



**HAL**  
open science

# Diagrammes d'activités dans le système $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-K}_2\text{O-H}_2\text{O}$ . Influence d'un ajout de magnésium

Bernard Guy

► **To cite this version:**

Bernard Guy. Diagrammes d'activités dans le système  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-K}_2\text{O-H}_2\text{O}$ . Influence d'un ajout de magnésium. 2001. hal-00485677

**HAL Id: hal-00485677**

**<https://hal.science/hal-00485677v1>**

Preprint submitted on 21 May 2010

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

# Diagrammes d'activités dans le système $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-K}_2\text{O-H}_2\text{O}$ . Influence d'un ajout de magnésium

Bernard GUY

Ecole nationale supérieure des mines de Saint-Etienne  
guy@emse.fr

## Résumé

On étudie le système  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-K}_2\text{O-H}_2\text{O}$  muni des phases: Boemite, Kaolinite, Feldspath potassique, Pyrophyllite, Muscovite, (Quartz). On examine l'influence d'un ajout de MgO par le biais de l'étude du champ de stabilité d'une illite magnésienne de composition  $\text{Si}_{3.43}\text{Al}_{2.24}\text{Mg}_{0.38}\text{K}_{0.8}\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ . On propose divers diagrammes construits à l'aide du logiciel Zen+k, basé sur le concept d'affigraphie : diagrammes en potentiels chimiques de  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{SiO}_2$ , MgO ; diagrammes d'activités et de rapports d'activités de  $\text{K}^+$ ,  $\text{H}^+$ ,  $\text{H}_4\text{SiO}_4$ .

**Mots clés :** diagramme de phases ; potentiels chimiques ; activités ; système  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-K}_2\text{O-H}_2\text{O-MgO}$  ; boemite ; kaolinite ; feldspath potassique ; pyrophyllite ; muscovite ; quartz ; illite ; affigraphie.

**Phase relations (chemical potential and activity diagrams) in the system  $\text{K}_2\text{O} - \text{Na}_2\text{O} - \text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2 - \text{H}_2\text{O}$ . Influence of limited solid solution (MgO).**

## Abstract

The system  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-K}_2\text{O-H}_2\text{O}$  is investigated, with the following phases: boemite, kaolinite, potassium feldspar, pyrophyllite, muscovite (quartz). The influence of an addition of MgO is examined through the study of the stability of a magnesium illite with composition  $\text{Si}_{3.43}\text{Al}_{2.24}\text{Mg}_{0.38}\text{K}_{0.8}\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ . Various diagrams are computed, they are built with Zen + k software, based on the concept of affigraphy: chemical potentials of  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{SiO}_2$ , MgO; activities of  $\text{K}^+$ ,  $\text{H}^+$ ,  $\text{H}_4\text{SiO}_4$ .

**Key words:** phase diagram; chemical potential; activities; system  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-K}_2\text{O-H}_2\text{O-MgO}$ ; boemite; kaolinite; potassium feldspar; pyrophyllite; muscovite; quartz; illite; affigraphy.

## Introduction

On étudie ici le système  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-K}_2\text{O-H}_2\text{O}$  muni des phases: Boemite, Kaolinite, Feldspath potassique, Pyrophyllite, Muscovite, (Quartz). Ce système a déjà été étudié à maintes reprises dans la littérature. On examine l'influence d'un ajout de MgO par le biais de l'étude du champ de stabilité d'une illite magnésienne de composition  $\text{Si}_{3.43}\text{Al}_{2.24}\text{Mg}_{0.38}\text{K}_{0.8}\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ . On propose divers diagrammes construits à l'aide du logiciel Zen+k (Guy et Pla, 1997b), basé sur le concept d'affigraphie (Guy, 1996; Guy et Pla, 1997a).

## Données thermodynamiques utilisées

Les diagrammes construits sont calculés à la température de  $25^\circ\text{C}$  et à la pression de 1 bar. On peut vérifier qu'il n'y a pas de gros changements de topologie pour des variations de quelques dizaines de degrés Celsius et de bars (pour des variations plus importantes, il faudrait faire d'autres diagrammes). Le logiciel utilise les enthalpies libres molaires des phases. Celles-ci sont trouvées dans Robie et al. (1978) (références par rapport aux éléments). Pour l'illite magnésienne, Etienne Brosse (com. pers.) m'a indiqué la valeur du  $\log K$  de la dissociation du minéral dans la base d'espèces aqueuses:  $\text{H}_4\text{SiO}_4$ ,  $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ ,  $\text{Mg}^{++}$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{H}^+$ . J'ai calculé l'enthalpie libre molaire correspondante en utilisant les données sur les espèces aqueuses signalées dans un travail présentant le passage des potentiels aux logarithmes d'activités (Guy, Mai 2001 ; redonné corrigé en Annexe 1); il y manquait le  $\mu_0$  de  $\text{Al}(\text{OH})_4^-$  que j'ai trouvé dans les mêmes sources. Pour l'illite magnésienne on trouve tous calculs faits  $g^\circ_f = -5494.23$  kJ (valeur à  $298.15^\circ\text{C}$ ), voir informations sur ce calcul dans l'Annexe 2.

## Diagrammes

Les données et symboles utilisés sont rassemblés dans le Tableau 1. Les premières figures correspondent à des systèmes sans magnésium ni illite magnésienne. La figure 1 donne le champ de stabilité des minéraux dans le plan ( $\mu\text{SiO}_2$ ,  $\mu\text{K}_2\text{O}$ ). On a enlevé le quartz de la liste des phases. On a un élément inerte (i) soit  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (il y a donc une phase par domaine divariant) et trois éléments mobiles (m): en plus de  $\text{SiO}_2$  et  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  a été pris mobile; son potentiel est pris égal à l'enthalpie libre molaire de l'eau soit  $-237.141$  kJ, c'est à dire que l'on se place partout à saturation en eau. On adoptera ce choix pour tous les diagrammes de cette étude.

La figure 2 redonne le même diagramme en utilisant cette fois les logarithmes d'activités, soit  $\log a_{\text{H}_4\text{SiO}_4}$  et  $\log a_{\text{K}^+}/a_{\text{H}^+}$ , moyennant le changement de variable linéaire expliqué dans l'Annexe 1.

La figure 3 représente les phases stables du diagramme précédent avec ajout du quartz. Les phases de la partie droite du diagramme de la figure 2 disparaissent sous le domaine de sursaturation en quartz. La phase quartz n'est stable au sens thermodynamique que le long de la ligne verticale d'abscisse voisine de  $-4$  pour  $\log a_{\text{H}_4\text{SiO}_4}$ . Pour les valeurs supérieures de la concentration en  $\text{H}_4\text{SiO}_4$ , on n'a aucune phase stable au sens de la thermodynamique de l'équilibre (domaine de sursaturation).

La figure 4 reprend strictement la précédente en affichant les lignes métastables de degré 1 (et non plus haut). On reconnaît ainsi le prolongement des lignes séparatrices des phases de la figure 2 "sous" le domaine sursaturé de la figure 3.

Dans les figures suivantes, on a rajouté le magnésium dans le système ainsi que la phase illite magnésienne (symbole N). Dans la figure 5, le magnésium est pris inerte ; il y a trois éléments mobiles  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{K}_2\text{O}$  et  $\text{H}_2\text{O}$  comme précédemment et l'on représente la stabilité des phases dans le plan  $(\log a_{\text{H}_4\text{SiO}_4}, \log a_{\text{K}^+}/a_{\text{H}^+})$ . On a deux constituants inertes  $\text{MgO}$  et  $\text{Al}_2\text{O}_3$  soit deux phases par domaine divariant. Comme le magnésium est présent seulement dans l'illite magnésienne, ce dernier minéral est présent dans tous les domaines du diagramme qui est à cela près le même que celui de la figure 2.

Dans la figure 6, c'est  $\text{K}_2\text{O}$  qui a été pris inerte et  $\text{MgO}$  mobile et l'on trace la stabilité des phases dans le plan  $(\mu\text{SiO}_2, \mu\text{MgO})$ . Avec  $\text{Al}_2\text{O}_3$  et  $\text{K}_2\text{O}$ , on a deux éléments inertes, il y a deux phases par domaine.

Dans la figure 7, on a représenté le même diagramme que celui de la figure 6 mais pour une composition chimique spécifique du système (diagramme dit restreint). La composition correspondante est donnée sur la chémographie de la figure 7bis: le système choisi est situé du côté de l'aluminium par rapport au potassium par rapport aux phases Muscovite et Illite-Mg. Les diagrammes des figures 6 et 7 permettent de cerner la valeur plancher de  $\mu\text{MgO}$  en dessous de laquelle l'illite magnésienne n'est plus stable (- 575 kJ environ pour le point invariant (BK) -phases absentes- correspondant à la stabilité de NPFM).

Sur la figure 8, on a pris  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{SiO}_2$  et  $\text{MgO}$  mobiles et on a choisi  $\mu\text{MgO} = - 550$  kJ, ce qui correspond à  $\log \text{Mg}^{++}/(\text{H}^+)^2 = 111.68$ . On voit que, par rapport au diagramme de la figure 2, l'illite magnésienne s'intercale entre la muscovite et les autres minéraux, à cheval sur les points triples MPF et MKP.

Sur la figure 9, on a pris  $\mu\text{MgO} = - 530$  kJ, et l'on voit que cela agrandit le champ de l'illite magnésienne. On vérifie que l'on perd l'illite magnésienne pour des valeurs de  $\text{MgO}$  inférieures à la valeur plancher déterminée ci-dessus, par exemple  $\mu\text{MgO} = - 580$  kJ.

Sur la figure 10, on a fait le même diagramme que sur les figures précédentes 7 et 8 en prenant  $\mu\text{MgO} = 0$  (cela correspond à  $\log \text{Mg}^{++}/(\text{H}^+)^2 = 121.33$ ). On obtient le même résultat en supprimant la ligne  $\text{MgO}$ . Dans ce cas le système est insensible aux variations de  $\text{MgO}$  et le champ de stabilité de l'illite magnésienne est encore agrandi.

Sur la figure 11, on a pris  $\text{SiO}_2$  inerte; avec  $\text{Al}_2\text{O}_3$  il y a donc deux constituants inertes et deux phases par domaine. On a représenté les phases dans le plan  $(\mu\text{MgO}, \mu\text{K}_2\text{O})$ . On retrouve sur ce diagramme la valeur plancher de  $\mu\text{MgO}$  en dessous de laquelle l'illite magnésienne n'est plus stable.

Sur la figure 12, on se place comme pour la figure précédente dans le plan  $(\mu\text{MgO}, \mu\text{K}_2\text{O})$  mais en prenant  $\text{SiO}_2$  mobile et en se plaçant juste à la saturation en quartz (soit  $\mu\text{SiO}_2 = g_{\text{quartz}} = -856.288$  kJ). On n'observe pas de changement de topologie du diagramme pour une sous-saturation en quartz ( $\mu\text{SiO}_2 = - 1000$  kJ par exemple).

