



HAL
open science

Sur la migration sélective des isotopes et des éléments par thermodiffusion dans les solutions. Applications de l'effet thermogravitationnel en milieu poreux ; observations expérimentales et conséquences géochimiques

Pierre Costeseque

► **To cite this version:**

Pierre Costeseque. Sur la migration sélective des isotopes et des éléments par thermodiffusion dans les solutions. Applications de l'effet thermogravitationnel en milieu poreux ; observations expérimentales et conséquences géochimiques. Matière Condensée [cond-mat]. Université Paul Sabatier - Toulouse, 1982. Français. NNT: . tel-02004870

HAL Id: tel-02004870

<https://hal.science/tel-02004870>

Submitted on 2 Feb 2019

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.

N° D'ORDRE : 1049

THESE

PRESENTEE

DEVANT L'UNIVERSITE PAUL SABATIER DE TOULOUSE (SCIENCES)

EN VUE DE L'OBTENTION

DU DOCTORAT D'ETAT

PAR

Pierre COSTESEQUE

**SUR LA MIGRATION SELECTIVE DES ISOTOPES ET DES ELEMENTS
PAR THERMODIFFUSION DANS LES SOLUTIONS. APPLICATIONS
DE L'EFFET THERMOGRAVITATIONNEL EN MILIEU POREUX ;
OBSERVATIONS EXPERIMENTALES ET
CONSEQUENCES GEOCHIMIQUES**

Soutenue le 24 Juin 1982 devant la Commission d'Examen

MM. R: PULOU

Président

J. CHANU

J.P. FORTUNÉ

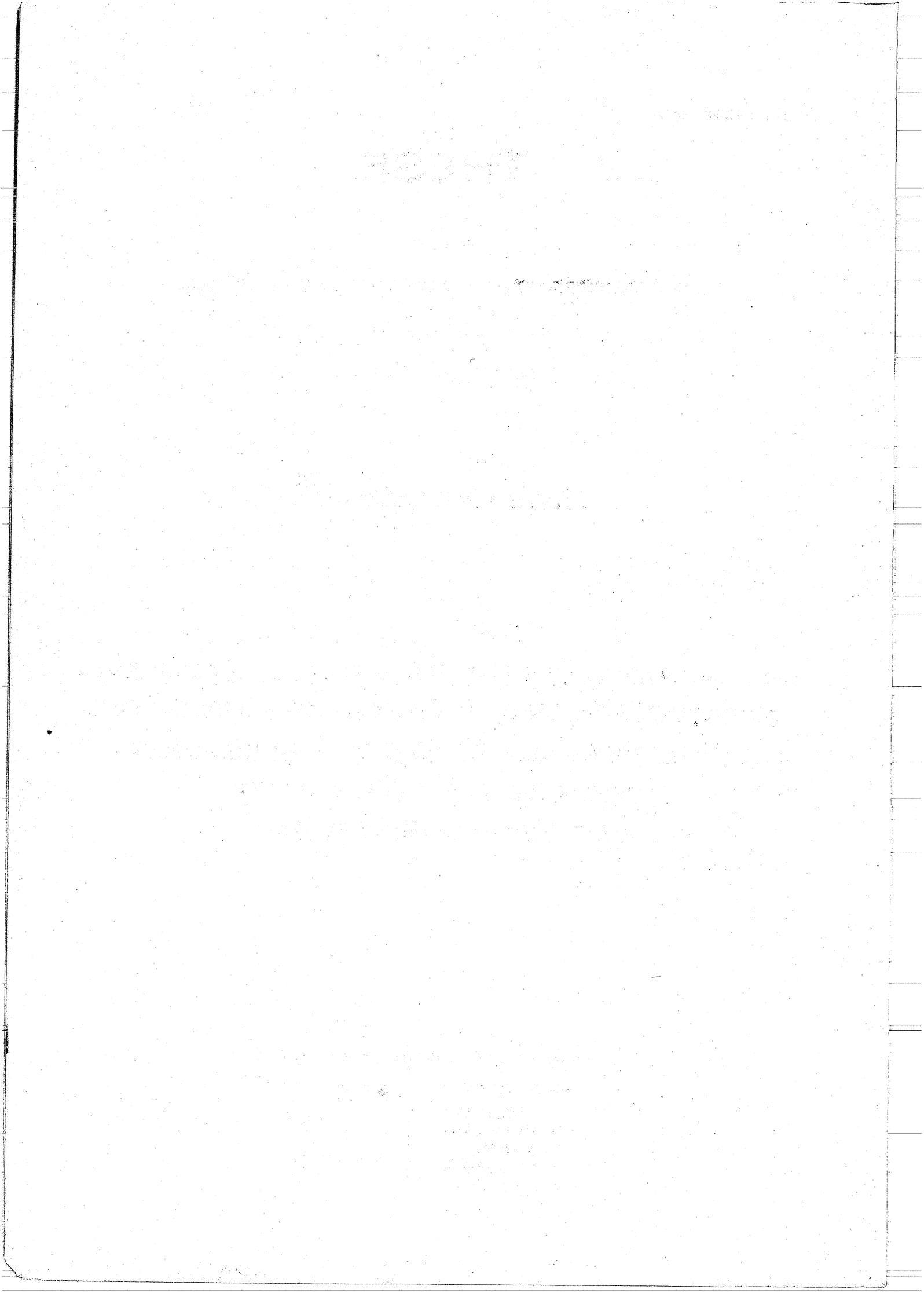
V. GABIS

J. SAHORES

J. SCHOTT

Y. TARDY

} Examineurs



COSTESEQUE (Pierre). - Sur la migration sélective des isotopes et des éléments par thermodiffusion dans les solutions. Applications de l'effet thermogravitationnel en milieu poreux ; observations expérimentales et conséquences géochimiques.

Thèse Doctorat d'Etat (Sciences) : Minéralogie expérimentale et thermodiffusion : Toulouse III : 1982 ; n° 1049.

Résumé : Le couplage thermodiffusion-convection (ou effet thermogravitationnel) peut aboutir, dans des colonnes à garnissage poreux, à des variations considérables de concentration. La première partie consiste en une mise au point théorique sur les phénomènes de thermodiffusion, complétée par des mesures originales de coefficients de Soret (BaCl_2 , LiI , $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$). La deuxième partie, consacrée aux études expérimentales sur l'effet thermogravitationnel en milieu poreux, montre les possibilités de modification des abondances isotopiques sous l'action de ce processus (^{18}O et D dans l'eau naturelle, et ^{41}K dans des solutions de chlorure ou de sulfate de potassium). Elle montre encore les possibilités de migrations sélectives des éléments, qui font envisager l'utilisation de ce processus pour des synthèses hydrothermales, pour la valorisation hydrominéralurgique de minerais pauvres, ou pour la concentration différentielle d'éléments à haute valeur ajoutée, tels que les lanthanides ; de plus, cette méthode permettrait la récupération des énergies calorifiques contenues dans les effluents industriels ou géothermiques. Dans la troisième partie, les connaissances phénoménologiques et les résultats expérimentaux sont exploités pour proposer un modèle schématique de genèse des saumures naturelles sous l'action prépondérante de gradients géothermiques remarquables. Cette modélisation, subordonnée à une bonne connaissance des circuits convectifs hydrothermaux, est appliquée au géotherme de Salton-Sea (USA).

Mots clés :

- Thermodiffusion
- Effet Soret
- Effet thermogravitationnel
- Colonnes de thermodiffusion à garnissage poreux
- Processus d'enrichissement isotopique
- Concentration sélective des électrolytes
- Concentration différentielle des lanthanides
- ^{41}K , modification d'abondance isotopique
- ^{18}O , modification d'abondance isotopique
- D, modification d'abondance isotopique
- Récupération d'énergie thermique
- Action des gradients géothermiques
- Genèse saumures naturelles
- Salton-Sea (géotherme)

Jury et date de soutenance : 24 Juin 1982

Président : R. PULOU (Lab. Min. et Cristall., Toulouse)
Membres : J. CHANU
J.P. FORTUNE
V. GABIS
J. SAHORES
J. SCHOTT
Y. TARDY

1890

Jan 1st

1891

Jan 1st

1892

Jan 1st

1893

Jan 1st

1894

Jan 1st

1895

Jan 1st

1896

Jan 1st

1897

Jan 1st

1898

Jan 1st

1899

Jan 1st

1900

Jan 1st

REMERCIEMENTS

Au début de cet ouvrage, je tiens à remercier tous ceux qui m'ont permis d'entreprendre, de mener et de faire aboutir mon travail de recherche au Laboratoire de Minéralogie et Cristallographie de Toulouse.

Tout d'abord je veux rendre hommage à Monsieur Laurent CAPDECOMME, Professeur Emérite à l'Université Paul Sabatier ; c'est lui, alors Directeur, qui m'a accueilli au laboratoire, m'a permis de m'initier à la recherche, puis m'a orienté vers l'étude des phénomènes de thermodiffusion appliqués aux Sciences de la Terre ; je n'oublierai pas son exemple formateur.

J'ai été honoré de la participation à mon jury de Monsieur Jacques CHANU, Professeur à Paris VI, spécialiste des questions de thermodynamique des processus irréversibles ; très sensible à l'intérêt qu'il a porté à ce travail, je souhaite lui exprimer ici toute ma gratitude.

Il m'est agréable, aussi, de manifester ma reconnaissance envers Monsieur le Professeur PULOU qui fut le responsable administratif de ma thèse, après le départ de Monsieur Capdecombe, et m'a toujours fait profiter avec gentillesse et amitié de ses conseils avisés.

Je suis heureux de remercier J.P. FORTUNE, Directeur du Laboratoire, pour l'intérêt qu'il a toujours manifesté envers les conséquences géochimiques des phénomènes de thermodiffusion et, plus personnellement, pour le soutien efficace qu'il a su m'apporter.

Je veux aussi souligner l'action menée en équipe avec J. SCHOTT, Chargé de Recherches au CNRS, dans le domaine de la thermodiffusion ; je le remercie de son concours et des discussions fructueuses que nous avons pu développer à l'occasion de ce travail.

J'ai encore le plaisir de remercier MM. les Professeurs V. GABIS, de l'Université d'Orléans, et Y. TARDY, de l'Université Louis Pasteur à Strasbourg, pour l'intérêt qu'ils ont porté à mon travail et pour avoir accepté d'en rapporter et de siéger à mon jury.

Il me tient à coeur d'indiquer la compréhension et l'appui que j'ai pu trouver, du côté industriel, auprès de Monsieur Jean SAHORES, Directeur du Département Géologie du Centre de Recherches ELF-Aquitaine, à Pau, lui qui, dès le début, a saisi l'intérêt potentiel des recherches en thermodiffusion. Qu'il soit assuré de toute ma considération et de toute ma sympathie.

Je n'oublierai pas le concours essentiel apporté par Madame L. MERLIVAT, au C.E.A., qui a effectué les mesures de composition isotopique des échantillons d'eau, ni celui de Monsieur R. MENENDEZ, à la SNEAp, qui a effectué les mesures de rapport d'abondance isotopique des sels de potassium. Je les remercie vivement.

Parmi tous les soutiens extérieurs à l'Université, je me souviendrai de celui de Michel LELEU, Maître de Recherches au B.R.G.M., dont j'ai pu apprécier toute l'amicale collaboration.

Je tiens enfin à souligner la contribution efficace et cordiale de tous les techniciens du Laboratoire et, particulièrement, de MM. LURDE et HARRICHOURY grâce auxquels ont pu être élaborées les cellules de thermodiffusion. Je présente à tous mes chaleureux remerciements.

Pour mener à bien toute entreprise il faut une volonté constante, pourtant sensible à toutes les adversités ; et sur ce plan je veux remercier tous les chercheurs du Laboratoire de leur appui et de leur soutien amical.

Je ferai une place particulière à mon camarade R. SEMPÈRE, Maître-Assistant, qui m'a souvent aidé à surmonter des moments de défaillance ou de doute, avec ses conseils et une certaine approche des problèmes. Qu'il trouve ici l'expression de ma sincère amitié.

° ° ° ° ° ° ° ° ° ° ° ° ° ° ° °

SOMMAIRE

INTRODUCTION GENERALE	5
PREMIERE PARTIE. CONNAISSANCE DES PHENOMENES DE THERMODIFFUSION	
CHAPITRE I - LA THERMODIFFUSION PURE (OU EFFET SORET)	11
A - THEORIE THERMODYNAMIQUE	11
1 - Principes de thermodynamique des processus irréversibles. Généralités	
2 - Les relations réciproques de ONSAGER	
3 - Production d'entropie des systèmes à plusieurs composants	
4 - Expression du flux de matière par thermodiffusion	
B - ANALYSE PHENOMENOLOGIQUE DE LA THERMODIFFUSION PURE (EFFET SORET)	16
1 - Position du problème et équation de transport	
2 - Etude du régime stationnaire	
a) <i>Le coefficient de Soret</i>	
b) <i>Répartition de la concentration dans la cellule d'effet Soret</i>	
3 - Le régime transitoire	
a) <i>Hypothèses</i>	
b) <i>Relations phénoménologiques approchées</i>	
C - EFFET SORET EN MILIEU POREUX	23
D - THEORIES EXPLICATIVES PHYSICO-CHIMIQUES DE LA THERMODIFFUSION. CAS DE LIQUIDES OU SOLUTIONS	24
1 - Cas de solutions infiniment diluées	
2 - Cas où les phénomènes de solvation ne sont plus négligeables	
E - MESURE DES COEFFICIENTS DE SORET	28
1 - Principales méthodes de mesure	
a) <i>Cellules d'effet Soret en milieu libre et à gradient thermique vertical ascendant</i>	
b) <i>Cellules d'effet Soret en milieu libre et à gradient thermique vertical descendant</i>	
c) <i>Cellules à écoulement laminaire</i>	
d) <i>Cellules à milieu poreux</i>	
e) <i>Cellules à diaphragme</i>	
2 - Valeurs mesurées des coefficients de Soret	
CHAPITRE II - COUPLAGE THERMODIFFUSION-CONVECTION DANS LES MILIEUX FLUIDES : L'EFFET THERMOGRAVITATIONNEL	35
A - DESCRIPTION PHENOMENOLOGIQUE DE L'EFFET THERMOGRAVITATIONNEL A GRADIENT HORIZONTAL EN MILIEU LIBRE	36
1 - Les équations différentielles de transport	
2 - Equation différentielle globale du transport	
3 - Expression des paramètres de transport en milieu libre	
4 - Intégration de l'équation de transport	
a) <i>Etat stationnaire</i>	
b) <i>Etat transitoire</i>	
- Cas de la colonne sans réservoir	
- Colonne avec réservoirs	
5 - Conclusion	
B - EFFET THERMOGRAVITATIONNEL EN MILIEU POREUX	46
1 - Colonnes à gradient thermique horizontal	
2 - Colonnes à gradient thermique vertical descendant	
3 - Variation du coefficient de concentration en fonction de la perméabilité	
4 - Sélectivité de l'effet thermogravitationnel en milieu poreux	
C - PRINCIPE DE LA DETERMINATION DES COEFFICIENTS DE SORET AU MOYEN DES COLONNES D'EFFET THERMOGRAVITATIONNEL	52
1 - Cas des colonnes à milieu libre	
a) <i>Méthode à l'état stationnaire</i>	
b) <i>Méthode à l'état transitoire</i>	
2 - Cas des colonnes à garnissage poreux	
a) <i>Méthode à l'état stationnaire</i>	
b) <i>Méthode du facteur de concentration maximum</i>	
CONCLUSION	54

DEUXIEME PARTIE. ETUDES EXPERIMENTALES SUR LES POSSIBILITES DE CONCENTRATION PAR EFFET THERMOGRAVITATIONNEL EN MILIEU POREUX		57
CHAPITRE I - MIGRATIONS ISOTOPIQUES PAR THERMODIFFUSION		59
A - VARIATION DU RAPPORT D'ABONDANCE ISOTOPIQUE DE L'HYDROGENE ET DE L'OXYGENE DANS L'EAU		60
1 - Etat des recherches antérieures		
2 - Dispositif expérimental et méthode de mesure des rapports d'abondance		
3 - Expériences et résultats		
4 - Exploitation des mesures de variation des rapports d'abondance		
a) Concentration de HDO		
b) Concentration de H ₂ ¹⁸ O		
5 - Evaluation des coefficients de Soret des espèces HDO et H ₂ ¹⁸ O dans l'eau naturelle		
a) Méthode utilisée		
b) Estimation du coefficient de Soret de HDO		
c) Estimation du coefficient de Soret de H ₂ ¹⁸ O		
6 - Discussion		
B - VARIATION DU RAPPORT D'ABONDANCE ISOTOPIQUE ³⁹K/⁴¹K		79
1 - Dispositif expérimental et méthode de mesure		
2 - Résultats expérimentaux et traitement des mesures		
a) Variation de rapport d'abondance du potassium en solution de chlorure		
b) Discussion des résultats expérimentaux		
3 - Evaluation du coefficient de Soret des isotopes ³⁹ K et ⁴¹ K en solution de chlorure		
a) Expression des concentrations relatives		
b) Estimation des coefficients de Soret		
4 - Séparation isotopique du potassium par thermodiffusion dans une solution de K ₂ SO ₄		
a) Résultats expérimentaux		
b) Estimation du coefficient de Soret		
5 - Discussion		
CHAPITRE II - MIGRATION D'ELEMENTS EN SOLUTION PAR EFFET THERMOGRAVITATIONNEL EN MILIEU POREUX		95
A - EXEMPLE D'ENRICHISSEMENT DE JUS DE LIXIVIATION PAR THERMODIFFUSION. CAS DE MINERAIS D'URANIUM		
1 - La concentration du nitrate d'uranyle		
a) Résultats expérimentaux		
b) Discussion des observations		
2 - Dissolution d'un minéral et concentration simultanée du jus de lixiviation dans une colonne à garnissage		
a) Dispositif expérimental et résultats		
b) Discussion		
B - SYNTHÈSES HYDROTHERMALES ET CRISTALLISATION MENAGÉE PAR EFFET THERMOGRAVITATIONNEL EN MILIEU POREUX		101
1 - Exemples de synthèses de carbonates		
a) Dispositif expérimental et résultats		
b) Discussion des résultats		
2 - Possibilité de cristallisation ménagée de monocristaux par effet thermogravitationnel		
a) Description et fonctionnement d'une cellule de thermodiffusion adaptée		
b) Conditions de croissance et caractérisation d'un monocristal de sulfate de cuivre		
C - THERMODIFFUSION DES TERRES RARES EN SOLUTION		110
1 - La cellule plane à garnissage et réservoirs		
a) Description		
b) Contrôle du fonctionnement		
2 - Comportement thermogravitationnel du nitrate de lanthane et du nitrate de cérium		
a) Cas du nitrate de lanthane		
b) Cas du nitrate de cérium		
c) Evaluation des coefficients de Soret de La(NO ₃) ₃ et Ce(NO ₃) ₃		
3 - Essai de concentration sélective d'un mélange de sels de terres rares. Cas du mélange La Cl ₃ - Yb Cl ₃		
4 - Discussion		
CONCLUSION		125

TROISIEME PARTIE. CONSEQUENCES GEOCHIMIQUES POSSIBLES DES PHENOMENES DE THERMODIFFUSION.	
PRINCIPES GENERAUX D'UNE MODELISATION SIMPLIFIEE APPLIQUEE A QUELQUES	
EXEMPLES	129
CHAPITRE I - CONSIDERATIONS SUR LES CONDITIONS D'EXISTENCE DE LA CONVECTION NATURELLE EN MILIEU POREUX	131
A - SCHEMA DE CELLULE CONVECTIVE A PAROIS ISOTHERMES HORIZONTALES (GRADIENT MOYEN VERTICAL)	132
1 - Le mode bidimensionnel (en rouleaux)	
2 - Le mode tridimensionnel (en toroïde)	
B - SCHEMA DE CELLULE CONVECTIVE A PAROIS ISOTHERMES VERTICALES (GRADIENT MOYEN HORIZONTAL)	133
C - LES CRITERES DE CONVECTION ET LES SYSTEMES NATURELS	135
CHAPITRE II - CONTRIBUTION DE L'EFFET THERMOGRAVITATIONNEL A LA FORMATION DES SAUMURES NATURELLES SOUTERRAINES	136
A - SCHEMAS NATURELS APTES AU DEVELOPPEMENT D'UN EFFET THERMOGRAVITATIONNEL ...	136
1 - Les champs thermaux (ou thermiques) du type haute ou moyenne température	
2 - Les configurations locales particulières	
B - EVALUATION DE L'ORDRE DE GRANDEUR DES ENRICHISSEMENTS DE SOLUTIONS HYDROTHERMALES PAR EFFET THERMOGRAVITATIONNEL	141
1 - Interdépendance entre la perméabilité du milieu poreux, les dimensions de la cellule convective, et le facteur de concentration	
a) Perméabilité optimale k_M et facteur de concentration maximum q_M	
b) Vitesse de transport, masse totale transportable et durée d'obtention de l'état stationnaire	
2 - Appréciation des variations de concentration théoriquement liées à diverses configurations de cellules convectives	
a) Relation entre le facteur de concentration maximum et le coefficient d'allongement de la cellule convective	
b) Relation entre la largeur de la cellule convective et la perméabilité optimale théorique du milieu poreux	
c) Relation entre masse transportable, dimensions de la cellule et durée du transport	
3 - Influence du coefficient de Soret sur les conditions de migration des ions en solution	
4 - Discussion sur les calculs prévisionnels	
C - CONCLUSION	150
CHAPITRE III.- EVALUATION DE L'ACTIVITE POSSIBLE DE L'EFFET THERMOGRAVITATIONNEL DANS UN GEOTHERME ACTUEL. CAS DU GEOTHERME DE SALTON-SEA	150
A - RAPPEL DES OBSERVATIONS GEOCHIMIQUES SUR LE GEOTHERME DE SALTON-SEA	150
1 - Configuration géologique et aspect thermique	
2 - Composition de la saumure et origine des fluides	
3 - Caractéristique isotopique des eaux du géotherme	
a) Explication proposée par WHITE	
b) Problèmes posés par l'hypothèse de WHITE	
c) Problèmes posés par les autres hypothèses	
4 - La source des éléments dissous dans la saumure	
B - ESSAI D'UN MODELE THERMOGRAVITATIONNEL SCHEMATIQUE	154
1 - Facteurs propices au développement de l'effet thermogravitational dans le géotherme	
2 - Evaluation des variations de concentration des eaux du géotherme résultant de l'existence d'un effet thermogravitational	
a) Composition initiale des eaux dans le réservoir du géotherme	
b) Modifications de concentration des éléments majeurs par action thermogravitational	
c) Sur la concentration des autres éléments dissous dans la saumure ...	
d) Modification de la concentration isotopique du deutérium et de l'oxygène 18 par une action thermogravitational	
CONCLUSION	165
CONCLUSION GENERALE	167
Bibliographie	170
ANNEXES	181

THE UNIVERSITY OF CHICAGO PRESS
CHICAGO, ILLINOIS

Signification des notations et
symboles utilisés

\bar{X}_i	force généralisée
\bar{J}_i	flux généralisé (densité de flux du composé i)
J_i	flux généralisé (densité de flux du composé i dans la direction $\vec{o}x$)
L_{ik}	coefficients phénoménologiques relatifs à l'interférence de forces généralisées
L_{ii}	coefficients phénoménologiques directement associés aux forces généralisées
S	entropie d'un système
E	fonction d'état énergie interne
p	pression dans un système thermodynamique
T	température absolue
ΔT	différence de température entre parois isothermes dans les cellules de thermodiffusion
\bar{T}	température moyenne dans une cellule ou colonne de thermodiffusion
n_i	concentration relative d'une espèce i en solution
n	concentration relative d'un électrolyte, ou d'une espèce dans un mélange binaire
n_0	concentration relative initiale
n_y	concentration relative, à la côte y
n_B	" " , au bas d'une colonne de thermodiffusion
n_H	" " , en haut " "
Δn	Variation de concentration relative
V	volume
μ_γ	potentiel chimique de l'espèce γ
σ	taux de production d'entropie dans un système
δ_{km}	symbole de Kronecker
C_i	concentration d'une espèce i (mole/l)
λ	coefficient de conductivité thermique
D_i	coefficient d'autodiffusion d'une espèce i
D	coefficient de diffusion mutuel isotherme de deux espèces
D_a	coefficient de diffusion mutuel isotherme apparent en milieu poreux ($D_a = D/\tau^2$)
D'	coefficient de thermodiffusion
D''	coefficient de Dufour
ρ	masse volumique
x	coordonnée perpendiculaire aux parois isothermes des cellules de thermodiffusion
a	distance entre les parois isothermes d'une cellule de thermodiffusion
b	largeur des plaques (ou circonférence moyenne d'une colonne d'effet thermogravitationnel)

ε_T	coefficient de Soret, à la température T
t	temps
θ	temps caractéristique d'établissement de l'état stationnaire (ou temps de relaxation) des phénomènes de thermodiffusion
ξ	coordonnée réduite ($\xi = x/a$)
τ	coefficient de tortuosité d'un milieu poreux
ΔH_i	variation d'enthalpie libre du constituant i, dans un système
L	hauteur des parois isothermes verticales, dans une cellule d'effet thermogravitationnel
J_x	flux moléculaire de thermodiffusion, dans la direction ox, dans une cellule d'effet thermogravitationnel
J_y	flux moléculaire total (thermodiffusion + convection), dans la direction verticale, dans une cellule d'effet thermogravitationnel
v(x)	vitesse d'une couche fluide à l'abscisse x
m_t	masse de soluté transportée verticalement, par unité de temps, à travers la section horizontale d'une cellule de thermodiffusion
H	paramètre de transport (effet thermogravitationnel en milieu libre)
K	" " (" ")
K_d	" " (" ")
K_t	" " (" ")
β	coefficient d'expansion volumique du fluide $\beta = -\frac{1}{\rho} \cdot \frac{\partial \rho}{\partial T}$
g	accélération de la pesanteur
η	coefficient de viscosité dynamique
n	concentration relative d'une solution électrolytique
q	rapport de concentration, à l'état stationnaire, entre le bas et le haut des cellules et colonnes de thermodiffusion
Δ	différence de concentration, au temps t, entre le bas et le haut des colonnes de thermodiffusion
Δ_∞	différence de concentration, à l'état stationnaire, entre le bas et le haut des colonnes ou cellules de thermodiffusion
H'	paramètre de transport (effet thermogravitationnel en milieu poreux)
K'	" " " "
K'_d	" " " "
K'_t	" " " "
k_i	coefficient de perméabilité intrinsèque
k	coefficient de perméabilité fictive du milieu poreux ($k = k_i/\epsilon$)
ϵ	porosité du garnissage poreux
τ	coefficient de tortuosité d'un milieu poreux
k_M	perméabilité optimale du milieu poreux (effet thermogravitationnel)
q_M	rapport de concentration maximum correspondant à la perméabilité k_M
α	coefficient d'allongement d'une cellule d'effet thermogravitationnel ($\alpha = L/a$)

R rapport d'abondance isotopique d'un couple d'isotopes
R_{bas} " " " mesuré au bas d'une colonne
R_{haut} " " " " en haut "
 α facteur de séparation isotopique ($\alpha = R_{\text{bas}}/R_{\text{haut}}$)
e facteur d'enrichissement isotopique d'une colonne ($e = (R_{\text{bas}} - R_{\text{haut}})/R_{\text{haut}}$)
 δ variation relative du rapport d'abondance isotopique par rapport à un échantillon témoin
 \bar{r} valeur mesurée d'un rapport d'abondance R
 $\bar{\delta}$ moyenne des écarts entre mesures appariées
 σ_e écart-type
R_a nombre de Rayleigh en milieu libre
R_a* " " " poreux.

o o o o o o o o o o
o o o o o

THE UNIVERSITY OF CHICAGO
DEPARTMENT OF CHEMISTRY
5800 S. UNIVERSITY AVENUE
CHICAGO, ILLINOIS 60637

RECEIVED
JAN 15 1964

TO THE DIRECTOR OF THE UNIVERSITY OF CHICAGO

FROM THE DEPARTMENT OF CHEMISTRY

CHICAGO, ILLINOIS

INTRODUCTION GENERALE

L'observation de concentrations locales d'éléments au sein de la lithosphère a toujours amené la question de la genèse de ces dépôts minéraux. Les interrogations du Géochimiste sur la genèse de minerais métalliques furent particulièrement développées par KRAUSKOPF (1971) mettant l'accent sur la connaissance encore imparfaite de tous les processus de transport ainsi que de la source des métaux transportés.

Les lois physico-chimiques, appliquées sous les conditions thermodynamiques du milieu naturel, ont déjà permis d'élaborer les plus évidents modèles permettant de comprendre l'enchaînement des processus essentiels aboutissant aux concentrations minérales (tels que l'action chimique des eaux souterraines, leur cheminement transportant les éléments dissous, et les précipitations minérales consécutives aux variations locales de température ou de pression). Plus récemment s'est développée l'étude des phénomènes de diffusion sous gradient de potentiel chimique intervenant entre minéraux et solutions hydrothermales (ILDEFONSE, 1980).

Les travaux entrepris au Laboratoire de Minéralogie de Toulouse, depuis plusieurs années (DANDURAND et al., 1972 ; SCHOTT, 1973 ; COSTESEQUE et al., 1974), permettent de proposer une réponse nouvelle à ces questions avec un modèle métallogénique faisant appel à l'existence des gradients thermiques naturels, comme facteurs des concentrations sélectives par thermodiffusion (*) des éléments dans les solutions hydrothermales. Les études de terrain ont montré que, très souvent, les roches encaissantes contiennent en proportion significative les éléments caractéristiques du gîte (SOUBIAS, 1972 ; RAYMOND, 1974 ; ALBOUY, 1975). On peut penser que ces horizons porteurs, soumis à l'action de la tectonique, ont pu libérer certains éléments, ainsi que les fluides nécessaires à leur mobilité, par broyage des hydrates ou carbonates présents (DANDURAND, 1978 ; DANDURAND et al., 1982). Ainsi, dans un massif rocheux fracturé, fissuré et microfissuré, et imbibé de fluides porteurs d'ions dissous, la présence d'un gradient thermique pendant un temps suffisamment long peut, sous l'action de phénomènes de thermodiffusion, provoquer une concentration d'éléments aboutissant à des sursaturations et, par suite, à des dépôts minéraux. Ce modèle métallogénique s'accorde bien avec la présence très générale des gisements dans le voisinage des coupes granitiques ou des zones volcaniques.

(*) Thermodiffusion est le terme général désignant les phénomènes de migration diffusionnelle des éléments sous l'action d'un gradient de température. La thermodiffusion pure résulte du seul couplage d'un flux thermique et d'un flux diffusionnel de matière ; en milieu fluide la thermodiffusion pure est appelée "effet Soret", tandis que le phénomène de couplage thermodiffusion-convection sera appelé "effet thermogravitationnel".

On doit rappeler que, dès la fin du XIX^{ème} siècle, quelques géologues (LAGORIO, 1887 ; TEALL, 1888, 1892 ; BRØGGER, 1890 ; VOGT, 1891 ; DAKYNS et TEALL, 1892 ; IDINGS, 1892) avaient essayé de prendre en compte la thermodiffusion pure pour expliquer les phénomènes de différenciation magmatique par l'existence de gradients thermiques au sein des magmas. Mais la découverte du phénomène de thermodiffusion était trop récente (LUDWIG, 1856 ; SORET, 1879), les résultats expérimentaux trop peu nombreux et la mesure des coefficients de thermodiffusion (ou des coefficients de Soret) de mise en oeuvre trop délicate pour étayer sérieusement les considérations théoriques avec un modèle expérimental quantitatif. La controverse qui suivit (HARKER, 1893 ; BACKSTROM, 1893 ; BECKER, 1897 ; MICHEL-LEVY, 1897 ; SMITH, 1926 ; BOWEN, 1928) céda aux arguments de BOWEN (1933) montrant que l'ampleur des variations de composition pouvant résulter de la thermodiffusion était trop faible, et les temps requis trop longs, pour que celle-ci puisse jouer un rôle sensible dans la différenciation magmatique. Remarquons, sur ce point, qu'une étude nouvelle de la thermodiffusion dans les silicates fondus, amorcée par SCHOTT et COSTESEQUE (1978), tend à montrer expérimentalement et théoriquement qu'une différenciation magmatique peut en réalité résulter des gradients thermiques associés aux courants de convection présents dans les magmas (WALKER et al., 1981 ; SCHOTT, 1981, 1982).

A la suite de cette controverse parmi les géologues, il fallut attendre LAFFITTE (1958, 1963) pour que l'influence probable des gradients thermiques naturels soit évoquée à nouveau dans la littérature scientifique mais, cette fois, au sujet des concentrations locales des solutions hydrothermales et des dépôts minéraux.

Alors que la découverte du phénomène de thermodiffusion pure (ou effet Soret) avait suscité un vif intérêt de la part des géologues, on doit constater que la découverte, par CLUSIUS et DICKEL (1939), du phénomène très important de couplage thermodiffusion-convection (ou effet thermogravitationnel) est passée complètement inaperçue des géochimistes. Par contre, ce dernier phénomène qui peut aboutir à des facteurs de concentration beaucoup plus importants que la thermodiffusion pure, a suscité un vif intérêt en vue d'applications physico-chimiques et industrielles.

Ce n'est que récemment que des études expérimentales d'intérêt géochimique ont été consacrées à la thermodiffusion pure ou à l'effet thermogravitationnel dans les solutions électrolytiques (SCHOTT, 1969 ; ESTEBE, 1970 ; SHIPULIN, 1971 ; SCHOTT, 1973 ; COSTESEQUE et SCHOTT, 1976, 1977). Les travaux menés dans notre laboratoire ont montré notamment que l'effet thermogravitationnel peut se produire dans les mélanges fluides ou dans les solutions imprégnant un milieu poreux perméable quelle que soit l'orientation du gradient thermique. Ces observations ont abouti à la proposition du modèle schématique, déjà évoqué, de migrations sous gradient thermique des éléments dissous dans les fluides des réservoirs rocheux poreux.

Les recherches que nous présentons dans ce travail se proposent d'élargir la connaissance des phénomènes de thermodiffusion dans la diversité de leurs applications et dans l'évaluation de leur importance au sein du milieu naturel. L'intérêt physico-chimique des phénomènes ne sera cependant jamais perdu de vue dans les expériences proposées ainsi que l'ouverture possible vers la mise au point de méthodes physiques de séparation ou de concentration d'éléments ou d'isotopes.

L'objet de la première partie de ce mémoire est de fournir les éléments théoriques utiles à la compréhension des phénomènes de thermodiffusion (effet Soret et effet thermogravitationnel) ainsi qu'à la description phénoménologique d'un modèle applicable à des cas concrets.

Dans la seconde partie, consacrée aux expérimentations, on regroupera des études sur la migration sélective des éléments ou des isotopes dans des solutions aqueuses imprégnant des garnissages poreux. On y montrera, par exemple, les possibilités de cristallisation ménagée par thermodiffusion (effet thermogravitationnel) de composés existant à l'état naturel (carbonates) qui illustrent bien le mécanisme de transport proposé. On montrera aussi que les variations observées des rapports d'abondance isotopique d'éléments en solution (potassium par exemple) ou de l'hydrogène et de l'oxygène constituant de l'eau pure sont significatives et pourraient, notamment, être prises en compte dans certaines interprétations géochimiques. De plus, on envisagera le débouché possible du processus thermogravitationnel en milieu poreux vers la récupération et la concentration industrielle des éléments rares ou de haute valeur ajoutée. L'intérêt essentiel de cette dernière application réside dans la possibilité d'utilisation, comme source chaude, de calories à bas niveau thermique issues d'eaux chaudes à températures inférieures à 60°C.

Enfin, dans la troisième partie, nous proposerons un schéma d'extrapolation du processus thermogravitationnel aux conditions naturelles pour expliquer, dans certains cas, la formation de saumures à l'origine de gîtes métallifères. Un exemple sera traité en détails : le système géothermique de Salton-Sea (USA).

o o o o o o o o o o o o
o o o o o o o o

The following information is being furnished to you for your information and is not intended to constitute an offer of insurance. The information is based on the information provided to us by the insured and is not intended to constitute an offer of insurance. The information is based on the information provided to us by the insured and is not intended to constitute an offer of insurance.

The information is based on the information provided to us by the insured and is not intended to constitute an offer of insurance. The information is based on the information provided to us by the insured and is not intended to constitute an offer of insurance.

PREMIERE PARTIE

CONNAISSANCE DES PHENOMENES DE THERMODIFFUSION

La thermodiffusion est le phénomène de déplacement relatif des constituants d'un mélange, sous l'influence d'un gradient thermique, aboutissant à la formation d'un gradient de concentration.

De manière générale, la thermodiffusion peut se produire à l'état gazeux, liquide ou solide. C'est dans l'état fluide que le phénomène, découvert par LUDWIG en 1856, présente l'amplitude la plus grande et qu'il a été le mieux observé. Les premières études, effectuées par SORET (1879, 1880a, 1880b, 1881) sur des solutions électrolytiques ont donné son nom au phénomène (effet Soret) et ont mis en évidence l'existence d'un gradient de concentration ionique de sens opposé à celui du gradient thermique, c'est à dire une migration des ions vers les parties froides du récipient (en l'absence de tout mouvement de convection). Les variations relatives de concentration obtenues avec des gradients thermiques d'une dizaine de °C/cm sont de l'ordre de grandeur du pourcent (pour une distance entre parois isothermes d'environ un centimètre).

La thermodiffusion pure, couplée efficacement avec la convection naturelle (en milieu fluide), peut aboutir à l'obtention de variations considérables de concentration entre les deux extrémités, supérieure et inférieure, du récipient contenant le fluide. C'est l'effet thermogravitationnel, découvert par CLUSIUS et DICKEL (1939) et étudié simultanément par FURRY, JONES et ONSAGER (1939), puis par HIBY et WIRTZ (1940).

Dans cette première partie, consacrée à la présentation théorique des phénomènes de thermodiffusion, nous rappellerons tout d'abord dans le premier chapitre l'essentiel des indications utiles à la compréhension de la thermodiffusion pure en phase liquide (effet Soret), tandis que le second chapitre sera consacré à la présentation de la théorie phénoménologique de l'effet thermogravitationnel (couplage thermodiffusion-convection) dans les colonnes de thermodiffusion à milieu libre et puis à garnissage poreux.

CHAPITRE I

LA THERMODIFFUSION PURE (OU EFFET SORET)

La thermodiffusion est un phénomène de non-équilibre thermodynamique où flux de matière et flux de chaleur, couplés, aboutissent à un état stationnaire sous l'action des forces motrices (ou forces généralisées) présentes.

On doit à ONSAGER (1931) les relations linéaires de réciprocité, bases de la thermodynamique des processus irréversibles, qui ont permis à DE GROOT (1945) et à PRIGOGINE (1968) d'expliquer correctement l'existence de l'effet Soret.

Dans ce chapitre nous rappelons brièvement les essais d'explication physique de l'effet Soret (HELFAND et al., 1963; HOCH, 1967) en insistant essentiellement sur le développement de la théorie phénoménologique à partir des propositions de DE GROOT (1945), BIERLEIN (1955), ALEXANDER (1954) et RUTHERFORD (1971).

L'effet Soret existe encore lorsque le fluide soumis au champ thermique imprègne un milieu finement poreux (SCHOTT, 1969 ; ESTEBE et SCHOTT, 1971). Cette observation a ouvert la voie, d'une part, à une méthode de mesure des coefficients de Soret qui sera décrite ici, mais surtout à la démonstration de la possibilité d'existence du phénomène en milieu poreux naturel.

A. THEORIE THERMODYNAMIQUE

1. Principes de thermodynamique des processus irréversibles. Généralités

La plupart des phénomènes physico-chimiques naturels sont des processus irréversibles pour lesquels la thermodynamique classique ne peut fournir une explication prévisionnelle satisfaisante. Par contre, on sait décrire ces processus par des lois "phénoménologiques", basées sur l'expérimentation, qui indiquent sous forme de proportionnalité la liaison observée entre des "causes" (ou "forces") et leurs "effets" (ou "flux"). On peut citer comme exemple la loi de Fourier (entre le gradient de température et le flux de chaleur) et la loi de Fick (entre le gradient de concentration et le flux de matière dans un mélange).

Lorsque deux, ou plusieurs, de ces phénomènes apparaissent simultanément ils peuvent interférer et donner ainsi naissance à de nouveaux effets (effets croisés). Il en est ainsi de l'effet Peltier ou de l'effet Thomson (son phénomène réciproque). Un autre exemple important est fourni par le phénomène de thermodiffusion qui correspond au couplage de la diffusion de la matière et du flux de chaleur par conduction, et aboutit à un gradient de concentration comme conséquence d'un gradient de température. Le phénomène réciproque en est l'effet DUFOUR (1872), qui aboutit à un gradient de température sous l'influence d'un gradient de concentration.

Tous les effets croisés peuvent être décrits mathématiquement par l'addition de nouveaux termes aux lois phénoménologiques décrivant les effets de base.

La mécanique statistique, ou bien les théories cinétiques, qui reposent sur des équations de transport définies au niveau des particules, peuvent parfois apporter plus de satisfaction dans la compréhension physique générale des phénomènes, rendre compte des mécanismes, et donner des valeurs numériques aux coefficients phénoménologiques. Jusqu'à présent aucune de ces théories n'a été développée de façon parfaitement satisfaisante pour la thermodiffusion (SANCHEZ, 1975).

Seule, la thermodynamique a pu fournir une théorie générale, macroscopique, pour les phénomènes irréversibles. On doit à ONSAGER (1931) les bases de cette thermodynamique qui fut affinée ensuite par CASIMIR (1954), et que DE GROOT (1945, 1947-a), puis DE GROOT et MAZUR (1962) ont appliquée plus spécialement à la thermodiffusion. Récemment, KLAPISZ et CHANU (1976) ont fait le point de son application à un système, quel que soit son éloignement de l'équilibre, en l'illustrant par le cas de la thermodiffusion.

2. Les relations réciproques de ONSAGER

Nous rappellerons que dans la thermodynamique des processus irréversibles les "forces" sont habituellement notées par X_i ($i = 1, 2, \dots, n$) et que les phénomènes provoqués par ces forces ("flux" ou "courants") sont symbolisés par J_i ($i = 1, 2, \dots, n$).

On indique alors, par des relations linéaires issues des observations expérimentales (et valables dans un domaine peu éloigné des conditions d'équilibre), que chaque flux est provoqué par la contribution de toutes les forces :

$$\vec{J}_i = \sum_{k=1}^n L_{ik} \vec{X}_k \quad (i=1, 2, 3, \dots, n) \quad (1)$$

où les coefficients L_{ik} sont de deux types :

- L_{ii} , qui correspondent aux flux directement associés aux forces (par exemple : conductivité thermique, coefficient de diffusion ordinaire, etc...)
- L_{ik} ($i \neq k$), qui sont rattachés au phénomène d'interférence et dont les exemples sont le coefficient de thermodiffusion et le coefficient de Dufour.

Le théorème fondamental de ONSAGER établit que la matrice des coefficients phénoménologiques L_{ik} est symétrique, c'est-à-dire introduit les relations réciproques :

$$L_{ik} = L_{ki} \quad (i, k = 1, 2, \dots, n) \quad (2)$$

Ce théorème, qui exprime une relation entre deux phénomènes réciproques résultant d'une interférence entre phénomènes irréversibles, a été prouvé par ONSAGER (1931) au moyen des idées générales de la mécanique statistique. On l'accepte souvent comme axiome pour le considérer comme un nouveau principe de thermodynamique (DE GROOT, 1951 ; PRIGOGINE, 1968). La relation (2) indique par exemple que le coefficient de diffusion thermique et le coefficient de Dufour sont égaux.

3. Production d'entropie des systèmes à plusieurs composants

L'entropie S , fonction d'état aux propriétés extensives, est liée à la notion d'évolution des systèmes.

Au cours d'une transformation thermodynamique la variation d'entropie dS d'un système s'exprime par :

$$dS = d_e S + d_i S$$

où :

$d_e S$ est le flux entropique provoqué par les échanges avec l'extérieur
 $d_i S$ est la production d'entropie due à l'évolution intérieure du système

On sait que $d_i S = 0$ si la transformation est réversible, et que $d_i S > 0$, si la transformation est irréversible.

Si l'on considère la fonction d'état E (énergie du système) exprimée en fonction des variables d'état indépendantes V (volume), T (température), et m_1, \dots, m_γ (nombre de moles des espèces $1, \dots, \gamma$), on peut écrire :

$$dS = \frac{dE}{T} + \frac{p}{T} \cdot dV - \sum_{\gamma} \frac{\mu_\gamma}{T} \cdot dm_\gamma \quad (3)$$

où: p est la pression

et μ_γ est le potentiel chimique de l'espèce γ (variable intensive).

De manière générale, PRIGOGINE, DE GROOT, et MAZUR ont montré que la production d'entropie peut s'écrire comme une somme de produits de forces généralisées X_k (ou affinités au sens large) et de vitesses des processus irréversibles associés J_k (ou flux généralisés), soit,

$$\frac{d_i S}{dt} = \sum_k \vec{J}_k \cdot \vec{X}_k > 0 \quad (4)$$

Remarque

Dans le cas de la diffusion, la quantité appelée "flux" de matière a les dimensions d'une quantité de mouvement ($m\vec{v}$) par unité de volume.

4. Expression du flux de matière par thermodiffusion

DE GROOT et MAZUR (1962) ont précisé l'expression du taux de production d'entropie dans le cas de fluides isotropes pour lesquels on peut négliger les phénomènes liés à la viscosité et supposer, de plus, l'absence de toute force externe :

$$\sigma = \frac{dS_i}{dt} = -\vec{J}'_q \cdot \frac{\vec{\text{grad}} T}{T^2} - \sum_{k,m=1}^{n-1} \vec{J}_k \cdot \frac{A_{km} \cdot (\vec{\text{grad}} \mu_m)_{p,T}}{T} \quad (5)$$

avec:
$$A_{km} = \delta_{km} + \frac{c_m}{c_n} \quad (k,m = 1,2,\dots,n-1) \quad (5-a)$$

Dans cette expression il est possible d'exprimer les gradients de potentiel chimique en fonction des gradients de concentration :

$$(\vec{\text{grad}} \mu_m)_{p,T} = \sum_{i=1}^{n-1} \left(\frac{\delta \mu_m}{\delta c_i} \right)_{p,T,c_j} \cdot \vec{\text{grad}} c_i \quad (5-b)$$

où: $m = 1,2,\dots,n-1$
 $i \neq j$

Les équations phénoménologiques pour les flux et forces thermodynamiques qui apparaissent dans (5), s'écrivent, en tenant compte de (5-a) et (5-b) :

Pour le flux calorifique réduit :

$$\vec{J}'_q = -L_{qq} \frac{\vec{\text{grad}} T}{T^2} - \sum_{k,m,j=1}^{n-1} L_{qk} \frac{A_{km} \cdot \mu_{mj}^c \cdot \vec{\text{grad}} c_j}{T} \quad (6-a)$$

et, pour le flux diffusionnel du composé i :

$$\vec{J}_i = -L_{iq} \frac{\vec{\text{grad}} T}{T^2} - \sum_{k,m,j=1}^{n-1} L_{ik} \frac{A_{km} \cdot \mu_{mj}^C \cdot \vec{\text{grad}} c_j}{T} \quad (6-b)$$

avec: $i = 1, 2, \dots, n-1$

et: $\mu_{mi}^C = \left(\frac{\delta \mu_m}{\delta c_i} \right)_{p,T,c_j} \quad (j \neq i)$

Les coefficients L_{qq} et L_{ik} sont relatifs respectivement à la conductivité thermique et aux coefficients de diffusion. Les coefficients L_{iq} sont caractéristiques du phénomène de thermodiffusion, c'est-à-dire flux de matière provoqué par un gradient de température, comme l'indique l'équation (6-b), tandis que le phénomène réciproque, flux de chaleur provoqué par gradient de potentiel chimique (effet Dufour) correspond à l'équation (6-a).

En considérant plus particulièrement le cas d'un mélange binaire, (5-a) devient :

$$A_{11} = \frac{1}{c_2}$$

et les équations phénoménologiques (6-a) et (6-b) :

$$\vec{J}'_q = -L_{qq} \frac{\vec{\text{grad}} T}{T^2} - L_{q1} \frac{\mu_{11}^C}{c_2 \cdot T} \vec{\text{grad}} c_1 \quad (7-a)$$

$$\vec{J}_1 = -L_{1q} \frac{\vec{\text{grad}} T}{T^2} - L_{11} \frac{\mu_{11}^C}{c_2 \cdot T} \vec{\text{grad}} c_1 \quad (7-b)$$

avec la relation de ONsager : $L_{1q} = L_{q1}$

Les coefficients phénoménologiques apparaissant dans (7-a) et (7-b) peuvent être remplacés par des coefficients plus habituels :

$$\lambda = \frac{L_{qq}}{T^2} \quad (\text{conductivité thermique})$$

$$D'' = \frac{L_{q1}}{\rho \cdot c_1 \cdot c_2 \cdot T^2} \quad (\text{coefficient de Dufour})$$

$$D' = \frac{L_{1q}}{\rho \cdot c_1 \cdot c_2 \cdot T^2} \quad (\text{coefficient de thermodiffusion})$$

$$D = \frac{L_{11} \cdot \mu_{11}^C}{\rho \cdot c_2 \cdot T} \quad (\text{coefficient de diffusion})$$

L'utilisation de ces coefficients permet d'écrire (7-a) et (7-b) sous la forme :

$$\vec{J}'_q = -\lambda \cdot \vec{\text{grad}} T - \rho_1 \frac{dc_1}{dc_1} \cdot T \cdot D'' \cdot \vec{\text{grad}} c_1 \quad (8)$$

$$\vec{J}'_1 = -\rho \cdot D \cdot \left(\frac{c_1 \cdot c_2 \cdot D'}{D} \cdot \vec{\text{grad}} T + \vec{\text{grad}} c_1 \right) \quad (9)$$

B. ANALYSE PHENOMENOLOGIQUE DE LA THERMODIFFUSION PURE (EFFET SORET)

La théorie thermodynamique permet d'obtenir l'équation différentielle du transport par thermodiffusion (9). Mais, pour analyser les données expérimentales et prévoir les phénomènes, il faut résoudre cette équation de transport afin d'obtenir des expressions analytiques reliant l'ampleur des concentrations produites par thermodiffusion et les caractéristiques thermodynamiques du système.

Ces relations seront d'ailleurs essentielles pour l'étude des conséquences possibles de la thermodiffusion dans les processus géochimiques.

La solution du régime transitoire ($t \neq \infty$) a été proposée par des auteurs tels que DE GROOT (1945), puis THOMAES (1951) et TANNER (1953), alors que HIBY et WIRTZ (1940) s'étaient limités à l'état stationnaire.

Les relations que nous indiquerons dans ce paragraphe ont été établies principalement par BIERLEIN (1955), puis affinées par LONGSWORTH (1957), AGAR et TURNER (1960), MEYERHOFF et NACHTIGALL (1962) qui ont réduit les hypothèses simplificatrices nécessaires à l'intégration.

Les équations finales, données par HORNE et ANDERSON (1970) décrivent à mieux que 0,1 % les expériences de thermodiffusion pure en tenant compte de la variation de la densité en fonction de la température.

1. Position du problème et équation de transport

L'expérience acquise dans l'étude de la thermodiffusion a montré que généralement, dans une solution ionique, le soluté se concentre vers la paroi froide. Dans le cas d'un mélange binaire c'est souvent le composé le plus dense qui migre vers le côté froid. Ainsi convient-il, à priori, d'étudier l'effet Soret dans un récipient où le gradient

thermique est vertical ascendant (paroi chaude au-dessus de la paroi froide) de manière à éviter l'apparition de mouvements de convection par gradient de densité au sein du liquide.

Le schéma adopté est donc représenté sur la fig. 1, où la seule coordonnée x suffit pour décrire la variation spatiale du champ thermique et du potentiel chimique des éléments en solution.

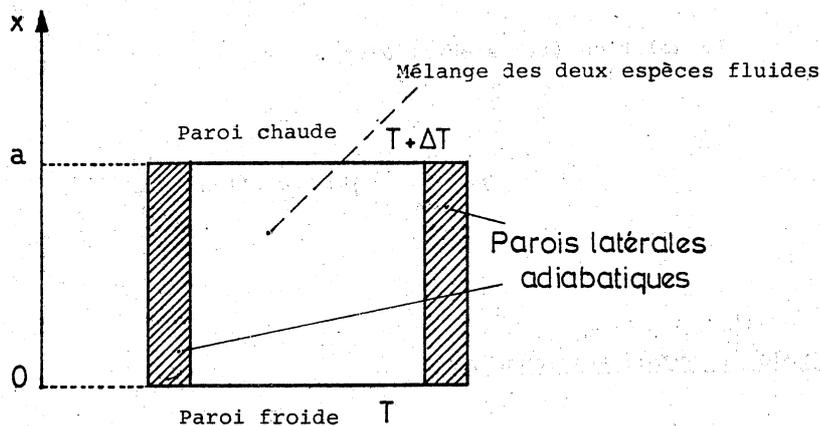


Fig. 1. - Disposition schématique favorable à l'établissement du phénomène de thermodiffusion pure (cellule à effet Soret).

D'après la théorie thermodynamique des processus irréversibles, rappelée précédemment et aboutissant aux relations (8) et (9), le flux de matière \vec{J} d'un composant donné dans un mélange binaire initialement homogène est décrite par l'équation :

$$\vec{J} = -\rho \cdot D \cdot \text{grad } n - \rho \cdot D' \cdot n \cdot (1-n) \cdot \text{grad } T \quad (10)$$

où :

ρ	masse volumique du mélange	g/cm^3
n	concentration relative massique du composant considéré	
D	coefficient de diffusion mutuel isotherme des deux espèces	cm^2/s
D'	coefficient de diffusion thermique	$\text{cm}^2/\text{s} \cdot \text{degré}$

Dans les conditions du schéma de cellule Soret indiqué figure 1, cette équation se limite à l'expression scalaire :

$$J = -\rho \cdot D \cdot \frac{dn}{dx} - \rho \cdot D' \cdot n \cdot (1-n) \cdot \frac{dT}{dx} \quad (11)$$

Remarque :

Si l'on suppose, de plus, que la conductivité thermique du liquide est indépendante de la coordonnée x (ce qui est plausible tant que la différence de température entre les plaques chaude et froide reste faible) et qu'il n'y a pas de déperdition latérale de chaleur dans la cellule, le gradient thermique est uniforme, et donc :

$$\frac{dT}{dx} = \frac{\Delta T}{a} \quad (\text{hypothèse H0}) \quad (12)$$

La relation (11) s'écrit alors :

$$J = -\rho \cdot D \cdot \frac{dn}{dx} - \rho \cdot D' \cdot n \cdot (1-n) \cdot \frac{\Delta T}{a} \quad (13)$$

2. Etude du régime stationnaire

Nous indiquerons dans ce paragraphe les relations qui permettent de déterminer le coefficient de Soret, puis nous décrirons le gradient de concentration produit par thermodiffusion dans une cellule d'effet Soret.

a) Le coefficient de Soret

Après l'établissement du gradient thermique dans la cellule de thermodiffusion, le flux de matière, décrit par l'équation (10), diminue au cours du temps jusqu'à une valeur nulle correspondant à l'état stationnaire d'équilibre (pour lequel le gradient de concentration dans la cellule ne varie plus au cours du temps).

On peut expliquer cet état stationnaire comme résultant de deux flux de matière, opposés et égaux, l'un associé au phénomène propre de thermodiffusion et l'autre au phénomène de diffusion mutuelle provoqué par le gradient de concentration ainsi apparu.

Quand cet état stationnaire est atteint on peut écrire :

$$J = 0$$

ou encore, d'après la relation (10) :

$$0 = -\rho \cdot D \cdot \overrightarrow{\text{grad}} n - \rho \cdot D' \cdot n \cdot (1-n) \cdot \overrightarrow{\text{grad}} T \quad (15)$$

ce qui permet d'exprimer le rapport :

$$\frac{D'}{D} = - \frac{1}{n \cdot (1-n)} \cdot \frac{\overrightarrow{\text{grad}} n}{\overrightarrow{\text{grad}} T} = S_T \quad (16-a)$$

que l'on appelle coefficient de Soret de l'espèce considérée dans le mélange.

Sous les conditions du schéma de la figure 1, auxquelles correspond la relation (11), l'expression du coefficient de Soret devient :

$$S_T = \frac{D'}{D} = - \frac{1}{n \cdot (1-n)} \cdot \frac{dn/dx}{dT/dx} \quad (16-b)$$

ou encore :

$$S_T = - \frac{1}{n \cdot (1-n)} \cdot \frac{dn}{dT} \quad (17)$$

Remarques pour approximations

R1. Avec $\frac{dT}{dx} = \frac{\Delta T}{a}$, et en supposant que le gradient de concentration est constant, c'est à dire que $dn/dx = \Delta n/a$, la relation 16-b devient :

$$S_T = - \frac{1}{n \cdot (1-n)} \cdot \frac{\Delta n}{\Delta T} \quad (18)$$

Le coefficient de Soret apparaît ainsi comme un coefficient de partage qui lie la variation relative de concentration à la différence de température ΔT appliquée dans la cellule.

R2. Dans le cas des solutions diluées ($n \ll 1$) on peut considérer que $(1-n) \approx 1$ et donc :

$$S_T = - \frac{1}{\Delta T \cdot n} \cdot \frac{\Delta n}{\Delta T} \quad (19)$$

b) Répartition de la concentration dans la cellule d'effet Soret

Dans les conditions de l'état stationnaire ($J_1 = 0$), l'intégration de l'équation (13) ci-dessus a été effectuée par DE GROOT (1945), qui obtient l'expression :

$$\frac{n \cdot (1-n_B)}{(1-n) \cdot n_B} = \exp(-S_T \cdot \Delta T \cdot \frac{x}{a}) \quad (20)$$

d'où l'on peut exprimer :

$$n = \frac{1}{((1-n_B)/n_B) \cdot \exp(S_T \cdot \Delta T \cdot \frac{x}{a}) + 1} \quad (21)$$

avec : S_T Coefficient de Soret
 n Concentration à la côte x
 n_B " au bas de la cellule

Il est plus commode d'exprimer la répartition de la concentration à partir de la valeur initiale n_0 .

Sachant que :

$$n_0 = \frac{1}{a} \int_0^a n \cdot dx \quad (22)$$

on obtient avec (21) :

$$\frac{1-n_B}{n_B} = \frac{1-\exp(S_T \Delta T \cdot (n_0-1))}{\exp(S_T \Delta T \cdot n_0) - 1} \quad (23)$$

et en reportant dans (21) :

$$n = \frac{\exp(S_T \Delta T \cdot n_0) - 1}{(1-\exp(S_T \Delta T \cdot (n_0-1))) \cdot \exp(S_T \Delta T \cdot \frac{x}{a}) + (\exp(S_T \Delta T \cdot n_0) - 1)} \quad (24)$$

Cas particuliers des solutions diluées

Dans le cas d'un électrolyte en solution diluée, pour lequel la concentration initiale n_0 est très petite, on obtient avec (20) :

$$\frac{n}{n_B} = \exp(-S_T \Delta T \cdot \frac{x}{a}) \quad (25)$$

et avec (21) :

$$\frac{n}{n_0} = \frac{S_T \cdot \Delta T}{1 - \exp(-S_T \cdot \Delta T)} \cdot \exp(S_T \cdot \Delta T \cdot \frac{x}{a}) \quad (26)$$

où : n est la concentration relative à la côte x

n_0 est la valeur initiale de la concentration relative.

Cette formule est analogue à celle déjà trouvée par HIBY et WIRTZ (1940).

3. Le régime transitoire

Les relations indiquées dans le paragraphe précédent décrivent la répartition de concentration du mélange binaire, dans la cellule de thermodiffusion, quand l'état stationnaire est atteint. Cependant, il est utile de connaître cette variation de composition en fonction du temps.

Les relations phénoménologiques qui décrivent cette cinétique et que nous rappellerons brièvement ont été établies par BIERLEIN (1955) et sont d'une application plus générale que celles, proposées par DE GROOT (1945), qui se limitent aux solutions diluées.

Pour l'analyse du problème et de sa solution complète nous renvoyons aux auteurs cités, tandis que nous nous limitons ici, à souligner les hypothèses sous lesquelles ces équations seront valables, puis à donner des relations approchées qui seront seules utilisées, en pratique, pour les développements phénoménologiques mettant en jeu l'effet thermogravitationnel que nous étudierons dans le chapitre II.

a) Hypothèses

H₁ - Les coefficients de diffusion et de Soret (D et S_T) sont indépendants de la concentration et, par conséquent, de l'abscisse x dans la cellule.

Ceci n'est plausible que si la température et la concentration ne varient pas plus de quelques pourcents (ce qui est toujours le cas dans les expériences de thermodiffusion pure).

H₂ - La distribution de température ne varie pas avec le temps (dT/dt = 0).

On peut ainsi considérer l'état stationnaire thermique établi avant que ne commence de façon sensible le transfert de matière par thermodiffusion.

H₃ - On peut négliger, devant ρ , le produit $n \cdot \frac{\partial \rho}{\partial n}$ de la concentration n et de la dérivée partielle de la masse volumique ρ .

Cette hypothèse n'est acceptable que si les deux constituants sont de densité voisine, ou si l'on considère des solutions diluées.

L'incidence de ces hypothèses sur l'établissement des relations phénoménologiques est développée dans l'annexe I-1.

b) Relations phénoménologiques approchées

α - Expression simplifiée de la variation de concentration dans la cellule en fonction de la hauteur et du temps.

La relation indiquée ci-dessous a été établie par BIERLEIN (1955), et nous renvoyons à l'annexe I-1 pour les détails de son établissement :

$$n = n_0 \cdot (1 + S_T \cdot \Delta T \cdot (1 - n_0) \cdot (\frac{1}{2} - \xi)) - \frac{4}{\pi^2} \cdot S_T \cdot \Delta T \cdot (1 - n_0) \cdot \cos(\pi \cdot \xi) \cdot \exp(-\frac{t}{\theta}) \quad (27)$$

avec :

$$\theta = \frac{a^2}{\pi^2 \cdot D} \quad (28)$$

- ξ - coordonnée réduite ($\xi = \frac{x}{a}$)
- n_0 - concentration initiale
- n - concentration à la côte ξ , au temps t
- θ - temps caractéristique d'établissement de l'état stationnaire (ou temps de relaxation) c'est-à-dire le temps au bout duquel la variation de concentration est égale à $(1 - \frac{1}{e}) = 63,2 \%$ de la variation obtenue à l'état stationnaire.

La condition de validité de cette expression (27) est que le produit $S_T \cdot \Delta T$ soit faible devant 1.

β - Expression simplifiée des concentrations dans le haut et dans le bas de la cellule en fonction du temps.

Soient n_H la concentration dans le haut de la cellule ($\xi = 1$), et n_B la concentration dans le bas ($\xi = 0$). On obtient, d'après la relation (27) :

$$n_H = n_o \cdot \left\{ 1 - S_T \cdot \Delta T \cdot (1 - n_o) \cdot \left[\frac{1}{2} - \frac{4}{\pi^2} \cdot \exp\left(-\frac{t}{\theta}\right) \right] \right\} \quad (29)$$

et :

$$n_B = n_o \cdot \left\{ 1 + S_T \cdot \Delta T \cdot (1 - n_o) \cdot \left[\frac{1}{2} + \frac{4}{\pi^2} \cdot \exp\left(-\frac{t}{\theta}\right) \right] \right\} \quad (30)$$

γ - Expression simplifiée de la différence de concentration entre le haut et le bas de la cellule Soret.

Sous les mêmes conditions de simplification que ci-dessus, et en convenant d'affecter au coefficient de Soret S_T et au coefficient de diffusion mutuel D leur valeur moyenne dans l'intervalle de température ΔT , la relation (27) permet d'écrire, avec :

et :

$$\begin{cases} \Delta n = n_B - n_H \\ \xi_B = 0 \\ \xi_H = 1 \end{cases}$$

$$\Delta n = - S_T \cdot \Delta T \cdot n_o \cdot (1 - n_o) \cdot \left[1 - \frac{8}{\pi^2} \cdot \exp\left(-\frac{t}{\theta}\right) \right] \quad (31)$$

Dans le cas des solutions diluées ($n_o \ll 1$) la relation précédente devient :

$$\frac{\Delta n}{n_o} = - S_T \cdot \Delta T \cdot \left[1 - \frac{8}{\pi^2} \cdot \exp\left(-\frac{t}{\theta}\right) \right] \quad (32)$$

Remarque

A l'état stationnaire ($t \rightarrow \infty$), on obtient d'après (29) et (30) :

$$n_H = n_o \cdot \left(1 - \frac{S_T \cdot \Delta T}{2} \cdot (1 - n_o) \right) \quad (33)$$

$$n_B = n_o \cdot \left(1 + \frac{S_T \cdot \Delta T}{2} \cdot (1 - n_o) \right) \quad (34)$$

et le rapport q des concentrations en bas et en haut de la cellule s'écrit :

$$q = \frac{n_B}{n_H} = \frac{2 + S_T \cdot \Delta T \cdot (1 - n_0)}{2 - S_T \cdot \Delta T \cdot (1 - n_0)} \quad (35)$$

tandis qu'on retrouve, pour la différence relative de concentration, la relation (19) établie précédemment :

$$\frac{n_B - n_H}{n_0} = \frac{\Delta n}{n_0} = - S_T \cdot \Delta T \cdot (1 - n_0) \quad (19)$$

C. EFFET SORÉT EN MILIEU POREUX

Dans le cas des liquides, SCHOTT (1969) a montré que, globalement, la diffusion dans un milieu poreux peut être mesurée par un "coefficient de diffusion apparent" D_a , relié au coefficient de diffusion D du composé considéré, par la relation :

$$D = D_a / \tau^2 \quad D_a = D / \tau^2 \quad (36)$$

où τ est le "coefficient de tortuosité" du milieu poreux.

Ce coefficient τ dépend de la géométrie du milieu poreux, et non de la nature du fluide, et sous réserve d'une similitude de leur forme, la dimension des grains n'influe pas sur la valeur de τ .

Dans le cas du corindon broyé (qui constitue le milieu poreux essentiellement utilisé dans ce travail pour le garnissage des cellules) SCHOTT a indiqué la valeur :

$$\tau = 1,30 \pm 0,1$$

Nous adopterons cette valeur pour la suite de ce travail.

Comme la diffusion, la thermodiffusion ne s'effectue que dans le milieu libre, et donc D et D' gardant les mêmes valeurs intrinsèques, leur rapport S_T ne doit pas être modifié par l'introduction d'un garnissage poreux. Cette hypothèse a été vérifiée expérimentalement par SCHOTT (1969), ESTEBE (1970), BRUGEL (1970) et ESTAQUE (1971).

Ainsi, toutes les relations phénoménologiques établies pour le milieu libre (dans le § précédent) s'appliquent aux cellules à garnissage poreux, sous réserve de remplacer D par D_a , selon la relation (36).

Remarques

- 1 - L'introduction du garnissage poreux dans les cellules d'effet Soret ne modifie pas la variation de concentration à l'état stationnaire.

- 2 - Le temps nécessaire à l'obtention de l'état stationnaire est augmenté, puisque le temps caractéristique θ devient :

$$\theta = \frac{a^2 \cdot \tau^2}{\pi^2 \cdot D} \quad (37)$$

- 3 - La présence du milieu poreux dans la cellule d'effet Soret a un effet stabilisant pour le fluide, et diminue fortement les convections parasites. Le gradient de concentration est plus facile à observer.

D. THEORIES EXPLICATIVES PHYSICO-CHIMIQUES DE LA THERMODIFFUSION. CAS DE LIQUIDES OU SOLUTIONS

L'approche thermodynamique permet d'établir rationnellement, dans le cadre de l'approximation linéaire de la théorie des processus irréversibles, l'équation phénoménologique reliant le flux de matière observé avec les "forces" généralisées exercées.

Mais la question fondamentale du point de vue de la compréhension du phénomène de thermodiffusion est d'expliquer la modalité de l'action du gradient de température et d'essayer de comprendre pourquoi les molécules d'un composé dans un mélange (ou bien d'une espèce d'ions solvatés dans une solution électrolytique) se meuvent préférentiellement en sens inverse (ou dans le sens) du gradient thermique.

Cette question, à ce jour, est restée sans réponse satisfaisante. Parmi les nombreux modèles explicatifs fournis aucun ne s'est imposé par une applicabilité universelle. Tout au plus peut-on prévoir le signe du coefficient de Soret, ou la limite supérieure de sa valeur possible, dans certains cas (DE GROOT, 1947-b; SCHOTT, 1982).

De nombreux auteurs depuis VAN'T HOFF (1887), avec sa théorie osmotique trop simpliste, et WEREIDE (1914), avec son extension de la théorie d'EINSTEIN (1905, 1906) sur le mouvement brownien, ont essayé (souvent à l'aide de théories cinétiques) de donner une expression analytique générale du coefficient de Soret en fonction des paramètres physiques macroscopiques. Le détail des diverses formulations a été compilé récemment par SANCHEZ (1975) et RABINOVICH et al. (1975). Les expressions théoriquement les plus satisfaisantes font toujours appel à des grandeurs physiques difficiles ou impossibles à mesurer. Par exemple, SANCHEZ (1975) propose une adaptation au cas de la thermodiffusion de la théorie d'Eyring, en utilisant le modèle liquide des "cages" de WIRTZ et HIBY (1943). Il aboutit à une formulation:

$$S_T = \frac{D'}{D} = \frac{D_2^* \cdot \Delta H_2^{\ddagger} - D_1^* \cdot \Delta H_1^{\ddagger}}{R \cdot T^2 \cdot D}$$

(avec D_1^* et D_2^* coefficients d'autodiffusion de chacun des composants)

qui montre que le phénomène de thermodiffusion résulterait de la superposition de deux processus :

- un transport de matière provoqué par les variations ΔH_2^{\ddagger} et ΔH_1^{\ddagger} des enthalpies libres de chacun des constituants, en fonction de la température.
- un transfert de matière en retour dû à la variation de l'enthalpie libre d'activation avec la composition.

En fait, cette expression est pratiquement inutilisable pour des calculs prévisionnels de S_T , à cause de l'impossibilité de connaissance des valeurs des énergies d'activation du processus d'autodiffusion dans la plupart des cas.

Les théories qui semblent actuellement les plus séduisantes pour l'interprétation du phénomène de thermodiffusion à l'état liquide sont dues à HELFAND et al. (1963), et HOCH (1967) pour les solutions électrolytiques et à GAETA (1969) pour les macromolécules en solution, ce dernier faisant intervenir la notion de pression de radiation.

Récemment ZAMSKII (1971) a proposé une explication pour le cas des électrolytes.

1. Cas de solutions infiniment diluées.

Pour comprendre l'origine des forces motrices sous l'action desquelles les ions dissous se déplacent lorsque leur solution est soumise à un gradient thermique permanent, HOCH (1967) fait appel à des forces motrices d'origine électrostatique issues de la dissymétrie du milieu résultant des variations de température. Le flux de thermodiffusion d'un électrolyte, J_2 , étant égal au produit de sa concentration moléculaire par la différence des vitesses moyennes de l'électrolyte et du solvant, v_2 et v_1 , HOCH exprime ainsi la vitesse relative de l'électrolyte et du solvant :

$$\vec{v}_2 - \vec{v}_1 = - \frac{1}{x_1 \cdot x_2} \cdot (D \cdot \text{grad } x_2 - \frac{D}{D} \text{ grad } T) \quad (a)$$

Le problème est de fournir ensuite un modèle cinétique pour exprimer cette vitesse relative $\vec{v}_2 - \vec{v}_1$. Dans le cas de solutions électrolytiques suffisamment diluées on peut considérer que les forces agissant sur les différents ions isolés sont indépendantes les unes des autres. Ainsi, la solution étant un milieu continu de constante diélectrique relative ϵ_0 , aux gradients de concentration et de température correspond un gradient de constante diélectrique qui, en première approximation, va produire une force de réaction sur tout ion créant un champ électrique \vec{E} . Cette force par unité de volume s'exprime par :

$$\vec{k}' = \frac{1}{2} \epsilon_0 \cdot E^2 \cdot \text{grad } \epsilon \quad (b)$$

Pour un ion i , de charge q_i et de rayon r_i , il vient :

$$k'_i = \frac{q_i^2}{32 \cdot \pi^2 \cdot \epsilon_0 \cdot \epsilon_1^2} \cdot \frac{1}{r_i^4} \cdot \text{grad } \epsilon \quad (c)$$

sachant que, $|\vec{E}| = \frac{q_i}{4 \cdot \pi \cdot \epsilon_0 \cdot \epsilon_1 \cdot r^2}$ (d)
pour $r > r_i$.

La force agissant en commun sur les cations et anions s'exprime par :

$$K_i = \frac{(z_i \cdot e)^2}{8 \cdot \epsilon_0 \cdot \epsilon_1 \cdot r_i} \cdot \text{grad } \epsilon - z_i \cdot e \cdot \text{grad } \phi \quad (f)$$

avec :

$$\begin{cases} i = +, - \\ z = \text{valence de l'ion} \\ e = \text{charge élémentaire} \end{cases}$$

En introduisant les mobilités absolues des ions ω°_+ et ω°_- , pour une solution infiniment diluée, et sous réserve que :

$$\vec{v}_2 - \vec{v}_1 = \omega^{\circ}_+ \vec{K}_+ = \omega^{\circ}_- \vec{K}_-, \quad \text{avec } v_+ \cdot z_+ + v_- \cdot z_- = 0, \quad (v : \text{concentration de l'ion})$$

HOCH propose l'expression :

$$\vec{v}_2 - \vec{v}_1 = \frac{\omega^{\circ}_+ \cdot \omega^{\circ}_-}{v_+ \cdot \omega^{\circ}_+ + v_- \cdot \omega^{\circ}_-} \cdot \frac{e^2}{8 \cdot \pi \cdot \epsilon_0 \cdot \epsilon_1} \cdot \left(\frac{v_+ \cdot z_+^2}{r_+} + \frac{v_- \cdot z_-^2}{r_-} \right) \cdot \left(\frac{\partial \epsilon_1}{\partial T} \right) \cdot \text{grad } T \quad (g)$$

pour exprimer la vitesse relative de l'électrolyte par rapport au solvant. Sachant que :

$$S_T = \frac{D_T}{D} \cdot \frac{1}{T} \cdot \frac{1}{x_1 \cdot \bar{x}_2}$$

et donc, compte tenu de (a) :

$$\vec{v}_2 - \vec{v}_1 = D \cdot S_T \cdot \text{grad } T$$

en utilisant la loi limite de Noyes :

$$D_0 = \frac{v \cdot R \cdot T}{L} \cdot \frac{\omega^{\circ}_+ \cdot \omega^{\circ}_-}{v_+ \cdot \omega^{\circ}_+ + v_- \cdot \omega^{\circ}_-}$$

L = Constante de LOSCHMIDT

R : Constante des gaz parfaits

il vient, pour un électrolyte en solution très diluée :

$$S_T = \frac{L}{vRT} \cdot \frac{e^2}{8 \cdot \pi \cdot \epsilon_0 \cdot \epsilon_1} \cdot \left(\frac{\partial \epsilon_1}{\partial T} \right) \cdot \left(\frac{v_+ \cdot z_+^2}{r_+} + \frac{v_- \cdot z_-^2}{r_-} \right)$$

D'autre part, sachant qu'entre la chaleur de transfert $^*Q^{\circ}$ d'un électrolyte à dilution infinie et le coefficient de Soret il existe la relation :

$$^*Q^{\circ} = -v \cdot R \cdot T^2 \cdot S_T$$

$$\text{avec : } ^*Q^{\circ} = v_+ \cdot ^*Q^{\circ}_+ + v_- \cdot ^*Q^{\circ}_-$$

la connaissance des coefficients de Soret peut aboutir à la détermination des chaleurs de transfert, et réciproquement :

$$S_T = - \frac{v_+ \cdot ^*Q^{\circ}_+ + v_- \cdot ^*Q^{\circ}_-}{v \cdot R \cdot T^2}$$

Cette modélisation a pu fournir une appréciation satisfaisante de l'ordre de grandeur des coefficients de Soret dans les solutions diluées, mais est mal vérifiée dès que la dilution n'est plus très grande, et que les conditions de solvation des ions

sont, de ce fait, modifiées. Une preuve en est que, d'après la relation (g) l'électrolyte devrait toujours migrer en direction de la chute de température (adverse au gradient) ; ce qui n'est pas le cas, comme l'indiquent de nombreuses mesures du tableau- annexe I-3.

2. Cas où les phénomènes de solvation ne sont plus négligeables.

Quand l'électrolyte n'est pas infiniment dilué, on ne peut plus considérer les seules forces électriques résultant de l'interaction des ions considérés comme des particules, mais on doit tenir compte des champs électriques des dipôles constitués par les molécules d'eau liées à ces particules (phénomène de solvation). D'ailleurs les valeurs des coefficients de Soret ne suivent plus du tout les prévisions de la théorie de HOCH, dès que la concentration s'élève et, de plus, on a pu noter expérimentalement (tableau- annexe I-3) que la température avait aussi une influence notable sur la valeur (et parfois le signe) du coefficient de Soret.

ZAMSKII (1971) a essayé de tenir compte des interactions ion-solvant en considérant le système électrolytique comme constitué de particules dipolaires monotypes (les molécules de solvant) et les particules chargées simples (les ions). En tenant compte des trois catégories d'interaction : ion-ion, ion-solvant, solvant-solvant, et en supposant un potentiel de coupure à une distance correspondant au rayon de solvation des ions, il aboutit, en utilisant le potentiel d'interaction ionique de Debye-Hückel, à une expression très compliquée, pour le coefficient de Soret, dépendant des paramètres physiques caractéristiques de la solution.

A condition de considérer un faible intervalle de température entre parois chaude et froide son expression donne des prévisions en accord avec les observations sur les halogénures de lithium (avec inversion du signe du coefficient de Soret) fournies par ALEXANDER(*) relatives à la détermination des chaleurs de transfert :

$$Q = - S_T \cdot R \cdot T^2 \cdot \left(1 + \frac{d \text{ Log } f}{d \text{ Log } c} \right)$$

où :

f est le coefficient d'activité
c " concentration

La force exercée sur l'ion par l'environnement global peut s'écrire :

$$K_i^{\rightarrow} = \int_{r_i}^{\infty} k_i^{\rightarrow} \cdot 4\pi \cdot r^2 \cdot dr = \frac{q_i^2}{8\pi \epsilon_0 \epsilon_1^2 \cdot r_i} \cdot g_{rad} \epsilon \quad (e)$$

Cette force agit aussi bien sur le cation que sur l'anion qui, en raison de leur mobilité différente, tendent à partir avec des vitesses différentes et, de ce fait produisent un potentiel électrique ϕ qui, ensuite, lie les ions dans leur déplacement (la neutralité électrique étant conservée dans chaque élément de volume).

(*) - ALEXANDER K.F. (1954), Zeitschr. Physik. Chem., 203, p. 228.

E. MESURE DES COEFFICIENTS DE SORET

La mesure précise des coefficients de Soret est difficile, comme en témoignent la dispersion des valeurs indiquées dans la littérature et la grande variété des méthodes proposées. Cela tient à la faible intensité du phénomène de variation de concentration résultant directement du gradient thermique.

Les principales méthodes de mesure connues peuvent être classées à la fois par la conception technologique des cellules de thermodiffusion et par la technique adoptée dans la mesure des variations de concentration.

1. Principales méthodes de mesure

a) Cellules d'effet Soret en milieu libre et à gradient vertical ascendant

L'appareillage utilisé correspond, dans son principe, au schéma représenté sur la fig. 1 et adopté pour l'établissement des relations phénoménologiques.

Une stricte condition d'applicabilité de cette méthode est que le composé qui migre vers la paroi froide (au bas de la cellule) soit le composé le plus dense du mélange considéré, ou le soluté dans un électrolyte, de manière à conserver la stabilité hydrostatique du fluide. S'il n'en est pas ainsi les mouvements de convection dus par le gradient de densité ascendant apparu anihilent, au moins partiellement, l'effet de démixion produit par la thermodiffusion.

La mesure de la différence de concentration $\Delta n = n_B - n_H$ doit être effectuée à l'état stationnaire, c'est-à-dire au bout d'un temps suffisamment long par rapport à θ ($t \geq 5\theta$), de manière à déterminer S_T à l'aide de (18) :

$$S_T = \frac{1}{\Delta T} \cdot \frac{\Delta n}{n \cdot (1-n)}$$

ou (19) :

$$S_T = - \frac{1}{\Delta T} \cdot \frac{\Delta n}{n}$$

dans le cas des solutions peu concentrées.

Ainsi, SORET, qui effectua les premières mesures du coefficient S_T par cette méthode dans un récipient de 30 cm de haut, avec une durée de 55 jours, n'avait sûrement

pas attendu l'état stationnaire, puisque celui-ci ne pouvait être atteint qu'après 400 jours. C'est pourquoi par la suite, et dès 1914, avec WEREIDE, les expérimentateurs ont employé des cellules de longueur plus faible (de l'ordre du cm).

Un autre avantage des cellules de faible hauteur est de réduire considérablement l'importance relative des perturbations thermiques au contact des parois latérales du récipient et de limiter ainsi l'apparition de mouvements de convection thermique parasites.

