i/K_i$ . Michard fait remarquer que par cette méthode, si le système sursaturé est en équilibre stoechiométrique avec composition  $x_0$ , la composition que l'on va faire précipiter est celle que l'on aurait obtenue si l'on avait fait une dissolution congruente de  $x_0$  en système fermé, au moment où l'on aurait atteint la courbe de saturation totale et avant d'atteindre le point de saturation stoechiométrique (d'où l'on souhaite partir). Cela se comprend si l'on reconnaît que le trajet parallèle à la première bissectrice conserve effectivement les proportions des différents constituants comme dans une dissolution congruente.

La méthode précédente pose problème : elle est limitée dans son principe aux solutions solides idéales pour lesquelles les taux de saturation peuvent s'ajouter (ce point mériterait une démonstration spécifique). Les remarques de Michau sur la solution  $x_0$  ne sont pas adaptées car il y a deux compositions et non une en équilibre stoechiométrique avec une composition sursaturée donnée. Enfin, la méthode proposée, même si elle est raisonnable dans son domaine de validité, ne dérive pas des principes de la thermodynamique. Elle correspond à une sorte de principe additionnel signalé dans leur article par Nourtier et al. (2005) selon lequel la composition choisie par la méthode précédente maximise le taux de saturation  $\Omega_s$ .

La méthode que nous avons proposée conduit à un autre trajet (Figure 6) qui s'approche de la normale à la courbe quand on est proche de (T). Pour un point très voisin de la saturation totale, les deux méthodes donnent des résultats voisins, mais ces résultats peuvent être notablement différents pour des situations éloignées de (T). Du point de vue de la démarche, la méthode de normalisation présente l'inconvénient de mélanger des relations qui sont seulement vraies à l'équilibre et d'autres vraies tout le temps et d'être praticable rigoureusement seulement pour des solutions idéales. Elle conduit ensuite au niveau cinétique à utiliser des lois faisant intervenir des sommes des  $Q_i/K_i$  qui ne peuvent représenter des



affinités chimiques. Dans notre option, ce qui va régler la composition finale, ce n'est pas la sursaturation par rapport à une composition "optimale" particulière définie par le processus de normalisation mais le jeu des différentes réactions avec leurs vitesses. Il y a continuité avec le cas des minéraux à composition fixe. Notre méthode correspond à une sorte de "normalisation" en logarithmes des concentrations: ces variables sont les variables énergétiques associées aux forces thermodynamiques intervenant dans la cinétique (écarts à l'équilibre, affinités) alors que la méthode de normalisation discutée plus haut correspond à une normalisation directement en concentrations.

### 8. Fermeture du système

Nous avons étudié pour l'instant des systèmes ouverts pour les constituants a et b, où le fluide impose les potentiels de l'extérieur de la boîte locale où l'on effectue les calculs cinétiques. Suivant les options prises par les calculs numériques, on peut fermer momentanément la boîte. Des contraintes de conservation interviennent alors et vont guider l'évolution du système sur des courbes que l'on peut tracer dans le plan des potentiels. Rappelons que c'est dans le cas d'évolutions en système fermé que l'on définit le point de saturation stoechiométrique (Michard, 1986).

A l'instant où l'on envisage le système il y a  $n_i$  moles du minéral à solution solide de composition  $x_i$  et une composition du fluide caractérisée par les potentiels  $\mu_{ai}$  et  $\mu_{bi}$ . La porosité, proportion volumique du fluide par rapport à fluide + solide est égale à  $p$ . On aura alors deux équations de conservation de chaque constituant a et b de la forme :

$$pc_a + (1-p)n_a = \text{cste}$$

et une équation du même type pour b. La concentration  $c_a$  est une fonction de  $\mu_a$  soit  $c_a = f(\mu_a)$ . En dérivant ces équations par rapport au temps  $t$ , on obtient :

$$p \frac{df(\mu_a)}{dt} + (1-p) \frac{dn_a}{dt} = 0$$

La loi cinétique  $dn_a/dt$  est supposée connue et fonction des potentiels  $\mu_a$  et  $\mu_b$ . On voit au total que l'on obtient un système de deux équations différentielles permettant de trouver les évolutions  $\mu_a(t)$  et  $\mu_b(t)$ , d'où, par élimination de  $t$ , la courbe  $\mu_a(\mu_b)$  dans le plan des

potentiels chimiques. Pour chaque composition du fluide on a une courbe qui va recouper la courbe de saturation à une composition donnée de la solution solide. Pour chaque composition du fluide, on a donc une composition du solide « visée ». Cela rejoint aussi l'approche de Michard op. cit.).

### **9. Exemple de dissolution / précipitation d'une solution solide idéale**

Nous pouvons illustrer les méthodes précédentes sur des exemples, en nous restreignant pour l'instant au cas de solutions solides idéales (reprise de la figure 5). En reportant les quantités  $g - \mu$  on peut représenter en fait toute solution idéale. En particulier, cela peut concerner : la solution solide dolomite ankérite  $\text{Ca}(\text{Mg}, \text{Fe})(\text{CO}_3)_2$ ,  $\text{K}(\text{Cl}, \text{Br})$ ,  $(\text{K}, \text{Rb})\text{I}$ ,  $(\text{Ba}, \text{Sr}, \text{Ca})\text{SO}_4$ , les chlorites Mg-Fe  $\text{Si}_3\text{Al}_2(\text{Fe}, \text{Mg})_5\text{O}_{10}(\text{OH})_8$ , par exemple. On donne sur la figure 5 deux réseaux de lignes : les lignes donnant, pour un point de coordonnées  $(\mu_1, \mu_2)$ , c'est-à-dire pour une composition de la solution donnée, la composition de la solution solide moyenne (au sens des sections précédentes) qui va précipiter d'une part, et les lignes d'égale vitesse de précipitation de la composition moyenne d'autre part. Les vitesses sont données en unités énergétiques. Sur la figure 6, on compare les valeurs de la composition qui précipite dans l'hypothèse du présent article et dans l'hypothèse de la littérature (utilisation de la première bissectrice).

Sur la figure 7, on montre les différentes vitesses en fonction de la composition qui précipite, pour une composition de la solution aqueuse donnée ; on voit la vitesse maximale et on peut comparer sa valeur à la valeur de la vitesse pour la composition moyenne qui précipite ; celle-ci est différente. Sur la figure 8, on montre les vitesses pour une autre composition de la solution aqueuse. On voit aussi la différence entre les deux modèles.

La composition moyenne  $x_m(M)$  de la solution solution solide qui précipite à partir de la solution aqueuse de composition  $M$  est calculée par le ratio des intégrales donné par l'équation (6). La vitesse moyenne  $v_m(M)$  est calculée par la moyenne des  $v_m(x)$ , qui correspond à la moyenne des longueurs  $\text{MH}_x$  où  $H_x$  décrit la podaire.

### **10. Extensions à des solutions non idéales et à un nombre arbitraire de constituants**

Les considérations qui précèdent donnent la clé pour généraliser l'étude du régime cinétique à des cas plus complexes, tant par le nombre de constituants que par le type de solution solide. Dans le cas d'un nombre de constituants supérieur à deux, l'interprétation géométrique sera

plus compliquée. Mais, sans nous arrêter sur celle-ci, nous pouvons utiliser les résultats qui précèdent du point de vue algébrique. Ainsi, nous pouvons calculer pour une solution solide dépendant de plusieurs paramètres de composition  $x, y, z, t, \dots$  un indice de saturation stoechiométrique  $Q(x,y,z,t,\dots)/K(x,y,z,t,\dots)$ . Les affinités de dissociation correspondantes seront données par  $RTLnQ_{xyz}/K_{xyz}$  (dans le cas général non idéal, on utilisera les activités et non les concentrations dans les différentes fonctions thermodynamiques utiles). Remarquons qu'il y a plusieurs minéraux en équilibre stoechiométrique avec une solution aqueuse de composition donnée. On pourra effectuer les sommations sur l'ensemble des intervalles de variation des paramètres  $x, y, z, t$  etc. en prenant soin de ne sommer que pour les valeurs du ratio  $Q/K$  correspondant à la précipitation des compositions correspondantes, pour séparer dans les processus dissolution et précipitation. Les solutions solides multisites ne semblent pas devoir apporter de complications majeures. On prendra soin de sommer sur les intervalles de variation de tous les paramètres en considérant que l'on a affaire à des minéraux différents, indépendamment des dépendances algébriques éventuelles. Pour une solution solide donnée, notre méthode donne un moyen d'encadrer l'erreur que l'on commet en prenant un modèle idéal par rapport à un modèle non idéal.

Nous avons dans ce travail fait le choix d'une échelle telle que les phénomènes intervenant à l'échelle cristalline ont été omis. Il sera intéressant dans le futur de relier par des passages à la limite appropriés les phénomènes de diffusion intracristalline, échanges ioniques dans le solide, etc., à notre approche phénoménologique. Un autre type de passage à la limite pourra être intéressant à préciser: celui de la cinétique d'échange tendant vers l'infini et le passage à l'équilibre local pour les solutions solides dans l'échange fluide roche: on retrouve sur ce point la théorie de la chromatographie bien adaptée aux solutions solides (Guy, 1993 ; Sedqui et Guy, 2001).

L'auteur remercie Madame Nourtier-Mazaurec et Messieurs Brosse, Clément, Fritz et Garcia pour les discussions stimulantes. Les résultats contenus dans ce texte ont été présentés oralement, sous des formes différentes, lors d'une journée de l'Institut français du pétrole (2003) et lors d'un congrès CALPHAD (Krakow, Poland, 2004), d'où alors l'utilisation de l'anglais dans certaines figures.

## References

On trouvera ici les références appelées dans le texte ainsi qu'un certain nombre d'articles se rapportant au sujet et pouvant servir lors de recherches complémentaires.

Aja S.U. & Rosenberg P.E. (1992) The thermodynamic status of compositionally-variable clay minerals : a discussion, *Clays and Clay Minerals*, 40, 3, 292-299.

Blanc P. (1996) Organisation de l'empilement des minéraux interstratifiés illites/smectite: modélisation thermodynamique et application au domaine expérimental, thèse Doctorat Univ. L. Pasteur, Strasbourg, 206 pages.

Bos P.(1997) Prise en compte des solutions solides dans les calculs de spéciation ioniques (modèle Castem 2000), Rapport de DEA, Univ. L. Pasteur, Strasbourg, 30 p.

Denis J. et Michard G. (1983) Dissolution d'une solution solide : étude théorique et expérimentale, *Bull. Mineral.* 106, 309-319.

Fritz B. (1981) Etude thermodynamique et modélisation des réactions hydrothermales et diagénétiques, *Mém. Sc. Terre*, Strasbourg, 65, 197 p.

Fritz B. (1985) Multicomponent solid solutions for clay minerals and computer modeling of weathering processes, in : *The chemistry of weathering*, J.I. Drever ed., Nato Asi series, C, 149, D. Reidel pub. Comp., 19-34.

Königsberger E. & Gamsjäger H. (1992) Comment : solid solution aqueous solution equilibria : thermodynamic theory and representation, *Am. J. Sc.*, 292, 199-214.

Korzhinskii K.D. (1959) Bases physico-chimiques de l'analyse des paragenèses de minéraux, Glynn P.D. (1990) Modeling solid-solution reactions in low-temperature aqueous systems, in : *Modeling in Aqueous systems II*, Melchior D.C. and Basset R.L. ed., Chemical Society Symposium Series, 416 , chap. 6, 74-86.

Glynn P.D. & Reardon E.J. (1990) Solid-solution aqueous-solution equilibria : thermodynamic theory and representation, *Am. J. Sc.*, 290, 164-201.

Glynn P.D., Reardon E.J., Plummer L.N. & Busenberg E., Reaction paths and equilibrium end-points in solid-solution aqueous-solution systems, *Geoch. Cosmoch. Acta*, 54, 267-282.

Gresens R.L. (1981) The aqueous solubility product of solid solutions, 1. Stoichiometric saturation; partial and total solubility product, *Chemical Geology*, 32, 59-72.

Gresens R.L. (1981) The aqueous solubility product of solid solutions, 2. Extension to binary solutions with stoichiometric coefficients greater than unity ; analogy with vapor pressure of a binary liquid solution, *Chemical Geology*, 32, 73-86.

Guy B. (1993) Mathematical revision of Korzhinskii's theory of infiltration metasomatic zoning, *Eur. J. Mineral.*, 5, 317-339.

