ANDRA

DOCUMENT EXTERNE

Nature du document :

RAPPORT

Réf Andra : C.RP.PSTR.07.0014 **Ind** : A

Nom du FDR : HAVL ARGILE

Arborescence : 4.7

Emetteur externe : BRGM

Noms signataires : P. Blanc, P. Piantone, A. Lassin, A. Burnol

Référence : BRGM/RP-54902-FR

Date d'émission : Juillet 2006

N° de commande ou de l'accord de coopération : 35040

Thermochimie : Sélection de constantes thermodynamiques pour les éléments majeurs, le plomb et le cadmium

Documents associés :

Document répondant au cahier des charges mais dont le contenu traduit le point de vue du prestataire et n'engage que ce dernier

Observation éventuelle du prescripteur :

Visa Andra pour diffusion

Nom : E. GIFFAUT

Visa :

Date : 28/09/07

Ce document est la propriété de l'Andra et ne peut être reproduit ou communiqué sans son autorisation

ANDRA

DOCUMENT EXTERNE

Nature du document :

RAPPORT

Réf Andra : C.RP.PSTR.07.0014 Ind : A

Nom du FDR : HAVL ARGILE

Arborescence : 4.7

Emetteur externe : BRGM

Noms signataires : P. Blanc, P. Piantone, A. Lassin, A. Burnol

Référence : BRGM/RP-54902-FR

Date d'émission : Juillet 2006

N° de commande ou de l'accord de coopération : 35040

Thermochimie : Sélection de constantes thermodynamiques pour les éléments majeurs, le plomb et le cadmium

Documents associés :

Document répondant au cahier des charges mais dont le contenu traduit le point de vue du prestataire et n'engage que ce dernier

Observation éventuelle du prescripteur :	Visa Andra pour diffusion Nom : E. GIFFAUT Visa : Date :

Ce document est la propriété de l'Andra et ne peut être reproduit ou communiqué sans son autorisation

ANDRA

RÉVISIONS

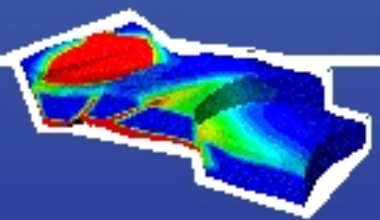
Réf Andra : C.RP.PSTR.07.0014.A

Révisions		**Modifications**
Ind.	Date	
A	10/2007	Emission initiale

COOPÉRATION SCIENTIFIQUE

2006

Thermochimie
Sélection de constantes thermodynamiques pour les éléments majeurs, le plomb et le cadmium



Document public

Thermochimie : Sélection de constantes thermodynamiques pour les éléments majeurs, le plomb et le cadmium

Rapport final

BRGM/RP-54902-FR
Juillet 2006

Etude réalisée dans le cadre des projets de Recherche du BRGM 2006 G2D

P. Blanc, P. Piantone, A. Lassin, A. Burnol

Vérificateur :	**Approbateur :**
Nom : E. Gaucher	Nom : H. Gaboriau
Date : 28/08/2007	Date : 28/08/2007
Signature :	Signature :

Le système de management de la qualité du BRGM est certifié AFAQ ISO 9001:2000.

Géosciences pour une Terre durable
brgm

Mots clés : paramètres thermodynamiques, base de données, sélection.

En bibliographie, ce rapport sera cité de la façon suivante :
Blanc P., Piantone P., Lassin A. et Burnol A. (2006) Thermochimie : Sélection de constantes thermodynamiques pour les éléments majeurs, le plomb et le cadmium. Rapport final. Rapport BRGM 54902-FR.

© BRGM, 2006, ce document ne peut être reproduit en totalité ou en partie sans l'autorisation expresse du BRGM.

Synthèse

Le projet Thermochimie 2006 s'inscrit dans le cadre du partenariat BRGM-ANDRA. Il a pour but de construire une base de données thermodynamique applicable non seulement à la chimie des radionucléides, comme la base Thermochimie5 (ANDRA). Il vise à mettre sur pied une sélection applicable à la modélisation des interactions eau-roche au sens large. En collaboration avec la société ENVIROS, le présent ouvrage représente la contribution du BRGM concernant les éléments majeurs (O, H, Si, Al, Ca, Mg, K, Na, S et C), ainsi que le plomb et le cadmium. Le document présente également un certain nombre de systèmes comprenant à la fois les complexes en phase aqueuse mais également les minéraux et, dans certains cas, la phase gazeuse.

Nous avons essayé de prendre en compte le plus d'arguments objectifs possibles pour étayer et justifier nos choix. Une attention particulière est portée à la littérature récente, ainsi qu'aux ouvrages ou articles de synthèse.

Un effort particulier a été réalisé pour tenter de sélectionner les constantes, le plus souvent possible, sur la base de travaux expérimentaux récents.

Il faut pourtant reconnaître que le manque de données, le manque de travaux expérimentaux peut se faire sentir soit par faute de références, soit en raison de la difficulté d'accès à certains documents en raison de l'âge de ceux-ci, du degré de diffusion de la publication ou pour toute autre raison.

Par rapport aux bases classiques telles que Slop98 ou Thermochimie5, la sélection présente des arguments en faveur d'un changement des propriétés d'éléments fondamentaux tels que l'aluminium ou le silicium, sur la base de récents travaux.

Par la suite, la sélection pourra s'étendre à d'autres métaux. Certains complexants n'ont pas non plus été traités dans le cadre de cette revue. Des besoins sont apparus notamment en ce qui concerne les sulfures, par exemple, et l'ensemble des phases contenant du soufre autrement qu'à l'état de sulfate. Le cas du phosphore semble peut-être moins complexe mais pourtant important en temps que complexant de nombreux métaux.

Sommaire

1. Introduction 11

2. L'eau 13

3. Justification des choix sur l'aluminium et la silice 17

3.1. GENERALITES ET ETAT DES CONNAISSANCES 17
3.1.1. Conséquences théoriques de la modification des propriétés des espèces de base. 17
3.1.2. L'aluminium 18
3.1.3. La silice. 19

3.2. VERIFICATION : LE CAS DE LA KAOLINITE. 21
3.2.1. Propriétés thermodynamiques acquises par calorimétrie 21
3.2.2. Constante d'équilibre de la kaolinite 22
3.2.3. Comparaison entre les données calorimétriques et les expériences en solution 24

4. L'aluminium 27

4.1. CONTEXTE 27

4.2. ESPECE DE BASE 27

4.3. SPECIATION DE L'ALUMINIUM 29

4.4. CHOIX D'UN MODELE DE SPECIATION 31

4.5. INFLUENCE DU MODELE D'ACTIVITE 32

4.6. VALEURS RECOMMANDEES 34

5. Le silicium 37

5.1. CONTEXTE 37

5.2. ESPECE DE BASE 37

5.3. SPECIATION DU SILICIUM EN SOLUTION 39

5.4. RECALCUL DES PROPRIETES THERMODYNAMIQUES DES COMPLEXES AQUEUX 41

5.5. EVALUATION DU MODELE DE SPECIATION 43

5.6. VALEURS RECOMMANDEES POUR LES COMPLEXES AQUEUX 44

5.7. MINERAUX SILICATES 46
5.7.1. Les feldspath 46
5.7.2. Minéraux phylliteux 47

6. Cas des éléments Cl, C et S 51

6.1. RECENSEMENT DES DONNEES ET ECARTS EVENTUELS 51

6.2. LE CAS DU CHLORE 53

6.3. LES COMPLEXES CARBONATES 54

6.4. LE CAS DU SOUFRE 55
6.4.1. Les sulfures S(-2) 56
6.4.2. Les polysulfures 57
6.4.3. Les thiosufates S(2) 58
6.4.4. Les dithionites S(3) 58
6.4.5. Les sulfites S(4) 58
6.4.6. Autres complexes 59

6.5. LES SULFATES 59

6.6. LE PHOSPHORE 62

7. Le calcium 65

7.1. SYSTÈME C**a**O-CO_2-H_2O 65

7.2. SYSTEME C**a**O-C**l**$_2$-H_2O 69

7.3. LES PHOSPHATES DE CALCIUM 71

8. Le magnésium 73

8.1. ESPECE DE BASE 73

8.2. LE SYSTEME M**g**O-H_2O 74

8.3. AUTRES SYSTEMES 77

8.4. LES PHASES MINERALES PORTEUSES DE MAGNESIUM 79

9. Le sodium 83

9.1. LES COMPLEXES AQUEUX 83

9.2. LES MINERAUX 85

10. Le potassium 89

10.1. LES COMPLEXES AQUEUX 89

10.2. LES MINERAUX 91

11. Phases fortement solubles 93

12. Le cadmium 97

12.1. PRESENTATION DES COMPLEXES AQUEUX 97

12.2. VERIFICATION DE LA COHERENCE DE LA SELECTION DES COMPLEXES AQUEUX 101

12.2.1. Complexes hydroxylés 101

12.2.2. Complexes carbonatés 103

12.2.3. Les complexes phosphatés 104

12.3. PRESENTATION DES MINERAUX PORTEURS DE CADMIUM 106

13. Le plomb 111

13.1. INTRODUCTION 111

13.2. PRESENTATION DES COMPLEXES AQUEUX 111

13.3. VERIFICATION DE LA COHERENCE DE LA SELECTION DES COMPLEXES AQUEUX 116

13.3.1. Complexes hydroxylés 116

13.3.2. Complexes carbonatés 119

13.4. PRESENTATION DES MINERAUX PORTEURS DE PLOMB 123

14. Conclusion 129

15. Bibliographie 131

Liste des illustrations

Figure 1 – Constante de dissociation de l'eau en fonction de la température 14

Figure 2 - Variation de la constante d'équilibre de la kaolinite en fonction du pH, d'après les travaux de May et al. (1986) 23

Figure 3 - Constante d'équilibre de la kaolinite, en fonction de la température 25

Figure 4 – Solublilité de la gibbsite en fonction de la température..... 28

Figure 6 – Solubilité de l'aluminium à l'équilibre avec la boehmite à 101.5°C..... 31

Figure 7 – Solubilité de la gibbsite à 30°C, d'après Palmer et Wesolowski (1992) 33

Figure 8 – Solubilité du quartz en fonction de la température..... 38

Figure 9 – Spéciation de la silice, calculs avec plusieurs bases de données et plusieurs concentrations en silice dissoute..... 40

Figure 10 – Evolution de la constante de dissociation de $HSiO_3^-$ avec la température 42

Figure 11 – Solubilité de la silice amorphe en fonction du pH, dans des solutions sodiques 43

Figure 12 – Evolution de la constante de dissociation du complexe CO_2,aq, en fonction de la température..... 54

Figure 13 – Première constante de dissociation de H_2S,aq en fonction de la température. Figure adaptée de Suleiminov et Seward (1997) 56

Figure 14 – Energie libre de formation des espèces S_n^{--}, en fonction de l'inverse de la longueur de la chaîne soufrée 57

Figure 15 – Solubilité des sulfates, dans le système $CaSO_4$-H_2O, en fonction de la température. Adapté de Freyer et Voigt (2003). En rouge, solubilité calculée..... 62

Figure 16 – Solubilité de la calcite, à 25°C dans l'eau pure..... 66

Figure 17 – Constante d'équilibre de la calcite en fonction de la température, d'après Plummer et Busenberg (1982) 67

Figure 18 – Constante d'équilibre de la portlandite en fonction de la température..... 69

Figure 19 – Spéciation du magnésium, à 25°C, calculée avec la base Thermochimie5 en milieu NaCl avec une force ionique de 0.1, Mg = 2.0 10^{-4} mol/l. 75

Figure 20 – Spéciation du magnésium, à 25°C, calculée avec la base Thermochimie5 en milieu NaCl avec une force ionique de 0.1, Mg = 2.0 10^{-2} mol/l. 76

Figure 21 – Constante d'équilibre du comple $MgHCO_3^+$ en fonction de la température 78

Figure 22 – Solubilité de $Cd(OH)_2$(s) à 25°C, $NaClO_4$ = 0.01M (d'après Rai and Felmy 1991)..... 101

Figure 23 – Spéciation observée au cours de la modélisation de la solubilité de $Cd(OH)_{2s}$,en l'absence de chlorures 102

Figure 24 – Spéciation des complexes hydroxylés du cadmium, pour une force ionique de 0.02 M et une concentration en cadmium de 0.01 M 103

Figure 25 – Solubilité de l'otavite, d'après Preis et Gamsjager (2002) 104
Figure 26 – Spéciation du cadmium en milieu phosphaté 105
Figure 27 - Diagramme de prédominance à 25°C du cadmium en fonction du pH et de la concentration en phosphore. HCO_3^- = 10^{-4}M, Cl- = 10^{-3}M, Cd++ = 10^{-3}M. 108
Figure 28 – Spéciation du plomb, Pb = 10^{-5} M, Modèle de Perrera et al. (2001) 117
Figure 29 – Spéciation du plomb, Pb = 10^{-5} M, base Thermochimie5 118
Figure 30 – Spéciation du plomb, Pb = 10^{-5} M, cette sélection 118
Figure 31 – Spéciation du plomb, Pb = 10^{-2} M, base Thermochimie5 119
Figure 32 – Solubilité de la cerrusite à 0.3M et pCO_2 variable d'après Bilinski et Schindler (1982) 121
Figure 33 – Solubilité de l'hydrocerrussite à 0.01M et pression partielle de CO_2 atmosphérique, d'après Bilinski et Schindler (1982) 122
Figure 34 – Solubilité de l'hydrocerrussite à pression partielle de CO_2 atmosphérique et force ionique variable 123

Liste des tableaux

Tableau 1 – Propriétés thermodynamiques de l'oxygène et de l'hydrogène aqueux. S : sélectionnée 13
Tableau 2 - Constante d'équilibre de la kaolinite, calculée pour différentes valeurs des enthalpies libres de formation de Al^{+++} et H_4SiO_4,aq. 24
Tableau 3 – Comparaison des propriétés thermodynamiques de l'aluminium Al^{+3} 27
Tableau 4 – Speciation de l'aluminium retenue par différents auteurs 29
Tableau 5 – Propriétés thermodynamiques recommandées pour les complexes de l'aluminium 34
Tableau 6 – Comparaison des propriétés thermodynamiques des hydroxydes d'aluminium 35
Tableau 7 – Propriétés des espèces de base pour le calcul de la solubilité de la silice 37
Tableau 8 – Propriétés thermodynamiques recommandées pour les complexes du silicium 45
Tableau 9 - Propriétés thermodynamiques des feldspath alcalins (d'après Arnorsson et Stephanson 1999) 47
Tableau 10 – Propriétés thermodynamiques des polymorphes de la kaolinite 48
Tableau 11 – Propriétés thermodynamiques de la muscovite suivant plusieurs auteurs 49
Tableau 12 – Propriétés thermodynamiques de la pyrophyllite et de la muscovite sélectionnées dans cette étude. 50
Tableau 13 – Comparaison des propriétés thermodynamiques des espèces aqueuses de base du chlore et du carbone 51

Tableau 14 – Comparaison des propriétés thermodynamiques des complexes aqueux du soufre 53
Tableau 15 - Solubilité du gypse et de l'anhydrite, dans l'eau pure, à 25°C 60
Tableau 16 – Simulation de la solubilité du gypse et de l'anhydrite dans l'eau pure, à 25°C 60
Tableau 17 – Propriétés thermodynamiques des phases étudiées dans le système $CaSO_4$-H_2O. 61
Tableau 18 – Propriétés des complexes du phosphore suivant différents auteurs 63
Tableau 19 – Propriétés thermodynamiques des phases calciques dans le système CaO-CO_2-H_2O. 65
Tableau 20 – Propriétés thermodynamiques des complexes $CaCl^+$ et $CaCl_2$, aq 70
Tableau 21 – Propriétés thermodynamiques des complexes Ca-phosphates 71
Tableau 22 – Complexes aqueux du magnésium 74
Tableau 23 – Solubilité de la brucite à 25°C dans l'eau pure (en mmol/l) 75
Tableau 24 – Propriétés thermodynamiques des minéraux porteurs de magnésium 80
Tableau 25 – Complexes aqueux du sodium 84
Tableau 26 – Phases minérales porteuses de sodium 86
Tableau 27 – Constantes d'équilibres de minéraux dans le système Na_2O-CO_2-H_2O, à 25°C. 88
Tableau 28 – Complexes aqueux du potassium 89
Tableau 29 – Phases minérales porteuses de potassium 91
Tableau 30 – Phases minérales à forte solubilité 94
Tableau 31 – Phases du systèmes $CaCl_2$-H_2O 95
Tableau 32 - Complexes aqueux du cadmium 98
Tableau 33 – Propriétés thermodynamiques de minéraux porteurs de cadmium 110
Tableau 34 – Propriété des complexes aqueux porteurs contenant du plomb 113
Tableau 35 – Propriétés des minéraux porteurs de plomb 128

1. Introduction

De nombreuses sélections de constantes thermodynamiques sont disponibles actuellement. Mais pour autant, l'intérêt de réaliser une telle sélection répond à plusieurs impératifs :

- la possibilité de construire une sélection prenant en compte l'ensemble des systèmes chimiques et conditions physico-chimiques d'intérêt

- la capacité d'intégrer les avancées les plus récentes

- la possibilité de maitriser les choix et les axes de développement d'un tel outil.

La contribution du BRGM, en collaboration avec la société ENVIROS, à la base Thermochimie5 de l'ANDRA doit permettre à cet outil d'évoluer vers des domaines d'applications non plus seulement liés à la chimie des radioéléments mais concernant le domaine de la modélisation des interaction eaux roche au sens large.

Le présent ouvrage représente la contribution du BRGM concernant les éléments majeurs (O, H, Si, Al, Ca, Mg, K, Na, S, P et C), ainsi que le plomb et le cadmium. Le document présente également un certain nombre de systèmes comprenant à la fois les complexes en phase aqueuse mais également les minéraux et, dans certains cas, la phase gazeuse.

D'un point de vue technique, la sélection reprend les recommandations CODATA (Cox et al. 1989) pour les espèces de bases et les états fondamentaux. Mais des avancées récentes ont été réalisées en particulier pour l'aluminium et le silicium, susceptibles de mettre en cause certaines de ces recommandations.

Au delà de ces cas particuliers, nous avons essayé, à travers cette sélection de nous appuyer sur les travaux expérimentaux récents. Un effort a également été entrepris pour tenir compte de l'influence de la température sur les équilibres, ce qui nécessite la collecte de jeux de données aussi complets que possible, au delà de la valeur de la constante d'équilibre à 25°C.

Le document lui-même est organisé par élément.

Les digrammes de spéciation, ainsi que les calculs de solubilité sont réalisés au moyen du logiciel PHREEQC (Parkurst et Appelo, 1999).

Pour reporter les données thermodynamiques, nous appliquerons la convention suivante : en caractères gras, les valeurs sélectionnées, en caractères italiques, les valeurs recalculées.

Dans ce document, nous ferons souvent mention de trois bases de données différentes :

- Slop98 : réalisée à partir des travaux de Helgeson et al. (1978), Sverjensky et al. (1997) et Schock et al. (1997) notamment. Elle sert de cœur de base au logiciel SUPCRT qui utilise le formalisme HKF.

- Thermochimie5 : base de données réalisée pour l'ANDRA dont le présent document constitue une contribution pour la version 6.0.

- Thermoddem : base de données BRGM réalisée en partenariat avec l'ADEME fondée sur Slop98 et incluant un certain nombre de phases et de complexes aqueux propres aux déchets.

Lorsque des valeurs appartenant à la base de données Slop98 sont sélectionnées, la procédure suivante a été appliquée :

- Les enthalpies libres publiées par Sverjensky et al. (1997) sont issues de la compilation de Turner et al. (1981), elle-même issue en notamment du travail de Baes et Mesmer (1976). Les enthalpies de formation sont recalculées et les enthalpies libres sont recalculées à partir des constantes d'équilibre de Turner et al. (1981) et des valeurs d'entropie obtenues par Sverjensky et al. (1997).

- Les enthalpies libres publiées par Shock et al. (1997) sont d'origines plus diverses. La valeur de l''entropie, estimée ou déduite d'expérimentations par les auteurs, est conservée. La valeur de la deuxième propriété retenue par Shock et al. (1997) est conservée, qu'il s'agisse d'une constante d'équilibre, d'une enthalpie libre ou d'une enthalpie de formation avec la priorité donnée à la constante d'équilibre. La troisième propriété est recalculée à partir des deux autres retenues.

Il faut noter que dans de nombreux cas, ces auteurs ont compilé des valeurs expérimentales et déduit les propriétés thermodynamiques de complexes à partir d'une régression sur ces valeurs. Lorsque des valeurs sont estimées, c'est faute de valeurs expérimentales.

Lorsque le document fait référence à la base Thermochimie, il s'agit de la version 5, la version actuellement disponible.

Cette contribution est focalisée sur les éléments majeurs, à l'exception du fer. Dans de nombreux cas les complexes ou les phases minérales liées à des éléments tels que N, I, Br, Se, CN ne sont pas traités, bien que figurant déjà dans la base Thermochimie5 et cela, faute de temps. **Pour les phases non traitées ici, nous conseillons de retenir les valeurs précédemment sélectionnées dans Thermochimie5 puisqu'elles ont déjà fait l'objet d'une sélection critique et argumentée**.

2. L'eau

Pour pouvoir étudier les interactions entre minéraux et solution dans des solutions aqueuses, la première tâche à réaliser est d'étudier les propriétés thermodynamiques du solvant, à savoir l'eau. Celles-ci ont été établies par CODATA et sont rappelées dans le Tableau 1. Il est à noter que les propriétés de l'eau dans SUPCRT ne sont pas tout à fait cohérentes. Nous avons calculé une différence de 40 joules entre l'enthalpie libre de formation calculée à partir de l'enthalpie de formation et de l'entropie, d'une part, et la valeur fournie par SUPCRT, d'autre part. C'est une raison supplémentaire pour retenir les valeurs CODATA.

Références	ΔG^0_f (kJ/mol)	ΔH^0_f (kJ/mol)	S^0 (J/mol.K)	Cp (J/mol.K)	LogK (25°C)
		H_2O			
CODATA	***-237.140***	**-285.830**	**69.95**	**75.351**	
92joh/oel	*-237.183*	-285.830	69.92		
		O_2,aq			
82wag/eva	*16.300*	-11.700	110.90		
74nau/ryz	*16.400*	-11.700	110.90	138.91	
01sch/sho	***16.534***	**-12.134**	**109.00**	**234.30**	***-85.99***
NAGRA	16.520	-12.059			
		H_2,aq			
82wag/eva	***17.559***	**-4.200**	**57.70**		***-3.08***
74nau/ryz	*17.559*	-4.200	57.70	174.05	
01sch/sho	17.723	-4.184	57.70	**166.94**	
NAGRA	17.726	-4.039			
		H^+			
Par convention	**0.000**	**0.000**	**0.00**	0.00	
		OH^-			
82wag/eva	-157.200	-230.000	-10.80	-148.50	
74nau/ryz	-157.300	-230.000	-10.80	-148.53	
88sho/hel	-157.300	-230.000	-10.71	**-137.19**	
CODATA	***-157.220***	**-230.015**	**-10.90**		***-14.00***
		e-			
CODATA	***0.000***	**0.000**	**65.34**	**14.42**	
		O_2,g			
CODATA	***0.000***	**0.000**	**205.15**	**29.38**	***-83.09***
		H_2,g			
CODATA	***0.000***	**0.000**	**130.68**	**28.84**	***0.00***
		H_2O,g			
CODATA	***-228.582***	**-241.826**	**188.84**	**33.61**	***-1.50***

Tableau 1 – Propriétés thermodynamiques de l'oxygène et de l'hydrogène aqueux. S : sélectionnée

En ce qui concerne l'espèce H^+, nous suivrons la convention classique selon laquelle son énergie libre et son entropie sont nulles, à toutes températures. Le Tableau 1 fournit les constantes des principaux complexes aqueux liés à la dissociation de l'eau

Pour établir les propriétés de OH^- dans la base de données SUPCRT (Johnson et al., 1992), devenue Slop98, Helgeson et ses collaborateurs ont utilisé des données CODATA publiées en 1978. Depuis, un ouvrage de référence a été publié en 1989 par le même organisme (Cox et al., 1989), mettant à jour les propriétés de OH^-. Même si les données de Slop98 sont intéressantes dans la mesure où elles permettent le calcul à différentes températures, la mise à jour des propriétés de OH^- est recommandée, en conservant la valeur du Cp fournie par Slop98. Pour les autres espèces, il n'existe pas de recommandation CODATA (à notre connaissance). Nous recommandons l'usage des valeurs Slop98 dans la mesure où elles permettent des calculs à température variables.

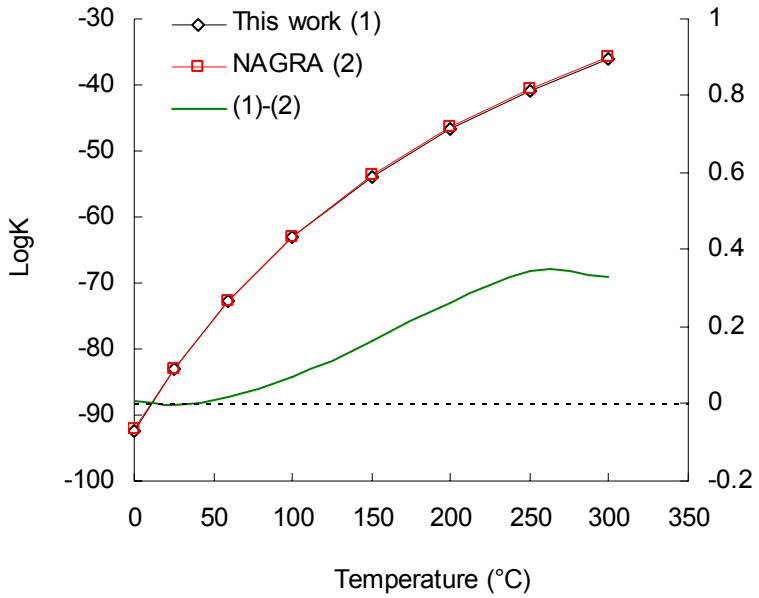


Figure 1 – Constante de dissociation de l'eau en fonction de la température

Une comparaison a été réalisée entre ce travail et la base NAGRA (Humel et al., 2002). Elle porte sur le calcul de la constante d'équilibre de la réaction :

$$2H_2O \Leftrightarrow O_2(g) + 4H^+ + 4e^-$$

Pour cela, nous avons sélectionné les données CODATA pour $O_2(g)$. Les propriétés de e^- sont obtenues en considérant que la dissociation de l'hydrogène gazeux en proton et électron dans l'eau se produit à énergie libre de réaction nulle (Humel et al., 2002). Les résultats reportés sur la Figure 1 montrent une cohérence entre les deux courbes, plus nette à T < 100°C.

Pour l'espèce O_2,aq, l'enthalpie de formation de Slop98 correspond à une mesure expérimentale et l'enthalpie libre est déduite de résultats expérimentaux par Shock et al. (1989). L'enthalpie libre est très proche de la valeur donnée par la base NAGRA. Nous sélectionnons les propriétés fournies par Slop98. La capacité calorifique est issue du travail de Schulte et al. (2001), qui constitue une mise à jour des paramètres de dépendance à la température et à la pression par rapport au travail de Shock et al. (1989).

Pour H_2,aq, les valeurs retenues dans Slop98 correspondraient aux données publiées par Wagman et al. (1982). Nous avons repris les valeurs originales de ces derniers auteurs, en complétant la sélection par le Cp fourni par Schulte et al. (2001).

Les propriétés des phases gazeuses retenues sont celles fournies par CODATA.

3. Justification des choix sur l'aluminium et la silice

La modification des espèces de base de l'aluminium et de la silice en phase aqueuse nécessite des justifications supplémentaires. Ce chapitre vise à apporter des précisions à ce sujet. Il s'agira dans un premier temps de faire un bilan des modifications envisagées en rappelant l'état actuel des connaissances et les conséquences pratiques du changement des propriétés des espèces de base. Nous rappellerons ensuite et enrichirons au besoin les arguments précédemment développés. Enfin, nous produiront de nouveaux arguments en utilisant l'exemple de la kaolinite.

3.1. GENERALITES ET ETAT DES CONNAISSANCES

3.1.1. Conséquences théoriques de la modification des propriétés des espèces de base.

Pour discuter des conséquences éventuelles, nous rappellerons la relation unissant la constante d'équilibre d'une réaction (LogK) et l'enthalpie libre de réaction $\Delta G°r$:

$$\Delta G°r = - R.T.\log K.\ln(10) \quad (1)$$

où R et T représentent respectivement la constante des gaz parfaits et la température, en Kelvin.

L'enthalpie libre de réaction est elle-même reliée aux propriétés de formation des produits ($\Delta G°f,p$) et réactifs ($\Delta G°f,r$) de la réaction par la relation :

$$\Delta G°r = \Sigma \Delta G°f,p - \Sigma \Delta G°f,r \quad (2)$$

A la lumière de ces relations, la modification de l'enthalpie libre de formation d'une espèce aqueuse de base aura deux conséquences selon les cas :

- si la phase concernée est définie thermodynamiquement par son enthalpie libre de formation, on utilise la relation (2) puis la relation (1) pour calculer la constante d'équilibre de la phase à 25°C. La modification de l'enthalpie libre de l'espèce de base entraîne donc mécaniquement la modification de la constante d'équilibre de la phase.

- si la phase est définie par sa constante d'équilibre, celle-ci reste inchangée. Seule l'enthalpie libre de formation est modifiée.

Sachant que dans un code géochimique seules les constantes d'équilibres sont prises en compte, la modification des propriétés de formation d'une espèce de base n'aura de conséquence que pour les phases définies au moyen de leur enthalpie libre de formation. La modification est d'autant plus importante que le composé est riche en élément concerné.

3.1.2. L'aluminium

Les propriétés de l'aluminium Al^{+++}, telles que définies par CODATA (Cox et al., 1989) sont issues de la prise en compter de plusieurs réactions successives, sans oublier les corrections apportées aux données originales. L'enthalpie de réaction est déterminée principalement au moyen de mesures d'enthalpie de solution sur $AlCl_3.6H_2O$(cr) en présence de HCl à plusieurs taux de dilution. Cela conduit à la valeur -538.40 ± 2.0 kJ/mol pour $\Delta H°f$, valeur également adoptée par Pokrovski et Helgeson (1995) et Tagirov et al. (2001). Pokrovski et Helgeson (1995) argumentent leur choix en montrant que cette valeur est cohérente avec des valeurs plus récentes obtenues notamment par calorimétrie. Cette valeur est également proche de celle trouvée par Tagirov et Schott (2001), -538.769 kJ/mol, obtenue en régressant la courbe de solubilité de la gibbsite et de la boehmite. Pour ces derniers auteurs, le processus de calcul n'est pas clair puisque la valeur résulte de la combinaison de l'enthalpie libre et de l'entropie, ces dernières provenant, elles, directement de la régression basée sur la solubilité de la gibbsite et de la boehmite. Or la solubilité d'un minéral est le résultat de l'équilibre s'établissant avec la phase aqueuse. En d'autres termes, il s'agit d'une donnée de réaction et il n'est pas possible d'obtenir des données de formation au moyen uniquement de données de réaction. Il est possible et même probable, que ces auteurs aient utilisé les données calorimétriques (donc de formation) de Hemingway et al. (1977) pour la gibbsite, seulement le texte ne le mentionne pas explicitement.

En ce qui concerne l'entropie de ce cation, les choses sont plus complexes. La valeur retenue par CODATA résulte en fait de la moyenne de trois valeurs. La première résulte de la combinaison des valeurs précédentes avec l'entropie de solution de $AlCl_3.6H_2O$(cr). Cette dernière valeur est calculée à partir de l'enthalpie de solution obtenue au cours de l'étape précédente et de l'enthalpie libre de solution déterminée au moyen de la solubilité de la phase. La valeur finale est de -327 ± 6.0 J/mol.K. La deuxième valeur provient d'une combinaison semblable mais concernant la gibbsite $Al(OH)_3$,cr. La combinaison de l'enthalpie libre de solution, de l'enthalpie de solution et de l'entropie de $Al(OH)_3$,cr mesurée par Hemingway et al. (1977) donne la valeur de -332 ± 7.0 J/mol.K. Cette valeur est d'ailleurs celle adoptée par Robie et Hemingway (1995) alors que Hemingway et Robie préconisaient en 1977, la valeur de -308 ± 15.0 J/mol.K. La troisième valeur obtenue par CODATA provient des mesures de Latimer et Greensfelder (1928) sur la phase $CsAl(SO_4)_2.12H_2O$ suivant une procédure identique à celle décrite pour les deux phases précédentes. La valeur obtenue alors est de -313 ± 6.0 J/mol.K. Finalement Cox et al. (1989) font la moyenne des trois valeurs pour obtenir l'entropie finale de Al^{+++}, soit -325 ± 10.0 J/mol.K. On peut s'interroger sur le procédé consistant à faire la moyenne de valeurs relativement différentes. La façon d'obtenir l'incertitude est aussi étonnante puisqu'elle semble provenir de l'écart type sur les trois valeurs reportées ici. L'écart type obéissant à la loi de Gauss ne s'applique qu'à des échantillons dont le nombre est supérieur à 30 (Ellison et al., 2002). En deçà,

c'est la loi de Student qui s'applique. Dans notre cas, cela donne une incertitude de ± 18.1 J/mol.K au lieu de ± 10.0 J/mol.K comme calculé par Cox et al. (1989). De plus, le fait de considérer des phases en dehors du simple système Al_2O_3-H_2O augmente le risque d'erreur liée à la présence d'éléments étrangers au système.

Pour déduire l'entropie de Al^{+++}, Pokrovski et Helgeson (1995) ont calculé l'enthalpie libre de ce cation. Pour cela, ils considèrent l'enthalpie libre de la gibbsite obtenue par Hemingway et al. (1977), par calorimétrie uniquement. Notons, à propos de ces mesures qu'il ne semble pas exister d'autres valeurs que celle déterminée par Hemingway et al. (1977) pour l'entropie, soit 68.45 ± 0.12 J/mol.K. Quant à l'enthalpie de formation, la valeur de ces auteurs, -1293.13 ± 1.20 kJ/mol a par la suite été confirmée par Chen et Zeng (1996) qui trouvent une valeur de -1293.18 ± 1.20 kJ/mol. Comme Tagirov et Schott (2001), Palmer et Wesolovski (1992) et Pokrovski et Helgeson (1995), nous considèrerons ces valeurs comme des données de référence.

Dans un second temps, Pokrovski et Helgeson (1995) étudient l'ensemble des données de solubilité disponibles pour la gibbsite. Ils reportent en particulier les résultats de Bloom et Weaver (1982) qui ont remarqué un recouvrement des grains de gibbsite par un matériau globuleux riche en sodium. Après avoir lavé les grains de gibbsite au moyen d'une solution acide, Bloom et Weaver (1982) constatent une diminution de la solubilité de la phase. Notons que cette procédure sera par la suite adoptée dans les études plus récentes (Palmer et Wesolovski 1992 et Bénnézeth et al. 2001). A ce propos, Pokrovski et Helgeson (1995) font remarquer que si on utilise les propriétés de l'aluminium de Cox et al. (1989) avec les données calorimétriques de Hemingway et al. (1977), on obtient une constante d'équilibre de 8.42, proche de celle déterminée par Frink et Peech (1963), de 8.50. Bloom et Weaver (1982) reportent une valeur plus faible, de 7.55, qui sera confirmée plus tard par Peryea et Kittrick (1988, 7.74 ± 0.14) et Palmer et Wesolovski (1992). En combinant ces travaux avec ceux de Bloom et Weaver (1982), Pokrovski et Helgeson (1995) obtiennent la valeur de 7.735. Comme Pokrovski et Helgeson (1995), nous retenons également comme valeur de référence, la valeur de 7.735 pour la constante d'équilibre de la gibbsite.

En combinant l'entropie et l'enthalpie de formation retenues pour la gibbsite, et en considérant les données CODATA pour les éléments, on obtient une enthalpie libre de -1154.91 kJ/mol. En utilisant la constante d'équilibre précédemment définie et le $\Delta G°f$ de l'eau fourni par CODATA, on obtient un $\Delta G°f$ pour Al^{+++} de -487.64 kJ/mol. Cette valeur est très légèrement différente de celle obtenue par Pokrovski et Helgeson (1995), de -487.62 kJ/mol en raison d'une différence sur le $\Delta G°f$ de l'eau. Cette valeur permet de calculer l'entropie de Al^{+++}, de -337.97 J/mol.K au lieu de -338.07 J/mol.K pour Pokrovski et Helgeson (1995).

3.1.3. La silice.

Récemment, une série de travaux sont venus mettre en question les propriétés thermodynamique de l'espèce de base H_4SiO_4,aq (Rimstidt 1997, Gunarsson et Arnorsson, 2000). Comme le fait remarquer Rimstidt (1997), cette critique existait déjà implicitement dans la sélection de Robie et al. (1978). En effet, si l'on considère la solubilité du quartz jusque là admise de 6 ppm à 25°C, la combinaison avec le $\Delta G°f$ du

quartz fournissait un $\Delta G°f$ de H_4SiO_4,,aq de -1308.00 kJ/mol alors que la combinaison de la solubilité de la silice amorphe, largement admise de 116 ppm (Fournier et Rowe, 1977), avec le $\Delta G°f$ de la silice amorphe (Robie et al., 1978), fournissait une valeur de -1309.34 kJ/mol. A cela, on pourrait objecter que l'enthalpie de formation de la silice amorphe n'est peut-être pas une valeur connue avec une grande précision et que cette phase est peut-être légèrement différente de celle utilisée par Fournier et Rowe (1977). Rimstidt (1997) a réalisé l'équilibration du quartz de 21 à 96°C. Notons que pour la température la température la plus basse (21°C), l'expérience a duré 4197 jours, soit plus de 13 années ! Le fait d'utiliser le quartz impose de telles contraintes mais cela permet aussi d'utiliser une enthalpie libre de formation dont la valeur est bien connue. La dernière détermination en date, uniquement basée sur la calorimétrie, fournie la valeur de -856.287 kJ/mol, une valeur issue du travail de Richet (1982) et maintenant acceptée par CODATA. Le travail de Rimstidt (1997) permet d'obtenir une nouvelle valeur de référence pour la solubilité du quartz, soit 11 ppm à 25°C. Cela correspond à une constante d'équilibre de 3.739±0.046. Combinée à l'enthalpie de formation du quartz et de l'eau d'après CODATA (Cox et al. 1989), cela fournit l'enthalpie libre de formation de H_4SiO_4,aq, soit -1309.226 kJ/mol. La valeur de 6 ppm provient des expériences de Morey et al. (1962). Au-delà des conditions expérimentales, il faut noter qu'à 25°C, leurs expériences n'ont duré au plus que 530 jours contre 4197 pour le travail de Rimstidt (1997). Ce dernier fait remarquer que dans les expériences de Morey et al. (1962), l'évolution du taux de silice dissoute n'est pas régulière. Celle-ci augmente tout d'abord, pour atteindre une valeur de 80 ppm au bout de 368 jours. Puis cette concentration chute brusquement, ce que Rimstidt (1997) interprète comme une erreur analytique ou d'échantillonnage. Ce point de l'argumentation n'est pas le plus convaincant car il serait aussi possible d'attribuer ce type de comportement à la précipitation du quartz au bout de 386 jours dans les conditions de l'expérience, ce que supposent Morey et al. (1962). Par contre, Rimstidt (1997) illustre son propos en représentant l'évolution de la concentration en silice observée dans des eaux prélevées dans des puits artésiens, de 10 à 30°C. Il montre la supériorité de la loi déduite de ses propres expérimentations par rapport à celle de Walther et Helgeson (1977) déduite des expérimentations de Morey et al. (1962). De la même façon, Humel et al. (2002) ont comparé les concentrations en silice dissoute fournies par ces deux modèles avec les concentrations observées dans des eaux sous terraines suisses, de 5 à 45°C. Avec les nouvelles valeurs, ces eaux apparaissent à l'équilibre ou légèrement sursaturées par rapport au quartz alors qu'auparavant elles étaient systématiquement sursaturées par rapport au quartz et il fallait invoquer l'équilibre avec la calcédoine plutôt que le quartz pour expliquer les valeurs observées. Humel et al. (2002) jugent l'explication de l'équilibre avec le quartz beaucoup plus satisfaisante et adoptent la constante de solubilité du quartz issue des travaux de Rimstidt (1997).

Si l'on considère la loi de solubilité du quartz donnée par Rimstidt en fonction de la température et les propriétés CODATA de H_2O, du quartz et des éléments dans leur état de référence (Cox et al., 1989), il est possible de régresser l'ensemble des propriétés thermodynamiques de H_4SiO_4,aq. Par ce biais nous obtenons pour $\Delta H°f$ et $S°$ les valeurs suivantes : -1461194 J/mol et 180.77 J/mol.K pour un $\Delta G°f$ de 1309226 J/mol. A partir des données de Rimstidt (1997), Gunarsson et Arnorsson (2000) obtiennent des valeurs légèrement différentes de ce travail et de celui de Rimstidt (1997), soit -1461722 J/mol et 178.85 J/mol.K pour un $\Delta G°f$ de -1309181 J/mol, alors

qu'il s'agit en principe du même calcul. Stephansson (2001) fournit des valeurs légèrement différentes en se basant sur l'ensemble des données expérimentales précédentes et en ajoutant des travaux portant sur la solubilité du quartz à température et pression plus élevées. Il obtient pour ΔG°f, ΔH°f et S° les valeurs suivantes : -1309257 J/mol, -1458861 J/mol et 188.70 J/mol.K. Un quatrième jeu de valeur est obtenu par Humel et al. (2002) : -1309183, -1461723 et 178.85 pour ΔG°f, ΔH°f et S°, respectivement. Cela n'est pas indiqué explicitement dans leur travail mais il semble bien que Humel et al. (2002) aient adopté les valeurs de Gunarsson et Arnorsson (2000).

3.2. VERIFICATION : LE CAS DE LA KAOLINITE.

De façon à s'assurer de la validité de nos choix en ce qui concerne les propriétés thermodynamiques des espèces de base de la silice et de l'aluminium en solution, nous avons considéré le cas de la kaolinite. Ce minéral est en effet la phase la plus simple pour laquelle les deux espèces interviennent dans le produit de solubilité. De plus, les propriétés thermodynamiques de cette phase sont disponibles indépendamment d'expériences en solution et des données de solubilité sont également disponibles.

3.2.1. Propriétés thermodynamiques acquises par calorimétrie

Il est nécessaire dans un premier temps, de sélectionner les propriétés de formation de la kaolinite, obtenues par voie calorimétrique. Pour l'entropie, nous disposons de plusieurs déterminations obtenues dans des conditions différentes :

- King et Weller (1961), 202.92 J/mol.K, acquisition de 50 à 300K
- Hemingway et al. (1978), 203.70 J/mol.K (données corrigées des auteurs précédents)
- Lipsicas et al. (1986), 183.15 J/mol.K, acquisition de 110 à 300K
- Robie et Hemingway (1991), 200.90 J/mol.K, acquisition de 20 à 310K.

D'après Robie et Hemingway (1991), Lipsicas et al. (1986) auraient commis une erreur dans la calibration de leur appareil. En ce qui nous concerne, nous faisons l'observation que les mesures de Robie et Hemingway (1991) sont réalisées sur un plus grand intervalle de température, plus étendu vers les basses températures en particulier. Or les valeurs situées entre 0K et la première température de mesure sont toujours obtenues par calcul. Dans ce sens, les valeurs de Robie et Hemingway (1991) sont plus satisfaisantes. Nous retiendrons la valeur trouvée par ces auteurs.

Pour l'enthalpie de formation, les mesures suivantes sont disponibles :

- Hemingway et al. (1978), -4120.10 kJ/mol
- De Ligny et Navrostky (1999), -4120.20 kJ/mol
- Fialips et al. (2001), -4115.30 kJ/mol

La valeur fournie par Hemingway et al. (1978) provient de correction d'une mesure plus ancienne (Barany et Kelley, 1961). Celles obtenues par De Ligny et Navrotsky (1999) concernent des échantillons relativement impurs. La contribution à l'enthalpie de dissolution dans le borate de plomb de ces impuretés est comprise, selon ces auteurs, entre 6 et 22kJ par mole de kaolinite. Pour éviter la dispersion des résultats due à la présence d'impuretés, Fialips et al. (2001) ont synthétisé plusieurs kaolinites, suivant 6 protocoles différents. Toutes les mesures tombent dans le même intervalle d'erreur. Nous sélectionnerons la valeur proposée par ces auteurs.

La combinaison des deux valeurs, en tenant compte de l'entropie des éléments fournie par CODATA, donne une enthalpie libre de formation de -3793.94 kJ/mol.

3.2.2. Constante d'équilibre de la kaolinite

La solubilité de la kaolinite a fait l'objet de plusieurs travaux depuis Kittrick (1966). L'ensemble de ces détermination sont reprises dans l'article de Devidal et al. (1996). Parmi ces différents travaux, ceux de May et al. (1986) sont souvent repris (Humel et al., 2002, Nordstrom et al. 1990) pour renseigner la solubilité de la kaolinite à 25°C. Nous avons plus particulièrement étudié ces travaux et les conditions d'acquisition de la constante afin de pouvoir plus facilement commenter le travail de Devidal et al. (1996). May et al. (1986) ont équilibré une kaolinite de type Georgia, pour laquelle l'analyse DRX ne permet pas de détecter d'impuretés. Les échantillons ont été équilibrés pendant 3.5 ans à 25°C, dans des solutions 0.1 M de $NaNO_3$. Les auteurs ont ajusté les pH de départ afin d'obtenir les constantes d'équilibre à plusieurs pH dans des conditions de sous et de sursaturation. Le premier point est que les auteurs n'appliquent pas de correction de force ionique sur la valeur de la constante obtenue. En tenant compte de la force ionique au moyen d'un formalisme de type B-dot, nous avons recalculé et représenté la variation des constantes d'équilibre obtenues en fonction du pH.

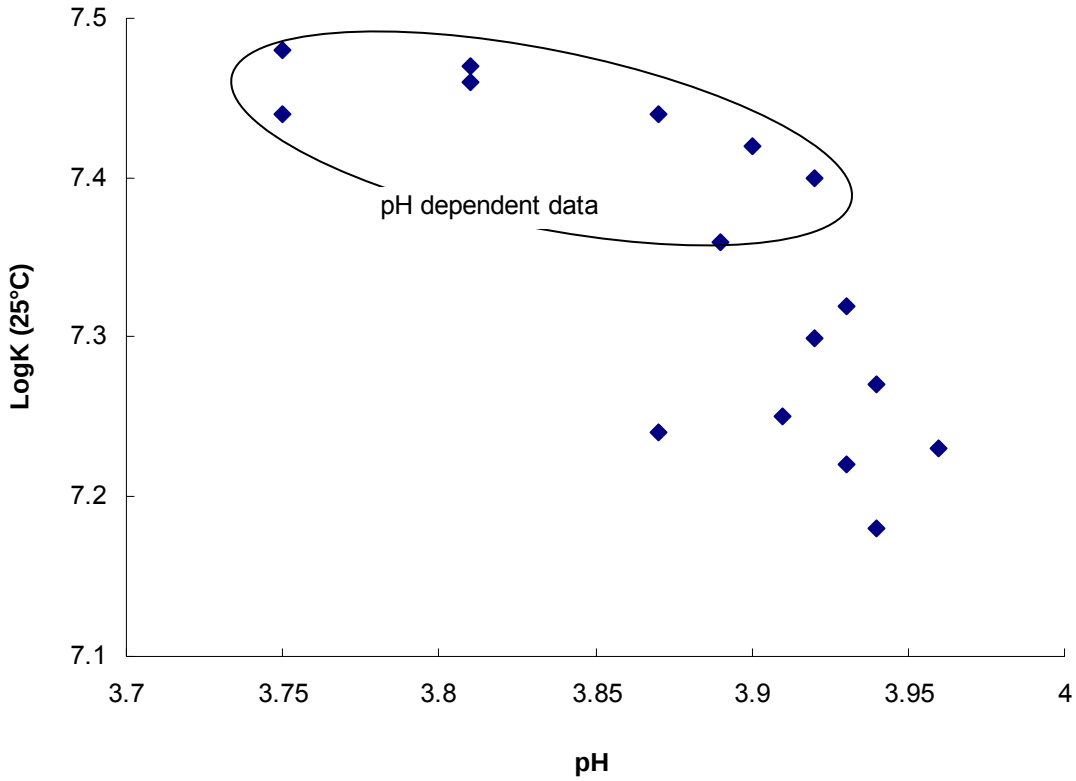


Figure 2 - Variation de la constante d'équilibre de la kaolinite en fonction du pH, d'après les travaux de May et al. (1986)

Les résultats obtenus sont représentés par la Figure 2. Sur celle-ci on remarque un groupe de valeur qui semble montrer une dépendance au pH. Devidal et al. (1996) observent que dans ces résultats, le pH varie alors que ce n'est pas le cas de l'aluminium dissout. Tout d'abord, cela n'est pas tout à fait vrai, même si la concentration en aluminium dissout évolue peu (de 1.50 à 1.65 10^{-4} mol/l), on constate tout de même une certaine corrélation avec le pH mais qui reste effectivement limitée. Pour autant, la dépendance de la valeur de la constante d'équilibre avec le pH pourrait indiquer une réaction de complexation non prise en compte dans le calcul de la constante. Il serait possible, par exemple, que l'échange entre proton et cation Na^+ à la surface de la kaolinite, produise un tel effet (Gaucher, 1998). Pour s'en affranchir, nous avons écarté les points représentatifs de cette tendance. La moyenne des valeurs restantes fourni une constante de 7.25 au lieu de 7.43, comme trouvée par les auteurs.

Helgeson et al. (1978) ont utilisé une voie différente pour obtenir la constante d'équilibre de la kaolinite. Ils ont considéré l'équilibre avec la gibbsite dans les eaux interstitielles de dépôt de bauxite jamaïquain et de basaltes hawaïens altérés (Helgeson et al., 1978) soit la réaction :

$$\text{Kaolinite} + H_2O = 2\text{Gibbsite} + 2SiO_2,aq$$

A partir des concentrations analysées, ces auteurs obtiennent une constante de -8.50 pour la réaction précédente, soit une constante d'équilibre de la kaolinite de 6.97, si l'on retient la constante de la gibbsite de 7.735, sélectionnée précédemment dans ce travail.

3.2.3. Comparaison entre les données calorimétriques et les expériences en solution

Le travail de May et al. (1986) permet d'obtenir la constante par sur et sous saturation et l'influence des réactions d'échange peut être limité. En accord avec Nordstrom et al (1990) et Humel et al. (2002), nous considérons ce travail comme l'un des plus abouti et fiable dans ce domaine.

Les calculs d'Helgeson et al. (1978) fournissent une constante d'équilibre indépendante de condition expérimentale et pour lesquelles, l'équilibre a plus de chances d'être atteint pour des raisons cinétiques. De plus, les propriétés de la gibbsite, utilisées par les auteurs sont également celles que nous avons précédemment sélectionnées. Comme Wolery (1992), nous considérons ce travail comme fournissant une des valeurs de référence pour la constante d'équilibre de la kaolinite.

Pour vérifier l'influence des propriétés thermodynamiques des espèces de base, nous avons utilisé les propriétés de formation de la kaolinite, obtenues par calorimétrie et précédemment sélectionnées. Puis, nous avons calculé la valeur de la constante d'équilibre, soit en utilisant les propriétés des espèces de base proposées dans ce travail, soit les valeurs CODATA pour Al^{+++} (Cox et al., 1989) et NEA pour H_4SiO_4,aq (Grenthe et al., 1992). Les résultats figurent dans le Tableau 2.

	Al^{+++} This work	Al^{+++} CODATA	May et al. (1986)	Helgeson et al. (1978)
H_4SiO_4,aq This work	6.47	7.82	7.25	6.97
H_4SiO_4,aq 92gre/fug	5.95	7.30		

Tableau 2 - Constante d'équilibre de la kaolinite, calculée pour différentes valeurs des enthalpies libres de formation de Al^{+++} et H_4SiO_4,aq.

La comparaison avec les constantes de May et al. (1986) et Helgeson et al. (1978) montre un accord à condition soit de modifier les propriétés des deux espèces de base, soit de n'en modifier aucune. Le fait de ne modifier les propriétés que d'une espèce entraine des valeurs qui s'écartent fortement de celles proposées par Helgeson et al. (1978) ou de May et al. (1986).

Si l'on considère à présent l'ensemble des données collectées et acquises par Devidal et al. (1996) ainsi que les valeurs précédentes, on obtient la Figure 3, représentant l'évolution de la constante d'équilibre de la kaolinite en fonction de la température.

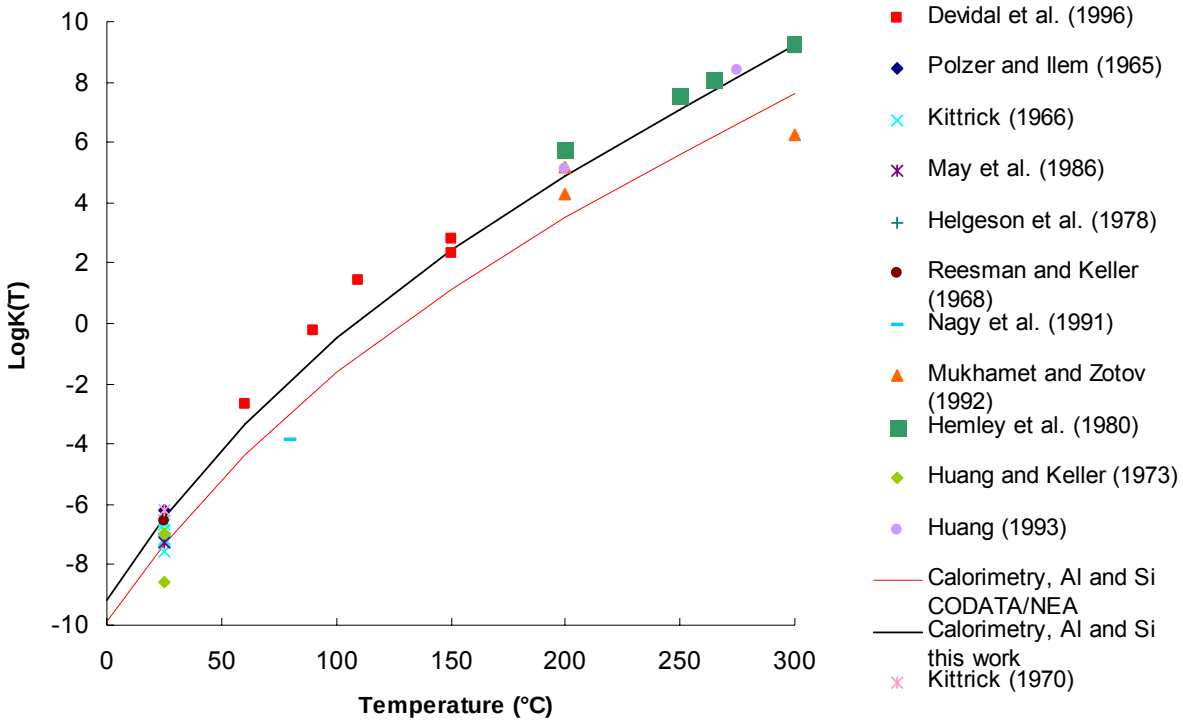


Figure 3 - Constante d'équilibre de la kaolinite, en fonction de la température

Sur cette figure, nous avons comparé les valeurs collectées ou obtenues par Devidal et al. (1996) avec les valeurs corrigées de May et al. (1986) et de Helgeson et al. (1978). Sont également représentées les fonction LogK(T) obtenues au moyen des données calorimétriques de Hemingway et al. (1977) et Fialips et al. (2001) en utilisant soit les propriétés des espèces de base recalculées dans ce travail, soit celles données par Cox et al. (1989) et Grenthe et al. (1992).