Les différentes méthodes de mesure des concentrations, employées par les différents auteurs sont indiquées dans l'annexe I-2.

b) Cellule d'effet Soret en milieu libre et gradient thermique vertical descendant

Cette méthode, mise au point récemment par CALDWELL (1973,1975) d'après une idée de LEGROS, VAN HOOK et THOMAES (1968) est adaptée à la mesure des coefficients de Soret négatifs, générateurs d'instabilités convectives dans les schémas classiques de cellules décrits ci-dessus.

La cellule, à parois planes horizontales (fig. 1) est disposée, cette fois, avec la plaque chaude en bas et la plaque froide au-dessus. On sait qu'un fluide pur à coefficient d'expansion thermique positif (eau par exemple), placé dans une telle cellule dont on fait croître lentement la différence de température entre les plaques, aura son équilibre hydrostatique rompu (apparition de mouvements de convection par gradient de densité) lorsque le nombre de Rayleigh (*) atteindra sa valeur critique R_{ac} (CHANDRASEKHAR, 1961). C'est pourquoi un mélange binaire à coefficient de Soret négatif (composé le plus dense, ou soluté, migrant vers le côté chaud au bas de la cellule) aura un effet stabilisant. Dans ce cas la mesure du gradient de température nécessaire pour déstabiliser la solution permettra de déterminer le coefficient de Soret à partir de la mesure expérimentale du nouveau nombre de Rayleigh critique de la solution.

Cette méthode, séduisante, est utilisable dans le cas de solutions relativement concentrées mais elle est très délicate à mettre en oeuvre et suppose une bonne connaissance des paramètres thermodynamiques figurant dans les expressions utilisées. L'auteur pense obtenir une précision de 0,4%.

(*) Nombre de Rayleigh :

$$R_a = \frac{g \cdot \beta \cdot \Delta T \cdot d^3}{\nu \cdot \chi}$$

g : accélération de la pesanteur

β : coefficient d'expansion thermique du fluide

ΔT : différence de température appliquée à la couche fluide horizontale

χ : coefficient de diffusivité thermique

d : épaisseur de la couche

ν : viscosité cinématique ($= \eta / \rho$)

$$R_{ac} \text{ (eau pure) } = 1708$$

c) Cellule à écoulement laminaire

L'idée de base de cette méthode, imaginée par THOMAES (1956) est de faire écouler la solution, en régime laminaire, entre deux plaques horizontales très rapprochées ($\neq 0,1$ mm) à températures différentes. Le film liquide qui s'écoule subit ainsi un gradient thermique perpendiculaire qui crée, par thermodiffusion, un gradient de concentration. A la sortie de la cellule le filet liquide est divisé en deux parties par une lame en biseau horizontale (fig. 2). BUTLER et TURNER (1966) ont amélioré le dispositif et LEGROS, RASSE et THOMAES (1972) ont montré l'influence de la vitesse d'écoulement de la solution sur les valeurs mesurées des coefficients de Soret. Par la suite, KLAPISZ et WEILL (1974) ont développé la méthode et son analyse phénoménologique (KLAPISZ, WEILL et CHANU, 1973), et l'ont appliquée à la mesure de coefficients de Soret négatifs (cas de LiCl). La dispersion des résultats obtenus est assez grande.

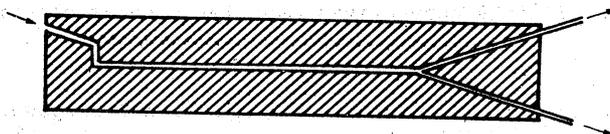


Fig. 2. - Cellule à écoulement laminaire (schéma).

d) Cellule à milieu poreux

Dans la méthode de la cellule en milieu libre, selon la figure 1, le problème crucial garantissant une bonne mesure du coefficient de Soret est l'absence de mouvements de convection perturbateurs dans la cellule.

Ainsi, ESTEBE et SCHOTT (1971) ont-ils proposé de réduire ces courants de convection en introduisant un milieu finement poreux et chimiquement inerte à l'intérieur de la cellule (fig. 3). Dans le montage proposé, la détermination des variations de concentration est effectuée par mesure de la conductivité entre paires d'électrodes E_1 et E_2 .

Deux méthodes sont possibles pour déterminer le coefficient de Soret S_T :

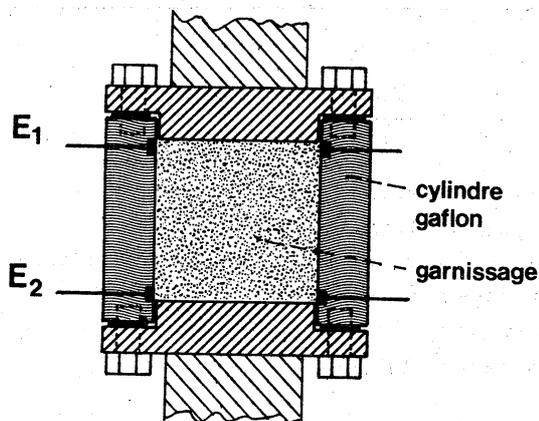


Fig. 3. - Cellule de thermodiffusion à garnissage poreux.

Il existe deux méthodes pour calculer le coefficient de Soret S_T :

α - A l'état stationnaire, par application de la relation (19), $S_T = \frac{1}{\Delta T} \frac{\Delta n}{n_0}$, en et en attendant un temps supérieur ou égal à 5θ , avec $\theta = \frac{a^2 \cdot \tau^2}{\pi^2 \cdot D}$ où τ est le coefficient de tortuosité.

β - A l'état transitoire, par mesure de la pente à l'origine de la courbe $\Delta n/n_0 = f(t)$ donnant la variation relative de concentration entre le haut et le bas de la cellule en fonction du temps.

Les auteurs partent de la relation simplifiée :

$$\frac{\Delta n}{n_0} = S_T \cdot \Delta T \cdot (1 - \exp(-\frac{t}{\theta})) \quad (38)$$

et quand $t \rightarrow 0$, cette expression se réduit à :

$$\frac{\Delta n}{n_0} \rightarrow \frac{S_T \cdot \Delta T \cdot t}{\theta} \quad (39)$$

Ainsi,

$$\frac{\Delta n}{n_0} = f(t) = P \cdot t, \quad \text{avec : } P = \frac{S_T \cdot \Delta T}{\theta}$$

et S_T peut être déterminé d'après cette relation (43) à condition de connaître θ , c'est-à-dire D essentiellement.

Remarque

Cette méthode de calcul de S_T à l'état transitoire n'est pas très satisfaisante puisque la relation (38), selon les hypothèses mêmes de DE GROOT, n'est valable que pour des temps t suffisamment longs (de l'ordre de θ) et ne peut, en toute rigueur, être extrapolée pour $t = 0$.

- Valeurs mesurées des coefficients de Soret dans nos cellules à garnissage.

Nous avons effectué une série de mesures de coefficients de Soret, à l'état stationnaire, au moyen d'une cellule à garnissage adaptée pour le prélèvement direct (à l'aide d'aiguilles hypodermiques) de petits volumes de solution (1/20 ml) à travers un dispositif presse-étoupe en Gaflon disposé à chaque extrémité.

Cette cellule (fig. 3-bis) est constituée d'un corps cylindrique en acier inoxydable doublé intérieurement par une chemise de Gaflon épaisse. Le gradient thermique vertical est créé par les deux plaques de fermeture, en acier inoxydable, maintenues aux températures choisies T_c et T_f au moyen de résistances électriques incorporées. La différence de température ΔT est mesurée par introduction de thermocouples "Thermocoax" en inconel, de 0,3 mm de diamètre, dans les aiguilles de prélèvement.

La concentration de la goutte de solution prélevée est déterminée par mesure de l'indice de réfraction, après étalonnage (raie jaune du sodium, réfractomètre de précision OPL).

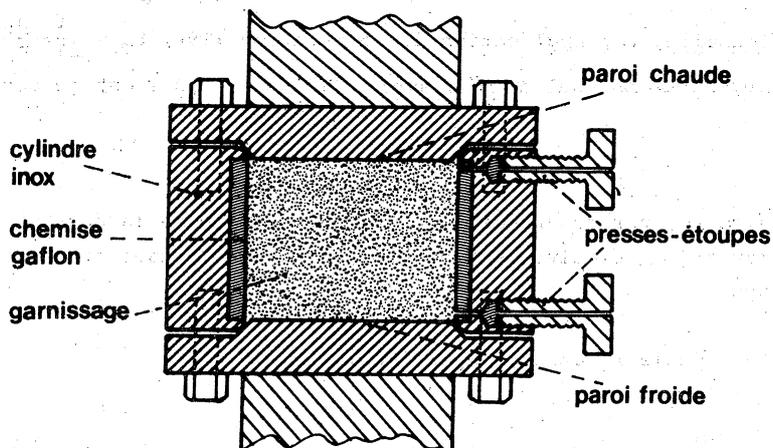


Fig. 3-bis. - Cellule de thermodiffusion à garnissage poreux, en acier inoxydable, chemisée de gaflon, avec fermeture étanche en surpression.

L'étanchéité de nos cellules a permis d'effectuer des mesures dans un domaine de température où la tension de vapeur de la solution s'approche sensiblement de 1 bar.

L'ordre de grandeur du coefficient de diffusion des sels étudiés nous avait permis d'estimer le temps caractéristique à environ 5 jours. Ainsi tous les prélèvements de solution ont-ils été effectués après une durée minimale de 20 jours ($>3\theta$).

Les résultats des mesures sont consignés dans le tableau I.

Sel	Concentration mole/l	\bar{T} °C	ΔT °C	c mole/l	S_T °C ⁻¹
BaCl ₂	0,05	85	39	0,0162	8,4.10 ⁻³
"	"	75	29	0,0165	7,2. "
"	"	66	32	0,0082	5,1. "
"	"	"	28	0,0074	5,3. "
LiI	0,1	60	31	0,012	3,1. "
"	"	95	38	0,023	6,0. "
UO ₂ (NO ₃) ₃	0,017	74	21,5	0,0051	13,9. "

Tableau I. - Coefficients de Soret mesurés, à l'état stationnaire, dans des cellules à garnissage (Al₂O₃ 0,315 < g < 0,400 mm).

e) Cellule à diaphragme

Dans le but de préserver le gradient de concentration apparu par thermodiffusion dans la cellule d'effet Soret, RIEHL (1943) a décrit un nouveau type de cellule (fig. 4) dans lequel deux compartiments C_1 et C_2 , maintenus respectivement aux températures T_1 et T_2 sont séparés par une membrane perméable M . Les agitateurs A_1 et A_2 maintiennent la concentration et la température homogènes dans chaque réservoir. Ainsi, le liquide contenu dans les pores de la membrane est soumis à un gradient thermique et il se produit par thermodiffusion un flux de matière d'un compartiment vers l'autre, jusqu'à ce que les concentrations de part et d'autre de la membrane aient atteint l'état stationnaire Soret.

ALEXANDER (1950), après avoir perfectionné le montage a mesuré le coefficient de Soret de diverses solutions aqueuses et montré que la dimension des pores de la membrane (jusqu'à 0,03 mm) influe sur le résultat des mesures. Ceci provient du fait que la chaleur de transport de la solution est modifiée quand le rayon des pores atteint l'échelle de dimension moléculaire. Cette méthode, appliquée aussi par GARCIA-MORIN, SAYLOR et GROSS (1951), puis BERKAU et FISCHER (1964) a subi une variante, due à HERSHEY et PRADOS (1963), qui proposent une cellule à deux diaphragmes en cellophane délimitant entre eux une couche liquide dans laquelle se produit la thermodiffusion.

Pour éviter l'influence de la membrane sur la séparation, SAXTON, DOUGHERTY et DRICKAMER (1954) ont utilisé un diaphragme constitué par une pastille de verre fritté (dimension des pores 0,5- 1,0 mm). Ils ont montré qu'il existe une vitesse limite d'agitation au-delà de laquelle les courants de convection forcée commencent à pénétrer en profondeur dans la pastille frittée et y détruisent le gradient de concentration. La différence de concentration entre les deux réservoirs n'est pas affectée par la disposition relative du compartiment chaud ou froid au-dessus ou en-dessous du diaphragme.

CUKROWSKI (1969) confirme ces appréciations au cours de la mesure du coefficient de Soret et du coefficient d'autodiffusion thermique de NaCl avec une cellule du même type.

La méthode de la cellule à diaphragme présente un avantage fondamental sur toutes les autres techniques de mesure des coefficients de Soret, car elle permet de prélever dans chaque compartiment un volume de liquide suffisant pour effectuer des dosages chimiques individuels d'éléments. Ceci est essentiel pour l'étude de la thermodiffusion dans les mélanges d'électrolytes (solutions ternaires ou plus) et la détermination du coefficient de Soret d'un sel en présence d'un ou plusieurs autres.

Cependant, pour avoir essayé de construire et de mettre en oeuvre une telle cellule à diaphragme, nous pouvons dire qu'avec cette méthode il est toujours difficile d'obtenir des mesures de coefficients de Soret suffisamment précises et reproductibles.

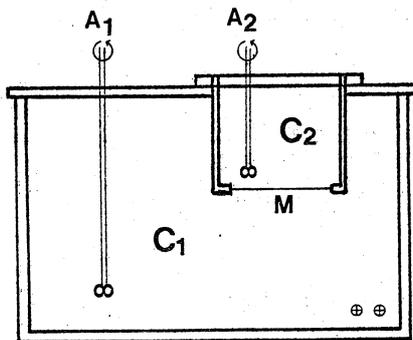


Fig. 4. - Schéma de cellule à diaphragme.

2. Valeurs mesurées des coefficients de Soret.

Les différentes méthodes de mesure des coefficients de Soret, résumées ci-dessus, ont permis à divers auteurs, cités en référence, et à nous-même de fournir les coefficients de Soret de nombreux électrolytes en solution aqueuse (tableau annexe I-3) sous diverses conditions de concentration initiale et à des températures moyennes comprises entre 10°C et 60°C. Il existe aussi un ensemble de mesures de coefficients de Soret, pour un grand nombre d'électrolytes, publiées par TANNER (1927), qui ont été obtenues par mesure directe de la variation de l'indice de réfraction dans une cellule de thermodiffusion en milieu liquide libre, sous gradient thermique vertical ascendant.

Le choix des électrolytes, de leur concentration, et de la température moyenne d'expérimentation, ont été effectués la plupart du temps en fonction des commodités de la méthode utilisée par les différents auteurs ; c'est pourquoi il n'apparaît pas de recherche globale systématique des tendances d'évolution des coefficients de Soret en fonction de la température et de la concentration, d'une part, ou de la nature des ions en présence et de leur état de solvatation, d'autre part.

Il faut ajouter, d'après l'observation des mesures rassemblées dans le tableau annexe I-3, qu'il existe une assez grande dispersion entre les valeurs fournies pour des solutions identiques ; ceci nous oblige à considérer que les erreurs systématiques inhérentes à chaque méthode ont été le plus souvent ignorées ou sous-estimées.

Cependant, il est possible, d'après tous ces résultats, d'estimer les ordres de grandeur des coefficients de Soret pour une famille chimique d'éléments, ainsi que de connaître leur tendance d'évolution en fonction de la température et de la concentration. Ainsi peut-on observer, d'abord, que presque tous les électrolytes présentent un coefficient de Soret positif (migration de soluté vers le côté froid) dans la plage de températures voisines de (ou supérieures à) 10°C. D'autre part, les valeurs des coefficients de Soret augmentent presque toujours avec la température moyenne sans qu'il soit possible de préciser la loi de variation, spécifique à chaque espèce. De plus, les valeurs des coefficients, maximales pour les faibles concentrations, diminuent en général quand la proportion de soluté augmente dans la solution.

Ces connaissances pratiques sur les coefficients de Soret permettront, en première approximation, de prévoir l'ampleur des variations de concentration d'éléments résultant de la mise en oeuvre (contrôlée ou naturelle) des phénomènes de thermodiffusion. Toutefois il sera souvent nécessaire, dans de nombreux cas particuliers, d'effectuer des déterminations expérimentales au moyen d'une des méthodes décrites ci-dessus.

o o o o o
o o o o o

CHAPITRE II

COUPLAGE THERMODIFFUSION-CONVECTION DANS LES MILIEUX FLUIDES

L'EFFET THERMOGRAVITATIONNEL

En 1938, CLUSIUS et DICKEL ont observé que dans un mélange gazeux disposé dans un récipient à parois verticales parallèles, maintenues à températures différentes de manière à obtenir un gradient thermique horizontal au sein du fluide et un mouvement thermoconvectif laminaire au voisinage des parois, il se produit un recyclage permanent à contre-courant des molécules séparées par thermodiffusion entre les couches fluides ascendantes chaudes et les couches fluides descendantes froides. Ce recyclage amplifie considérablement la séparation élémentaire, produite par thermodiffusion, et aboutit à l'enrichissement d'un des constituants du mélange au bas de la colonne et à son appauvrissement dans le haut. Ce couplage thermodiffusion-convection est appelé effet thermogravitationnel.

HIBY et WIRTZ (1940) ont repris la méthodologie et l'ont appliquée, les premiers, aux mélanges liquides et aux solutions.

Habituellement les électrolytes soumis à l'effet thermogravitationnel vont se concentrer dans le bas des colonnes et se diluer dans le haut. Seules les solutions d'électrolytes à coefficient de Soret négatif pourront, au contraire, se concentrer dans le haut des colonnes (DE GROOT, 1945 ; SCHOTT, 1973).

Les variations de la concentration aux deux extrémités d'une cellule d'effet thermogravitationnel se poursuivent au cours du temps jusqu'à l'obtention d'un état stationnaire pour lequel le rapport q des concentrations n_B et n_H mesurées, respectivement, dans le bas et dans le haut de la cellule ne varie plus. La valeur de ce rapport $q = n_B/n_H$ dépend des facteurs expérimentaux (caractéristiques physiques du fluide, caractéristiques géométriques du récipient, différence de température appliquée).

SULLIVAN et al. (1957), puis LORENZ et EMERY (1959) ont montré que l'effet thermogravitationnel peut aussi être facilement produit dans des colonnes à garnissage poreux perméable.

Au plan géochimique, alors que, dès la connaissance de l'effet Soret, à la fin du XIXe siècle, les géologues avaient manifesté un vif intérêt pour ce phénomène, susceptible de fournir de nouvelles explications aux migrations et séparations naturelles des éléments (cf. les auteurs cités dans notre introduction générale), aucun d'eux ne s'est

plus intéressé, par la suite, aux possibilités de concentrations géochimiques offertes par l'effet thermogravitationnel. Ce processus serait, sans doute, passé inaperçu, au plan de ses applications et conséquences éventuelles en Sciences de la Terre, sans les études de ESTEBE (1970) et SCHOTT (1973) qui ont étendu aux milieux poreux naturels de la lithosphère la phénoménologie connue de l'effet thermogravitationnel en milieu poreux déjà développée par LORENZ et EMERY (1959).

Dans ce deuxième chapitre nous indiquons les relations analytiques nécessaires à la prévision de l'amplitude et de la cinétique des variations de concentration pouvant résulter des conditions expérimentales ou naturelles. Ces relations, établies par les auteurs cités, sont maintenant bien connues et, dans un souci d'allègement de l'exposé, nous développerons seulement les justifications les plus utiles à leur compréhension et, particulièrement, les diverses hypothèses simplificatrices.

A. DESCRIPTION PHENOMENOLOGIQUE DE L'EFFET THERMOGRAVITATIONNEL A GRADIENT HORIZONTAL EN MILIEU LIBRE

Nous présentons ici les équations de transfert adaptées aux deux configurations de cellules utilisées dans nos expériences :

- la cellule cylindrique (fig. 5) dont les parois chaude et froide sont constituées par deux cylindres coaxiaux C_c et C_f qui délimitent un volume utile cylindrique, d'épaisseur a , de circonférence moyenne b et de hauteur L ($a \ll L$), où se développe la thermodiffusion.

- la cellule plane (fig. 6-a) dont les parois chaude P_c et froide P_f sont parallèles, distantes de a , et de hauteur L ($a \ll L$), limitant un volume utile parallélépipédique. Sous cette configuration de cellule, il est possible de disposer aux extrémités deux réservoirs, de volume V , dans lesquels les concentrations seront uniformes du fait de la diffusion et des courants de convection homogénéisateurs (fig. 6-b).

Remarque

A condition de considérer des cylindres coaxiaux de rayons tels que a soit petit devant b (fig. 5), on prend d'ordinaire $a/b \leq 1/10$, la même théorie phénoménologique, décrite ci-dessous, s'applique aux deux configurations, cylindrique et plane.

Pour chaque type de cellule, on distingue deux modes (ou régimes) de fonctionnement :

- le régime discontinu, qui consiste à remplir le volume utile par un mélange, de titre initial n_0 , puis à laisser agir le gradient thermique jusqu'à l'obtention d'un état stationnaire pour lequel le gradient de concentration vertical dans la cellule ne varie plus. On arrête alors l'expérience et on prélève aux deux extrémités de la colonne les fractions séparées.

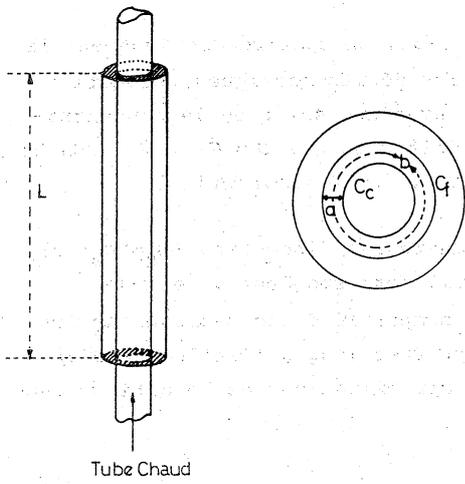


Fig. 5. - Principe de colonne de thermodiffusion.

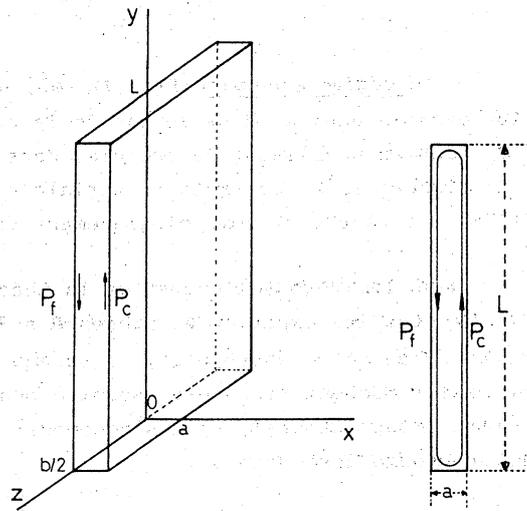


Fig. 6-a. - Principe de cellule plane de thermodiffusion.

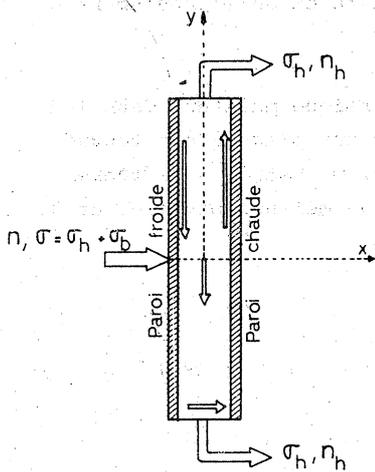


Fig. 7. - Principe de cellule de thermodiffusion en régime continu.

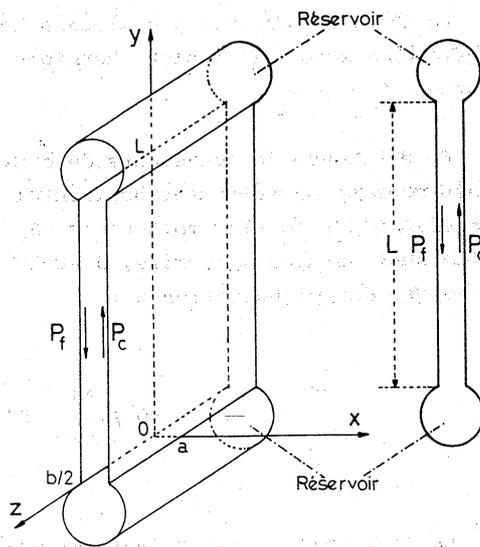


Fig. 6-b. - Principe de cellule plane à réservoirs.

- le régime continu (fig. 7), où, après remplissage, on soutire continuellement la solution dans le haut et dans le bas de la colonne avec les débits massiques respectifs σ_H et σ_B tout en nourrissant la cellule, dans son milieu, avec une solution de concentration identique à la concentration initiale n_0 , sous un débit massique $\sigma = \sigma_H + \sigma_B$. YEH et CHU (1975) ont décrit phénoménologiquement ce fonctionnement en régime continu.

Nous limiterons l'exposé de la théorie au cas du régime discontinu ($\sigma_H = \sigma_B = 0$). En effet, toutes les expériences présentées dans ce travail correspondent à ce mode de fonctionnement et d'autre part, le schéma géochimique simplifié d'une saumure captive dans un massif rocheux fissuré et soumise pendant un temps très long à l'influence d'un gradient thermique naturel, peut s'accomoder en première approximation des conditions aux limites du régime discontinu.

1. Les équations différentielles de transport

L'analyse du processus thermogravitationnel est effectuée avec un dispositif conforme au schéma de la fig. 6 (où l'axe Ox est perpendiculaire aux plaques) avec Oy vertical et Oz horizontal.

Le plan zOy coïncide avec la surface de l'une des plaques, l'origine des axes étant située dans le bas. Le plan défini par l'autre plaque se trouve à la distance $x = a$; la hauteur des plaques est appelée L, et la largeur b.

Le flux moléculaire global dans la cellule d'effet thermogravitationnel résulte de l'interférence de la diffusion thermique, de la diffusion ordinaire et de l'écoulement de convection.

En l'absence de mouvements de convection, le gradient thermique maintenu dans la cellule est supposé parfaitement horizontal et donc perpendiculaire aux plaques sur toute leur hauteur. Ainsi, le flux moléculaire J_x suivant l'axe horizontal Ox est du à la thermodiffusion seule et peut s'écrire, d'après la relation (11), pour un mélange binaire, et pour le composé de concentration n :

$$J_x = -D \cdot \rho \cdot \frac{\partial n}{\partial x} - D' \cdot \rho \cdot n \cdot (1-n) \cdot \frac{dT}{dx} \quad (40)$$

Le flux moléculaire J_y suivant l'axe vertical Oy s'obtient en additionnant l'effet du transport par écoulement laminaire de convection et l'effet de la diffusion ordinaire induite suivant Oy quand une différence de concentration apparaît entre le haut et le bas de

la colonne, soit :

$$J_y = - D \cdot \rho \cdot \frac{\partial n}{\partial y} + \rho \cdot v(x) \cdot n \quad (41)$$

avec :

- n concentration relative du soluté
- D coefficient de diffusion isotherme du soluté
- ρ masse volumique du mélange
- v(x) Vitesse de la couche fluide à l'abscisse x

Enfin, la composante de la vitesse de convection suivant \vec{Oz} est nulle, sous réserve que oxy soit parfaitement vertical :

$$J_z = 0 \quad (42)$$

2. Equation différentielle globale du transport

La masse, m_t , du composé de concentration relative $n(x,y)$, transportée par unité de temps dans la direction verticale \vec{Oy} , s'écrit par définition :

$$m_t = b \cdot \int_0^a J_y \cdot dx \quad (43)$$

et l'on obtient, à partir de la relation (41) donnant le flux de matière J_y dans cette direction :

$$m_t = b \cdot \int_0^a \left(-D \cdot \rho \cdot \frac{\partial n}{\partial y} + \rho \cdot v(x) \cdot n \right) \cdot dx \quad (44)$$

avec les conditions aux limites indiquant que le flux est nul aux parois :

$$\lim_{x \rightarrow 0} J_x = 0 \quad (45)$$

$$\lim_{x \rightarrow a} J_x = 0 \quad (46)$$

et la condition initiale :

$$\lim_{t \rightarrow 0} n(x,y,t) = \text{constante} = n_0 \quad (47)$$

A partir de l'équation de continuité de la matière :

$$\frac{\partial(\rho \cdot n)}{\partial t} = - \frac{\partial J}{\partial x} \quad (48)$$

et de l'équation du mouvement du fluide (développées en annexe I-4, avec les différentes hypothèses simplificatrices) on aboutit, sous les conditions établies par ONSAGER (1939) et WATSON (1939), à l'expression suivante du transport global dans la direction verticale :

$$m_t = - H \cdot n \cdot (1-n) - K_t \cdot \frac{\partial n}{\partial y} \quad (49)$$

avec :

$$K_t = K + K_d \quad (50)$$

où H, K, K_d, K_t sont des "paramètres de transport" que nous définissons dans le paragraphe suivant.

3. Expression des paramètres de transport en milieu libre

Les paramètres de transport H et K_t ont été déterminés par FURRY, JONES et ONSAGER (1939) à partir de la connaissance de la vitesse de convection v(x) du fluide dans la colonne de thermodiffusion (l'expression de v(x) est indiquée en annexe I-4) :

$$H = \frac{1}{6!} \cdot \frac{\beta \cdot g \cdot \rho^2 \cdot D \cdot \Delta T^2 \cdot b \cdot a^3}{\eta \cdot D} \quad (51)$$

$$K_t = K + K_d \quad (52)$$

$$K = \frac{1}{9!} \cdot \frac{\beta^2 \cdot g^2 \cdot \rho^3 \cdot \Delta T^2 \cdot b \cdot a^7}{\eta^2 \cdot D} \quad (53)$$

$$K_d = a \cdot b \cdot D \cdot \rho \quad (54)$$

avec :

ρ = masse volumique

$\beta = -(1/\rho) \cdot (\partial \rho / \partial T)$

g = accélération de la pesanteur

η = coefficient de viscosité dynamique

D' = coefficient de thermodiffusion

D = coefficient de diffusion isotherme

ΔT = différence de température entre les parois chaude et froide

b = largeur des plaques (ou circonférence moyenne de la colonne)

a = distance entre les parois

4. Intégration de l'équation de transport

L'intégration de l'équation de transport (49) conduit à la détermination de la concentration dans la colonne en fonction de la coordonnée y et du temps t . En pratique on distinguera deux cas :

- l'état stationnaire, obtenu après un temps suffisamment long pour que la concentration ne varie plus en chaque point de la cellule.
- l'état transitoire, qui décrit en chaque point de côte y dans la cellule la dépendance de la concentration en fonction du temps.

a) Etat stationnaire

Par définition, l'état stationnaire est obtenu quand la concentration devient constante, dans le temps, en chaque point de la colonne. On peut dire, alors, que la masse transportée par "thermodiffusion + convection" vers le bas est égale à la masse transportée dans le même temps vers le haut par "diffusion + convection", ainsi :

$$m_t = 0 \quad (55)$$

et, d'après (49) :

$$0 = - H.n.(1-n) - K_t \cdot \frac{\partial n}{\partial y} \quad (55\text{-bis})$$

ou encore :

$$\frac{1}{n \cdot (1-n)} \cdot \frac{\partial n}{\partial y} = - \frac{H}{K_t} \quad (56)$$

Par intégration de cette expression entre 0 et y, on obtient :

$$\text{Log} \left(\frac{n_y}{(1-n_y)} \cdot \frac{(1-n_B)}{n_B} \right) = - \frac{H \cdot y}{K_t} \quad (57)$$

avec : n_y concentration relative à la côte y

n_B concentration relative au bas de la colonne ($y = 0$)

Pour apprécier l'amplitude de la séparation produite par une colonne on fait apparaître le facteur de concentration q, rapport des concentrations aux extrémités inférieure et supérieure :

$$q = \frac{n_B / (1-n_B)}{n_H / (1-n_H)} = \frac{n_B (1-n_H)}{n_H (1-n_B)} \quad (58)$$

où : n_H est la concentration en haut de la colonne ($y = L$)

L'expression (57) s'écrit alors :

$$\text{Log } q = \frac{H \cdot L}{K_t} \quad (59)$$

ou encore :

$$q = \exp \left(\frac{H \cdot L}{K_t} \right) \quad (59\text{-bis})$$

Remarques

R1 - Dans le cas de solutions peu concentrées, où $n \ll 1$, l'expression du facteur de concentration se simplifie :

$$q = \frac{n_B}{n_H} \quad (60)$$

R2 - L'expression (59), solution de l'équation (49) à l'état stationnaire, est valable aussi bien dans le cas de colonnes sans réservoirs aux extrémités que dans le cas de colonnes avec réservoirs. Dans ce dernier cas les concentrations n_B et n_H seront mesurées dans les réservoirs inférieur et supérieur, supposés homogènes.

b) Etat transitoire

L'évolution au cours du temps de la concentration n dans la colonne de thermodiffusion dépend des conditions aux limites aux deux extrémités.

α - Cas de la colonne sans réservoir

Dans ce cas, les premières solutions des équations différentielles ont été données par DEBYE (1939), puis BARDEEN (1940) pour les solutions électrolytiques diluées. Le cas plus général où $(1-n)$ n'est pas très petit devant 1 a été résolu par POWERS (1957) dans l'hypothèse où $n \cdot (1-n)$ est constant avec la coordonnée y et le temps.

C'est MAJUMDAR (1951) qui a présenté la solution exacte, valable pour toutes les concentrations, que nous utiliserons ici. La relation qu'il a obtenue englobe le rapport de deux séries mais peut se réduire au premier terme, avec une erreur inférieure à 1%, après un temps $t = 0,3 \cdot \theta$ (où θ est le temps de relaxation, ou temps caractéristique) :

$$n = \frac{1}{2} + \frac{1}{2} \cdot \frac{k_1 \cdot e^u - 1}{k_1 \cdot e^u + 1} + k_2 \cdot \cos \frac{\pi y}{L} \cdot e^{-t/\theta} \quad (61\text{-bis})$$

avec :

$$u = \frac{H \cdot y}{K_t} ; \quad U = \frac{H \cdot L}{K_t} ; \quad \theta = \frac{a \cdot b \cdot \rho \cdot L}{H \cdot U \cdot (1/4 + \pi^2/U^2)}$$

$$k_1 = (e^{n_0 \cdot U} - 1) / (e^U - e^{n_0 \cdot U})$$

$$k_2 = \frac{1}{2} - n_0 \quad (n_0 \text{ est la concentration relative initiale})$$

$$k_2 = \frac{2 \cdot n_0 \cdot (1 - n_0) \cdot \pi^2 \cdot (e^U - 1) \cdot (1 + e^{-b_0 \cdot U})}{U^3 \cdot (b_0^2 + \frac{\pi^2}{U^2}) \cdot (\frac{1}{4} + \frac{\pi^2}{U^2}) \cdot ((e^{n_0 \cdot U} - 1) \cdot e^{u/2} + (e^U - e^{n_0 \cdot U}) \cdot e^{-u/2})}$$

D'après l'expression (61-bis) la différence de concentration Δ , au temps t , entre le bas et le haut ($y=0$ et $y=L$) de la colonne peut s'écrire, en faisant apparaître la différence de concentration $\Delta_{\infty} = n_B - n_H$ entre le bas et le haut à l'état stationnaire :

$$\Delta = \Delta_{\infty} (1 - k_3 \cdot e^{-t/\theta}) \quad (61)$$

avec :

$$\Delta_{\infty} = \frac{(e^{n_0 \cdot U} - 1) \cdot (e^U - e^{n_0 \cdot U})}{e^{n_0 \cdot U} \cdot (e^U - 1)}$$

$$k_3 = \frac{2 \cdot n_0 \cdot (1 - n_0) \cdot \pi^2 \cdot (1 + e^{-b_0 \cdot U}) \cdot (e^U - 1) \cdot (e^{n_0 \cdot U} + e^{U/2})}{U^3 \cdot (b_0^2 + \pi^2/U^2) \cdot (1/4 + \pi^2/U^2) \cdot (e^{n_0 \cdot U} - 1) \cdot (e^U - e^{n_0 \cdot U})}$$

Remarque.

Dans le cas particulier où U est petit, l'expression du temps caractéristique devient :

$$\theta = \frac{a \cdot b \cdot \rho \cdot L^2}{\pi^2 \cdot K_t} \quad (62)$$

et la constante k_3 précédente :

$$k_3 = \frac{8}{\pi^2} \quad (63)$$

β - Colonne avec réservoir

Peu de travaux ont été consacrés à l'adaptation des équations aux conditions aux limites des colonnes avec réservoirs. Nous rappelons, dans l'annexe I-5, la résolution de l'équation de transport proposée par DE GROOT (1945), dans une première approximation, pour une cellule munie, aux deux extrémités, de réservoirs de volume identique V . L'hypothèse de travail de DE GROOT suppose que le volume V est grand devant le volume actif compris entre les plaques chaude et froide (fig. 8) et que la concentration relative n du composé dissous est faible devant 1.

Au bout d'un temps t grand par rapport au temps de relaxation θ , le rapport des deux concentrations n_i et n_s dans les réservoirs inférieur et supérieur s'écrit (annexe I-5) :

$$\frac{n_i}{n_s} = \exp\left(\frac{H \cdot L}{K}\right) \quad (64)$$

Cette relation est identique à (59-bis) établie sous l'hypothèse de l'état stationnaire dans le cas des colonnes sans réservoir.

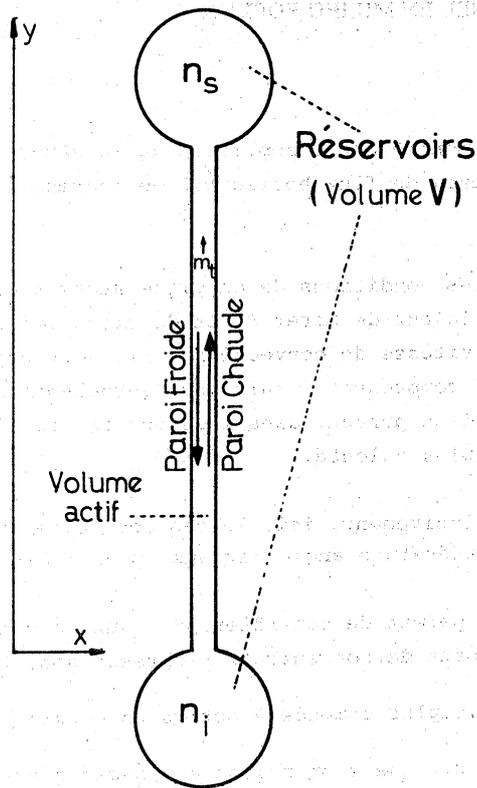


Fig. 8. - Schéma de la cellule plane d'effet thermogravitational avec réservoirs.

5. Conclusion

L'analyse théorique précédente des colonnes de diffusion thermique en milieu libre, décrit assez bien le fonctionnement de ces colonnes. Toutes les études expérimentales ont montré que, pour les fluides de viscosité peu élevée, et notamment dans le cas de solutions aqueuses électrolytiques ($\eta \sim 1$ centipoise) l'écartement optimal entre les plaques chaude et froide est de l'ordre de 1 à quelques dixièmes de mm. De plus, il est nécessaire, pour le bon fonctionnement des colonnes, de maintenir constante cette distance a sur toute la hauteur, afin d'éliminer des courants de convection parasites qui perturberaient l'établissement de l'effet thermogravitational et réduirait ainsi le degré de séparation.

Cette exigence dans la construction des colonnes à milieu libre les rend difficiles à construire et délicates à utiliser pour la plupart des mélanges liquides ou des solutions électrolytiques.

B. EFFET THERMOGRAVITATIONNEL EN MILIEU POREUX

L'étude précédente a montré que l'amplitude de la séparation à l'état stationnaire dépend des valeurs relatives du flux horizontal de thermodiffusion et de la vitesse de convection $v(x)$.

On ne peut agir sur les conditions de couplage dans la colonne de thermodiffusion, pour un mélange fluide de coefficient de Soret S_T et de viscosité η fixés à la température moyenne \bar{T} , qu'en jouant sur la vitesse de convection $v(x)$. Pour cela, de nombreux chercheurs ont proposé divers dispositifs, comprenant : chicanes, enroulements en spirale, barrières verticales ou horizontales, milieux poreux, dans l'espace de travail entre les plaques chaude et froide, pour modifier $v(x)$ à volonté.

Nous présenterons exclusivement, ici, le cas des colonnes à garnissage poreux perméable (packed-columns en littérature anglo-saxonne) pour trois raisons :

- le garnissage poreux permet de contrôler au mieux la vitesse de convection et, de ce fait, les rapports de concentration obtenus sont tout à fait remarquables ;
- c'est le dispositif le plus commode à mettre en oeuvre expérimentalement ;
- c'est le seul dispositif que l'on puisse envisager d'extrapoler au milieu naturel (roches poreuses imprégnées de solutions aqueuses soumises à un gradient thermique).

La première idée de colonne à garnissage poreux a été donnée par DEBYE (1951) et les premières observations des effets des paramètres opérationnels ont été effectuées par SULLIVAN, RUPPEL et WILLINGHAM (1957). La théorie phénoménologique du transport dans les colonnes à garnissage poreux fut établie ensuite par LORENZ et EMERY (1959).

La relative facilité de mise en oeuvre de l'effet thermogravitationnel en milieu poreux a déjà permis son extrapolation au milieu naturel par ESTEBE (1970) et SCHOTT (1973) qui surtout ont pu montrer que le couplage thermodiffusion-convection se produit encore lorsque le gradient thermique n'est plus strictement horizontal, mais vertical descendant ou encore oblique.

1. Colonnes à gradient thermique horizontal

Les colonnes à garnissage poreux et à gradient thermique horizontal peuvent avoir les mêmes configurations que les colonnes à milieu libre : cylindriques ou à parois planes, avec ou sans réservoirs.

Sous les mêmes hypothèses simplificatrices que dans le paragraphe précédent EMERY et LORENZ (1963) ont montré que toutes les équations de transport (49 à 63), établies en milieu libre, sont applicables à condition d'y introduire des coefficients de transport H et K adaptés à la présence du milieu poreux.

Les nouvelles valeurs H' et K' des constantes de transport ont été établies par LORENZ et EMERY (1959) à partir de la loi de Darcy (développée dans l'annexe I-6) qui relie l'écoulement laminaire en milieu poreux au gradient hydraulique :

$$v = \frac{k \partial p}{\eta \cdot \partial y} \quad (65)$$

avec :

- v vitesse réelle de l'écoulement
- k perméabilité fictive du milieu poreux ($k=k_1/\epsilon$, avec ϵ porosité du garnissage)
- $\partial p/\partial y$ gradient de pression hydraulique isotherme dans la direction de l'écoulement
- η viscosité dynamique du fluide

L'expression de la vitesse de convection dans les colonnes, qui se déduit de (65) est détaillée en annexe I-7, ainsi que la nouvelle expression de la répartition de la concentration suivant la coordonnée ox.

Les coefficients de transport dans les colonnes à garnissage poreux ont été établies par LORENZ et EMERY (1959):

$$H' = \frac{g \cdot b \cdot a \cdot k \cdot \beta \cdot S_T \cdot \epsilon \cdot \rho^2 \cdot \Delta T^2}{12 \cdot \eta} \cdot H'(W) \quad (66)$$

$$K' = \frac{g^2 \cdot b \cdot \Delta T^2 \cdot a^3 \cdot k^2 \cdot \beta^2 \cdot \rho^3 \cdot \epsilon}{120 \cdot \eta^2 \cdot D} \cdot K'(W) \quad (67)$$

$$K'_t = K' + K'_d \quad (68)$$

$$K'_d = a \cdot b \cdot \rho \cdot D \cdot \epsilon \quad (69)$$

avec :

$$W = \frac{a}{2 \cdot \sqrt{k}}$$

$$H'(W) = \frac{1}{2} - \frac{3}{W^2} \cdot (W \cdot \coth W - 1) = 1 - \frac{3 \cdot \coth W}{W} + \frac{3}{W^2}$$

$$K'(W) = 1 - \frac{15}{4 \cdot W^2} - \frac{15}{W^4} - \frac{5}{W} \cdot \coth W + \frac{15}{4 \cdot W^3} \cdot \coth W + \frac{45}{4 \cdot W^2} \cdot \coth^2 W$$

Dans ces coefficients de transport on devra considérer, en accord avec ESTEBE (1970) et SCHOTT(1973) que k est la perméabilité fictive du milieu poreux ($k=k_1/\epsilon$) et que D est le coefficient de diffusion apparent ($D=D_a=D_{réel}/2$) du soluté dans la solution imprégnant le milieu poreux (SCHOTT, 1969).

Par ailleurs, la nouvelle expression du temps de relaxation (ou temps caractéristique) devient, d'après EMERY et LORENZ (1963) :

$$\theta = \frac{a \cdot b \cdot \rho \cdot L \cdot \epsilon}{H' \cdot U \cdot (1/4 + \pi^2/U^2)} \quad \text{ou, si U est petit :} \quad \theta = \frac{a \cdot b \cdot \rho \cdot L^2 \cdot \epsilon}{\pi^2 \cdot K'_t} \quad (69\text{-bis})$$

Remarques

R1 - Si W tend vers l'infini, ce qui correspond à un milieu poreux presque imperméable, ou bien à un écartement très grand entre les parois verticales, $H'(W)$ et $K'(W)$ sont très proches de 1.

Cette condition est vérifiée, par exemple, si $k \leq 4 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2$ et $a \geq 0,4 \text{ cm}$, pour lesquels : $W = \frac{a}{2\sqrt{k}} \geq 100$.

R2 - Si W tend vers zéro, les valeurs des constantes H' et K' tendent vers les valeurs H et K calculées en milieu libre.

2. Colonnes à gradient thermique vertical descendant

En présence d'un garnissage poreux, ESTEBE (1971) a montré que l'effet thermogravitationnel peut encore se produire sous un gradient thermique vertical descendant selon le schéma de la fig. 9 (paroi chaude placée au-dessous de la paroi froide dans une cellule à paroi latérale adiabatique).

Pour expliquer le phénomène, ESTEBE propose de considérer que l'effet thermogravitationnel se produit à l'échelle du pore, grâce à l'hétérogénéité du milieu poreux qui produit localement un gradient thermique incliné et permettrait ainsi la naissance de mouvements de convection laminaires.

Ainsi, par couplage des courants de convection, et de l'effet Soret né du gradient de température $(\Delta T/L) \cdot h$ entre les parois du pore (L : longueur de la colonne, h : hauteur du pore) la solution pourrait s'enrichir au bas du pore et se diluer dans le haut, le même phénomène se produisant simultanément dans chaque pore avec des différences d'amplitude au gré des conditions géométriques et thermiques locales. Le milieu poreux possédant une porosité

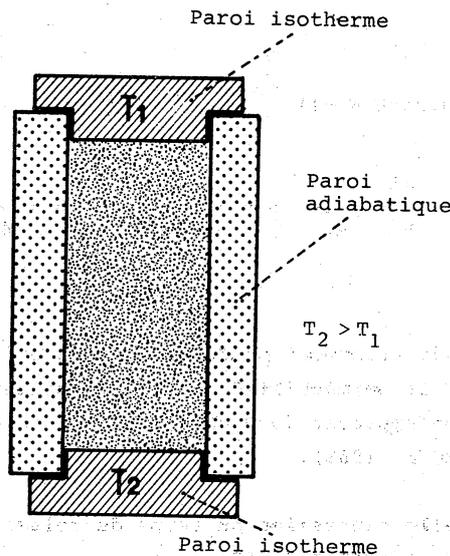


Fig. 9.- Cellule cylindrique d'ETG en milieu poreux sous gradient thermique vertical.

communicante, la solution diffuserait par le haut et par le bas de chaque pore vers les pores voisins (fig.10) ce qui expliquerait que la solution se trouve globalement concentrée au bas de la cellule et diluée dans le haut.

Dans sa thèse, SCHOTT (1973) confirme cette analyse et fournit, par une adaptation de la théorie de LORENZ et EMERY, des coefficients de transfert permettant de déterminer, dans ce cas, le facteur de concentration q à l'état stationnaire.

Nous renvoyons à cette publication le lecteur qui souhaiterait connaître l'expression des coefficients de transfert correspondants.

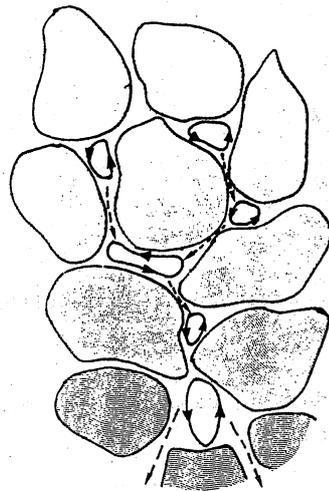


Fig. 10.

Cependant, dans ces colonnes à garnissage, soumises à un gradient thermique vertical, on peut envisager l'existence de mouvements de convection d'ensemble, à l'échelle de la colonne, qui permettraient le contact de couches laminaires à contre-courant, de températures différentes et entre lesquelles se produirait la migration élémentaire thermodiffusionnelle (fig.11). On serait alors ramené à une phénoménologie comparable à celle des colonnes à gradient horizontal avec, comme gradient thermique, celui qui existe entre les couches limites ascendante chaude et descendante froide. Cette explication nous semble, pour le moins, aussi plausible que la précédente.

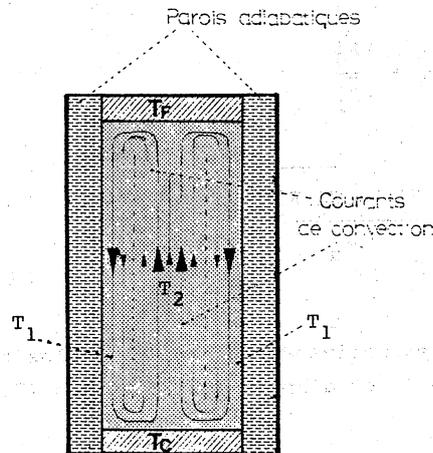


Fig. 11.

3. Variation du coefficient de concentration en fonction de la perméabilité

ESTEBE et SCHOTT (1970) ont montré qu'il existait une valeur de la perméabilité, k_M , correspondant à une valeur maximale du coefficient de concentration, q_M , dans les colonnes de thermodiffusion à garnissage poreux.

En effet, d'après les relations (66), (67) et (68), on peut écrire :

$$\begin{aligned} H' &= H'_1 \cdot k \\ K' &= K'_1 \cdot k^2 \\ \text{et} \quad K'_t &= K'_1 \cdot k^2 + K'_d \end{aligned}$$

où H'_1 , K'_1 sont des constantes englobant les coefficients caractéristiques du fluide et de la colonne.

Si l'on introduit ces expressions dans la relation (59) qui indique le facteur de concentration à l'état stationnaire, on obtient :

$$\text{Log } q = \frac{H'_1 \cdot k \cdot L}{K'_1 \cdot k^2 + K'_d} = f(k) \quad (70)$$

puis par dérivation :

$$\frac{df(k)}{dk} = \frac{-H'_1 \cdot K'_1 \cdot L \cdot k^2 + H'_1 \cdot L \cdot K'_d}{K'^2_1 \cdot k^2 + K'_d} \quad (71)$$

Le coefficient de concentration q_M maximum est obtenu pour la valeur k_M de k qui annule (71), soit :

$$k_M = \frac{\sqrt{K'_d}}{\sqrt{K'_1}} \quad (72)$$

D'où :

$$\text{Log } q_M = \frac{H'_1 \cdot L \cdot \sqrt{K'_d/K'_1}}{2 \cdot K'_d} \quad (73)$$

Sous l'hypothèse (souvent approximativement vérifiée) où les termes $H'(W)$ et $K'(W)$ figurant dans H'_1 et K'_1 sont voisins de 1, et d'après les relations (76) à (79), les expressions précédentes s'écrivent :

$$k_M = \frac{\eta \cdot D \cdot \sqrt{120}}{g \cdot \Delta T \cdot a \cdot \rho \cdot \beta} \quad (72\text{-bis})$$

et :
$$\text{Log } q_M = \frac{S_T \cdot \Delta T \cdot L \cdot \sqrt{120}}{24 \cdot a} \quad (73\text{-bis})$$

Nous avons reporté sur la fig. 12 l'allure de cette variation de q en fonction de la perméabilité k . Par commodité de représentation graphique on y a reporté en abscisse le logarithme de k . Une telle courbe représentative de la fonction $q = g(\log k)$ est symétrique par rapport à l'abscisse k_M de son maximum q_M (cf. deuxième partie).

D'après les relations (72-bis) et (73-bis) on s'aperçoit que la perméabilité optimale k_M ne dépend que des caractéristiques du mélange liquide, de la distance a entre les parois chaude et froide, et de la différence de température entre ces parois.

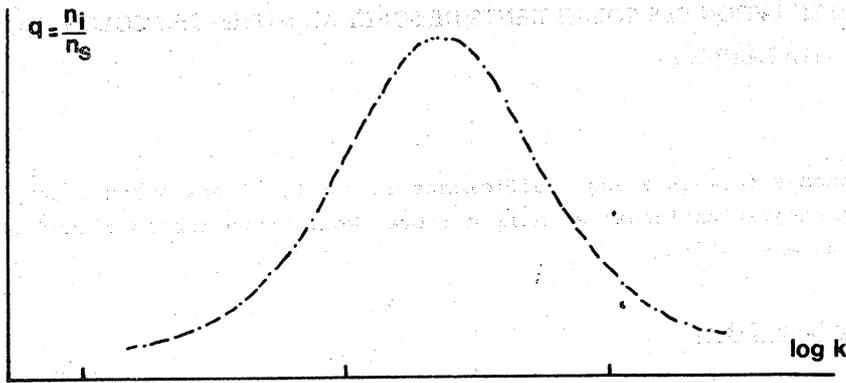


Fig. 12. - Allure de la courbe $q = g(\log k)$

Quant au coefficient de séparation maximale q_M (et donc aussi la différence de concentration maximale $\Delta_{\omega M}$), il n'est fonction que des deux nombres sans dimension $S_T \cdot \Delta T$ et L/a (ce dernier étant le coefficient d'allongement \mathcal{A} de la cellule).

En résumé, pour un mélange binaire liquide donné, et pour une température moyenne fixée dans la colonne, la valeur de la perméabilité optimale sera proportionnelle à l'inverse de la distance entre parois et à l'inverse de la différence de température maintenue entre ces parois :

$$k_M = \frac{C_1}{a \cdot \Delta T}$$

tandis que la valeur du coefficient de concentration maximale et de la différence de concentration maximale seront simplement proportionnels au coefficient d'allongement de la cellule et à la différence de température :

$$q_M = C_2 \cdot \mathcal{A} \cdot \Delta T \quad ; \quad \Delta_{\omega M} = C_3 \cdot \mathcal{A} \cdot \Delta T$$

4. Sélectivité de l'effet thermogravitationnel en milieu poreux

L'existence d'un maximum de concentration en fonction de la perméabilité concourt aux propriétés sélectives de l'effet thermogravitationnel dans les migrations des éléments, puisque, pour un mélange de sels en solution, la valeur de k_M pour chaque espèce dépend de son coefficient de diffusion D (relation 72-bis) et l'ampleur de la séparation est liée à S_T (relation 73-bis).

C'est ainsi qu'il est possible que des cations soient plus fortement concentrés que d'autres et précipitent de la solution en présence des anions correspondants. Nous montrerons des exemples d'un tel mécanisme dans la deuxième partie de ce travail.

C. PRINCIPE DE LA DETERMINATION DES COEFFICIENTS DE Soret AU MOYEN DES COLONNES D'EFFET THERMOGRAVITATIONNEL

Parmi les méthodes de mesure des coefficients de Soret, divers auteurs ont employé les colonnes d'effet thermogravitationnel en milieu libéré. Nous y ajouterons l'emploi des colonnes à garnissages poreux.

1. Cas des colonnes à milieu libre

a) Méthode à l'état stationnaire

D'après la théorie phénoménologique des colonnes d'effet thermogravitationnel (cf. chap. II-A) on sait exprimer les constantes de transfert en fonction des caractéristiques de la colonne et du fluide (relations 51 à 54). Dans le cas où les rapports de concentration sont assez faibles pour que l'on puisse négliger l'influence de la diffusion verticale il est possible de calculer le coefficient de Soret du mélange à partir de la mesure du coefficient de concentration q et de la relation :

$$\text{Log } q = \frac{H.L}{K} \quad (59)$$

Ce qui permet d'écrire, en remplaçant H et K par leurs expressions littérales :

$$S_T = \frac{\beta \cdot \rho \cdot g \cdot a^4}{504 \cdot \eta \cdot D \cdot L} \cdot \text{Log } q \quad (74)$$

KORCHINSKY et EMERY (1967), puis HORNE et BEARMAN (1968) ont montré que l'utilisation de cette formule entraîne une erreur inférieure à 1% si l'on respecte les hypothèses simplificatrices. De nombreux auteurs ont mesuré les coefficients de Soret par cette méthode (TREVOY et DRICKAMER, 1949 ; PRIGOGINE et al., 1952 ; LANGHAMMER, 1957 ; HORNE et BEARMAN, 1962 ; CROWNOVER et POWERS, 1962).

b) Méthode à l'état transitoire

MURIN, 1943 ; PRIGOGINE et al. 1950 ; ALEXANDER, 1954, ont proposé de mesurer la pente à l'origine de la variation de concentration en fonction du temps, dans le cas particulier de l'existence de réservoirs aux extrémités de la colonne et selon la solution analytique proposée par DE GROOT (1942). Cependant TYRREL (1961) a montré que cette méthode, séduisante, est entachée d'une incertitude importante liée à la détermination même de la pente à l'origine.

2. Cas des colonnes à garnissage poreux

a) Méthode à l'état stationnaire

Au moyen d'une colonne à garnissage poreux, on peut encore à partir de la relation (59) calculer le coefficient de Soret d'un mélange liquide ou d'une solution électrolytique en utilisant les constantes de transport (76) à (79). On ne peut cependant aboutir à une expression assez simple que dans le cas où $H'(W)$ et $K'(W)$ sont voisins de 1 (cf. remarque 1, p.41) et si l'on peut négliger l'influence de la diffusion verticale. Dans ce cas, on peut écrire :

$$S_T = \frac{\beta \cdot g \cdot a^2 \cdot k \cdot \rho}{10 \cdot L \cdot \eta \cdot D} \cdot \text{Log } q \quad (75)$$

L'inconvénient majeur de cette méthode est de nécessiter une connaissance précise des coefficients β, ρ, η, D , à la température moyenne \bar{T} du fluide, ainsi que la perméabilité k du milieu poreux.

b) Méthode du facteur de concentration maximum

Elle a été établie par ESTEBE et SCHOTT (1970).

Nous avons indiqué précédemment (§ II-A-3) que le coefficient de concentration obtenu dans une colonne à garnissage, pour un mélange fluide donné, dépendait de la perméabilité du milieu poreux, les autres conditions physiques restant constantes.

Ce sont les relations (73-bis) et (72-bis) qui indiquent respectivement la valeur maximale du coefficient de concentration et celle de la perméabilité théorique correspondante. D'après (73-bis) on peut écrire :

$$S_T = \frac{24 \cdot a}{\sqrt{120 \cdot L \cdot \Delta T}} \cdot \text{Log } q_M \quad (76)$$

Ainsi, connaissant les caractéristiques géométriques a , L , et thermique, ΔT , de la colonne, on peut calculer le coefficient de Soret S_T , si l'on a déterminé expérimentalement la perméabilité optimale k_M et mesuré le coefficient de concentration q_M qui lui est associé

La détermination expérimentale de la perméabilité optimale s'effectue par approche systématique :

- dans une même colonne on effectue successivement, sous la même différence de température ΔT , p expériences que l'on mène jusqu'à l'état stationnaire (soit $t \geq 3\theta$). Chacune de ces p expériences étant caractérisée par un garnissage poreux k_i (i variant de 1 à p).
- On trace ensuite la courbe $q = g(\log k_i)$. Cette courbe, symétrique, présente un maximum q_M pour la valeur k_M de la perméabilité, l'axe de symétrie étant situé à l'abscisse $\log k_M$ (cf. fig. 12). Le plus souvent k_M n'appartient pas à l'ensemble des valeurs expérimentales ($k_1, \dots, k_i, \dots, k_p$) et l'on doit déterminer la position du maximum par interpolation graphique.

La précision de la mesure est donc fonction de l'affinage du tracé, c'est à dire de la largeur des intervalles ($\log k_{i-1}$, $\log k_i$).

Remarque.

Il est difficile, en pratique, de pouvoir effectuer un nombre suffisant d'expériences pour tracer avec précision cette courbe ; mais, surtout, on ne peut pas toujours utiliser, expérimentalement, un garnissage poreux dont la perméabilité coïncidera avec la perméabilité optimale k_M . Il faudra donc évaluer la position de ce maximum par interpolation graphique.

Dans la suite de ce travail, pour déterminer avec plus de sécurité la position du maximum, nous avons utilisé une méthode particulière qui sera décrite dans la deuxième partie, § I-A-5.

CONCLUSION

La thermodiffusion pure, dans les mélanges liquides soumis à un gradient thermique (effet Soret), est un phénomène physique dont l'origine est liée aux caractéristiques énergétiques de l'organisation structurale des différents types de molécules constituant le mélange. Dans le cas des solutions électrolytiques, principal objet de ce travail, les caractéristiques de solvatation s'ajoutent aux spécificités des espèces ioniques. Les ions solvatés, placés dans le champ thermique, migrent pour acquérir une organisation structurale de taux de variation entropique minimal fonction des conditions locales d'agitation thermique. Cette organisation, différenciée continuellement dans l'espace, aboutit à l'établissement d'un gradient de concentration stable dans la solution (état stationnaire de pseudo-équilibre) mesuré par le coefficient de Soret. Nous avons exposé les principales idées envisageables sur la nature des forces physiques interactives dans

les différentes espèces et motrices de la thermodiffusion. Nous avons particulièrement insisté sur les relations phénoménologiques qui permettent de prévoir, avec une approximation suffisante, l'ampleur et la cinétique des migrations des espèces sous l'effet de la thermodiffusion pure.

Les résultats des expériences effectuées et les nombreuses mesures des coefficients de Soret des électrolytes fournies par les auteurs cités (tableau - annexe I-3), ont montré que, généralement, ces coefficients sont positifs c'est-à-dire que les ions solvatés dissous migrent vers la zone la plus froide des cellules de thermodiffusion (les molécules d'eau migrant vers la zone la plus chaude). Les valeurs des coefficients de Soret des électrolytes correspondent à des variations relatives de concentration dont l'ordre de grandeur est de quelques pour mille (jusqu'au pourcent) par degré de différence de température appliquée entre parois isothermes.

Par ailleurs, on peut obtenir une séparation beaucoup plus importante des composants d'un mélange fluide par application de la méthode de Clusius et Dickel, c'est-à-dire en ménageant un couplage thermodiffusion-convection dans des cellules de caractéristiques géométriques et thermiques particulières. Dans ces cellules (ou colonnes de thermodiffusion) le contrôle de la vitesse du régime convectif laminaire commande l'efficacité du couplage. La présence d'un garnissage poreux dans les colonnes de thermodiffusion facilite la mise en oeuvre des expériences et permet d'aboutir à des facteurs de concentration très élevés. De plus, la perméabilité du garnissage a un effet remarquable sur la sélectivité des migrations produites sur les mélanges fluides, et l'ampleur des ségrégations résultantes n'est plus uniquement liée aux valeurs des coefficients de Soret. C'est pourquoi, dans la suite de ce travail, nous ne développerons que les applications de l'effet thermogravitationnel en milieu poreux.

Dans l'étude analytique des phénomènes de thermodiffusion, synthétisée ici à partir des publications citées, nous avons souligné qu'en milieu poreux les phénomènes pouvaient être décrits par des relations du même type qu'en milieu libre. Ainsi, pour les colonnes de thermodiffusion à garnissage poreux, les paramètres de transport doivent être adaptés pour rendre compte de la dépendance de la vitesse de convection du fluide en envers les caractéristiques géométriques du milieu poreux. Différentes configurations de colonnes (ou cellules) pourront être utilisées (cylindriques, planes ou à réservoirs) et, dans chaque cas, les paramètres à introduire dans les relations générales ont été précisés.

Nous avons proposé une variante originale de la méthode de détermination des coefficients de Soret au moyen des colonnes à garnissage, permettant d'estimer au mieux ces coefficients avec un nombre très limité d'essais à perméabilités différentes. Nous utiliserons cette méthode dans la suite de ce travail.

o o o o o o o
o o o

Faint, illegible text at the top of the page, possibly a header or introductory paragraph.

Second block of faint, illegible text, appearing to be a continuation of the document's content.

Third block of faint, illegible text, showing further progression of the document's text.

Fourth block of faint, illegible text, continuing the narrative or information presented.

Fifth block of faint, illegible text, likely another section or paragraph.

Sixth block of faint, illegible text, showing the final portion of the document's main content.

Seventh block of faint, illegible text, possibly a concluding paragraph or footer.

Eighth block of faint, illegible text at the bottom of the page.

DEUXIEME PARTIE

ETUDES EXPERIMENTALES SUR LES POSSIBILITES DE CONCENTRATION PAR EFFET THERMOGRAVITATIONNEL EN MILIEU POREUX

Après la présentation générale de la thermodiffusion, nous possédons un ensemble de relations phénoménologiques qui décrivent bien les phénomènes et sur lesquelles on peut s'appuyer pour envisager des applications diverses, tant dans le domaine des techniques de séparation ou de concentration des solutions, que dans celui des processus géochimiques de migration des éléments au sein de la lithosphère.

L'objet de la deuxième partie de cette étude est de présenter un ensemble de résultats expérimentaux assortis de leurs prolongements vers les deux domaines indiqués ci-dessus.

Le premier chapitre sera consacré à l'étude des séparations isotopiques qui peuvent être produites par effet thermogravitationnel en milieu poreux. Nous observerons d'une part la variation du rapport d'abondance isotopique de l'hydrogène (D/H) et de l'oxygène ($^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$) dans l'eau et, d'autre part, la variation du rapport d'abondance des isotopes du potassium ($^{39}\text{K}/^{41}\text{K}$) dans des solutions de KCl et de K_2SO_4 .

Dans le deuxième chapitre, nous nous préoccupons essentiellement de montrer les possibilités d'application des migrations par effet thermogravitationnel des éléments ou des ions dans les solutions imprégnant un milieu poreux soumis à un gradient thermique. En premier lieu, nous proposerons une ouverture minéralurgique au procédé thermogravitationnel par son application à la lixiviation de minerais de faible teneur ; nous avons choisi pour cela l'exemple d'un minerai d'uranium. Puis, des expériences tournées vers la minéralogie expérimentale montreront des possibilités de synthèses de carbonates et un exemple de cristallisation ménagée d'un monocristal menée par migration thermogravitationnelle. On abordera ensuite l'étude du comportement thermodiffusionnel de quelques

CHAPITRE I

MIGRATIONS ISOTOPIQUES PAR THERMODIFFUSION

La séparation des isotopes en phase liquide par thermodiffusion n'a reçu qu'une attention limitée de la part des chercheurs, bien qu'elle ait été déjà appliquée sur une grande échelle en 1945, à OAK RIDGE (USA), pour la séparation des isotopes de l'uranium à partir de UF_6 (ABELSON P.H., ROSEN N., HOOVER J.I., 1946).

KORSCHING et WIRTZ (1939) avaient les premiers rapporté la possibilité d'une légère séparation des isotopes de zinc (en solution de $Zn SO_4$) dans une colonne de thermodiffusion, tandis que, simultanément, CLUSIUS et DICKEL (1939) abordaient l'étude de la séparation isotopique dans des mélanges d'eau lourde et d'eau normale. HIROTA et KIMURA (1952), puis surtout PRIGOGINE et al. (1952) ont continué cette dernière étude et observé aussi une variation du rapport d'abondance isotopique H/D dans l'eau naturelle. Par la suite, seuls PANSON et SULLIVAN (1960) ont étudié la variation du rapport d'abondance $^{16}O/^{18}O$ dans de l'eau de composition isotopique normale et dans de l'eau initialement enrichie en $H_2^{18}O$. PANSON (1953) avait de plus montré le fractionnement isotopique par thermodiffusion des ions 7Li et 6Li dans des solutions concentrées de $LiCl$ et $Li NO_3$.

Depuis quelques années une équipe de l'Académie des Sciences de Minsk (URSS) s'intéresse aussi au problème de la séparation physique des isotopes par thermodiffusion en phase liquide. Des résultats relatifs à l'enrichissement de ^{35}Cl dans CCl_4 sont ainsi fournis par RABINOVICH et IVAKHNIK (1978), puis récemment par RABINOVICH et al. (1979) qui ont essayé de déterminer, en solution aqueuse de KI, les constantes de thermodiffusion des isotopes de potassium.

D'après ALEXANDER (1960) qui a discuté la théorie des colonnes de thermodiffusion et résumé les travaux antérieurs il apparaît que la phénoménologie établie pour les gaz et les liquides par FURRY, JONES et ONSAGER (1939), base de l'étude présentée ici en première partie, permet de prédire correctement les mesures effectuées sur les isotopes dans les colonnes de thermodiffusion.

Par l'analyse qu'il en a fait, RUTHERFORD (1973) a montré lui aussi la validité de la théorie actuelle des colonnes de thermodiffusion appliquée aux mélanges isotopiques.

En accord avec ces auteurs, on peut ajouter que la théorie est mieux adaptée au cas des isotopes qu'à celui des sels, puisqu'alors disparaissent presque totalement les ambiguïtés liées aux variations des propriétés physiques du liquide avec sa concentration en l'un ou l'autre des composants.

Par analogie avec ces quelques études en milieu libre, nous avons pensé que le processus de séparation des isotopes par thermodiffusion (notamment par effet thermogravitationnel) devrait se produire en milieu poreux et suivre la description phénoménologique rappelée dans la première partie.

L'étude de ces phénomènes, entreprise dans le cadre de ce travail (COSTESEQUE et SCHOTT, 1976), semble prometteuse du fait des avantages évidents de la thermodiffusion en milieu poreux :

- possibilité de recherche d'un maximum de séparation par action sur la perméabilité.
- facilité de mise en oeuvre des colonnes à gradient horizontal avec un espace annulaire beaucoup plus grand que les colonnes classiques en milieu libre.

C'est surtout au plan des conséquences géochimiques, sous l'hypothèse d'une intervention possible de la thermodiffusion dans les migrations isotopiques naturelles, que nous considérerons ici les résultats de l'étude expérimentale présentée.

A. VARIATION DU RAPPORT D'ABONDANCE ISOTOPIQUE DE L'HYDROGENE ET DE L'OXYGENE DANS L'EAU

Avant de présenter nos expériences d'enrichissement isotopique de l'eau naturelle par effet thermogravitationnel en milieu poreux, nous rappellerons les principaux résultats connus.

1. Etat des recherches antérieures.

Nous avons déjà signalé, dans l'introduction de ce chapitre, que peu de chercheurs ont effectué, à ce jour, des expériences d'enrichissement isotopique de l'eau par thermodiffusion, et que celles-ci concernaient essentiellement l'effet thermogravitationnel en milieu libre.

CLUSIUS et DICKEL (1939) qui ont abordé cette étude sur un mélange à 64% d'eau lourde, indiquent, pour une différence de température de 80°C appliquée à une colonne de 150 cm de hauteur, un enrichissement de D_2O dans le bas de la colonne tandis que le mélange s'enrichit en H_2O dans le haut, la différence de concentration étant de l'ordre de 1,5%. KORSHING et WIRTZ (1939) ont encore étudié un mélange à 30% de D_2O , dans deux colonnes de 90 cm et 10 cm de hauteur, avec des différences de température de 50°C et 65°C. Ils ont mesuré une variation de concentration de 4,5% et 2,7%, respectivement, avec migration de D_2O vers le bas des colonnes. HIROTA et KIMURA (1952) ont étudié aussi la thermodiffusion de l'eau, mais surtout PRIGOGINE et al. (1952) ont fait des mesures de l'enrichissement en deutérium. Ils ont donné une interprétation théorique des résultats et proposé un ordre de grandeur pour le coefficient de Soret du système $D_2O - H_2O$ (de 5×10^{-5} à $10^{-4} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$).

Le seul essai que nous connaissions de mesure de l'enrichissement en $H_2^{18}O$, a été réalisé par PANSON et SULLIVAN (1960) à partir d'eau naturelle (à 0,2% de $H_2^{18}O$), et d'eau légèrement enrichie en ^{18}O (1,6%). Ici encore, les auteurs ont observé que la molécule la plus lourde migrait vers le bas de la colonne.

2. Dispositif expérimental et méthode de mesure des rapports d'abondance.

Nos mesures ont été effectuées dans des cellules cylindriques dont le principe de construction et de fonctionnement a été décrit dans la première partie. Elles sont constituées essentiellement de trois éléments (fig. 13) :

- un manchon réfrigérant cylindrique, traversé par une circulation d'eau à température constante, dont la paroi interne est à la température T_f (source froide).
- un tube central de même axe que le réfrigérant, traversé par une circulation d'eau chaude, et dont la paroi externe est à la température T_c ($T_c > T_f$).
- un espace annulaire, d'épaisseur a , délimité entre la paroi interne du manchon et la paroi externe du tube et rempli par le milieu poreux inerte perméable (grains calibrés de corindon artificiel), de hauteur L , imprégné de la solution à étudier.

La colonne est fermée à ses deux extrémités par des bouchons (B), en isoversinic*, inertes et étanches.

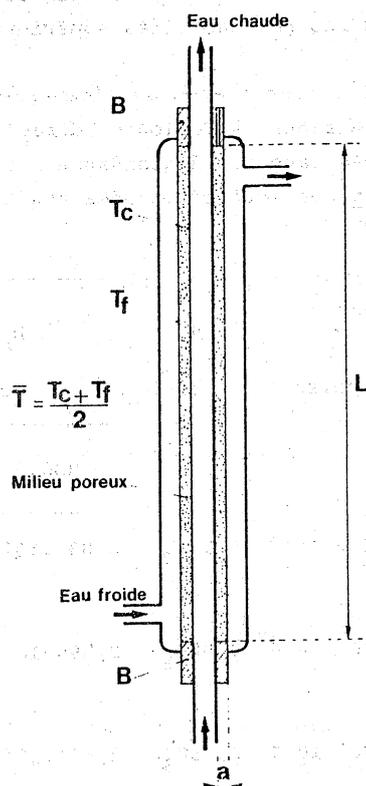


Fig. 13. - Schéma d'une colonne d'effet thermogravitationnel à garnissage poreux et gradient thermique horizontal.

(*) Caractéristique de l'isoversinic :
- Fluorélastomère (produit par VERNERET)
- Haute imperméabilité aux gaz
- Haute inertie chimique
- Température d'utilisation $\ll 200^\circ\text{C}$ (en Continu)

Théoriquement, si L est très grand, la température moyenne $\bar{T} = \frac{T_c + T_f}{2}$ peut être considérée constante sur toute la hauteur de la colonne pendant toute la durée de l'expérience. En pratique les conditions aux limites entretiennent de légers écarts entre \bar{T} en haut et \bar{T} en bas (quelques degrés au maximum).

Pour mesurer l'évolution des concentrations isotopiques en deutérium et oxygène 18 à la partie supérieure et à la partie inférieure de la colonne, nous avons effectué des prélèvements de faible volume (1/10 à 2/10 de ml), au moyen d'aiguilles hypodermiques, en prenant soin d'éviter toute contamination des échantillons. Les prélèvements étant effectués à la même température \bar{T} , les différences de teneur isotopique éventuellement observées ne pourront donc résulter que des actions thermogravitationnelles.

Les rapports d'abondance isotopique D/H et $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ ont été mesurés par Mme L. MERLIVAT, au Département de Recherches et Analyse du CEA (Section de Recherches de l'Interaction du Rayonnement avec la Matière), par spectrométrie de masse avec réduction en ligne sur four à uranium.

3. Expériences et résultats.

La durée de toutes les expériences de thermodiffusion a été choisie uniformément égale à trois mois, ce temps ayant été estimé suffisant pour amener les colonnes dans un état quasi-stationnaire ($t \gg 3\theta$ pour toutes les perméabilités supérieures à $2,1 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2$).

Le remplissage des colonnes a été effectué avec de l'eau prélevée sur le réseau de distribution d'eau potable de la Garonne, à Toulouse, déminéralisée par passage sur résine échangeuse d'ions. Les mesures des rapports d'abondance D/H et $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ de cette eau, que nous appellerons échantillon témoin, ont été effectuées avant chaque expérience de thermodiffusion (cf. tableaux II et III).

\bar{T} °C	g cm ² /s	b cm	ΔT °C	a cm	β	ϵ	η poise	ρ g/cm ³	$D_a = D X_{T_2}$ cm ² /s		L cm
									HDO	H ₂ ¹⁸ O	
10	981	4	20	0,4	$8,8 \cdot 10^{-5}$	0,4	$1,306 \cdot 10^{-2}$	0,999 ₇	$8,03 \cdot 10^{-6}$	$1,056 \cdot 10^{-5}$	40
47,5	"	"	19	"	$4,4 \cdot 10^{-4}$	"	$5,70 \cdot 10^{-3}$	0,989 ₁	$2,09 \cdot 10^{-5}$	$2,67 \cdot 10^{-5}$	"
65,5	"	"	17	"	$5,6 \cdot 10^{-4}$	"	$4,30 \cdot 10^{-3}$	0,980 ₃	$2,85 \cdot 10^{-5}$	$3,80 \cdot 10^{-5}$	"
67,5	"	"	19	"	$5,7 \cdot 10^{-4}$	"	$4,18 \cdot 10^{-3}$	0,979 ₂	$2,93 \cdot 10^{-5}$	$3,93 \cdot 10^{-5}$	"

Tableau I. - Paramètres dimensionnels et physico-chimiques utilisés pour les calculs relatifs à la thermodiffusion de l'eau pure.

Toutes les valeurs des caractéristiques expérimentales (dimensions des colonnes, gradient de température, porosité du garnissage) et des paramètres physico-chimiques propres à HDO et H₂¹⁸O nécessaires aux calculs théoriques prévisionnels à la température moyenne de chaque expérience, sont rassemblées dans le tableau I. Les valeurs des coefficients de diffusion apparents, $D_a = D/\tau^2$, proviennent des mesures de D par WANG (1951) et TANAKA (1975) reportées sur les courbes de l'annexe II-1, les valeurs de β, ρ, η ont été relevées dans le HANDBOOK of CHEMISTRY and PHYSICS, 56th ed., CRC Press, 1976.

Dans le tableau II ci-après nous indiquons, pour chaque couple d'isotopes étudié (D-H et ¹⁸O-¹⁶O), les rapports d'abondance R mesurés sur le témoin puis sur les prélèvements effectués au bas et en haut de chaque colonne en fin d'expérience (R_{bas} et R_{haut}).

Nous avons calculé le facteur de séparation isotopique α :

$$\alpha = R_{bas}/R_{haut} \quad (77)$$

et le facteur d'enrichissement e :

$$e = (R_{bas} - R_{haut})/R_{haut} = \alpha - 1 \quad (78)$$

Pour indiquer les résultats sous une forme plus familière au géochimiste nous exprimons, dans le tableau III, pour chaque expérience et respectivement pour chaque couple d'isotopes, les mesures de l'écart relatif par rapport au SMOW (*) du rapport d'abondance du témoin et de chaque prélèvement en fin d'expérience au sommet et à la base des colonnes :

$$\delta = (R - R_{SMOW})/R_{SMOW} \quad (79)$$

Nous indiquons aussi dans ce tableau la variation relative ζ (exprimée en ‰) des rapports d'abondance isotopique de chaque prélèvement par rapport à celui du témoin pris comme référence :

$$\zeta = (R - R_{témoin})/R_{témoin} \quad (80)$$

Cet indice ζ présente l'avantage de renseigner immédiatement sur l'amplitude et le sens des variations d'abondance isotopique dans les colonnes de thermodiffusion.

Remarque.

Afin de pouvoir utiliser les relations phénoménologiques de la thermodiffusion (cf. première partie), il faudra exprimer les mesures en concentration relative n du composé moléculaire de caractéristique isotopique considérée, alors que les résultats des analyses par spectrométrie de masse expriment le rapport d'abondance R des deux isotopes D/H ou ¹⁸O/¹⁶O, pour l'élément observé.

