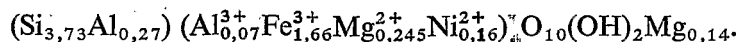


GÉOCHIMIE DE LA SURFACE. — *Evaluation de l'enthalpie libre de formation de montmorillonites ferrifères.* Note (\*) de MM. Yves Tardy, Jean-Jacques Trescases et Bertrand Fritz, présentée par M. Marcel Roubault.

L'enthalpie libre de formation d'une nontronite est calculée à partir d'une réaction de silicatation de la goëthite, dans les eaux d'une nappe de piedmont en Nouvelle-Calédonie. La comparaison avec les enthalpies libres de formation des minéraux argileux magnésiens et alumineux déjà connues, permet de calculer le coût énergétique de l'introduction du  $Fe^{3+}$  dans les réseaux des phyllosilicates.

Les données récentes acquises en thermodynamique expérimentale ont permis, ces dernières années, de prédire et de mieux comprendre les réactions qui, dans la nature, régissent les équilibres entre minéraux et solutions (1). Ces données expérimentales ont souvent été acquises pour des silicates de composition simple, si bien que l'on dispose d'informations valables dans les systèmes purement alumineux, ferreux ou magnésiens. Les illites, chlorites et smectites qui se forment dans la nature ont, nous le savons, des compositions chimiques extrêmement variables et apparaissent comme des solutions solides de plusieurs pôles : alumineux, ferrique, ferreux et magnésien. Dans les sols, sous climat tropical à saisons contrastées, les montmorillonites sont des beidellites dont les teneurs en aluminium, fer ferrique et magnésium dépendent essentiellement de la composition chimique de la roche mère (2). Dans les sédiments, les minéraux argileux ont également des compositions diverses, si bien qu'il n'est pas possible de caractériser une espèce minéralogique par une composition chimique donnée [(3), (4)]. A l'exception de quelques mesures faites sur des argiles de composition banale [(5) à (8)], les valeurs des enthalpies libres de formation utilisables sont celles qui ont été obtenues pour des phyllosilicates ou des silicates fibreux, comme le chrysotile (9), la sépiolite (10), le talc (11), la kaolinite (12) et la pyrophyllite (12). Pour estimer l'enthalpie libre de formation des argiles communes, on a besoin de données concernant des minéraux de la même famille, riches en fer ferrique.

I. CALCUL DE L'ENTHALPIE LIBRE DE FORMATION D'UNE NONTRONITE. — Les péridotites de Nouvelle-Calédonie livrent à l'altération des produits de nature variée. A proximité du col de Plum, en position de piedmont, les profils d'altération comprennent un horizon inférieur riche en nontronite et un horizon supérieur remanié, où coexistent la nontronite et la goëthite. En aval, la goëthite transportée mécaniquement dans les bas fonds, se trouve resilicifiée en profondeur. Ceci suggère que l'on se trouve chaque fois à proximité de l'équilibre nontronite-goëthite (13). La nontronite est nickélique et a pour formule structurale :



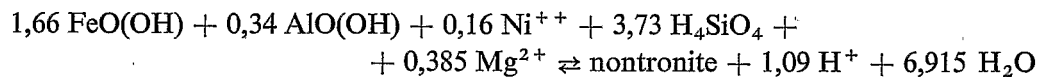
La goëthite est alumineuse et nickélique (13) et on peut supposer que les rapports Fe : Al : Ni sont identiques à ceux de la nontronite, avec laquelle elle se trouve en équilibre dans une nappe de composition connue (en mg/litre) :

pH	SiO <sub>2</sub>	Mg	Na	K	Ca	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	Cl <sup>-</sup>	Ni <sup>++</sup>
7,7	21,5	13,9	5,1	0,25	0,36	66,3	6,5	11,1	0,006

16 JUL. 1974  
O. R. S. I. O. M. Exl  
Collection de Références  
n° B6968 Geol.

Cette goëthite alumineuse et nickélifère a été considérée comme un mélange de goëthite  $\text{FeO}(\text{OH})$ , de diaspore  $\text{AlO}(\text{OH})$  et d'un oxyde ou hydroxyde de nickel équilibré par une concentration de  $\text{Ni}^{++}$  en solution égale à  $10^{-7}$  moles/litre ( $\sim 6$  ppb).

