

Thermoddem : THERmodynamique et MOdélisation de la Dégradation DEchets Minéraux

Rapport d'avancement

BRGM/RP-54547-FR
février 2006

Étude réalisée dans le cadre du projet
de recherche du BRGM 2005-EPI-53
et d'une convention ADEME/BRGM n° 0372C0090

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

Vérificateur :

Nom : D. Guyonnet

Date :

Signature :

Approbateur :

Nom : Ph. Freyssinet

Date :

Signature :

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

A D E M E



Mots clés : Déchets minéraux, Paramètres thermodynamiques, Base de donnée, Site Web, Compilation, Gestion.

En bibliographie, ce rapport sera cité de la façon suivante :

Piantone P., Nowak C., Blanc P., Lassin A. et Burnol A. (2006) - Thermoddem : THERmodynamique et MODélisation de la Dégradation DEchets Minéraux. Rapport d'avancement. BRGM/RP-54547-FR, 51 p., 29 ill.

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

Synthèse

Pour répondre aux recommandations de l'Europe sur la diminution de la consommation des matières premières minérales, outre la réorganisation des procédés industriels, un recyclage de plus en plus poussé des sous-produits de l'activité industrielle devra être fait. Mais, cette réutilisation devra être davantage respectueuse de l'environnement avec des règles d'usages encore plus contraignantes. Ainsi, la politique de gestion des déchets connaît ces dernières années une très forte impulsion vers l'évaluation et la prévision de leur devenir physico-chimique afin d'optimiser leurs conditions de stockage ou de valorisation.

Ceci s'est traduit concrètement, au niveau européen, par la mise en place de démarches normatives (mesures de capacités de neutralisation acido-basiques, lixiviation à pH contrôlé, lixiviation en batch, lixiviation en percolation ascendante, essais de lixiviation sur monolithe...) susceptibles de fournir des données pour l'établissement des modèles, et par une utilisation de plus en plus fréquente des codes de calcul géochimique et hydrodynamique.

Une utilisation optimale de ces codes de calculs géochimiques ne peut se faire qu'en s'appuyant sur des données thermodynamiques fiables et commentées à l'usage des utilisateurs cherchant à connaître les domaines de stabilité des minéraux.

L'objectif principal du projet THERMODDEM vise à mettre en place une base de données de constantes thermodynamiques adaptée aux déchets minéraux et à la diffuser via un site WEB dédié dans un premier temps aux déchets inorganiques. Il s'agit de créer un instrument évolutif et accessible à l'ensemble de la communauté scientifique et technique concernée par les problèmes de gestion des déchets.

Le projet THERMODDEM comporte deux objectifs spécifiques :

- l'acquisition de données thermodynamiques pour une série de phases minérales pré-sélectionnées par compilation de données de la littérature et estimations de données thermodynamiques à partir de codes de calculs spécifiques ;
- le développement de l'outil de gestion de la base de données et sa mise en ligne sur Internet.

Les tâches le composant peuvent se détailler en cinq points :

- un inventaire physico-chimique de toutes les données concernant les déchets minéraux, les processus contrôlant leur évolution et les processus analogues déjà étudiés dans le milieu naturel (analogues naturels) ;
- un inventaire critique de toutes les démarches formalisées pour estimer des données thermodynamiques (silicates, sulfates, phosphates, oxydes...) ;
- un inventaire critique de toutes les données disponibles applicables aux déchets minéraux ;

- une validation des données à travers des modélisations de scénarios bien documentés (conditions physico-chimiques, concentrations et néoformations minérales) ;
- la conception informatique et le développement du site WEB, ainsi que de la base de données.

Ce travail est mené dans le cadre d'une convention ADEME-BRGM à frais partagés n° 0372C0090.

Sommaire

1. Introduction	9
1.1. CONTEXTE DU PROJET	9
1.2. ACTION DU BRGM	10
2. État d'avancement des travaux	13
2.1. SCHÉMA CONCEPTUEL DE LA BASE DE DONNÉES	13
2.1.1. Analyse préalable.....	13
2.1.2. Niveaux d'accès aux données selon les utilisateurs	13
2.1.3. Présentation des données.....	14
2.1.4. Traitement des données.....	15
2.1.5. Schéma logique	16
2.2. DESCRIPTION DES OUTILS INFORMATIQUES	17
2.2.1. Outil sous Microsoft® Access®.....	17
2.2.2. Organisation des données	18
2.2.3. Type de données inventoriées	19
2.2.4. Base de données sous ORACLE®	23
2.2.5. Site WEB.....	24
2.3. GESTION DES DONNÉES THERMODYNAMIQUES.....	26
2.3.1. L'outil.....	26
2.3.2. Contenu de la base	28
2.3.3. Test	29
2.3.4. Perspectives.....	29
2.4. EXEMPLE DE TRAITEMENT DE DONNÉES : LE CAS DES PHOSPHATES	29
2.4.1. Les espèces aqueuses	30
2.4.2. Les phases minérales	34
2.5. VALIDATION DE DONNÉES PAR L'ANALYSE D'EXEMPLES, LE CAS DU PLOMB	38
2.5.1. Contexte.....	38
2.5.2. Influence de la pression partielle de CO ₂	39
2.5.3. Influence des phases solides	39
2.5.4. Diagrammes de stabilité des phases contenant le plomb.....	40

2.5.5. Influence de la P_{CO_2} et de la température	41
2.5.6. Influence des phosphates	43
2.5.7. Conclusions	47
3. Conclusions et perspectives	49
4. Bibliographie	51

Liste des illustrations

Illustration 1 - Organigramme du fonctionnement du projet THERMODDEM.....	10
Illustration 2 - Détail du contenu de la base THERMODDEM, et des niveaux de fonctionnement. Clés : cristallographie, cristallogénèse ; thermo., thermodynamique... 11	11
Illustration 3 - Tableau présentant les autorisations de modification et de consultation des données.....	13
Illustration 4 - Exemple de présentation de fiche d'information d'une phase minérale sélectionnée, la Gehlenite.....	14
Illustration 5 - Exemple de références bibliographiques pour une phase minérale sélectionnée, la Gehlenite.....	15
Illustration 6 - Étapes de validation des informations soumises par le réseau.....	16
Illustration 7 - Schéma logique des outils informatiques nécessaires à la méthodologie choisie pour l'élaboration de la base de données THERMODDEM.	17
Illustration 8 - Présentation des objets de la base de données et des liens existant entre-eux.	19
Illustration 9 - Formulaire de l'outil Microsoft® Access® dédié aux phases minérales.....	21
Illustration 10 - Formulaire de l'outil Microsoft® Access® dédié aux espèces aqueuses.....	22
Illustration 11 - Formulaire de l'outil Microsoft® Access® dédié aux espèces de base.....	22
Illustration 12 - Formulaire d'accueil de l'outil sous Microsoft® Access®.....	23
Illustration 13 - Fenêtre d'accueil du site Internet.....	24
Illustration 14 - Fenêtre de consultation des données du site Internet.....	25
Illustration 15 - Fenêtre de résultat de la recherche par minéraux du site Internet.....	25
Illustration 16 - Fenêtre de fiche d'information d'une phase minérale du site Internet, l'Aragonite.	26
Illustration 17 - Fenêtre d'interface graphique permettant d'accéder à différentes fonctionnalités de l'outil de gestion des données thermodynamiques.....	27
Illustration 18 - Aspect d'une page de données avec les tests de cohérence.	28