*SMOW : Standard Mean Ocean Water

$$R_{SMOW} (D/H) = 155,76 \cdot 10^{-6}$$
$$R_{SMOW} (^{18}O/^{16}O) = 2005,2 \cdot 10^{-6}$$

		OXYGENE 18				DEUTERIUM								
\bar{T}	ΔT	granulométrie	k_1	k	$R = (^{18}O)/(^{16}O)$			$R = (D)/(H)$			$\alpha = \frac{R_{bas}}{R_{haut}}$	e		
					TEMPOIN	HAUT	BAS	TEMPOIN	HAUT	BAS				
9,5	21	0,315-0,400	0,85	2,12	1985,2	1969,8	2006,3	1,0185	0,0185	145,37	144,10	147,32	1,0223	0,0223
10	20	"	"	"	1985,9	1975,2	2007,7	1,0165	0,0165	145,85	145,52	148,39	1,0197	0,0197
9,5	21	0,400-0,500	1,34	3,35	1985,2	1973,9	2002,0	1,0142	0,0142	145,37	144,42	146,98	1,0177	0,0177
10	20	"	"	"	1986,8	1970,4	2012,3	1,0212	0,0212	146,41	144,48	148,15	1,0254	0,0254
"	"	"	"	"	1985,9	1969,7	2018,3	1,0247	0,0243	145,85	144,99	149,39	1,0300	0,0300
47,5	19	0,160-0,200	0,22	0,55	"	1973,4	2009,9	1,0185	0,0185	145,85	145,69	149,48	1,0260	0,0260
"	"	0,315-0,400	0,85	2,12	1986,8	1953,8	2034,6	1,0413	0,0413	146,41	144,24	152,20	1,0552	0,0552
"	"	"	"	"	1985,2	1948,6	2027,6	1,0405	0,0405	145,37	141,78	149,76	1,0563	0,0563
"	"	"	"	"	"	1946,9	2024,9	1,0400	0,0400	"	141,63	149,48	1,0554	0,0554
"	"	0,400-0,500	1,34	3,35	"	1947,3	2019,4	1,0370	0,0370	"	141,68	148,93	1,0512	0,0512
65,5	17	0,315-0,400	0,85	2,12	1986,8	1951,5	2020,9	1,0355	0,0355	146,41	142,84	150,10	1,0508	0,0508
"	"	0,400-0,500	1,34	3,35	"	1958,1	2017,4	1,0302	0,0302	"	143,48	149,49	1,0419	0,0419
67,5	19	0,630-0,800	3,38	8,45	1985,5	1975,3	1996,1	1,0109	0,0109	146,11	145,09	147,36	1,0156	0,0156
"	"	0,315-0,400	0,85	2,12	"	1963,6	2015,8	1,0265	0,0265	145,86	142,59	148,87	1,0440	0,0440

k : perméabilité fictive du garnissage poreux ($k = k_i / \alpha$)
R : rapport d'abondance isotopique

α : facteur de séparation isotopique
e : facteur d'enrichissement isotopique

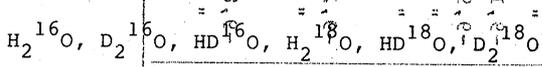
Tableau II. Conditions expérimentales dans les différentes colonnes de thermodiffusion et résultats des mesures de rapport d'abondance de l'oxygène 18 et du deutérium avec expression des facteurs de séparation correspondants.

		DEUTERIUM										OXYGENE 18			
\bar{T}	ΔT	G	k_i	k	ζ (%, Témoin)			δ (% SMOW)			ζ (%, Témoin)		δ (% SMOW)		
					HAUT	BAS	TEMOIN	HAUT	HAUT	BAS	HAUT	BAS	TEMOIN	HAUT	BAS
9,5	21	0,315-0,400	0,85	2,12	- 8,7	+13,4	-66,7	-74,8	-54,2	- 7,7	+10,6	-9,99	-17,6	+ 0,53	
10	20	" "	"	"	- 2,2	+17,4	-63,6	-65,7	-47,3	- 5,4	+11,0	-9,60	-14,9	+ 1,25	
9,5	21	0,400-0,500	1,34	3,35	- 6,5	+11,1	-66,7	-72,8	-56,4	- 5,7	+ 8,5	-9,99	-15,6	- 1,59	
10	20	" "	"	"	-13,2	+11,9	-60,0	-72,4	-48,8	- 8,3	+12,8	-9,15	-17,3	+ 3,55	
"	"	" "	"	"	- 5,9	+24,0	-63,6	-69,1	-41,8	- 8,2	+16,3	-9,60	-17,7	+ 6,55	
47,5	19	0,160-0,200	0,22	0,55	- 1,1	+24,9	"	-64,6	-40,3	- 6,3	+12,1	"	-15,8	+ 2,35	
"	"	0,315-0,400	0,85	2,12	-14,8	+39,5	-60,0	-73,9	-22,8	-16,6	+24,1	-9,15	-25,6	+14,70	
"	"	" "	"	"	-24,5	+30,2	-66,7	-89,7	-38,5	-18,4	+21,4	-9,99	-28,2	+11,20	
"	"	" "	"	"	-25,7	+28,9	"	-90,7	-40,3	-19,3	+20,0	"	-29,1	+ 9,85	
"	"	0,400-0,500	1,34	3,35	-25,4	+24,5	"	-90,4	-43,8	-19,1	+17,2	"	-28,9	+ 7,08	
65,5	17	0,315-0,400	0,85	2,12	-20,6	+29,1	-60,0	-82,9	-36,3	-17,8	+17,2	-9,15	-26,7	+ 7,85	
"	"	0,400-0,500	1,34	3,35	-16,2	+25,0	"	-78,8	-40,2	-14,5	+15,4	"	-23,5	+ 6,10	
67,5	19	0,630-0,800	3,38	8,45	- 5,2	+10,4	-61,9	-68,5	-53,9	- 5,2	+ 5,3	-9,80	-14,9	- 4,50	
"	"	0,315-0,400	0,85	2,12	-22,9	+20,6	-63,5	-84,5	-44,2	-11,0	+15,3	"	-20,8	+ 5,30	

Tableau III. Conditions expérimentales dans les colonnes de thermodiffusion et expression des variations relatives des rapports d'abondance isotopique du deutérium et de l'oxygène 18, par rapport au témoin (ζ) et par rapport au SMOW (δ). k : perméabilité fictive du garnissage poreux ($k = k_i/\epsilon$)

4. Exploitation des mesures de variation des rapports d'abondance

Nous exprimons ci-dessous, en accord avec la remarque précédente, les concentrations relatives des espèces moléculaires de l'eau incluant le deutérium et l'oxygène 18, sachant que les combinaisons des divers isotopes de l'hydrogène et de l'oxygène conduisent (en négligeant ¹⁷O dont la teneur est toujours très faible) à six types de molécules possibles de l'eau naturelle :



dont les probabilités d'existence différentes entraînent les abondances relatives moyennes suivantes

$H_2^{16}O$	$D_2^{16}O$	$HD^{16}O$	$H_2^{18}O$	$HD^{18}O$	$D_2^{18}O$
0,9973	$0,243 \cdot 10^{-7}$	$0,1556 \cdot 10^{-3}$	$0,001979$	$0,309 \cdot 10^{-6}$	$0,482 \cdot 10^{-10}$

après : RANKAMA, K. (1952) Isotope geology, Pergamon Press Ltd London.

a) Concentration du deutérium

Pour discuter les résultats expérimentaux de la thermodiffusion de l'eau deutérée dans l'eau naturelle, nous ne considérerons que les associations moléculaires qui comportent le constituant majeur de l'oxygène ¹⁶O, que nous noterons O₁₆.

D'autre part, dans l'eau naturelle, les molécules deutérées sont constituées essentiellement par les associations HDO, alors que les associations D₂O sont en proportion très faible. Ainsi nous supposons que tout le deutérium est contenu dans les molécules du type HDO.

Expression des concentrations relatives

Dans un échantillon donné d'eau naturelle soient x et y les nombres respectifs d'atomes-grammes de H et de D. Ainsi les nombres de moles d'eau lourde et légère sont respectivement :

moles de HDO

pour un nombre total de moles d'eau égal :

$$y + \frac{x}{2}$$

Les concentrations relatives n_{HDO} et n_{H_2O} sont donc :

n_{H_2O}

n_{HDO}

et :

$$n_{HDO} = \frac{y}{(x+y)/2} = \frac{2y}{x+y}$$

Nous pouvons exprimer ces concentrations relatives en fonction du rapport d'abondance $R = y/x$:

$$n_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{1 - y/x}{1 + y/x} = \frac{1 - R}{1 + R} \quad (81)$$

$$n_{\text{HDO}} = \frac{2y/x}{1 + y/x} = \frac{2R}{1 + R} \quad (82)$$

Ces deux relations seront à la base des expressions établies ci-dessous.

β) Expression des variations de concentration relative entre le bas et le haut des colonnes.

Il est utile, pour l'emploi des relations phénoménologiques, de faire intervenir la différence de concentration $\Delta n = n_b - n_h$ observée entre le haut et le bas de la colonne pour l'espèce moléculaire considérée.

Cette différence de concentration, qui est faible dans le cas des isotopes, peut s'exprimer en première approximation par la différentielle de $n = f(R)$.

On obtient :

$$dn_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{-2}{(R+1)^2} \cdot dR$$

et :

$$dn_{\text{HDO}} = \frac{2}{(R+1)^2} \cdot dR$$

Puis, en passant des différentielles aux différences finies :

$$\Delta n_{\text{HDO}} = \frac{2 \cdot \Delta R}{(R_0+1)^2} \quad (83)$$

où : R_0 est le rapport d'abondance initial

Δn_{HDO} est la différence de concentration relative entre le haut et le bas de la colonne

ΔR est la différence des rapports d'abondance (D)/(H) mesurés entre le bas et le haut de la colonne

D'après la relation (82) on peut écrire l'expression de la variation relative de concentration isotopique en HDO, entre le bas et le haut de la colonne, sous la forme :

$$\frac{\Delta n_{\text{HDO}}}{n_{\text{HDO}}} = \frac{\Delta R}{R_0 \cdot (R_0+1)}$$

où n_{HDO} est la concentration initiale en HDO.

p) Expression du facteur de concentration q entre le haut et le bas des colonnes.

D'après l'expression (82) ci-dessus, appliquée respectivement aux mesures d'abondance isotopique en bas et en haut d'une colonne, on peut écrire :

$$q_{\text{HDO}} = \frac{n_{\text{bas}}}{n_{\text{haut}}} = \frac{2 \cdot R_{\text{bas}}}{1 + R_{\text{bas}}} \cdot \frac{1 + R_{\text{haut}}}{2 \cdot R_{\text{haut}}} \neq \frac{R_{\text{bas}}}{R_{\text{haut}}} \quad (84)$$

Les résultats de nos expériences, pour lesquelles nous avons fait varier d'une part la perméabilité du milieu poreux, d'autre part la température moyenne dans la colonne, sont exprimés, en fonction des remarques ci-dessus, dans le tableau IV.

\bar{T} (° C)	ΔT (° C)	k .10 ⁻⁶ cm ²	n ₀ .10 ⁻⁶	n _{haut} .10 ⁻⁶	n _{bas} .10 ⁻⁶	$\Delta n/n_0$.10 ⁻²	q
9,5	21	2,12	290,70	288,16	294,60	2,21 ₅	1,022 ₃
10	20	"	291,66	291,00	296,74	1,96 ₇	1,019 ₇
9,5	21	3,35	290,70	288,80	293,92	1,76 ₁	1,017 ₇
10	20	"	292,78	288,92	296,26	2,50 ₆	1,025 ₄
"	"	"	291,66	289,94	298,73	3,01 ₆	1,030 ₃
47,5	19	0,55	"	291,34	298,91	2,59 ₈	1,026 ₀
"	"	2,12	292,78	288,44	304,35	5,43 ₆	1,055 ₂
"	"	"	290,70	283,52	299,47	5,48 ₉	1,056 ₃
"	"	"	"	283,22	298,92	5,39 ₉	1,055 ₄
"	"	3,35	"	283,32	297,82	4,98 ₆	1,051 ₂
65,5	17	2,12	292,78	283,64	300,15	4,95 ₈	1,050 ₈
"	"	3,35	"	286,92	298,94	4,10 ₄	1,041 ₉
67,5	19	8,45	292,18	290,14	294,68	1,55 ₃	1,015 ₆
"	"	2,12	291,68	285,14	297,70	4,30 ₅	1,044 ₀

Tableau IV. - Mélange HDO-H₂O. Expression des concentrations relatives, des variations relatives et des rapports de concentration obtenus par effet thermogravitationnel.

b) Concentration de l'oxygène 18

Parmi les différents types possibles de molécules d'eau différenciées par l'isotope de leur oxygène, nous ne considérerons que $H_2^{16}O$ et $H_2^{18}O$. En effet, dans l'eau naturelle, les combinaisons deutérées ou comportant ^{17}O sont en quantité négligeable par rapport à ces deux constituants majeurs.

Comme précédemment, nous exprimerons en concentration relative n de l'espèce moléculaire $H_2^{18}O$ les rapports d'abondance $^{18}O/^{16}O$ fournis directement par l'analyse au spectromètre de masse.

Si x et y sont, respectivement, les nombres d'atomes-grammes de ^{16}O et ^{18}O dans la solution, les concentrations relatives des deux types de molécules d'eau s'exprimeront par :

$$n_{H_2^{16}O} = \frac{x}{x + y}$$

$$n_{H_2^{18}O} = \frac{y}{x + y}$$

ou encore, en fonction de $R = \frac{y}{x}$:

$$n_{H_2^{16}O} = \frac{1}{1 + R} \quad (85)$$

$$n_{H_2^{18}O} = \frac{R}{1 + R} \quad (86)$$

En suivant la même démarche que précédemment dans le cas du deutérium, on obtiendra la différence de concentration relative en $H_2^{18}O$ entre le haut et le bas des colonnes par la différentielle de l'expression (86) ci-dessus, soit :

$$\Delta n_{H_2^{18}O} = \frac{\Delta R}{(1 + R_0)^2} \quad (87)$$

avec :

R_0 rapport d'abondance initial

$$\Delta R = R_{\text{bas}} - R_{\text{haut}}$$

$$\Delta n_{H_2^{18}O} = (n_{H_2^{18}O})_{\text{bas}} - (n_{H_2^{18}O})_{\text{haut}}$$

et, d'après (86), la variation relative de concentration s'écrira :

$$\frac{\Delta n_{H_2^{18}O}}{n_0} = \frac{\Delta R}{R_0 (R_0 + 1)} \quad (88)$$

où :

n_0 est la concentration initiale en $H_2^{18}O$

Tandis que, d'après les relations (85) et (86) on peut écrire :

$$q_{H_2^{18}O} = \frac{n_{bas}}{n_{haut}} = \frac{R_{bas}}{1 + R_{bas}} \cdot \frac{1 + R_{haut}}{R_{haut}} \neq \frac{R_{bas}}{R_{haut}}$$

Les résultats de nos expériences, ainsi exprimés, sont rassemblés dans le tableau V :

\bar{T} (° C)	ΔT (° C)	k .10 ⁻⁶ cm ²	n ₀ .10 ⁻⁶	n _{haut} .10 ⁻⁶	n _{bas} .10 ⁻⁶	$\Delta n/n_0$.10 ⁻²	q
9,5	21	2,12	1981,3	1965,9	2002,3	1,83 ₅	1,018 ₅
10	20	"	1982,0	1971,3	2003,7	1,63 ₃	1,016 ₄
9,5	21	3,35	1981,3	1970,0	1998,0	1,41 ₃	1,014 ₂
10	20	"	1982,9	1966,5	2008,3	2,10 ₅	1,021 ₂
"	"	"	1982,0	1965,8	2014,2	2,44 ₂	1,024 ₆
47,5	19	0,55	"	1969,5	2005,9	1,83 ₄	1,018 ₅
"	"	2,12	1982,9	1950,0	2030,5	4,05 ₉	1,041 ₃
"	"	"	1981,2	1944,8	2023,5	3,97 ₂	1,040 ₅
"	"	"	"	1943,1	2020,8	3,92 ₁	1,040 ₀
"	"	3,35	"	1943,5	2015,3	3,62 ₅	1,037 ₀
65,5	17	2,12	1982,9	1947,7	2016,8	3,48 ₆	1,035 ₅
"	"	3,35	"	1954,3	2013,3	2,97 ₉	1,030 ₂
67,5	19	8,45	1981,6	1971,4	1992,1	1,04 ₅	1,010 ₅
"	"	2,12	"	1959,8	2011,7	2,62 ₄	1,026 ₅

Tableau V. - Mélange H₂¹⁸O-H₂¹⁶O. Expression des concentrations relatives, des variations relatives et des rapports de concentration obtenus par effet thermogravitationnel.

5. Evaluation des coefficients de Soret des espèces HDO et H₂¹⁸O dans l'eau.

a) Méthode utilisée

Nous avons appliqué une variante de la méthode thermogravitationnelle du maximum de concentration décrite en première partie, chap. II, § C-2-b.

En effet, si l'on reporte sur une série de graphiques, chacun correspondant à une température moyenne d'expérience, les variations observées du rapport de concentration q entre le bas et le haut des colonnes de thermodiffusion en fonction du logarithme de la perméabilité fictive $k = k_1/\epsilon$ dans la colonne, on constate que le nombre des points expérimentaux est trop restreint, dans les essais relatifs à certaines températures moyennes, pour que l'on puisse tracer une courbe complète de variation $q = f(\log k)$ et faire apparaître sans ambiguïté la position et la valeur du maximum de concentration correspondant.

Ainsi avons-nous été amenés à utiliser une démarche spécifique procédant par superposition de courbes expérimentales et théoriques, appuyée sur la remarque suivante :

- On sait qu'il existe un décalage de translation (parallèle aux abscisses) entre les positions théorique et expérimentale du maximum q_M (ESTEBE et SCHOTT, 1970). Ce décalage observé, inexpliqué théoriquement, est égal environ à une unité sur l'abscisse $\log k$, pour les solutions ioniques, selon les observations expérimentales antérieures de ESTEBE et SCHOTT. La théorie phénoménologique étant d'autant mieux vérifiée que les rapports de concentration produits par effet thermogravitationnel sont faibles (cf. première partie), nous admettrons que les courbes théoriques et expérimentales $q = g(\log k)$ sont de forme concordante, au décalage en translation près.

Dans le cas particulier des isotopes de l'eau il fallait déterminer empiriquement l'existence et la mesure d'un tel décalage. Ainsi, nous avons calculé, au moyen des relations (59) et (66) à (69), les valeurs de $q = f(k)$, puis tracé les faisceaux de courbes théoriques $q = g(\log k)$ relativement à chaque température moyenne d'expérimentation (les valeurs numériques des différentes grandeurs physiques utilisées pour ces calculs sont celles du tableau I). Cette démarche a conduit au tracé systématique de plusieurs faisceaux de courbes (un par température d'expérimentation), chaque courbe d'un faisceau étant spécifique d'une valeur de coefficient de Soret. Ces valeurs des coefficients ont été choisies systématiquement dans un intervalle de variation encadrant assez largement des valeurs plausibles a priori pour chaque température.

On acceptera, comme valeur mesurée du coefficient de Soret caractéristique de l'espèce moléculaire considérée, à la température moyenne \bar{T} , la valeur associée au tracé de la courbe du faisceau théorique concordant le mieux avec les points expérimentaux. On pourra apprécier graphiquement une marge d'incertitude avec la latitude de coïncidence des points expérimentaux par rapport aux courbes théoriques.

b) Estimation du coefficient de Soret de HDO

Nous montrons, sur la fig. 14, le résultat de l'application de la procédure définie ci-dessus aux expériences effectuées aux différentes températures moyennes.

Les trois essais indépendants, à $\bar{T} = 47^\circ\text{C}$, répétés sous les mêmes conditions expérimentales montrent une bonne concordance des rapports de concentration obtenus. La courbe expérimentale $q = g(\log k)$ peut ainsi être calée sans ambiguïté entre les deux courbes théoriques (c_2) et (d_2) tracées respectivement pour des coefficients de Soret égaux à $6,0 \cdot 10^{-5}$ et $6,5 \cdot 10^{-5} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$.

Pour les autres températures moyennes d'expérimentation le nombre d'essais fût insuffisant pour permettre une détermination précise des courbes expérimentales. C'est notamment le cas des températures moyennes $65,5^\circ\text{C}$ et $67,5^\circ\text{C}$ pour lesquelles les valeurs des coefficients de Soret seront indiquées avec une marge d'incertitude plus grande.

Les translations d'abscisse, $\Delta \log k_M$, nécessaires à la superposition des courbes expérimentale et théorique, à chaque température moyenne, sont relevées dans le tableau VI.

\bar{T} ($^\circ\text{C}$)	Théorique		Expérimental		Translation observée $\Delta \log k_M$	Moyenne
	k_M (cm^2)	$\log k_M$	k_M (cm^2)	$\log k_M$		
10,0	$1,90 \times 10^{-6}$	- 5,721	$5,49 \times 10^{-6}$	- 5,26	0,460	0,630
47,5	$4,02 \times 10^{-7}$	- 6,395	$2,19 \times 10^{-6}$	- 5,66	0,735	
65,5	$3,68 \times 10^{-7}$	- 6,434	$1,74 \times 10^{-6}$	- 5,76	0,674	
67,5	$3,23 \times 10^{-7}$	- 6,491	$1,45 \times 10^{-6}$	- 5,84	0,651	

Tableau VI. - HDO. Comparaison de la position des maxima des courbes $q = g(\log k)$ expérimentales et théoriques.

Les coefficients de Soret, ainsi déterminés pour chaque température moyenne d'expérimentation, sont rassemblés dans le tableau VII, avec indication des tolérances expérimentales.

\bar{T} ($^\circ\text{C}$)	S_T ($^\circ\text{C}^{-1}$)	ΔS_T ($^\circ\text{C}^{-1}$)
10,0	$3,5 \cdot 10^{-5}$	$0,5 \cdot 10^{-5}$
47,5	$6,3 \cdot 10^{-5}$	$0,5 \cdot 10^{-5}$
65,5	$6,1 \cdot 10^{-5}$	$1,5 \cdot 10^{-5}$
67,5	$5,5 \cdot 10^{-5}$	$1,5 \cdot 10^{-5}$

Tableau VII. - Coefficients de Soret de HDO.

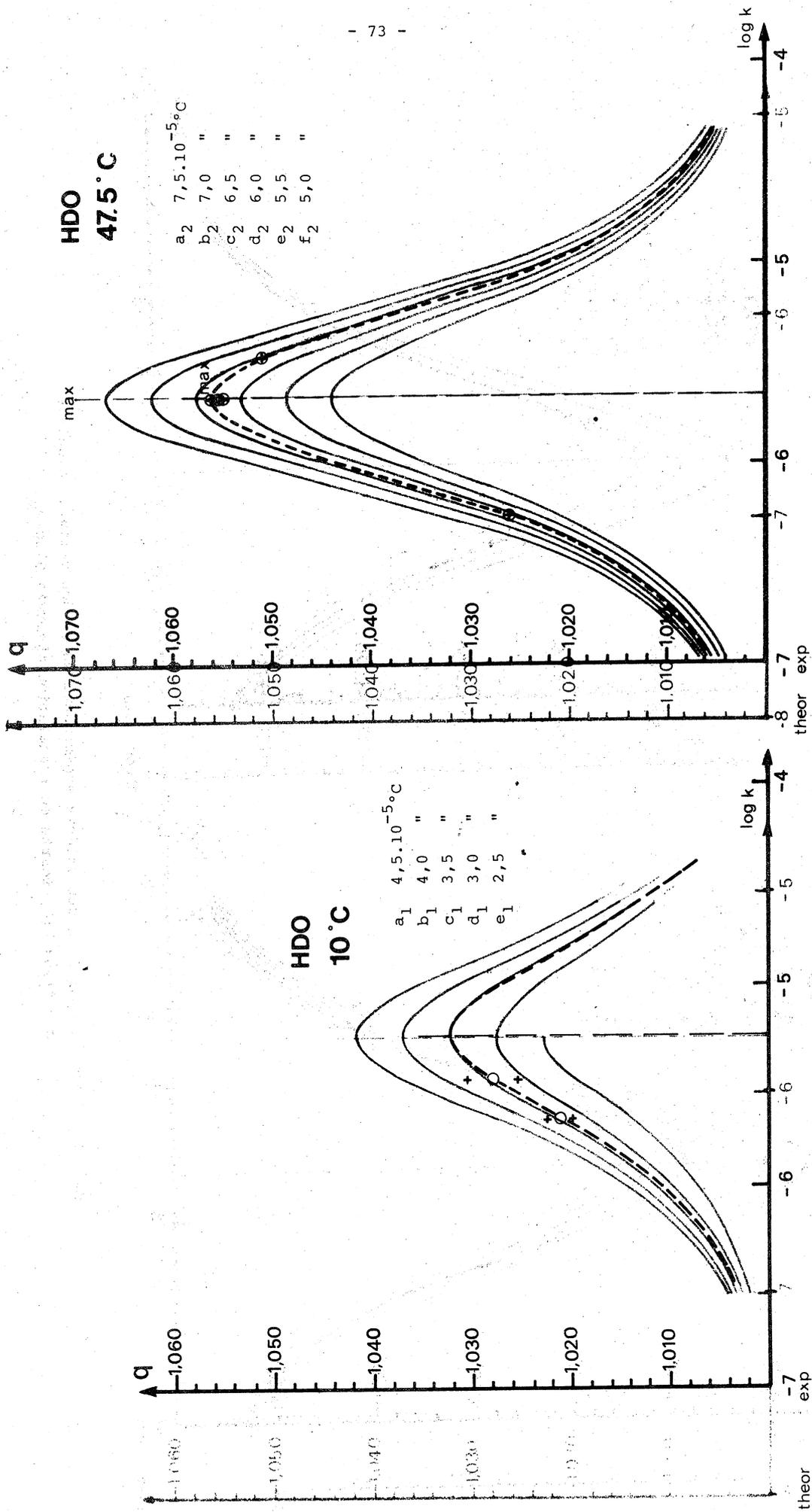


Fig. 14-a. HDO. Comparaison des valeurs expérimentales et des valeurs calculées $q = f(\log k)$; écarts en translation observés $\Delta \log k_M$.

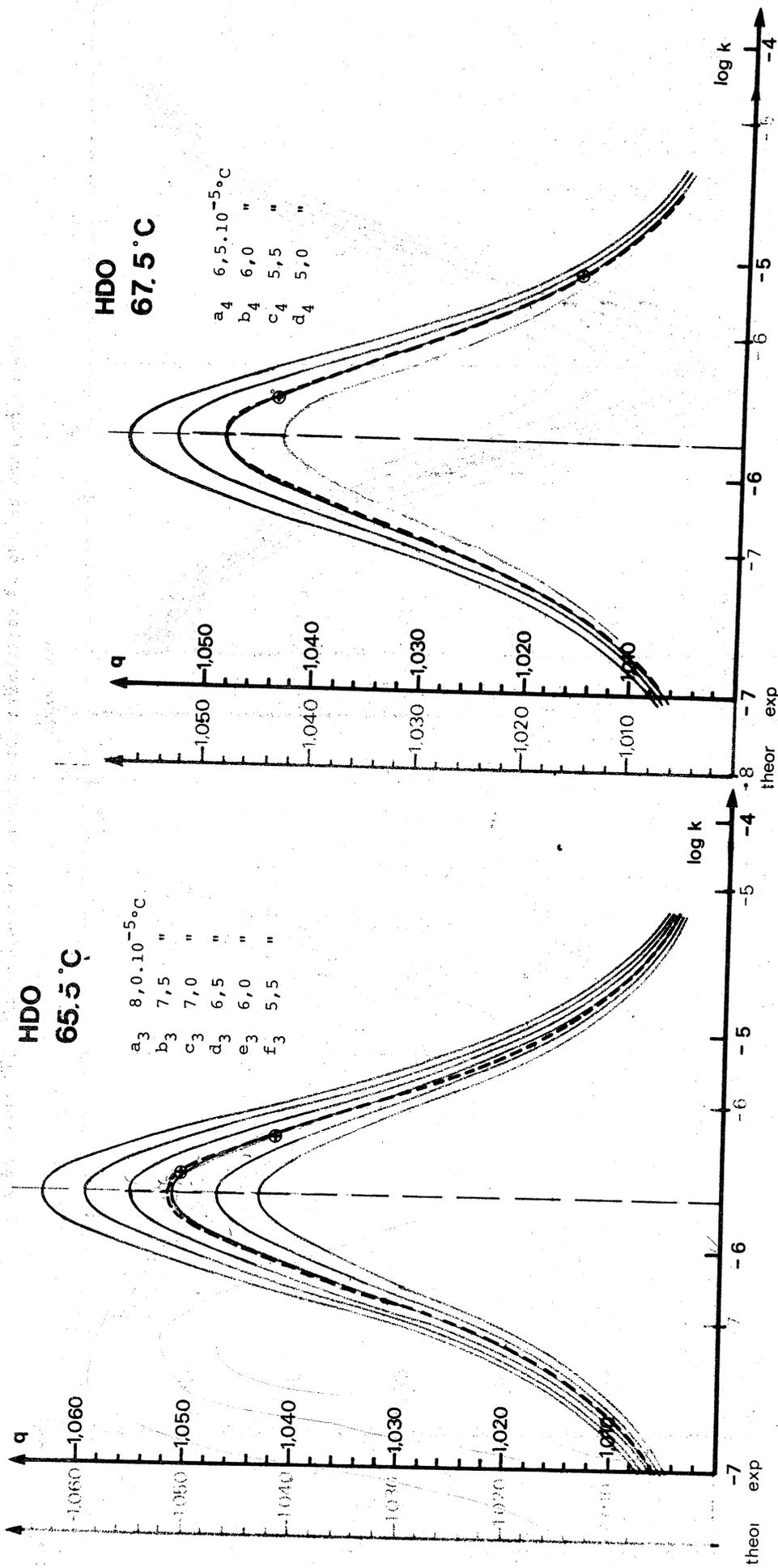


Fig. 14-b. HDO. Comparaison des valeurs expérimentales et des valeurs calculées $q = f(\log k)$; écarts en translation observés $\Delta \log k_M$.

c) Estimation du coefficient de Soret de $H_2^{18}O$

En application de la méthode précédemment expliquée, nous montrons, sur la fig. 15, la distribution des valeurs mesurées des rapports de concentration q calées sur les faisceaux de courbes théoriques correspondantes. Les décalages en translation $\Delta \log k_M$ entre les courbes expérimentales et théoriques, déterminés pour chaque température \bar{T} , sont relevés dans le tableau VIII.

Les estimations des coefficients de Soret de $H_2^{18}O$, pour chaque température moyenne d'expérimentation, sont indiquées dans le tableau IX avec les tolérances appréciées empiriquement.

\bar{T} (°C)	Théorique		Expérimental		Translations $\Delta \log k_M$	Moyenne	Ecart-type
	k_M (cm^2)	$\log k_M$	k_M (cm^2)	$\log k_M$			
10,0	$2,19 \times 10^{-6}$	- 5,65 ₉	$5,25 \times 10^{-6}$	- 5,28	0,38	0,55	0,10
47,5	$5,14 \times 10^{-7}$	- 6,28 ₉	$2,24 \times 10^{-6}$	- 5,65	0,64		
65,5	$4,91 \times 10^{-7}$	- 6,30 ₉	$1,78 \times 10^{-6}$	- 5,75	0,56		
67,5	$4,33_5 \times 10^{-7}$	- 6,36 ₃	$1,74 \times 10^{-6}$	- 5,76	0,60		

Tableau VIII. - $H_2^{18}O$. Comparaison de la position des maxima théoriques et expérimentaux des courbes $q = g(\log k)$.

\bar{T} °C	S_T °C	ΔS_T °C
10,0	$2,7 \cdot 10^{-5}$	$0,5 \cdot 10^{-5}$
47,5	$4,7 \cdot 10^{-5}$	$0,5 \cdot 10^{-5}$
65,5	$4,6 \cdot 10^{-5}$	$1,0 \cdot 10^{-5}$
67,5	$3,1 \cdot 10^{-5}$	$1,0 \cdot 10^{-5}$

Tableau IX. - Coefficients de Soret de $H_2^{18}O$

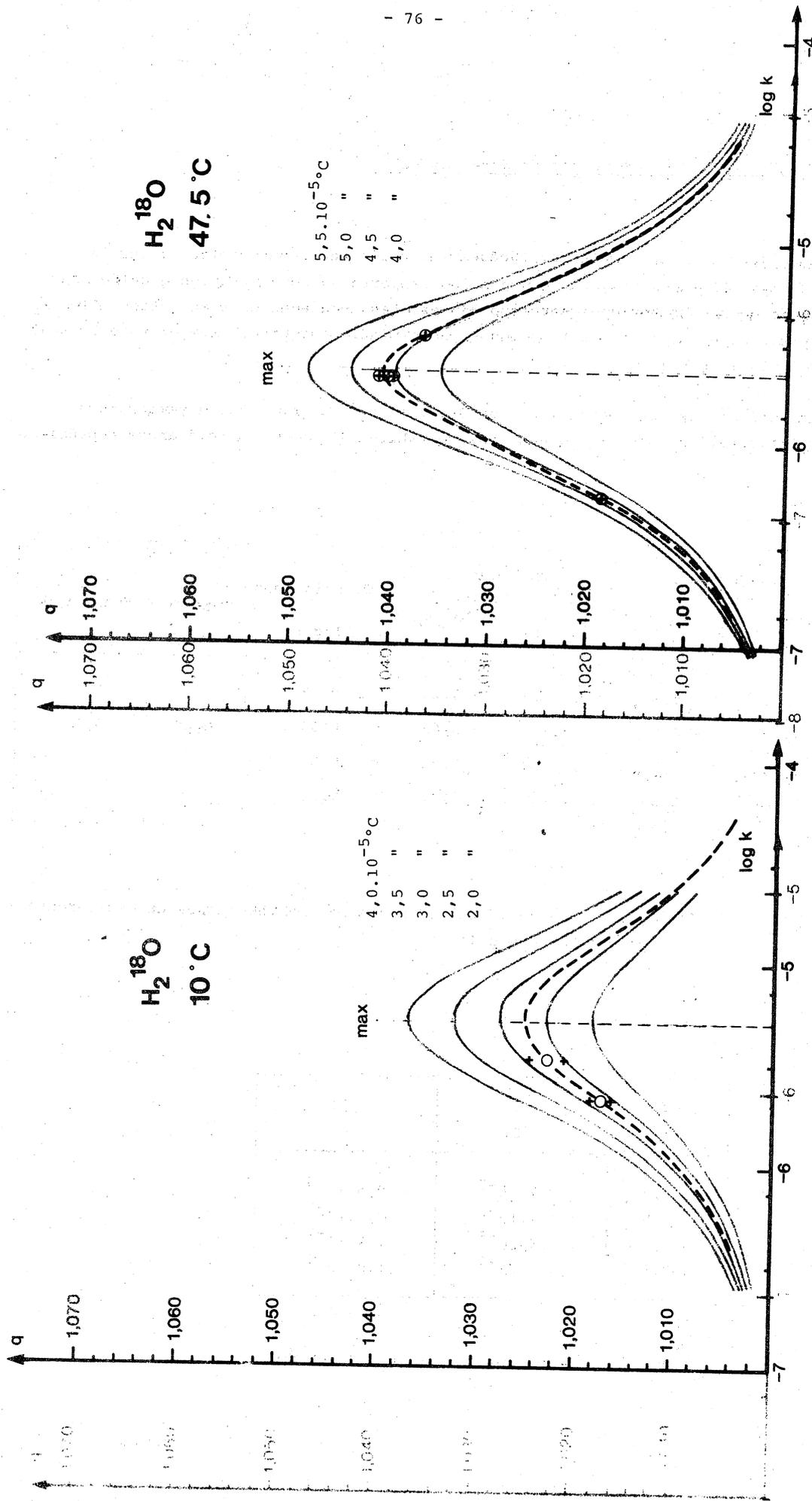


Fig. 15-a. $H_2^{18}O$. Comparaison des valeurs expérimentales et des valeurs calculées $q = f(\log k)$; écarts en translation observés $\Delta \log k_M$.

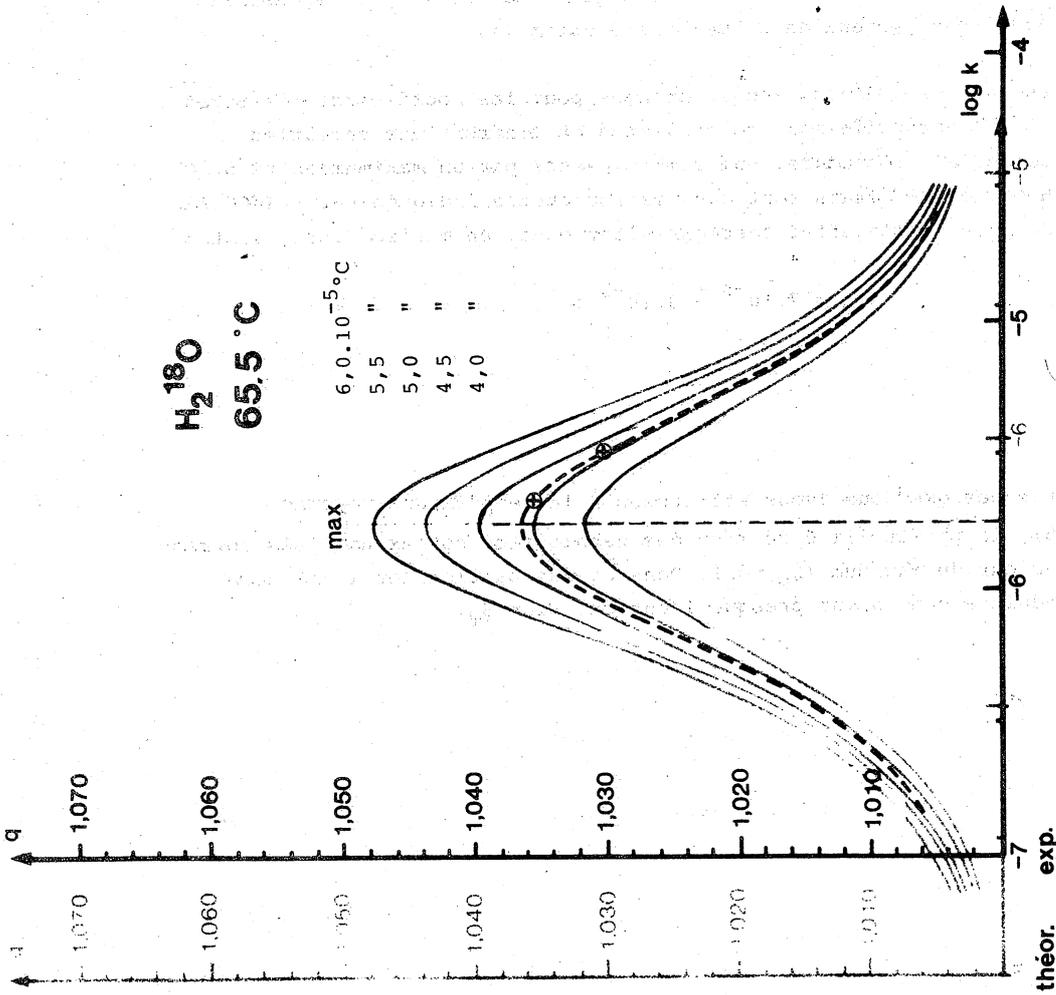
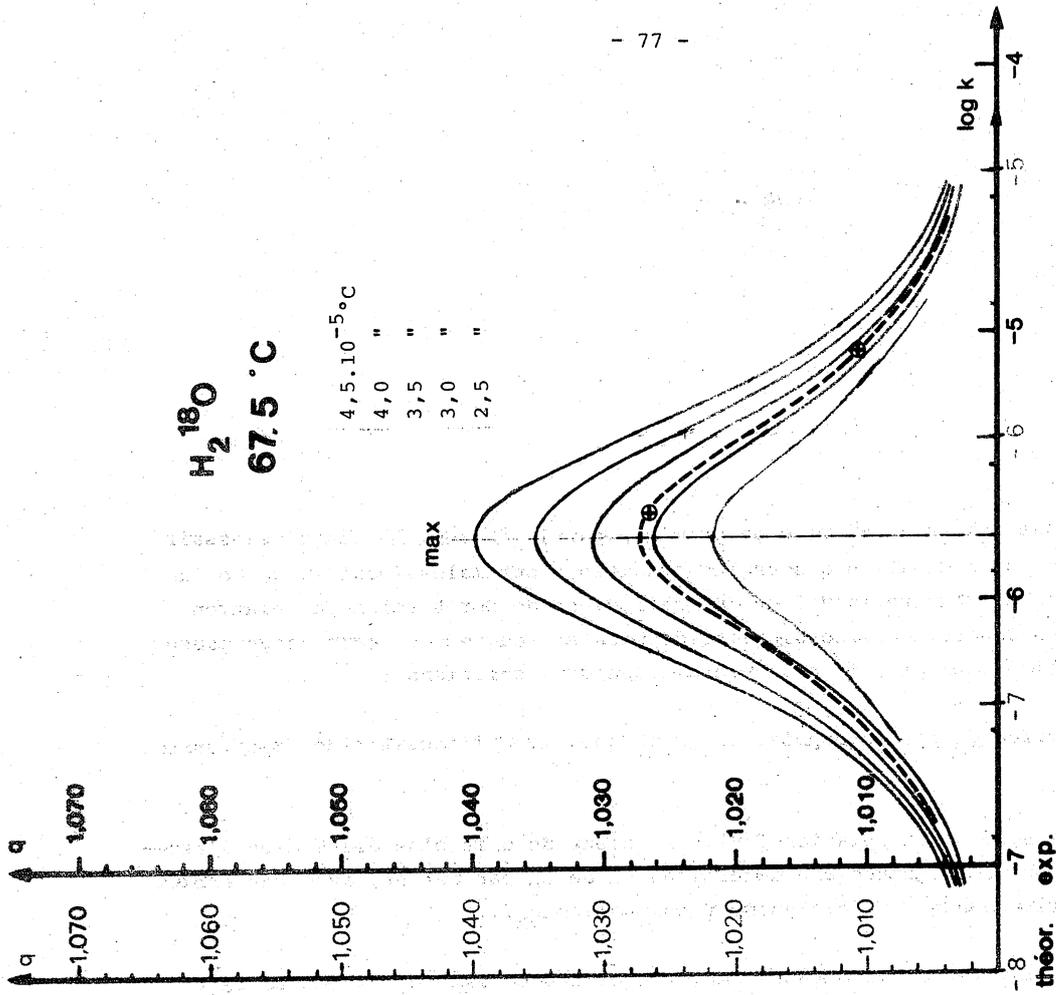


Fig. 15-a. H₂¹⁸O. Comparaison des valeurs expérimentales et des valeurs calculées q = f(log k) ; écarts en translation observés Δlog k_M.

6. Discussion.

Avec la méthode générale, décrite en première partie §C,2-b, il était nécessaire de mesurer le rapport de concentration q sous les conditions optimales (maximum q_M de la courbe $q = g(\log k)$ pour en déduire la valeur du coefficient de Soret selon la relation (76). En conséquence, en dehors de la possibilité de mise en oeuvre d'un garnissage poreux présentant la perméabilité optimale, il ne resterait que deux solutions :

- soit déterminer q_M par interpolation graphique, avec l'incertitude importante qui doit en résulter ;

- soit utiliser, dans la relation (76), la valeur de q la plus élevée (en l'assimilant à q_M) ce qui a pour conséquence une détermination de S_T par défaut, avec une erreur systématique variable (dépendant de l'éloignement du maximum q_M).

Par contre, l'intérêt de la méthode employée ci-dessus est de pouvoir fournir une estimation plus précise des coefficients de Soret dans le cas où il est impossible d'expérimenter avec un garnissage poreux de perméabilité optimale.

Les différentes valeurs que nous avons obtenues pour les coefficients de Soret de HDO et de $H_2^{18}O$ dans l'eau naturelle sont concordantes et montrent une variation sensible sous l'influence de la température, qui semble passer par un maximum entre 50°C et 60°C. De plus, pour HDO, nos résultats sont dans la fourchette indiquée par PRIGOGINE et al. (1952) à partir de mesures par effet thermogravitationnel en milieu libre, soit :

$$S_T = 7.10^{-5} \pm 3.10^{-5} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$$

Remarque.

Dans les expériences que nous avons effectuées à la température moyenne de 47,5°C (fig. 14 et 15), la perméabilité de l'un des garnissages poreux utilisés correspond sensiblement à la valeur du maximum (k_M, q_M). Dans ce cas particulier la méthode générale aurait donc conduit à une valeur presque identique pour S_T .

B. VARIATION DU RAPPORT D'ABONDANCE ISOTOPIQUE $^{39}\text{K}/^{41}\text{K}$

Le potassium, à l'état naturel, est composé du mélange de trois isotopes ^{39}K , ^{40}K , ^{41}K , dont l'un, ^{40}K , est radioactif et présente une abondance relative très faible (tableau X).

^{39}K	^{40}K	^{41}K
93,08 %	0,0119 %	6,91 %

Tableau X. - Abondance relative moyenne des isotopes du potassium dans la nature.

L'importance géochimique de cet élément alcalin justifiait d'examiner la possibilité d'existence d'un phénomène de variation du rapport d'abondance des isotopes du potassium, par thermodiffusion, et d'en évaluer l'ampleur.

Les premiers essais d'enrichissement isotopique du potassium, par effet thermogravitationnel en milieu poreux, ont porté essentiellement sur des solutions électrolytiques diluées ou peu concentrées (KCl ou K_2SO_4), pour lesquelles nous avons suivi les variations du rapport d'abondance $^{39}\text{K}/^{41}\text{K}$. La concentration de ^{40}K , n'est pas suffisante, dans les sels naturels utilisés, pour permettre une mesure significative des variations de son abondance au moyen de la méthode spectrométrique d'analyse dont nous avons pu disposer.

1. Dispositif expérimental et méthode de mesure

Les expériences de thermodiffusion ont été menées dans des colonnes d'effet thermogravitationnel à garnissage poreux de configuration identique à celle qui a été décrite dans le paragraphe précédent (A-2). Tous les essais ont été effectués, pour un même sel, à partir d'une même solution initiale (ou solution-témoin T) préparée en quantité suffisante. Ainsi le rapport d'abondance $^{39}\text{K}/^{41}\text{K}$ était identique, dans chaque colonne, avant l'action thermogravitationnelle. A la fin de chaque expérience, de petits volumes des solutions de potassium (1 à 2/10 de ml) ont été prélevés au sommet et à la base des colonnes.

Les rapports d'abondance isotopique de ces échantillons prélevés ont été mesurés au Laboratoire de Géologie de la S.N. Elf-Aquitaine, à Pau, au moyen d'un spectromètre de masse THOMSON TSN 206 S équipé d'une source à thermoionisation à filament unique de tantale, et suivant la méthodologie ci-dessous :

avant chaque chargement dans le spectromètre, les filaments porte-échantillons ont été soigneusement dégazés sous vide, à température élevée. Pour l'exploration des diverses

masses ont été utilisés un champ magnétique programmable pas à pas et une tension fixe. Les signaux relatifs aux isotopes 39 et 41 du potassium, amplifiés par un multiplicateur d'électrons, ont été traités sur ordinateur pour tenir compte des corrections à apporter aux informations du multiplicateur (*).

Cette technique de mesure n'utilise pas d'étalon interne enrichi en ^{41}K . Ainsi la comparaison des rapports $^{39}\text{K}/^{41}\text{K}$ est directe et affectée par les erreurs systématiques et aléatoires rattachées à tous les éléments de la chaîne de mesure.

Pour cette raison, et dans le but de contrôler (avec un risque d'erreur connu) la signification des variations observées des rapports d'abondance, nous avons mis en oeuvre une méthode statistique non-paramétrique de traitement des mesures qui est expliquée dans le paragraphe suivant.

2. Résultats expérimentaux et traitement des mesures

Tout d'abord définissons le sens que nous donnons à la mesure observée d'un rapport d'abondance isotopique :

- quand on dépose une goutte de solution sur le filament porte-échantillon du spectromètre de masse on obtient, après balayage du champ magnétique, une valeur r du rapport d'abondance des deux isotopes contenus dans la solution. L'expérience montre que, si l'on effectue d'autres balayages du champ magnétique avec le même dépôt sur le filament, les valeurs obtenues pour la mesure du rapport d'abondance fluctuent aléatoirement (en se distribuant théoriquement suivant une loi de Gauss). En répétant les balayages on établit un histogramme des valeurs observées qui s'ajuste d'autant mieux à une courbe de Gauss que le nombre des balayages successifs est important. C'est la moyenne \bar{r} de cette série statistique qui sera prise comme valeur observée R du rapport d'abondance isotopique de la solution.

Tous les histogrammes des valeurs mesurées fournissant, comme indiqué ci-dessus, les rapports d'abondance $\bar{r}(\text{H}_1)$, $\bar{r}(\text{B}_1)$ et $\bar{r}(\text{Té})$, relatifs aux prélèvements de solution dans le haut et dans le bas de chaque colonne ainsi que dans la solution témoin, sont rassemblés dans l'annexe II-2.

(*) La conduite des mesures des rapports d'abondance a été assurée par Monsieur R.MENENDEZ au Laboratoire de Spectrométrie de masse, Division géologie, à la SNEAp, à Pau.

a) Variation du rapport d'abondance du potassium en solution de chlorure

Dans cette étude de la migration des isotopes de potassium par thermodiffusion nous souhaitions observer, en accord avec la théorie déjà appliquée pour les isotopes de l'eau, la sélectivité des séparations en fonction de la perméabilité du milieu poreux, de la température moyenne et, si possible, de la concentration initiale. Mais la médiocre précision obtenue sur la mesure des rapports d'abondance $\bar{r}(H_1)$ et $\bar{r}(B_1)$ (tableau XI) nous a montré que la méthode spectrométrique employée ne permettait pas d'envisager une analyse assez fine de la variabilité des séparations isotopiques en fonction des conditions expérimentales (température moyenne, gradient thermique, perméabilité du garnissage poreux).

Colonne i	Concentration N	\bar{T} °C	ΔT °C	granulo- métrie du garnissage poreux mm	k_i cm ²	Mesures des rapports d'abondance isotopique $^{39}\text{K}/^{41}\text{K}$	
						HAUT $\bar{r}(H_1)$	BAS $\bar{r}(B_1)$
01	0,1	45	20	0,063-0,080	$0,34 \cdot 10^{-7}$	13,81 ₅	13,35 ₂
02	"	"	"	0,100-0,125	$0,85 \cdot 10^{-7}$	13,82 ₇	13,64 ₀
03	"	44	"	0,315-0,400	$8,50 \cdot 10^{-7}$	13,76 ₂	13,39 ₉
04	"	"	"	0,400-0,500	$1,35 \cdot 10^{-6}$	13,83 ₅	13,52 ₃
05	"	"	"	"	"	13,87 ₄	13,40 ₆
06	"	"	"	"	"	13,85 ₁	13,68 ₆
07	"	60	19	"	"	13,71 ₆	13,42 ₆
08	0,01	45	"	"	"	13,72 ₄	13,53 ₉

Tableau XI. - Mesures des rapports d'abondance isotopique du potassium, en haut et en bas des colonnes, correspondant aux diverses conditions expérimentales

De ce fait nous avons dû limiter notre objectif, dans un premier temps, à la démonstration de l'existence d'une séparation isotopique d'origine thermogravitationnelle. Pour cela nous avons regroupé toutes les observations faites sur les différentes expériences afin de constituer deux échantillons de mesures (respectivement pour le haut et le bas des colonnes) à partir desquels il sera possible de retirer une information beaucoup plus solide sur l'ampleur d'une séparation isotopique par thermodiffusion. L'analyse statistique indispensable à l'exploitation des résultats est précisée ci-dessous.

Position du problème de l'exploitation des mesures

La grandeur "rapport d'abondance isotopique" des deux isotopes ^{39}K et ^{41}K , présents dans un prélèvement de solution p_i (*), possède une valeur exacte $R(p_i)$, inconnue, qu'il faut estimer au moyen d'un appareillage (spectromètre de masse) fournissant une mesure $\bar{r}(p_i)$ "biaisée". Dans ce biais intervient une part systématique, qui n'est pas gênante d'un point de vue comparatif, mais aussi une part aléatoire.

La mesure $\bar{r}(p_i)$ du rapport d'abondance $R(p_i)$ constitue une valeur observée sur un échantillon issu de la population infinie de mesures possibles associées à chaque prélèvement p_i de solution de potassium.

Le problème est de pouvoir déterminer si les populations-parent dont sont issus les échantillons de mesure peuvent être considérées comme significativement différentes. Physiquement, cela reviendrait à en conclure que les rapports d'abondance de la solution initiale de potassium ont été modifiés dans le haut et dans le bas des colonnes par l'action thermogravitationnelle.

Au-delà d'une comparaison concluant à l'existence d'une séparation physique des deux isotopes, nous devons aussi estimer l'écart entre les deux distributions, c'est-à-dire l'amplitude de la séparation.

Choix du critère de comparaison des échantillons de mesures

On peut dire que les différentes populations des mesures des rapports d'abondance en haut, en bas, et sur le témoin, sont caractérisées par les variables aléatoires $R(H)$, $R(B)$, et $R(Té)$ qui suivent des lois de probabilité inconnues auxquelles on ne peut attribuer un quelconque paramètre de position. De plus, pour comparer entre elles ces populations, la taille des échantillons de mesures étant faible ($i = 8$), nous avons dû écarter (comme test d'hypothèse) le classique test de Student et faire appel à des méthodes non-paramétriques de statistique inférentielle qui permettent de s'affranchir d'hypothèses précises relatives aux populations-parent. Le test que nous avons choisi d'appliquer pour comparer les mesures des rapports d'abondance entre le haut et le bas des colonnes est celui de WILCOXON pour échantillons appariés dont la technique est rappelée dans l'annexe II-3. Ce test nous semble bien adapté parce que les échantillons à comparer correspondent à des prélèvements effectués simultanément sur une même colonne de thermodiffusion.

b) Discussion des résultats expérimentaux

- Preuve d'une séparation isotopique entre le haut et le bas des colonnes provoquée par thermodiffusion.

Les deux échantillons constitués chacun par les i mesures appariées $\bar{r}(H_i)$ et $\bar{r}(B_i)$, avec $i = 1, 2, \dots, 8$, sont rassemblés dans le tableau XII avec indication des différences pour chaque paire d'observations. Dans ce tableau, nous avons calculé aussi les moyennes et écarts-type observés.

Pour l'application du test de Wilcoxon (annexe II-3) on acceptera de rejeter l'hypothèse nulle (identité des deux distributions), au risque de 1%, contre l'hypothèse alternative que les mesures $\bar{r}(B_i)$ sont inférieures aux mesures $\bar{r}(H_i)$.

(*) p_i identifie le prélèvement de solution, respectivement en haut, en bas de la colonne, ou dans l'échantillon témoin correspondant, avec : $p = H$, ou B , ou $Té$
et : $i =$ numéro de colonne.

Colonne i	Mesures des rapports d'abondance isotopique $^{39}\text{K}/^{41}\text{K}$		Ecart >0	Rang >0
	HAUT $\bar{r}(H_i)$	BAS $\bar{r}(B_i)$		
01	13,81 ₅	13,35 ₂	0,463	2
02	13,82 ₇	13,64 ₀	0,187	6
03	13,76 ₂	13,39 ₉	0,363	3
04	13,83 ₅	13,52 ₃	0,312	4
05	13,87 ₄	13,40 ₆	0,468	1
06	13,85 ₁	13,68 ₆	0,165	8
07	13,71 ₆	13,42 ₆	0,290	5
08	13,72 ₄	13,53 ₉	0,185	7
Moyenne	13,80 ₀	13,49 ₆	0,304	
Ecart-type	0,055	0,113	0,113 ₅	
Somme des rangs positifs				36

Tableau XII. - Ecart entre mesures appariées, pour application du test de Wilcoxon.

D'après la table des probabilités cumulées (annexe II-3) on doit rejeter l'hypothèse nulle, pour un effectif $n=8$, au seuil de 1%, à partir de $T = 34$. Or, ici, on obtient une somme des rangs positifs égale à 36.

On peut donc conclure que les rapports d'abondance $^{39}\text{K}/^{41}\text{K}$ sont significativement plus élevés dans le haut des colonnes que dans le bas c'est-à-dire que les isotopes lourds ^{41}K migrent par effet thermogravitationnel vers le bas des colonnes, tandis que les isotopes plus légers ^{39}K migrent vers le haut.

- Evaluation de l'ampleur de la séparation isotopique. Essai de détermination d'un intervalle de confiance.

Nous venons de montrer que les deux distributions de mesures observées permettaient de conclure à une différence significative entre les rapports d'abondance. Les différences observées entre les mesures appariées $\bar{r}(H_i)$ et $\bar{r}(B_i)$ varient dans l'intervalle (0,165-0,468) dont la moyenne est $\delta = 0,304$, avec un écart type $\sigma = 0,113$.

L'adoption de cette moyenne comme paramètre de position de la distribution des différences n'aura de signification que si l'on peut admettre une hypothèse de symétrie de cette distribution autour de la moyenne observée.

C'est encore le test de Wilcoxon qui sera utilisé, mais bilatéralement (OWEN, 1967), selon la méthode décrite en annexe II-3. Dans ces conditions, avec un niveau de confiance de 0,995 la condition de non-rejet de l'hypothèse nulle (distribution symétrique) se fera pour $T_n \leq 35$ (T_n : valeur de la somme des rangs positifs). Les écarts à la position moyenne sont classés, avec leurs rangs correspondants, dans le tableau XIII.

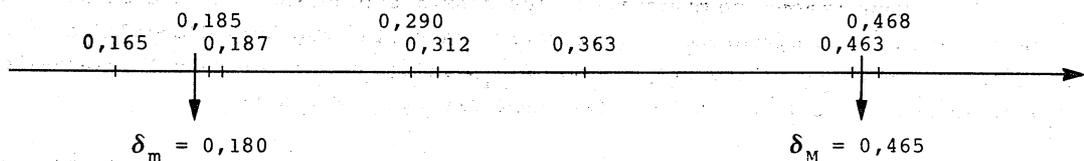
Différences observées	Ecart à la moyenne des écarts ($\bar{\delta} = 0,304$)			
	Ecart positif	Rang > 0	Ecart négatif	Rang < 0
0,463	0,159	2	.	
0,187			0,117	5
0,363	0,059	6		
0,312	0,008	8		
0,468	0,164	1		
0,165			0,139	3
0,290			0,014	7
0,185			0,119	4
Somme des rangs :		+ 17		- 19

Tableau XIII. - Rang des écarts à la moyenne des écarts, pour application du test bilatéral de WILCOXON.

La valeur observée, $t_n=17$, pour la statistique de Wilcoxon T_n , implique l'acceptation, au seuil choisi, de l'hypothèse d'une distribution symétrique autour de la moyenne.

Pour déterminer, maintenant, un intervalle de confiance de cette moyenne $\bar{\delta}$, sans hypothèse supplémentaire sur sa distribution, il faut envisager les translations minimum, δ_m , et maximum, δ_M , acceptables pour la moyenne, à partir desquelles on doit rejeter l'hypothèse de symétrie de la distribution des différences, selon la même procédure que ci-dessus.

Les positions des différences sont schématisées sur l'axe ci-dessous, où l'on a indiqué les bornes de l'intervalle dans lequel on ne peut rejeter l'hypothèse de symétrie de la population autour de la moyenne $\bar{\delta}$.



Conformément au risque d'erreur accepté, on pourra indiquer comme intervalle de confiance des différences : (0,180 - 0,465).

Fig. 16 KCl Rapport d'abondance isotopique $^{39}\text{K}/^{41}\text{K}$ Témoin

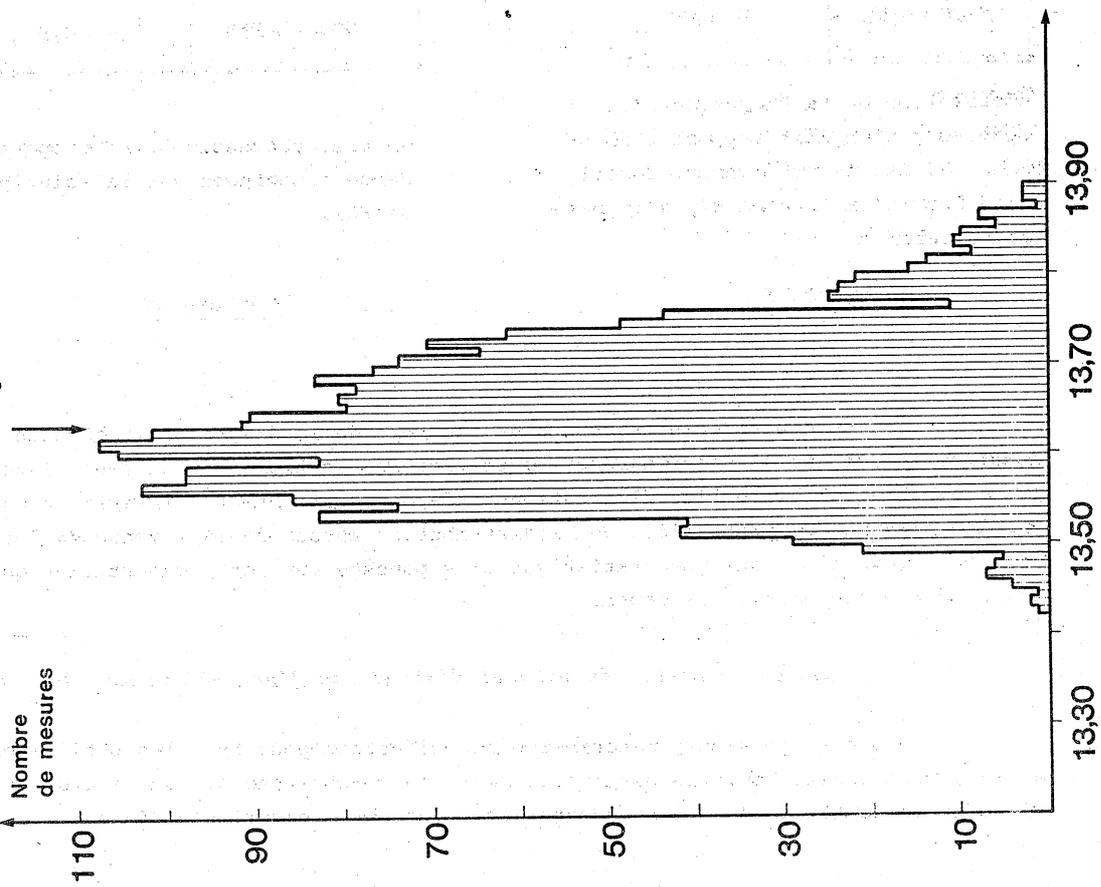
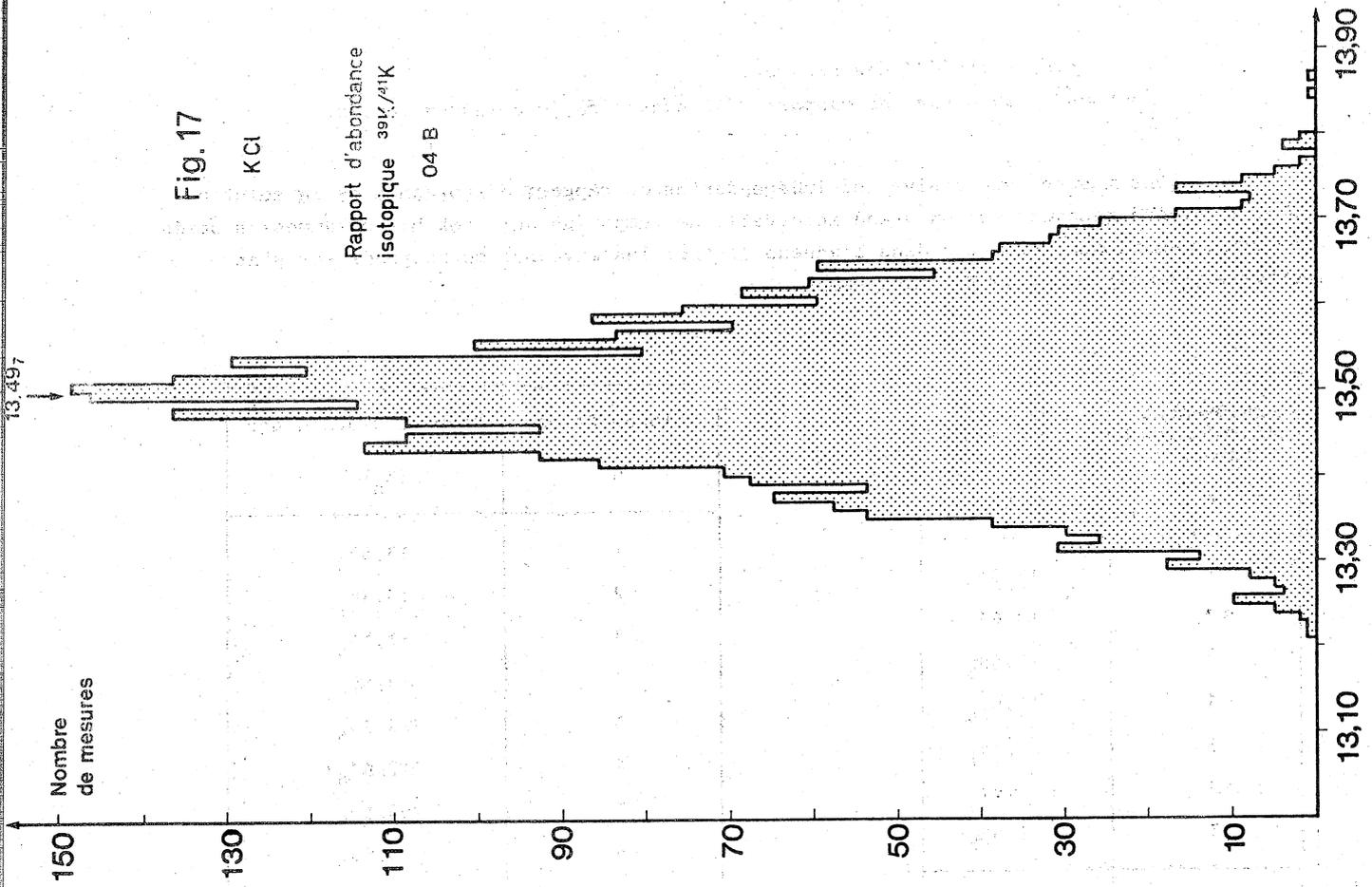


Fig. 17

KCl

Rapport d'abondance isotopique $^{39}\text{K}/^{41}\text{K}$

04 B



- *Reproductibilité des mesures.*

Cas de la mesure du rapport d'abondance de la solution témoin.

Des mesures successives et indépendantes du rapport d'abondance de la solution témoin ont été répétées sur un grand intervalle de temps (un an). Les histogrammes associés à chaque mesure sont reportés dans l'annexe II-3 et les moyennes correspondantes sont indiquées dans le tableau XIV ci-dessous.

Prélèvement de solution témoin n	Rapport d'abondance $\bar{r}(T\bar{e}(n))$
1	13,59 ₉
2	13,69 ₃
3	13,59 ₈
4	13,61 ₆
5	13,65 ₃
6	13,57 ₆
7	13,55 ₈
Moyenne	13,61 ₃
Ecart-type	0,043

Observation de la dispersion des mesures \bar{r} d'un même rapport d'abondance R. Cas du prélèvement de solution dans l'expérience 04, à la base de la colonne.

Tableau XIV.

Colonne 04-bas n	Rapport d'abondance $\bar{r}(B_n)$
1	13,52 ₃
2	13,48 ₅
3	13,36 ₀
4	13,60 ₉
5	13,44 ₅
6	13,44 ₈
7	13,45 ₅
8	13,56 ₁
Moyenne	13,48 ₆
Ecart-type	0,07 ₃

Mesures successives des rapports d'abondance effectuées sur la solution témoin de KCl.

Tableau XV.

En vue d'une démonstration plus concrète de la dispersion inhérente à la méthode spectrométrique, nous avons regroupé toutes les observations sur un seul histogramme (fig.16) qui englobe ainsi toutes les fluctuations aléatoires et permet d'inférer un marquage très net d'un maximum de probabilité de la distribution autour de la moyenne de l'échantillon. Nous ne ferons pas d'analyse statistique plus poussée sur cette répartition qui semble assez proche d'une répartition de Gauss.

Cas de la mesure du rapport d'abondance d'un prélèvement de solution.

Nous ne pouvons, matériellement, effectuer pour tous les prélèvements une étude de la dispersion des mesures observées. Ainsi avons-nous choisi, au hasard, un prélèvement de solution de KCl à la fin d'une expérience (ce fut l'expérience 04-bas).

Comme précédemment, des mesures successives indépendantes du rapport d'abondance ont été répétées, en nombre limité, sur un long intervalle de temps (environ 6 mois).

Les histogrammes relevés pour ces mesures sont indiqués en annexe II-2 et leurs moyennes sont rassemblées dans le tableau XV.

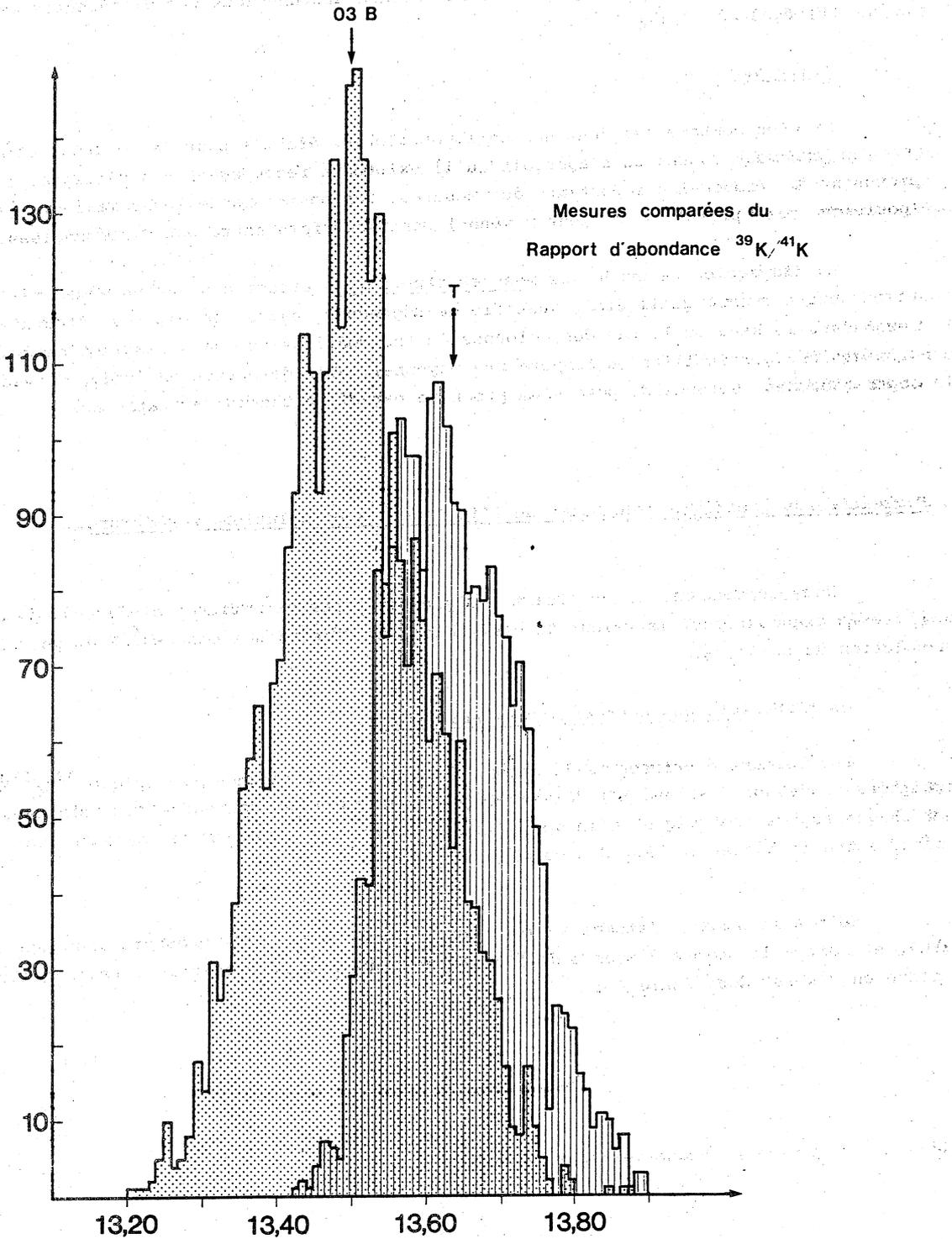


Fig. 18. - KCl. Mesures comparées du rapport d'abondance $^{39}\text{K}/^{41}\text{K}$ par regroupement de toutes les mesures effectuées respectivement sur l'échantillon témoin (T) et sur le prélèvement (03 bas).

Pour montrer plus concrètement la dispersion des mesures, nous les avons toutes reportées sur un histogramme unique (fig. 17) pour englober, comme ci-dessus, les fluctuations aléatoires propres à la méthode de mesure. Ici encore la répartition semble assez proche d'une répartition gaussienne, la moyenne observée étant égale à 13,49₇.

Cette valeur est très proche de la moyenne arithmétique des différentes mesures (tableau XV) égale à 13,48₆.

Remarque.

Si l'on compare les deux histogrammes globaux établis pour la solution témoin et pour le prélèvement 03-Bas on s'aperçoit qu'il existe un recoupement non négligeable (fig. 18) provenant de la dispersion importante des mesures. Les positions de leurs maximums respectifs (position la plus probable de leur moyenne) sont toutefois nettement différenciées.

La dispersion observée des mesures répétitives effectuées sur un même prélèvement de solution nous a montré qu'il était justifié de regrouper toutes les mesures effectuées respectivement dans le haut ou le bas des colonnes de thermodiffusion, sans distinction de conditions expérimentales (perméabilité ou température moyenne), afin de mettre en évidence avec certitude la séparation des isotopes du potassium produite par effet thermogravitationnel.

3. Evaluation du coefficient de Soret de l'isotope ⁴¹K en solution de chlorure.

Nous essaierons, en utilisant les plus précises des mesures ci-dessus, de donner un ordre de grandeur pour la valeur du coefficient de Soret des isotopes ⁴¹K du potassium en solution de chlorure.

a) Expression des concentrations relatives

Les valeurs exprimées de la mesure du rapport d'abondance isotopique ³⁹K/⁴¹K consignées ci-dessus (tableau XI) doivent être transformées en concentration relative, pour chaque espèce isotopique, afin de pouvoir calculer les rapports de concentration obtenus entre le bas et le haut des colonnes.

Soit x le nombre d'atomes de l'isotope ⁴¹K, le plus rare, présents dans une solution de KCl, et soit y le nombre d'atomes de ³⁹K présents dans la même solution. La concentration relative en ⁴¹K est donc égale à :

$$n_{41K} = \frac{x}{x + y}$$

ou encore, en divisant chaque terme du rapport par x :

$$n_{41K} = \frac{1}{1 + \frac{y}{x}}$$

et, avec :

$${}^{39}\text{K}/{}^{41}\text{K} = \frac{Y}{X} = R,$$

on peut écrire :

$$n_{41\text{K}} = \frac{1}{1 + R}$$

de façon comparable on aurait calculé :

$$n_{39\text{K}} = \frac{R}{1 + R}$$

Les concentrations des divers prélèvements au sommet et à la base de nos colonnes de thermodiffusion sont ainsi évaluées dans le tableau XVI, d'après les rapports d'abondance donnés dans le tableau XI, ainsi que les rapports de concentration correspondants. Seules ont été retenues les expériences dont les histogrammes de mesures étaient suffisamment affinés grâce à un nombre élevé de balayages successifs du champ magnétique dans le spectromètre de masse.

Colonne i	k_i .10 ⁻⁷ cm ²	k 10 ⁻⁶ cm ²	log k	Concentrations isotopiques en ⁴¹ K		Rapport de concentration q = n _B /n _H
				HAUT n(H ₁)	BAS n(B ₁)	
02	0,85	0,21	-6,67	0,06744 ₄	0,06830 ₆	1,012 ₈
03	8,50	2,12	-5,67	0,06774 ₁	0,06944 ₉	1,025 ₂
04	13,5	3,35	-5,47	0,06740 ₈	0,06885 ₆	1,021 ₅
05	"	"	"	0,06723 ₁	0,06941 ₅	1,032 ₅
06	"	"	"	0,06733 ₅	0,06809 ₂	1,011 ₂
07	"	"	"	0,06795 ₃	0,06878 ₀	1,020 ₁
Témoin				0,0684 ₃		

Tableau XVI. - Expression des concentrations isotopiques en ⁴¹K, pour les différentes conditions expérimentales, et rapports de concentration observés entre le bas et le haut des colonnes.

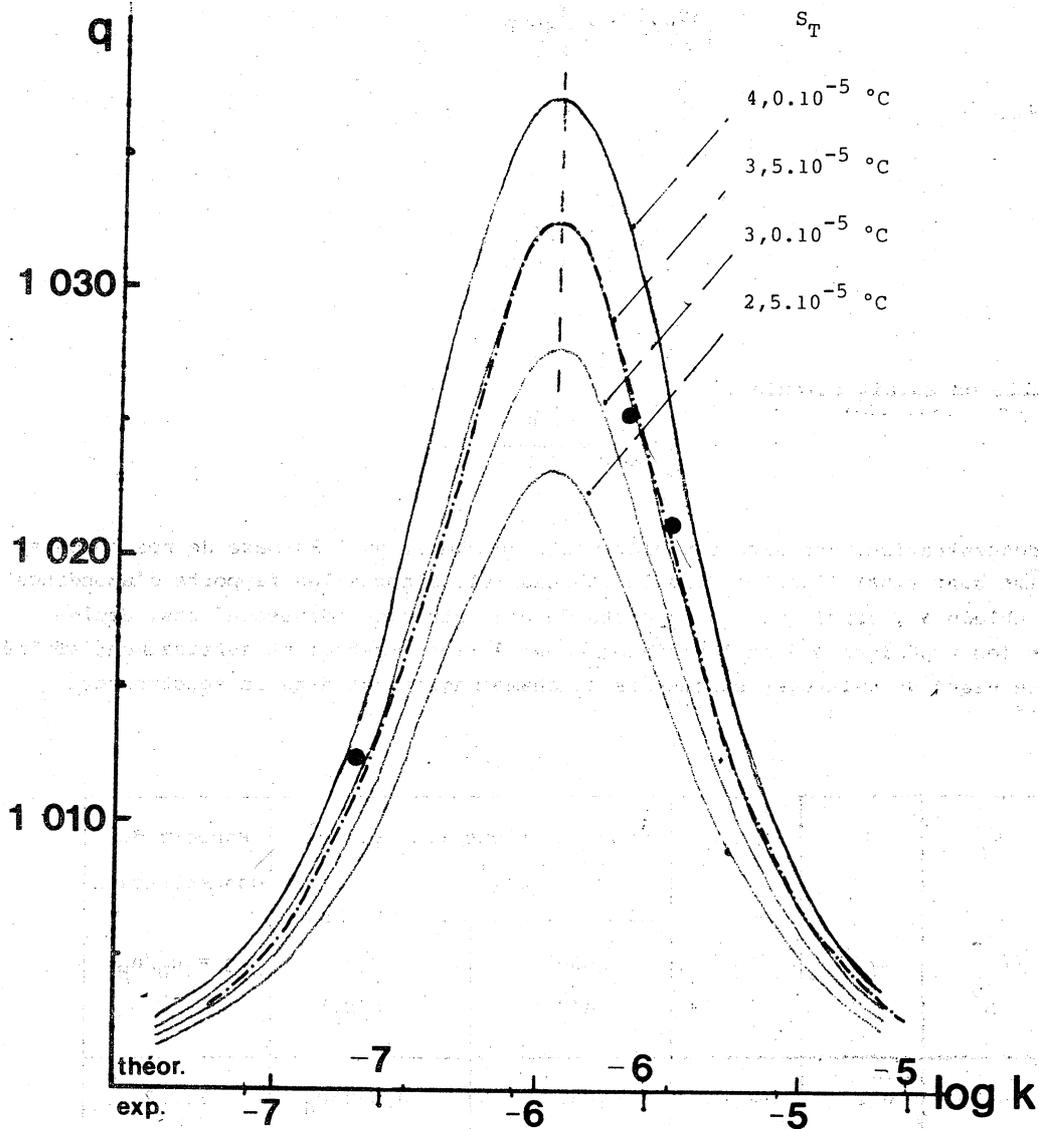


Fig. 19.- ^{41}KCl . Situation des points expérimentaux par rapport aux courbes théoriques $q = f(\log k)$.

b) Estimation du coefficient de Soret

On utilise la méthode de recherche du maximum de concentration, en fonction de la perméabilité, déjà développée dans le paragraphe A-5.

Les valeurs des paramètres physico-chimiques et les caractéristiques des colonnes nécessaires au calcul de la courbe théorique de variation de q en fonction de $\log k$ sont indiqués dans le tableau XVII, à la température $\bar{T} = 45^\circ\text{C}$.

g	ΔT	β	ϵ	η	ρ	D_a	a	b	L
cm/s	$^{\circ}C$			poise		cm^2/s	cm	cm	cm
981	20	0,0004	0,4	0,006	1,00	0,00002	0,4	4	40

Tableau XVII. - KCl. Paramètres physico-chimiques, pour $\bar{T} = 45^{\circ}C$, et caractéristiques expérimentales des colonnes.

Le faisceau de courbes $q = f(\log k)$ a été calculé point par point pour différentes valeurs S_T du coefficient de Soret prises systématiquement dans l'intervalle $2,5-4,0 \cdot 10^{-5} \text{ }^{\circ}C^{-1}$ choisi à priori en accord avec une estimation grossière (fig. 19).

Les valeurs observées des rapports de concentration pour différentes perméabilités (tableau XVI) ont été reportées sur la fig. 19. Nous en avons écarté l'expérience 01, pour laquelle les histogrammes aboutissant à la mesure du rapport d'abondance étaient trop incomplets et impliquaient une incertitude expérimentale trop élevée (annexe II-3).

Le point représentatif de la perméabilité $k = 13,5 \times 10^{-7} \text{ cm}^2$ correspond à la moyenne des résultats issus des expériences indépendantes 04, 05, 06, 07.