Sur la figure 13 enfin, on a repris l'exemple de la figure précédente en se plaçant à un niveau de sursaturation en quartz donné par  $\mu\text{SiO}_2 = - 800$  kJ. M et K disparaissent, remplacés par P.

## Discussion

Un des premiers buts de ce travail était de montrer les potentialités du logiciel Zen+k pour la construction de diagrammes d'activités, comme demandé par le groupe Diaphore (voir définition plus bas). Je ne discuterai pas en détail les résultats obtenus. On peut signaler que l'on retrouve ici les diagrammes de la littérature pour le système sans MgO. Sans faire de recherche exhaustive, citons les diagrammes publiés dans Aagaard et Helgeson (1983) et dans Lippmann (1979), redonnés figure 14. Le diagramme de la figure 2 est proche de ces deux diagrammes (dont on soulignera cependant la différence, alors qu'ils portent sur le même système et les mêmes phases). Le champ de stabilité de l'illite magnésienne dans le même diagramme est dépendant du choix de  $\mu\text{MgO}$ , comme on l'a vu sur les figures 8 à 10. Il appartiendra à ceux qui sont proches des données d'observation et des données expérimentales de discuter la stabilité de ce minéral telle qu'elle est prédite ici par les diagrammes. J'attends avec intérêt toutes réactions dont on voudra bien me faire part.

## Remerciements

Ce travail a été effectué en Octobre 2001 à l'attention du groupe Diaphore, rassemblant des chercheurs de l'Institut Français du Pétrole, de l'Ecole nationale supérieure des mines de Saint-Etienne et de l'Université de Strasbourg (Centre de géochimie de la surface). Le travail a été effectué dans le cadre de la convention avec l'Institut Français du Pétrole n° 24 456. Je remercie tous les membres de cette équipe pour les échanges de vues et en particulier : Etienne Brosse, Bertrand Fritz et Daniel Garcia.

## Références

- Aagaard P. & Helgeson H. (1983) Activity/composition relations among silicates and aqueous solutions : II. Chemical and thermodynamic consequences of ideal mixing of atoms on homological sites in montmorillonites, illites and mixed-layer clays, *Clays and clay minerals*, 31, 3, 207-217.
- Bildstein O. (1998) thèse.
- Guy B. (2001) Passage des potentiels chimiques aux logarithmes d'activités dans l'utilisation de Zen+k, EnsmSE, 5 p.
- Guy (1996) Affigraphy and the structure of phase diagrams, Ecole nat. sup. des mines de Saint-Etienne, unpub., 200 p.
- Guy B. et Pla J.M. (1997a), Structure des diagrammes de phases pour des systèmes chimiques à n constituants et n + k phases : le concept d'affigraphie, *C. R. Acad. Sci. Paris*, t.324, IIa, 737-743.
- Guy B. and Pla J.M. (1997b) "Zen+k", a computer code for phase diagram prediction based on a new multi-dimensional approach, Intern. Confer. Calphad XXVI, University of Florida, May 11-16 1997, T. Anderson editor, p. D5.
- Lippmann F. (1979) Stabilitätsbeziehungen der Tonminerale, *N. Jb. Miner. Abh.*, 136, 3, 287-309.
- Robie R.A., Hemingway B.S. & Fisher J.R. (1978) Thermodynamic properties of minerals and related substances at 298.15 K and 1 bar ( $10^5$  Pascals) pressure and at higher temperatures, *Geol. Survey Bulletin* 1452, 456 p.

## Annexe 1

### Passage des potentiels chimiques aux logarithmes d'activités dans l'utilisation de Zen+k (Guy, 2001, corrigé)

Voici la méthode permettant de passer des potentiels chimiques aux logarithmes d'activités. Comme on le verra sur les exemples exposés, les divers logarithmes d'activités utilisés couramment sont de simples combinaisons linéaires des potentiels chimiques des éléments correspondants, du type:

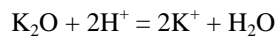
$$\log(a_i) = A \mu_i + B$$

où  $a_i$  est une expression en activités (ce peut être un rapport d'activités faisant intervenir l'activité de  $H^+$ ) relative à l'élément  $i$ ,  $\mu_i$  le potentiel chimique de l'élément  $i$  ou de l'oxyde correspondant, et  $A$  et  $B$  sont des constantes à une température donnée et ayant des valeurs différentes pour chaque  $i$ ;  $\log$  est le logarithme à base 10. Les dernières versions de Zen+k permettent de faire les changements de variables en annonçant les valeurs des coefficients  $A$  et  $B$ . Ces valeurs peuvent être stockées dans le programme pour éviter de les retaper à chaque fois. Le texte suivant écrit en anglais est extrait d'un document en cours d'écriture. Le lecteur n'hésitera pas à refaire les divers calculs pour plus de sûreté. Par rapport à la première version du texte suivant donné il y a quelques mois, on fera attention que les valeurs de certains coefficients ont été corrigées (cas relatifs à K et Na).

---

In program Zen+k computations are made by use of chemical potentials. The link with activities is as follows. We discuss the cases of K, Na, Ca, Mg and Si. Temperature has been chosen 298.15 K.

For K:



$$2\mu K^+ - 2\mu H^+ = \mu K_2O - \mu H_2O$$

with:

$$\mu K^+ = \mu_0 K^+ + RT \ln a K^+$$

$$\mu H^+ = \mu_0 H^+ + RT \ln a H^+$$

$$\mu H_2O = g_0 H_2O$$

because the system is saturated with  $H_2O$  which is always dominant here (this hypothesis may not be general). So

$$2\mu_0 K^+ + 2RT \ln a K^+ - 2\mu_0 H^+ - 2RT \ln a H^+ = \mu K_2O - g_0 H_2O$$

Or

$$\ln a K^+ / a H^+ = 1/2RT \mu K_2O + 1/2RT \{ 2\mu_0 H^+ - 2\mu_0 K^+ - g_0 H_2O \}$$

Or with logarithm with 10 as basis

$$2.3 \log a K^+ / a H^+ = 1/2RT \mu K_2O + 1/2RT \{ 2\mu_0 H^+ - 2\mu_0 K^+ - g_0 H_2O \}$$

Note that the ratio of activities is roughly equal to the ratio of concentrations, because the ratio of activity coefficients is roughly equal to one (e.g. . Gavrieli et al. 1996).

$$\log K^+ / H^+ = 1/4.6RT \mu K_2O + 1/4.6RT \{ 2\mu_0 H^+ - 2\mu_0 K^+ - g_0 H_2O \}$$

this gives the link between  $\log K^+ / H^+$  and  $\mu_{K_2O}$

with

$$R = 8.3143 \text{ J/K/mol}$$

$$\mu_0 H^+ = 0$$

and at

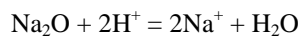
$$T = 298.15 \text{ K}$$

$$\mu_0 K^+ = -282.489 \text{ kJ}$$

$$g_0 H_2O = -237.141 \text{ kJ/mol (reference with respect to the elements)}$$

$$\log K^+ / H^+ = 8.77 \cdot 10^{-2} \mu_{K_2O} + 70.346 \quad (\mu \text{ kJ/mol; } T = 298.15 \text{ K})$$

For Na:



$$2\mu_{Na^+} - 2\mu_{H^+} = \mu_{Na_2O} - \mu_{H_2O}$$

with:

$$\mu_{Na^+} = \mu_0 Na^+ + RT \ln a_{Na^+}$$

$$\mu_{H^+} = \mu_0 H^+ + RT \ln a_{H^+}$$

$$\mu_{H_2O} = g_0 H_2O$$

So

$$2\mu_0 Na^+ + 2RT \ln a_{Na^+} - 2\mu_0 H^+ - 2RT \ln a_{H^+} = \mu_{Na_2O} - g_0 H_2O$$

Or

$$\ln a_{Na^+} / a_{H^+} = 1/2 RT \mu_{Na_2O} + 1/2 RT \{ 2\mu_0 H^+ - 2\mu_0 Na^+ - g_0 H_2O \}$$

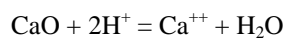
Or with logarithm with 10 as basis and going from activities to concentrations in the ratio:

$$\log Na^+ / H^+ = 1/4.6 RT \mu_{Na_2O} + 1/4.6 RT \{ 2\mu_0 H^+ - 2\mu_0 Na^+ - g_0 H_2O \}$$

with  $\mu_0 Na^+ = -261.899 \text{ kJ}$  we get:

$$\log Na^+ / H^+ = 8.77 \cdot 10^{-2} \mu_{Na_2O} + 66.75 \quad (\mu \text{ kJ/mol; } T = 298.15 \text{ K})$$

For Ca:



$$\mu_{Ca^{++}} - 2\mu_{H^+} = \mu_{CaO} - \mu_{H_2O}$$

with:

$$\mu_{Ca^{++}} = \mu_0 Ca^{++} + RT \ln a_{Ca^{++}}$$

$$\mu_{\text{H}^+} = \mu_0\text{H}^+ + RT\ln a_{\text{H}^+}$$

$$\mu_{\text{H}_2\text{O}} = g_0\text{H}_2\text{O}$$

So

$$\mu_0\text{Ca}^{++} + RT\ln a_{\text{Ca}^{++}} - 2\mu_0\text{H}^+ - 2RT\ln a_{\text{H}^+} = \mu_{\text{CaO}} - g_0\text{H}_2\text{O}$$

Or

$$\ln a_{\text{Ca}^{++}}/(a_{\text{H}^+})^2 = 1/RT\mu_{\text{CaO}} + 1/RT\{ 2\mu_0\text{H}^+ - \mu_0\text{Ca}^{++} - g_0\text{H}_2\text{O} \}$$

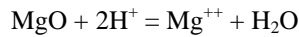
Or with logarithm with 10 as basis and going from activities to concentrations:

$$\log \text{Ca}^{++}/(\text{H}^+)^2 = 1/2.3RT\mu_{\text{CaO}} + 1/2.3RT\{ 2\mu_0\text{H}^+ - \mu_0\text{Ca}^{++} - g_0\text{H}_2\text{O} \}$$

with  $\mu_0\text{Ca}^{++} = -553.2$  kJ/mol we get:

$$\log \text{Ca}^{++}/(\text{H}^+)^2 = 17.54 \cdot 10^{-2} \mu_{\text{CaO}} + 138.62 \quad (\mu \text{ kJ/mol; } T = 298.15 \text{ K})$$