Illustration 19 - Espèces aqueuses, constante d'équilibre et énergie libre de Gibbs de formation associées, ajoutées et mises en cohérence avec la base slop98.dat (cf. texte).....	32
Illustration 20 - Phases minérales phosphatées, constante de solubilité et énergie libre de Gibbs de formation associées, ajoutées et mises en cohérence avec la base slop98.dat (cf. texte).....	36
Illustration 21 - Relation linéaire entre l'énergie libre de Gibbs de formation des minéraux $M\text{HPO}_{4,s}$ et celle des espèces aqueuse de même composition $M\text{HPO}_4^0$, où $M = \text{Ca}^{++}, \text{Mn}^{++}, \text{Pb}^{++}, \text{Sr}^{++}, \text{Mg}^{++}$ et UO_2^{++} ; estimation du ΔG°_f du minéral $\text{ZnHPO}_{4,s}$	38
Illustration 22 - Principales phases solides impliquées dans la rétention du Pb dans le sous-sol.	40
Illustration 23 - Diagramme pH – logfCO ₂ pour le système Pb-H-O-C. à 25 °C, 1 atm, pour une activité de plomb de 10 ⁻⁵	41
Illustration 24 - Diagramme pH – logfCO ₂ pour le système Pb-H-O-C à 5 °C, 1 atm, pour une activité de plomb de 10 ⁻⁵	42
Illustration 25 - Diagramme pH – logfCO ₂ pour le système Pb-H-O-C-P à 25 °C, pour une activité de plomb de 10 ⁻⁵ et de phosphate de 10 ⁻⁶	43
Illustration 26 - Diagramme pH – logfCO ₂ pour le système Pb-H-O-C-P-Al à 25 °C, pour une activité de plomb de 10 ⁻⁵ , de phosphate de 10 ⁻⁶ et d'aluminium fixée par la Gibbsite cristallisée Al(OH) ₃	44
Illustration 27 - Diagramme pH – log a Pb ⁺⁺ pour le système P-H-O-Ca-Al à 25 °C, 1 bar, pour une activité de phosphate de 10 ⁻⁴ mol/l, de calcium de 10 ⁻² et d'aluminium fixée par la Gibbsite cristallisée Al(OH) ₃	45
Illustration 28 - Diagramme pH – logfCO ₂ pour le système Pb-H-O-C-P-Al-Cl à 25 °C, pour une activité de plomb de 10 ⁻⁵ mol/l, de phosphate de 10 ⁻⁶ , d'aluminium fixée par la Gibbsite cristallisée Al(OH) ₃ et de chlore de 10 ⁻³	46
Illustration 29 - Diagramme pH – log a Pb ⁺⁺ pour le système P-H-O-Ca-Al-Cl à 25 °C, pour une activité de phosphate de 10 ⁻⁴ mol/l, de calcium de 10 ⁻² , d'aluminium fixée par la Gibbsite cristallisée Al(OH) ₃ et de chlore de 10 ⁻³	46

1. Introduction

1.1. CONTEXTE DU PROJET

Pour répondre aux recommandations de l'Europe sur la diminution de la consommation des matières premières minérales, outre la réorganisation des procédés industriels, un recyclage de plus en plus poussé des sous-produits de l'activité industrielle devra être fait. Mais, cette réutilisation devra être davantage respectueuse de l'environnement avec des règles d'usages encore plus contraignantes. Ainsi, la politique de gestion des déchets connaît ces dernières années une très forte impulsion vers l'évaluation et la prévision de leur devenir physico-chimique, afin d'optimiser leurs conditions de stockage ou de valorisation. Ceci s'est traduit concrètement au niveau européen par la mise en place de démarches normatives (mesures de capacités de neutralisation acido-basiques, lixiviation à pH contrôlé, lixiviation en batch, lixiviation en percolation ascendante, essais de lixiviation sur monolithe...) susceptibles de fournir des données pour l'établissement des modèles, et par une utilisation de plus en plus fréquente des codes de calcul géochimique et hydrodynamique.

Mais, les constats que l'on peut faire autour de ces mises en œuvre sont très mitigés :

- (a) une certaine avance acquise par les pays d'Europe du Nord, comme les Pays-Bas qui ont une politique déjà très avancée concernant la gestion environnementale des déchets grâce à l'impulsion du Building Decree qui date de la fin des années 1990 ;
- (b) le rôle moteur des Pays-Bas dans les commissions européennes qui, par défaut des autres nations, influencent fortement les orientations de la Commission Européenne, avec les défauts inhérents à un certain unilatéralisme ;
- (c) une quasi-absence d'approche prénormative utilisant une démarche prédictive du comportement des déchets, à l'instar de ce qui se fait sur les déchets radioactifs ;
- (d) la difficulté d'avoir, au niveau européen un cadre cohérent permettant une exploitation coordonnée des données acquises sur les caractéristiques et le comportement des déchets. Seules sont normées les démarches nécessaires à l'acquisition de certains paramètres (fraction lixiviable, etc.).

Ces constats montrent que de nombreux efforts doivent encore être faits en France comme en Europe autour de la prédiction du comportement des déchets. Il s'agit notamment de développer une expertise sur la lixiviation et la modélisation thermodynamique afin de développer des instruments prédictifs d'évaluation de l'impact des déchets sur l'environnement. Il s'agit également d'accroître le poids de l'expertise française au niveau des différents groupes européens de réflexion sur cette thématique.

Ce travail est développé dans le cadre d'une convention à frais partagés entre l'ADEME et le BRGM, n° 0372C0090.

1.2. ACTION DU BRGM

Le projet se décompose en une série de tâches (Illustration 1) :

1. Un inventaire physico-chimique de toutes les données concernant les déchets minéraux, les processus contrôlant leur évolution et les processus analogues déjà étudiés dans le milieu naturel (analogues naturels).