Par application de la méthode du maximum de concentration, le meilleur ajustement des courbes théorique et pratique (transparent fig. 19) correspond à un coefficient de Soret, pour ^{41}K , égal à :

$$S_T = 3,5 \cdot 10^{-5} \text{ }^{\circ}C^{-1} \pm 0,5 \cdot 10^{-5} \text{ }^{\circ}C^{-1}$$

avec un décalage des perméabilités, sur l'abscisse $\log k$, égal à 0,44.

4. Séparation isotopique du potassium par thermodiffusion dans une solution de K_2SO_4 .

Le phénomène de séparation isotopique a probablement un caractère de généralité dans toutes les solutions de potassium. Ainsi avons-nous fait des essais sur une solution de K_2SO_4 .

La méthode de mesure des rapports d'abondance est identique à celle qui a été décrite ci-dessus pour le KCl ; les histogrammes ayant permis de déterminer chacune des mesures sont indiqués en annexe II-2.

La discussion précédente des valeurs mesurées par spectrométrie de masse dans le cas des solutions de KCl nous a montré que, malgré une perte d'information sensible résultant de la médiocre précision de la méthode d'analyse employée, on pouvait cependant obtenir une valeur significative du coefficient de Soret. Ainsi, nous ne referons pas, dans le cas de K_2SO_4 , cette étude statistique des résultats observés.

a) Résultats expérimentaux

Les essais ont porté sur des solutions de concentration 0,1N et 0,5N préparées à partir d'une même solution initiale. Les valeurs des conditions expérimentales et des séparations obtenues sont rassemblées dans le tableau XVIII.

$\bar{T} = 44^\circ\text{C}$ $\Delta T = 20^\circ\text{C}$ $a = 0,4 \text{ cm}$ $L = 40 \text{ cm}$ $k_i = 1,35 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2$								
Colonne i	Concentration en K_2SO_4 N	Rapports d'abondance $^{39}\text{K}/^{41}\text{K}$			Concentrations isotopiques en ^{41}K			$q = \frac{n_B}{n_H}$
		HAUT	TEMOIN	BAS	HAUT	TEMOIN	BAS	
09	0,1	13,87 ₀	13,81 ₂	13,63 ₂	0,06724 ₈	0,06751 ₃	0,06834 ₃	1,016 ₃
10	0,5	13,89 ₀	"	13,67 ₈	0,06715 ₉	"	0,06812 ₉	1,014 ₄
11	"	13,88 ₇	"	13,70 ₃	0,06717 ₃	"	0,06801 ₃	1,012 ₅
Valeur moyenne du rapport de concentration isotopique								1,014 ₄

Tableau XVIII. - K_2SO_4 . Conditions expérimentales et séparations isotopiques du potassium obtenues par effet thermogravitationnel en milieu poreux.

b) Estimation du coefficient de Soret

On ne pourra utiliser, comme ci-dessus, la méthode du maximum de concentration en fonction de la perméabilité puisque, dans les trois colonnes, le garnissage poreux est identique.

Cependant, nous obtiendrons une évaluation du coefficient de Soret, estimée par défaut, en considérant la moyenne des valeurs obtenues pour le coefficient de concentration et en l'introduisant dans la formule (76). Ainsi :

$$S_T = \frac{24 \cdot a}{\sqrt{120 \cdot L \cdot \Delta T}} \cdot \text{Log } q \neq \underline{1,6 \cdot 10^{-5} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}}$$

5. Discussion.

Nos expériences ont montré qu'il était possible, par effet thermogravitationnel en milieu poreux, de provoquer une variation d'abondance isotopique ($^{39}\text{K}/^{41}\text{K}$) dans des solutions de chlorure ou de sulfate de potassium.

Le rapport de masse entre les deux isotopes considérés (égal à 41/39) est peu différent de celui relatif à l'eau lourde (légèrement inférieur), dans ces conditions il n'est pas surprenant que le coefficient de Soret correspondant soit d'un ordre de grandeur comparable (quelques unités. 10^{-5}°C^{-1}). L'état de solvation des différents isotopes en solution s'ajoutant à l'effet de masse pour régler le phénomène d'autothermodiffusion dans le couple $^{39}\text{K} - ^{41}\text{K}$, la nature de l'anion associé (Cl^- ou SO_4^{--} , par exemple) influe probablement sur la valeur du coefficient de Soret. La précision de nos résultats expérimentaux est toutefois insuffisante pour évaluer cet effet.

° ° ° ° ° °
° °

... ..

... ..

... ..

... ..

... ..

... ..

... ..

... ..

... ..

... ..

... ..

... ..

CHAPITRE II

MIGRATION D'ELEMENTS DISSOUS, PAR EFFET THERMOGRAVITATIONNEL EN MILIEU POREUX

Dans ce chapitre nous présentons les résultats d'observations expérimentales relatives à la concentration des solutions ioniques, dans le but de montrer les possibilités d'application de l'effet thermogravitationnel dans des domaines divers tels que :

- l'enrichissement de jus de lixiviation de minerais pauvres,
- les synthèses de minéraux et la cristallisation ménagée d'un monocristal,
- l'enrichissement de solutions salines (application aux sels de terres rares).

Pour ces différentes expérimentations nous avons utilisé de façon complémentaire divers types de cellules d'effet thermogravitationnel à garnissage poreux :

- des cellules cylindriques, en verre, à gradient thermique horizontal, sans réservoir aux extrémités, pour l'observation de forts rapports de concentration et la synthèse de minéraux à $p = 1$ Bar et $T < 100^\circ\text{C}$.

- des cellules cylindriques à gradient vertical, en acier inoxydable, adaptées aux conditions particulières de température et de pression ($T > 100^\circ\text{C}$, $p > 1$ bar) requises pour certaines synthèses.

- des cellules planes, à réservoirs, de faible hauteur, utiles pour suivre l'évolution des concentrations en fonction du temps au moyen de prises d'essais successives qui ne perturbent pas le fonctionnement de la cellule.

A. EXEMPLE D'ENRICHISSEMENT DE JUS DE LIXIVIATION PAR THERMODIFFUSION. CAS DE MINERAIS D'URANIUM

Nous avons décrit, dans le chapitre II de la première partie, la phénoménologie de l'effet thermogravitationnel en milieu poreux et les concentrations sélectives qu'il peut provoquer par le jeu combiné des valeurs de la perméabilité du garnissage poreux et du coefficient de Soret du mélange.

Le coefficient de Soret des solutions de nitrate d'uranyle étant l'un des plus élevés ($> 15 \cdot 10^{-3} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$) il était logique de penser tout d'abord aux minerais d'uranium pour proposer l'effet thermogravitationnel comme facteur d'enrichissement des jus de lixiviation de minerais pauvres. Nous indiquons ci-dessous le principe de cette méthode avec les résultats de nos premiers essais en milieu nitrique (COSTESEQUE et SCHOTT, 1977). Dans ce cas,

l'uranium passant en solution sous la forme d'un nitrate d'uranyle, nous commencerons par préciser le comportement thermogravitationnel de ce sel.

1. La concentration du nitrate d'uranyle.

Afin de préciser les conditions optimales de concentration du nitrate d'uranyle nous avons tout d'abord complété une étude amorcée par ESTEBE (1970) sur le comportement thermogravitationnel de ce sel dans les colonnes à garnissage poreux.

a) Résultats expérimentaux.

Nos expériences ont été réalisées dans une colonne d'effet thermogravitationnel, en verre pyrex, conforme au schéma de la fig. 13. Le garnissage poreux est assuré au moyen de grains de corindon artificiel calibrés.

Concentration initiale (N)	0,5			0,5		
	Perméabilité k (cm ²)			5,32.10 ⁻⁶		
Température moyenne \bar{T} (°C)	42,5			42,5		
Ecart de température T (°C)	19			19		
Durée (jours)	Concentration (N)			Concentration (N)		
	HAUT	BAS	q	HAUT	BAS	q
20	0,30	0,86	2,80	-	-	-
32	-	-	-	0,48	0,88	1,83
37	0,12	1,71	14,20	-	-	-
68	0,04	3,73	93,20	0,28	2,45	8,70
99	-	-	-	0,06	3,99	66,50
109	-	4,76 (*)	(*)	-	-	-
140	-	-	-	-	4,74 (*)	(*)

(*) La solution cristallise dans la seringue de prélèvement, par refroidissement.

Tableau XIX. - Nitrate d'uranyle (UO₂(NO₃)₂). Conditions expérimentales et variations de concentration provoquées par effet thermogravitationnel.

Les résultats antérieurs d'ESTEBE (1970) ne couvrant que le domaine de perméabilité associé à des granulométries $0,6 \text{ mm} < g < 1,2 \text{ mm}$, nous avons complété une partie du domaine encore inexploré pour les solutions de concentration initiale $0,5 \text{ N}$.

Les variations de concentration observées dans le bas et le haut des colonnes sont indiquées dans le tableau XIX, en fonction du temps, et reportées sur la fig. 20 où nous avons aussi rappelé, en pointillés, les résultats d'ESTEBE. Les mesures suivies d'un (*) signifient que le prélèvement de solution correspondant, ramené à la température ambiante de 20°C , a cristallisé.

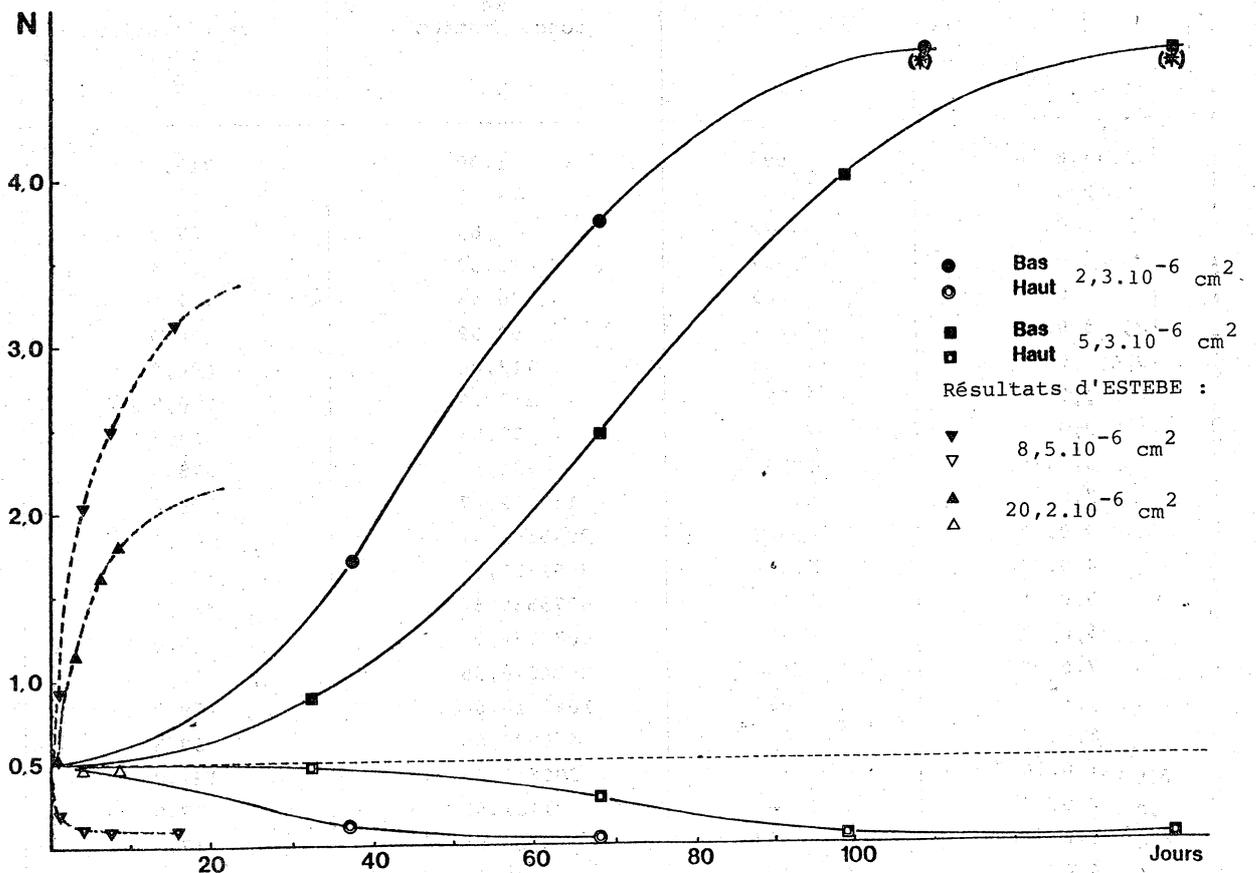


Fig. 20. - Nitrate d'uranyle. Variations de concentration produites par effet thermogravitationnel.

b) Discussion des observations.

Les perméabilités utilisées dans les expériences d'ESTEBE lui avaient permis d'atteindre assez rapidement la proximité de l'état stationnaire (après dix jours environ), mais l'ampleur des concentrations restait insuffisante, sous ces conditions, pour obtenir la cristallisation à partir d'une solution initiale de concentration $0,5 \text{ N}$. Par contre, la perméabilité des garnissages poreux choisis pour nos expériences nous a permis d'atteindre, au bout d'un temps de l'ordre de trois mois, des rapports de concentration tels que l'on observe la saturation du nitrate d'uranyle au bas des colonnes.

g cm/s ²	b cm	a cm	L cm	ΔT °C	β	ε	η poise	ρ	D	S _T °C ⁻¹
981	4	0,4	40	20	4.10 ⁻⁴	0,4	2.10 ⁻²	1,065	6,6.10 ⁻⁶	0,0175
k cm ²		log k		Rapport de concentration q			Temps caractéristique (jours) θ			
1,0.10 ⁻⁸				-7,999			1,99			710,4
2,0. "				-7,698			3,98			709,4
3,0. "				-7,522			7,89			707,7
4,0. "				-7,397			15,57			705,4
5,0. "				-7,301			30,46			702,5
6,0. "				-7,221			59,09			698,9
7,0. "				-7,154			113,04			694,8
8,0. "				-7,096			213,76			690,0
9,0. "				-7,045			398,53			684,8
1,0.10 ⁻⁷				-6,999			731,52			678,9
2,0. "				-6,698			110702,47			599,0
3,0. "				-6,522			2085591,81			501,1
4,0. "				-6,393			7091731,07			407,9
5,0. "				-6,301			8075566,54			329,4
6,0. "				-6,221			5080348,92			266,8
7,0. "				-6,154			2424078,95			217,9
8,0. "				-6,096			1047818,04			179,9
9,0. "				-6,045			449925,85			150,3
1,0.10 ⁻⁶				-5,999			200613,13			127,0
2,0. "				-5,698			1181,82			37,0
3,0. "				-5,522			130,54			17,1
4,0. "				-5,397			40,53			9,8
5,0. "				-5,301			19,75			6,3
6,0. "				-5,221			12,16			4,4
7,0. "				-5,154			8,57			3,3
8,0. "				-5,096			6,59			2,5
9,0. "				-5,045			5,36			2,0

Tableau XX. - Nitrate d'uranyle. Estimation théorique des rapports de concentration et temps caractéristiques en fonction de la perméabilité.

A titre indicatif, nous avons calculé les rapports de concentration q , à l'état stationnaire, en accord avec les relations (66) à (69). Les valeurs ainsi prévues, indiquées en fonction de la perméabilité du garnissage et avec les temps caractéristiques théoriques correspondants (tableau XX), ont des valeurs exceptionnellement élevées et restent très importantes dans un large domaine de perméabilité du garnissage poreux (deux unités sur $\log k$). Ceci explique pourquoi, tant dans les expériences d'ESTEBE que dans les nôtres, couvrant ensemble un domaine de perméabilités réelles de $0,8 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2$ à $0,8 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2$, on a pu observer dans chacun des essais un rapport de concentration toujours élevé. Toutefois, conformément à la prévision théorique des temps caractéristiques, la cinétique du phénomène varie nettement d'un garnissage à l'autre (cf. allure des courbes fig. 20). Le calcul particulier de la perméabilité optimale fournit, par application de la relation (72-bis) :

$$k_{\max} = 4,3 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^2$$

et ;

$$q_{\max} = 8,7 \cdot 10^6$$

De l'ensemble de ces considérations il ressort essentiellement la mise en évidence expérimentale d'une zone de perméabilité très large (prévue théoriquement) dans laquelle la concentration du nitrate d'uranyle, au bas des colonnes, peut devenir suffisante pour dépasser le produit de solubilité du sel et permettre sa cristallisation.

Sur la photographie de la planche I on montre l'aspect d'une colonne où l'on observe la forte coloration correspondant à la concentration du nitrate d'uranyle.

2. Dissolution d'un minéral et concentration simultanée du jus de lixiviation dans une colonne à garnissage.

En relation avec les observations du paragraphe précédent, on peut penser que les processus lents d'attaque de minerais pauvres pourraient, dans certains cas, être accompagnés utilement d'un processus de concentration sélective par effet thermogravitationnel. Ce procédé aurait l'avantage de limiter le renouvellement de solution agressive, nécessaire dans les lessivages habituels, et de pouvoir utiliser comme source d'énergie les calories provenant d'eaux résiduaires à températures peu élevées (inférieures à 60°C).

L'étude du comportement thermogravitationnel des solutions de nitrate d'uranyle, effectuée ci-dessus, nous a permis de montrer l'ampleur des concentrations qu'il est possible d'obtenir pour ce sel et de situer la zone optimale des perméabilités du garnissage poreux des colonnes. En conséquence, nous proposons ci-dessous un schéma expérimental illustrant le principe de concentration par effet thermogravitationnel d'un jus de lixiviation obtenu par une attaque nitrique d'un minéral d'uranium.

a) Dispositif expérimental et résultats.

Nous proposons ci-dessous deux expériences, différant par la disposition du minéral dans les colonnes à garnissage poreux, réalisées pour montrer la possibilité de lixiviation thermogravitationnelle des minerais. C'est dans le cas des minerais pauvres (teneurs inférieures à 1000 g/t) que cette méthode peut devenir intéressante (les minerais riches ne posant pas de problèmes d'exploitation).

Expérience L.U.1. - Dans une colonne cylindrique conforme au schéma de la fig. 13, on introduit un garnissage poreux ($k = 1,0 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2$) formé du mélange de 0,5 g de pechblende broyée (UO_2) et de 150 g de corindon. Ce milieu poreux, simulant un minerai de teneur moyenne égale à 3 300 g/t, est imprégné par 30 ml d'une solution 0,5 N d'acide nitrique. La température moyenne \bar{T} dans la colonne est maintenue égale à 44,5°C, avec un ΔT réel, entre parois, de 27°C.

Au bout de dix jours la quasi-totalité de l'uranium, passé en solution par attaque nitrique, s'était concentrée par effet thermogravitationnel au bas de la colonne sous la forme d'une solution à 830 g/l d'uranium (3,5 mole/l de nitrate d'uranyle), cf. planche II.

Expérience L.U.2. - Dans une colonne identique d'effet thermogravitationnel, 7 g d'un minerai d'uranium (***) sont placés au sommet du milieu poreux constitué de grains de corindon calibrés ($k = 1,0 \times 10^{-6} \text{ cm}^2$). On introduit ensuite dans la colonne une solution 1 N d'acide nitrique (environ 25 ml) qui attaque le minerai et dissout l'uranium. On observe, après une durée de 15 jours, que le sel d'uranium résultant de l'attaque du minerai a migré à travers la colonne pour s'y concentrer dans le bas (planche III). Le dosage, par fluorescence X, d'un prélèvement de ce concentré indique 13 g d'uranium par litre.

b) Discussion.

Les deux expériences réalisées montrent qu'il est possible d'utiliser l'effet thermogravitationnel pour extraire l'uranium d'un minerai au moyen d'une quantité limitée de réactif d'attaque et, surtout, qu'il est possible simultanément de concentrer dans un faible volume de solution l'uranium dissous.

Cette méthode de concentration présente deux avantages liés au principe même de l'effet thermogravitationnel :

- elle peut être sélective pour un élément grâce au choix d'une perméabilité du garnissage poreux compatible avec la concentration préférentielle de l'un des composés dissous (cf. phénoménologie de l'effet thermogravitationnel, Partie I, chapitre II).

- elle s'accommode de différences de températures modérées entre les deux parois des colonnes, et fonctionne à des températures moyennes peu élevées.

Le principe d'un tel processus de traitement pourrait, selon nous, être pris en considération pour la récupération ou la concentration d'éléments rares ou de prix élevé. On n'oubliera pas, enfin, qu'un autre intérêt devrait résulter de la possibilité d'utilisation de sources de chaleur à température peu élevée ($T < 60^\circ\text{C}$) qui pourraient provenir soit d'eaux chaudes d'origine géothermique, soit d'eaux résiduelles de l'industrie dont les énormes quantités de calories sont le plus souvent perdues.

(**) Provenance : AKOUTA, Niger. Teneur : 4 400 g/t d'uranium.

B. SYNTHÈSES HYDROTHERMALES ET CRISTALLISATION MENAGÉE PAR EFFET THERMOGRAVITATIONNEL EN MILIEU POREUX

Afin que l'on puisse considérer le mécanisme thermogravitationnel de transport de matière comme l'un des processus possibles de concentration des éléments des minéraux aboutissant à leur cristallisation, nous avons réalisé quelques expériences spécifiques de synthèse hydrothermale de carbonates par effet thermogravitationnel. La formation d'espèces stables sera obtenue par recristallisation à partir des éléments passés en solution sous l'action d'une eau pure imprégnant le garnissage poreux inerte. Dans certains cas, l'action dissolvante de cette eau sera augmentée par mise en communication avec un réservoir de CO_2 sous pression connue.

1. Exemples de synthèses de carbonates naturels.

a) Conduite des expériences.

En fonction des conditions de pression et de température choisies nous avons utilisé soit des cellules d'effet thermogravitationnel à gradient thermique horizontal (pour les pressions inférieures à 1 bar), soit des cellules à gradient thermique vertical descendant (pour les pressions supérieures à 1 bar) qui, seules, ont pu être adaptées pour résister en pression.

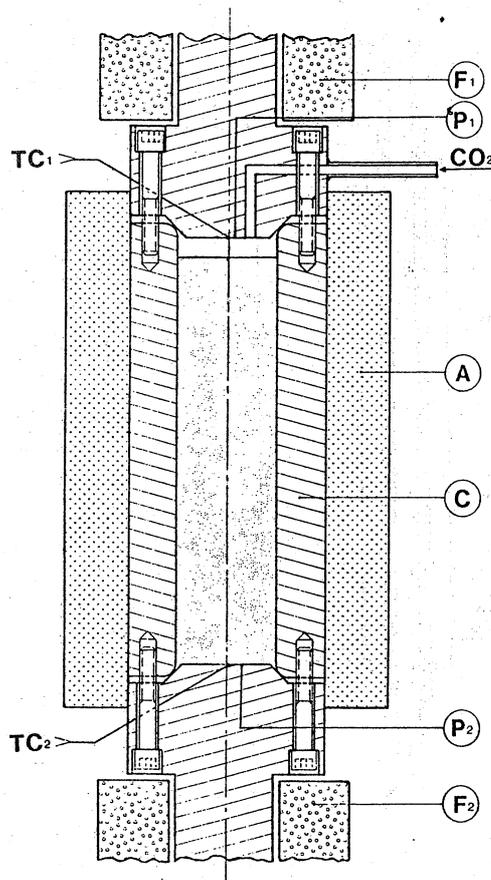


Fig. 22 .- Cellule d'effet thermogravitationnel à gradient vertical en acier inoxydable. Utilisable en surpression contrôlée.

Cellule à gradient vertical (fig. 22).

Un tube cylindrique C, en matériau inaltérable, de diamètre intérieur 30 mm, de hauteur 150 mm, est fermé à ses deux extrémités par des pièces métalliques amovibles à faces planes P_1 et P_2 maintenues à température constante par deux fours électriques F_1 et F_2 . Pour éviter les déperditions latérales de chaleur, le cylindre C est isolé extérieurement par une paroi adiabatique A en mousse de polyuréthane. Deux thermocouples TC_1 et TC_2 mesurent la température contre les plaques P_1 et P_2 .

Le milieu poreux inerte, à l'intérieur de la cellule, constitué de grains d'alumine calibrés, sera imprégné de la solution soumise à l'effet thermogravitationnel. Enfin, un conduit ménagé dans l'un des embouts de fermeture permet la communication avec une réserve de CO_2 à pression réglable.

Cellule à gradient horizontal (fig. 23).

La cellule utilisée, en verre pyrex, se compose essentiellement de deux tubes concentriques délimitant un espace cylindrique contenant le milieu poreux inerte imprégné de solution.

Les deux tubes, maintenus à température constante par une circulation d'eau régulée thermostatiquement, soumettent le garnissage à un gradient thermique horizontal radial uniforme. Une conduite étanche, ménagée dans le bouchon supérieur B, permet de maintenir dans l'espace annulaire une pression connue de CO_2 inférieure à 1 bar.

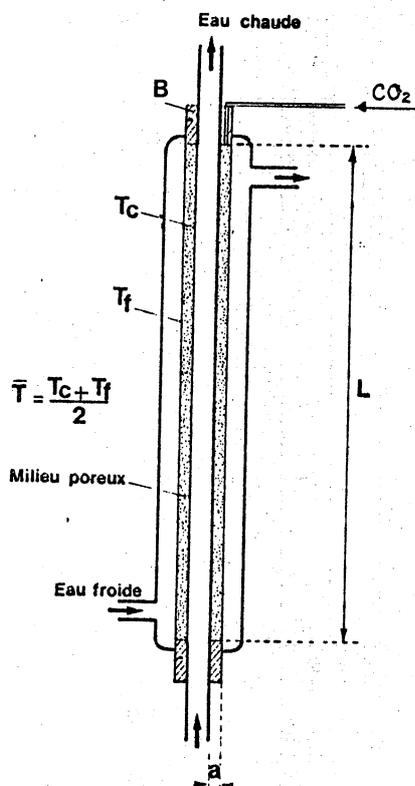


Fig. 23 .- Colonne d'effet thermogravitationnel à gradient horizontal et garnissage poreux, fonctionnant en surpression de CO_2 .

Dans chacun des deux types de cellules, le minéral primaire, finement broyé, est placé au sommet de la colonne poreuse préalablement imprégnée d'eau déminéralisée. Au fur et à mesure de leur dissolution, les ions passés en solution sont transportés par effet thermogravitationnel vers le bas où ils se concentrent. Quand le produit de solubilité d'un composé (stable sous les conditions thermodynamiques expérimentales) est suffisamment dépassé, ce composé précipite. Dès lors, tant que le minéral placé au sommet de la cellule n'est pas entièrement dissous, l'état stationnaire de thermodiffusion ne peut être atteint et le transport de matière se poursuit vers le bas. A la fin de chaque essai les phases cristallisées recueillies contre la paroi inférieure des cellules ont été déterminées par diffraction X.

Les essais présentés concernent le système $\text{CaO-MgO-CO}_2\text{-H}_2\text{O}$ et ont été menés sous des conditions opératoires variées (pression de CO_2 , température moyenne, gradient thermique, durée). La composition chimique et la provenance des minéraux placés au sommet des colonnes poreuses sont indiquées dans le tableau XXI.

Minéral (Origine)	Formule	CaO %	MgO %	FeO %	MnO %	SiO ₂ %
Calcite (Pourtalet, P.A.)	CaCO_3	99,3	0,5	-	0,1	-
Dolomite (Sainte-Colombe, Aude)	$\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$	30,7	21,2	-	-	-
Magnésite (Montner, P.O.)	MgCO_3	0,35	45,90	0,53	-	2,10
Ankérite (Mas Mallet, H.P.)	$\text{Ca}_{0,5}\text{Mg}_{0,3}\text{Fe}_{0,2}(\text{CO}_3)$	28,3	11,8	15,3	1,2	0,5

Tableau XXI. - Origine et composition des minéraux placés au sommet des colonnes de thermodiffusion, pour dissolution et transport.

b) Résultats et discussion.

Les espèces obtenues par recristallisation à partir des carbonates initiaux sont notées dans le tableau XXII, ainsi que les conditions thermodynamiques expérimentales. Nous avons pu constater une bonne concordance avec les domaines de stabilité délimités par les diagrammes d'équilibre établis par SCHOTT et DANDURAND (1975), sous réserve des remarques suivantes :

- Les essais effectués à partir de magnésite, sous pression de CO_2 égale à 0,6 Bar, répétés, ont fait apparaître tantôt l'hydromagnésite seule ($\text{Mg}_4(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$), en accord avec les diagrammes d'équilibre, tantôt un mélange d'hydromagnésite et de magnésite. Cette fluctuation provient sans doute du fait que les conditions opératoires se situent au voisinage de la courbe d'équilibre théorique magnésite-hydromagnésite, et qu'un très faible déplacement des conditions thermodynamiques oriente la cristallisation vers l'une ou l'autre structure.

- Dans l'essai sur la dolomite, sous pression de CO₂ égale à 1 bar, la seule phase cristallisée obtenue a été la calcite. Nous pensons que la nesquehonite (MgCO₃.3H₂O), plus soluble, n'a pas cristallisé parce que l'expérience n'a pas duré assez longtemps pour que la concentration du magnésium soit suffisante, au bas de la colonne, pour dépasser le produit de solubilité de la nesquehonite.

Minéral placé au sommet de la colonne	Pression de CO ₂ Bar	ΔT °C	Température de cristallisation °C	Durée Mois	Espèce cristallisée
Hydromagnésite (1) (h) (p ₁) synthétique	1,0	50	58	4	Hydromagnésite
Magnésite (v) (p ₂)	0,6	50	100	4	Hydromagnésite
Magnésite (v) (p ₂)	0,6	50	100	4	Hydromagnésite + magnésite
Magnésite (v) (p ₂) (2)	0,6	50	100	4	
Magnésite (v) (p ₂)	3,0	50	100	4	Magnésite
Calcite (h) (p ₂)	1,0	28	42,5	3	Calcite
Dolomite (h) (p ₂)	1,0	28	42,5	3	Calcite
Ankérinite (v) (p ₁)	6,0	50	130	3	Calcite + magnésite

(h) Cellule à gradient horizontal
(v) " " vertical
(p₁) Perméabilité du milieu poreux : 1,0.10⁻⁷ cm²
(p₂) " " " : 9,0.10⁻⁷ cm²
(1) Synthétique
(2) Broyée 100 h.

Tableau XXII. - Carbonates cristallisés après dissolution et transport par effet thermogravitationnel des éléments de carbonates naturels.

- C'est, enfin, l'essai réalisé à partir d'ankérinite qui illustre le mieux la sélectivité des migrations par thermodiffusion en milieu poreux puisqu'elle fait apparaître, à la base de la cellule, des dépôts de calcite, de magnésite et d'ankérinite. Nous ne pouvons apporter la preuve que ces dépôts ont été successifs puisque nous avons reconnu ces trois phases simultanément (par diagramme de diffraction X) dans la couche cristallisée recueillie au bas de la colonne. Cette hypothèse est cependant plausible car, habituellement, le coefficient de thermodiffusion est plus important pour Ca⁺⁺ que pour Mg⁺⁺ alors que les solubilités de la calcite, de la dolomite, et de la magnésite sont du même ordre (≅ 0,1 g/l) sous nos conditions expérimentales. Ainsi les ions Ca⁺⁺ étant davantage concentrés le produit de solubilité de la calcite doit être dépassé le premier, puis la migration des ions Mg⁺⁺ et Fe⁺⁺ se poursuivant, le rapport Ca⁺⁺/(Mg⁺⁺ + Fe⁺⁺) diminue et favorise ensuite le dépôt de la magnésite.

Nous avons reporté dans le tableau XXIII les conditions et les résultats d'un essai qui diffère des précédents par l'intercalation d'un lit de calcite (de granulométrie 0,3-0,4 mm), à mi-hauteur du milieu poreux inerte, sur une épaisseur de 0,5 cm. Dans cette disposition les ions lentement libérés par la faible dissolution de la dolomite placée au sommet de la colonne poreuse, sont transportés au fur et à mesure vers le bas de la colonne par effet thermogravitationnel et, au cours de leur migration, rencontrent la calcite sur laquelle les ions Mg^{++} peuvent se déposer épitaxialement sous forme de magnésite (ou de dolomite). On constate que les ions Ca^{++} continuent à migrer et cristallisent à plus grande distance sous forme de calcite recueillie contre la paroi inférieure de la cellule.

Conditions opératoires :

- pression de CO_2 , 26 Bar ;
- différence de température, 96°C ;
- perméabilité, $1,0 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^2$;
- durée, 1 mois.

Minéral originel placé au sommet de la cellule : dolomite.

Minéral intercalé à mi-hauteur de la colonne poreuse : calcite.

Minéraux formés :

- sur la calcite, dolomite ou magnésite ; (détermination au magnésion II (*))
- au bas de la colonne poreuse, calcite. (détermination aux rayons X)

(*) D'après SOUBIAS D., Bull. Centre Rech. SNPA, 7, n°1, p.285, 1973.

Tableau XXIII. - Conditions expérimentales et résultats dans le cas où un lit de calcite est intercalé dans le milieu poreux.

2. Possibilité de cristallisation ménagée de monocristaux par effet thermogravitationnel.

Nous montrerons, succinctement, la possibilité de croissance de monocristaux, de taille centimétrique, en milieu hydrothermal, par le processus thermogravitationnel. Par commodité nous avons choisi un composé facilement soluble, le sulfate de cuivre.

a) Description et fonctionnement d'une cellule de thermodiffusion adaptée.

La cellule utilisée est du type à gradient vertical, en verre pyrex, munie à sa base d'un conduit communiquant avec un réservoir isotherme.

Elle est constituée (fig. 24) par un tube C, en pyrex, de diamètre intérieur d et de longueur L , muni à ses deux extrémités de rodages r_1 et r_2 . Ce cylindre est protégé des échanges thermiques latéraux par une paroi adiabatique A. Fermé à sa base par une pastille de verre fritté f perméable aux fluides, le cylindre C contient le garnissage poreux G constitué de grains calibrés de matériau chimiquement inerte. Un gradient thermique vertical est

créé dans ce milieu poreux au moyen de deux pièces de verre V_1 et V_2 (emboîtées aux deux extrémités de C par les rodages r'_1 et r'_2) maintenues aux températures T_1 et T_2 ($T_1 < T_2$) par deux circulations d'eau indépendantes régulées thermostatiquement. La pièce inférieure V_2 est traversée par un conduit c permettant la communication de la solution imprégnant le garnissage poreux avec un réservoir R constitué par un petit flacon à col rodé. Ce réservoir lui-même peut être maintenu à température constante T ($T \leq T_2$) par régulation thermostatique.

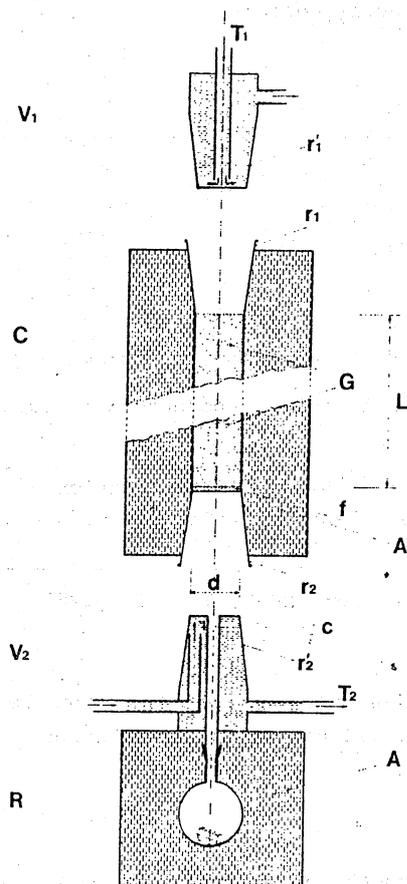


Fig. 24 .- Schéma de la cellule à garnissage et gradient vertical adaptée au développement de monocristaux en solution.

Au début de l'expérience la solution soumise à thermodiffusion imprègne tout le milieu poreux et emplit le réservoir ainsi que le conduit. Après la mise en température des pièces V_1 et V_2 , la différence de température ($T_2 - T_1$) entretient un gradient thermique moyen sensiblement uniforme qui provoque l'établissement d'un circuit convectif laminaire dans le garnissage poreux si le nombre de Raleigh critique est dépassé (*).

Ainsi que nous l'avons déjà décrit, le glissement à contre-courant des couches fluides ascendantes chaudes et descendantes froides produit alors un enrichissement de ces dernières par thermodiffusion simple, et le recyclage permanent aboutit à la concentration globale de la solution au bas de la cellule.

(*) $Ra_C^* = 4 \pi^2$ pour la convection en milieu poreux (cf. Troisième partie, Ch. I)

Simultanément, les ions dissous transportés par effet thermogravitationnel au bas de la cellule diffusent (par gradient de potentiel chimique) vers le réservoir à travers la pastille frittée et le conduit. Il se produit ainsi un apport continu de matière par migration ionique, de flux massique régulé par l'effet thermogravitationnel, qui augmente progressivement la concentration du sel dissous dans le réservoir. Ce transport se poursuit tant que le rapport des concentrations dans le réservoir et dans le haut de la colonne n'atteint pas les conditions de l'état stationnaire.

Dès que les concentrations ioniques seront suffisantes pour dépasser le produit de solubilité du sel dissous, celui-ci pourra précipiter de la solution et la migration ionique continuera à nourrir la croissance du cristal.

Remarque.

Pour éviter le phénomène de sursaturation et pour favoriser la croissance d'un seul monocristal, nous introduirons dans le réservoir un germe de l'espèce cristalline stable sous nos conditions expérimentales.

b) Conditions de croissance et caractérisation d'un monocristal de sulfate de cuivre.

Les conditions expérimentales sont indiquées ci-dessous, tableau XXIV.

Nous avons introduit dans le réservoir R un petit cristal de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (de structure analogue à la chalcantite) servant de germe. Ce cristal, de masse $m_1 = 0,153$ g, a été mis en place dès que la concentration dans R était suffisamment rapprochée des conditions de saturation.

Le germe s'est développé lentement, à l'intérieur du réservoir, à la vitesse du transport ionique par effet thermogravitationnel. Après arrêt de l'expérience, au bout de 13 jours, le cristal formé avait une masse $m_2 = 1,776$ g ; ce qui correspond à une croissance de $m_2 - m_1 = 1,623$ g.

Le cristal obtenu est dessiné sur la fig. 25, et son cliché photographique est reproduit sur la planche IV. On peut y observer le développement de sept faces, dont trois sont grandes et bien formées tandis que les autres, plus petites, sont développées sur une forme macroscopiquement hémisphérique, le cristal s'étant "moulé" sur le fond du réservoir sphérique R.

Granulométrie du garnissage mm	Température moyenne °C	Concentration initiale N	ΔT °C	L cm	d cm	Durée jours
0,315-0,400	42,5	2,0	35	10,0	3,0	13

Tableau XXIV. - $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Conditions expérimentales de la cristallisation ménagée par effet thermogravitationnel.

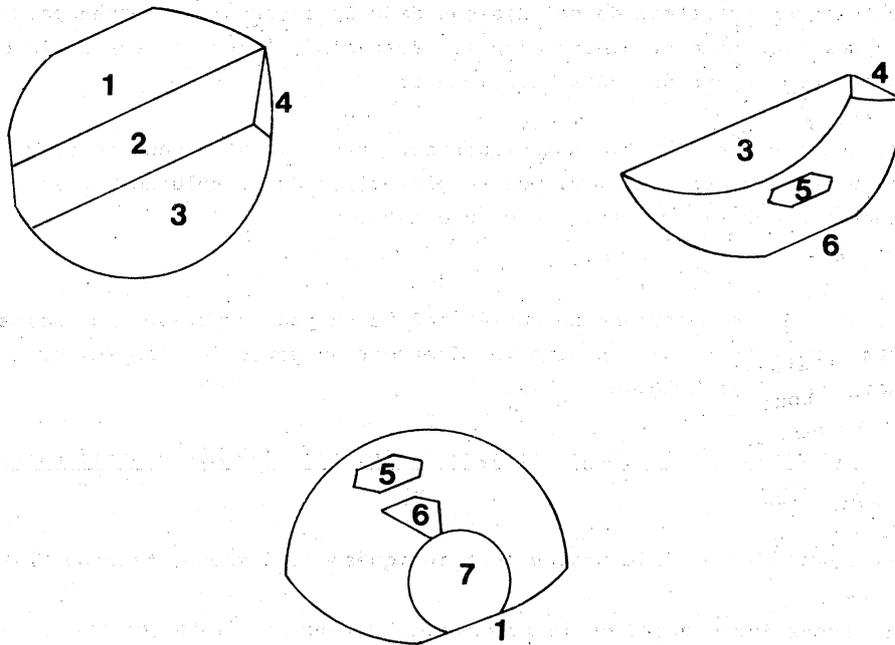


Fig. 25 .- Faces observées sur le monocristal de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Les contours circulaires sont dûs au moulage du cristal dans le récipient sphérique.

Pour vérifier qu'il s'agissait bien d'un monocristal, nous avons mesuré les coordonnées polaires de ses faces au moyen du goniomètre théodolite. Les résultats sont relevés dans le tableau XXV avec, pour comparaison, les valeurs des azimuts et colatitudes déterminés par DANA (1951) pour une chalcantithe de paramètres cristallins :

$$a : b : c = 0,5715 : 1 : 0,5575$$

$$\alpha = 97^{\circ}44' ; \beta = 107^{\circ}26' ; \gamma = 77^{\circ}20'$$

Les projections stéréographiques des pôles des faces du cristal formé sont reportées sur le stéréogramme de la fig. 26 où l'on indique aussi les projections des faces naturelles de la chalcantithe, après un décalage de l'origine de leurs azimuts égal à 16 degrés.

On observe une concordance suffisante entre les projections de ces deux formes pour conclure à leur identité et dire que le cristal de $\text{Cu SO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ formé par effet thermogravitationnel est un monocristal.

Cristal formé par effet thermogravitationnel				Chalcanthite (CuSO ₄ · 5H ₂ O) (d'après Dana)			
Face	φ	$\varphi + 16^\circ$	ρ	Face	Indices de Miller	φ'	ρ'
1	109°46'	125°46'	90°00'	M	$\bar{1}\bar{1}0$	126°59'	90°00'
2	84°47'	100°47'	"	a	100	100°54'	"
3	53°55'	69°55'	"	m	110	69°49'	"
4	51°06'	67°06'	37°35'	Φ	$\bar{1}01$	-68°48'	37°14'
5	291°08'	307°08'	90°00'				
6	266°38'	292°38'	"				
7	233°56'	249°56'	"				

Tableau XXV. - Mesures goniométriques des faces du cristal formé par effet thermogravitationnel comparées à celles de la chalcanthite, d'après Dana (1951).

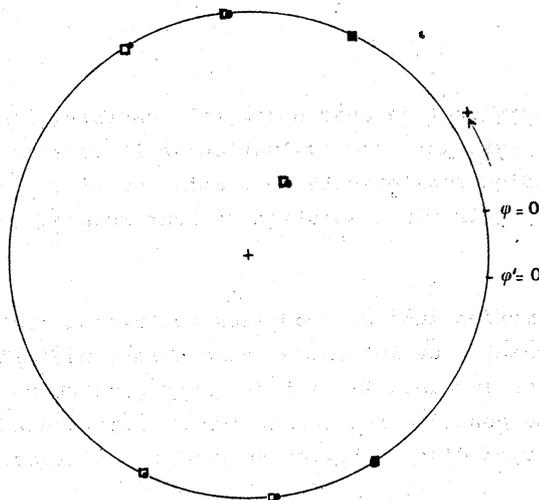


Fig. 26.- Projection stéréographique des faces du cristal synthétique (●) et des faces de la chalcanthite (□).

C. THERMODIFFUSION DES TERRES RARES EN SOLUTION

Malgré le développement récent des applications scientifiques et technologiques résultant des propriétés originales des terres rares séparées, l'étude du comportement thermodiffusionnel de ces éléments a été pratiquement négligée à ce jour. Nous observerons, ici, les possibilités de concentration par effet thermogravitationnel en milieu poreux de quelques lanthanides solubles (sous forme de nitrates ou chlorures). Dans la série des lanthanides (fig. 27) on a choisi d'étudier le comportement de deux éléments proches, le lanthane et le cérium, et d'un autre élément, éloigné des deux précédents dans la série, l'ytterbium.

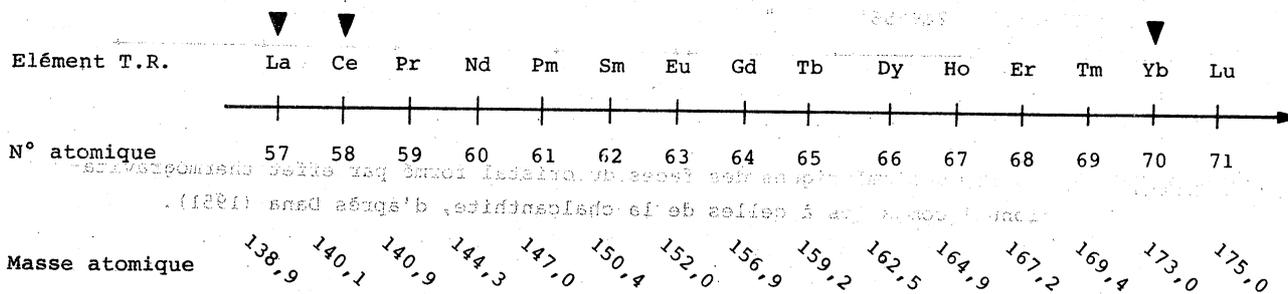


Fig. 27. - Les éléments de la famille des terres rares.

Le comportement individuel de chacun des sels choisis, dans les cellules d'effet thermogravitationnel, permettra une évaluation de l'ordre de grandeur de leur coefficient de Soret. Nous indiquerons ensuite le premier essai de concentration sélective des cations de lanthanides à partir d'une solution de leur mélange (en vue de leur séparation).

Ces études seront menées dans de nouvelles cellules d'effet thermogravitationnel conçues pour suivre régulièrement l'évolution des concentrations (par prélèvements successifs d'échantillons de solution aux deux extrémités) sans perturber le circuit convectif dans le garnissage poreux. Le contrôle initial du bon fonctionnement de ce nouveau type de cellule sera effectué au moyen d'une solution de $CuSO_4$ dont le coefficient de Soret est connu.

1. La cellule plane à garnissage et réservoirs.

Le schéma de principe représenté ci-dessous, fig. 28, montre l'adaptation du schéma général des cellules planes à réservoirs à l'existence d'un garnissage poreux. De manière analogue à ce qui a déjà été indiqué pour les cellules à milieu libre et à réservoirs (cf. première partie, ch. II, §A), les coefficients de concentration obtenus à l'état stationnaire dans les cellules à garnissage sont indépendants de l'existence (et donc du volume)

des réservoirs. Quant aux coefficients de transfert, leur expression reste identique à celle qui a déjà été donnée dans les relations (66) à (69).

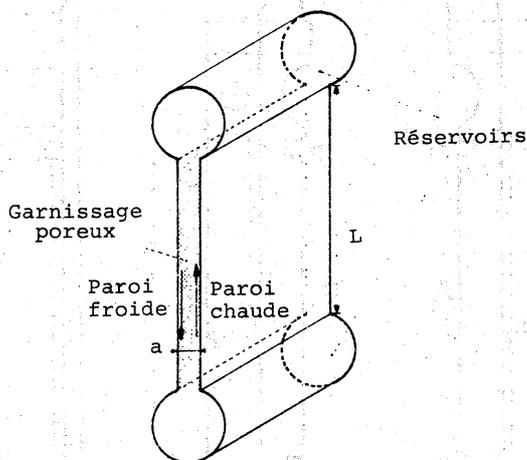


Fig. 28. - Schéma de principe de la cellule plane à garnissage et réservoirs.

a) Description (fig. 29)

La cellule plane à réservoirs et garnissage poreux est constituée de deux plaques B₁ et B₂ d'acier inoxydable, disposées face à face, dans lesquelles ont été fraisées deux surfaces planes P₁ et P₂ délimitant un espace parallélépipédique G. Ce volume G contiendra le garnissage poreux. Deux réservoirs cylindriques R_h et R_b de diamètre d et de volume v, percés horizontalement à la jointure des plaques, sont en communication, respectivement, avec le sommet et la base de l'espace G. Le garnissage poreux, constitué de grains calibrés d'un matériau chimiquement inerte, est maintenu dans l'espace G au moyen de deux grilles d'acier inoxydable g₁ et g₂ glissées dans les rainures r₁ et r₂. L'étanchéité verticale entre les blocs B₁ et B₂ est assurée par deux joints plats, Iv, en isoversilic encastrés dans les rainures e. La fermeture latérale étanche de l'espace G, de part et d'autre de la cellule, est réalisée par deux blocs rigides en altuglass, encastrés dans les évidements fraisés E₁ et E₂, pressant chacun un joint-ruban d'étanchéité contre la tranche des deux plaques d'acier B₁ et B₂. Le gradient thermique horizontal est maintenu dans le garnissage poreux par l'isothermie des parois P₁ et P₂, obtenue par deux circulations indépendantes d'eau dans les chambres Ch₁ et Ch₂ fraisées sur la face extérieure des blocs métalliques B₁ et B₂.

b) Contrôle du fonctionnement de la cellule plane à garnissage et réservoirs.

L'efficacité de la cellule sera contrôlée en observant le comportement thermogravitationnel d'une solution de CuSO₄ de concentration relative initiale n₀ = 0,074 (c'est-à-dire 0,5 mole/l) et en comparant les résultats expérimentaux avec les prévisions calculées à partir des relations phénoménologiques. Les mesures successives de concentration dans chaque réservoir seront effectuées par détermination de l'indice de réfraction (*) sur de petits prélèvements de solution (=1/20 ml).

(*) L'indice est mesuré, à 20°C, pour la raie jaune du sodium, au moyen d'un réfractomètre différentiel, de précision, O.P.L. . On en déduit la concentration de la solution à partir d'une courbe d'étalonnage établie à la même température.

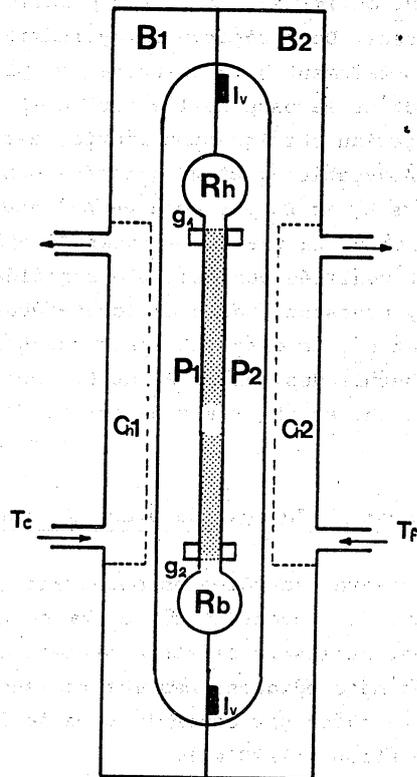
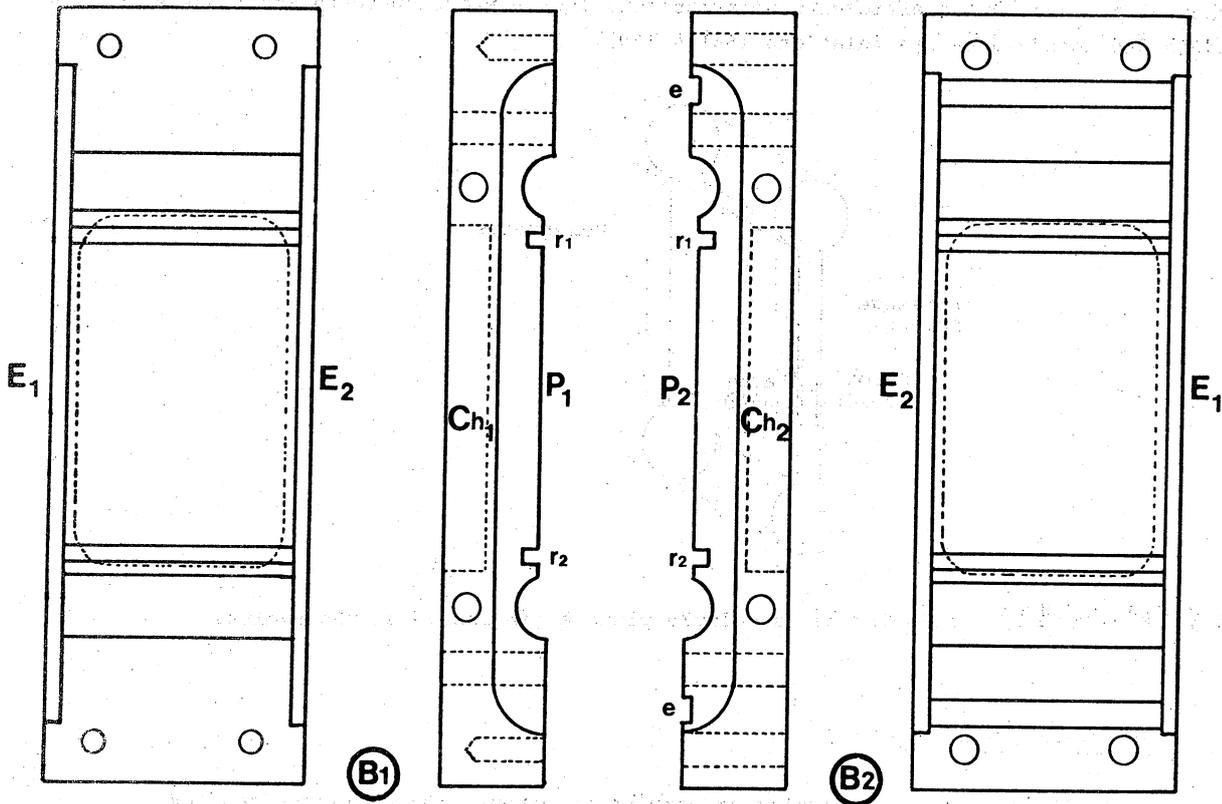


Fig.- 29. - Cellule plane à garnissage poreux et réservoirs. Schéma de réalisation.

- Comportement thermogravitationnel du sulfate de cuivre.

Les résultats des mesures de concentration sont rassemblés, avec les conditions expérimentales, dans le tableau XXVI. Les courbes de variation correspondantes sont dessinées sur la fig. 30.

En début d'expérience, on observe un retard à la mise en régime, discordant avec l'analyse phénoménologique prévoyant que dans une cellule d'effet thermogravitationnel la vitesse de migration est maximale dès le début puis continuellement décroissante jusqu'à l'état stationnaire (relations 64 et 65). En effet, les mesures de concentration, dans le réservoir du bas par exemple, montrent que la vitesse de la migration ionique croît, au début, puis passe par un maximum (point d'inflexion, fig. 30) pour décroître ensuite, en fonction du temps, conformément à l'analyse phénoménologique, jusqu'à une valeur pratiquement nulle à l'état stationnaire. Ce phénomène, observé de façon très sensiblement reproductible, et qui avait été remarqué aussi par ESTEBE (1970) dans les colonnes classiques d'effet thermogravitationnel, affecte la cinétique mais ne doit pas avoir d'influence sur la valeur des concentrations obtenues à l'état stationnaire, aux extrémités de la cellule.

Il n'est pas dans notre propos d'analyser théoriquement la phénoménologie de cet état transitoire. Simplement on peut penser que la stabilisation du flux convectif laminaire dans la cellule est la cause principale d'une déficience initiale dans le couplage thermodiffusion-convection. L'instant de la stabilisation de ce flux doit alors correspondre au début du couplage parfait thermodiffusion-convection et, par suite, à la vitesse maximale de migration thermogravitationnelle des espèces en solution (points d'inflexion I et I' des courbes de la fig. 30).

- Compatibilité des observations avec l'analyse théorique.

Précédemment, dans l'étude de la concentration des isotopes par effet thermogravitationnel (ch. II-§A) nous avons appuyé l'analyse des phénomènes et l'exploitation des résultats sur les expressions phénoménologiques du rapport q des concentrations observées dans le bas et dans le haut des colonnes. Nous étions dans un cas favorable où les valeurs de q , modérées, s'accordaient bien avec les hypothèses de validité des relations théoriques employées.

Ici, avec le sulfate de cuivre, non seulement les variations de concentration que nous avons mesurées sont importantes (tableau XXVI), mais surtout, à proximité de l'état stationnaire, la concentration dans le réservoir du haut est devenue très faible. Il en résulte, d'une part, que les rapports de concentration $q = n_B/n_H$ sont trop élevés pour que les relations théoriques soient adaptées à la description des phénomènes et que, d'autre part, l'incertitude relative $\Delta n_H/n_H$, élevée à cause de la faible valeur de n_H , retentit de façon prépondérante sur la précision des mesures du rapport de concentration.

Dans ces conditions il est préférable d'utiliser l'évaluation de la différence de concentration $\Delta n = n_{\text{Bas}} - n_{\text{Haut}}$ (entre le bas et le haut de la cellule) pour comparer les prévisions théoriques de l'analyse phénoménologique avec les observations expérimentales ; la différence des concentrations ne sera, en effet, que peu entachée par l'incertitude relative existant sur la mesure de n_{Haut} .

C'est au moyen de la relation (61 bis) qu'ont été calculées ces différences de concentration Δ_{∞} (à l'état stationnaire) en fonction de la perméabilité du garnissage poreux, pour les valeurs des paramètres physico-chimiques adaptées à nos conditions expérimentales (tableau XXVII). La courbe correspondante $\Delta_{\infty} = h (\log k)$ est dessinée sur la fig. 31,

Conditions expérimentales		
Température moyenne	47,5°C	
Différence de température entre parois isothermes	35,0°C	
Concentration initiale	0,074 (0,5 Mole/l)	
Hauteur utile de la cellule	6,3 cm	
Largeur	0,44 cm	
Perméabilité du garnissage poreux	$3,34 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2$	
Volume de chaque réservoir	5 cm^3	

Durée (Heures)	Concentration (Mole/l)	
	HAUT	BAS
12	0,485	0,515
48	0,440	0,565
60	0,420	0,597
89	0,337	0,765
108	0,257	0,935
156	0,115	1,195
192	0,065	1,240
228	0,035	1,262
255	0,021	1,275
305	0,019	1,285

Tableau XXVI. - CuSO_4 . Conditions expérimentales et résultats des variations de concentration observés dans la cellule plane à réservoirs.

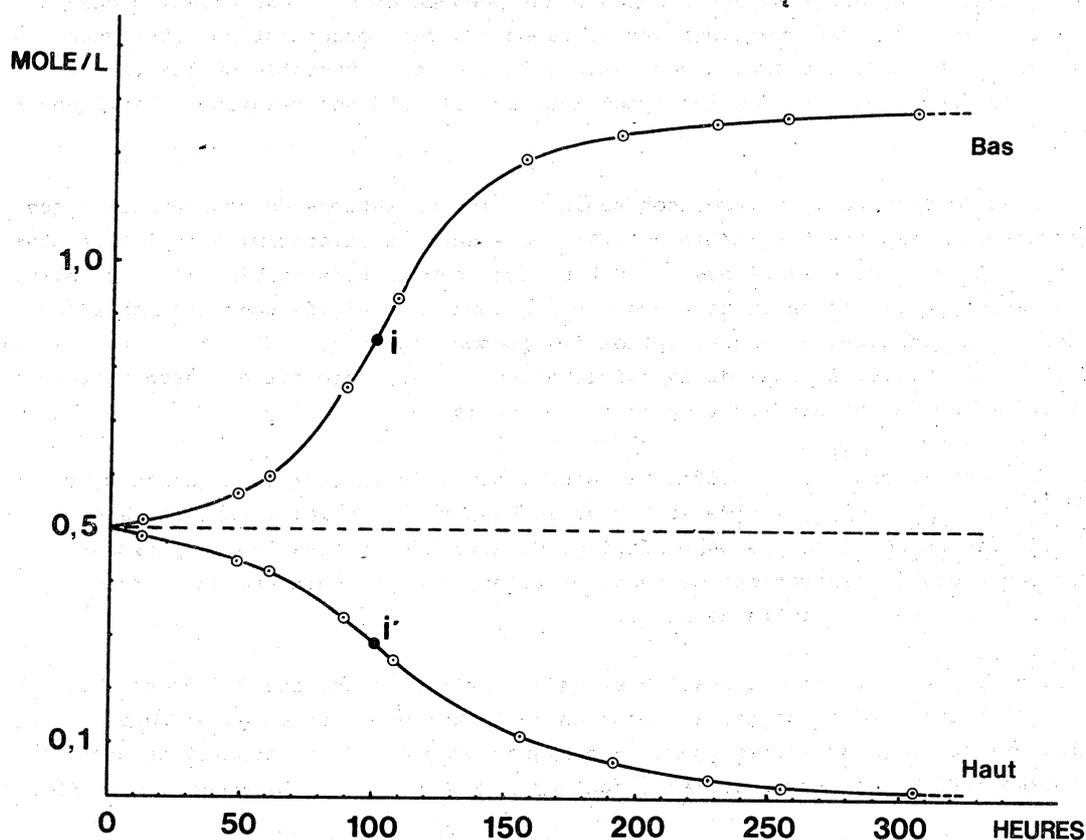


Fig. -30. - CuSO_4 . Variations de concentration observées dans la cellule plane à garnissage, dans chaque réservoir.

g	b	ΔT	a	β	ϵ	η	ρ	D_a	L	S_T	n_0
cm/s ²	cm	°C	cm			poise	g/cm ³	cm ² /s	cm	°C ⁻¹	
981	4,4	35	0,4	0,0004	0,40	0,0085	1,069	$7,5 \cdot 10^{-6}$	5,8	$15 \cdot 10^{-3}$	0,074
k	log k		n_H	n_B	$\Delta_\infty = n_B - n_H$						
cm ²											
$1,0 \cdot 10^{-8}$	-8,00		0,056	0,093	0,037						
2,0 "	-7,70		0,043	0,115	0,072						
3,0 "	-7,52		0,032	0,137	0,104						
4,0 "	-7,40		0,025	0,157	0,132						
5,0 "	-7,30		0,019	0,176	0,157						
6,0 "	-7,22		0,016	0,192	0,176						
7,0 "	-7,15		0,013	0,205	0,192						
8,0 "	-7,10		0,012	0,215	0,204						
9,0 "	-7,05		0,010	0,223	0,212						
$1,0 \cdot 10^{-7}$	-7,00		0,010	0,228	0,218						
2,0 "	-6,70		0,011	0,217	0,206						
3,0 "	-6,52		0,018	0,184	0,167						
4,0 "	-6,40		0,024	0,160	0,136						
5,0 "	-6,30		0,030	0,143	0,113						
6,0 "	-6,22		0,035	0,131	0,0965						
7,0 "	-6,15		0,039	0,123	0,0840						
8,0 "	-6,10		0,042	0,116	0,0743						
9,0 "	-6,05		0,045	0,111	0,0665						
$1,0 \cdot 10^{-6}$	-6,00		0,047	0,107	0,0601						
2,0 "	-5,70		0,059	0,090	0,0307						
3,0 "	-5,52		0,064	0,084	0,0205						
4,0 "	-5,40		0,066	0,081	0,0155						
5,0 "	-5,30		0,067	0,080	0,0124						
6,0 "	-5,22		0,068	0,079	0,0104						
7,0 "	-5,15		0,069	0,078	0,0089						
8,0 "	-5,10		0,070	0,077	0,0078						
9,0 "	-5,05		0,070	0,077	0,0070						

Tableau XXVII. - CuSO_4 . Cellule plane à garnissage, calcul théorique de la différence de concentration à l'état stationnaire, Δ_∞ , en fonction du logarithme de la perméabilité. $\bar{T} = 42,5$ °C

avec indication du point représentant l'observation réelle de Δ_{∞} , pour CuSO_4 , établi d'après les résultats expérimentaux reportés sur la fig. 30 ($\Delta_{\infty} = 1,27$ Mole/l, soit 0,18 en concentration relative, et $\log k = -5,48$).

On observe que, pour ramener le point expérimental au voisinage de la courbe théorique, on doit lui faire subir une translation d'abscisse $\log k$ égale à -1 environ.

De ce résultat, conforme au comportement connu des solutions électrolytiques dans les colonnes à garnissage et comparé aux prévisions phénoménologiques (cf. première partie, Ch. II, §A), nous concluons que les relations générales décrivant l'effet thermogravitationnel en milieu poreux s'accordent aussi bien avec le comportement des solutions dans les cellules planes à garnissage et réservoirs qu'avec celui des colonnes classiques. Les mêmes relations sont donc utilisables pour prévoir les valeurs des concentrations observables à l'état stationnaire. Tout en faisant remarquer le rôle que joue le volume des réservoirs dans la cinétique des variations de concentration dans les cellules, nous ne proposerons pas, ici, d'étude phénoménologique de cette cinétique.

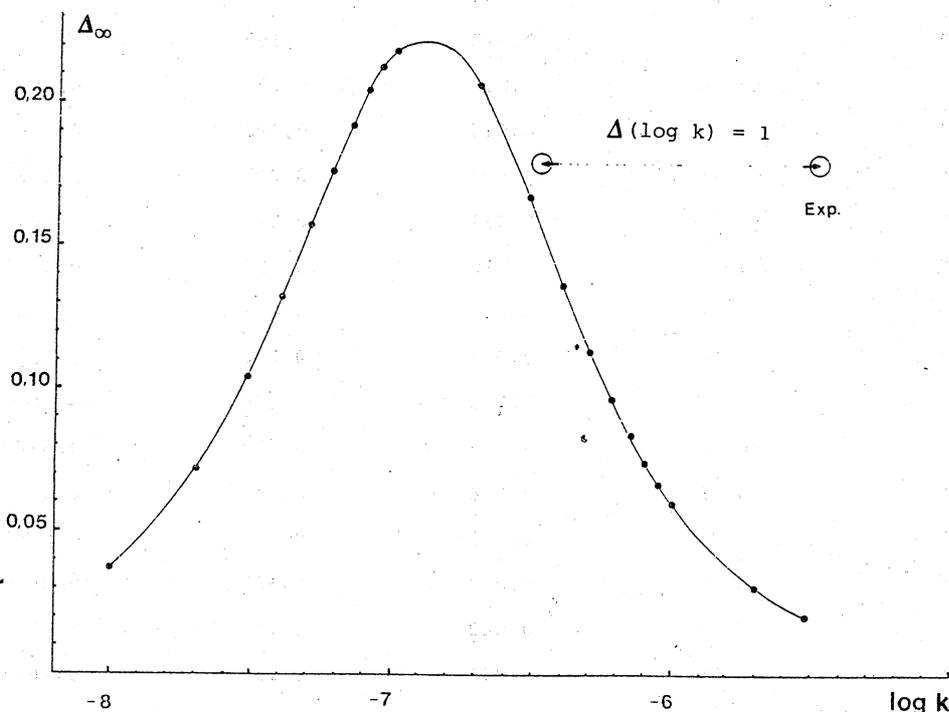


Fig. 31. - Valeurs calculées de Δ_{∞} , en fonction de la perméabilité, et situation de la valeur mesurée dans l'expérience indiquée dans le tableau XXVI.

2. Comportement thermogravitationnel du nitrate de lanthane et du nitrate de cérium.

Pour le début d'une étude des phénomènes de thermodiffusion intéressant les sels des terres rares, nous avons choisi d'étudier le comportement des nitrates.

En effet, d'une part l'expérience acquise nous indique que les anions nitrates, apportent en général une contribution positive aux effets de thermodiffusion pure des cations, (ce qui se traduit par des coefficients de Soret particulièrement élevés (cf. tableau annexe I-2), d'autre part les nitrates de cérium et le lanthane sont des sels très solubles, qui présentent une bonne stabilité chimique dans le domaine de température de nos expériences, et qui ne sont pas agressifs vis-à-vis du matériau employé dans la construction des cellules.

Les conditions géométriques et thermiques des cellules employées sont identiques à celles de l'essai préliminaire ci-dessus, relatif au CuSO_4 , et sont ainsi précisés dans le tableau XXVI.

a) Cas du nitrate de lanthane, $\text{La}(\text{NO}_3)_3$.

Les mesures successives des variations de concentration, dans chaque réservoir des cellules à garnissage, sont indiquées dans le tableau XXVIII, en fonction du temps, pour différentes perméabilités de garnissages poreux ; les courbes représentatives correspondantes sont tracées sur la fig. 32.

On observe une phase initiale de la cinétique conforme à l'observation témoin effectuée sur le sulfate de cuivre (avec mise en régime progressive avant passage par un maximum de la vitesse de migration).

Perméabilité k_i (cm^2)	$0,85 \cdot 10^{-6}$		$1,34 \cdot 10^{-6}$		$2,13 \cdot 10^{-6}$	
Durée (jours)	Concentration (Mole/l)		Concentration (Mole/l)		Concentration (Mole/l)	
	HAUT	BAS	HAUT	BAS	HAUT	BAS
1,8	-	-	0,140	0,252	-	-
3	0,142	0,213	-	-	-	-
4	-	-	-	-	0,113	0,275
6	0,100	0,300	-	-	-	-
6,8	-	-	0,0483	0,472	-	-
10	0,0417	0,477	-	-	-	-
12	-	-	0,0200	0,540	-	-
13	-	-	-	-	0,0283	0,433
15	0,0323	0,515	-	-	-	-
18	-	-	-	0,568	-	-
18,8	-	-	0,0100	0,570	-	-
20	0,0150	0,530	-	-	0,0167	0,488
22	-	-	-	0,584	-	-
22,8	-	-	0,0053	0,587	-	-
25	0,0133	0,553	-	-	-	-
28	-	-	-	-	0,0073	0,550
35	0,0127	0,582	-	-	-	-
38,5	-	-	-	0,615	-	-
39	-	-	-	-	0,0050	0,637
42	0,0100	0,585	-	-	-	-
46	-	-	-	-	0,0033	0,677
66	-	-	-	-	0,0023	0,748
83	-	-	-	-	0,0023	0,747

Tableau XXVIII. - $\text{La}(\text{NO}_3)_3$. Evolution des concentrations dans les réservoirs de la cellule plane à garnissage.
Concentration initiale : 0,167 Mole/l.

Pour les trois perméabilités de garnissage expérimentées, la dilution dans le réservoir supérieur se poursuit jusqu'à des concentrations très faibles ($\leq 0,01$ Mole/l) tandis que simultanément la solution se concentre fortement dans le réservoir du bas ($n > 0,6$ Mole/l). Il apparaît que le processus de transfert ionique vers le réservoir du bas, par effet thermogravitationnel, n'a pas atteint l'état stationnaire après une durée supérieure à 50 jours. C'est notamment le cas du garnissage de perméabilité $2,13 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2$, après 80 jours.

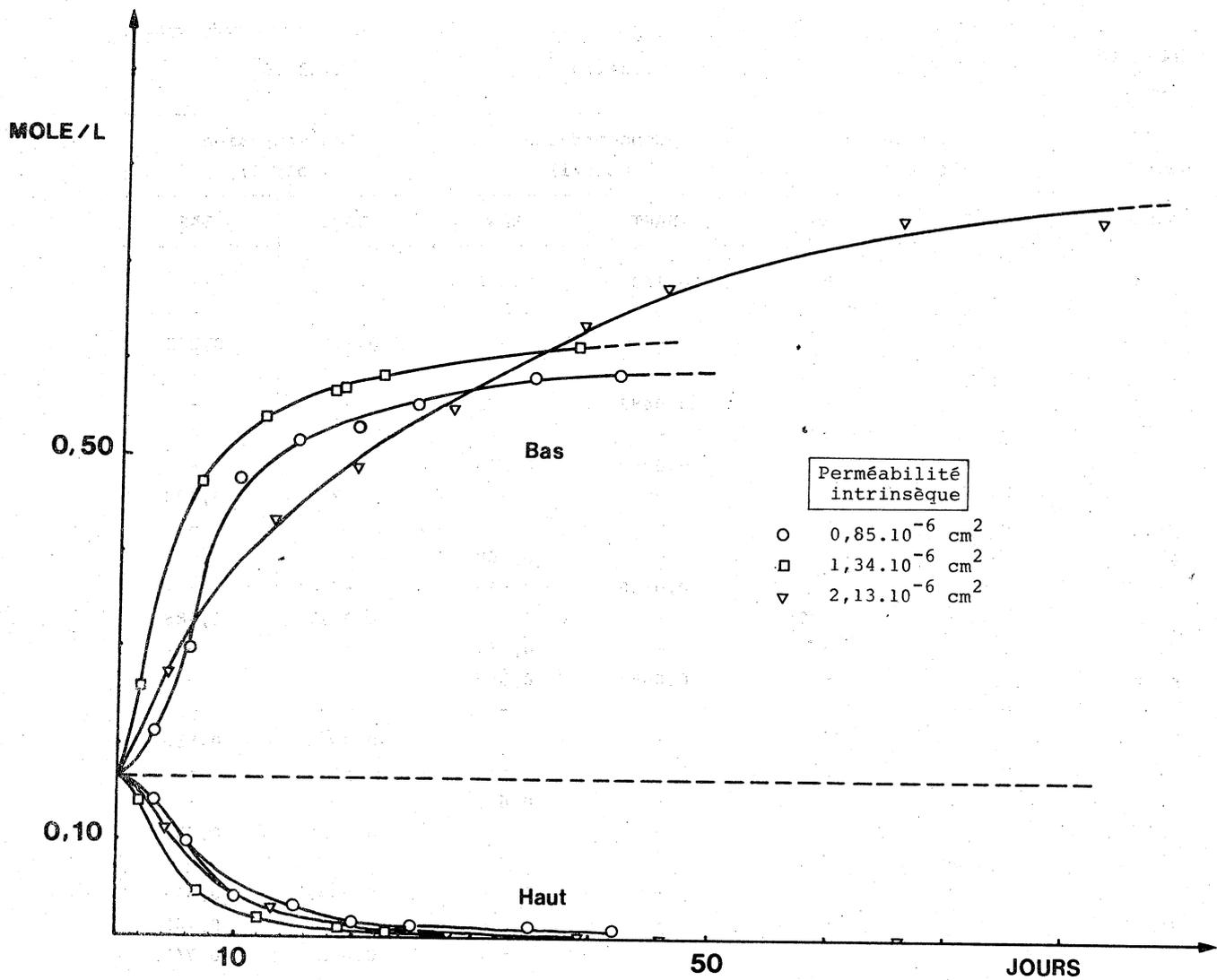


Fig. 32. - $\text{La}(\text{NO}_3)_3$. Variations de concentration observées entre le haut et le bas des cellules d'effet thermogravitationnel, en fonction du temps et pour différentes perméabilités du garnissage poreux.

b) Cas du nitrate de cérium, $Ce(NO_3)_3$.

Les résultats de toutes les mesures de variation de la concentration en fonction du temps, pour les trois garnissages poreux utilisés, sont rassemblés dans le tableau XXIX. Les courbes représentatives correspondantes sont dessinées sur la fig. 33.

On observe encore la même anomalie dans le comportement cinétique initial avec un retard à la norme plus marqué dans le cas de la perméabilité $k = 2,13 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2$. Comme pour le nitrate de lanthane, cette perméabilité est associée aux variations de concentrations les plus importantes dans les réservoirs du haut et du bas ($n_{\text{haut}} < 0,002 \text{ Mole/l}$ et $n_{\text{bas}} > 1,0 \text{ Mole/l}$). D'autre part, après 80 jours de fonctionnement l'état stationnaire est loin d'y être atteint.

Perméabilité k_i (cm^2)	$0,85 \cdot 10^{-6}$		$1,34 \cdot 10^{-6}$		$2,13 \cdot 10^{-6}$	
Durée (jours)	Concentration (Mole/l)		Concentration (Mole/l)		Concentration (Mole/l)	
	HAUT	BAS	HAUT	BAS	HAUT	BAS
0,8	0,155	0,180	-	-	-	-
1	-	-	0,158	0,181	-	-
1,8	-	-	0,147	0,197	-	-
3	0,087	0,263	-	-	-	-
4	-	-	0,112	0,245	-	-
6	0,035	0,437	-	-	-	-
7	-	-	0,070	0,34	-	-
9	-	-	-	-	0,133	0,240
10	0,0125	0,517	-	-	-	-
10,8	-	-	0,0250	0,467	-	-
12,6	-	-	0,0283	0,478	-	-
15	0,0033	0,622	-	-	-	-
16	-	-	0,0050	0,530	0,0117	0,497
20	0,0025	0,693	-	-	-	-
24	-	-	0,0033	0,622	0,0050	0,603
25	0,0017	0,750	-	-	-	-
35	0,0017	0,822	-	-	0,00167	0,735
42,3	-	-	-	-	0,00133	0,753
50	0,0013	0,845	-	-	-	-
55	-	-	0,00167	0,817	-	-
62	-	-	-	-	0,00117	0,943
79	-	-	-	-	0,00117	1,057

Tableau XXIX. - $Ce(NO_3)_3$. Evolution des concentrations dans les réservoirs de la cellule plane à garnissage.
Concentration initiale : 0,167 Mole/l.

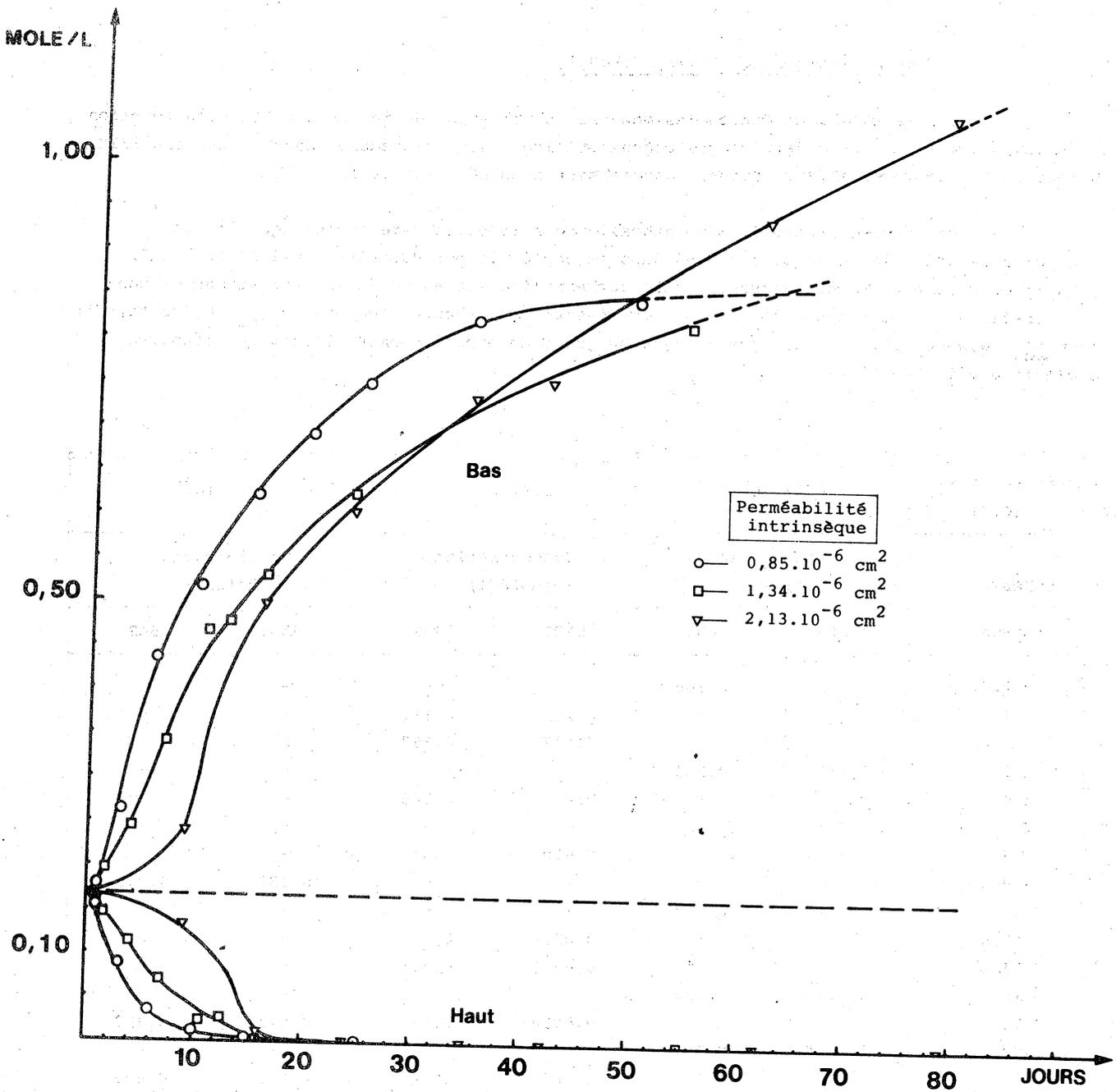


Fig. 33. - $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$. Variations de concentration observées entre le haut et le bas des cellules d'effet thermogravitational, en fonction du temps et pour différentes perméabilités du garnissage poreux.

c) Evaluation des coefficients de Soret de $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ et $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$.