- Guy B. (1996) Affigraphy and the structure of phase diagrams, <hal-00487045>.
- Guy B. and Pla J.M. (1997a) Structure of phase diagrams for n-component (n+k)-phase chemical systems: the concept of affigraphy, C.R.Acad.Sc. Paris, 324, IIa, 737-743.
- Guy B. et Pla J.M. (1997b) "Zen+k", a computer code for phase diagram prediction based on a new multidimensional approach, Int. Conf. Calphad XXVI, Univ. of Florida, May 11-16 1997, T. Anderson ed., p. D5.
- Guy B. (2004) Aqueous saturation and precipitation/dissolution kinetics of solid solutions discussed by use of chemical potential phase diagrams, Calphad XXXIII, Krakow, Poland.
- Guy B. (2010) Diagrammes d'activités dans le système  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-K}_2\text{O-H}_2\text{O}$ . Influence d'un ajout de magnésium, <hal-00485677>.
- Lippmann F. (1977) The solubility products of complex minerals, mixed crystals, and three-layer clay minerals, N. Jb. Miner. Abh., 130, 3, 243-263.
- Lippmann F. (1980) Phase diagrams depicting aqueous solubility of binary mineral systems, N. Jb. Miner. Abh., 139, 1, 1-25.
- Lippmann F. (1982) Stable and metastable solubility diagrams for the system  $\text{CaCO}_3 - \text{MgCO}_3 - \text{H}_2\text{O}$  at ordinary temperature, Bull. Mineral., 105, 273-279.
- Michard G. (1989) Equilibres chimiques dans les eaux naturelles, Publisud.
- Michard G. (1986) Dissolution d'une solution solide : compléments et corrections, Bull. Minéral., 109, 239-251.
- Michard G. & Ouzounian G. (1978) Dissolution d'une solution solide. Etude préliminaire, C.R.Acad.Sc. Paris, 287, C, 397-400.
- Michau N. (1997) Modélisation cinétique de la formation des argiles en fonction de leur composition et de leur morphologie, application à la diagenèse des grès de la Mer du Nord, thèse Doct. Univ. L. Pasteur, Strasbourg, 186 p.
- Nourtier-Mazauric E. (2003) Modélisation géochimique et numérique des interactions entre des solutions solides et une solution aqueuse. Extension du logiciel de réaction-transport Archimède et application à la diagenèse minérale des réservoirs. Thèse Sciences de la terre. Ecole nationale supérieure des mines de Saint-Etienne.
- Nourtier Mazauric E., Guy B., Fritz B., Brosse E., Garcia D. & Clément A. (2005) Modelling the dissolution/precipitation of ideal solid solutions, Oil & Gas Science and Technology, vol. 60, n°2, PP. 401-415
- Pina C.M., Enders M. & Putnis A. (2000) The composition of solid solutions crystallising from aqueous solutions : the influence of supersaturation and growth mechanisms, Chem. Geol., 168, 195-210.

- Roux J. (1978) Un modèle de solution solide multisite, in : Hautes températures et sciences de la terre, CNRS, 61-71.
- Sedqui A. et Guy B. (2001) Echange chromatographique de deux constituants indépendants entre un fluide aqueux et une solution solide à trois pôles; application à la substitution Ca-Fe-Mn des grenats de skarn. Comptes-rendus de l'Académie des Sciences, Paris, 332, 227-234.
- Smith W.R. and Missen R.W. (1982) Chemical reactions equilibrium analysis: theory and algorithms, J. Wiley and sons, 364 p.
- Tardy Y. & Fritz B. (1981) An ideal solid solution model for calculating solubility of clay minerals, Clay Minerals, 16, 361-373.
- Thorstenson D.C. & Plummer L.N. (1977) Equilibrium criteria for two-component solids reacting with fixed composition in an aqueous phase, example : the magnesian calcites, Am. J. Sc., 277, 1203-1223.

## ANNEXES

### Annexe 1. Equilibre thermodynamique, affigraphe

*Règle des phases.* Le système étudié comporte  $c = 2$  constituants indépendants a et b. Ils sont tous deux mobiles, c'est-à-dire que le système est ouvert pour eux (on peut les faire entrer et sortir librement) et il n'y a aucun constituant inerte au sens de Korzhinskii (1959). Si l'on se restreint aux paramètres chimiques et que l'on écarte la pression et la température de la discussion, la variance sera donnée par  $v = c - \phi = 2 - \phi$ , où  $\phi$  est le nombre de phases. Les degrés de liberté sont ici les potentiels chimiques de a et b ; dans les domaines divariants, il y a zéro phase (soit le nombre des constituants inertes, en accord avec la règle de Korzhinskii, op. cit.), le long des lignes univariantes une phase, et aux points invariants deux phases.

*Expression de l'équilibre thermodynamique.* Soit de façon générale un système où l'on peut fabriquer au plus  $n + k$  phases à partir de  $n$  constituants indépendants. L'enthalpie libre de Gibbs totale est

$$G = \sum x_i g_i \quad (A1)$$

où  $x_i$  est le nombre de moles de la phase  $i$  dans le système,  $g_i$  son enthalpie libre molaire, et où la sommation est étendue à toutes les phases  $i$ . Si le système est fermé, on doit vérifier la conservation de chacun des  $n$  constituants du système, ce qui s'écrit

$$C x = c \quad (A2)$$

$C$  est la matrice de composition du système; ses colonnes donnent les compositions des phases dans la base des constituants indépendants (l'élément de matrice  $c_{ij}$  est le nombre de mole du constituant  $i$  dans une mole de la phase  $j$ ),  $x$  le vecteur colonne des  $x_j$  qui est tel que

$$x \geq 0 \quad (A3)$$

et  $c$  le vecteur colonne des nombres de moles des constituants chimiques dans le système fermé. L'équilibre est réalisé pour le minimum de  $G$  donné par (A1) sous les contraintes (A2) et (A3).

Dans notre cas, le système n'est pas fermé : les constituants a et b peuvent s'échanger avec l'extérieur. Comme ce sont les seuls constituants du système, il n'y a plus de contrainte de conservation de type (A2). Il faut remplacer G par un nouveau potentiel  $\Phi$ , modifié à partir de G par une transformation de Legendre. On passe des variables  $x_A$  et  $x_B$  intervenant dans G aux variables  $\mu_A$  et  $\mu_B$  intervenant dans  $\Phi$ . On a  $\Phi = G - (\partial G / \partial \mu_a)\mu_a - (\partial G / \partial \mu_b)\mu_b = G - x_a\mu_a - x_b\mu_b$ . Ce qui se ramène ici pour notre système à deux phases à  $\Phi = x_A g_A + x_B g_B - x_A \mu_A - x_B \mu_B$ . L'équilibre avec les deux phases impose  $\partial\Phi/\partial x_A = \partial\Phi/\partial x_B = 0$  ce qui impose la nullité des deux affinités  $A_A = g_A - \mu_A$  et  $A_B = g_B - \mu_B$ .

*Affigraphie.* L'affigraphie est un outil permettant de construire les diagrammes thermodynamiques (Guy, 1996 ; Guy et Pla, 1997) ; c'est une représentation géométrique obtenue à partir de la matrice de réactions du système. Dans le cas général, on sait construire, à partir de la matrice de composition (n lignes, n + k colonnes) la matrice de réactions du système (k lignes, n + k colonnes) par des opérations matricielles élémentaires (Smith et Missen, Guy 1996). L'affigraphie est obtenue en portant dans un espace de dimension k les n + k vecteurs colonnes de la matrice de réactions. Les diagrammes sont obtenus par des intersections appropriées de cette structure par des plans de dimension 2.

Dans le cas où certains constituants sont mobiles, on les retire des lignes de la matrice de composition, ce qui abaisse le nombre apparent n. Dans notre cas où tous les constituants sont mobiles, la matrice de composition n'a plus de ligne et la matrice de réaction est une matrice carrée (k x k). Chacune des réactions de la matrice représente la dissociation de chaque phase du système ; les réactions chimiques correspondantes s'écrivent comme  $A \rightarrow a$  ou, dans le cas d'une solution solide  $C = A_{0.5}B_{0.5}$  (voir plus loin)  $A_{0.5}B_{0.5} \rightarrow 0.5a + 0.5b$  etc. En termes de phases elles s'écrivent donc  $A = \emptyset$  (ensemble vide) etc. c'est à dire que les réactions n'associent qu'une seule phase; en somme leur écriture est telle qu'en termes de phases, elles n'ont qu'un seul côté. Et en effet, la matrice de réactions est carrée. On a ici un cas limite. Dans le cas de deux phases A et B, l'affigraphie est simplement l'ensemble des deux vecteurs affinités de la figure 1b.

	(A)	(B)
(A)	1	0
(B)	0	1



Ci-dessus, matrice de réaction R (il n'y a pas de matrice de composition C).

Dans le cas de trois phases A, B et C l'affigraphie sera l'ensemble des trois vecteurs unitaires correspondant aux trois affinités  $A_A$ ,  $A_B$  et  $A_C$  et le diagramme (Fig. 2a) sera obtenu par intersection de cette structure par un plan de dimension 2 comme indiqué dans la figure 2b. Si la phase C a pour composition  $A_{0.5}B_{0.5}$ , on peut exprimer  $A_C$  en fonction de  $A_A$  et  $A_B$ . On trouve que  $A_C = 0.5 A_A + 0.5 A_B + (g_C - 0.5g_A - 0.5g_B)$ . C'est dire que le plan de coupe cherché est perpendiculaire au vecteur  $(-0.5, -0.5, 1)$  dans l'espace  $A_A, A_B, A_C$ . La position du plan de coupe par rapport à l'origine est guidée par la valeur du terme  $(g_C - 0.5g_A - 0.5g_B)$  c'est à dire par les données thermodynamiques. Les degrés de stabilité des diverses entités géométriques (points, lignes, domaines) sont obtenus par l'examen de leur situation par rapport aux vecteurs de l'affigraphie. La figure 2c montre l'application de ces concepts à un exemple plus compliqué de six phases traité avec le logiciel Zen+k (Guy et Pla, 1997b).

## **Annexe 2 Enthalpie libre de Gibbs d'une solution binaire idéale, saturation stoechiométrique**

Envisageons la solution solide  $A_xB_{1-x}$  et sa dissociation selon



Où A et B sont des atomes ou des ions dans le solide et a et b des espèces ioniques en solution; on pourrait faire intervenir un constituant inerte C (associé à c en solution) et écrire la composition du solide par  $A_xB_{1-x}C$  ou  $(AC)_x(BC)_{1-x}$ . Nous omettrons C par la suite. Le système sera considéré comme ouvert dans le sens que les concentrations de a et b dans la solution aqueuse seront considérées comme imposées par un milieu externe infini et que l'équilibre avec le solide sera régi par les valeurs de ces concentrations. On définit le produit d'activité stoechiométrique par

$$Q_x = (a)^x \cdot (b)^{1-x} \quad (A5)$$

$$Q_A = (a) \quad (A6)$$

où  $Q_A$  est écrit pour  $x = 1$ , et

$$Q_B = (b) \quad (A7)$$

pour  $x = 0$ . Et

$$Q_x = (Q_A)^x \cdot (Q_B)^{1-x} \quad (A8)$$

Nous ferons dans un premier temps l'hypothèse que nous avons affaire à une solution solide idéale et:

$$g(x) = xg_A + (1-x)g_B + RT\{x \ln x + (1-x) \ln(1-x)\} \quad (A9)$$

où  $g_A$  and  $g_B$  sont des constantes pour une température et une pression données. Les constantes de dissociation peuvent être calculées par  $K = \exp(-\Delta G_0/RT)$  où  $\Delta G_0$  est l'enthalpie libre standard de Gibbs pour la réaction chimique considérée (A4).

$$\text{Ici } (\Delta G_0)_x = x \mu_{0a} + (1-x) \mu_{0b} - g(x) \quad (A10)$$

où  $g(x)$  est donné par la relation (A9) ci-dessus et où  $\mu_{0a}$  et  $\mu_{0b}$  sont les potentiels de a et b en solution aqueuse à l'état de référence (activité unité).

Donc

$$K_A = \exp [1/RT (g_A - \mu_{0a})] \quad (A11)$$

$$K_B = \exp [1/RT (g_B - \mu_{0b})] \quad (A12)$$

et

$$K_x = \exp 1/RT [xg_A + (1-x)g_B + RT\{x \ln x + (1-x) \ln(1-x)\} - x \mu_{0a} - (1-x) \mu_{0b}] \quad (A13)$$

D'où nous déduisons

$$K_x = (K_A)^x (K_B)^{1-x} x^x (1-x)^{1-x} \quad (A14)$$

et

$$Q_x/K_x = (Q_A)^x \cdot (Q_B)^{1-x} / (K_A)^x (K_B)^{1-x} x^x (1-x)^{1-x} \quad (\text{A15})$$

D'où

$$Q_x/K_x = (Q_A / K_A)^x \cdot (Q_B / K_B)^{1-x} / x^x (1-x)^{1-x} \quad (\text{A16})$$

ou

$$Q_x/K_x = (a)^x \cdot (b)^{1-x} / (K_A)^x (K_B)^{1-x} x^x (1-x)^{1-x} \quad (\text{A17})$$

### **Annexe 3. Equations régissant les éléments géométriques relatifs aux solutions solides dans les diagrammes en potentiels chimiques**

#### **A3-1 Saturation stoechiométrique et saturation totale**

L'équilibre thermodynamique (complet, réel, correspondant au minimum du G du système) entre la solution aqueuse et la solution solide de composition  $A_xB_{1-x}$  d'enthalpie libre molaire

$$g(x) = xg_A + (1-x)g_B + RT\{ x \ln x + (1-x) \ln(1-x) \} \quad (\text{A9})$$

est régi par les deux équations

$$\mu_a = g_A + RT \ln x \quad (\text{A18})$$

$$\mu_b = g_B + RT \ln(1-x) \quad (\text{A19})$$

qui correspondent à la nullité des deux affinités obtenues via la transformation de Legendre indiquée dans l'Annexe 1.

