

## ESTIMATION DES VARIATIONS EN FONCTION DE LA TEMPÉRATURE DES PRODUITS DE SOLUBILITÉ DES PRINCIPAUX SELS DES MILIEUX ÉVAPORITIQUES

François RISACHER\*,\*\* et Bertrand FRITZ\*\*\*

**RÉSUMÉ** — Les variations des produits de solubilité des principaux minéraux évaporitiques ont été estimées en fonction de la température. Pour cela on a choisi d'exprimer les variations de  $\log K(T)$  en fonction d'une seule variable thermodynamique : l'entropie. Celle-ci, présentant les variations relatives en fonction de la température les plus fortes, doit fournir l'estimation la plus précise. Les minéraux évaporitiques complexes sont décomposés en sels anhydres simples, qui apparaissent dans leur formule, et en eau. L'entropie du minéral est supposée égale à la somme des entropies des sels anhydres simples et de l'entropie d'hydratation, et ceci à toute température. Les entropies des ions, de l'eau pure, des sels simples anhydres et l'entropie d'hydratation (celle du gypse) étant connues entre 0 et 300 °C, on dispose de toutes les données nécessaires au calcul sur micro-ordinateur des variations des produits de solubilité  $K(T)$  entre 0 et 300 °C. Il y a en général bon accord entre les valeurs trouvées dans cette étude et celles de la bibliographie, quand elles existent.

Evaporites, Produits de solubilité, Température, Estimation

### INTRODUCTION

L'étude géochimique des différentes interactions possibles entre les minéraux et les solutions naturelles nécessite en général l'emploi de modèles informatiques. Ces outils à base thermodynamique permettent de tester les hypothèses réactionnelles et de simuler des séquences d'évolution, parce qu'ils autorisent la prise en compte d'un grand nombre de variables chimiques dans le traitement mathématique. Ils exigent une connaissance préalable des caractéristiques thermodynamiques des minéraux et des formes aqueuses des éléments chimiques. Parmi ces caractéristiques, le produit de solubilité des phases minérales est une variable très importante puisqu'il conditionne directement l'interaction phase minérale - phase aqueuse. C'est pourquoi différents auteurs de modèles géochimiques ont réalisé des inventaires de valeurs disponibles pour les minéraux constitutifs des roches, des altérations, des séries évaporitiques (WAGMAN *et al.*, 1968 ; NAUMOV *et al.*, 1971 ; HELGESON, 1969 ; TRUESDELL et JONES, 1974 ; FRITZ, 1981). Dans tous ces inventaires, les minéraux peu solubles sont souvent décrits sur des intervalles de température (et pression) très larges, alors que les sels relativement plus solubles des séries évaporitiques ne sont la plupart du temps caractérisés qu'à 25 °C. Cela tient en partie au fait que les programmes de calcul de distribution ionique des espèces aqueuses, de tests de saturation et de simulation (PATH-1 de HELGESON *et al.*, 1971 ; WATEQ de TRUESDELL et JONES, 1974 ; EQUIL de FRITZ, 1975 — entre autres —) ne sont réellement applicables que pour des concentrations globales relativement faibles (jusqu'à une force ionique de 1) et deviennent très imprécis si on les applique aux solutions concentrées qui précipitent les sels les plus solubles.

Tant que ces programmes étaient seuls disponibles, l'intérêt de connaître la variation de  $K(T)$  pour des sels comme la bischofite, la carnallite, etc. était minime puisqu'on ne pouvait pas calculer correctement, même à

\* ORSTOM, Institut de Géologie, 1 rue Blessig, 67084 Strasbourg Cedex, France.

\*\* Adresse actuelle : ORSTOM, Cajon Postal 8714, La Paz, Bolivie.

\*\*\* Centre de Sédimentologie et de Géochimie de la Surface (CNRS), 1 rue Blessig, 67084 Strasbourg Cedex, France.

REMARQUE : Les demandes de tirés-à-part sont à envoyer à B. FRITZ. *Requests for reprints are to be sent to B. FRITZ.*

13 MAI 1986

O. R. S. T. O. M. Fonds Documentaire

N° : 24 030 155

Cote : B. 21. 030

25 °C, les coefficients d'activité des espèces aqueuses aux concentrations où ces sels précipitent. Mais depuis les travaux de PITZER (1979), il est possible de calculer les coefficients d'activité jusqu'aux concentrations les plus élevées pour le système Na-K-Ca-Mg-Cl-SO<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>O. HARVIE et WEARE (1980), puis HARVIE *et al.* (1984) avec les carbonates, en ont tiré des expressions des coefficients d'activité à 25 °C aisément utilisables. On ne dispose pas encore de l'effet de température, mais cette lacune sera sans doute vite comblée, comme le laissent prévoir les travaux de MONNIN (1983), GUEDDARI *et al.* (1983), MONNIN et SCHOTT (1984), GUEDDARI (1984), d'où l'intérêt de pouvoir estimer dès à présent les variations de K(T) pour les minéraux les plus solubles des séquences évaporitiques.

### I — MÉTHODE D'ESTIMATION

La méthode utilisée est directement inspirée des méthodes d'estimation décrites par HELGESON (1969). Elle en diffère cependant par le type d'approximation utilisée.