Les expériences décrites ci-dessus confirment l'existence de la sélectivité des concentrations dans les cellules d'effet thermogravitational à réservoirs en fonction de la perméabilité du garnissage poreux. Il apparaît nettement, pour chacun des sels de terres rares étudiés, que, parmi les trois garnissages différents envisagés, celui de perméabilité $k = 2,13 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2$ correspond au meilleur couplage thermodiffusion-convection. Cependant, le nombre des essais avec des garnissages de perméabilités différentes fut trop limité pour en

déduire sans ambiguïté la valeur de la perméabilité optimale d'effet thermogravitationnel. Aussi, bien que pour apprécier au mieux la valeur du coefficient de Soret de chacun des électrolytes la meilleure méthode (déjà expliquée et utilisée dans le § A pour les molécules d'eau lourde) eût consisté à comparer les distributions expérimentales et théoriques des rapports de concentration (ou des différences de concentration) obtenus, à l'état stationnaire, entre le réservoir inférieur et le réservoir supérieur en fonction de la perméabilité des garnissages poreux utilisés, il nous a paru trop imprécis, dans le cas présent, d'employer cette méthode. Les raisons essentielles de ce choix sont les suivantes :

- parmi les essais effectués, plusieurs n'ont pas été menés jusqu'à l'obtention d'un état quasi-stationnaire (c'est ainsi le cas pour $k = 1,34 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2$ et $k = 2,13 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2$ dans le cas de $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$, et pour $k = 2,13 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2$ dans le cas de $\text{La}(\text{NO}_3)_3$) ;

- l'évaluation des coefficients physico-chimiques nécessaires aux calculs est difficile dans le cas des sels de terres rares et, de plus, les coefficients D et η qui varient beaucoup avec la concentration de la solution ne peuvent être précisément définis.

Ainsi, nous avons choisi de ne proposer qu'une évaluation des coefficient de Soret des deux nitrates de terres rares étudiés. On s'appuiera sur la relation (76) reliant le coefficient de Soret au rapport de concentration optimal q_M obtenu dans les cellules à garnissage :

$$S_T = \frac{24 \cdot a}{\sqrt{120 \cdot L \cdot \Delta T}} \cdot \text{Log } q_M \quad (76)$$

En attribuant à q_M la valeur mesurée q_m la plus élevée des rapports de concentration obtenus dans les expériences ci-dessus, on obtiendra une valeur du coefficient de Soret estimée par défaut. En effet, d'une part, cette valeur q_m n'est pas obtenue pour la perméabilité exactement optimale, et d'autre part elle est mesurée avant l'obtention d'un état quasi-stationnaire (fig. 32 et 33).

On peut proposer ainsi les coefficients de Soret notés dans le tableau XXX, sous la température moyenne de $42,5^\circ\text{C}$, les autres conditions (a , L , ΔT) étant celles du tableau XXVII.

Sel de terre rare	La $(\text{NO}_3)_3$	Ce $(\text{NO}_3)_3$
Concentration initiale	(0,167 Mole/l)	(0,167 Mole/l)
q_m	325	903
Log q_m	5,8	6,8
$S_T (^{\circ}\text{C}^{-1})$	25×10^{-3}	29×10^{-3}

Tableau XXX. - Estimation des coefficients de Soret de $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ et $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$. Valeurs maximales des rapports de concentration observés.

3. Essai de concentration sélective d'un mélange de sels de terres rares. Cas du mélange LaCl_3 - YbCl_3 .

Les quelques connaissances sur le comportement thermodiffusionnel des mélanges de sels (FISHER et al., 1963 ; HERSHEY et PRADOS, 1963) montrent que les coefficients de Soret relatifs à chaque espèce en solution sont, en principe, légèrement plus faibles que les coefficients de Soret intrinsèques correspondants, sous des conditions thermiques analogues. Si les valeurs de ces coefficients sont suffisamment différentes, on peut espérer obtenir, aux extrémités d'une cellule de thermodiffusion, un enrichissement différentiel du mélange initial. Dans les colonnes d'effet thermogravitationnel à garnissage il est possible de mettre en oeuvre un paramètre de sélectivité supplémentaire : la perméabilité du milieu poreux.

Nous indiquons ci-dessous les résultats des premiers essais pour lesquels nous avons choisi deux éléments éloignés dans la famille des lanthanides, le lanthane et l'ytterbium, sous forme de chlorures.

a) Dispositif expérimental et résultats.

Les expériences ont été menées dans les mêmes cellules que ci-dessus (§C-1 fig.29) et sous les conditions expérimentales du tableau XXXI.

Température moyenne	47,5 °C
Différence de température entre parois isothermes	35,0 °C
Hauteur du garnissage poreux	6,3 cm
Largeur " "	0,44 cm
Granulométrie du garnissage (Al_2O_3)	0,315-0,400 mm
Perméabilité réelle " "	$0,85 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2$

Tableau XXXI - Paramètres géométriques et thermiques de la cellule à garnissage.

Analyses (n°)	Yb (mg/l)	La (mg/l)
1	11190	7812
2	10500	7500
3	11125	7812
4	10750	7500
5	11250	7750
Moyenne	10960	7675
Ecart-type	324	161

Tableau XXXII - Valeurs des mesures répétitives de la composition initiale de la solution témoin (mélange LaCl_3 - YbCl_3).

Les concentrations en Yb et La dans la solution initiale et dans chaque prélèvement en haut et en bas de la cellule ont été dosées par spectrométrie avec torche à plasma, au Laboratoire Central d'Analyses du CNRS, à Vernaison.

Durée (jours)	Yb				La			
	Haut		Bas		Haut		Bas	
	c (mg/l)	c/c _i	c (mg/l)	c/c _i	c (mg/l)	c/c _i	c (mg/l)	c/c _i
13	10290	0,938	13000	1,186	7500	0,977	9375	1,221
18	3440	0,314	27500	2,508	2500	0,326	18500	2,410
25	312	0,028 ₅	32125	2,930	412	0,053 ₇	23750	3,09
32	87	0,0079	38125	3,478	183	0,0238	30500	3,974
39	33	0,0030	37500	3,420	117	0,0152	29800	3,883

Tableau XXXIII - Evolution des concentrations dans chaque réservoir, pour Yb et La, et expression du rapport de ces concentrations à la concentration initiale de chacun des éléments dans le mélange.

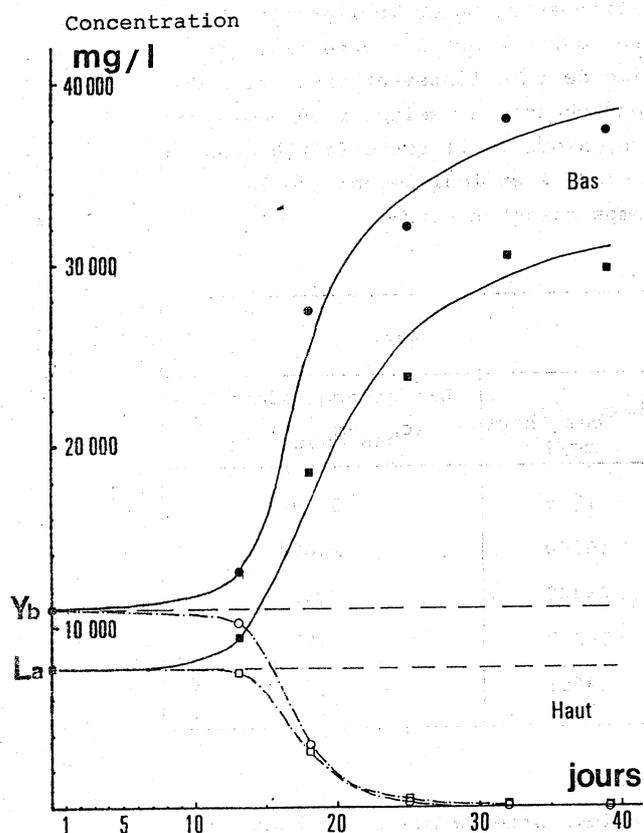


Fig. 34. - Evolution des concentrations directement mesurées.

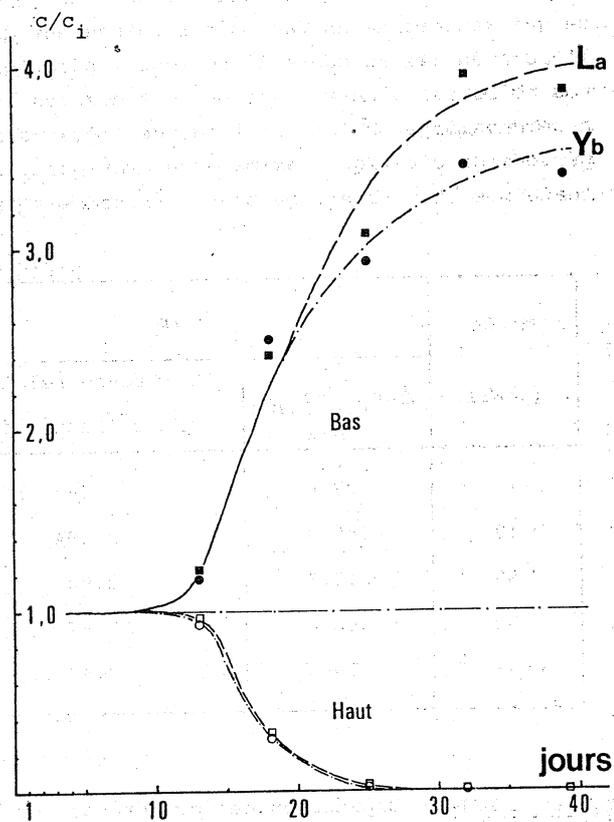


Fig. 35. - Variations relatives des concentrations.

Afin d'apprécier l'ordre de grandeur de l'incertitude globale commise sur une mesure de concentration nous indiquons, tableau XXXII, les analyses indépendantes de prélèvements successifs de solution témoin. En prenant comme limite de l'incertitude absolue le double de l'écart-type correspondant (ce qui correspond à un niveau de confiance supérieur à 95% pour une répartition aléatoire normale des mesures autour de la valeur moyenne) on pourra considérer que la précision relative des mesures est de 6% pour Yb et de 4,5% pour La.

L'action thermogravitationnelle sur le mélange $\text{YbCl}_3\text{-LaCl}_3$ a été réalisée deux fois, indépendamment, dans la même cellule de thermodiffusion, toutes conditions étant identiques. Ainsi on a pu limiter à deux ou trois le nombre des prélèvements successifs de solution, dans chaque essai, de manière à perturber au minimum la cinétique de l'état transitoire. Ces mesures de concentration en La et Yb sont indiquées dans le tableau XXXIII où, pour mieux apprécier la sélectivité des migrations, nous avons aussi exprimé les valeurs relatives rapportées à la concentration initiale pour chacun des éléments (c/c_i) ; les courbes correspondantes sont dessinées sur les fig. 34 et 35.

b) Discussion des résultats.

Pour mettre en évidence l'effet sélectif de la séparation obtenue par effet thermogravitationnel sur le mélange considéré de chlorure de lanthane et de chlorure d'ytterbium nous avons exprimé, dans le tableau XXXIV, les différences de concentration obtenues entre le bas et le haut des colonnes, pour chacun des éléments, ainsi que les différences relatives de concentration correspondantes. Ces valeurs sont reportées sur les fig. 36 et 37. La courbe de la fig. 37 montre qu'on peut estimer, à l'état stationnaire, l'écart des différences relatives de concentration entre La et Yb à environ 0,5 ce qui représente un taux d'enrichissement du lanthane, par rapport à l'ytterbium, de l'ordre de 14% au cours d'une seule opération en régime de fonctionnement discontinu de nos cellules. D'autre part on peut observer que cet enrichissement sélectif ne commence à se développer qu'au voisinage de l'état stationnaire, alors qu'il reste faible dans la période de cinétique maximale du transport. L'essentiel de l'enrichissement semble toutefois être obtenu au bout d'un temps voisin du temps caractéristique.

Durée (jours)	Yb		La	
	$\Delta = c_{\text{bas}} - c_{\text{haut}}$ mg/l	Différence relative $(c_{\text{bas}} - c_{\text{haut}}) / c_i$	$\Delta = c_{\text{bas}} - c_{\text{haut}}$ mg/l	Différence relative $(c_{\text{bas}} - c_{\text{haut}}) / c_i$
13	2710	0,248	1875	0,244
18	24060	2,194	16000	2,084
25	31813	2,90	23338	3,04
32	38038	3,47	30317	3,95
39	37467	3,42	29683	3,87

Tableau XXXIV - Expression des différences de concentration entre le bas et le haut des cellules d'effet thermogravitationnel, pour chaque élément (Yb et La).

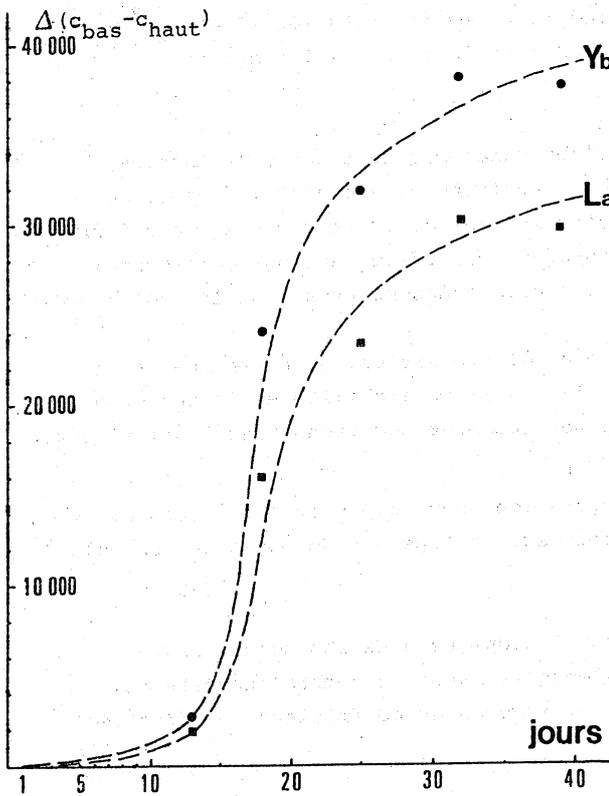


Fig. 36.- Evolution comparée des différences de concentration entre les deux réservoirs.

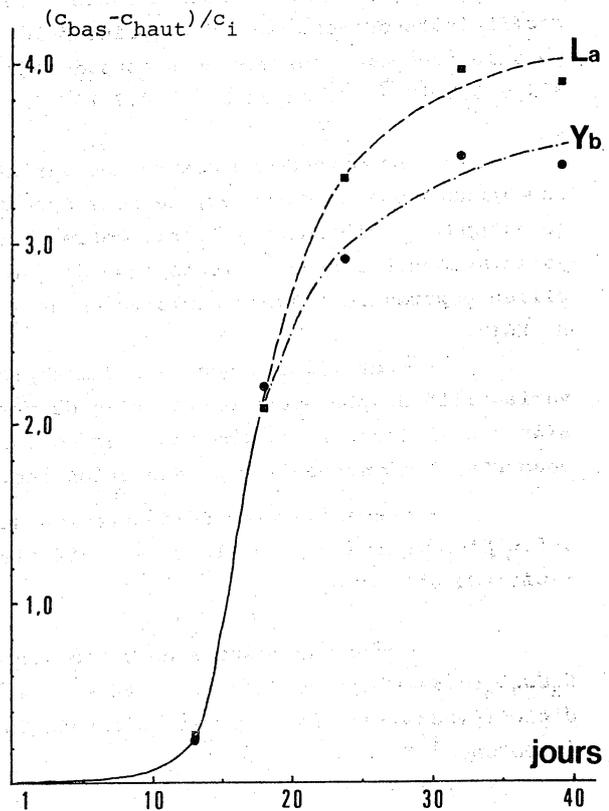


Fig. 37.- Evolution comparée des différences relatives de concentration entre les deux réservoirs.

CONCLUSION

Après avoir rappelé les observations issues des quelques travaux connus sur les possibilités de variation d'abondance isotopique des éléments par thermodiffusion, nous avons fourni, dans le premier chapitre de cette deuxième partie, nos résultats d'expériences de séparations isotopiques menées, pour la première fois, dans des colonnes d'effet thermogravitationnel à garnissage poreux. Ces études ont été développées, tout d'abord, sur les isotopes naturels non-radioactifs (¹⁸O, ¹⁶O, D et H) de l'oxygène et de l'hydrogène, dans les molécules d'eau, puis sur les isotopes ⁴¹K et ³⁹K composant le cation dans des solutions naturelles de chlorure et de sulfate de potassium.

Les résultats acquis ont montré que l'on peut produire des facteurs d'enrichissement isotopique de l'ordre de quelques pourcents entre le haut et le bas des colonnes à garnissage, au cours d'une seule opération en régime discontinu. Les mesures du fractionnement isotopique dans l'oxygène et l'hydrogène de l'eau ont été suffisamment précises

pour que l'on puisse mettre en évidence les conditions de perméabilité optimales adaptées aux meilleures conditions de concentration. Ces observations ont ainsi permis de montrer que les coefficients de Soret des deux principales espèces moléculaires de l'eau ($D_2^{16}O$ et $H_2^{18}O$), pour les températures moyennes considérées ($10^\circ C$ à $67^\circ C$), varient respectivement de $3,5$ à $6,5 \cdot 10^{-5} C^{-1}$ et de $2,7$ à $4,7 \cdot 10^{-5} C^{-1}$.

La méthode de mesure des variations de l'abondance des isotopes du potassium, dont nous avons pu disposer, ne nous apportait pas une précision élevée dans la mesure de ces rapports d'abondance. Ainsi, notre objectif principal étant de montrer l'existence d'une variation de l'abondance isotopique de ^{39}K et ^{41}K provoquée par effet thermogravitationnel en milieu poreux, nous avons exploité en deux temps les résultats des mesures dans les solutions de KCl :

- tout d'abord nous avons accepté de perdre de l'information, au niveau de la variabilité du phénomène en fonction de paramètres tels que la perméabilité et la température, afin d'utiliser une information plus solide pour montrer (au moyen de techniques statistiques adaptées) l'existence d'une séparation isotopique.

- ensuite, après démonstration de cette séparation, nous avons exploité les mesures les plus précises pour évaluer le coefficient de Soret de l'isotope ^{41}K du potassium en solution de chlorure.

Quant aux mesures de variation d'abondance isotopique dans les solutions de K_2SO_4 , elles n'ont pu être exploitées de manière analogue, à cause du nombre insuffisant d'expériences, et n'ont permis d'obtenir qu'une valeur minorée du coefficient de Soret de l'isotope ^{41}K .

Les caractéristiques de thermodiffusion des différentes molécules d'eau lourde seront utilisées par la suite, dans la troisième partie de ce travail, dans le cadre d'interprétations génétiques des observations géochimiques.

Dans le deuxième chapitre nous avons exposé différents types d'expériences qui montrent les divers domaines d'applications pouvant résulter de la migration contrôlée des éléments dans les solutions ioniques par exploitation de l'effet thermogravitationnel en milieu poreux. Nous nous sommes principalement attachés à fournir les éléments d'appréciation qui permettront de situer cette méthode d'enrichissement ou de séparation sélective, par rapport aux procédés existants (ampleur de la séparation en régime discontinu, base technologique de construction et conditions d'utilisation des colonnes de thermodiffusion à garnissage poreux). Nous pensons que l'intérêt principal de la méthode thermogravitationnelle doit être considéré sur deux plans :

- économie d'énergie,
- performance de séparation.

L'économie de l'énergie doit, en effet, résulter de l'utilisation d'une quantité limitée de réactif d'attaque pour réaliser la lixiviation de minerais (naturels ou résiduels) avec mise en solution et préconcentration simultanée des éléments recherchés. Mais, surtout, la notion d'économie peut intervenir au niveau d'une considération nouvelle dans l'évaluation des bilans énergétiques. En effet, dans toutes nos expériences, la source de chaleur à température la plus élevée ("source chaude") a toujours été voisine de $60^\circ C$, le gradient thermique dans le garnissage étant réalisé par refroidissement de l'autre paroi de la colonne avec une eau circulant à température inférieure à $30^\circ C$. Ainsi il serait possible, pour créer le gradient thermique, d'utiliser comme source de chaleur les circulations extérieures de fluides chauds de toutes natures, "récupérés" auprès d'installations industrielles existantes, et qui sont porteurs de calories à bas niveau thermique ($\leq 60^\circ C$).

Ces calories, qui sont d'ordinaire énergétiquement perdues par rejet immédiat dans l'environnement extérieur, pourraient donc être efficacement utilisées pour être en partie transformées en énergie chimique.

Au plan des performances de séparation, nous avons montré, par différents essais menés dans des cellules planes d'effet thermogravitationnel à garnissage et à réservoirs, que les solutions de nitrates de lanthanides pouvaient subir des concentrations considérables résultant des valeurs élevées de leurs coefficients de Soret (supérieures à $20 \cdot 10^{-3} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$). Nous avons aussi mis en évidence, sur un mélange équimolaire de chlorure de lanthane et de chlorure d'ytterbium, l'existence d'une variation différentielle de concentration, de l'ordre de grandeur de 10%, produite en une seule opération par effet thermogravitationnel en milieu poreux. Cette aptitude à la migration différentielle des cations lanthanides en solution aqueuse pourra être mise à profit pour aboutir à des séparations beaucoup plus complètes, par recyclage continu dans des cellules de thermodiffusion disposées en cascade.

° ° ° ° ° ° ° ° ° °

1. The first part of the document discusses the importance of maintaining accurate records of all transactions and activities. It emphasizes the need for transparency and accountability in financial reporting.

2. The second part of the document outlines the various methods and techniques used to collect and analyze data. It highlights the importance of using reliable sources and ensuring the accuracy of the information gathered.

3. The third part of the document focuses on the interpretation and analysis of the collected data. It discusses the various statistical tools and techniques used to identify trends and patterns in the data.

4. The fourth part of the document provides a detailed overview of the findings and conclusions drawn from the analysis. It discusses the implications of the results and offers recommendations for future research and action.

5. The fifth part of the document discusses the limitations of the study and the potential sources of error. It acknowledges the challenges faced during the data collection and analysis process and offers suggestions for improving the quality of the research.

6. The sixth part of the document provides a summary of the key findings and conclusions. It highlights the most significant results and offers a final assessment of the overall impact of the study.

7. The seventh part of the document discusses the broader implications of the research and its contribution to the field. It highlights the potential for future research and the need for continued collaboration and communication among researchers.

8. The eighth part of the document provides a final summary and conclusion. It reiterates the main findings and offers a final assessment of the overall value of the research.

9. The ninth part of the document discusses the future directions of the research and the need for continued exploration and discovery. It highlights the potential for new insights and the importance of staying current in the field.

10. The tenth part of the document provides a final summary and conclusion. It reiterates the main findings and offers a final assessment of the overall value of the research.

TROISIEME PARTIE

CONSEQUENCES GEOCHIMIQUES POSSIBLES DES PHENOMENES

DE THERMODIFFUSION . PRINCIPES GENERAUX D'UNE MODELISATION

SIMPLIFIEE APPLIQUEE A QUELQUES EXEMPLES

Après avoir, dans la première partie, établi le support théorique des phénomènes de thermodiffusion et, particulièrement, de l'effet thermogravitationnel en milieu poreux, nous avons présenté dans les deux premiers chapitres de la deuxième partie les résultats de nouvelles observations expérimentales sur le comportement des isotopes et des éléments en solution. On a ainsi déterminé l'amplitude des variations de concentration ou des migrations isotopiques pouvant résulter de la mise en oeuvre de l'effet thermogravitationnel dans des solutions électrolytiques au sein d'un milieu poreux.

L'intérêt éventuel de méthodes de concentration sélective par effet thermogravitationnel en milieu poreux dans la récupération ou la concentration d'éléments rares ou de prix élevé, a été illustré précédemment par les deux exemples des minerais d'uranium et des terres rares.

Nous allons envisager maintenant les conséquences géochimiques que peut avoir dans la lithosphère l'existence d'un couplage permanent thermodiffusion-convection (ou effet thermogravitationnel) se produisant dans les zones caractérisées par une forte activité géothermique.

Mais l'étude précise de cas concrets nécessiterait une connaissance très détaillée des différents paramètres physico-chimiques introduits dans les relations mathématiques décrivant l'effet thermogravitationnel :

- définition des circuits convectifs suivis par les solutions hydrothermales (orientation, vitesse, stabilité dans le temps) ;
- valeurs des gradients thermiques ;
- nature des solutions hydrothermales à différentes profondeurs dans le géotherme.

On pourrait alors appliquer efficacement les relations phénoménologiques pour prévoir la contribution de l'effet thermogravitationnel à la genèse des saumures géothermales.

En l'absence d'une connaissance précise de toutes les composantes physico-chimiques d'un système naturel, nous proposerons une modélisation schématique, applicable pour rendre compte de la concentration thermogravitationnelle des solutions hydrothermales. Pour cela nous mentionnerons, tout d'abord, quelques dispositions géométriques simples, favorables au développement des phénomènes de thermodiffusion dans les systèmes hydrothermaux, en mettant en évidence le rôle des paramètres géométriques et thermiques sur l'ampleur des concentrations prévisibles.

Ce modèle sera appliqué ensuite au cas du champ géothermique de Salton-Sea où sont connues des saumures à très haute salinité et pour lequel nous disposons de données physico-chimiques recueillies par WHITE (1968).

Dans le premier chapitre, nous rappellerons les principes fondamentaux régissant les phénomènes de convection dans les fluides imprégnant les milieux poreux. Leur connaissance est, en effet, nécessaire pour apprécier les contraintes géométriques des zones de la lithosphère, à fort gradient thermique, susceptibles d'être le siège d'un effet thermogravitationnel.

o o o o o

CHAPITRE I

CONSIDERATIONS SUR LES CONDITIONS D'EXISTENCE DE LA CONVECTION NATURELLE EN MILIEU POREUX

Nous n'avons pas ici pour objectif de développer le support mathématique nécessaire aux descriptions des phénomènes de convection, mais nous retiendrons des principes généraux simples permettant de prévoir les différentes configurations naturelles susceptibles d'aboutir à l'établissement d'un effet thermogravitationnel. Un rapide résumé des considérations expérimentales et théoriques, admises à ce jour, permettra d'éclairer les conditions d'établissement d'un circuit convectif hydrothermal stable dans une aire géothermique.

Dans leurs premières recherches sur la convection naturelle dans les couches poreuses horizontales, HORTON et ROGERS (1945) ont caractérisé la condition d'existence du régime convectif (ou condition critique de stabilité) par un nombre sans dimension, le nombre de Rayleigh Ra^* (*). BORIES (1970) a confirmé expérimentalement l'analogie du phénomène en milieu poreux avec la circulation thermoconvective de BENARD en couches fluides. Après les études de COMBARNOUS et BORIES (1975) sur la convection hydrothermale en milieu poreux saturé, d'autres études récentes (parmi les plus complètes) ont été effectuées par KASSOY et al. (1975) puis par STRAUSS et al. (1975, 77, 79).

Nous tiendrons compte, ici, des principaux résultats mis en évidence par ces différents auteurs.

(*) Nombre de Rayleigh :

$$Ra^* = \frac{\beta \cdot g \cdot k \cdot (T_1 - T_2) \cdot a}{(\lambda_m / \rho_0 \cdot c) \cdot (\eta / \rho_0)}$$

avec :

- β : coefficient d'expansion thermique du fluide
- g : accélération de la pesanteur
- k : perméabilité intrinsèque du milieu poreux
- λ_m : conductivité thermique de la matrice solide-fluide
- a : épaisseur de la couche perméable
- ρ_0 : masse volumique du fluide à l'état de référence
- c : chaleur spécifique à volume constant du fluide
- η : viscosité dynamique du fluide

A. SCHEMA DE CELLULE A PAROIS ISOTHERMES HORIZONTALES (GRADIENT MOYEN VERTICAL)

Les considérations pour l'existence du schéma convectif dans une couche perméable infinie limitée par deux parois isothermes horizontales T_0 et T_1 ($T_0 < T_1$), indiqué sur la fig. 38, ont été reprises par WITHERSPOON et al. (1975). Ces auteurs confirment la valeur critique $Ra_c^* = 4.\pi^2$ du coefficient de Rayleigh déjà donnée par LAPWOOD (1948) à partir de laquelle apparaissent les phénomènes convectifs pour ce cas de figure. Plusieurs modes de convection sont alors possibles, suivant les configurations géométriques.

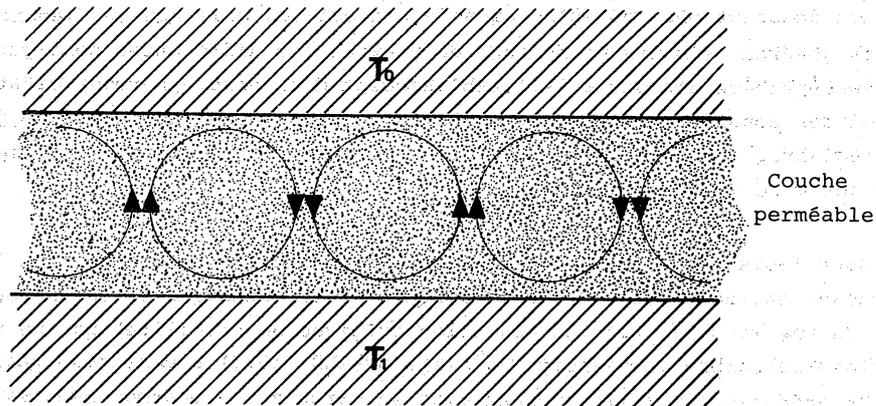


Fig. 38. - Schéma convectif dans une couche perméable horizontale, infinie, soumise à un gradient vertical descendant.

1. Le mode bidimensionnel (en rouleaux).

Le mouvement laminaire des couches fluides, au sein du milieu poreux, s'établit selon des rouleaux sensiblement cylindriques dont le nombre et la direction d'allongement sont tels que chacun s'inscrive au mieux dans un prisme à section carrée (fig. 39).

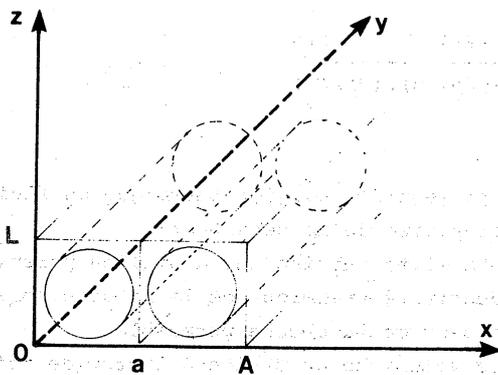


Fig. 39. - Rouleaux de convection. Mode bidimensionnel

D'après BECK (1972), ce mode de convection est très possible en milieu poreux même si la hauteur de la cellule n'est pas sa plus petite dimension (on aurait alors plusieurs étages de rouleaux).

2. Le mode tridimensionnel (en toroïde).

Ce mode de convection peut apparaître quand les dimensions horizontales de la cellule convective sont du même ordre de grandeur et que la hauteur est la plus petite des dimensions (fig. 40).

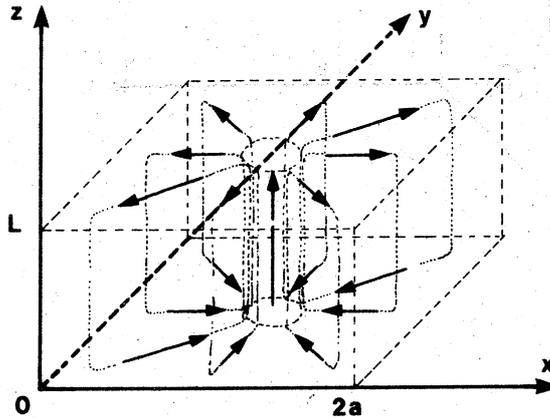


Fig. 40. - Rouleaux de convection. Mode tridimensionnel.

B. SCHEMA DE CELLULE A PAROIS ISOTHERMES VERTICALES (GRADIENT MOYEN HORIZONTAL)

Le milieu poreux est supposé contenu dans une cellule parallélépipédique (fig. 41) dont deux parois verticales parallèles, de hauteur L , distantes de a , sont isothermes et portées respectivement aux températures T_1 et T_2 , tandis que les autres parois sont athermanes. Pour supposer, en première approximation, le phénomène bidimensionnel, la distance b entre parois athermanes verticales doit être grande par rapport à la distance a entre parois isothermes ($b \gg a$).

On supposera que les propriétés physiques du fluide sont constantes, que les variations de densité avec la température n'ont d'influence que sur les actions de gravité (hypothèses de BOUSSINESQ) et que, de plus, la perméabilité de la matrice est isotrope. Sous ces conditions KLARFELD (1970) a constaté que les seuls paramètres intervenant pour décrire la stabilité du système et les conditions aux limites sont les nombres sans dimension Ra^* (nombre de Rayleigh), Nu^* (nombre de Nusselt, $Nu^* = Cte \sqrt{Ra^*/\alpha}$) et $\alpha = L/a$ (allongement).

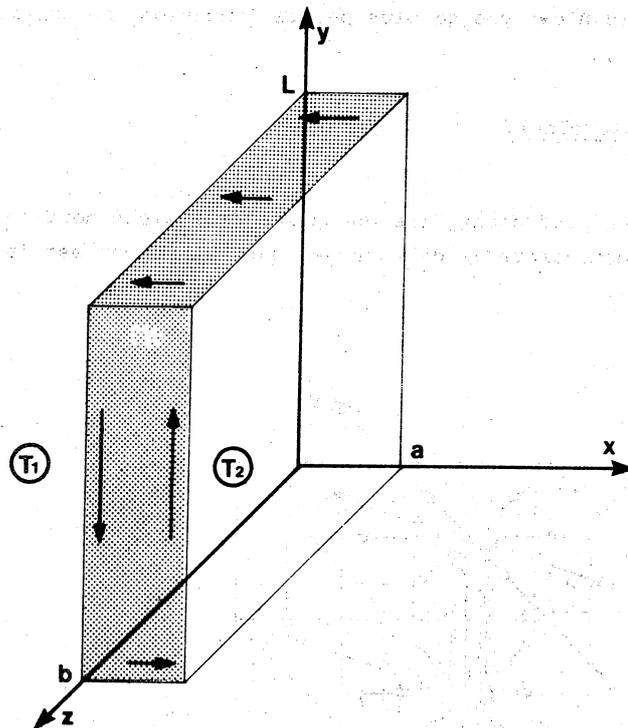


Fig. 41. - Cellule de convection à parois verticales, en milieu poreux.

Après avoir fait varier les conditions géométriques et thermiques dans des cellules du type schématisé sur la fig. 41, KLARSFELD (1970) a observé que pour les très faibles valeurs de Ra^* ($Ra^* < 20$) le transfert de chaleur par convection est pratiquement inexistant, les isothermes sont parallèles aux parois isothermes verticales de la cellule, et le transfert thermique se fait surtout par conduction (fig. 42-a). Pour les faibles valeurs de Ra^* (20 à 50) les isothermes sont légèrement incurvées près des extrémités de la cellule (fig. 42-b), le fluide interstitiel est en mouvement laminaire, mais le transfert thermique par conduction reste encore prédominant. Pour les valeurs de Ra^* comprises entre 50 et 500 environ (fig. 42-c) les isothermes sont déformées sur toute leur longueur, ce qui correspond à un mouvement convectif monotourbillonnaire dans la cellule ; ces conditions sont comparables aux conditions convectives dans nos cellules d'effet thermogravitationnel. Pour des valeurs de $Ra^* > 500$ les isothermes présentent des paliers horizontaux au centre de la cellule, ceci correspond à l'existence d'un noyau central interstitiel de fluide immobile (c'est à dire à deux cellules convectives superposées fonctionnant chacune sur une demi-hauteur de la cellule).

Remarque. - Pour des valeurs identiques du nombre de Rayleigh, Ra^* , l'intensité de la convection dans une cellule augmente avec le nombre de Nusselt, Nu^* , lui-même inversement proportionnel à la racine carrée du coefficient d'allongement a de la cellule.

Quand le nombre de Rayleigh devient trop élevé le régime de l'écoulement convectif devient turbulent (>600); et pour les valeurs de transition, la forme des cellules devient plus allongée, puis des étages supplémentaires de cellules sont créés.

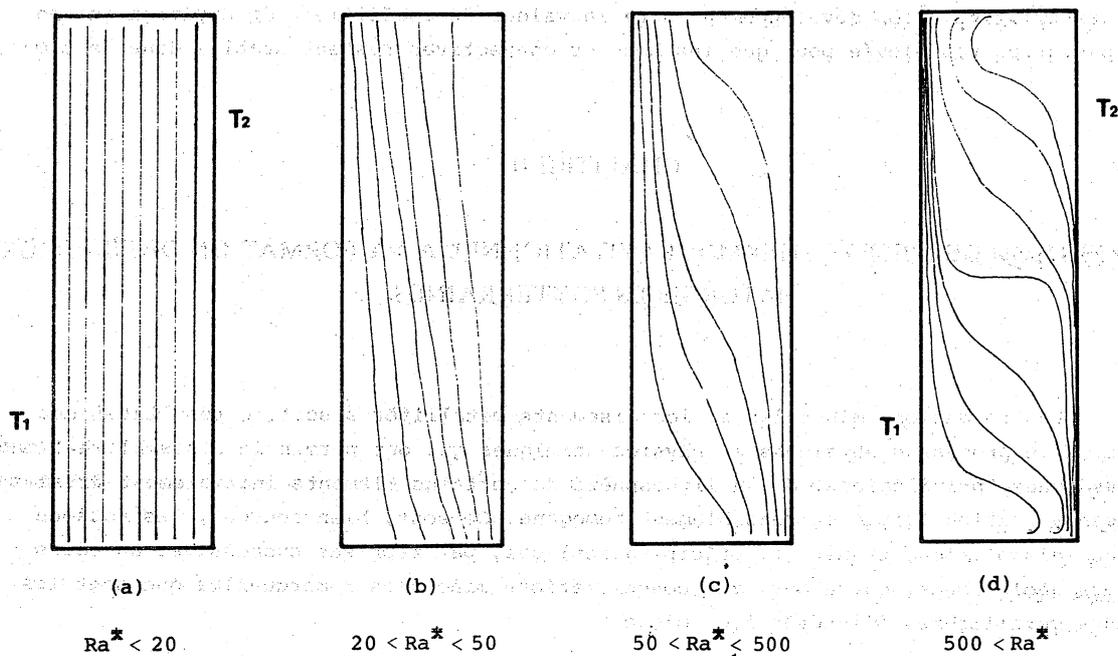


Fig.-42. - Aspect des isothermes dans une cellule à parois verticales (et gradient thermique moyen horizontal), en fonction des valeurs du coefficient de Rayleigh Ra^* . D'après les résultats de KLARSFELD (1970).

C. LES CRITERES DE CONVECTION ET LES SYSTEMES NATURELS.

Dans les systèmes naturels, où des eaux d'infiltration imprègnent des zones perméables de la lithosphère soumises à un gradient thermique, les conditions aux limites réelles (géométriques et thermiques) ne vérifieront jamais le schéma expérimental des études théoriques sur les conditions d'apparition et la forme des cellules convectives. L'orientation du gradient thermique moyen n'y sera jamais strictement verticale, ni horizontale, et il existera toujours des variations de température le long des surfaces limitantes supérieure ou inférieure de la zone poreuse hydrothermale convective (SOREY, 1975). Ces surfaces ne pouvant plus, comme dans les modèles expérimentaux, être considérées comme athermanes, la thermoconvection pourra se produire facilement pour toute valeur positive du nombre de Rayleigh, dès que sera dépassé le gradient de température adiabatique.

Dans son étude des aires géothermales naturelles, DONALDSON (1968) estime que le nombre de Rayleigh y est toujours de l'ordre de 500 à 5000. En accord avec cet auteur, O'SULLIVAN (1974) confirme qu'à Wairakei (Nouvelle-Zélande) le nombre de Rayleigh atteint environ 5000 dans le réservoir géothermique. Avec ces appréciations, il est certain que, dans les zones perméables de la lithosphère où le gradient thermique présente une valeur remarquablement élevée, le problème de la circulation convective ne se pose pas (puisque le nombre de Rayleigh critique est toujours dépassé) et que, quelle que soit la perméabilité du réservoir, seules la forme, les dimensions et la stabilité des cellules convectives conditionneront l'existence et l'ampleur d'un éventuel effet thermogravitationnel. Une condition restrictive à son développement sera la valeur du coefficient de Rayleigh qui ne devra pas être trop élevée pour que les boucles convectives restent stables dans le temps.

CHAPITRE II

CONTRIBUTION DE L'EFFET THERMOGRAVITATIONNEL A LA FORMATION DES SAUMURES NATURELLES SOUTERRAINES

Les formations minérales et les gisements métallifères sont le résultat d'une succession de processus physiques et physico-chimiques qui ont permis le rassemblement dans quelques zones "privilegiées" de la lithosphère de certains éléments initialement disséminés et de concentration faible et sensiblement homogène. Ce sont, bien souvent, les actions de l'eau (dissolution, transport, précipitation) qui, par reprises successives au cours des temps géologiques, ont abouti aux concentrations minérales remarquables que sont les gisements métallifères d'intérêt économique.

Il est possible que l'effet thermogravitationnel en milieu poreux puisse jouer un rôle dans la concentration des éléments progressivement extraits des roches par l'action dissolvante des eaux souterraines chaudes. Nous nous efforcerons de relier les caractéristiques géométriques et thermiques des cellules convectives naturelles avec l'ampleur des variations de concentration prévisibles par effet thermogravitationnel.

A. SCHEMAS NATURELS APTES AU DEVELOPPEMENT D'UN EFFET THERMOGRAVITATIONNEL

Nous présentons ci-dessous, sous une forme simplifiée et schématique, quelques types de configurations naturelles de champs géothermiques sur lesquels nous mettrons en relief les valeurs des paramètres à introduire dans les relations phénoménologiques de la thermodiffusion. En cela, nous nous attacherons surtout à montrer la configuration du circuit convectif et à en évaluer les dimensions utiles pour la modélisation. Sans entrer dans des considérations d'ordre géologique sur la cause du phénomène, on conviendra, comme c'est le plus souvent le cas, que l'anomalie locale du gradient géothermique est liée à la montée d'une intrusion magmatique dans la lithosphère.

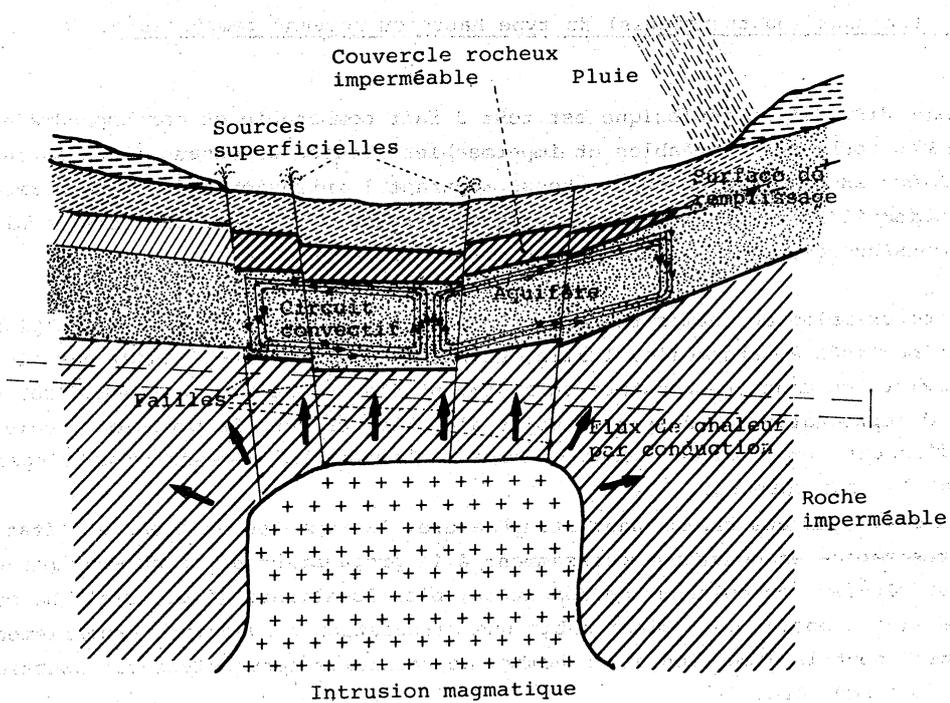


Fig.-43-a. - Modèle stylisé de champ thermique haute température, avec vapeur.
(D'après ARMSTEAD H.C.H., 1978).

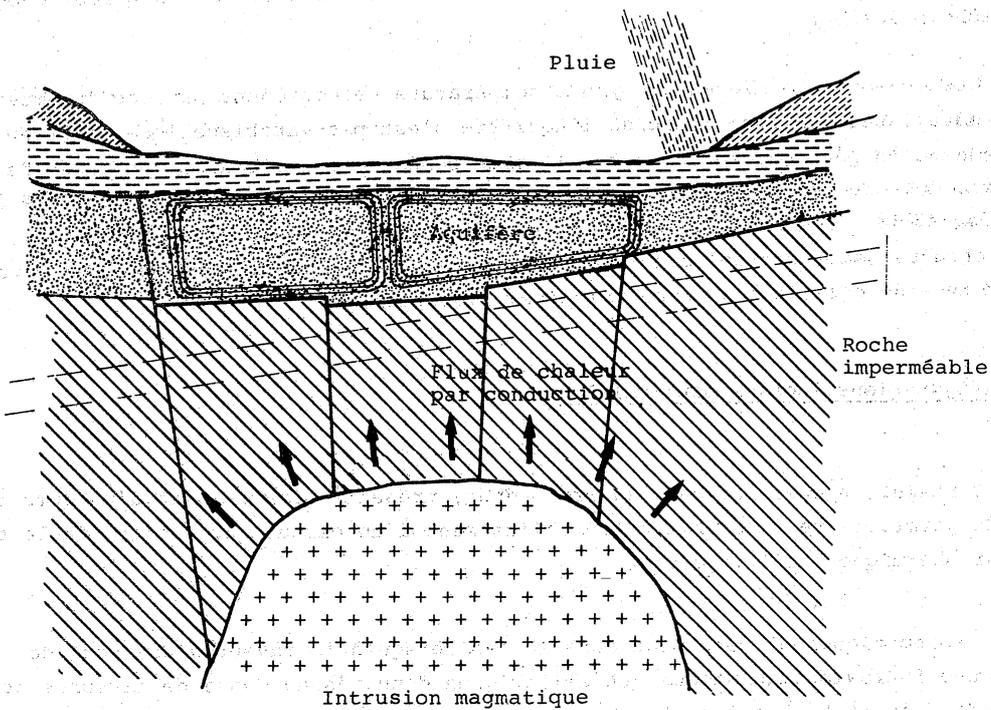


Fig.-43-b. - Modèle stylisé de champ thermique moyenne température.

1. Les champs thermaux (ou thermiques) du type haute ou moyenne température.

Leur disposition géologique est tout à fait comparable et correspond à une alternance de couches rocheuses perméables et imperméables situées au-dessus d'une intrusion magmatique. L'épaisseur de la couche rocheuse séparant l'intrusion de la zone perméable imbibée d'eau (aquifère) règle la valeur de la température à la base de cette dernière et, par voie de conséquence, la température dans sa partie supérieure.

Les exemples de champs thermiques haute température sont rares (les plus remarquables sont localisés à Larderello, Italie, et Wairakei, Nouvelle-Zélande) car ils doivent conjuguer l'existence d'une température suffisamment élevée, au bas de l'aquifère, pour porter l'eau d'imprégnation au dessus du point d'ébullition sous la pression locale et, la présence d'un toit imperméable jouant le rôle de "couvercle" nécessaire au piégeage de la vapeur dans la zone poreuse.

On remarquera que, pour ces champs haute température, la remontée de l'eau à l'état de vapeur est très rapide et contribue puissamment à la propagation de la chaleur par convection en créant des "plumes", ou colonnes de remontées, bien localisées (fig. 43-a). La solution imprégnant le milieu poreux doit ainsi subir une circulation convective, probablement du type tridimensionnel, dont la dimension et le nombre des cellules convectives est fonction de la géométrie de l'aquifère.

Dans le schéma thermogravitationnel ces colonnes de remontée rapide, qui présentent verticalement le gradient thermique minimal de l'aquifère, pourraient être assimilées, en première approximation, à la paroi isotherme chaude de nos colonnes de thermodiffusion.

Les dimensions utiles au calcul par le schéma thermogravitationnel sont ainsi indiquées sur le schéma de la fig. 44; elles devront être estimées à partir de la connaissance des dimensions du réservoir poreux souterrain et de l'organisation de la circulation des saumures conformément aux principes généraux de la convection en milieu poreux évoqués dans le paragraphe précédent.

Les champs thermiques à moyenne température ne possèdent pas ces "plumes" aussi bien individualisées, puisque l'eau de l'aquifère n'est pas vaporisée localement en profondeur; cependant on peut encore conserver le même schéma convectif avec des zones de remontée assez rapide des couches d'eau les plus chaudes et des zones latérales de descente de couches froides (fig. 43-b). Ici encore, suivant les conditions thermiques et géométriques locales, on pourra observer soit des cellules tridimensionnelles, soit bidimensionnelles en rouleaux. Ce dernier type de cellule étant, en principe, plus probable.

2. Les configurations locales particulières.

Certaines roches peuvent, en profondeur, présenter à proximité d'un dôme thermique une zone de perméabilité favorable à l'établissement d'un circuit convectif stable soumis à un gradient thermique local important.

Schématiquement cela peut être le cas lorsqu'à la faveur d'une zone de faiblesse une intrusion magmatique est à l'origine d'un réseau dense de fissures et diaclases dans la roche encaissante. La zone de contact, qui peut avoir subi en même temps des transformations physico-chimiques, est alors suffisamment broyée par les actions

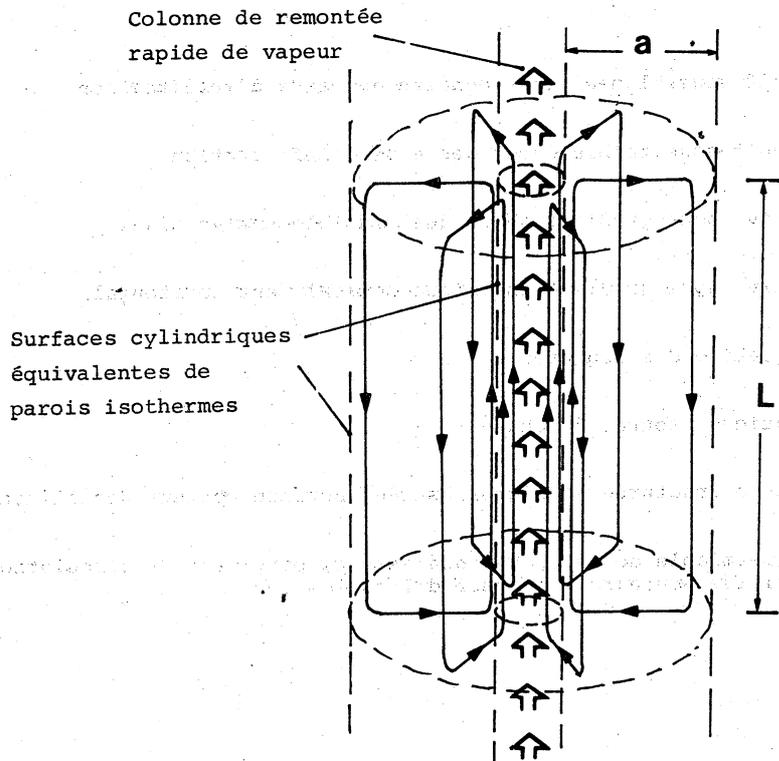
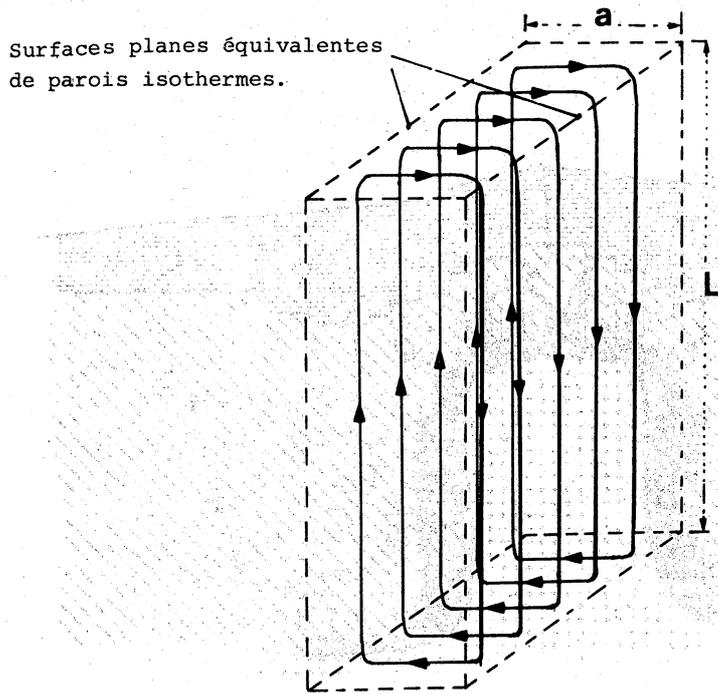
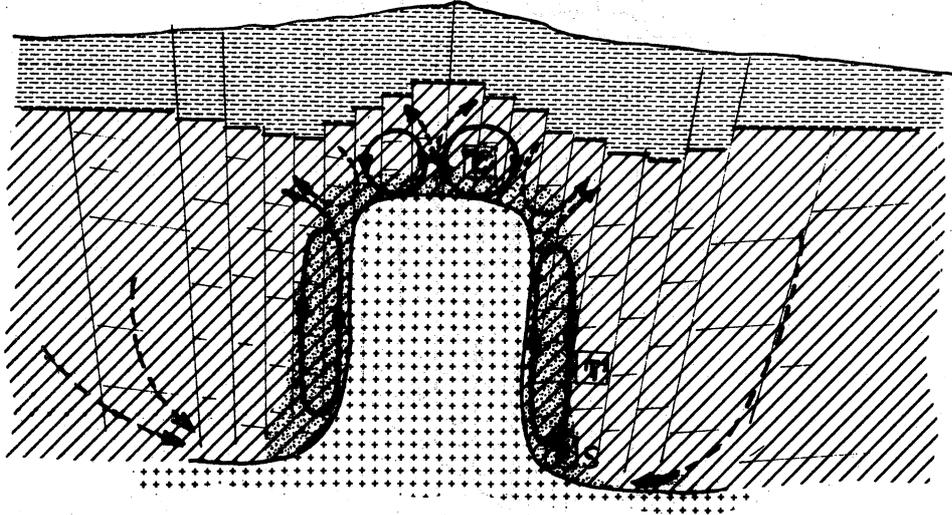


Fig. 44. - Schéma géométrique équivalent de colonne d'effet thermogravitationnel associé à un rouleau convectif tridimensionnel, ou bidimensionnel.



-  Circuit convectif sensiblement stationnaire des eaux d'infiltration
-  Circuit de transit sous faible débit des eaux d'infiltration
-  Cellule convective sous gradient thermique sensiblement vertical
-  Cellule convective sous gradient thermique sensiblement horizontal
-  Zone de concentration des saumures
-  Intrusion magmatique, source de chaleur
-  Roche de la croûte fracturée et microfissurée, horizon porteur des éléments disséminés
-  Zone broyée et perméable de la roche encaissante, propice à la circulation convective du fluide souterrain porteur d'ions dissous

Fig. 45. - Configuration schématique de la mise en place d'une intrusion magmatique pouvant développer un effet thermogravitationnel.

mécaniques pour que sa perméabilité s'accorde avec une circulation convective, lente, des eaux d'infiltration sous l'effet de l'élévation locale de température. Le schéma de la fig. 45 résume le principe de disposition des terrains évoqué ci-dessus et indique l'allure des circuits convectifs probables.

B. EVALUATION DE L'ORDRE DE GRANDEUR DES ENRICHISSEMENTS DE SOLUTIONS HYDROTHERMALES PAR EFFET THERMOGRAVITATIONNEL

La contribution que peut apporter l'effet thermogravitationnel à l'augmentation de concentration des éléments dissous dans les solutions géothermales sera évaluée à partir des relations phénoménologiques indiquées dans la première partie, chapitre II. Les valeurs des paramètres physico-chimiques à introduire dans ces relations dépendent, bien sûr, de la nature des ions dissous.

En formulant diverses hypothèses sur les facteurs géométriques d'une aire géothermale, nous montrerons leur incidence sur l'ampleur éventuelle de l'effet thermogravitationnel produit en liaison avec la durée de l'anomalie thermique locale.

1. Interdépendance entre la perméabilité du milieu poreux, les dimensions de la cellule convective, et le facteur de concentration.

L'intérêt des relations écrites ci-dessous sera de rassembler tous les paramètres physico-chimiques, propres à la nature de la solution hydrothermale, dans une constante isolée de manière à mettre en évidence le rôle joué par les paramètres dimensionnels (a et L) et thermiques (gradient moyen de température $\Delta T/a$).

a) Perméabilité optimale k_M et facteur de concentration maximum q_M .

Afin de résumer les effets de la distance a entre les parois chaude et froide (ou limites) de la cellule convective et de la différence de température ΔT (entre couches limites ascendantes chaudes et descendantes froides) sur la valeur de la perméabilité du milieu poreux apte à l'obtention d'une amplitude maximale de l'effet thermogravitationnel, la relation (72-bis) peut s'écrire :

$$k_M = \frac{C_0(D, \eta, \rho, \beta)}{a \cdot \Delta T} \quad (90)$$

Quant à la variation de l'amplitude maximale elle-même (définie par le rapport des concentrations en bas et en haut de la cellule, à l'état stationnaire), on peut l'exprimer d'après la relation (73-bis) en faisant apparaître le coefficient d'allongement $a = L/a$:

$$\text{Log } q_M = C_1(S_T) \cdot \Delta T \cdot a \quad (91)$$

b) Vitesse de transport, masse totale transportable et durée d'obtention de l'état stationnaire.

La masse totale m_t d'un composé dissous, transportée par unité de temps à travers une section plane horizontale d'une cellule d'effet thermogravitationnel, peut être calculée au moyen de la relation (49) où H' et K'_t sont les paramètres de transport déjà définis par les relations (66) à (69) :

$$m_t = - H'.n.(1-n) - K'_t \cdot \frac{\delta n}{\delta y} \quad (49)$$

Ce flux total de matière étant la somme de deux flux opposés (le flux thermogravitationnel propre et le flux diffusionnel en retour issu du gradient de potentiel chimique créé), la masse globale transportée par unité de temps sera nulle à l'état stationnaire alors qu'elle était maximale au début du couplage thermodiffusion-convection (avec $\delta n/\delta y = 0$). Ainsi, sous des conditions physico-chimiques données, la masse transportable depuis la partie supérieure d'une cellule d'effet thermogravitationnel (par exemple considérée comme zone de dissolution) jusqu'au bas de cette cellule (zone d'accumulation ou de dépôt) peut-elle s'exprimer simplement, à partir de l'expression (66) fournissant H' , si l'on suppose que les ions transportés disparaissent de la solution par précipitation, de manière à ce que l'état stationnaire ne soit pas atteint :

$$m_t = C_2(S_T, g, \beta, \epsilon, \rho, \eta) \cdot a \cdot b \cdot k \cdot \Delta T^2 \cdot n \quad (92)$$

Cette relation n'est valable, en toute rigueur, que sous l'hypothèse où la concentration relative n reste petite devant 1.

Quant au temps caractéristique θ d'établissement de l'état stationnaire (temps au bout duquel la variation de concentration entre la partie supérieure et le bas de la cellule atteint 63% de sa variation maximale possible à l'état stationnaire) il est fourni par la relation (69-bis) qui, combinée avec les expressions (67) et (68), permet d'écrire:

$$\theta = C_3(g, \Delta T, a, D, \eta, \beta, \rho, \epsilon, k) \cdot L^2 \quad (93)$$

ou encore, sous les conditions de perméabilité optimale (relation 72-bis), et si $U = \text{Log } q$

$$\theta = C_4(D, \epsilon) \cdot L^2 \quad (94)$$

2. Appréciation des variations de concentration théoriquement liées à diverses configurations de cellules convectives.

Quelle que soit la configuration naturelle favorable à l'établissement d'un effet thermogravitationnel répondant à l'un des schémas que nous avons proposés (fig. 43 et 45), les eaux souterraines, au contact des roches fissurées, se chargeront en divers éléments dont les concentrations seront régies par les produits de solubilité des phases minérales.

Bien que les migrations ioniques résultant des phénomènes de thermodiffusion affectent toujours une relation anion-cation (pour les raisons d'électro-neutralité), on sait que la part du coefficient de Soret propre à chaque cation peut provoquer sa concentration sélective (cf. première partie); ainsi, le coefficient de Soret a une incidence directe sur l'ampleur du coefficient de concentration (relation 73-bis). D'autre part, le coefficient de diffusion D intervient directement sur la valeur de la perméabilité optimale k_M favorisant le meilleur couplage thermodiffusion-convection (relation 72-bis).

Ci-dessous nous avons choisi des caractéristiques physico-chimiques moyennes hypothétiques d'une solution hydrothermale, avec une valeur plausible de coefficient de Soret pour une association cation-anion considérée présente dans cette solution. L'ensemble des valeurs des paramètres (Tableau XXXV) sera introduit dans les relations (72-bis) et (73-bis), compte tenu des expressions (66) à (68), et ceci pour diverses hypothèses dimensionnelles que nous formulerons sur la cellule convective génératrice de l'effet thermogravitationnel.

g (cm/s ²)	β	ϵ	η (poise)	ρ (g/cm ³)	D_a (cm ² /s)	S_T (°C ⁻¹)	n
981	0,0004	0,1	0,003	1,0	0,0000115	0,01	0,01

Tableau XXXV. - Paramètres physico-chimiques utilisés pour l'exemple choisi.

a) Relation entre le facteur de concentration maximum et le coefficient d'allongement de la cellule convective.

En accord avec la relation (91) nous avons calculé les valeurs théoriques du rapport de concentration q_M (et de son logarithme népérien) en fonction du coefficient d'allongement $a = L/a$ pour trois exemples d'écart de température entre parois chaude et froide (Tableau XXXVI). Les droites représentatives correspondantes $\text{Log } q_M = f(a)$ ont été dessinées (fig. 46) afin de permettre l'estimation rapide des ordres de grandeur des concentrations possibles par effet thermogravitationnel sous diverses hypothèses. Le coefficient angulaire des droites ($\text{Log } q_M = \text{Constante} \cdot a$) étant proportionnel à ΔT , d'après la relation (91), on pourrait, si besoin, tracer facilement les droites relatives à d'autres écarts de température.

Allongement $a = L/a$	$\Delta T = 50^\circ\text{C}$		$\Delta T = 100^\circ\text{C}$		$\Delta T = 150^\circ\text{C}$	
	q_M	$\text{Log } q_M$	q_M	$\text{Log } q_M$	q_M	$\text{Log } q_M$
1	-	-	1,5	0,405	-	-
5	3,1	1,13	9,7	2,27	30,6	3,42
10	9,7	2,27	96,0	4,56	940,6	6,85
12,5	-	-	300,4	5,70	-	-
20	96,0	4,56	-	-	884750	13,7
25	-	-	90300	11,41	-	-

Tableau XXXVI. - Valeurs calculées du facteur de concentration.

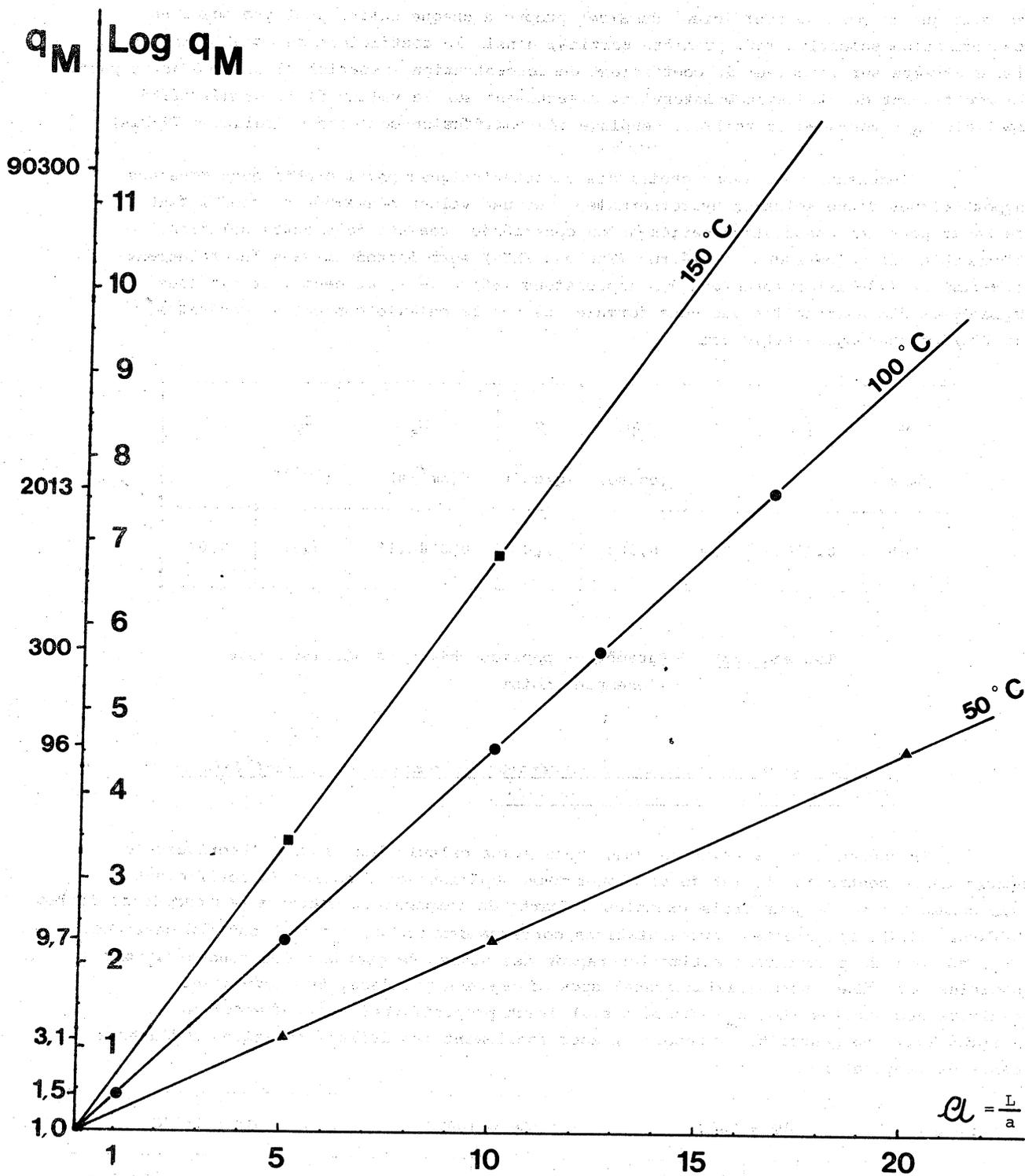


Fig. 46.- Valeurs du coefficient de concentration maximum entre le sommet et la base des cellules de convection en fonction de l'allongement $a = L/a$ et pour différents écarts de température.

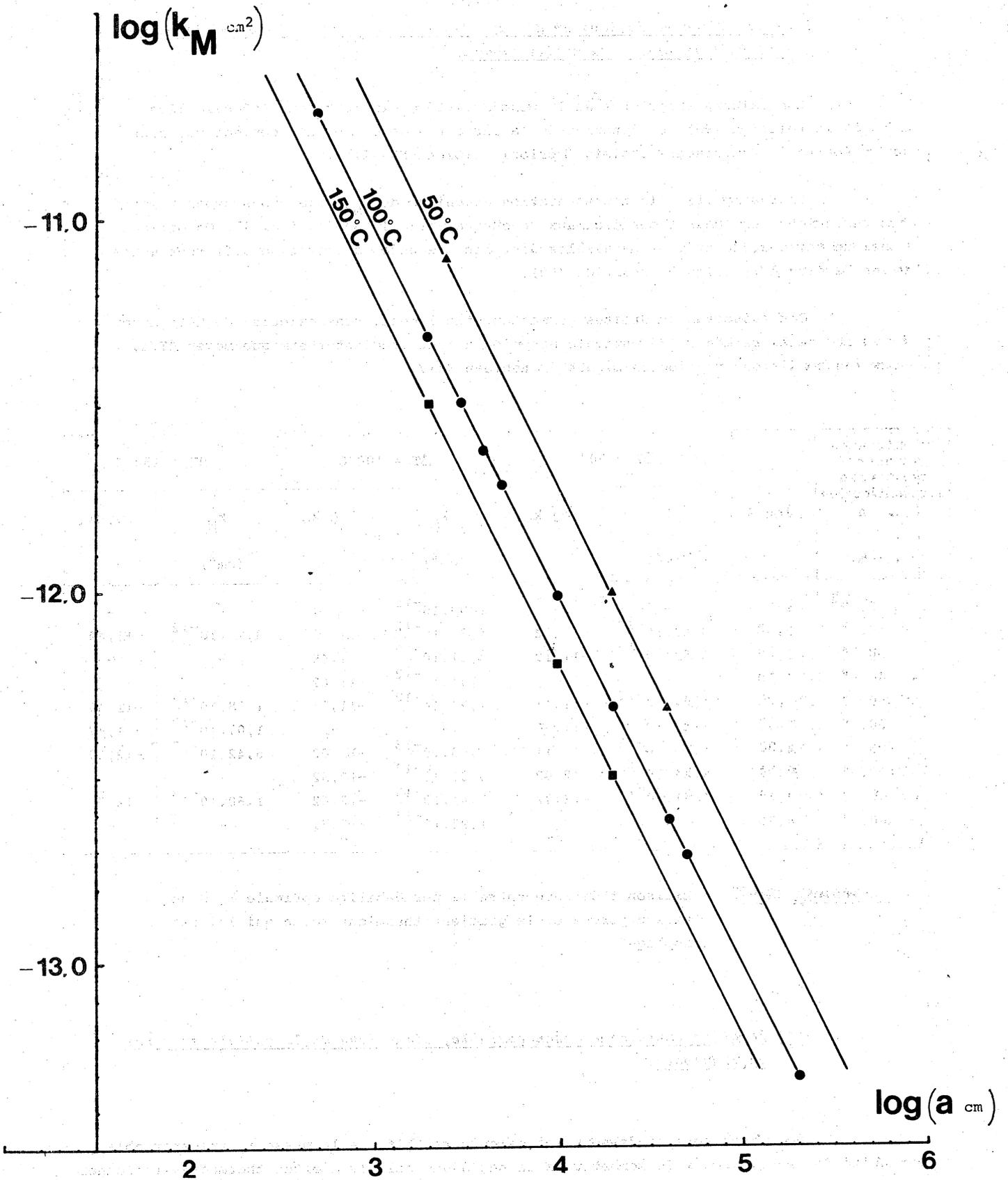


Fig. 47 .- Valeurs de la perméabilité optimale k_M en fonction de la largeur a d'une cellule convective, pour différentes hypothèses d'écart de température entre les parois.

b) Relation entre la largeur de la cellule convective et la perméabilité optimale théorique du milieu poreux.

Les valeurs théoriques de la perméabilité optimale k_M ont été calculées, d'après la relation (90), en fonction de la largeur a de la cellule convective, pour trois écarts de température choisis a priori (Tableau XXXVII).

Pour simplifier la représentation graphique de $k_M = f(a)$ nous avons reporté les variations des logarithmes décimaux de chaque variable sur la fig. 47. On obtient ainsi un faisceau de droites parallèles dont les ordonnées à l'origine diffèrent entre elles de $(\log \Delta T)$, selon la relation (90).

Ces faisceaux de droites permettent facilement, sans calculs, de déterminer la valeur de la perméabilité optimale associée à tout gradient thermique moyen $\Delta T/a$, sous les conditions physico-chimiques du tableau XXXV.

Distance entre parois isothermes a (cm)	log a	$\Delta T = 50^\circ\text{C}$		$\Delta T = 100^\circ\text{C}$		$\Delta T = 150^\circ\text{C}$	
		k_M (cm^2)	log k_M	k_M (cm^2)	log k_M	k_M (cm^2)	log k_M
$5 \cdot 10^2$	2,70	-	-	$1,93 \cdot 10^{-11}$	-10,71	-	-
20. "	3,30	$9,63 \cdot 10^{-12}$	-11,02	$4,81 \cdot 10^{-12}$	-11,32	$3,21 \cdot 10^{-12}$	-11,49
30. "	3,48	$6,42 \cdot 10^{-12}$	-11,19	$3,21 \cdot 10^{-12}$	-11,49	-	-
40. "	3,60	-	-	$2,41 \cdot 10^{-12}$	-11,62	-	-
50. "	3,70	$3,85 \cdot 10^{-12}$	-11,41	$1,93 \cdot 10^{-12}$	-11,71	$1,28 \cdot 10^{-12}$	-11,89
60. "	3,78	$3,21 \cdot 10^{-12}$	-11,50	-	-	$1,07 \cdot 10^{-12}$	-11,97
100. "	4,00	$1,93 \cdot 10^{-12}$	-11,71	$9,63 \cdot 10^{-13}$	-12,02	$6,42 \cdot 10^{-13}$	-12,19
200. "	4,30	$9,63 \cdot 10^{-13}$	-12,02	$4,81 \cdot 10^{-13}$	-12,32	-	-
400. "	4,60	$4,81 \cdot 10^{-13}$	-12,32	$2,41 \cdot 10^{-13}$	-12,62	$1,60 \cdot 10^{-13}$	-12,79
500. "	4,70	-	-	$1,93 \cdot 10^{-13}$	-12,71	-	-

Tableau XXXVII. - Liaison théorique entre la perméabilité optimale k_M d'un milieu poreux et le gradient thermique moyen qui lui est appliqué.

c) Relation entre masse transportable, dimensions de la cellule et durée du transport.

Nous indiquons ci-dessous les calculs relatifs à la masse m_t transportable, par unité de temps, depuis le sommet vers le bas d'une cellule d'effet thermogravitationnel à travers sa section horizontale, et sous les conditions de cinétique maximale.

Pour limiter les hypothèses de calcul nous avons uniquement considéré le cas où la perméabilité moyenne du milieu poreux est égale à la perméabilité optimale k_M . Dans ce cas la relation (92) se simplifie encore, d'après (90), et s'écrit :

$$m_t = \text{Constante} \cdot b \cdot \Delta T \cdot n \quad (95)$$

où b est la longueur de la section horizontale de la cellule convective (quand celle-ci est rectangulaire) ou bien la circonférence moyenne quand la section est circulaire.

On trouvera dans le tableau XXXVIII les valeurs calculées des masses transportables m_t , pour diverses dimensions supposées, et sous les conditions physico-chimiques définies dans le tableau XXXV.

b (cm)	$\Delta T = 50^\circ\text{C}$		$\Delta T = 100^\circ\text{C}$		$\Delta T = 150^\circ\text{C}$	
	Coefficient de transport H'	m_t (tonne/an)	Coefficient de transport H'	m_t (tonne/an)	Coefficient de transport H'	m_t (tonne/an)
1.10 ²	5,25.10 ⁻⁵	1,65.10 ⁻³	1,05.10 ⁻⁴	3,31.10 ⁻³	1,57.10 ⁻⁴	4,9.10 ⁻³
2 "	1,05.10 ⁻⁴	3,31.10 ⁻³	2,10.10 ⁻⁴	6,60.10 ⁻³	3,14.10 ⁻⁴	9,9.10 ⁻³
10 "	5,25.10 ⁻⁴	1,65.10 ⁻²	1,05.10 ⁻³	3,31.10 ⁻²	1,57.10 ⁻³	4,9.10 ⁻²
20 "	1,05.10 ⁻³	3,31.10 ⁻²	2,10.10 ⁻³	6,60.10 ⁻²	3,14.10 ⁻³	9,9.10 ⁻²
100 "	5,25.10 ⁻³	0,165	1,04.10 ⁻²	0,33	1,57.10 ⁻²	0,49
500 "	2,62.10 ⁻²	0,83	5,25.10 ⁻²	1,65	7,87.10 ⁻²	2,48
1000 "	5,25.10 ⁻²	1,66	1,05.10 ⁻¹	3,30	1,57.10 ⁻¹	4,95
10000 "	5,25.10 ⁻¹	16,6	1,05	33,0	1,57	49,5

Tableau XXXVIII. - Evaluation des masses transportables sous les conditions physico-chimiques définies dans le tableau XXXV, sous la perméabilité optimale.

Pour apprécier approximativement le temps requis pour ce transport, nous avons calculé, d'après la relation (94), les temps caractéristiques θ associés à diverses hauteurs L de quelques cellules convectives hypothétiques (tableau XXXIX).

Ces temps caractéristiques calculés sont proportionnels au carré de la hauteur L des cellules, et c'est pourquoi, dès que les hauteurs atteignent la centaine de mètres, on atteint rapidement des durées, pour l'effet thermogravitationnel, compatibles avec celles des phénomènes géologiques.

Remarque. Dans les conditions naturelles la perméabilité de la zone rocheuse perméable s'écartera le plus souvent des conditions du couplage optimal thermodiffusion-convection et, pour chaque cas particulier de cellule convective envisagé, on devra calculer les caractéristiques du transport thermogravitationnel à partir des valeurs de la perméabilité réelle et des coefficients géométriques, d'après les relations (92) et (93).

D'après les observations expérimentales exposées dans la première partie, 2ème chapitre, il ne faudra pas oublier que les perméabilités réelles optimales des milieux poreux sont plus élevées que les perméabilités calculées par application des relations phénoménologiques (le décalage sera discuté dans le chapitre suivant).

Hauteur de la cellule L (cm)	Temps caractéristique θ (années)
1.10 ²	1,39.10 ¹
5. "	3,48.10 ²
10. "	1,39.10 ³
20. "	5,57.10 ³
50. "	3,48.10 ⁴
100. "	1,39.10 ⁵
200. "	5,57.10 ⁵
500. "	3,48.10 ⁶
1000. "	1,39.10 ⁷
2000. "	5,57.10 ⁷

Tableau XXXIX. - Evaluation des temps caractéristiques, pour différentes hauteurs de cellule, sous la perméabilité optimale.

3. Influence du coefficient de Soret sur les conditions de migration des ions en solution.

Les expressions résumées (90) à (94) contiennent chacune une "constante" caractéristique des paramètres physico-chimiques choisis pour les calculs.

Il est apparu, à l'écriture de ces relations, que le coefficient de Soret S_T n'intervient pas pour la caractérisation de la perméabilité optimale (cf. constante C_0 de la relation (90)), pas plus que pour la détermination du temps caractéristique sous les conditions de perméabilité optimale (relation (94)). Par contre il intervient directement sur la valeur du coefficient de concentration dont le logarithme naturel lui est directement proportionnel (constante C_1 de la relation (91)), ainsi que sur la masse transportable à la cinétique maximale (constante C_2 de la relation (92)).

Il est ainsi évident que les valeurs des coefficients de Soret sont fondamentales pour la sélectivité de la concentration des éléments des solutions hydrothermales puisque, pour une cellule convective naturelle de dimensions imposées, les anions et cations subiront à des degrés divers, suivant leur nature ou leur état de complexation, la migration vers le bas de la cellule, migration qui aboutit à la modification progressive de l'activité de la solution (création de saumures).

4. Discussion sur les calculs prévisionnels.

Les relations (90) à (94), conjuguées aux courbes des fig.48 et 49, ont pour but de fournir rapidement une appréciation sur l'ampleur possible de l'effet thermogravitationnel à partir de quelques hypothèses dimensionnelles simples. Toutefois il ne faudra pas oublier les conditions sous lesquelles elles ont été établies et pour lesquelles seulement elles sont valables.

En effet, ne pouvant envisager toutes les combinaisons d'hypothèses, trop nombreuses, nous avons limité nos estimations aux cas où les conditions naturelles de perméabilité sont en accord avec la relation (90), c'est-à-dire optimales, et autorisent le meilleur couplage thermodiffusion-convection aboutissant aux coefficients de concentration les plus élevés.

S'il n'est pas impossible de rencontrer toutes ces conditions réunies naturellement, le plus souvent elles ne seront pas toutes remplies, et, dans ce cas, on devra traiter les calculs des prévisions théoriques au moyen des relations plus générales (mais aussi plus compliquées), (49), (57) à (62) et (66) à (69).

Remarques.

Sur l'appréciation du temps.

La relation (93) permet, conventionnellement, d'apprécier le temps nécessaire à l'obtention d'une variation de concentration entre le haut et le bas de la cellule égale à 63% de la variation maximale qu'il est possible d'obtenir sous les conditions fixées. Mais, sachant que la cinétique du transport par effet thermogravitationnel est maximale au début et que, par conséquent, des variations importantes peuvent être obtenues dans des temps bien inférieurs à θ , c'est généralement la relation (61), exprimant la variation de concentration en fonction du temps, qui devrait être utilisée dans chaque cas particulier d'estimation des durées.

Sur la perméabilité.

La relation (90) indique la valeur de la perméabilité k_M du milieu poreux qui permettrait, théoriquement, d'obtenir le plus fort rapport de concentration. Mais, évidemment, l'effet thermogravitationnel peut se développer dans une cellule convective avec des perméabilités différentes de k_M . Dans chaque cas réel on devra calculer spécifiquement les coefficients de transfert (relations (66) à (69)) et les introduire dans l'expression (61) pour apprécier les variations de concentration possibles. De plus, il faudra tenir compte, comme nous l'avons déjà fait remarquer dans la partie expérimentale de ce travail, du décalage existant entre la valeur théoriquement calculée de la perméabilité optimale et la valeur réelle de cette perméabilité. On a montré que, pour les électrolytes, ce décalage correspondait sensiblement à une unité du logarithme décimal de k , c'est à dire à un rapport de 10 entre la valeur de la perméabilité calculée et sa valeur réellement observée ; la perméabilité réelle observée étant plus élevée que ne l'indiquent les relations phénoménologiques.