For Mg:



$$\mu_{\text{Mg}^{++}} - 2\mu_{\text{H}^+} = \mu_{\text{MgO}} - \mu_{\text{H}_2\text{O}}$$

with:

$$\mu_{\text{Mg}^{++}} = \mu_0\text{Mg}^{++} + RT\ln a_{\text{Mg}^{++}}$$

$$\mu_{\text{H}^+} = \mu_0\text{H}^+ + RT\ln a_{\text{H}^+}$$

$$\mu_{\text{H}_2\text{O}} = g_0\text{H}_2\text{O}$$

So

$$\mu_0\text{Mg}^{++} + RT\ln a_{\text{Mg}^{++}} - 2\mu_0\text{H}^+ - 2RT\ln a_{\text{H}^+} = \mu_{\text{MgO}} - g_0\text{H}_2\text{O}$$

Or

$$\ln a_{\text{Mg}^{++}}/(a_{\text{H}^+})^2 = 1/RT\mu_{\text{MgO}} + 1/RT\{ 2\mu_0\text{H}^+ - \mu_0\text{Mg}^{++} - g_0\text{H}_2\text{O} \}$$

Or with logarithm with 10 as basis and going from activities to concentrations

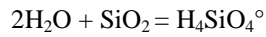
$$\log \text{Mg}^{++}/(\text{H}^+)^2 = 1/2.3RT\mu_{\text{MgO}} + 1/2.3RT\{ 2\mu_0\text{H}^+ - \mu_0\text{Mg}^{++} - g_0\text{H}_2\text{O} \}$$

with  $\mu_0\text{Mg}^{++} = -454.6$  kJ/mol we get:

$$\log \text{Mg}^{++}/(\text{H}^+)^2 = 17.54 \cdot 10^{-2} \mu_{\text{MgO}} + 121.33 \quad (\mu \text{ kJ/mol; } T = 298.15 \text{ K})$$



*For Si:*



$$\mu_{\text{H}_4\text{SiO}_4^\circ} = \mu_{\text{SiO}_2} + 2\mu_{\text{H}_2\text{O}}$$

$$\mu_0\text{H}_4\text{SiO}_4^\circ + RT\ln a_{\text{H}_4\text{SiO}_4^\circ} = \mu_{\text{SiO}_2} + 2g_0\text{H}_2\text{O}$$

$$\log a_{\text{H}_4\text{SiO}_4^\circ} = 1/2.3RT \mu_{\text{SiO}_2} + 1/2.3RT \{ 2 g_0\text{H}_2\text{O} - \mu_0\text{H}_4\text{SiO}_4^\circ \}$$

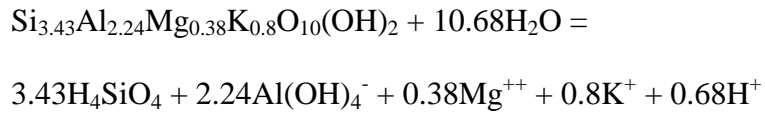
and with  $\mu_0\text{H}_4\text{SiO}_4^\circ = -1307.8$  kJ/mol we get:

$$\log a_{\text{H}_4\text{SiO}_4^\circ} = 17.54 \cdot 10^{-2} \mu_{\text{SiO}_2} + 146.20 \quad (\mu \text{ kJ/mol}; T = 298.15 \text{ K})$$

*References for thermodynamic data:* for  $g_0\text{H}_2\text{O}$  and R: Robie, Hemingway & Fisher (1978); for  $\mu_0\text{K}^+$  and  $\mu_0\text{Na}^+$ : Harvie & Weare (1980); for  $\mu_0\text{Mg}^{++}$  and  $\mu_0\text{Ca}^{++}$ : Harvie, Mollet & Weare (1984); for  $\mu_0\text{H}_4\text{SiO}_4^\circ$ : Atkinson, Hearne & Knights (1989).

## Annexe 2 : Principe du calcul de l'enthalpie libre molaire de Gibbs de l'illite magnésienne considérée dans ce travail

Ce calcul est fondé sur l'écriture de la réaction de dissociation suivante:



Le  $\Delta G_0$  de la réaction est alors donné par

$$\Delta G_0 = 3.43\mu_0\text{H}_4\text{SiO}_4 + 2.24\mu_0\text{Al}(\text{OH})_4^- + 0.38\mu_0\text{Mg}^{++} + 0.8\mu_0\text{K}^+ + 0.68\mu_0\text{H}^+ \\ - g_0(\text{Illite-Mg}) - 10.68\mu_0\text{H}_2\text{O}$$

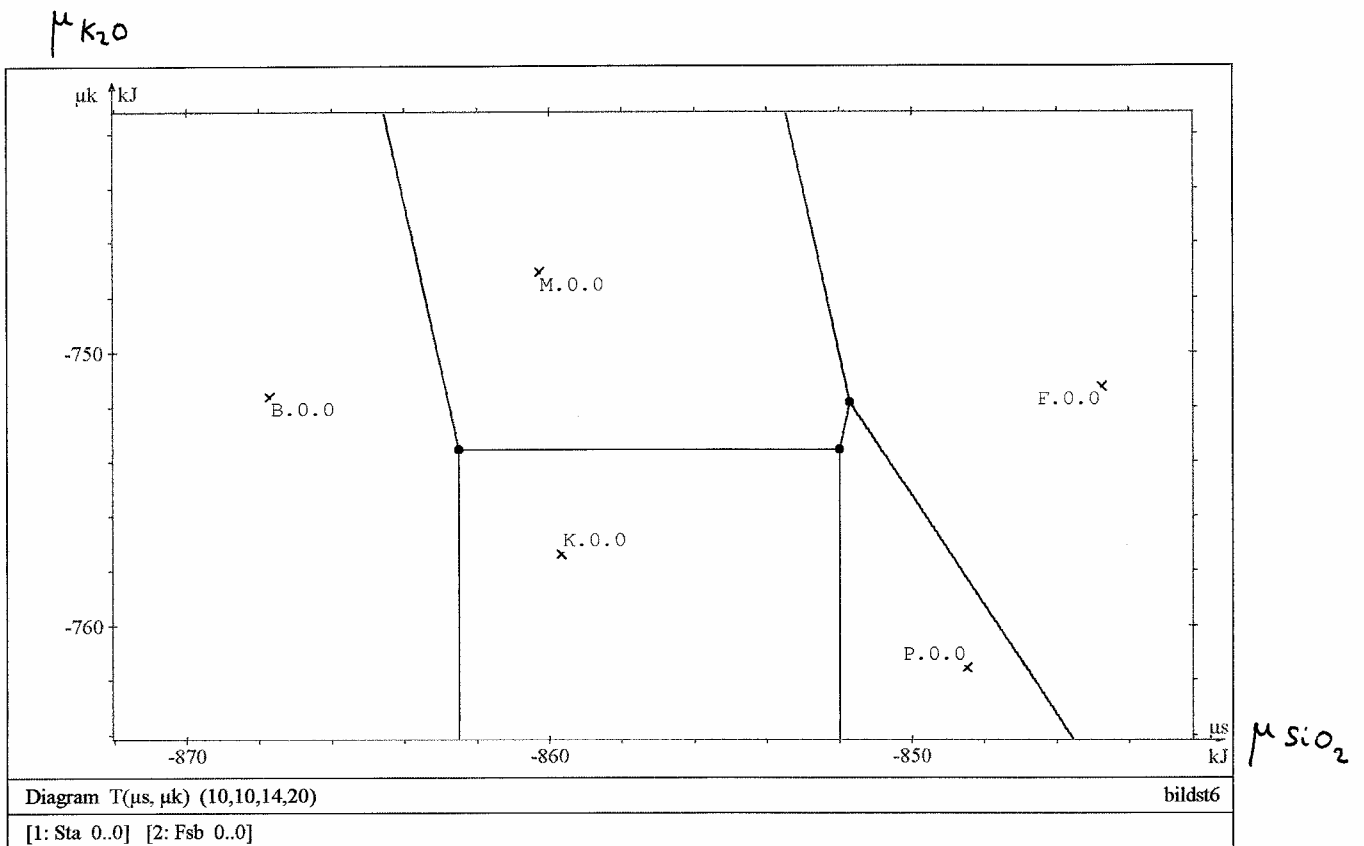
Sachant que l'on connaît le  $\log_{10}K$  de cette réaction (E. Brosse, communication électronique), avec  $K = \exp(-\Delta G_0/RT)$ , on peut en tirer le  $g_0(\text{Illite-Mg})$  à condition de connaître les  $\mu_0$  de toutes les espèces aqueuses intervenant dans la réaction, ce que l'on trouve dans les tables thermodynamiques.

bildst6 : Composition matrix

	B	K	N	F	P	Q	M
i a	0.50	1.00	1.12	0.50	1.00	0.00	1.50
i s	0.00	2.00	3.43	3.00	4.00	1.00	3.00
i h	0.50	2.00	1.00	0.00	1.00	0.00	1.00
i k	0.00	0.00	0.40	0.50	0.00	0.00	0.50
i m	0.00	0.00	0.38	0.00	0.00	0.00	0.00
g0	-918.40	-3799.00	-5494.23	-3742.00	-5265.88	-856.29	-5601.00
s	48.45	203.10	306.40	214.20	239.40	41.46	-306.40
v	1.95	10.00	14.10	10.90	12.78	2.27	14.10