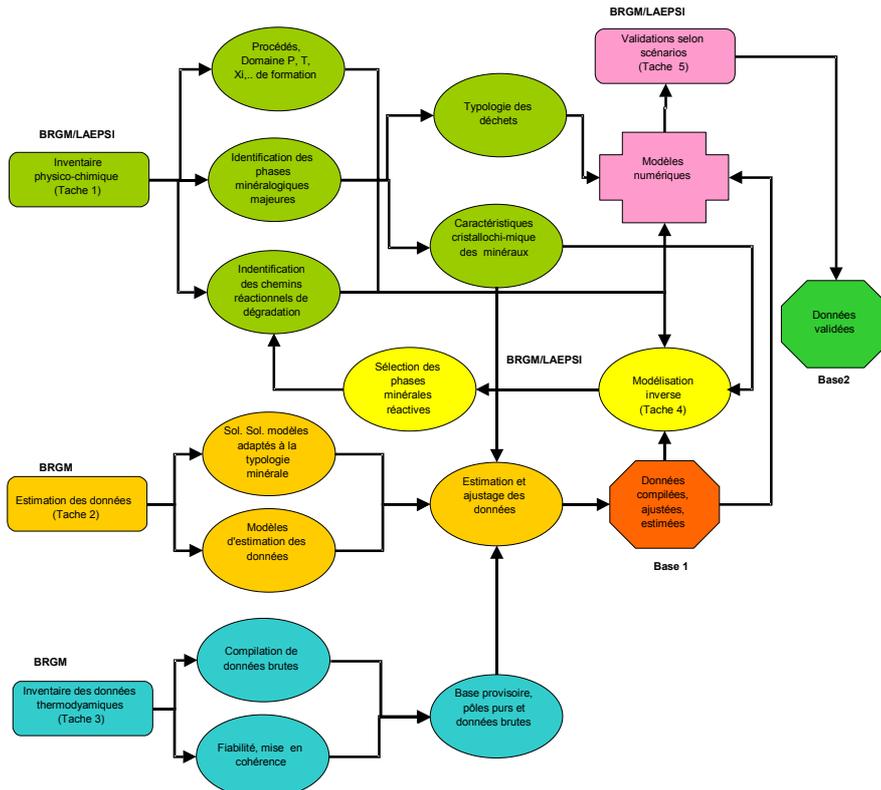


Illustration 1 - Organigramme du fonctionnement du projet THERMODDEM.

2. Un inventaire critique de toutes les démarches formalisées pour estimer des données thermodynamiques (silicates, sulfates, phosphates, oxydes...).
3. Un inventaire critique de toutes les données disponibles applicables aux déchets minéraux.
4. Une validation des données à travers des modélisations de scénarios bien documentés (conditions physico-chimiques, concentrations et néoformations minérales).
5. Conception informatique et développement du site web ainsi que de la base de données (cf. détails ci dessous).

THERMODDEM prendra en compte plusieurs travaux conduits ces dernières années incluant des bases de données sur les caractéristiques des déchets. On veillera à la cohérence du projet décrit ici avec ces bases.

Citons pour mémoire :

- une base de données sur les substances CMR réalisée par le RSD (Réseau Santé Déchet) pour l'Association RECORD (en cours de complément) ;
- une base de données sur les caractéristiques comparées des déchets avec les cahiers des charges des matériaux du BTP réalisée par EDEMS pour le Ministère du Logement et l'ADEME (en cours) ;
- une base de données sur l'identification des déchets à partir de la liste européenne des déchets sur la base de portraits robots des déchets et ouvrant sur des fiches d'identité et des typologies. Des connections vers d'autres sources de données (ANADEME notamment) sont déjà prévues. Cette base a été développée par POLDEN pour l'ADEME (2003)

La cohérence et la validation des données seront assurées par le choix des espèces minérales de base, l'analyse critique des valeurs introduites dans la base et leur utilisation dans des modélisations appliquées aux déchets.

Hormis une présentation des données disponibles pour des calculs directs, une deuxième fiche donnant les constantes d'hydrolyse calculées jusqu'à 300 °C (en fonction de l'existence des données) sera donnée, en cohérence avec la base CTDIP de l'École des Mines de Paris sur les substances radioactives, les produits des ciments, etc.

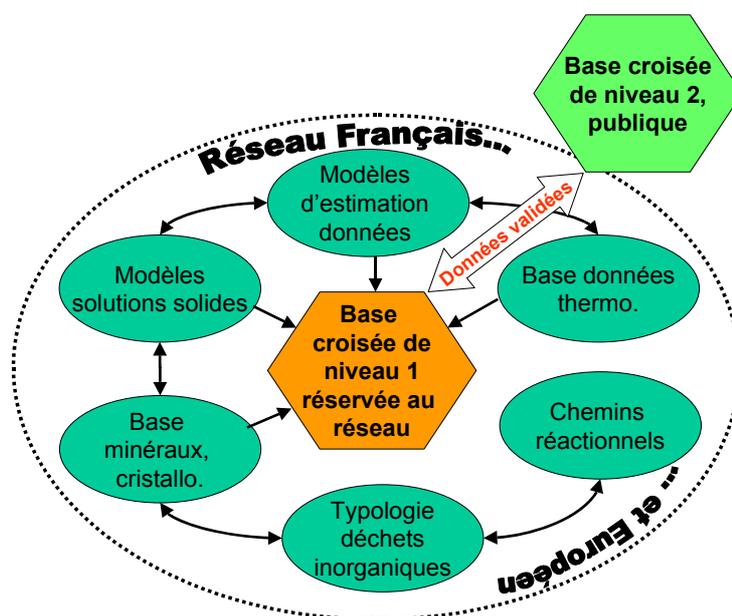


Illustration 2 - Détail du contenu de la base THERMODDEM, et des niveaux de fonctionnement.
Clés : cristallog., cristallogie ; thermo., thermodynamique.

Outre les données fondamentales classiques (ΔG°_f , ΔH°_f , S° , C_p , $V^\circ \dots$) nécessaires pour les calculs à l'équilibre en fonction de la température et éventuellement de la pression, le site WEB contiendra également des données sur les modèles de solutions

solides applicables aux minéraux contenus, des données sur les modèles de sorption, sur la typologie des déchets et les chemins d'altération.

La base, qui ne pourra fonctionner que si elle fait partie intégrante d'un réseau d'excellence sera constituée de deux niveaux (Illustration 2). Un niveau « tout public » dans lequel les données seront mises à disposition après un protocole de validation et un second niveau accessible uniquement aux membres du réseau qui sera beaucoup plus complet, illustré de fiches donnant par exemple des synthèses sur les chemins réactionnels, des références sur la typologie, les procédés, les modèles utilisables pour l'estimation des données, les limites des modèles de calculs courants, etc. L'appartenance au réseau et la possibilité de bénéficier des données du premier niveau se fera par mot de passe sur autorisation du web master du BRGM. Elle dépendra fortement de la participation du demandeur à la production de données nécessaires à l'extension de la base ou à la documentation nécessaire pour valider les données incluses.

2. État d'avancement des travaux

2.1. SCHÉMA CONCEPTUEL DE LA BASE DE DONNÉES

Avant de construire la structure de la base de données THERMODDEM, il est préférable d'élaborer un schéma conceptuel de celle-ci afin de représenter la structure logique de l'ensemble des données : objets et liens entre les objets. Pour cela, une description des données inventoriées, de leurs niveaux de consultation et des fonctions requises par l'outil apparaît primordiale. La langue véhiculaire de la base sera l'anglais du fait de sa vocation européenne et internationale.

2.1.1. Analyse préalable

La base de données THERMODDEM a pour objectif de proposer des données thermodynamiques disponibles par l'intermédiaire du WEB sur les déchets, accompagnées de tous les renseignements nécessaires pour optimiser l'usage des données utilisées dans les codes classiques de calculs thermodynamiques.

2.1.2. Niveaux d'accès aux données selon les utilisateurs

Le niveau d'accès aux données inventoriées diffère selon les utilisateurs, le grand public, les personnes appartenant au réseau¹ et/ou le BRGM, administrateur de la base. Il est prévu que les données soient scindées en deux niveaux de consultation :

- le niveau 1 pour les données à caractère public ;
- le niveau 2 pour les données dédiées au réseau.