L'équation fondamentale s'écrit :

$$\ln K(T) = - \frac{\Delta G^\circ(T)}{RT}$$

où  $\Delta G^\circ(T)$  est l'enthalpie libre réactionnelle standard, R est la constante des gaz parfaits (8,314 J.mole<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup>), et T la température absolue. L'application de cette équation est limitée par l'imprécision des valeurs des énergies libres. Comme les enthalpies libres de réaction sont en général très faibles par rapport aux enthalpies libres de formation des ions et des minéraux, une faible incertitude sur ces dernières entraîne une grande incertitude sur la valeur de K. Dans le cas de la halite, par exemple, une incertitude de 0,1 % sur les valeurs de  $\Delta G^\circ_{Na}$ ,  $\Delta G^\circ_{Cl}$  et  $\Delta G^\circ_{halite}$  entraîne une incertitude d'environ 8 % sur  $\Delta G^\circ$  de réaction et d'environ 30 % sur la constante  $K_{halite}$ . Il faut donc chercher à exprimer K(T) à partir d'une autre fonction thermodynamique. Or des trois principales fonctions thermodynamiques (enthalpie libre, enthalpie et entropie), c'est l'entropie qui présente les variations relatives en fonction de la température les plus importantes. Pour l'ion Na<sup>+</sup>, par exemple, les variations relatives des fonctions thermodynamiques entre 25 et 300 °C sont de 7 % pour l'enthalpie libre, 24 % pour l'enthalpie et 345 % pour l'entropie.

L'entropie semble donc être la fonction la plus favorable pour tenter d'estimer les variations de K(T). Cette hypothèse pourra être vérifiée sur des minéraux dont les variations de K(T) sont déjà connues. Dans l'échelle logarithmique décimale l'équation de base est la suivante :

$$\begin{aligned} \log K(T) = \log K(T_r) - \frac{\Delta H_r^\circ(T_r)}{2,303R} \left[ \frac{1}{T} - \frac{1}{T_r} \right] - \frac{1}{2,303RT} \int_{T_r}^T \Delta C_{p,r}^\circ(T) dT \\ + \frac{1}{2,303R} \int_{T_r}^T \frac{\Delta C_{p,r}^\circ(T)}{T} dT \end{aligned}$$

où  $T_r$  est la température de référence (298,15 °K),  $\Delta H_r^\circ$  est l'enthalpie standard de la réaction et  $\Delta C_{p,r}^\circ(T)$  la chaleur spécifique. Cette équation est obtenue en dérivant, par rapport à la température, la relation définissant l'enthalpie libre  $\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S$ , en utilisant la fonction de chaleur spécifique, puis en intégrant entre la température de référence et la température T. La réaction est toujours écrite dans le sens de la dissolution du minéral : minéral → réactants aqueux. La chaleur spécifique de la réaction est liée à l'entropie de la réaction par la relation :

$$\frac{\Delta C_{p,r}^\circ(T)}{T} = \frac{\delta(\Delta S_r^\circ(T))}{\delta T}$$

L'enthalpie standard peut s'écrire :

$$\Delta H_r^\circ(T) = \Delta G_r^\circ(T_r) + T_r \Delta S_r^\circ(T_r) \quad \text{avec} \quad \Delta G_r^\circ(T_r) = -2,303 R T_r \log K(T_r)$$

ce qui donne :

$$\log K(T) = \left[ \log K(T_r) - \frac{\Delta S_r^\circ(T_r)}{2,303 R} \right] \frac{T_r}{T} + \frac{\Delta S_r^\circ(T_r)}{2,303 R} - \frac{1}{2,303 R T} \int_{T_r}^T \frac{d[\Delta S_r^\circ(T)]}{dT} dT$$

$$+ \frac{1}{2,303 R} \int_{T_r}^T \frac{d[\Delta S_r^\circ(T)]}{dT} dT$$

Cette équation ne dépend que d'une seule fonction de la température : l'entropie de la réaction. Celle-ci s'écrit :

$$\Delta S_r^\circ(T) = \sum S_{\text{réactant}}^\circ(T) - S_{\text{minéral}}^\circ(T)$$

Les valeurs de  $S_{\text{réactant}}^\circ(T)$  de 25 à 300 °C ont été réunies et publiées par BARNER et SCHEUERMAN (1978) pour tous les réactants considérés : Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Ca<sup>++</sup>, Mg<sup>++</sup>, Cl<sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>--</sup>, HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>, CO<sub>3</sub><sup>--</sup>, OH<sup>-</sup> et H<sub>2</sub>O. Ces auteurs ont également donné les valeurs de  $S_{\text{minéral}}^\circ(T)$  entre 25 et 300 °C pour les sels anhydres simples : NaCl, KCl, CaCl<sub>2</sub>, MgCl<sub>2</sub>, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, CaSO<sub>4</sub>, NaHCO<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, CaCO<sub>3</sub>, MgCO<sub>3</sub>, Ca(OH)<sub>2</sub> et Mg(OH)<sub>2</sub>.

Le problème réside dans l'estimation de  $S_{\text{minéral}}^\circ(T)$  pour les minéraux hydratés et les minéraux à cations et anions multiples. On peut écrire les formules de ces minéraux en les décomposant en leurs sels anhydres simples et l'eau. Par exemple la polyhalite, K<sub>2</sub>MgCa<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>4</sub>.2H<sub>2</sub>O, peut aussi s'écrire 2K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.MgSO<sub>4</sub>.2CaSO<sub>4</sub>.2H<sub>2</sub>O.

Nous ferons les approximations suivantes :

1) L'entropie d'un minéral anhydre est égale à la somme des entropies des sels simples qui le constituent, et ceci à toute température entre 0 et 300 °C. Cette règle a été testée à 25 °C pour les entropies des carbonates, sulfates, fluorures et phosphates publiées dans les tables de GARRELS et CHRIST (1965) et de ROBIE *et al.* (1978) pour dix minéraux évaporitiques. La moyenne des écarts entre l'entropie réelle et l'entropie calculée est de l'ordre de 3 %.