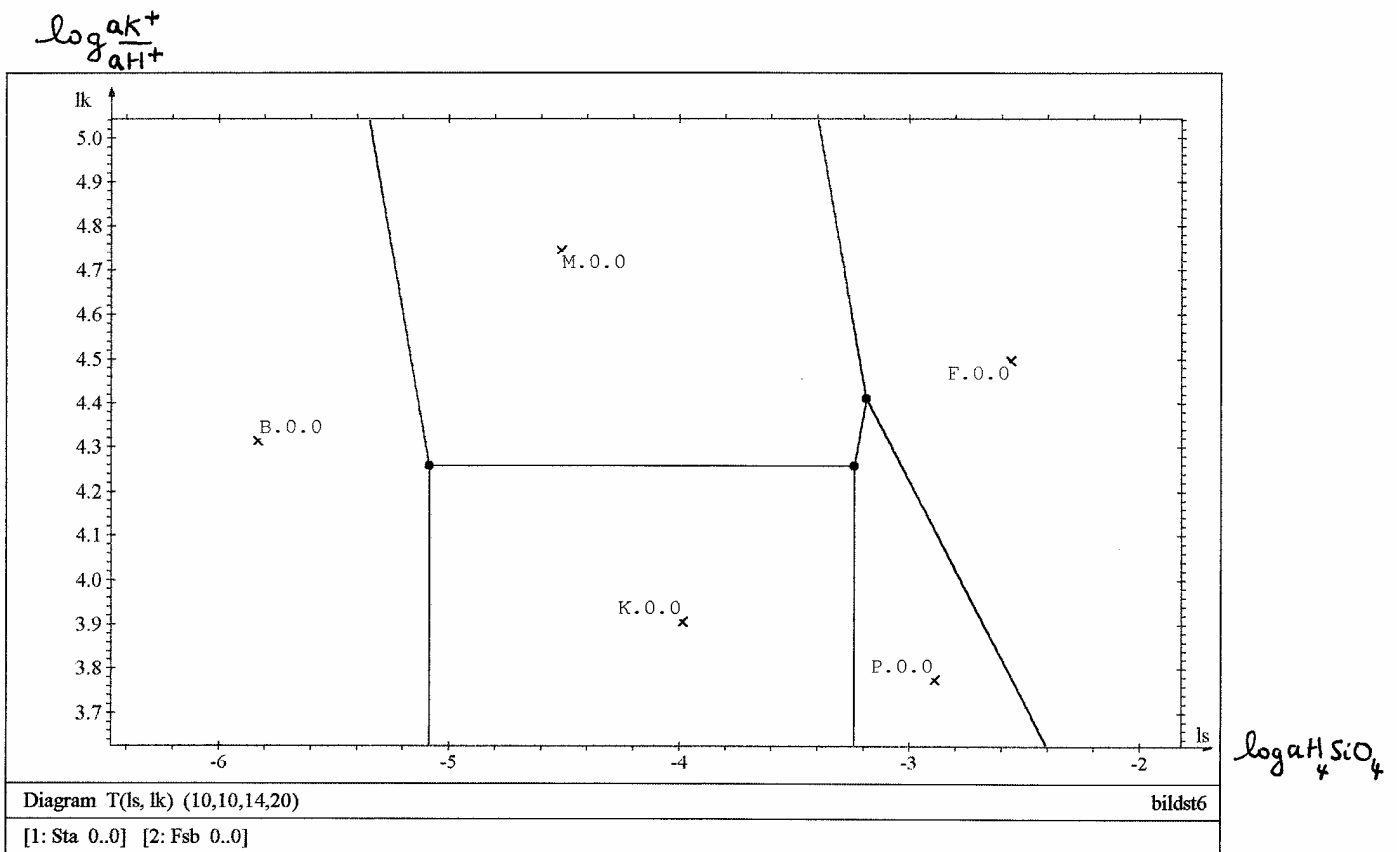
**Tableau 1**

Tableau des données utilisées. L'exemple traité s'appelle Bildst6 (en référence à Olivier Bildstein (1998) ; j'avais commencé à construire ces diagrammes au moment de la lecture de sa thèse). On y trouve la composition des différentes phases dans une base d'oxydes indépendants, ainsi que les  $g^{\circ}_f$ , entropies molaires et volumes molaires des différentes phases. Les deux dernières données pour l'illite magnésienne sont celles de la muscovite (on n'aura pas à se servir de ces données par la suite, puisqu'on ne cherche pas à faire des diagrammes (p, T)). Les différentes phases sont représentées par une majuscule: B = boemite, K = kaolinite, N = illite magnésienne, F = feldspath potassique, P = pyrophyllite, Q = quartz, M = muscovite. Les constituants chimiques sont représentés par une minuscule: a =  $Al_2O_3$ , s =  $SiO_2$ , h =  $H_2O$ , k =  $K_2O$ , m =  $MgO$ . Le préfixe i indique que les différents éléments sont pour l'instant compris comme inertes dans le tableau donné.



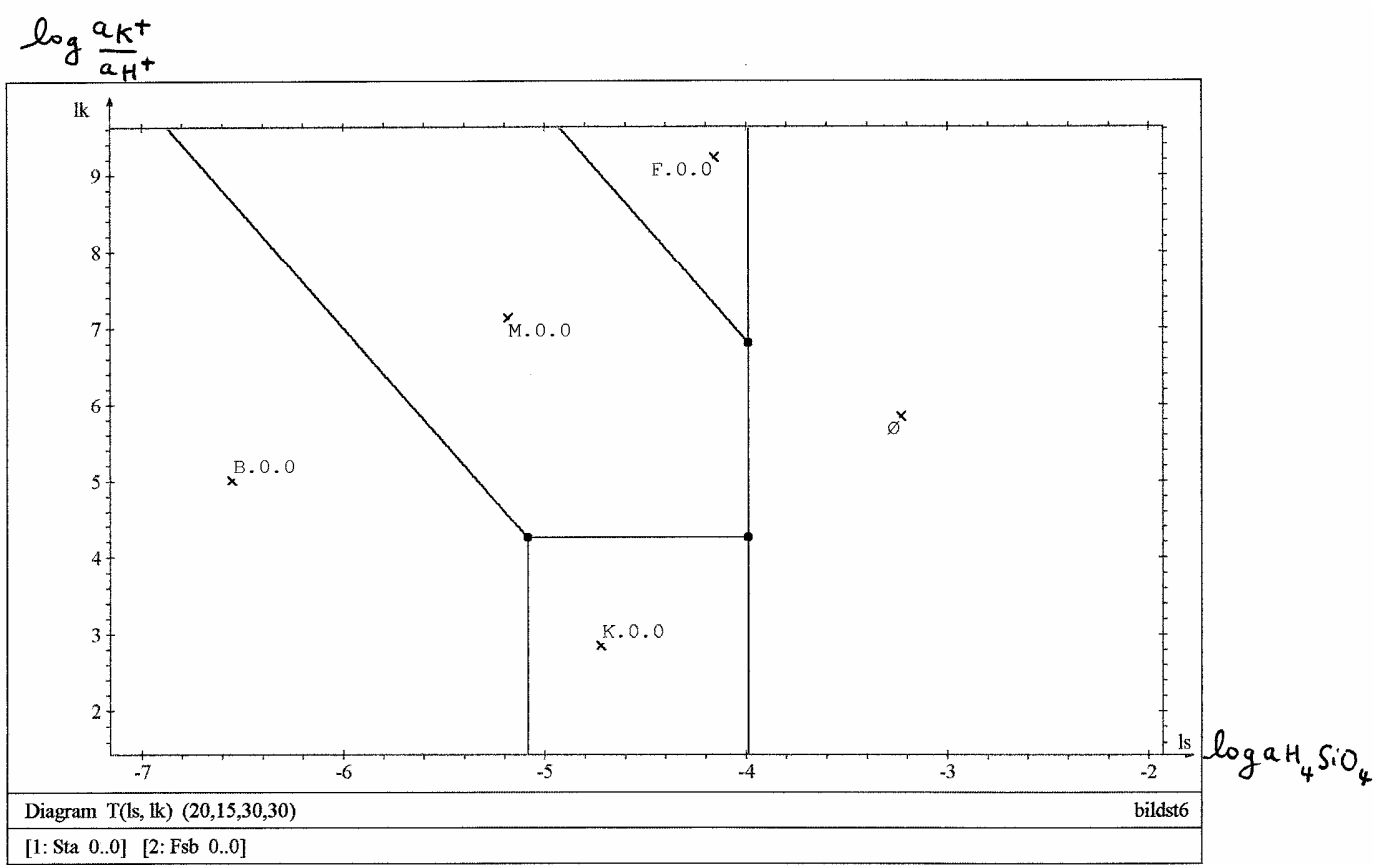
**Figure 1**

Stabilité des phases étudiées dans le plan ( $\mu_{SiO_2}$ ,  $\mu_{K_2O}$ ). Le quartz n'est pas pris en compte.  $Al_2O_3$  est inerte, les autres éléments sont mobiles. On a pris  $\mu_{H_2O} = -237.141$  kJ (saturation en eau),  $T = 25^\circ C$ ,  $p = 1b$ . Dans chaque domaine, la phase stable est indiquée par son initiale (cf. Tab. 1), suivie de deux indices, comme par exemple pour la muscovite représentée par M.0.0. Le premier indice indique la réalisabilité de la phase, c'est à dire le caractère positif ou négatif de son nombre de moles dans le système pour la composition globale envisagée. Le second indice indique la stabilité de la phase, c'est à dire le nombre d'affinités chimiques de signe négatif (au sens de l'affigraphie) c'est à dire qui auraient tendance à faire précipiter d'autres phases. Un premier indice à zéro indique que la phase est réalisable pour la composition chimique du système global envisagée (son nombre de moles est positif) et le second indice à zéro indique que la phase est stable. B = boemite, K = kaolinite, N = illite magnésienne, F = feldspath potassique, P = pyrophyllite, Q = quartz, M = muscovite.



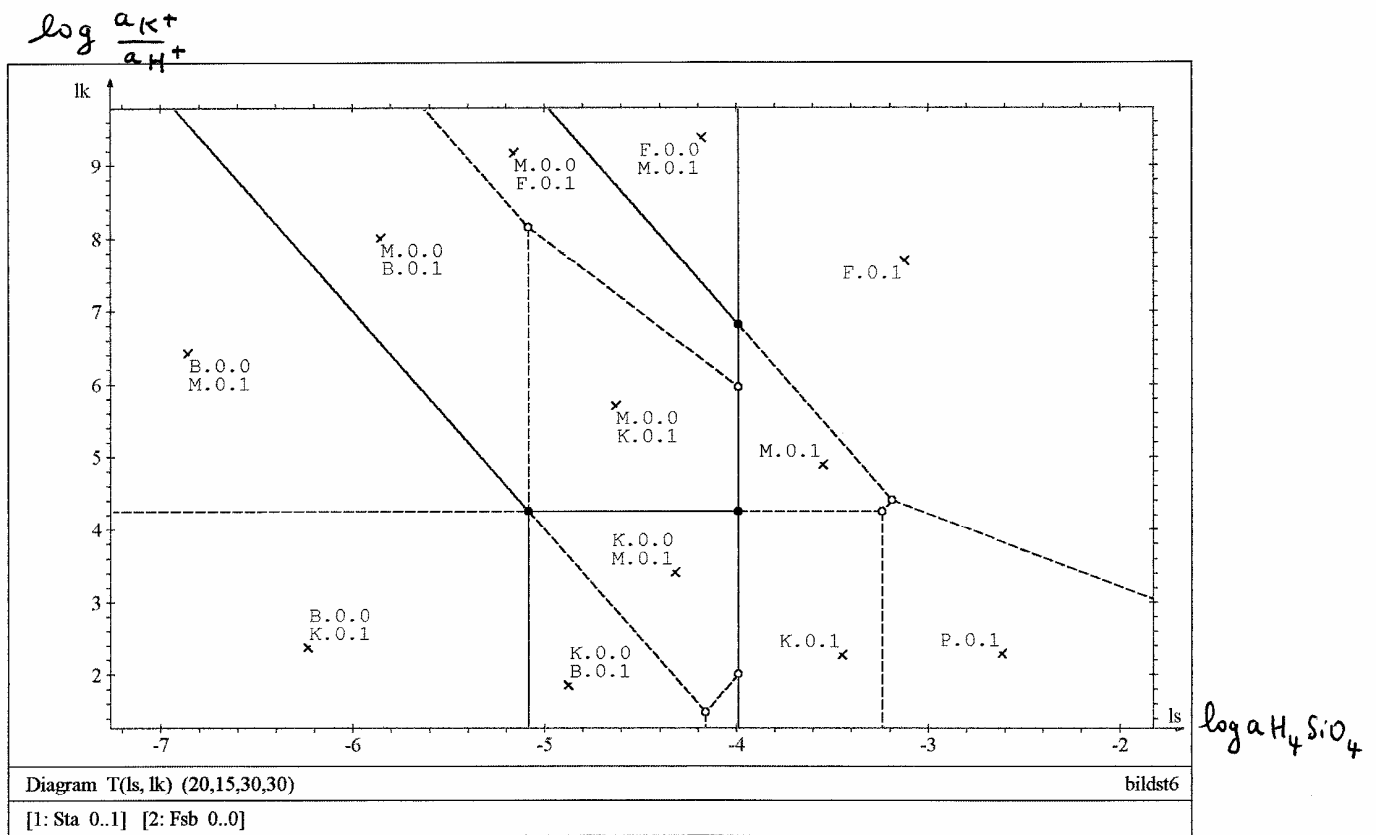
**Figure 2**

Même figure que la précédente, en changeant les unités des deux axes qui sont maintenant  $\log a_{H_4SiO_4}$  et  $\log \frac{a_{K^+}}{a_{H^+}}$ . B = boemite, K = kaolinite, N = illite magnésienne, F = feldspath potassique, P = pyrophyllite, Q = quartz, M = muscovite.