La réaction s'écrit :



$$\log K_{\text{ps nontronite}} = -3,73 \log [\text{H}_4\text{SiO}_4] - 0,385 \log [\text{Mg}^{2+}] - \\ - 0,16 \log [\text{Ni}^{2+}] + 1,09 \log \text{H}^+$$

où les valeurs entre crochets désignent les activités des ions en solution assimilées ici aux concentrations.

Dans l'eau de la nappe :  $\log [\text{H}_4\text{SiO}_4] = -3,44$  ;  $\log [\text{Mg}^{2+}] = -3,2$  ;  $\log [\text{Ni}^{2+}] = -7,0$  ;  $\log [\text{H}^+] = -7,7$  ; d'où  $\log K_{\text{ps}} = 6,79$ ,

$$\Delta G_{\text{R}}^{\circ} = -1,364 \log K_{\text{ps}} = -9,261$$

et

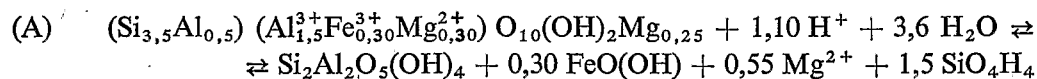
$$\Delta G_{\text{f}}^{\circ} \text{ nontronite} = + \Delta G_{\text{R}}^{\circ} - 6,915 \Delta G_{\text{f}}^{\circ} \text{H}_2\text{O}(1) + 1,66 \Delta G_{\text{f}}^{\circ} \text{FeO}(\text{OH}) + \\ + 0,34 \Delta G_{\text{f}}^{\circ} \text{AlO}(\text{OH}) + 0,16 \Delta G_{\text{f}}^{\circ} \text{Ni}^{2+} + 3,73 \Delta G_{\text{f}}^{\circ} \text{H}_4\text{SiO}_4 + 0,385 \Delta G_{\text{f}}^{\circ} \text{Mg}^{2+}.$$

Les valeurs utilisées sont les suivantes (en kcal/mole) :  $\text{H}_2\text{O}(1)$  :  $-56,69$  <sup>(14)</sup> ;  $\text{FeO}(\text{OH})$  :  $-117,0$  <sup>(15)</sup> ;  $\text{AlO}(\text{OH})$  :  $-219,9$  <sup>(12)</sup> ;  $\text{SiO}_4\text{H}_4$  :  $-312,56$  <sup>(16)</sup> ;  $\text{Mg}^{2+}$  :  $-108,9$  <sup>(14)</sup> ;  $\text{Ni}^{2+}$  :  $-11,1$  <sup>(14)</sup>.

Il vient ainsi  $\Delta G_{\text{f}}^{\circ} \text{ nontronite} = -1\,095,79$  kcal/mole.