Les solubilités obtenues par Reeesman et Keller (1968) ont été réévaluées au moyen de la base Thermochimie et du logiciel PHREEQC (Parkhurst et Appelo, 1999), de même que celles résultant des expérimentations de Huang et Kaller (1973).

On constate un accord intéressant entre les constantes calculées à partir des données de calorimétrie et des espèces de base calculées dans ce travail d'une part, et les données de solubilité, d'autre part. Cet accord est particulièrement bon lorsque la température est supérieure à 25°C. A 25°C, on constate un accord avec les valeurs prédites au moyen des données de calorimétrie et les propriétés des espèces de base données par CODATA/NEA, uniquement pour les solubilités les plus fortes. Il s'agit en particulier des expériences portant sur la kaolinite de Georgia, réalisées par Huang et Keller (1973). Or cette dernière contient des impuretés de magnésium. De plus, les auteurs n'excluent pas la présence, dans les produits de réactions, de précipités amorphes de fer et d'aluminium. De plus, Huang et Keller (1973) admettent qu'au bout

de 102 jours de réaction, ils ne peuvent démontrer que l'équilibre a été atteint. Pour Devidal et al. (1996), la préparation des échantillons et en particulier le broyage, aurait provoqué la création de particules de faibles tailles qui s'équilibrerait avec la solution, conduisant à une surestimation de la solubilité de la kaolinite. A 25°C et pour une phase silicatée, il semble étonnant qu'en utilisant des données de calorimétrie, on obtienne des valeurs de constante correspondant à une solubilité moyenne de phase impure ou dont la cristallinité aurait été altérée par le broyage.

L'accord constaté à plus haute température est un fait intéressant. Même si les objectifs de Thermochimie ne couvrent pas les températures supérieures à 150°C, les domaines de température supérieure à 25°C sont moins susceptibles d'être affecté par des phénomènes cinétiques en raison de l'augmentation des vitesses de réaction. Ce point est particulièrement important pour les silicates en général.

Que ce soit à 25°C ou à plus haute température, l'accord entre les données de solubilité fiables et les détermination calorimétriques est réalisé si l'on retient les propriétés thermodynamiques des espèces de base calculées dans ce travail. Cet accord et l'ensemble des arguments développés plus haut pour chacun des système Al_2O_3-H_2O et SiO_2-H_2O nous conduisent à retenir les propriétés calculées dans le cadre de ce travail pour les espèces H_4SiO_4,aq et Al^{+++}.

4. L'aluminium

4.1. CONTEXTE

De nombreux travaux ont été réalisés durant les 20 dernières années sur la solubilité de cet élément, en fonction de différents paramètres chimiques : température, pression, force ionique, ligand particulier, … Deux synthèses permettent d'évaluer la masse de données accumulées, il s'agit des articles de Pokrovskii et Helgeson (1995) et de Tagirov et Schott (2001). Avec le silicium, l'aluminium est l'élément majeur pour lequel les études récentes sont les plus nombreuses. Cet élément est particulièrement important parce qu'il rentre dans la composition de très nombreuses phases minérales. Il forme facilement des phases solides de type hydroxydes ce qui exige des protocoles analytiques très rigoureux pour pouvoir obtenir des analyses significatives.

4.2. ESPECE DE BASE

Parmi l'ensemble des bases de données déjà existantes, deux espèces sont classiquement retenues comme espèces de base, il s'agit de Al^{+3} et $Al(OH)_4^-$. La première est prédominante dans les solutions acides alors que la seconde est majoritaire dans les solutions faiblement à fortement alcalines. Pour simplifier l'écriture des réactions dans les bases de données thermodynamiques, nous adopterons l'espèce Al^{+3} comme espèce de base.

Le Tableau 3 indique les variations constatées sur les propriétés thermodynamiques de Al^{3+} et la Figure 4 montre la variation de la constante de solubilité de la gibbsite $Al(OH)_3$ en fonction de la température, suivant les différents auteurs. Les courbes obtenues sont comparées sur la Figure 4 avec les données expérimentales les plus récentes sur la solubilité de la gibbsite.

ΔG^0_f (J/mol)	ΔH^0_f (J/mol)	S^0 (J/mol/K)	Cp (J/mol/K)	Références
-491507	-538400	-325.00		CODATA Thermochimie5
-487478	*-538770*	-339.75	-119.50	01tag/sch
-487616	*-538401*	-338.07		95pok/hel
-483708	*-530673*	-325.10	-136.00	97sho/sas

Tableau 3 – Comparaison des propriétés thermodynamiques de l'aluminium Al^{+3}

Il est à noter que les propriétés de l'aluminium sélectionnées par CODATA sont reprises par Silva et al. (1995) puis introduites dans Thermochimie5. Pokrovskii et Helgeson (1995) et Tagirov et Schott (2001) ont justifié la nécessité d'une réévaluation des propriétés des principaux complexes de l'aluminium. Ils expliquent que dans les travaux expérimentaux les plus récents, les auteurs avaient tenu compte de la spécificité de l'aluminium d'un point de vue analytique et des aspects cinétiques, en

réalisant des équilibres minéraux/solution à partir de solutions sous et sursaturées. De plus, ils ont mis en évidence l'importance des réactions de complexation de surface, avec le sodium et le chlore. Pour Hemingway et al. (1991) ceci implique de pratiquer un « lavage » des surfaces minérales de façon à se débarrasser des éléments extérieurs au système étudié et susceptibles de se complexer avec l'aluminium.

Nous pouvons ajouter que la valeur retenue dans CODATA pour l'enthalpie de formation est une moyenne entre deux valeurs proches (-538.3 et -538.5 Kj/mol) alors que pour l'entropie, la valeur retenue est la moyenne de -332, -327 et -313 J/mol.K. Il Nous remarquons la dispersion des données qui entraîne une grande incertitude et soulignons le fait qu'une des références est déjà ancienne (1928).

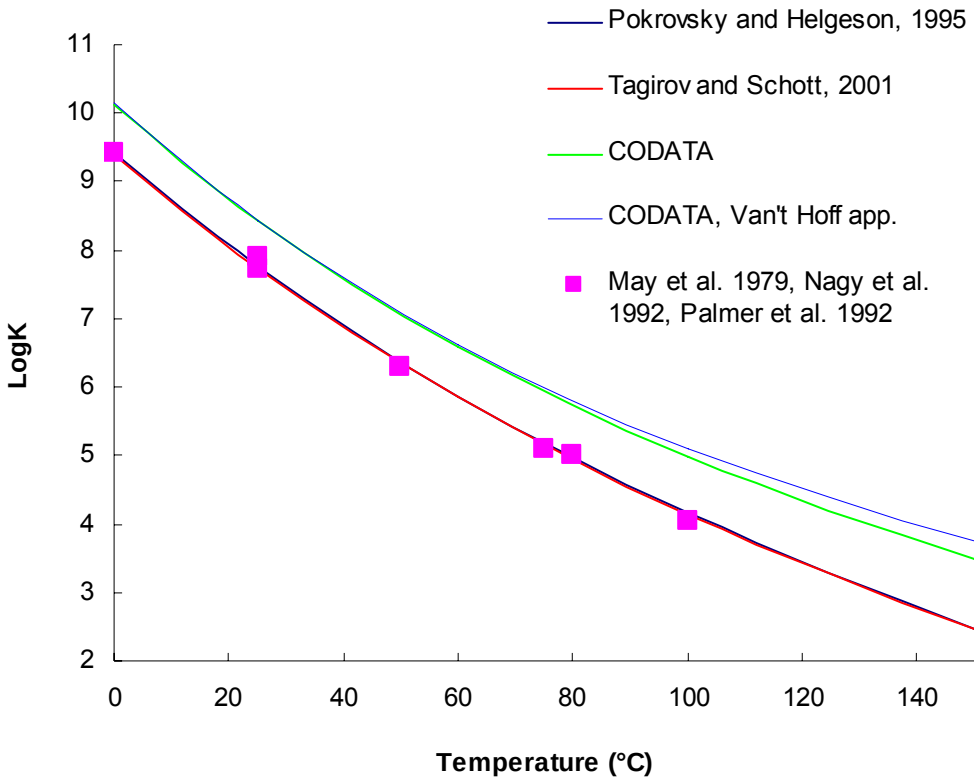


Figure 4 – Solublilité de la gibbsite en fonction de la température

Sur la Figure 4, les courbes sont calculées à partir des propriétés thermodynamiques de la gibbsite sélectionnées par Robie et Hemingway (1995) et reprises par Pokroskii et Helgeson (1995) et Tagirov et Schott (2001). Pour ces auteurs, on constate la superposition des courbes calculées de solubilité de la gibbsite avec les valeurs expérimentales. Par contre, la solubilité obtenue avec les valeurs CODATA est supérieure d'un ordre de grandeur aux valeurs expérimentales, ce qui correspond, à 25°C, avec l'écart de 4 Kj/mol constaté dans le Tableau 3 avec les travaux plus récents. Le choix de modifier les propriétés de l'espèce de base de cet élément a été retenu par Wolery (1992) et Humel et al. (2002) qui ont adopté les valeurs déterminées par Pokroskii et Helgeson (1995). Ce choix est encore justifié dans le chapitre précédent.

4.3. SPECIATION DE L'ALUMINIUM

Selon différents auteurs, le Tableau 4 indique la nature des complexes retenus pour la spéciation de l'aluminium. Un accord se dégage pour les complexes hydroxylés. Il faut noter à ce propos que beaucoup d'auteurs liés aux travaux d'Helgeson choisissent, par exemple, d'écrire l'espèce $Al(OH)_4^-$ sous la forme AlO_2^-. Cela revient à considérer que, par convention, l'échange de deux molécules d'eau entre les deux complexes ne consomme ni ne produit d'énergie, quelque soit la température.

Pokrovskii and Helgeson 1995, 1997	Tagirov and Schott, 2001	Schock et al., 1997	Thermochimie5
Complexes aqueux			
AlO_2^-	$Al(OH)_4^-$	AlO_2^-	$Al(OH)_4^-$
$Al(OH)^{++}$	$Al(OH)^{++}$	$Al(OH)^{++}$	$Al(OH)^{++}$
$Al(OH)_2^+$	$Al(OH)_2^+$	AlO^+	$Al(OH)_2^+$
$HAlO_2$, aq	$Al(OH)_3$, aq	$HAlO_2$, aq	$Al(OH)_3$, aq
$NaAlO_2$, aq	$NaAl(OH)_4$, aq	$NaAl(OH)_4$, aq	$Al_2(OH)_2^{++++}$
$KAlO_2$, aq	$AlSO_4^+$	$KAlO_2$, aq	$Al_3(OH)_4^{+++++}$
	Al-F-OH complexes		Al-F- complexes
	$AlH_3SiO_4^{++}$		Al – SO_4 complexes
Minerals liés			
Gibbsite	Gibbsite	Gibbsite	
	Boehmite		
	Diaspore		
	Corundum		

Tableau 4 – Speciation de l'aluminium retenue par différents auteurs

Apparaissent également certaines phases minérales dont les propriétés thermodynamiques sont liées à la détermination des propriétés des complexes. Suivant le choix du modèle de spéciation, ce lien devra être conservé dans la base de données. La base Thermochimie5 se distingue par l'introduction de deux espèces hydroxylées supplémentaires : $Al_2(OH)_2^{++++}$ et $Al_3(OH)_4^{+++++}$.

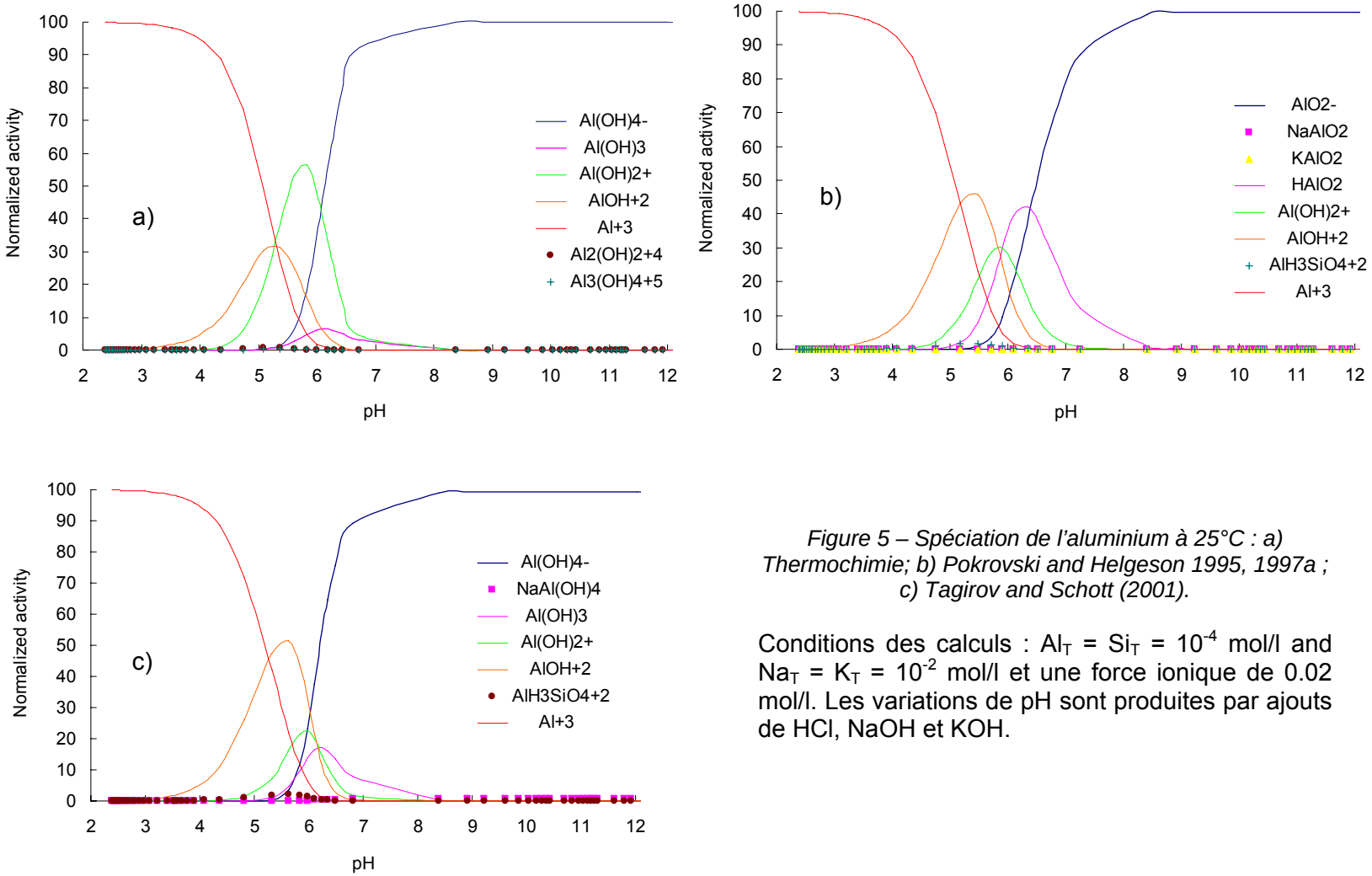


Figure 5 – Spéciation de l'aluminium à 25°C : a) Thermochimie; b) Pokrovski and Helgeson 1995, 1997a ; c) Tagirov and Schott (2001).

Conditions des calculs : $Al_T = Si_T = 10^{-4}$ mol/l and $Na_T = K_T = 10^{-2}$ mol/l et une force ionique de 0.02 mol/l. Les variations de pH sont produites par ajouts de HCl, NaOH et KOH.

Pour Palmer et Wesolowski (1993) l'influence de ces espèces reste très limitée, dans le domaine des valeurs de pH élevé. Pour Pokrovskii et Helgeson (1995) également, les complexes polynucléaires de l'aluminium seraient métastables et donc de peu d'intérêt pour des calculs réalisés à l'équilibre. Ceci est confirmé sur la Figure 5 où est représentée la spéciation de l'aluminium en fonction du pH. Dans ce calcul, les espèces polynucléaires ne dépassent pas 0.5% de l'activité totale de l'aluminium. On constate que pour les trois bases de données, les espèces dominantes sont Al^{3+} et $Al(OH)_4^-$ à pH acide et alcalins, respectivement. Par contre, le traitement de la spéciation diffère à pH neutre, la répartition la plus équilibrée entre les espèces $Al(OH)_3$, $Al(OH)^{++}$ et $Al(OH)_2^+$ étant obtenue avec les données de Pokrovski et Helgeson (1995, 1997). La contribution des espèces mixtes Al-Si, Al-Na et Al-K reste modeste mais elle augmente avec la température jusqu'à atteindre 95% de l'aluminium en solution à 300°C (Tagirov et Schott, 2001).

4.4. CHOIX D'UN MODELE DE SPECIATION

Pour pouvoir évaluer les trois modèles de spéciation présentés, nous avons utilisés les données expérimentales de Bénnezeth et al. (2001). Elles présentent l'avantage d'être récentes, acquises sur un domaine important de pH et dans des conditions de faible force ionique (0.03 mol/l). Sur la Figure 6 est représentée la solubilité de l'aluminium, à l'équilibre avec la boehmite, obtenue par ces auteurs à 101.5°C.

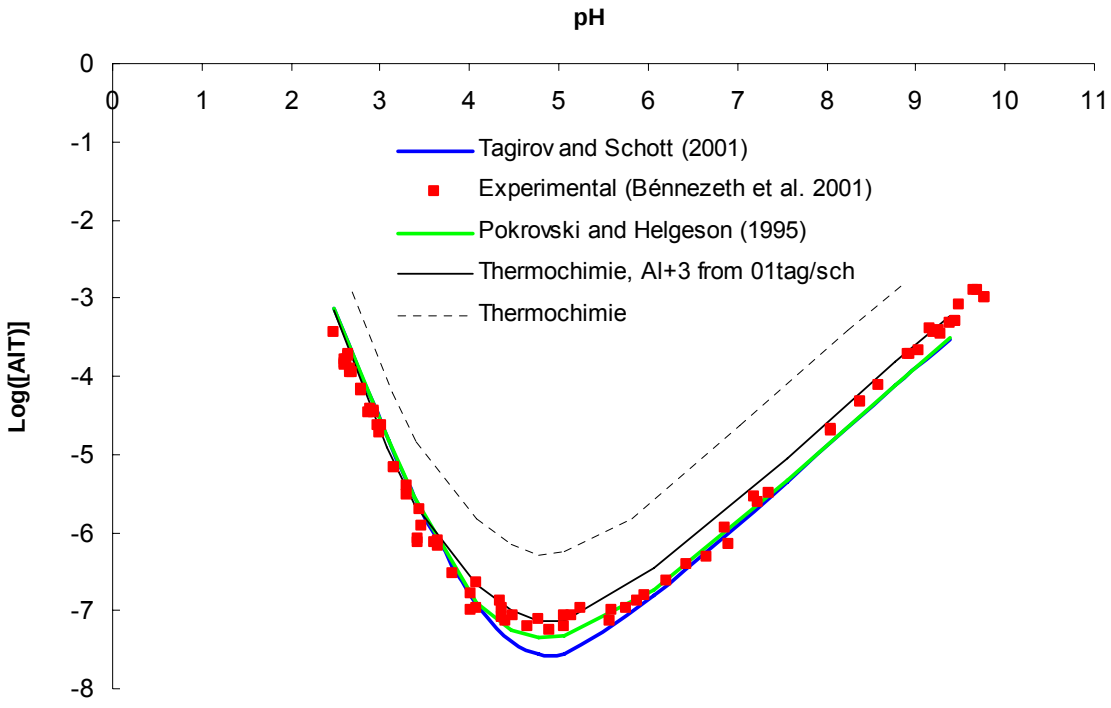


Figure 6 – Solubilité de l'aluminium à l'équilibre avec la boehmite à 101.5°C

Les courbes sont calculées en choisissant les propriétés de la boehmite sélectionnées par Hemingway et Robie (1995), suivant Pokrovski et Helgeson (1995) et Tagirov et Schott (2001). Les résultats montrent tout d'abord un problème de propriétés thermodynamiques de l'espèce de base Al^{+3} dans Thermochimie5 puisque lorsque les constantes d'équilibres des différents complexes sont recalculées avec les données de Tagirov et Schott (2001) pour Al^{+3}, l'accord avec les données expérimentales redevient satisfaisant. D'après cette figure, il semble que le modèle de Pokrovki et Helgeson (1995) soit relativement équivalent à celui de Tagirov et Schott (2001) bien que légèrement meilleur à pH 5. C'est d'autant plus remarquable que ces derniers ont utilisés les expériences de Bénnezeth et al. (2001) pour calculer les propriétés de leurs complexes. La différence entre les deux modèles de spéciation vient de la sous représentation du complexe $Al(OH)_3$ chez Tagirov et Schott. Bien que Pokrovski et Helgeson (1995) publient une assez mauvaise adéquation de la constante d'équilibre avec les données de la littérature (elles-mêmes très dispersées), les valeurs calculées par ces auteurs semblent légèrement plus conformes aux données de solubilité. Si l'on ne tient pas compte des propriétés de l'espèce de base, le modèle de la base Thermochimie5 semble particulièrement efficace à pH élevé. Par contre, l'accord avec les données expérimentales est moins bon dans les pH neutres à légèrement alcalins.

Pour l'ensemble de ces raisons, nous recommandons les valeurs publiées par Pokrovski et Helgeson (1995, 1997a) pour l'espèce de base et les autres complexes de l'aluminium. Notons que ces auteurs ont utilisé l'enthalpie de formation de Al^{+3} fournie par CODATA.

4.5. INFLUENCE DU MODELE D'ACTIVITE

L'étude de la solubilité de l'aluminium nous a permis par ailleurs d'étudier les paramètres liés au modèle d'activité dans un cas précis. Il s'agit du rayon d'hydratation a0, présent dans le formalisme B-dot que nous avons employé jusqu'ici. Pour tester plusieurs valeurs, nous avons considéré les travaux de Palmer et Wesolowski (1992) sur la solubilité de la gibbsite. Ceux-ci ont réalisé l'équilibration de la gibbsite dans des solutions de force ionique moyenne 0.1 et 0.3 mol/l à plusieurs températures. La courbe de solubilité théorique a été calculée aux deux forces ioniques en choisissant, pour la gibbsite, les propriétés thermodynamiques retenues par Hemingway et Robie (1995), qui sont quasiment identiques à celles obtenues par Palmer et Wesolowski (1992). Ces derniers ont réalisés l'étude de la solubilité de la gibbsite dans des solutions acides, pour lesquelles l'espèce Al^{+3} est largement dominante. Pour cette espèce, nous avons testé deux valeurs de a0, 4.0 et 9.0 Á, recommandées par Tagirov et Schott (2001) et Wolery (1992), respectivement. Le modèle de spéciation utilisé est celui de Pokrovski et Helgeson (1995). Les résultats des calculs sont reportés sur la Figure 7.

Il apparaît que, contrairement au cas précédent de la boehmite, il existe un écart entre les observations et les valeurs calculées. Cet écart est moins important pour les solutions à 0.1 M que pour celles à 0.3 M. Le fait d'adopter la valeur de a0 de Wolery (1992) réduit considérablement l'écart avec les valeurs observées.

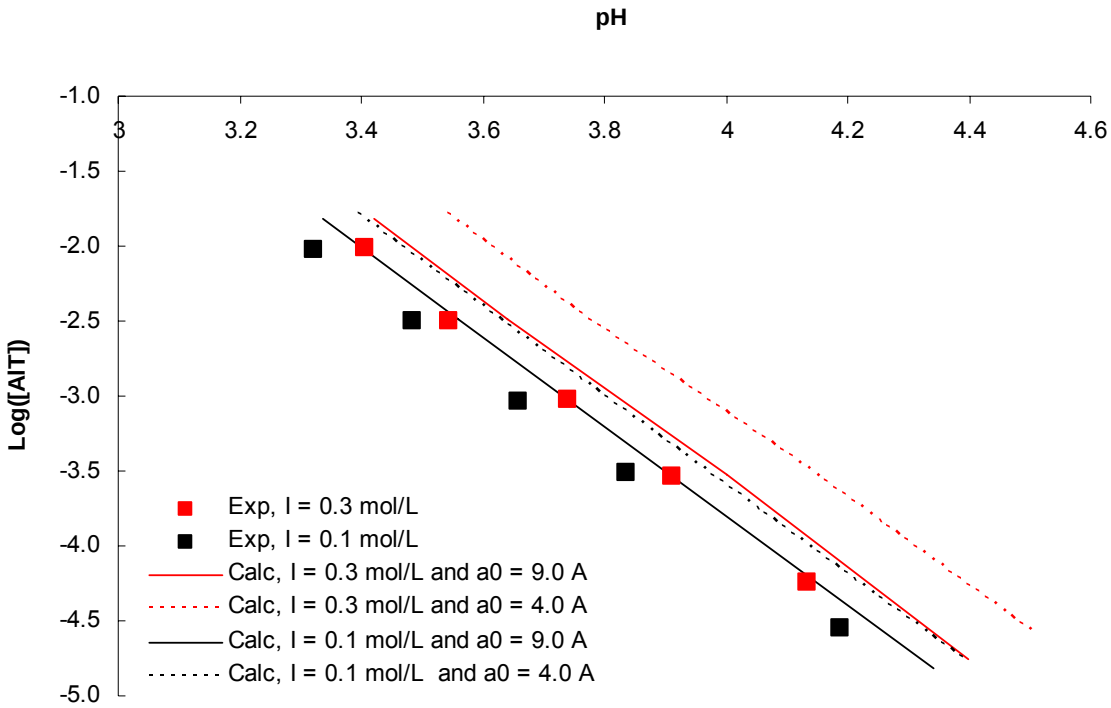


Figure 7 – Solubilité de la gibbsite à 30°C, d'après Palmer et Wesolowski (1992)

Il semble donc que pour l'espèce Al^{+3}, le modèle d'activité B-dot soit valable pour une force ionique inférieure à 10^{-1} M mais que des écarts par rapports aux concentrations observées apparaissent pour des forces ioniques de l'ordre de 10^{-1} M. Ce résultat doit être modéré dans la mesure où cette espèce est fortement chargée. De plus, les solutions acides sont peut-être moins susceptibles de faire l'objet d'études dans le cadre de la gestion des déchets nucléaires. Pour autant, cet exercice montre tout l'intérêt que peuvent présenter des modèles d'activités alternatifs comme le modèle SIT, par exemple.

Les valeurs de a0 n'étant pas disponibles pour toutes les espèces aqueuses, nous avons calculé une relation reliant la charge Z, la masse molaire M et ce paramètre, sur la base des valeurs fournies par Kielland (1937) :

$$a0 = 2.749 \cdot \left| Z - 0.0064 \cdot M + 1.055 \right|$$

La relation fournit une valeur de 9.20 pour Al^{+3}.

4.6. VALEURS RECOMMANDEES

Le Tableau 5 donne les valeurs recommandées pour les différents complexes aqueux.

Complexe	LogK (25°C)	ΔG^0_f (kJ/mol)	ΔH^0_f (kJ/mol)	S^0 (J/mol.K)	Cp (J/mol.K)	Références	Statut
Al,cr	***-85.43***	**0.00**	**0.00**	**28.30**	**24.20**	CODATA	R
$Al(OH)_2^+$	*-10.58*	*-901.504*	-1011.796	-71.13	31.52	95pok/hel	R
$Al(OH)_2F$,aq	*-4.21*	*-1219.390*	-1326.774	105.36	81.80	01tag/sch	P
$Al(OH)_2F_2^-$	*-1.99*	*-1513.625*	-1645.921	188.54	143.01	01tag/sch	P
Al^{+++}	*0.00*	-487.64	-538.40	*-337.97*	-103.22	95pok/hel	R
AlF^{++}	6.98	*-809.005*	*-874.096*	-219.30	-14.27	01tag/sch	P
AlF_2^+	12.50	*-1122.037*	*-1208.680*	-124.85	87.36	01tag/sch	P
AlF_3,aq	16.55	*-1426.678*	*-1543.835*	-60.46	168.74	01tag/sch	P
AlF_4^-	18.93	*-1721.786*	*-1879.977*	-28.00	189.53	01tag/sch	P
$AlH_3SiO_4^{++}$	-2.38	*-1783.275*	*-1922.205*	56.78	-300.83	01tag/sch	R
$Al(OH)_4^-$	*-22.87*	*-1305.642*	-1500.839	110.61	85.68	95pok/hel	R
$AlOH^{++}$	-4.95	*-696.526*	*-774.470*	-195.89	8.93	95pok/hel	R
$AlOHF_2$,aq	*0.21*	*-1289.026*	-1355.593	175.74	64.64	01tag/sch	P
$AlSO_4^+$	3.17	*-1249.739*	*-1428.870*	-195.49	446.43	01tag/sch	P
$Al(OH)_3$,aq	*-16.42*	*-1105.320*	-1251.204	42.75	189.03	95pok/hel	R
$KAl(OH)_4$,aq	*-24.22*	*-1580.452*	-1722.185	289.27	237.93	97pok/hel	P
$NaAl(OH)_4$,aq	*-23.63*	*-1563.280*	-1731.712	186.34	291.08	95pok/hel	P

R : recommandée ; P : proposée

Tableau 5 – Propriétés thermodynamiques recommandées pour les complexes de l'aluminium

L'ensemble des complexes recommandés par Pokrovski et Helgeson (1995) sont retenus, par souci de cohérence avec nos choix précédents. Les propriétés des autres complexes proviennent des travaux de Tagirov et Schott (2001) qui ont proposé des valeurs de propriétés assez proches de celles de Pokrovski et Helgeson (1995) et complété la sélection de ces auteurs avec d'autres complexes. Ces deux groupes d'auteurs utilisent une sélection de nombreux travaux expérimentaux pour chaque complexe en déduisant leurs propres valeurs de constantes thermodynamiques. Les deux groupes d'auteurs sont donc à l'origine des valeurs des propriétés et c'est la raison pour laquelle ces travaux seront référencés comme étant à l'origine des données proposées.

Ces valeurs sont obtenues en retenant autant que possible la donnée source (la constante d'équilibre le plus souvent). Malheureusement celle-ci n'est pas toujours indiquée en tant que telle.

Dans la base Thermochimie5, apparaissent les complexes $AlHSO_4^+$ et $Al(SO_4)_2^-$. Nous conseillons de les écarter de la sélection dans la mesure où peu de travaux ont été réalisés sur ceux-ci. De plus, le second marque des environnements concentrés en sulfates pour lesquels la notion de complexe ne suffit pas à décrire les relations activité composition (nécessité d'une approche Pitzer ou SIT).

En ce qui concerne les phases associées aux complexes aqueux, le Tableau 6 donne les valeurs liées à la détermination des propriétés des complexes aqueux. Figurent également dans ce tableau les valeurs recommandées pour des phases proches de la gibbsite et de la boehmite.

Dans la base Thermochimie5, les propriétés du diaspore et de la boehmite proviennent du travail de Hemingway (1982). Celles-ci ont été mises à jour par Hemingway et al. (1991). Ce sont ces données mises à jour que nous sélectionnons dans le Tableau 6.

Phases	Formule	LogK (25°C)	ΔG^0_f (kJ/mol)	ΔH^0_f (kJ/mol)	S^0 (J/mol.K)	Cp (J/mol.K)	Références
Gibbsite	$Al(OH)_3$	-7.735	*-1154.909*	*-1293.131*	68.45	91.70	95rob/hem Ce travail
Boehmite	AlOOH	*-7.62*	*-918.406*	-996.400	37.20	54.24	95rob/hem
Diaspore	AlOOH	*-6.86*	*-922.740*	-1001.300	35.30	53.33	95rob/hem
Corundum	Al_2O_3	*-18.30*	*-1582.25*	-1675.69	50.92	79.04	95pok/hel
Corundum	Al_2O_3	***-18.30***	***-1582.251***	**-1675.700**	**50.90**	**79.03**	CODATA

Tableau 6 – Comparaison des propriétés thermodynamiques des hydroxydes d'aluminium

Pour le corundum, les propriétés sélectionnées par Pokrovski et Helgeson (1995) ou CODATA diffèrent très peu. Dans le cas de Pokrovski et Helgeson (1995), celles-ci sont évaluées sur la base de données de solubilité à 670 et 685°C, un domaine de température éloigné de l'objectif du présent travail. Nous retenons les valeurs CODATA.

Faute de temps, nous n'avons pas pu aborder les associations aluminium - phosphore. Pour ce type de phases, nous conseillons de retenir la sélection précédemment réalisée pour Thermochimie5.

5. Le silicium

5.1. CONTEXTE

La solubilité de cet élément a été plus particulièrement étudiée ces dernières années, dans le cadre de travaux portant sur les fluides hydrothermaux. Cela implique que les paramètres primordiaux sont la température et la salinité des solutions. Cet élément est particulièrement important pour les études de confinement puisque si l'on prend le cas du Callovo-Oxfordien, la silice représente plus de 50% de la composition de la roche totale. Cet élément est également essentiel dans la structure des phases telles que CSH (phases du ciment), les zéolites ou les minéraux argileux, par exemple.

5.2. ESPECE DE BASE

Deux espèces sont classiquement retenues comme espèces de base, il s'agit de $SiO_{2,aq}$ et de H_4SiO_4. En réalité ces deux espèces n'en font qu'une, si l'on considère la convention selon laquelle l'équilibre entre les deux se fait à énergie libre constante (Sverjensky et al., 1997). Connaissant les propriétés de formation du quartz, la détermination de sa solubilité à 25°C permet de calculer l'énergie libre de l'espèce de base. Jusqu'à présent, un accord reposant en grande partie sur les travaux de Morey et al. (1962), fixait la solubilité du quartz à 6 ppm à 25°C, soit 10^{-4} mol/l. Mais les travaux récents de Rimstidt (1997) viennent confirmer les résultats de van Lier et al. (1960) et attribuent au quartz une solubilité plus grande, proche de 11 ppm, soit 1.8 10^{-4} mol/l. Cela revient à multiplier par deux la solubilité de ce minéral. Gunarsson et Arnorsson (2000), à partir de des travaux de Rimstidt (1997) et de résultats propres sur la silice amorphe, réalisent une revue portant sur les propriétés thermodynamiques de l'espèce de base, du quartz et de la silice amorphe.

	LogK (25°C)	ΔG^0_f (kJ/mol)	ΔH^0_f (kJ/mol)	S^0 (J/mol.K)	Cp 25°C (J/mol.K)	a (J/mol.K)	$b*10^3$ (J/mol.K²)	$c*10^{-5}$ (J/mol/K)	Références
Si,cr		**0.00**	**0.00**	**18.81**	**19.79**				CODATA
$SiO_{2,am}$	*2.74*	*-850.56*	-903.20	47.40	42.31	55.46	0.18	-11.73	78rob/hem
$SiO_{2,am}$	***2.71***	***-850.36***	**-903.15**	**46.90**	**59.88**	**34.51**	**13.09**	**19.09**	D'après le travail de 00gun/arn
Quartz	***3.74***	***-856.287***	**-910.700**	**41.46**	**44.59**	**40.58**	**44.60**	**-8.24**	82ric
Cristobalite	***3.16***	***-852.99***	**-906.03**	**46.06**	**44.30**	**33.47**	**49.28**	**-3.42**	04fab/sax
$H_4SiO_{4,aq}$		***-1309.23***	**-1461.19**	**180.77**	**198.86**	**190.02**	**45.86**	**-4.29**	Ce travail
$H_4SiO_{4,aq}$		*-1309.18*	-1461.72	178.85	240.80	336.26	-375.02	16.74	00gun/arn
$SiO_{2,aq}$		*-834.95*	-889.54	48.16	48.28	99.40	-85.02	-22.91	Ce travail
H_2O		*-237.14*	-285.83	69.95	75.351	45.31	65.44	9.31	CODATA

Tableau 7 – Propriétés des espèces de base pour le calcul de la solubilité de la silice

En nous inspirant de leur démarche, nous avons recalculé les propriétés des espèces de base $H_4SiO_{4,aq}$ ou $SiO_{2,aq}$ suivant la convention retenue. La procédure suivie pour ce calcul, à partir des données expérimentales de Rimstidt (1997), est détaillée dans le précédent chapitre. Brièvement, pour $H_4SiO_{4,aq}$ nous avons repris la fonction calculée par Rimstidt (1997), à partir de ses propres expérimentations et de celles d'autres auteurs, compilées par Rimstidt (1997). Cette fonction donne la solubilité du quartz en fonction de la température. A partir des valeurs de formation CODATA pour le quartz et l'eau (Tableau 7), nous avons obtenues les propriétés de formation de $H_4SiO_{4,aq}$ en régressant la fonction de Rimstidt (1997). La comparaison avec les calculs de Gunarsson et Arnorsson (2000) qui utilisent le même principe montre des résultats relativement proches (Tableau 7).

Les résultats sont donnés dans le Tableau 7 avec les valeurs retenues par CODATA (Fabrichnaya et al., 2004) pour le quartz et la cristobalite, données que nous sélectionnons comme des données de référence. Ces valeurs proviennent de mesures calorimétriques.

La Figure 8 présente la solubilité du quartz en fonction, de la température, suivant différent auteurs, ainsi que plusieurs cas de calcul.

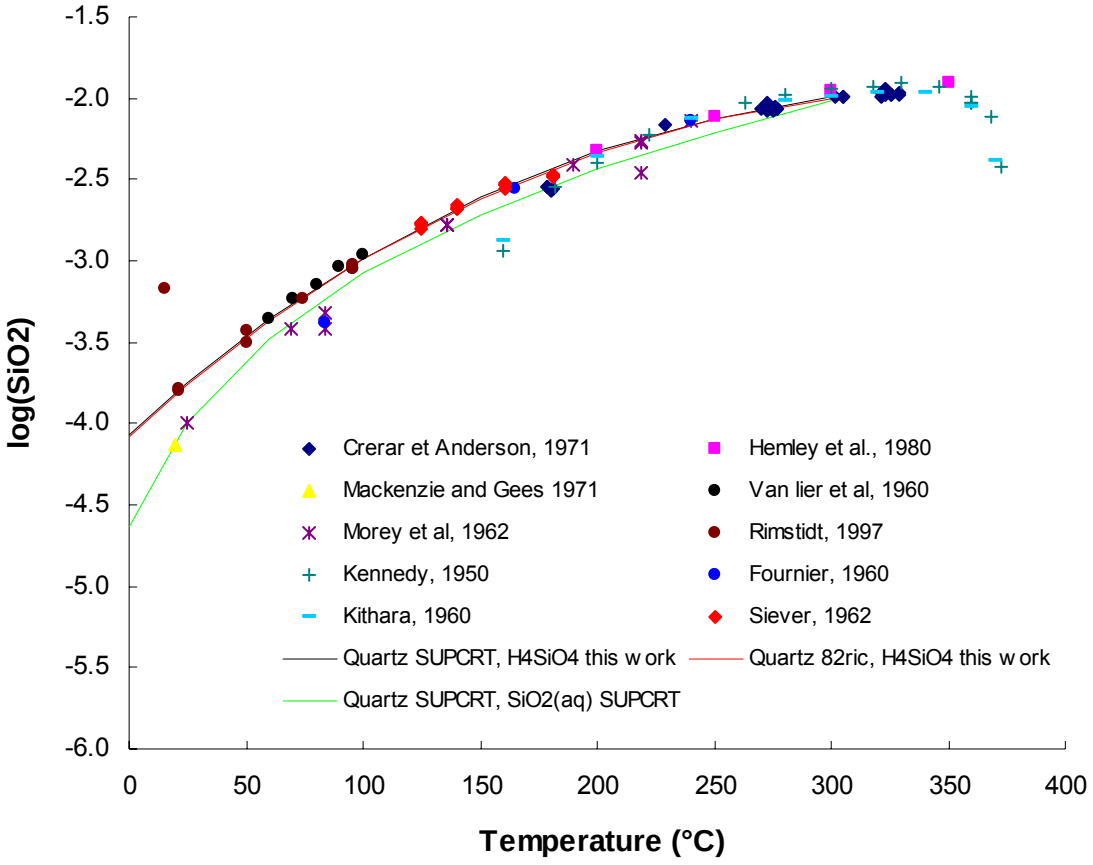


Figure 8 – Solubilité du quartz en fonction de la température

On constate un accord satisfaisant avec les données expérimentales lorsque les propriétés calculées dans ce travail sont utilisées pour $H_4SiO_{4,aq}$. Notons que les résultats seraient pratiquement identiques avec les propriétés calculées par Gunarsson et Arnorsson (2000). Cet accord reste satisfaisant, que l'on considère les données de SUPCRT (Johnson et al., 1992) ou de Richet et al. (1982) pour le quartz. Par contre, lorsque l'on utilise les propriétés de l'espèce $SiO_{2,aq}$ fournies par SUPCRT, l'accord est nettement moins bon en particulier à basse température. Ce résultat est logique dans la mesure où, comme pour Grenthe et al. (1992), les auteurs de SUPCRT se sont basés sur les travaux de Morey et al. (1962) pour obtenir les propriétés du complexe neutre.

5.3. SPECIATION DU SILICIUM EN SOLUTION

Pour apprécier la diversité de la spéciation, nous avons réalisé des calculs avec la base Thermoddem et la base Thermochimie5.

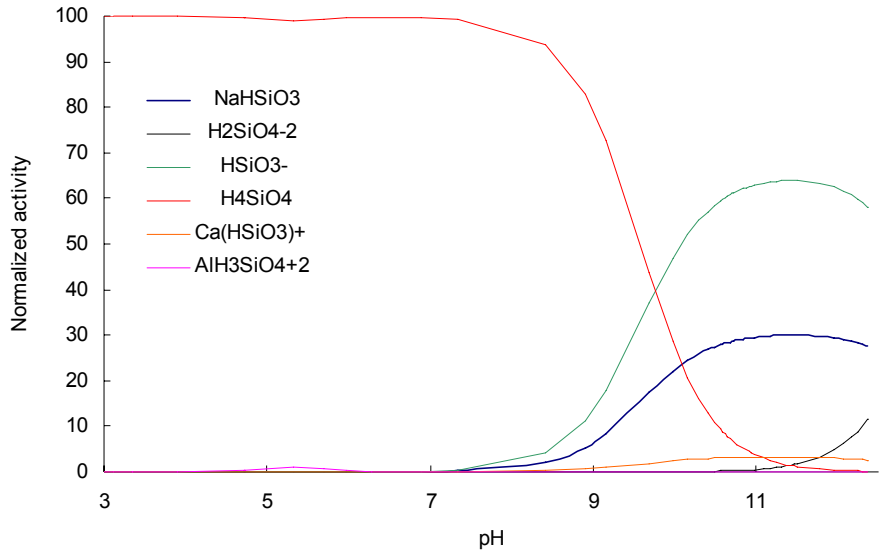


Figure 9a - Spéciation de la silice, base de données Thermoddem

Si = 10^{-4} mol/l ; Al = 10^{-4} mol/l ; I = 10^{-3} mol/l ; Ca = Na = 5 10^{-4} mol/l

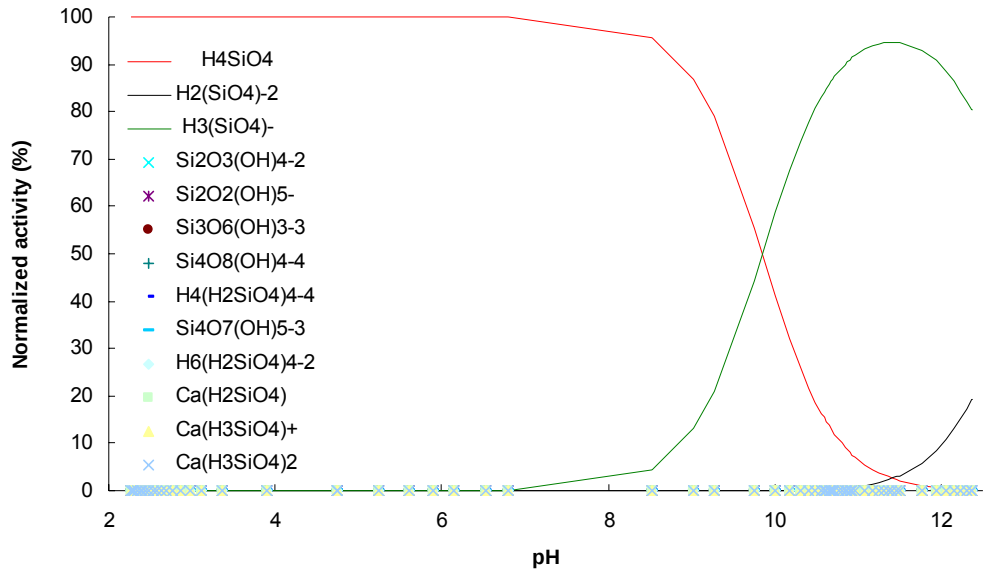


Figure 9b - Spéciation de la silice, base de données Thermochimie5

Si = 10^{-4} mol/l ; Al = 10^{-4} mol/l ; I = 10^{-3} mol/l ; Ca = Na = 5 10^{-4} mol/l

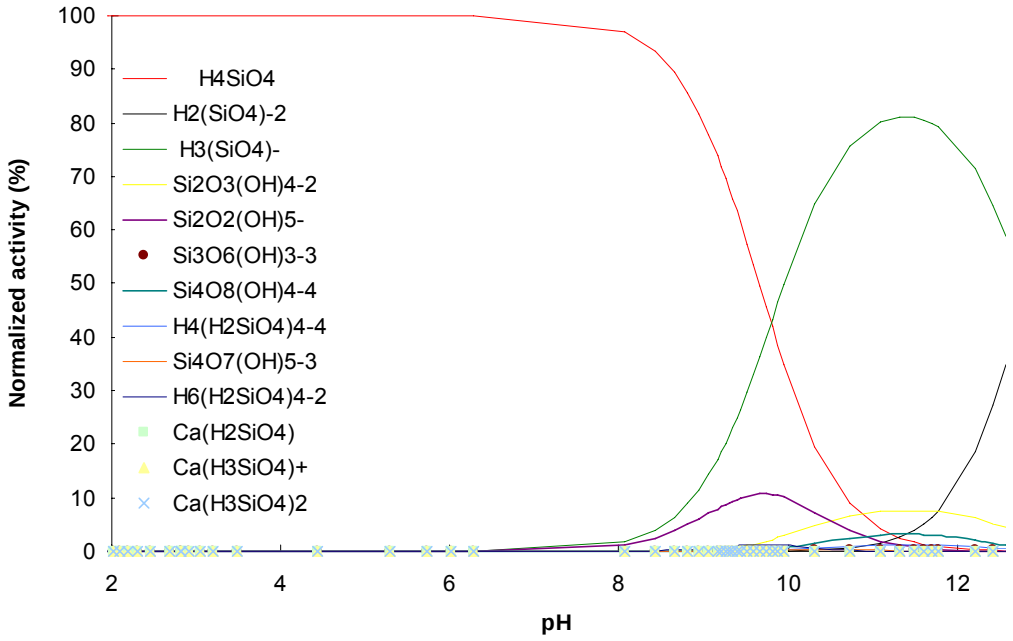


Figure 9c - Spéciation de la silice, base de données Thermoddem, silice dissoute élevée

Si = 10^{-2} mol/l ; Al = 10^{-4} mol/l ; I = 0.2 mol/l ; Ca = Na = 0.05 mol/l

Figure 9 – Spéciation de la silice, calculs avec plusieurs bases de données et plusieurs concentrations en silice dissoute

Les résultats sont présentés dans les Figure 9a à c. Notons que les complexes de la base Termoddem proviennent des travaux compilés dans Slop98 (version mise à jour de SUPCRT). Dans Thermoddem, l'espèce de base a été remplacée par l'espèce H_4SiO_4 de Gunarsson et Arnorsson (2000) et l'espèce $H_2(SiO_4)^{-2}$ a été rajoutée en utilisant les données de Grenthe et al. (1992) pour l'entropie et l'enthalpie de formation et le travail de Phillips et al. (1988) pour la valeur du Cp. Dans tous les cas, l'espèce H_4SiO_4 ou $SiO_{2,aq}$ domine dans les pH acides à faiblement alcalins. Par contre, les complexes mixtes Na-Si et Ca-Si apparaissent avec la base Thermoddem alors que l'on ne note pas la présence de complexes Ca-Si dans le cas de la base Thermochimie5. Ces complexes n'apparaissent pas non plus lorsque la concentration en silice dissoute atteint 0.01 mol/l. Ceci est à rapprocher avec le fait que pour le complexe $Ca(H_3SiO_4)^+$, par exemple, la différence d'enthalpie libre entre les valeurs données par Sverjensky et al. (1997) et Hummel et al. (2002) d'une part, et la base Thermochimie5 d'autre part, est supérieure à 120 kJ/moles. Cette différence semble provenir d'une erreur (Ganoa, 2007). De toute manière, la base Thermochimie5 fait état pour les complexes Ca-Si d'une référence Chandratillake et al. (1988) qui elle-même ne permet pas de tracer les données d'origine. Pour Sverjensky et al. (1997), la constante d'équilibre provient de la compilation de Turner et al. (1981). Ces auteurs ont repris la valeur fournie par Smith et Martell (1976), fondée sur des données expérimentales acquises à une force ionique de 1M. Ils ont appliqué une correction au moyen d'une relation activité/concentration proche de SIT. La même procédure a été réalisée par ces auteurs pour le complexe Mg-Si. Pour des questions de traçabilité, nous recommandons l'usage des valeurs reprises par Sverjensky et al. (1997).

En ce qui concerne les acides siliciques complexes de la base Thermochimie5, ils commencent à apparaître pour une concentration en silice dissoute de 0.01 mol/l. Or de telles concentrations ne peuvent être atteintes qu'à l'équilibre avec la silice amorphe, pour un pH compris entre 10 et 12. Cette phase est peu susceptible d'apparaître dans ces conditions de pH en contexte de confinement de déchets profond. Elle pourrait être considérée, par exemple, au cours de l'altération du béton suite à une réaction alcali-silice. Mais cette réaction se produit à des pH supérieurs à 13 à 25°C. Dans ces conditions, les complexes dominants sont plutôt $H_2(SiO_4)^{-2}$, $H(SiO_3)^-$ ou les complexes mixtes Na-Si, Ca-Si ou Mg-Si. Pour les températures supérieures à 25°C, Grenthe et al. (1992) notent que l'influence de ce type d'espèce diminue avec l'augmentation de la température. L'introduction des acides siliciques complexes est proposée dans le présent travail mais reste sujette à discussion.

5.4. RECALCUL DES PROPRIETES THERMODYNAMIQUES DES COMPLEXES AQUEUX

L'inconvénient d'une modification des propriétés thermodynamiques de l'espèce de base est qu'elle entraîne dans beaucoup de cas une réévaluation des propriétés des autres complexes puisque la stabilité de ces derniers est souvent définie relativement à l'espèce de base (données de réaction). Nous prendrons l'exemple, dans ce cas, des espèces définies dans la base Thermoddem. Elles sont au nombre de 7 : H_4SiO_4, $HSiO_3^-$, $H_2(SiO_4)^{-2}$, $Ca(H_3SiO_4)^+$, $Mg(H_3SiO_4)^+$, $NaHSiO_3$ et $AlH_3SiO_4^{+2}$. Pour le complexe $H_2(SiO_4)^{-2}$, la réévaluation est relativement simple puisque nous avons

retenu, pour calculer ses propriétés thermodynamiques, la constante d'équilibre et l'enthalpie de réaction, données par Grenthe et al. (1992), le Cp étant considéré comme une valeur absolue, non concernée par le recalcul. Pour les autres complexes, dont les propriétés sont définies par Sverjensky et al., (1997) et Salvi et al. (1998), nous avons recalculé l'énergie libre de formation et l'enthalpie de formation en gardant constantes les valeurs de la constante d'équilibre à 25°C fournie par les auteurs et de l'entropie des complexes considérés. Parmi les complexes précédents, seules les propriétés de $HSiO_3^-$ sont directement en lien avec l'espèce de base, dans le travail de Sverjensky et al. (1997). La Figure 10 montre l'évolution de la constante d'équilibre de $HSiO_3^-$ en fonction de la température. Les valeurs sont calculées en conservant les valeurs d'enthalpie de formation et d'entropie fournies par Sverjensky et al. (1997). On observe un accord particulièrement bon avec les données de Busey et Mesmer (1977) et Seward (1974). Or ces auteurs ont servi de référence à Grenthe et al. (1992) pour le choix de la constante d'équilibre de l'espèce $HSiO_3^-$. D'ailleurs nous obtenons une constante de -9.84, proche de la valeur fournie par ces auteurs, -9.81. Il semble qu'il existe une incohérence entre les LogK (25°C) publiés par Sverjensky et al. (1997) pour les complexes $Ca(H_3SiO_4)^+$, $Mg(H_3SiO_4)^+$ et $HSiO_3^-$ et les valeurs également publiées par Turner et al. (1981) dont elles seraient issues.