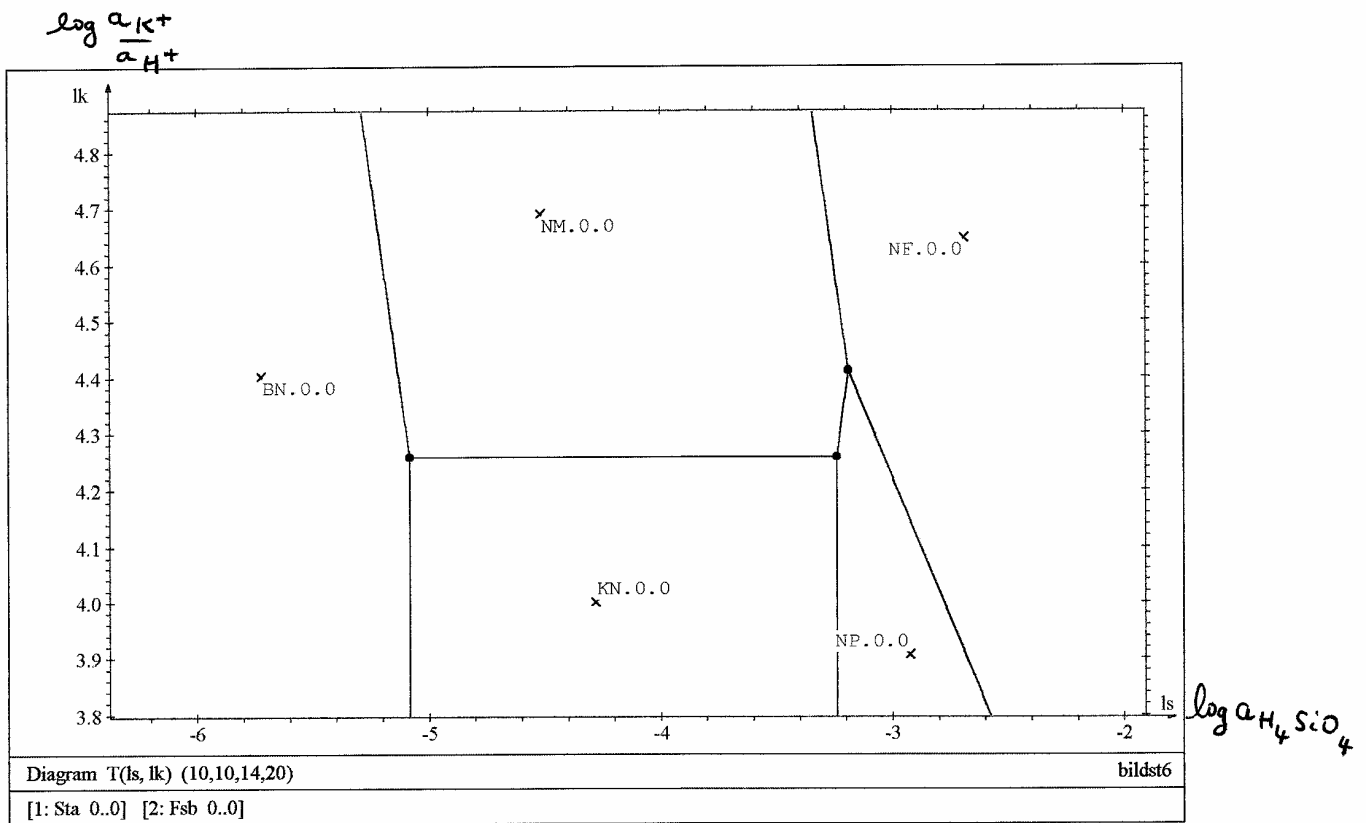
**Figure 3**

Même figure que la précédente avec prise en compte du quartz. Il n'y a pas de phase stable (symbole  $\emptyset$  ensemble vide) dans la partie droite du diagramme (domaine de sursaturation en quartz). Ce minéral est stable le long de la ligne verticale d'abscisse  $-4$  en unités logarithmiques. B = boemite, K = kaolinite, N = illite magnésienne, F = feldspath potassique, P = pyrophyllite, Q = quartz, M = muscovite.



**Figure 4**

Même figure que la précédente, en représentant cette fois les lignes univariantes de degré de stabilité zéro et un. On donne dans les différents domaines l'information des phases stables (dernier indice égal à zéro) et métastables de degré 1 (dernier indice égal à 1). Ainsi le domaine de stabilité de la biotite (B.0.0) est partagé en deux sous-domaines où la phase 1-fois métastable est soit la muscovite (M.0.1) soit la kaolinite (K.0.1). B = boemite, K = kaolinite, N = illite magnésienne, F = feldspath potassique, P = pyrophyllite, Q = quartz, M = muscovite.

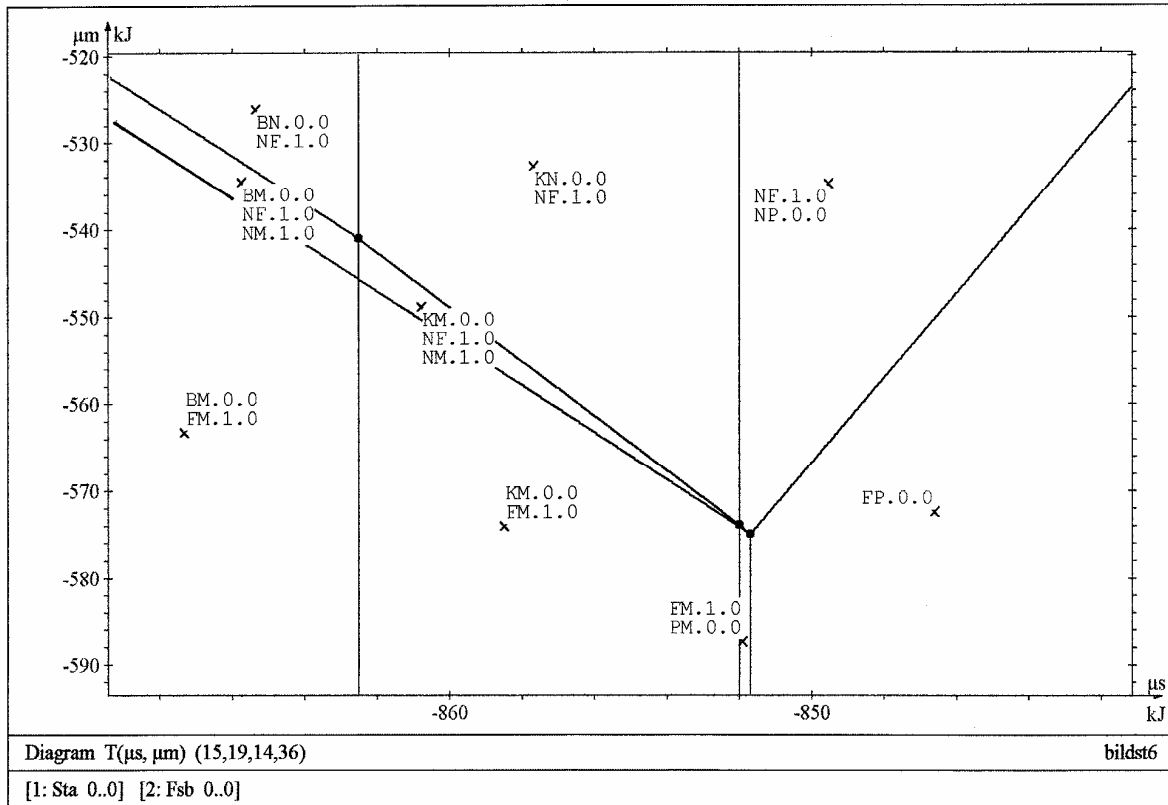


**Figure 5**

Stabilité des phases dans le plan ( $\log a_{H_4SiO_4}$ ,  $\log \frac{a_{K^+}}{a_{H^+}}$ ) en présence de MgO. Deux éléments inertes  $Al_2O_3$  et MgO. B = boemite, K = kaolinite, N = illite magnésienne, F = feldspath potassique, P = pyrophyllite, Q = quartz, M = muscovite.