Dans l'utilisation prévisionnelle des tableaux XXXVI et XXXVII, l'extrapolation aux terrains, sous les conditions naturelles, devra tenir compte des remarques ci-dessus.

C. CONCLUSION

Nous avons ainsi défini un canevas permettant d'apprécier facilement, sans faire appel à de long développements mathématiques, les ordres de grandeur des variations de concentration prévisibles par effet thermogravitationnel, dans différents types de cellules convectives naturelles. Pour examiner les conséquences liées à des conditions thermiques ou géométriques différentes de celles qui ont été envisagées, il sera facile de tracer les droites supplémentaires nécessaires. Ainsi, pourra-t-on apprécier rapidement, pour chaque configuration locale, l'importance de la contribution éventuelle de l'effet thermogravitationnel à la formation des saumures hydrothermales.

CHAPITRE III

EVALUATION DE L'ACTIVITE POSSIBLE DE L'EFFET THERMOGRAVITATIONNEL DANS UN GEOTHERME ACTUEL. CAS DU GEOTHERME DE SALTON-SEA

Nous appliquerons la modélisation thermogravitationnelle au cas d'un géotherme actuel de caractéristiques géologiques et physico-chimiques connues de manière à comparer les prévisions du modèle aux observations in situ. Le système géothermal considéré est celui de Salton-Sea (Imperial Valley, Californie) remarquable par la haute salinité de ses saumures, leur température élevée, et l'ampleur de son système convectif (WHITE, 1968). Nos évaluations et nos discussions seront appuyées sur l'étude géochimique détaillée publiée par WHITE et déjà commentée par COSTESEQUE et al. (1978).

A. RAPPEL DES OBSERVATIONS GEOCHIMIQUES SUR LE GEOTHERME DE SALTON-SEA

1. Configuration géologique et aspect thermique.

Le système géothermal de Salton-Sea est situé sur la bordure Sud-Est du lac de Salton-Sea, au Nord du delta actuel du Colorado, près de l'axe d'un sillon structural majeur qui s'étend vers le Nord-Ouest à partir du golfe de Californie à travers Imperial Valley. Il est constitué d'une saumure très concentrée, riche en métaux lourds, qui imprègne les sédiments de l'ancien delta. Ces sédiments, formés principalement de sables et pélites jusqu'à une profondeur de 4000m, constituent un milieu poreux perméable de composition chimique sensiblement uniforme reposant sur un soubassement rocheux cristallin qui porte la base de ces sédiments à des températures de l'ordre de 360°C.

La mise en place récente (quaternaire, 16000 ans environ) de cinq dômes de rhyolite et d'obsidienne alignés sur une distance d'environ 8 km, perpendiculairement à l'axe structural, contribue à l'entretien du circuit thermoconvectif dans le géotherme.

A la suite de forages profonds (2000 à 2800 m) on a pu établir (WHITE, ANDERSON et GRUBBS, 1963 ; HELGESON, 1968) que les saumures très concentrées imprègnent le sous-sol sur plusieurs km au Sud-Est de l'alignement des dômes de rhyolite. Les températures mesurées au centre du champ atteignent 300°C vers 1000 m de profondeur et 360°C vers 2300 m. D'après les estimations de WHITE la saumure est localisée sous une surface de 50 km², de forme sensiblement ovale. Les roches du réservoir enfouies entre 1000 et 2000 m de profondeur présentent une porosité moyenne de 10% ($\epsilon = 0,1$), ce qui permet d'estimer à 5 km³ le volume de la saumure interstitielle.

Elément	Concentration mesurée dans la saumure (g/t)
Na	50.400
Ca	28.000
K	17.500
Cl	155.000
Fe	2.290
Mn	1.400
Zn	540
Pb	102
Li	215
B	390
Rb	135
Cs	14

Tableau XL_bis. - Concentrations en éléments dans la saumure émergeant d'une zone profonde (émergence I.I.D. n°1), d'après WHITE (1968).

2. Composition de la saumure et origine des fluides.

Les constituants dominants de la saumure profonde sont Na, Ca, K et Cl, avec de plus, des éléments chalcophiles (Fe, Mn, Zn, Pb) et des éléments lithophiles (Li, B, Rb, Cs), (tableau XL-bis).

La température très élevée de la saumure et les fortes teneurs en K, Li, Cs, Mn, Zn, et Pb (habituellement considérés comme "magmatiques") avaient suggéré à WHITE, ANDERSON et GRUBBS (1963) que le fluide était purement d'origine magmatique. Cette hypothèse a été infirmée plus tard par WHITE lui-même à la suite des mesures isotopiques de CRAIG (1966) et WHITE (1965) qui apparaissent plutôt les eaux du géotherme à des eaux d'origine météorique.

WHITE propose alors une hypothèse selon laquelle les précipitations tombant sur les "Chocolate Mountains", à plusieurs dizaines de km à l'Est, s'infiltrent jusqu'à des profondeurs de l'ordre de 3000 m grâce au système de failles, puis rencontrent des évaporites (hypothétiques) riches en NaCl et, après dissolution de ces dernières, migrent vers l'Ouest en remontant au coeur du système géothermique où elles imprègnent les sédiments du delta du Colorado.

Une telle explication se heurte à deux problèmes essentiels :

- d'une part l'existence de ces évaporites n'a pas été prouvée ;
- d'autre part on conçoit difficilement que ces eaux d'infiltration, en transit rapide, aient le temps de dissoudre les évaporites jusqu'à de telles concentrations.

Deux autres théories ont été avancées pour expliquer la très haute salinité des eaux du géotherme :

- BERRY (1966, 1967) pense que les sels ne proviennent pas d'évaporites mais sont sélectivement concentrés, à partir d'eaux initialement diluées, par un processus de filtration sous effet de membrane à travers les schistes qui coiffent le réservoir ;
- HELGESON (1968) pense que les eaux originellement contenues dans les pores du réservoir sableux proviennent du fleuve Colorado et que leur concentration est produite par l'évaporation intense induite sous l'effet de l'élévation locale interne de la température.

3. Caractéristique isotopique des eaux du géotherme.

Les compositions isotopiques des eaux provenant de diverses sources du géotherme s'écartent significativement de la droite des eaux météoriques de CRAIG (fig. 48).

La déviation observée traduit un enrichissement très important en ^{18}O par rapport aux eaux météoriques locales, enrichissement égal environ au double de ce que l'on observe habituellement dans d'autres systèmes de sources chaudes.

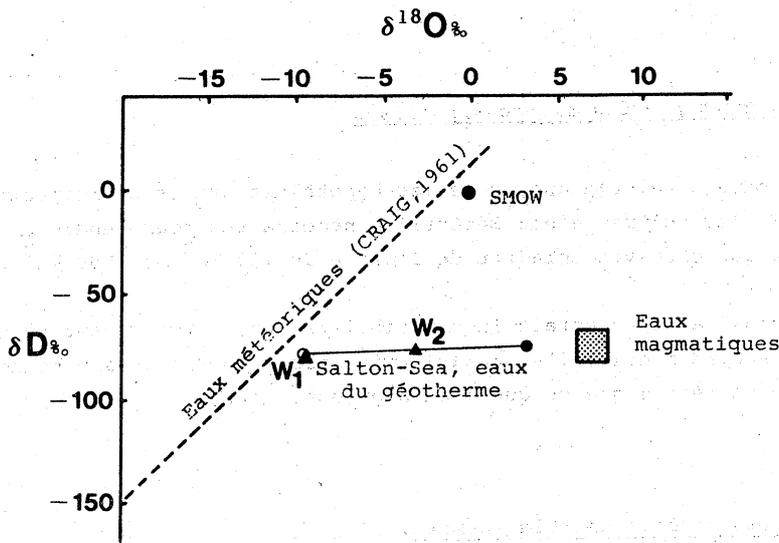


Fig. 48. - Dispersion de la composition isotopique des eaux du géotherme de Salton-sea, d'après WHITE (1968). W_1 et W_2 sont les deux hypothèses possibles sur la composition isotopique initiale des eaux.

a) Explication proposée par WHITE.

Pour expliquer cette teneur anormale en ^{18}O WHITE fait appel à un processus, à peu près satisfaisant pour tous les systèmes, qui est la réaction d'échange isotopique à haute température entre les roches initialement concentrées en ^{18}O et les eaux météoriques locales pauvres en ^{18}O . CLAYTON, MUFFLER et WHITE (1969) apportent encore un argument en faveur de cette hypothèse puisqu'ils ont mesuré un ^{18}O du réservoir rocheux inférieur de 8 à 10‰ à celui des sédiments identiques les plus récents du delta. Ceci tendrait à prouver que les sédiments anciens ont été appauvris en ^{18}O par échange avec les eaux d'infiltration.

b) Problèmes posés par l'hypothèse de WHITE.

En considérant les rapports de masse de l'oxygène dans l'eau pure et dans les silicates, WHITE estime qu'il faudrait environ 50 km^3 d'eau météorique à $^{18}\text{O} = -11\%$ pour amener les 50 km^3 de sédiments concernés par le géotherme à leur valeurs observées pour ^{18}O . Il faut remarquer, avec cette explication, que les problèmes de cinétique de l'échange ne sont pas considérés et que l'on suppose toute l'eau exclusivement d'origine météorique, sans eau magmatique en équilibre préalable avec les roches ignées, ce qui (d'après les calculs de WHITE) augmenterait le volume d'eau météorique nécessaire pour satisfaire à l'échange isotopique dans les proportions observées.

De plus, l'âge du géotherme ayant été estimé à 50000 années, il faudrait donc que le débit moyen du transit soit au moins égal à $0,001 \text{ km}^3/\text{an}$, soit 30 l/s, pour que les 50 km^3 d'eau météorique, nécessaires au minimum, aient percolé à travers le réservoir. Or, bien que des eaux météoriques superficielles se mêlent à l'effluent, le débit actuel des sources et suintements connus est d'environ une dizaine de fois plus faible.

Avec ces considérations on devrait, soit admettre un âge beaucoup plus élevé pour le géotherme, soit supposer des exutoires non repérés pour une partie des eaux.

c) Problèmes posés par les autres hypothèses.

WHITE lui-même a calculé que, dans les hypothèses proposées respectivement par BERRY et HELGESON, les volumes d'eau météorique nécessaires pour rendre compte de la composition isotopique observée seraient de l'ordre de 750 km^3 et 1500 km^3 .

Dans ces deux cas il y aurait incompatibilité avec l'âge récent du géotherme et, de plus, dans le second modèle, l'évaporation intense supposée aurait beaucoup plus enrichi la saumure en deutérium que ce que l'on a pu observer.

4. La source des éléments dissous dans la saumure.

D'après les analyses chimiques des roches du réservoir, WHITE envisage que des solutions agressives initiales arrivées dans le réservoir (chargées en Na, Ca, K, Cl par lessivage d'évaporites) ont pu extraire des roches, par lixiviation in situ, les éléments tels que Li, B, Pb, ..., et un surplus de Na, Ca, K.

Par contre, pour les éléments tels que Fe, Mn, Zn, Cu, ..., WHITE suppose encore une source in situ, mais à partir de sédiments plus profonds, non encore explorés.

Ensuite, reste posé le problème de la concentration sur place de ces éléments dissous, suivant un (ou plusieurs) processus physico-chimique, qui à ce jour n'est pas clairement reconnu.

En ce qui nous concerne, nous proposerons une réponse à cette question importante en nous appuyant sur les observations disponibles dont WHITE avait fait la synthèse, et en considérant les effets prévisibles d'un processus thermogravitationnel engagé dans le géotherme.

B. ESSAI D'UN MODELE THERMOGRAVITATIONNEL SCHEMATIQUE

Les caractéristiques physico-chimiques du géotherme nous suggèrent qu'un schéma de concentration des saumures par effet thermogravitationnel en milieu poreux est compatible avec la plupart des observations géochimiques faites à Salton-Sea et peut apporter une explication globale plus satisfaisante que les autres modèles proposés.

1. Facteurs propices au développement de l'effet thermogravitationnel dans le géotherme.

L'ensemble des observations de terrain satisfait, à priori, les trois conditions nécessaires à l'établissement d'un effet thermogravitationnel :

- existence d'un milieu poreux perméable imprégné d'une solution contenant des éléments dissous;
- existence d'un gradient thermique permanent suffisamment élevé pour créer une circulation convective stable du fluide imprégnant le milieu poreux;
- faible renouvellement de la solution au cours du temps, ce qui ne perturbe pas le circuit convectif et permet le maintien des conditions de couplage thermodiffusion-convection.

2. Evaluation des variations de concentration des eaux du géotherme résultant de l'existence d'un effet thermogravitationnel.

La prévision de l'ordre de grandeur des concentrations qui peuvent être produites par effet thermogravitationnel au sein du système convectif du géotherme exige une hypothèse sur la composition initiale des eaux imprégnant primitivement le réservoir rocheux. Cette hypothèse, s'appuyant sur les données de WHITE, permettra de plus l'estimation des paramètres physico-chimiques à introduire dans les relations phénoménologiques utilisées (61-bis et 66 à 69-bis). Pour l'estimation des paramètres géométriques (dimension et forme des cellules de convection) nous conserverons un schéma proche de celui proposé par WHITE (1965-a).

a) Composition initiale des eaux dans le réservoir rocheux du géotherme.

Teneur initiale en éléments dissous :

En acceptant partiellement l'hypothèse de WHITE suivant laquelle les eaux météoriques d'infiltration ont rencontré initialement quelques évaporites et se sont chargées principalement en Na, Ca, K, (et Cl en quantité correspondante), on peut raisonnablement considérer que la concentration initiale de ces eaux est conforme aux valeurs indiquées dans le tableau XL. Ces valeurs sont compatibles avec l'hypothèse d'une dissolution préalable d'évaporites qui resterait modérée et permettrait de s'affranchir de la condition de dissolution intense, peu satisfaisante, que WHITE a été obligé d'admettre avec réticence pour expliquer la haute concentration de la saumure.

Elément	Ca	Na	K
Concentration (g/t)	10000	30000	12000

Tableau XL . - Teneurs initiales supposées en éléments majeurs des eaux du géotherme de Salton-Sea.

Les autres éléments présents dans la saumure résultent vraisemblablement du lessivage des roches du réservoir poreux ; leurs concentrations initiales, très faibles, sont difficilement appréciables.

Composition isotopique de l'eau :

Sans préjuger d'une origine de l'eau dans le réservoir géothermique, nous prendrons en compte successivement les deux hypothèses les plus plausibles envisagées par WHITE, pour lesquelles nous indiquons ci-dessous les concentrations isotopiques correspondantes :

Composition W_1 - On considère que l'origine des eaux est principalement météorique avec un $\delta^{18}O$ et un δD situés au voisinage de la droite de CRAIG (fig. 50) au point W_1 ($\delta D = -80\%$ et $\delta^{18}O = -9\%$).

Composition W_2 - On suppose que des eaux d'origine magmatique ont été initialement mélangées, dans la proportion de 40%, aux eaux météoriques infiltrées dans le réservoir rocheux du géotherme (point W_2 de la fig. 50, $\delta D = -75\%$ et $\delta^{18}O = -3,5\%$).

b) Modifications de concentration des éléments majeurs par action thermogravitationnelle.

La connaissance actuelle des coefficients de Soret est insuffisante pour déterminer leur valeur sous les conditions physiques du géotherme (température et pression, activité)*. Pour appliquer la modélisation schématisée thermogravitationnelle aux trois cations les plus abondants de la saumure (Na, Ca, K) nous avons dû estimer leurs coefficients de Soret caractéristiques, en choisissant des valeurs qui reflètent une distribution relative comparable à celle des déterminations expérimentales sous les pression et température habituelles (cf. Annexe I-3), en présence d'anion chlorure principalement.

Tous les paramètres nécessaires aux calculs prévisionnels sont rassemblés dans le tableau XLI où l'on indique aussi les dimensions choisies pour les deux cas envisagés de coefficient d'allongement des cellules convectives ($a=2$ et $a=4$).

g (cm/s ²)	β	ϵ	η (poise)	ρ (g/cm ³)	D (cm ² /s)	ΔT (°C)	L (m)	Coefficient de Soret		
								Ca	Na	K
981	0,0004	0,1	0,002	1	$1,1 \cdot 10^{-4}$	100	1000	0,017	0,010	0,0075
Coefficient d'allongement $a = L/a$				2			4			
a (m)				500			250			
b (m)				1500			750			

Tableau XLI . - Géotherme de Salton-Sea. Paramètres géométriques et physico-chimiques relatifs au calcul de l'effet thermogravitationnel
Cas de deux gradients thermiques moyens horizontaux égaux
à 0,2°C/m et 0,4°C/m. $\bar{T} = 150^\circ C$.

(*) Chaque coefficient de Soret d'un ion en solution dépend de la nature et de la concentration des autres ions présents (HIROTA K., 1950) ainsi que des conditions physico-chimiques.

L'ordre de grandeur de la viscosité est conforme aux mesures de WILBUR et al. (1976) ; la valeur du coefficient de diffusion est fournie, en prenant l'exemple du KCl, par LUK et al. (1975). Nous avons calculé, au moyen des relations 72-bis et 69-bis, les valeurs de la perméabilité optimale, des temps caractéristiques et des rapports de concentration correspondants, pour les deux formes de cellules convectives envisagées (tableau XLII).

Coefficient d'allongement α	Elément	Temps caractéristique (années)	Rapport de concentration à l'état stationnaire	Perméabilité optimale (cm ²)
2	Ca	1,37.10 ⁵	4,7	1,28.10 ⁻¹²
	Na	1,42.10 ⁵	2,5	
	K	1,44.10 ⁵	2,0	
4	Ca	1,17.10 ⁵	22,0	2,46.10 ⁻¹²
	Na	1,35.10 ⁵	6,2	
	K	1,39.10 ⁵	3,9	

Tableau XLII. - Salton Sea (effet thermogravitationnel).

Valeurs optimales des grandeurs calculées sous les conditions des tableaux XL et XLI. Cas d'une cellule convective unique sur la hauteur de couche poreuse.

Il apparaît que les temps sont élevés par rapport à l'âge probable du géotherme et que les valeurs requises pour une perméabilité optimale sont plus faibles que la perméabilité fictive estimée dans le réservoir poreux géothermique (*).

(*) En première approximation on peut évaluer la perméabilité du massif poreux au moyen de la relation de KOZENY-CARMAN :

$$k_i = \frac{d^2}{36 \cdot k_0} \cdot \frac{\epsilon^3}{(1-\epsilon)^2}, \text{ où } k_0 = 4,8 \text{ pour des grains sensiblement}$$

sphériques et d est le diamètre moyen de ces grains.

Si l'on considère que les pélites de l'ancien delta du Colorado sont formées de particules de dimension moyenne de l'ordre de 10 microns (10⁻³ cm) on obtient, avec la porosité de 0,1 proposée par WHITE :

$$k_i = 7,1 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^2$$

d'où $k = \frac{k_i}{\epsilon} = 7,1 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^2$

Pour que l'effet thermogravitationnel ait pu contribuer efficacement à l'enrichissement des solutions au bout de 50.000 ans environ, il semble que le schéma convectif avec cellule unique ne soit pas bien adapté. Sachant que le temps caractéristique est proportionnel au carré de la hauteur d'une cellule (relation 93), on envisagera l'organisation des cellules en plusieurs couches (deux par exemple) en accord avec les théories de la convection en milieu poreux pour des nombres de Rayleigh suffisamment élevés (cf. Chapitre I).

Avec ce schéma à couches multiples de cellules on supposera que la concentration au bas de toute cellule convective où se développe l'effet thermogravitationnel doit s'égaliser par diffusion, avec la concentration au sommet de la cellule convective du niveau inférieur ($C_{i,h} = C_{(i-1),b}$).

Ainsi le rapport des concentrations entre la base et le sommet de la couche poreuse imprégnée de saumure est égal au produit des rapports de concentration propres à chaque cellule intermédiaire :

$$Q = \frac{C_{n,b}}{C_{1,h}} = \frac{C_{n,b}}{C_{n,h}} \times \dots \times \frac{C_{i,b}}{C_{i,h}} \times \frac{C_{(i-1),b}}{C_{(i-1),h}} \times \dots \times \frac{C_{1,b}}{C_{1,h}} \quad (96)$$

et si, de plus, les cellules élémentaires ont les mêmes caractéristiques, on aura :

$$Q = \frac{C_{n,b}}{C_{1,h}} = \left(\frac{C_{(i-1),b}}{C_{(i-1),h}} \right)^n = q^n \quad (96\text{-bis})$$

Dans le tableau XLII-bis nous indiquons la perméabilité optimale et les temps caractéristiques associés pour une hypothèse de structure à deux couches convectives superposées de cellules identiques, chacune se développant sur une hauteur de 500m.

Nous avons, cette fois, considéré uniquement le cas de cellules de coefficient d'allongement $\alpha = 4$, susceptibles de fournir les variations de concentration les plus importantes, et qu'il est possible de rencontrer sous des nombres de Rayleigh élevés.

Ainsi, en admettant l'existence de cellules convectives de dimensions plus faibles il apparaît que les valeurs des perméabilités optimales (pour chaque coefficient d'allongement supposé) s'approchent des valeurs plausibles que peuvent présenter les pétilites constituant le réservoir poreux et que les temps caractéristiques, sont de l'ordre de grandeur de l'âge probable du géotherme.

Eléments	Temps caractéristiques (années)	Rapports de concentration à l'état stationnaire		Perméabilité optimale (cm ²)
		aux extrémités de la cellule q	aux extrémités de la couche poreuse $Q = q^2$	
Ca	$3,44.10^4$	4,72	22,3	$9,83.10^{-12}$
Na	$3,57.10^4$	2,49	6,2	
K	$3,61.10^4$	1,98	3,9	

Tableau XLII - bis. - Salton-Sea (effet thermogravitationnel)

Valeurs optimales calculées dans le cas de deux couches convectives superposées dans la couche poreuse. Coefficient d'allongement $\alpha = 4$ (L = 500 m, a = 125 m).

L'application des relations (61), (61-bis), (66) à (69-bis), nous a permis ensuite de calculer les valeurs des concentrations produites théoriquement par l'effet thermogravitationnel au sommet et à la base de chaque cellule convective, ainsi qu'aux extrémités de la couche poreuse (*), en fonction du temps, pour des durées compatibles avec l'âge probable du géotherme de Salton-Sea (Tableau XLIII).

	Durée	Concentrations relatives (g/t)					
		Ca		Na		K	
		Haut	Bas	Haut	Bas	Haut	Bas
Cellule	25.000	6200	15300	22800	38600	9750	14600
	50.000	5150	17500	20700	41900	9100	15600
Couche totale	25.000	3600	21800	16000	48500	7800	17500
	50.000	2300	27000	13700	56100	6700	19700

Tableau XLIII. - Géotherme de Salton-Sea. Valeurs calculées des concentrations en éléments majeurs, en fonction du temps, produites par effet thermogravitationnel au sommet et à la base des cellules convectives ($\alpha = 4$) et de la couche poreuse de hauteur 1000 m.

La comparaison de nos résultats avec les valeurs des concentrations mesurées in situ pour les eaux du géotherme (tableau XLIV) fait ressortir les points suivants :

- les valeurs calculées dans la partie haute des cellules convectives, comparées aux concentrations mesurées à l'émergence d'origine superficielle "Sportsman Mud Volcano", montrent que les eaux sont un peu plus diluées, sur le terrain, que ne le prévoient les calculs. Cet écart peut s'expliquer simplement par une dilution partielle avec les infiltrations météoriques superficielles;

(*) Les concentrations au sommet et à la base de la couche poreuse, résultant de la mise en série des variations de concentration produite par chaque couche convective, sont calculées d'après les relations :

$$C_H = \frac{n(C_b - C_h)}{(C_b/C_h)^n - 1} \quad \text{et} \quad C_B = C_H \cdot \left(\frac{C_b}{C_h}\right)^n$$

avec C_h et C_b , concentrations aux extrémités de la cellule convective.
 n : nombre de couches convectives superposées.

- par contre, on constate que les concentrations mesurées dans la saumure à l'émergence "I.I.D. n°1" sont très voisines des concentrations prévisibles, sous l'action de l'effet thermogravitationnel, au bas de cellules convectives de coefficient d'allongement égal à quatre, développées en deux couches.

Ainsi une action prépondérante de l'effet thermogravitationnel suffirait pour expliquer l'ordre de grandeur des concentrations en Ca, Na, K, (et donc en Cl associé) mesurées dans la saumure provenant d'une zone profonde par remontée rapide à la faveur de fractures locales.

Eléments	Concentrations (g/t)			
	"Sportsman Mud Volcano" (Source) { superficielle } (à faible débit)	Effet thermogravitationnel ($a=4$) (HAUT) $t=50000$ ans	"I.I.D. n°1" (Saumure) origine profonde (zone fracturée)	Effet thermogravitationnel ($a=4$) (BAS) $t=50000$ ans
Ca	435	2300	28000	27000
Na	5400	13700	50400	56100
K	334	6700	17500	19700

Tableau XLIV . - Salton-Sea. Comparaison des concentrations mesurées dans les eaux du géotherme (d'après WHITE, 1968) et des concentrations calculées par effet thermogravitationnel pour $a = 4$ après une durée de 50000 ans.

c) Sur la concentration des autres éléments dissous dans la saumure.

Le calcul détaillé ci-dessus a montré qu'à partir d'une hypothèse simple et plausible sur la composition initiale des eaux à leur arrivée dans la zone convective du géotherme, on pouvait expliquer, pour l'essentiel, les concentrations observées en éléments majeurs.

On peut penser que la concentration observée des autres éléments métalliques présents dans la saumure (Fe, Zn, Sr, Ba) résulte, de la même façon, d'une contribution importante de l'effet thermogravitationnel. Ces éléments, disséminés dans les roches du réservoir, sont passés progressivement en solution sous l'action agressive des eaux initiales chargées en alcalins et en chlore (WHITE, 1968), puis ont été entraînés vers le bas du géotherme par migration thermodiffusionnelle. La permanence de ce processus a maintenu un gradient de concentration suffisant, dans les couches limites de la solution au contact des roches, pour entretenir l'action dissolvante des eaux.

Nous n'avons pas proposé un calcul des concentrations prévisibles, pour le cas de ces éléments métalliques concentrés dans la saumure, car d'une part il était impossible d'estimer leur concentration initiale (l'apport en éléments étant continu), et, d'autre part, le flux de matière dans le fluide convectif n'étant pas conservatif, on ne pouvait simplement s'appuyer sur les relations phénoménologiques connues déjà utilisées. Toutefois, malgré l'absence d'une prévision théorique précisément calculée, les coefficients de Soret probables de ces éléments (dont l'ordre de grandeur est $10^{-2} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ sous les conditions physiques du géotherme) permettent d'expliquer, simplement par effet thermogravitationnel, leurs concentrations importantes observées dans la saumure (500 à 2000 ppm).

On doit remarquer que, parmi les éléments métalliques, le cuivre est pratiquement absent de la saumure (notamment en zone profonde) alors qu'il est caractérisé par un coefficient de Soret parmi les plus élevés (surtout à l'état de sulfate). Nous pensons que cette observation n'infirme en rien la validité de l'hypothèse thermogravitationnelle ; en effet, la présence constante de minerais de cuivre disséminés dans les roches du réservoir (chalcoppyrite, par exemple...) indiquerait que cet élément a été fortement déplacé et concentré par effet thermogravitationnel jusqu'à précipiter de la saumure. On n'a pas besoin, ainsi, de faire appel à des remontées de vapeurs sulfurées d'origine magmatique pour expliquer les dépôts du cuivre et sa disparition de la saumure ; simplement faudrait-il rechercher un processus ultérieur de réduction des sulfates.

d) Modification de la concentration isotopique du deutérium et de l'oxygène 18 de l'eau du géotherme par action thermogravitationnelle.

Le tableau XLV ci-dessous exprime les valeurs des concentrations isotopiques en deutérium et oxygène 18 correspondant à chacune des hypothèses W1 et W2 formulées dans le §a précédent sur la composition initiale des eaux du géotherme.

	Hypothèse W1		Hypothèse W2	
	D	^{18}O	D	^{18}O
Concentration relative	0,0002865	0,0019830	0,0002872	0,0019942
δ (‰)	- 80	- 9	- 78	- 3,5

Tableau XLV . - Salton-Sea. Teneurs isotopiques initiales des eaux du géotherme exprimées pour chacune des hypothèses génétiques W1 et W2.

Les variations d'abondance isotopique prévisibles théoriquement par effet thermogravitationnel ont été calculées, pour chaque hypothèse, avec le coefficient d'allongement $\alpha = 4$ qui convient le mieux à la description des concentrations en éléments majeurs.

Les valeurs des paramètres physico-chimiques et géométriques utilisés pour les calculs sont reportées dans le tableau XLVI. Les valeurs adoptées pour les coefficients de Soret de HDO et H₂¹⁸O résultent d'une extrapolation plausible, en fonction de la température, des valeurs déterminées expérimentalement (cf. deuxième partie, ch. I, § A-5). Les coefficients de diffusion ont été estimés à partir des mesures de WILBUR et al. (1976).

g (cm/s ²)	β	ε	η (poise)	ρ (g/cm ³)	D (cm ² /s)		ΔT (°C)	L (m)	Coefficient de Soret (°C ⁻¹)	
					HDO	H ₂ ¹⁸ O			HDO	H ₂ ¹⁸ O
981	0,0004	0,1	0,002	1	HDO	7.10 ⁻⁵	50	500	HDO	0,00008
					H ₂ ¹⁸ O	9.10 ⁻⁵			H ₂ ¹⁸ O	0,00007
a (m)				125						
b (m)				375						

Tableau XLVI . - Géotherme de Salton-Sea. Paramètres géométriques et physico-chimiques utilisés pour les calculs estimatifs des variations d'abondance isotopique des éléments de l'eau prévisibles schématiquement par effet thermogravitationnel dans une couche convective. Allongement des cellules, a = 4. \bar{T} = 150 °C.

Comme précédemment, nous avons utilisé les relations 69-bis et 72-bis pour calculer les perméabilités optimales et les temps caractéristiques correspondants (tableau XLVII) relatifs à des cellules convectives disposées en deux couches sur la hauteur de la zone perméable du géotherme.

Isotope	Perméabilité théorique cm ²	Temps caractéristique (années)	Rapport de concentration à l'état stationnaire	
			cellule convective	Couche poreuse à deux cellules
D	6,25.10 ⁻¹²	5,74.10 ⁴	1,00732	1,0147
¹⁸ O	8,04.10 ⁻²	4,46.10 ⁴	1,00641	1,0129

Tableau XLVII. - Salton Sea (effet thermogravitationnel). Valeurs optimales des grandeurs calculées, pour les isotopes, sous les conditions du tableau XLVI.

Avec les relations 61, 61-bis et 66 à 69-bis on a calculé, en fonction du temps, les concentrations (et les δ) de D et ^{18}O prévisibles par effet thermogravitationnel au sommet et à la base des cellules schématiques (tableaux XLVIII-a et XLVIII-b).

	Concentration initiale	Durée (ans)	Concentrations relatives			
			DEUTERIUM		OXYGENE 18	
			Haut	Bas	Haut	Bas
Cellule convective $\alpha = 4$ L = 500m	W1	25000	0,0002860	0,0002870	0,001979 ₆	0,001986 ₄
		50000	0,0002858	0,0002872	0,001978 ₃	0,001987 ₆
	W2	25000	0,0002867	0,0002877	0,001990 ₆	0,001997 ₄
		50000	0,0002865	0,0002879	0,001989 ₃	0,001998 ₇
Couche poreuse à deux cellules L = 1000m	W1	25000	0,0002855	0,0002875	0,001976 ₂	0,001989 ₈
		50000	0,0002851	0,0002879	0,001973 ₆	0,001992 ₂
	W2	25000	0,0002862	0,0002882	0,001987 ₂	0,002000 ₈
		50000	0,0002858	0,0002886	0,001984 ₆	0,001984 ₆

Tableau XLVIII-a. - Salton-Sea. Evolution calculée, en fonction du temps, des concentrations isotopiques relatives de l'eau de la saumure sous l'action de l'effet thermogravitationnel, pour deux hypothèses de concentration initiale.

δ % initial	Durée (ans)	δ % calculé			
		DEUTERIUM		OXYGENE 18	
		Haut	Bas	Haut	Bas
$\begin{matrix} & W1 & \\ D & / & \backslash & 18O \\ - 80 & & & - 9 \end{matrix}$	25000	- 83,4	- 77,0	- 12,5	- 5,7
	50000	- 84,7	- 75,7	- 13,8	- 4,5
$\begin{matrix} & W2 & \\ D & / & \backslash & 18O \\ - 75 & & & - 3,5 \end{matrix}$	25000	- 81,1	- 74,7	- 7,0	- 0,19
	50000	- 82,4	- 73,4	- 8,3	+ 1,1

Tableau XLVIII-b. - Salton Sea. Evolution calculée, en fonction du temps, du δ de l'eau de la saumure sous l'action de l'effet thermogravitationnel.

Les résultats des calculs effectués à partir de l'hypothèse W_1 (voisine de la composition des eaux météoriques) conduisent à prévoir, pour la partie haute du géotherme, des points situés "à gauche" de la droite de Craig, ce qui n'a jamais été signalé à Salton-Sea. Remarquons toutefois que, dans d'autres saumures, des compositions isotopiques de ce type pour les eaux, à gauche de la droite de Craig, ont été signalées très récemment, au Canada, par FRAPE S.K. et FRITZ P. (1982).

On constate qu'à partir d'une composition isotopique initiale de l'eau du géotherme correspondant à l'hypothèse W_2 ($\delta D = -78\text{‰}$, $\delta^{18}O = -3,5\text{‰}$), l'effet thermogravitationnel permet de prévoir, après une durée de 50.000 ans, des concentrations en deutérium et oxygène 18 dans la zone inférieure du géotherme (point W_{B2} , fig. 49) très proches des valeurs mesurées à l'émergence des eaux d'origine profonde I.I.D. n°1 (tableau XLIX). Quant aux prévisions théoriques correspondant à la partie haute du géotherme (point W_{H2} , fig. 49) elles sont proches de la composition des eaux météoriques locales, dont le point représentatif est peu écarté de la droite de Craig.

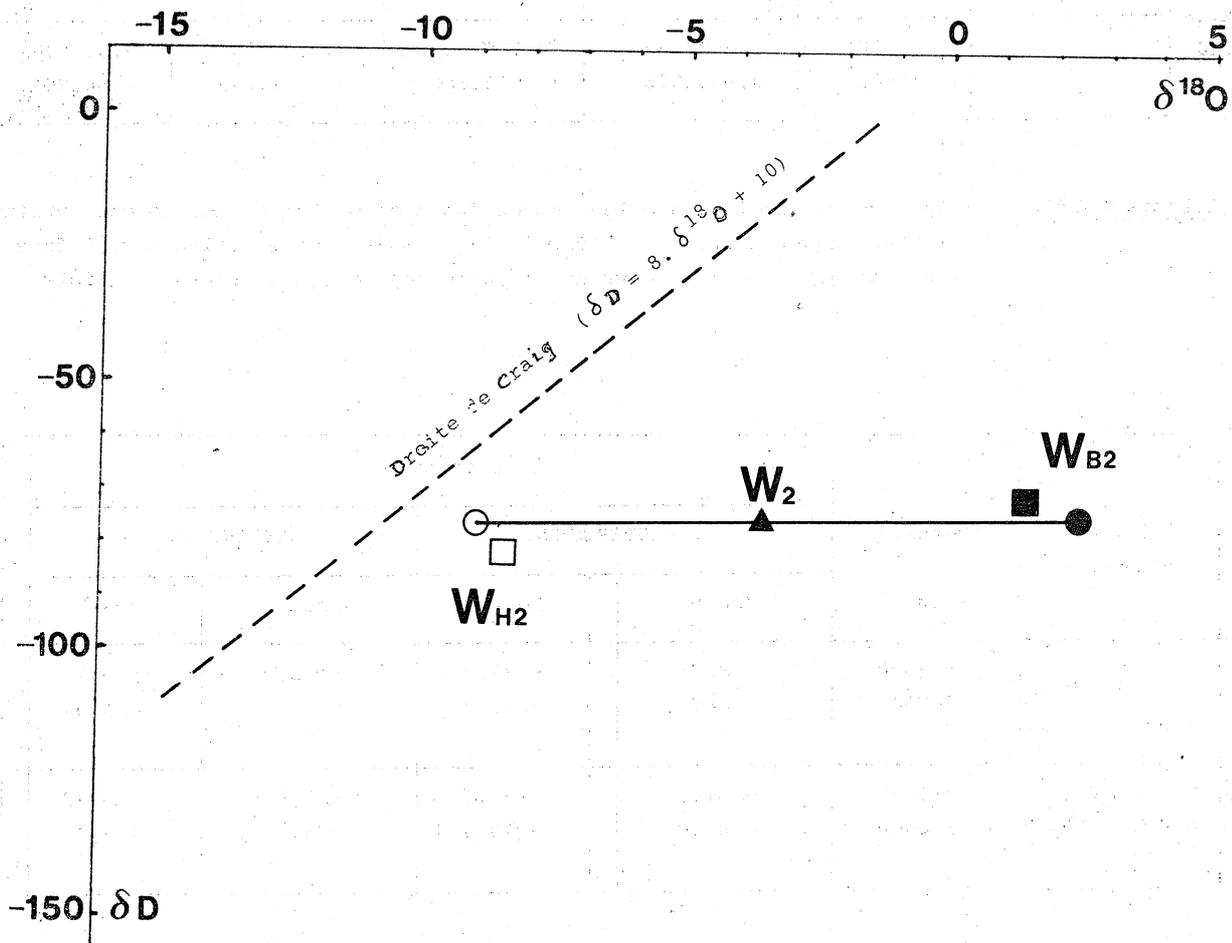


Fig. 49 .- Variation de la composition isotopique de l'eau, produite par effet thermogravitationnel, à partir d'une composition initiale W_2 , et après une durée de 50000 ans.

Ainsi, les résultats des calculs nous font-ils choisir l'hypothèse W_2 comme la plus vraisemblable, préférentiellement à W_1 . Cette composition W_2 reste compatible avec l'une des formulations de WHITE sur l'origine de l'eau du géotherme.

		δ ‰			
Isotopes	"Sportsman Mud Volcano" (Source) (superficielle) (à faible débit)	Effet thermogravitationnel ($a=4$) (HAUT) $t=50000$ ans	"L.I.D.-n°1" (Saumure) (origine profonde) ("zone fracturée")	Effet thermogravitationnel ($a=4$) (BAS) $t=50000$ ans	
D	-80,0	-82,4	-75,0	-73,4	
^{18}O	-5,5	-8,3	+2,3	+1,1	

Tableau XLIX . - Salton-Sea. Comparaison des valeurs δ mesurées dans les eaux du géotherme et des valeurs calculées par effet thermogravitationnel, pour un coefficient d'allongement de cellule convective $a=4$ et, sous l'hypothèse génétique W_2 , après une durée de 50000 ans.

CONCLUSION:

Les différentes études citées sur la convection d'un fluide imprégnant un milieu poreux homogène ont montré que, dans les réservoirs géothermiques naturels, les conditions géométriques et thermiques sont presque toujours favorables à l'existence de mouvements de convection laminaires du fluide organisés en cellules stables.

Ces cellules de convection se développent assez facilement dans les réservoirs de grandes dimensions, à gradient thermique moyen vertical, en ayant tendance à s'arranger spontanément en dispositions schématiquement connues (en rouleaux cylindriques, ou en toroïdes) dont les sections transversales verticales s'approchent toujours naturellement d'un rapport d'allongement voisin de l'unité.

Nous avons montré qu'on pouvait assimiler toute cellule convective stable à une colonne d'effet thermogravitationnel de caractéristiques géométriques bien définies, en considérant que la cellule convective est limitée latéralement par deux couches fluides de températures différentes, circulant verticalement à contre-courant sur une hauteur L , à distance fixée a . Ainsi, par application des relations phénoménologiques de l'effet thermogravitationnel, avons-nous pu prévoir les variations de concentration issues du couplage thermodiffusion-convection sous diverses hypothèses de configuration des cellules convectives.

Les calculs ont montré qu'on ne pouvait espérer obtenir des facteurs de concentration importants qu'en considérant des cellules convectives présentant un coefficient d'allongement nettement supérieur à 1 (dans nos exemples nous avons choisi les valeurs $\alpha = 2$ et $\alpha = 4$), pour des gradients thermiques moyens horizontaux de l'ordre de quelques dixièmes à quelques degrés par mètre.

Donc, seules des configurations locales particulières, soit à proximité latérale d'une intrusion magmatique, soit, dans le cas de champs thermiques haute température comportant des zones presque verticales de remontée rapide de fluides très chauds ($T \approx 200$ ou 300°C) peuvent, selon nous, donner lieu à l'établissement d'un effet thermogravitationnel notable, sous réserve que les effets thermiques persistent pendant des durées suffisantes.

L'évaluation des durées caractéristiques du transport thermogravitationnel, sous les conditions existant dans les réservoirs rocheux naturels, a montré qu'on pouvait compter avec un ordre de grandeur tout à fait compatible avec la durée des phénomènes géologiques (de quelques milliers à quelques centaines de milliers d'années).

En fonction des connaissances géochimiques sur la zone géothermale de Salton-Sea, rassemblées par WHITE (1968), nous avons proposé de prendre en compte l'existence d'un effet thermogravitationnel pour expliquer la formation de la saumure du géotherme.

Les résultats des prévisions calculées, en supposant l'existence de cellules convectives schématiques de coefficient d'allongement égal à 4, avec un gradient thermique horizontal moyen de $0,4^\circ\text{C}/\text{m}$, développées en deux couches de hauteur 500 m sur une épaisseur poreuse de 1000 m depuis environ 50.000 ans, aboutissent à expliquer les concentrations observées en Na, Ca, K et autres éléments dissous dans la saumure. De la même façon en appliquant les relations phénoménologiques de l'effet thermogravitationnel, sous les mêmes conditions, nous avons pu proposer l'explication des concentrations isotopiques (en D et ^{18}O) mesurées sur les divers prélèvements de saumure dans le géotherme.

Ainsi pourrait-on considérer que les eaux qui ont initialement imprégné le réservoir poreux sont d'origine principalement météorique par infiltration profonde ; cependant elles auraient été mêlées d'environ 40% d'eaux d'origine magmatique et se seraient un peu chargées en Na, Ca, K (de l'ordre de la dizaine de g/l) avant d'imprégner les sédiments de l'ancien delta du Colorado où, restées piégées et soumises à des courants de convection permanents sous l'influence des champs thermiques locaux élevés, la concentration des éléments et leur concentrations isotopiques auraient subi une évolution différentielle entre la partie haute et la partie basse du réservoir.

Le développement d'un effet thermogravitationnel dans ces cellules convectives permet, en conséquence, d'expliquer l'ordre de grandeur de la concentration de la saumure actuelle en zone profonde.

o o o o o o

o o o

o

CONCLUSION GENERALE

Dans ce travail, consacré à l'étude des phénomènes de thermodiffusion, on a développé tout d'abord les considérations théoriques permettant de comprendre les actions des gradients de température sur les solutions initialement homogènes et de prévoir l'ampleur et la cinétique des processus. Les équations différentielles de transport utilisées résultent de l'approximation linéaire de Onsager, dans son approche de la thermodynamique des processus irréversibles, et de l'adaptation aux phénomènes de thermodiffusion qui en a été faite par De Groot et Mazur. On a précisé les diverses hypothèses nécessaires non seulement à la formulation des équations, mais surtout à leur intégration. L'ampleur des séparations par thermodiffusion est liée aux coefficients de Soret des sels dissous. Les déterminations expérimentales restent nécessaires devant l'insuffisance des théories explicatives pour prévoir leurs valeurs en fonction de la nature des électrolytes (et des conditions thermodynamiques). Après avoir indiqué les différentes méthodes de mesure utilisables et relevé dans la littérature les coefficients de Soret de nombreux sels, nous y avons ajouté de nouvelles mesures obtenues au moyen de nos cellules à garnissage poreux inerte.

Il est, en effet, important de connaître ces coefficients pour prévoir l'ampleur des variations de concentration provoquées par effet thermogravitationnel (couplage thermodiffusion-convection) dans les colonnes de thermodiffusion. Les relations phénoménologiques proposées ensuite pour décrire l'effet thermogravitationnel en milieu poreux ont été adaptées à partir des travaux de Bierlein, Lorenz et Emery, et Rutherford. Dans la deuxième partie de ce travail, où sont exposées nos expérimentations originales sur les cellules d'effet thermogravitationnel, on a d'abord prouvé l'existence et mesuré l'ampleur d'une modification d'abondance isotopique produite par effet thermogravitationnel en milieu poreux sur les isotopes ^{18}O et D de l'eau naturelle. Des méthodes spécifiques de traitement des mesures ont permis de montrer, pour des températures moyennes variant de 10°C à 67°C , que les coefficients de Soret des espèces moléculaires H_2^{18}O et D_2O variaient respectivement dans un intervalle $3,5-4,5 \cdot 10^{-5} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ et $4,5-6,3 \cdot 10^{-5} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$. On a pu encore montrer, au moyen d'un traitement statistique adapté, que dans des solutions de KCl et K_2SO_4 l'isotope ^{41}K pouvait subir une migration sélective par thermodiffusion, avec un coefficient de Soret de l'ordre de $3 \cdot 10^{-5} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$. Les conséquences géochimiques de ces observations peuvent être d'importance.

Sur un autre plan, on a développé les possibilités d'applications spécifiques liées aux phénomènes de thermodiffusion dans les solutions salines. Ainsi, après des essais de lixiviation de minerais pauvres à haute valeur ajoutée (minerais d'uranium par exemple), on a montré que le processus de transport thermodiffusionnel peut favoriser la croissance de monocristaux en milieu hydrothermal, sous des conditions technologiques particulières.

Nous avons ensuite abordé l'étude des possibilités de concentration sélective des éléments des terres rares dans des cellules planes à garnissage et réservoirs. Sur ce point nos expériences ont montré que les sels de lanthane, cérium et ytterbium possédaient des valeurs élevées de coefficients de Soret et pouvaient, de ce fait, être fortement concentrés dans les cellules à garnissage. D'autre part, on a pu mettre en évidence un effet différentiel de concentration en fonction de la perméabilité du garnissage poreux.

L'intérêt de ces dernières applications réside principalement dans la possibilité de récupération de l'énergie calorifique à bas niveau ($T < 60^\circ$) pour créer les gradients thermiques moteurs de processus thermodiffusionnels valorisants. Ainsi des calories habituellement rejetées, avec divers fluides résiduels de l'industrie (fluides caloporteurs de refroidissement de centrales nucléaires, gaz chauds de combustion, etc...) pourraient être réutilisées, pour des traitements hydrométallurgiques de substances rares, ayant d'être dégradées à température inférieure.

L'observation de l'existence d'un effet thermogravitationnel dans les fluides imprégnant un milieu poreux soumis à un gradient thermique avait déjà conduit Estèbe et Schott à considérer que ce processus pouvait alimenter le transport des éléments au sein de la lithosphère et expliquer les concentrations sélectives des saumures naturelles, en circuit hydrothermal, ainsi que les dépôts minéraux. Dans la troisième partie de ce travail nous avons développé cette conception en proposant un modèle schématique tenant compte des possibilités naturelles (forme des circuits convectifs propices) et des observations géochimiques. Par application au géotherme de Salton-Sea (USA) des relations phénoménologiques de l'effet thermogravitationnel et, en s'appuyant sur nos résultats expérimentaux relatifs aux isotopes de l'hydrogène et de l'oxygène, composants de l'eau, on a pu proposer une hypothèse génétique complémentaire de celle de White qui, en première approximation, est compatible avec les observations de terrain (concentrations de la saumure mesurées in situ), et avec l'âge probable du géotherme.

A l'issue des travaux que nous avons présentés, diverses voies apparaissent déjà comme un prolongement naturel des recherches engagées.

Tout d'abord, au plan des applications (séparation sélective des éléments rares, concentrations isotopiques, ...) on devra développer des études expérimentales sur la liaison perméabilité-porosité-dimension des grains dans les milieux poreux constitués de particules de dimensions différentes. On devra, ensuite, envisager non plus exclusivement le fonctionnement en régime discontinu des colonnes à garnissage poreux, mais aussi leur fonctionnement en régime continu avec alimentation permanente des colonnes et soutirage simultané aux deux extrémités. Des cascades de colonnes en série pourraient augmenter les variations globales de concentration, tandis que la multiplication des colonnes en parallèle augmenterait le débit de l'installation.

Au plan de l'extrapolation au domaine géologique de la phénoménologie thermogravitationnelle, la modélisation que nous avons proposée doit être considérée comme une ébauche schématique qu'il faudra développer simultanément sur une base expérimentale et sur des observations géochimiques et géophysiques. C'est à dire qu'il faudra connaître

précisément les coefficients physico-chimiques et les coefficients de Soret de nombreuses combinaisons électrolytiques sous les conditions physiques géothermales ; développer la connaissance des circuits convectifs hydrothermaux dans divers géothermes (formes, dimensions, organisation des boucles convectives) ; déterminer les concentrations hydrothermales à différentes profondeurs dans les réservoirs poreux naturels, ainsi que la perméabilité des roches poreuses qui les constituent, et la topographie des gradients thermiques d'intensité remarquable. On devra aussi tenir compte de l'existence d'un renouvellement partiel des eaux dans les circuits convectifs et utiliser la phénoménologie du régime continu thermogravitationnel.

D'autre part, nous nous proposons de poursuivre l'étude expérimentale, déjà entreprise en collaboration avec J.Schott et R.Sempéré, des phénomènes de thermodiffusion dans les milieux à haute viscosité tels que les silicates fondus. On peut penser, en effet, que les processus de différenciation dans les magmas, souvent commandés par les gradients thermiques, peuvent inclure le processus thermodiffusionnel.

o o o o o o o o o o o o o o o
o o o o o o o o o o

The first part of the document discusses the importance of maintaining accurate records of all transactions. It emphasizes that proper record-keeping is essential for ensuring the integrity and reliability of financial data. This section also outlines the various methods and tools used to collect and analyze data, highlighting the need for consistency and precision in all reporting.

The second part of the document focuses on the implementation of internal controls to prevent fraud and errors. It details the role of management in establishing a strong control environment and the importance of regular audits. This section also discusses the use of technology to enhance the effectiveness of internal controls and the need for ongoing monitoring and improvement.

BIBLIOGRAPHIE

Abelson, P. H., Rosen, N., & Hoover, J. I. (1946). - Liquid thermal diffusion (No. TID-5229; NRL-0-2982), Naval Research Lab., Washington, DC.

- AGAR J.N. et BRECK W.G. (1957). - Thermal diffusion in nonisothermal cells. I. Theoretical relations and experiments on solution of thalious salts. Trans. Faraday Soc., 53, p. 167-78.
- AGAR J.N. et TURNER J.C.R. (1960-a). - New apparatus for measuring the Soret effect. J. Phys. Chem. 64, p. 1000-3.
- ALBOUY L. (1975). - Etude géologique et métallogénique de la région de Vabre-Ferrières et Brassac (Tarn). Thèse 3ème cycle, Université Paul Sabatier, Toulouse.
- ALEXANDER K.F. (1950). - The determination of Soret coefficients by means of permeable membranes. Z. Physik. Chem., 195, p. 175-85.
- ALEXANDER K.F. (1954). - Theorie of thermodiffusion in liquids. III. Determination of Soret coefficients of diluted aqueous alkali halide solutions at the average temperature of 30, 40, 50, 60°. Z. Physik. Chem. A 203, p. 213-27.
- ALEXANDER K.F. (1960). - Isotope separation by thermal diffusion in the liquid phase. Fortschr. Physik 8, n°1-2, 1-41.
- ARMSTEAD H.C.H. (1978). - Geothermal energy, E. and F.N. SPON, LONDON. A Halsted Press book, John Wiley and Sons, N-Y.
- BÄCKSTRÖM H. (1893). - J. Geol. (CHICAGO), 1, p. 773.
- BARDEEN J. (1940). - Concentration of isotopes by thermal diffusion : rate of approach to equilibrium. Phys. Rev., 58, p. 94-5.
- BECK J.L. (1972). - Convection in a box of porous material saturated with fluid. Phys. Fluids, 15, p. 1377-83.
- BECKER G.F. (1897). - Am. J. Science [4], 3, (21), 280.
- BECSEY J.G. et BIERLEIN J.A. (1964). - Estimation of Soret coefficients from goug fring intensities. J. Chem. Phys., 41, (6), p. 1853-5.
- BECSEY J.G., MADDUX G.E., JACKSON N.R. et BIERLEIN J.A. (1970). - Holography and holographic interferometry for thermal diffusion studies in solutions. J. Phys. Chem., 74, (6), p. 1401-3.
- BERKAU E.E. et FISCHER G.T. (1964). - Soret cell diffusion in two anion - two cation salt solutions. Intern. J. Heat Mass Transfer., 7, (2), p. 253-5.
- BERRY F.A.F. (1966). - Proposed origin of subsurface thermal brines, Imperial Valley, California (Abstract) : Am. Assoc. Petroleum Geologists Bull., 50, p. 644-5.

- BERRY F.A.F. (1967). - Role of hyperfiltration on origin of thermal brines, Imperial Valley, California (Abstract). : Am. Assoc. Petroleum Geologists Bull., 51, p. 454-55.
- BIERLEIN J.A. (1955). - A phenomenological theory of the Soret diffusion. J. Chem. Phys., 23, p. 10-14.
- BIERLEIN J.A. (1962). - Gouy diffractometry in thermal diffusion. J. Chem. Phys., 36, p. 2793-802.
- BORIES S. (1970). - Sur les mécanismes fondamentaux de la convection naturelle en milieu poreux. Thèse Doctorat d'Etat ès Sciences Physiques, n° 407, Université Paul Sabatier, Toulouse.
- BOWEN N.L. (1928). - The evolution of igneous rock. Princeton.
- BOWEN N.L. (1933). - Ore deposits in the Western States. Am. Inst. Min. Metallurg. Chap. III, IIème partie; p. 106-28.
- BRØGGER W.C. (1890). - Z. Kryst. Min., 16, p. 85.
- BUTLER B.D. et TURNER J.C.R. (1965). - Soret coefficients and heats of transport of some aqueous electrolytes at 9°C. J. Phys., 69, (10), p. 3598-9.
- BRUGEL P. (1970). - Effet Soret et convection en milieu poreux : application à la thermodiffusion gravitationnelle. Thèse 3ème cycle, 1151, Université Paul Sabatier, Toulouse.
- BUTLER B.D. et TURNER J.C.R. (1966). - Flow-cell studies of thermal diffusion in liquids. I. Cell construction and calibration. II. Phenomenological equations and their solution. Trans. Faraday Soc., 62, (11), p. 3114-30.
- CASIMIR H.B.G. (1954). - Statistical foundations of the thermodynamic of irreversible processes. Chem. Weekblad, 50, p. 318-20.
- CALDWELL D.R. (1975). - Pressure dependance of thermal and Fickian diffusion in 0,1N NaCl. J. Phys. Chem. 79, (17), p. 1882-8.
- CALDWELL D.R. (1973). - Measurement of negative thermal diffusion coefficients by observing the Onset of thermohaline convection. J. Phys. Chem. (U.S.A.), 77, 16, p. 2004-8.
- CHANDRASEKHAR S. (1961). - Hydrodynamics and hydromagnetic stability, Clarendon Press, LONDON, 654 p.
- CHANU J. (1957). - Contribution à l'étude de l'effet Soret dans les solutions aqueuses d'électrolytes. Thèse Doctorat ès Sciences-Physiques, n° 3895, Paris.
- CHANU J. et LENOBLE J. (1956). - L'effet Soret dans les solutions ioniques. I. Méthodes optiques et résultats pour le chlorure de potassium. J. Chim. Physique, 53, p. 309-15.

- CLAYTON R.N., MUFFLER L.J.P. et WHITE D.E. (1969). - Oxygen isotope study of calcite and silicates of the River Ranch n°1 well, Salton Sea, Geothermal Field, California. Am. Jour. Sci.
- CLUSIUS K. et DICKEL G. (1938). - New process for separation of gas mixtures and isotopes. Naturwissenschaften, 26, p. 546.
- CLUSIUS K., et DICKEL G. (1939). - The separating tube process for liquids. Naturwissenschaften, 27, p. 148-9.
- COMBARNOUS M.A. et BORIES S. (1975). - Hydrothermal convection in saturated porous media. Advances in Hydroscience, 10, p. 231-307.
- COSTESEQUE P., DANDURAND J.L., FORTUNE J.P., SCHOTT J. et TOLLON F. (1974). - On three factors essential to the formation of ore deposits : geochemical pre-concentration, fracturation and thermal gradient. Problems of Ore Deposition, 4th IAGOD Symposium, Varna, 2, p. 269-78.
- COSTESEQUE P., FORTUNE J.P. et SCHOTT J. (1978). - On the importance of thermal diffusion in the formation of brines in geothermal systems. 2nd. Intern. Symposium WRI, Sci., Géol., Strasbourg, 4, p. 86-95.
- COSTESEQUE P. et SCHOTT J. (1976). - Fractionnement isotopique et thermodiffusion en milieu poreux pour quelques éléments importants en Géochimie. C.R. Acad. Sci., Paris, 282, D, p. 1913-16.
- COSTESEQUE P. et SCHOTT J. (1977-a). - Synthèses de carbonates par effet thermogravitationnel en milieu poreux. C.R. Acad. Sci., Paris, 284, D, p. 1005-8.
- COSTESEQUE P. et SCHOTT J. (1977-b). - Possibilité d'application de l'effet thermogravitationnel au traitement des minerais dilués. Industrie Minérale, Minéralurgie, 2, p. 94-8.
- CRAIG H. (1966). - Isotopic composition and origin of the Red Sea and Salton Sea geothermal brines : Science, 154, p. 1544-48.
- CROWNOVER C.F. et POWERS J.E. (1962). - Effect of column length on separation in thermogravitational thermal diffusion columns. A.I. Chem. Eng. J., 8, p. 166-70.
- CUKROWSKI A. (1969). - Diaphragm cell method for the investigation of thermal and self-thermal diffusion in liquid electrolyte solutions. J. Phys. Chem. 73, (1), p. 6-14.
- DAKYNYS J.R. et TEALL J.J.H. (1892). - Quat. J. Geol. Soc., 48, p. 104.
- DANDURAND J.L. (1978). - Contribution à l'étude des effets du broyage sur les transformations physico-chimiques des minéraux. Thèse Doctorat ès Sciences n° 820, Université Paul Sabatier, Toulouse.
- DANDURAND J.L., FORTUNE J.P., PERAMI R., SCHOTT J. et TOLLON F. (1972). - Sur l'importance des actions mécaniques et des gradients thermiques en métallogénie. Minéralium Deposita, 7, p. 339-50.

- DANDURAND J.L., GOUT R. et SCHOTT J. (1982). - Experiments on phase transformations and chemical reactions of mechanically activated minerals by grinding: petroge-
netic implications. *Tectonophysics*, 83, p. 365-86.
- DEBYE P. (1939). - Theory of the Clusius separation. *Ann. Physik.*, 36, p. 284-94.
- DEBYE P. (1951). - Method of an apparatus for effecting thermal diffusion. Patent
U.S. 2, 567, 765.
- DONALDSON I.G. (1962). - Temperature gradients in the upper layers of the earth's
crust due to convective water flows. *J. Geophys. Res.*, 67, p. 3449-59.
- DUFOUR L. (1872). - *Arch. Sc. Phys. Nat (Genève)*, 45, p. 9.
- EASTMAN E.D. (1926). - *J. Am. Chem. Soc.*, 48, p. 1482.
- EINSTEIN A. (1905). - *Ann. Physik* [4], 17, p. 549.
- EINSTEIN A. (1906). - *Ann. Physik*, 19, p. 371.
- EMERY A.H. Jr et LORENZ M. (1963). - Thermal diffusion in a packed column. *A.I.
Ch. E. Journal*, 9, (5), p. 661-3.
- ESTAQUE L. (1971). - Etude de la séparation continue par effet thermogravitationnel
en milieu poreux. Thèse 3ème cycle, 1335, Université Paul Sabatier, Toulouse.
- ESTEBE J. (1970). - Etude de l'effet thermogravitationnel en milieu poreux.
Thèse Docteur-Ingénieur, n° 240, Université Paul Sabatier, Toulouse.
- ESTEBE J. (1971). - Cristallisation de solutions salines par thermodiffusion.
Chim. Ind. - Génie Chim., 104, p. 355-63.
- ESTEBE J. et SCHOTT J. (1970). - Concentration de solutions salines et cristallisa-
tions dans un milieu poreux par effet thermogravitationnel. *C.R. Acad., Sci.*,
Paris, 271, p. 805-7.
- ESTEBE J. et SCHOTT J. (1971). - Nouvelle méthode de détermination des coefficients
de Soret. *C.R. Acad. Sci.*, Paris, D, 272, p. 905-7.
- FISCHER G.T., PRADOS J.W. et BOSANQUET L.P. (1963). - Thermal diffusion of salt solu-
tions in single-stage cells and in continuous horizontal columns: the system
copper sulfate-cobalt sulfate-water. *Am. Instr. Chem. Eng. J.*, 9, (6), p.786-93.
- FRAPE S.K. et FRITZ P. (1982). - Comments an origin and genesis of saline waters and
brines found at depth in the Canadian Shield. Joint Annual meeting, Geol. Assoc.
Can. and Min. Assoc. Can., Abstracts, 6, Calgary, 11-13 May 81.
- FURRY W.H., JONES R.C. et ONSAGER L. (1939). - The theory of isotope separation by
thermal diffusion. *Phys. Rev.*, 55, p. 1083-95.
- GAETA F.S. (1969). - Radiation Pressure Theory of Thermal Diffusion in Liquids.
Phys. Rev., 182, 1, p. 289.

- GARCIA-MORIN M., SAYLOR J.H. et GROSS P.M. (1951). - The differential Soret coefficient of certain electrolytes. *J. Am. Chem. Soc.*, 73, p. 3977-81.
- DE GROOT S.R. (1942). - Phenomenologic theory of the thermogravitational separation mechanism for liquids. *Physica*, 9, p. 801-16.
- DE GROOT S.R. (1945). - L'effet Soret. Diffusion thermique dans les phases condensées. Thèse, Amsterdam, 1945.
- DE GROOT S.R. (1947-a). - The thermodynamics of some irreversible processes. I. Simple compounds ; II. Thermal diffusion and associated phenomena. *J. Phys. Radium*, 8, p. 188-200.
- DE GROOT S.R. (1947-b). - Determination of the constants of thermal diffusion and of ordinary diffusion from the experimental results of the pure Soret effect. *J. Phys., Radium*, 8, p. 129-34.
- DE GROOT S.R. et MAZUR P. (1962). - Non equilibrium thermodynamics. North-Holland publishing Company. Amsterdam.
- HARKER A. (1893). - *Géol. Mag.* [3], 10, p. 546.
- HELFAND E., BEARMAN R.J. et VAIDHYANATHAN V.S. (1963). - Theory of the Soret effect in electrolytic solutions. *J. Math. Phys.*, 4, (2), p. 160-5.
- HELGESON H.C. (1968). - Geologic and thermodynamic characteristics of the Salton Sea geothermal system : *Am. Jour. Sci.*, 266, p. 129-66.
- HERSHEY D. et PRADOS J.W. (1963). - Soret coefficients for CuSO_4 , CoSO_4 , and mixed salt aqueous solutions using an improved design of a Soret cell. *J. Phys. Chem.*, 67, p. 1253-5
- HIBY J.W. et WIRTZ K. (1940). - Clusius' separation by thermodiffusion in liquids. *Physik. Z.*, 41, p. 77-82.
- HIROTA K. (1950). - On the anomalous thermal diffusion observed in the solution of mixed electrolytes. *J. Chem. Phys.*, 18, p. 396-7.
- HIROTA K. et KIMURA O. (1952). - Enrichment of heavy water by thermal diffusion. *Bull. Chem. Soc. Japan*, 17, p. 42-4.
- HOCH K. (1967). - Diffusion et thermodiffusion dans les solutions électrolytiques diluées (All.). *Z. Phys. Chemie Neue Folge*, 56, p. 30-8.
- HOLTAN H., MAZUR P. et DE GROOT S.R. (1953). - The theory of thermocouples and thermocells. *Physica*, 19, p. 1109-18.
- HORNE F.H. et ANDERSON T.G. (1970). - Pure thermal diffusion. I. Time-dependent phenomenological theory for binary liquids. *J. Chem. Phys.*, 53, (6), p. 2321-32
- HORNE F.H. et BEARMAN R.J. (1962). - Thermogravitational thermal diffusion in liquids. I. The formal theory. *J. Chem. Phys.*, 37, p. 2842-57.

- HORNE F.H. et BEARMAN R.J. (1968). - Thermogravitational thermal diffusion in liquids. IV. Revised Formula for the forgotten effect and recalculated thermal diffusion factors. J. Chem. Phys. 49, (5), p. 2457-9.
- HORTON C.W. et ROGERS F.T. (1945). - Convection currents in a porous medium. J. Applied Physics, 16, n°6, p. 367-370.
- IDDINGS J.P. (1892). - Bull. Phil. Soc. Wash., 12, p. 89.
- ILDEFONSE J.P. (1980). - Recherches sur le transport du silicium et du magnésium en conditions hydrothermales. Thèse Doctorat d'Etat (Sciences), Université d'Orléans.
- IKEDA T. (1965). - Thermocouple electrolytique pour déterminer les coefficients de Soret et les chaleurs de transfert de HCl. Bull. Chem. Soc., Japan., 38, (3), p. 407-10.
- IKEDA T. et KIMURA H. (1965). - Relative determination of Soret coefficients of electrolytes. J. Phys. Chem., 69, (1), p. 41-4.
- IKEDA T. et MATSUMOTO M. (1965). - Relative determination of Soret coefficients of electrolytes. II. J. Phys. Chem., 69, (11), p. 3755-8.
- IKEDA T. et MURAMATSU Y. (1965). - Determination of Soret coefficients and heats of transfer of some univalent electrolytes by means of combined thermo-cells. Repts. Liberals Arts Sci. Fac. Shiznoka Univ. Nat. Sci., 3, (6), p. 273-8.
- IKEDA T., OHE H. et KAWAMURA S. - Relative determination of Soret coefficients of alkaline-earth chlorides. Bull. Chem. Soc. Jap. 41, (12), p. 2858-60.
- IKEDA T., TAKATSUKA Y. et WATANABE T. (1975). - Relative determination of the Soret coefficients of electrolytes. V. Bull. Chem. Soc. Jap. 48, (9), p. 2531-2.
- KASSOY D.R. et ZEBIB A. (1975). - Variable viscosity effects on the Onset of convection in porous media. Physics of Fluids, 18, p. 1649-51.
- KLAPISZ C. et CHANU J. - (1976). - Thermodynamique du non-équilibre. Un exemple simple : Stabilité de l'effet Soret pur. Entropie, n° 68, p. 3-16.
- KLAPISZ C. et WEILL M.E. (1974-a). - Thermodiffusion in laminar flow. Experimental study of stability under the action of an adverse temperature gradient in ionic aqueous medium. Physica (Netherlands), 71, (1), p. 106-12.
- KLAPISZ C. et WEILL M.E. (1974-b). - Thermodiffusion in laminar flow in lithium chloride in aqueous solution. C.R. Acad. Sci., Paris, B, 278, (4), p. 101-3.
- KLARSFELD S.M. (1970). - Etude la convection naturelle dans les milieux poreux. Thèse Doctorat de l'Université de Paris, n°28, Sciences, Paris VI.
- KORCHINSKY W.J. et EMERY A.H. (1967). - The forgotten effect in thermal diffusion. A.I. Ch. E.J., 13, (2), p. 224-30.
- KORSCHING H. et WIRTZ K. (1939). - Separation of liquid mixtures in the Clusius separation tube (separation of zinc isotopes). Naturwissenschaften, 27, P. 367-8.

- KRAUSKOPF K.B. (1971). - Source of ore metals. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 35, 7, p. 643-59.
- LAGORIO A. (1887). - *Tschermak's min. u. Petr. Mitt.*, 8, p. 421.
- LAFFITTE P. (1958). - Régime thermique au voisinage d'un filon hydrothermal. *C.R. Acad. Sci., Paris*, 246, (14), p. 2148-51.
- LAFFITTE P. (1962). - Mechanism and duration of vein deposit formation. *Econ. Geol.*, 57, (4), p. 587-94.
- LAFFITTE P. (1963). - Mechanism and duration of the formation of vein deposits : thermal regime role of pressure, and the coefficient of thermal diffusion in geochronology. *Chemistry of ore transport in epithermal and telethermal deposits*, H.L. BARNES, Symposium, *Probl. Postmagmatic Ore Deposition*, Prague, 1, p. 438-45.
- LANGHAMMER G. (1957). - Thermal diffusion in solutions of high-molecular-weight materials. *Kolloid. Z.*, 146, p. 44-8.
- LAPWOOD E.R. (1948). - Convection of a fluid in a porous medium. *Proc. Cambr. Phil. Soc.*, 44, p. 508-21.
- LEGROS J.C., RASSE D. et THOMAES G. (1972). - Thermal diffusion in a flowing layer with normal and adverse temperature gradients in the carbon tetrachloride-benzene system. *Physica*, 54, (4), p. 585-93.
- LEGROS J.C., VAN HOOK W.A. et THOMAES G. (1968). - Convection and thermal diffusion in a solution heated from below. II. *Chem. Phys. Lett.* 2, (4), p. 249-50.
- LONGSWORTH L.G. (1957). - The temperature dependence of the Soret coefficient of aqueous potassium chloride. *J. Phys. Chem.*, 61, p. 1557-62.
- LORENZ M. et EMERY A.H.Jr (1959). - The packed thermal diffusion column. *Chem. Eng. Science.*, 11, p. 16-23.
- LUDWIG C. (1856). - Diffusion zwischen ungleich erwärmten Orten gleich zusammengesetzter Lösung. *Sitzber. Akad. Wiss. Wien, Math. naturw. Kl.*, 20, p. 539.
- LUK C. Y., NANIS L. et LITT M. (1975). - Improved capillary method for diffusivity measurements. *Ind. Eng. Chem., Fundam.*, 14, (2), p. 92-5.
- MAJUMDAR S.D. (1951). - The theory of the separation of isotopes by thermal diffusion. *Phys. Rev.*, 81, p. 844-8.
- MEYERHOFF G. et NACHTIGALL K. (1962). - Diffusion, thermodiffusion, and thermal diffusion of polystyrene in solution. *J. Polymer Sci.*, 57, p. 227-39.
- MICHEL-LEVY A. (1897). - *Bull. Soc. Géol. France* [3], 24, p. 123.
- MOUSSELIN L. (1967-a). - Optical method of measuring partition coefficients by thermodiffusion in aqueous solutions of K Br, Na Br, Ba Br₂, Sr Br₂. *J. Chem. Phys.*, 64, (6), p. 1004-11.
- MOUSSELIN L. (1967-b). - Potentiometric study of the pure Soret effect in aqueous solutions of K Br, Na Br, Ba Br₂ and Sr Br₂. *J. Chem. Phys.*, 64, (6), p. 997-1003.

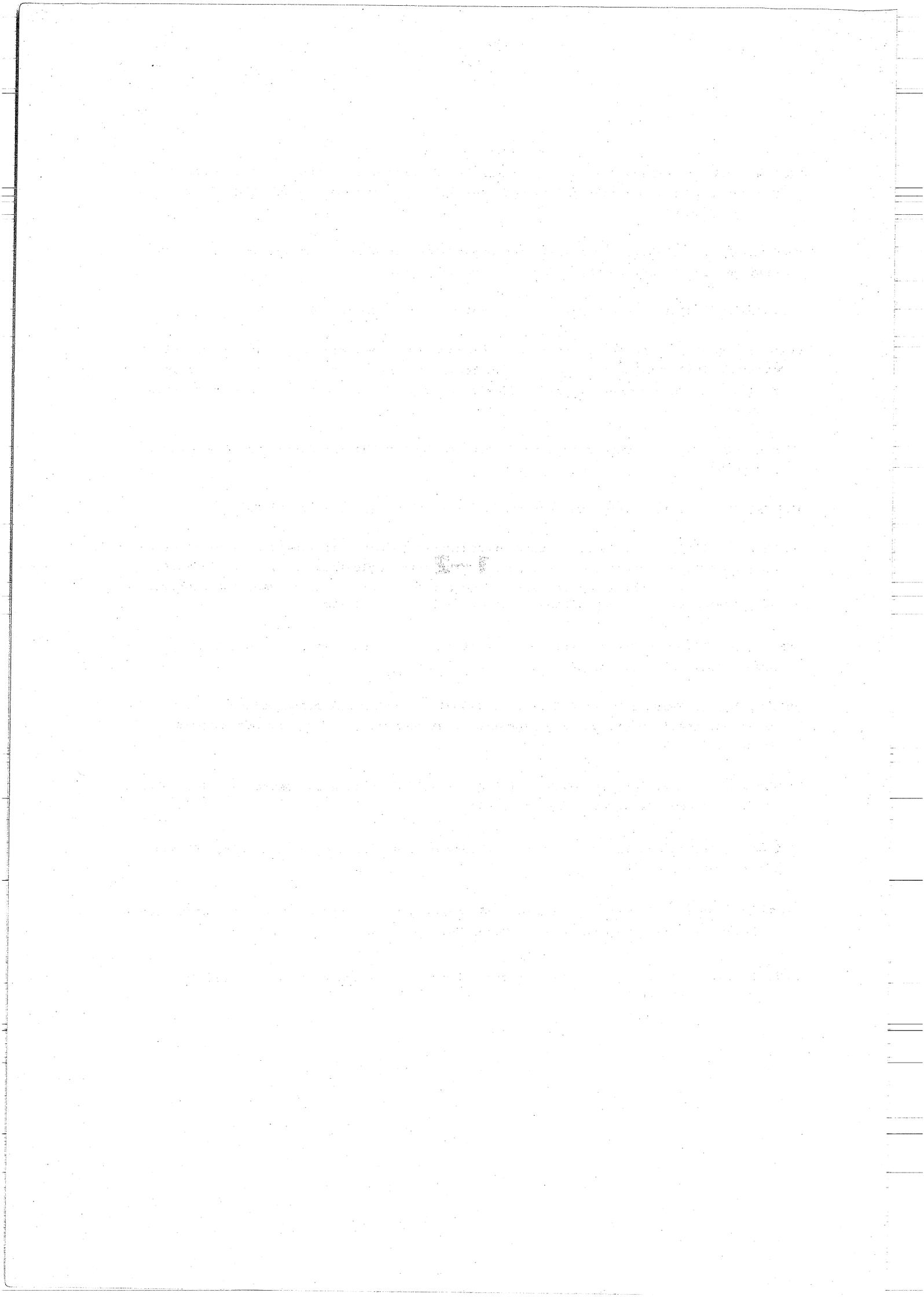
- MURIN A.N. (1943). - Theory of concentration process caused by thermal diffusion in solutions. C.R. Acad. Sci. URSS, 41, p. 291-2.
- ONSAGER L. (1931-a). - Reciprocal relations in irreversible process. I. Phys. Rev., 37, p. 405-26.
- ONSAGER L. (1931-b). - Reciprocal relations in irreversible process. I. Phys. Rev., 38, p. 2265-79.
- ONSAGER L. (1939). - Separation of gas (isotopes) mixtures by irreversible process. Phys. Rev., 55, p. 1136-7.
- PANSON G.S. (1953). - The fractionation of lithium isotopes by thermal diffusion in aqueous solution. Ph. D. Columbia University. Univ. Microfilms (Ann. Arbor, Mich.), Publ. n° 12490, 39 p ; Diss. Abstr., 15, 1325.
- PANSON G.S. et SULLIVAN P.B. (1960). - The enrichment of water in $H_2^{18}O$ by liquid thermal diffusion. J. Phys. Chem. 64, p. 825-6.
- PAYTON A.D. et TURNER J.C.R. (1962). - Soret coefficients and heats of transport of some salts of alkaline earth metals in water at 25°C. Trans. Faraday Soc., 58, p. 55-9.
- POWERS J.E. (1957). - The determination of the thermal-diffusion constant in a batch thermogravitational column without reservoirs. Proc. Conf. Thermodyn. and transports properties fluids, London, p. 198-204.
- PRIGOGINE I. (1968). - Introduction à la thermodynamique des processus irréversibles. Trad. J. CHANU, Monographie Dunod, Paris.
- PRIGOGINE I., BROUCKERE L. de, et AMAND R. (1950). - Thermodiffusion in the liquid phase. I. Physica, 16, p. 577-98.
- PRIGOGINE I., BROUCKERE L. de et BUESS R. (1952). - Thermodiffusion in the liquid phase. V. Thermodiffusion of heavy water. Physica, 18, p. 915-20.
- RAYMOND J.L. (1974). - Descriptions et conditions de formation de gîtes ankéritiques pyrénéens. Importance des actions thermogravitationnelles. Thèse 3ème cycle, n°1678, Université Paul Sabatier, Toulouse.
- RABINOVICH G.D., BUKHTILOVA M.A. et LEPEKHINA Zh.V. (1975). - Determination of Soret's coefficients. Inzh.-Fiz. Zh., 28, (6), p. 1099-128.
- RABINOVICH G.D. et IVAKHNIK V.P. (1978). - Chlorine isotope separation by liquid-phase thermal diffusion. Atomnaya Energiya, 45, (3), p. 197-200.
- RABINOVICH G.D., SHINKEVICH V.I. et AZROYAN K.K. (1979). - Thermal diffusion separation of isotopes in solutions. Inzh. - Fiz. Zh., 37, (1), p. 76-82.
- RIEHL N. (1943). - A simple and rapid method for the determination of the Ludwig-Soret coefficient. Z. Elektrochem., 49, p. 306-8.
- RUTHERFORD W.M. (1971). - Separation of light isotopic gas mixtures in the thermal diffusion column. J. Chem. Phys., 53, (11), p. 4319-24.

- RUTHERFORD W.M. (1973). - Separation of isotopically substituted liquids in the thermal diffusion columns. *J. Chem. Phys.* 59, (11), p. 6061-9
- SAGERT N.H. et BRECK W.G. (1961). - Thermal diffusion of ammonium salts in aqueous solutions. *Trans. Faraday, Society*, 57, p. 436-46.
- SANCHEZ V. (1975). - La diffusion thermique et son application au fractionnement des mélanges binaires. Thèse Doctorat d'Etat ès Sciences Physiques, n°677, Université Paul Sabatier, Toulouse.
- SANCHEZ V., DUROU C. et MAHENC J. (1973). - Soret coefficient measurement by holographic interferometry. *C.R. Acad. Sciences, Paris, C*, 277, (16), p. 663-6.
- SAXTON R.L., DOUGHERTY E.L. et DRICKAMER H.G. (1954). - Thermal diffusion in binary liquid mixtures of molecules of simple symmetry. *J. Chem. Phys.*, 22, p. 1166-8.
- SCHOTT J. (1969). - Contribution à l'étude de la diffusion isotherme et de la diffusion sous gradient de température dans des matériaux poreux. Thèse 3ème cycle, Université Paul Sabatier, Toulouse.
- SCHOTT J. (1973). - Contribution à l'étude de la thermodiffusion dans les milieux poreux. Application aux possibilités de concentrations naturelles. Thèse Doctorat d'Etat (Sciences), Université Paul Sabatier, Toulouse.
- SCHOTT J. (1981). - Double-diffusive convection and Soret diffusion : rate of chemical differentiation in layered intrusions. *E O S, Trans. Am. Geoph. Union*, 62, p. 1078.
- SCHOTT J. et COSTESEQUE P. (1978). - Effet thermogravitationnel et concentration sélective dans les magmas. Colloque du CNRS "Hautes Températures et Sciences de la Terre", Toulouse, 21-22 février.
- SCHOTT J. et DANDURAND J.L. (1975). - Sur la stabilité des carbonates naturels. Valeurs nouvelles des enthalpies libres de formation des systèmes $MgO-CO_2-H_2O$ et $CaO-MgO-CO_2-H_2O$. *C.R. Acad. Sci., Paris*, 280, C, p. 1247-50.
- SCHOTT J. et WALKER D. (1982). - Thermal diffusion and magmatic differentiation : a new look at an old problem. *Bull. Minéral. (sous presse)*.
- SHIPULIN F.K. (1971). - Kinetics of magma crystallisation and ore potentials of intrusions. *Geol. Rud. Mestorozhd.*, 13, (1), p. 3-16.
- SMITH S.W. (1926). - *Trans. Inst. Min. Metallurg.*, 35, p. 248.
- SNOWDON P.N et TURNER J.C.R. (1960). - Soret effect in some 0,01N aqueous solutions. *Trans. Faraday Society*, 56, p. 1409-18.
- SORET C. (1879). - Sur l'état d'équilibre que prend au point de vue de sa concentration une dissolution saline primitivement homogène dont deux parties sont portées à des températures différentes. *Arch. Sci. Phys. Nat. Genève*, 2, p. 48-61.
- SORET C. (1880-a). - Influence de la température sur la distribution des sels dans leurs solutions. *C.R. Acad. Sci., Paris*, 91, p. 289-91.