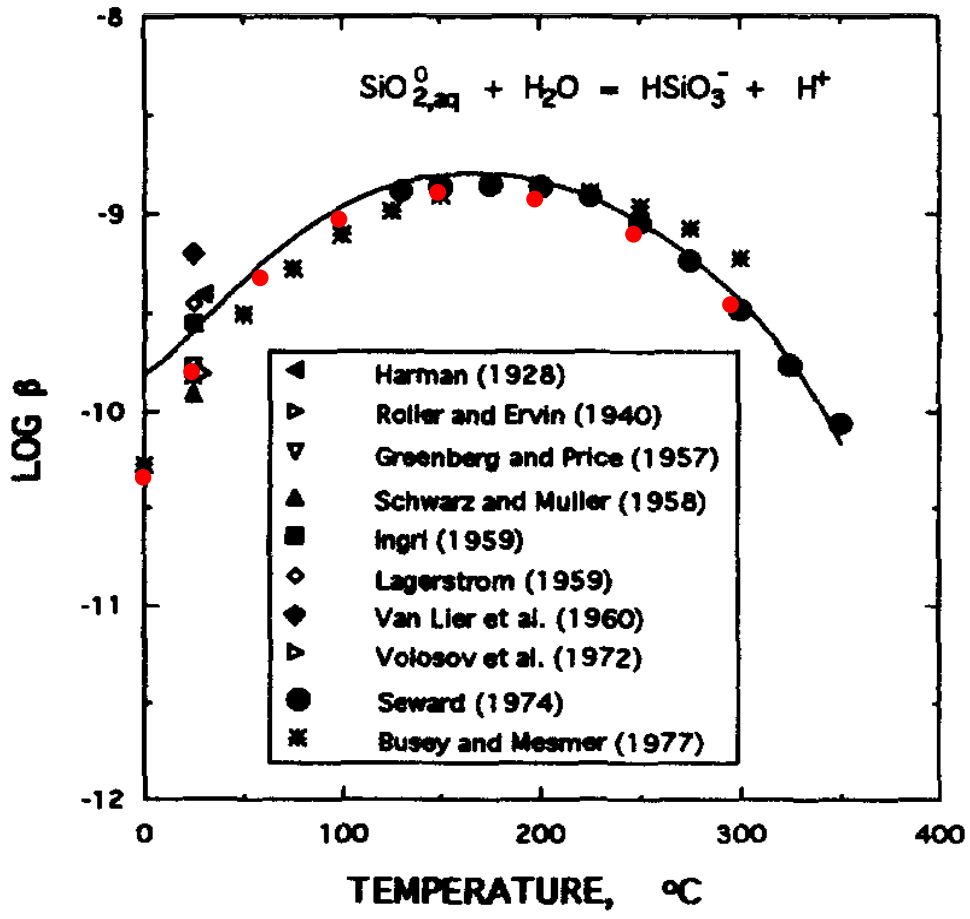
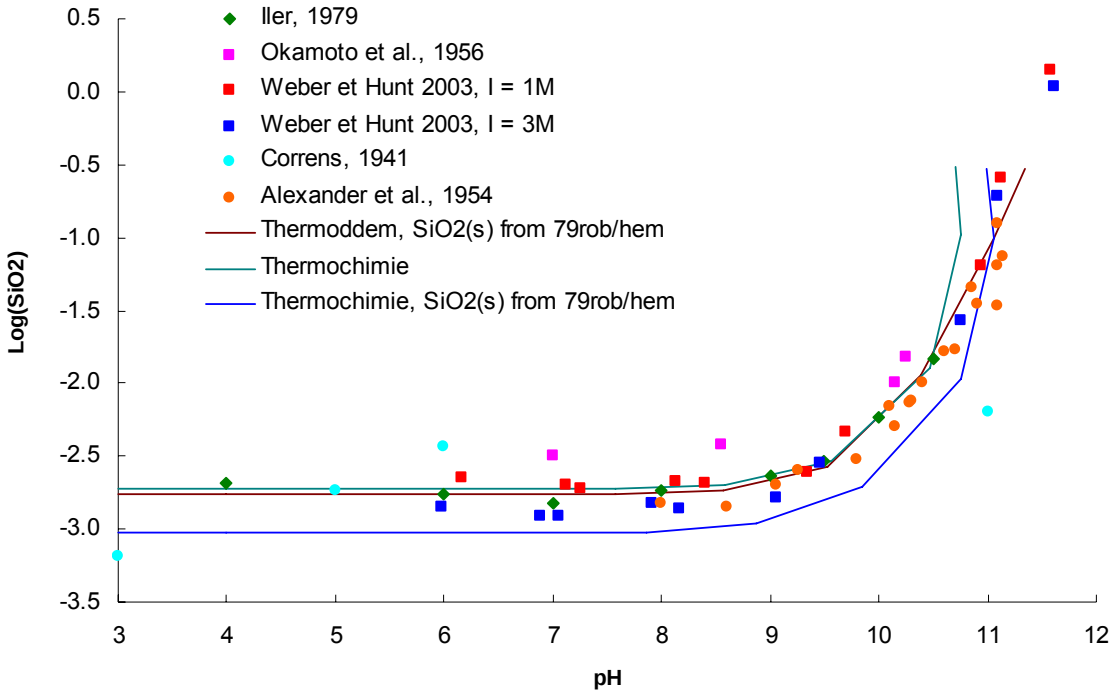


Figure 10 – Evolution de la constante de dissociation de $HSiO_3^-$ avec la température

En rouge figurent les données les données calculées dans le cadre de ce travail.

5.5. EVALUATION DU MODELE DE SPECIATION

Pour évaluer le modèle de spéciation de la silice, notre choix s'est porté sur la silice amorphe. Cette phase présente l'inconvénient de posséder de nombreux polymorphes, ce qui peut apporter des imprécisions sur la mesure de son produit de solubilité. De même, comme toutes les phases amorphes, son degré d'amorphisation ou de polymérisation, sa cristallinité, son mûrissement influent sur sa solubilité. Par contre ce silicate est un des plus solubles connus et l'atteinte de l'équilibre dans des délais compatibles avec l'expérimentation est probable. La comparaison entre les données expérimentales et le résultat des calculs sont donnés dans la Figure 11. La totalité des expérimentations sélectionnées se déroule en milieu sodique. Pour les calculs, la force ionique est fixée à 1 mol/l. Mais il apparaît clairement sur la que ce paramètre n'a que peu d'importance, étant donnée la gamme de force ionique considérée (de 0.01 à 3 mol/l). En effet, les résultats de Weber et Hunt (2003) montrent une différence relativement faible, étant donnée l'ensemble de la dispersion expérimentale, entre les solubilités acquises à I = 1 ou 3 mol/l. En fait, la différence de solubilité pourrait être exploitée en utilisant des modèles d'activité adaptés (Pitzer par exemple). La constante de solubilité sélectionnée par Robie et al. (1978) est retenue, suivant les conseils de Rimstidt (1997) et Gunarsson et Arnorsson (2000).



Courbes de solubilité calculées à Na = 1M

Figure 11 – Solubilité de la silice amorphe en fonction du pH, dans des solutions sodiques

Les calculs réalisés avec la base Thermoddem et les propriétés thermodynamiques de la silice amorphe sélectionnées par Robie et al. (1978) montrent un accord tout à fait satisfaisant avec les valeurs expérimentales. Un accord presque aussi bon est trouvé en utilisant la base Thermochimie5. Mais dans ce cas, l'absence de complexe Na-Si se fait sentir à pH élevé. Par contre, lorsque que l'on utilise les propriétés thermodynamiques de la silice amorphe sélectionnées par Robie et al. (1978), les résultats du calcul sous-estiment globalement la solubilité de cette phase. Ce résultat montre l'intérêt d'une réévaluation des propriétés thermodynamiques de l'espèce de base H_4SiO_4.

De récents calculs réalisés à force ionique élevée en utilisant un modèle d'activité de type Pitzer indiquent que les propriétés de la silice amorphe dérivées des travaux de Gunnarsson et Arnonson (2000) (LogK = 2.71) rendraient compte de manière plus satisfaisante de la solubilité de la silice dans des conditions de force ionique élevée. Nous adopterons cette valeur, peu différente de celle déduite des propriétés publiées par Robie et al. (1978) (LogK = 2.74). En utilisant l'entropie fournie par Robie et al. (1978) 47.40 J/mol.K, on obtient les valeurs d'enthalpie libre et d'enthalpie de formation de -850.415 et -903.056 J/mol, respectivement.

5.6. VALEURS RECOMMANDEES POUR LES COMPLEXES AQUEUX

Le Tableau 8 donne les valeurs recommandées pour les différents complexes aqueux, autre que l'espèce de base. A ces valeurs sont associées les propriétés des phases et complexes du Tableau 7.

Complexe	LogK (25°C)	ΔG^0_f (kJ/mol)	ΔH^0_f (kJ/mol)	S^0 (J/mol.K)	Cp (J/mol.K)	Références	Statut
			Valeurs	recommandées			
$AlH_3SiO_4^{+2}$	-2.38	*-1783.275*	*-1922.205*	56.78	-300.83	01tag/sch, d'après 98sal/pok	P
$Ca(HSiO_3)^+$	-8.83	*-1574.45*	*-1686.69*	-8.33	137.53	97sve/sho	
$Mg(HSiO_3)^+$	-8.58	*-1478.44*	*-1615.21*	-99.50	158.26	97sve/sho	
$H_2SiO_4^{-2}$	-23.14	*-1177.143*	-1386.70	*-12.58*	-80.00	92gre/fug 88phi	R
$HSiO_3^-$	-9.84	*-1015.88*	*-1145.96*	20.92	-87.86	Ce travail 97sve/sho	
$NaHSiO_3$,aq	-8.01	*-1288.32*	*-1407.98*	41.84	102.97	97sve/sho	
			Changement	de convention			
$Ca(H_3SiO_4)^+$	-8.83	*-1811.63*	*-1972.56*	61.62	212.88	Ce travail 97sve/sho	R
$Mg(H_3SiO_4)^+$	-8.58	*-1715.626*	*-1901.080*	-29.55	233.61	Ce travail 97sve/sho	R
NaH_3SiO_4,aq	-8.01	*-1525.458*	*-1693.806*	111.79	178.32	Ce travail 97sve/sho	R
$H_3(SiO_4)^-$	-9.84	*-1253.06*	*-1431.83*	90.87	-12.51	Ce travail 97sve/sho	R
			Autres	valeurs			
$Ca(H_2SiO_4)$	-43.01	*-1615.04*				88CHA/NEW	
$Ca(H_3SiO_4)^+$	-32.22	*-1676.63*				88CHA/NEW	
$Ca(H_3SiO_4)_2$	-62.33	*-2812.49*				88CHA/NEW	
$H_3(SiO_4)^-$	-9.81	*-1251.06*	-1431.36			92GRE/FUG	
$H_4(H_2SiO_4)_4^{-4}$	-36.66	*-5021.68*				NAGRA	
$H_6(H_2SiO_4)_{4\text{-}2}$	-14.36	*-5148.97*				88CHA/NEW	
$Si_2O_2(OH)_5^-$	-8.10	*-2335.077*				01LEM/FUG	P
$Si_2O_3(OH)_4^{-2}$	-19.00	*-2272.859*				92GRE/FUG	P
$Si_3O_5(OH)_5^{-3}$	-27.50	*-3296.427*				92GRE/FUG	P
$Si_3O_6(OH)_3^{-3}$	-28.60	*-3053.008*				92GRE/FUG	P
$Si_4O_7(OH)_5^{-3}$	-25.50	*-4142.788*				92GRE/FUG	P
$Si_4O_8(OH)_4^{-4}$	-36.30	*-4081.142*				92GRE/FUG	P

R : recommandée ; P : proposée

Tableau 8 – Propriétés thermodynamiques recommandées pour les complexes du silicium

La sélection proposée reprend l'ensemble des espèces de Sverjensky et al. (1997) auxquelles nous ajoutons les espèces et valeurs supplémentaires proposées par Grenthe et al. (1992). Nous avons pu vérifier dans les sections précédentes la cohérence d'un tel choix en ce qui concerne la spéciation de la silice en solution. Pour l'espèce NaH_3SiO_4,aq, une incertitude large, de 0.5 unités log, est affectée à la valeur de la constante calculée par Sverjensky et al. (1997). Cette valeur reflète le fait que les données expérimentales utilisées concerne un domaine de température compris entre 125 et 300°C.

On peut noter que dans l'état actuel, les données de Thermochimie5 ne permettent pas de réaliser la spéciation de la silice à une température autre que 25°C. Les améliorations que nous proposons permettraient de répondre à ce problème.

Dans le Tableau 8, la section intitulée « changement de convention » correspond à une convention d'écriture différente, pour les complexes sélectionnés plus haut dans le tableau. Les propriétés thermodynamiques de réaction ne sont pas modifiées.

5.7. MINERAUX SILICATES

Les silicates constituent une famille particulièrement riche de minéraux. Il n'est pas possible, dans le cadre de ce travail, de sélectionner les propriétés de l'ensemble de ces phases. Nous en tiendrons à un certain nombre d'exemples utiles dans le contexte du stockage profond.

Dans la base de données Thermochimie5 sont présentes l'andalusite et ses polymorphes, ainsi que des phases de la famille des olivines (Fayalite). Il s'agit de phases de hautes températures et hautes pression. Les trois polymorphes Andalusite, Kyanite et Disthène coexistent, par exemple, à 595°C et 6.5 kbars. Ces domaines sont loin des conditions de simulations que vise la base Thermochimie. Aussi, nous ne recommandons pas l'introduction de ce type de phases.

Pour les phases appartenant à la famille des phyllosilicates, Gailhanou et Blanc (2006) précisent les conditions de sélection de ce type de minéraux pour la base Thermochimie.

Pour les autres phases minérales silicatées de Thermochimie5, voici nos recommandations :

- la larnite est une phase des ciments non hydratée, elle ne précipite pas à partir d'une solution à moins de 200°C, son intégration n'est pas utile. Le problème est le même pour la ferrosilite et le diopside

- la foshagite et la gyrolite sont des phases des ciments cristallisées, elles seront traitées dans le cadre de la revue ANDRA BRGM consacrée à ce sujet.

5.7.1. Les feldspath

Nous insistons notamment, dans le cadre de ce travail, sur les minéraux de la famille des feldspath, pouvant intervenir dans le cadre des interactions eau-roche liées au stockage profond. Concernant ces phases, un très important travail de sélection critique a été réalisé par Arnonsson et Stephanson (1999). Ces auteurs ont sélectionné les propriétés thermodynamiques de 5 feldspath, 2 sodiques, deux potassiques et un calcique. Dans le Tableau 9 nous résumons les constantes retenues par ces auteurs.

	LogK (25°C)	ΔG^0_f (kJ/mol)	ΔH^0_f (kJ/mol)	S^0 (J/mol.K)	Cp 25°C (J/mol.K)	a (J/mol.K)	$b*10^3$ (J/mol.K²)	$c*10^{-5}$ (J/mol/K)
Albite-low $NaAlSi_3O_8$	*-2.74*	*-3713.04*	-3936.19	208.20	260.44	223.20	296.66	-45.52
Albite-high $NaAlSi_3O_8$	*-4.14*	*-3705.06*	-3923.38	224.40	204.81	207.22	142.61	-39.93
Microcline $KAlSi_3O_8$	*-0.05*	*-3748.99*	-3974.34	214.20	202.13	196.92	153.66	-36.09
Sanidine $KAlSi_3O_8$	*-0.58*	*-3745.96*	-3965.73	232.90	204.55	206.22	142	-39.12
Anorthite $CaAl_2Si_2O_8$	*-25.31*	*-4002.10*	-4227.83	199.30	211.34	247.86	86.98	-55.51

Tableau 9 - Propriétés thermodynamiques des feldspath alcalins (d'après Arnorsson et Stephanson 1999)

Pour l'enthalpie de formation de l'albite, les auteurs sélectionnent une valeur moyenne, basée sur des mesures calorimétriques pratiquées sur des albites de Amelia, Varustrak et Floras Creek. Cette valeur est corrigée de 12.807 kJ/mol pour tenir compte de la différence de symétrie intra crystalline et obtenir l'enthalpie de formation de l'albite high, suivant les recommandations de Salje et al. (1985).

Pour le microcline, les auteurs reprennent les mesures réalisées par Waldbaum et Robie (1971), corrigées de l'enthalpie de formation de l'albite sélectionnée précédemment. Les mesures de Hovis (1988) permettent ensuite de prendre en compte la différence d'enthalpie de formation liée à l'ordre/désordre pour aboutir à l'enthalpie de formation de la sanidine. Les valeurs publiées par Haas et al. (1981) sont enfin sélectionnées par Arnorsson et Stephansson (1999) pour l'anorthite.

L'entropie et la capacité calorifique de l'albite low et du microcline sont issues des mesures de Oppenshaw et al. (1976). En tenant compte des recommandations de Salje et al. (1985) sur l'ordre/désordre, Arnorsson et Stephansson (1999) corrigent de 16.97 J/mol.K l'entropie de l'albite low pour obtenir celle de l'albite High et de la sanidine. L'entropie retenue de l'anorthite provient des mesures réalisées par Krupka et al. (1979). La capacité calorifique provient de la combinaison des mesures de Oppenshaw et al. (1976) et de Hemingway et al. (1981) mais Arnorsson et Stephansson (1999) ne fournissent pas directement les valeurs des coefficients de Maier-Kelley mais plutôt une fonction polynomiale de l'enthalpie libre. Nous avons dans ce cas préféré retenir les valeurs de Robie et Hemingway (1995) qui sont issues des mêmes sources.

5.7.2. Minéraux phylliteux

Nous avons retenu deux cas, dans le cadre de ce travail. Les polymorphes de la kaolinite étaient déjà présents dans la base Thermochimie5 et de plus, une polémique récente (Filiapis et al. 2003, De ligny et Navrotsky 1999, Zotov et al. 1998) a mis en lumière les questions que posent la stabilité de chaque polymorphe en fonction de la température.

	LogK (25°C)	ΔG^0_f (kJ/mol)	ΔH^0_f (kJ/mol)	S^0 (J/mol.K)	Cp 25°C (J/mol.K)	a (J/mol.K)	$b*10^3$ (J/mol.K²)	$c*10^{-5}$ (J/mol/K)
Kaolinite $Al_2Si_2O_5(OH)_4$	-6.47	-3793.94	-4115.30	200.90	243.37	277.18	130.42	-64.62
Dickite $Al_2Si_2O_5(OH)_4$	*-9.39*	*-3777.30*	-4099.80	197.10	239.56	268.92	147.15	-65.10
Halloysite $Al_2Si_2O_5(OH)_4$	*-10.32*	*-3771.95*	-4092.60	203.30	246.30			

Tableau 10 – Propriétés thermodynamiques des polymorphes de la kaolinite

Dans le Tableau 10 sont résumées les valeurs des propriétés thermodynamiques retenues dans le cadre de ce travail. Pour la kaolinite, les valeurs déterminées plus haut sont retenues. Pour l'enthalpie de formation de la dickite, nous avons considéré les données acquises par Filiapis et al. (2003), mesures calorimétriques basées sur une phase très pure (Saint Claire). Pour Zotov et al. (1998), la dickite serait la phase stable à température ambiante et l'enthalpie de formation déterminée par ces auteurs est inférieure de plus de 20 kJ/mole à celle acquise par Fialips et al. (2003). Ayant essayé de modéliser les solutions analysées par Zotov et al. (1998), nous faisons les remarques suivantes :

- Les valeurs obtenues sont dépendantes de la valeur de l'enthalpie de formation de $H_4SiO_{,aq}$

- Le nombre de points liés au calcul n'est pas précisé (2 ou 5) et il est de toutes façons faible.

- Les équilibres ne sont pas réalisés depuis la sur et la sousaturation.

Ces réserves nous conduisent à préférer les valeurs de Fialips et al. (2003) pour l'enthalpie de formation de la dickite. Pour celle de l'halloysite, nous retenons la valeur de De ligny et Navrotsky (1999) comme la plus traçable d'autant que les travaux de ces derniers auteurs montrent une cohérence avec ceux de Fialips et al. (2003) avec une différence d'enthalpie de formation entre kaolinite et dickite inférieure à 3kJ/mole entre les deux groupes d'auteurs. Pour l'entropie et la capacité calorifique, les seules données disponibles sont celles mesurées par King et Weller (1961), que nous adopterons, comme Zotov et al. (1998) ou Robie et Hemingway (1995).

Les entropies de la muscovite et la pyrophyllite ont été mesurées par Robie et al. (1976) et les valeurs sont reprises par Robie et Hemingway (1995) et Haselton et al. (1994) comme valeurs de références, ce sont les valeurs que nous sélectionnons. La capacité calorifique provient du travail de Krupka et al. (1979). En ce qui concerne l'enthalpie de formation de ces phases, le choix de la valeur réclame des commentaires supplémentaires. La valeur mesurée para Barany (1964), -5946.20 kJ/mol, est corrigée par Hemingway et Robie (1977) et Berman (1988) à -5976.74 kJ/mol en raison d'une correction de 11.3 kJ/mol sur l'enthalpie de formation de la gibbsite. Cette valeur caractériserait une phase où Al et Si seraient partiellement ordonnés dans la couche tétraédrique (Haselton et al., 1995). Robie et Hemingway (1995) fournissent les propriétés thermodynamiques de la muscovite ordonnée et désordonnée mais les documents cités par les auteurs ne permettent pas d'expliquer complètement le processus de calcul de l'enthalpie de formation et l'origine reste

difficile à cerner. Les valeurs trouvées dans le littérature proviennent pour la plupart de données de réactions (Chatterjee et Johannes 1974, Haselton et al. 1995) pratiquées à température et pressions élevés (entre 450 et 800°C et de 0 à 10 kbars). L'extrapolation aux conditions de référence reste un exercice délicat, nécessitant une approche particulièrement de la chimie en solution. Les résultats sont toujours dépendants des propriétés thermodynamiques des autres phases du système. Dans le Tableau 11, nous avons résumé les propriétés thermodynamiques trouvées dans la littérature. Les auteurs Holland et Powell (1998), Chatterjee et al. (1998) et Gottschalk (1997) ont tous travaillé de cette manière, en se basant en particulier sur les résultats expérimentaux de Chatterjee et Johannes (1974) pour en déduire l'enthalpie de formation et l'entropie de la muscovite. Les valeurs obtenues indiqueraient une phase plutôt ordonnée bien que Haselton et al. (1995) affirme que les phases synthétiques, comme celle utilisée par Chatterjee et Johannes (1974), devraient montrer un degré d'ordre inférieur aux phases naturelles. Haselton et al. (1995) ont réalisé la synthèse de leurs propres expérimentations avec notamment celles de Chatterjee et Johannes (1974). Ils aboutissent à une explication cohérente des valeurs obtenues en fonction du degré d'ordre de leur matériau de départ (muscovite de synthèse désordonnée). Nous retenons l'enthalpie de formation fournie par ces auteurs. Pour la phase ordonnée, l'examen de la littérature ne permet pas de trancher sans ambigüité entre les différents auteurs. Nous retiendrons les valeurs publiées par Robie et Hemingway (1995) en sachant que la traçabilité de celles-ci n'est pas excellente.

Références	Phase	$\Delta H_f°$ (kJ/mol)	S° (j/mol.K)	$\Delta G_f°$ (kJ/mol)
Robie et Hemingway, 1995	Ord	-5990.00	287.70	*-5608.40*
	Dis	-5974.80	306.40	*-5598.77*
Haselton et al., 1995	Dis	-5970.58	306.40	*-5594.55*
Barany 1964, corrigé Hemingway et Robie, 1977	Ord, part	-5976.74		
Holland et Powell, 1998		-5984.12	292.00	*-5603.80*
Chatterjee et al., 1998		-5983.19	289.72	*-5601.89*
Gottschalk, 1997		-5987.02	287.20	*-5605.27*
Berman, 1988		-5976.74	293.16	*-5596.77*

Ord, ordonnée ; Dis, désordonnée ; Ord part, partiellement ordonnée

Tableau 11 – Propriétés thermodynamiques de la muscovite suivant plusieurs auteurs

Pour la pyrophyllite, la situation est plus simple, faute de travaux récents. Appliquant la technique précédemment décrite sur la base de travaux expérimentaux, Robie et Hemingway (1995), Holland et Powell (1998), Gottschalk (1997) et Chatterjee et al. (1998) aboutissent à une enthalpie de formation identique à ±0.5 kJ/mol près. Nous retenons la valeur fournie par Robie et Hemingway (1995), soit -5640.00 kJ/mol. Les propriétés de la pyrophyllite et de la muscovite sélectionnées dans ce travail sont rappelées dans le Tableau 12.

	LogK (25°C)	ΔG^0_f (kJ/mol)	ΔH^0_f (kJ/mol)	S^0 (J/mol.K)	Cp 25°C (J/mol.K)	a (J/mol.K)	$b*10^3$ (J/mol.K²)	$c*10^{-5}$ (J/mol/K)
Muscovite ord $KAl_3Si_3O_{10}(OH)_2$	*-11.34*	*-5608.40*	-5990.00	287.70	325.99	335.80	232.25	-70.27
Muscovite des $KAl_3Si_3O_{10}(OH)_2$	*-13.76*	*-5594.55*	-5970.58	306.40	325.99	335.80	232.25	-70.27
Pyrophyllite $Al_2Si_4O_{10}(OH)_2$	*0.44*	*-5266.11*	-5640.00	239.40	293.76	314.07	198.15	-70.57

Tableau 12 – Propriétés thermodynamiques de la pyrophyllite et de la muscovite sélectionnées dans cette étude.

-5970.58

6. Cas des éléments Cl, C et S

Ces éléments constituent les ligands les plus répandus dans l'eau porale du Callovo-Oxfordien, si l'on exclue les espèces hydroxylées ou oxydées. Ils rentrent dans la composition de nombreuses phases minérales

6.1. RECENSEMENT DES DONNEES ET ECARTS EVENTUELS

Dans le Tableau 13 et le Tableau 14, les propriétés des principales espèces aqueuses de bases de ces éléments sont recensées en fonction des bases de données disponibles.

	LogK	ΔG^0_f (kJ/mol)	ΔH^0_f (kJ/mol)	Δ	S^0 (J/mol.K)	Δ	Cp 25°C (J/mol.K)	Références
Chlore								
Cl^-		*-131.29*	-167.08		56.74		**-122.12**	97sho/sas
		-131.218	**-167.080**	**0.10**	**56.60**	**0.20**		CODATA
Cl_2,aq	***-47.21***	***7.035***	**-23.400**		**121.00**		**26.36**	82wag/eva, (01sch/sho)
HCl,aq	**-0.71**	***-127.166***	***-179.378***		**1.76**		**149.54**	97tag/zot
ClO_4^-	***-155.94***	***-6.18***	**-128.10**	**0.4**	**184.00**	**1.5**	**-25.104**	CODATA
HCl,g	***-6.29***	***-95.298***	**-92.310**	**0.10**	**186.90**	**0.01**	**29.14**	CODATA
Cl_2,g	***-45.98***	***0.00***	**0.00**	**0.00**	**223.08**	**0.01**	**33.95**	CODATA
Carbone								
HCO_3^-		-586.94	-690.01		98.45		**-35.09**	97sho/sas
	10.33	***-586.845***	**-689.930**	**0.20**	**98.40**	**0.50**		CODATA
CO_3^{--}		-527.98	-675.24		-50.00		**-288.29**	97sho/sas
		-527.900	**-675.230**	**0.25**	**-50.00**	**1.00**		CODATA
CO_2,aq		-385.97	-413.80		117.57		**243.09**	97sho/sas
	16.68	***-385.970***	**-413.260**	**0.20**	**119.36**	**0.60**		CODATA
CO,aq	***11.60***	***-119.852***	**-120.960**		**104.6**		**269.87**	82wag/eva 01sch/sho
CH_4,aq	***38.19***	***-34.45***	**-87.906**		**87.82**		277.40	01sch/sho
C,cr		**0.00**	**0.00**		**5.74**	**0.01**	**8.52**	CODATA
CO_2,g	***18.15***	***-394.340***	**-393.510**	**0.13**	**213.79**	**0.01**	**37.14**	CODATA
		-394.36	-393.51		213.74		37.15	97sho/sas
CO,g	***14.64***	***-137.168***	**-110.530**	**0.17**	**197.66**	**0.00**	**29.14**	CODATA
		-137.17	-110.52		197.67		29.11	97sho/sas
CH_4,g	***41.05***	***-50.768***	**-74.873**	**0.34**	**186.25**	**0.04**	**35.64**	98cha

Tableau 13 – Comparaison des propriétés thermodynamiques des espèces aqueuses de base du chlore et du carbone

		LogK	ΔG^0_f (kJ/mol)	Δ	ΔH^0_f (kJ/mol)	Δ	S^0 (J/mol.K)	Δ	Cp 25°C (J/mol.K)	Références
S,cr		***35.84***	***0.00***	**0.00**	**0.00**	**0.00**	**32.05**	**0.05**	**22.69**	CODATA
S(6)	SO_4^{--}		*-744.46*		-909.60		18.83		**-267.05**	88sho/hel
			-744.00		-909.34	0.40	18.50	0.40		92gre/fug
			-744.004		**-909.340**	**0.40**	**18.50**	**0.40**		04chi, CODATA
	HSO_4^-		*-755.76*		-889.10		125.52		**22.18**	88sho/hel
			-755.32		-886.90	1.00	131.70	3.00		92gre/fug
			-755.10		-888.80		124.30		-71.13	74nau/ryz
			-755.90		-887.30		131.80		-84.00	82wag/eva
		1.98	***-755.315***		**-886.900**	**1.00**	**131.70**	**3.00**		04chi, CODATA
	$H_2(SO_4)$	-1.0	*-738.30*							88cha/new
			-738.63							92wol
			-744.41		-909.27		20.10		-293.00	82wag/eva
S(-2)	HS^-		*11.97*		-16.11		68.20		**-91.96**	88sho/hel
			12.24		-16.30	1.50	67.00	5.00		92gre/fug
			12.10		-17.60		62.80		-140.58	82wag/eva, 74nau/ryz
		33.69	***12.243***		**-16.300**	**1.50**	**67.00**	**5.00**		04chi, CODATA
	H_2S,aq		*-27.92*		-37.66		125.52		**178.66**	01sch/sho
			-27.80		-39.70		121.00		131.80	82wag/eva, 74nau/ryz
		6.99	***-27.648***		**-38.600**	**1.50**	**126.00**	**5.00**		04chi, CODATA
	H_2S,g		*-33.56*		-20.63		205.79		34.20	82wag/eva
		8.00	***-33.443***		**-20.600**	**0.50**	**205.81**	**0.05**	**34.43**	CODATA
S(2)	$S_2O_3^{--}$		*-522.58*		-648.50		67.00		**-237.68**	82wag/eva ; 88sho/hel
			-519.29		-648.52		-323.80 (69.08)			92gre/fug, 92joh/oel
			-513.80		-652.30		37.20			74nau/ryz, 82wag/eva
			-522.50		-648.50		67.00			82wag/eva
		38.57	***-522.437***		**-652.286**	**4.18**	**67.00**	**25.10**		04chi, 82wag/eva
	$H_2(S_2O_3)$	2.20	*-531.85*							NAGRA
			-527.00		-604.40	8.36	242.2	41.84	172.80	74nau/ryz
			-535.55		-629.27		188.28		**115.06**	97sho/sas, 53par
		2.32	***-535.680***		***-629.369***	**8.36**	**188.28**	**41.84**		04chi, 88sho/hel, 53par
	$H(S_2O_3)^-$	**1.72**	***-532.255***		***-644.033***	**8.36**	**127.61**	**41.84**		04chi, 53par, 97sho/sas
		1.59								92gre/fug
			-532.21		-643.92		127.61		**14.65**	88sho/hel
S(3)	$S_2O_4^{--}$	***10.72***	***-600.522***		**-753.500**		**92.00**		**-209.62**	97sho/sas, 04chi, 82wag/eva
	$H_2S_2O_4$	**2.80**	***-616.504***		***-733.293***		**213.38**		**156.48**	97sho/sas, 04chi,69cha
	$HS_2O_4^-$	**2.50**	***-614.792***		***-749.666***		**152.72**		**56.07**	97sho/sas, 04chi, 69cha
S(4)	SO_3^{--}		*-486.60*		-635.55		-29.20		-282.42	88sho/hel, 82wag/eva
			-487.47		-635.55		-26.20			92gre/fug, 92joh/oel
			-486.60		-635.50		-29.00		-268.19	74nau/ryz, 82wag/eva
			-485.80		-635.50		-29.00			52lat
		-3.62	***-486.200***	**0.33**	**-631.060**	**0.40**	**-15.40**	**0.80**	**-264.00**	04chi, 85gol/par

		LogK	ΔG^0_f (kJ/mol)	Δ	ΔH^0_f (kJ/mol)	Δ	S^0 (J/mol.K)	Δ	Cp 25°C (J/mol.K)	Références
S(4)	$H_2(SO_3)$		*-539.19*							92gre/fug
			-537.30		-608.81		232.20		179.91	74nau/ryz, 82wag/eva
		9.03	***-537.744***	**0.23**	***-609.607***	**0.32**	**229.43**	**0.75**	**270.00**	04chi, 85gol/par
	SO_2	***5.41***	***-300.606***	**0.23**	**-323.780**	**0.32**	**159.48**	**0.75**	**195.00**	04chi, 85gol/par
	HSO_3^-	**7.17**	***-527.127***	**0.25**	***-627.392***	**0.32**	**134.17**	**0.65**	**-2.00**	04chi, 85gol/par
		7.22								92gre/fug
	$S_2O_5^{--}$	**12.85**	***-808.61***	**0.94**	***-973.68***	**4.10**	**154.00**	**13.00**	**-100.00**	04chi, 82con/von
			-790.78		-970.69		104.60		-202.08	88sho/hel, 52lat
	SO_2,g	***5.32***	***-300.09***	**0.21**	**-296.81**	**0.20**	**248.22**	**0.05**	**39.84**	CODATA
S_n^{--}	S^{--}		*85.77*		33.10		-14.60		**-302.29**	74nau/ryz, 82wag/eva
		-17.10	***109.850***		***56.978***	**3.34**	**-14.60**	**12.55**		04chi, 82wag/eva, 91lic/lon
			120.70	11.61						92gre/fug
	S_2^{--}		*79.50*		30.10		28.50		**-272.38**	74nau/ryz, 82wag/eva
		56.85	***84.634***		**35.040**	**4.18**	**28.45**	**8.36**		04chi
	S_3^{--}	***94.57***	***73.862***		**25.940**	**4.18**	**66.11**	**8.36**	**-242.25**	74nau/ryz, 82wag/eva
			83.59		45.22		66.10			04chi
	S_4^{--}	***131.19***	***69.389***		**23.010**	**4.18**	**103.34**	**12.55**	**-212.13**	74nau/ryz, 82wag/eva
			66.58		39.31		103.30			04chi
	S_5^{--}	***167.59***	***66.173***		**21.340**	**4.18**	**140.58**	**12.55**	**-182.42**	74nau/ryz, 82wag/eva
			65.96		37.63		140.60			04chi
	$S_3O_6^{--}$	***25.96***	***-957.370***		**-1167.336**		**138.07**		**-182.00**	97sho/sas, 52lat, 04chi
	$S_4O_6^{--}$	***76.32***	***-1040.270***		**-1224.238**		**257.32**		**-110.46**	97sho/sas, 52lat, 04chi
	$S_5O_6^{--}$	***97.28***	***-955.357***		**-1175.704**		**167.36**		**-164.43**	97sho/sas, 52lat, 04chi
Dithionates	$S_2O_6^{--}$	*-7.78*	*-966.50*		-1173.19		125.52		-189.54	97sho/sas, 52lat, 04chi
					-1198.30					82wag/eva
Persulfates	$S_2O_8^{--}$	***-65.38***	***-1114.798***		**-1344.700**		**244.30**		**-103.70**	82wag/eva ; 88sho/hel ; 04chi
			-1096.00		-1356.90		146.00			52lat
	HSO_5^-	***-60.21***	***-637.442***		**-775.630**		**212.13**		**154.39**	88sho/hel

Tableau 14 – Comparaison des propriétés thermodynamiques des complexes aqueux du soufre

6.2. LE CAS DU CHLORE

Pour le chlore, il y a un accord sur l'enthalpie de formation et l'entropie de Slop98 (Shock et Helgeson, 1988) est compatible avec la valeur fournie par CODATA si on considère l'incertitude sur cette dernière valeur. A priori, nous retiendrons les valeurs de CODATA, déjà sélectionnées pour Thermochimie5. Par contre, nous adopterons la valeur de Cp fournie par Slop98. C'est aussi la démarche retenue pour les phases ClO_4^-, Cl_2,g et HCl,g pour lesquelles nous sélectionnons les valeurs CODATA.

Tagirov et al. (1997) ont réalisé une revue critique exhaustive portant sur les constantes de dissociation du complexe aqueux HCl,aq en fonction de la température en montrant l'importance de ce complexe dans la régulation de l'acidité des fluides géologiques. Les valeurs reprises dans le Tableau 14 sont issues de ces travaux.

Enfin, suivant les recommandations de Schulte et al. (2001), nous retenons pour les complexe Cl_2,aq les valeurs données par Wagman et al. (1982) et la capacité calculée par Schulte et al. (2001). L'importance de ce complexe est relativement mineure pour les solutions à température ambiante. Son introduction permet de vérifier la cohérence de la base de données par rapport à la solubilité du gaz Cl_2,g.

6.3. LES COMPLEXES CARBONATES

En ce qui concerne le carbone, les valeurs de Slop98 et CODATA sont quasiment identiques pour HCO_3^- et CO_3^{--}, à 100 J/mol près. Seules l'enthalpie de formation et l'entropie de CO_2, aq diffèrent significativement suivant les deux bases. L'influence de cet écart a pu être évaluée en considérant la compilation de données expérimentales de Plummer et Busenberg (1982) et les expérimentations de Patterson et al. (1982). La constante d'équilibre de la réaction :

$$HCO_3^- + H^+ \Leftrightarrow CO_2(aq) + H_2O$$

a été recalculée en fonction de la température en retenant, pour l'enthalpie libre et l'entropie, les valeurs Slop98 et Thermochimie5 du Tableau 14. La fonction Cp de ce complexe est celle fournie dans la base Slop98 dans les deux cas puisque cette fonction n'est pas disponible dans Thermochimie5.

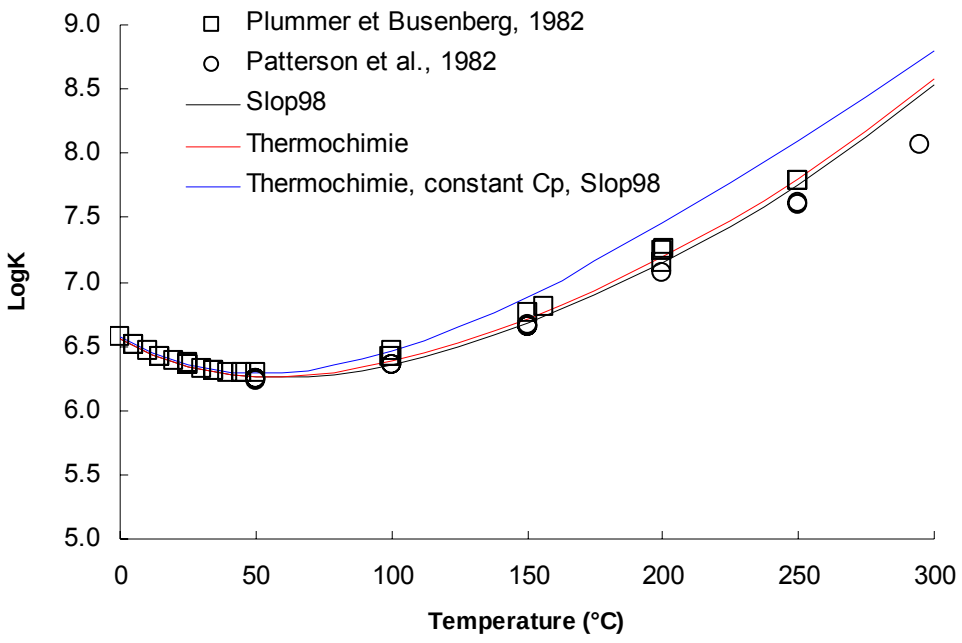


Figure 12 – Evolution de la constante de dissociation du complexe CO_2,aq, en fonction de la température

Les résultats sont représentés sur la Figure 12. On constate un bon accord des deux courbes calculées avec les données expérimentales, très légèrement meilleur pour la courbe Slop98. Cela montre la faible influence de l'écart constaté sur l'entropie de formation du complexe. Par contre, on constate que lorsque l'on adopte une valeur constante pour la capacité calorifique, les résultats sont nettement moins bons, surtout au-delà de 100°C. Globalement, nous sommes fondés à retenir les valeurs de Thermochimie5, qui reposent sur des données CODATA, avec le Cp fourni par Slop98, en sachant que cette approche posera problème au-delà de 100°C. Nous retiendrons les valeurs de Thermochimie5 qui sont aussi les valeurs CODATA et nous adopterons la valeur de Cp fournie par Slop98. L'écart introduit par ce changement d'espèce pour Slop98 est de 0.015 ULog par atome de carbone, sur une constante d'équilibre. Il est suffisamment faible pour éviter de recalculer l'énergie libre de l'ensemble des espèces porteuses de carbone de Slop98. Par contre, il faudra en tenir compte pour les espèces organiques ou organo métalliques.

Pour les phases gazeuses CO_2,g et CO,g, nous retenons les valeurs fournies par CODATA, qui comprennent également une fonction Cp (Cox et al., 1989).

Pour l'espèce CO_3^{--}, l'enthalpie de formation et l'entropie des bases Thermochimie5 et Slop98 sont identiques. L'enthalpie libre de formation diffère de 80 J/mol en raison des changements d'espèces de bases pour Slop98. Ces espèces sont donc fondamentalement identiques dans les deux bases. Nous complétons la sélection Thermochimie5 avec la valeur de Cp fournie par Slop98.

Afin de compléter le système rédox du carbone, nous avons introduit les espèces CO,aq, CO,g, CH_4,aq, et CH_4,g. Cette modification permettra, de plus, de contraindre la base de données en ce qui concerne les espèces organiques. Les valeurs des propriétés des phases gazeuses proviennent de la sélection CODATA ou de Chase (1998), ce dernier reprenant systématiquement les valeurs CODATA lorsqu'elles sont disponibles. Pour les complexes aqueux nous avons suivi les recommandations de Schulte et al. (2001). En effet, ils montrent que ces valeurs, associées aux propriétés de formation retenues dans ce travail pour les phases gazeuses, permettent de reproduire la solubilité observée de ces phases gazeuses, en fonction de la température.

6.4. LE CAS DU SOUFRE

La difficulté de cet élément est qu'il possède de nombreux états d'oxydation, ce qui entraîne un nombre élevé de complexes aqueux. Dans le Tableau 14, nous n'avons recensé que les principales espèces, sans tenir compte des complexes mixtes (impliquant d'autres éléments que O, H et S). De plus, il peut former des complexes polynucléaires, ce qui va contribuer à augmenter le nombre d'états d'oxydation apparents. En conditions de surface, il se généralement à l'état de sulfate, oxydé, avec comme espèce principale SO_4^{--} (S6). D'un point de vue thermodynamique, les données expérimentales sur les espèces du soufre autres que les sulfates ne sont pas aussi nombreuses qu'on pourrait le souhaiter.

Il est à noter que l'importance du travail de sélection réalisé par Chivot (2004) sur cet élément. Par rapport à cet auteur, nous avons recalculé les constantes thermodynamiques à partir des sources données par cet auteur. Les écarts sont faibles sauf pour les données de Shock et al. (1997), notées 97sho/sas ou 88sho/hel dans le Tableau 14. En effet, Shock et al. (1997) ont utilisé une valeur différente de CODATA pour l'enthalpie libre de l'ion sulfate, ce qui n'a pas été pris en compte par Chivot (2004).

6.4.1. Les sulfures S(-2)

Concernant les espèces réduites S(-2), on constate, dans le Tableau 14, un accord entre les valeurs de CODATA et celles de Slop98.dat, à l'incertitude près. Cet accord se confirme sur la Figure 13 où nous avons représentée l'évolution de la première constante de dissociation de H_2S,aq, en fonction de la température.

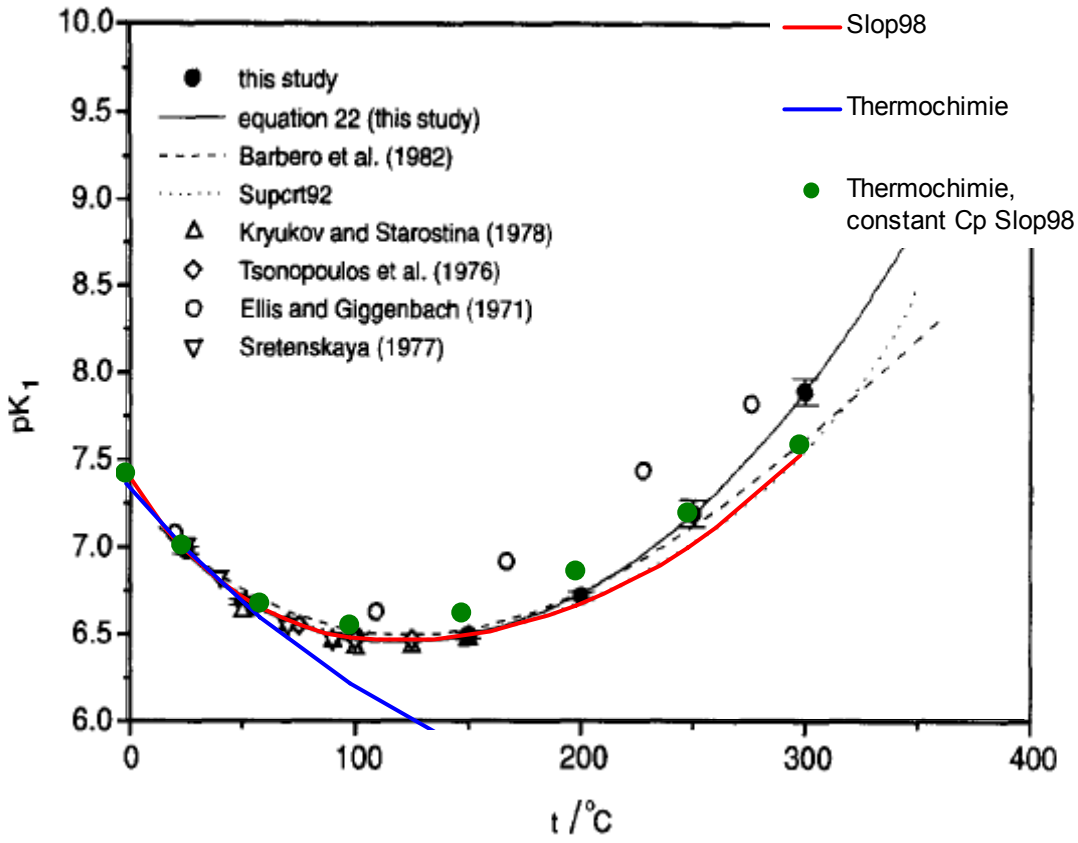


Figure 13 – Première constante de dissociation de H_2S,aq en fonction de la température. Figure adaptée de Suleiminov et Seward (1997)

On constate qu'à 25°C, les deux bases donnent des résultats compatibles avec les données expérimentales. Par contre, le fait qu'aucune fonction Cp(T) ne soit liée aux espèces H_2S,aq et HS^- dans Thermochimie5 se ressent dès 50°C et l'écart avec les valeurs expérimentales grandit à mesure que la température augmente. Comme dans

le cas des carbonates, il apparaît que le fait de prendre en compte une valeur non nulle pour la capacité calorifique permet de limiter grandement cette tendance.

Pour la sélection des espèces, comme Chivot (2004), nous retenons pour les complexes H_2S,aq, HS^- et la phase gazeuse H_2S,g, les valeur fournies par CODATA en ajoutant la valeur de Cp fournie par Shock et al. (1997) pour les complexes aqueux.

6.4.2. Les polysulfures

Ce type de complexe peut jouer un rôle important, en particulier si l'on envisage l'équilibre avec la pyrite (Chivot, 2004).

Deux auteurs fournissent un jeu complet de données thermodynamiques pour les espèces S_n^{--}, pour n=1 à n=5, Chivot (2004) et Naumov et al. (1974). Wagman et al. (1982) fournissent des valeurs identiques à celles de Naumov et al. (1974). Pour comparer ces données, nous avons utilisé l'approche de Schoonen et Barnes (1988). Ces auteurs constatent que le pK de ces complexes évolue linéairement en fonction de l'inverse de n. Cette évolution doit être identique pour l'enthalpie libre de réaction et donc l'enthalpie de formation de ces complexes. Sur la Figure 14, nous avons comparé les valeurs fournies par Chivot (2004) et Naumov et al. (1974).

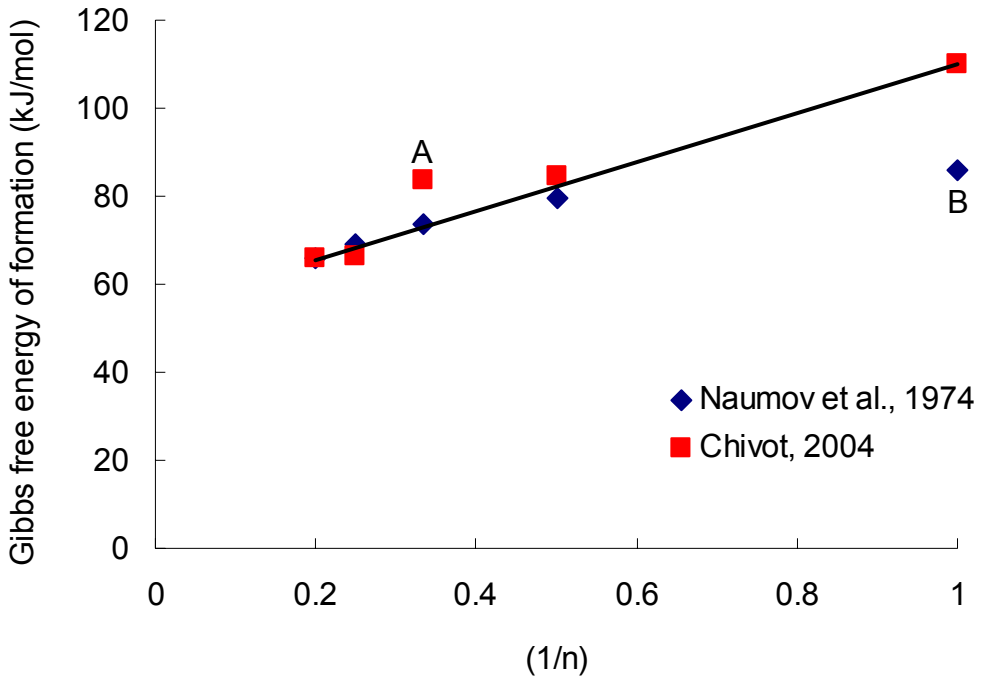


Figure 14 – Energie libre de formation des espèces S_n^{--}, en fonction de l'inverse de la longueur de la chaîne soufrée

On constate que les valeurs de Chivot (2004) suivent globalement une tendance linéaire mais de n=3 à 5, la dispersion des valeurs est plus importante que pour Naumov et al. (1974). C'est la raison pour laquelle nous retiendrons les valeurs de Chivot (2004) pour n=1 et 2, et de Naumov et al. (1974 pour les autres complexes.

Concernant l'espèce S^{--}, Grenthe et al (1992) et Hummel et al. (2002) insistent sur le fait que l'enthalpie libre de cette espèce ne peut être déterminée qu'avec une grande imprécision (± 12 kJ/moles, suivant ces auteurs). L'enthalpie libre fournie par Grenthe et al. (1992), 120.70 kJ/mol est alors compatible avec la valeur donnée par Chivot (2004), 109.85 kJ/mol. En tout état de cause, considérer cette espèce comme le complexe de base des sulfures augmenterait l'incertitude sur la détermination des constantes d'équilibre de l'ensemble des sulfures. Ce choix n'est donc pas conseillé, nous proposons plutôt l'espèce HS^- dont les propriétés sont données par CODATA.

6.4.3. Les thiosufates S(2)

La sélection présentée par Chivot (2004) fournie des valeurs très proches de celles de la base Slop98, issues de Shock et al. (1997). En fait les deux auteurs utilisent le même travail expérimental (Page, 1953) pour les constantes d'équilibre des complexes $H_2(S_2O_3)$ et $H(S_2O_3)^-$. Il semble que pour l'espèce $S_2O_3^{--}$, Shock et al. (1997) ont repris des données erronées de Wagman et al. (1982), suite à une erreur de transcription, d'après Chivot (2004). Pour cette raison, nous retiendrons la sélection réalisée par cet auteur, en complétant les valeurs manquantes de Cp par celles fournies par Shock et al. (1997).

Signalons une erreur sur l'entropie de $S_2O_3^{--}$ dans Thermochimie5. La valeur correcte serait plutôt 69.09 et non pas -323.80 j/(mol.K). La sélection de Chivot (2004) permet d'améliorer la traçabilité puisque dans notre sélection, un travail expérimental est lié à la constante d'équilibre du complexe $H_2S_2O_3$,aq alors que dans la version précédente, la constante proviendrait de manière indirecte d'une base MINEQL.

6.4.4. Les dithionites S(3)

En l'absence d'autres données, nous retiendrons pour le complexe $S_2O_4^{--}$ les constantes de formation proposées par Wagman et al. (1982), ainsi que le suggère Chivot (2004). Ces valeurs sont complétées pour $HS_2O_4^-$ et $H_2S_2O_4$ à partir de constantes d'équilibres fournies par Charlot (1969) et de valeurs d'entropies estimées par Shock et al. (1997).

6.4.5. Les sulfites S(4)

Pour ces complexes, Chivot reprend la sélection très documentée, réalisée par Goldberg et Parker (1985). Pour les espèces SO_3^{--} et $S_2O_5^{--}$, on constate une différence d'entropie importante entre les valeurs fournies par Shock et Helgeson (1988) et les valeurs de Chivot (2004). Les données de Shock et Helgeson (1988) sont reprises de Latimer (1952) et Wagman et al. (1982) tandis que celles de Chivot (2004) exploitent le travail très complet de Goldberg et Parker (1985), synthèse de nombreuses données expérimentales. Faute d'informations supplémentaires, nous retiendrons, comme Chivot (2004), la sélection réalisée par Goldberg et Parker (1985).