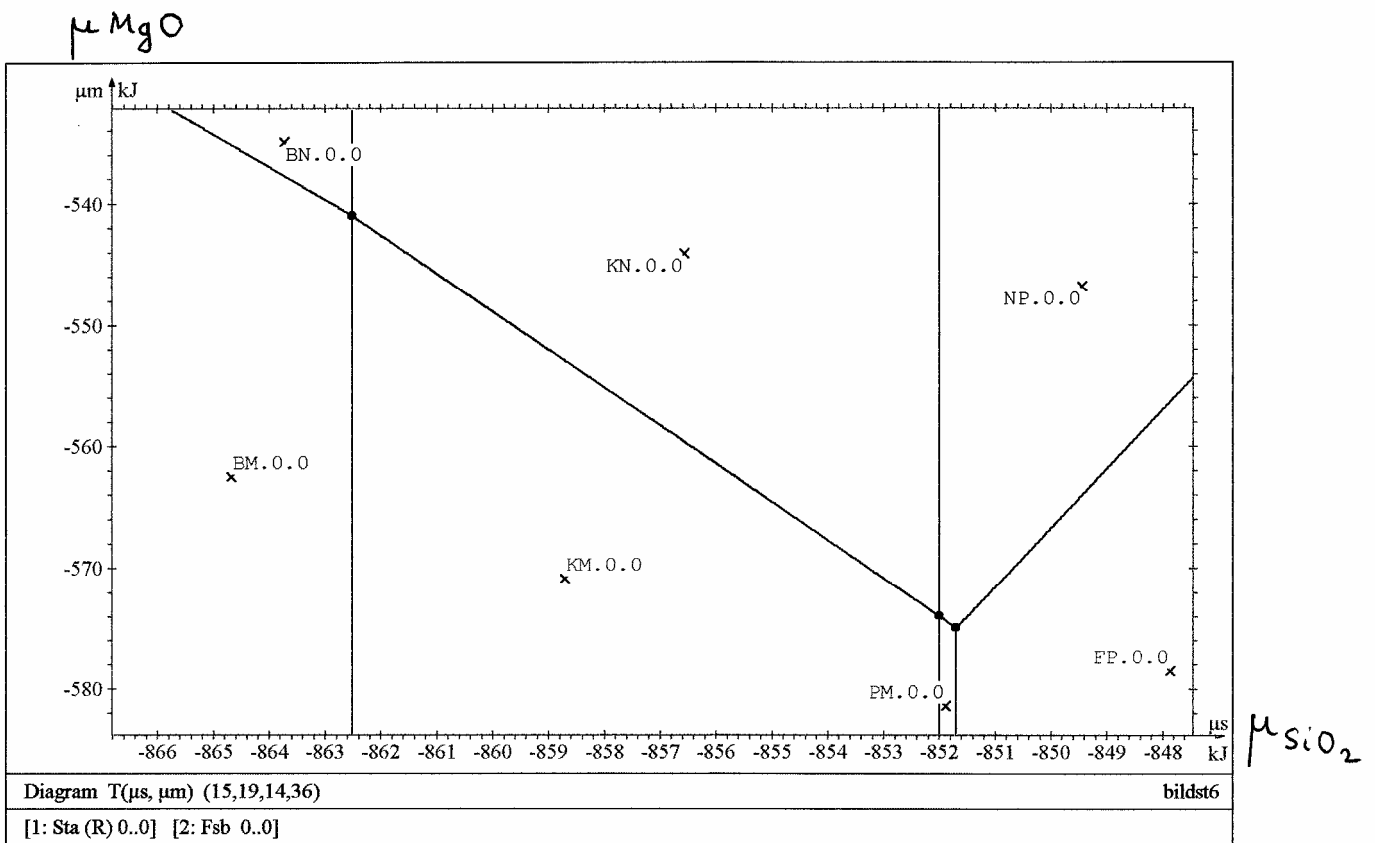


$\mu_{MgO}$



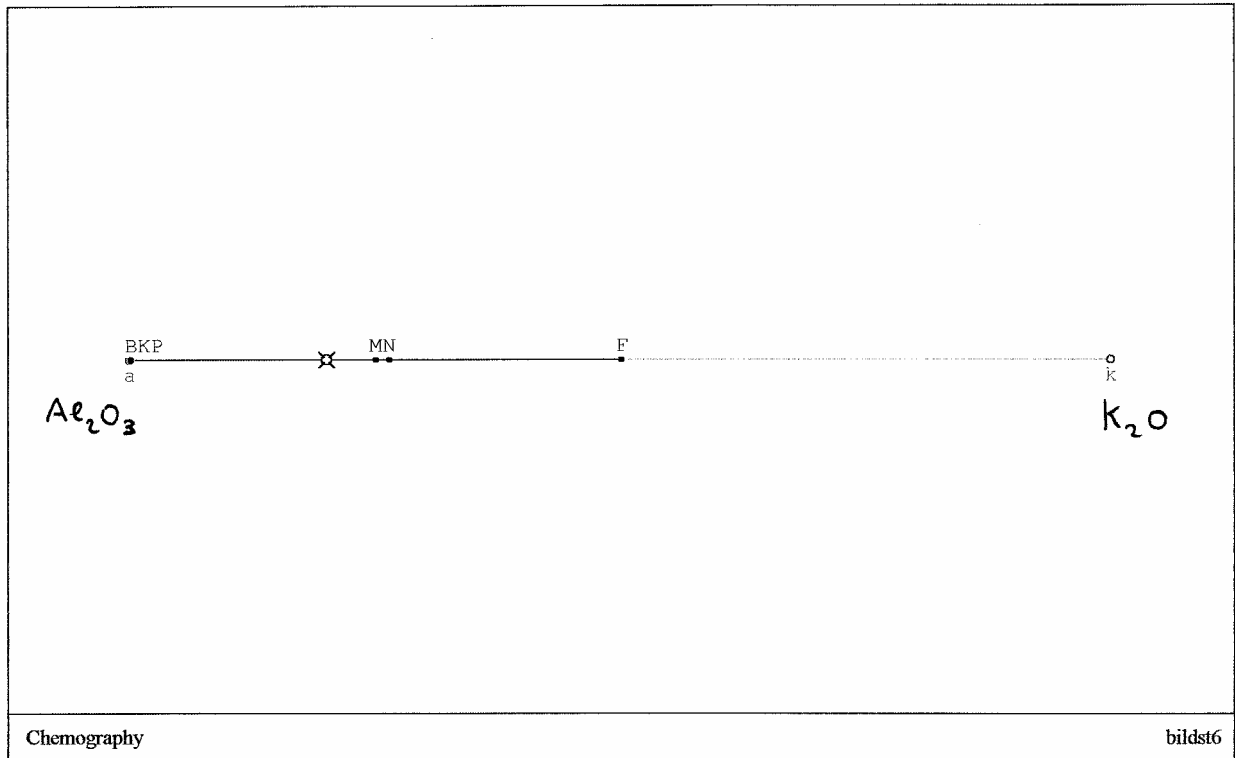
**Figure 6**

Stabilité des phases dans le plan ( $\mu_{SiO_2}$ ,  $\mu_{MgO}$ ).  $Al_2O_3$  et  $K_2O$  sont inertes. B = boemite, K = kaolinite, N = illite magnésienne, F = feldspath potassique, P = pyrophyllite, Q = quartz, M = muscovite.



**Figure 7**

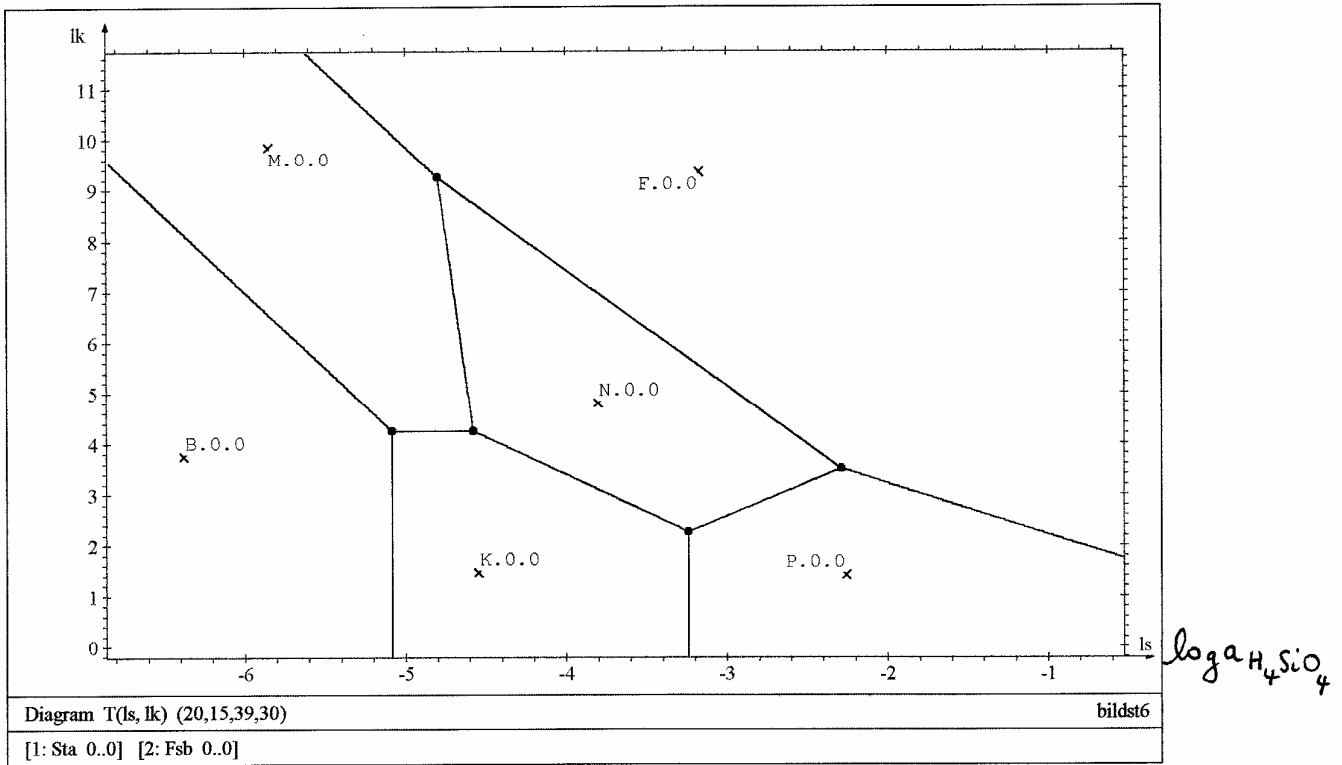
Stabilité des phases dans le plan ( $\mu\text{SiO}_2$ ,  $\mu\text{MgO}$ ).  $\text{Al}_2\text{O}_3$  et  $\text{K}_2\text{O}$  sont inertes. Le diagramme est construit pour une composition chimique spécifique du système indiquée dans la figure 7 bis (diagramme dit restreint). B = boemite, K = kaolinite, N = illite magnésienne, F = feldspath potassique, P = pyrophyllite, Q = quartz, M = muscovite.



**Figure 7 bis**

Chémographie du système  $\text{Al}_2\text{O}_3$  -  $\text{K}_2\text{O}$  (éléments inertes choisis) avec localisation des phases repérées par leurs initiales et localisation de la composition chimique du système étudié (cible). B = boemite, K = kaolinite, N = illite magnésienne, F = feldspath potassique, P = pyrophyllite, Q = quartz, M = muscovite.

