

ÉTUDE THERMODYNAMIQUE DE QUELQUES SILICATES NÉOFORMÉS EN MILIEU CONFINÉ CARBONATÉ SODIQUE CONSÉQUENCES GÉOCHIMIQUES

Gilbert F. MAGLIONE (*) et Marie-Hélène MAGLIONE (**)

RÉSUMÉ. — Les constantes d'équilibre thermodynamique de quatre silicates sodiques, néoformés en milieu confiné carbonaté sodique, ont été déterminées par des mesures de solubilité à 25 °C, 40 °C, 60 °C et 1 atm. de pression totale. Les minéraux sont stables dans des eaux alcalines, riches en sodium et en silice. Le lac Tchad, les lacs et dépressions interdunaires de son rivage septentrional, représentent autant de milieux favorables à la précipitation de ces minéraux dont le comportement les apparente aux minéraux argileux. De tels milieux ont connu un développement tout au long de l'Holocène sur l'ensemble de la Cuvette Tchadienne. Outre leur valeur indicatrice des conditions géochimiques du milieu de dépôt, ces minéraux peuvent constituer d'excellents marqueurs des variations hydrologiques et climatiques des derniers millénaires.

I — DISPOSITIF EXPÉRIMENTAL (fig. 1)

Pour les mesures de solubilité, les échantillons sont débarrassés de toutes traces d'impuretés carbonatées sodiques (gaylussite, trona) et des saumures interstitielles par lavages répétés aux ultra-sons, dans de l'eau distillée. Ils sont ensuite traités par de l'EDTA tamponné pour enlever la calcite disséminée, puis séchés à température ambiante.

Les études sont conduites en eau bidistillée à 25 °C, 40 °C et 60 °C et 1 atmosphère de pression totale; 5 g de matériel sont pesés ($\pm 0,1\%$) et mis en contact avec 1 000 ml d'eau bidistillée dans des flacons de polyéthylène à 25 °C et de verre pyrex inerte à 40 °C et 60 °C, totalement immergés dans des bains d'eaux thermostatiquement contrôlés, de 30 l de capacité. Le chauffage est assuré par un serpentín de cuivre immergé opérant par l'intermédiaire d'un relais contrôlé par un thermorégulateur à mercure; un vigoureux mixage est

(*) Office de la Recherche Scientifique et Technique Outre-Mer, 24 rue Bayard, 75008 Paris.

(**) 06790 Aspremont.

25 JAN. 1974
O. R. S. T. O. M.

Collection de Référence
n° 86608 G-est.

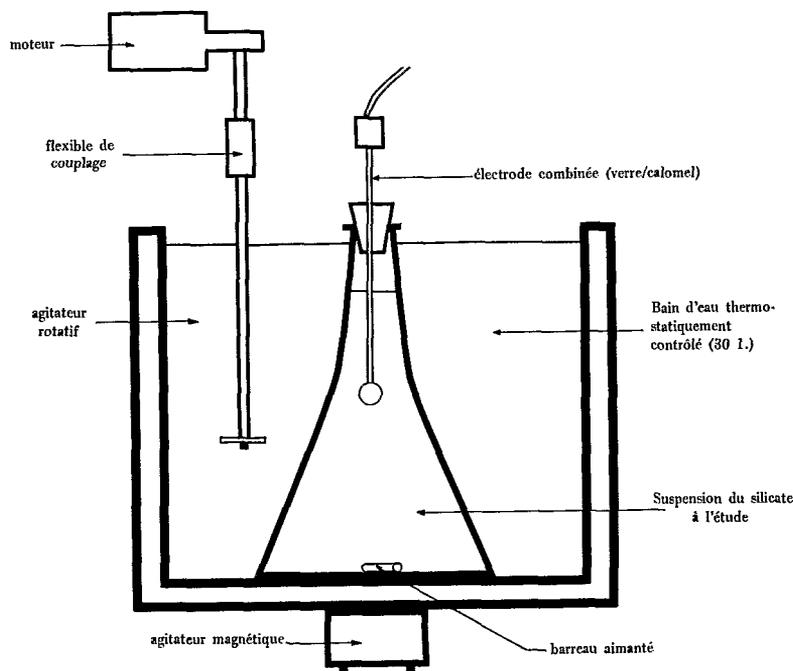


FIG. 1. — Dispositif expérimental.

assuré par un agitateur rotatif actionné par un moteur électrique à vitesse variable. Le brassage et la grande inertie thermique du bain permettent un contrôle de la température à $\pm 0,1$ °C. A l'intérieur des flacons, le mixage est assuré à l'aide d'un agitateur magnétique.

Des aliquotes (10 ml) sont périodiquement prélevées à l'aide d'une seringue; une fraction est aussitôt analysée pour le pH, tandis qu'une autre est filtrée sur filtre millipore (0.45 μ) et sert ensuite à la détermination des teneurs en sodium et en silice.

Le pH est déterminé à l'aide d'une micro-électrode combinée verre-calomel en utilisant un pH/millivoltmètre Orion 801 à lecture digitale.

La concentration de l'ion sodium est déterminée par photométrie de flamme à l'aide d'un spectromètre Jarell-Ash Atomsorb. L'activité de ce même ion sodium est déterminée en utilisant une électrode spécifique de cet ion (Corning n° 476210) et le même pH mètre Orion 801.

La silice réactive est analysée par spectrophotométrie sur spectrophotomètre Beckman DU modèle 2400 par la méthode du complexe réduit silicomolybdique décrite par MULLEN et RILEY (1955), modifiée par STRICKLAND et PARSONS (1965).

L'équilibre de dissolution est estimé atteint lorsque concentration (SiO_2) et activités (H^+ , Na^+) présentent, sur une période de quelques mois, des valeurs constantes.

Les échantillons ont été examinés par diffractométrie des rayons X avant et après les expériences; aucun changement n'a été décelé dans les phases solides, excepté pour la kanémite qui, aux trois températures, présente une dissolution incongruente.

L'obtention des constantes d'équilibre par mesure de solubilité ne constitue qu'une mesure indirecte dans la détermination des relations de stabilité de ces minéraux; en

effet, toutes nos mesures ont été effectuées en approchant les courbes de solubilité à l'équilibre, uniquement par le côté de la sous-saturation. Or, la littérature montre que cette approche constitue un obstacle important dans le cas de substances peu solubles, comme les silicates.

ALEXANDER *et al.* (1954), KRAUSKOPF (1956) ont trouvé que les valeurs de solubilité de la saline de Liwa (MAGLIONE, 1970 a), de la kényaite provenant de la cuvette de Kafra (sous-saturation et sursaturation), pouvaient différer de plus de 5 %. Les valeurs obtenues dans ce travail sont donc à considérer comme des valeurs minimales.

II — DONNÉES SUR LES SILICATES DE DÉPART

La kanémitte est un silicate sodique hydraté récemment découvert dans les « natronières » du Tehad (MAGLIONE, 1970, b). Ses données cristallographiques ont été publiées dans une précédente note (JOHAN et MAGLIONE, 1972); sa formule est $\text{NaH}(\text{Si}_2\text{O}_4(\text{OH})_2) \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$.

Kényaite et magadiïte sont deux nouveaux silicates hydratés sodiques découverts au lac Magadi, Kenya et décrits par EUGSTER (1967); ils répondent aux formules respectives, $\text{Na Si}_{11} \text{O}_{20,5}(\text{OH})_4 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ et $\text{Na Si}_7 \text{O}_{13}(\text{OH})_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$. Ces deux minéraux sont présents dans les dépôts salins lacustres du Pléistocène. La magadiïte correspond à un précipité direct à partir de saumures alcalines, tandis que la kényaite est un produit intermédiaire dans la transformation de la magadiïte en chert sous l'action d'eaux météoriques diluées, percolant à travers les lits lacustres (EUGSTER, 1969).

Comme matériau de départ nous avons utilisé de la magadiïte néoformée provenant de la saline de Liwa (MAGLIONE, 1970 a), de la kényaite provenant de la cuvette de Kafra (Niger) et de la kanémitte de la saline d'Andjia.

La makatite, $\text{Na Si}_2\text{O}_3(\text{OH})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ a été découverte pour la première fois dans un forage au lac Magadi par HAY (1968); ses données cristallographiques ont été décrites par SHEPPARD *et al.* (1970).