Remarque : Pour le complexe SO_3^{--}, Grenthe et al. (1992) ont basé leurs recommandations sur les valeurs publiées par Latimer (1952). Or, si nous reprenons les valeurs fournies par cet auteur pour l'enthalpie de formation et l'entropie, nous obtenons une énergie libre de -486.64 kJ/mol. Cette valeur est différente de celle de Latimer (1952) mais elle est également différente de la proposition de Grenthe et al. (1992).

6.4.6. Autres complexes

Pour les complexes $S_3O_6^{--}$, $S_4O_6^{--}$, $S_5O_6^{--}$, $S_2O_6^{--}$, $S_2O_8^{—}$ et HSO_5^-, seule la base Slop98, fondée sur les travaux de Shock et Helgeson (1988) et Shock et al. (1997) fournit des valeurs, issues souvent des compilations de Latimer (1952) ou de Wagman et al. (1982). Comme Chivot (2004), nous recommandons l'usage de ces valeurs. On peut se demander si les conditions de stockage seront favorables à l'apparition de telles espèces, en particulier les dithionates et persulfates. Pour les dithionates, la littérature est très pauvre en référence. Seul Latimer (1952) fourni un jeu complet de données. Wagman et al. (1982) publient une enthalpie de formation 25kJ/mol inférieure à celle de Latimer (1952). Cette différence de valeur modifie de 4.5 unités log la valeur de la constante d'équilibre. Faute d'autres référence et compte tenu de la dispersion, nous ne recommandons pas l'introduction de ce complexe dans la base.

Pour les sulfates, la richesse de la littérature nous a permis de faire une critique plus approfondie des propriétés des complexes aqueux.

6.5. LES SULFATES

L'examen du Tableau 14 montre un accord relatif sur les propriétés de l'espèce maître SO_4^{--}, avec un écart de 455 j/mol sur l'énergie libre entre les bases Thermochimie5 et Slop98. On retrouve le même écart pour l'énergie libre de l'espèce HSO_4^-. Par contre, la constante d'équilibre de la réaction de dissociation de HSO_4^- est identique dans les deux bases. L'écart d'enthalpie libre pourrait être alors être du à l'écart d'enthalpie libre de formation de l'espèce maitre, SO_4^{--} en l'occurrence.

Le complexe H_2SO_4, est rarement renseigné dans la littérature que nous avons pu consulter. L'apparition du complexe acide sulfurique ne peut, de toute façon, concerner que les domaines particulièrement acides et riches en soufre, dans le cadre du drainage minier acide, par exemple. Les valeurs reportées par Chivot (2004) sont tirées de Wagman et al. (1982) mais elles concernent l'électrolyte (mention ai pour Wagman et al. 1982) et pas le complexe aqueux. Comme l'indique les valeurs relevées dans le Tableau 14, nous n'avons pas trouvé d'accord entre les auteurs. Pour cette raison, l'introduction de cette espèce n'est pas conseillée.

Pour étudier les propriétés thermodynamiques des complexes sulfatés, nous nous sommes intéressés au système $CaSO_4$-H_2O. Celui-ci présente l'avantage, lorsque le pH est proche de la neutralité, de posséder un nombre limité de complexes aqueux : Ca^{++}, SO_4^{--}, $CaSO_4$,aq et les complexes de l'eau. De plus, un certain nombre de travaux expérimentaux sont disponibles pour tester numériquement les valeurs des constantes d'équilibre des phases. A partir des collections de travaux expérimentaux, nous avons pu calculer la solubilité moyenne de l'anhydrite $CaSO_4$,cr et du gypse

$CaSO_4$:$2H_2O$ à 25°C dans l'eau pure, à partir des valeurs données dans le Tableau 15.

Référence	Solubilité du Gypse (mmol/l)	Solubilité de l'anhydrite (mmol/l)
06mes/bou	15.0	17.0
88mol	15.5	19.5
97tay	15.2	20.2
02dut	15.3	
03fre/voi	15.8	19.5
04loo/par	15.3	
Moyenne	15.4	19.1

Tableau 15 - Solubilité du gypse et de l'anhydrite, dans l'eau pure, à 25°C

A partir de ces valeurs, nous avons calculé, dans le Tableau 16, la solubilité du gypse et de l'anhydrite à 25°C au moyen de PHREEQC, suivant différents cas de figure :

- Calcul (1), Ca^{++} et SO_4^{--} CODATA, $CaSO_4$,aq Thermochimie5,
- Calcul (2), Ca^{++} et SO_4^{--} Slop98, $CaSO_4$,aq Slop98
- Calcul (3), Ca^{++} et SO_4^{--} CODATA, $CaSO_4$,aq Thermochimie5, gypse et anhydrite, Thermochimie5 .

	Références	Calcul (1)		Calcul(2)		Calcul(3)		Expérimental
		logK	Solubilité (mmol/l)	LogK	Solubilité (mmol/l)	Solubilité (mmol/l)	LogK	Solubilité (mmol/l)
Gypse	95rob/hem	4.610	15.1	-4.533	15.2	23.1	-4.38	15.4
	87par/gar	4.607	15.2	-4.530	15.2			
Anhydrite	95rob/hem	4.44	20.6	-4.36	20.6	32.4	-4.20	19.1
	87par/gar	4.41	21.8	-4.33	21.8			

Calcul (1) Ca^{++} et SO_4^{--} CODATA, $CaSO_4$,aq Thermochimie5
Calcul (2) Ca^{++} et SO_4^{--} Slop98, $CaSO_4$,aq Slop98
Calcul (3) Ca^{++} et SO_4^{--} CODATA, $CaSO_4$,aq Thermochimie5, gypse et anhydrite, Thermochimie5

Tableau 16 – Simulation de la solubilité du gypse et de l'anhydrite dans l'eau pure, à 25°C

Notons que pour la base Thermochimie5, la valeur de la constante du complexe neutre, 2.31, est issue des travaux de Bell et George (1953). Cette valeur est identique à celle trouvée par Nakayama et Rasnik (1967). Dans Slop98, la valeur fournie par Sverjensky et al. (1997) provient d'une seule série de mesures réalisées de 25 à 300°C. Les valeurs CODATA proviennent, quant à elles, de l'ouvrage réalisé par Garvin et al. (1987). Les propriétés thermodynamiques des phases solides gypse et anhydrite recensées dans Thermochimie5 proviennent de la compilation de Bourbon (1997).

Les résultats montrent une surestimation de la solubilité de ces phases lorsque l'on utilise les constantes d'équilibre du gypse et de l'anhydrite reportées dans la base Thermochimie5. Nous obtenons des résultats identiques lorsque l'on considère les espèces aqueuses de CODATA et $CaSO_4$,aq de Thermochimie5 d'une part, ou les espèces aqueuses de Slop98 d'autre part, avec les propriétés thermodynamiques du gypse et de l'anhydrite provenant de CODATA87 et de Robie et Hemingway (1995), respectivement. Nous choisirons plutôt de retenir les espèces de CODATA ainsi que $CaSO_4$,aq de Thermochimie5, par soucis de cohérence avec les travaux antérieurs sur Thermochimie5 et parce que la sélection CODATA constitue une référence importante dans le cadre de ce travail. Le Tableau 17 donne les propriétés thermodynamiques retenues pour les complexes aqueux et les phases minérales précédemment discutées.

Complexe	LogK (25°C)	ΔG^0_f (kJ/mol)	ΔH^0_f (kJ/mol)	S^0 (J/mol.K)	Cp (J/mol.K)	Références
	Complexes aqueux					
SO_4^{--}		***-744.004***	**-909.340**	**18.50**		89cox/wag
Ca^{++}		***-552.81***	**-543.00**	**-56.20**		89cox/wag
$CaSO_4$,aq	**2.31**	***-1310.00***				53bel/geo
	2.11	*-1308.85*	*-1444.30*	**20.92**	**-104.60**	97sve/sho
	2.31	***-1310.00***	***-1448.05***	**20.92**	**-104.60**	Selected
	Phases solides					
Gypse	*4.61*	*-1797.00*	-2022.60	193.80		95rob/hem
			-2022.46	194.14	**186.20**	74nau/ryz
	4.61	***-1797.39***	**-2022.95**	**193.93**		**87gar/par**
Anhydrite	***4.44***	***-1322.13***	**-1434.40**	**107.40**	**101.23**	**95rob/hem**
	4.41	*-1321.98*	-1434.51	106.53		87gar/par
Bassanite	*3.69*	*-1436.88*	-1577.02	**130.54**		87gar/par
			-1577.08	130.54	**119.45**	60kel
	3.92	***-1437.76***	***-1577.90***	**130.54**	**119.45**	Selected

Tableau 17 – Propriétés thermodynamiques des phases étudiées dans le système $CaSO_4$-H_2O.

Ce travail a été étendu en température, avec les trois phases gypse, anhydrite et bassanite (hémihydrate, $CaSO_4$:$0.5H_2O$).

Une revue récente a été réalisée sur ce sujet par Freyer et Voigt (2003). Les données expérimentales collectées par ces auteurs sont représentées sur la Figure 15. Les résultats de plusieurs calculs PHREEQC sont également reportés. En rouge sont reportées les courbes de solubilité obtenues avec les données sélectionnées dans le Tableau 17. Seule la constante d'équilibre de la bassanite a dû être ajustée Signalons que la valeur ajustée de la constante d'équilibre de la bassanite est proche de celle obtenue par Messnaoui et Bounhamidi (2006), -3.95. Avec la valeur d'entropie commune à Garvin et al. (1987) et Naumov et al. (1974), nous avons pu recalculer l'enthalpie de formation et l'enthalpie libre qui figurent dans Tableau 17.

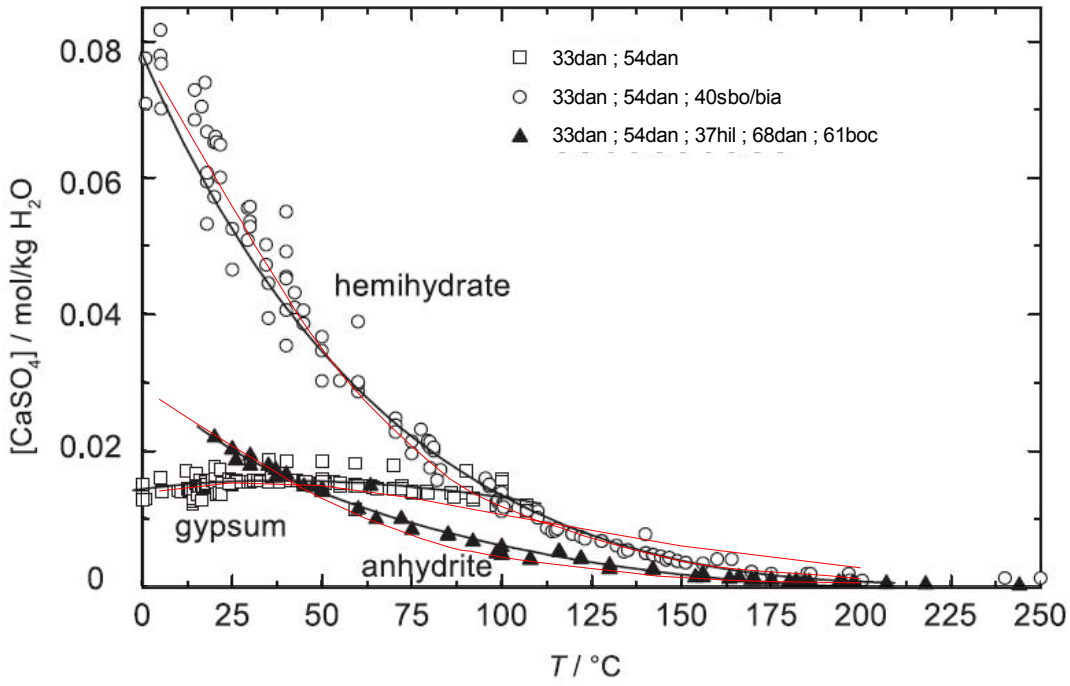


Figure 15 – Solubilité des sulfates, dans le système $CaSO_4$-H_2O, en fonction de la température. Adapté de Freyer et Voigt (2003). En rouge, solubilité calculée

Nous obtenons, pour les transitions anhydrite/gypse et gypse/bassanite les températures respectives de 43 et 109°C. Freyer et Voigt (2003) considèrent quant à eux une valeur comprise entre 42 et 45°C comme la plus probable pour la transition gypse/anhydrite. Ces mêmes auteurs reportent la température de 97°C comme la plus probable pour la transition gypse/bassanite. Les propriétés thermodynamiques calculées au cours de ce travail permettent donc une assez bonne description de ces transitions de phases.

6.6. LE PHOSPHORE

Les propriétés des complexes aqueux de cet éléments sont relativement identiques quelque soit les compilations que l'on consulte. Elles sont reportées dans le Tableau 18. On constate que seuls Wagman et al. (1982) fournissent des valeurs différentes, nous retiendrons les valeurs sélectionnées par CODATA, complétés par Naumov et al. (1974) pour la capacité calorifique.

Complexe	LogK (25°C)	ΔG^0_f (kJ/mol)	ΔH^0_f (kJ/mol)	S^0 (J/mol.K)	Cp (J/mol.K)	Références
$H_2PO_4^-$		***-1137.152***	**-1302.600**	**92.50**		CODATA
		-1130.22	-1296.29	90.40	**-43.93**	74nau/ryz, 82wag/eva
P,cr	***-33.04***	***0.00***	**0.00**	**41.09**	**23.82**	CODATA
HPO_4^{--}	***-7.21***	***-1095.985***	**-1299.000**	**-33.50**		CODATA
	-7.21	*-1096*	-1299.00	*-33.46*		92gre/fug
	-8.41	*-1089.13*	-1292.14	-33.50		82wag/eva
	-7.20	*-1096.06*				84nan
	-7.20	*-1096.06*	*-1299.06*	-33.47	**-265.68**	74nau/ryz
PO_4^{---}	**-19.56**	***-1025.504***	**-1284.400**	***-220.93***		92gre/fug - CODATA
	-20.84	*-1018.18*	-1277.40	-222.00		82wag/eva
	-19.57					84nan
	-19.54	*-1025.62*	*-1284.32*	-220.29	**-334.72**	74nau/ryz
H_3PO_4	**2.14**	***-1149.368***	**-1294.120 (-8.48 ΔHr)**	***161.91***		92gre/fug
	-2.22					84nan
	-0.93	*-1142.48*	-1288.34	158.20		82wag/eva
	-2.04	*-1148.78*	-1294.60 (-7.95 ΔHr)	158.16	**229.28**	74nau/ryz
$P_2O_7^{----}$	***-17.81***	**-1935.50**				92gre/fug
	-20.58	*-1919.71*	-2271.10	-117.00		82wag/eva
$HP_2O_7^{---}$	**9.40**	***-1989.158***				92gre/fug
			-2274.80	46.00		82wag/eva
$H_2P_2O_7^{--}$	**16.05**	***-2027.116***				92gre/fug
			-2278.60	163.00		82wag/eva
$H_3P_2O_7^-$	**18.30**	***-2039.959***				92gre/fug
			-2276.50	213.00		82wag/eva
$H_4P_2O_7$	**19.30**	***-2045.667***	**-2280.210**	***274.91***		92gre/fug
		-2032.00	-2268.60	268.00		82wag/eva

Tableau 18 – Propriétés des complexes du phosphore suivant différents auteurs

Pour les complexes polynucléaires, les auteurs référencent rarement leurs propriétés. Les raisons de leurs choix ne sont pas explicités (Wagman et al. 1982, Grenthe et al. 1992, Bard et al. 1985). En définitive, nous retenons la sélection de Grenthe et al. (1992), faute d'arguments. Remarquons que Mesmer et Baes (1974) indiquent l'apparition de tels complexes à partir de 200°C, pour des concentrations en phosphore dissous de l'ordre de 0.045M. Donc, à température ambiante et pour des concentrations inférieures, ces complexes ne sont pas censés apparaître en solution.

Nous avons pu vérifier (voir plus loin) dans le cas du cadmium que, conformément aux observations de Ayati et Madsen (2001), la spéciation du phosphore n'est pas influencée par la présence d'espèces pyrophosphates à 25°C et P = 0.03M. A la demande d'Enviros, nous ne faisons pas figurer la réaction entre pyrophosphates et orthophosphates « pour éviter les conversions non désirées et non contrôlées qui pourraient intervenir suivant les conditions du milieu ».

7. Le calcium

7.1. SYSTEME $CaO-CO_2-H_2O$

La comparaison des propriétés du calcium dans le système $CaO-CO_2-H_2O$ est donnée dans le Tableau 19.

Complexe	LogK (25°C)	ΔG^0_f (kJ/mol)	ΔH^0_f (kJ/mol)	S^0 (J/mol.K)	Cp (J/mol.K)	Références
	Complexes aqueux					
Ca^{++}		*-552.79*	-543.08	-56.48	**-31.51**	88sho/hel
		-552.806	**-543.000**	**-56.20**		CODATA
Ca, cr	***-96.85***	***0.00***	***0.00***	**41.59**	**25.93**	CODATA
$Ca(OH)^+$	-12.83	*-716.72*	*-751.45*	**28.03**	**5.86**	97sho/sas
	-12.70	-717.45	-			96bou
	-12.78	***-716.998***				87gar/par
$CaCO_{3,aq}$		-1099.76	-1202.44	10.46	**-123.85**	97sve/sho
	3.22	***-1099.086***	**-1203.400**	***5.19***		96bou
$CaHCO_3^+$		*-1145.24*	-1241.12	**33.48**	**282.04**	99aki/zot
	11.43	***-1145.949***	-1220.80	*104.01*		96bou
$Ca(CO_3)_2^{--}$	2.50	-1622.87				96bou
$Ca(OH)_2$	-23.00					96bou
	Minéraux					
Calcite		*-1129.18*	-1207.30	92.68	81.87	78hel/del
$CaCO_3$		*-1129.07*	-1207.59	91.71		87gar/par
	8.48	*-1129.11*	*-1208.62*	88.40		96bou
	8.48	***-1129.110***	***-1207.610 (10.62 ΔHr)***	**91.77**	**83.45**	82plum/bus 95rob/hem
Aragonite $CaCO_3$	***8.31***	***-1128.150***	**-1207.776**	**87.99**	**82.32**	87gar/par
Vaterite $CaCO_3$	***7.90***	***-1125.799***	**-1203.30**	**95.12**		87gar/par
Monohydrocalcite $CaCO_3.H_2O$	**7.60**	***-1361.227***	**-1498.290**	***128.60***		73hul/tur
Portlandite	-22.81	*-896.83*	*-984.49*	**83.39**	**87.49**	98cha
		-897.50	-985.16	83.40		87gar/par
	-22.80	*-896.94*	73.94	-601.08		96bou
						06bla/gau
	-22.81	***-896.886***	***-984.552***	**83.39**	**87.49**	98cha
						99aki/zot
CaO	***-32.70***	***-603.296***	**-634.920**	**38.10**	**42.05**	CODATA

Tableau 19 – Propriétés thermodynamiques des phases calciques dans le système $CaO-CO_2-H_2O$.

Pour l'espèce de base Ca^{++}, il y a convergence des valeurs entre les deux bases de données. Puisque les valeurs de Thermochimie5 proviennent de CODATA, nous choisirons celles-ci. Pour les autres complexes aqueux, on remarque la présence, dans la base Thermochimie5 (96bou), de complexes supplémentaires. Il s'agit de $Ca(CO_3)_2^-$et de $Ca(OH)_2$,aq. Ces derniers sont relativement peu courants dans les bases géochimiques. Pour le reste, les constantes thermodynamiques sont relativement homogènes.

Pour le complexe $CaOH^+$, la constante d'équilibre varie entre -12.85 (Baes et Mesmer, 1976) et -12.70 (Bourbon, 1996). Nous adopterons plutôt la sélection CODATA (Garvin et al., 1987) en lui associant l'entropie et la capacité calorifique déterminées par Shock et al. (1997) sur la base de données expérimentales.

Les valeurs des constantes des phases et complexes du système carbonate sont issues de l'interprétation, soit par Bourbon (1997), soit par Sverjensky et al. (1997) des travaux de Plummer et Busenberg (1982). Il est logique de retrouver des similitudes entre les valeurs proposées par les différents auteurs.

La spéciation du calcium a pu être évaluée en considérant la solubilité de la calcite, dans l'eau pure, à 25°C. Les valeurs expérimentales collectées et les résultats des calculs sont représentés sur la Figure 16. Les propriétés thermodynamiques sont discutées plus loin.

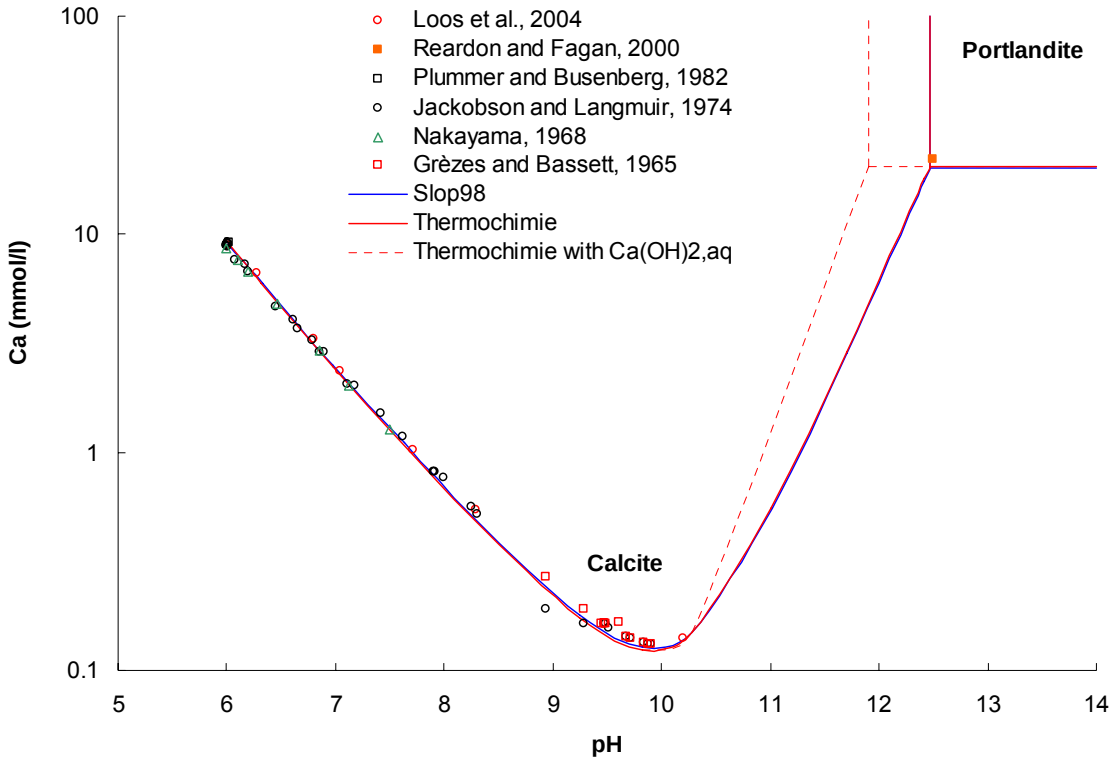


Figure 16 – Solubilité de la calcite, à 25°C dans l'eau pure

On constate une grande homogénéité des valeurs expérimentales, ainsi qu'un recouvrement des valeurs calculées avec les bases Slop98 et Thermochimie5. Pourtant, lorsque l'on introduit l'espèce $Ca(OH)_2$,aq dans la spéciation, le pH d'équilibre de la portlandite se trouve déplacé de 12.5 à 11.9, ce qui est faux (Taylor, 1997). En conséquence, il semble prudent d'écarter de la sélection cette espèce. Dans le même ordre d'idées, l'activité normalisée de $Ca(CO_3)_2^-$ ne dépasse jamais 0.01% de pH 6 à 13. Il n'est donc pas nécessaire d'en tenir compte.

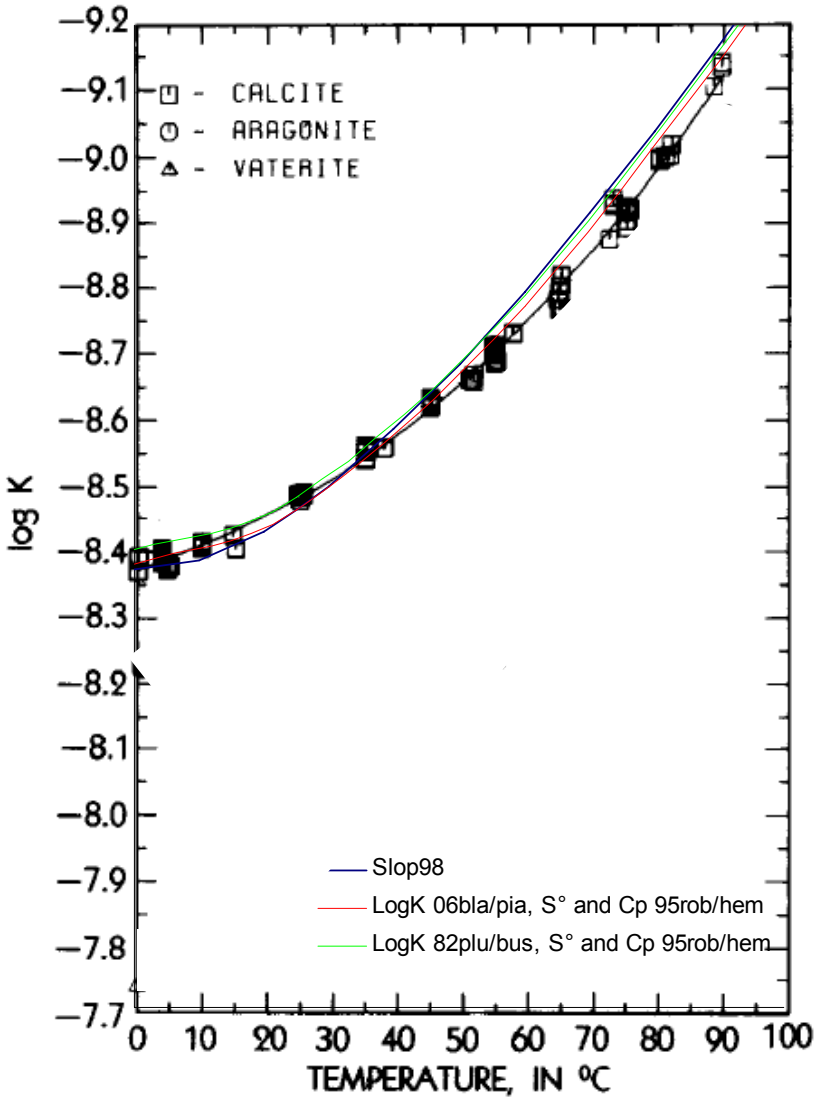


Figure 17 – Constante d'équilibre de la calcite en fonction de la température, d'après Plummer et Busenberg (1982)

Pour les complexes $CaCO_3$ et $CaHCO_3^+$, la base Thermochimie5 a été construite autours des mesures de Plummer et Busenberg (1982) ce qui constitue la référence la plus solide dans ce domaine, d'après Gal et al. (1996). Nous adopterons le choix de Bourbon (1996), fondé sur ce principe, ainsi que les valeurs de Cp de Sverjensky et al. (1997).

Pour les propriétés de la calcite, les auteurs les plus récents (Gal et al. 1996, Konigsberg et al. 1999) considèrent le produit de solubilité de Plummer et Busenberg (1982) comme le plus fiable (LogK = 8.48). Sur la Figure 17, nous avons comparé l'évolution de la constante d'équilibre de la calcite avec la température, calculée à partir de plusieurs ensembles de données thermodynamiques, avec les données expérimentales de Plummer et Busenberg (1982). Il s'avère que l'accord est légèrement amélioré si l'on considère une constante d'équilibre de -8.46 au lieu de -8.48 (Plummer et Busenberg, 1982). Par contre, cette modification a l'inconvénient de légèrement dégrader l'accord à 25°C. Pour cette raison, nous renonçons à modifier la constante d'équilibre de la calcite.

Les propriétés de l'aragonite et de la vaterite sont reprises de CODATA87 (Garvin et al., 1987), sur la base notamment des travaux de Plummer et Busenberg (1982). Nous avons encore ajouté la phase monohydrocalcite, suivant les recommandations de Konigsberger et al. (1999). Celle-ci constitue un précurseur métastable de la calcite, observable dans les milieux à forte pression partielle de CO_2. Les propriétés thermodynamiques de la chaux CaO sont des données CODATA, fournies par Cox et al. (1989).

Pour la portlandite, de nombreux auteurs considèrent pour la constante d'équilibre de la portlandite, une valeur proche de 22.81 Ulog. C'est la valeur trouvée par Reardon et Fagan (2000). Elle est proche de celle retenue dans Thermochimie5 (22.80) ou de celle obtenue par Blanc et al. (2006) et Glasser et al. (1998), 22.82. La valeur de 22.80 conduit à une concentration en calcium à l'équilibre de 19.6 mmol/l, légèrement inférieure aux concentrations reportées par Blanc et al. (2006), Glasser et al. (1998) ou Taylor (1997), respectivement 20.0, 20.1 et 20.7 mmol/l. Le choix de la valeur 22.82 nous semble préférable. Pour l'entropie de cette phase, nous retiendrons la valeur proposée par Chase (1998) de 83.39 J/mol.K, proche de la valeur de Garvin et al. (1987), 83.40 J/mol.K. A partir de cette sélection, l'enthalpie de formation est recalculée dans le Tableau 19. Sur la Figure 18, nous avons représenté la valeur de la constante d'équilibre en fonction de la température en choisissant la fonction Cp retenue par Akinfiev et Zotov (1999). On constate une bonne adéquation entre les valeurs expérimentales et les valeurs calculées, même lorsque la fonction Cp est considérée comme constante en fonction de la température. Cela nous permet de vérifier notre choix de constantes thermodynamiques pour ce minéral.

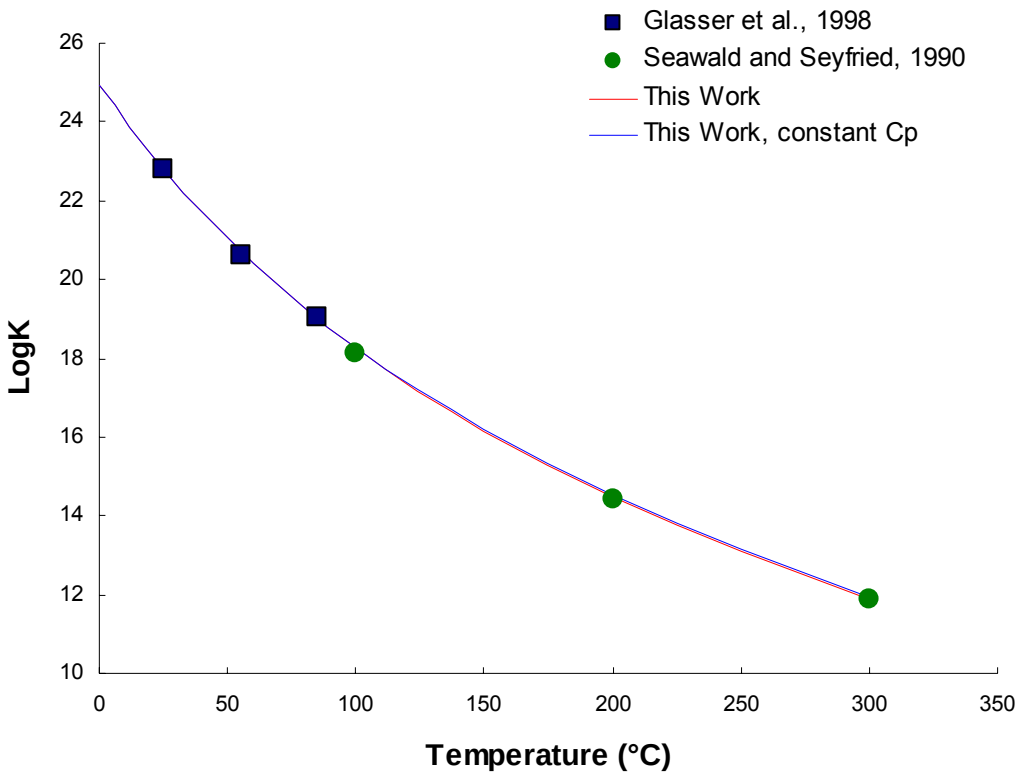


Figure 18 – Constante d'équilibre de la portlandite en fonction de la température

7.2. SYSTEME CaO-Cl_2-H_2O

L'évaluation de ces complexes se heurte à une difficulté particulière. L'essentiel de la littérature disponible traite les complexes chlorés comme des électrolytes complètement ionisés suivant un formalisme apparenté à celui de Pitzer, étant donné que les équilibres minéraux-solution, dans ces systèmes, sont atteints pour des forces ioniques très élevées. Harvie et Weare (1980), par exemple, indiquent pour l'antarcticite (CaCl2 :4H2O), une solubilité de 7.50 mol/l dans « l'eau pure ». Nous ne pouvons pas, dans ces systèmes, utiliser le modèle d'activité B-dot, comme précédemment. Pour sélectionner les meilleures sources, nous avons simplement comparées entre elles les sources disponibles dans la littérature. Pour les complexes $CaCl_2$,aq et $CaCl^+$, celles-ci sont reportées dans le Tableau 20.

Complexe	LogK (25°C)	ΔG^0_f (kJ/mol)	ΔH^0_f (kJ/mol)	S^0 (J/mol.K)	Cp (J/mol.K)	Références
$CaCl^+$	**-0.29**	***-682.369***	***-702.930***	**18.83**	**73.10**	97sve/sho
	0.29	*-685.71*	-701.53			96bou
	-0.13	*-683.26*	-701.28	27.36		98hol/pow
	-0.24	*-682.67*	-692.13	56.05		88rua
	-0.69	*-680.11*	*-710.81*	-6.28		88sho/hel
$CaCl_2$,aq	**-0.64**	***-811.590***	***-883.018***	**25.10**	**129.54**	97sve/sho
	-0.60	*-811.86*	-877.06	46.00		98hol/pow
	0.00		-877.16	57.00		87gar/par
	0.14		-877.13	59.80		82wag/eva
	-0.63	*-811.70*	*-883.12*	25.10		88sho/hel
$CaCl_2$,s	*-11.77*	*-748.075*	-795.800	104.60	**72.86**	98cha
Hydrophilite	***-11.64***	***-748.79***	**-795.39**	**108.37**		87gar/par

Tableau 20 – Propriétés thermodynamiques des complexes $CaCl^+$ et $CaCl_2$, aq

On peut constater une certaine dispersion de l'ensemble des propriétés des deux complexes. Concernant les données référencées SUPCRT92, les auteurs de la base renvoient à une référence Sverjensky et al. (1990 in prep). Dans la base EQ3/6, ces mêmes valeurs sont référencées Sverjensky et al. (1994 in prep). En réalité, ces données ne seront publiées qu'en 1997, avec des modifications sensibles pour le complexe $CaCl^+$ (Sverjensky et al., 1997). Elles ont été intégrées, dans leur version effectivement publiée, à la base Slop98. Pour ces valeurs, il ne faut donc pas considérer la base SUPCRT92 mais bien Slop98. Cette erreur doit être corrigée dans le document accompagnant la base Thermochimie5. Pour le complexe $CaCl^+$, la valeur dans Thermochimie5 repose sur un travail expérimental publié en 1975. La valeur publiée par Sverjensky et al. (1997) repose, elle, sur 6 publications réalisées entre 1982 et 1992. Elle est confirmée par le travail de synthèse sur les complexes chlorés de Ruaya (1988). De manière surprenante, Holland et Powell (1998) obtiennent une constante d'équilibre différente de Ruaya (1988) bien qu'ils aient utilisés le travail de cet auteur pour le complexe CaCl+. Nous retiendrons la valeur de Slop98 comme étant la plus cohérente et reposant sur l'ensemble de données expérimentales le plus complet et le plus récent.

Pour le complexe $CaCl_2$,aq, deux groupes de valeurs se détachent. Mais elles ne font pas référence à la même phase. Les valeurs de Wagman et al. (1982) et de Garvin et al. (1987) concernent l'électrolyte $CaCl_2$, complètement dissocié dans l'eau. Ce type de valeurs peut être utilisé dans des modèles d'activité de type Pitzer où l'on considère les interactions entre paires d'ions. Par contre, ce n'est pas le cas du modèle B-dot pour lequel le complexe aqueux constitue une phase à part entière, au sens thermodynamique (défini par une équation d'état qui lui est propre). Dans notre cas, nous retiendrons les valeurs de Slop98. En effet, le travail de Holland et Powell (1998) montre à nouveau une incohérence puisqu'il fait référence à la publication de Ruaya (1988) alors que celui n'a pas considéré le complexe $CaCl_2$,aq.

Les propriétés sélectionnées pour l'hydrophylite sont issues de la compilation de Chase (1998). Les valeurs sont relativement proches de celles déterminées par Garvin et al. (1987).

7.3. LES PHOSPHATES DE CALCIUM

Nom	Formule	LogK (25°C)	ΔG^0_f (kJ/mol)	ΔH^0_f (kJ/mol)	S^0 (J/mol.K)	Cp (J/mol.K)	Références
			Complexes				
	$CaH_2PO_4^+$	1.50	*-1698.521*	*-1837.823*	91.1		68chu/mar
	$CaHPO_{4,aq}$	-4.37	*-1665.015*	*-1828.035*	11.55		68chu/mar
	CaPO4-	-13.11	*-1615.126*	*-1807.068*	-85.45		68chu/mar
	$CaP_2O_7^{--}$	6.80					76smi/mar
			Minéraux				
Hydroxyapatite	$Ca_5(PO_4)_3(OH)$	-0.35	*-6410.630*	*-6810.055*	390.37	384.93	84nan, 74nau/ryz
Chloroapatite	$Ca_5(PO_4)_3(Cl)$	-5.21	*-6276.968*	*-6657.339*	397.90	398.97	68val/kog, 84vie/tar
Fluoroapatite	$Ca_5(PO_4)_3(F)$	0.91	*-6462.206*	*-6842.547*	387.86	375.93	74hag, 74nau/ryz
Whitlockite	$Ca_3(PO_4)_2$	-10.22	*-3874.387*	*-4108.900*	241.00	231.58	84nan, 74nau/ryz
	$Ca_4H(PO_4)_3 :2.5H_2O$	-11.81	*-6148.121*				84nan
Brushite	$CaHPO_4 :2H_2O$	-0.60	*-2160.814*	*-2409.885*	189.45	197.07	84nan, 74nau/ryz
Monetite	$CaHPO_4$	-0.30	*-1688.246*	*-1821.502*	111.38	110.04	84nan, 74nau/ryz

Tableau 21 – Propriétés thermodynamiques des complexes Ca-phosphates

Pour l'étude de ce système, nous nous réfèrerons à la compilation de Nancollas (1984) qui fait la synthèse notamment de ses propres travaux sur le sujet. Cet auteur indique l'existence de 4-5 phases principales. En l'absence de fluor, de chlore ou de carbonates, la phase la plus stable serait l'hydroxyapatite $Ca_5(PO_4)_3(OH)$. A pH < 4, le DCPD $CaHPO_4 :2H_2O$ apparaîtrait pourtant mais constituerait la phase la plus soluble à pH 8. De ce fait, elle serait la première à précipiter dans ces conditions, suivie par le OCP ($Ca_4H(PO_4)_3 :2.5H_2O$) puis le TCP ($Ca_3(PO_4)_2$) pour finir par l'apatite.

Les constantes fournies dans le Tableau 21 sont complétées par des valeurs d'entropie et de capacité calorifique fournies par Naumov et al. (1974). Ces auteurs sont sélectionnés parce qu'ils proposent des valeurs issues directement de travaux expérimentaux et référencés. Robie et Hemingway (1995) en particulier renvoient à la compilation de Wagman et al. (1982). Cela dit, les écarts de valeurs sont très faibles indiquant une possible origine commune. Les constantes d'équilibre des apatites-Cl et –F ont été acquises par Valyashko et al. (1968) et Hagen (1974), respectivement. Pour l'apatite-Cl, peu de données sont disponible. Manecki et al. (2000) publient une constante d'équilibre de -2.68 mais le mode de calcul reste obscur.

La comparaison des valeurs d'enthalpie libre proposées par Nancollas (1984) et Naumov et al. (1974) montre que la withlockite considérée dans notre travail appartient à la forme alpha. Dans Thermochimie5, les formes alpha et beta possèdent des constantes d'équilibre respectivement égales à -6.42 et -8.02. Nous préconisons la valeur -10.22 pour la forme alpha, sur la base des travaux de Nancollas (1984). La différence de valeur est difficile à expliquer et cela d'autant plus que la référence des valeurs dans Thermochimie5 est Falck et al. (1996). Cette référence ne donne pas ses sources mais d'après les valeurs d'enthalpies libres déduites des constantes

d'équilibre, la source pourrait être Wagman et al. (1982). Ces mêmes auteurs ne fournissant pas leurs sources, il est finalement difficile d'avoir un avis critique. Simplement, nous avons retenu les résultats de la synthèse de Nancollas (1984) dans la mesure où elle intègre plusieurs phases et complexes de phosphate de calcium de manière cohérente.

Nous reprenons les remarques de Nancollas (1984) sur les difficultés inhérentes aux mesures dans ces systèmes : aux problèmes classiques de pureté et de cinétiques en phase aqueuses s'ajoutent la question de la détermination de la phase contrôlant réellement le phosphore en solution et de son degré de cristallinité, ainsi que l'influence des éléments chimiques extérieurs au système étudié (Mg, CO_3, métaux, …).

La base Thermochimie5 possède une phase $Ca_8H_2(PO_4)6•5H_2O$ qui doit être remplacée par la phase $Ca_4H(PO_4)_3$:$2.5H_2O$ dont nous avons sélectionné la constante d'équilibre. Pour le complexe $Ca(HP_2O_7)^-$, nous n'avons trouvé qu'une seule autre constante, 13.4, proche de la valeur reportée dans Thermochimie5, 13.8. En tout état de cause, nous conseillons de conserver cette valeur, comme pour le solide $Ca_2P_2O_7$. Pour le solide $Ca(H_2PO_4)2•2H2O$, nous conseillons de le retirer de la base dans la mesure où sans présence pourrait perturber les équilibres de phase définis par Nancollas (1984).

Notons enfin que les valeurs sélectionnées par Nancollas (1984) sont très proches des valeurs sélectionnées par Pearson et al. 1992) pour la base NAGRA et qu'elles sont compatibles avec les propriétés des espèces de base CODATA.

8. Le magnésium

8.1. ESPECE DE BASE

La comparaison des propriétés des complexes aqueux du magnésium est donnée dans le Tableau 22. On remarque un écart important entre Slop98 et Thermochimie5 sur les propriétés de l'espèce Mg^{++}. Pour Thermochimie5, les propriétés sont issues de CODATA.

D'une manière générale, la littérature n'est pas aussi riche pour le magnésium que pour les éléments précédemment traités. Néanmoins, nous avons calculé la constante d'équilibre de la brucite $Mg(OH)_2$ en utilisant les valeurs de Robie et Hemingway (1995) pour l'énergie libre, avec l'espèce Mg^{++} de Slop98 ou de Thermochimie5. Nous obtenons respectivement 16.62 et 16.85 unités log. Or la seconde valeur est proche de la valeur 16.84 donnée par Nordstrom et al. (1990) et souvent reprise dans la littérature. C'est également la valeur retenue pour Thermochimie5. La solubilité de la brucite sera discutée plus loin à la lumière des données les plus récentes mais cette indication nous incite à retenir les valeurs CODATA pour l'espèce de base Mg^{++}.

Pour la suite de ce travail, l'enthalpie libre de formation des complexes Slop98 a été recalculée en gardant conservant la valeur de la constante d'équilibre et en utilisant l'enthalpie libre de formation de Mg^{++} fournie par CODATA. L'enthalpie de formation est également recalculée de façon à assurer la cohérence entre entropie, enthalpie et enthalpie libre de formation. Cette procédure est utilisée pour conserver la valeur des constantes d'équilibres de l'ensemble des complexes magnésiens déterminés par Sverjensky et al. (1997) et Schock et al. (1997) puisque ces auteurs ont utilisés pour l'enthalpie libre de formation des données de réactions.

Complexe	LogK (25°C)	ΔG^0_f (kJ/mol)	ΔH^0_f (kJ/mol)	S^0 (J/mol.K)	Cp (J/mol.K)	Références
Mg^{++}		***-455.38***	**-467.00**	**-137.00**		CODATA
		-453.99	-465.96	-138.07	**-22.34**	88sho/hel
		-455.30	-461.70	-119.70		74nau/ryz
		-454.80	-466.80	-138.10		82wag/eva
$MgCl^+$	**0.35**	***-588.59***	-629.00			96bou
	0.14	*-587.39*	*-634.61*	**-79.50**	**104.60**	97sve/sho
	0.35	***-588.59***	***-635.81***	**-79.50**	**104.60**	Selected
$MgOH^+$	-11.44	*-627.22*				96bou, 76bae/mes
	-11.68	***-625.85***	***-690.00***	**-79.91**	**128.87**	97sho/sas
		-627.60				74nau/ryz
		-626.70				82wag/eva
$Mg(OH)_4^{--}$	-39.66	-1177.55				88cha/new

Complexe	LogK (25°C)	ΔG^0_f (kJ/mol)	ΔH^0_f (kJ/mol)	S^0 (J/mol.K)	Cp (J/mol.K)	Références
$Mg_4(OH)_4^{++++}$	-40.30	*-2540.03*				96fal/rea
	-39.70					76smi/mar
	-39.75					76bae/mes
	-37.37		-2795.75	**-260.51**		99yun/glu
	-39.75	***-2543.46***	***-2782.43***	**-260.51**		Selected
$Mg(H_3SiO_4)^+$	*-31.97*	-1580.62				88cha/new
	-8.58	***-1715.63***	***-1901.08***	**-29.55**	**233.59**	97sve/sho 81tur/whi
$MgCO_3$	2.88	*-999.71*	-1130.88			96bou
	2.98	***-1000.29***	***-1133.43*.**	**-100.42**	**-114.64**	97sve/sho, 77asie/hos, 74rea/lan
$MgHCO_3^+$	11.30	*-1047.78*	-1153.84			96bou
	11.365	***-1048.15***	***-1155.09***	**-12.55**	**254.17**	95sho/kor (1), 77bsie/hos
	10.69					77rie/gam
	11.29	*-1047.72*				74rea/lan
$MgSO_4$	2.36	*-1212.85*				96bou
	2.23	*-1211.11*	*-1369.70*	-56.48	**-90.88**	97mcc/sho (1)
	2.10	*-1211.80*	-1368.90	-52.30		74nau/ryz
	2.23	***-1212.11***	***-1370.48*** **(5.86 ΔHr)**	***-56.16***		76smi/mar
$Mg(S_2O_3)$	1.80	*-984.94*				92pea/ber
	1.82	***-988.20***				76smi/mar
$Mg(PO_4)^-$	-12.97		**31.17 ΔHr**			96bou
	-12.96					74tru/joh
	-13.93					98mil/pie
	-14.91					99pet/pow
	-14.71	***-1508.56***	***-1738.43***	***-221.58***		81tur/whi
$Mg(HPO_4)$	-4.31		17.29 ΔHr			96bou
	-4.51					98mil/pie
	-4.30	***-1567.98***	***-1753.45*** **(16.15 ΔHr)**	***-72.65***		76smi/mar
$Mg(H_2PO_4)^+$	1.50		**13.51 ΔHr**			96bou
	1.13					98mil/pie
	1.17	***-1599.21***	***-1756.09*** **(13.51 ΔHr)**	***23.23***		81tur/whi
$Mg(P_2O_7)^{--}$	7.00					88cha/new
			-2725.9	-79.00		82wag/eva
	7.20	***-2431.98***	***-2741.35***	**179.91 ΔSr**		76smi/mar

Tableau 22 – Complexes aqueux du magnésium

Figure 111 valeurs utilisées par les auteurs mais non publiées

8.2. LE SYSTEME MgO-H_2O

L'étude de ce système a pu être menée grâce aux travaux récents de Altmaier et al. (2003) sur la solubilité de la brucite. Comme ces auteurs ont particulièrement étudié l'influence des forces ioniques élevées, nous n'avons exploité qu'une petite partie des

résultats expérimentaux, réalisés dans l'eau pure. En considérant les résultats de Altmaier et al. (2003) dans l'eau pure à 25°C, nous avons recalculé le produit de solubilité de la brucite avec les modèles de spéciation de Slop98 et de Thermochimie5. Pour Slop98, deux espèces sont présentes Mg^{++} et $MgOH^{+}$ alors que 4 sont prises en compte dans Thermochimie5 : Mg^{++}, $MgOH^{+}$, $Mg(OH)_4^{2-}$ et $Mg_4(OH)_4^{++++}$. Les résultats des différents calculs sont reportés dans le Tableau 23.

	Slop98	Thermochimie5
Données expérimentales (Altmaier et al., 2003)	LogKs = 17.1 ; Mg = 0.282 mmol/l pH = 10.34	
LogKs, spéciation complète	17.06	15.37
Sans $Mg(OH)_4^{--}$	17.05	17.06
Sans $Mg_4(OH)_4^{++++}$	17.05	

Tableau 23 – Solubilité de la brucite à 25°C dans l'eau pure (en mmol/l)

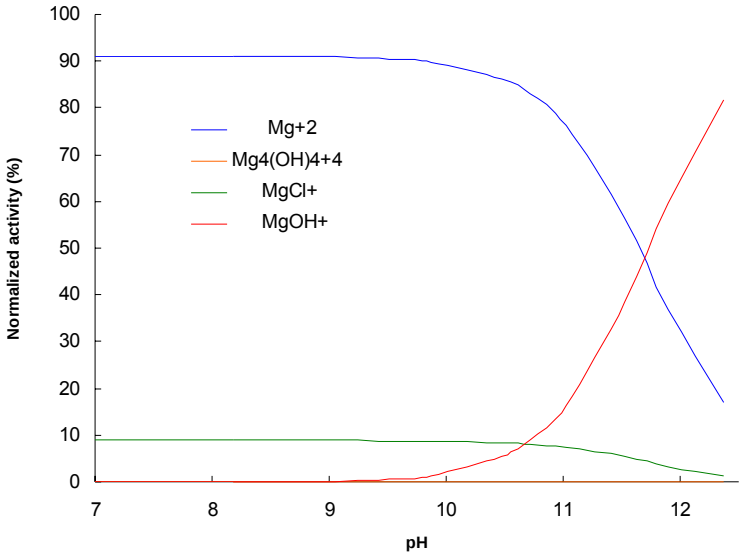


Figure 19 – Spéciation du magnésium, à 25°C, calculée avec la base Thermochimie5 en milieu NaCl avec une force ionique de 0.1, Mg = 2.0 10^{-4} mol/l.

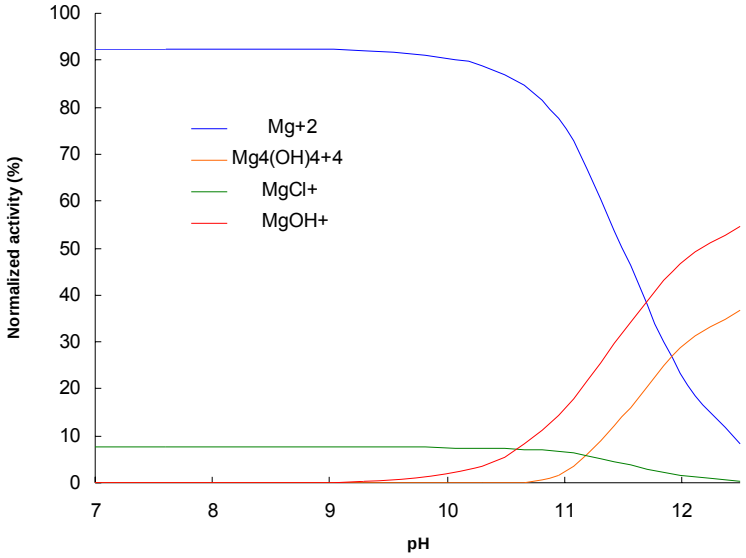


Figure 20 – Spéciation du magnésium, à 25°C, calculée avec la base Thermochimie5 en milieu NaCl avec une force ionique de 0.1, Mg = 2.0 10^{-2} mol/l.

On constate que l'élimination de $Mg(OH)_4^{--}$ permet de diminuer l'écart avec les données expérimentales. Le même résultat est obtenu avec les données expérimentales de Hostetler (1963), l'espèce $Mg(OH)_4^{--}$ diminue le produit de dissociation de la brucite de 17.18 à 15.71 unités log (suspension 1, tableau 4), ce qui est trop faible, selon Hostetler (1963) ou plus récemment Altmaier et al. (2003). Par contre, le fait de négliger l'espèce $Mg_4(OH)_4^{++++}$ ne modifie par la valeur du produit de solubilité final. La faible influence de cette espèce est confirmée dans la Figure 19 où nous avons représentée la spéciation calculée à 25°C avec la base Thermochimie5. Il apparaît clairement que même à pH élevé, la contribution de cette espèce est très faible lorsque la concentration en magnésium est de 2.0 10^{-4} mol/l. Par contre, son rôle devient important à pH élevé lorsque la concentration en magnésium passe à 0.02 mol/l, comme le montre la Figure 20. Lorsque l'on utilise la valeur de la constante de Smith et Martell (1976), ce complexe devient même prédominant à pH > 12. On constate une forte dispersion des valeurs sur la constante d'équilibre de ce complexe dans le Tableau 22. Dans la mesure où Smith et Martell (1976) et Baes et Mesmer (1976) s'accordent sur une valeur, nous sélection la constante d'équilibre retenue par Baes et Mesmer (1976). La seule valeur pour l'entropie est fournie par Yungman et Glusko (1999). A partir de cette valeur, nous avons recalculé l'enthalpie de formation du complexe dans le Tableau 22.

En ce qui concerne la nature des complexes prédominants dans ce système, nous aboutissons finalement à des conclusions identiques à celles de Baes et Mesmer (1976) qui ne retiennent, pour la spéciation du magnésium, que les espèces $Mg(OH)^+$ et $Mg_4(OH)_4^{++++}$.