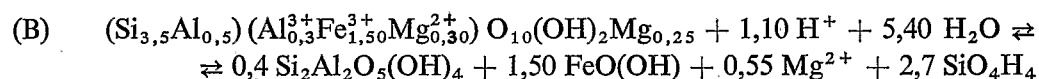
II. ESTIMATION DU COÛT ÉNERGÉTIQUE DU  $\text{Fe}^{3+}$ . — Une méthode d'évaluation de l'enthalpie libre de formation des silicates fibreux et en feuillets a été proposée <sup>(17)</sup>. L'enthalpie libre de formation peut être estimée en faisant la somme des enthalpies libres des oxydes constituants, déterminés grâce aux valeurs déjà connues. C'est ainsi qu'en résolvant les systèmes chrysotile :  $-965$  kcal/mole <sup>(9)</sup>, talc :  $-1\,320$  kcal/mole <sup>(11)</sup>, sépiolite :  $-1\,020,45$  kcal/mole <sup>(10)</sup>, kaolinite :  $-910$  kcal/mole <sup>(12)</sup> et pyrophyllite :  $-1\,260$  kcal/mole <sup>(12)</sup>, on obtient les valeurs des enthalpies libres de formation des oxydes silicatés (en kcal/mole) :  $\text{MgO}$  échangeable =  $-159,2$  ;  $\text{MgO}$  structural =  $-149,2$  ;  $\text{SiO}_2$  =  $-204,6$  ;  $\text{Al}_2\text{O}_3$  =  $-382,4$  ;  $\text{H}_2\text{O}$  =  $-59,2$  dans le cas des édifices dioctaédriques et  $-54,1$  dans le cas des édifices trioctaédriques. Par analogie avec  $\text{FeO}$  <sup>(17)</sup>, la valeur de l'enthalpie libre de formation de  $\text{NiO}$  silicaté est évaluée à  $-54,5$  kcal/mole. En additionnant ces valeurs dans les proportions qui sont celles des formules structurales, on peut obtenir une estimation de l'enthalpie libre de formation des argiles aluminomagnésiennes. La connaissance de l'enthalpie libre de formation de la nontronite de Nouvelle-Calédonie permet, par différence, d'estimer la valeur du  $\Delta G_{\text{f}}^{\circ} \text{Fe}_2\text{O}_3$  silicaté. La valeur trouvée est de  $-171$  kcal/mole, ce qui n'est pas trop éloigné du chiffre  $-177,7$  kcal/mole estimé pour les phyllosilicates de très bonne cristallinité <sup>(17)</sup>.

III. INFLUENCE DE LA TENEUR EN  $\text{Fe}^{3+}$  SUR LE DOMAINE DE STABILITÉ DES MONTMORILLONITES. — Si on admet que la valeur  $\Delta G_f^\circ \text{Fe}_2\text{O}_3$  dans les silicates phylliteux est proche de  $-176$  kcal/mole avec une erreur, due aux différentes méthodes de calcul, de l'ordre de  $\pm 5$  kcal/mole et en utilisant les résultats obtenus pour  $\text{MgO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$  et  $\text{H}_2\text{O}$  (<sup>17</sup>), on peut calculer l'enthalpie libre de formation de deux montmorillonites fictives A et B et comparer leur domaine de stabilité à l'équilibre avec la kaolinite et la goëthite, ce qui est un exemple fréquent dans les altérations. L'octaèdre de la montmorillonite B est plus riche en fer et moins alumineux que celui de la montmorillonite A.



pour un  $\Delta G_f^\circ$  montmorillonite =  $-1\,268,30$  kcal/mole,  $\Delta G_R = -1,451$  kcal

$$\text{et } \log K_R = 0,55 \log [\text{Mg}^{2+}]/[\text{H}^+]^2 + 1,5 \log [\text{SiO}_4\text{H}_4] = 1,064$$



pour  $\Delta G_f^\circ$  montmorillonite =  $-1\,144,40$  kcal/mole ;  $\Delta G_R = +7,224$  kcal

$$\text{et } \log K_R = 0,55 \log [\text{Mg}^{2+}]/[\text{H}^+]^2 + 2,7 \log [\text{SiO}_4\text{H}_4] = -5,296.$$

Pour une même concentration en magnésium et pour un même pH, la concentration en silice, qui permet la transformation de la montmorillonite en goëthite et en kaolinite, sera d'autant plus grande que la montmorillonite contient moins de fer. Si l'on prend  $\log [\text{Mg}^{2+}]/[\text{H}^+]^2 = 10$  on obtient  $\log [\text{H}_4\text{SiO}_4] = -2,96$  (A) contre  $-3,99$  (B) ce qui correspond respectivement à 60 mg/litre et 6 mg/litre de  $\text{SiO}_2$ . Cette constatation reste valable pour des valeurs différentes de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  silicaté : pour  $\Delta G_f^\circ \text{Fe}_2\text{O}_3 = -173$  kcal/mole,  $\text{SiO}_2 = 111$  mg/litre (A) contre 24 mg/litre (B) ; pour  $\Delta G_f^\circ \text{Fe}_2\text{O}_3 = -178$  kcal/mole,  $\text{SiO}_2 = 47,2$  mg/litre (A) contre 2,3 mg/litre (B). En d'autres termes, les argiles peuvent être en équilibre avec des solutions d'autant plus diluées qu'elles sont plus riches en fer ferrique.