III — RÉSULTATS ANALYTIQUES

1. Constantes d'équilibre thermodynamique

Les résultats des mesures finales du pH, des activités de l'ion sodium et des concentrations en silice sont donnés dans le tableau I.

Rappelons que l'activité d'un ion en solution est sa « concentration thermodynamique », ou concentration efficace dans le milieu considéré. En effet l'efficacité d'un ion en solution dépend de la présence des autres ions. On a :

$$a_i = \gamma_i \cdot x_i$$

où

$$a_i = \text{activité de l'ion } i$$

$$x_i = \text{coefficient d'activité compris en général entre 0 et 1}$$

$$\gamma_i = \text{concentration de l'ion } i$$

TABLEAU I
Valeurs des diverses activités en fin d'expérience

| | 25°C | | | 40°C | | | 60°C | | |
|-------------|-------|---------------------|---------------------|-------|---------------------|---------------------|-------|---------------------|---------------------|
| | pH | aNa ⁺ | aSiO ₂ | pH | aNa ⁺ | aSiO ₂ | pH | aNa ⁺ | aSiO ₂ |
| Kényaite | 9,24 | 10 ^{-3,51} | 10 ^{-2,58} | 9,07 | 10 ^{-3,40} | 10 ^{-2,49} | 8,94 | 10 ^{-3,20} | 10 ^{-2,34} |
| Magadiite | 8,67 | 10 ^{-3,44} | 10 ^{-2,81} | 9,01 | 10 ^{-3,35} | 10 ^{-2,53} | 8,95 | 10 ^{-3,34} | 10 ^{-2,41} |
| Kanémité | 10,62 | 10 ^{-2,07} | 10 ^{-1,82} | 10,42 | 10 ^{-1,92} | 10 ^{-1,75} | 10,07 | 10 ^{-2,00} | 10 ^{-1,78} |
| Makatite(*) | 10,49 | 10 ^{-1,70} | 10 ^{-1,82} | — | — | — | — | — | — |

(*) Valeurs de BRICKER (communication personnelle, 1972).

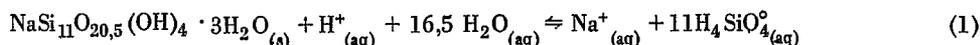
Par interactions électriques entre eux, les ions perdent de leur efficacité; c'est la théorie de « DEBYE HÜCKEL ».

Les données expérimentales nous fournissent directement les valeurs des activités des ions hydrogène et sodium en fin d'expérience. Quant à l'acide silicique, son activité peut être considérée comme peu différente de sa concentration qui est la seule déterminée analytiquement. En effet nous sommes en présence de solutions diluées et de plus cet acide existe sous forme moléculaire, non chargée dans cette gamme de pH ($\leq 9,5$), sauf dans le cas de la kanémité et de la makatite.

Les différentes espèces kényaite, magadiite, kanémité, makatite, auront une activité égale à l'unité, puisque prises à l'état solide et en admettant que le matériau de départ réponde à la formule stoechiométrique. Dans le cas où la dissolution de ces espèces fait intervenir de l'eau, son activité sera aussi considérée comme unitaire étant donné la dilution des solutions du milieu expérimental.

A partir des résultats expérimentaux, il est possible de calculer les constantes d'équilibre thermodynamique, les énergies libres et enthalpies de formation de ces silicates; les réactions suivantes (1 à 4) décrivent leur mise en solution.

a) *Kényaite*



avec, comme constante de dissolution

$$K_{\text{kényaite}} = \frac{(\text{Na}^+) (\text{H}_4\text{SiO}_4)^{11}}{(\text{H}^+) (\text{H}_2\text{O})^{16,5}} \quad (*) \quad (1')$$

En substituant les données analytiques dans l'équation (1'), nous obtenons :

$$K_{\text{kényaite}} \text{ 25 }^\circ\text{C} = 10^{-22,6}$$

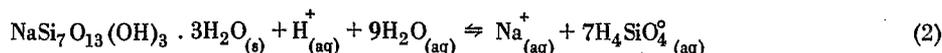
$$K_{\text{kényaite}} \text{ 40 }^\circ\text{C} = 10^{-21,7}$$

$$K_{\text{kényaite}} \text{ 60 }^\circ\text{C} = 10^{-20,0}$$

(*) Les termes en () représentent les activités des ions correspondants.

A 25 °C notre valeur s'écarte assez sensiblement de celle déterminée, dans les mêmes conditions expérimentales, par BRICKER (1969) qui a obtenu une constante de $10^{-25,0}$.

b) *Magadiite*



avec :

$$K_{\text{magadiite}} + \frac{(\text{Na}^+) (\text{H}_4\text{SiO}_4)^7}{(\text{H}^+) (\text{H}_2\text{O})^9} \quad (2')$$

et en substituant :

$$K_{\text{magadiite}, 25\text{ °C}} = 10^{-14,4}$$

$$K_{\text{magadiite}, 40\text{ °C}} = 10^{-12,1}$$

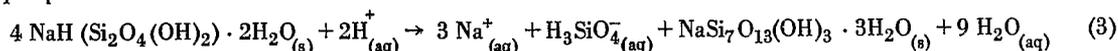
$$K_{\text{magadiite}, 60\text{ °C}} = 10^{-11,3}$$

A 25 °C, notre valeur est en excellent accord avec celle de BRICKER (1969) qui obtient $10^{-14,3}$.

c) *Kanémite*

L'analyse par diffractométrie des rayons X de la phase solide en fin d'expérience n'a montré, aux trois températures, que les pics de la magadiite, assez mal cristallisée. La réaction semble avoir été totale puisque nous n'avons pas décelé les raies de diffraction de la kanémite de départ. Aux trois températures, il apparaît donc que ce silicate présente une *dissolution incongruente*, phénomène assez commun parmi les sels évaporitiques (carnallite, trona,...).

Les résultats analytiques des phases solide et liquide en fin d'expérience permettent de proposer la réaction de dissolution suivante :



Pour cette réaction, la constante de dissolution s'écrit :

$$K_{\text{kanémite}} = \frac{(\text{Na}^+)^3 (\text{H}_3\text{SiO}_4^-) (\text{H}_2\text{O})^9}{(\text{H}^+)^2} \quad (3')$$

En remplaçant par les valeurs expérimentales dans l'équation (3'), nous obtenons pour les diverses températures :

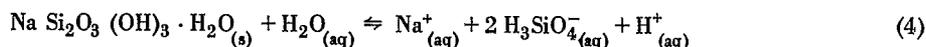
$$K_{\text{kanémite}, 25\text{ °C}} = 10^{+13,2}$$

$$K_{\text{kanémite}, 40\text{ °C}} = 10^{+13,3}$$

$$K_{\text{kanémite}, 60\text{ °C}} = 10^{+12,4}$$

d) *Makatite*

La solubilité de ce silicate vient d'être étudiée à 25 °C par BRICKER (communication personnelle, 1972) qui écrit sa mise en solution :



avec comme constante d'équilibre :

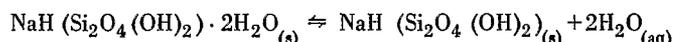
$$K_{\text{makatite}} = \frac{(\text{Na}^+) (\text{H}_3\text{SiO}_4^-)^2 (\text{H}^+)}{(\text{H}_2\text{O})} \quad (4')$$

et en remplaçant par les valeurs expérimentales :

$$K_{\text{makatite}, 25^\circ\text{C}} = 10^{-15.8}$$

La faible quantité de matériel dont nous avons pu disposer ne nous a pas permis de mener des expériences concluantes aux températures de 25 °C et 40 °C. En effet, nous n'avons pas pu effectuer de diagrammes de rayons X sur la phase solide en fin d'expérience. Aussi est-il possible que la dissolution de la makatite, tout comme celle de la kanémite, soit incongruente.

Les analyses chimiques et thermiques conduites sur la kanémite et la makatite montrent que ces deux silicates sont très proches; la kanémite diffère uniquement de la makatite par son rapport H₂O/SiO₂, tandis que la teneur en Na₂O est quasi identique dans les deux espèces. Cette similitude apparaît encore plus clairement si l'on écrit la formule de la makatite sous la forme NaH (Si₂O₄ (OH)₂). H₂O, dans laquelle seule une molécule d'eau la différencie de la kanémite. D'autre part l'étude du comportement thermique de la kanémite (JOHAN et MAGLIONE, 1972) a montré la facilité avec laquelle cette espèce perdait sa double couche d'eau, faiblement liée, située entre les feuillets, suivant la réaction :



L'observation de la courbe d'analyse thermique différentielle de la makatite (SHEPPARD *et al.*, 1970) montre dès le départ une réaction endothermique qui pourrait correspondre à la perte d'une molécule d'H₂O, là aussi faiblement liée.