Pour l'espèce $Mg(OH)^+$, Altmaier et al. (2003) recommandent la valeur -11.68 pour le LogK, en se basant sur des déterminations récentes de Palmer et Weselovski (1997). Cette valeur est confirmée par la détermination expérimentale de MacGee et Hostetler (1975) qui fourni la valeur de -11.79 unité log. Comme la valeur fournie par Shock et al. (1997), -11.68, est identique à celle de Palmer et Weselovski (1997), et que cette base renseigne également l'entropie et la capacité calorifique du complexe, nous retiendrons donc les propriétés de $Mg(OH)^+$ fournies par Shock et al. (1997).

8.3. AUTRES SYSTEMES

Pour le complexe $MgCl^+$, les valeurs calculées par Sverjensky et al. (1997) reposent sur deux jeux de données récents soit, de 25 à 125°C, Majer et Stulik (1982) et, de 300 à 400°C, Saccocia et Seygfried (1990). Sverjensky et al. (1997) obtiennent une constante d'équilibre de 0.14 à 25°C, valeur proche de celle donnée par Ruaya (0.13) qui a également exploité les données de Majer et Stulik (1982). Ces derniers auteurs ont travaillé à force ionique de 2M et Bourbon (1996) a préféré exploiter le travail de Sucha et al. (1975), réalisé à force ionique plus faible, de 0.1M. Au moyen de la relation de Davies, Bourbon (1996) obtient une valeur de 0.35 pour la constante à 25°C, valeur assez peu différente des valeurs précédentes. Nous retiendrons la valeur déduite par Bourbon (1996), en lui associant l'entropie déduite par Sverjensky et al. (1997).

Le complexe $Mg(H_3SiO_4)^+$ montre un écart considérable de sa constante d'équilibre selon les deux sources référencées dans le Tableau 22. La situation est identique au cas traité précédemment pour le complexe $Ca(H_3SiO_4)^+$. En effet, les valeurs de ces complexes, dans Thermochimie5, proviennent de la base Chemval 2.0. Comme pour $Ca(H_3SiO_4)^+$, les calculs de spéciation montrent que les complexes $Mg(H_3SiO_4)^+$, $Mg(H_2SiO_4)$ et $Mg(H_3SiO_4)_2$ de Thermochimie5 ne représentent qu'une fraction négligeable de l'ensemble de l'activité du magnésium en solution, quelque soit la concentration totale de ce dernier. Il est possible qu'une erreur de calcul en soit responsable. En tout état de cause, nous choisissons de retenir les valeurs fournies par Shock et al. (1997), la constante d'équilibre provenant du travail de Turner et al. (1981).

Pour les complexes carbonatés, il semble que les valeurs disponibles dans Thermochimie5 proviennent des expérimentations de Reardon et Langmuir (1974). Ces valeurs sont confirmées par Reisen et al. (1977) pour $MgHCO_3^+$ au moins. Pour $MgCO_3$,aq, les calculs de Sverjensky et al. (1997) reposent à la fois sur les travaux de Readon et Langmuir (1974) (jusqu'à 50°C) mais aussi sur ceux de Siebert et Hosteltler (1977a) (jusqu'à 100°C). Les valeurs proposées par Sverjensky et al. (1997) reposant sur une base expérimentale plus forte, nous retiendrons les valeurs fournies par ces auteurs.

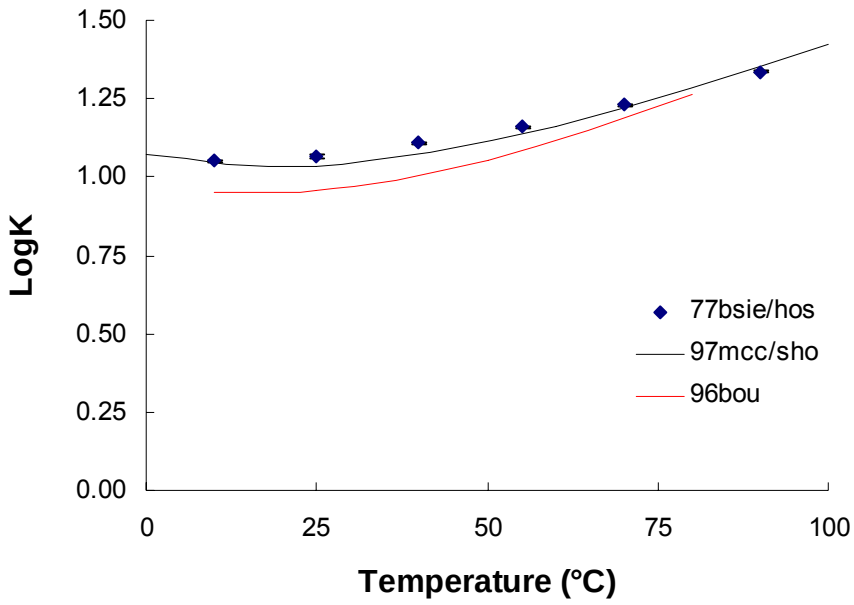


Figure 21 – Constante d'équilibre du comple $MgHCO_3^+$ en fonction de la température

Concernant les propriétés du complexe $MgHCO_3^+$, les valeurs fournies par la base Slop98 posent problème dans la mesure où elles renvoient à un travail de Shock et Koretsky (1995) en précisant que les valeurs ne sont pas publiées dans le travail en question. Nous avons vérifié la justesse des valeurs proposées par rapport à celles défendues par Bourbon (1996) en comparant les résultats des deux fonctions par rapport aux données expérimentales de Siebert et Hostetler (1977b). La valeur de LogK de 11.36 à 25°C, trouvée par Shock et Koretsky (1995), est confirmée par Reardon et Langmuir (1974), 11.29. Comme la fonction présente dans Slop98 reproduit correctement les valeurs expérimentales, nous retiendrons ces valeurs. Pour les autres complexes carbonatés, peu de travaux utilisent ou évoquent d'autres espèces. Riesen et al. (1977) par exemple, tiennent compte de la présence possible de $Mg(HCO_3)_2$ à pH et pCO_2 élevés, pour modéliser leurs expériences de titration. Plus tard, des calculs réalisés dans le même laboratoire avec un co-auteur commun remplaceront cette espèce par $Mg(CO_3)_2^{--}$, pour expliquer l'augmentation de la solubilité de la nesquehonite en présence de carbonate de sodium. Faute d'informations probante et comme d'autres auteurs (Millero et Pierrot 1998, Marion 2001) ont pu modéliser des systèmes contenant du magnésium et des carbonates sans faire appel à de telles espèces, nous ne retiendrons pas de tels complexes dans cette sélection.

Les propriétés du complexe $MgSO_4$,aq de Slop98 ne sont publiées que dans cette base. Néanmoins, celles-ci sont confirmées par les valeurs fournies par Smith et Martell (1976) pour la constante d'équilibre du complexe, l'entropie et l'enthalpie de formation. Nous préfèrerons les valeurs de Smith et Martell (1976) pour ce complexe pour des questions de traçabilité.

La constante d'équilibre du complexe $Mg(S_2O_3)$ de Thermochimie5 est confirmée par Smith et Martell (1976) et Sillen et Martell (1964). Il ne s'agit pas d'une espèce classique dans les bases de données géochimiques. De plus, Thermochimie5 ne fourni pas de valeur d'entropie ni de Cp permettant de prendre en compte la température. Smith et Martell (1976) fournissent bien une entropie et une enthalpie de réaction mais pour une force ionique de 0.5. Nous sélectionnons la valeur fournie par Smith et Martell (1976).

Concernant les complexes phosphatés, nous retenons pour $MgHPO_{4,aq}$, comme Pettit et Powell (1999), les propriétés sélectionnées par Smith et Martell (1976) qui sont issues des travaux de Taylor et al. (1963). Les constantes d'équilibre des deux autres complexes monophosphates sont issues, pour beaucoup de bases de données dont Thermochimie5, du travail de Truesdell et Johnes (1974). Or ces derniers ont estimé la valeur de la constante d'équilibre de ces complexes à partir de leurs équivalents calciques. Nous avons préféré retenir les valeurs calculées par Turner et al. (1981) sur la base de travaux expérimentaux extrapolés à dilution infinie par les auteurs. Par contre, pour l'enthalpie de réaction, seules les valeurs estimées par Truesdell et Johnes (1974) sont disponibles. Nous les reprenons en sollicitant l'attention du lecteur sur le fait qu'il ne s'agit que d'estimations. Pour le complexe pyrophosphate, nous préférons retenir les valeurs de Smith et Martell (1976) plutôt que celles de Wagman et al. (1982) en raison de l'impossibilité de tracer l'origine des données dans ce dernier cas.

8.4. LES PHASES MINERALES PORTEUSES DE MAGNESIUM

Les propriétés thermodynamiques de différentes phases porteuses de magnésium figurent dans le Tableau 24.

Concernant la brucite, Altmaier et al. (2003) insistent sur la sous estimation de la constante d'équilibre dans l'ensemble des bases de données. Selon ces auteurs, elle serait due à une mauvaise détermination de l'entropie de la phase. Nous avons recalculé les propriétés de cette phase, dans le Tableau 22, en conservant l'enthalpie de formation donnée par Robie et Hemingway (1995). Nous adopterons ces nouvelles valeurs reposant sur de récents travaux expérimentaux. Concernant cette phase, Hostetler (1963) et Köenigsberger et al. (1999) font remarquer que la constante de solubilité dépend fortement de l'état de surface du minéral et de son degré de maturation, ce qui peut expliquer la dispersion des valeurs.

Minéral	LogK (25°C)	ΔG^0_f (kJ/mol)	ΔH^0_f (kJ/mol)	S^0 (J/mol.K)	Cp (J/mol.K)	Références
Mg,cr	***-79.78***	***0.00***	**0.00**	**32.67**	**24.87**	CODATA
Chloromagnesite $MgCl_2$	***-22.03***	***-592.091***	**-641.620**	**89.63**	**71.38**	98cha
Brucite	**-17.10**	***-832.049***	**-924.500**	***58.42***	**77.27**	95rob/hem 03alt/met
$Mg(OH)_2$	*-16.85*	*-833.48*	-924.50	63.28	77.27	95rob/hem
Magnesite synthétique	***8.10***	***-1029.506***	**-1113.300**	**65.09**	**76.09**	95rob/hem
$MgCO_3$	*7.78*	-1027.79	*-1111.40*	65.69	75.85	78hel/del
Magnesite Naturelle $MgCO_3$	***8.91***	***-1034.146***	**-1117.94**	**65.09**	**76.09**	95rob/hem 99kon/kon
Dolomite $CaMg(CO_3)_2$	***17.12***	***-2161.705***	**-2324.50**	**155.18**	**157.51**	95rob/hem
Dolomite ordonnée	17.09	*-2161.69*	*-2320.99*	*166.89*		90nor/plu
$CaMg(CO_3)_2$	*17.90*	*-2166.15*	-2328.94	155.18	157.72	78hel/del
Dolomite désordonnée	16.54	*-2158.55*	*-2314.07*	*179.57*		90nor/plu
$CaMg(CO_3)_2$	*16.36*	*-2157.34*	-2316.70	166.69	157.72	92joh/oel
Artinite $Mg_2(OH)_2CO_3:3H_2O$	***-9.81***	***-2568.34***	**-2920.6**	**232.92**	**296.05**	78hel/del 72hem/rob 73hem/rob
Nesquehonite $MgCO_3:3H_2O$	***5.10***	***-1723.78***	**1977.3**	**195.6**	**-3689.17 (33.4°C) 199.64 (66.9°C)**	78hel/del 72rob/hem 73rob/hem
Lansfordite $MgCO_3:5H_2O$	***5.04***	***-2197.74***	**-2574.27**	**249.52**		99kon/kon
Hydromagnesite $Mg_5(CO_3)_4(OH)_2{\cdot}4H_2O$	***10.31***	***-5870.18***	**-6516.00**	**520.00**	**571.31**	78hel/del 73rob/hem 99kon/kon
Huntite $CaMg_3(CO_3)_4$	***30.81***	***-4206.42***	**-4532.58**	**299.53**	**309.43**	78hel/del 72hem/rob 73hem/rob
Farringtonite	*-17.94*	*-3538.02*	-3780.0	189.20		99lod
$Mg_3(PO_4)_2$	-15.84	*-3550.02*				97mar/smi
	-15.82	***-3550.13***				68rac/sop
	-16.14	*-3548.31*	-3790.29	**189.20**	**213.47**	74nau/rhy
	-15.82	***-3550.13***	***-3792.11***	**189.20**	**213.47**	Selected
Newberyite	-1.39					99pet/pow
MgHPO4 :3H2O	-1.38					84vie/tar
	-1.41	***-2295.900***				01wen/mus
Bobbierite $Mg_3(PO_4)_2:8H_2O$	**-13.92**	***-5458.211***				63tay/fra 96bou
$Mg_3(PO_4)_2:22H_2O$	**-16.00**	***-8766.189***				63tay/fra
$MgSO_{4,cr}$	***-9.10***	***-1147.411***	**-1261.790**	**91.40**	**96.23**	98cha
Periclase MgO	***-21.58***	***-569.312***	**-601.600**	**26.95**	**37.24**	CODATA

Tableau 24 – Propriétés thermodynamiques des minéraux porteurs de magnésium

D'après Konigsberger et al. (1999), l'évaluation des propritétés thermodynamiques de la magnésite souffre d'un manque de travaux expérimentaux et d'un manque de cohérence sur l'ensemble de ces travaux. Pour l'entropie et la capacité calorifique, ces auteurs sélectionnent les déterminations calorimétriques de Hemingway et al; (1977). Nous adopterons également ces valeurs tout en indiquant qu'elles ont été mesurées sur un échantillon synthétique. Selon Konigsberger et al. (1999), l'enthalpie de formation diffère suivant qu'il s'agit d'un échantillon naturel ou synthétique. Pour l'échantillon synthétique, la valeur fournie par Robie et Hemingway (1995) est confirmée par celle publiée par Konigsberger et al. (1999), -1114.36 kJ/mol. Toujours d'après ces auteurs, les déterminations de Christ et Hostetler (1970) souffriraient de conditions expérimentales peu appropriées et notamment d'un problème de régulation de la pression partielle de CO_2.

Pour la dolomite, les valeurs les moins ambigües et les plus traçables sont proposées par Hemingway et Robie (1995). Elles sont basées sur des mesures calorimétriques de l'enthalpie de formation et de l'entropie, réalisées sur le même échantillon. Helgeson et al. (1978) introduisent la notion d'ordre et distinguent une phase désordonnée d'une phase ordonnée, affectée d'une contribution spécifique à l'enthalpie de formation et à l'entropie. La différence d'enthalpie de formation entre les deux phases est de l'ordre de 10 kj/mol (Helgeson et al., 1978) ou 15 kJ/mol Chai et Navrotsky (1996) suivant les auteurs. La différence d'enthalpie de formation mesurée à partir de la chaleur de dissolution soit dans l'acide fluorhydrique à 25°C (Hemingway et Robie, 1994), soit dans une solution de borate de plomb fondus à 770°C (Chai et Navrotsky, 1993) est de l'ordre de 5 kJ/mol, suivant la technique employée. En pratique, Helgeson et al. (1978) calculent une valeur de constante d'équilibre de 18.1 ou 16.5, suivant que la phase est ordonnée ou désordonnée. Les mêmes auteurs font remarquer que pour des phases d'origine sédimentaire, une valeur correcte se situerait autours de 17.0, caractérisant un état d'ordre intermédiaire. Si l'on considère les valeurs de l'enthalpie de formation et de l'entropie proposées par Robie et Hemingway (1995), on obtient une constante de 17.12. De plus, dans une étude récente, Sherman et Barak (2000) ont montré que la valeur la plus probable se situait entre 17.0 et 17.4. En conséquence, nous retenons les valeurs proposées par Robie et Hemingway (1995) en avertissant le lecteur de la grande incertitude associée à ces valeurs. Il est à noter que la valeur 17.12 a été utilisée dans le cadre de simulations de l'eau porale du Callovo-Oxfordien avec des résultats satisfaisants pour la concentration en magnésium (Gaucher et al., 2006). Pour de plus amples explications, nous conseillons de consulter en détail les références précédemment citées.

Pour l'artinite et la huntite, suivant les recommandations de Konigsberger et al. (1999), nous sélectionnons les propriétés acquises par Hemingway et Robie (1972, 1973) en ajoutant la capacité calorifique déterminée par Helgeson et al. (1978) à partir des mesures réalisées par Hemingway et Robie (1972). Pour la nesquehonite, toujours suivant les recommandations de Konigsberger et al. (1999), nous sélectionnons les propriétés acquises par Robie et Hemingway (1972, 1973) en ajoutant la capacité calorifique déterminée par Helgeson et al. (1978). Ces derniers auteurs déterminent une transition polymorphique intervenant à 33.3°C dont notre sélection tient compte. La constante d'équilibre à 25°C, 5.29, est conforme à celle obtenu par Marion (2001), 5.31. Les propriétés de la lansfordite sont obtenues par Konigsberger et al. (1999) sur la base de données de solubilité. A 25°C, ces auteurs obtiennent une constante d'équilibre de 5.04, conforme à celle calculée par Marion (2001), 5.08. Konigsberger et

al. (1999) sélectionnent pour l'hydromagnésite, l'enthalpie de formation mesurée par Robie et Hemingway (1973). Par contre, ils corrigent l'entropie mesurée par Robie et Hemingway (1972) en supposant, comme le suggèrent Robie et Hemingway (1972), l'existence d'une entropie de configuration résiduelle. Nous retiendrons la valeur d'entropie calculée par Konigsberger et al. (1999).

En ce qui concerne les minéraux phosphatés du magnésium, seule la farringtonite bénéficie de constantes relativement bien déterminées. La valeur de la constante d'équilibre sélectionnée par Vieillard et Tardy (1984) provenant du travail de Racz et Sopper (1968) est confirmée par Martell et Smith (1997). Nous la sélectionnons en lui associant la valeur d'entropie proposée par Naumov et al. (1974). A signaler une erreur probable dans Termochimie5 puisque la valeur de la constante de la farringtonite serait identique à celle de la bobbierite.

Les constantes publiées pour la newberyite sont entachées d'une possible confusion. En effet plusieurs bases référencent une phase de composition $MgHPO_4$ qui constituerait le produit de déshydratation de la newberyite. Or la déshydratation produit en fait une phase amorphe très différente structuralement de la newberyite (Sales et al., 1993). La phase $MgHPO_4$ est donc à exclure de la base. Pour la constante d'équilibre de lanewberyite, nous retiendrons la valeur obtenue expérimentalement par Wentzel et al. (2001), -1.41. Les valeurs reportées par Vieillard et Tardy (1984) ou Pettit et Powell (1999) sont très proches (-1.38 et -1.39, respectivement). Nous préférons, dans le cadre de ce travail, retenir une valeur directement liée à une détermination expérimentale, récente qui plus est. Les constantes d'équilibre de la bobbierite et de $Mg_3(PO_4)_2:22H_2O$ sont fournies par le seul travail expérimental, à notre connaissance, réalisé sur le sujet par Taylor et al. (1963).

Comme pour l'hydrophylite, nous avons retenu pour la chloromagnesite, les propriétés sélectionnées par Chase (1998). Le travail réalisé par cet auteur est toujours en accord avec les recommandations et les valeurs publiées par CODATA.

Les propriétés thermodynamiques du périclase MgO sont des données CODATA, fournies par Cox et al. (1989).

Thermochimie5 contient des données pour un minéral de haute température, un spinelle normal de magnésium et d'aluminium. Ce type de phase concerne les domaines de haute pression et haute température. Nous ne conseillons pas de l'inclure dans Thermochimie.

9. Le sodium

9.1. LES COMPLEXES AQUEUX

La comparaison des propriétés des complexes aqueux du sodium est donnée dans le Tableau 25.

Complexe	LogK (25°C)	ΔG^0_f (kJ/mol)	ΔH^0_f (kJ/mol)	S^0 (J/mol.K)	Cp (J/mol.K)	Références
Na^+		*-261.88*	-240.30	58.41	**37.91**	88sho/hel
		-261.95	**-240.34**	**58.45**		CODATA
NaCl	*-0.78*	-388.72	*-402.34*	117.15	**35.57**	97sve/sho
	0.04	-393.40	-407.53			96bou
	-0.51	*-390.19*	-416.17	75.87		88rua
	-0.74	*-388.88*	-399.88	126.09		69qui/mar
	-0.74	*-388.88*	-399.88	126.09		98hol/pow
	-0.50	***-390.32***	***-405.42*** **(ΔHr 2.00)**	***112.19***		04smi/mar
	0.00	*-393.13*	-407.27	115.50	-90.00	82wag/eva (ai)
NaOH	**-14.75**	***-414.90***	***-472.78***	**25.10**	**-13.39**	95pok/hel
	-13.90	-419.75				96fal/rea
	-14.20					76smi/mar
$NaSO_4^-$	**0.94**	***-1011.32***	***-1152.49***	**85.52**	**20.92**	95pok/sch
	0.70	*-1009.95*				96bou
	0.72	*-1010.45*	*-1150.20*	*90.42*		04smi/mar
	0.75	*-1010.60*	-1144.70	108.80		82wag/eva
$Na_2(SO_4)$	1.51	-1276.53				88cha/new
$Na(CO_3)^-$	1.27	*-797.10*				96bou
	1.27	*-797.12*	*-878.38*			Nagra
		-792.80	-935.90	-49.80		82wag/eva
	1.27	*-792.10*				04smi/mar
	1.27	***-797.10***	***-878.19*** **(ΔHr 37.28)**	**158.12**		90nor/plu
$Na(HCO_3)$	10.08	-847.39				96bou
	10.08	-847.40				Nagra
	10.18	-849.70	**-943.90**	**113.80**		82wag/eva
	10.08					04smi/mar
	10.08	*-847.39*				90nor/plu
	10.08	***-847.39***	***-941.69***	**113.80**		Selected
$Na_2(CO_3)$	0.68	-1055.69				88cha/new
$Na(S_2O_3)^-$	0.60					88cha/new
	0.53					76smi/mar
	0.61	***-787.86***	**-887.97**	**152.70**		82wag/eva
$NaHPO_4^-$	**-6.34**	***-1362.92***	***-1508.00*** **(ΔHr 34.94)**	***146.75***		97mar/smi
$NaH_2PO_{4,aq}$	**0.41**	***-1401.45***				97mar/smi

Complexe	LogK (25°C)	ΔG^0_f (kJ/mol)	ΔH^0_f (kJ/mol)	S^0 (J/mol.K)	Cp (J/mol.K)	Références
$NaPO_4^{--}$	**-18.07**	***-1295.96***				97mar/smi
$Na_2P_2O_7^{--}$	**4.19**	***-2483.33***				76smi/mar

Tableau 25 – Complexes aqueux du sodium

On remarque un très faible écart entre Slop98 et Thermochimie5 sur les propriétés de l'espèce Na^+. Pour Thermochimie5, les propriétés sont issues de CODATA. Nous adopterons donc ces valeurs en ajoutant la capacité calorifique fournie par Slop98.

Pour l'espèce $NaCl_{,aq}$, il semble que les valeurs retenues dans Thermochimie5 soient celles adoptées par Phillips (1988) qui elles mêmes proviennent de Wagman et al. (1982). Ces valeurs sont publiées pour l'espèce ionisée et les retenir constitue une erreur si l'on considère le complexe comme une phase à part entière. La détermination de Sverjensky et al. (1997, Slop98) se fonde sur l'exploitation de 4 jeux de données expérimentales, publiés de 1954 à 1988, de 300 à 800°C. Leurs valeurs sont proches de celles obtenues par Quist et Marshall (1968) et qui ont été utilisées par Holland et Powell (1998) pour construire leur base de données. Par contre, les constantes calculées par Ruaya (1988) et reprises par Smith et Martell (2004) exploitent des résultats expérimentaux acquis à température ambiante. Nous retiendrons ces dernières valeurs en leur associant la capacité calorifique obtenue par Sverjensky et al. (1997).

Dans le cas du complexe NaOH, Pokrovskii et Helgeson (1995), en marge de leur travail sur l'aluminium, ont réalisé une revue complète des propriétés de ce complexe. Leur calcul se fonde sur 6 travaux expérimentaux, publiés de 1942 à 1989 et couvrant une gamme de température de 0 à 300°C. Ils mettent en évidence, sur la figure b-6 de leur travail, deux groupes de valeurs différentes à 25°C pour la constante d'équilibre, avec des valeurs proches de 14.75 et 14.20 unités log, respectivement. Le second groupe comporte peu de points mais surtout, l'évolution avec la température des valeurs expérimentales n'est pas compatible avec ces valeurs. Nous adopterons les valeurs publiées par Pokrovskii et Helgeson (1995) et qui permettent de calculer une constante d'équilibre proche de 14.75 unités log.

Le complexe $NaSO_4^-$ a fait l'objet d'une revue complète publiée par Pokrovskii et al. (1995), accompagnée d'un important travail expérimental. Ce travail récent exploite les propres travaux des auteurs ainsi que 4 autres jeux de données publiées de 1968 à 1995, réalisés de 0 à 300°C. Nous choisirons les résultats de cette étude, la plus complète et la plus récente disponible, pour les propriétés thermodynamiques de $NaSO_4^-$.

Pour Na_2SO_4 en revanche, nous n'avons pas été en mesure de trouver dans la littérature des valeurs à comparer avec celles disponibles dans Thermochimie5. En réalité, il existe des travaux sur ce complexe mais qui utilise tous le formalisme de Pitzer et considèrent ce complexe comme un électrolyte totalement ionisé. Comme Bourbon (1996), nous ne recommandons pas l'intégration de ce complexe.

Les complexes $NaHCO_3$ et $NaCO_3^-$ sont présents dans de nombreuses bases de données géochimiques (voir Nordstrom et al. 1990 par exemple). L'ensemble des valeurs provient des mêmes sources : Garrels et al. (1960) et Garrels et Thompson (1962). Nous avons repris les valeurs reportées par Nordstrom et al. (1990) pour la constante d'équilibre et l'enthalpie de réaction et recalculé les propriétés de ces complexes. Pour $NaHCO_3$, nous avons intégré dans le calcul l'entropie fournie par Wagman et al. (1982).

Pour le complexe Na_2CO_3, nous n'avons pas pu trouver de valeurs permettant de comparer les valeurs fournies dans Thermochimie5. Faute de quoi, nous ne recommandons pas l'intégration de ces complexes, en accord avec Bourbon (1996).

Enfin, pour l'espèce $Na(S_2O_3)^-$ nous recommandons les valeurs publiées par Wagman et al. (1982) qui permettent d'obtenir une constante d'équilibre proche de la valeur de Thermochimie5. De plus, ces auteurs fournissent l'enthalpie de formation et l'entropie du complexe, ce qui est plus satisfaisant pour tenir compte de l'influence de la température. Nous retenons les valeurs de Wagman et al. (1982).

Pour les complexes phosphatés, seule l'espèce $NaHPO_4^-$,aq est bien documentée. Pour cette dernière, Bourbon (1996) retient, pour la base Thermochimie5, la valeur -6.01 donnée par Truesdell et Johnes (1974). Ces derniers ont exploité les données expérimentales de Smith et Alberty (1956) et recalculé la valeur de la constante à dilution infinie. Nontons que, pour le même calcul, Turner et al. (1981) aboutissent à des résultats similaires, soit -6.05. Les valeurs fournies par Martell et Smith (1997) présentent en plus l'avantage d'un ensemble cohérent pour les trois complexes $NaHPO_4^-$, NaH_2PO_4 et $NaPO_4^{--}$, ce qui permet de prendre en compte l'influence du pH dans la spéciation. Nous retenons les valeurs proposées par ces auteurs. Pour le complexe Na2P2O7--, nous avions le choix entre deux références soit Smith et Martell (1976) et Wagman et al. (1982). Les premiers présentent l'avantages de fournir la référence expérimentale et la valeur de la constante. Nous retenons les valeurs publiées par ces auteurs. Wagman et al. (1982) proposent des constantes thermodynamiques pour de nombreux autres complexes Na-pyrophosphates. Dans l'impossibilité de tracer les données utilisées et comme les complexes pyrophosphates ne constituent pas un point critique de notre sélection, nous préférons écarter ces valeurs.

9.2. LES MINERAUX

Parmi les phases présentées dans le Tableau 26, on trouve la halite et la thénardite. Ces phases sont présentent dans des solutions aqueuses de forces ioniques élevées, pour lesquelles le formalisme b-dot ne s'applique plus. Nous ne sommes pas en mesure d'évaluer directement la solubilité de ces phases. Par contre, nous avons utilisé les travaux de Harvie et al. (1984) qui ont déterminé les potentiels chimiques de ces phases à partir de données de solubilité et en utilisant le formalisme de Pitzer.

Minéral	LogK (25°C)	ΔG^0_f (kJ/mol)	ΔH^0_f (kJ/mol)	S^0 (J/mol.K)	Cp (J/mol.K)	Références
Na,cr	***-45.89***	***0.00***	**0.00**	**51.30**	**28.23**	CODATA
NaCl	*-1.59*	-384.12	*-411.21*	72.13	50.81	78he/del
Halite	*-1.60*	*-384.06*	-411.15	72.13		95pan
	-1.57	*-384.21*	-416.17	75.87		96fal/rea
	-1.57	*-384.20*	-411.30	72.10	50.51	95rob/hem
	-1.57	*-384.19*				84har/mol
	-1.59	***-384.07***	**-411.12**	**72.12**	**50.51**	98cha
Na_2SO_4	*0.29*	*-1269.56*	-1387.83	149.59		95pan
Thenardite	*0.36*	*-1269.99*	-1387.87	149.58	128.63	74nau/ryz
	0.29	*-1270.02*				84har/mol
	0.36	***-1269.94***	**-1387.82**	**149.60**	**128.14**	98cha
Na_2CO_3	***-1.12***	***-1045.40***	**-1129.20**	**135.00**	**111.00**	95rob/hem, 98cha (Cp)
Na_2O	***-67.46***	***-376.00***	**-414.80**	**75.04**	**69.10**	95rob/hem, 98cha (S° et Cp)
NaH_2PO_4	***-2.30***	***-1385.97***	**-1536.80**	**127.50**	**116.86**	67and/con 82wag/eva
Na_2HPO_4	***-9.24***	***-1608.32***	**-1748.10**	**150.50**	**135.31**	67and/con 82wag/eva
Na_3PO_4	***-23.52***	***-1788.75***	**-1917.40**	**173.80**	**153.47**	67and/con 74nau/ryz
Dawsonite $NaAlCO_3(OH)_2$	***6.00***	***-1786.03***	**-1964.00**	**132.00**	**142.59**	76fer/stu
Nahcolite $NaHCO_3$	**10.74**	***-851.16***	**-949.00**	***101.94***	**87.61**	84har/mol, 74nau/ryz
Thermonatrite $Na_2CO_3 :H_2O$	**-0.48**	***-1286.21***	**-1429.70**	***168.04***	**148.71**	84har/mol, 82van
Trona $Na_3H(CO_3)_2 :2H_2O$	**11.38**	***-2380.90***	**-2682.10**	***302.45***	**270.00**	84har/mol, 82van
Pirrssonite $Na_2Ca(CO_3)_2 :2H_2O$	**8.91**	***-2657.65***	***-2955.38***	**239.05**		99kon/kon
Gaylussite $CaNa_2(CO_3)_2 :5H_2O$	**9.43**	***-3372.04***	***-3834.39***	**386.68**		99kon/kon
Natron $Na_2CO_3 :10H_2O$	**0.83**	***-3427.95***	***-4079.08***	**564.71**	**550.32**	84har/mol 74nau/ryz
$Na_2CO_3 :7H_2O$	**0.46**	***-2714.41***	***-3199.40***	**422.20**		84har/mol 82wag/eva

Tableau 26 – Phases minérales porteuses de sodium

Le formalisme de Pitzer est particulièrement adapté aux milieux présentant une force ionique élevée. Par contre, les complexes aqueux ne sont pas toujours considérés en tant que tels. Les paramètres importants sont les interactions pouvant se développer entre paires ou triplets d'éléments dissous. Ce n'est donc pas dans le travail de Harvie et al. (1984) que nous pourrons recueillir les constantes d'équilibres des complexes aqueux. De plus, les constantes d'équilibre des minéraux dépendent étroitement de la régression entreprise pour déterminer l'ensemble des constantes du modèle. Par conséquent, elles ont une valeur relative au système étudié et aux paramètres estimés par régression. Dans ce domaine, le travail de Harvie et al. (1984) constitue une étape importante, de part l'étendue du système chimique envisagé notamment. Nous l'utiliserons pour les minéraux caractéristiques des milieux de forte salinité.

Notre démarche consiste alors à retenir les valeurs permettant de calculer une constante d'équilibre proche de celle trouvée par Harvie et al. (1984). Pour la halite, l'ensemble des propriétés recueillies dans le Tableau 26 fournissent des constantes d'équilibre très proches les unes des autres. Comme pour la chloromagnesite et l'hydrophylite, nous retiendrons les valeurs publiées par Chase (1998), fournissant une constante d'équilibre proche de celle de Harvie et al. (1984) et les références complètes des travaux expérimentaux utilisés par l'auteur.

Les valeurs sélectionnées pour la thenardite sont celles publiées par Chase (1998), identiques aux valeurs de Naumov et al. (1974). Ces données sont également reprises par Robie et Hemingway (1995). Remarquons que dans les deux cas, la constante d'équilibre déduite est proche de celle calculée par Harvie et al. (1984).

Pour les phases Na_2O et Na_2CO_3, nous avons plutôt retenu les valeurs fournies par Robie et Hemingway (1995) par rapport à Chase (1998), dans la mesure où ces derniers exploitent des jeux de données déjà anciens, avec des cycles de réactions plus complexes. Dans le cas de Na_2O, cela conduit à une incertitude sur l'enthalpie de formation de 4.2 kJ/mol au lieu de 0.8 kJ/mol pour Robie et Hemingway (1995). Par contre, nous n'avons pas retenu les valeurs de S° et Cp données par ces derniers auteurs. La capacité calorifique que l'on peut calculer au moyen de leurs données serait de 116.20 J/mol.K pour une entropie de 75.30 J/mol.K. Or il est possible d'approximer la capacité calorifique d'une phase par la combinaison linéaire de la capacité calorique de ses éléments constitutifs. Cette approximation est d'autant plus fondée que la phase est simple en terme de nature des éléments chimiques et de molécularité. Dans le cas de Na_2O, on aboutit à la valeur de 71.16 J/mol.K, en utilisant les Cp des éléments de Cox et al. (1989). La valeur proposée par Chase (1998), 69.20 J/mol.K, est plus conforme à ce résultat. C'est la raison pour laquelle nous retiendrons la valeur fournie par Chase (1998) pour la capacité calorifique mais aussi l'entropie dont l'origine de la valeur n'est pas très claire chez Robie et Hemingway (1995).

En ce qui concerne la Dawsonite, seul le travail de Ferrante et al. (1976) fournit les propriétés thermodynamiques de cette phase. Faute d'un autre source, nous retenons les valeurs fournies par ces auteurs.

Les propriétés de la thermonatrite, du trona, du natron, de $Na_2CO_3:7H_2O$ et de la nacholite sont discutée par Konigsberger et al. (1999), Monnin et Schott (1984) et Vanderzee (1982). D'après Konigsberger et al. (1999), il existerait un conflit entre les valeurs fournies par les deux autres auteurs, raison pour laquelle Konigsberger et al. (1999) choisit de ne pas évaluer le système Na_2O-CO_2-H_2O. Dans le Tableau 27, nous avons comparé les constantes d'équilibres de ces minéraux, suivant ces deux groupes d'auteurs avec celles fournies par Havie et al. (1984). On constate peu de différences suivant les auteurs, contrairement à ce qu'affirme Konigsberger et al. (1999). Nous choisissons de retenir les valeurs de Harvie et al. (1984) qui sont intermédiaires entre les deux autres groupes d'auteurs, ce qui permet de minimiser le risque d'erreur. Nous associons à ces constantes d'équilibre les enthalpies de formation, entropies et capacités calorifiques publiées par Vanderzee (1982), Naumov et al. (1974) ou Wagman et al. (1982).

L'entropie et la capacité calorifiques des phases phosphatées ne sont fournies que par un seul travail expérimental, à notre connaissance. Il s'agit de Andon et al. (1967).

Nous complétons avec des enthalpies de formations fournies par Naumov et al. (1974) ou Wagman et al. (1982).

	Vanderzee (1982)	Monnin et Schott (1984)	Harvie et al. (1984)
Nahcolite $NaHCO_3$	10.74	10.72	10.74
Trona $Na_3H(CO_3)2:2H_2O$	11.47	11.32	11.38
Thermonatrite $Na_2CO_3:H_2O$	-0.45	-0.54	-0.48
$Na_2CO_3:7H_2O$	0.50	0.43	0.46
Natron $Na_2CO_3:10H_2O$	0.94	0.80	0.83

Tableau 27 – Constantes d'équilibres de minéraux dans le système Na_2O-CO_2-H_2O, à 25°C.

Les phases du système CaO-Na_2O-CO_2-H_2O que nous considérons ici sont au nombre de deux. Il s'agit de la pirssonnite et de la gaylussite. Ces deux phases ont été traitées par Konigsberger et al. (1999) et Harvie et al. (1984). Pour ces derniers auteurs, le processus de calcul n'est pas indiqué. Ils obtiennent des constantes d'équilibre à 25°C de 9.24 et 9.42 pour la pirssonnite et la gaylussite, respectivement. D'après le Tableau 26, ces valeurs sont relativement proches de celles trouvées par Konigsberger et al. (1999), en particulier pour la gaylussite. Nous retiendrons les valeurs publiées par Konigsberger et al. (1999) parce qu'elles reposent sur des données expérimentales référencées par les auteurs.

10. Le potassium

10.1. LES COMPLEXES AQUEUX

La comparaison des propriétés des complexes aqueux du potassium est donnée dans le Tableau 28.

Complexe	LogK (25°C)	ΔG^0_f (kJ/mol)	ΔH^0_f (kJ/mol)	S^0 (J/mol.K)	Cp (J/mol.K)	Références
K^+		-282.46	*-252.17*	101.04	**25.54**	88sho/hel
		-282.510	**-252.140**	**101.20**		CODATA
KCl	-1.75	*-403.76*	*-407.52*	163.59	**-34.73**	97bpok/hel
	0.00	*-413.73*				96bou
	-0.70					76smi/mar
	-0.50	***-410.874***	***-415.036*** **(ΔHr 4.18)**	***162.26***		97mar/smi
	0.14	*-414.49*	-419.53	159.00		82wag/eva (ai)
KOH	-14.90	*-437.23*	*-471.65*	**117.15**	**-85.77**	97apok/hel
	-14.50	*-436.88*				96fal/rea
	-14.46	*-437.11*				76bae/mes
	-14.46	***-437.112***	***-471.532***	**117.15**	**-85.77**	Selected
KSO_4^-	**0.88**	***-1031.537***	***-1158.531***	**146.44**	**-45.60**	97sve/sho
	0.85	*-1031.37*	-1158.88			96bou
	0.85	*-1031.32*	*-1157.67*	*148.58*		97mar/smi
	0.90	*-1032.07*	-1157.42	151.00		82wag/eva
$K_2(SO_4)$	0.84	-1313.82				96bou
$KHSO_4$	-1.50	*-1018.35*	*-1114.63*	230.12	241.50	97sve/sho
$K(S_2O_3)^-$	0.90	-806.94				88cha/new
	0.96					76smi/mar
KPO_4^{--}	**-18.26**	***-1315.434***				97mar/smi
$KHPO_4^-$	**-6.40**	***-1383.131***	***-1523.151*** **(ΔHr = 31.59)**	***177.12***		97mar/smi
KH2PO4	**0.44**	***-1422.17***				97mar/smi
$KP_2O_7^{---}$	**2.10**	***-2229.999***	***-2531.921*** **(ΔHr = 31.59)**	***48.26***		76smi/mar

Tableau 28 – Complexes aqueux du potassium

On remarque un très faible écart entre Slop98 et Thermochimie5 sur les propriétés de l'espèce K^+. Pour Thermochimie5, les propriétés sont issues de CODATA. Nous adopterons donc ces valeurs en ajoutant la capacité calorifique fournie par Slop98.

La constante d'équilibre du complexe KCl montre un écart important suivant les bases Thermochimie5 ou Slop98. Pokrovskii et Helgeson (1997b) ont consacré une revue complète à ce complexe, utilisant 4 jeux de données expérimentales publiées de 1961 à 1988 et couvrant le domaine de 0 à 300°C. Malheureusement, entre 0 et 300°C, ces auteurs n'utilisent, comme valeurs expérimentales, que les valeurs acquises à 25°C par Hanna et al. (1971), soit une constante de dissociation de 1.59. Le reste des données exploitées par Pokrovski et Helgeson (1997b), entre 0 et 300°C, provient d'autres calculs. Or Hanna et al. (1971) ont également déterminé la constante de dissociation de NaCl à 1.60, ce qui est un ordre de grandeur plus élevé que l'ensemble des valeurs reportées dans le Tableau 25 pour ce complexe. De ce point de vue, il semble plus cohérent de retenir la valeur de Martell et Smith (1997) pour KCl,aq, en accord avec nos chois précédents pour NaCl,aq. Signalons une erreur probable dans Bourbon (1996) puisque la valeur fournie par cet auteur est très proche de celle calculée au moyen des valeurs de Wagman et al. (1982) pour un électrolyte, et non pour un complexe.

Pour le complexe KOH, Pokrovskii et Helgeson (1997a) ont consacré une partie de leurs travaux à calculer les propriétés de ce complexe. Ils expliquent, sur la base de deux séries de travaux expérimentaux, que cette espèce étant un électrolyte plus fort que NaOH, sa constante de dissociation à 25°C doit être plus élevée pour la réaction $KOH + H^+ = K^+ + H_2O$. La valeur trouvée par Hamer et Wu (1972) et citée par Pokrovskii et Helgeson (1997a), 14.90, est conforme à cette observation. Comme Pokrovskii et Helgeson (1997a), nous retiendrons les valeurs obtenues par ces auteurs. Ces valeurs sont reportées dans le Tableau 28.

Pour KSO_4^-, les valeurs des propriétés thermodynamiques reportées dans le Tableau 28 sont proches les unes des autres. Sverjensky et al. (1997) ont utilisé les résultats de trois auteurs différents, publiés entre 1953 et 1968. Notons que la valeur reportée dans Thermochimie5 repose sur l'un de ceux-ci (Truesdell et Hostetler, 1968). La revue de Sverjensky et al. (1997) présente l'avantage de prendre en compte un domaine de température plus étendu (de 0 à 200°C contre 10 à 50°C pour Truesdell et Hostetler 1968). Nous retiendrons les valeurs présentées par Sverjensky et al. (1997).

L'espèce $KHSO_4$ n'est reportée que par Sverjensky et al. (1997). Ces derniers utilisent un ensemble de données expérimentales dont le référencement reste obscur parce que la citation est indirecte. Il s'agirait d'expérimentations réalisées en 1966 et 1968, de 0 à 800°C. Etant donnée l'impossibilité de comparer les valeurs obtenues avec d'autres sources, nous ne recommandons par l'usage de ce complexe.

Le problème est un peu identique pour K_2SO_4 et $KS_2O_3^-$. Nous manquons de références pour pouvoir juger de la qualité des valeurs introduites dans Thermochimie5. Cela signifie aussi qu'aucune des bases de données classiques en géochimie n'utilise ces complexes. Pour l'instant il nous semble judicieux de ne pas tenir compte de ces espèces particulières.

Pour les complexes phosphatés, seule l'espèce $KHPO_4^-$,aq est bien documentée. Pour cette dernière, Bourbon (1996) retient, pour la base Thermochimie5, la valeur -6.13 donnée par Truesdell et Johnes (1974). Ces derniers ont exploité les données expérimentales de Smith et Alberty (1956) et recalculé la valeur de la constante à dilution infinie. Nontons que, pour le même calcul, Turner et al. (1981) aboutissent à

des résultats similaires, soit -6.12. Les valeurs fournies par Martell et Smith (1997) présentent, en plus de la mise à jour de la valeur de la constante, l'avantage d'un ensemble cohérent pour les trois complexes $KHPO_4^-$, KH_2PO_4 et KPO_4^{--}, ce qui permet de prendre en compte l'influence du pH dans la spéciation. Nous retenons les valeurs proposées par ces auteurs. Pour le complexe $K_2P_2O_7^{--}$, nous retenons les valeurs fournies par Smith et Martell (1976) en cohérence avec nos choix précédents et du fait que nous n'avons pas trouvé d'autres références.

10.2. LES MINERAUX

Comme dans le cas des phases contenant du sodium, quelques phases minérales sont présentées dans le Tableau 29.

En ce qui concerne la sylvite et de l'arcanite, ces phases sont présentent dans des solutions aqueuses de forces ioniques élevées, pour lesquelles le formalisme b-dot ne s'applique plus. Nous ne sommes pas en mesure d'évaluer directement la solubilité de ces phases. Par contre, nous avons utilisé les travaux de Harvie et al. (1984) qui ont déterminés les potentiels chimiques de ces phases à partir de données de solubilité et en utilisant le formalisme de Pitzer.

Complexe	LogK (25°C)	ΔG^0_f (kJ/mol)	ΔH^0_f (kJ/mol)	S^0 (J/mol.K)	Cp (J/mol.K)	Références
K,cr	***-49.49***	***0.00***	**0.00**	**64.68**	**29.60**	CODATA
KCl (Sylvite)	*-0.85*	-408.92	*-436.85*	82.55	47.87	78hel/del
	-0.86	*-408.84*	-436.77	82.55		95pan
	--0.85	-408.92	-436.68	*83.11*		Thermochimie5
	-0.91	-408.54	-436.47	*82.57*		87gar/par
	-0.90	*-408.62*				84har/mol
	-0.87	***-408.752***	**-436.680**	**82.55**	**51.29**	98cha
	-0.91	*-408.59*	-436.50	82.60	51.29	95rob/hem
$K_2(SO_4)$ (Arcanite)	*2.15*	-1321.20				03chr
	1.78	-1319.07				84har/mol
	1.85	***-1319.597***	**-1437.700**	**175.54**	**131.32**	98cha
K_2O	***-84.11***	***-322.086***	**-363.170**	**94.14**	**83.68**	98cha
K_2CO_3	***-5.41***	***-1062.05***	***-1147.71*** **(ΔHr = 31.80)**	**155.52**	**114.43**	74nau/ryz
KH_2PO_4	***0.37***	***-1421.80***	**-1570.70**	**134.85**	**116.57**	74nau/ryz

Tableau 29 – Phases minérales porteuses de potassium

D'une manière générale, les constantes d'équilibre reportées dans le Tableau 29 sont proches de la valeur obtenue par Harvie et al. (1984) à l'incertitude près (0.05 pour la sylvite et 0.12 pour l'arcanite). Pour l'arcanite, peu de valeurs sont disponibles. Les valeurs de constantes d'équilibre, déterminées sur la base de données de solubilité et en utilisant le formalisme de Pitzer, sont comprises entre 2.15 et 1.78, pour Christov (2003) et Harvie et al. (1984), respectivement. Nous sélectionnons les propriétés déterminées par Chase (1998), identiques à celles de Robie et Hemingway (1995), et qui permettent de calculer une constante d'équilibre dont la valeur est intermédiaire,

1.85. Autre point intéressant, Chase (1998) référence clairement les travaux expérimentaux et le processus de calcul employés.

Les propriétés thermodynamiques de l'oxyde proviennent également du travail de Chase (1998). Pour les phases carbonate et phosphate, nous avons retenu les valeurs proposées par Naumov et al. (1974) qui sont parmi les seuls auteurs à fournir des données relatives à ces phases.

11. Phases fortement solubles

Ce paragraphe est consacré aux phases particulièrement solubles, qualifiées de « sels » dans certaines publications. Comme il a déjà été évoqué, ce type de minéraux associe les éléments alcalins ou alcalino-terreux avec des anions tels que Cl-, SO4-- et CO3--. Ces dernières années, de nombreux travaux ont été consacré à l'application du formalisme de Pitzer (ou d'une variante s'en inspirant) à ce type de système (Christov 2003, Marion 2001, Pettiot et Millero 1998, Harvie et al. 1984). La principale critique à adresser à ces auteur est que les valeurs des constantes d'équilibre trouvées pour les minéraux dépendent en fait du processus de régression et du type de paramètres évalués. Elles dépendent encore de la richesse du système considéré, en termes d'éléments chimiques pris en compte. En toute logique, il ne serait donc pas possible de croiser les travaux de différents auteurs puisque les constantes d'équilibre seraient relatives au système chimique et au processus de régression utilisés. En pratique les valeurs des constantes d'équilibres peuvent varier d'un auteur à l'autre mais la gamme de variation dépend de la phase et de la quantité de données expérimentales disponibles.

Il n'entre pas dans le cadre de cet ouvrage de réaliser l'évaluation de ce type de système en utilisant le formalisme de Pitzer (ou autre). Pour autant, nous avons tenu à faire figurer une sélection de ce type de phases dans le présent document. En effet, de telles phases sont déjà présentes dans Thermochimie5. De plus la présence de ces phases permet de fixer une valeur haute pour la solubilité des éléments concernés. Enfin, cette sélection pourra servir de guide pour de futurs développements de la base de données vers la prise en compte des forces ioniques élevées.

Faute de pouvoir réaliser une évaluation critique de l'ensemble des travaux sur la base de la solubilité des minéraux, nous avons sélectionné le travail de Harvie et al. (1984) pour les constante d'équilibre à 25°C. Nous avons montré précédemment que les valeurs des constantes d'équilibre publiées par ces auteurs se trouvaient systématiquement en accord avec les valeurs que l'on pouvait calculer au moyen des données calorimétriques exploitées par Chase (1998). Il s'agit là d'un critère important puisque les données calorimétriques ne sont pas sensibles aux paramètres évoqués plus haut. Nous avons ensuite complété les jeux de données en utilisant les valeurs reportées par Robie et Hemingway (1995) et Naumov et al. (1974), ces deux groupes d'auteurs donnant les références des travaux expérimentaux. En dernier recours, nous avons retenu la sélection de Wagman et al. (1982) qui ne publient pas les références pour les valeurs retenues. Les valeurs retenues figurent dans le Tableau 30.

D'autres phases caractérisées par une solubilité importante ont déjà été évoquées dans les chapitres précédents lorsqu'elles pouvaient faire l'objet de commentaires spécifiques. Pour les raisons évoquées plus haut, nous ne commenterons pas plus avant les valeurs proposées dans le Tableau 30 à l'exception des phases du système $CaCl_2$-H_2O.

Formule	Complexe	LogK (25°C)	ΔG^0_f (kJ/mol)	ΔH^0_f (kJ/mol)	S^0 (J/mol.K)	Cp (J/mol.K)	Références
Bischofite	$MgCl_2:6H_2O$	-4.46	*-2115.20*	-2507.43		245.77	84har/mol 74nau/ryz
Bloedite	$Na_2Mg(SO_4)_2:4H_2O$	2.35	*-3429.26*				84har/mol
Burkeite	$Na_6CO_3(SO_4)_2$	0.77	*-3592.02*				84har/mol
Ca-oxychlorure A	$Ca_4Cl_2(OH)_6:13H_2O$	-68.73	*-6587.01*	-7665.00	*813.69*		84har/mol 82wag/eva
Ca-oxychlorure B	$Ca_2Cl_2(OH)_2:H_2O$	-26.53	*-1928.03*				84har/mol
Carnallite	$KMgCl_3:6H_2O$	-4.33	*-2529.66*	-2944.70	*439.48*		84har/mol 74nau/ryz
Epsomite	$MgSO_4:7H_2O$	1.88	*-2870.09*	*-3388.14*	370.28	372.79	84har/mol 74nau/ryz
Glaserite	$Na_2K_6(SO_4)_4$	7.61	*-5238.41*	-5709.24	*680.97*		80har/wea 82wag/eva
Glauberite	$Na_2Ca(SO_4)_2$	-1.97	*-2553.47*	-2829.20	*104.12*		84har/mol 82wag/eva
Hexahvdrite	$MgSO_4:6H_2O$	1.64	*-2631.58*	*-3086.70*	348.11	357.61	84har/mol 74nau/ryz
Kainite	$KMgClSO_4:3H_2O$	0.19	*-2325.61*	-2640.10	*296.22*		84har/mol 82wag/eva
Kalicinite	$KHCO_3$	10.06	*-867.83*	-962.32	*126.57*	109.20	84har/mol 74nau/ryz
K-carbonate	$K_2CO_3:1.5H_2O$	-3.03	*-1431.33*	*-1607.07*	203.30		84har/mol 82wag/eva
Kieserite	$MgSO_4:H_2O$	0.12	*-1437.20*	*-1610.71*	126.36	138.91	84har/mol 74nau/ryz
K-trona	$K_2NaH(CO_3)_2:2H_2O$	9.10	*-2408.99*				84har/mol
Leonhardtite	$MgSO_4:4H_2O$	0.89	*-2153.02*	-2495.63	*258.94*		80har/wea 74nau/ryz
Leonite	$K_2Mg(SO_4)_2:4H_2O$	3.98	*-3479.682*	-3948.57	*407.11*		84har/mol 74nau/ryz
Mercallite	$KHSO_4$	1.40	*-1034.505*	-1160.89	*148.48*	183.91	84har/mol 74nau/ryz
Mg-oxychlorure	$Mg_2Cl(OH)_3:4H_2O$	-26.03	*-2553.37*	-2947.20	*292.74*		84har/mol 82wag/eva
Mirabilite	$Na_2SO_4:10H_2O$	1.23	*-3646.334*	*-4327.79*	591.90	574.46	84har/mol 95rob/hem 74nau/ryz
Pentahydrite	$MgSO_4:5H_2O$	1.28	*-2392.387*	*-2791.30*	303.34		80har/wea 99yun/glu
Picromerite	$K_2Mg(SO_4)_2:6H_2O$	4.33	*-3955.96*	-4538.43	492.68		84har/mol 74nau/ryz
Polyhalite	$K_2MgCa_2(SO_4)_4:2H_2O$	13.74	*-5654.73*				84har/mol
Syngenite	$K_2Ca(SO_4)_2:6H_2O$	7.45	*-4071.201*				84har/mol
Tachyhydrite	$Mg_2CaCl_6:12H_2O$	-17.38	*-4997.45*				84har/mol

Tableau 30 – Phases minérales à forte solubilité

Formule	LogK (25°C)	ΔG^0_f (kJ/mol)	ΔH^0_f (kJ/mol)	S^0 (J/mol.K)	Références
$CaCl_2.6H_2O$	-4.14	*-2214.45*	-2597.85	*378.29*	84har/mol 82wag/eva
	-3.94	***-2215.90***	**-2606.13**	**354.33**	87gar/par
	-3.83/-3.60				04mar
$CaCl_2.4H_2O$	-9.63	*-1708.84*	-1997.02	*231.12*	84har/mol 74nau/ryz
	-5.36	***-1733.24***	**-2009.17**	**272.22**	87gar/par
	-5.34/-4.95				04mar
$CaCl_2.2H_2O$	***-7.95***	***-1244.15***	**-1404.03**	**194.93**	87gar/par
	-7.41/-6.99				04mar
$CaCl_2.H_2O$	***-7.85***	***-1007.59***	**-1110.83**	**151.65**	87gar/par

Tableau 31 – Phases du systèmes $CaCl_2$-H_2O

En effet, ce système a fait l'objet d'un travail CODATA spécifique (Garvin et al., 1987), utilisant le modèle de Pitzer et tenant compte de la température. Dans le Tableau 31, les valeurs des propriétés thermodynamiques obtenues par ces auteurs sont comparées avec celles publiées par Harvie et al. (1984) et de Mariner (2004). Ce dernier auteur a comparé deux paramétrisations différentes pour le modèle de Pitzer ce qui permet de donner une idée du type d'écart attendu au terme du processus de régression, pour un même ensemble de données expérimentales. L'accord sur les constantes de l'antarcticite n'est pas observé pour la phase à $4H_2O$/mol. Nous conservons les valeurs CODATA par principe mais tout en constatant l'accord entre les valeurs calculées par Mariner (2004) et Garvin et al. (1987). Pour la phase à $2H_2O$/mol, l'accord est moins satisfaisant. Nous conserverons les valeurs proposées par Garvin et al. (1987) tout en, faisant remarquer les écarts sur les valeurs des constantes d'équilibre générés par les régressions utilisant le modèle Pitzer.

