

Cinétique de dissolution/précipitation du Géocorail

Louis ZADI^{1,3}, Anthony Soive², Philippe Turcry¹, Alaric Zanibellato³

¹ La Rochelle Université, LaSIE, UMR 7356 CNRS, Av. Michel Crépeau 17042 La Rochelle, France

² Cerema, UMR 7329 GEOAZUR, Pôle d'activités, Avenue Albert Einstein CS 70499, 13593 Aix-en-Provence cedex 3, France

³ Géocorail, 4 Rue Gaston Castel, 13016 Marseille, France

RESUME Cette étude est relative à la détermination des cinétiques de précipitation/dissolution des principaux minéraux constitutifs du Géocorail, un éco-matériau formé à partir d'un dépôt calco-magnésien et destiné au renforcement des ouvrages côtiers et à la lutte contre le recul du trait de côte. Pour ce faire, la dissolution d'une poudre de Géocorail, constituée d'un mélange de brucite, d'aragonite et d'une faible quantité de calcite, dans une solution d'eau de mer naturelle pendant 5 jours a été modélisée à partir du code PHREEQC Version 3. Les résultats obtenus ont été ensuite ajustés à partir des données expérimentales issues d'une étude antérieure afin d'obtenir un modèle cinétique fidèle au procédé en conditions réelles. L'analyse comparative des résultats découlant de cette démarche met en évidence une différence notable avec les paramètres cinétiques issus de la littérature. Une bonne concordance est cependant obtenue avec les données expérimentales et permet de déduire les constantes cinétiques de chaque minéral ainsi que le rapport de concentration Mg/Ca au-delà duquel l'aragonite précipite au détriment de la calcite. Ces cinétiques doivent néanmoins être validées sur des temps plus courts.

Mots-clés dépôt calco-magnésien, modélisation, cinétique, dissolution/précipitation, durabilité

I. INTRODUCTION

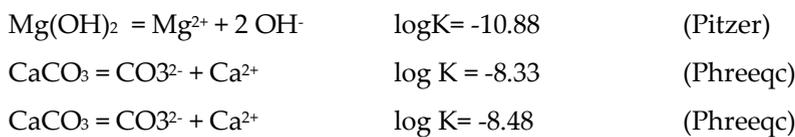
Le procédé Géocorail est un procédé industriel de formation d'un matériau innovant destiné, de manière générale, au renforcement des ouvrages côtiers. Il consiste à polariser cathodiquement une grille métallique enterrée dans un sédiment marin. Les réactions de réduction au voisinage de la grille conduisent à la précipitation d'un dépôt calco-magnésien servant de ciment pour l'agglomération des sédiments in-situ. Le matériau ainsi formé s'apparente visuellement à un béton mais dont le comportement mécanique et les caractéristiques physico-chimiques restent encore peu maîtrisés.

La présente étude s'intègre dans un vaste projet de modélisation numérique des processus physico-chimiques impliqués dans la genèse du Géocorail, projet co-financé par l'entreprise Géocorail et l'Association Nationale de la Recherche et la Technologie (ANRT). Cette démarche numérique se justifie par les limites des études expérimentales et permettra d'approfondir les recherches quant à la caractérisation et la prédiction des propriétés du matériau. Cette étude s'intéresse à la mise en œuvre d'un modèle thermocinétique fidèle au procédé. En effet, plusieurs études ont montré que les lois cinétiques sont indispensables à la mise en place de modèle de transport réactif qui rendent compte de l'évolution des matériaux. La multitude de lois existantes dans la littérature (Sanjuan and Girard, 1996), chacune dépendant des conditions expérimentales

d'étude, montre qu'une attention particulière doit être portée à cette étape. Il est donc question de choisir un modèle qui s'applique au cas du Géocorail et de calibrer les paramètres de sorte à être en adéquation avec les données expérimentales. Plusieurs codes de transport réactifs existent dans la littérature mais le code choisi ici est PHREEQC version 3.