Il n'est donc pas impossible que nous ayons travaillé sur la forme déshydratée, NaH (Si₂O₄ (OH)₂), tant pour la kanémite que pour la makatite. Les formules chimiques et les énergies libres de formation de ces deux espèces à 25 °C sont trop voisines pour n'être pas la conséquence de quelque analogie structurale.

2. Énergies libres de formation à 25 °C et 1 atmosphère

Les énergies libres des réactions (1) à (4) sont données par la formule :

$$\Delta G_R^\circ = \Delta G_f^\circ \text{ produits} - \Delta G_f^\circ \text{ réactifs} \quad (5)$$

dans laquelle

ΔG_R° = énergie libre de la réaction

ΔG_f° produits = énergie libre de formation des divers produits

ΔG_f° réactifs = énergie libre de formation des divers réactants.

Dans des conditions standard de température et de pression, ΔG_R° (exprimé en kilocalories) est relié au logarithme népérien de la constante d'équilibre thermodynamique (dans les mêmes conditions standard de référence) par la relation :

$$\Delta G_R^\circ = -RT \ln K \quad (6)$$

dans laquelle

$\ln K$ = logarithme népérien de la constante d'équilibre

T = température absolue

R = constante des gaz parfaits (0,00199 kcal/mole).

Les valeurs des énergies libres de formation des diverses espèces dans l'équation (5), exceptées celles concernant les silicates objets de cette étude, sont données à 25 °C et 1 atm. (ROBIE et WALDBAUM, 1969; BERNER, 1971). On tire alors de (5) les énergies libres de formation des silicates étudiés ici, à 25 °C et 1 atm.

Nous obtenons :

$$\Delta G_f^\circ \text{ kényaïte} = -2596,7 \text{ kcal/mole}$$

$$\Delta G_f^\circ \text{ magadiïte} = -1760,3 \text{ " "}$$

$$\Delta G_f^\circ \text{ kanémite} = -684,8 \text{ " "}$$

$$\Delta G_f^\circ \text{ makatite} = -626,1 \text{ " "}$$

Là encore, notre valeur se rapproche de celle déterminée par BRICKER (1969) pour la magadiïte (-1762,2 kcal), mais s'en éloigne assez sensiblement pour la kényaïte (-2603,5 kcal).

3. Enthalpies de formation

Les variations d'enthalpie, Δ°_R , permettent d'exprimer quantitativement les variations de la constante d'équilibre thermodynamique avec la température. Cette relation est donnée par l'équation de VAN'T HOFF

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{\Delta H_R^\circ}{RT^2} \quad (7)$$

dans laquelle ΔH°_R est en kcal/mole.

Pour faciliter les calculs, il convient d'écrire l'équation (7) sous sa forme intégrée. Dans l'intervalle réduit de température dans lequel nous avons travaillé (25° - 60 °C), ΔH°_R peut être considéré comme constant et l'intégration de l'équation (7) donne :

$$d \ln K = \ln K = \frac{\Delta H_R^\circ}{R} \cdot \frac{dT}{T^2} = -\frac{\Delta H_R^\circ}{RT} + C \quad (8)$$

dans laquelle C représente la constante d'intégration.

Si nous passons des logarithmes népériens aux logarithmes décimaux, l'équation (8) prend la forme :

$$\log K = -\frac{\Delta H_R^\circ}{2,303 RT} + C \quad (9)$$

ou encore

$$\log K = -\frac{\Delta H_R^\circ}{0,00458} + C \quad (10)$$

ΔH°_R étant considéré comme constant, la courbe exprimant les variations de $\log K$ en fonction de $1/T$ est une droite dont la pente vaut :

$$-\frac{\Delta H^\circ_R}{0,00458}$$

Les courbes exprimant les variations de $\log K$ en fonction de $1/T$ pour les silicates étudiés sont reportées dans la figure 2.

Par la méthode des moindres carrés, on a obtenu les équations des droites de régression suivantes :

$$\text{kenyaite, } \log K = - 7,726 \cdot 10^3 \times \frac{1}{T} + 3,1384$$

$$\text{magadiïte, } \log K = - 12,097 \cdot 10^3 \times \frac{1}{T} + 25,922$$

$$\text{kanémitte, } \log K = + 2,66 \cdot 10^3 \times \frac{1}{T} + 4,50$$

En conséquence, les valeurs des enthalpies des réactions (1) à (3), ΔH°_R sont :

$$\Delta H^\circ_{R(1)} = + 35,4 \text{ kcal/mole}$$

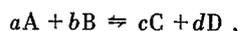
$$\Delta H^\circ_{R(2)} = + 55,4 \quad "$$

$$\Delta H^\circ_{R(3)} = - 12,2 \quad "$$

Les enthalpies de formation de ces silicates peuvent alors être déterminées d'après la relation :

$$\Delta H^\circ_R = \Sigma \Delta H^\circ_f \text{ produits} - \Sigma \Delta H^\circ_f \text{ réactifs} \quad (11)$$

Pour l'équation générale



l'équation (11) devient

$$\Delta H^\circ_R = c\Delta H^\circ_{fC} + d\Delta H^\circ_{fD} - a\Delta H^\circ_{fA} - b\Delta H^\circ_{fB} \quad (12)$$

soit :

$$a\Delta H^\circ_{fA} = c\Delta H^\circ_{fC} + d\Delta H^\circ_{fD} - b\Delta H^\circ_{fB} - \Delta H^\circ_R \quad (13)$$

Dans cette expression ΔH°_{fA} représente les enthalpies de formation de la kenyaite, de la magadiïte et de la kanémitte dans les conditions standard de température et de pression (25 °C et 1 atm.). Les valeurs ΔH°_f pour Na^+ , H^+ et H_2O sont connues et tabulées (ROSSINI *et al.*, 1962; BERNER, 1971). Les valeurs ΔH°_f de ces silicates sont :

$$\Delta H^\circ_f \text{ kényaite} = - 2805,5 \text{ kcal/mole}$$

$$\Delta H^\circ_f \text{ magadiïte} = - 1941,5 \quad "$$

$$\Delta H^\circ_f \text{ kanémitte} = - 764,0 \quad "$$

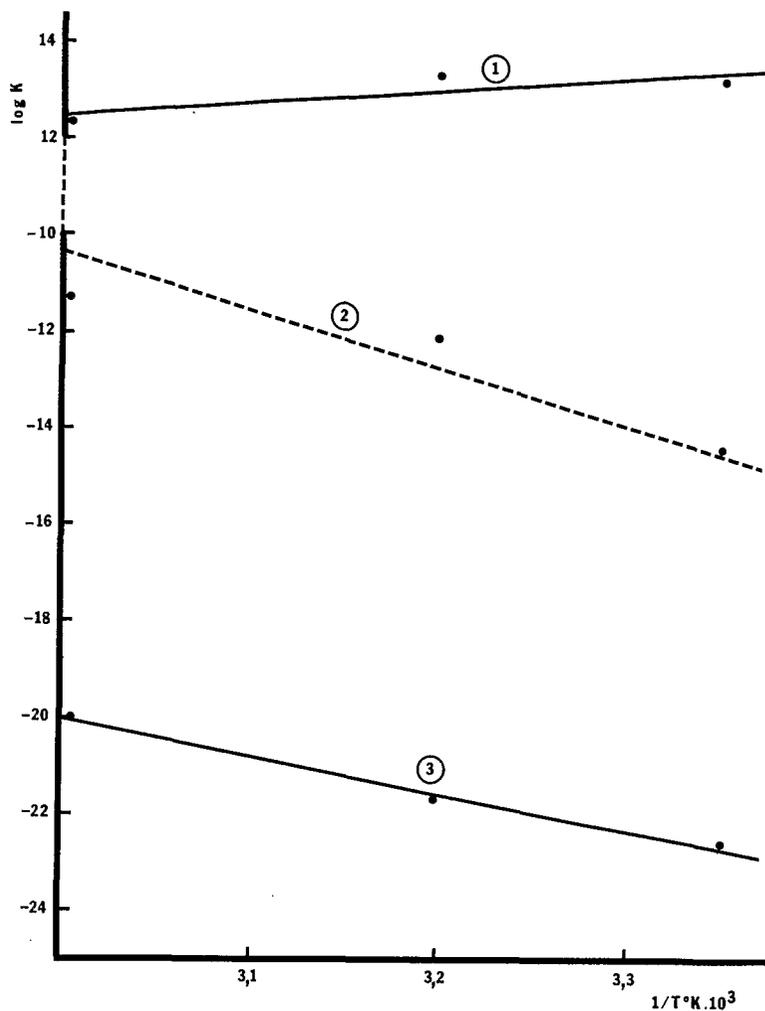


FIG. 2. — Log K vs 1/T entre 25° et 60 °C et 1 atm.
1. Kanémite; 2. Magadiite; 3. Kényaïte.