12. Le cadmium

12.1. PRESENTATION DES COMPLEXES AQUEUX

La comparaison des propriétés des complexes aqueux du cadmium est donnée dans le Tableau 32.

Complexe	LogK (25°C)	ΔG^0_f (kJ/mol)	ΔH^0_f (kJ/mol)	S^0 (J/mol.K)	Cp (J/mol.K)	Références
Cd^{+2}		-77.655	*-75.989*	-72.80	**-14.64**	97sho/sas
		-77.733	**-75.920**	**-72.80**		CODATA
$CdOH^+$	**-10.08**	***-257.336***	**-306.940**	***-12.00***	**51.47**	97sho/sas 81bae/mes
	-10.15	*-256.937*	*-301.056*	6.40		76bae/mes
$Cd(OH)_2$	-20.35	*-435.841*	*-535.803*	**52.35***	**30.58**	97sho/sas
	-20.89	*-432.773*	*-532.739*	52.30		97cro
	-20.90	***-432.716***				91rai/fel
	-20.90	***-432.716***	***-532.680***	**52.35***	**30.58**	Selected
$Cd(OH)_3^-$	**-33.30**	***-599.077***	***-776.994***	**24.15***	**79.12**	97sho/sas
	-33.30	*-599.077*	*-776.996*	24.10		97cro
$Cd(OH)_4^{--}$	-47.38	*-755.843*	*-990.933*	**67.99***	**-99.92**	97sho/sas
	-47.96	*-755.391*	*-989.785*	68.00		97cro
	-47.48	***-755.277***				91rai/fel
	-47.48	***-755.277***	***-989.669***	**67.99**	**-99.92**	Selected
$Cd_2(OH)^{+++}$	-9.39	*-339.008*				97cro
	-9.39	*-339.011*	*-388.586*	-90.78		76bae/mes
$Cd_4(OH)_4^{++++}$	***-32.07***	***-1076.424***	**-1274.865**	**-48.07**		99yun/glu
$CdCl^+$	2.00	*-220.177*	*-248.455*	**3.00**		97cro
	1.97	***-220.196***	-248.455	3.14	**110.75**	97sve/sho 76smi/mar
	1.97	***-220.196***	***-248.520***	**3.00**	**110.75**	Selected
$CdCl_2^0$	2.60	*-354.936*	*-424.023*	**42.80**		97cro
	2.59	***-354.953***	-424.023	43.14	**203.01**	97sve/sho 76smi/mar
	2.59	***-354.953***	***-424.148***	**42.80**	**203.01**	Selected
$CdCl_3^-$	2.40	*-485.072*	*-602.940*	**56.40**		97cro
	2.40	**-485.072**	-606.207	45.44	**262.38**	97sve/sho 76smi/mar
	2.40	***-485.087***	***-602.964***	**56.40**	**262.38**	Selected
$CdCl_4^{--}$	1.70	*-612.297*	*-790.294*	**31.60**		97cro
	1.47	***-610.984***	*-798.116*	0.96	**289.28**	97sve/sho 76smi/mar
	1.47	***-610.997***	***-789.005***	**31.60**	**289.28**	Selected
$CdHCO_3^+$	**11.83**	***-673.158***				93sti/par
	11.97	*-673.940*				97cro
$CdCO_3^0$	3.00	*-622.736*				93sti/par
	4.70	***-632.460***	***-746.851***	**-18.40**		91rai/fel ; from 97sve/sho

Complexe	LogK (25°C)	ΔG^0_f (kJ/mol)	ΔH^0_f (kJ/mol)	S^0 (J/mol.K)	Cp (J/mol.K)	Références
$Cd(CO_3)_2^{--}$	6.40	*-1170.042*				93sti/par
	6.50	***-1170.634***				91rai/fel ; 97cro
$CdSO_4^0$	*2.53*	*-836.840*	-979.600	14.66		99yun/glu
	2.70	*-837.149*	*-979.205*	17.70		97cro
	2.45					76smi/mar
	2.37	***-835.265***	**-976.560**	***20.25***		97mar/smi
$Cd(SO_4)_2^{--}$	3.30	*-1584.577*				97cro
	3.44	***-1585.377***				76smi/mar
$Cd(SO_4)_3^{----}$	2.70					97cro
	3.09					76smi/mar
CdS_2O_3	2.30	*-610.154*				Thermochimie5
	2.46	***-614.207***	**-722.801**	**59.41**		74nau/ryz
$CdP_2O_7^{--}$	9.60	*-2068.032*				96fal/rea
	8.70	***-2062.895***				92cle/joh
	5.78	-2046.200				82wag/eva
$Cd(H_2PO_4)^+$	5.76	*-1247.763*				96fal/rea
	1.80	***-1225.160***				01aya/mad
$Cd(H_2PO_4)_2$	-2.47	*-2337.938*				96fal/rea
$CdHPO_4$	**-2.38**	*-1201.300*				01aya/mad
$CdHS^+$	**7.38**	*-107.615*				99wan/tes
$Cd(HS)_2$	**14.43**	*-135.613*				99wan/tes

Tableau 32 - Complexes aqueux du cadmium

(*) Recalculé à partir des relations de Shock et al. (1997) combinées avec les propriétés des espèces de base fournies par CODATA.

Clever et al. (1992) ont publié un article de revue sur la solubilité du cadmium dans différents milieux. Cette synthèse émane du Journal of Physical and Chemical Référence Data, une des sources de référence en thermodynamique. Nous ferons régulièrement référence aux recommandations des auteurs. Archer (1998) a remis à jour le travail de Clever et al. (1992) en 1998. Cet article nous pose pourtant quelques questions. L'auteur n'a pas retenu les valeurs CODATA pour l'espèce de base, l'article est difficile à suivre, les choix de l'auteur n'apparaissent pas clairement. Lorsque cela est possible, nous ferons référence à ce travail.

On remarque un très faible écart (70 j/moles) entre Slop98 et Thermochimie5 sur les propriétés de l'espèce Cd^{++}. Pour Thermochimie5, les propriétés sont issues de CODATA. Nous adopterons donc ces valeurs en ajoutant la capacité calorifique fournie par Slop98 (97sve/sho et 97sho/sas). Dans le Tableau 32, les valeurs de $\Delta G°f$ et $\Delta H°f$ de 97sve/sho et 97sho/sas ont été recalculées à partir des constantes d'équilibre et de l'entropie fournies par ces auteurs, en retenant les propriétés CODATA pour l'espèce Cd^{++}.

Les complexes chlorés proposés par Thermochimie5 ou Sverjensky et al. (1997) possèdent des LogK très proches les unes des autres. Pour $CdCl^+$, $CdCl_2$ et $CdCl_3^-$, nous retiendrions les valeurs de Sverjensky et al. (1997) qui proposent également des valeurs de capacité calorifique et constituent la source des valeurs d'entropie retenues pour Thermochimie5. Signalons que les constantes sélectionnées par ces auteurs proviennent de l'ouvrage de Baes et Mesmer (1976). Pour les valeurs d'entropie, nous retiendrons les valeurs Thermochimie5. En effet, celles-ci ont été recalculées en utilisant les relations semi-empiriques de Sverjensky et al. (1997) et les propriétés CODATA pour Cd^{++} et Cl^-. Pour le complexe $CdCl_4^{--}$, l'écart sur la constante d'équilibre est plus grand entre les deux bases (0.2 UlogK), mais pour rester cohérent avec la sélection précédente, nous retiendrons la valeur publiée par Sverjensky et al. (1997) qui provient en fait de l'ouvrage de Baes et Mesmer (1976) alors que la valeur Thermocimie5 vient d'une base MINEQL, moins facilement traçable. Archer (1998) fourni une enthalpie libre de formation très proche de notre sélection pour les complexes $CdCl^+$, et $CdCl_2$, soit respectivement 220.20 et 355.15 kJ/mol.

Pour les constantes d'équilibres des complexes hydroxylés $Cd(OH)_2$,aq et $Cd(OH)_4^{--}$, nous avons considéré, suivant Clever et al. (1992), le travail de Rai et Felmy (1991). Ces derniers ont déterminé la valeur des constantes d'équilibres grâce à la solubilité de la forme béta du solide $Cd(OH)_2$, la seule forme stable à 25°C. Nous avons retenu les constantes d'équilibre publiées par ces auteurs et les valeurs d'entropie calculées par Schock et al. (1997) en reprenant les relations données par ces auteurs pour obtenir des valeurs compatibles avec les données CODATA. Les valeurs obtenues de cette manière sont signalées par une étoile dans le tableau.

Rai et Felmy (1991) ne considèrent pas les espèces $Cd(OH)^+$ et $Cd(OH)_3^-$. Pour le LogK de $Cd(OH)^+$, nous avons retenu les valeurs de Shock et al. (1997), tirées de Baes et Mesmer (1981). Il semble qu'une erreur sur l 'entropie attribuée à Shock et al. (1997) ait été commise dans la base Thermochimie5. La valeur correcte est issue d'un calcul basé sur l'enthalpie de la réaction donné par Baes et Mesmer (1981). Cette valeur, 54.81 kJ/mol, repose sur une détermination expérimentale. Nous avons utilisé cette valeur pour en déduire l'entropie et l'enthalpie de formation du complexe. Les valeurs du LogK du complexe $Cd(OH)_3^-$ sont quasiment identiques pour les deux bases ce qui s'explique du fait qu'elles sont issues de la compilation de Baes et Mesmer (1976). Par contre, l'entropie utilisée pour Thermochimie5 ne correspond pas exactement à la valeur que nous calculons grâce aux relations de Schock et al. (1997). Nous préférerons la valeur calculée dans ce travail. Les propriétés reportées dans Thermochimie5 pour $Cd_4(OH)_4^{++++}$ sont issues de Baes et Mesmer (1976) et sont recommandées par Stipp et al. (1993) dans leur travail sur la solubilité de l'otavite. Ce choix semble pertinent et nous l'adopterons.

La constante d'équilibre du complexe $CdSO_4$ a été révisée assez récemment par le NIST (Martell et Smith, 1997), qui fourni également une valeur pour $\Delta H°r$ (8.70 kJ/mol), à partir de laquelle nous avons calculé les propriétés de formation du complexe. C'est la référence que nous retiendrons pour ce complexe peu référencé dans les bases de données classiques. La valeur retenue dans Thermochimie5 s'éloigne légèrement de parce qu'il s'agit d'une valeur intermédiaire tenant compte des données de Aha et al. (1989), LogK=3.0. Cromières (1997) note que cette valeur s'écarte de celles habituellement trouvées dans la littérature. Nous adopterons le choix de Martell et Smith (1997) qui préfèrent écarter cette source de leur sélection.

Les espèces polysulfatées sont peu reprises dans la littérature. Nous avons pourtant pu comparer la sélection Thermochimie5 avec les valeurs de Smith et Martell (1976). Il apparaît que les constantes d'équilibre de $Cd(SO_4)_2^{--}$ sont proches. Cela dit, la sélection de Cromières (1997) consiste à nouveau à choisir une valeur intermédiaire cette fois-ci entre la détermination de Aha et al. (1989) et celle de Smith et Martell (1976). Pour des questions de cohérence et de traçabilité, nous opterons pour la valeur fournie par ces derniers auteurs. Il n'y a pas d'accord pour le LogK de $Cd(SO_4)_3^{----}$ aussi nous ne recommandons par l'introduction de cette espèce dans la base, qui de toutes façons a une influence négligeable sur la spéciation du cadmium dans les eaux naturelles (Cromières, 1997).

Pour les espèces restantes, la rareté des données limite l'étendue des choix. Pour CdS_2O_3,aq nous avons préféré la référence fournissant également l'entropie de l'espèce, les valeurs des constantes d'équilibres restant relativement proches. Pour les complexes phosphatés $Cd(H_2PO_4)^+$, $Cd(H_2PO_4)_2$ et $CdHPO_4$, Clever et al. (1992) ne fournissent pas de constantes de complexation à force ionique nulle. Nous proposons néanmoins des valeurs, sur la base de travaux plus récents (Ayati et Madsen, 2001). En fait Clever et al. (1992) et Ayati et Madsen (2001) font référence au même travail expérimental de Hietanen et al. (1973). Simplement Ayati et Madsen (2001) ont extrapolé les constantes obtenues à dilution infinie. Nous retiendrons la sélection de ces auteurs, Hietanen et al. (1973) constituant la seule source traçable que nous avons pu identifier.

Une discussion plus détaillée est proposée plus loin dans le texte sur les espèces phosphatées. Pour le complexe pyrophosphate, nous sélectionnons la valeur de Clever et Johnston (1992), issue du travail expérimental de Wolhoff et Overbeek (1959) et extrapolée par les auteurs à force ionique nulle, pour des questions de traçabilité. Nous constatons que la valeur de la constante d'équilibre est intermédiaire entre celle fournie par Falk et al. (1996) et celle calculée à partir de l'enthalpie libre de formation publiée par Wagman et al. (1982).

Enfin, nous avons inclus dans cette sélection le résultat des travaux récents de Wang et Tessier (1999) sur la complexation du cadmium par des sulfures. Ce sont les seules valeurs disponibles à notre connaissance. Ces auteurs fournissent également les constantes des complexes $Cd(HS)_3^-$ et $Cd(HS)_4^-$ que nous ne ferons pas figurer dans cette sélection puisqu'ils montrent que ces complexes deviennent importants lorsque la concentration en cadmium atteint 10^{-2} à 10^{-1}M.

Nous allons détailler plus loin dans le texte les questions relatives à la sélection des propriétés des complexes carbonatés.

12.2. VERIFICATION DE LA COHERENCE DE LA SELECTION DES COMPLEXES AQUEUX

12.2.1. Complexes hydroxylés

Notre étude des complexes hydroxylés du cadmium repose sur l'article de Rai et Felmy (1991). Nous avons reproduit sur la Figure 22 les résultats obtenus en modélisant l'évolution de la solubilité de la phase solide $Cd(OH)_2$, avec les espèces aqueuses sélectionnées précédemment. Le produit de solubilité de la phase solide est celui calculé par les auteurs (LogK = 13.85), suivant les recommandations de Clever et al. (1992). On constate une bonne correspondance entre les résultats du modèle et les points expérimentaux. Il est par contre étonnant de constater sur la Figure 23 que les espèces $Cd(OH)^+$ et $Cd(OH)_3^-$ composent une part importante de la spéciation. Il n'est donc pas utile de négliger ces deux espèces, contrairement à ce qu'affirment Rai et Felmy (1991). Il faut également constater l'absence des espèces polynucléaires du cadmium. Les faibles concentrations en cadmium en sont probablement la cause.

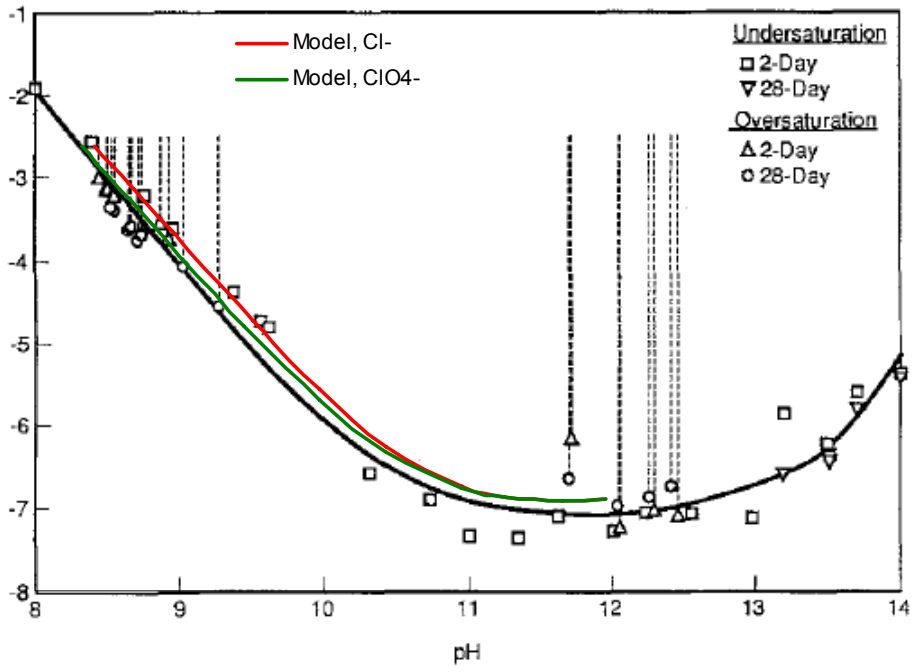


Figure 22 – Solubilité de $Cd(OH)_2(s)$ à 25°C, $NaClO_4$ = 0.01M (d'après Rai et Felmy 1991)

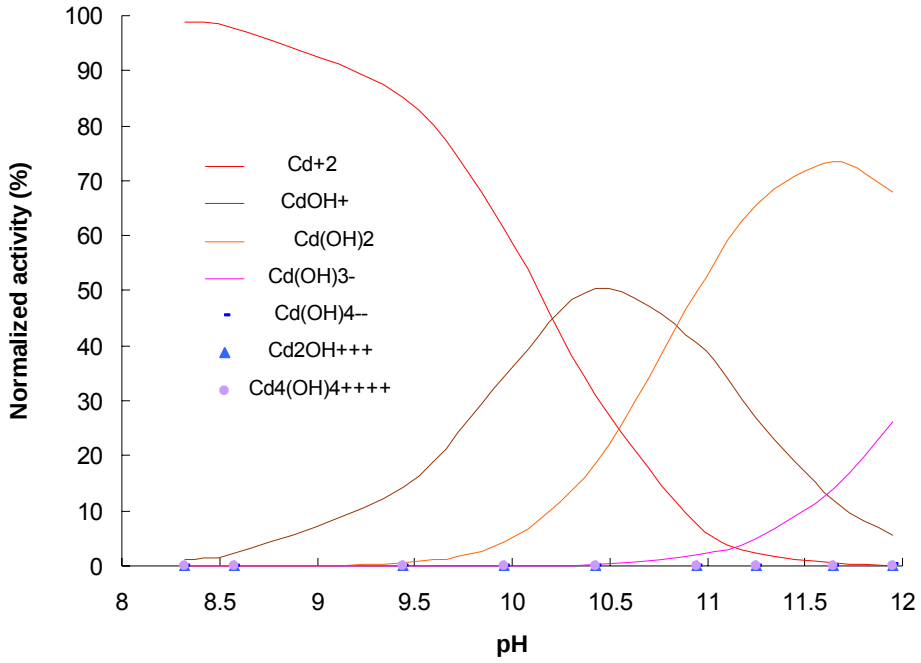


Figure 23 – Spéciation observée au cours de la modélisation de la solubilité de $Cd(OH)_{2s}$, en l'absence de chlorures

Nous avons voulu tester la présence de ces espèces pour des concentrations en cadmium plus élevées. Sur la Figure 24, réalisée à une concentration en cadmium élevée (10^{-2} mol/l), on constate l'apparition de $Cd_4(OH)_4^{++++}$. Ce n'est pas le cas de $Cd_2(OH)_3^{+++}$. Pour cette espèce, nous avions retenu la constante d'équilibre fournie par Thermochimie5. Cette espèce n'apparaît ni pour les faibles concentrations (Figure 23), ni pour les fortes concentrations (Figure 24) en cadmium dissout, elle peut être éliminée de la sélection.

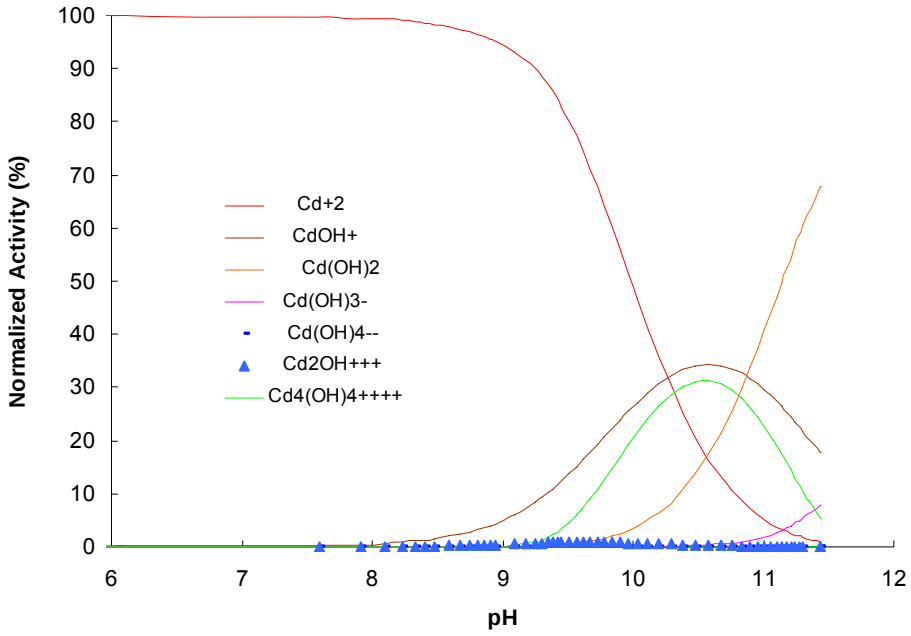


Figure 24 – Spéciation des complexes hydroxylés du cadmium, pour une force ionique de 0.02 M et une concentration en cadmium de 0.01 M

12.2.2. Complexes carbonatés

Ce type de système bénéficie d'un peu plus de travaux expérimentaux que le précédent. Il faut en particulier noter les articles importants de Stipp et al. (1993), Preis et Gamsjager (2002) et Gamsjager et al. (1965). Nous avons utilisé les constantes d'équilibres obtenues par Stipp et al. (1993) pour $CdCO_3$,aq, $CdHCO_3^+$ et $Cd(CO_3)_2^{--}$ et les résultats de Preis et Gamsjager (2001) et Gamsjager et al. (1965) concernant la solubilité de l'otavite ($CdCO_3$). La constante d'équilibre fournie par ces derniers (LogK=12.02 ± 0.18) est conforme à celle déterminée par Stipp et al. (1993) et Rai et Felmy (1991), (LogK =12.10 ± 0.1). Nous avons testé les modèles de spéciation de Stipp et al. (1993) et de Rai et Felmy (1991) contre les résultats expérimentaux de Preis et Gamsjager (2001) qui obtiennent l'évolution de la solubilité de l'otavite en fonction de la pression partielle de CO_2 (pCO_2) et du pH. La constante d'équilibre retenue est LogK=12.10.

On constate sur la Figure 25, une faible différence entre les deux modèles, tous deux reproduisant correctement les données expérimentales. Nous retiendrons celui de Rai et Felmy (1991) dans la mesure où les valeurs proposées sont plus facilement traçable que dans le cas de Stipp et al. (1993) pour lesquels les conditions d'obtention des constantes et les corrections de force ionique ne sont pas précisément expliquées.

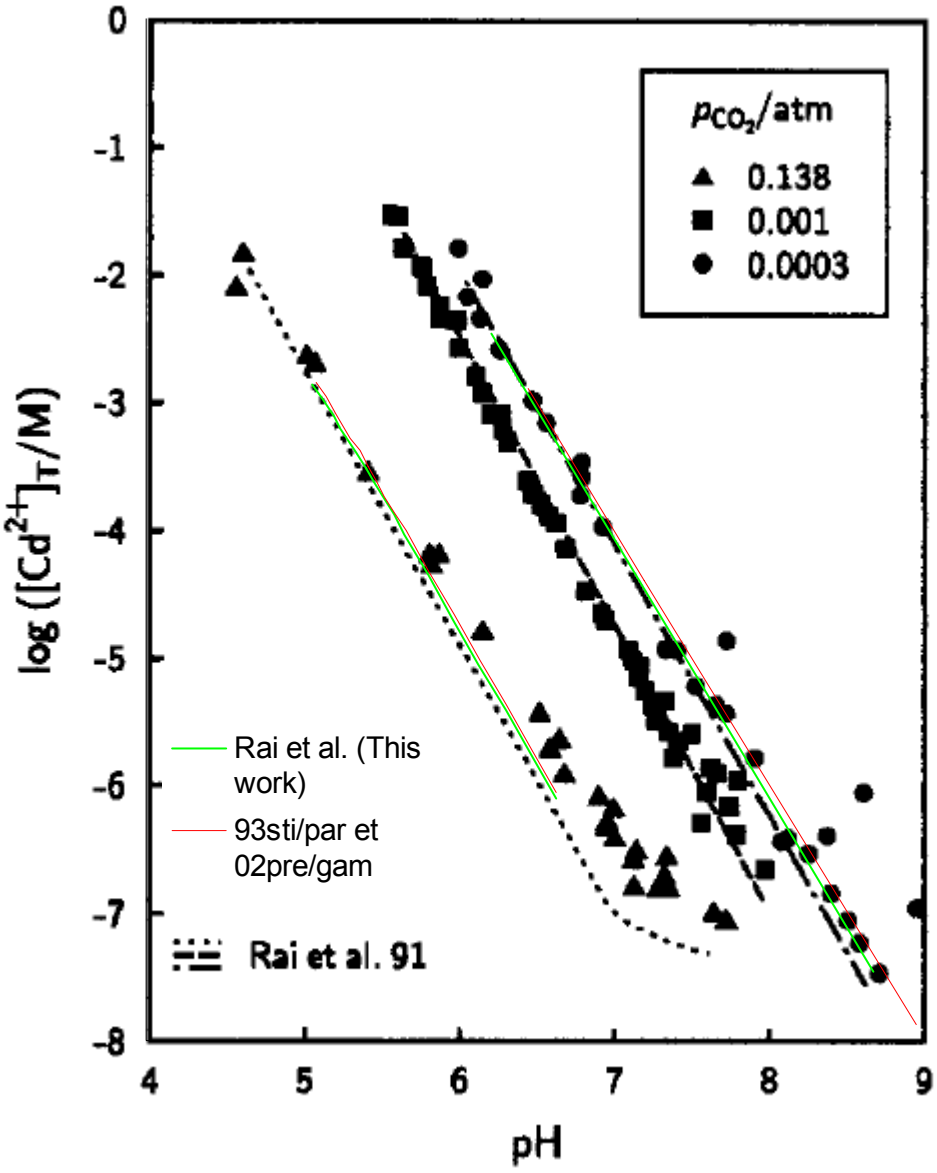


Figure 25 – Solubilité de l'otavite, d'après Preis et Gamsjager (2002)

A noter qu'une valeur d'entropie a été calculée dans Thermochimie5, selon les formules de Sverjensky et al. (1997), pour le complexe. Cette valeur est reprise dans le Tableau 32.

12.2.3. Les complexes phosphatés

Finalement peu d'auteurs se sont intéressés, de manière exploitable d'un point de vue thermodynamique, à la spéciation du cadmium en milieu phosphaté. Les travaux les plus significatifs sur ce sujet (à notre connaissance) ont été réalisés récemment par Ayati et Madsen (2001) et Hietanen et al. (1973). Les premiers ont réalisé une étude bibliographique et expérimentale consacrée aux espèces $CdHPO_4$ et $Cd(H_2PO_4)^+$, sur

la base des travaux des seconds auteurs. Sur la base de leurs résultats, nous avons calculé la spéciation du cadmium en milieu phosphaté sodique, avec une force ionique de 0.01M, une concentration en cadmium et en chlorures de 0.001 M et une concentration en phosphates de 0.03M. Les espèces $CdP_2O_7^{--}$ et $Cd(H_2PO_4)_2$, sont également incluses dans le calcul. Les résultats sont reportés sur la Figure 26.

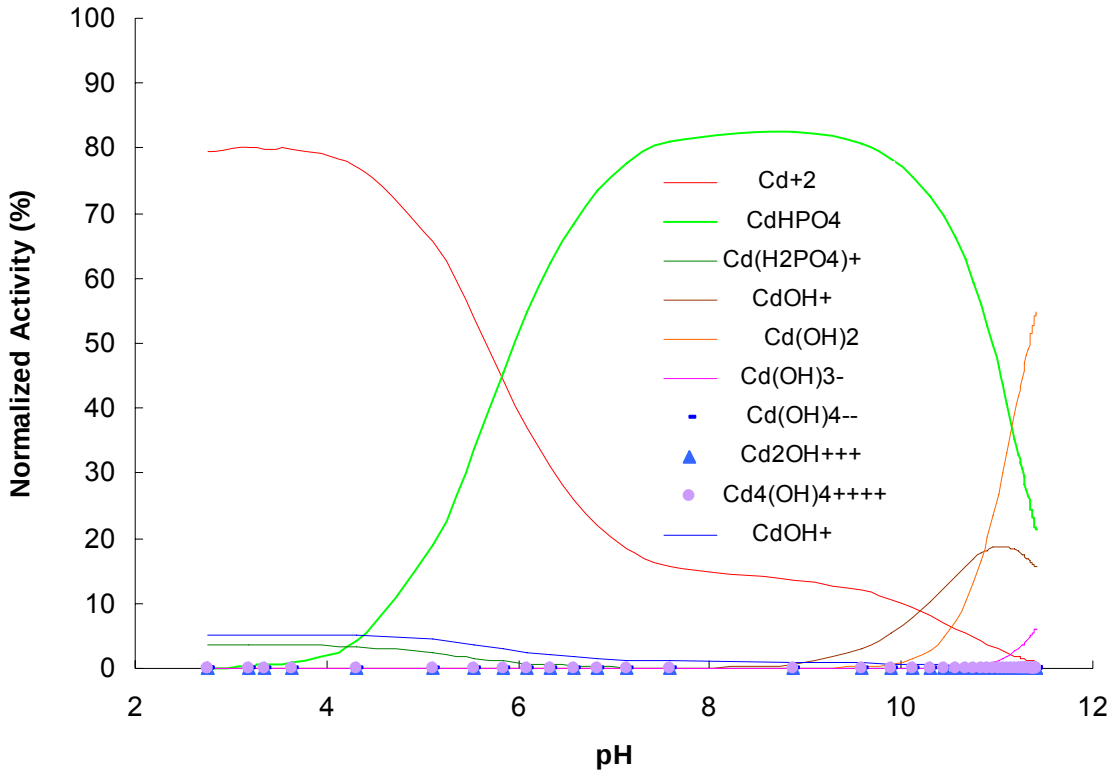


Figure 26 – Spéciation du cadmium en milieu phosphaté

Tout d'abord, il faut noter l'absence totale de l'espèce $Cd(H_2PO_4)_2$ dont la concentration n'est jamais supérieure à 10^{-12}M. Ce comportement nous incite à éliminer cette espèce de la sélection Nous ne notons pas de comportement particulier concernant le complexe $CdP_2O_7^{--}$. Ce dernier présente une activité maximale de 5.10^{-6} M mais cette faible représentation semble logique dans la mesure où les complexes pyrophosphates seraient plutôt stables à haute température (Grenthe et al., 1992). Pour le reste, les résultats sont conformes aux observations de Ayati et Madsen (2001) en ce qui concerne les proportions relatives des complexes $CdHPO_4$ et $Cd(H_2PO_4)^+$ avec en particulier une prédominance à plus de 80% du premier dans les pH proche de la neutralité. On retrouve ce résultat sur la Figure 26. Ceci montre que la prise en compte conjointe des complexes hydroxylés, phosphatés et chlorés n'engendre pas d'incohérence. Nous retenons les valeurs de Ayati et Madsen (2001) pour la sélection.

12.3. PRESENTATION DES MINERAUX PORTEURS DE CADMIUM

Les propriétés des minéraux porteurs de cadmium sont présentées dans le Tableau 33. La mention « seules données disponibles » signifie que nous n'avons pas trouvé d'autres sources que celles mentionnées. Pour certaines phases, nous avons retenu les valeurs CODATA. Il s'agit de la monteponite (CdO) et $CdSO_4$:2.67H_2O. Ces valeurs figurent également dans la base Thermochimie5.

Pour l'hydroxyde $Cd(OH)_2$, nous avons repris la constante d'équilibre déterminée par Rai et Felmy (1991). Dans la base Thermochimie5, cette valeur est complétée par une valeur d'entropie, issue de Wagman et al. (1982). Comme Archer (1998), nous adopterons cette sélection, avec la fonction Cp publiée par Yungman et Glusko (1999).

En règle générale, nous avons favorisé les références fournissant les ensembles complets de propriétés thermodynamiques et permettant de résoudre la dépendance à la température. C'est le cas de Naumov et al. (1974) qui présente l'avantage de fournir pour $CdSO_4$:2.67H_2O, une entropie et une enthalpie de formation très voisine des valeurs CODATA.

Le manque de références et de travaux expérimentaux limite les comparaisons et les tentatives d'évaluation, mis à par les minéraux que nous avons évoqués précédemment. Le cas de la greenockite (CdS) est particulier puisque cette phase a fait l'objet de mesures calorimétriques (Deore et Navrotsky, 2006) et d'une étude de solubilité (Wang et Tessier, 1999). Nous recommandons ces données récentes.

Nous signalons encore le travail de Ben Cherifa et Jemal (2001) permettant de calculer l'entropie du phosphate $Cd_3(PO_4)_2$.

Pour la phase CdSiO3, nous manquons d'arguments pour sélectionner les données de Robie et Hemingway (1995) plutôt que celles de Wagman et al. (1982).

Comme dans Thermochimie5, nous retenons pour l'otavite la constante déterminée par Rai et Felmy (1991). Par contre, Archer (1996) a déterminé l'entropie de cette phase par calorimétrie adiabatique basse température. Nous avons, adopté dans notre sélection, la valeur déterminée par cet auteur. C'est également la démarche préconisée par Archer (1998).

Les constantes thermodynamiques des chlorures sont sélectionnées à partir des valeurs fournies par Wagman et al. (1982), comme le recommande Archer (1998). Les valeurs retenues sont identiques ou quasiment identiques, dans le cas de la phase anhydre, à celles déjà retenues dans Thermochimie5. Cromières (1997) note une incohérence concernant la phase monohydratée, que nous ne ferons pas figurer dans la sélection.

Pour les sulfates, nous renonçons à introduire le monohydrate dans la mesure où la constante de solubilité de cette phase est trop proche de celle de $CdSO_4$:2.67H_2O, ce qui conduirait à une énergie libre d'hydratation beaucoup trop faible pour cette dernière phase.

Concernant la greenockite CdS, Clever et al. (1992) proposent une valeur pour la constante d'équilibre de -15.89 Ulog, en précisant que l'incertitude sur cette valeur est probablement importante mais sans la quantifier. Récemment, Wang et Tessier (1999) ont déterminé expérimentalement une valeur plus élevée, de -14.82 Ulog. Nous adopterons cette valeur. Combinée avec l'enthalpie de formation déterminée par Deore et Navrotsky (2006), nous recalculons l'entropie de la phase 88.17 J/mol.K.

Pour la phase silicatée, les valeurs trouvées et reportées dans le Tableau 33 sont très peu différentes. Nous retenons celles publiées par Barin et al. (1977).

Les constantes thermodynamiques des phosphates sont mal connues. Wagman et al. (1982) fournissent l'enthalpie libre de formation de Cd_3PO_4 qui, combinée à l'enthalpie de formation déterminée expérimentalement par Ben Cherifa et Jemal (2001), permet de calculer l'entropie de la phase.

Les constantes d'équilibre des phases $Cd_5(PO_4)_3OH$ et $Cd_5(PO_4)_3Cl$ ne sont données qu'à titre indicatif en raison de la difficulté d'évaluer ces valeurs, d'après Clever et al. (1992). Pourtant, nous avons reproduit sur la Figure 27 le diagramme de prédominance des minéraux phosphatés, en présence de carbonates. Sur ce diagramme, on constate à pH légèrement élevé, une série de phases phosphatées se succédant à mesure que la concentration en phosphates dissous augmente. Cette séquence est conforme à la séquence connue sur laquelle repose de nombreux brevets de dépollution des eaux (Stevenson et al., 2003).

Pour les phases solides et les complexes associant le cadmium avec l'azote, le bore, l'iode et l'arsenic, nous n'avons pas sélectionné de valeurs dans le cadre de ce travail, faute de temps. Cela dit, dans la mesure où ce travail de sélection critique et argumentée a été réalisé par ENVIROS, suivant les recommandations NEA-TDB, nous recommandons de conserver les choix précédents.

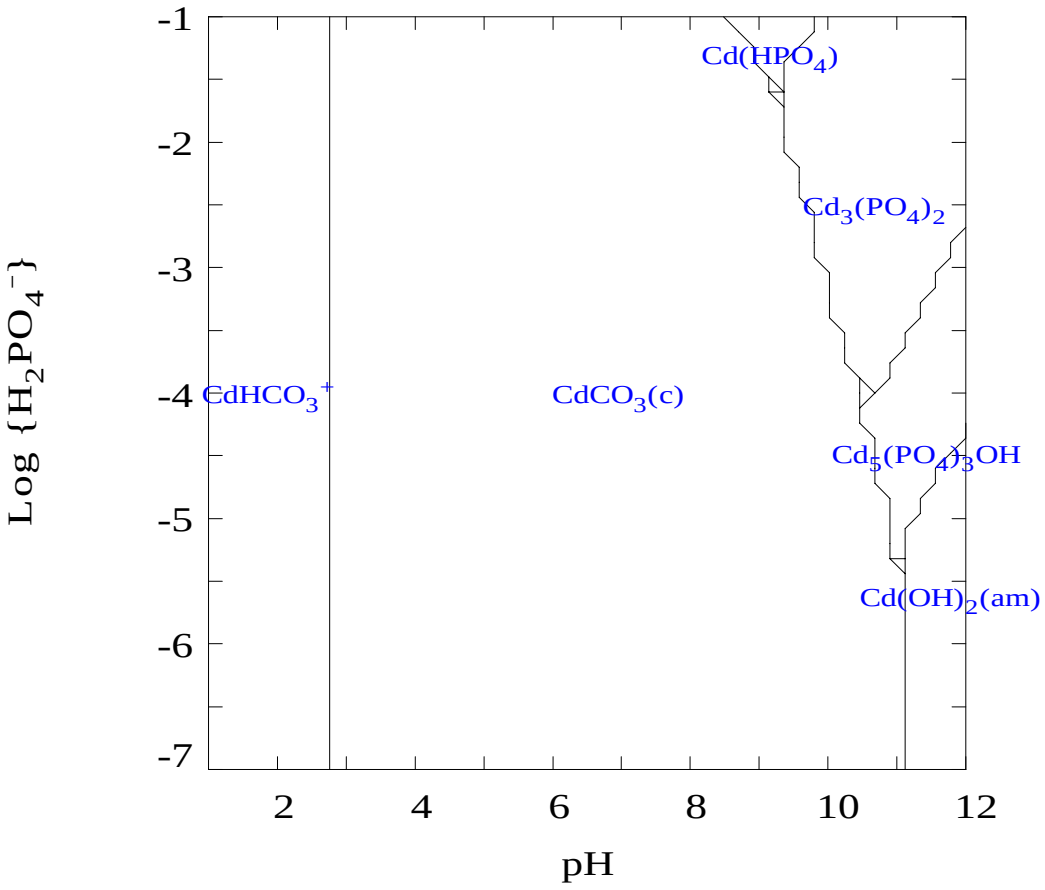


Figure 27 - Diagramme de prédominance à 25°C du cadmium en fonction du pH et de la concentration en phosphore. HCO_3^- = 10^{-4}M, Cl- = 10^{-3}M, Cd++ = 10^{-3}M.

Composé	LogK (25°C)	ΔG^0_f (kJ/mol)	ΔH^0_f (kJ/mol)	S^0 (J/mol.K)	a (J/mol K)	b×10^3 (J/mol K²)	c×10^{-5} (J K/mol)	Références et commentaires
Monteponite ; (CdO)	***-15.10***	***-228.661***	**-258.350**	**54.80**	**47.26**	**6.36**	**-4.90**	COADATA, Thermochimie5
$Cd(OH)_2$	*-13.74*	*-473.600*	-560.700	**96.00**				82wag/eva
	-13.59	*-474.466*	-563.710	87.86				74nau/ryz
	-13.78	-473.359	-561.501	92.00	**104.67**	**2.79**	**-22.67**	99yun/glu
	-13.85	-472.961	-559.908	96.00				Thermochimie5 ; 91rai/fel
	-13.86	*-472.900*						91rai/fel
	-13.86	***-472.900***	***-559.850***	**96.00**	**104.67**	**2.79**	**-22.67**	Selected
Otavite ; (CdCO3)				**103.88**	**57.77**	**116.93**	**-3.13**	96arc
	12.10	*-674.699*						93sti/par
	12.10	*-674.699*						91rai/fel
	12.02							02pre/gam
	12.10	***-674.700***	***-752.632***	**103.88**	**57.77**	**116.93**	**-3.13**	Selected
$CdCl_2$	*0.71*	*-344.218*	-391.748	115.27	61.25	40.17	0.00	74nau/ryz
	0.66	*-343.930*	-391.518	115.30				97cro
	0.66	*-343.919*	-391.500	115.27				82wag/eva
	0.66	***-343.912***	**-391.500**	**115.27**	**61.25**	**40.17**	**0.00**	Selected
$CdCl_2$:H_2O	***1.69***	***-586.969***	**-688.440**	**167.80**				82wag/eva, Thermochimie5
$CdCl_2$:2.5H_2O	***1.90***	***-943.861***	**-1131.940**	**227.20**				82wag/eva ; seules données recueillies
$CdSO_4$	*0.05*	*-822.449*	-932.948	123.05	77.32	77.40	0.00	74nau/ryz
	0.17	*-822.720*	-933.369	123.00				Thermochimie5
	0.16	*-822.630*	-933.280	123.04				82wag/eva
	0.16	***-822.631***	**-933.280**	**123.04**	**77.32**	**77.40**	**0.00**	Selected
$CdSO_4$:2.67H_2O	***1.55***	***-1463.751***	**-1728.300**	**229.65**	**117.10**	**392.03**	**-18.36**	CODATA, Thermochimie5
			-1728.964	229.66				74nau/ryz
$Cd_3(OH)_4(SO_4)$	22.51	*-1797.300*						82wag/eva ; Thermochimie5
Greenockite ; (CdS)	**14.82**	***-150.082***	**-148.790**	***88.19***	**48.79**	**6.29**	**-2.95**	99wan/tes LogK 06deo/nav Enthalpie 99yun/glu Fonction Cp
	-15.94	*-156.500*	-162.151	64.90				82wag/eva ; Thermochimie5
$CdSiO_3$	***-7.79***	***-1105.358***	**-1189.090**	**97.50**	**87.62**	**42.68**	**-10.46**	77bar/kna
	-7.80	*-1105.223*	-1189.000	97.50	88.57			74nau/ryz
$Cd_3(PO_4)_2$	***-8.97***	**-2456.300**	**-2626.000**	***489.00***				82wag/eva Enthalpie libre 01ben/jem Enthalpie de formation

Composé	LogK (25°C)	ΔG^0_f (kJ/mol)	ΔH^0_f (kJ/mol)	S^0 (J/mol.K)	a (J/mol K)	b×10^3 (J/mol K²)	c×10^{-5} (J K/mol)	Références et commentaires
$Cd_5(PO_4)_3Cl$	***-12.67***	**-3859.000**						84vie/tar
$Cd_5(PO_4)_3OH$	***-19.84***	**-3924.000**						84vie/tar
Cd,cr	***-13.62***	***0.00***	**0.00**	**51.80**	**26.02**			CODATA

Tableau 33 – Propriétés thermodynamiques de minéraux porteurs de cadmium

13. Le plomb

13.1. INTRODUCTION

Deux travaux nous ont particulièrement aidés pour aboutir à la présente sélection, il s'agit des compilations argumentées de Clever et Johnston (1980) et de Lottenbach et al. (1999).

Clever et Johnston (1980) ont publié un article de revue sur la solubilité du plomb dans différents milieux. Cette synthèse émane du Journal of Physical and Chemical Référence Data, une des sources les plus solides en thermodynamique. Nous ferons régulièrement aux recommandations des auteurs.

Malgré cela, ce travail étant déjà ancien, nous avons aussi étendu nos investigations à des données plus récentes, comme la sélection de Lottenbach et al. (1999) réalisée pour le Japan Nuclear Cycle. Au sujet de ce travail, un certain nombre de remarques s'imposent. Les auteurs ont sélectionné un certain nombre de travaux expérimentaux sur la base de critères de qualité. Ils ont ensuite réalisé une régression linéaire sur l'ensemble des constantes d'équilibre recueillies, en fonction de la force ionique. Cette procédure est très systématique dans leur travail. La compilation de Lottenbach et al. (1999) est un outil particulièrement précieux. Néanmoins, la qualité des extrapolations à dilution infinie a pu dans certains cas souffrir en raison notamment :

- de l'emploi systématique de la régression linéaire. A priori, il n'y a pas de fondement théorique pour cela,

- le fait que les auteurs ne tiennent pas compte de la nature spécifique des électrolytes employés,

- de l'emploi de réactions comportant des espèces sous représentées dans le système (voir plus loin le cas des carbonates)

13.2. PRESENTATION DES COMPLEXES AQUEUX

La comparaison des propriétés des complexes aqueux du plomb est donnée dans le Tableau 34.

Compound	LogK	ΔG°f Kj/mol	ΔH°f Kj/mol	S j/mol	Cp j/mol.K	Références
Pb,cr	***-4.25***	***0.000***	**0.000**	**64.80**	**26.65**	CODATA
Pb^{++}		***-24.238***	**0.920**	**18.50**		CODATA
		-23.961	0.920	17.57	**-53.14**	97sho/sas
Pb^{++++}		302.503				52lat
PbO_3^{--}		-277.600				60pou
PbO_4^{----}		-282.100				60pou

Compound	LogK	ΔG°f Kj/mol	ΔH°f Kj/mol	S j/mol	Cp j/mol.K	Références
$Pb(OH)^+$	**-7.51**	***-218.511***				99lot/och
	-7.40					01per/hef
	-6.19	*-226.047*	*-288.425*	**125.52**	**-83.68**	97sho/sas
	-7.75	*-217.143*				89smi/mar
	-7.80	*-216.862*	-240.140	89.30	19.00	88phi/hal
	-7.51	***-218.511***	***-230.990***	**125.52**	**-83.68**	Selected
$Pb(OH)_2$	-16.89	*-402.115*	*-473.263*	**162.00**	**-100.38**	97sho/sas
	-16.60					01per/hef
	-17.14	*-400.688*				89smi/mar
	-16.95	*-401.767*	*-466.958*	182.00		99lot/och
	-16.95	***-401.768***	***-472.916***	**162.00**	**-100.38**	Selected
$Pb(OH)_3^-$	-28.13	*-575.101*				89smi/mar
	-28.02	*-575.727*	*-716.154*	162.90		99lot/och
	-27.20	***-580.401***				01per/hef
	-28.04	-575.630				88phi/hal
	-27.92	*-576.299*	*-721.984*	**145.26**	**-217.53**	97sho/sas
	-27.20	***-580.401***	***-726.085***	**145.26**	**-217.53**	Selected
$Pb(OH)_4^{--}$	**-38.90**	*-750.768*				01per/hef
	-40.50			**215.90**		97cro
	-38.90	***-750.757***	***-944.925***	**215.90**	**-284.43**	Selected
$Pb_2(OH)^{+++}$	**-7.18**	***-244.632***				99lot/och
	-6.29	-249.700				88phi/hal
$Pb_3(OH)_4^{++}$	-24.04	*-884.061*				89smi/mar
	-23.33	*-888.112*	-1037.600	234.00		82wag/eva
	-22.48					99lot/och
$Pb_3(OH)_5^+$	-30.72	*-1083.064*				99lot/och
$Pb_4(OH)_4^{++++}$	-21.10	*-925.080*				89smi/mar
	-19.13	*-936.320*	*-1066.168*	**234.00**		82wag/eva
	-20.63	***-927.756***				99lot/och
	-19.13	-936.300				88phi/hal
	-20.63	**-927.756**	**-1057.602**	**234.00**		Selected
$Pb_6(OH)_8^{++++}$	-43.87	*-1792.152*				89smi/mar
	-42.46	***-1800.193***	***-2090.229***	**498.00**		82wag/eva
	-42.68	***-1798.932***				99lot/och
	-42.68	***-1798.932***	***-2088.963***	**498.00**		Selected
$PbCl^+$	**1.44**	***-163.676***	***-161.842***	**117.15**	**20.50**	97sve/sho
	1.59	*-164.532*	-162.654	117.30		97cro
	1.36	*-163.223*	-163.700	109.40	6.00	88phi/hal
$PbCl_2$,aq	**2.00**	***-298.091***	***-325.291***	**196.65**	**8.37**	97sve/sho
	1.80	*-296.949*	-325.297	192.80		97cro
	1.93	*-297.695*	-318.500	218.10	-334.00	88phi/hal
$PbCl_3^-$	**1.69**	***-427.540***	***-492.507***	**246.86**	**-49.79**	97sve/sho
	1.70	*-427.597*	-484.234	274.80		97cro
	1.62	*-427.143*	-503.100	210.00	-1.00	88phi/hal
$PbCl_4^{--}$	**1.40**	***-557.103***	***-666.077***	**276.14**	**-147.19**	97sve/sho
	1.40	*-557.108*	*-634.992*	380.40		97cro
$PbSO_4$	2.54	*-782.736*				74nau/ryz
	2.75	*-783.933*	*-901.158*	114.00		97cro Thermochimie5
	2.82	***-784.339***				99lot/och
	2.82	***-784.339***	***-901.559***	**114.00**		Selected
$Pb(SO_4)_2^{--}$	3.75	*-1533.642*				Thermochimie5
	3.47	***-1532.054***				97mar/smi
	2.37					99lot/och

Compound	LogK	ΔG°f Kj/mol	ΔH°f Kj/mol	S j/mol	Cp j/mol.K	Références
$Pb(HS)_2$,aq	14.71	*-83.711*	*-95.541*	**219.91**	**161.96**	97sve/sho
	15.01	***-85.429***				Ce travail
	12.33	*-70.189*				99lot/och
	15.01	***-85.429***	**-97.259**	**219.91**	**161.96**	Selected
$Pb(HS)_3^-$	16.01	*-78.888*	*-119.876*	**284.85**	**200.00**	97sve/sho
	16.26					Ce travail
	13.59	-65.081				99lot/och
	16.26	***-80.321***	***-121.308***	**284.85**	**200.00**	Selected
$Pb(CO_3)$	7.30	*-593.796*	*-679.038*	92.40		99lot/och, Thermochimie5
	6.46	*-589.009*				82bil/sch
	6.48	*-589.124*				88phi/hal
	7.00	***-592.094***	***-677.325***	**92.40**		Ce travail
$Pb(CO3)_2^{--}$	**10.13**	***-1137.859***				99lot/och
	9.92	*-1136.657*				82bil/sch
	10.03	*-1137.286*				89phi
$PbHCO_3^+$	13.77	*-630.732*				89smi/mar
	15.76	*-642.091*				88phi/hal
$PbHPO_4$	**4.11**	***-1184.860***				74nri
$Pb(H_2PO_4)^+$	**-1.50**	***-1152.828***				74nri
$PbP_2O_7^{--}$	**8.33**	**-2007.300**				82wag/eva
PbF+	2.06			**34.56**	**42.01**	81tur/whi, 97sve/sho
	2.27	***-318.718***				99lot/och
	2.27	***-318.718***	***-338.484***	**34.56**	**42.01**	Selected
PbF2,aq	3.42			**18.74**	**76.65**	81tur/whi, 97sve/sho
	3.01					99lot/och
	3.01	***-604.466***	***-678.661***	**18.74**	**76.65**	Selected

Tableau 34 – Propriété des complexes aqueux porteurs contenant du plomb

On remarque un écart de 350 j/moles entre l'enthalpie libre de Pb^{++} de Slop98 et celle de Thermochimie5. Pour Thermochimie5, les propriétés sont issues de CODATA. Nous adopterons donc ces valeurs en ajoutant la capacité calorifique fournie par Slop98. L'écart sur l'espèce de base justifie le recalcul de l'ensemble de la base pour conserver les valeurs exactes de constantes d'équilibre. Nous conservons les valeurs d'entropie produites par Sverjensky et al. (1997) et Shock et al. (1997) et les valeurs de constantes d'équilibre retenues par ces auteurs. Nous recalculons les valeurs de l'enthalpie libre et de l'enthalpie de formation en cohérence avec les valeurs CODATA.