II. DESCRIPTION DU MODEL

Le système modélisé est caractérisé par une solution d'eau de mer naturelle avec une pression partielle de CO₂ de 10^{-3.1}, dans laquelle une poudre de Géocorail est plongée pendant 5 jours. Cette poudre, dont la composition a été obtenue partir d'analyses de fluorescence X (Zanibellato, 2016), est composée de 93.4% de brucite (Mg(OH)₂), de 4.6% d'aragonite et 2% de calcite (CaCO₃). Une solution d'eau de mer naturelle a été utilisée afin de se rapprocher au mieux des conditions de formation du Géocorail. Les équations chimiques respectives de dissolution/précipitation des trois phases solides en présence ainsi que leur constante de solubilité à 25°C sont décrites ci-dessous :



L'indice de saturation exprimé par le logarithme du rapport Ω entre le produit d'activité ionique (IAP) et la constante K, traduit l'équilibre entre le minéral et la solution dans laquelle il est plongé :

$$\Omega = \frac{\text{IAP}}{K} \quad (1)$$

Par ailleurs, de manière générale, les lois de cinétiques de dissolution/précipitation des éléments solides s'écrivent comme suit :

$$R = r_k \frac{A_0}{V} \left(\frac{m_t}{m_0} \right)^n \quad (2)$$

Où R désigne le taux de dissolution/précipitation (mol/m.s), r_k le taux spécifique de dissolution/précipitation (mol/m².s), A_0 la surface spécifique du solide considéré (m²), V le volume de la solution interstitielle (g d'eau), m_t et m_0 respectivement la quantité de matière à un instant t et la quantité initiale du solide, et n un facteur géométrique de dissolution. Le taux spécifique de dissolution des espèces solides est déterminé à partir de l'équation suivante déduite de la théorie de l'état de transition :

$$r_k = k(1 - \Omega^m)^p \quad (3)$$

Où k désigne la constante cinétique empirique (mol/m².s), m et p des constantes. Parmi les nombreux modèles existants dans la littérature, celui de Plummer et al. (Plummer, Wigly and Parkhurst, 1978) est largement pour l'étude des cinétiques de précipitation/dissolution de la calcite (Sanjuan and Girard, 1996). Ce modèle a été utilisé dans la présente étude pour la calcite. Suivant ce modèle la constante k se détermine comme suit :

$$k_{\text{calcite}} = k_1 [H^+] + k_2 [CO_2] + k_3 [H_2O] \quad (5)$$

Où k_i (mol/m².s) sont des constantes empiriques et [espèce] l'activité de l'espèce considérée. En outre, compte tenu de l'effet inhibiteur du Mg²⁺ sur la croissance de la calcite, le rapport de concentration seuil Mg/Ca a été déduit. D'après les données de la littérature, la constante

empirique k , à 25°C, de la brucite varie entre $5,75 \cdot 10^{-9}$ et $1,86 \cdot 10^{-5}$ mol/m²/s dans des conditions de pH allant de neutre à acide (Palandri and Kharaka, 2004). Celle de l'aragonite est cependant plus faible, d'environ $3,4 \cdot 10^{-12}$ mol/m²/s dans une solution d'eau de mer (pH= 7-8) à 35% de degré de salinité (Zhong and Mucci, 1989).

III. RESULTATS ET DISCUSSION

Les constantes obtenues, par ajustement aux données expérimentales sont présentées dans le tableau 1.

TABLEAU 1. Paramètres cinétiques ajustés pour chaque minéral

Minéral	K (mol/m ² /s)	A (m ² /g)	m	n	p
Aragonite	$4 \cdot 10^{-11}$	0.5	1	2/3	1
Brucite	$2,4 \cdot 10^{-8}$	0.6	1	2/3	1
Calcite	Log(k1)= 0.198-444.0/TK Log(k2)= 2.84-2177.0/TK Log(k3)=-5.86-317.0/TK	0.3	2/3	2/3	1

Les résultats des simulations, réalisés à partir des paramètres ajustés sont présentés, en ce qui concerne la variation de la masse d'aragonite et de brucite, à la figure 1. Ces paramètres permettent de reproduire assez fidèlement les résultats expérimentaux, avec des coefficients de détermination de 0.73 et de 0.95 respectivement pour la brucite et l'aragonite (pour des temps d'observation supérieurs à 1 h). Les variations de masse de la calcite demeurent constantes, ces résultats étant conformes à ceux de la littérature.