Le tableau ci-dessous (Illustration 3) présente les autorisations de modification (saisie, correction et/ou ajout de données) et de consultation des données en fonction des trois utilisateurs identifiés.

Utilisateurs et autorisation	Structure de la base	Données publiques (niveau 1)		Données réservées au réseau (niveau 2)		
	Modification	Consultation	Saisie	Consultation	Saisie	Modification
Public	Non	Oui	Non	Non	Non	Non
Réseau	Non	Oui	Non	Oui	Oui	Non
Administrateur (BRGM)	Oui	Oui	Oui	Oui	Oui	Oui

Illustration 3 - Tableau présentant les autorisations de modification et de consultation des données.

¹ Le réseau est constitué de l'ensemble des personnes susceptibles de fournir des données ou d'émettre un avis critique sur celles-ci.

2.1.3. Présentation des données

De manière simplifiée, les données inventoriées (niveau 1) doivent être organisées selon deux groupes, les phases minérales et les espèces aqueuses.

Une fiche d'information correspond à un minéral qui lui-même est associé à un groupe de minéraux (ex. Adelite Group, Barite Group, etc.), ainsi qu'à ses polymorphes s'ils existent. L'idée est de faciliter la recherche d'un minéral par son nom, par le groupe auquel il appartient, par le nom d'un de ses polymorphes ou par les éléments qui le constituent.

De la même façon, une fiche d'information correspond à une espèce dissoute. Une distinction est faite entre les espèces de base et les espèces aqueuses. La recherche d'une espèce aqueuse doit pouvoir se faire par son type (espèce de base ou non), par son nom ou par les éléments qui la constituent.

La fiche d'information a pour fonction de présenter de façon détaillée les données thermodynamiques (logK, H_r , G°_f , etc.) de chaque phase minérale ou de chaque espèce aqueuse, mais un niveau intermédiaire constitué par une fiche synthétique doit fournir des données synthétiques comparables entre elles.

L'illustration 4 présente un exemple de présentation de fiche d'information d'une phase minérale sélectionnée, la Gehlenite :

Minéraux de la même famille **Minéraux du même groupe de polymorphs**

Gehlenite	Ca₂Al(AISi)O₇
Mineral phase	
Other end members	
Akermanite	Ca ₂ MgSiO ₂ O ₇
Iron gehlenite	Ca ₂ Fe ³⁺ AlSiO ₇
Iron Akermanite	Ca ₂ Fe ²⁺ Si ₂ O ₇
Sodium melilite	NaCaAlSi ₂ O ₇
Hardystonite	Ca ₂ ZnSi ₂ O ₇
Polymorphs	No
Space group	Dana's class
Tetragonal - Scalenohedral	55.4.1.2 (55) Sorosilicate Si₂O₇ Groups, Generally with No
H-M Symbol (4 2m) Space	Additional Anions (55.4) with cations in [8] and lower
Group: P 42₁m	coordination (55.4.1) Melilite group
Mol. wt. 274.20 g/mol	V0PrTr : - 90.240 cm ³ /mol (a) $\Delta G^{\circ}_f = - 3808.705$ kJ/mol (b)
$\Delta H^{\circ}_f = - 4007.570$ kJ/mol (b)	S° PrTr = 209.80 J / (K*mol) (b) $C^{\circ}_p = 206.40$ J / (K*mol) (c)
C_p kJ/(K*mol) (c)	2.6669 10 ² 3.3472 10 ⁻² -0.6326 10 ⁷
$\leq 1586.85^{\circ}\text{C}$	T^0 T^1 T^2 $1/\sqrt{T}$ $1/T^2$ $1/T^3$
Measured for the main constants Quality (1 to 5) = 2	
High temperature mineral 780° to 1586.85°C	
Contact metamorphism with impure limestone, skarn, in calcium rich ultramafic volcanic lava, mineralurgical slags, MSWI bottom ash, fly ash, ceramic,...	
Weathering : alkaline buffer	
Confined medium : alkaline buffer	

Illustration 4 - Exemple de présentation de fiche d'information d'une phase minérale sélectionnée, la Gehlenite.

Que ce soit pour les phases minérales ou pour les espèces aqueuses, un lien donne l'accès aux informations de références (valeurs et références bibliographiques). L'illustration 5 présente les références bibliographiques pour la Gehlenite.

GEHLENITE bibliographie
(a) 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, <i>Computers Geosci.</i> , 18, 899-947.
(b) Hemingway, B.S., and Robie, R. A. (1977). Enthalpies de formation of low albite (NaAlSi ₃ O ₈), gibbsite (Al(OH) ₃) and NaAlO ₂ , revised values for $\Delta H^{\circ}_f, 298$ and $\Delta G^{\circ}_f, 298$ of aluminosilicates : U.S. Geol. Survey. <i>Jour. Research</i> , 5, pp 413-429.
(c) Pankratz, L.B., and Kelley, K.K. (1964). High-temperature heat contents and entropies of akermanite, cordierite, gehlenite, and merwinite, U.S. Bur. Mines Rept. Inv. 6555, 7p.
(d) 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: <i>Amer. J. Sci.</i> , 78a, 229 p.

Illustration 5 - Exemple de références bibliographiques pour une phase minérale sélectionnée, la Gehlenite.

2.1.4. Traitement des données

a) Enrichissement de la base de données par l'administrateur

L'équipe BRGM THERMODDEM réalise sous Microsoft® Excel® l'ensemble des calculs nécessaires au renseignement de la base de données. Les résultats obtenus sont, après validation, directement importés dans la base de données pour ensuite être affichés sur le site Web (données de niveau 1). Une mise à jour régulière est prévue de façon à enrichir l'outil de nouvelles informations. Actuellement, la base de données inventorie les données thermodynamiques de 348 phases minérales et 1 399 espèces aqueuses dont 86 espèces de base (représentant donc 86 éléments chimiques du TCPE²).

b) Soumission de nouvelles données via le réseau

Le réseau a la possibilité de soumettre de nouvelles données à l'administrateur BRGM (équipe THERMODDEM) via la messagerie du site Internet. Ces données (niveau 2), une fois validées par le réseau, pourront être intégrées aux données de niveau 1 et publiées sur le site Internet. L'étape de validation des données s'effectuera comme suit (Illustration 6).

Le BRGM (équipe THERMODDEM) sera chargé de définir la validité des données communiquées par le réseau (avec la définition d'un intervalle de confiance). Si la décision est prise au vu des résultats de cette analyse critique d'intégrer ces nouvelles données dans la base de niveau 1 (données publiques), les administrateurs BRGM seront alors chargés du transfert d'information (données de niveau 2 vers données de

² TCPE : tableau périodique de la classification des éléments.

niveau 1) : modification ou ajout d'une valeur de la fiche correspondante au minéral/espèce aqueuse concerné ou ajout de cette valeur en commentaire de la base.