4. Entropies à 25 °C

La variation d'entropie au cours d'une réaction à la température T, ΔS°_T , est liée à la variation de son enthalpie, ΔH°_R , et à la variation de son énergie libre, ΔG°_R , par la relation :

$$\Delta S^{\circ}_T = \frac{\Delta H^{\circ}_R - \Delta G^{\circ}_R}{T} \quad (14)$$

ΔH°_R et ΔG°_R ayant été calculées précédemment pour les réactions de dissolution des différents silicates, on obtient :

$$\Delta S_{25}^\circ \text{ kényaïte} = + 15,1 \text{ cal/mole/degé}$$

$$\Delta S_{25}^\circ \text{ magadiïte} = + 119,9 \quad "$$

$$\Delta S_{25}^\circ \text{ kanémitte} = + 19,6 \quad "$$

D'autre part la variation d'entropie de la réaction, ΔS°_T , est liée aux entropies des produits (S°_T produits) et des réactifs (S°_T réactifs) par la relation :

$$\Delta S^\circ_T = \Sigma S^\circ_T \text{ produits} - \Sigma S^\circ_T \text{ réactifs}$$

Les entropies des composés ou ions intervenant dans les réactions de dissolution étant, en général, fournies par la littérature (BERNER, 1971, KRAUSKOPF, 1967), on a pu déduire de (15) les entropies des silicates étudiés :

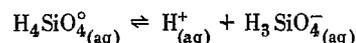
$$S_{25}^\circ \text{ kényaïte} = + 227,8 \text{ cal/mole/degé}$$

$$S_{25}^\circ \text{ magadiïte} = + 65,0 \quad "$$

$$S_{25}^\circ \text{ kanémitte} = + 66,7 \quad "$$

Remarque : Cas de l'ion H_3SiO_4^- intervenant dans la réaction de dissolution de la kanémitte.

Les données thermodynamiques de l'ion H_3SiO_4^- sont pratiquement inexistantes dans la littérature. RYZHENKO (1967) a calculé les équations donnant les constantes de dissociation de l'acide orthosilicique en fonction de la température. Pour la première dissociation de $\text{H}_4\text{SiO}_4^\circ$, conformément à la réaction :



RYZENKO (1967) donne :

$$pK = -\log K = \frac{3405,9}{T} - 6,368 + 0,016346 T$$

Les valeurs calculées de $\log K$ aux trois températures sont alors :

$$\log K_{(25^\circ\text{C})} = -9,93$$

$$\log K_{(40^\circ\text{C})} = -9,63$$

$$\log K_{(60^\circ\text{C})} = -9,30$$

La droite $\log K = -1,793 \cdot 10^3 \times 1/T - 3,91$, calculée par la méthode des moindres carrés nous fournit la valeur de l'enthalpie de la réaction de dissociation, $\Delta H^\circ_R = 8,2 \text{ kcal/mole}$.

Les différentes constantes thermodynamiques calculées par les équations (11) et (15) à partir des données concernant $\text{H}_4\text{SiO}_4^\circ$ sont reportées dans le tableau II. Les valeurs à 40°C seront utilisées dans le paragraphe suivant.

5. Constantes thermodynamiques à 40°C et 60°C

La pauvreté des données pour des températures supérieures à 25°C a limité les calculs que nous avons faits pour déterminer les constantes thermodynamiques de ces silicates à 40°C et 60°C .

a) *Energies libres à 40 °C et 60 °C*

On a vu que les énergies libres des silicates étudiés se déduisent des énergies libres des différentes espèces chimiques intervenant dans les réactions de dissolution.

Nous avons calculé les énergies libres de H_2O , $H_4SiO_4^0$, Na^+ et $H_3SiO_4^-$ aux températures de 40 °C et 60 °C. Ces énergies libres, reportées dans le tableau II, ont été évaluées à partir des équations calculées par KRAMER (1969) qui donnent la variation des énergies libres de formation de ces trois espèces en fonction de la température. D'autre part, connaissant les constantes des réactions de dissolution à toute température, on a déterminé les énergies libres des réactions (1) à (3) aux températures de 40 °C et 60 °C, en utilisant l'équation (6).

TABLEAU II
Constantes thermodynamiques à 25°, 40°, 60 °C et 1 atmosphère de pression totale de $H_4SiO_4^0$, H_2O , Na^+ , $H_3SiO_4^-$

| | 25°C(*) | | | 40°C | | | 60°C | | |
|--------------|----------------|----------------|---------|--------------|--------------|---------|--------------|--------------|---------|
| | ΔG_f^0 | ΔH_f^0 | S_T^0 | ΔG^0 | ΔH^0 | S_T^0 | ΔG^0 | ΔH^0 | S_T^0 |
| $H_4SiO_4^0$ | - 312,6 | - 349,1 | 45,84 | - 311,1 | - 348,4 | 48,2 | - 308,8 | - 347,4 | 51,3 |
| H_2O | - 56,69 | - 68,32 | 16,71 | - 56,1 | - 68,05 | 17,60 | - 55,4 | - 67,7 | 18,7 |
| Na^+ | - 62,54 | - 57,28 | 14,4 | - 62,9 | - 56,86 | 15,8 | - 63,2 | - 56,2 | 17,75 |
| $H_3SiO_4^-$ | - 299,1 | - 340,9 | 27,9 | - 297,3 | - 340,2 | 30,4 | - 294,6 | - 339,2 | 33,4 |

S_T : en cal/mole/deg.

ΔG_f^0 , ΔG^0 , ΔH_f^0 , H^0 : Kcal/mole.

(*) Valeurs données dans la littérature. Les autres valeurs ont été calculées dans ce travail.

L'équation (5) fournit alors les énergies libres de formation des trois silicates ΔG^0 , aux températures de 40° et 60 °C (tableau III).

TABLEAU III
Constantes thermodynamiques à 25°, 40°, 60 °C et 1 atmosphère de pression totale de la kényaïte, la magadiïte, la kanémite, et la makatite

| | 25°C | | | 40°C | | | 60°C | | | | | |
|-----------|--------------|-----------------------------|---------------------------|----------------------------|--------------|---------------------------|---------------------------|----------------------------|--------------|---------------------------|---------------------------|----------------------------|
| | K_1 | ΔG_f^0 kcal/mole | ΔH^0 kcal/mole | S^0 cal/ mole/deg. | K_2 | ΔG^0 kcal/mole | ΔH^0 kcal/mole | S^0 cal/ mole/deg. | K_3 | ΔG^0 kcal/mole | ΔH^0 kcal/mole | S^0 cal/ mole/deg. |
| Kényaïte | $10^{-22,6}$ | - 2 596,7 | - 2 805,5 | 227,8 | $10^{-21,7}$ | - 2 590,8 | - 2 801,8 | 242,3 | $10^{-20,0}$ | - 2 576,2 | - 2 796,2 | 258,2 |
| Magadiïte | $10^{-14,4}$ | - 1 760,3 | - 1 941,5 | 65,0 | $10^{-12,1}$ | - 1 753,2 | - 1 937,6 | 79,6 | $10^{-11,3}$ | - 1 743,3 | - 1 934,2 | 93,4 |
| Kanémite | $10^{+13,2}$ | - 684,8 | - 764,0 | 66,7 | $10^{+13,3}$ | - 681,3 | - 762,4 | 73,4 | $10^{+12,4}$ | - 676,8 | - 759,7 | 82,1 |
| Makatite | $10^{-15,8}$ | - 626,1 | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - |

Remarque : $\Delta G^0_{H_3SiO_4^-}$ n'étant pas connu en fonction de la température, ses valeurs à 40 °C et 60 °C ont été calculées à partir de celles de $H_4SiO_4^0$ et de leur réaction d'équilibre.

b) *Enthalpies et entropies de H₂O, H₄SiO₄[°] et Na⁺*

Lorsque les chaleurs spécifiques des espèces chimiques peuvent être décrites par une fonction empirique de la température, les quantités $\Delta H_{i(T)}^{\circ}$ et $S_{i(T)}$ sont respectivement données par les équations (16) et (17)

$$\Delta H_{i(T)}^{\circ} = \Delta H_{f,i(Tr)}^{\circ} + \int_{Tr}^T C_{p,i(T)}^{\circ} dT \quad (16)$$

$$S_{i(T)}^{\circ} = S_{i(Tr)}^{\circ} + \int_{Tr}^T C_{p,i(T)}^{\circ} d \ln T \quad (17)$$

dans lesquelles :

$\Delta H_{f,i(Tr)}^{\circ}$ = enthalpie de formation standard à partir des éléments, à la température de référence (25°C), de l'espèce *i*.

$\Delta H_{i(T)}^{\circ}$ = enthalpie de formation standard, augmentée de la variation d'enthalpie due à une élévation de température de *Tr* à *T* pour l'espèce *i*.

$S_{i(T)}^{\circ}$ = entropie à la température *T* de l'espèce *i*.

$C_{p,i(T)}^{\circ}$ = chaleur spécifique de l'espèce *i*, à la température *T*.

Les chaleurs spécifiques sont en général bien représentées par une équation empirique (HELGESON, 1969) de la forme :

$$C_{p,i(T)}^{\circ} = a + bT + \frac{c}{T^2} \quad (18)$$

En intégrant (16) et (17), il vient :

$$\Delta H_{i(T)}^{\circ} = \Delta H_{f,i(Tr)}^{\circ} + a(T - Tr) + \frac{b}{2}(T^2 - Tr^2) - c \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{Tr} \right) \quad (19)$$

et

$$S_{i(T)}^{\circ} = S_{i(Tr)}^{\circ} + a \ln \frac{T}{Tr} + b(T - Tr) - \frac{c}{2} \left(\frac{1}{T^2} - \frac{1}{Tr^2} \right) \quad (20)$$

Dans le cas où $C^{\circ}p$ peut être considéré comme constant, les équations (19) et (20) deviennent :

$$\Delta H_{i(T)}^{\circ} = \Delta H_{f,i(Tr)}^{\circ} + C_p^{\circ} (T - Tr) \quad (21)$$

et

$$S_{i(T)}^{\circ} = S_{i(Tr)}^{\circ} + C_p^{\circ} \ln \frac{T}{Tr} \quad (22)$$

On peut considérer $C^{\circ}p$ de H₂O et H₄SiO₄[°] comme constant dans le domaine de température étudié et respectivement égal à 18 et 49 cal/mole/deg (HELGESON, 1969).

Les résultats calculés pour ces deux espèces à 40 °C et 60 °C par l'intermédiaire des équations (21) et (22) sont reportés dans le tableau II.

Pour l'ion Na⁺, $C^{\circ}p$ est une fonction empirique de la température d'équation (18), avec $a = 128,08$ $b = 119,8 \cdot 10^{-3}$ et $c = -589,8 \cdot 10^{-3}$ comme coefficients calculés d'après les valeurs données par HELGESON (1969) pour $C^{\circ}p$ Na⁺ (T). Les équations (19) et (20) ont été utilisées et les résultats concernant Na⁺ sont reportés dans le tableau II.

c) *Enthalpies et entropies des silicates étudiés*

On a utilisé la relation (11) pour calculer les enthalpies des trois silicates à 40° et 60 °C. L'enthalpie de la réaction de dissolution, ΔH°_R , est considérée comme constante dans ce

domaine de température; les valeurs des enthalpies à 40 °C et 60 °C des espèces chimiques autres que les silicates correspondent à celles calculées précédemment.

Les valeurs de ΔH° pour les trois silicates à 40° et 60 °C sont données dans le tableau III.

Les entropies des silicates ont été obtenues à partir de l'équation (15), après évaluation des variations d'entropies ΔS°_{it} des différentes réactions de dissolution à ces deux températures. Les valeurs en sont reportées dans le tableau III.

IV — CONSÉQUENCES GÉOCHIMIQUES

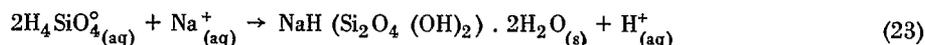
La kanémitite a été découverte dans la saline d'Andjia, Kanem (Tchad) dans les nodules de trona ($\text{NaHCO}_3 \cdot \text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) qui cristallisent dans les boues argilo-diatomitiques, au-dessus de la nappe phréatique. Les nodules de trona (« natron » noir des sauniers indigènes), dont la taille varie entre 5 et 50 cm, sont constitués de très fines aiguilles bourgeonnantes de trona qui emprisonnent lors de leur cristallisation des cristaux de gaylussite ($\text{CaCO}_3 \cdot \text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) et des agrégats d'argile noire. La kényaïte et la magadiïte ont été observées pour la première fois dans les dépôts pléistocènes du lac alcalin de Magadi, Kenya (EUGSTER, 1967). La magadiïte a ensuite été signalée à Alkali Lake, Oregon (EUGSTER *et al.*, 1967), en Californie (MAC ATTEE *et al.*, 1968), dans diverses formations de l'Est Africain (HAY, 1968), et enfin au Tchad (MAGLIONE, 1970 a).

Plus récemment des fantômes de magadiïte et de kényaïte dans des cherts ont été mis en évidence par diffractométrie des rayons X dans des formations diatomitiques de la cuvette de Kafra, Niger (MAGLIONE et SERVANT, en préparation). On peut observer dans ce cas les étapes de la transformation de la magadiïte en chert avec la kényaïte comme produit intermédiaire; cette transformation n'avait jusqu'à ce jour été observée qu'au lac Magadi (EUGSTER, 1967).

La makatite n'a été trouvée jusqu'à présent que dans un forage au lac Magadi (SHEPARD *et al.*, 1970). Il semble d'ailleurs que nous soyons en présence d'une forme moins hydratée de la kanémitite (JOHAN et MAGLIONE, en préparation).

La figure 3, construite à partir des données thermodynamiques, représente les courbes de solubilité de la magadiïte, de la makatite et de la kanémitite en fonction de $\log(\text{SiO}_2)$ vs pH, pour une activité de l'ion sodium dans les solutions égale à un. On a également figuré les courbes de solubilité de la silice amorphe et du quartz.

Pour le tracé de la courbe de solubilité de la kanémitite, nous avons utilisé la réaction suivante :



dont la constante calculée à 25 °C vaut $10^{-2,13}$.

Sur ce graphique, on a reporté les analyses d'eaux provenant de divers milieux carbonatés sodiques (lac Tchad, Kanem, Niger, lac Magadi). On a également reporté l'analyse moyenne de l'eau de mer (HARVEY, 1955) et celle de la source de Aqua de Ney, Californie (WHITE *et al.*, 1963) qui représente une des plus fortes valeurs de silice soluble citées dans la littérature (4 000 mg/l).