2) L'entropie d'un minéral hydraté est égale à la somme de l'entropie du minéral anhydre et de son entropie d'hydratation. L'entropie d'hydratation par mole d'eau a été calculée à 25 °C pour 24 minéraux hydratés :

$$S_{\text{hydratation}}^\circ = (S_{\text{minéral hydraté}}^\circ - S_{\text{minéral anhydre}}^\circ) / n_{\text{H}_2\text{O}}$$

où  $n_{\text{H}_2\text{O}}$  est le nombre de molécules d'eau par molécule de minéral hydraté. La moyenne des valeurs obtenues est de  $41,8 \pm 4,2 \text{ J.mole}^{-1}.\text{K}^{-1}$ . Comme il est nécessaire de disposer également des valeurs de cette entropie aux autres températures, nous prendrons les valeurs obtenues à partir du couple gypse-anhydrite dont les entropies entre 25 et 300 °C sont données par BARNER et SCHEUERMAN (1978). A 25 °C on obtient une valeur de  $43,7 \text{ J.mole}^{-1}.\text{K}^{-1}$ , très proche de celle de la glace ( $44,7 \text{ J.mole}^{-1}.\text{K}^{-1}$ ) proposée par HELGESON (1969) pour des calculs similaires.

Le tableau I réunit toutes les entropies utilisées dans les calculs. Afin d'avoir un pas régulier de 25 °C, les valeurs des entropies à 0, 125, 175, 225 et 275 °C ont été obtenues par interpolation.

## II — RÉALISATION DES CALCULS SUR MICRO-ORDINATEUR

Les calculs ont été réalisés sur un micro-ordinateur Apple II Plus (48K). Les étapes de calcul sont les suivantes.

1) Calcul de l'entropie standard de formation du minéral entre 0 et 300 °C par pas de 25 ° à partir des entropies des sels simples et de l'eau d'hydratation.

2) Calcul de la somme des entropies des réactants de la réaction de dissolution du minéral entre 0 et 300 °C par pas de 25 ° (les réactants sont les ions et l'eau pure).

Tableau I  
 Valeurs des entropies utilisées, exprimées en  $J.mole^{-1}.K^{-1}$  (échelle absolue d'entropie pour les ions, entropie de formation par rapport aux éléments pour les minéraux). Les valeurs originales de BARNER et SCHEUERMAN (1978) sont exprimées en  $cal/^{\circ}C/mole$

Espèce	T (°C)	0	25	50	75	100	125	150	175	200	225	250	275	300
Na <sup>+</sup>		28,9	39,3	49,8	62,8	77,4	90,0	98,7	110,0	125,5	137,7	149,8	162,8	174,9
K <sup>+</sup>		72,8	81,6	90,8	101,7	114,6	124,7	132,2	141,4	155,6	167,4	176,6	187,0	197,9
Ca <sup>++</sup>		-107,1	-95,0	-80,3	-61,5	-40,2	-21,3	-7,53	9,62	30,1	47,7	65,3	83,3	101,3
Mg <sup>++</sup>		-194,1	-179,9	-162,3	-140,2	-114,6	-92,0	-74,9	-56,1	-30,5	-9,20	11,7	32,6	54,4
Cl <sup>-</sup>		92,9	77,4	60,7	42,3	23,0	4,18	-12,6	-31,8	-50,2	-67,8	-86,2	-107,1	-130,5
SO <sub>4</sub> <sup>-</sup>		95,0	61,9	29,7	-3,77	-38,5	-78,7	-89,5	-121,3	-155,2	-184,9	-218,4	-248,9	-281,6
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>		122,6	112,1	102,1	93,3	85,8	72,4	57,7	48,5	38,9	28,9	19,2	9,20	-0,418
CO <sub>3</sub> <sup>-</sup>		31,4	-15,1	-59,4	-105,0	-151,9	-186,2	-219,7	-265,7	-310,9	-353,5	-397,1	-433,0	-460,2
OH <sup>-</sup>		24,3	10,0	-5,44	-23,8	-44,4	-62,3	-79,1	-97,9	-116,3	-133,9	-151,9	-171,5	-195,8
NaCl		67,8	72,0	76,1	79,9	83,7	87,0	90,4	93,3	96,2	99,0	101,7	104,2	106,7
KCl		77,4	82,4	86,6	90,8	94,1	97,5	100,8	103,8	106,7	109,4	112,1	114,6	117,2
CaCl <sub>2</sub>		98,3	104,6	110,5	115,9	121,3	126,1	130,5	134,9	139,3	143,3	146,9	150,6	154,0
MgCl <sub>2</sub>		83,3	89,5	95,4	100,8	105,9	110,9	115,5	119,9	124,3	128,0	132,2	135,6	139,3
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>		138,9	149,8	160,2	170,3	179,5	188,3	197,9	206,3	214,6	222,6	230,1	238,5	246,0
K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>		163,6	175,7	186,6	196,6	206,7	215,9	225,1	233,9	242,7	251,0	259,0	266,5	274,5
CaSO <sub>4</sub>		97,9	106,7	114,6	122,6	129,7	136,8	143,5	150,2	156,5	162,3	168,2	174,1	179,9
MgSO <sub>4</sub>		83,3	91,6	99,6	107,1	114,6	121,8	128,4	135,1	141,4	147,3	153,6	159,0	164,8
NaHCO <sub>3</sub>		95,0	102,1	109,2	116,3	123,0	129,3	136,0	142,3	148,1	154,4	160,7	166,5	172,0
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>		129,7	138,9	147,7	156,5	164,4	172,0	179,9	187,4	195,0	202,1	209,2	215,9	223,0
CaCO <sub>3</sub>		81,6	88,7	95,8	102,5	109,2	115,1	121,3	126,8	132,6	138,1	143,1	148,1	153,1
MgCO <sub>3</sub>		59,4	65,7	72,0	78,2	84,1	89,5	95,4	100,4	105,9	110,9	115,9	120,5	125,5
Mg(OH) <sub>2</sub>		56,1	63,2	69,5	75,7	81,6	87,4	92,5	97,9	102,9	107,9	113,0	118,0	123,0
Ca(OH) <sub>2</sub>		75,3	83,3	90,8	97,5	104,2	110,5	116,3	122,2	127,6	133,1	138,1	143,1	147,7
H <sub>2</sub> O <sub>hydrates</sub>		37,2	43,7	49,8	55,4	60,7	65,3	70,3	74,5	78,5	82,6	86,4	89,7	92,9
H <sub>2</sub> O <sub>pure</sub>		63,6	69,9	76,1	81,6	87,0	92,0	96,7	101,3	105,4	109,6	113,8	117,8	125,6