- SORET C. (1880-b). - Sur l'état d'équilibre que prend au point de vue de sa concentration une dissolution saline primitivement homogène dont deux parties sont portées à des températures différentes. Arch. Sci. Phys. Nat. Genève, 4, p. 209-13.
- SORET C. (1881). - Sur l'état d'équilibre que prend au point de vue de sa concentration une dissolution saline primitivement homogène dont deux parties sont portées à des températures différentes. Ann. Chimie et Physique, 22, p. 293-97.
- SOREY M.L. (1975). - Numerical modeling of liquid geothermal systems. U.S. Geol. Survey, Meulo Park, CA, Open-file Report 75-613.
- SOUBIAS D. (1972). - Contribution à l'étude minéralogique et métallogénique des gisements de carbonates des Pyrénées. Thèse 3ème cycle, 1314, Université Paul Sabatier, Toulouse.
- STRAUSS J.M. (1975). - Large amplitude convection in porous media. J. Fluid Mech., 64, p. 51-63.
- STRAUSS J.M. et SCHUBERT G. (1977). - Thermal convection of water in a porous medium : effects of temperature-and-pressure-dependent thermodynamic and transport properties. J. Geoph. Research., 82, p. 325-33.
- STRAUSS J.M. et SCHUBERT G. (1979). - Three-dimensional convection in a cubic box of fluid-saturated porous material. J. Fluid Mech., 91, p. 155-65.
- SUGISAKI M. (1975). - Soret coefficients and heat of transport of polyvalent electrolytes in an aqueous solution. Bull. Chem. Soc. Japan, 48, (10), p. 2751-4.
- SULLIVAN L.J., RUPPEL T.C. et WILLINGHAM C.B. (1957). - Packed thermal-diffusion columns. Ind. Eng. Chem., 49, p. 110-13.
- TANAKA K. (1975). - Measurements of self-diffusion coefficients of water in pure water and in aqueous electrolyte solutions. Far. Transactions, I, (5), p. 1127-31.
- TANNER C.C. (1927). - The Soret effect. I. Aqueous solutions. Trans. Far. Soc., 23, p. 75-95.
- TANNER C.C. (1953). - Soret effect. II. Trans. Faraday Soc., 49, p. 611-19.
- TEALL J.J.H. (1888). - British Petrograph, London.
- THOMAES G. (1951). - Thermodiffusion in the liquid phase. III. The elementary Soret effet (en français). Physica, 17, p. 885-98.
- THOMAES G. (1956). - Thermal diffusion near the critical point. J. Chem. Phys., 25, p. 32-3.
- TREVOY D.J. et DRICKAMER H.G. (1949). - Thermal diffusion in binary liquid hydrocarbon mixtures. J. Chem. Phys., 17, p. 1120-4.
- TYRREL H.J.V. (1961). - Diffusion and heat flow in liquids. Butterworth Inc., Washington, 342 p.

- TYRREL H.J.V. et WILSON P.J. (1961). - Initial thermoelectric power measurements on thermocells with iodine-iodide electrodes at a mean temperature of 30°C. J. Chem. Soc. p. 5390-96.
- VAN'T HOFF J.H. (1887). - Die Rolle des osmotischen Druckes in der Analogie Zwischen Lösungen und Gasen. Z. Phys. Chem., 1, p. 481-508.
- VOGT J.H.L. (1891). - Geol. Fören. i Stockholm Förh., 13, p. 476 et 683.
- WANG J.H. (1951). - Self-diffusion and structure of liquid water. I. Measurement of self-diffusion of liquid water with deuterium as tracer. J. Am. Chem. Soc., 73, p. 510-13. II. Measurement of self diffusion of liquid water with ¹⁸O as tracer. *ibid.* p. 4181-3.
- WATSON W.W. (1939). - Concentration of heavy carbon by thermal diffusion. Phys. Rev., 56, p. 703.
- WEREIDE TH. (1914). - The Soret phenomenon. Ann. Phys. [9] , 2, p. 55-66.
- WHITE D.E. (1965). - a) Saline waters of sedimentary rocks, in fluids in subsurface environments - a symposium : Am. Assoc. Petroleum Geologists Mem., 4, p. 322-366.
b) Metal contents of some geothermal fluids : symposium problems of postmagmatic ore deposition, Prague, 1963, 2, p. 432-43.
- WHITE D.E. (1968). - Environments of generation of some Base-Metal Ore Deposits. Econ. Geol., 63, (4), p. 301-35.
- WHITE D.E., ANDERSON E.T. et GRUBBS D.K. (1963). - Geothermal brine well-mile-deep drill hole may tap ore-bearing magmatic water and rocks undergoing metamorphism. Science, 139, p. 919-22.
- WILBUR D.J., DE FRIES T. et JONAS J. (1976). - Self-diffusion in compressed liquid heavy-water. J. Chem. Phys., 65, (5), p. 1783-6.
- WIRTZ K. et HIBY J.W. (1943). - Kinetic theory of thermodiffusion in liquids. Physik. Z., 44, p. 369-82.
- YEH H.M. et CHU T.J. (1975). - Generalized equation of separation in thermal diffusion columns by linear approximations. Chem. Eng. Sci., 30, (1), p. 47-51.
- ZAMSKII B.N. (1971). - On the Soret effect theory in electrolytes. Inzh.-Fiz. Zh., 21, (1), p. 152-60.

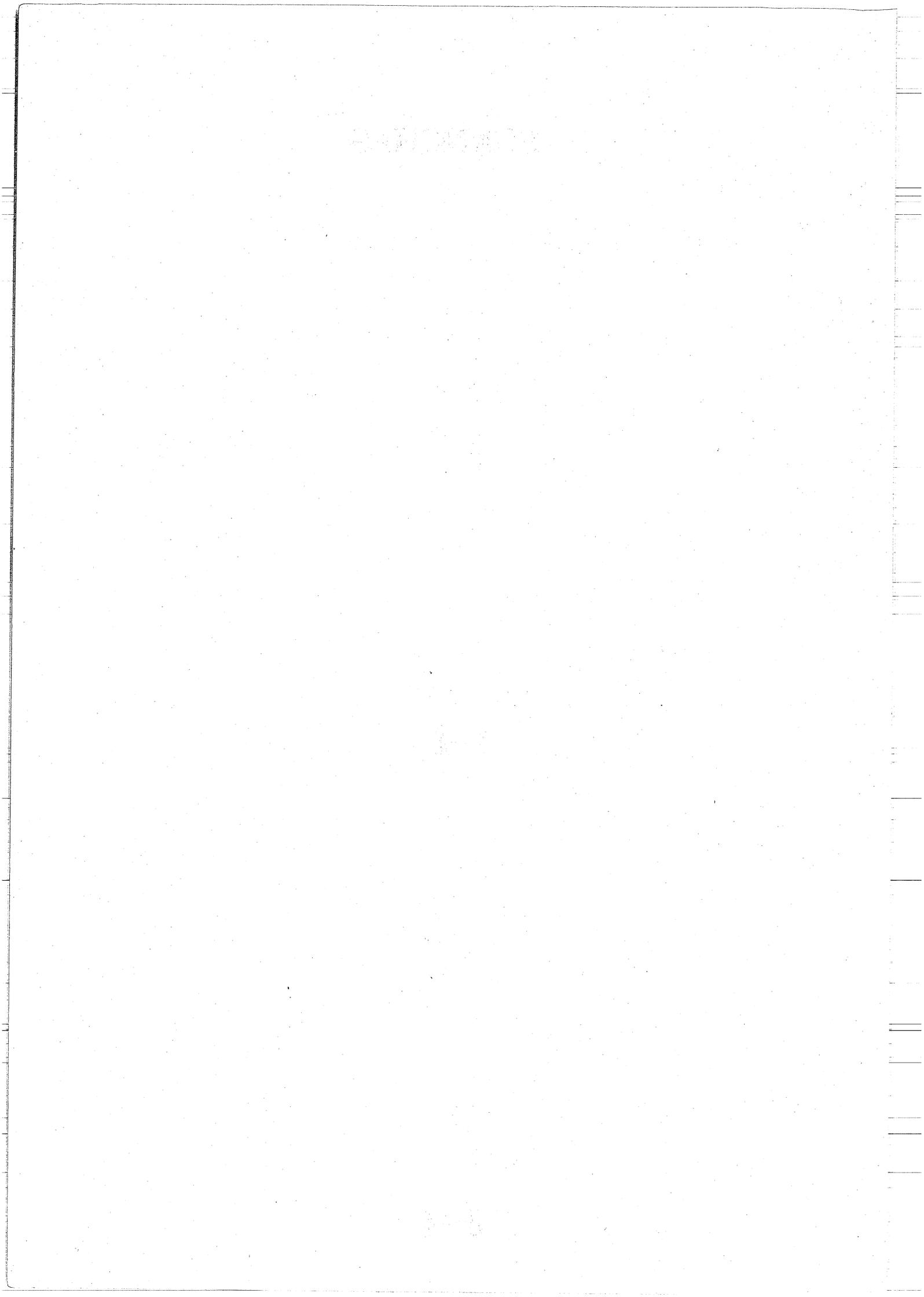
o o o o o o o

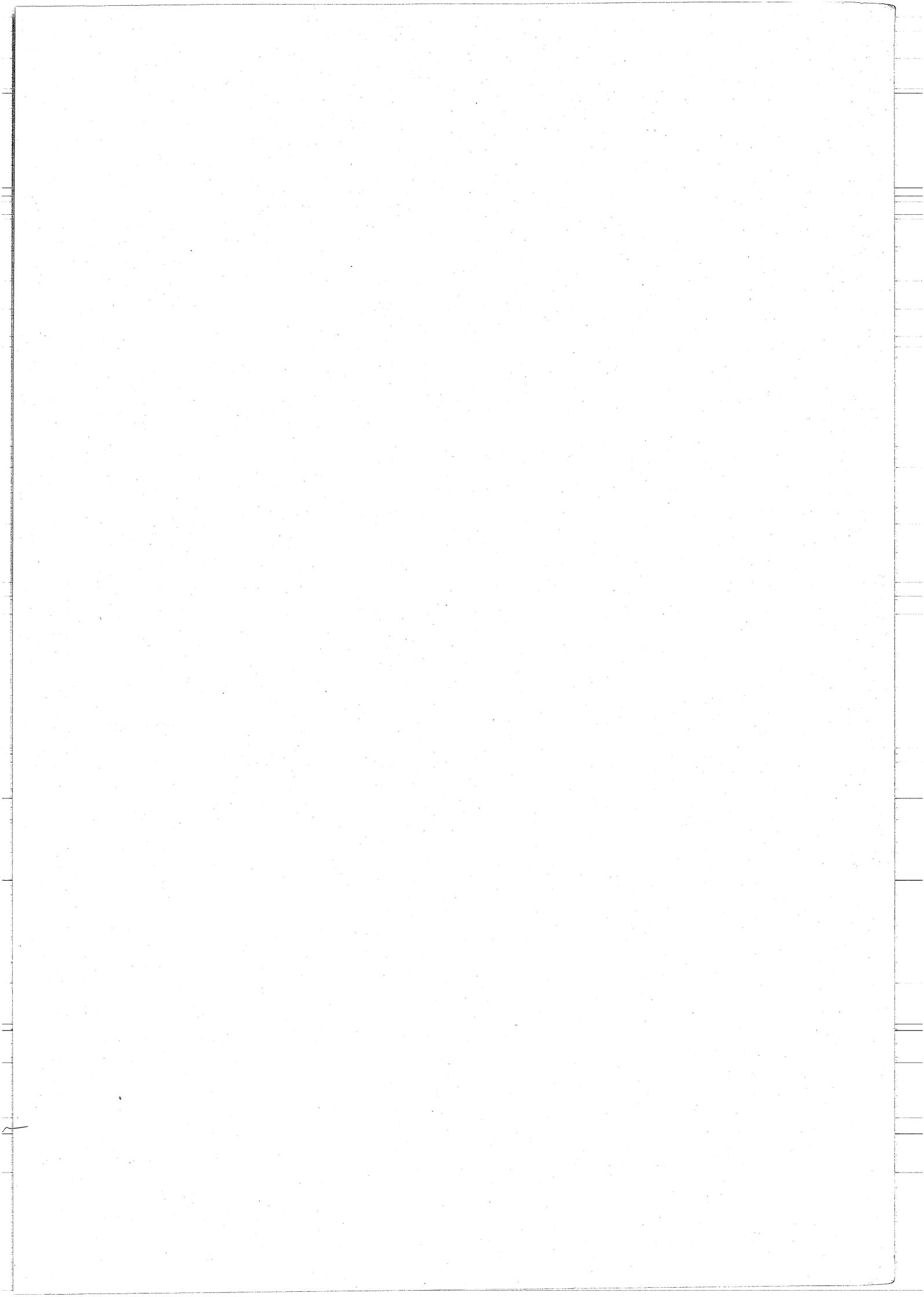


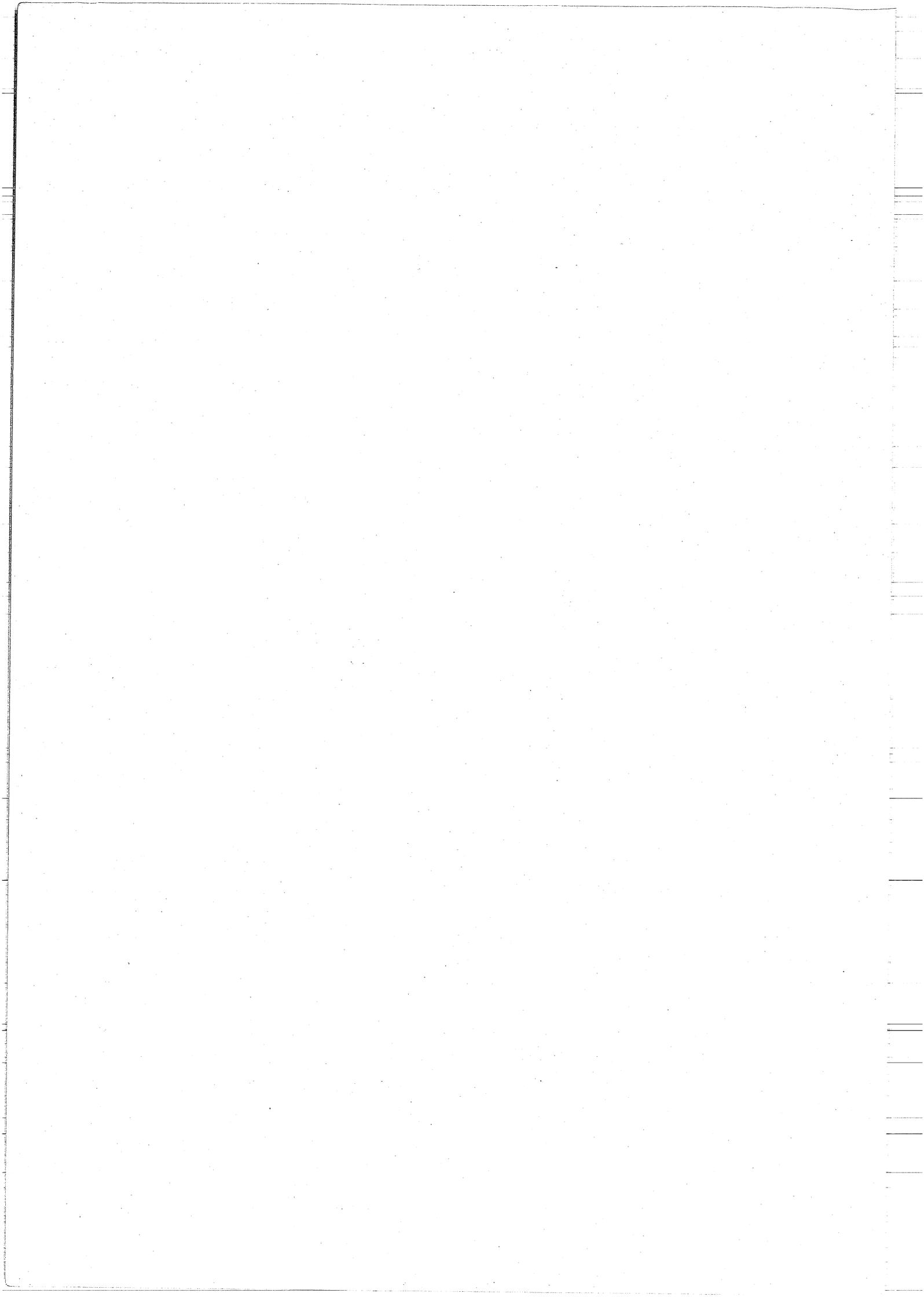
PLANCHES

1-2

3-4







ANNEXES

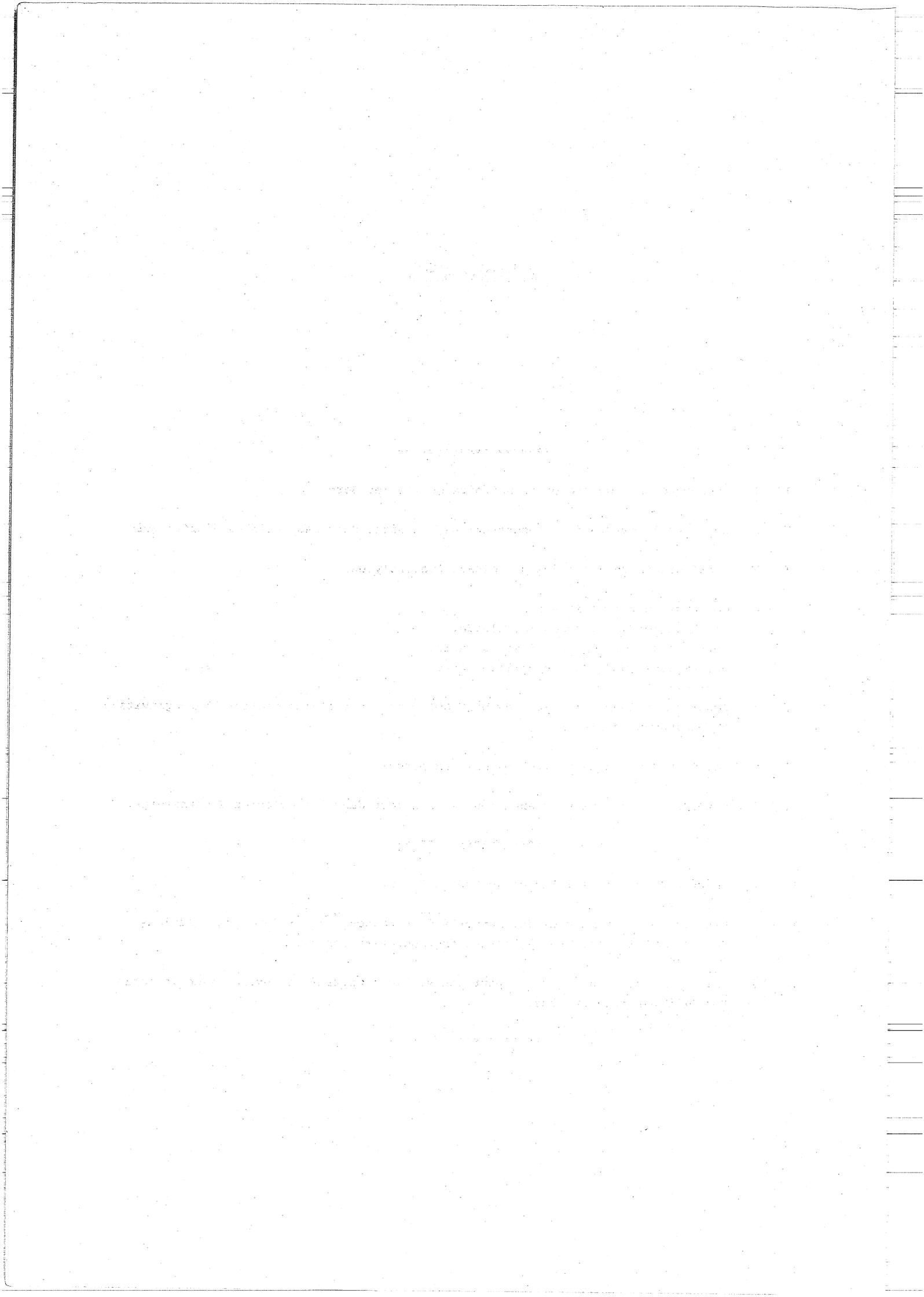
.....

- I - 1 . Phénoménologie du régime transitoire de l'effet Soret.
- I - 2 . Méthodes de mesure des concentrations, in situ, dans les cellules d'effet Soret.
- I - 3 . Coefficients de Soret des principaux électrolytes.
- I - 4 . Colonnes de thermodiffusion :
 - a. Equation du mouvement du fluide.
 - b. Equation de continuité de la matière.
 - c. Expression de $v(x)$ en milieu libre.
- I - 5 . Equations phénoménologiques de DE GROOT pour les cellules d'effet thermogravitationnel avec réservoir.
- I - 6 . Loi de Darcy. Perméabilité des milieux poreux.
- I - 7 . Vitesse de convection et équation de transport dans les colonnes à garnissage.

.....

- II - 1 . Coefficients d'autodiffusion de HDO et $H_2^{18}O$.
- II - 2 . Histogrammes des mesures des rapports d'abondance $^{39}K/^{41}K$ dans les solutions de KCl et K_2SO_4 soumises à l'effet thermogravitationnel.
- II - 3 . Principe du test de Wilcoxon pour échantillons appariés et extraits de la table des probabilités cumulées.

.....



ANNEXE I-1

Phénoménologie du régime transitoire de l'effet Soret

Analyse du problème.

Le flux de matière J du composé de concentration relative n s'écrit,

$$J = -\rho \cdot D \cdot \left\{ \frac{dn}{dx} - S_T \cdot n(1-n) \cdot \frac{\Delta T}{a} \right\} \quad (1)$$

D'autre part, pour exprimer que la masse totale du composé considéré reste constante à l'intérieur de la cellule, on écrit l'équation de continuité :

$$\frac{\partial c}{\partial t} = - \operatorname{div} \vec{J} \quad (2)$$

ou encore, ici :

$$\frac{\partial(\rho n)}{\partial t} = - \frac{\partial J}{\partial x} \quad (3)$$

avec : c = concentration du composé.

L'expression des conditions aux limites, permettant l'intégration du système d'équations différentielles (1-3) est la suivante :

$$\lim_{t \rightarrow 0} n = n_0 \quad (0 < x < a) \quad (4)$$

$$\text{à } t > 0 : \begin{cases} \lim_{x \rightarrow 0} J = 0 = \lim_{x \rightarrow 0} \left\{ \frac{dn}{dx} - S_T \cdot n(1-n) \cdot \frac{\Delta T}{a} \right\} \\ \lim_{x \rightarrow a} J = 0 = \lim_{x \rightarrow a} \left\{ \frac{dn}{dx} - S_T \cdot n(1-n) \cdot \frac{\Delta T}{a} \right\} \end{cases} \quad (5)$$

La condition (4) exprime que la concentration relative initiale est homogène dans toute la cellule, tandis que (5) indique qu'il n'y a pas de diffusion à travers les plaques chaude et froide limitant la cellule.

Pour effectuer l'intégration diverses hypothèses sont nécessaires :

Hypothèse H₁ - Les coefficients D et S_T sont indépendants de la température et de la concentration, donc de l'abscisse x. Ceci est plausible si la température et la concentration ne varient pas plus de quelques pourcents dans la cellule, ce qui est toujours le cas dans les expériences d'effet Soret.

Sous l'hypothèse H_1 l'équation de continuité (3) s'écrit :

$$\frac{dJ}{dx} = - \frac{d(\rho n)}{dt} = - \rho \cdot \frac{dn}{dt} - n \cdot \frac{d\rho}{dt} \quad (6)$$

Mais la masse volumique locale ρ du mélange étant fonction de n et de T , la différentielle de ρ est égale à :

$$d\rho = \frac{\partial \rho}{\partial n} \cdot dn + \frac{\partial \rho}{\partial T} \cdot dT \quad (7)$$

d'où :

$$\frac{d\rho}{dt} = \frac{\partial \rho}{\partial n} \cdot \frac{dn}{dt} + \frac{\partial \rho}{\partial T} \cdot \frac{dT}{dt} \quad (8)$$

avec (8) la relation (6) s'écrit :

$$\frac{dJ}{dx} = - (\rho + n \cdot \frac{\partial \rho}{\partial n}) \cdot \frac{dn}{dt} - n \cdot \frac{\partial \rho}{\partial T} \cdot \frac{dT}{dt} \quad (9)$$

Pour simplifier cette expression on doit encore faire intervenir les deux hypothèses suivantes :

Hypothèse H_2 - La distribution de température ne varie pas avec le temps, c'est-à-dire qu'on peut considérer l'état stationnaire thermique établi avant que ne commence de façon sensible le transfert de matière par thermodiffusion, soit :

$$\frac{dT}{dt} = 0 \quad (10)$$

Hypothèse H_3 - On peut négliger $n \cdot \frac{\partial \rho}{\partial n}$ devant ρ , à la même température. Ceci n'est acceptable que si les deux constituants sont de densité voisine, ou si l'on considère des solutions diluées.

On obtient ainsi :

$$\frac{dJ}{dx} = - \rho \cdot \frac{dn}{dt} \quad (11)$$

D'après les relations (1) et (11), la vitesse locale de variation de titre s'écrit :

$$\frac{dn}{dt} = D \left(\frac{d^2 n}{dx^2} + \frac{S_T \cdot \Delta T}{a} \cdot (1-2n) \cdot \frac{dn}{dx} + \frac{1}{\rho} \cdot \frac{d\rho}{dx} \cdot \frac{dn}{dx} + \frac{S_T \cdot \Delta T}{a} \cdot n \cdot (1-n) \cdot \frac{1}{\rho} \cdot \frac{d\rho}{dx} \right) \quad (12)$$

Si l'on pose :

$$\frac{1}{\rho} \cdot \frac{d\rho}{dx} = \frac{1}{\rho} \cdot \frac{d\rho}{dT} \cdot \frac{dT}{dx} = R \cdot \frac{\Delta T}{a} \quad (13)$$

avec $\frac{\Delta T}{a} = \frac{dT}{dx}$ et $R = \frac{1}{\rho} \cdot \frac{d\rho}{dT}$

Sachant que : $\rho = \frac{m}{v}$, on écrit la dérivée du volume v par rapport à la température :

$$\frac{dv}{dT} = m \cdot \frac{(-d\rho/dT)}{\rho^2} = - \frac{m}{\rho} \cdot \frac{1}{\rho} \cdot \frac{d\rho}{dT} = -v \cdot \frac{1}{\rho} \cdot \frac{d\rho}{dT} \quad (14)$$

et cette égalité (14) permet de dire que :

$$R = \frac{1}{\rho} \cdot \frac{d\rho}{dT} = - \frac{1}{v} \cdot \frac{dv}{dT} \quad (15)$$

Ceci pour montrer que R, qui est égal à l'opposé du coefficient local de dilatation thermique β , peut être considéré comme constant, sous les conditions expérimentales habituelles, où l'on a de faibles variations de température et de composition, tant qu'on est assez loin du point critique.

Afin de mesurer plus facilement l'intégration de l'équation différentielle (12) on définit les paramètres sans dimension suivants :

$$\xi = \frac{x}{a}, \quad r = \frac{D \cdot t}{a^2}, \quad A = R \cdot \Delta T, \quad P = S_T \cdot \Delta T \quad (16)$$

Finalement, l'équation (12) devient :

$$\frac{dn}{dr} = \frac{d^2 n}{d\xi^2} + \frac{dn}{d\xi} [A + p(1-2n)] + A \cdot p \cdot n(1-n) \quad (17)$$

avec comme conditions aux limites :

$$\left. \begin{aligned} \lim_{r \rightarrow 0} n &= n_0 \quad (0 < \xi < 1) \\ \lim_{\xi \rightarrow 0} \left\{ \frac{dn}{d\xi} + p \cdot n \cdot (1-n) \right\} &= 0 \quad (r > 0) \\ \lim_{\xi \rightarrow 1} \left\{ \frac{dn}{d\xi} + p \cdot n \cdot (1-n) \right\} &= 0 \quad (r > 0) \end{aligned} \right\} \quad (18)$$

Ce système d'équations, déjà indiqué par BIERLEIN (1955) est analogue à celui qui a été intégré par DE GROOT (1945), mais il est d'une application plus générale que ce dernier puisqu'il tient compte du coefficient de dilatation thermique et ne se limite pas aux solutions très diluées. On retrouverait, bien sûr, les équations de travail de DE GROOT en posant :

$$A = 0 \text{ et } 1-n = 1$$

Relations phénoménologiques de l'effet Soret.

Pour intégrer l'équation (17) dans laquelle $n \cdot (1-n)$ est quadratique, on développe cette expression en série de Taylor au voisinage de n_0 (concentration relative initiale) :

$$n \cdot (1-n) = n_0 \cdot (1-n_0) + (n-n_0) \cdot (1-2n_0) - (n-n_0)^2 + \dots$$

et, dans l'hypothèse où les variations de concentration obtenues sont faibles, on négligera les termes d'ordre > 1 , ainsi :

$$n \cdot (1-n) = n_0 \cdot (1-n_0) + (n-n_0) \cdot (1-2n_0) \quad (19)$$

ou bien, en posant : $N = 1 - 2n_0 = 1 - 2n$,

$$n(1-n) = n_0 \cdot (1-n_0) + N \cdot (n-n_0) \quad (20)$$

Dans ces conditions l'équation (17) précédente devient :

$$\frac{dn}{dr} = \frac{d^2n}{d\xi^2} + \frac{dn}{d\xi} (A+p \cdot N) + A \cdot p \cdot N \cdot n + A \cdot p \cdot n_0^2 \quad (21)$$

et les conditions aux limites (18) :

$$\left. \begin{aligned} \lim_{r \rightarrow 0} n &= n_0 & (0 < \xi < 1) \\ \lim_{\xi \rightarrow 0} \left\{ \frac{dn}{d\xi} + p \cdot n \cdot N + p \cdot n_0^2 \right\} &= 0 & (r > 0) \\ \lim_{\xi \rightarrow 1} \left\{ \frac{dn}{d\xi} + p \cdot n \cdot N + p \cdot n_0^2 \right\} &= 0 & (r > 0) \end{aligned} \right\} \quad (22)$$

Le traitement mathématique de ces équations, comparable à celui de DE GROOT, conduit à une solution sous la forme d'un développement en série de FOURIER.

On aboutit ainsi à l'expression de la concentration relative n en fonction de ξ et de t :

$$n(\xi, t) = n_\infty - 2 \cdot \pi \cdot p \cdot n_0 \cdot (1-n_0) \cdot \sum_{k=1}^{\infty} U_k \quad (23)$$

avec :

$$U_k = \frac{k \cdot V_k \cdot W_k \cdot \exp[-(B^2 + k^2 \cdot \pi^2) \cdot r^2 - P \cdot \xi]}{(B^2 + k^2 \cdot \pi^2) \cdot (P^2 + k^2 \cdot \pi^2)} \quad (24)$$

n_∞ , concentration à l'état stationnaire :

$$n_\infty = \frac{1}{2} \left\{ 1 + p \cdot \left(\frac{1-2\xi}{4} \right) \right\} \quad \text{si } n_0 = 0,5 \quad (25)$$

$$n_\infty = \frac{1}{2} \cdot n_0 \cdot \left\{ \frac{p(1+N) \cdot \exp(-p \cdot N \cdot \xi)}{1 - \exp(-p \cdot N)} + \frac{N-1}{N} \right\} \quad \text{si } n_0 \neq 0,5 \quad (25 \text{ bis})$$

$$B = \frac{1}{2} (A - pN) = \frac{\Delta T}{2} [R - S_T \cdot (1 - 2n_0)] \quad (26)$$

$$P = \frac{1}{2} (A + pN) = \frac{\Delta T}{2} [R + S_T \cdot (1 - 2n_0)] \quad (27)$$

$$V_k = 1 - (-1)^k \cdot \exp(P) \quad (28)$$

$$W_k = B \cdot \sin(k \cdot \pi \cdot \xi) + k \pi \cdot \cos(k \cdot \pi \cdot \xi) \quad (29)$$

Cette expression générale de la concentration n en fonction de x et de t , donnée par les relations (23) à (29), est très lourde à manipuler si l'on recherche une solution exacte, mais est rigoureusement valable sous les hypothèses H_1, H_2, H_3 ci-dessus.

Relation approchés utilisables.

a. Première simplification.

Sous réserve que les paramètres physiques intervenant dans l'équation générale (23) aient des valeurs telles que les expressions B et P appartiennent à l'intervalle $[-0,1 - +0,1]$, on pourra négliger B^2 et P^2 devant $k^2 \pi^2$. Dans ce cas la série $\sum_{k=1}^{\infty} U_k$, rapidement convergente, peut être limitée à son premier terme avec une bonne approximation.

En pratique, ces conditions sont réalisées lorsque :

$$\begin{aligned} -2.10^{-3} < R < 0 \\ 0 < S < 10^{-2} \\ 0 < \Delta T < 20 \\ -1 < N < 1 \end{aligned} \quad (30)$$

et l'équation (23) devient alors :

$$n(\xi, t) = n_{\infty} - \frac{2p \cdot n_0}{\pi^3} (1 - n_0) \cdot (1 + \exp P) \cdot (B \cdot \sin \pi \xi + \pi \cdot \cos \pi \xi) \cdot \exp(-P \cdot \xi) \cdot \exp\left(-\frac{t}{\theta}\right) \quad (31)$$

avec :

$$\theta = a^2 / \pi^2 \cdot D \quad (32)$$

θ correspond au temps de relaxation du phénomène de thermodiffusion, il est appelé temps caractéristique d'établissement de l'état stationnaire.

Sous les conditions (30) l'expression (31) approche la relation générale (23) à mieux que quelques \circ/\circ .

Remarque. - Un calcul simple montre qu'au bout d'un temps d'expérience égal à $t = 3 \cdot \theta$, on obtient une concentration égale sensiblement à 95% de n_{∞} .

Pour $t = 5 \cdot \theta$ on approche l'état stationnaire à mieux que 1% (on obtient plus de 99% de n_{∞}).

b. Simplification plus poussée.

Lorsque P et B sont suffisamment petits pour que $V_1 \approx 2$ et $W_k \approx \pi \cdot \cos \pi \xi$, avec $p = S_T \cdot \Delta T$ petit, l'expression (25 bis) s'écrit :

$$n_{\infty} = n_0 \cdot \left\{ 1 + S_T \cdot \Delta T \cdot (1 - n_0) \left(\frac{1}{2} - \xi \right) \right\} \quad (33)$$

et permet de simplifier (31) sous la forme :

$$n = n_0 \left\{ 1 + S_T \cdot \Delta T \cdot (1 - n_0) \cdot \left(\frac{1}{2} - \xi \right) - \frac{4}{\pi} \cdot S_T \cdot \Delta T \cdot (1 - n_0) \cdot \cos \pi \xi \cdot \exp(-t/\theta) \right\} \quad (34)$$

Remarque. - Dans ce cas le gradient de concentration devient :

$$\frac{\partial n}{\partial \xi} = - S_T \cdot \Delta T \cdot n_0 (1 - n_0) \cdot \left\{ 1 - \frac{4}{\pi} \cdot \sin \pi \xi \cdot \exp(-\frac{t}{\theta}) \right\} \quad (35)$$

Annexe I - 2

Méthodes de mesure des concentrations, in situ, dans les cellules d'effet Soret.

a. Méthodes optiques de mesure des concentrations.

Ces méthodes sont basées sur la variation de l'indice de réfraction avec la concentration à l'intérieur de la cellule de thermodiffusion. Elles sont essentiellement adaptées à l'étude des solutions relativement concentrées (au-dessus de 0,1 N) et des mélanges binaires de non-électrolytes.

Le premier, TANNER (1927) a décrit une cellule où il suivait les variations de concentration dans le haut et dans le bas par la mesure des indices de réfraction. CHANU et LENOBLE (1956) ont étudié des solutions de KCl concentré par une méthode interférométrique. LONGSWORTH (1957), a suivi, par interférométrie Rayleigh, le déplacement des franges d'interférence lié à la variation de concentration dans la cellule.

MOUSSELIN (1967) indique une méthode utilisant un procédé interférométrique classique (franges de Rayleigh-Young) avec une technique photoélectrique d'enregistrement du déplacement des franges d'interférence produit par la variation de l'indice de réfraction dans la cellule.

BIERLEIN (1962) et BECKSEY et BIERLEIN (1964) ont présenté une méthode de détermination des variations de concentration dans les électrolytes basée sur la mesure des intensités des maxima successifs dans les franges de diffraction de Gouy en lumière monochromatique.

On peut encore déterminer les variations d'indices par interférométrie Savart. Seule cette dernière méthode, utilisée en double exposition (WALLIN, 1969), permet une sensibilité suffisante pour être utilisée dans le cas de solutions diluées.

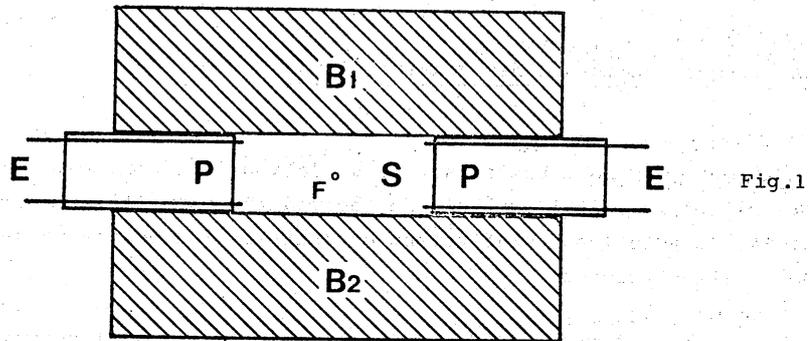
Récemment, BECKSEY et al. (1970), ont introduit un procédé d'interférométrie holographique en lumière laser, qui permet une plus grande simplicité du système optique, mais surtout d'enregistrer des hologrammes à des moments différents du processus de thermodiffusion de manière à explorer, après l'expérience, le champ de variation des indices de réfraction. Cette méthode, affinée, a été employée ensuite par SANCHEZ et al. (1973).

b. Méthodes conductimétriques de mesure des concentrations.

Pour la mesure du coefficient de Soret des solutions électrolytiques diluées, CHIPMAN (1926) eut l'idée de déterminer les variations de concentration en mesurant la conductivité électrique dans la cellule. Par la suite deux types de montages ont été proposés :

a) Le premier a été décrit en détail et utilisé par AGAR et TURNER (1960b).

Deux blocs métalliques B_1 et B_2 à surface plane inoxydable (figure 1) sont fixés de façon étanche de part et d'autre d'un bloc isolant P, percé d'une cavité cylindrique S dans laquelle est contenue la solution à mesurer. Un petit orifice latéral F est utilisé pour le remplissage ou la vidange de la cellule. Quatre fils de platine E scellés dans l'isolant et platinés à leur émergence dans la solution servent d'électrodes de conductance. On mesure la résistance de la solution entre les deux paires d'électrodes, tandis que les



blocs B_1 et B_2 sont maintenus aux températures constantes T_1 et T_2 réglées avec précision ($T_1 > T_2$).

Si R_0 est la résistance de la solution homogène initiale et R_∞ la résistance à l'état stationnaire, on peut déterminer le coefficient de Soret S_T d'après la relation :

$$\frac{R_\infty - R_0}{B \cdot S_T \cdot \Delta T \cdot R_0} = \left(\frac{x}{a} - \frac{1}{2} \right)$$

où :

$$B = \left(1 + \frac{\partial \log \Lambda}{\partial \log n} \right)_T \quad \text{avec } \Lambda \text{ conductivité équivalente}$$

b) Le second type de montage employé a été décrit initialement par AGAR et TURNER (1960a), puis par SNOWDON et TURNER (1960).

La cellule, schématisée sur la figure 2, est constituée par une cavité cylindrique, percée dans un bloc thermiquement isolant et chimiquement inerte I, fermée de façon étanche par deux plaques métalliques B_1 et B_2 dont la surface au contact de la solution est platinée afin de servir d'électrode de conductance. La cellule est remplie par l'orifice F, et les pièces B_1 et B_2 maintenues aux températures T_1 et T_2 ($T_1 > T_2$).

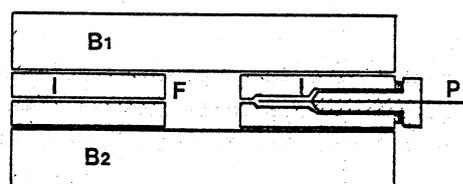


Fig. 2

La cellule est alors incorporée dans un pont de mesure dont les demi-cellules comprises entre l'électrode P et les deux plaques B₁ et B₂ forment les deux branches. On mesure le rapport des résistances R_H et R_B entre les deux demi-cellules. Les auteurs posent la fonction :

$$Y_t = \frac{R_B - R_H}{R_B + R_H}$$

et montrent que :

$$Y_t - Y_0 = \frac{8 \cdot B \cdot S_T \cdot \Delta T}{\pi^3} \cdot F$$

avec : Y₀ : valeur de Y_t au temps t = 0

B : constante mesurable

F : Fonction connue du temps

Ceci permet de déterminer S_T en mesurant la pente de la droite :

$$Y_t - Y_0 = f(F)$$

Les mesures de coefficients de Soret des électrolytes ont été accomplies en suivant cette méthode par SAGERT et BRECK (1961), PAYTON et TURNER (1962), BUTTLER et TURNER (1965) et récemment par SUGISAKI (1975).

c. Méthodes potentiométriques de mesure des concentrations.

Ces méthodes, employées avec des solutions électrolytiques de toute concentration, sont basées sur l'existence du potentiel de diffusion thermique (EASTMAN, 1926 ; DE GROOT, 1945).

Après les travaux de HOLTAN (1953) sur les potentiels électriques dans les thermocellules, CHANU (1957) et AGAR et BRECK (1957) ont utilisé la mesure de la différence de potentiel Soret dψ/dT^(*) apparaissant dans un électrolyte soumis à un gradient thermique, pour déterminer son coefficient de Soret d'après l'équation :

$$\left(\frac{d\psi}{dT}\right)_{\text{Soret}} = \frac{\nu \cdot R \cdot T \cdot t_1}{\mathcal{F} \cdot \nu_1 \cdot \nu_2} \cdot \left(1 + \frac{\nu \cdot \log f^{\pm}}{\nu \cdot \log m}\right) \cdot S_T$$

où :

f [±]	valeur moyenne du coefficient molal d'activité
t ₁	nombre de transport du cation
R	constante des gaz parfaits
ν = ν ₁ + ν ₂	somme des coefficients stoechiométriques
ℱ	constante de Faraday

(*) dψ/dT Soret est égal à la différence entre le pouvoir thermoélectrique (dψ/dT)_o observé à l'état stationnaire et le pouvoir thermoélectrique initial (dψ/dT)_o.

La mesure de la différence de potentiel Soret de plusieurs bromures est obtenue par CHANU à partir de la mesure, entre deux plans de référence, des différences de potentiels existant entre deux électrodes A_g/A_gBr (figure 3).

Une démarche analogue est suivie par TYRRELL et WILSON (1961) pour mesurer les coefficients de quelques iodures, en utilisant des électrodes I/MI.

Cette méthode de détermination du coefficient de Soret a été ensuite améliorée par IKEDA (1965) et son école (IKEDA et al. 1965, 1968, 1975) en utilisant des thermocellules combinées de manière à déterminer la valeur du coefficient d'un électrolyte par rapport à celle d'un autre électrolyte ayant le même anion et de coefficient de Soret bien connu.

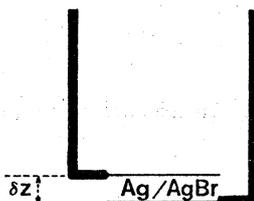


Fig. 3.

ANNEXE I-3

Tableau des coefficients de Soret des principaux électrolytes

sous conditions variables de température et de concentration.

Electrolyte	Température moyenne (°C)	Concentration (mole/l)	Coefficient de Soret (10 ⁻³ °C)	Référence	Electrolyte	Température moyenne (°C)	Concentration (mole/l)	Coefficient de Soret (10 ⁻³ °C)	Référence
▲ HCl	9,35	0,01	7,9	(19)	▲ NaCl	37,0	0,03	-0,50	(01)
-	25,2	-	9,03	(06)	-	-	0,02	-2,4	-
-	25,0	-	8,95	(22)	-	-	0,01	-1,9	-
-	-	-	9,12	(07)	-	-	0,15	1,7	-
-	-	-	9,21	(08)	-	-	0,20	1,8	-
-	-	0,02	8,73	-	-	-	0,30	1,9	-
-	-	0,05	8,23	-	-	-	0,40	1,8	-
-	-	0,10	7,90	-	-	-	0,50	1,9	-
-	-	0,50	6,36	-	-	-	0,60	1,9	-
-	-	1,0	5,58	-	-	-	0,05	2,18	(31)
-	40,0	0,01	11,0	(27)	-	40,0	0,0000	2,50	(21)
-	-	0,025	8,2	-	-	43,1	0,0200	2,22	-
-	-	0,05	6,4	-	-	-	0,0202	2,01	-
-	-	0,10	5,6	-	-	-	0,0508	1,69	-
-	-	0,16	5,3	-	-	-	0,0513	1,78	-
-	-	0,25	5,5	-	-	-	0,1041	1,82	-
-	-	0,355	5,7	-	-	-	0,1064	1,81	(31)
-	-	0,50	6,2	-	-	-	0,05	3,24	-
-	-	0,71	6,3	-	-	50,0	-	3,83	-
-	-	1,0	6,0	-	-	60,0	-	-	-
-	-	2,0	4,6	-	-	-	-	-	-
▲ LiCl	25,0	0,01	-0,01	(03)	▲ RbCl	25,0	0,01	2,37	(06)
-	25,3	-	-0,19	(07)	-	25,4	-	2,23	(07)
-	30,0	-	0,02	(06)	-	-	0,01	-0,65	(19)
-	40,0	0,05	-0,31	(31)	-	9,35	2,0	0,08	(25)
-	50,0	-	0,28	-	-	15,0	3,0	0,45	-
-	60,0	-	0,86	-	-	-	4,0	0,86	-
-	-	-	1,25	-	-	24,8	0,01	1,41	(06)
▲ NaCl	1,76	0,50	-1,08	(20)	-	25,0	1,0	0,35	-
-	2,10	-	-1,02	-	-	-	2,0	0,76	-
-	2,72	-	-0,92	-	-	-	3,0	1,05	-
-	3,33	-	-0,84	-	-	-	4,0	1,33	-
-	3,58	-	-0,89	-	-	-	-	1,309	(10)
-	4,63	-	-0,70	-	-	-	0,01	1,43	(07)
-	8,28	-	-0,37	-	-	25,3	-	1,58	(22)
-	9,25	-	-0,18	-	-	-	0,0006	1,76	(05)
-	9,35	0,010	0,76	-	-	-	0,001	1,77	-
-	25,0	-	2,10	(19)	-	-	0,005	1,53	-
-	25,3	0,001	2,31	(07)	-	-	0,0175	1,26	-
-	-	0,005	2,18	(05)	-	-	0,020	1,22	-
-	-	0,010	2,05	-	-	-	0,035	1,10	-
-	-	0,020	1,90	-	-	30,0	0,050	0,99	-
-	-	0,035	1,75	-	-	35,0	-	1,20	(31)
-	-	0,050	1,59	-	-	-	1,0	1,09	(25)
-	30,0	-	1,91	(31)	-	-	2,0	1,40	-
-	-	-	-	-	-	-	3,0	1,58	-
-	-	-	-	-	-	-	4,0	1,73	-

Tableau annexe I-3

Electrolyte	Température moyenne (°C)	Concentration (mole/l)	Coefficient de Soret ($10^{-3} \cdot ^\circ\text{C}$)	Référence	Electrolyte	Température moyenne (°C)	Concentration (mole/l)	Coefficient de Soret ($10^{-3} \cdot ^\circ\text{C}$)	Référence
▲ KCl	37,0	0,10	1,15	(01)	▲ SrCl ₂	25,0	0,005	3,99	(04)
-	-	0,125	0,60	-	-	-	-	4,09	(14)
-	-	0,15	-0,10	-	▲ CoCl ₂	25,0	0,005	4,60	(03)
-	-	0,175	-0,60	-	▲ NiCl ₂	25,0	0,005	2,67	(03)
-	-	0,20	-1,20	-	▲ CuCl ₂	25,0	0,005	3,43	(03)
-	-	0,25	-1,55	-	▲ MnCl ₂	25,0	0,005	7,00	(03)
-	-	0,28	-0,15	-	▲ CdCl ₂	25,3	0,0005	3,52	(05)
-	-	0,30	0,70	-	-	-	0,002	2,91	-
-	-	0,40	1,10	-	▲ BaCl ₂	25,0	0,0005	4,96	(04)
-	-	0,50	1,25	-	-	-	0,002	4,88	-
-	-	0,60	1,40	-	-	-	0,005	2,15	-
-	-	0,70	1,50	(31)	-	-	0,010	2,38	-
-	40,0	0,05	2,26	(01)	-	-	0,005	2,38	(06)
-	42,0	0,005	1,10	-	-	-	0,01	3,0	(19)
-	-	0,10	-0,55	-	-	-	0,0005	4,96	(04)
-	-	0,125	-1,20	-	-	-	0,002	4,88	(14)
-	-	0,15	-1,50	-	-	-	0,005	4,73	(04)
-	-	0,175	-1,85	-	-	-	0,010	4,65	(04)
-	-	0,225	-1,00	-	-	-	0,010	4,48	(18)
-	-	0,25	-0,20	-	-	-	0,5084	2,18	-
-	-	0,28	0,75	-	-	-	0,7682	2,02	-
-	-	0,30	1,00	-	-	-	1,032	1,90	-
-	-	0,40	1,25	-	-	-	0,5636	1,07	D ₂ O
-	45,0	0,60	1,70	(25)	-	-	0,8459	1,11	-
-	-	0,70	1,80	-	-	-	1,1544	1,35	-
-	-	1,0	1,78	-	-	-	0,00025	6,03	(05)
-	-	2,0	1,92	-	-	-	0,0015	5,78	-
-	-	3,0	2,03	-	▲ LaCl ₃	25,3	0,0033	5,39	-
-	-	4,0	2,10	-	-	-	0,0066	4,94	-
-	50,0	0,05	2,77	(31)	-	-	0,0033	5,39	(06)
-	60,0	0,05	3,18	-	-	-	0,0033	5,39	-
▲ CsCl	9,35	0,01	0,43	(19)	-	-	0,001	1,90	(26)
-	25,0	-	2,64	(07)	-	-	0,002	1,51	-
-	25,2	-	2,46	(06)	▲ NH ₄ Cl	25,0	0,005	1,21	-
▲ MgCl ₂	25,0	0,0005	3,76	(04)	-	-	0,01	1,05	-
-	-	0,002	3,11	-	-	-	-	-0,18	(07)
-	-	0,005	2,79	(14)	-	-	0,05	0,48	(26)
-	-	0,005	2,80	(04)	-	-	0,10	0,39	-
-	-	0,010	2,39	-	-	-	1,0	-0,310	(29)
-	-	0,029	1,75	-	▲ LiI	13,7	-	-0,320	-
▲ CaCl ₂	25,0	0,005	3,17	(04)	-	-	-	-0,306	-
-	-	-	3,43	(14)	-	-	-	-	-

Tableau annexe I-3 (suite)

Electrolyte	Température moyenne (°C)	Concentration (mole/l)	Coefficient de Soret (10 ⁻³ .°C)	Référence	Electrolyte	Température moyenne (°C)	Concentration (mole/l)	Coefficient de Soret (10 ⁻³ .°C)	Référence
▲ LiI	25,0	0,05	-1,88	(12)	▲ CsI	25,3	0,01	0,94	(06)
-	25,3	0,01	-1,44		▲ NH ₄ I	25,0	0,05	-2,50	(12)
-	29,2	1,0	-0,269	(29)	-	30,0	-	-2,35	-
-	30,0	0,05	-1,50	(12)	▲ CdI ₂	25,2	0,005	1,85	(06)
-	-	-	-1,35	(31)	-	25,3	0,0005	1,82	(05)
-	34,0	1,0	-0,218	(29)	-	-	0,002	1,86	-
-	40,0	0,05	-0,71	(31)	-	-	0,005	1,85	-
-	43,6	1,0	-0,222	(29)	-	-	0,01	2,00	-
-	50,0	0,05	-0,14	(31)	▲ HBr	25,0	0,01	8,39	(07)
-	60,0	-	0,42	-	▲ LiBr	25,0	0,01	0,08	(06)
▲ NaI	25,0	0,05	0,24	(12)	-	25,3	0,05	0,05	(07)
-	25,3	0,001	0,91	(05)	-	30,0	-0,24	-	(31)
-	-	0,004	0,76	-	-	40,0	0,40	0,40	-
-	-	0,01	0,57	-	-	50,0	-	0,95	-
-	30,0	0,05	0,22	(12)	-	60,0	-	0,78	-
-	40,0	-	0,56	(31)	▲ NaBr	24,9	0,01	2,11	(06)
-	50,0	-	0,43	-	-	25,0	-	2,22	(07)
-	60,0	-	1,14	-	-	-	0,02	1,94	(15)
▲ KI	25,0	0,05	1,76	-	-	-	0,05	1,63	-
-	-	-	2,46	-	-	-	0,10	1,53	(16)
-	-	-	-0,40	(12)	-	-	0,20	1,48	(15)
-	-	1,897	0	(18)	-	-	0,25	1,44	(16)
-	-	2,413	0,71	-	-	-	0,30	1,27	(15)
-	-	3,000	1,04	-	-	-	0,50	1,19	(16)
-	-	3,444	1,37	-	-	-	1,0	1,22	(15)
-	-	4,000	1,63	-	-	-	2,0	1,31	(16)
-	-	4,000	1,63	-	-	-	3,0	1,23	(16)
-	-	3,000	0,20	D ₂ O	-	-	0,05	1,69	-
-	25,3	4,000	0,95	--	-	-	0,05	1,91	(31)
-	-	0,001	0,38	(05)	-	-	-	2,09	-
-	-	0,0025	0,25	-	-	-	-	2,26	-
-	-	0,005	0,12	-	-	-	-	2,99	-
-	-	0,01	0,08	-	-	-	-	3,42	-
-	-	0,02	-0,08	-	-	-	-	-	-
-	-	0,03	-0,24	-	-	-	-	-	-
-	30,0	0,05	-0,31	(12)	-	-	-	-	-
-	-	-	-0,38	(31)	-	-	-	-	-
-	-	-	-0,15	-	-	-	-	-	-
-	40,0	-	-0,14	-	-	-	-	-	-
-	50,0	-	0,93	-	-	-	-	-	-
-	60,0	-	1,75	-	-	-	-	-	-
▲ RbI	25,3	0,01	2,40	(06)	-	-	-	-	-
-	-	-	0,83	-	-	-	-	-	-

Tableau annexe I-3 (suite)

Electrolyte	Température moyenne (°C)	Concentration (mole/l)	Coefficient de Soret ($10^{-3} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$)	Référence	Electrolyte	Température moyenne (°C)	Concentration (mole/l)	Coefficient de Soret ($10^{-3} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$)	Référence
▲ KBr	24,8	0,01	1,44	(06)	▲ BaBr ₂	25,0	0,025	3,22	(15)
-	25,0	-	1,64	(07)	-	-	-	3,33	(16)
-	-	-	1,10	(15)	-	-	0,050	2,85	-
-	-	0,02	1,83	(24)	-	-	-	2,85	(15)
-	-	0,05	0,95	(15)	-	-	0,100	2,53	-
-	-	-	0,88	(16)	-	-	0,126	2,68	(16)
-	-	0,10	0,73	-	-	-	-	2,45	-
-	-	-	0,80	(15)	-	-	0,151	2,45	(15)
-	-	0,25	0,40	-	-	-	2,34	2,34	-
-	-	-	0,35	(16)	-	-	-	2,43	(16)
-	-	0,50	0,44	-	-	-	0,202	2,29	-
-	-	-	0,30	(15)	-	-	-	2,22	(15)
-	-	1,0	0,63	(16)	-	-	0,253	2,15	-
-	-	1,5	0,91	-	-	-	-	2,15	(16)
-	-	2,0	1,16	-	-	-	0,382	1,97	-
-	-	2,5	1,37	-	-	-	-	1,99	(15)
-	-	3,0	1,55	-	-	-	0,513	1,73	-
-	30,0	0,05	1,12	(31)	-	-	-	1,90	(16)
-	40,0	-	2,25	-	-	-	1,055	1,73	(15)
-	50,0	-	2,76	-	-	-	-	1,69	(16)
-	60,0	-	3,48	-	-	-	1,623	1,62	(16)
▲ RbBr	25,3	0,01	2,41	(06)	▲ H ₂ SO ₄	25,0	0,05	3,6	(23)
▲ CsBr	25,2	0,01	2,52	(06)	-	35,0	-	4,3	-
▲ NH ₄ Br	25,0	0,01	0,003	(07)	▲ COSO ₄	32,2	0,476	5,95	(30)
▲ SrBr ₂	25,0	0,005	4,13	(15)	-	36,1	0,502	8,56	(09)
-	-	-	4,38	(16)	-	62,9	0,10	7,2	(11)
-	-	0,025	3,52	-	-	-	0,25	7,0	-
-	-	-	3,90	(15)	-	-	0,47	7,1	-
-	-	0,060	3,33	-	-	-	0,73	7,8	-
-	-	-	2,95	(16)	▲ CuSO ₄	32,8	0,480	8,35	(30)
-	-	0,126	2,41	-	-	35,6	0,07	7,00	(11)
-	-	0,253	2,52	(15)	-	-	0,20	7,05	-
-	-	-	2,14	(16)	-	-	0,37	7,9	-
-	-	0,51	2,02	-	-	-	0,60	8,8	-
-	-	-	1,56	(16)	-	-	0,495	7,59	(09)
-	-	1,04	1,50	(15)	-	-	-	-	(33)
-	-	1,59	1,41	(16)	-	-	-	-	-
-	-	-	1,29	-	-	-	-	-	-
▲ BaBr ₂	25,0	0,0025	4,10	(15)	-	57,8	0,07	9,2	(11)
-	-	0,005	3,82	-	-	-	0,20	9,0	-
-	-	-	-	-	-	-	0,37	9,3	-
-	-	-	-	-	-	-	0,60	10,3	-

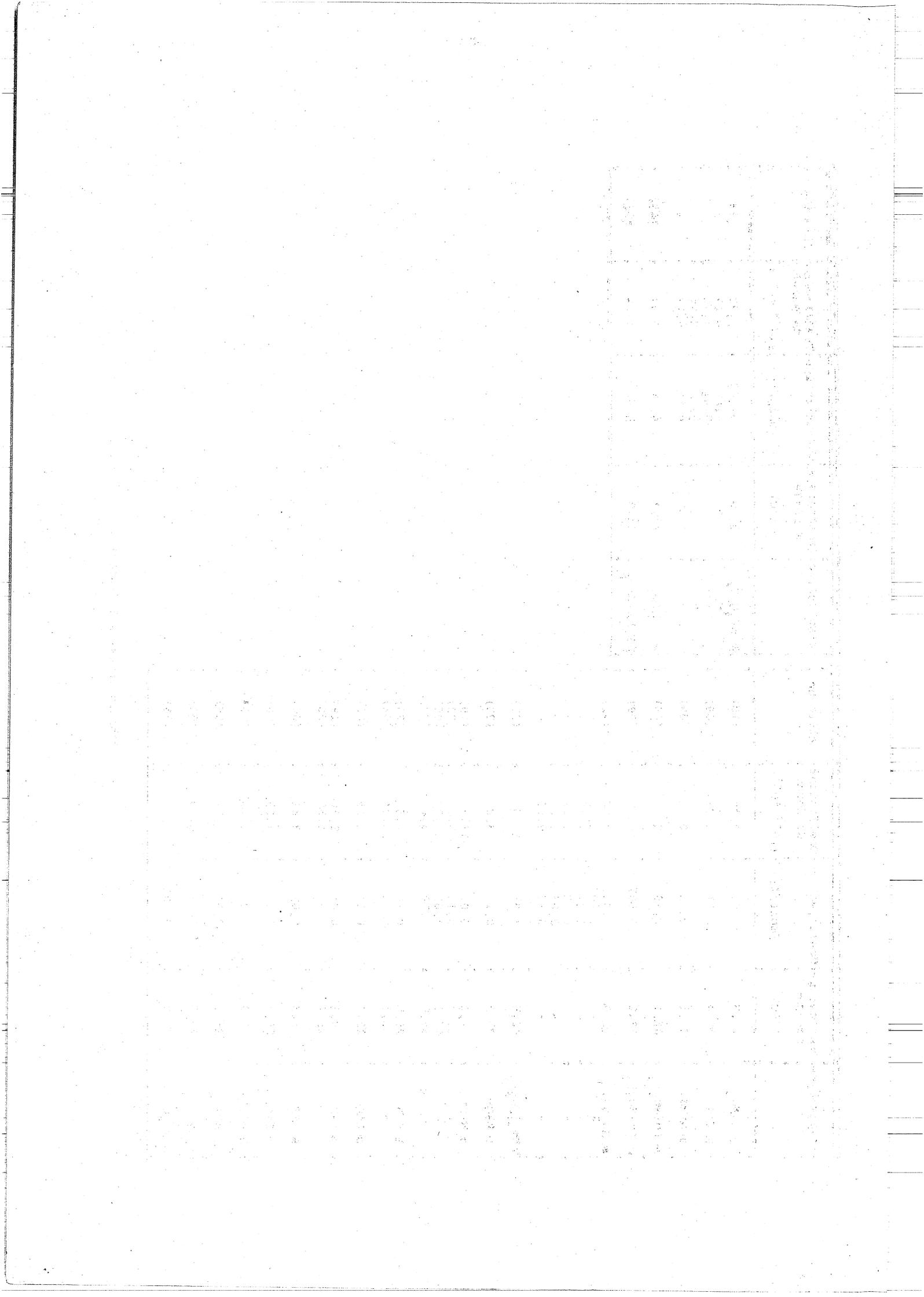
Tableau annexe I-3 (suite)

Electrolyte	Température moyenne (°C)	Concentration (mole/l)	Coefficient de Soret ($10^{-3} \cdot ^\circ\text{C}^{-1}$)	Référence	Electrolyte	Température moyenne (°C)	Concentration (mole/l)	Coefficient de Soret ($10^{-3} \cdot ^\circ\text{C}^{-1}$)	Référence
▶ NiSO ₄	35,8	0,506	9,49	(09)	▶ ZnSO ₄	25,0	0,001	8,54	(02)
▶ La ₂ SO ₄	25,3	0,000185	12,3	(05)			0,010	8,30	
		0,000556	12,9				0,001	10,4	
		0,00167	12,3				0,010	9,39	
	25,4	0,00033	12,28	(06)	▶ CdSO ₄	25,0	0,001	10,22	(02)
▶ Tl ₂ SO ₄	25,0	0,020	7,15	(24)			0,010	8,22	
▶ (NH ₄) ₂ SO ₄	25,0	0,0005	3,58	(26)			0,018	8,10	(28)
		0,001	3,27				0,045	7,30	(24)
		0,0025	3,19				0,092	6,50	(28)
		0,005	3,16				0,125	4,86	(18)
		0,025	2,31				0,20	5,71	(28)
		0,050	1,59				0,25	3,98	(18)
							0,35	5,44	(28)
▶ Na ₂ SO ₄	25,0	0,002	6,80	(02)		25,3	0,547	3,28	(18)
		0,005	6,07				0,0005	10,8	(05)
		0,010	5,40				0,002	10,4	
	25,3	0,0005	6,70	(05)			0,0033	9,65	(06)
		0,002	6,66				0,005	9,65	(05)
		0,005	6,50				0,5	4,92	(10)
		0,010	6,39					5,50	(13)
	25,4	0,0033	7,50	(06)			0,001	11,4	(02)
	35,0	0,002	7,92	(02)			0,010	8,9	
		0,005	6,83				0,025	9,42	(17)
		0,010	5,93				0,125	8,08	
							0,251	7,44	
▶ K ₂ SO ₄	25,0	0,002	6,29	(02)			0,379	6,36	
		0,005	5,33				0,502	6,04	
		0,010	5,04				0,756	5,00	
	25,3	0,0005	6,25	(05)			1,013	4,32	
		0,002	5,95				1,272	3,61	
		0,005	5,86				1,533	3,03	
		0,010	5,63				1,800	2,19	
	25,4	0,005	5,86	(06)			2,086	1,74	
	35,0	0,002	6,98	(02)			2,343	1,40	
		0,005	6,50				2,621	0,844	
		0,100	5,65				0,01	1,27	(06)
							0,01	0,64	(06)
▶ MgSO ₄	25,0	0,00054	11,43	(04)			0,014	3,4	(24)
		0,0021	10,36				0,328	1,75	(18)
		0,0055	9,31				0,632	2,31	
		0,0108	8,66				1,126	2,95	
		0,054	7,21				0,01	3,40	(06)

Tableau annexe I-3 (suite)

Electrolyte	Température moyenne (°C)	Concentration (mole/l)	Coefficient de Soret ($10^{-3} \cdot ^\circ\text{C}^{-1}$)	Référence	Electrolyte	Température moyenne (°C)	Concentration (mole/l)	Coefficient de Soret ($10^{-3} \cdot ^\circ\text{C}^{-1}$)	Référence
▶ AgNO ₃	26,2	1,0	4,46	(10)	▶ NH ₄ ClO ₄	25,0	0,002	1,29	(26)
▶ TLNO ₃	25,4	0,01	1,87	(06)	-	-	0,005	0,94	-
▶ NiNO ₃	36,3	0,51	0	(09)	-	-	0,01	0,75	-
▶ Co(NO ₃) ₂	36,1	0,49	0	(09)	-	-	0,05	0,53	-
▶ Cu(NO ₃) ₂	35,7	0,507	0	(09)	▶ KIO ₄	25,4	0,01	0,17	(06)
▶ NH ₄ NO ₃	25,0	0,001	2,86	(26)	▶ K ₄ Fe(CN) ₆	25,3	0,01	5,15	(06)
-	-	0,002	2,61	-					
-	-	0,01	2,13	-					
-	-	0,02	1,31	-					
-	-	0,05	0,87	-					
-	-	0,10	0,65	-					
▶ UO ₂ (NO ₃) ₂	42,5	1,0	17,5	(33)					
▶ LiOH	25,0	0,1	3,8	(23)					
▶ NaOH	9,35	0,01	13,6	(19)					
-	25,0	0,10	5,2	(23)					
-	25,3	0,01	13,79	(06)					
-	35,0	0,10	5,6	(23)					
▶ KOH	25,0	0,10	4,8	(23)					
-	25,3	0,01	13,34	(06)					
▶ LiF	25,3	0,01	2,35	(06)					
▶ NaF	9,35	0,01	3,50	(19)					
-	25,2	-	4,50	(06)					
▶ KF	25,3	0,01	3,81	(06)					
▶ CsF	25,3	0,01	4,88	(06)					
▶ HClO ₄	25,3	0,01	8,29	(06)					
▶ KClO ₄	25,4	0,01	0,79	(06)					
▶ AgClO ₄	25,5	0,01	3,50	(06)					
▶ NH ₄ ClO ₄	25,0	0,001	1,65	(26)					

Tableau annexe I-3 (suite)



Références du Tableau-Annexe I-3

- (1) GAETA F.S., MITA D.G., PERNA G. et SCALA G. - Il Nuovo Cimento, 30, (1), p. 153-62. (1975).
- (2) SUGISAKI M. - Bull. of Chem. Soc. of Jap., 48, (10), P. 2751-54. (1975).
- (3) IKEDA T., TAKATSUKA Y. et WATANABE T. - Bull. of Chem. Soc. of Jap., 48, (9), p. 2531-2. (1975).
- (4) PAYTON A.D. et TURNER J.C.R. - Trans. Far. Soc., 58, p. 55-9. (1962).
- (5) SNOWDON P.N. et TURNER J.C.R. - Trans. Far. Soc., 56, p. 1812-9. (1960).
- (6) SNOWDON P.N. et TURNER J.C.R. - Trans. Far. Soc., 56, p. 1409-18. (1960).
- (7) IKEDA T. et MATSUMOTO M. - J. of Phys. Chem., 69, (11), p. 3755-8. (1965).
- (8) IKEDA T. - Bull. of Chem. Soc. of Jap., 38, (3), p. 407-10. (1965).
- (9) BERKAU E.E. et FISHER G.T. - Int. J. Heat Mass Transfer, 7, p. 253-5. (1964).
- (10) BECSEY J.G. et BIERLEIN J.A. - J. of Chem. Phys., 41, (6), p. 1853-5. (1964).
- (11) HERSHEY D. et PRADOS J.W. - J. of Phys. Chem., 67, p. 1253-55. (1963).
- (12) TYRRELL H.J.V. et WILSON P.J. - J. Chem. Soc., p. 5390-6. (1961).
- (13) BECSEY J.G., MADDUX G.E., JACKSON N.R. et BIERLEIN J.A. - J. of Phys. Chem., 74, (6), p. 1401-3. (1970).
- (14) IKEDA T., OHE H. et KAWAMURA S. - Bull. of Chem. Soc. of Jap., 41, (12), p. 2858-60. (1968).
- (15) MOUSSELIN L. - J. Chem. Phys., 64, (6), p. 997-1003. (1967).
- (16) MOUSSELIN L. - J. Chem. Phys., 64, (6), p. 1004-11. (1967).
- (17) DEMICHOWICZ-PIGONIOWA J. - Trans. Far. Soc., 59, (490), p. 2268-74. (1963).
- (18) BECSEY J.G. et BIERLEIN J.A. - J. Chem. Phys., 46, p. 391-2. (1967).
- (19) BUTLER B.D. et TURNER J.C.R. - J. of Phys. Chem., 69, (10), p. 3598-9. (1965).
- (20) CALDWELL D.R. - J. of Phys. Chem., 77, (16), p. 2004-8. (1973).
- (21) CUKROWSKI A.S. - J. of Phys. Chem., 73, (1), p. 6-14. (1969).
- (22) IKEDA T. et MIYOSHI H. - J. of Phys. Chem., 70, (10), p. 3361-3. (1966).
- (23) GARCIA-MORIN M., SAYLOR J.H. et GROSS P.M. - J. Am. Chem. Soc., 73, p. 3977-81. (1951).

- (24) AGAR J.N. et TURNER J.C.R. - J. of Phys. Chem., 64, p. 1000-3. (1960).
- (25) LONGSWORTH L.G. - J. of Phys. Chem., 61, p. 1557-62. (1957).
- (26) SAGERT N.H. et BRECK W.G. - Trans. Far. Soc., 57, p. 436-46. (1961).
- (27) SAZAKI K. - Nippon Kagaku Zasshi, 83, p. 236-9. (1962).
- (28) WALLIN L. E. - J. of Chem. Phys., 52, (2), p. 552-6. (1970).
- (29) CALDWELL D.R. - J. of Phys. Chem., 79, (17), p. 1882-4. (1975).
- (30) FISHER G.T., PRADOS J.W. et BOSANQUET L.P. - Am. Instr. Chem. Eng. J., 9, (6), p. 786-93. (1963).
- (31) ALEXANDER K.F. - Z. Physik Chem., A, 203, p. 181-246. (1954).
- (32) KLAPISZ C. et WEILL M.E. - C.R. Acad. Sci., Paris, B, 278, (4), p. 101-3. (1974).
- (33) ESTEBE J. et SCHOTT J. - C.R. Acad. Sci., Paris, D, 272, p. 905-8 (1971).

ANNEXE I - 4

Phénoménologie des colonnes de thermodiffusion

Le flux moléculaire J_x suivant l'axe Ox est du à la thermodiffusion seule et peut s'écrire, pour le composé de titre n, dans le cas d'un mélange binaire :

$$J_x = -D \cdot \rho \cdot \frac{dn}{dx} - D' \cdot \rho \cdot n(1-n) \cdot \frac{dT}{dx} \quad (1)$$

Le flux moléculaire J_y suivant l'axe vertical Oy s'obtient en additionnant l'effet du transport par écoulement laminaire de convection (de vitesse $v(x)$ fonction continue de l'abscisse de la couche considérée, comptée positivement suivant Oy) et l'effet de la diffusion ordinaire qui se produit suivant Oy quand une différence de concentration apparaît entre le haut et le bas de la colonne :

$$J_y = -D \cdot \rho \cdot \frac{\partial n}{\partial y} + \rho \cdot v(x) \cdot n \quad (2)$$

Enfin, si la cellule est parfaitement verticale au plan xOz, la composante de la vitesse de convection suivant Oz est nulle, et :

$$J_z = 0 \quad (3)$$

Remarque. - Dans le cas d'une solution électrolytique peu concentrée ($n \ll 1$), on peut négliger $(1-n)$ devant n, et donc :

$$J_x = -D \cdot \rho \cdot \frac{\partial n}{\partial x} - D' \cdot \rho \cdot n \cdot \frac{dT}{dx} \quad (1 \text{ bis})$$

a. Equation de continuité de la matière.

On sait que la loi de conservation de la matière s'écrit :

$$\frac{\partial (\rho \cdot n)}{\partial t} = - \operatorname{div} \vec{J}$$

soit :

$$\frac{\partial n}{\partial t} = - \frac{1}{\rho} \operatorname{div} \vec{J} \quad (4)$$

ou encore, d'après (1, 2 et 3) :

$$\frac{\partial n}{\partial t} = -\frac{1}{\rho} \left[(D \cdot \rho \cdot \frac{\partial^2 n}{\partial x^2} + D \cdot \frac{\partial n}{\partial x} \frac{\partial \rho}{\partial x} + \rho \cdot \frac{\partial n}{\partial x} \frac{\partial D}{\partial x}) - (D' \cdot \rho \cdot n \cdot (1-n) \cdot \frac{d^2 T}{dx^2} + \rho \cdot n \cdot (1-n) \cdot \frac{dT}{dx} \cdot \frac{\partial D'}{\partial x} + D' \cdot \rho \cdot \frac{dT}{dx} (1-n) \cdot \frac{\partial n}{\partial x} + D' \cdot n \cdot (1-n) \cdot \frac{dT}{dx} \cdot \frac{\partial \rho}{\partial x}) \right] + \left[(D \cdot \rho \cdot \frac{\partial^2 n}{\partial y^2} + D \cdot \frac{\partial n}{\partial y} \cdot \frac{\partial \rho}{\partial y} + \rho \cdot \frac{\partial n}{\partial y} \cdot \frac{\partial D}{\partial y}) + (\rho \cdot v(x) \cdot \frac{\partial n}{\partial y} + v(x) \cdot n \cdot \frac{\partial \rho}{\partial y}) \right] \quad (5)$$

Mais la séparation due à l'effet Soret entre paroi chaude et paroi froide pour un même niveau, y , est faible et la concentration varie peu en fonction de x .

D'autre part, en première approximation on pourra considérer que la masse volumique ρ varie peu avec la concentration ($\frac{\partial \rho}{\partial x} = \frac{\partial \rho}{\partial y} = 0$), et que les produits $\frac{\partial n}{\partial y} \cdot \frac{\partial D}{\partial y}$ et $\frac{\partial n}{\partial x} \cdot \frac{\partial D}{\partial x}$ sont des infiniments petits du 2ème ordre.

Ainsi, l'expression (5) se réduit à :

$$\frac{\partial n}{\partial t} = D \cdot \left(\frac{\partial^2 n}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 n}{\partial y^2} \right) + n \cdot (1-n) \cdot \frac{dT}{dx} \cdot \frac{\partial D'}{\partial x} + D' \cdot \frac{dT}{dx} \cdot (1-n) \cdot \frac{\partial n}{\partial x} - v(x) \cdot \frac{\partial n}{\partial y} \quad (6)$$

ou, si l'on considère D' comme constante :

$$\frac{\partial n}{\partial t} = D \left(\frac{\partial^2 n}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 n}{\partial y^2} \right) + (1-n) \cdot D' \cdot \frac{dT}{dx} \cdot \frac{\partial n}{\partial x} - v(x) \cdot \frac{\partial n}{\partial y} \quad (6\text{-bis})$$

b. Equation du mouvement du fluide.

En principe les conditions sont telles, dans les colonnes de thermodiffusion, que les mouvements de convection du mélange fluide sont laminaires et parallèles aux plaques (ONSAGER; WATSON, 1939); ainsi la vitesse de convection $v(x)$ n'a qu'une composante, suivant l'axe Oy , et elle peut être calculée d'après les équations du mouvement des fluides visqueux donnée par NAVIER et STOKES, soit :

$$\frac{\partial p}{\partial x} = 0 \quad (7\text{-a})$$

$$\frac{\partial p}{\partial y} = \eta \cdot \frac{d^2 v}{dx^2} - g \cdot \rho \quad (7\text{-b})$$

$$\frac{\partial p}{\partial z} = 0 \quad (7\text{-c})$$

où : p est la pression hydrodynamique au point (x, y, z)

g est l'accélération de la pesanteur

η est le coefficient de viscosité dynamique

c. Equation différentielle globale du transport.

La masse m_t transportée par unité de temps dans la direction verticale Oy du composé de concentration relative $n(x, y)$, s'obtient à partir de la relation (2) donnant le flux de matière dans cette direction, ainsi :

$$m_t = b \cdot \int_0^a J_y \cdot dx = b \cdot \int_0^a \left(-D \cdot \rho \cdot \frac{\partial n}{\partial y} + \rho \cdot v(x) \cdot n \right) \cdot dx \quad (8)$$

avec les conditions aux limites indiquant que le flux de matière est nul aux parois :

$$\lim_{x \rightarrow 0} J_x = 0 \quad (8 \text{ bis})$$

$$\lim_{x \rightarrow a} J_x = 0$$

et la condition initiale :

$$\lim_{t \rightarrow 0} n(x, y, t) = \text{constante} = n_0 \quad (8 \text{ ter})$$

Sachant, par l'expérience, que le processus de variation de concentration dans la cellule d'effet thermogravitationnel est très lent, on peut le considérer comme un processus quasi-stationnaire et écrire que :

$$\frac{\partial n}{\partial t} = 0$$

Ainsi, d'après (6 bis) :

$$0 = D \cdot \left(\frac{\partial^2 n}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 n}{\partial y^2} \right) + (1-n) \cdot D' \cdot \frac{dT}{dx} \cdot \frac{\partial n}{\partial x} - v(x) \cdot \frac{\partial n}{\partial y} \quad (9)$$

Pour simplifier cette expression (9) on peut provisoirement négliger la contribution du flux de diffusion vertical :

$$D \cdot \frac{\partial^2 n}{\partial y^2} = 0$$

Ainsi (9) devient :

$$D \cdot \frac{\partial^2 n}{\partial x^2} + (1-n) \cdot D' \cdot \frac{dT}{dx} \cdot \frac{\partial n}{\partial x} - v(x) \cdot \frac{\partial n}{\partial y} = 0 \quad (10)$$

et, si on introduit la fonction $G(x, y)$ définie par la relation :

$$\rho \cdot \frac{\partial n}{\partial y} \cdot G(x, y) = J_x = -\rho \cdot D \cdot \frac{\partial n}{\partial x} - D' \cdot \rho \cdot n(1-n) \cdot \frac{dT}{dx} \quad (11)$$

on obtient d'après (10), et en négligeant n^2 devant n , si n est petit :

$$\frac{\partial}{\partial x} \left[\frac{\partial n}{\partial y} \cdot G(x, y) \right] + v(x) \cdot \frac{\partial n}{\partial y} = 0 \quad (12)$$

Mais, toujours sous l'hypothèse d'un régime quasi-statique, on peut admettre que $\frac{\partial n}{\partial y}$ est indépendant de x , et que $\frac{\partial n}{\partial x}$ est indépendant de y .

Ainsi, (12) peut s'écrire sous la forme simplifiée :

$$\frac{\partial G}{\partial x}(x, y) = -v(x) \quad (13)$$

qui exprime une nature additive en x et en y pour la fonction G.

Les conditions aux limites indiquant que le flux moléculaire J_x s'annule aux parois permettent d'écrire :

$$\text{et } \left. \begin{array}{l} G(0,y) = 0 \\ G(a,y) = 0 \end{array} \right\} \quad (14)$$

Les conditions (14) jointes à (13) montrent que G n'est, en fait, fonction que de x ($G(x,y) = G(x)$) et, puisque la vitesse est nulle pour $x = 0$ et $x = a$:

$$\frac{dG(0)}{dx} = \frac{dG(a)}{dx} = 0 \quad (15)$$

et enfin :

$$G(x) = - \int_0^x v(x) \cdot dx \quad (16)$$

a) Cas où l'on néglige la diffusion verticale.