On constate que la solubilité des trois silicates sodiques est minimale aux environs de pH 9,8, et ceci quelle que soit la valeur de l'activité de l'ion sodium. Pour des valeurs

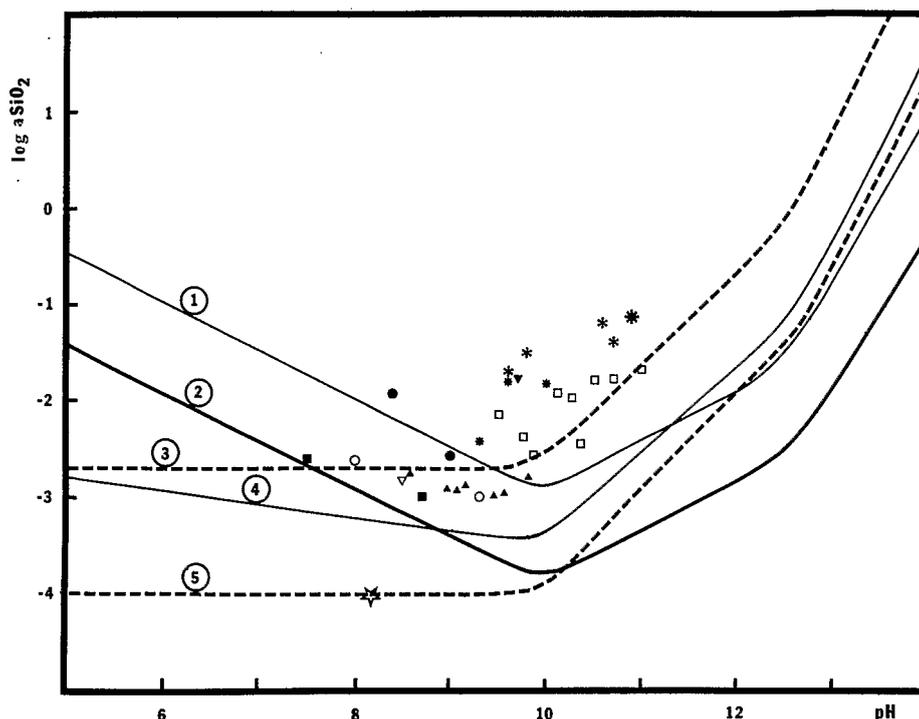


FIG. 3. — Courbes de solubilité des divers silicates en fonction du pH et $a\text{SiO}_2$ à 25 °C et 1 atm.

- | | |
|--------------------------------------|-------------------|
| ▽ Lac Tchad | 1. Makatite |
| ▼ Lac interdunaire | 2. Kanémite |
| ■ Nappe des dunes | 3. Silice amorphe |
| * Saumures carbonatées sodiques | 4. Magadiite |
| ● Eau interstitielle du lac de Bodou | 5. Quartz |
| ○ Nappe chlorosulfatée sodique | |
| * Saumures du Niger | |
| ☆ Eau de mer | |
| ▲ Lac Magadi (eaux douces) | |
| □ Lac Magadi (saumures) | |
| * Aqua de Ney | |

de pH supérieures à ce minimum la solubilité s'accroît en réponse à l'accroissement de la solubilité de la silice, due à la première (H_3SiO_4^-), puis deuxième ionisation ($\text{H}_2\text{SiO}_4^{2-}$) de l'acide orthosilicique (RYZHENKO, 1967). Pour des pH inférieurs à 9,8 les solubilités augmentent en réponse à l'abaissement du rapport $(\text{Na}) / (\text{H})$.

Toutes les eaux sont saturées vis-à-vis du quartz et de la silice amorphe, exceptées celles du lac Tchad, de la nappe dunaire du Kanem et des sources alimentant le lac Magadi.

Pour une $a\text{Na}^+ = 1$, elles sont toutes sursaturées par rapport à la magadiite et à la kanémite. Cependant cette sursaturation n'est pas réelle puisqu'il convient de replacer les eaux sur la courbe correspondant à celle de leur $a\text{Na}^+$ propre. Pour ne pas surcharger le

graphique, nous n'avons pas figuré d'autres courbes de solubilité de la kanémité pour différentes a_{Na^+} ; on peut toutefois se rendre compte aisément que pour des $a_{Na^+} < 1$, celles-ci se déplacent homothétiquement vers le haut, par rapport à celle qui est représentée. Seules demeurent alors sursaturées les eaux les plus concentrées.

La figure 2 a montré que les solubilités de la magadiite et de la kényaite augmentent très fortement avec l'augmentation de la température. Ceci vient confirmer les observations de EUGSTER (1969) qui, constatant l'apparente sursaturation des saumures actuelles du lac Magadi, invoquait un possible effet de température; les données thermodynamiques dont il disposait alors n'avaient été obtenues qu'à 25 °C (BRICKER, 1969). Cette thermodépendance est par contre minime dans le cas de la kanémité, dont la solubilité diminue très légèrement avec un accroissement de la température (fig. 2).

A la suite des données thermodynamiques obtenues dans cette étude, il est possible de confirmer tout en le précisant le schéma du mécanisme de précipitation de la magadiite et de la kanémité (EUGSTER, 1969; MAGLIONE, 1970 et 1972).

Le contrôle principal de la précipitation demeure le pH des solutions, secondairement la température. Deux cas sont à examiner.

1. Magadiite syngénétique (faciès lité)

Il s'agit de la magadiite ayant précipité dans les saumures résiduelles d'un lac interdunaire en voie d'assèchement tel que nous l'avons observé au lac de Bodou (MAGLIONE, 1971). Durant la saison sèche, les saumures carbonatées maintiennent en solution de fortes concentrations de silice à cause des pH élevés, dus principalement à l'abaissement de la teneur en bicarbonates par suite de la cristallisation du trona.

La silice se concentre par évaporation tout au long de la saison chaude, les fortes températures augmentant encore sa solubilité; des températures de 55 °C dans les saumures sont courantes.

Survient la saison des pluies qui apporte avec elle un abaissement des températures; cette eau météorique ne se mélange pas, mais provoque à son interface avec les saumures une chute de pH et de la température, conduisant à la saturation vis-à-vis de la magadiite. JONES *et al.*, (1967) ont montré qu'un abaissement de pH de 10,3 à 9,8 pouvait précipiter 500 ppm de silice, équivalant à une couche de magadiite de 0,5 mm pour chaque mètre de saumure.

La figure 2 montre qu'un abaissement de la température de 50 °C à 30 °C provoque la précipitation de 100 ppm de silice correspondant à un lit de magadiite de 0,1 mm.

En définitive, la précipitation de la magadiite est gouvernée par deux facteurs, pH et température, agissant ensemble et dans le même sens. Le milieu de dépôt devait être un lac interdunaire en voie d'assèchement, se stratifiant au cours d'une saison des pluies, et soumis à un climat analogue à celui qui règne de nos jours sur le Kanem.

2. Magadiite postsédimentaire (faciès concrétionné) et kanémité

Il s'agit ici de cristallisations diagénétiques, à partir des ions des solutions interstitielles baignant le sédiment au-dessus de la nappe phréatique. La température du sol, relativement constante, n'a ici guère d'influence. Par contre le pH joue encore le rôle fonda-

mental. Pendant la saison des pluies, les eaux météoriques pénètrent dans les profils par les fentes de dessiccation formées au cours de la saison sèche. Un brutal abaissement du pH a lieu à l'interface de ces eaux diluées et des saumures interstitielles, provoquant la sursaturation vis-à-vis de la magadiite ou de la kanémitite dans les nodules de trona.

Le tableau IV rend compte de l'état de saturation des eaux de divers milieux carbonatés sodiques vis-à-vis du quartz, de la silice amorphe, de la kényaite, magadiite et kanémitite. Pour l'établissement de ce tableau, nous avons utilisé la formule

$$\Delta G = RT \ln (Q/K)$$

dans laquelle, ΔG représente la différence d'énergie libre entre l'état de la réaction observée (produit d'activité ionique) et l'état d'équilibre,

R est la constante des gaz parfaits

T, la température absolue

Q, le produit d'activité ionique

K, la constante d'équilibre de la réaction considérée.

Comme constantes d'équilibre nous avons utilisé celles des réactions (1), (2) et (23) respectivement pour la kényaite, magadiite et kanémitite. Pour le quartz et la silice amorphe nous avons retenu les valeurs les plus communément admises à 25 °C ($10^{-4,0}$ et $10^{-2,7}$) en y introduisant la thermodépendance de la première et deuxième constante d'ionisation de $H_4SiO_4^0$, tirée du travail de RYZHENKO (1967).

Les valeurs de ΔG obtenues représentent l'écart à l'équilibre en kilocalories; des valeurs positives indiquent une sursaturation, des valeurs négatives une sous-saturation.

Ces différents équilibres ont été examinés en tenant compte de la température des échantillons au moment de leur prélèvement. La variation des constantes d'équilibre avec la température a été tirée de ce travail en ce qui concerne kényaite, magadiite et kanémitite. Pour le quartz et la silice amorphe, nous avons utilisé les données de KRAMER (1969).