CONCLUSION. — L'estimation de l'enthalpie libre de formation des argiles à composition chimique complexe est une entreprise délicate. En l'absence d'un nombre considérable de mesures calorimétriques ou de solubilité, une méthode empirique peut être appliquée en additionnant les coûts énergétiques estimés de chacun des oxydes ou hydroxydes dans les réseaux silicatés en fonction de leurs proportions respectives dans les minéraux considérés.

— En l'absence également des mesures faites sur des pôles ferriques, une évaluation du coût énergétique du  $\text{Fe}^{3+}$  dans les octaèdres des phyllosilicates est possible, grâce à la réaction d'équilibre goëthite  $\rightleftharpoons$  nontronite dans les eaux d'une nappe de composition connue.

— Il devient clair que deux minéraux de compositions chimiques différentes ont des enthalpies libres différentes et des domaines de stabilité différents, et que ce

n'est pas obligatoirement celui qui a l'enthalpie libre la plus négative qui est le plus stable.

— La valeur obtenue pour  $\Delta G_f^0 \text{Fe}_2\text{O}_3$  silicaté est de  $-176 \text{ kcal/mole} \pm 5 \text{ kcal}$ . Il devient donc possible, en utilisant les valeurs obtenues dans le système alumineux et magnésien, d'estimer le  $\Delta G_f^0$  de n'importe quel minéral argileux.

— Dans les conditions naturelles de l'altération, les phyllosilicates devraient apparaître en équilibre avec des solutions d'autant plus diluées qu'ils sont plus riches en fer ferrique.

(\*) Séance du 28 janvier 1974.

- (1) R. M. GARRELS et C. L. CHRIST, *Solutions, minerals and equilibria*, Harper and Row, New York, 1965, 450 pages.
- (2) H. PAQUET, *Thèse Sc. Strasbourg et Mem. Serv. carte Géol. Als. Lorr.*, 1970, 210 pages.
- (3) G. MILLOT, *Géologie des Argiles*, Masson, Paris, 1964, 499 pages.
- (4) N. TRAUTH, *Thèse Sc. Strasbourg*, 1973 (à paraître).
- (5) R. M. WEAVER, M. L. JACKSON et J. K. SYERS, *Soil Sc. Soc. Amer. Proc.*, 35, 1971, p. 823-830.
- (6) J. A. KITTRICK, *Soil Sc. Soc. Amer. Proc.*, 35, 1971, p. 140-145.
- (7) J. A. KITTRICK, *Soil Sc. Soc. Amer. Proc.*, 35, 1971, p. 820-823.
- (8) R. C. ROUNTON et J. A. KITTRICK, *Soil Sc. Soc. Amer. Proc.*, 35, 1971, p. 714-718.
- (9) P. B. HOSTETLER et C. L. CHRIST, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 32, 1968, p. 482-497.
- (10) C. L. CHRIST, P. B. HOSTETLER et R. M. SIEBERT, *Amer. Journ. Sc.*, 273, 1973, p. 65-83.
- (11) O. P. BRICKER, H. W. NESBITT et W. D. GUNTERI, *Amer. Min.*, 58, 1973, p. 64-72.
- (12) E-an ZEN, *Amer. Min.*, 57, 1972, p. 524-553.
- (13) J. J. TRESCASES, *Thèse Sc. Strasbourg*, 1973, 347 pages.
- (14) R. A. ROBIE et D. R. WALDBAUM, *U. S. Geol. Surv. Prof. Paper*, 1259, 1968, 256 pages.
- (15) Y. P. MELNIK, *Inst. Geochim. Acad. Sc. Ukraine, URSS*, Kiev, 1972, 193 pages.
- (16) H. C. HELGESON, *Amer. Journ. Sc.*, 267, 1969, p. 729-804.
- (17) Y. TARDY et R. M. GARRELS, *Geochim. Cosmochim. Acta* (à paraître).

Centre de Sédimentologie et de Géochimie de la Surface,  
1, rue Blessig, 67084 Strasbourg ;  
Office de la Recherche Scientifique Outre-Mer,  
24, rue Bayard, 75008 Paris.