Dans le cas des complexes hydroxylés, les constantes d'équilibres de Shock et al. (1997) reposent sur des expérimentations à l'équilibre avec l'oxyde de plomb PbO. Malheureusement, les auteurs ne fournissent pas les propriétés de formation de l'oxyde. En termes de traçabilité, Lottenbach et al. (1999) et Perrera et al. (2001) présentent des valeurs plus convaincantes pour les constantes d'équilibre. Les constantes d'équilibres présentées par Lottenbach et al. (1999) reposent sur des expérimentations référencées, à plusieurs forces ioniques. Perrera et al. (2001) ont mesuré par spectroscopie, la proportion de chaque complexe de la spéciation, en fonction du pH. En ce qui concerne l'entropie de ces complexes, les valeurs proposées par Shock et al. (1997) reposent sur une série d'expérimentations contrairement à celles publiées par Baes et Mesmer (1976) qui sont estimées (pour $PbOH^+$ et

$Pb(OH)_{2,aq}$). C'est la raison pour laquelle nous retiendrons les valeurs proposées par Shock et al. (1997). Pour le complexe $Pb(OH)_4^{--}$, nous ne sélectionnerons pas les données de Cromières (1997) qui propose pour la constante d'équilibre, sa propre valeur, intermédiaire parmi l'ensemble de celles collectées par l'auteur. Nous sélectionnons à la place la valeur de –38.90 proposée par Perrera et al. (2001). Par contre, nous reprenons l'entropie calculée par Cromières (1997) sur la base des relations de Shock et al. (1997). Notons que si Lottenbach et al. (1999) ne sélectionnent pas ce complexe, ils proposent deux valeurs, -39.70 et –37.19 qui encadrent celle que nous avons sélectionné.

Pour les complexes polynucléaires hydroxylés, l'effort de compilation de Lottenbach et al. (1999) fourni des valeurs de constantes d'équilibre qui sont traçables, sur la base d'expérimentations. Notons que pour $Pb_3(OH)_4^{++}$ et $Pb_3(OH)_5^{+}$, la corrélation entre force ionique et constante d'équilibre est mauvaise, l'incertitude peut être évaluée à 1 unité log. Pour l'entropie les valeurs publiées par Wagman et al. (1982) sont les seules données que nous ayons trouvé. La constante du complexe $Pb_2(OH)_3^{++}$ n'est donnée qu'à titre indicatif dans la meure où ce complexe n'apparaît que pour les solution dont la concentration en plomb est supérieure à 0.1M (Lottenbach et al., 1999). La question des complexes hydroxylés sera approfondie plus loin dans le texte.

Pour les complexes chlorés, il y a un bon accord entre les valeurs de Sverjensky et al. (1997) et Thermochimie5. Nous préférerons pourtant la première source dans la mesure où celle-ci fournit les éléments pour extrapoler les propriétés thermodynamiques en température (fonction capacité calorifique). De plus, les valeurs produites par Sverjensky et al. (1997) exploitent un important jeu de valeurs expérimentales, acquises à différentes températures et notamment celles de Seward (1984). Notons que les valeurs actuellement dans Thermochimie5 posent un problème de traçabilité puisqu'elles proviennent de Cromières (1997) qui utilise une base Minteq sans références. On peut comparer les valeurs proposées par Sverjensky et al. (1997) et celles obtenues par Lottenbach et al. (1999) :

- $PbCl^+$: LogK=1.44 pour Sverjensky et al. (1997) ; LogK=1.55±0.25 pour Lottenbach et al. (1999)

- $PbCl_{2,aq}$: LogK=2.00 pour Sverjensky et al. (1997) ; LogK=2.0±0.30 pour Lottenbach et al. (1999)

- $PbCl_3^-$: LogK=1.69 pour Sverjensky et al. (1997) ; LogK=2.01±0.5 pour Lottenbach et al. (1999).

- $PbCl_4^{--}$: LogK=1.40 pour Sverjensky et al. (1997) ; LogK=1.35±0.25 pour Lottenbach et al. (1999).

Les constantes obtenues par Sverjensky et al. (1997) sont dans l'incertitude de celles proposées par Lottenbach et al. (1999). Nous sélectionnons ces valeurs dans la mesure où, en plus, elles sont associées à des fonctions entropie et Cp(T) qui permettent de tenir compte de l'influence de la température. Soulignons que ces fonctions sont obtenues à partir de régressions sur des données expérimentales et non pas sur la base d'estimations semi empiriques.

Pour les complexes sulfates du plomb, la base Thermochimie5 a adopté pour $PbSO_{4,aq}$ et $Pb(SO_4)_2^{--}$ les valeurs fournies par Cromières (1997). Pour les premiers complexes, cet auteur adopte une valeur trouvée dans une base Minteq et une valeur « intermédiaire », définie arbitrairement, pour le second complexe. La constante d'équilibre du complexe neutre trouvée par Lottenbach et al. (1999) est de 2.82±0.20 est identique à l'incertitude près à celle fournie par Baes et Mesmer (1976), 2.75. Nous adopterons la valeur de Lottenbach et al. (1999), fondée sur un ensemble de données expérimentales référencées. Pour le complexe $Pb(SO_4)_2^{--}$, il n'y a pas d'accord entre les différents auteurs, les valeurs sont comprises entre 2.37 (Lottenbach et al., 1999) et 4.51 (Baes et Mesmer, 1976). Faute d'arguments, nous adopterons la valeur intermédiaire de 3.47 fournie par Martell et Smith (1997).

L'ensemble des auteurs (Lottenbach et al. 1999 ou Sverjensky et al. 1997, par exemple) s'accorde pour fonder la valeur des constantes d'équilibre de $Pb(HS)_2$,aq et $Pb(HS)_3^-$ sur le travail expérimental de Hemley (1953). Par contre les deux groupes d'auteurs précédents obtiennent des valeurs différentes parce qu'ils ne considèrent pas la même constante d'équilibre pour le sulfure solide PbS (galène). Pour pouvoir trancher cette question, nous avons cherché à déterminer la valeur de cette constante, indépendamment d'expérience de solubilité, c'est-à-dire en utilisant des mesures calorimétriques. Pour déterminer l'entropie de la galène, Chase (1998) considère deux séries de mesures différentes de la capacité calorifique à basse température. Les séries de mesures sont compatibles entre elles si l'on considère l'incertitude fournie par l'auteur de 1.70 J/mol.K pour une valeur de 91.34 J/mol.K. L'enthalpie de formation donnée par Chase (1998), -98.32±2.10 kJ/mol est compatible avec une détermination plus récente réalisée par Deore et Navrotsky (2006), 98.12±4.37 kJ/mol. Si nous retenons les valeurs données par Chase (1998), nous obtenons une constante d'équilibre de 14.84. Lottenbach et al. (1999) ont considéré, pour la constante d'équilibre de la galène, une valeur dérivée des expérimentations de Ulher et Helz (1984), soit 12.17. En fait, Shea et Helz (1991) montrent que cette valeur ne tient pas compte de la complexation du chlore avec le plomb, ce qui modifierait la valeur initiale de Uhler et Helz (1984) de 12.25 à 12.78. Les expériences de mise en solution plus récentes de Barrett et Anderson (1988) montrent, sur une gamme étendue de force ionique (de 1 à 5M) et de température (de 25 à 300°C), une solubilité compatible avec une constante d'équilibre de 14.95 à 25°C et dilution infinie. Sur la base de l'ensemble de ces arguments, nous retiendrons plutôt la constante calculée à partir des valeurs de Chase (1998) bien que, comme le souligne Barrett et Anderson (1988), le travail de Uhler et Helz (1984) semble de grande qualité, d'un point de vue expérimental.

Pour la réaction $PbS_{,cr} + HS^- + H^+ = Pb(HS)_{2,aq}$, nous adopterons la constante calculée par Lottenbach et al. (1999), moyenne entre les valeurs de Giordano et Barnes (1979) et de Hemley (1953), 0.17. De la même manière, pour la réaction $PbS_{,cr} + 2HS^- + H^+ = Pb(HS)^-_{3,aq}$, nous adopterons la constante calculée par Lottenbach et al. (1999), moyenne entre les valeurs de Giordano et Barnes (1979) et de Hemley (1953), 1.42. A partir de la constante d'équilibre de la galène 14.84, on détermine une constante d'équilibre de 15.01 et 16.26 pour les complexes $Pb(HS)_2$,aq et $Pb(HS)_3^-$, respectivement.

La question des complexes carbonatés sera abordée plus loin. Notons tout de même que dans le Tableau 34, les valeurs fournies par Phillips et al. (1988) ne figurent que comme élément de comparaison dans la mesure où elles semblent reposer

uniquement sur des estimations alors que des travaux expérimentaux sont disponibles sur ce type de complexe.

Pour les phosphates, Clever et Johnston (1980), ainsi que Lottenbach et al. (1999) recommandent l'usage des valeurs issues des travaux de Nriagu (1972, 1974). En l'absence de travaux plus récents, nous adopterons cette recommandation.

Pour les complexes fluorés, les valeurs obtenues grâce à la compilation de nombreux travaux expérimentaux par Lottenbach et al. (1999) sont proches de celles publiées par Baes et Mesmer (1976). Nous associons l'entropie calculée par Sverjensky et al. (1997) pour compléter les données thermodynamiques.

Par rapport au cadmium, il existe pourtant de nombreux articles portant sur la sorption ou la spéciation du plomb dans différents contextes. Malheureusement, assez peu sont directement exploitables d'un point de vue thermodynamique, ce qui rend la vérification de la cohérence de nos choix parfois problématique.

13.3. VERIFICATION DE LA COHERENCE DE LA SELECTION DES COMPLEXES AQUEUX

13.3.1. Complexes hydroxylés

Notre étude des complexes hydroxylés du plomb repose sur l'article de Perrera et al. (2001). Ces auteurs ont mesuré les concentrations des différents complexes de plomb par spectroscopie. Ils en ont déduit des valeurs pour les constantes de dissociation des différents complexes. Nous avons recalculé la spéciation du plomb, sur la Figure 28, en utilisant le modèle obtenu par ces auteurs. Entre les bases Slop98 et Thermochimie5, celle qui fournit le diagramme le plus proche de cette figure est la base Thermochimie5 pour laquelle le diagramme de spéciation est représenté sur la Figure 29. Pour la base Slop98, le complexe $PbOH^+$ est trop stable par rapport aux résultats de Perrera et al. (2001).

Entre les résultats de Perrera et al. (2001) et les calculs réalisés avec la base Thermochimie5, on note comme différence essentielle, l'apparition du complexe $Pb_3(OH)_5^+$ pour la base Thermochimie5. Or Perrera et al. (2001) n'ont pas identifié d'autres complexes, pour la concentration en plomb concernée (10^{-5}M). Nous ne disposons pas de données à des concentrations en plomb supérieures mais dans le doute, nous déconseillons l'usage de ce complexe. Comme le montre la Figure 31, ce complexe est particulièrement répandu pour les concentrations en plomb plus élevées. Mais il apparaît aussi lorsque la concentration en plomb dissout est faible, ce qui ne devrait pas être le cas d'après Perrera et al ; (2001). Nous conseillons d'éliminer ce complexe de la sélection. L'intégration des complexes $Pb_4(OH)_4^{++++}$ et $Pb_6(OH)_8^{++++}$ peut être envisagée si les applications visées supposent des milieux particulièrement riches en plomb dissout.

Le complexe $Pb_3(OH)_4^{++}$ n'apparaît dans aucun des cas modélisés, ni dans le travail de Perrera et al. (2001). Il semble justifié d'écarter ces espèces de la sélection.

Le complexe $Pb_2(OH)^{+++}$, pourtant dans le même cas, est conservé dans sélection. En effet, il s'agit d'un complexe essentiel pour les solutions très fortement concentrées en plomb (> 0.1M) (Lottenbach et al., 1999).

La différence majeure entre les deux modèles de spéciation concerne les espèces $Pb(OH)_3^-$ et $Pb(OH)_4^{--}$ pour lesquels Perrera et al. (2001) obtiennent des pK se traduisant par une plus grande stabilité des complexes en question. Nous avons testé une troisième solution consistant à choisir les valeurs Thermochimie5 pour $Pb(OH)^+$ et $Pb(OH)^2$, celles de Perrera et al. (2001) pour $Pb(OH)_3^-$ et $Pb(OH)_4^{--}$, tout en supprimant l'espèce $Pb_3(OH)_5^+$. Cette solution est illustrée par la Figure 30

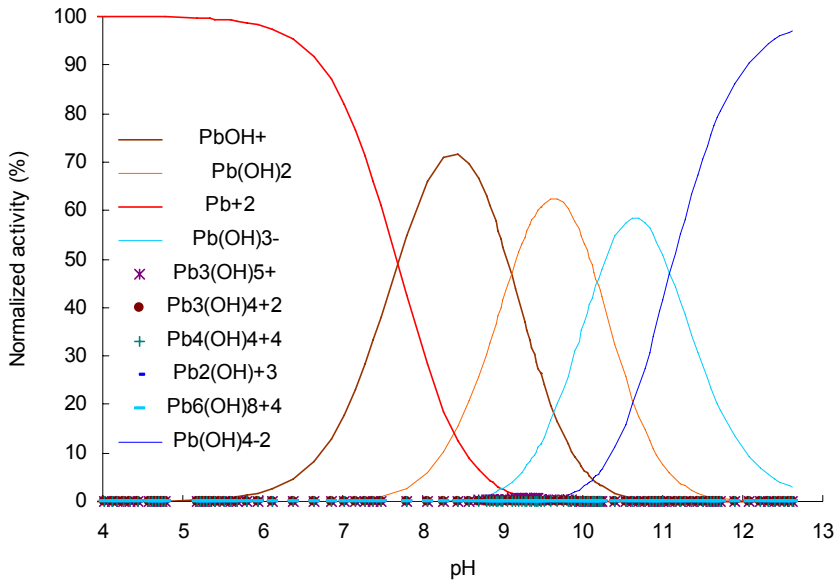


Figure 28 – Spéciation du plomb, Pb = 10^{-5} M, Modèle de Perrera et al. (2001)

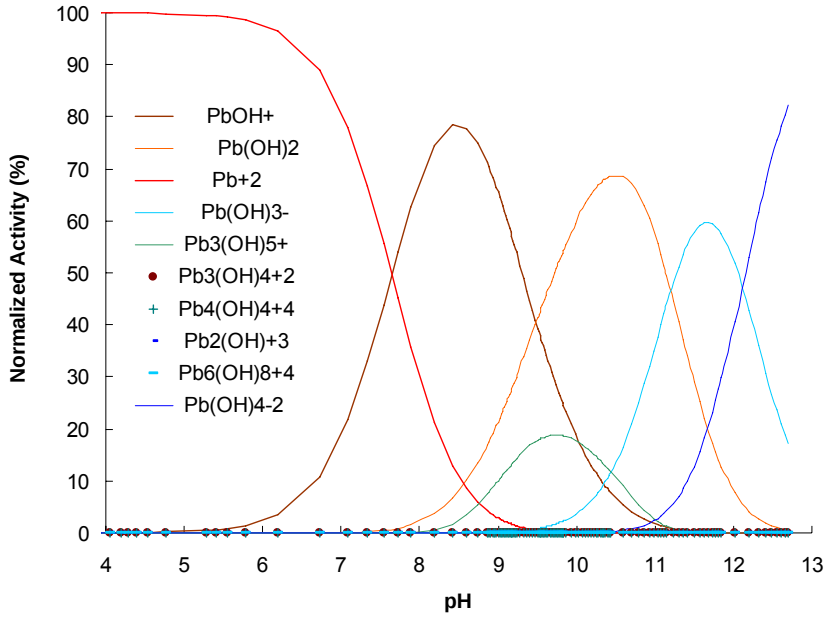


Figure 29 – Spéciation du plomb, Pb = 10^{-5} M, base Thermochimie5

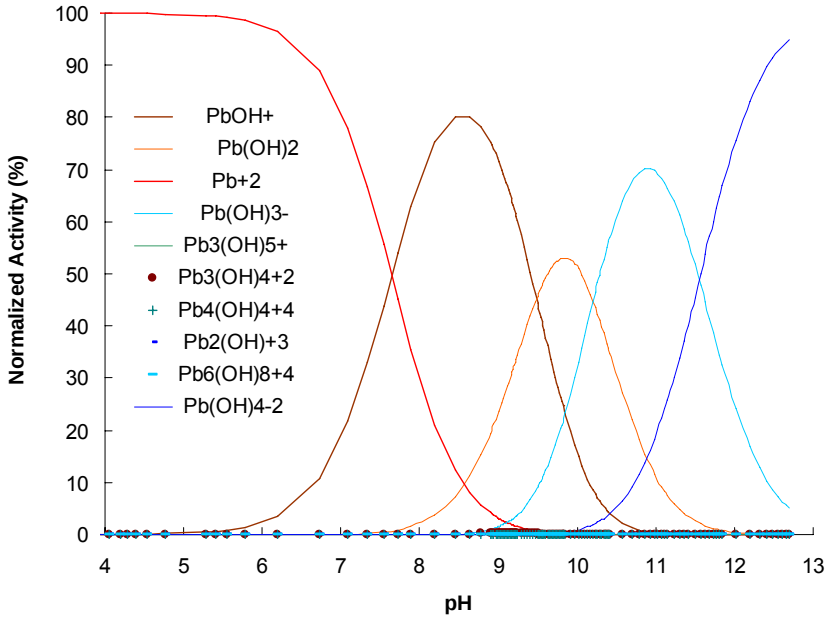


Figure 30 – Spéciation du plomb, Pb = 10^{-5} M, cette sélection

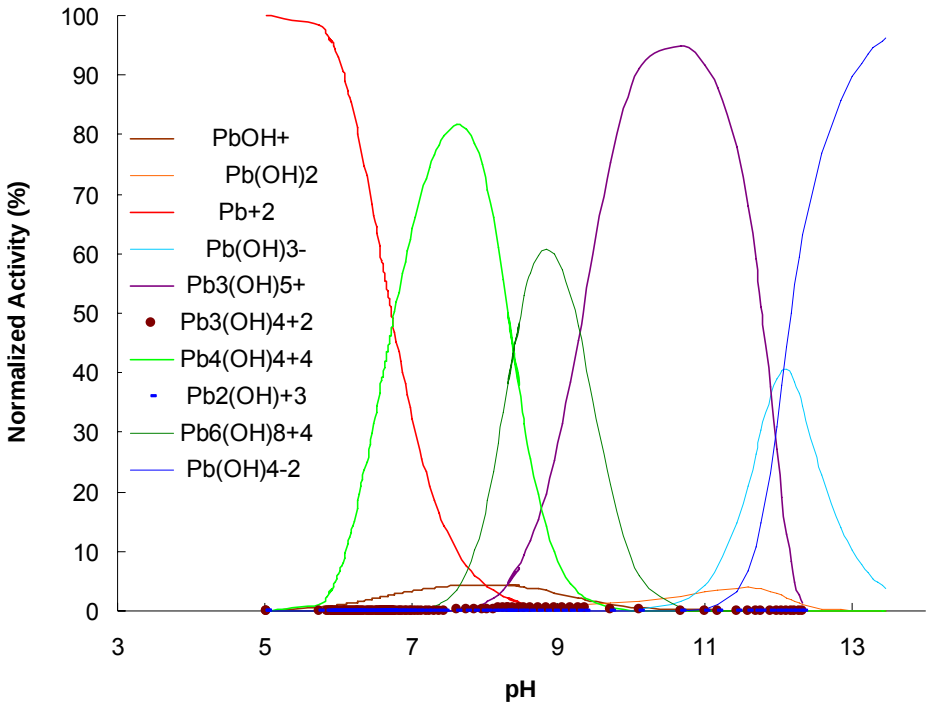


Figure 31 – Spéciation du plomb, Pb = 10^{-2} M, base Thermochimie5

Cette figure représente un bon compromis entre les deux travaux. Nous adopterons cette sélection en complétant les propriétés par les valeurs de capacité calorifique et les entropies fournies par Slop98.

13.3.2. Complexes carbonatés

Le travail expérimental de Bilinski et Schindler (1982) a pu être exploité pour discuter de la complexation du plomb par le carbone inorganique à travers la solubilité de la cérusite. D'autres auteurs ont travaillé sur la solubilité de la cérusite, par exemple. Les références de ces travaux sont citées par Clever et Johnston (1980) et Lottenbach et al. (1999). Malheureusement, ils ont été écarté de ce travail pour les raisons suivantes :

- Force ionique trop élevée pour utiliser le modèle d'activité de Debye – Hückel
- Manque d'informations sur le contrôle de la pCO_2 ou sur le milieu d'équilibre (Dorange et al. 1989 ; Marani et al. 1995)
- Dispositif ne permettant pas d'acquérir la concentration du plomb (Taylor et Lopata, 1984)
- Expériences réalisées par potentionmétrie.

Pour les phases solides, nous nous sommes basés sur le travail de Taylor et Lopata (1984). Ces derniers parviennent à obtenir l'enthalpie libre de Gibbs en utilisant la quantité de CO_2 en équilibre avec différents carbonates de plomb (Cérusite, hydrocérusite et plumbonacrite). Le grand avantage de la méthode est que la valeur obtenue est indépendante d'un modèle de spéciation et d'un modèle d'activité. Pour la cerussite, cette méthode fournie une énergie libre de -628.0 kj/mol, soit une constante d'équilibre de 13.29. Cette valeur est quasiment identique à celle déterminée par Lottenbach et al. (1999), 13.23. Elle est également proche de la valeur obtenue par Bilinski et Schindler (1982), de 13.20. A propos de cette valeur, Grauer (1999) fait remarquer que Bilinski et Schindler (1982) ont utilisé l'approximation de Davies pour des expérimentations réalisées à une force ionique de 0.3M, sachant que cette approximation est réservée aux forces ioniques faibles.

Pour les complexes aqueux $PbCO_{3,aq}$ et $Pb(CO3)_2^{--}$, nous avons dans un premier temps retenu les valeurs de constantes d'équilibre fournies par Lottenbach et al. (1999), LogK=7.30 et 10.13, respectivement. En ce qui concerne ces auteurs, on peut regretter qu'ils aient basé leur travail sur des réactions écrites avec l'espèce CO_3^{--}. En effet, lorsqu'en modélisant les résultats de Bilinski et Schindler (1982) sur la solubilité de la cérussite, nous nous sommes aperçus que l'espèce majoritaire est HCO_3^-, la contribution de H_2CO_3 augmentant avec l'augmentation du pH pour atteindre 20 à pH=9. Employer l'espèce CO_3^{--} entraine une modification de la correction de force ionique en raison de la présence d'un terme z_i^2, représentant la charge de l'ion concerné. Il est à noter que, comme la plupart des auteurs (Bilinski et Schindler 1982, Lottenbach et al. 1999), nous n'avons pas retenu d'espèce $PbHCO_3^+$. Tout d'abord, la valeur de constante d'équilibre de ce complexe est mal connue. Mais surtout, Bilinski et Schindler (1982) ont montré que la présence de complexe n'était pas nécessaire pour rendre compte correctement de la solubilité de la cérusite.

Nous avons vérifié la cohérence de notre choix initial de constantes d'équilibre à partir des travaux de Bilinski et Schindler (1982). Les résultats sont représentés sur la Figure 32. Sur cette figure, nous avons comparé les résultats de deux modélisations avec les observations expérimentales. L'accord avec les valeurs expérimentales est globalement bon. Ceci valide nos choix concernant les constantes d'équilibre de la cérusite et du complexe $Pb(CO_3)_2^{--}$. Cela confirme aussi l'inutilité du complexe $PbHCO_3^+$. Par contre, il est clair qu'une modification modérée de la valeur de la constante de PbCO3,aq améliore l'accord aux valeurs expérimentales. Au sujet de ce dernier, nous avons noté que le coefficient de corrélation (R^2) entre la constante d'équilibre et la force ionique, d'après les valeurs collectées par Lottenbach et al. (1999) est de 0.39, ce qui est faible pour une régression linéaire. Il est probable que la relation ne soit pas linéaire. Néanmoins, sur la base de cette régression, nous avons calculé une valeur de 0.30 pour l'incertitude. La valeur de 7.00 correspond à la limité inférieure de l'intervalle de confiance, à 95% de confiance. C'est la valeur que nous adopterons ici.

La constante d'équilibre est complétée par une valeur d'entropie et de capacité calorifique tirée de Helgeson et al. (1978), une valeur quasiment identique à celle de Thermochimie5, d'après le Tableau 35. Ceci vient du fait que l'ensemble des valeurs recueillies proviennent indirectement de la même source, Kelley (1960).

Pour l'hydrocerrusite, nous avons tout d'abord retenu la mesure d'enthalpie libre de Mercy et al. (1998), -1699.8 kj/mol. Ce travail est récent et présente l'avantage d'une détermination de l'énergie libre indépendante d'un modèle d'activité. Cette valeur est plus forte que celle obtenue par Taylor et Lopata (1984), -1705.0 kj/mol ou celle retenue pour Thermochimie5 -1704.4 kj/mol. Sur la Figure 33 nous avons représenté la solubilité de l'hydrocérussite, en reportant les valeurs obtenues par Bilinski et Schindler (1982) à pCO_2 atmosphérique. Tout d'abord, il faut bien constater que les points expérimentaux ne sont pas nombreux, ce qui limite la portée de l'exercice. Dans tous les cas, si l'on utilise la valeur de Mercy et al. (1998), on surévalue la quantité de plomb dissout d'un facteur 2. La constante Thermochimie5 fournit des résultats semblables à celle de Taylor et Lopata (1984). Nous sélectionnerons cette dernière par soucis de cohérence avec le cas de la cérussite et parce que la référence NEA citée ne nous est pas familière : il ne s'agit pas de l'un des ouvrages classiques, tels que Grenthe et al. (1992) par exemple.

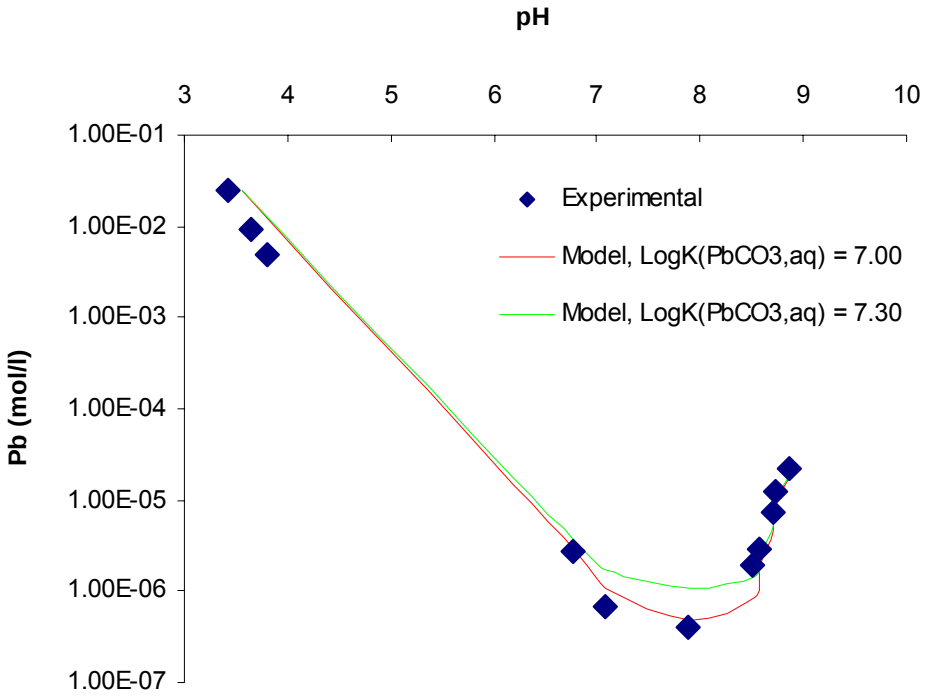


Figure 32 – Solubilité de la cerrusite à 0.3M et pCO_2 variable d'après Bilinski et Schindler (1982)

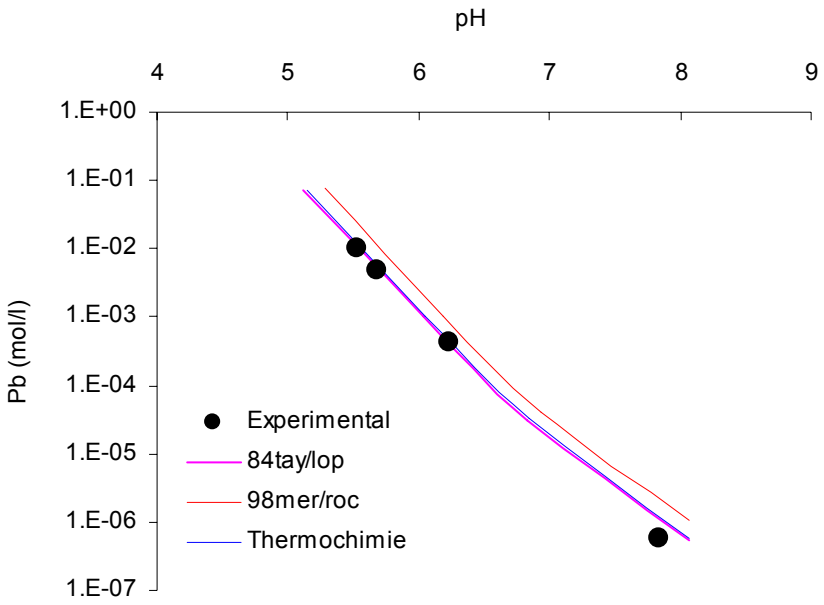


Figure 33 – Solubilité de l'hydrocerrussite à 0.01M et pression partielle de CO_2 atmosphérique, d'après Bilinski et Schindler (1982)

Une vérification supplémentaire a été entreprise. Il s'agissait de tester les valeurs retenues en utilisant les données expérimentales de Marani et al. (1995). Il faut dire que ces auteurs sont difficiles à exploiter, concernant en particulier la nature des phases à l'équilibre et la force ionique. Comme l'hydrocerrusite semble la phase principale, nous avons simulé l'équilibre avec l'hydrocerussite dans les conditions retenues par ces auteurs. Les résultats sont reproduits sur la Figure 34.

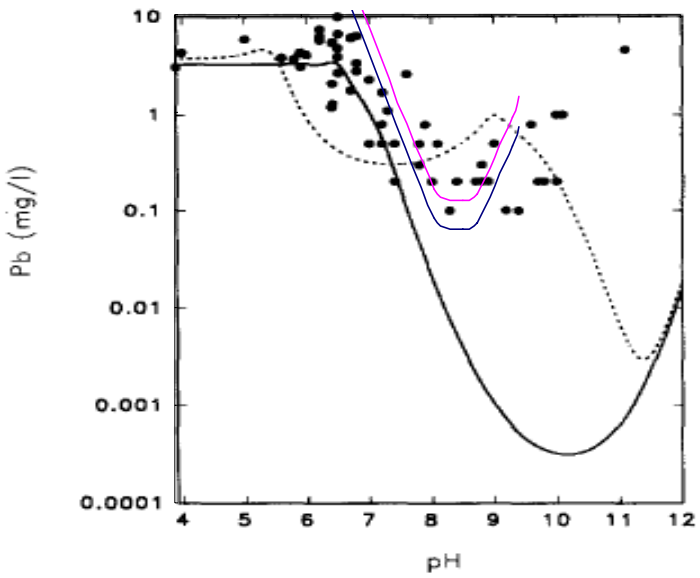


Figure 34 – Solubilité de l'hydrocerrussite à pression partielle de CO_2 atmosphérique et force ionique variable

On remarque une dispersion très importante des valeurs expérimentales qui pourrait provenir d'une absence de contrôle de la force ionique et de la présence de phases minérales différentes. Nous avons reproduit les résultats de la mise à l'équilibre de l'hydrocerussite à pression partielle de CO_2 atmosphérique en utilisant les constantes de Mercy et al. (1998) (courbe en rose) et celles de Taylor et Lopata (1984) (courbe en bleu). Ce calcul ne sert qu'à illustrer le fait que, étant donnée la dispersion expérimentale, il n'est pas possible d'utiliser les valeurs de Marani et al. (1995) pour sélectionner les propriétés thermodynamiques des phases carbonatées porteuses de plomb.

13.4. PRESENTATION DES MINERAUX PORTEURS DE PLOMB

Les propriétés des minéraux porteurs de cadmium sont présentées dans le Tableau 35. Comme précédemment, nous insistons particulièrement, dans notre processus de sélection, sur les auteurs qui proposent des données permettant de prendre en compte l'influence de la température.

Les calculs réalisés par Chase (1998) pour déterminer les propriétés thermodynamiques du litharge et du massicot distinguent clairement les deux phases, ce qui n'est pas le cas de tous les auteurs (Cromières, 1997). Pour le litharge, la constante d'équilibre calculée au moyen de ces valeurs est identique avec celle sélectionnée par Taylor et Lopata (1984), logK = -12.63. Ils indiquent que le massicot est métastable à 25°C, ce qui est conforme à la valeur de la constante d'équilibre, favorable au litharge à 25°C. Lottenbach et al. (1999) sélectionnent des constantes d'équilibres en accord avec celles calculées dans ce travail (LogK = -12.68 pour le litharge et LogK = -12.96 pour le massicot). Signalons que l'enthalpie de formation du massicot déterminée par Ganesan et al (2003) est identique à la valeur fournie par Chase (1998). Nous retenons les valeurs fournies par Chase (1998).

Pour le minium et la plattnerite, nous préférons retenir les valeurs publiées par Chase (1998) plutôt que celles de Robie et Hemingway (1995). Pour la plattnérite, Robie et Hemingway se réfèrent à Wagman et al. (1982) alors que Chase cite directement les auteurs de mesures calorimétriques. Pour la seconde phase Robie et Hemingway (1995) font référence à Chase (1985), un ouvrage remis à jour en 1998 par le même auteur. Dans le cas du minium, aucune modification n'est intervenue au cours de cette mise à jour mais cela nous permet la source originale.

En ce qui concerne l'hydroxyde de plomb, il y a controverse sur son existence même. Malgré les doutes de Taylor et Lopata (1984), il existe un jeu complet de données publiées par Latimer (1952). La constante d'équilibre obtenue est de -13.51, une valeur peu éloignée de celle obtenue par Lottenbach et al. (1999), -13.05. D'après ces mêmes auteurs, une telle valeur concernerait une forme amorphe de l'hydroxyde, la forme cristallisée n'étant stable qu'à haute température (Marani et al., 1995). Pour cette dernière phase, Marani et al. (1995) fournissent une constante d'équilibre de -8.20. Celle-ci est semblable à la valeur de -8.16 publiée par Naumov et al. (1974). Or cette valeur provient d'une interpolation entre deux constantes obtenues à 22 et 46°C, qui ne sont pas de très hautes températures. Le doute de l'existence d'une phase cristallisée persiste, nous ne retiendrons pas cette phase et sélectionnerons, pour la phase amorphe, les valeurs publiées par Latimer (1952).

La laurionite et la paralaurionite ne sont pas distinguées dans les bases de données. Deux valeurs différentes de constantes d'équilibre figurent dans les bases. La première est issue du travail de Deschamps et Charrenton (1951), avec une valeur de logK =-0.30. La seconde provient d'un travail plus récent de Nasanen et Lindell (1976) et fournit une valeur de LogK=-0.62 (Lottenbach et al., 1999). Cette dernière valeur est fondée sur des travaux plus récents. Elle a déjà été adoptée par le NIST (Martell et Smith, 1997). Nous retiendrons cette valeur en précisant que nous ne savons pas à quel solide elle s'applique. A ce sujet, Lottenbach et al. (1999) précisent que la différence de solubilité des deux solides est probablement très faible.

Une seule valeur expérimentale de la constante de solubilité de la phosgénite a pu être trouvée dans Naumov et al. (1974). Combinée à une entropie fournie par Rickard et Nriagu, 1978), cette valeur permet de compléter les propriétés thermodynamiques de cette phase.

Nous sélectionnons, pour les propriétés thermodynamiques de la cotunnite, les valeurs de Chase (1998). Nous remarquons un remarquable accord entre toutes les sources pour l'enthalpie libre de formation de cette phase. Les données de Chase (1998) permettent de compléter la dépendance à la température des propriétés thermodynamiques, avec une valeur pour la capacité calorifique de la phase, à 25°C. Elles sont également identiques à celles retenues par Naumov et al. (1974) et Lottenbach et al. (1999).

Pour l'anglésite, nous adopterons les valeurs fournies par CODATA qui constituent des données de référence. La solubilité de la lanarkite a été étudiée plus particulièrement par Abdul-Samad et al. (1982). Ces auteurs concluent à une nécessaire modification de l'enthalpie libre de la phase donnée par Naumov et al. (1974). Pour l'entropie, la valeur fournie par ce derniers auteurs constitue la seule source à notre connaissance.

En ce qui concerne la phase silicatée $PbSiO_3$, l'enthalpie libre de Thermochimie5 (Cromières, 1997) semble étonnement élevée, dépassant la valeur fournie par Naumov et al. (1974) et Chase (1998) pour la phase vitreuse. Pour cette phase, nous préfèrerons les valeurs publiées par ce dernier auteur, qui sont cohérentes avec le fait que la phase vitreuse est en principe moins stable, à 25°C, que son équivalent cristallisé. Ce sont également les valeurs fournies par Chase (1998) que nous sélectionnerons pour la phase Pb_2SiO_4. Il faut noter que les arguments de Cromières (1997) pour justifier son choix reposent sur la concentration en plomb analysée dans des eaux de ciment. L'auteur ne semble pas prendre en compte la question de l'importance des facteurs cinétiques sur l'atteinte de l'équilibre, une question importante pour les silicates.

Les valeurs publiées par Nriagu (1974) pour l'hydroxypyromorphite, pour $Pb_3(PO_4)_2$ et la pyromorphite sont issues de travaux expérimentaux réalisés par cet auteur (Nriagu 1972 notamment). Les constantes d'équilibre des complexes aqueux $PbHPO_4$ et $Pb(H_2PO_4)^+$ sont également tirées du travail expérimental fournit par cet auteur et sont donc cohérentes avec les constantes des phases solides. Suivant les recommandations de Clever et Johnston (1980) et de Lottenbah et al. (1999), nous sélectionnons ces valeurs. Les constantes reportées pour les autres phosphates sont toutes issues des travaux de Nriagu (1972, 1974). Cette sélection est identique à celle de Lottenbach et al. (1999) et s'explique du fait que Nriagu a réalisé sur les phosphates de plomb un travail innovant pour l'époque et qui n'a pas été repris depuis. Pour ce type de phases, nous n'avons que peu de commentaire à faire puisque la source des données est quasiment unique. L'enthalpie libre de formation de l'hinsdalite provenant d'une estimation, il convient de rester prudent quant à son utilisation. Dans le même ordre d'idées, nous n'avons pas fait figurer dans ce document les estimations d'Essington et al. (2004) sur l'enthalpie de formation de ces phases.

Nous apportons enfin quelques précisions concernant les phases carbonatées. Pour Lottenbach et al. (1999), seuls Taylor et Lopata (1984) ont pu calculer de manière traçable et satisfaisante l'enthalpie libre de formation de la plumbonacrite $Pb_{10}O(OH)_6(CO_3)_6$, nous adopterons dans le présent travail la valeur apportée par ces auteurs. L'entropie et la capacité calorifique de la cerrussite est donnée par Kelley (1960), la seule source que nous ayons pu identifier. Les carbonates $PbCO_3.PbO$ et $PbCO_3.(PbO)_2$ n'apparaissent que lorsque la pression partielle en CO_2 est supérieure à 1 atmosphère (Pring et al., 1990). Nous n'avons pas cru bon d'inclure ces phases dans notre sélection.

Le solide fluoré possède, chez Chase (1998) une enthalpie de formation dont l'incertitude est de 4.2 kJ/mol et qui pourrait expliquer la différence de valeur de la constante d'équilibre entre cet auteur et Lottanbach et al. (1999), 7.64 et 7.52, respectivement. Nous avons préféré retenir la constante de ces derniers auteurs, complétée par l'ensemble des autres fonctions thermodynamiques fournies par Chase (1998).

Pour les phases solides et les complexes associant le cadmium avec l'azote, le bore, l'iode et l'arsenic, nous n'avons pas sélectionné de valeurs dans le cadre de ce travail, faute de temps. Cela dit, dans la mesure où ce travail de sélection critique et argumentée a été réalisé par ENVIROS, suivant les recommandations NEA-TDB, nous recommandons de conserver les choix précédents.

Phase	Name	LogK	ΔG^0_f (kJ/mol)	ΔH^0_f (kJ/mol)	S^0 (J/mol.K)	a (J/mol.K)	$b*10^3$ (J/mol.K²)	$c*10^{-5}$ (J/mol/K)	V (cm^3/mol)	Références
PbO (red)	Litharge	***-12.63***	***-189.279***	**-219.409**	**66.32**	**-200.77**	**575.90**	**66.54**		98cha
		-12.56	*-189.697*	-219.827	66.32	51.02	10.27	-7.39		78hel/del
		-12.70	*-188.900*	-218.976	66.50					Thermochimie5 (95rob/hem)
PbO (yellow)	Massicot	***-12.74***	***-188.642***	**-218.062**	**68.70**	**-156.17**	**460.02**	**57.59**		98cha
PbO_2	Plattnerite	*-49.09*	*-218.321*	-277.400	71.80					95rob/hem
		-49.60	***-215.391***	**-274.470**	**71.80**	65.63	18.99	-8.99		98cha
Pb_3O_4	Minium	*-73.53*	*-601.615*	-718.700	212.00	177.90	33.30		76.81	95rob/hem
		-73.53	***-601.589***	**-718.686**	**211.96**	174.41	40.28	-27.96		98cha
$Pb(OH)_2$		*-13.05*	*-420.900*	-515.900	82.00					82wag/eva
		-13.51	***-421.389***	**-514.600**	**88.00**					52lat
$PbCl_2$	Cotunnite	*4.81*	*-314.111*	-359.406	135.98	66.78	33.47		47.09	74nau/ryz
		4.80	*-314.076*	-359.356	136.00					Thermochimie5
		4.81	***-314.111***	**-359.400**	**135.98**	**68.80**	**28.56**	**-0.21**		98cha
		4.80	*-314.073*	-359.356	136.00					82wag/eva
PbClOH	Paralaurionite/ laurionite	-0.25	-391.200	-460.417	**112.10**				41.35	78ric/nri
		-0.20	*-391.456*	-460.672	112.10					97cro
		-0.62								99lot/och
		-0.30								74nau/ryz
		-0.62	***-389.058***	***-458.274***	**112.1**					Selected
PbS	Galena	***14.84***	***-96.676***	**-98.320**	**91.34**	**46.77**	**9.42**	**-0.12**	31.49	98chas
		14.82	*-96.641*	-98.324	91.21	46.74	9.21			78hel/del
				-98.120						06deo/nav
		14.85	*-96.763*	-98.300	91.70					95rob/hem
		12.16	*-81.461*	-83.147	91.20					Thermochimie5
		15.84	*-102.414*	-100.400	91.20	49.50				82wag/eva
$PbCO_3$	Cerussite	*13.46*	*-628.948*	-702.703	130.96	51.84	111.29		40.59	74nau/ryz
		13.29	***-628.000***							84tay/lop
		13.50	*-629.177*	-702.912	**131.00**	**51.84**	**119.66**			60kel
		12.85	-625.500	*-699.223*	131.00					Thermochimie5
		13.29	**-628.00**	***-701.723***	**131.00**					Selected

Phase	Name	LogK	ΔG^0_f (kJ/mol)	ΔH^0_f (kJ/mol)	S^0 (J/mol.K)	a (J/mol.K)	$b*10^3$ (J/mol.K²)	$c*10^{-5}$ (J/mol/K)	V (cm^3/mol)	Références
$Pb_3(CO_3)_2(OH)_2$	Hydrocerussite	***17.91***	**-1705.000**							84tay/lop
				-1914.200						83san/bar
		17.80	*-1704.391*							Thermochimie5
		17.80	*-1704.391*							92bal/nor
		17.91	**-1705.000**	**-1914.200**	***455.51***					Selected
$Pb_{l0}O(OH)_6(CO_3)_6$	Plumbonacrite	***42.09***	**-5310.000**							84tay/lop
$Pb_2(CO_3)Cl_2$	Phosgenite	**19.90**	***-725.223***	***-844.259***	**266.90**					78ric/nri (S°) 74nau/ryz
$PbSO_4$	Anglesite	*7.85*	*-813.023*	-919.936	148.57	**45.90**	**130.00**		**47.95**	78hel/del
		7.85	***-813.036***	**-919.970**	**148.50**					CODATA
$PbSO_4$:PbO	Lanarkite	*0.42*	*-1032.027*	-1171.520	**206.69**				76.08	74nau/ryz
		-2.63	***-1014.609***							82abd/tho
		-2.63	***-1014.609***	***-1154.096***	**206.69**					Selected
$PbSiO_3$	Alamosite	*-5.80*	*-1061.711*	-1145.705	109.62	159.24	40.58	-58.20		74nau/ryz
		-6.17	***-1061.091***	**-1144.993**	**109.93**	**90.11**	**54.44**	**-14.47**		98cha
		-7.83	*-1050.083*	-1134.083	109.60					97cro
$PbSiO_3$	Glass	***-6.60***	***-1058.627***	**-1137.630**	**126.36**	**146.73**	**8.28**	**-43.64**		74nau/ryz
Pb_2SiO_4,cr				-1363.100	186.60	137.15				82wag/eva
		-15.89	***-1267.003***	**-1377.880**	**186.83**	**126.14**	**84.60**	**-12.76**		98cha
		-19.23	*-1246.390*	-1357.336	186.60					97cro
$Pb_3(PO_4)_2$		*2.98*	*-2363.992*	-2585.776	**353.10**	**256.27**			**115.77**	82wag/eva
		5.26	***-2377.043***							74nri
		5.28	*-2377.157*							99lot/och
		5.26	***-2377.043***	***-2598.892***	**353.10**	**256.27**			115.77	Selected
$Pb_4O(PO_4)_2$		**-2.24**	***-2595.611***							74nri
$Pb_5(PO_4)_3(OH)$	Hydroxy-pyromorphite	**4.15**	***-3793.475***						187.38	74nri
		4.11	*-3793.239*							99lot/och
$Pb_5(PO_4)_3Cl$	Pyromorphite	**25.75**	***-3810.846***						192.66	74nri
$Pb_5(PO_4)_3F$	Pyromorphite-F	**13.10**	***-3888.945***							74nri
$Pb_5(PO_4)_3Br$	Pyromorphite-Br	**19.45**	***-3747.518***							74nri

Phase	Name	LogK	ΔG^0_f (kJ/mol)	ΔH^0_f (kJ/mol)	S^0 (J/mol.K)	a (J/mol.K)	$b*10^3$ (J/mol.K²)	$c*10^{-5}$ (J/mol/K)	V (cm^3/mol)	Références
$Al_3PPbSO_8(OH)_6$	Hinsdalite	-6.67	*-4753.000*						142.80	78ric/nri
$PbAl_3(PO_4)_2(OH)_5{:}H_2O$	Plumbogummite	**-13.24**	***-5108.730***							74nri
$PbHPO_4$		**4.25**	***-1185.649***							74nri
		2.90	*-1177.960*	-1310.429	**137.24**				53.56	74nau/ryz
		4.22	*-1185.474*							99lot/och
		4.22	*-1185.474*							92bal/nor
		4.25	***-1185.649***	***-1318.116***	**137.24**				3.56	Selected
$Pb(H_2PO_4)_2$		**9.84**	***-2354.710***							74nri
PbF_2		**7.52**								99lot/och
		7.48								80cle/joh
		7.64		-676.971	**113.00**	**77.53**	**6.22**	**-6.33**		98cha
		7.52	***-630.209***	***-676.310***	**113.00**	**77.53**	**6.22**	**-6.33**		Selected

Tableau 35 – Propriétés des minéraux porteurs de plomb

14. Conclusion

Nous avons présenté une sélection argumentée de constantes thermodynamiques applicable aux systèmes géologiques et au domaine de l'environnement au sens large. Nous avons essayé de prendre en compte le plus d'arguments objectifs possibles pour étayer et justifier nos choix.

Par rapport aux bases classiques telles que Slop98 ou Thermochimie5, la sélection présente des arguments en faveur d'un changement des propriétés d'éléments fondamentaux tels que l'aluminium ou le silicium.

Mais le principal écueil que l'on peut rencontrer au cours d'un tel exercice est le manque de données, le manque de travaux expérimentaux servant à justifier un choix. Ce problème apparaît dans la section consacrée au plomb.

Pour la suite, la sélection pourra s'étendre à d'autres métaux. Mais certains complexants n'ont pas été traités dans le cadre de cette revue. Des besoins sont apparus notamment en ce qui concerne l'azote ou le fluor.

Enfin, les limites de nos techniques d'évaluation apparaissent en particulier pour les éléments les plus solubles tels que le potassium, le sodium, le chlore. Dans ces cas de figure, l'utilisation de modèle de type Pitzer ou SIT se justifie pleinement et semble incontournable.

15. Bibliographie

00gun/arn - Gunnarson I., and Arnórsson S., 2000. Amorphous silica solubility and the thermodynamic properties of H_4SiO_4,aq in the range of 0° to 350°C at P_{sat}. Geochimica et Cosmochimica Acta, 64, p. 2295–2307.

00man/mau - Manecki M., Maurice P.A. and Traina S.J., 2000. Uptake of aqueous Pb^{+2} on Cl^-, F^-, and OH^- apatites: mineralogic evidence for nucleation mechanisms. American Minerealogist, 85, pp. 932-942.

00rea/fag - Reardon E.J., and Fagan R., 2000. The calcite/portlandite phase boundary: enhanced calcite solubility at high pH. Applied Geochemistry, 15, p. 327-335.

00she/bar – Sherman L.A. et Barak P., 2000. Solubility and Dissolution Kinetics of Dolomite in Ca–Mg–HCO_3/CO_3 Solutions at 25°C and 0.1 MPa Carbon Dioxide. Soil Science Society of America Journal, 64, pp. 1959-1968.

01aya/mad - Ayati M., and Madsen H.E.L., 2001. Solubility Product of the Cadmium Phosphate $Cd_5H_2(PO_4)_4.4H_2O$ at 37 °C. J. Chem. Eng. Data, 46, p. 113-116.

01ben/jem - Ben Cherifa A., and Jemal M., 2001. Synthése et Thermochimie5 de phosphates au cadmium: Partie I: Cas du phosphate tricadmique et de la chlorapatite cadmiée. Thermochimica Acta, 366, p. 1-6.

01ben/pal - Bénézeth P., Palmer D.A., and Wesolowski D.J., 2001. Aqueous high-temperature solubility studies. II. The solubility of boehmite at 0.03 m ionic strength as a function of temperature and pH as determined by in situ measurements. Geochimica et Cosmochimica Acta, 65, p. 2097–2111.

01fia/nav - Fialips C.-I., Navrotsky A., and Petit S. 2001. Crystal properties and energetics of synthetic kaolinite. American Mineralogist, 86, pp. 304.311.

01mar - Marion G.M., 2001. Carbonate mineral solubility at low temperatures in the Na-K-Mg-Ca-H-Cl-SO_4-OH-HCO_3-CO_3-CO_2-H_2O system. Geochimica et Cosmochimica Acta, 65, 1883-1896.

01per/hef - Pererra N.W., Hefter G., and Sipos P.M., 2001. An Investigation of the Lead(II)-Hydroxide System. Inorg. Chem., 40, p. 3974-3978.

01pre/gam - Preis W., and Gamsjäger H., 2001. Invited Review Thermodynamic Investigation of Phase Equilibria in Metal Carbonate-Water-Carbon Dioxide Systems. Monatshefte für Chemie, 132, p. 1327-1346.

01sch/sho - Schulte M.D., Shock E.L. and Wood R.H., 2001. The temperature dependence of the standard-state thermodynamic properties of aqueous nonelectrolytes. Geochimica et Cosmochimica Acta, 65, p. 3919-3930

01ste - Stephansson A., 2001. Dissolution of primary minerals of basalt in natural waters I. Calculation of mineral solubilities from 0°C to 350°C. Chemical geology, pp 225-250.

01tag/sch - Tagirov B., and Schott J., 2001. Aluminum speciation in crustal fluids revisited Geochim. Cosmochim. Acta (Helgeson's special issue), 65, p. 3965-3992.

01wen/mus - Wentzel M.C., Musvoto E.V. and Ekama G.A., 2001. Application of integrated chemical – physical processes modelling to aeration treatment of anaerobic digester liquors. Environmental Technology, Vol. 22. pp 1287-1293.

02dut - Dutrizac J.E., 2002. Calcium sulphate solubilities in simulated zinc processing solutions. Hydrometallurgy, 65, p. 109–135.

02ell/ros - Ellison, S.L.R., Rosslein, M., and Williams, A., 2002. EURACHEM/CITAC Guide: Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement, Ellison, S.L.R., Rosslein, M., and Williams, A., Eds., 2nd ed, 120 p.

02hum/ber - NAGRA - Hummel W., Berner U., Curti E., Pearson F.J., and Thoenen T., 2002. Nagra/PSI Chemical Thermodynamic Data Base 01/01. Universal Publishers (uPUBL.com), 600 pp.

03alt/met - Altamaier M., Metz V., Neck V., Müller R.and Fanghänel Th., 2003. Solid-liquid equilibria of $Mg(OH)_2$(cr) and $Mg_2(OH)_3Cl{\bullet}4H_2O$(cr) in the system Mg-Na-H-OH-Cl-H_2O at 25°C. Geochimica et Cosmochimica Acta, 67, p. 3595–3601.

03chr - Christov C., 2003. Thermodynamic study of the aqueous sodium, potassium, and chromium chloride systems at the temperature 298.15K. J. Chem. Thermodynamics, 35, p. 909–917.

03fia/maz - Fialips C.I., Mazlan J., Beaufort D. and Navrotsky A., 2003. New thermochemical evidence on the stability of dickite vs. kaolinite. American Mineralogist, 88, pp. 837-845.

03fre/voi - Freyer D., and Voigt W., 2003. Invited Review : Crystallization and Phase Stability of $CaSO_4$ and $CaSO_4$ – Based Salts. Monatshefte für Chemie, 134, p. 693–719.

03gan/gna - Ganesan R., Gnanasekaran and Srinivasa R.B., 2003. Standard molar Gibbs free energy of formation of PbO(s) over a wide temperature range from EMF measurements. Journal of Nuclear Materials, 320, p. 258–264.