TABLEAU IV

Etat de saturation des eaux de différents milieux carbonatés sodiques vis-à-vis de phases solides coexistantes possibles

| Localité | T°, °C | pH | Na ⁺ (mg/l) | SiO ₂ (mg/l) | Quartz | Silice amorphe | Kényaite | Magadiite | Kanémitite |
|--------------------------------|--------|------|---------------------------|----------------------------|--------|-------------------|----------|-----------|------------|
| Fleuve Chari, Fort-Archambault | 24,0 | 7,3 | 3,5 | 10 | + 0,33 | - 1,43 | - 20,76 | - 11,19 | - 8,5 |
| Fleuve Chari, Fort-Lamy | 24,6 | 7,3 | 3,1 | 15 | + 0,56 | - 1,21 | - 18,32 | - 9,68 | - 8,1 |
| Lac Tchad, delta | 24,6 | 7,4 | 3,9 | 25 | + 0,86 | - 0,91 | - 14,68 | - 7,23 | - 7,2 |
| Lac Tchad, Karé-Katia | 26,0 | 8,5 | 345 | 95 | + 1,63 | - 0,13 | - 2,09 | + 2,12 | - 1,5 |
| Nappe dunaire, Djou | 27,9 | 7,5 | 200 | 126 | + 1,61 | 0 | - 2,44 | + 0,89 | - 2,9 |
| Lac interdunaire, Bodou | 38,8 | 9,7 | 87 400 | 935 | + 2,94 | + 1,17 | + 16,19 | + 13,21 | + 6,2 |
| Saumure interstitielle, Bodou | 30,0 | 8,4 | 943 | 665 | + 2,76 | + 1,0 | + 10,76 | + 10,07 | + 1,3 |
| Saumure carbonatée, Liwa | 31,0 | 9,8 | 133 055 | 1 750 | + 3,35 | + 1,57 | + 24,53 | + 18,61 | + 7,0 |
| Saumure sulfatée, Napal | 30,0 | 9,3 | 94 760 | 60 | + 1,30 | - 0,46 | - 1,47 | + 3,63 | + 2,1 |
| Saumure sulfatée, Ngarangou | 29,0 | 8,0 | 20 194 | 145 | + 1,84 | + 0,08 | + 2,59 | + 5,63 | + 0,5 |
| Saumure chlorurée, Bilma | 29,0 | 9,6 | 148 074 | 900 | + 2,94 | + 1,19 | + 16,91 | + 15,14 | + 6,2 |
| Source, Lac Magadi | 81,0 | 9,0 | 12 600 | 90 | + 0,66 | - 0,18 | - 4,92 | - 3,48 | + 1,5 |
| Saumure, Lac Magadi | 34,0 | 11,0 | 132 000 | 1 055 | + 2,97 | + 1,25 | + 20,15 | + 18,09 | + 8,5 |
| Aqua de Ney, Californie | 10,0 | 10,9 | 11 300 | 4 000 | + 2,76 | + 1,00 | + 16,3 | + 13,2 | + 7,74 |

La grandeur de ΔG représente la déviation par rapport à l'équilibre en Kilocalories; une valeur positive indique une sursaturation, une valeur négative une sous saturation.

Les coefficients d'activité tenant compte de la force ionique du milieu ont été calculés à partir de l'équation de DAVIES (1962).

Les valeurs du tableau IV montrent une sursaturation vis-à-vis du quartz qui s'échelonne de + 0,33 à + 3,32. Cependant dans aucun de ces milieux une néoformation de quartz n'a été signalée; seuls sont à noter quelques nourrissages de grains de quartz au niveau du battement de la nappe dans les aquifères dunaires comme à Djou et Liwa. Il est un fait que rares sont dans la littérature les exemples de précipitation actuelle de quartz; récemment MACKENZIE et GEES (1971) semblent avoir été les premiers à synthétiser du quartz dans des conditions de surface.

Dans les milieux plus concentrés, la précipitation du quartz se trouve alors en compétition avec celle des silicates sodiques; les eaux étant plus saturées vis-à-vis de ces derniers. Il est logique que la précipitation d'une phase silicatée s'exprime dans ce cas sous forme d'espèces silicatées sodiques.

On aborde ici le problème plus général des silicifications, pour lequel le schéma de MILLOT (1964) trouve à nouveau sa justification. Le milieu, trop riche en cations, contraint la silice à s'intégrer dans des édifices phylliteux comme la magadiite et la kanémité. La désaturation en ions aluminium et magnésium, les pH trop élevés font que la néoformation de ces silicates sodiques prend largement le pas sur les néoformations argileuses qui, si elles existent (travaux en cours) doivent être ténues et plus ou moins masquées.

CONCLUSIONS

La présente étude conduite entre 0 et 60 °C est venue préciser et compléter les valeurs obtenues récemment par BRICKER (1969). Les résultats obtenus permettent de replacer les néoformations silicatées sodiques du Bassin Tchadien dans un cadre thermodynamique cohérent, en précisant les mécanismes génétiques, fortement influencés par le facteur température, mais gouvernés pour l'essentiel par les variations de pH du milieu.

Dans le cas plus particulier du Kanem, l'« événement hydrologique » (saison sèche / saison des pluies) n'est pas sans rappeler l'opposition entre milieux lessivants et milieux confinants décrite par MILLOT (1964) et sans cesse confirmée par des études actuelles (PAQUET, 1969; TARDY, 1969).

REMERCIEMENTS. — Ce travail a été réalisé alors que l'un de nous (G.F.M.) était *Research Associate* dans le Department of Earth and Planetary Sciences de la Johns Hopkins University, Baltimore, U.S.A. dans le cadre d'une bourse de recherches de l'O.T.A.N. (1971-1972).

Le Professeur H. P. EUGSTER nous a fait découvrir la fécondité d'une approche thermodynamique dans l'étude géochimique des évaporites continentales; qu'il trouve ici l'expression de notre profonde gratitude, de même que le Professeur O. P. BRICKER pour nous avoir communiqué des données inédites.

Ce travail doit beaucoup aux fructueuses discussions que nous avons pu avoir avec les étudiants de ce laboratoire : J. T. BRAY, W. GUNTHER et W. NESBITT qui nous initia aux problèmes d'informatique. Le manuscrit, dans sa forme définitive, a bénéficié des judicieuses critiques de J. Ch. FONTES, Laboratoire de Géologie Dynamique, Paris et de Y. TARDY, Institut de Géologie, Strasbourg.

Manuscrit reçu le 5 février 1973

Abstract

Equilibrium constants of four hydrous sodium silicates formed in sodium carbonate environments have been determined from solubility measurements at 25°, 40° and 60 °C and 1 atm. total pressure. Thermodynamic data deduced from these measurements indicate that these minerals are stable in alkaline, sodium and silica rich waters. Chad lake and interdunary lakes of its septentrional edge are one type of environment favourable for the precipitation of these minerals, whose behaviour connects them with clay minerals. Those environments have been performed during Holocene times all over the Chad basin. Good indicators of the geochemical parameters of the depositional area, they could be used also as indicators of hydrological and climatic changes which occurred during the past thousand years.

Zusammenfassung

Die thermodynamischen Gleichgewichtskonstanten von vier Natriumsilikaten, die sich in karbonat- und natriumhaltigem Milieu neugebildet haben, wurden durch Messung ihrer Löslichkeit bei 25 °C, 40 °C, 60 °C und einem Gesamtdruck von 1 Atm bestimmt. Die von diesen Messungen abgeleiteten thermischen Parameter deuten auf die Stabilität dieser Minerale in alkalischen Gewässern, die reich an Natrium und Kieselsäure sind.

Der Tschad sowie die im nördlichen Ufergebiet liegenden Seen und Zwischendünensenken begünstigen die Ausfällung dieser Minerale, deren Verhalten demjenigen der Tonminerale sehr ähnlich ist. Solche Bedingungen waren während des ganzen Holozän über die gesamte Tschadsenke verbreitet. Neben ihren Wert als geochemische Anzeiger im Ablagerungsmilieu können diese Minerale als sehr gute Hinweise auf die hydrologischen und klimatischen Veränderungen der letzten Jahrtausende gelten.