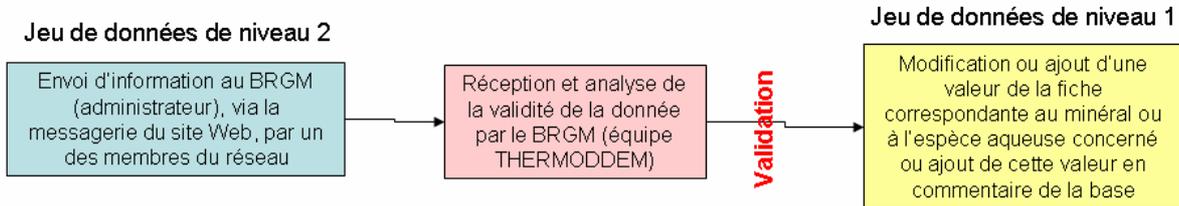


Illustration 6 - Étapes de validation des informations soumises par le réseau.

Un accès spécifique à la base bibliographique Thermoddem sera fourni aux membres du réseau permettant à chacun d'accéder aux articles et aux rapports ayant servi comme référence à l'évaluation ou l'obtention de nouvelles données concernant les constantes thermodynamiques ou les caractéristiques physicochimiques des déchets pris en compte dans la base. L'autorisation à cet accès sera assujettie à la participation du membre à la construction de la base par : la fourniture de références, de données thermodynamiques, physico-chimiques ; la participation au travail de critique des données. Elle sera matérialisée sous forme d'un laisser-passer (mot de passe) d'un an renouvelable. Cette démarche a pour objectif la matérialisation d'un réseau actif autour de la mise à jour de la base.

c) Utilisation des données

La structure de la base devra permettre à partir d'Internet de :

- visualiser les données sous la forme d'une fiche d'information par minéral ou par espèce aqueuse (données de niveau 1) ;
- lancer des requêtes de sélection pour établir une liste de minéraux ou d'espèces aqueuses sélectionnés selon certains critères, tels que le nom, les éléments qui les constituent, etc. ;
- exporter les données selon un format préétabli avec le choix des données à exporter (choix des champs).

2.1.5. Schéma logique

L'idée visée par le schéma conceptuel est la construction méthodique de la base de données de façon à aboutir à un ensemble de données structurées, sûres, cohérentes et partageables. Suite à l'analyse présentée précédemment, les étapes d'élaboration de la base de données THERMODDEM peuvent être décrites comme ci-après :

1. recueil des données thermodynamiques existantes dans la littérature et traitement par l'équipe BRGM THERMODDEM sous Microsoft® Excel® ;
2. collecte des données issues du traitement sous Microsoft® Excel® par le biais de l'outil sous Microsoft® Access® de façon à mettre les données sous un format unique tout en évitant au maximum la saisie manuelle des données grâce à un export automatisé ;

3. transfert des données vers la base THERMODDEM sous Oracle® par l'équipe BRGM (administrateur) ;
4. affichage des données sur le site Internet de consultation publique par l'équipe BRGM (administrateur).

Afin de faciliter la mise à jour des données, l'outil développé sous Microsoft® Access® est une version à l'image de la base sous Oracle® (même structure, même type de données, mêmes fonctions, etc.). Le schéma ci-après (Illustration 7) récapitule les outils informatiques nécessaires à la méthodologie choisie pour l'élaboration de la base de données THERMODDEM.

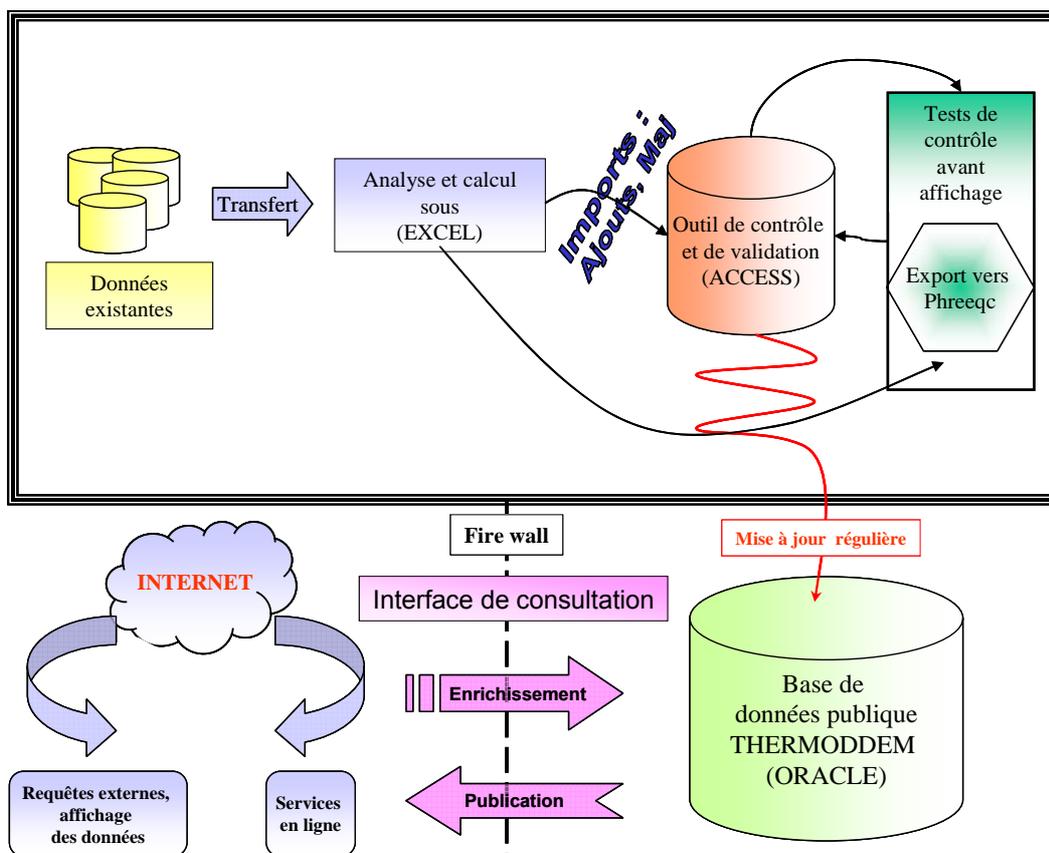


Illustration 7 - Schéma logique des outils informatiques nécessaires à la méthodologie choisie pour l'élaboration de la base de données THERMODDEM.

2.2. DESCRIPTION DES OUTILS INFORMATIQUES

2.2.1. Outil sous Microsoft® Access®

Les réflexions sur la structure de la base de données THERMODDEM ont été menées au cours de l'élaboration de l'outil sous Microsoft® Access® sachant que celui-ci a été créé à l'image de la base structurée sous Oracle® pour faciliter le transfert des données.