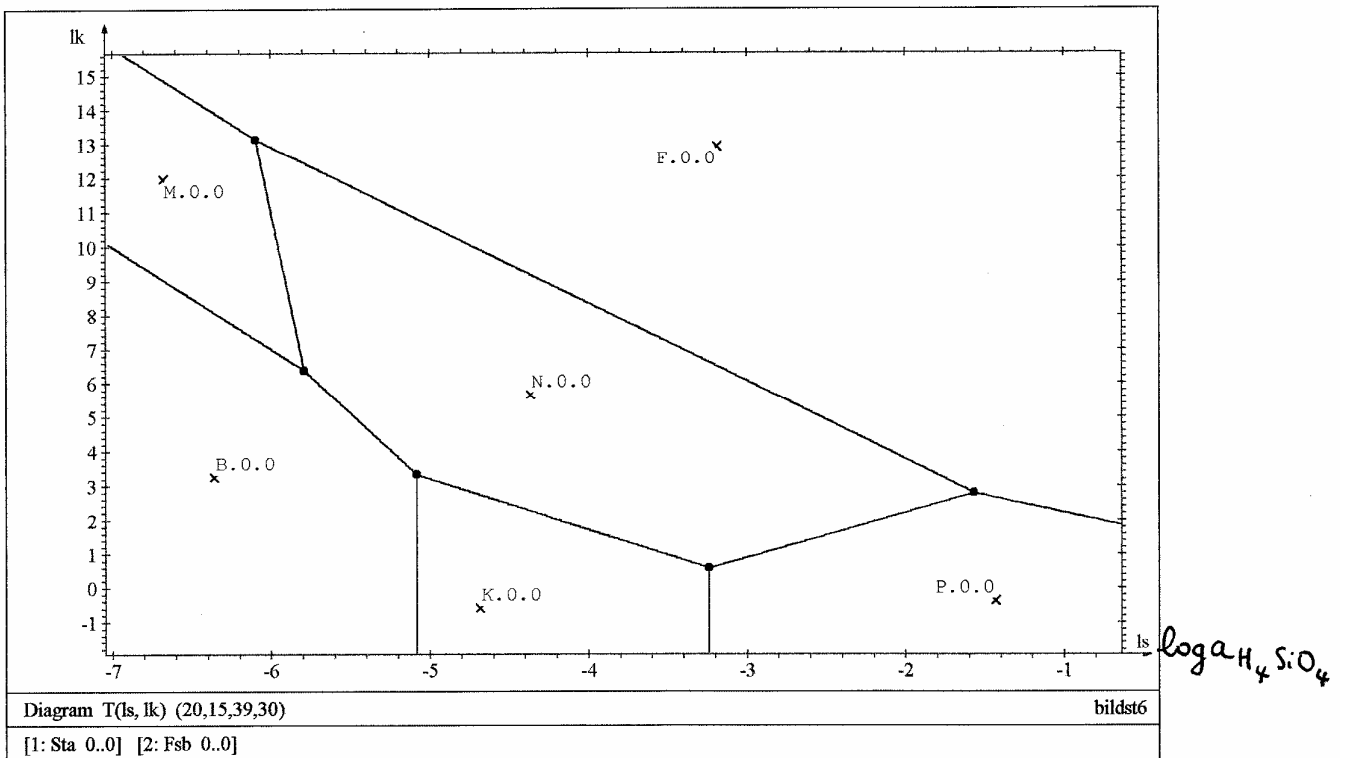
$$\log \frac{K^+}{H^+}$$



### Figure 8

Stabilité des phases dans le plan ( $\log a_{H_4SiO_4}$ ,  $\log a_{H^+}/a_{K^+}$ ). Element inerte :  $Al_2O_3$  ; éléments mobiles :  $SiO_2$ ,  $K_2O$ ,  $MgO$ ,  $H_2O$ . On a pris  $\mu_{MgO} = -550$  kJ. L'illite magnésienne (N) s'intercale entre la muscovite et les autres phases à cheval sur les points triples MPF et MPK de la figure 2. B = boemite, K = kaolinite, N = illite magnésienne, F = feldspath potassique, P = pyrophyllite, Q = quartz, M = muscovite.

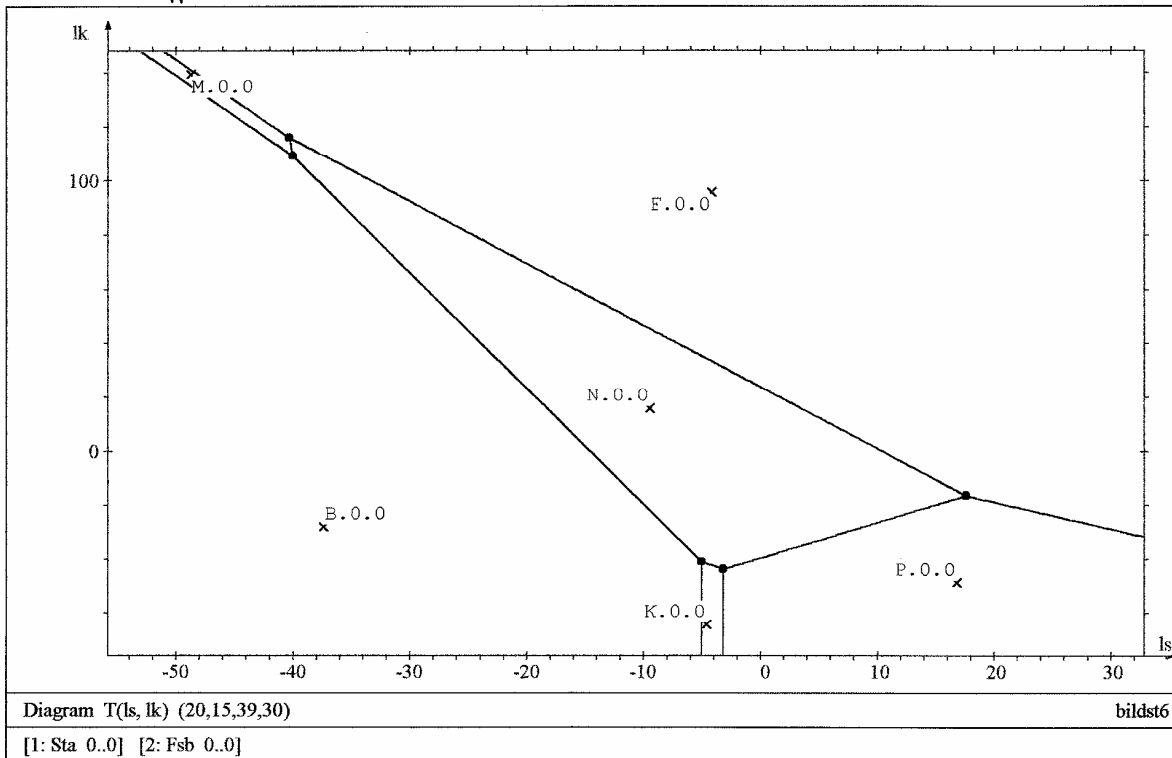
$$\log \frac{a_{K^+}}{a_{H^+}}$$



**Figure 9**

Même figure que la précédente avec  $\mu_{MgO} = -530$  kJ. B = boemite, K = kaolinite, N = illite magnésienne, F = feldspath potassique, P = pyrophyllite, Q = quartz, M = muscovite.

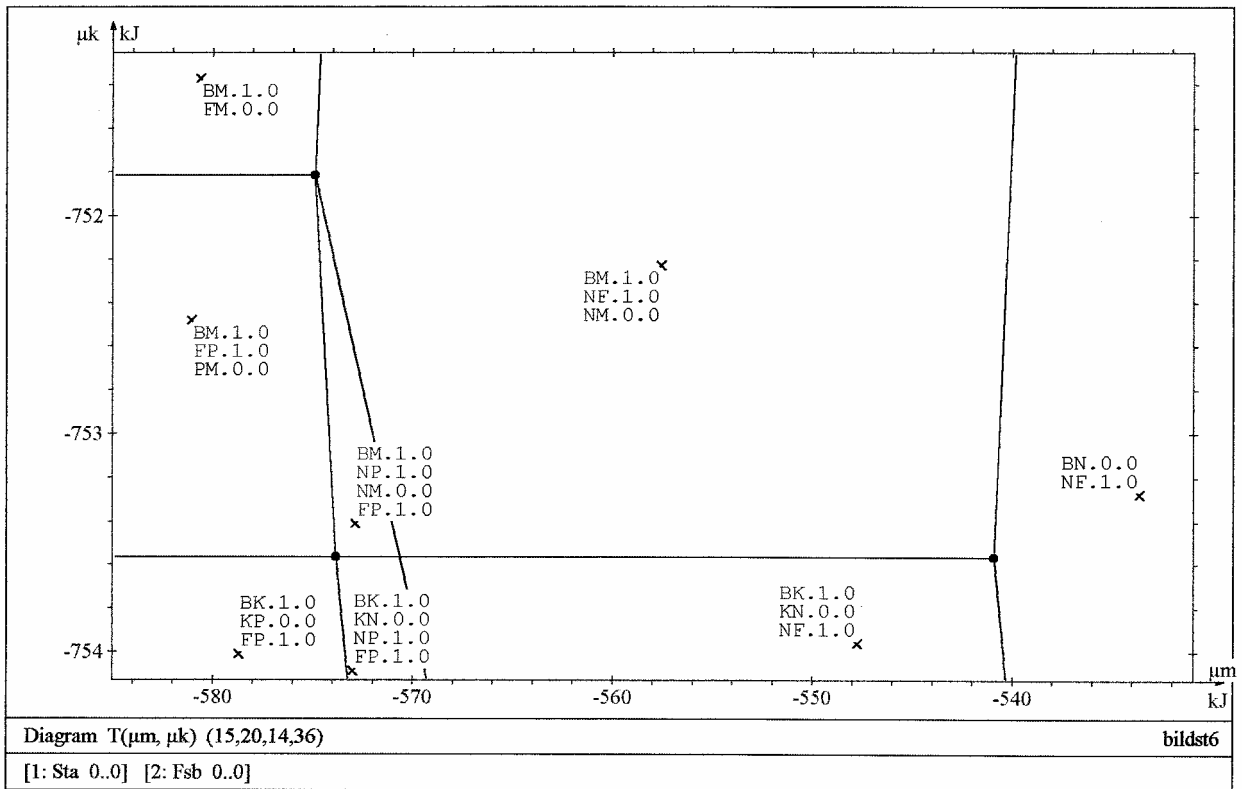
$$\log \frac{a_{K^+}}{a_{H^+}}$$



**Figure 10**

Même figure que la précédente avec  $\mu_{MgO} = 0$  kJ. B = boemite, K = kaolinite, N = illite magnésienne, F = feldspath potassique, P = pyrophyllite, Q = quartz, M = muscovite.