Резюме

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ НЕКОТОРЫХ СИЛИКАТОВ НОВООБРАЗОВАВШИХСЯ В ЗАМКНУТОЙ КАРБОНАТНО-НАТРИЕВОЙ СРЕДЕ

Константы термодинамического равновесия четырех силикатов натрия, новообразовавшихся в замкнутой карбонато-натриевой среде, были установлены измерением степени растворимости при 25°, 40°, 60° C и 1 атм. давления. Полученные термодинамические параметры указывают, что минералы эти стабильны в щелочном растворе богатом натрием и кремнекислотой. Озеро Чад и озера с междюнными западинами по его северному побережью составляют благоприятную среду для образования таких минералов, близких по составу к глинистым минералам. Такого рода среда развивалась в течение всего голоцена по всей Ча́дской впадине. Кроме их значения как индикатор геохимических условий среды, эти минералы могут рассматриваться как отличные маркеры гидрологических и климатических вариаций в течение последних тысячелетий.

BIBLIOGRAPHIE

- ALEXANDER G. B., HESTON W. M. et ILER H. K. (1954). — The solubility of amorphous silica in water. *J. Phys. Chem.*, 58, p. 453-455.
- BERNER R. A. (1971). — Principles of Chemical Sedimentology. McGraw-Hill Book Company, New-York, 240 p.
- BOWER C. A. (1959). — Determination of sodium in saline solutions with a glass electrode. *Proc. Soil Sci. Amer.* 23, p. 29.
- BRICKER O. P. (1969). — Stability constants and gibbs free energies of formation of magadiite and kenyaite. *Amer. Min.*, 54, p. 1026-1033.
- DAVIES C. W. (1962). — Ion association. Butterworths, Londres, 190 p.
- EUGSTER H. P. (1967). — Hydrous sodium silicates from lake Magadi, Kenya : precursors of bedded cherts. *Science*, 157, p. 1177-1180.
- EUGSTER H. P. (1969). — Inorganic bedded cherts from the Magadi area, Kenya. *Contr. Min. Petr.*, 22, p. 1-31.
- EUGSTER H. P. (1970). — Chemistry and origin of the brines of lake Magadi, Kenya. *Miner. Soc. Amer. Spec. Pap.* 3, p. 213-215.
- HARVEY H. W. (1955). — The chemistry and fertility of sea waters. 2^e éd. Cambridge Univ. Press, Cambridge, England, 224 p.
- HAY R. L. (1968). — Cherts and its sodium-silicate precursors in sodium carbonate lakes of East Africa. *Contr. Miner. Petr.*, 17, p. 255-274.
- HELGESON H. C. (1969). — Thermodynamics of hydrothermal systems at elevated temperatures and pressures. *Amer. J. Sci.*, 267, p. 729-804.
- JOHAN Z. et MAGLIONE G. (1972). — La kanémite, nouveau silicate de sodium hydraté de néoformation. *Bull. Soc. Fr. Min. Crist.*, 95, p. 371-382.
- JONES B. F., RETTIG S. L. et EUGSTER H. P. (1967). — Silica in alkaline brines. *Science*, 158, p. 1310.
- KRAMER J. R. (1969). — Subsurface brines and mineral equilibria. *Chem. Geol.*, 4, p. 37-50.
- KRAUSKOPF K. B. (1956). — Dissolution and precipitation of silica at low temperatures. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 10, p. 1-26.
- KRAUSKOPF K. B. (1967). — Introduction to geochemistry. Mc. Graw Hill, Inc., 721 p.
- MACKENZIE F. T. et GEES R. (1971). — Quartz : synthesis at earth-surface conditions. *Science*, 173, p. 533-535.
- MAGLIONE G. (1970, a). — La magadiite, silicate sodique de néoformation des faciès évaporitiques de Kanem (littoral nord-est du lac Tchad). *Bull. Serv. Carte géol. Als. Lorr.*, 23, p. 177-189.
- MAGLIONE G. (1970, b). — Evaporites and silicates of neoformation from the northern edge of Chad lake. Proceedings of Conference on Africa Geology. University of Ibadan, Nigeria, 7-12 dec. 1970, p. 413-426.

- MAGLIONE G. (1971). — Un exemple de comportement de la silice soluble en milieu confiné carbonaté sodique : les « natronières » du Tchad. *Bull. Serv. Carte géol. Als. Lorr.* 24, p. 255-268.
- MILLOT G. (1964). — Géologie des argiles. Masson et Cie, Paris, 499 p.
- MULLEN J. B. et RILEY J. P. (1955). — The colorimetric determination of silicate with special reference to sea and natural waters. *Anal. Chemica Acta*, 12, p. 162-176.
- PAQUET H. (1970). — Evolution géochimique des minéraux argileux dans les altérations et les sols des climats méditerranéens et tropicaux à saisons contrastées. *Mém. Serv. Carte géol. Als. Lorr.*, 30, 210 p.
- ROBIE R. A. et WALBAUM D. R. (1968). — Thermodynamic properties of minerals, and related substances at 298,15 °K (25°) and one atmosphere pressure and at higher temperatures. *U.S. Geol. Surv. Bull.*, 1259, 256 p.
- ROSSINI F. D., WAGMAN D. D., EVANS W. H., LEVINE S. et JAFFRE I. (1952). — Selected values of thermodynamics properties. Nat. Bur. of standards, Circ. 500, U.S. dept. of Commerce, Washington.
- RYZHENKO B. N. (1967). — Determination of hydrolysis of sodium silicate and calculation of dissociation constants of orthosilicic acid at elevated temperatures. *Geochem. Intern.*, 4, p. 99-107.
- SHEPPARD R. A., GUDE A. et HAY R. L. (1970). — Makatite, a new hydrous sodium silicate mineral from Lake Magadi, Kenya. *Amer. Min.*, 55, p. 358-366.
- STRICKLAND J. D. H. et PARSONS T. R. (1965). — A manual of sea water analysis, 2^e éd. Bull. 125, Fisheries Research Board of Canada, 203 p.
- TARDY Y. (1969). — Géochimie des altérations. Etude des arènes et des eaux de quelques massifs cristallins d'Europe et d'Afrique. *Mém. Serv. Carte géol. Als. Lorr.*, 31, 199 p.
- WHITE D. E., HEM J. D. et WARING G. A. (1963). — Chemical composition of subsurfaces waters. *U.S. Geol. Surv. Prof. Paper.* 440 F, 67 p.

ERRATA

- page 233, ligne 6, il faut lire :

de la silice amorphe obtenues en approchant les courbes d'équilibre par les deux côtés

- au lieu de :

de la saline de Liwa (MAGLIONE, 1970 a), de la kenyaite provenant de la cuvette de Kafra

- page 233, ligne 37 et 38,

intervertir x_i et Y_i

- page 235, ligne 6, il faut lire :

$k_{\text{magadiite}} = \frac{\Delta H_R^\circ}{RT} \int \frac{dT}{T}$ au lieu de $K_{\text{magadiite}} = \frac{\Delta H_R^\circ}{RT} + C$

- page 237, ligne 18,

ΔH_R° au lieu de Δ_R°

- page 237, ligne 26, lire :

$$\int d \ln K = \ln K = \frac{\Delta H_R^\circ}{R} \int \frac{dT}{T} = - \frac{\Delta H_R^\circ}{RT} + C \quad (8)$$

- page 238, ligne 27, lire :

ROSSINI et al., 1952 au lieu de ROSSINI et al., 1962

- page 240, ligne 8, après la réaction il manque (15)

- page 241, ligne 14, sous le tableau II, lire :

$\Delta G_f^\circ, \Delta G^\circ, \Delta H_f^\circ, \Delta H^\circ$ au lieu de $\Delta G_f, \Delta G^\circ, \Delta H_f, H^\circ$

- page 236, ligne 29, lire :

$$\Delta G_R^\circ = \sum \Delta G_f^\circ \text{ produits} - \sum \Delta G_f^\circ \text{ réactifs}$$

- au lieu de :

$$\Delta G_R^\circ = \Delta G_f^\circ \text{ produits} - \Delta G_f^\circ \text{ réactifs}$$

- page 242, ligne 3, lire :

$S_i^\circ(T)$ au lieu de $S_i(T)$

- page 242, ligne 31, lire :

$b = -119,8 \cdot 10^{-3}$ au lieu de $b = 119,8 \cdot 10^{-3}$
 et $c = -589,8 \cdot 10^4$ au lieu de $c = 589,8 \cdot 10^{-3}$