Si on considère que la contribution au transport moléculaire de la diffusion verticale est négligeable, $D \cdot \frac{\partial n}{\partial y} = 0$; l'expression (8) de m_t devient :

$$m_t = b \int_0^a \rho \cdot n \cdot v(x) \cdot dx \quad (17)$$

et, en accord avec (13) :

$$m_t = -b \int_0^a \rho \cdot n \cdot \frac{dG(x)}{dx} \cdot dx \quad (18)$$

En intégrant cette expression par parties, on obtient :

$$m_t = -b \left[n \cdot G(x) \right]_0^a + b \int_0^a G(x) \cdot \frac{\partial n}{\partial x} \cdot dx \quad (19)$$

Ce qui donne, en tenant compte des conditions (14) :

$$m_t = - \frac{D'}{D} \cdot b \int_0^a G(x) \cdot \frac{dT}{dx} \cdot n \cdot (1-n) \cdot dx - \frac{1}{D} \cdot b \cdot \frac{\partial n}{\partial y} \int_0^a G^2(x) \cdot dx \quad (20)$$

On doit encore supposer, ce qui est sensiblement réalisé dans les colonnes de thermodiffusion, que le gradient de température, horizontal, est constant, en accord avec l'hypothèse H_0 :

$$\frac{dT}{dx} = \frac{\Delta T}{a} \quad (H_0)$$

Ainsi (20) s'écrit :

$$m_t = - \frac{D' \cdot b}{D \cdot a} \cdot \Delta T \int_0^a G(x) \cdot n \cdot (1-n) \cdot dx - \frac{1}{D} \cdot b \cdot \frac{\partial n}{\partial y} \int_0^a G^2(x) \cdot dx \quad (21)$$

ou encore :

$$m_t = -H \cdot n \cdot (1-n) - K \cdot \frac{\partial n}{\partial y} \quad (22)$$

avec :

$$H = \frac{D \cdot b}{D} \cdot \Delta T \int_0^a G(x) \cdot dx$$

$$K = \frac{1}{D} \cdot b \cdot \int_0^a G^2(x) \cdot dx$$

b) Effet de la diffusion verticale.

D'après la loi de Fick, le transport vertical dû au gradient de concentration existant dans la colonne est égal à :

$$m_d = -b \cdot \int_0^a D \cdot \frac{\partial n}{\partial y} \cdot dx \quad (23)$$

et, puisqu' on a supposé D indépendant de x :

$$m_d = -D \cdot b \cdot a \cdot \frac{\partial n}{\partial y}$$

ou encore,

$$m_d = -K_d \cdot \frac{\partial n}{\partial y} \quad (24)$$

avec :

$$K_d = D \cdot b \cdot a$$

L'expression du transport global dans la direction verticale, défini par la relation (8), s'écrit finalement d'après (22) et (24) :

$$m_t = -H \cdot n \cdot (1-n) - K_t \cdot \frac{\partial n}{\partial y} \quad (25)$$

avec :

$$K_t = K + K_d$$

c. Expression de la vitesse de convection en milieu libre.

La vitesse de convection, en milieu libre, peut être calculée à partir du système d'équations (7).

Si on dérive (7-b) par rapport à x :

$$\frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\partial p}{\partial y} \right) = \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{n \cdot d^2 v}{dx^2} \right) - g \cdot \frac{\partial \rho}{\partial x} \quad (26)$$

Or, d'après (7-a), p est indépendant de x, donc :

$$\frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{n \cdot d^2 v}{dx^2} \right) = g \cdot \frac{\partial \rho}{\partial x} \quad (27)$$

En exprimant les conditions aux limites (vitesse nulle aux parois, et flux total nul) :

$$v(0) = v(a) = 0$$

$$\int_0^a v(x) \cdot dx = 0 \quad (28)$$

On peut intégrer l'équation (27) en supposant, de plus, η indépendant de x . On obtient :

$$v(x) = \frac{1}{6} \cdot \frac{g}{\eta} \cdot \frac{\partial \rho}{\partial x} \cdot x \cdot \left(x - \frac{a}{2}\right) \cdot (x-a) \quad (29)$$

Pour préciser encore cette expression de la vitesse de convection, on admet que la masse volumique du mélange binaire (ou de la solution) varie essentiellement en fonction de la température et non de la concentration.

Ainsi, et sous l'hypothèse $\left(\frac{d\rho}{dx} = \frac{\Delta\rho}{a}\right)$:

$$\frac{d\rho}{dx} = \frac{d\rho}{dT} \cdot \frac{dT}{dx} = \frac{d\rho}{dT} \cdot \frac{\Delta T}{a} = -\beta \cdot \frac{\rho}{a} \cdot \Delta T \quad (30)$$

avec $\beta = -\frac{1}{\rho} \cdot \frac{d\rho}{dT}$, coefficient de dilatation.

En introduisant l'expression (30) dans (29), on obtient :

$$v(x) = -\frac{1}{6} \cdot \frac{\beta \cdot g \cdot \rho}{\eta} \cdot \frac{\Delta T}{a} \cdot x \cdot \left(x - \frac{a}{2}\right) \cdot (x-a) \quad (31)$$

Cette expression de la vitesse de convection en milieu libre, introduite dans l'équation (16), permet de calculer $G(x)$. L'intégration de l'expression des paramètres de transport H et K aboutit alors, d'après FURRY, JONES et ONSAGER (1939) aux valeurs suivantes :

$$H = \frac{1}{6!} \cdot \frac{\beta \cdot g \cdot \rho^2}{\eta} \cdot \frac{D'}{D} \cdot \Delta T^2 \cdot b \cdot a^3$$

$$K = \frac{1}{9!} \cdot \frac{\beta^2 \cdot g^2 \cdot \rho^3 \cdot \Delta T^2 \cdot b \cdot a^7}{\eta^2 \cdot D}$$

avec :

$$\beta = -\frac{1}{\rho} \cdot \frac{\partial \rho}{\partial T}$$

ρ : masse volumique

g : accélération de la pesanteur

η : coefficient de viscosité dynamique

D' : " de diffusion thermique

D : " " " ordinaire

ΔT : écart de température entre les parois

b : longueur (ou circonférence moyenne) de la colonne

a : distance entre les parois

$K_t = K + K_d$ et $K_d = D \cdot b \cdot a$.

ANNEXE I - 5

Régime transitoire dans les colonnes à réservoirs.

La solution proposée ci-dessous a été établie par DE GROOT (1945). C'est une solution qui n'est valable qu'en première approximation, quand le volume de chaque réservoir est très grand par rapport au volume "de travail" situé entre les parois isothermes. La configuration schématique de la cellule est celle de la fig. 8, première partie.

Si n_i et n_s sont respectivement les concentrations relatives dans les réservoirs inférieur et supérieur, on peut écrire que la variation de concentration par unité de temps dans chaque réservoir est égale à la masse transportée par unité de temps, c'est-à-dire m_t (relation 49), comptée positivement dans le sens $Y > 0$, divisée par le volume du réservoir. Ainsi :

$$\frac{dn_i}{dt} = - \frac{m_t}{V} \quad (1-a)$$

$$\frac{dn_s}{dt} = + \frac{m_t}{V} \quad (1-b)$$

avec les conditions initiales :

$$\lim_{t \rightarrow 0} n_i = n_0$$

$$\lim_{t \rightarrow 0} n_s = n_0$$

DE GROOT obtient :

$$m_t = -n_0 \cdot H \cdot \exp\left\{-\frac{H \cdot t}{V} \cdot \coth\left(\frac{H \cdot L}{2 \cdot K}\right)\right\} \quad (2)$$

puis, par intégration de la relation (49) :

$$n(y, t) = -\frac{m_t}{H} \cdot \left\{1 - \exp\left(-\frac{H \cdot y}{K}\right)\right\} + n_i \cdot \exp\left(-\frac{H \cdot y}{K}\right) \quad (3)$$

D'après cette relation, et tenant compte de (2) il obtient, respectivement pour $y = 0$ (bas de la colonne) et $y = L$ (haut de la colonne), les concentrations n_i et n_s :

$$n_i = n_0 \cdot \left\{1 + \left(1 - \exp\left(-\frac{H \cdot t}{V} \cdot \coth\left(\frac{H \cdot L}{2 \cdot K}\right)\right)\right) \cdot \tanh\left(\frac{H \cdot L}{2 \cdot K}\right)\right\} \quad (4-a)$$

et

$$n_s = n_0 \cdot \left\{1 - \left(1 - \exp\left(-\frac{H \cdot t}{V} \cdot \coth\left(\frac{H \cdot L}{2 \cdot K}\right)\right)\right) \cdot \tanh\left(\frac{H \cdot L}{2 \cdot K}\right)\right\} \quad (4-b)$$

Le temps caractéristique θ d'établissement de l'équilibre est donné par l'expression :

$$\theta = \frac{V}{H \cdot \coth(H \cdot L / 2 \cdot K)} \quad (5)$$

Remarques

R1 - Dans le cas où $t \ll \theta$, les relations 4-a et 4-b deviennent :

$$n_i = n_o \left(1 + \frac{H \cdot L}{2 \cdot K} \right) \quad (6-a)$$

$$n_s = n_o \left(1 - \frac{H \cdot L}{2 \cdot K} \right) \quad (6-b)$$

Ces expressions sont analogues à celles qui avaient été indiquées par HIBY et WIRTZ (1940).

R2 - Quand $t \gg \theta$, les relations 4-a et 4-b deviennent :

$$n_i = \frac{2 \cdot n_o \cdot \exp(H \cdot L / K)}{\exp(H \cdot L / K) + 1} \quad (7-a)$$

$$n_s = \frac{2 \cdot n_o}{\exp(H \cdot L / K) + 1} \quad (7-b)$$

et ainsi, le rapport de ces deux concentrations s'écrit :

$$\frac{n_i}{n_s} = \exp\left(\frac{H \cdot L}{K}\right) \quad (8)$$

Cette relation est identique à (59-b) établie sous l'hypothèse de l'état stationnaire pour les colonnes sans réservoir.

R3 - Formules approchées de la variation de concentration dans le haut et le bas des colonnes.

- si a est petit :

$$n_i = n_o \cdot \left\{ 2 - \exp\left(-\frac{H \cdot t}{V}\right) \right\} \quad (9-a)$$

$$n_s = n_o \cdot \exp\left(-\frac{H \cdot t}{V}\right) \quad (9-b)$$

d'où :

$$q = \frac{n_i}{n_s} = 2 \cdot \exp\left(\frac{H \cdot t}{V}\right) - 1 \quad (10)$$

- si a est grand :

$$n_i = n_o \cdot \left\{ 1 + \frac{H \cdot L}{2 \cdot K} \cdot \left(1 - \exp\left(-\frac{2 \cdot K}{L \cdot V} \cdot t\right) \right) \right\} \quad (11-a)$$

$$n_s = n_o \cdot \left\{ 1 - \frac{H \cdot L}{2 \cdot K} \cdot \left(1 - \exp\left(-\frac{2 \cdot K}{L \cdot V} \cdot t\right) \right) \right\} \quad (11-b)$$

et la différence de concentration devient :

$$\Delta = n_i - n_s = n_o \cdot \frac{H \cdot L}{2 \cdot K} \cdot \left\{ 1 - \exp\left(-\frac{2 \cdot K}{L \cdot V} \cdot t\right) \right\} \quad (12)$$

ANNEXE I-6

PERMEABILITE DES MILIEUX POREUX

La perméabilité est la propriété d'un matériau poreux à transmettre un fluide sous pression ; elle caractérise notamment la conductivité des roches à l'eau.

Débit d'un écoulement.

DARCY (1856) a démontré que le volume d'eau qui traverse une colonne de sable est proportionnel à la charge hydraulique et inversement proportionnel à la longueur de cette colonne. L'écoulement des eaux souterraines obéit ainsi à la loi de Darcy :

$$Q = k.S \frac{H}{e}$$

avec :

- Q débit écoulé
- H hauteur de la charge d'eau
- S surface de la section de la colonne
- k coefficient de proportionnalité lié à la nature du milieu poreux (coefficient de perméabilité de Darcy)
- e épaisseur de la colonne de sable
- H/e perte de charge par unité de longueur, ou gradient hydraulique i

On peut donner une expression plus générale de la loi de Darcy en faisant apparaître la différence de pression hydraulique Δp appliquée à la colonne poreuse :

$$Q = \frac{k}{\rho \cdot g} \cdot S \cdot \frac{\Delta p}{l}$$

- avec :
- ρ masse volumique du fluide
 - l hauteur de la colonne poreuse

Ce qui donne pour l'expression de la vitesse apparente d'écoulement, $v=Q/S$:

$$v = \frac{k}{\rho \cdot g} \cdot \frac{\Delta p}{l}$$

ou encore, en considérant la coordonnée x dans le sens de déplacement du fluide :

$$v = \frac{k}{\rho \cdot g} \cdot \frac{dp}{dx}$$

- avec
- $\frac{dp}{dx} = \frac{\Delta p}{l} = i$ gradient hydraulique

On définit un coefficient de perméabilité intrinsèque k_i (ou perméabilité géométrique) caractéristique de la forme, des dimensions et de l'arrangement des pores et interstices du matériau poreux considéré traversé par un fluide donné :

$$k_i = k \cdot \frac{\eta}{\rho \cdot g}$$

avec :

ρ masse volumique du fluide ayant servi à la mesure de k
 η viscosité " " " "

La loi de Darcy s'exprime alors par :

(débit)
$$Q = \frac{k_i}{\eta} \cdot S \cdot \frac{\Delta P}{l}$$

(vitesse d'écoulement)
$$v = \frac{k_i}{\eta} \cdot \frac{\Delta P}{l} = \frac{k_i}{\eta} \cdot \frac{dp}{dx}$$

Remarque.

La loi de Darcy exprimée ci-dessus n'est valable que sous les conditions suivantes :

- milieu homogène et isotrope ;
- écoulement en régime laminaire.

Unités de perméabilité.

Si l'on suppose un gradient hydraulique égal à l'unité ($i = \frac{H}{e} = 1$) la vitesse d'écoulement selon la formule de Darcy devient :

$$v = k$$

Par conséquent le coefficient de perméabilité de Darcy a les dimensions d'une vitesse ($L \cdot T^{-1}$).

D'après la relation donnant la vitesse d'écoulement, le coefficient de perméabilité intrinsèque s'écrit :

$$k_i = \frac{v \cdot \eta \cdot l}{\Delta p} = \frac{(m/s) \cdot (N \cdot s/m^2) \cdot (m)}{(N/m^2)} = (m^2)$$

Il a donc les dimensions d'une surface (L^2).

Unités habituelles.

Conformément à l'équation aux dimensions indiquée ci-dessus, les hydrogéologues français utilisent pour le coefficient de perméabilité de Darcy :

- le cm/s (système CGS)
- le m/s (" SI)

Pour le coefficient de perméabilité intrinsèque les géologues pétroliers utilisent pour leurs travaux le Darcy défini de la façon suivante :

$$1 \text{ Darcy} = \frac{(1 \text{ centipoise} \cdot 1 \text{ cm}^3/\text{s}) / 1 \text{ cm}^2}{1 \text{ At} / 1 \text{ cm}}$$

L'unité habituelle du système CGS est le cm^2 , appelé aussi le "perm".

Equivalence d'unités.

$$\begin{aligned} 1 \text{ Darcy} &= 0,987 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^2 \\ &= 0,961 \cdot 10^{-3} \text{ cm/s, à } 20^\circ\text{C, pour l'eau} \end{aligned}$$

Facteurs influant sur la perméabilité des roches meubles.

- Influence du diamètre des grains :

$$k_1 = \text{Cte} \times d^2$$

- Influence de la surface spécifique des grains :

La perméabilité est inversement proportionnelle au carré de la surface spécifique.

- Influence de la température et de la masse volumique du liquide :

Pour l'eau, c'est surtout la viscosité qui varie avec la température (elle décroît) et par conséquent le coefficient de perméabilité croît avec la température du sol. On a :

$$\frac{k_{20}}{k_T} = \frac{\eta_T}{\eta_{20}} \quad \text{ou,} \quad k_T = k_{20} \cdot \frac{\eta_{20}}{\eta_T}$$

Indications sur la perméabilité des roches et terrains.

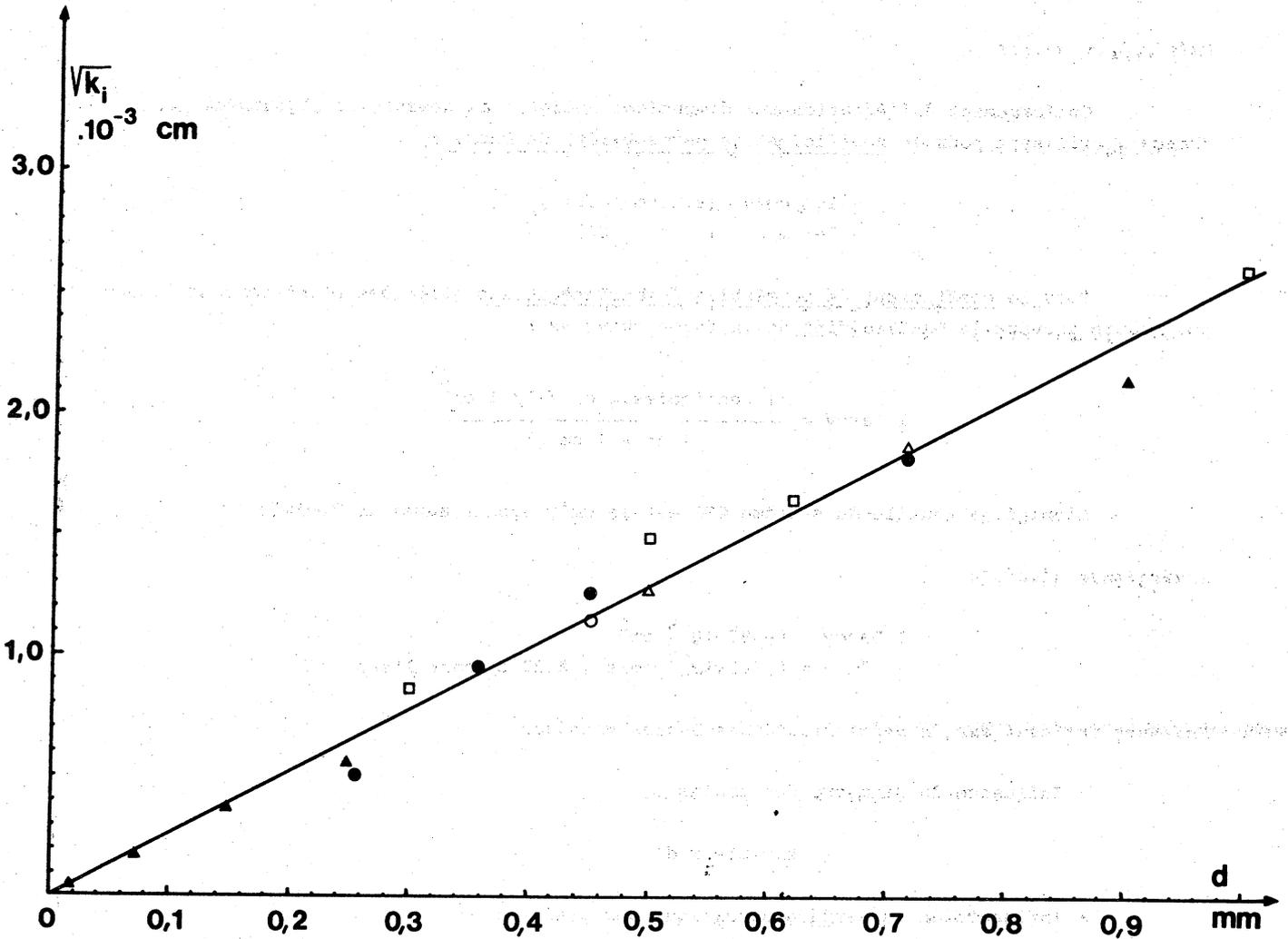
Le coefficient de perméabilité donné habituellement pour caractériser une roche ou un terrain est le coefficient de perméabilité de Darcy (exprimé en cm/s). Les valeurs de la perméabilité des roches varient de 10^2 à 10^{-9} cm/s, ou encore de :

$$10^{-3} \text{ cm}^2 \text{ à } 10^{-14} \text{ cm}^2$$

ou de :

$$1 \text{ Darcy à } 10^{-6} \text{ Darcy}$$

La distinction entre roches perméables et imperméables est fixée conventionnellement à 10^{-7} cm/s (ou 10^{-4} Darcy, ou 10^{-12} cm²). Les argiles ont une perméabilité qui varie de 10^{-12} cm² à 10^{-16} cm² pour les bentonites.



- Perméabilité intrinsèque réelle des lits poreux des matériaux utilisés dans nos expériences (corindon artificiel et microbilles de verre) en fonction de leur granulométrie. D'après les mesures des auteurs suivants :

- ▲ △ - ESTEBE J.
- - SANCHEZ V.
- ○ - SCHOTT J.

ANNEXE I - 7

Vitesse de convection et équation de transport dans les colonnes à garnissage poreux

a. Expression de la vitesse de convection d'un fluide imprégnant un milieu poreux.

Les équations de NAVIER et STOKES qui ont permis d'exprimer, en milieu libre, la vitesse de convection $v(x)$ et d'aboutir aux expressions des constantes de transport H et K (annexe I-4), doivent être modifiées en remplaçant l'expression de $v(x)$ par la loi de Darcy (annexe I-6) qui relie l'écoulement laminaire en milieu poreux au gradient hydraulique :

$$v = \frac{k}{\eta} \cdot \frac{\partial p}{\partial y} \quad (1)$$

Si l'on exprime $\frac{\partial p}{\partial y}$ dans l'équation (26, annexe I-4), à partir de (1), on obtient :

$$\frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{v \cdot \eta}{k} \right) = \frac{\partial}{\partial x} \left(\eta \cdot \frac{d^2 v}{dx^2} \right) - g \cdot \frac{\partial \rho}{\partial x} \quad (2)$$

En remplaçant $\frac{\partial p}{\partial x}$ d'après la relation (30, annexe I-4), puis en intégrant par rapport à x , il vient :

$$\frac{d^2 v}{dx^2} + \frac{g \cdot \beta \cdot \rho \cdot \Delta T}{a \cdot \eta} \cdot x - \frac{v}{k} = 0 \quad (3)$$

Si, de plus, on admet que les propriétés du fluide sont indépendantes de la température, l'intégration de (3), avec comme conditions aux limites $v(0) = 0$ et $v(a) = 0$ aboutit à l'expression de la vitesse dans la colonne en fonction de la coordonnée horizontale x :

$$v(x) = \frac{g \cdot \beta \cdot \rho \cdot \Delta T \cdot k}{a} \cdot \left(\frac{2x}{a} - \frac{\text{sh}w}{\text{sin}w} \right) \quad (4)$$

$$\text{avec : } w = \frac{x}{\sqrt{k}} \quad W = \frac{a}{2\sqrt{k}}$$

b. Equation du transport thermogravitationnel en milieu poreux.

Si on néglige l'effet de la diffusion verticale par gradient de potentiel chimique, l'équation différentielle du flux horizontal de matière J_x s'écrit, en tenant compte de la porosité ϵ du garnissage :

$$\frac{dJ_x}{dx} = -v \cdot \rho \cdot \epsilon \cdot \frac{\partial n}{\partial y} \quad (5)$$

Ainsi, en supposant que $\frac{\partial n}{\partial y}$ est indépendant de x , on obtient d'après (4), et par intégration :

$$J_x = \frac{g \cdot \beta \cdot \rho^2 \cdot \Delta T \cdot k \cdot \epsilon}{2n} \cdot \frac{dn}{dy} \cdot \left(\frac{a^2 - 4x^2}{4a} + \frac{\sqrt{k \cdot ch \ w}}{sh \ W} - k \cdot coth \ W \right) \quad (6)$$

Par ailleurs, d'après la relation (1, annexe I-4), qui tient compte de la diffusion verticale :

$$J_x = -D \cdot \rho \cdot \epsilon \cdot \frac{\partial n}{\partial y} + D' \cdot \rho \cdot \epsilon \cdot n \cdot (1-n) \cdot \frac{dT}{dx} \quad (7)$$

A partir des deux expressions précédentes, il est possible d'indiquer la variation de la concentration en fonction de x , (avec $\frac{dT}{dx} = \frac{\Delta T}{a}$) :

$$n = n_0 + \frac{D'}{D} \cdot \frac{n(1-n) \Delta T}{a} \cdot x + \frac{g \cdot \beta \cdot \rho \cdot \Delta T \cdot k}{a \cdot D} \cdot \frac{\partial n}{\partial y} \cdot \left(\frac{4x^3 - 3 \cdot x \cdot a^2}{12a} - \frac{k \cdot sh \ w}{sh \ W} + \sqrt{k \cdot x \cdot coth \ W} \right) \quad (8)$$

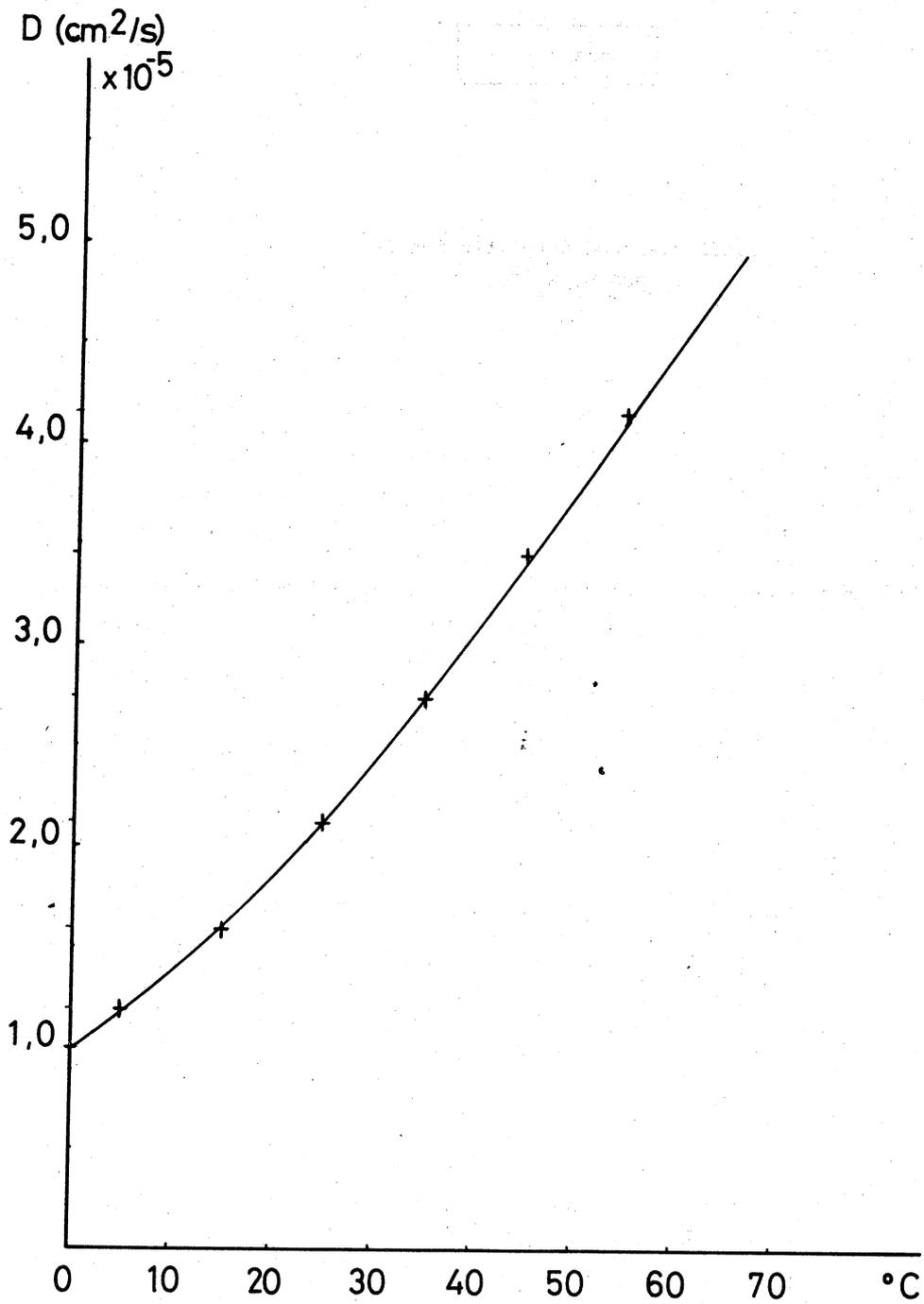
D'autre part, EMERY et LORENZ (1963), ont montré que l'équation de transport :

$$m_t = H \cdot n \cdot (1-n) - K \cdot \frac{\partial n}{\partial y}$$

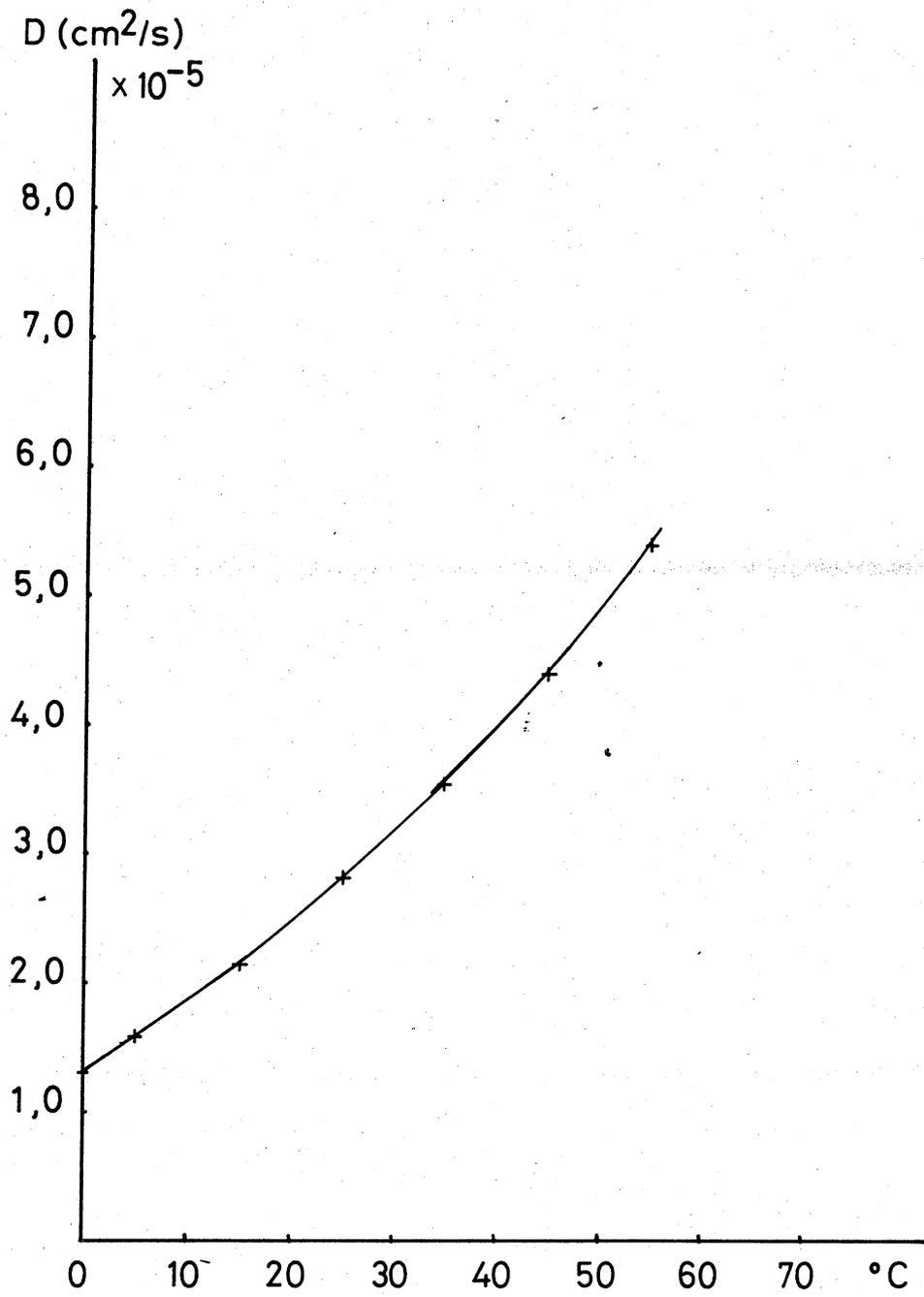
établie pour les colonnes en milieu libre, reste valable pour les colonnes à garnissage, mais avec de nouvelles valeurs des coefficients de transport, H' et K' , obtenues en accord avec les relations (4) à (8).

Annexe II-1

Coefficients d'autodiffusion de
HD₂O et H₂¹⁸O



Coefficient d'autodiffusion de HDO



Coefficient d'autodiffusion de H_2^{18}O

1950

0.5

0.4

0.3

0.2

0.1

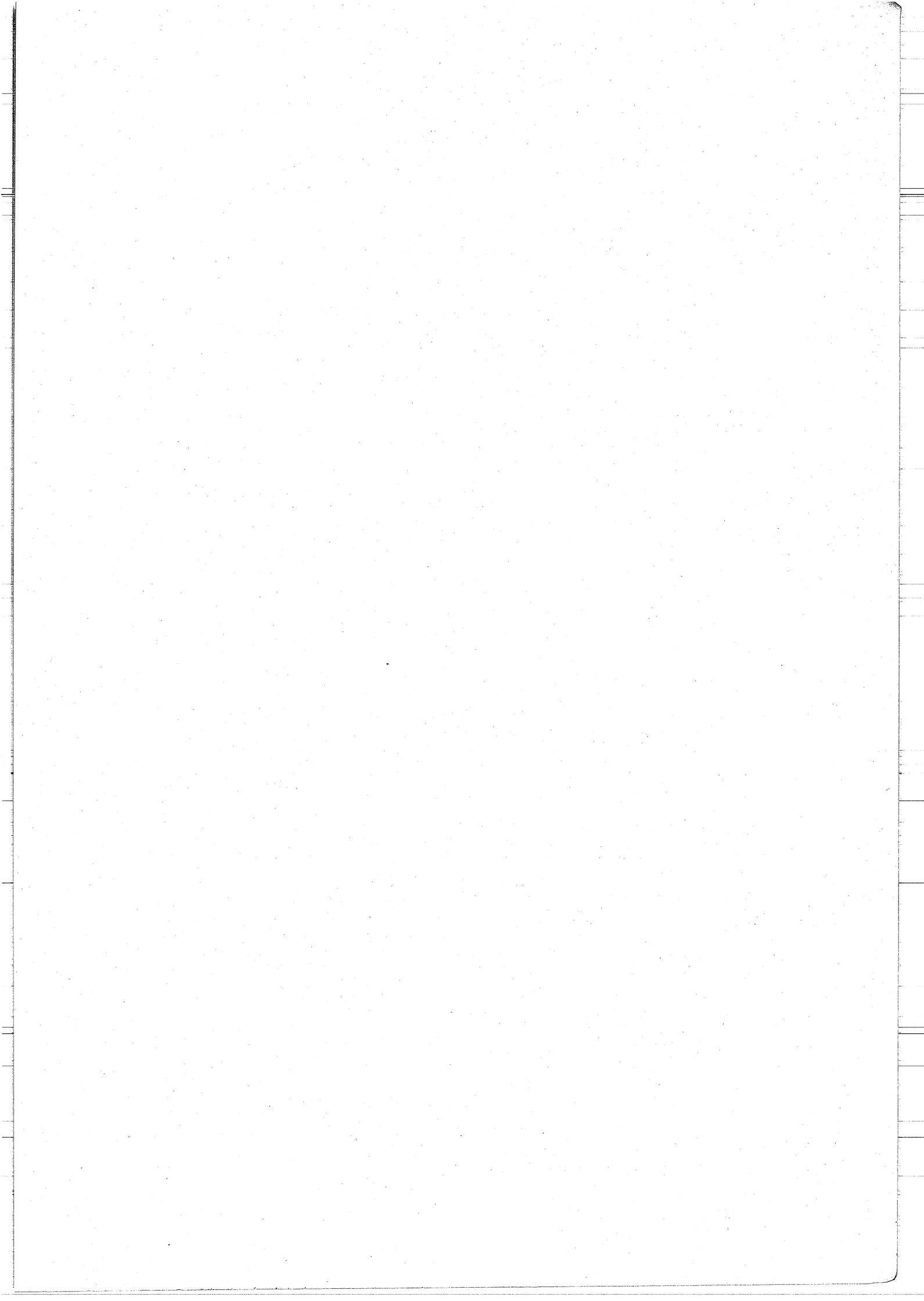
0.0

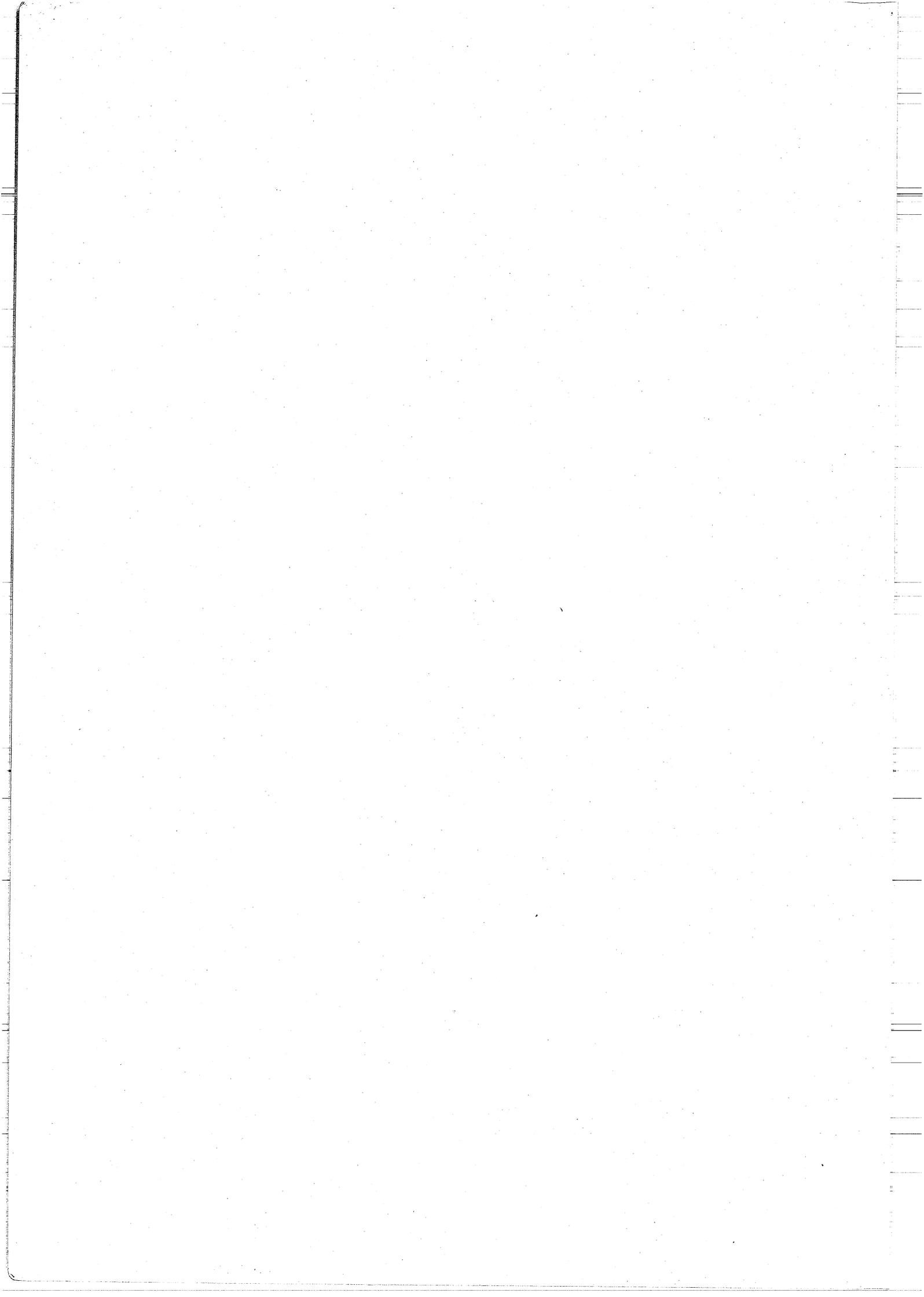
0.0

0.0

10 20 30 40 50 60 70 80

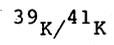
1000



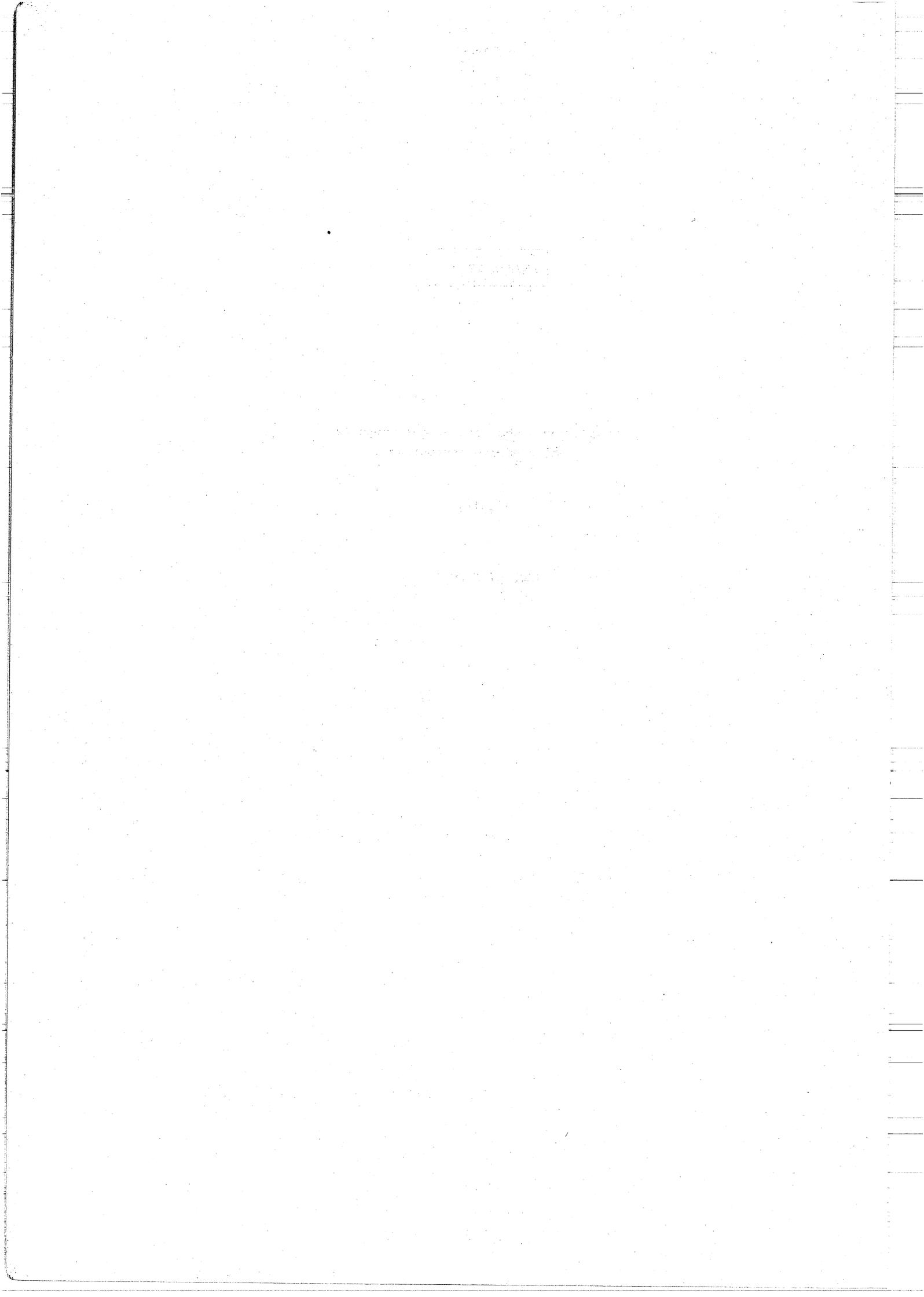


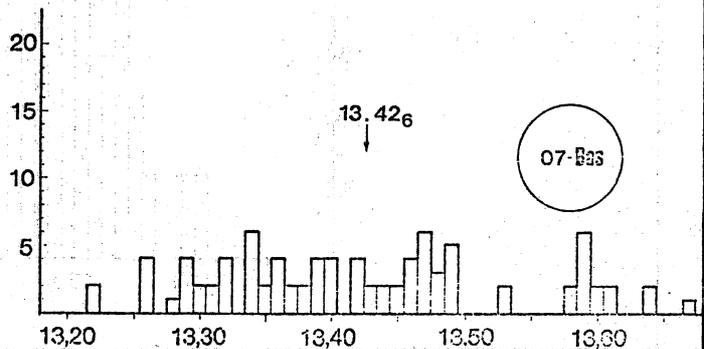
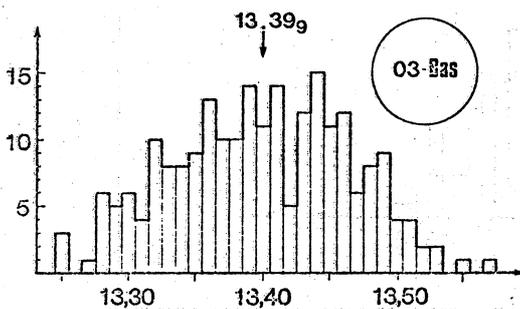
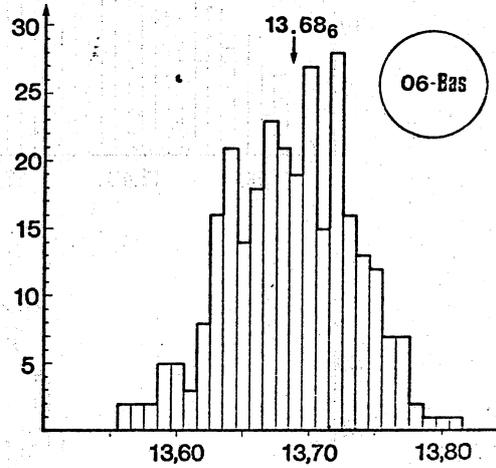
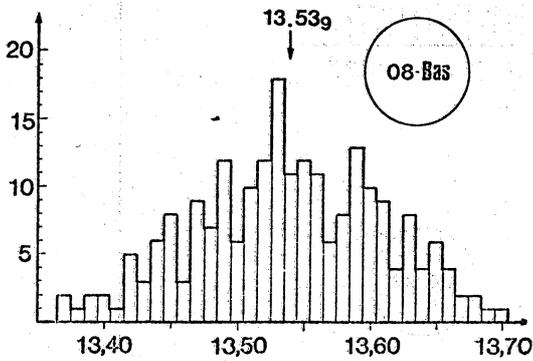
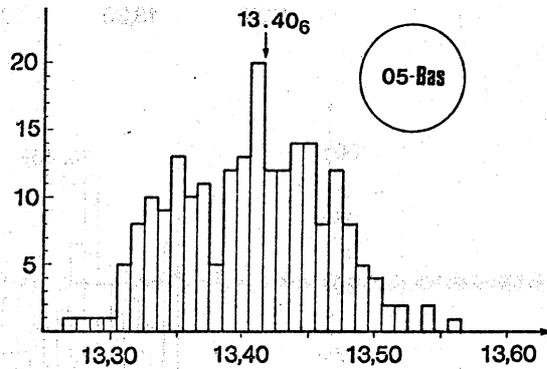
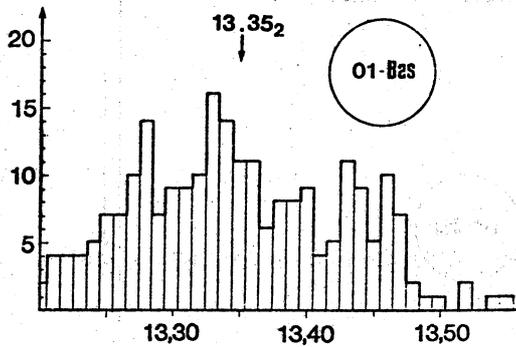
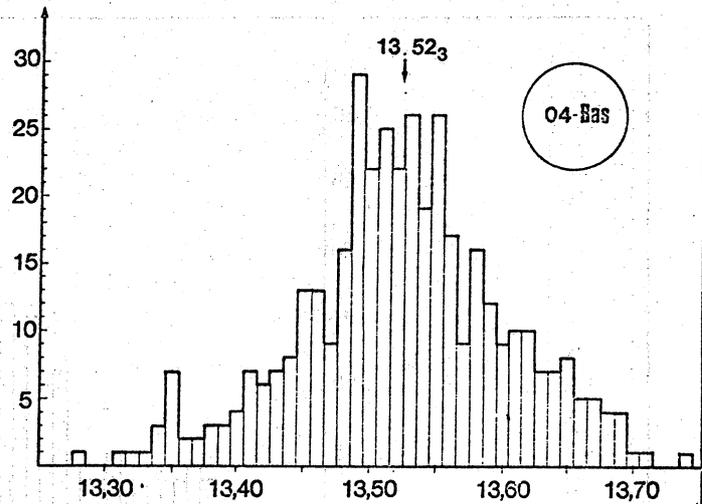
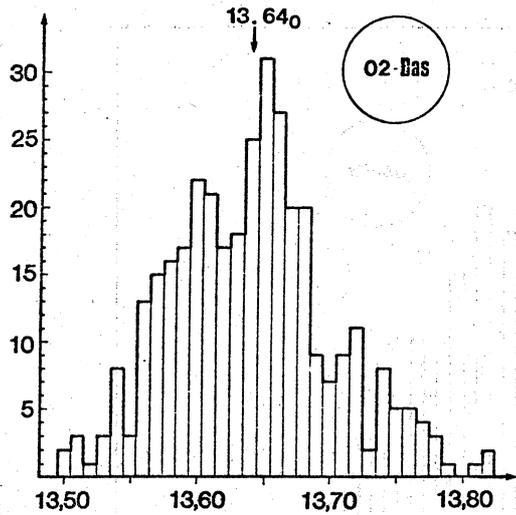
ANNEXE II - 2

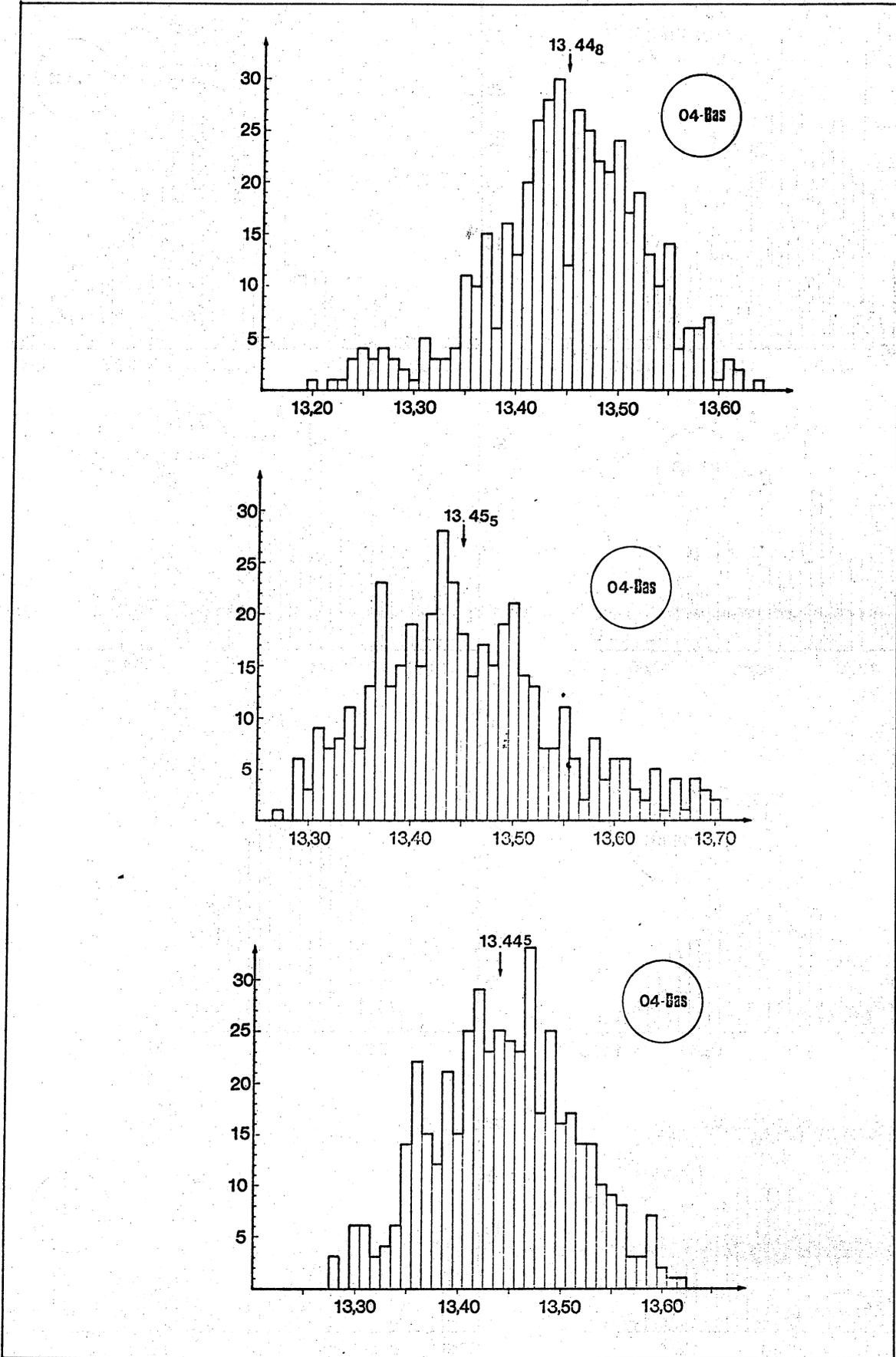
Histogrammes des mesures des rapports
d'abondance isotopique



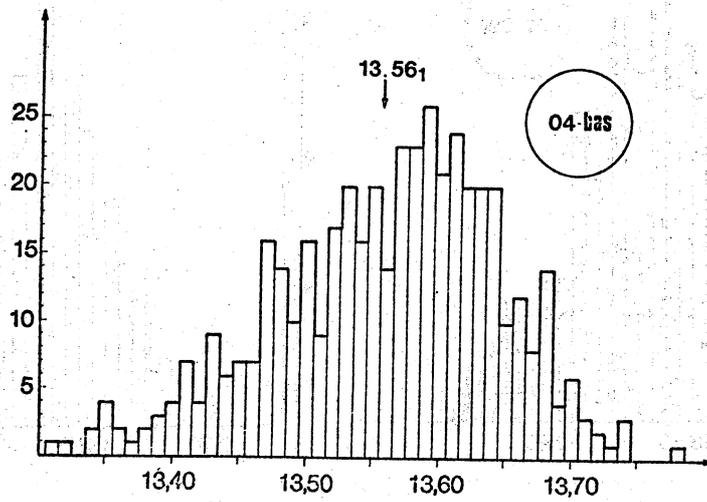
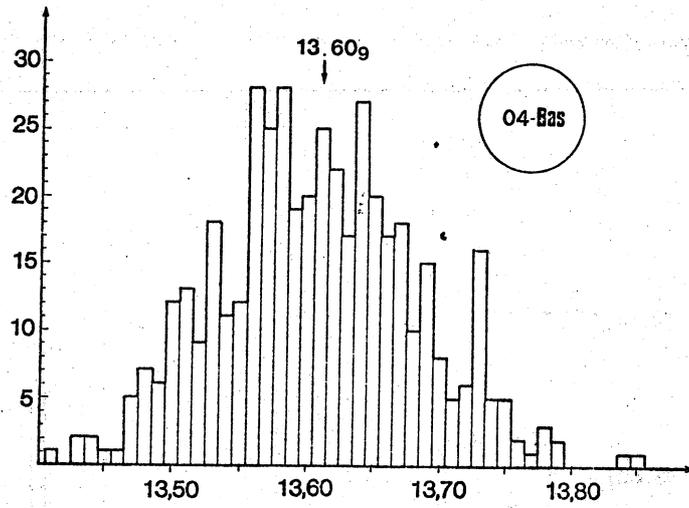
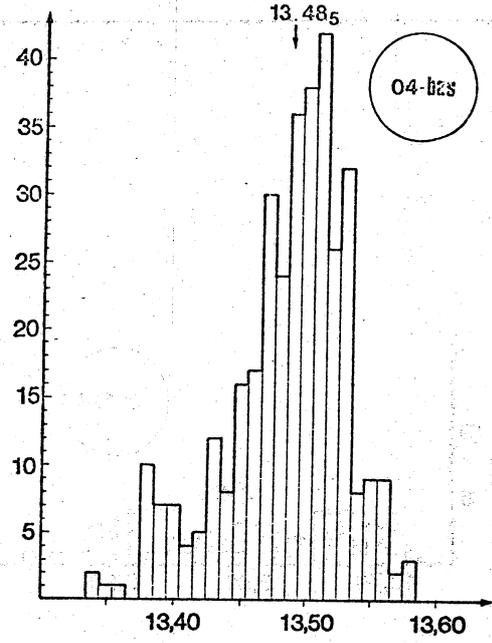
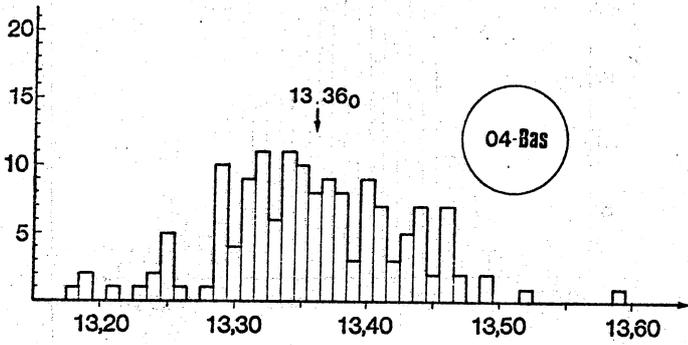
(KCl et K₂SO₄)



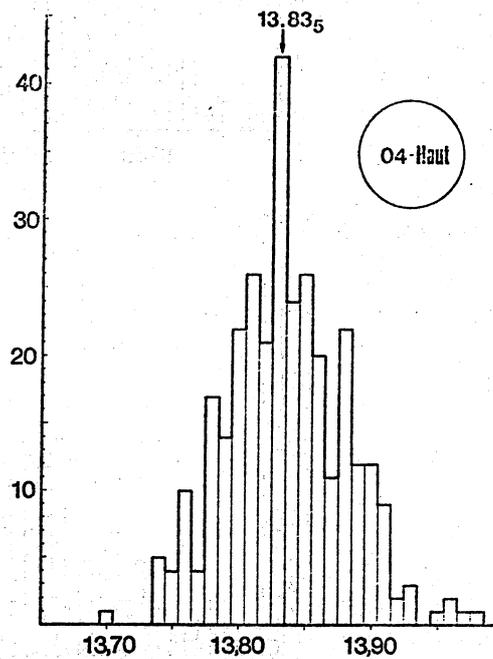
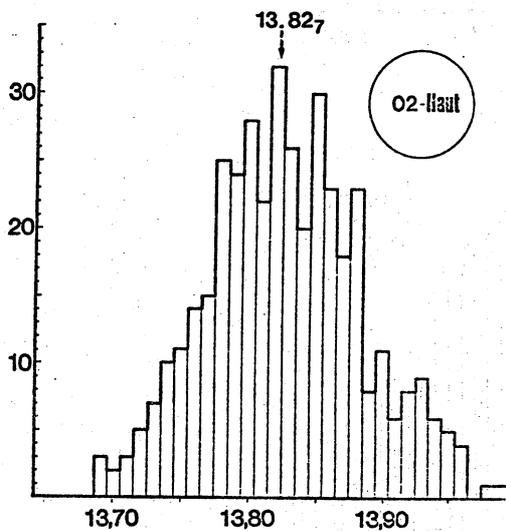
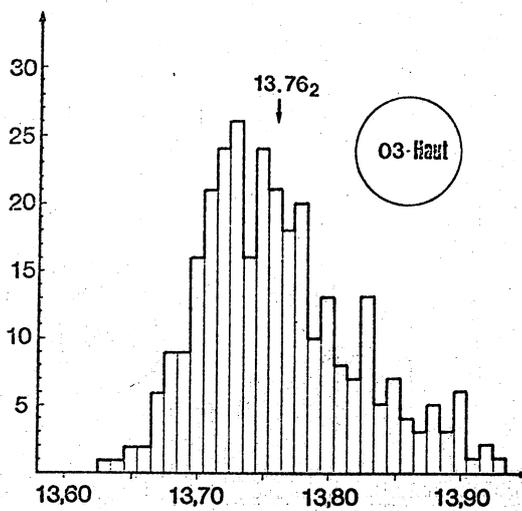
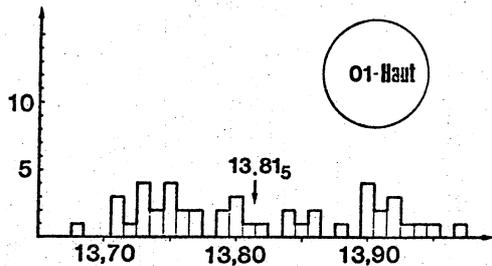




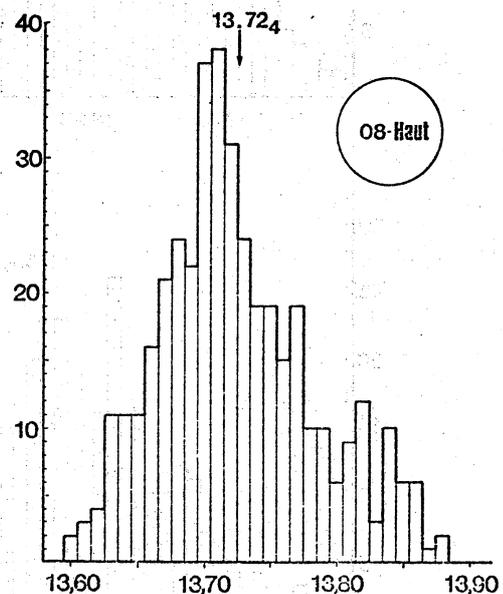
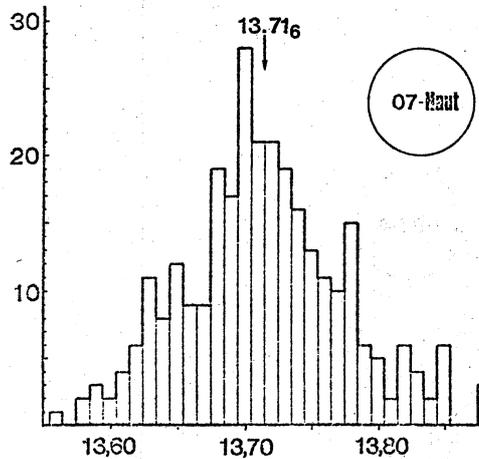
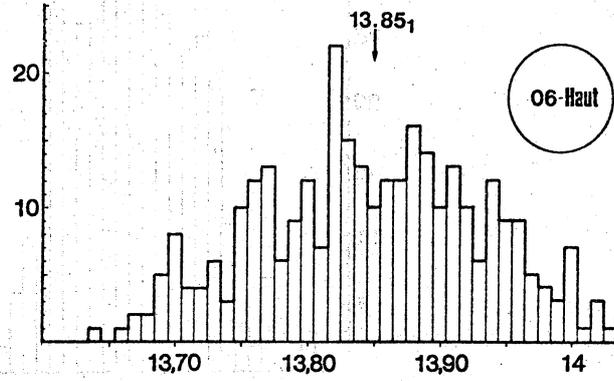
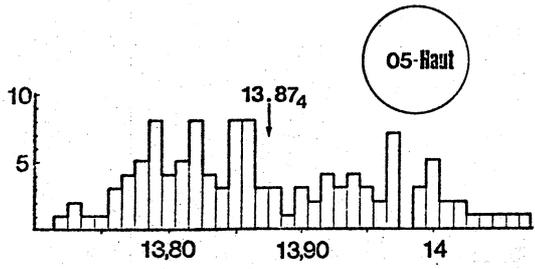
KCI



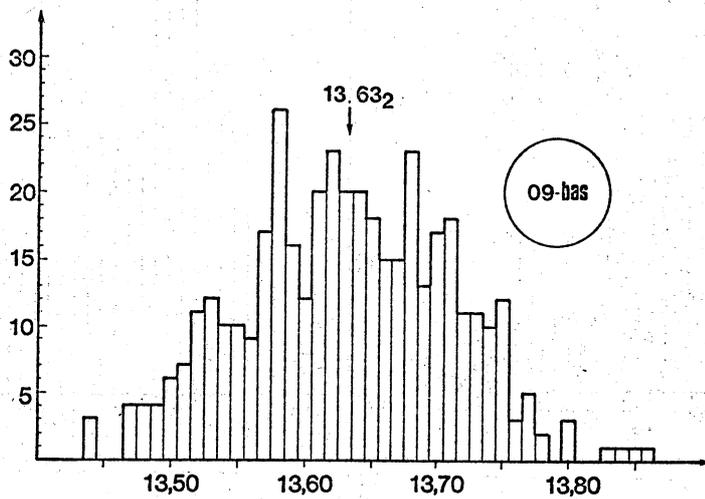
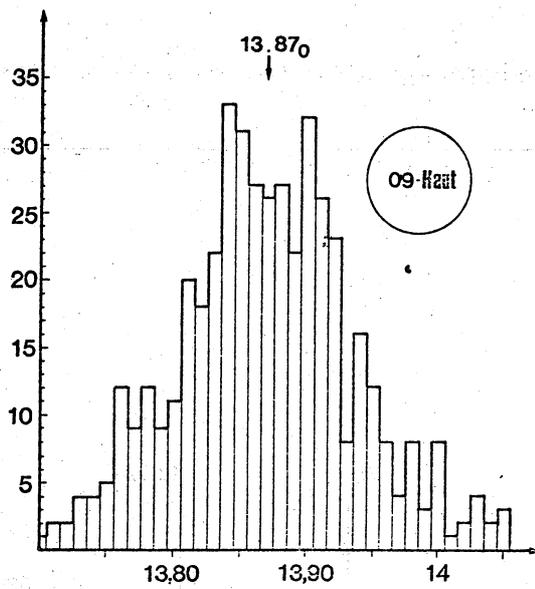
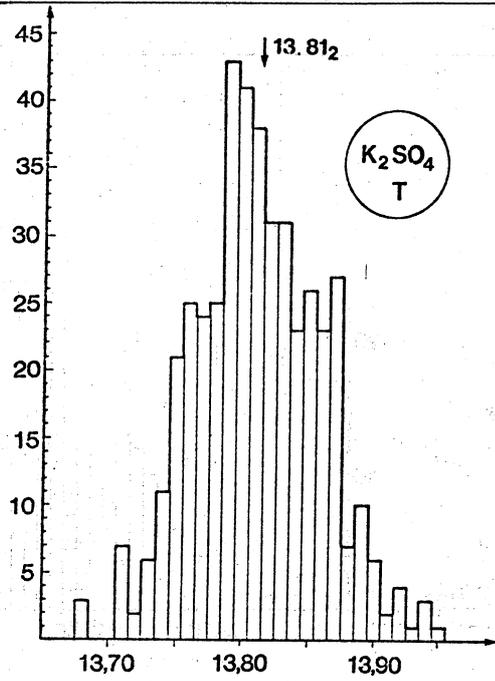
K Cl



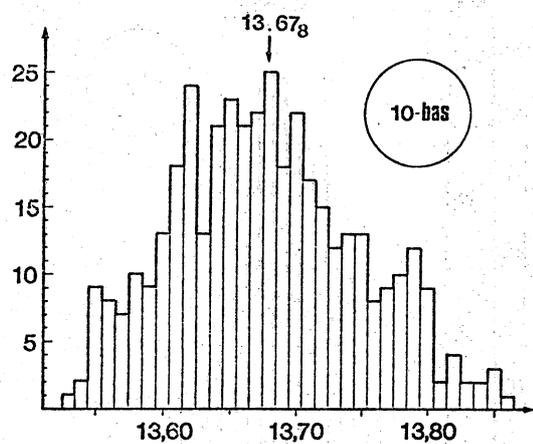
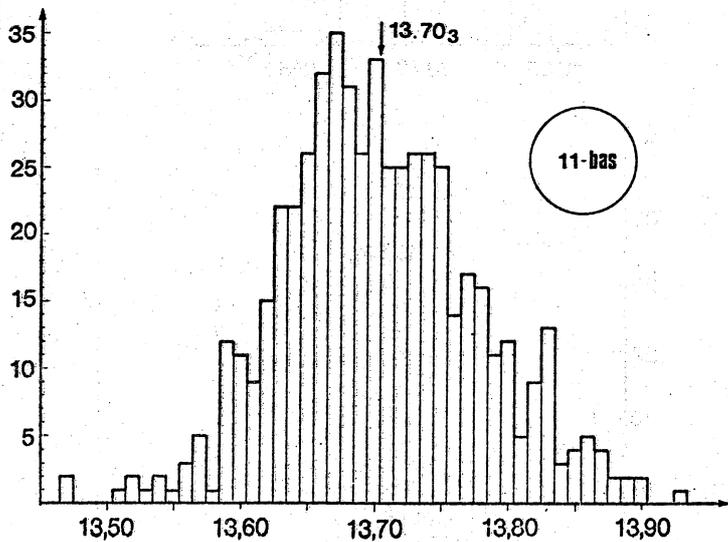
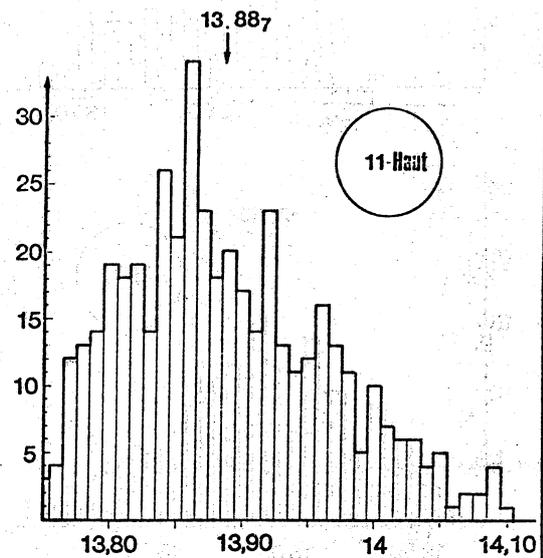
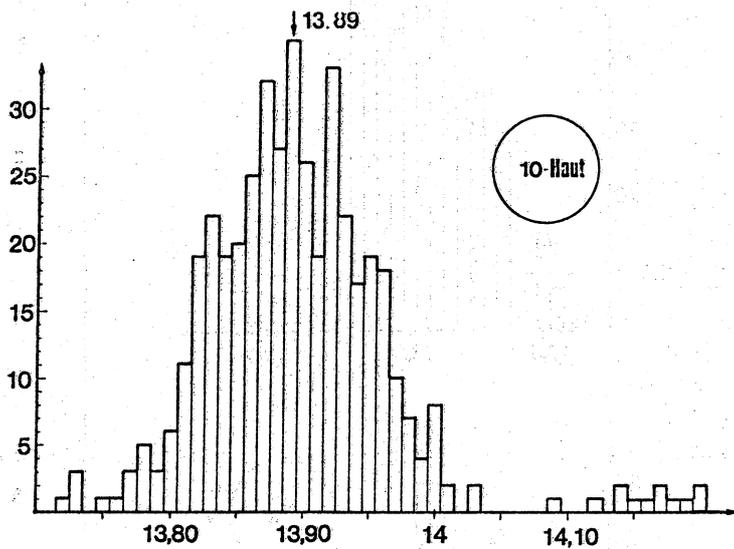
K Cl



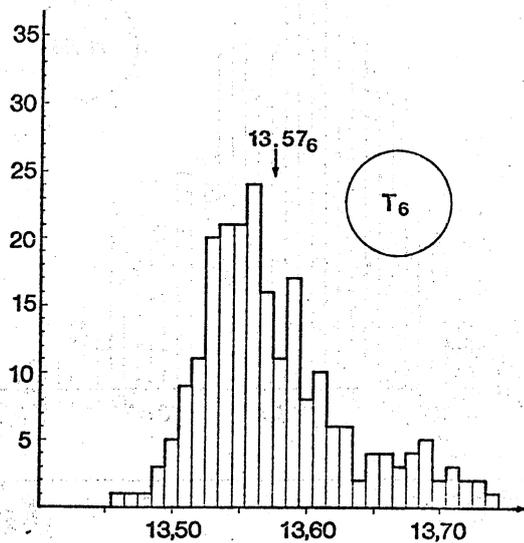
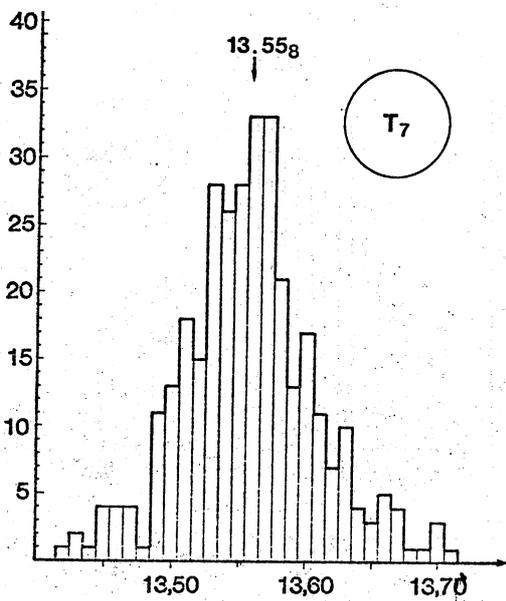
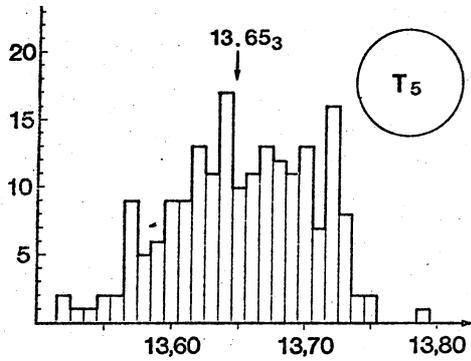
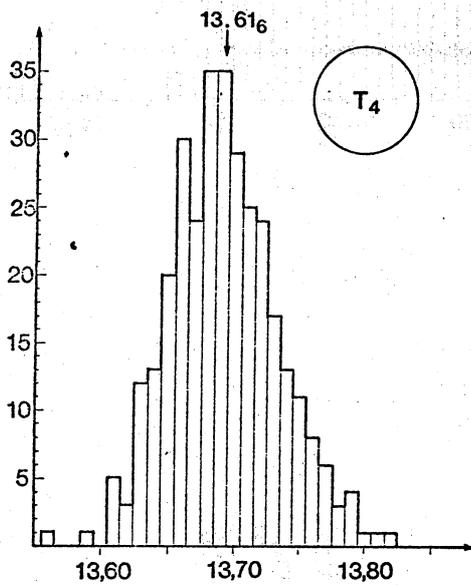
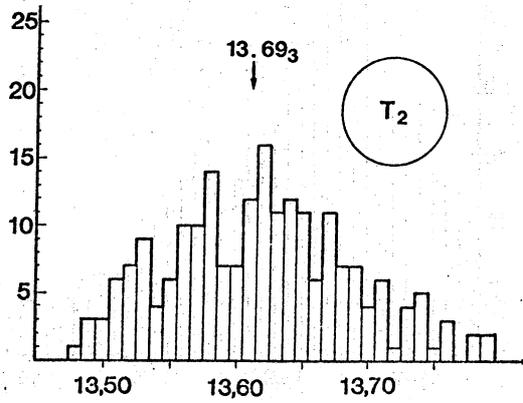
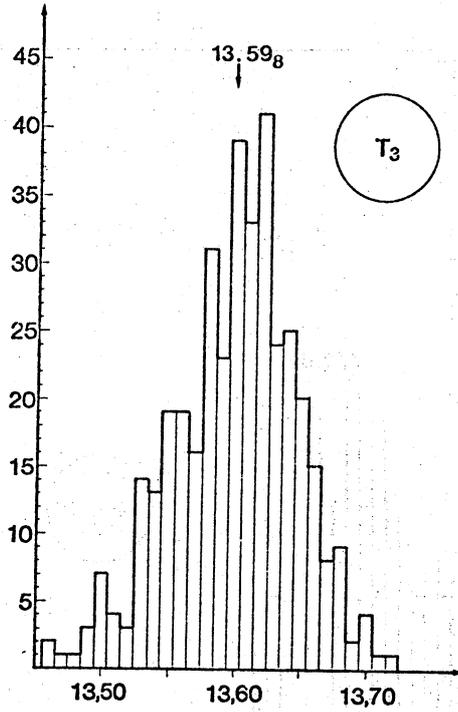
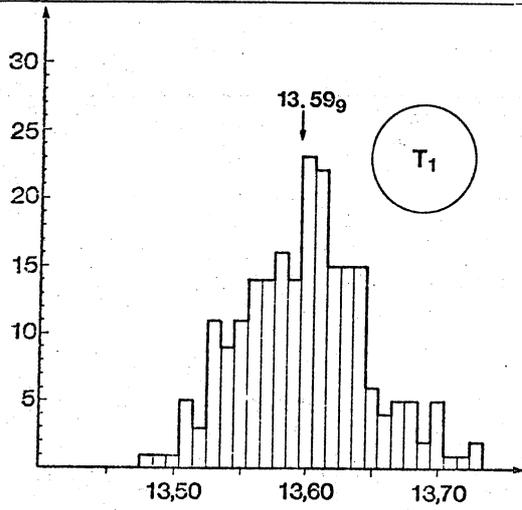
K CI



K_2SO_4



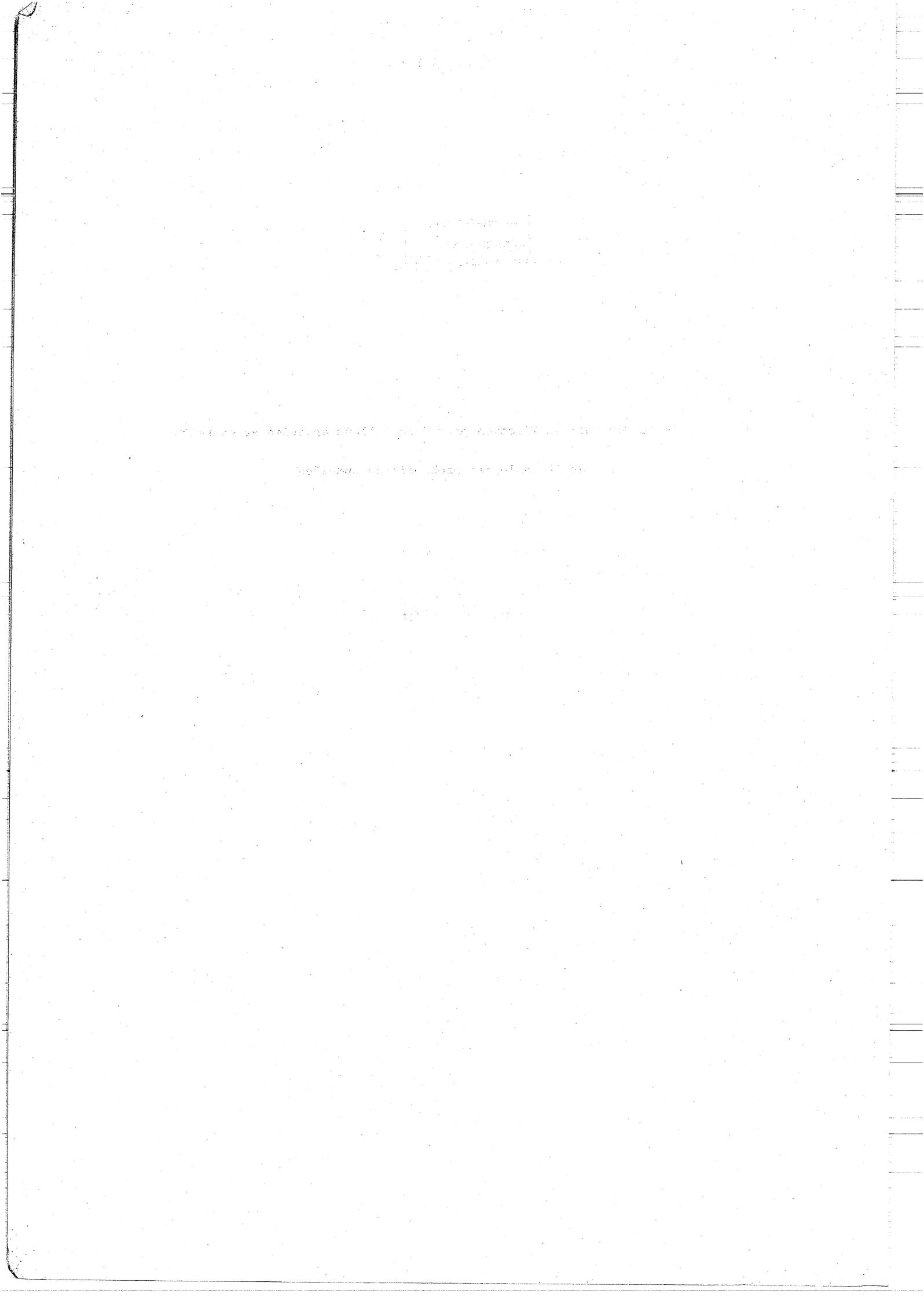
K₂SO₄



K₂SO₄

ANNEXE II - 3

Principe du test de Wilcoxon pour échantillons appariés et extraits
de la table des probabilités cumulées



236

237

238

✓