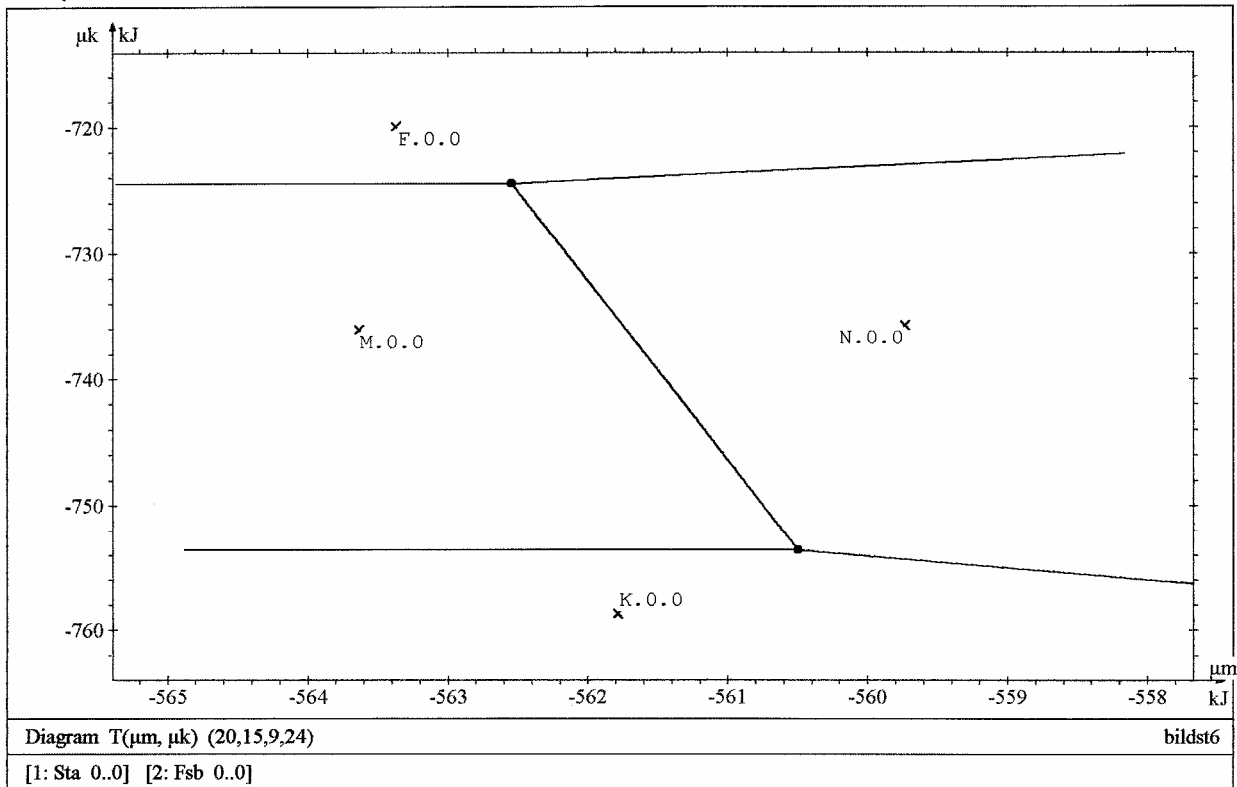
$\mu K_2O$



**Figure 11**

Stabilité des phases dans le plan ( $\mu MgO, \mu K_2O$ ). Deux éléments inertes  $Al_2O_3$  et  $SiO_2$ . B = boemite, K = kaolinite, N = illite magnésienne, F = feldspath potassique, P = pyrophyllite, Q = quartz, M = muscovite.

$\mu_{K_2O}$

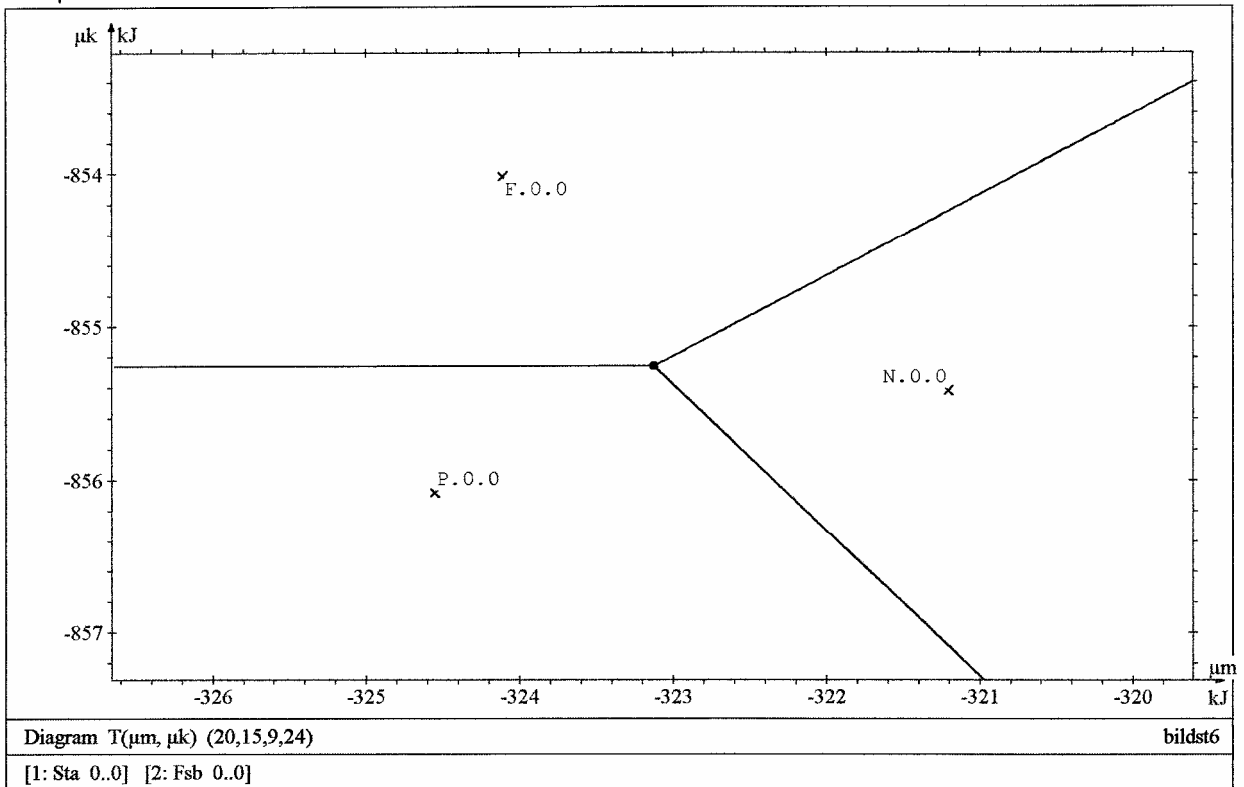


**Figure 12**

Stabilité des phases dans le plan ( $\mu_{MgO}$ ,  $\mu_{K_2O}$ ). Element inerte :  $Al_2O_3$ , éléments mobiles :  $SiO_2$ ,  $H_2O$ ,  $K_2O$ ,  $MgO$ . On se place à la saturation en quartz et en eau. B = boemite, K = kaolinite, N = illite magnésienne, F = feldspath potassique, P = pyrophyllite, Q = quartz, M = muscovite.



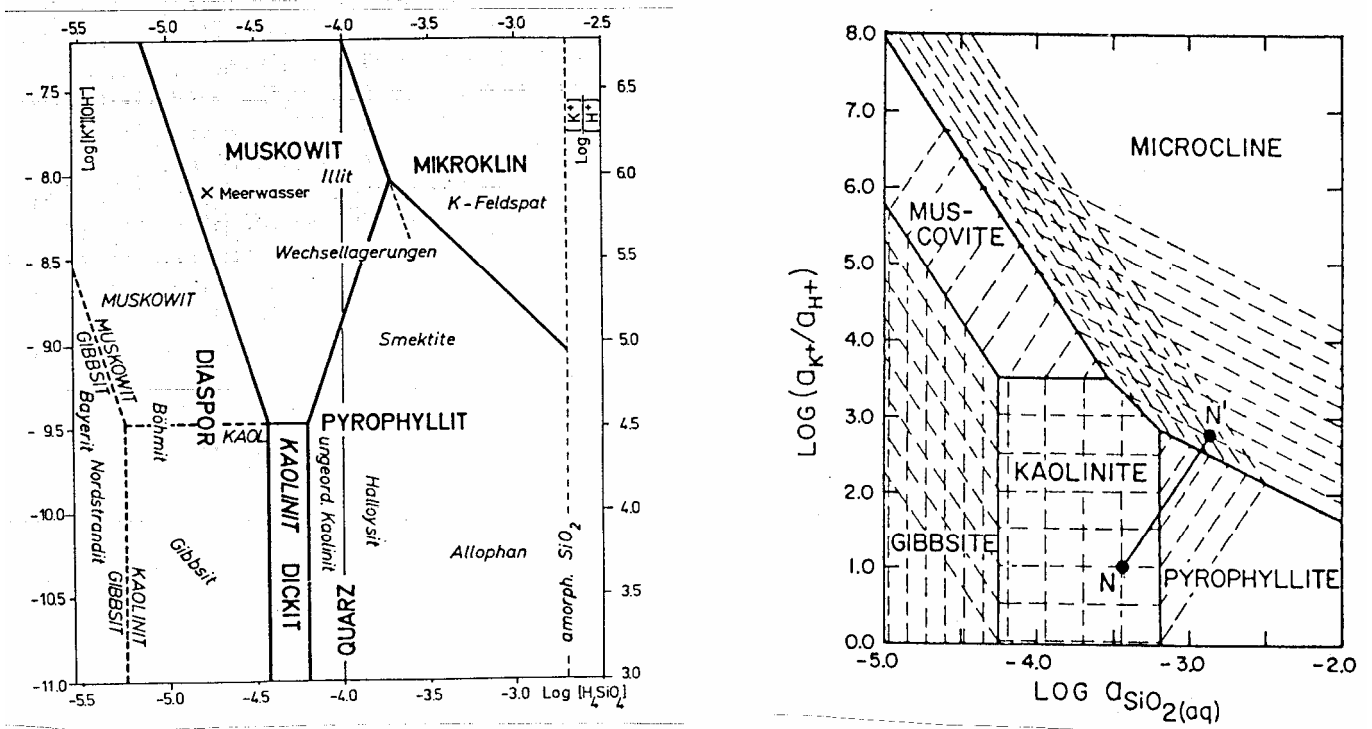
$\mu_{K_2O}$



$\mu_{MgO}$

### Figure 13

Même figure que la précédente. On se place à la saturation en eau et à une sursaturation en quartz imposée par  $\mu_{SiO_2} = -800$  kJ. B = boemite, K = kaolinite, N = illite magnésienne, F = feldspath potassique, P = pyrophyllite, Q = quartz, M = muscovite.



**Figure 14**

Diagrammes extraits de la littérature (Lippmann, 1979, à gauche et Aagaard & Helgeson, 1983, à droite). Le domaine de la kaolinite est plus étroit sur Lippmann que sur Aagaard et Helgeson (op. cit.), ce qui modifie les frontières entre muscovite, pyrophyllite et microcline d'une figure à l'autre. Notre propre représentation (voir figure 2) est topologiquement semblable à celle de Lippmann, tout en montrant un plus large domaine de la kaolinite que chez cet auteur (on se rapproche de celui donné par Aagaard et Helgeson).