2.2.2. Organisation des données

Les données inventoriées dans la base s'organisent selon les objets suivants :

- concernant le groupe des phases minérales :
 - la **Table « Minéraux »** inventorie les phases minérales étudiées et les données thermodynamiques associées,
 - la **Table « Cp_mx »** inventorie les informations relatives aux phases minérales étudiées, nécessaires au calcul des propriétés thermodynamiques en fonction de la température,
 - la **Table « Lexique_mx »** est un lexique des phases minérales étudiées,
 - la **Table « Lexique_Famille »** est un listing des groupes des phases minérales citées dans l'ouvrage de Michael Fleischer et Joseph A. Mandarino « *The Glossary of Mineral species 1991* »,
 - la **Table « Lexique_Polym »** inventorie les polymorphes de chaque phase minérale contenue dans la table « Minéraux »,
 - la **Table « Contient_Element »** fait le lien entre chaque phase minérale inventoriée dans la table « Minéraux » et les éléments qui la constituent. Cet objet est utilisé pour la recherche d'une phase minérale par élément ;
- concernant le groupe des espèces aqueuses :
 - la **Table « Aqueuses »** inventorie les espèces aqueuses étudiées (dont les espèces de base),
 - la **Table « Cp_aqu »** inventorie les informations relatives aux espèces aqueuses étudiées, nécessaires au calcul des propriétés en fonction de la température,
 - la **Table « Lexique_aqu »** est un lexique des espèces aqueuses étudiées,
 - la **Table « Contient_Element_Aq »** fait le lien entre chaque espèce aqueuse inventoriée dans la table « Aqueuses » et les éléments qui la constituent. Cet objet est utilisé pour la recherche d'une espèce aqueuse par élément ;
- concernant les deux groupes :
 - la **Table « Références »** liste l'ensemble des références utilisées pour les phases minérales et pour les espèces aqueuses,
 - la **Table « Lexique Elements »** liste l'ensemble des éléments chimiques.

L'illustration 8 récapitule les objets nécessaires à l'organisation des données, ainsi que les liens qu'ils possèdent entre eux.

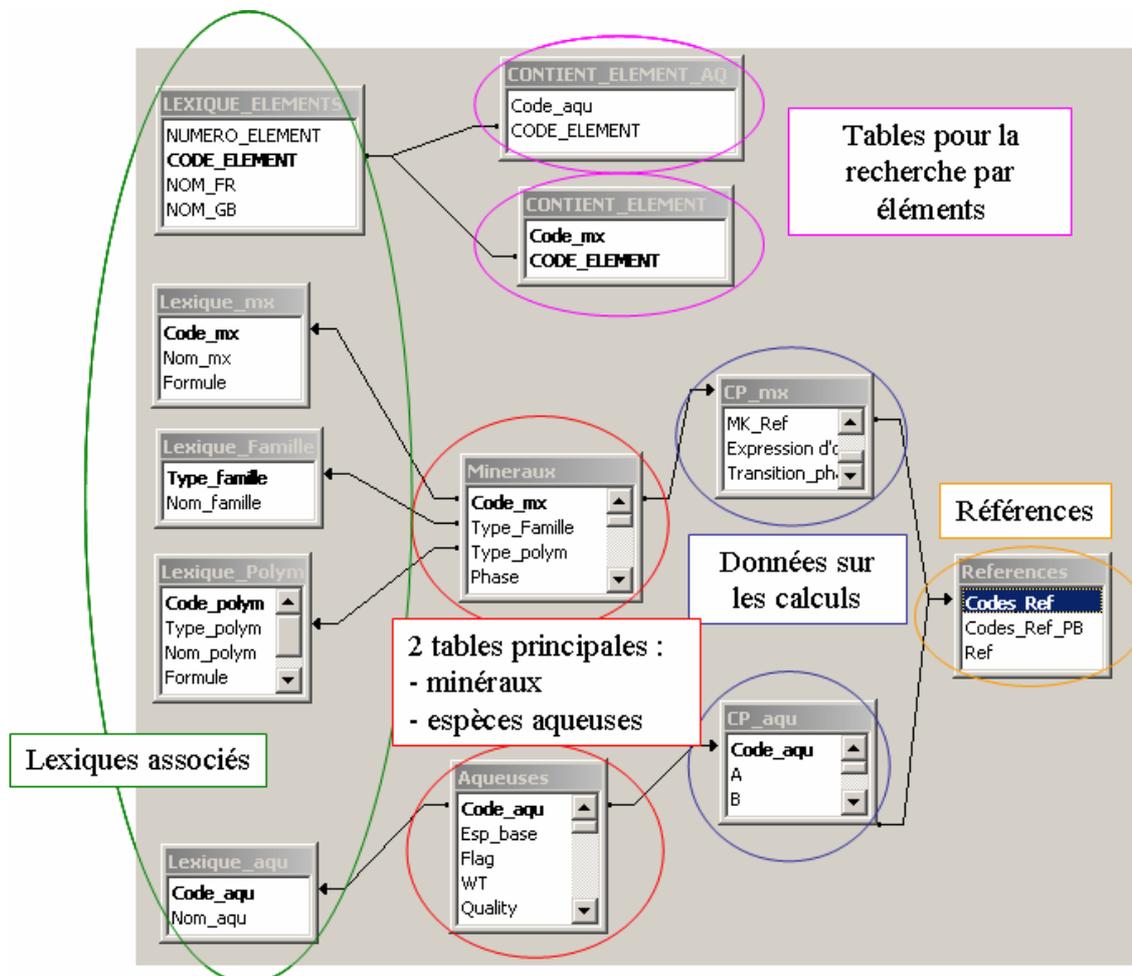


Illustration 8 - Présentation des objets de la base de données et des liens existant entre-eux.

2.2.3. Type de données inventoriées

a) Données minéralogiques

Les informations minéralogiques visent, d'une part à informer/guider l'utilisateur (choix des phases minérales, interprétation du comportement du système), et d'autre part à aider à la critique des données thermodynamiques :

- la formule chimique ;
- la famille minéralogique ;
- les autres membres de la famille ;
- les pôles pour les solutions solides ;
- les polymorphes ;
- la structure cristalline ;
- la classification Dana.

b) Données géologiques

La présentation des données géologiques a pour objectif d'informer/guider l'utilisateur dans le choix des phases minérales et/ou l'interprétation du comportement du système :

- le milieu géologique naturel/industriel donne des renseignements sur les analogies et la sélection des phases secondaires potentielles ;
- le « Pouvoir tampon » a une influence sur l'évolution du système et est fonction des conditions aux limites.

c) Propriétés thermodynamiques, phases minérales

Les informations sur les propriétés thermodynamiques des phases minérales visent à : (1) fournir les données pour générer des bases de données spécifiques (codes de calcul) ; (2) fournir les renseignements pour générer des données (solutions solides idéales) ; (3) identifier les sources et (4) noter la qualité données (Illustration 9) :

- les propriétés standard individuelles à 25 °C, 1 bar ;
- G°_f , H°_f , S° , C_p (a, b, c), V° , M ;
- la réaction dissolution/précipitation ;
- la constante de réaction, $\log K$;
- $\log K(T) = A + BT + C/T + D \ln T + E/T^2$;
- $\log K(0, 25, 60, 100, 150, 200, 250, 300 \text{ °C})$;
- la gamme de températures de formation ;
- la sélection des phases secondaires potentielles ;
- les informations sur les calculs, la sélection des données (champ commentaire).

L'Illustration 9 est le formulaire de l'outil Microsoft® Access® dédié aux phases minérales où sont listées les données minéralogiques et géologiques.