L'élimination de x entre (A18) et (A19) conduit à l'équation de la courbe de saturation totale (T); son équation est donnée par

$$\mu_a = g_A + RT \ln \{ 1 - \exp(\mu_b - g_B) / RT \} \quad (\text{A20})$$

Si l'on fait la combinaison  $x \cdot (\text{Eq.A18}) + (1-x) \cdot (\text{Eq.A19}) - (\text{Eq.A9})$ , on obtient :

$$x\mu_a + (1-x)\mu_b = g(x) \quad (\text{A21})$$

ce qui est une expression de la relation d'Euler (homogénéité du premier degré) pour la phase  $g(x)$ . Dans le plan  $(\mu_a, \mu_b)$  c'est l'équation de la droite de saturation stoechiométrique dont l'équation est aussi donnée par  $K_x = Q_x$  ou  $Q_x / K_x = 1$ , où  $Q_x / K_x$  est donné par (A17). C'est aussi l'équation de la tangente à (T) au point  $x$ , ce qui exprime que (T) est l'enveloppe des droites de type (A21). La combinaison (A18) – (A19) donne en effet

$$\mu_a - \mu_b = g_A - g_B + RT\{\text{Ln}x - \text{Ln}(1-x)\} \quad (\text{A22})$$

Et cette dernière équation est l'équation dérivée de (A21) par rapport au paramètre  $x$ , ce résultat étant à la base de la théorie des enveloppes (le point de contact de  $D_x$  avec son enveloppe (T) est le point commun entre  $D_x$  et  $D'_x$  qui est l'équation de la normale à (T) en ce point). On peut enfin remplacer (A18) et (A19) par (A21) et (A22) ce qui est une façon de voir qu'à l'équilibre de la solution solide avec le fluide tout se passe comme si l'on était à un point invariant correspondant à la coexistence de deux compositions voisines. Cette coexistence assure l'équilibre global correspondant au minimum de l'enthalpie libre totale, alors que l'équilibre avec une seule composition n'assure pas l'équilibre thermodynamique global. Ces divers résultats assurent le raccord entre formalisme tangentiel et formalisme ponctuel pour les solutions solides.

### **A3-2. Passage entre composés définis stoechiométriques et solution solide, représentation géométrique**

L'enthalpie libre d'une solution solide binaire idéale de composition  $x$  est donnée par:

$$g(x) = x_A\mu_A + x_B\mu_B = x_A(g_A + RT\text{Ln}x_A) + x_B(g_B + RT\text{Ln}x_B) \quad (\text{A23})$$

Si la solution est non-idéale, on remplace dans les logarithmes  $x_A$  et  $x_B$  par les activités. Lorsqu'il n'y a pas solution solide, l'enthalpie libre est donnée par:

$$g = x_A g_A + x_B g_B$$

On voit donc qu'on passe mathématiquement du cas des composés définis ou stoechiométriques (c'est-à-dire sans solution solide) au cas avec solution solide en remplaçant les enthalpies libres des pôles eux-mêmes  $g_A$  et  $g_B$  par  $g_A + RT \ln x_A$  et  $g_B + RT \ln x_B$ . Sans se préoccuper ici de l'interprétation physique qu'on peut en donner, on passe donc aux composés définis en faisant tendre  $RT$  vers zéro. C'est ce que l'on a fait sur la figure A3a où l'on a tracé la courbe (T) pour des valeurs de  $RT$  de plus en plus petites: on voit que l'on tend bien vers le faisceau des deux demi-droites PA et PB obtenu sur la figure 1. On peut voir ici le cas des composés définis comme un cas limite où la proportion de solution solide se réduit de plus en plus. On constate aussi qu'à la limite où la courbe se réduit à deux demi-droites, les potentiels chimiques dans les phases de composition fixe ne sont plus définis, contrairement à ce qu'ils sont pour une solution solide de composition fixée.

### A3-3. Calcul et orientation des affinités $MH_x$ pour un point M donné

Soit une droite d'équation  $D_x(\mu_a, \mu_b) = 0$  dans le plan des potentiels chimiques. Cette droite est paramétrée par l'indice  $x$ . On voudrait savoir quelle est la distance d'un point M quelconque à cette droite, c'est-à-dire la longueur de la perpendiculaire abaissée de M à cette droite. Cette distance nous donne l'affinité de la réaction du fluide de composition M par rapport à la composition  $x$  de la solution solide (que cette réaction soit une précipitation ou une dissolution). Un résultat de géométrie analytique est que la distance cherchée est  $D_x(\mu_a, \mu_b) / (\alpha^2 + \beta^2)^{1/2}$  où  $\alpha$  et  $\beta$  sont les coefficients directeurs de la droite.

Dans la mesure où l'équation de la droite est  $x\mu_a + (1-x)\mu_b - g(x) = 0$  on voit que la distance cherchée est  $x\mu_a + (1-x)\mu_b - g(x) / (x^2 + (1-x)^2)^{1/2}$ . Le signe de cette quantité (distance orientée) nous dit si le point M est au dessus ou au dessous de la droite, c'est-à-dire si l'on est sur- ou sous-saturé, c'est-à-dire en fin de compte si l'on va observer une précipitation ou une dissolution de la phase de composition  $x$  en présence du fluide M. Figure A3b.

### A3-5. Degrés de métastabilité le long d'une droite de saturations stoechiométrique $D_{xp}$

Il est utile d'étendre la notion de degré de métastabilité définie pour les assemblages de minéraux à composition fixe pour des assemblages de minéraux comportant des solutions solides. On doit passer d'un indice discret à un indice continu. Dans le premier cas, ce degré est défini, comme nous l'avons dit, par le nombre de minéraux dont l'affinité de dissociation est négative (c'est-à-dire qui auraient tendance à précipiter). Dans le cas avec solution solide, il est naturel d'évaluer la « proportion » de compositions de la solution qui remplit cette condition de signe sur les affinités: le degré est le pourcentage de compositions pour

lesquelles  $A_i < 0$  par rapport à toute la gamme de compositions. Pour un point M représentant la composition de la solution (figure A3c), on cherche à évaluer la position de M par rapport à toutes les droites de saturation stoechiométrique correspondant à toutes les compositions de la solution solide. Pour le point M choisi sur la figure, dans la zone II, on est sursaturé par rapport à toutes les compositions comprises entre  $x_P$  et  $x_Q$ , et sous-saturé entre 0 et  $x_P$  et entre  $x_Q$  et 1 respectivement. On pourra donc définir le degré de métastabilité par le ratio  $(x_Q - x_P)/100$  %. En termes d'affinités, cela s'exprime par :  $A_0 > 0, \dots A_x > 0 \dots, A_{x_P} = 0, \dots A_x < 0 \dots, A_{x_Q} = 0, \dots A_x > 0 \dots, A_1 > 0$ .

Dans la zone I et le long de la courbe (T) de saturation totale (paramétrée par les différentes compositions de la solution solide, de  $x = 0$  à 1), le degré de métastabilité est nul (aucune solution solide ne tend à se former ; à la limite sur la courbe, il y a une et une seule composition précipitée). Dans la zone V, on est sursaturé par rapport à toutes les compositions (toutes ont « envie » d'apparaître) et le degré de métastabilité est 100 %. Il en est de même pour les deux demi-droites (horizontale et verticale) limitant cette région. Si l'on progresse le long d'une droite telle que PMV (trois points situés dans la zone II), le degré de métastabilité croît de 0% (en P) jusqu'à  $(1 - x_P)\%$  en V, point au-delà duquel il reste constant dans la zone IV. Entre temps, le degré a évolué selon les valeurs  $(x_{Q'} - x_P)$  où  $Q'$  se déplace sur (T) depuis P jusqu'au bout de l'asymptote en bas sur la figure, pour des valeurs de  $x$  s'approchant de 1. Sur la figure, on a représenté un point Q particulier. Pour les deux demi-droites verticale et horizontale marquant les limites des domaines II et III d'une part, et II et IV d'autre part, le degré varie de 100 à 0% (« extrémités » des asymptotes) : à l'infini :  $A_0 = 0$ , tous  $A_x > 0 \dots$  : 0% métastable. En suivant les règles précédentes, on détermine les degrés de métastabilité dans tout l'espace de la figure.

#### **Annexe 4. Correspondance avec les représentations géométriques dans les espaces de concentrations**

Les courbes (T) et les droites de saturation stoechiométrique  $D_x$  que nous avons étudiées dans les diagrammes en potentiels chimiques ont leur équivalent dans les diagrammes en concentrations. Les potentiels chimiques s'expriment en fonction des concentrations dans la phase fluide par

$$\mu_a = \mu_{a0} + RT \ln c_a$$

$$\mu_b = \mu_{b0} + RT \ln c_b$$

où  $\mu_{a0}$  et  $\mu_{b0}$  sont les potentiels chimiques de a et b dans la solution standard et  $c_a$  et  $c_b$  sont les concentrations de a et b dans le fluide ; on a pris une solution aqueuse idéale. L'équation de la courbe de saturation est donnée par l'équation (A20) ci-dessus. En y portant les deux relations précédentes, il vient

$$x(\mu_{a0} + RT \ln c_a) + (1 - x)(\mu_{b0} + RT \ln c_b) = g(x)$$

qui est l'équation de la courbe de saturation stoechiométrique dans le plan des concentrations ( $c_a$ ,  $c_b$ ). Pour obtenir la courbe de saturation totale, il convient d'éliminer x entre les deux équations :

$$\mu_{a0} + RT \ln c_a = g_A + RT \ln x$$

$$\mu_{b0} + RT \ln c_b = g_B + RT \ln(1 - x)$$

Il vient

$$\{\exp(\mu_{a0} - g_A)/RT\} \cdot c_a + \{\exp(\mu_{b0} - g_B)/RT\} c_b = 1$$

ce qui est l'équation d'une droite. La courbe de saturation totale (T) et la courbe de saturation stoechiométrique  $D_x$  sont représentées sur la figure A4.a dans l'espace des concentrations.

### **Détermination de la composition de la solution solide précipitée à partir du fluide sursaturé (proposition de Michard, Michau, etc.)**

D'après les équations données plus haut, les produits ioniques  $Q_A$  et  $Q_B$  sont égaux aux concentrations a et b. Et donc les indices de saturations  $Q_A/K_A$  et  $Q_B/K_B$  sont égaux respectivement à  $a/K_A$  et  $b/K_B$ . L'équation de la droite (T) en concentrations est  $Q_A/K_A + Q_B/K_B = 1$  et l'on a bien  $K_A = \exp(-\mu_{a0} + g_A)/RT$  et  $K_B = \exp(-\mu_{b0} + g_B)/RT$  comme donné plus haut. Un processus de détermination de la concentration de la solution solide qui va précipiter à partir du fluide de composition M ( $c_a$ ,  $c_b$ ) s'appuie sur les constatations précédentes (voir Michard, 1986 ; Michau, 1997 ; Nourtier, 2003 ; Nourtier et al., 2005, etc.). On va garder pour la composition qui va précipiter le même rapport  $Q_A/K_A / Q_B/K_B$  que celui

de la solution sursaturée, c'est à dire que l'on va rester sur la droite qui relie l'origine au point M sursaturé, qui va couper la droite de saturation en P. Ce point vérifie  $x = Q_A/K_A / \{Q_A/K_A + Q_B/K_B\}$ .

L'équation d'une droite passant par l'origine  $c_a = N.c_b$  se transforme dans l'espace des potentiels chimiques  $\mu_a$  et  $\mu_b$ , en vertu de  $\mu_a = \mu_{a0} + RT \ln c_a$  et  $\mu_b = \mu_{b0} + RT \ln c_b$ , en l'équation d'une droite parallèle à la première bissectrice et d'équation

$$\mu_a = \mu_b + \mu_{a0} - \mu_{b0} + RT \ln N$$

Cette droite recoupe la courbe de saturation totale en le point choisi pour la composition de la solution qui va précipiter, dans la démarche des auteurs que nous avons cités (Fig. A4b, c).