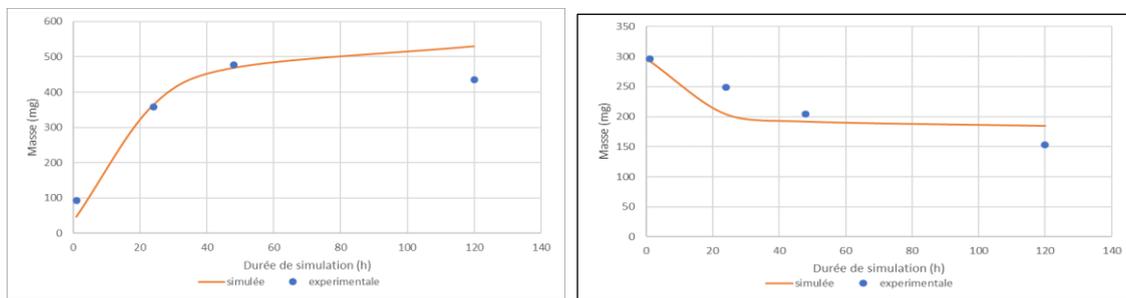


FIGURE 1. Variations des masses d'aragonite (à gauche) et de brucite (à droite)

L'évolution du pH de la solution a été également analysée au cours de cette étude et les résultats (figure 2) montrent que celui-ci varie de 8,22 (pH de la solution initiale) à 9,35, cette dernière valeur étant proche du pH d'équilibre de la brucite donné dans la littérature (9.3 à 9.6). Ainsi, les paramètres d'ajustement obtenus semblent cohérents mais bien différents de ceux relevés dans la littérature, et montrent la nécessité d'établir un tel modèle. Un rapport seuil d'inhibition de 2, en adéquation avec les données de la littérature, a été obtenu. Toutefois, ce rapport n'est pas le seul paramètre influençant la formation des variétés allotropiques de carbonates de calcium (Nielsen *et al.*, 2016). En outre, les variations des masses des différentes phases minérales n'ont pas été comparées pour des temps d'observation très courts (< 1 h). Or, cette analyse semble très

importante car les équations cinétiques montrent que le chemin réactionnel est fortement dépendant de la constante empirique k et de la surface spécifique.

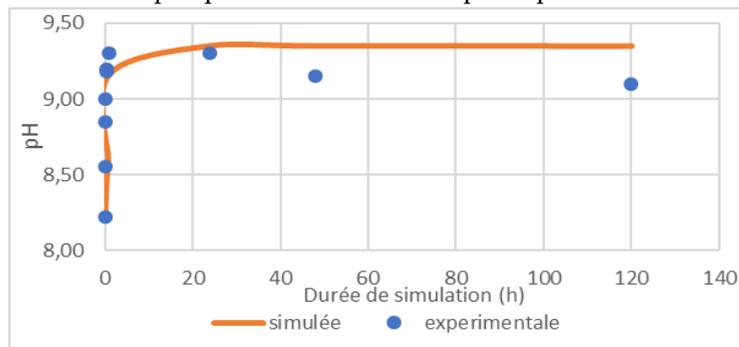


FIGURE 2. Variation du pH de la solution du modèle numérique et données expérimentales

IV. CONCLUSION ET PERSPECTIVES

La dissolution/précipitation d'un dépôt calco-magnésien a été modélisé dans la présente étude afin de mettre en place un modèle cinétique conforme aux données antérieurement obtenues par études expérimentales réalisées sur le une poudre de Géocorail. Les résultats montrent que les paramètres cinétiques obtenus permettent un bon ajustement des variations massiques et de pH. Ces paramètres sont cependant relativement différents, pour des temps d'observation longs (supérieurs à 1h), de ceux de la littérature et montrent l'intérêt de la mise en place d'un tel modèle. Il convient toutefois d'approfondir cette étude notamment par la comparaison sur des temps assez courts. En outre, le rapport Mg/Ca n'est pas le seul paramètre influençant la croissance des variétés de carbonates de calcium. D'autres paramètres tels que la température, la concentration en sulfates et en phosphore et l'effet combiné de ces différents facteurs sur le Géocorail méritent d'être également investigués.

REFERENCES