3) Calcul de l'entropie standard de formation du minéral entre 0 et 300 °C par pas de 25 ° :

$$\Delta S^{\circ}_r(T) = \Delta S^{\circ}_{\text{réactants}}(T) - \Delta S^{\circ}_{\text{minéral}}(T)$$

4) Calcul des chaleurs spécifiques de la réaction entre 0 et 300 °C. La dérivée de  $\Delta S^{\circ}_r(T)$  au point T est calculée en prenant la pente de la droite reliant les points T - 25 et T + 25 (sauf aux extrémités où l'on prend la droite reliant les points 0 et 25 °C et 275 et 300 °C) :

$$\Delta C^{\circ}_{p,r}(T) = T \frac{d(\Delta S^{\circ}_r(T))}{dT} = T \frac{\Delta S^{\circ}_r(T + 25) - \Delta S^{\circ}_r(T - 25)}{(T + 25) - (T - 25)}$$

5) Calcul des intégrales :

$$I_1 = \int_{T_r}^T \Delta C^{\circ}_{p,r}(T) dT \quad \text{et} \quad I_2 = \int_{T_r}^T \frac{\Delta C^{\circ}_{p,r}(T)}{T} dT$$

L'intégrale  $I_2$  est tout simplement  $\Delta S^{\circ}_r(T) - \Delta S^{\circ}_r(T_r)$ . Cependant, les essais ont montré que les résultats obtenus en intégrant de la même manière  $\Delta C^{\circ}_{p,r}(T)$  et  $\Delta C^{\circ}_{p,r}(T)/T$  étaient légèrement meilleurs qu'en utilisant une forme simplifiée pour  $I_2$ . Ceci est probablement dû à un défaut d'homogénéité dans la manière pratique

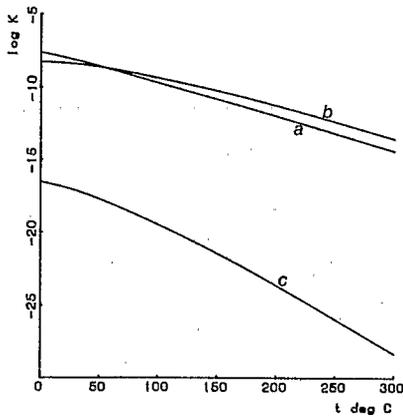
Tableau II  
Logarithmes des produits de solubilité des principaux minéraux évaporitiques. Valeurs des log K calculés de 0 à 300 °C et références des valeurs de log K à 25 °C utilisées pour l'estimation