## **Annexe 5. Détermination des compositions $x_1$ et $x_2$ de la solution solide en équilibre stoechiométrique avec une composition de fluide donné**

Si l'on veut connaître la composition de la solution solide en équilibre avec une solution aqueuse de concentrations (a) et (b), il faut résoudre l'équation en x:

$$(a)^x \cdot (b)^{1-x} / (K_A)^x (K_B)^{1-x} x^x (1-x)^{1-x} = 1$$

où  $K_A$  et  $K_B$  sont des constantes. Si l'on prend le logarithme, il vient:

$$x \log a + (1-x) \log b - x \log K_A - (1-x) \log K_B - x \log x - (1-x) \log(1-x) = 0$$

La solution est donnée par  $f(x) = h(x)$ , où

$$f(x) = x \log a + (1-x) \log b - x \log K_A - (1-x) \log K_B$$

ou

$$f(x) = x \log(a/K_A) + (1-x) \log(b/K_B)$$

et



$$h(x) = x \log x + (1-x) \log(1-x)$$

La détermination de la solution de l'équation est faite graphiquement sur la figure A5. Il peut y avoir zéro, une ou deux solutions (appelées dans ce cas,  $x_1$  et  $x_2$ ). On peut aussi calculer les différentes vitesses de réaction entre le fluide (a,b) et la solution solide de composition x par la méthode donnée dans l'Annexe 3. Suivant les valeurs de a et b, cette vitesse peut présenter 0, 1 ou 2 zéros, qui sont les valeurs de x cherchées.

### **Annexe 6. Tracé de la podaire, de l'enveloppe des normales; évaluations des vitesses et compositions des solutions solides précipitantes.**

La podaire d'un point à une courbe est le lieu des pieds des perpendiculaires abaissées du point aux tangentes à la courbe. Le tracé de la podaire permet une visualisation des vitesses de réaction d'un fluide donné avec la solution solide (mais elle n'est pas directement utile pour calculer la valeur  $x_m$  de la solution solide qui précipite). Il se trouve que nous disposons déjà de l'équation tangentielle de (T) sous la forme des équations des droites de saturation stoechiométriques  $D_x$  paramétrées par l'indice de composition x. Pour un point M de potentiels  $\mu_a$ ,  $\mu_b$ , on détermine simplement le pied de la perpendiculaire abaissée de M sur  $D_x$  (en écrivant par exemple la nullité du produit scalaire de  $MH_x$  avec le vecteur directeur de  $D_x$ ). La Fig. A6a indique la méthode, alors que la Fig. A6b montre la forme de la courbe suivant la situation du point pour lequel on trace la podaire.

Pour un point M donné, on peut vouloir déterminer d'une autre façon quel est le point de (T) qui appartient aussi à la podaire de M à (T). C'est le point de tangence de (P) à (T). Ce point est tel que la normale à (T) en ce point passe par M. Une façon géométrique de déterminer ce point est de tracer la courbe (N), enveloppe des normales de (T): en partant de l'équation des droites  $D_x$  tangentes au point courant de (T) déterminé par la condition d'enveloppe, on détermine la droite perpendiculaire en ce point à  $D_x$ . Par dérivation par rapport à x de l'équation de cette nouvelle droite et élimination de x entre les deux équations, on trouve l'équation de (N). La tangente menée du point M à (N) donne le point de (T) cherché ci-dessus et vérifiant la propriété:  $MH_x$  est une normale à (T),  $H_x$  appartient à la fois à la podaire et à (T)<sup>5</sup>.

---

<sup>5</sup> Le lecteur curieux pourra effectuer un tel tracé que nous n'avons pas remis au propre.

*Propriété géométrique (conjecture)* : le point P de la podaire du point M par rapport à la courbe (T) correspond à la tangence à (T) au point B ; si MB est parallèle à la première bissectrice, le point B correspond au maximum des longueurs MP (pour une courbe (T) correspondant à une solution idéale). Nous ne démontrons pas cette relation : la 1<sup>o</sup> bissectrice est axe de symétrie de (T) ; il est normal que cette direction se retrouve comme privilégiée d'une façon ou d'une autre dans la podaire. Pour le démontrer, il faut calculer MP paramétré par la pente de MB et montrer que l'on a un maximum pour une pente de MB = 1.

### **Annexe 7. Quelques pistes de recherche**

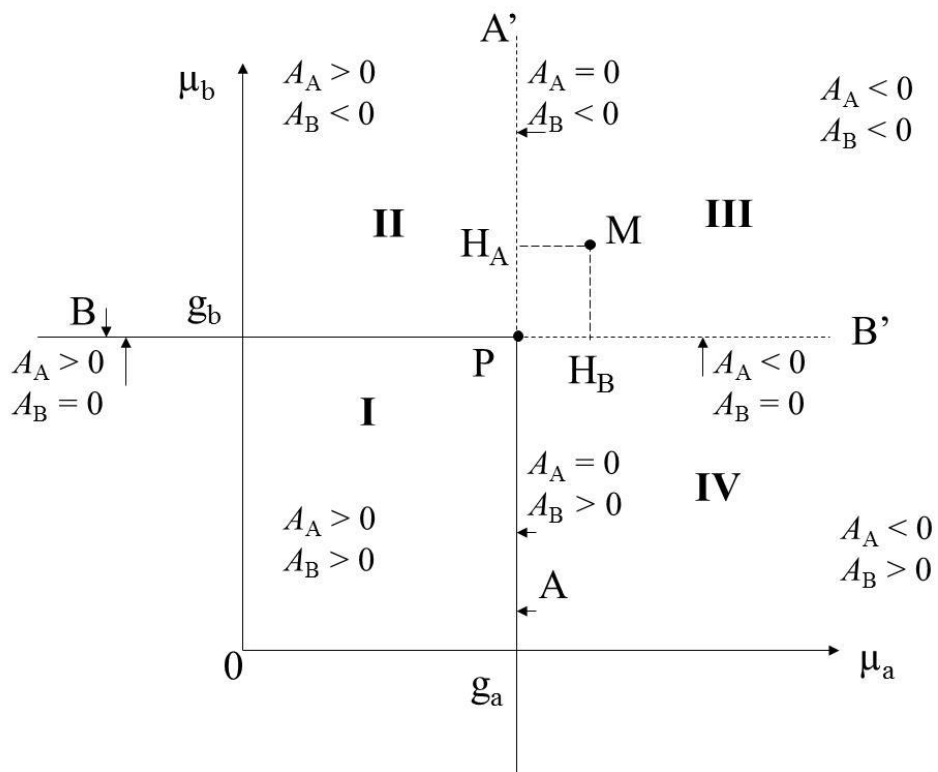
On peut montrer que les méthodes précédentes permettent de relire un certain nombre de points rencontrés dans la littérature (recherches inédites<sup>6</sup>) : - compréhension des diagrammes de prédominance ; - définition d'une sursaturation dite globale ; - discussion des diagrammes et travaux de Lippmann (e.g. 1977, 1980, 1982), etc.

---

<sup>6</sup> Les lecteurs intéressés pourront s'adresser à l'auteur qui trouvera ainsi une motivation pour mettre au propre ses notes.

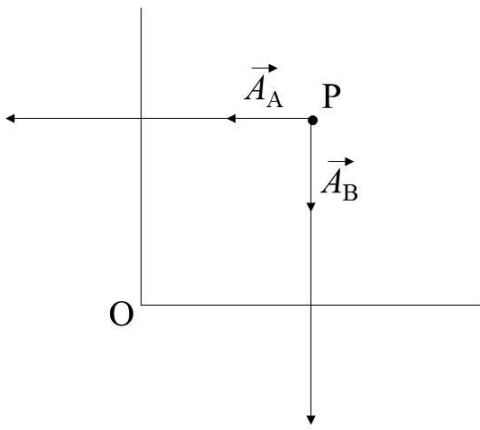
Figures

Figure 1a



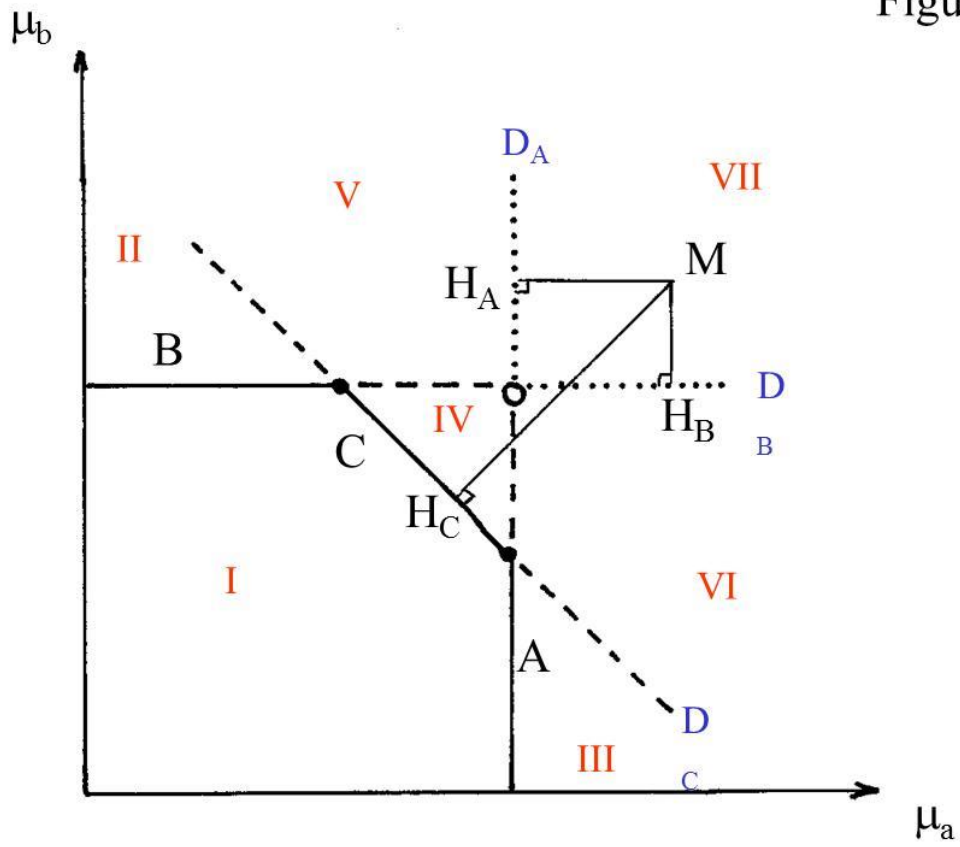
**Figure 1a.** Diagramme en potentiels chimiques ( $\mu_a$ ,  $\mu_b$ ) pour un système de deux phases A et B (voir texte).

Figure 1b



**Figure 1b.** Même diagramme que pour la figure 1a avec changement d'origine et de vecteurs unitaires: la nouvelle origine est le point invariant du système et les vecteurs directeurs sont des vecteurs affinité correspondant aux affinités de dissociation des phases A et B (voir texte).

Figure 2a



**Figure 2a.** Diagramme en potentiels chimiques ( $\mu_a$ ,  $\mu_b$ ) pour un système constitué de trois phases A, B et C. La composition de la phase C est  $A_{0.5}B_{0.5}$ .

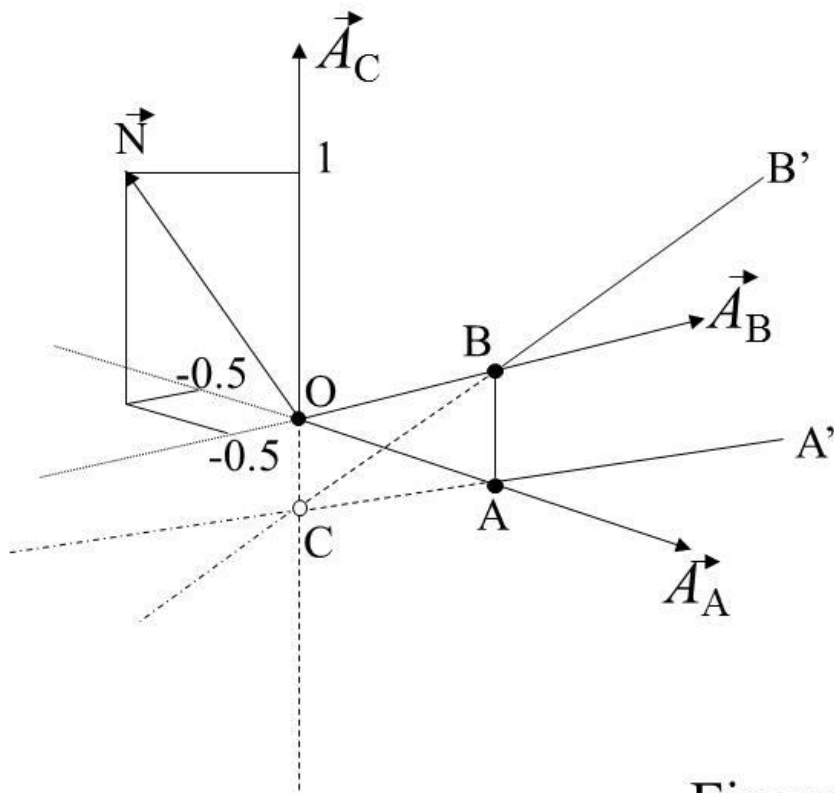


Figure 2b

**Figure 2b.** Affigraphie du système précédent. L'affigraphie est de dimension 3. A partir de l'origine correspondant à un point invariant généralisé, trois vecteurs affinités unitaires sont tracés (ils correspondent chacun à la dissociation des trois phases A, B et C). Le diagramme de la figure 2a est obtenu en coupant la structure de l'affigraphie par un plan de dimension 2 comme indiqué. L'orientation du plan est imposée par la stoechiométrie et la distance à l'origine par les données thermodynamiques. Le vecteur N indique la normale au plan de coupe comme expliqué dans l'Annexe 1.