03web/hun - Weber C.F., and Hunt R.D., 2003. Modeling Alkaline Silicate Solutions at 25 °C. Ind. Eng. Chem. Res., 42, p. 6970-6976.

04ess/fos - Essington M.E., Foss J.E. and Roh Y., 2004. The soil mineralogy of lead at Horace's Villa. Soil Sci. Soc. Am. J., 68, p. 979-993.

04fab/sax - Fabrichnaya O.B., Saxena S.K., Richet P. and Westrum E.F., 2004. Thermodynamic Data, Models and Phase Diagrams in Multicomponent Oxide Systems, Springer, New York.

04loo/pas - Loos D., Pasel C., Luckas M., Schmidt Klaus G., and Herbell J.D., 2004. Experimental investigation and modelling of the solubility of calcite and gypsum in aqueous systems at higher ionic strength. Fluid Phase Equilibria, 219, p. 219–229.

04mar - Mariner P., 2004. In-Drift Precipitates/Salts Analysis. U.S. DOE Report ANL-EBS-MD-000045, REV 00, Nevada

04roi - Roine A., 2004. HSC Chemistry: v5.0, Outokompu Research Oy: Pori.

04smi/mar - Smith R.M., and Martell A.E., 2004. NIST Critically Selected Stability Constants of Metals Complexes Database, V 8.0. National Institute of Standards and Technology (NIST); Texas A & M University.

06bla/gau - Blanc P., Gaucher E.C., Lassin A., Piantone P., Tournassat C., Burnol A., Bourbon X. and Jacquot E., 2006. Modelling concrete-clay interaction: the concrete system, in prep

06deo/nav - Deore S., and Navrotsky A., 2006. Oxide melt solution calorimetry of sulfides: Enthalpy of formation of sphalerite, galena, greenockite, and hawleyite. American Mineralogist, 91, p. 400-403.

06gau/bla - Gaucher E.C., Blanc P., Bardot F., Braibant G., Buschaert S., Crouzet C., Gautier A., Girard J.P., Jacquot E., Lassin A., Negrel G., Tournassat C., Vinsot A., Altmann S., 2006. Modelling the porewater chemistry of the Callovian–Oxfordian formation at a regional scale. C. R. Geosciences, in press.

06mes/bou - Messnaoui B., and Bounahmidi T., 2006. On the modeling of calcium sulfate solubility in aqueous solutions. Fluid Phase Equilibria, 244, p. 117–127.

07gan – Ganoa X., 2007. Personnal Communication.

28lat/gre - Latimer W., and Greensfelder B.S., 1928. The heat capacity and entropy of cesium alum from 18 to 300° absolute. The entropy of aluminium ion. The potential of the aluminium electrode from thermal data. Journal of the American chemical society, pp. 2202 – 2213.

33dan - D'Ans J., 1933. Die Losegleichgewichte der Systeme der Salze ozeanischer Salzablagerungen. Kaliorschungs Anstalt GmbH, Berlin Verlagsgesellschaft fur Ackerbau MBH, Berlin SW11

37hil - Hill A.E., 1937. J. Am. Chem. Soc., 59, p. 2242.

37kie - Kielland J., 1937. Individual Activity Coefficients of Ions in Aqueous Solutions. Journal of the American Chemical Society, 59, p. 1675-1678.

40rol/erv - Roller P.S., and Ervin G., 1940. The system calcium oxide-silicawater at 30°C. The association of silicate ion in dilute alkaline solution. J. Amer. Chem. Soc., 62, p. 461-471.

40sbo/bia - Sborgi U., and Bianchi C., 1940. Gazz. Chim. Ital., 70, p. 823.

41cor - Correns C.W., 1941. Beitrage zur Petrographie und Genesis der Lydite (Kieselschiefer): Preuss. Geol. Ladesanstalt, Mitt. d. Abt. f. Gesteins-, Erz-, Kohle-und Salz-Untersuchungen, 1, p. 18-38.

50ken - Kennedy G.C., 1950. A portion of the system silica-water. Econ. Geol., 45, p. 629-653.

51des/cha – Deschamps P. and Charreton B., 1951. Comptes rendus, 232, p. 162.

51sch/mul - Schwarz V.R., and Muller W.D., 1951. Die wasserlosliche monokieselsaure. Z. Anorg. Allg. Chemie., 2296, p. 273-279.

52lat - Latimer W.M., 1952. Oxidation states of the elements and their potentials in aqueous solution, Prentice-Hall, New Jersey,.392 pp.

53bel/geo - Bell R.P. and George J.H.B., 1953. The complete dissociation of some thallous and calcium salts at different temperatures. Trans. Faraday Soc., 49, pp. 619-627.

53hem - Hemley J.J., 1953. A study of lead sulfide solubility and its relation to ore deposition. Econ. Geol., 48, p. 113-138.

53pag - Page F.M., 1953. The dissociation constants of thiosulphuric acid. J. Chem. Soc., p. 1719-1724.

54ale/hes - Alexander G.B., Heston W.M. and Iler R.K., 1954. The Solubility of Amorphous Silica in Water. J. Phys. Chem., 58, p. 453.

54dan - D'Ans J., Bredtschneider D., Eick H., and Freund H-E., 1954. Kali u Steinsalz, 9, p. 17.

56smi/alb - Smith R.M. et Alberty, R.A, 1956. The apparent stability constants of ionic complexes of various adenosine phosphates with monovalent cations. J. Phys. Chem., 60, pp. 180-184.

57gre/pri - Greenberg S.A., and Price E.W., 1957. The solubility of silica in solutions of electrolytes. J. Phys. Chem., 61, p. 1539-1541.

57oka/oku - Okamoto G., Okura T., and Goto K., 1957. Properties of silica in water. Geochimica et Cosmochimica Acta, 12, p. 123-132.

59ing - Ingri N., 1959. Equilibrium studies of polyanions IV. Silicate ions in NaC1 medium. Acta Chem. Scand. 13, p. 758-775.

59lag - Lagerstrom G., 1959. Equilibrium studies of polyanions III. Silicate ions in $NaClO_4$ medium. Acta Chem. Scand., 13, p. 722-736.
59wol/ove - Wolhoff J.A. and Overbeek J.Th.G., 1959. Determination of Equilibrium Constants for a Number of Metal-Phosphate Complexes. Rec. Trav. Chim. 78, p. 759-782.

60gar/tho - Garrels R.M., Thompson M.E., and Siever R., 1960. Stability of some carbonates at 25 degrees C and one atmosphere total pressure. Am. J. Sci., 258, p. 402-418.

60kel - Kelley K.K., 1960. Contributions to the data on theoretical metallurgy. XIII. High-temperature heat-content, heat-capacity, and entropy data for the elements and inorganic compounds. U.S. Bureau of Mines Bulletin, 584.

60kit - Kitahara S., 1960. The solubility of quartz in water at high temperatures and high pressures. Rev. Phys. Chem. Japan, 30, p. 109-137.

60pou - Pourbaix M., 1960. Standard free energies of formation at 25°C, CEBELCOR Report, 684, Brussels, 57 pp.

60van/bru - van Lier J.A., de Bruyn P.L., and Overbeek J.T.G., 1960. The solubility of quartz. J. Phys. Chem., 64, p. 1675-1682.

61bar/kel – Barany R., and Kelley K.K., 1961. Heats and free energies of formation of gibbsite, kaolinite, halloysite and dickite. U.S. Bur. Mines Rept. Inv. 5825.

61boc - Bock E., 1961. Can. J. Chem., 39, p. 1746.

61kin/wel - King E.G. and Weller W.W., 1961. Low-temperature heat capacities and entropies at 298.158K of diaspore, kaolinite, dickite and halloysite. U.S. Bureau of Mines Report of Investigation, 5810, 6 p.

61kin/wel – King E.G., and Weller W.W., 1961. Low-temperature heat capacities and entropies at 298.15 K of diaspore, kaolinite, dickite and halloysite. U.S. Bur. Mines Rept. Inv. 5810.

61tru/hos - Truesdell A.H., and Hostetler P.B., 1961. Dissociation constants of KSO_4 from 10°-500C. Geochim. Cosmochim. Acta, 32, p. 1019-1022.

62gar/tho - Garrels R.M., and Thompson M.E., 1962. A chemical model for sea water at 25 degrees C and one atmosphere total pressure. Am. J. Sci., 260, p. 57-66.

62mor/fou - Morey G.W.. Foumier R.O., and Rowe J.J., 1962. The solubility of quartz in water in the temperature interval from 25” to 300°C. Geochim. Cosmochim. Acta 26, pp. 1029- 1043.

62sie - Siever R., 1962. Silica Solubility, 0-200°C, and the diagenesis of siliceous sediments. J. Geol., 70, p. 127- 150.

63fri/pee - Frink C.R., and Peech M., 1963. Hydrolysis of the aluminum ion in dilute solutions. Inorg. Chem. 2, pp. 473–478.

63hos – Hostetler P.B., 1963. The stability and surface energy of Brucite in water at 25°C. Am. J. Sci., 261, p. 238-258.

63tay/fra - Taylor A.W., Frazier A.W., Gurney E.L. and Smith J.P., 1963. Solubility Products of Di-and Trimagnesium Phosphates and the Dissociation of Magnesium Phosphate Solutions. Trans. Faraday Soc., 59, pp. 1585-1589.

64bar - Barany R., 1964. Heat and Free Energy of Formation of Muscovite. U S Bur. Mines Rep. Invest., 6356., 6p.

65gam/stu - Gamsjäger H., Stuber H.U., and Schindler P., 1965. Helv. Chim. Acta, 48, p. 723.

65grè/bas - Grèzes G., and Bassett M., 1965. Contribution a l'etude de 1s eolubilite du carbonate de calcium. Compt. Rend. Accad. Sci., 260, p. 869-872.

65pol/hem - Polzer W.L., and Hem J.D., 1965. The dissolution of kaolinite. J. Geophys. Res. 70, pp. 6233-6240.

66ki - Kittrick J.A., 1966 - Free energy of formation of kaolinite from solubility measurements. American Mineralogist, 51, 1457–1466.

67and/con - Andon R.J.L., Consell J.F., Martin J.F. and Mash C.J., 1967. Thermodynamic Properties of Phosphorus Compounds: II. Low Temperature Heat Capacity and Entropy of Sodium Mono-, Di-, and Triphosphates. J. Appl. Chem., 17, pp. 65-70.

67nak/ras - Nakayama F.S. and Rasnick B.A., 1967. Calcium electrode method for measuring dissociation and solubility of calcium sulfate dihydrate. Anal. Chem., 39, pp. 1022-1023.

68chu/mar - Chughtai A., Marshall R. and Nancollas G.H., 1968. Complexes in Calcium Phosphate Solutions. J. Phys. Chem., 72, pp. 208-211.

68dan - D'Ans J., 1968. Kali Steinsalz, 5, p. 109.

68nak - Nakayama M., 1968. Calcium activity, complex and ion-pair in saturated CaCO, solutions. Soil sci., 106, p. 429-434.

68rac/sop – Racz G.J. et Sopper R.J., 1968. Solubility of dimagnesium phosphate trihydrate and trimagnesium phosphate. Can. J. Soil Sci., 48, pp. 265-269.

68ree/kel - Reesman A.L., and Keller W.D., 1968. Aqueous solubility of highalumina and clay minerals. Amer. Mineral. 53, pp. 929-941.

68val/kog - Valyashko V.M., Kogarko L.N., and Khodakovskiy I.L., 1968. Stability of fluorapatite, chlorapatite, and hydroxyapatite in aqueous solutions at different temperatures. Geochemistry International, 5, pp. 21-30.

69cha - Charlot G., 1969. Les réactions chimiques en solution. Masson et Cie, Paris.

69qui/mar - Quist A.S., and Marshall W.L., 1969. The electrical conductances of some alkali metal halides in aqueous solutions from 0 to 800” and pressures to 4000 bars. J. Phys. Chem., 73, p. 978-985.

71cre/and - Crerar D.A., and Anderson G.M., 1971. Solubility and solvation reactions of quartz in dilute hydrothermal solutions. Chem. Geol., 8, p. 107- 122.

71ell/gig - Ellis A.J., and Giggenbach W., 1971. Hydrogen sulphide ionization and sulphur hydrolysis in high temperature solution. Geochim. Cosmochim. Acta, 35, p. 247-260.

71han/pet - Hanna E.M., Pethybridge A.D. and Prue J.E., 1971. Ion association and the analysis of precise conductometric data. Electrochim. Acta, 16, pp. 677-686.

71mac/gee - Mackenzie F.T., and Gees R., 1971. Quartz: Synthesis at earthsurface conditions. Science, 173, p. 533-535.

71nri - Nriagu J.O., 1971. Experimental investigation of a portion of the system PbS-NaCl-HCl-H_2O at elevated temperatures. American Journal of Science, 271, p.157-169.

71wal/rob - Waldbaum D.R., and Robie R.A., 1971. Calorimetric investigation of Na-K mixing and polymorphism in the alkali feldspars. Zeitschrift fu¨ r Kristallographie, 134, pp. 381–420.

72ham/wu - Hamer W.J. and Wu Y.-C., 1972. Osmotic coefficients and mean activity coefficients of univalent electrolytes in water at 25°C. J. Phys. Chem. Ref. Data, 1, pp. 1047-1100.

72hem/rob - Hemingway B.S. and Robie R.A., 1972. The heat capacities at low temperatures and entropies at 298.15 K of huntite, CaMg3(CO3)4, and artinite, Mg2(OH)2CO3 z 3 H2O. Am. Mineral., 57, pp. 1754–1767.

72nri - Nriagu J.O., 1972. Lead orthophosphates. I. Solubility and hydrolysis of secondary lead orthophosphate. Inorg. Chem., 11, p. 2499-2503.

72rob/hem - Robie R.A. and Hemingway B.S., 1972. The heat capacities at low-temperatures and entropies at 298.15 K of nesquehonite, MgCO3 :3H2O, and hydromagnesite. Am. Mineral., 57, pp. 1768–1781.

72vol/kho - Volosov A.G., Khodakovskiy I.L., and Ryzhenko B.N., 1972. Equilibria in the system SiO2 H20 at elevated temperatures along the lower three-phase curve. Geochem. Intl., 9, p. 362-377.

73hem/rob - Hemingway B. S. and Robie R. A., 1973. A calorimetric determination of the standard enthalpies of formation of huntite, CaMg3(CO3)4, and artinite, Mg2(OH)2CO3 z 3 H2O, and their standard Gibbs free energies of formation. J. Res. U.S. Geol. Survey, 1, pp. 535–541.

73hie/sil - Hietanen S.; Sillen L.G. and Hogfeldt E., 1973. Phosphate Equilibriums. IV. System Cadmium-Phosphoric Acid in 3MSodium Perchlorate and 1, 2, and 3 M Sodium Dihydrogen Phosphate Self-Medium. Chem. Scr., 3, p. 65-72.

73hua/kel - Huang W.H., and Keller W.D., 1973. Gibbs free energy of formation calculated from dissolution data using specific mineral analyses. Amer. Mineral. 58, pp. 1023-1028.

73hul/tur - Hull H. and Turnbull A.J., 1973. A thermochemical study of monohydrocalcite. Geochim. Cosmochim. Acta, 37, pp. 685–694.

73rob/hem - Robie R.A. and Hemingway B.S., 1973. The enthalpies of formation of nesquehonite, MgCO3 :3H2O, and hydromagnesite, 5MgO.4CO2 :5H2O. J. Res. U.S. Geol. Survey, 1, pp. 543–547.

74cha/joh - Chatterjee N. D. et Johannes W., 1974. Thermal stability and standard thermodynamic properties of synthetic 2M-Muscovite, KAl2[AlSi3Oto(OH)2]. Contrib. Mineral. Petrol. 48, pp. 89-114.

74hag - Hagen A., 1974. Studies of fluorapatite: II. The solubility behavior. Dent. Res., 54, pp. 384-393.

74ham - Hamann S.D., 1974. Electrolyte solutions at high pressure. In Modern Aspects of Electrachemistry, Plenum, No. 9 (ed. Conway B.E. and Bockris J. O.), p. 47-158.

74jac/lan - Jacobson R.L., and Langmuir D., 1974. Dissociation constants of calcite and $CaHCO_3^+$ from 0 to 50°C. Geochimica et Cosmochimica Acta, 88, p. 301-318.

74mes/bae - Mesmer R.E., et Baes C.F., 1974. Phosphoric acid dissociation equilibria in aqueous solutions to 300°C. J. Solution Chem., 3, pp. 307-322.

74nau/rys - Naumov G.B., Ryzhenko B.N., and Khodakovsky I.L., 1974. Handbook of Thermodynamic Data. U.S. Geol. Surv.WRD-74-001, 328 pp.

74nri - Nriagu J.O., 1974. Lead orthophosphates—IV Formation and stability in the environment. Geochimica et Cosmochimica Acta, 38, p. 887-898.

74rea/lan - Reardon E.J., and Langmuir D., 1974. Thermodynamic properties of the ion pairs $CaCO_3$ and $MgCO_3$ from 10 to 50°C. Am. J. Sci., 274, p. 599–612.

74sew - Seward T.M., 1974. Determination of the first ionization constant of silicic acid from quartz solubility in borate buffer solutions to 350°C. Geochimica et Cosmochimica Acta, 38, p. 1651-1664.

74tru/joh - Truesdell A.H. and Jones B.F., 1974. WATEQ, a computer program for calculating chemical equilibria of natural waters. J. Research USGS, 2, pp. 233–239.

75suc/cad - Sucha L., Cadek J., Hrabek K. et Vesely J., 1975. The stability of the chloro complexes of magnesium and of the alkaline earth metals at elevated temperatures. Coll. Czech. Chem. Comm., 40, pp. 2020-2024.

76bae/mes - Baes Jr. C.F., and Mesmer R.E., 1976. The Hydrolysis of Cations. Wiley-Interscience, 489 pp.

76fer/stu - Ferrante M.J., Stuve J.M. et Richardson D.W. 1976. Thermodynamic data for synthetic dawsonite. U.S. Bur. Mines Rept. Inv., 5, pp. 577-582.

76nas/lin – Nasanen R. and Lindell E., 1976. Studies on lead (II) hydroxyde salts. Part I. the solubility product of Pb(OH)Cl. Finnish Chemistry Lett., p. 95-98

76ope/hem - Openshaw R.E., Hemingway B.S., Robie R.A., Waldbaum D.R. and Krupka K.M., 1976. The heat capacities at low temperatures and entropies at 298.15 K of low-albite, analbite, microcline and high sanidine. U. S. Geological Survey Journal of Research, 4, pp. 195–207.

76rob/hem - Robie R.A., Hemingway B.S. et Wilson H.W., 1976. The heat capacities of calorimetry conference copper and of muscovite, pyrophylite, and illite between 15 and 375 K and their standard entropies at 298.15 K. J. Research U.S. Geol. Survey., 4, pp. 631-644.

76smi/mar - Smith R.M., and Martell A.E., 1976. Critical stability Constants, Vol. 4: Inorganic Complexes. Plenum Press, New York.

76tso/cou - Tsonopoulos C., Coulson D.M., and Inman L.B., 1976. Ionization constants of water pollutants. J. Chem. Eng. Data, 21, p. 190-193.

77asie/hos - Siebert R.M. and Hostetler P.B., 1977. The stability of the magnesium carbonate ion pair from 10 ° to 90°C. Amer. J. Sci., 277, pp. 716-734.

77bar/kna - Barin I., Knacke O., and Kubaschewski I., 1977: Thermochemical properties of inorganic substances. Springer Verlag, Berlin.

77bsie/hos - Siebert R.M. and Hostetler P.B., 1977. The stability of the magnesium bicarbonate ion pair from 10 ° to 90°C. Amer. J. Sci., 277, pp. 697-715.

77bus/mes - Busey R.H., and Mesmer R.E., 1977. Ionization equilibria of silicic acid and polysilicate formation in aqueous sodium chloride solutions to 300◦C. Inorg. Chem., 16, p. 2444-2450.

77fou/row - Fournier R.O., and Rowe J.J., 1977. The solubility of amorphous silica in water at high temperatures and high pressures. Amer. Mineral. 62, pp. 1052- 1056.

77hem/rob - Hemingway B.S. and Robie R.A., 1977. Enthalpies of formation of low albite (NaAlSi308), gibbsite (Al (OH)3), and NaAlO2; Revised values for DHf298 and DGf298 of some aluminosilicate minerals. J. Res. USGS, 5, pp. 413-429.

77hem/rob - Hemingway B.S., Robie R.A., Fisher J.R., et Wilson W.H., 1977. Heat capacity of gibbsite, $Al(OH)_3$, between 13 and 480 K and magnesite, $MgCO_3$, between 13 and 380 K and their standard entropies at 289.15 K, and the heat capacities of calorimetry conference benzoic acid between 12 and 316 K. J. Res. U. S. Geol. Survey, 5, p. 797–806.

77mac/hos - -MacGee K.A., and Hostetler P.B., 1977. Studies in the system MgO-SiO_2-CO_2-H_2O (IV): The stability of $MgOH^+$ from 10° to 90°C., Am. J. Sci., 275, p. 304-317.

77rie/gam - Riesen W., Gamsjäger H., and Schindler P.W., 1977. Complex formation in the ternary system Mg(II)-CO_2-H_2O . Geochimica et Cosmochimica Acta, 41, p. 1193-1200.

77sre - Sretenskaya N.G., 1977. Dissociation of hydrogen sulfide acid under pressure. Geokhimiya, 3, p. 430-438 (in Russian).

78hel/del - Helgeson, H.C., Delany, J.M, Nesbitt, H.W., and Bird, D.K., 1978. Summary and Critique of the Thermodynamic Properties of Rock-Forming Minerals: Amer. J. Sci., 278A, 229 pp.

78hel/del - Helgeson, H.C., Delany, J.M, Nesbitt, H.W., and Bird, D.K., 1978. Summary and Critique of the Thermodynamic Properties of Rock-Forming Minerals: Amer. J. Sci., 278A, 229 pp.

78hem/kit - Hemingway B.S., and Kittrik J.A., 1978. Revised values for the Gibbs free energy of formation of [Al(OH)4aq]-, diaspore, boehmite, and bayerite at 298.15 K and 1 bar, the thermodynamic properties of kaolinite to 800 K and 1 bar, and the heats of of solution od several gibbsite samples. Geochim. Cosmochim. Acta, 42, pp. 1533-1543.

78kru/sta - Kruykov P.A., and Starostina L.I., 1978. The first ionization constants of hydrogen sulfide at temperature to 150°C. Izvestija Sibirskogo Otdeleniya AN SSSR, 14, p. 87-93.

78ric/nri - Rickard D.T., and Nriagu J.O., 1978. Aqueous environmental chemistry of lead. In : Nriagu, J.O., ed., The Biogeochemistry of lead in the environment. Elsevier - North Holland Biomedical Press, New York, p. 219-284.

78rob/hem - Robie R.A., Hemingway B.S., and Fisher J.R., 1978. Thermodynamic properties of minerals and related substances at 298.15K and 1 bar 105 Pascals pressure and at higher temperatures. US Geol. Survey Bull., 1452, 456 pp.

79gio/bar - Giordano T.H. and Barnes H.L., 1979. Ore solution chemistry VI. PbS solubility in bisulphide solutions to 300 °C. Economic Geology, 74, p. 1637-1646.

79kru/rob - Krupka K.M., Robie R.A. and Hemingway B.S., 1979. High-temperature heat capacities of corundum, periclase, anorthite, CaAl2Si2O8 glass, muscovite, pyrophyllite, KAlSi3O8 glass, grossular, and NaAlSi3O8 glass. American Mineralogist, 64, pp. 86–101.

79lle - Iler R.K., 1979. The Chemistry of Silica: Solubility, Polymerization, Colloid and Surface Properties, and Biochemistry. Wiley, New York.

79may/hel - May H.M., Helmke P.A., and Jackson M.L., 1979. Gibbsite solubility and thermodynamic properties of hydroxy-aluminum ions in aqueous solution at 25°C. Geochimica et Cosmochimica Acta, 43, 861-868.

80bal/nor - Ball J.W., Nordstrom D.K., and Jenne E.A., 1980. Additional and revised thermochemical data and computer code for WATEQ2 - A computerized chemical model for trace and major element speciation and mineral equilibria of natural waters: U.S.G.S. Water Res. Inv. 78-116, 109 pp.

80cle/joh - Clever H.L. and Johnston F.J., 1980. The solubility of some sparingly soluble lead salts: An evaluation of the solubility in water and aqueous electrolyte solutions, J. Phys. Chem. Ref. Data, 9, p. 751-784.

80har/wea - Harvie C.E., and Weare J.H., 1980. The prediction of mineral soluhilities in natural waters: the Na-K-Mg-Ca-Cl-SO_4-H_2O system from zero to high concentration at 25°C. Geochimica et Cosmochimica Acta, 44, p. 981-997.

80hem/mon - Hemley J.J., Montoya J.W., Marinenko J.W., and Lute R.W., 1980. Equilibria in the system Al_2O_3-SiO_2-H_2O and some general implications for alteration/mineralization processes. Econ. Geol., 75, p. 210-228.

81bae/mes - Baes Jr. C.F., and Mesmer R.E., 1981. The thermodynamics of cation hydrolysis. Am. J. Sci., 281, p. 935–962.

81haa/rob - Haas J.L., Robinson G.R. and Hemingway B.S., 1981. Thermodynamic tabulations for selected phases in the system CaO-Al2O3-SiO2-H2O at 101.325 kPa (1 atm) between 273.15 and 1800 K. Journal of Physical and Chemical Reference Data, 10, pp. 575–669.

81hem/kru - Hemingway B.S., Krupka K.M. and Robie R.A., 1981. Heat capacities of the alkali feldspars between 350 and 1000 K from differential scanning calorimetry, the thermodynamic functions of the alkali feldspars from 298.15 to 1400 K, and the reaction quartz + jadeite = analbite. American Mineralogist, 66, pp. 1202–1215.

81tur/whi - Turner D.R., Whitfield M. and Dickson A.G., 1981. The equilibrium speciation of dissolved components in freshwater and seawater at 25 C and 1 atm. pressure. Geochim. Cosmochim. Acta, 45, p. 855-881.

82abd/tho - Abdul-Samad F.A., Thomas J.H., Williams P.A. and Symes R.F. 1982. Chemistry of formation of lanarkite, Pb_2OSO_4. Miner. Mag, 46, p. 499-501.

82bar/mcc - Barbero J.A., McCurdy K.G., and Tremaine P.R., 1982. Apparent molal heat capacities and volumes of aqueous hydrogen sulphide and sodium hydrogen sulfide near 25°C: The temperature dependence of H2S ionization. Canadian J. Chem., 60, p. 1872-1880.

82bil/sch - Bilinski H., and Schindler P., 1982. Solubility and equilibrium constants of lead in carbonate solutions (25°C, I = 0.3 mol dm^{-3}). Geochimica et Cosmochimica Acta, 46, p. 921-928.

82blo/wea - Bloom P.R., and Weaver R.M., 1982. Effect of the removal of reactive surface material on the solubility of synthetic gibbsites. Clays and Clay Minerals 30, pp. 281–286.

82con/von - Connick R.E., von Deuster T. et von Deuster E., 1982. Equilibrium constant for dimerization of bisulfite ion to form S2O5-. Inorg. Chem., 21, pp. 103-107.

82hem - Hemingway B.S., 1982. Gibbs free energies of formation for bayerite, nordstrandite, Al(OH) 2+, and Al(OH)2*, aluminum mobility, and the formation of bauxites and laterites. Adv. Phys. Geochem., 2, pp. 285-316.

82maj/stu - Majer V. and Stulik K., 1982. A study of the stability of alkaline earth metal complexes with fluoride and chloride ions at various temperatures by potentiometry with ion-selective electrodes. Talanta, 29, pp. 145-148.

82pat/slo - Patterson C.S., Slocum G.H., Busey R.H., and Mesmer R.E., 1982. Carbonate equilibria in hydrothermal systems: first ionization of carbonic acid in NaCl media to 300°C. Geochimica and Cosmochimica Acta, 46, p. 1653-1663.

82plu/bus - Plummer L.N., and Busenberg E., 1982. The Solubilities of Calcite, Aragonite, and Vaterite in CO_2-H_2O Solutions Between 0 and 90 C and an Evaluation of the Aqueous Model of the System $CaCO_3$-CO_2-H_2O. Geochimica et Cosmochimica Acta, 46, p. 1011-1040.

82ric-bot - Richet P., Bottinga Y., Denielon L., Petitet J.P., and Tequi C., 1982. Thermodynamics properties of quartz, cristobalite and amorphous SiO_2: Drop calorimetry measurements between 1000 and 1800 K and a review from 0 to 2000 K. Geochimica et Cosmochimica Acta, 46, p. 2639–2658.

82van - Vanderzee C.E., 1982. Thermodynamic Relations and Equilibria in (Na_2CO_3 + $NaHCO_3$ + H_2O): Standard Gibbs Energies of Formation and Other Properties of Sodium Hydrogen Carbonate, Sodium Carbonate Heptahydrate, Sodium Carbonate Decahydrate, Trona: ($Na_2CO_3CNaHCO_3C2H_2O$), and Wegscheider's Salt: ($Na_2CO_3C3NaHCO_3$). J. Chem. Thermodynamics, 14, pp. 219-238.

82wag/eva - Wagman D.D., Evans W.H., Parker V.B., Schumm R.H., Halow I., Bailey S.M., Churney K.L., and Nutall R.L., 1982. The NBS Tables of Chemical Thermodynamic Properties. J. Phys. Chem. Ref. Data, 11, Suppl. 2.

83mor - Morel F.M.M., 1983. Principles of Aquatic Chemistry. John Wiley & Sons, New York. 446 p.

83san/bar - Sangameshwar S.R., and Barnes H.L., 1983. Supergene processes in zinc-lead-silver sulfide ores in carbonates, Econ. Geol., 78, p 1379-1397.

84har/mol - Harvie C.E., Moller N., and Weare J.H.. 1984, The prediction of mineral solubilities in natural waters: The Na-K-Mg-Ca-H-Cl-SO4-OH-HCO3-CO3-CO2-H2O system to high ionic strengths at 25 C. Geochimica Cosmochimica Acta, 48, pp. 723-751.

84mon/sch - Monnin C. and Schott J., 1984. Determination of the solubility products of sodium carbonate minerals and an application to trona deposits in lake Magadi (Kenya): Geochimica et Cosmochimica Acta, 48, pp. 571–581.

84nan - Nancollas G.H., 1984. The nucleation and growth of phosphate minerals. In Phosphate Minerals; Nriagu J.O., Moore P.B. Eds., Springer-Verlag, Berlin, pp 137-154.

84sew - Seward T. M., 1984. The formation of lead (II) chloride complexes to 300°C. A spectrophotometric study. Geochim. Cosmochim. Acta, 48, p. 121-134.

84tay/lop - Taylor P., and Lopata V.J., 1984. Stability and solubility relationships between some solids in the system $PbO-CO_2-H_2O$. Can. J. Chem., 62, p. 395-402.

84uhl/hel – Uhler A.D. and Helz G.R., 1984. Solubility product of galena at 298°K: A possible explanation for apparent supersaturation in nature. Geochimica et Cosmochimica Acta, 48, p.1155-1160.

84vie/tar - Vieillard P., and Tardy Y., 1984. Thermochemical properties of phosphates. In : J.O.Nriagu and P.B.Moore (Editors), Phosphate Minerals, Springer-Verlag, New York, p. 171-198.

85gol/par - Goldberg R.N., and Parker V.B., 1985. Thermodynamics of solution of $SO_2(g)$ in water and of aqueous sulfur dioxide solutions. J. Res. Natl. Bur. Stand., 90, p. 341-358.

85sal/kus - Salje E., Kuscholke B., Wruck B. and Kroll H., 1985. Thermodynamics of sodium feldspar. II: Experimental results on numerical calculations. Physics and Chemistry of Minerals, 12, pp. 99–107.

86lip/ray - Lipsicas M., Raythatha R., Giese R.F., and Costanzo P.M., 1986. Molecular motions, surface interactions, and stacking disorder in kaolinite intercalates. Clays and Clay Minerals, 34, pp. 635-644.

86may/kin - May H.M., Kinniburgh D.G., Hehnke P.A., and Jackson M.L., 1986. Aqueous dissolution, solubilities and thermodynamic stabilities of common aluminosilicate clay minerals: kaolinite and smectites. Geochim. Cosmochim. Acta 50, pp. 1667-1677.

87gar/par - CODATA87 - Garvin D., Parker V.B and White H.J., 1987. CODATA Series on Thermodynamic Properties, Hemisphere, Washington, DC.

88bar/and - Barrett, T.J. and Anderson, G.M., 1988. The solubility of sphalerite and galena in 1-5m NaCl brines to 300°C. Geochimica Cosmochimica Acta, 52, p. 813-820.

88ber - Berman R.G., 1988: Internally-consistent thermodynamic data for minerals in the system Na2O-K2O-CaO-MgO-FeO-Fe2O3-Al2O3-SiO2-TiO2- H2O-CO2. J. Petrol., 29, pp. 445-522.

88cha/new - Chandratillake M.R., Newton G.W.A. and Robinson V.J., 1988. Chemval project EUR11891 EN. Comparison of thermodynamic databases used in geochemical modelling., 19 p.

88hov - Hovis G.L., 1988. Enthalpies and volumes related to K-Na mixing and Al-Si order/disorder in alkali-feldspars. Journal of Petrology, 29, pp. 731–763.

88møl - Møller N., 1988. The prediction of mineral solubilities in natural waters: A chemical equilibrium model for the Na-Ca-Cl-SO_4-H_{2O} system, to high temperature and concentration. Geochirmica et Cosmochimica Acta, 52, p. 821-837.

88per/kit - Peryea F.J., and Kittrick J.A., 1988. Relative solubility of corundum, gibbsite, boehmite, and diaspore at standard state conditions. Clays and Clay Minerals 36, pp. 391–396

88phi/hal - Phillips S.L., Hale F.V., Silvester L.F., and Siegel M.D., 1988. Thermodynamic tables for nuclear waste isolation, an aqueous solutions database. vol 1, 181 p. Report NUREG/CR-4864, LBL-22860, SAND87-0323, Lawrence Berkeley Laboratory, Berkeley, California.

88rua - Ruaya J.R., 1988. Estimation of instability constants of metal chloride complexes in hydrothermal solutions up to 300°C. Geochimica et Cosmochimica Acta, 52, p. 1983-1996.

88sho/bar - Schoonen M.A.A, and Barnes H.L., 1988. An approximation of the second dissociation constant for H2S. Geochim. Cosmo. Acta, 52, p. 649-654.

88sho/hel - Shock E.L. and Helgeson H.C., 1988. Calculation of the thermodynamic and transport properties of aqueous species at high pressures and temperatures: Correlation algorithms for ionic aqueous species and equation of state predictions to 5 kb and 1000°C. Geochim. Cosmochim. Acta, 52, pp. 2009-2036.

88sho/hel - Shock, E.L., and Helgeson, H.C., 1988, Calculation of the thermodynamic and transport properties of aqueous species at high pressures and temperatures: Correlation algorithms for ionic species and equation of state predictions to 5 kb and 1000 C: Geochim. Cosmochim. Acta, 52, p. 2009-2036.

89aha/gho – Aha T., Gosh A.K. et Gosh J.C., 1989. Indian Chem. Soc., 66, p. 762.

89cox/wag - Cox J.D., Wagman D.D., and Medvedev V.A., 1989. CODATA Key Values for Thermodynamics. Hemisphere Publishing Corp., New York, 279 p.

89dor/mar – Dorange G., Marchand A. and Franco A., 1989. Solubilité de la cérusite et constantes de stabilité de PbOH[+], PbCO[3][0] et PbHCO[3][+]. Tribune de l'eau (Trib. eau), 42, p. 53-58.

89sho/hel - Shock E.L., Helgeson H.C. and Sverjensky D.A., 1989. Calculation of the thermodynamic and transport properties of aqueous species at high pressures and temperatures: Standard partial molal properties of inorganic neutral species. Geochim. Cosmochim. Acta, 53, pp. 2157–2183.

89smi/mar - Smith R.M., and Martell A.E., 1989. Critical Stability Constants, Vols 1-6. Plenum Press, New York.

90nor/plu - Nordstrom D.K., Plummer L.N., Langmuir D., Busenberg E., May H.M., Jones B.F., and Parkhurst D.L., 1990. Revised chemical equilibrium data for major water-mineral reactions and their limitations, in Bassett, R.L. and Melchior, D. eds., Chemical modeling in aqueous systems II: Washington D.C., American Chemical Society Symposium Series 416, p. 398-413.

90pri/bir - Pring A., Birch W.D. and Reller A., 1990. An occurrence of lead oxycarbonate (PbCO3.PbO) as a mine fire product at Broken Hill, New South Wales. Miner. Mag., 54, pp. 647-649.

90sac/sey - Saccocia P.J. and Seyfried W.E., Jr., 1990. Talc-quartz equilibria and the stability of magnesium chloride complexes in NaC1-MgCl solutions at 300, 350, and 400°C, 500 bars. Geochim. Cosmochim. Acta, 54, pp. 3283 3294.

91hem/rob - Hemingway B.S., Robie R.A., and Apps J.A., 1991. Revised values for the thermodynamic properties of boehmite, AlO(OH), and related species and phases in the system Al-O-H. Am. Mineral., 76, p. 445–457.

91kön/hau - Königsberger E., Hausner R., and Gamsjäger H., 1991. Solid-solute phase equilibria in aqueous solution. V: The system $CdC0_3$-$CaC0_3$-$C0_2$-H_20. Geochimica and Cosmochimica Acta, 55, p. 3505-3514.

91lic/lon - Licht S., Longo K., Peramunage D. et Forouzan F., 1991. Conductimetric analysis of the second dissociation constant of H2S in highly concentrated aqueous media. J. Electroanal. Chem., 318, pp. 111-129.

91nag/blu - Nagy K.L., Blum A.E., and Lasaga A.C., 1991. Dissolution and precipitation kinetics of kaolinite at 80°C and pH 3: the dependence on solution saturation state. Amer. J. Sci. 291, pp. 649-686.

91nag/las - Nagy K.L., and Lasaga A.C., 1991. Dissolution and precipitation kinetics of gibbsite at 80°C and pH 3: The dependence on solution saturation state. Geochimica et Cosmochimica Acta, 56, p. 3093-3111.

91rai/fel - Rai D., Felmy A.R., and Szelmeczka R.W., 1991. Hydrolysis Constants and Ion-Interaction Parameters For Cd(II) in Zero to High Concentrations of NaOH-KOH, and the Solubility Product of Crystalline $Cd(OH)_2$. Journal of Solution Chemistry, 20, p. 375-390.

92bal/nor - Ball J.W., and Nordstrom D.K., 1992. User's manual for WATEQ4F, with revised thermodynamic data base and test cases for calculating speciation of major, trace and redox elements in natural waters. U.S. Geol. Survey Open-File Report 91-183 (revised and reprinted 1992), Menlo Park, California. 189 pp.

92cle/der - Clever L.H., Derrick E.M., and Johnson S.A., 1992. The solubility of Some Sparingly Soluble Salts on Zinc and Cadmium In water and in aqueous electrolyte solutions. J. Phys. Chem. Ref. Data, 21, p. 941-966.

92gre/fug - Grenthe I., Fuger J., Konings R.J.M., Lemire R.J., Muller A.B., Nguyen-Trung C., and Wanner H., 1992. Chemical Thermodynamics, Volume 1: Chemical Thermodynamics of Uranium. North-Holland, Amsterdam, 1, 714 pp.

92joh/oel - Johnson J.W., Oelkers E.H. and Helgeson H.C., 1992. SUPCRT92: A software package for calculating the standard molal thermodynamic properties of minerals, gases, aqueous species, and reactions from 1 to 5000 bar and 0 to 1000'C. Comput.Geosci., 18, p. 899-947.

92muk/zot - Mukhamet-Galeev A.P., and Zotov A.V., 1992. Relative stability of kaolinite and dickite. Report on “Thermodynamics of natural processes” symposium, Novosiibirsk, Russia, 13-20 September, 1992.

92pal/wes - Palmer D.A., and Wesolowski D.J., 1992. Aluminum speciation and equilibria in aqueous solution: II. The solubility of gibbsite in acidic sodium chloride solutions from 30 to 70°C. Geochimica et Cosmochimica Acta, 56, p. 1093-1111.

92pea/ber - Pearson F.J., Berner U. and Hummel W., 1992. NAGRA Thermochemical Database. II Supplemental data 05/92. National cooperative for the Disposal of Radioactive Waste, Technical report 91-18.

92sti/par - Stipp S.L.S., Parks G.A., Nordstrom K.D., and Leckie J.O., 1992. Solubility-product constant and thermodynamic properties for synthetic otavite, $CdC0_3(_s)$ and aqueous association constants for the Cd(II)-$C0_2$-H_20 system. Geochimica et Cosmochimica Acta, 57, p. 2699-2713.

92wol - Wolery T.J., 1992. EQ3/6: A software Package for Geochemical Modelling of Aqueous Systems: Package Overview and Installation Guide. Technical Report UCRL-MA-110662 PT I ed., Lawrence Livermore National Laboratory (USA).

93cha/nav - Chai L. and Navrotsky A., 1993. Thermochemistry of carbonate-pyroxene equilibria. Contributions to Mineralogy and Petrology, 114, pp. 139–147.

93hua - Huang W.L., 1993. Stability and kinetics of kaolinite to boehmite conversion under hydrothermal conditions. Chem. Geol. 105, pp. 197-214.

93pal/wel - Palmer D.A., and Wesolowski D.J., 1993. Aluminum speciation and equilibrium in aqueous solution: III. Potentiometric determination of the first hydrolysis constant of aluminum (III) in sodium chloride solutions to 125°C. Geochim. Cosmochim. Acta, 57, p. 2929–2938.

93sal/cha - Sales B.C., Chakoumakos L.A., Boatner J.O. and Ramey J.O., 1993. Structural evolution of the amorphous solids produced by heating crystalline $MgHPO_4.3H_2O$. J. non-cryst. Solids, 159, pp.121-139.

94hem/rob - Hemingway B.S. and Robie R.A., 1994. Enthalpy and Gibbs energy of formation of dolomite, $CaMg(CO_3)_2$, at 298.15 K from HCl solution calorimetry. Reston, VA: U.S. Geol. Surv. Open-file report 94-575. U.S. Geological Survey, 12 p.

95has/cya - Haselton H.T., Cygan G.L. and Jenkins D.M., 1995. Experimental study of muscovite stability in pure H 2 O and 1 molal KCl-HCl solutions. Geochimica et Cosmochimica Acta, 59, pp. 429-442.

95mar/mac - Marani D., Macchi G., and Pagano M., 1995. Lead precipitation in the presence of sulphate and carbonate : testing of thermodynamic predictions. Water Research, 29, p. 1085-1092.

95pan - Pankratz L.B., 1995. Thermodynamic properties of carbides, nitrides, and other selected substances, US Bureau of Mines, Bulletin 696

95pok/hel - Pokrovskii V.A., and Helgeson H.C., 1995. Thermodynamic properties of aqueous species and the solubilities of minerals at high pressures and temperatures: The system Al_2O_3-H_2O-NaCl. Amer. J. Sci., 295, p. 1255-1342.

95pok/sch - Pokrovski G.S., Schott J. and Sergeyev A.S., 1995. Experimental determination of the stability constants of $NaSO_4^-$ and $NaB(OH)_4^0$ in hydrothermal solutions using a new high-temperature sodium-selective glass electrode — Implications for boron isotopic fractionation. Chemical Geology, 124, p. 253-265.

95rob/hem - Robie R.A., and Hemingway B.S., 1995. Thermodynamic properties of minerals and related substances at 298.15 K and 1 Bar (105 Pascals) pressure and at higher temperatures. U.S. Geol. Survey Bull., 2131, 461 pp.

95sho/kor - Shock, E.L., and Koretsky, C.M., 1995, Metal-organic complexes in geochemical processes: Estimation of standard partial molal thermodynamic properties of aqueous complexes between metal cations and monovalent organic acid ligands at high pressures and temperatures. Geochim. Cosmo. Acta, 59, pp. 1497-1532.

95sil/bid - Silva R.J., Bidoglio G., Rand M.H, Robouch P.B., Wanner H., and Puigdomènech I., 1995. Chemical Thermodynamics Vol.2. Chemical Thermodynamics of Americium. NEA, Elsevier.

96arc - Archer D.G., 1996. Thermodynamic Properties of Synthetic Otavite, $CdCO_3$(cr): Enthalpy Increment Measurements from 4.5 K to 350 K. J. Chem. Eng. Data, 41, p. 852-858.

96bou - Bourbon X., 1996. Sélection de données thermodynamiques afférentes aux corrections de Température sur les équilibres chimiques (Sodium, Potassium, césium, Magnésium, Calcium, Strontium, Cobalt, Nickel, Paladium). ANDRA Report, CRP OHEM 96.001.

96cha/nav – Chai L. et Navrotsky A., 1996. Synthesis, Characterization, and Energetics of Solid Solution along the $CaMg(CO_3)_2$-$CaFe(CO_3)_2$ join and Implication for the Stability of Ordered $CaFe(CO_3)_2$. Amer. Mineral., 81, pp. 1141-1147.

96che/zen - Chen Q., and Zeng W., 1996. Calorimetric determination of the standard enthalpies of formation of gibbsite, Al(OH)3(cr), and boehmite, AlOOH(cr). Geochimica et Cosmochimica Acta, 60, pp. 1-5

96dev/dan - Devidal J.L., Dandurand J.L., and Gout R., 1996. Gibbs free energy of kaolinite from solubility measurement in basic solution between 60 and 170 °C. Geochimica et Cosmochimica Acta, 60, pp. 553–564.
96fal/rea - Falck W.E., Read D. and Thomas J.B., 1996. Chemval2: thermodynamic database EUR16897 EN.

96gal/boll - Gal J.Y., Bollingerb J.C., Tolosa H., and Gache N., 1996. Calcium carbonate solubility: a reappraisal of scale formation and inhibition. Talanta, 43, p. 1497-1509.

96hud/str - Hudson-Lamb D.L., Strydom C.A., and Potgieter J.H., 1996. The thermal dehydration of natural gypsum and pure calcium sulphate dihydrate (gypsum). Thermochimica Acta, 282/283, p. 483-492.

97apok/hel - Pokrovskii V.A., and Helgeson H.C., 1997a. Thermodynamic properties of aqueous species and the solubilities of minerals at high pressures and temperatures: the system Al_2O_3-H_2O-KOH. Chemical Geology, 137, p. 221-242.

97bpok/hel - Pokrovskii V., and Helgeson H.C., 1997b. Calculation of the standard partial molal thermodynamic properties of KCl^0 and activity coefficients of aqueous KC1 at temperatures and pressures to 1000°C and 5 kbar. Geochimica et Cosmochimica Acta, 61, p. 2175-2183.

97cro - Cromieres L., 1997. Selection de données thermodynamiques le cadmium, le mercure et le bore, et evaluation de leur manche. Technical report Andra C.RP.AMAT.97.043.

97got - Gottschalk M., 1997. Internally consistent thermodynamic data set for rock forming minerals in the system SiO2-TiO2-Al2O3-Fe2O3-CaO-MgO-FeO-K2O-Na2O-H2O-CO2: an alternative approach. European Journal of Mineralogy, 9, pp. 175-223.

97mar/smi - Martell, A.E.; Smith, R. M. NIST Critical Stability Constants of Metal Complexes, version 4.0, NIST Database 46; Gaithersburg: MD, USA, 1997

97mcc/sho - McCollom, T.M., and Shock, E.L., 1997, Geochemical constraints on chemolithoautotrophic metabolism by microorganisms in seafloor hydrothermal systems: Geochim. Cosmo. Acta, 61, pp. 4375-4391.

97pal/wes - Palmer D.A., and Wesolowski D.J., 1997. Potentiometric measurements of the first hydrolysis quotient of magnesium(II) to 250°C and 5 molal ionic strength. J. Sol. Chem., 26, p. 217–232.

97rim - Rimstidt D.J., 1997. Quartz solubility at low temperatures. Geochimica et Cosmochimica Acta, 61, p. 2553-2558.

97sho/sas - Shock E.L., Sassani D.C., Willis M., and Sverjensky D.A., 1997. Inorganic species in geologic fluids: Correlations among standard molal thermodynamic properties of aqueous ions and hydroxide complexes. Geochim. Cosmo. Acta, 61, p. 907-950.

97sul/sew - Suleimenov O.M., and Seward T.M., 1997. A spectrophotometric study of hydrogen sulphide ionisation in aqueous solutions to 350°C. Geochimica et Cosmochimica Acta, 61, p. 5187-5198.

97sve/sho - Sverjensky D.A., Shock E.L., and Helgeson H.C., 1997. Prediction of the thermodynamic properties of aqueous metal complexes to 1000°C and 5 kb. Geochim. Cosmo. Acta, 61, p. 1359-1412.

97tag/zot - Tagirov B.R., Zotov A.V., and Akinfiev N.N., 1997. Experimental study of dissociation of HCl from 350 to 500°C and from 500 to 2500 bars: Thermodynamic properties of HCl°(aq). Geochimica et Cosmochimica Acta, 61, p. 4267-4280.

97tay - Taylor H.F.W., 1997. Cement Chemistry, 2nd. Ed. Thomas Telford, London.

98arc – Archer D.G., 1998. Thermodynamic Properties of Import to Environmental Processes and Remediation. I. Previous Thermodynamic Property Values for Cadmium and Some of Its Compounds. Journal of Physical and Chemical Référence Data, 27, p. 915-946.

98cat/kru - Chatterjee N.D., Kruger R., Haller G. et Olbricht W., 1998. The Bayesian approach to an internally consistent thermodynamic database: theory, database, and generation of phase diagrams. Contributions to Mineralogy and Petrology, 133, pp. 149 168.

98cha - Chase, M.W.J., 1998. NIST-JANAF Thermochemical Tables, Journal of Physical Chemistry Référence Data, Vol. 9, 4th Edition. National Institute of Standards and Technology, Washington DC, 1951 p.

98gam/kön - Gamsjäger H., Königsberger E., and Preis W., 1998. Solubilities of metal carbonates. Pure & Appl. Chem., 70, p. 1913-1920.

98gau – Gaucher E., 1998. Interactions eaux-argiles. Etude expérimentale Thèse de Doctorat de l'Université Paris VII. Laboratoire de Géochimie des eaux et CEA/SESD/LIRE.

98gla/tyr - Glasser, F.P., Tyrer, M., Quillin, K., Ross, D., Pedersen, J., Goldthorpe, K., Bennett, D., and Atkins, M., 1998. The chemistry of blended cements and backfills intended for use in radioactive waste disposal. Research and development Technical Report P98, UK Environment Agency, 332 pp.

98hol/pow - Holland T.J.B., and Powell R., 1998. An internally consistent thermodynamic data set for phases of petrological interest. Journal of Metamorphic Geology, 16, p. 309-343.

98mer/roc - Mercy M.A., Rock P.A., Casey W.H., and Mokarram M.M., 1998. Gibbs energies of formation for hydrocerussite [$Pb(OH)_2$.$(PbCO_3)_2$(s)] and hydrozincite {$[Zn(OH)_2]_3$.$(ZnCO_3)_2$(s)} at 298 K and 1 bar from electrochemical cell measurements. American Mineralogist, 83, p. 739–745.

98mil/pie - Millero F.J. and Pierrot D., 1998. A Chemical Equilibrium Model for Natural Waters. Aquatic Geochemistry, 4, pp. 153–199.

98sal/pok - Salvi S., Pokrovski G.S. and Schott J., 1998. Experimental investigation of aluminum-silica aqueous complexing at 300°C. Chemical Geology, 151, pp. 51-67.

99aki/zot - Akinfiev N. and Zotov A., 1999. Thermodynamic description of equilibria in mixed fluids (H2O-non-polar gas) over a wide range of temperature (25–700°C) and pressure (1–5000 bars). Geochimica et Cosmochimica Acta, 63, p. 2025-2041.

99arn/ste - Arnorsson S. and Stefansson A., 1999. Assessment of feldspar solubility constants in water in the range of 0 degrees to 350 degrees C at vapor saturation pressures. Am. J. Sci., 299, pp. 173-209.

99del/nav - de Ligny D. and Navrotsky A., 1999. Energetics of kaolin polymorphs. American Mineralogist, 84, pp. 506–516.

99del/nav - DeLigny D., and Navrotsky A., 1999. Energetics of kaolin polymorphs. The American Mineralogist, 84, pp. 506–516.

99gra - Grauer R., 1999. Solubility products of M(II) carbonates. Waste Management laboratory, PSI Bericht Nr. 99-04 January 1999 ISSN 1019-0643.

99kön/kön - Königsberger E., Könisberger L.C., and Gamsjäger H., 1999. Low-temperature thermodynamic model for the system Na_2CO_3-$MgCO_3$-$CaCO_3$-H_2O. Geochimica et Cosmochimica Acta, 63, p. 3105–3119.

99lod - Lodders K., 1999. Revised Thermochemical Properties of Phosphinidene (PH), Phosphine (PH3), Phosphorus Nitride (PN), and Magnesium Phosphate (Mg3P2O8). JPCRD, 28, pp. 1705-1712.

99lot/och - Lottenbach B., Ochs M., Wanner H., and Yui M., 1999. Thermodynamic data for the speciation and solubility of Pd, Pb, Sn, Sb, Nb and Bi in aqueous solution. JNC TN8400 99-011.

99par/app - Parkhurst D.L., and Appelo C.A.J., 1999. User's guide to Phreeqc (version 2)- a computer program for speciation, batch-reaction, one-dimensional transport, and inverse geochemical calculation. USGS WRI Report 99-4259, 312 pp.

99pet/pow - Pettit L.D. and Powell K.J., 1999. SC-Database, IUPAC Stability Constant Database, Academic Software/IUPAC.

99wan/tes - Wang F., and Tessier A., 1999. Cadmium Complexation with Bisulfide. Environ. Sci. Technol., 33, p. 4270-4277.

99yun/glu - Yungman V.S., and Glusko V.P., 1999. Thermal constants of substances. Wiley, Begell House, New York.

Slop98 : GEOPIG., 1998. Slop98.dat, http://zonvark.wustl.edu/geopig/, Washington University.

Centre scientifique et technique
Service Environnement et Procédés
3, avenue Claude-Guillemin
BP 36009 – 45060 Orléans Cedex 2 – France – Tél. : 02 38 64 34 34