Minéral	T °C	0	25	50	75	100	150	200	250	300	Réf.
ANHYDRITE		-4,19	-4,39	-4,67	-5,00	-5,36	-6,12	-6,92	-7,77	-8,64	1
ANTARCTICITE		3,92	4,14	4,22	4,20	4,11	3,74	3,19	2,54	1,80	1
ARCANITE		-2,24	-1,78	-1,50	-1,34	-1,27	-1,33	-1,58	-1,95	-2,43	1
ARTINITE		-18,26	-18,38	-18,71	-19,18	-19,77	-21,11	-22,69	-24,42	-26,23	3
BISCHOFITE		4,60	4,45	4,23	3,97	3,67	3,01	2,26	1,49	0,68	1
BLOEDITE		-2,13	-2,35	-2,73	-3,20	-3,73	-4,84	-6,05	-7,31	-8,62	1
BRUCITE		-11,21	-11,20	-11,28	-11,42	-11,61	-12,12	-12,77	-13,47	-14,26	2
CALCITE		-8,27	-8,36	-8,60	-8,93	-9,33	-10,23	-11,28	-12,41	-13,59	2
CARNALLITE		4,08	4,33	4,41	4,35	4,20	3,67	2,89	2,00	0,99	1
CHLOROMAGNESITE		24,51	22,00	19,79	17,82	16,04	12,94	10,26	7,92	5,77	6
DOLOMITE		-16,54	-17,00	-17,69	-18,54	-19,48	-21,47	-23,64	-25,98	-28,34	2
EPSOMITE		-1,98	-1,88	-1,89	-1,98	-2,12	-2,46	-2,90	-3,39	-3,92	1
GAYLUSSITE		-9,79	-9,44	-9,44	-9,68	-10,10	-11,21	-12,68	-14,42	-16,25	5
GLASERITE		-9,21	-7,61	-6,66	-6,18	-6,05	-6,42	-7,51	-9,01	-10,92	1
GLAUBERITE		-5,20	-5,31	-5,60	-6,02	-6,51	-7,60	-8,83	-10,16	-11,57	1
GYPSE		-4,70	-4,63	-4,68	-4,81	-5,01	-5,48	-6,06	-6,71	-7,43	1
HALITE		1,48	1,57	1,61	1,61	1,57	1,43	1,20	0,95	0,64	1
HEXAHYDRITE		-1,60	-1,64	-1,78	-1,97	-2,20	-2,70	-3,26	-3,85	-4,46	1
HUNTITE		-28,95	-30,50	-32,40	-34,51	-36,75	-41,27	-46,01	-50,95	-55,88	3
HYDROMAGNESITE		-36,01	-37,72	-39,82	-42,17	-44,68	-49,77	-55,16	-60,76	-66,39	3
HYDROPHYLITE		13,14	11,90	10,75	9,67	8,66	6,78	5,02	3,39	1,80	6
KAINITE		-0,037	-0,193	-0,473	-0,834	-1,25	-2,15	-3,17	-4,23	-5,35	1
KIESERITE		0,683	-0,123	-0,905	-1,65	-2,36	-3,66	-4,85	-5,96	-7,03	1
LEONHARDITE		-0,53	-0,89	-1,30	-1,72	-2,15	-2,98	-3,80	-4,62	-5,42	1
LEONITE		-4,20	-3,98	-4,00	-4,18	-4,47	-5,23	-6,21	-7,31	-8,53	1
MAGNESITE		-7,62	-8,04	-8,54	-9,09	-9,67	-10,81	-12,00	-13,22	-14,44	2
MIRABILITE		-2,60	-1,23	-0,16	0,68	1,35	2,36	2,99	3,39	3,63	1
NAHCOLITE		-0,525	-0,250	-0,045	0,112	0,244	0,410	0,462	0,479	0,461	4
NATRON		-2,54	-1,44	-0,644	-0,076	0,322	0,802	0,910	0,766	0,515	2
NESQUEHONITE		-4,21	-4,58	-5,03	-5,54	-6,08	-7,16	-8,29	-9,46	-10,62	2
PENTAHYDRITE		-1,09	-1,29	-1,56	-1,87	-2,20	-2,86	-3,54	-4,25	-4,95	1
PIRSSONITE		-9,53	-9,54	-9,84	-10,35	-11,00	-12,49	-14,27	-16,26	-18,32	5
POLYHALITE		-13,57	-13,90	-14,60	-15,55	-16,66	-19,09	-21,79	-24,69	-27,75	1
SCHOENITE		-4,83	-4,33	-4,11	-4,09	-4,20	-4,67	-5,41	-6,32	-7,37	1
SEL LABILE		-5,93	-5,74	-5,87	-6,22	-6,71	-7,92	-9,41	-11,08	-12,89	1
SYLVITE		0,588	0,900	1,12	1,26	1,34	1,38	1,27	1,07	0,84	1
SYNGENITE		-7,95	-7,45	-7,24	-7,24	-7,39	-7,95	-8,80	-9,85	-11,07	1
TACHYHYDRITE		18,64	17,40	16,07	14,69	13,28	10,40	7,41	4,43	1,39	1
THÉNARDITE		-0,33	-0,29	-0,35	-0,475	-0,64	-1,03	-1,51	-2,03	-2,60	1
THERMONATRITE		0,144	-0,010	-0,276	-0,617	-1,01	-1,84	-2,77	-3,78	-4,79	2
TRONA		-1,64	-1,30	-1,17	-1,20	-1,32	-1,76	-2,46	-3,30	-4,20	4

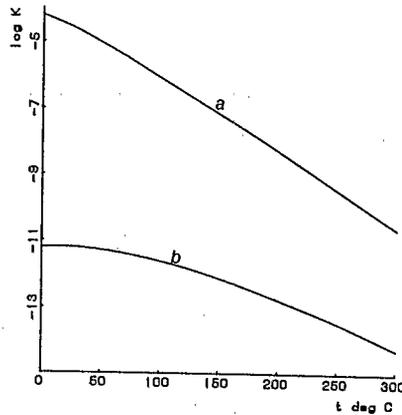
1 : HARVIE et WEARE (1980) ; 2 : KHARAKA et BARNES (1973) ; 3 : HELGESON *et al.* (1978) ; 4 : DROUBI (1976) ; 5 : HATCH (1972), cité dans DROUBI (1976) ; 6 : calculé à partir des données thermodynamiques de BARNER et SCHEUERMAN (1978).

d'intégrer les deux fonctions lorsqu'on simplifie  $I_2$ . L'intégration se fait par la méthode des surfaces : on calcule les surfaces élémentaires entre  $T_r$  et  $T$  par pas de 25 ° :

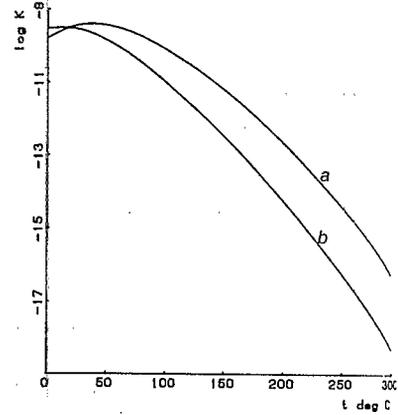
$$I_1 = \sum_{T_r}^T \frac{\Delta C_{p,r}^{\circ}(T) + \Delta C_{p,r}^{\circ}(T + 25)}{2} \quad 25$$