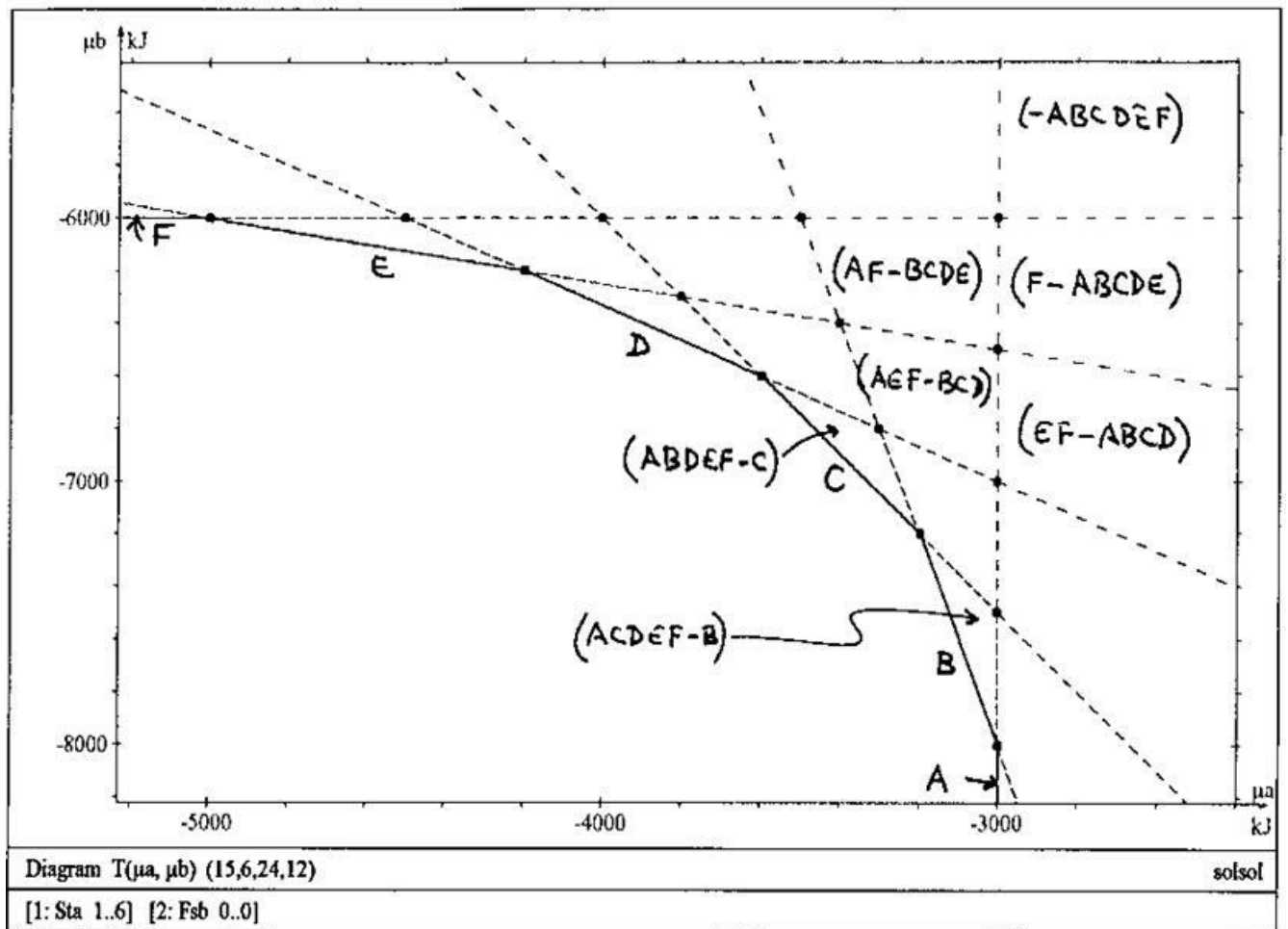


Figure 2c

**Figure 2c.** Diagramme de phases ( $\mu_a, \mu_b$ ) pour un système constitué de 6 phases A, B, C, D, E, F. Le diagramme est construit à l'aide du logiciel Zen+k (Guy et Pla, 1997b). Les prolongements métastables des segments ou demi-droites de stabilité des phases sont indiqués avec leurs différents degrés. Dans chaque zone, on indique la signature de la cobase: la cobase est la liste des phases absentes complémentaire de la liste des phases présentes ou base. Ici, en dehors des lignes univariantes, il n'y a pas de phases et la cobase est donc l'ensemble des phases. La signature nous indique quelles sont les phases sursaturées, après le signe - dans la liste, et quelles sont les phases sous-saturées (avant le signe -). Par exemple la cobase signée (AF-BCDE) correspond au domaine où l'on est sous-saturé par rapport à A et F et sursaturé par rapport à BCDE.

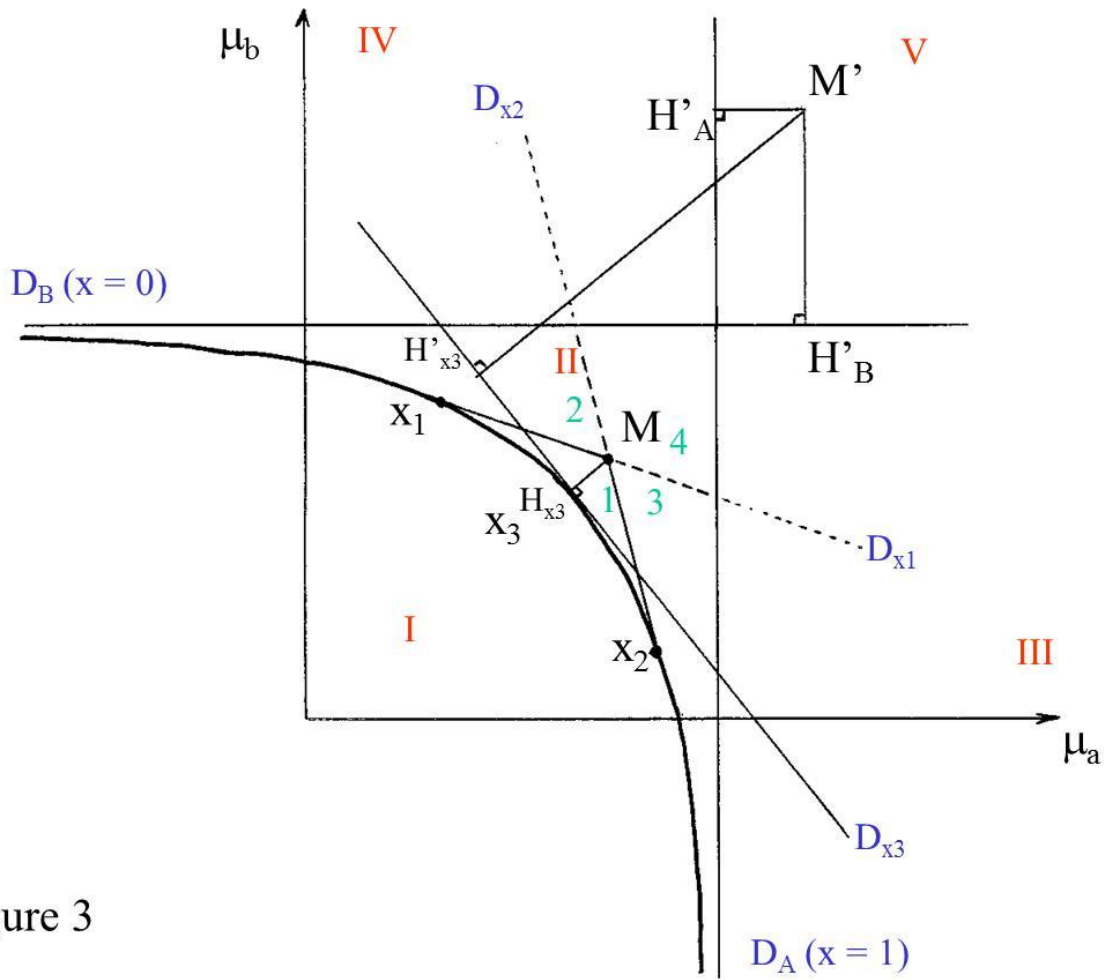


Figure 3

**Figure 3.** Diagramme en potentiels chimiques ( $\mu_a$ ,  $\mu_b$ ) pour une solution solide binaire idéale. On fait la distinction entre la courbe (en trait plein) de saturation dite totale, enveloppe des droites  $D_x$  de saturation stoechiométrique pour les différentes compositions  $x$ .



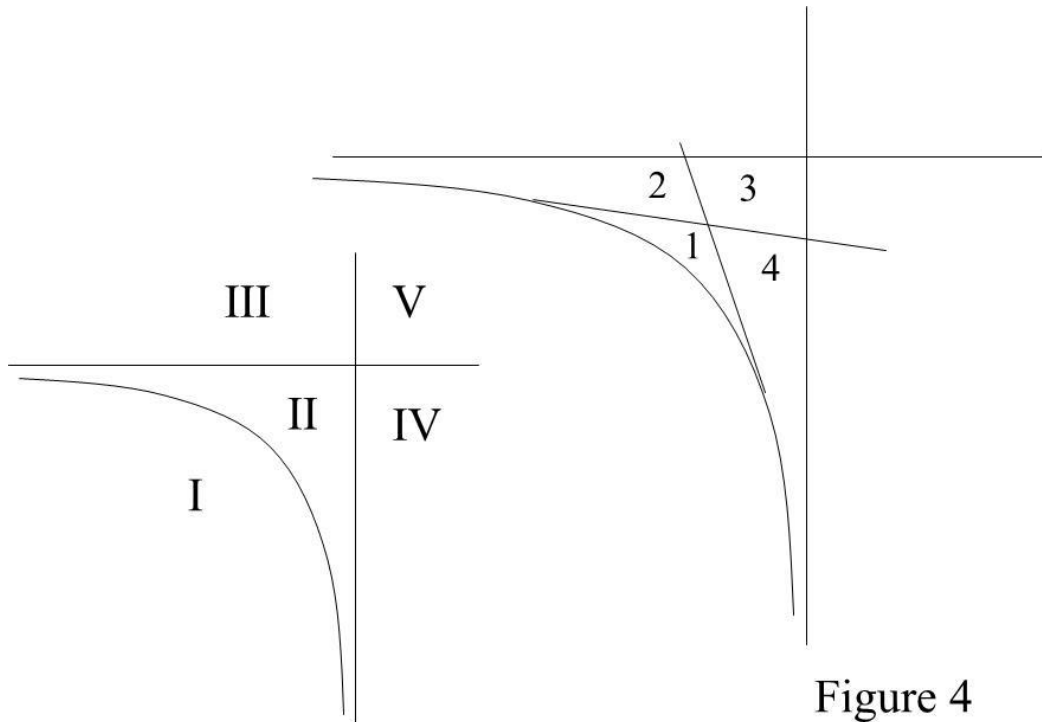


Figure 4

**Figure 4a** (à droite, légèrement plus haut). Régionnement dans le diagramme de la figure précédente par rapport à un point dans la zone sur-saturée. Autour du point (non représenté, à l'intersection des deux droites obliques) quatre régions 1, 2, 3 et 4 sont représentées.

**Figure 4b** (à gauche, légèrement plus bas). Régionnement global du diagramme de la figure 3 imposé par la courbe de saturation et ses asymptotes. Cinq régions sont distinguées : I, II, III, IV et V.