Mineral phases

Nomenclature

Name:

Formula:

Group:

Others end members

Nom	Formule	Infos
ARAGONITE	CaCO3	Infos
CERUSSITE	PbCO3	Infos

Polymorphs and polytypes

Nom	Formule

Mineralogy

Space group:

Dana class:

Occurrence / context

Geological context:

Alteration pathway

Confined medium:

Weathering:

Thermodynamics

Mineral properties

DG°f (j/mol): Mol. wt. (g/mol):

DH°f (j/mol): V (cm3/mol): Stability range:

S° (j/mol K): Quality (1 to 5):

Test (coherence):

Reaction properties Reaction:

Van t'Hoff

LogK: DH°r (j/mol):

T (°C)	0	25	60	100
150	2.38	1.99	1.48	0.92
200	0.24	-0.44	-1.19	-2.10

Analytic

$\log K = A + B T + C T^{-1} + D \ln T + E T^{-2}$

A:

B:

C:

D:

E:

Comments:

Illustration 9 - Formulaire de l'outil Microsoft® Access® dédié aux phases minérales.

d) Propriétés thermodynamiques, espèces aqueuses

Les informations sur les propriétés thermodynamiques des espèces aqueuses visent, d'une part à fournir les données pour calculer les propriétés de réaction, et d'autre part à générer des bases de données spécifiques (codes de calcul) :

- les propriétés standard individuelles à 25 °C, 1 bar ;
- G°_f , H°_f , S° , paramètres HKF (ou autres) ;
- la réaction de complexation en phase aqueuse ;
- les propriétés standard de réaction, $\log K$;
- $\log K(T) = A + BT + C/T + D \ln T + E/T^2$,
- $\log K(0, 25, 60, 100, 150, 200, 250, 300 \text{ °C})$;
- les informations sur les calculs, la sélection des données (champ commentaire).

L'illustration 10 est le formulaire de l'outil Microsoft® Access® dédié aux espèces aqueuses.

Aqueous species

Name of aqueous species:

Thermodynamics

Individual properties

DG°f (j/mol): Mol. wt. (g/mol):

DH°f (j/mol): V (cm3/mol):

S (j/mol K): Cp, V information:

Test (coherence): Quality (1 to 5):

Reaction properties Reaction:

Van t'Hoff

LogK: DH°r (j/mol):

T [°C]	0	25	60	100
150				
Log K	-485.84	-443.59	-394.00	-347.70
	-300.97	-263.01	-231.18	-203.46

Analytic

$\log K = A + B T + C T^{-1} + D \ln T + E T^{-2}$

A:
 B:
 C:
 D:
 E:

Comments:

Illustration 10 - Formulaire de l'outil Microsoft® Access® dédié aux espèces aqueuses.

Un formulaire spécifique existe pour les espèces de base (cf. Illustration 11).

Basis species

Name of aqueous species:

Thermodynamics

Individual properties

DG°f (j/mol): Mol. wt. (g/mol):

DH°f (j/mol): V (cm3/mol):

S (j/mol K): Cp, V information:

Test (coherence): Quality (1 to 5):

Reaction properties Reaction:

Van t'Hoff

LogK: DH°r (j/mol):

Illustration 11 - Formulaire de l'outil Microsoft® Access® dédié aux espèces de base.

Remarque : pour chacun des trois formulaires (phases minérales, espèces aqueuses et espèces de base), le bouton d'action « Cp, V information » donne l'accès aux informations de références pour le calcul des effets de la température et de la pression.

e) Formulaire pour les requêtes

L'objet qui permet de faire des recherches spécifiques est le formulaire Accueil de l'outil présenté dans la figure suivante. Notons les trois boutons d'action localisés en entête de la fenêtre qui permettent l'affichage de toutes les données inventoriées concernant : (1) les phases minérales, (2) les espèces aqueuses et (3) les espèces de base. On distingue par ailleurs quatre types de requêtes spécifiques (Illustration 12) :

- recherche d'une phase minérale par son nom ;
- recherche d'une phase minérale par les éléments qui la constituent ;
- recherche d'une espèce aqueuse par son nom ;
- recherche d'une espèce aqueuse par les éléments qui la constituent.

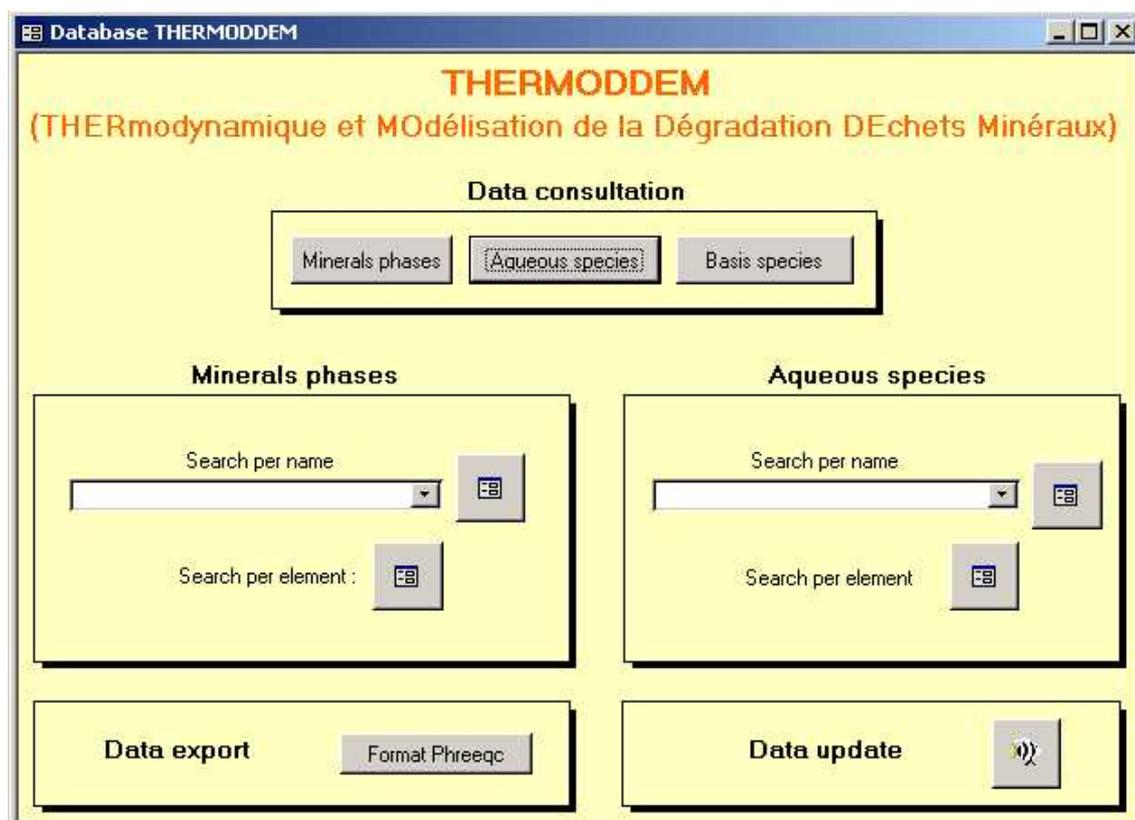


Illustration 12 - Formulaire d'accueil de l'outil sous Microsoft® Access®.

2.2.4. Base de données sous ORACLE®

De manière à faciliter la mise à jour des données, la structure de la base de données sous Oracle® est identique et possède les mêmes fonctions que celle de l'outil

Microsoft® Access® (Illustration 12 présenté ci-dessus). Des liens ont été créés sur l'outil Microsoft® Access® mettant en relation les tables des deux outils et permettant le transfert des données vers Oracle® de façon automatique.