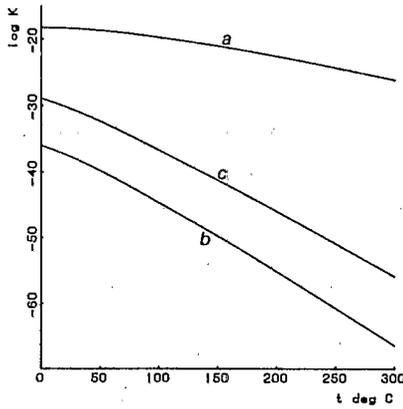
a CALCITE CaCO3  
 b MAGNESITE MgCO3  
 c DOLOMITE CaMg(CO3)2



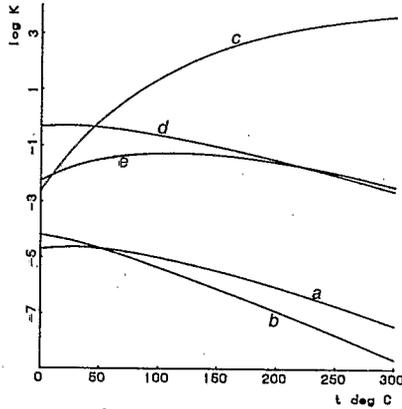
a NESQUEHONITE MgCO3.3H2O  
 b BRUCITE Mg(OH)2



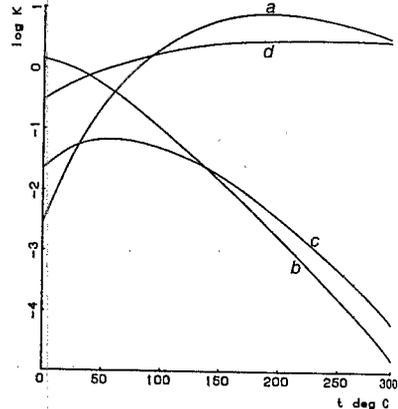
a GAYLUSSITE Na2CO3.CaCO3.6H2O  
 b PIRSSONITE Na2CO3.CaCO3.2H2O



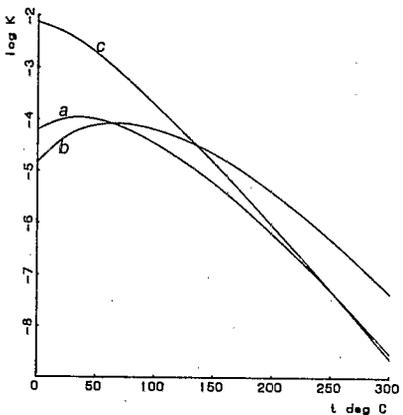
a ARTINITE Mg2(OH)2(CO3).3H2O  
 b HYDROMAGNESITE Mg5(CO3)4(OH)2.4H2O  
 c HUNTITE CaMg3(CO3)4



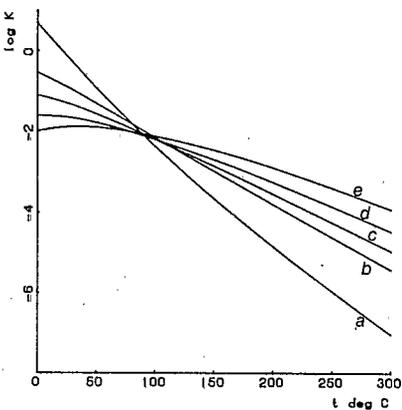
a GYPSE CaSO4.2H2O  
 b ANHYDRITE CaSO4  
 c HIRIABILITE Na2SO4.10H2O  
 d THENARDITE Na2SO4  
 e ARCANITE K2SO4



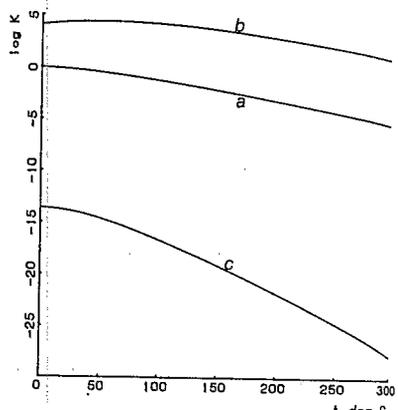
a NATRON Na2CO3.10H2O  
 b THERNONATRINITE Na2CO3.H2O  
 c TRONA Na2CO3.NaHCO3.2H2O  
 d NAHCOLITE NaHCO3



a LEONITE K2Mg(SO4)2.4H2O  
 b SCHOENITE K2Mg(SO4)2.6H2O  
 c BLOEDITE Na2Mg(SO4)2.4H2O



a KIESERITE MgSO4.H2O  
 b LEONHARDTITE MgSO4.4H2O  
 c PENTAHYDRITE MgSO4.5H2O  
 d HEXAHYDRITE MgSO4.6H2O  
 e EPSOMITE MgSO4.7H2O