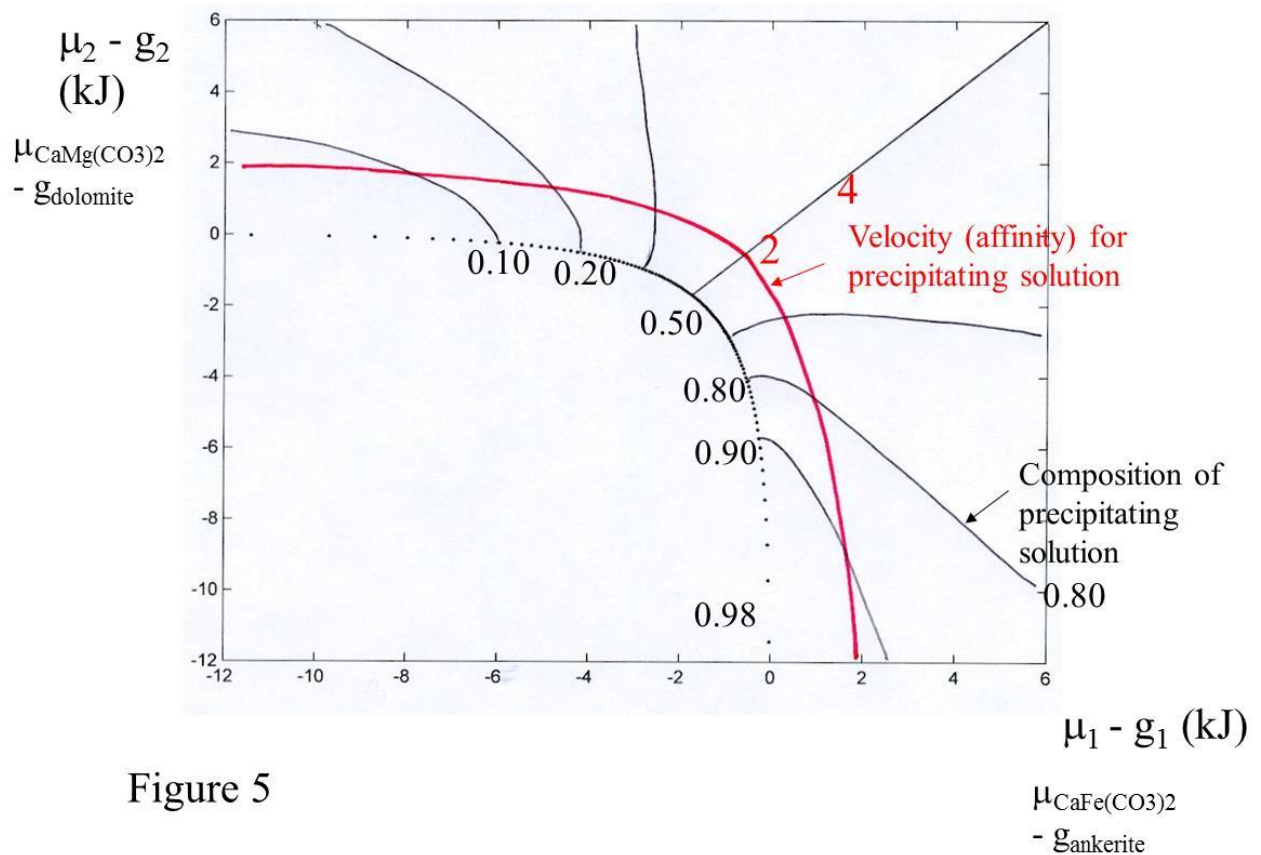


Figure 5

**Figure 5.** Application de la théorie à l'étude d'un exemple (solution solide dolomite – ankerite). Les vitesses et les compositions des phases précipitées sont indiquées pour les divers points du diagramme. Les courbes pleines en noir aboutissant perpendiculairement sur la courbe en pointillés (saturation totale) représentent les lignes d'égale composition de la solution solide précipitante. Les courbes rouges parallèles à la courbe de saturation représentent les lignes d'égale vitesse de précipitation (exprimées en unités énergétiques, des kilojoules). Une seule valeur est indiquée correspondant à une vitesse de 2 kj (la courbe pour 4 kj n'est pas tracée).

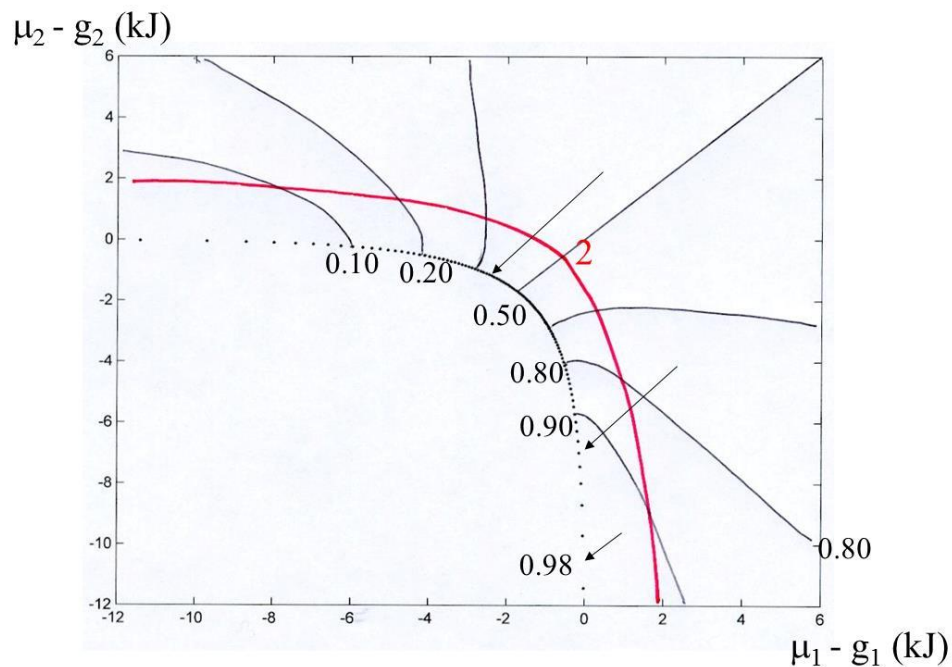
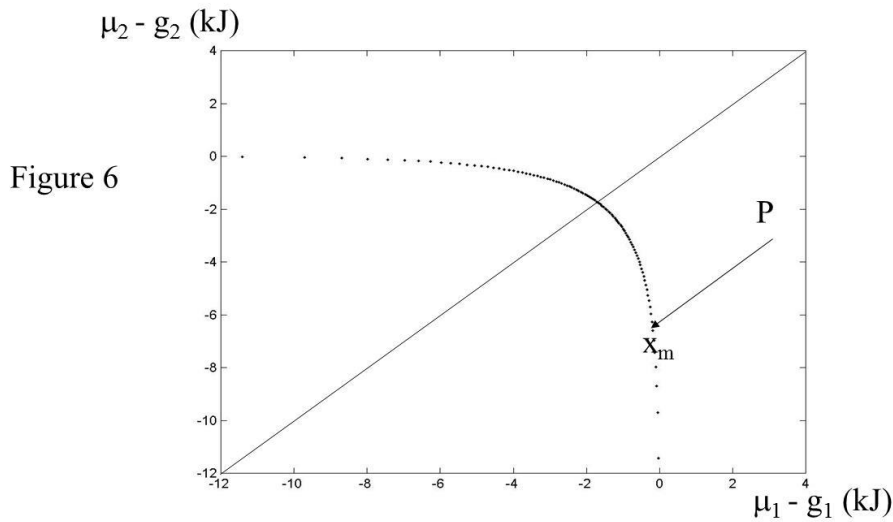
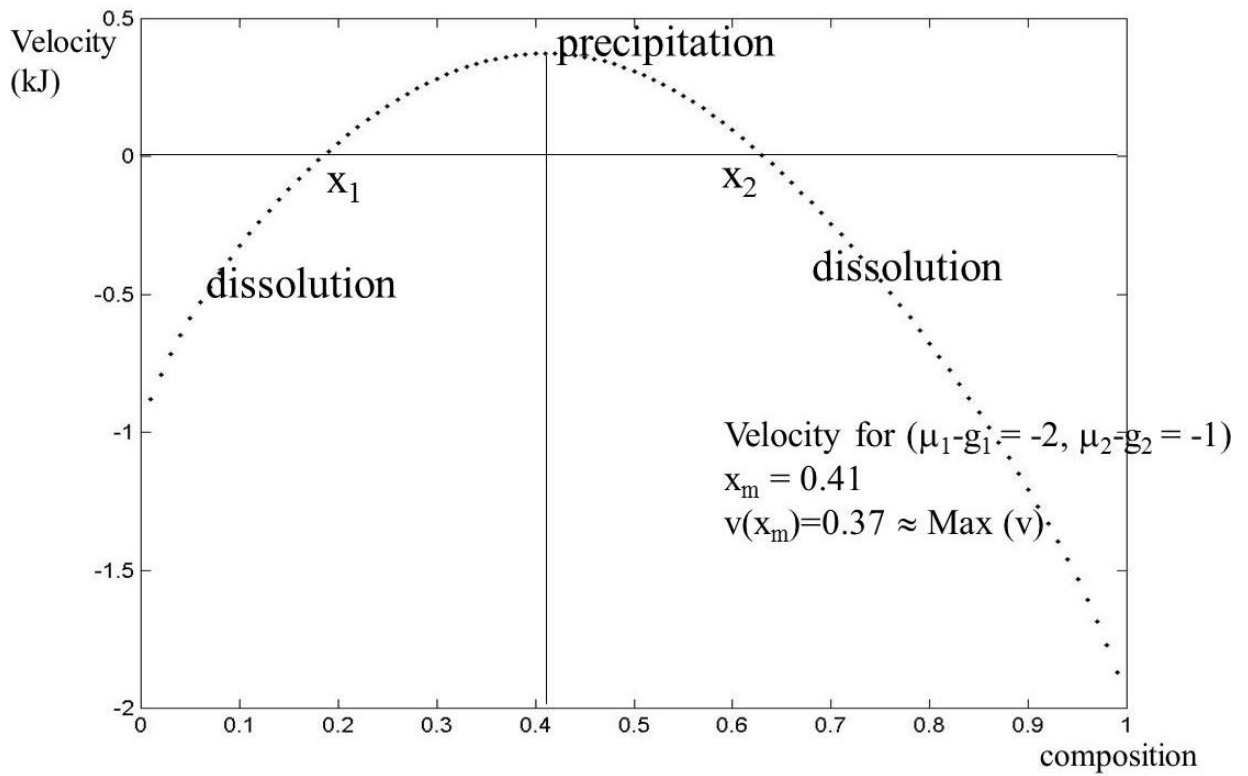


Figure 6

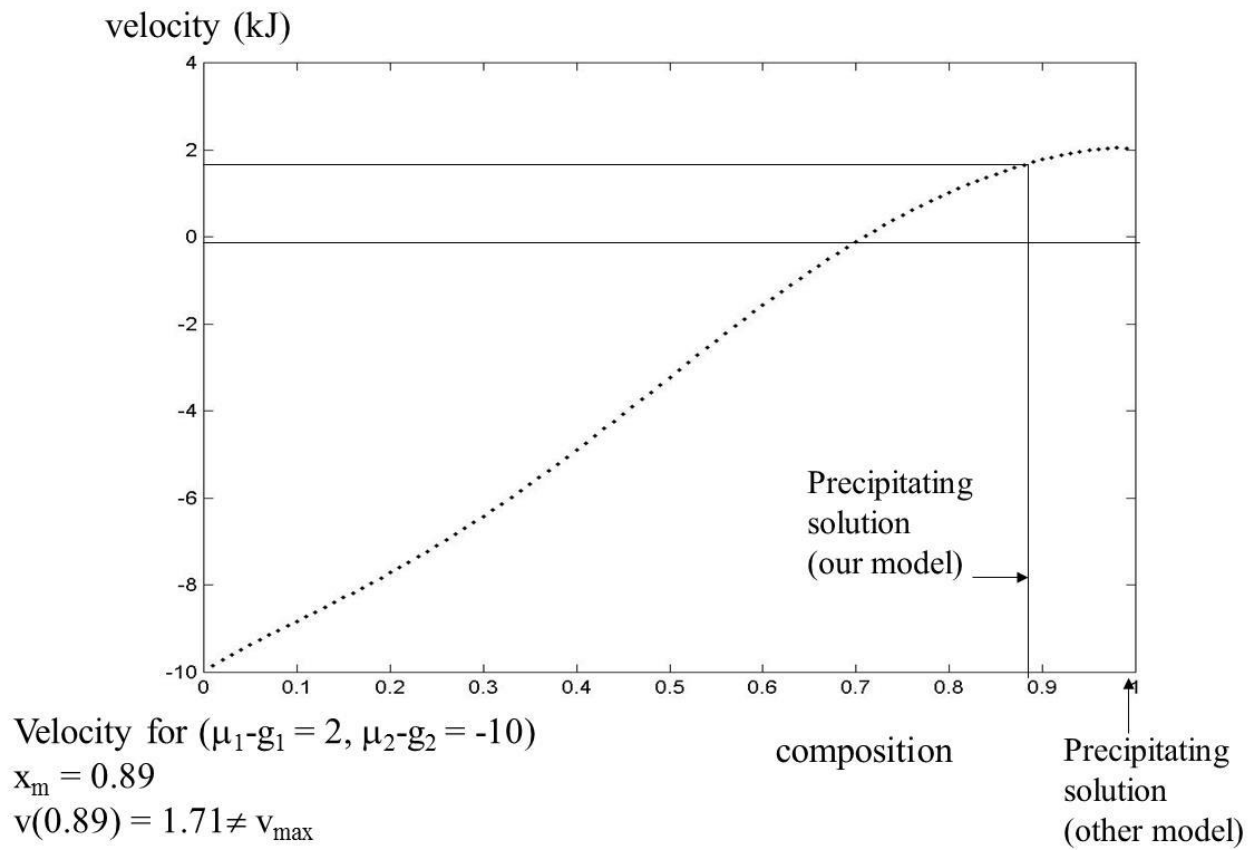
**Figure 6a (en haut) et b (en bas).**

Discussion du procédé d'obtention de la composition de solution solide qui précipite trouvé dans la littérature et comparaison avec la solution proposée dans le présent texte. En 6a, le modèle de la littérature consiste à tracer la ligne  $Px_m$  du point P représentant la solution de départ au point  $x_m$  donnant la composition précipitée (sur la courbe de saturation totale), telle que  $Px_m$  est parallèle à la première bissectrice (cela correspond au maximum de sursaturation, autrement dit à la composition la moins soluble). Dans notre méthode au contraire (Fig. 6b) la composition précipitée est obtenue en suivant un trajet courbé aboutissant à la courbe de saturation. On voit que l'écart entre les deux solutions proposées (celle de la littérature et la nôtre) est d'autant plus grand que le point de départ dans le fluide sursaturé est loin de la première bissectrice et également loin de la courbe de saturation.



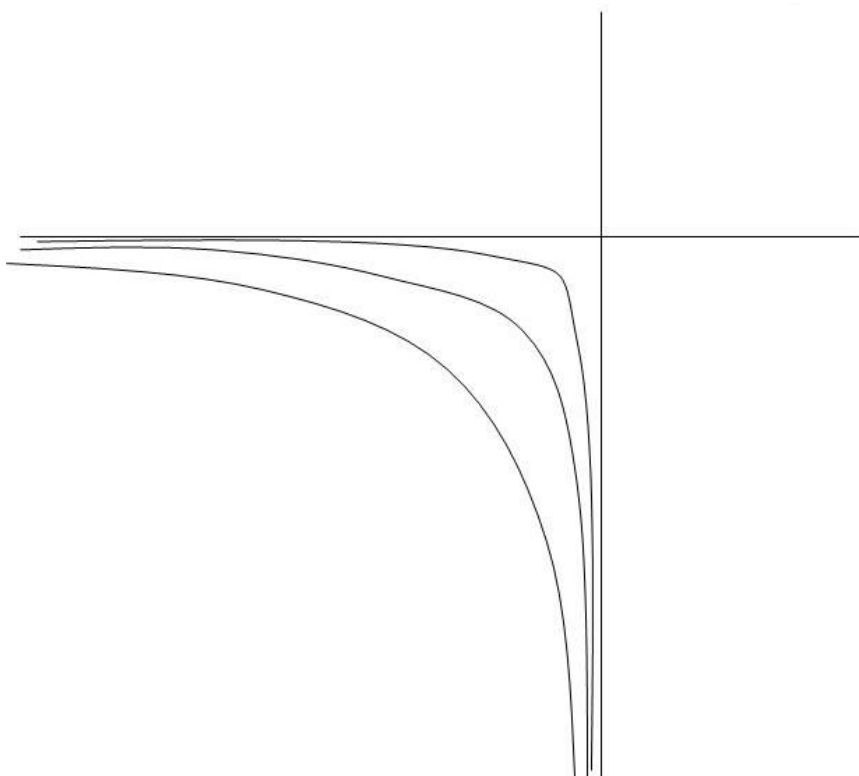
**Figure 7**

La composition du fluide (en unités énergétiques) est de (-2, -1). La vitesse de réaction (dissolution ou précipitation) est donnée en unités énergétiques en fonction de la composition précipitante ou se dissolvant ; la composition du fluide est en effet sursaturée pour les compositions comprises entre  $x_1$  et  $x_2$  et sous-saturée pour les compositions à l'extérieur de cet intervalle. Le maximum de vitesse indique la composition du solide précipitant dans le modèle de la littérature (voir texte) tandis que le  $v(x_m)$  par notre méthode en diffère un peu. Attention que l'indice m est utilisé ici pour parler de notre méthode, alors qu'il est utilisé dans la figure 6a pour parler de la méthode de la littérature.

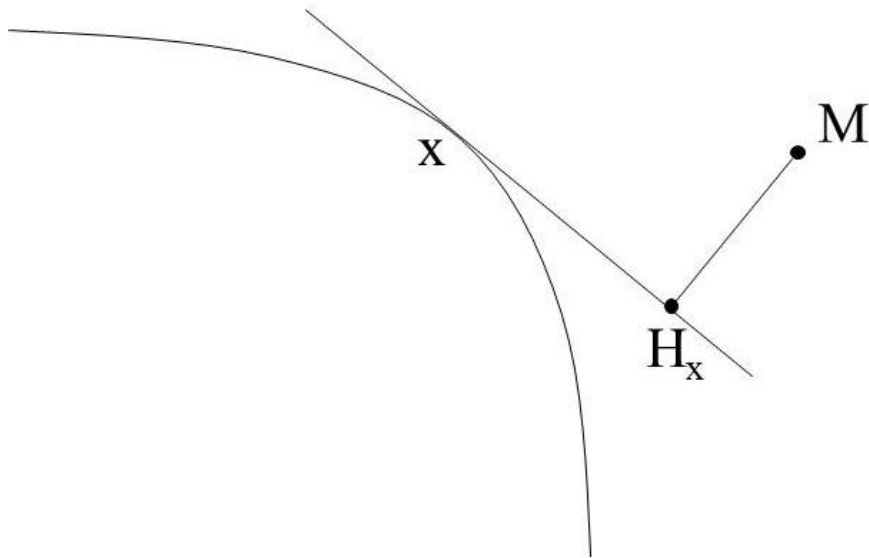


**Figure 8**

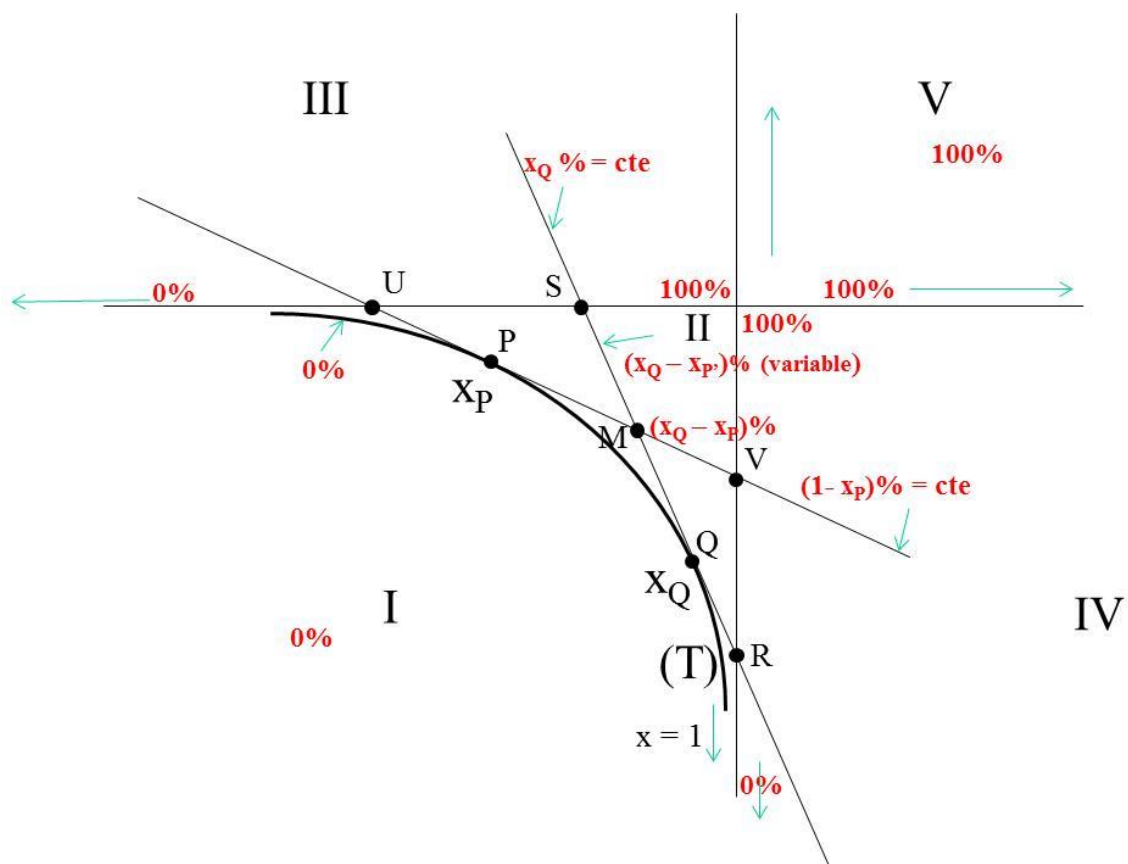
Même figure que la figure 7 précédente pour d'autres valeurs de la composition du fluide (2, -10).



**Figure A3a.** Passage à la limite entre solution solide et composés stoechiométriques. La courbe aux deux asymptotes (axe vertical et axe horizontal) tend vers deux portions d'asymptotes lorsque le domaine de la solution solide se restreint et tend vers deux composés séparés (voir texte, Annexe A3-2).



**Figure A3b.** Vitesse de réaction relative à la composition  $x$ . Elle est définie par le segment orienté  $MH_x$ , où l'on abaisse la perpendiculaire du point  $M$  (composition de la solution de départ) à la tangente à la courbe de saturation totale au point de composition  $x$  (diagramme en potentiels chimiques, comme dans les figures précédentes).



**Figure A3c.** Degrés de métastabilité dans le cas de minéraux à solution solide. Exemple d'une solution idéale comme sur les figures 3 et 4.