a KAINITE KMgClSO4.3H2O  
 b CARNALLITE KMgCl3.6H2O  
 c POLYHALITE K2MgCa2(SO4)4.2H2O

Figure 1

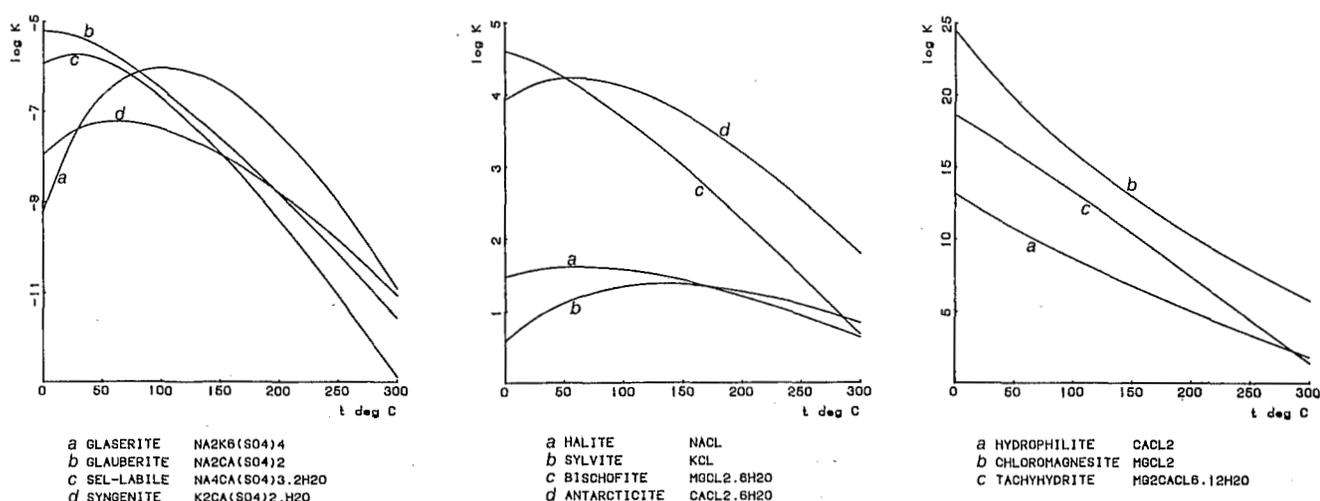


Fig. 1 — Représentation des variations entre 0 et 300 °C du logarithme décimal du produit de solubilité des minéraux évaporitiques.

$$I_2 = \sum_{T_r} \frac{T}{2} \frac{\Delta C_{p,r}^{\circ}(T)/T + \Delta C_{p,r}^{\circ}(T + 25) / (T + 25)}{25}$$

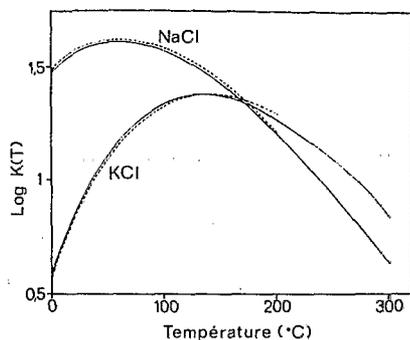
Si l'on connaît la valeur du produit de solubilité à 25 °C,  $K(T_r)$ , on dispose alors de tous les éléments pour calculer  $\log K(T)$  entre 0 et 300 °C.

Le tableau II donne les valeurs de  $\log K(T)$  sur tout le domaine de température considéré (0 - 300 °C). Bien entendu les valeurs « utiles » sont celles qui se limitent au domaine de stabilité du minéral. La figure 1 illustre les variations de  $\log K(T)$  pour tous les minéraux envisagés.

### III — TEST DE LA MÉTHODE

Parmi tous les minéraux considérés, il en est deux pour lesquels les valeurs de  $\log K(T)$  ont été déterminées de manière tout à fait différente. Il s'agit de la halite et de la sylvite. WOOD (1976) a calculé leurs produits de solubilité entre 0 et 200 °C par pas de 10 °, à partir des mesures de solubilité et des coefficients d'activité de  $Na^+$ ,  $K^+$  et  $Cl^-$  en fonction de la température. La figure 2 montre le parfait accord entre ses valeurs et celles de cet article. Cela ne prouve pas la validité de l'approximation sur la somme des entropies des sels simples puisque la halite et la sylvite ne sont composées que d'un seul sel simple. Mais cela prouve d'une part que le choix de l'entropie comme paramètre de calcul est bon, et d'autre part que les valeurs des entropies utilisées pour  $Na^+$ ,  $K^+$  et  $Cl^-$  sont correctes. Ceci est encourageant pour les entropies des autres ions tirés de la même source et que l'on ne peut pas tester ainsi.

Les valeurs des  $\log K(T)$  déjà connues pour d'autres minéraux ont été vraisemblablement calculées d'une façon proche de celle qui est décrite dans cet article. Il y a en général un bon accord entre les valeurs trouvées dans cette étude et celles que KHARAKA et BARNES ont publiées en 1973. Les seules différences détectées concernent l'epsomite et l'hexahydrate dont les valeurs de  $\log K(T)$  proposées par DROUBI (1976) à partir des données thermodynamiques de NAUMOV *et al.* (1971) montrent une variation inverse de celles de ce travail.



— Figure 2 —

Variation avec la température du logarithme décimal des produits de solubilité de la halite et de la sylvite. Comparaison des valeurs de WOOD (1976, en pointillé) et des valeurs obtenues dans cette étude (trait plein).

## CONCLUSION

En partant des données bibliographiques de solubilité à 25 °C et de variations d'entropie avec la température, les produits de solubilité de 41 minéraux simples et complexes des séries évaporitiques ont été estimés de 0 à 300 °C. Le programme de calcul de ces données a été créé pour un micro-ordinateur et peut être utilisé pour d'autres estimations. Les données proposées dans ce travail constituent une base indispensable pour l'application des programmes plus complexes de simulation des interactions sels-saumures dont le développement actuel laisse prévoir l'application progressive aux saumures chaudes.