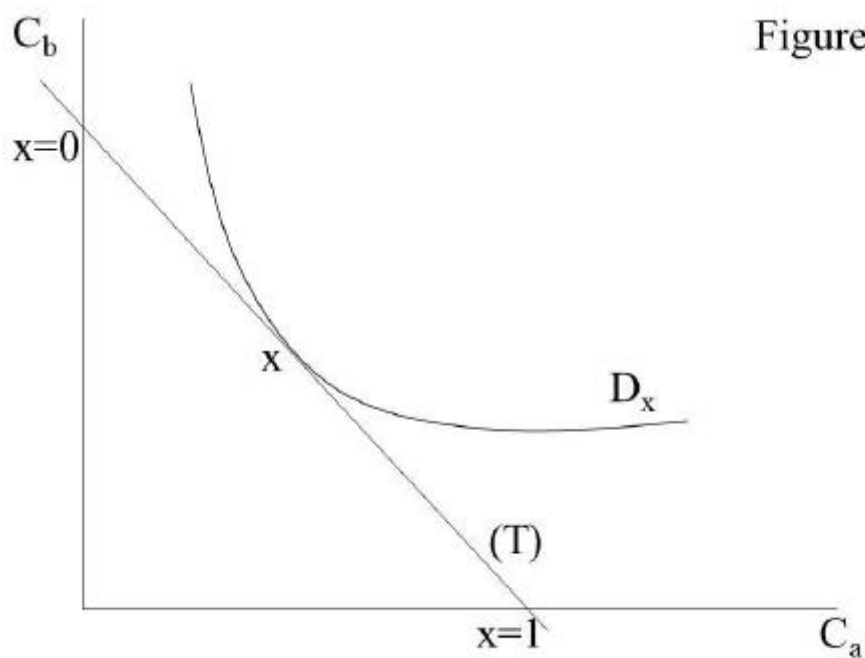


Figure A4

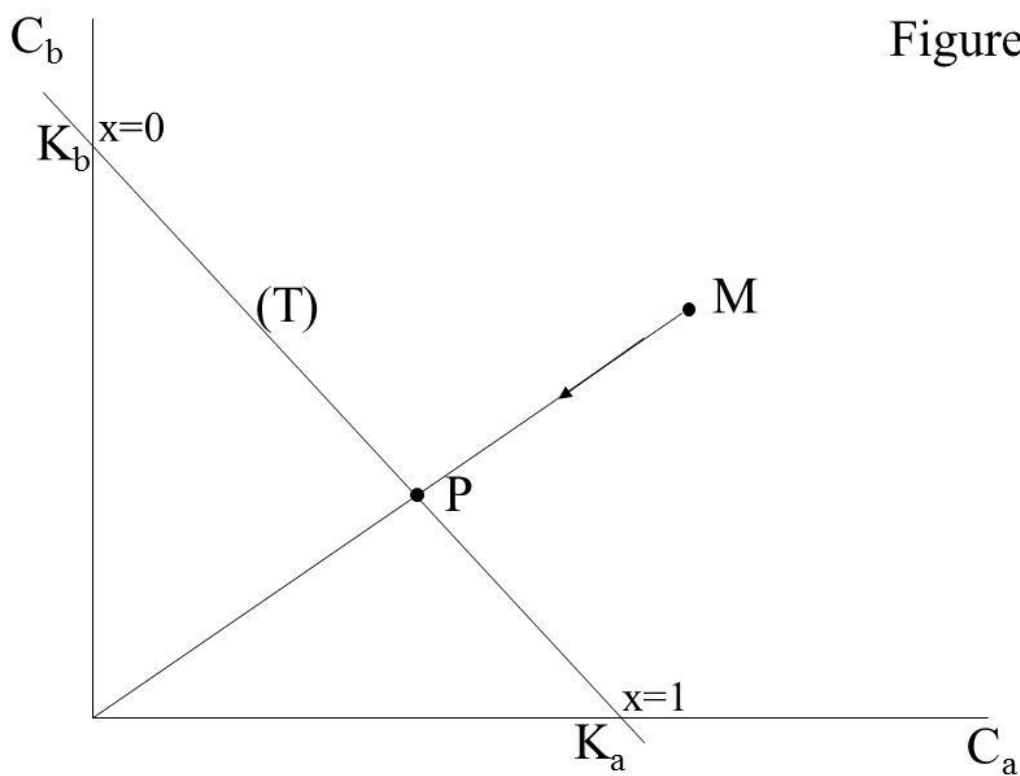


Figure A4b

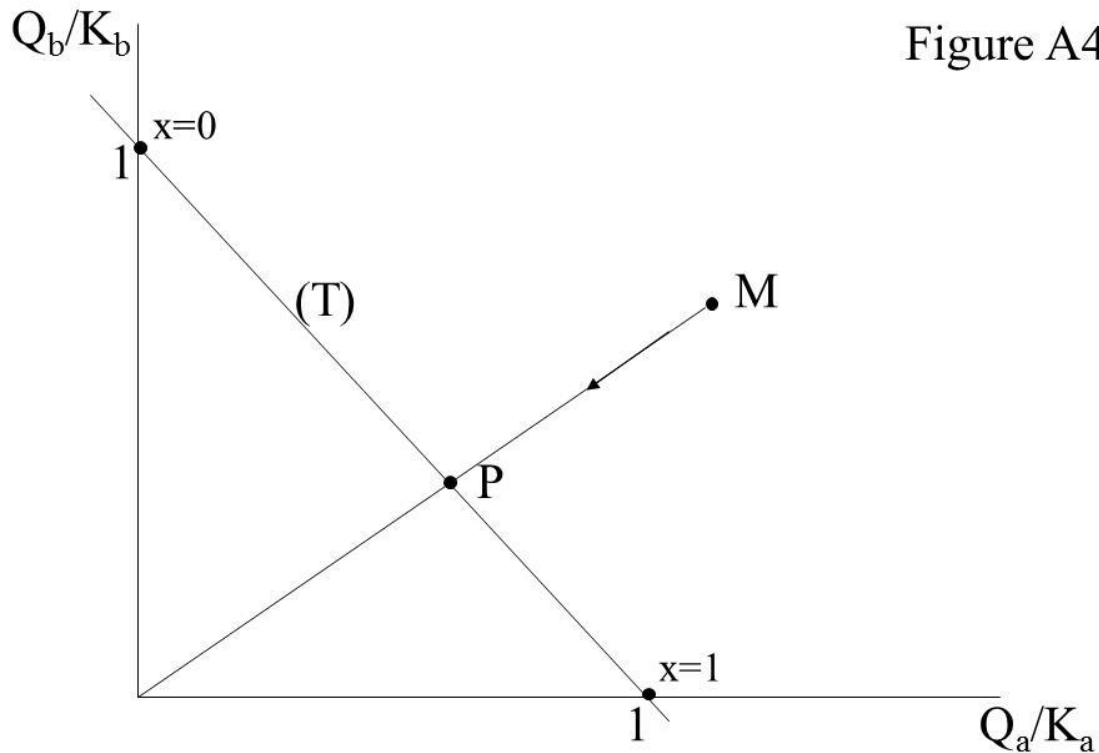
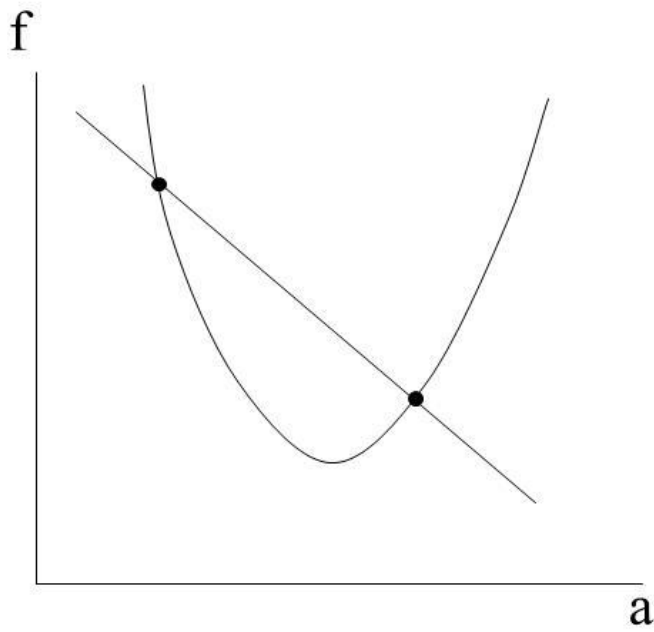


Figure A4c

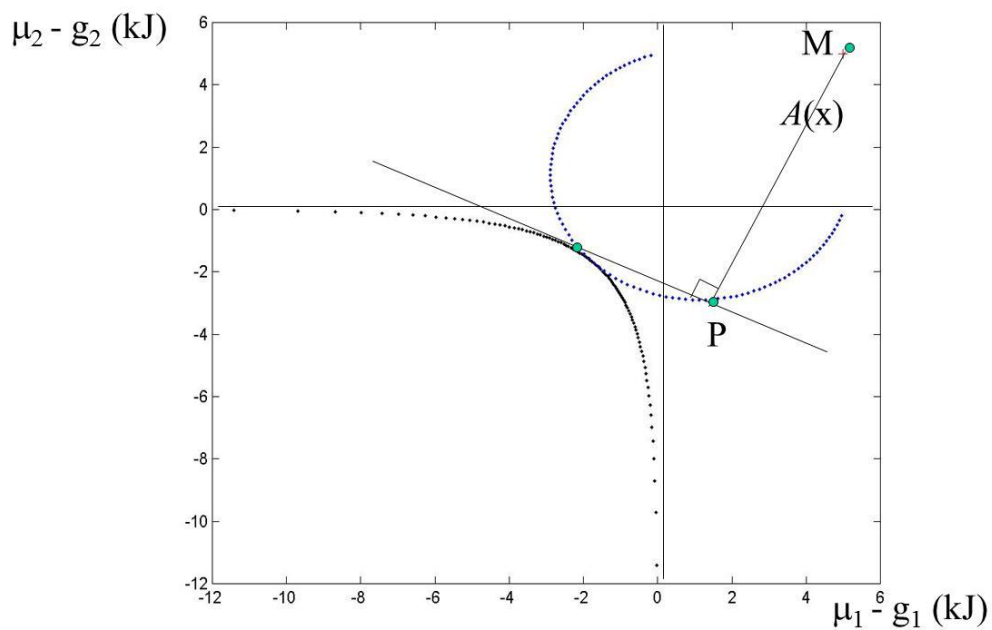
**Figure A4a, b, c.** Diagrammes en concentrations équivalents aux diagrammes en potentiels chimiques<sup>7</sup>. Processus de détermination de la composition de la solution qui précipite d'après les auteurs de la littérature (Michard, Michau, Nourtier, etc. voir texte). En A4a (le 'a' n'est pas indiqué), on donne la représentation en concentrations : la courbe de saturation globale est maintenant une droite, alors que les droites de saturation stoechiométriques sont des courbes tangentes à la droite. Les figures A4b et c diffèrent l'une de l'autre par le choix des unités de concentrations (en A4c, on utilise les rapports Q/K). Dans un diagramme en concentration, la détermination de la composition précipitante P à partir de la composition M du fluide se fait en reliant l'origine O à M : l'intersection de OM avec la droite de saturation totale (T) donne P (en représentation en potentiels, la ligne OM correspond à un segment parallèle à la première bissectrice).

<sup>7</sup> Note : le 'a' de '4a' n'est pas indiqué

Figure A5

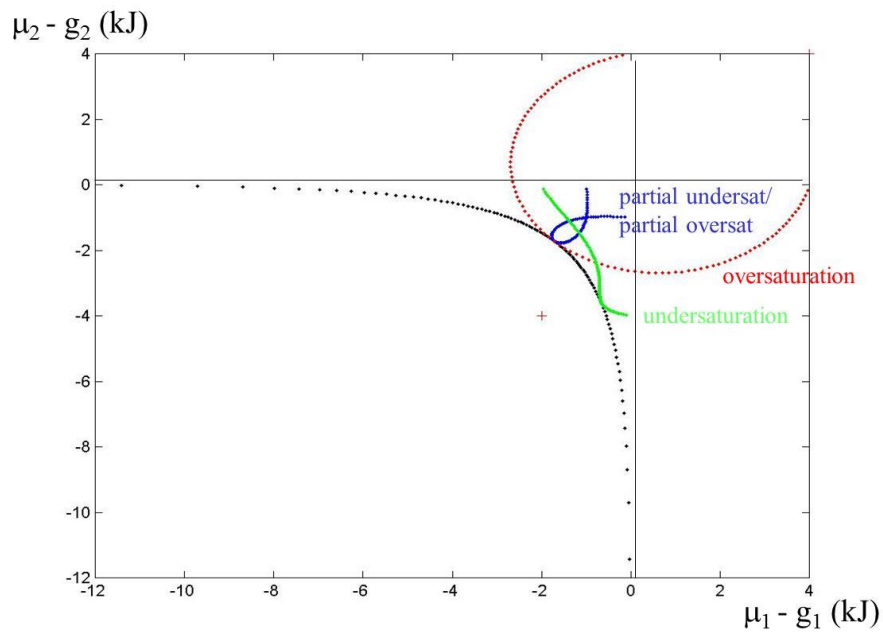


**Figure A5.** Détermination graphique des compositions  $x_1$  et  $x_2$  en équilibre avec un fluide donné (voir la méthode décrite dans l'Annexe 5).



**Figure A6a**

Représentation de la valeur de la vitesse sur le diagramme lui-même : podaire (« pedal curve »). Méthode de construction de la podaire d'un point M par rapport à la courbe de saturation totale (T). La podaire est le lieu des pieds P des perpendiculaires abaissées de M sur les tangentes à (T). La longueur  $A(x)$  donne l'affinité de réaction, ou vitesse de réaction (en prenant les constantes cinétiques  $k$  intervenant dans  $v = kA$  égales à 1).



**Figure A6b**

Tracé de trois podaires suivant la position du fluide : - dans le domaine sursaturé par rapport aux deux pôles de la solution solide (courbe rouge correspondant à la situation de la figure précédente) ; - dans le domaine sous-saturé (sous la courbe de saturation totale) : courbe verte ; - dans un domaine partiellement sous-saturé et partiellement sur-saturé (courbe bleue en boucle présentant un point double, correspondant au point de la composition du fluide). Les podaires se terminent sur les asymptotes de la saturation totale.

### Tableau 1

Différents scénarii et démarches correspondantes de modélisation pour la précipitation/dissolution d'une solution solide.

Situation initiale de la phase solide	Position du point représentant le fluide		
	M dans la région 1 (sous-sat. / tous x)	M dans la région 2 (sous-saturé / $x_0$ )	M dans la région 3 (sur-saturé / $x_0$ )
Il n'y a rien	Il ne se passe rien	un minéral de composition moyenne $x^*_2$ précipite	un minéral de composition moyenne $x^*_3$ précipite
Il y a un minéral de composition $x_0$	Dissolution du minéral $x_0$ à la vitesse $MH_{x_0}$	$x_0$ se dissout, $x^*_2$ précipite on fait la moyenne	$x_0$ reste en l'état, $x^*_3$ précipite on fait la moyenne

Le régionnement correspond à celui de la figure 4a.