## Abstract

### Estimation of the variations of the solubility products for the major salts from evaporitic environment as a function of temperature

This is an attempt to estimate the variations of the solubility products of the most important evaporitic minerals as a function of temperature. Entropy, as it shows the highest relative variations with temperature, was chosen as the only thermodynamic function to calculate the  $K(T)$  variations with a maximum of precision. The complex mineral formulas are written out in terms of the anhydrous simple salts and the hydration water. The main hypothesis is that the entropy of the minerals can be approximated at any temperature by summing the entropies of their constituent anhydrous simple salts and the hydration entropy. The entropies of ions, pure water, anhydrous simple salts and the hydration entropy (taken from gypsum) are known between 0 and 300 °C, thus allowing a microcomputer calculation of  $K(T)$ . There is a generally good agreement between the values obtained and those already published.

Evaporites, Solubility products, Temperature, Estimation

## BIBLIOGRAPHIE

- BARNER H.E. et SCHEUERMAN R.V. (1978) — Handbook of thermochemical data for compounds and aqueous species. Wiley Interscience, 156 p.
- DROUBIA A. (1976) — Géochimie des sels et des solutions concentrées par évaporation. Modèle thermodynamique de simulation. Application aux sols salés du Tchad. *Sci. Géol., Mém.*, Strasbourg, 46, 177 p.
- FRITZ B. (1975) — Etude thermodynamique et simulation des réactions entre minéraux et solutions. Applications à la géochimie des altérations et des eaux continentales. *Sci. Géol., Mém.*, Strasbourg, 41, 152 p.

- FRITZ B. (1981) — Etude thermodynamique et modélisation des réactions hydrothermales et diagénétiques. *Sci. Géol., Mém.*, Strasbourg, 65, 197 p.
- GARRELS R.M. et CHRIST C.L. (1965) — Solutions, minerals and equilibria. Freeman, Cooper and C<sup>o</sup>, 450 p.
- GUEDDARI M., MONNIN C., PERRET D., FRITZ B. et TARDY Y. (1983) — Geochemistry of the brines of the Chott El Jerid in Southern Tunisia. Application of Pitzer's equations. *Chem. Geol.*, 39, p. 165 - 178.
- GUEDDARI M. (1984) — Géochimie et thermodynamique des évaporites continentales. Etude du Lac Natron en Tanzanie et du Chott El Jerid en Tunisie. *Sci. Géol. Mém.*, Strasbourg, 76, 143 p.
- HARVIE C.E. et WEARE J.H. (1980) — The prediction of mineral solubilities in natural waters : the Na-K-Mg-Ca-Cl-SO<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>O system from zero to high concentration at 25 °C. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 44, p. 981 - 997.
- HARVIE C.E., MOLLER N. et WEARE J.H. (1984) — The prediction of mineral solubilities in natural waters : the Na-K-Mg-Ca-H-Cl-SO<sub>4</sub>-OH-HCO<sub>3</sub>-CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O system to high ionic strength at 25 °C. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 46, p. 723 - 752.
- HELGESON H.C. (1969) — Thermodynamics of hydrothermal systems at elevated temperatures and pressures. *Amer. J. Sci.*, 267, p. 724 - 804.
- HELGESON H.C., JONES J.A., MUNDT T., BROWN T.H., NIGRINI A., LEEPER R.H. et KIRKHAM D.H. (1971) — PATH-1 and data bank PATDAT, program n° 1000. Comp. lib. H.C. Helgeson, U.C. Berkeley, USA.
- HELGESON H.C., DELANY J.M., NESBITT M.W. et BIRD D.K. (1978) — Summary and critique of the thermodynamic properties of rock-forming minerals. *Amer. J. Sci.*, 278, A, p. 1 - 229.
- KHARAKA Y.K. et BARNES I. (1973) — SOLMNEQ : solution-mineral equilibrium computation. US Dept of the Interior, Geol. Surv. Computer Contrib., Rep. n° USGS WRD-73-002.
- MONNIN C. (1983) — Modélisation des solutions ioniques concentrées. Applications géochimiques. Thèse 3e cycle, Univ. Paul Sabatier, Toulouse, 86 p. multigr.
- MONNIN C. et SCHOTT J. (1984) — Determination of the solubility products of sodium carbonate minerals and an application to trona deposition in Lake Magadi (Kenya). *Geochim. Cosmochim. Acta*, 48, p. 571 - 581.
- NAUMOV C.B., RYZHENKO B.N. et KHODAKOVSKY T.L. (1971) — Atlas de données thermodynamiques (en russe). Atomizdat, Moscou, 239 p.
- PITZER K.S. (1979) — Theory : ion interaction approach. Activity coefficients in electrolyte solutions, R.M. PYTKOWICZ (ed.), CRC Press, vol. I, p. 157 - 208.
- ROBIE R.A., HEMINGWAY B.S. et FISHER J.R. (1978) — Thermodynamic properties of minerals and related substances at 298,15 °K and 1 bar (10<sup>5</sup> pascals) pressure and at higher temperature. *Geol. Surv. Bull.*, 1452, 456 p.
- TRUESDELL A.H. et JONES B.F. (1974) — WATEQ, a computer program for calculating chemical equilibria of natural waters. *J. Res. US Geol. Surv.*, 2, 2, p. 233 - 248.
- WAGMAN D.D., EVANS W.H., PARKER V.B., HALOW I., BAILEY S.M. et SCHUMM R.H. (1968) — Selected values of chemical thermodynamic properties. US Nat. Bur. Stand., Techn. Note, 270-3, 264 p.
- WOOD J.R. (1976) — Thermodynamics of brine-salt equilibria. II. The system NaCl-KCl-H<sub>2</sub>O from 0 to 200 °C. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 40, p. 1211 - 1220.