2.2.5. Site WEB

De la même façon, le site Internet reprend une présentation identique et les mêmes fonctionnalités que l'outil sous Microsoft® Access®. Les figures qui suivent sont données à titre indicatif car le développement du site est toujours en cours de développement (Illustration 13 à Illustration 16).

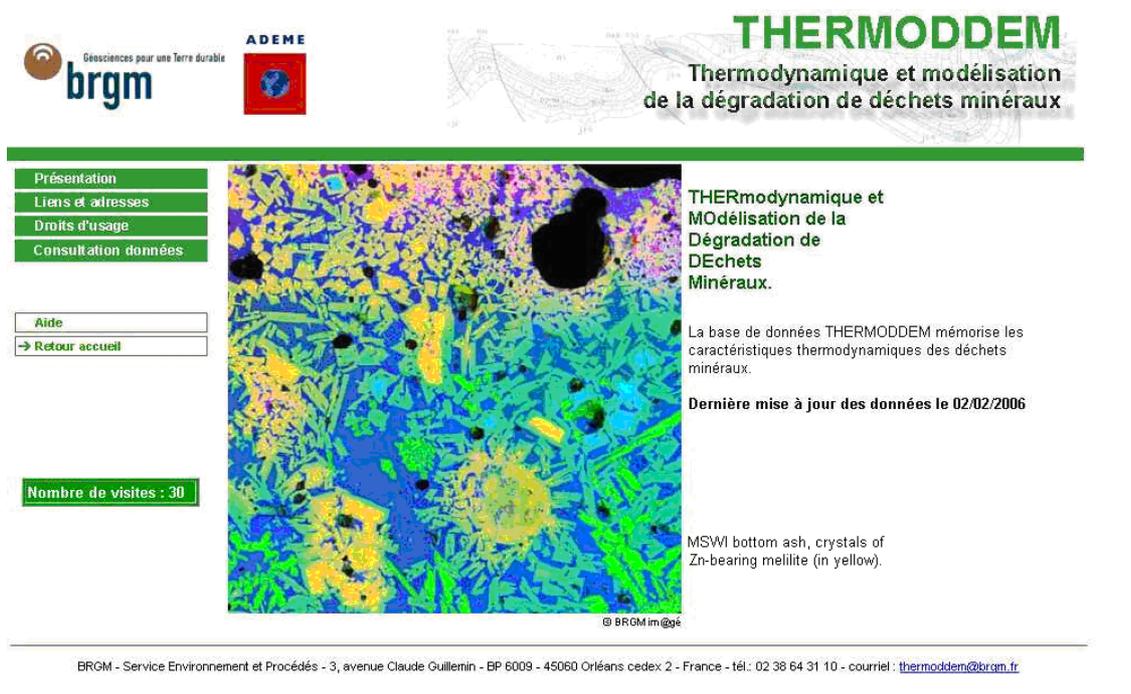


Illustration 13 - Fenêtre d'accueil du site Internet³.

³ À terme, le texte des fenêtres sera traduit en anglais.

brgm Géosciences pour une Terre durable

ADEME

THERMODDEM
Thermodynamique et modélisation de la dégradation de déchets minéraux

Présentation
Liens et adresses
Droits d'usage
→ Consultation données

Aide
Retour accueil

Consultation des données

Résumé des données thermodynamiques par :

Minéral

Espèce aqueuse

Espèce de base

Fiche individuelle d'information par :

Minéral

Famille de minéraux

Espèce aqueuse

Élément chimique

BRGM - Service Environnement et Procédés - 3, avenue Claude Guillemin - BP 6009 - 45060 Orléans cedex 2 - France - tél.: 02 38 64 31 10 - courriel : themoddem@brgm.fr

Illustration 14 - Fenêtre de consultation des données du site Internet.

brgm Géosciences pour une Terre durable

ADEME

THERMODDEM
Thermodynamique et modélisation de la dégradation de déchets minéraux

Présentation
Liens et adresses
Droits d'usage
Consultation données

Aide
Retour accueil

Résultat de la recherche par minéraux (2 pages)

1 2 ▶

Minéral	Reaction	LogK	DH°R	A	B	C	D	E	Formula	Family	Molar m
ARAGONITE	$\text{CaCO}_3 + \text{H}^+ = \text{HCO}_3^- + \text{Ca}^{++}$	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	CaCO ₃	Aragonite Group	
ARSENIC	$\text{As} + 1,25\text{O}_2 + 1,5\text{H}_2\text{O} = \text{H}_2\text{AsO}_4^- + \text{H}^+$	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	As	Arsenic Group	
BARITE	$\text{BaSO}_4 = \text{Ba}^{+++} + \text{SO}_4^{--}$	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	BaSO ₄	Barite Group	
BRUCITE	$\text{Mg}(\text{OH})_2 + 2\text{H}^+ = \text{Mg}^{++} + 2\text{H}_2\text{O}$	0,00	833 500,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	Mg(OH) ₂	Brucite Group	
CALCITE	$\text{CaCO}_3 + \text{H}^+ = \text{HCO}_3^- + \text{Ca}^{++}$	0,00	833 500,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	CaCO ₃	Calcite Group	
CERUSSITE	$\text{PbCO}_3 + \text{H}^+ = \text{HCO}_3^- + \text{Pb}^{++}$	0,00	833 500,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	PbCO ₃	Aragonite Group	
MAGNESITE	$\text{MgCO}_3 + \text{H}^+ = \text{HCO}_3^- + \text{Mg}^{++}$	0,00	833 500,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	MgCO ₃	Calcite Group	
MAGNETITE.alpha	$\text{Fe}_3\text{O}_4 + 6\text{H}^+ = 0,5\text{O}_2 + 3\text{Fe}^{+++} + 3\text{H}_2\text{O}$	0,00	833 500,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	Fe ₃ O ₄	Calcite Group	
MAGNETITE.beta	$\text{Fe}_3\text{O}_4 + 6\text{H}^+ = 0,5\text{O}_2 + 3\text{Fe}^{+++} + 3\text{H}_2\text{O}$	0,00	833 500,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	Fe ₃ O ₄	Calcite Group	

Illustration 15 - Fenêtre de résultat de la recherche par minéraux du site Internet.

Logo BRGM: BRGM - Sciences pour une Terre durable

Logo ADEME: ADEME

THERMODDEM: Thermodynamique et modélisation de la dégradation de déchets minéraux

Fiche individuelle d'information du minéral : ARAGONITE	
Monomenclature	Name of mineral : ARAGONITE Formula : CaCO ₃ Family : Aragonite Group Other members : Cerussite, Stroncianite, Witherite Polymorphes : Calcite
Minéralogie	Space group : Orthorhombic - Dipyramidal H-M Symbol (2/m 2/m 2/m) Space Group: Pmcn Dana class : 14.1.3.1 (14) Anhydrous Carbonates (14.1) with Simple Formula A+ CO ₃ (14.1.3) Aragonite Group (Orthorhombic: Pmcn)
Gisement & contexte	Geological context : Widespread mineral in hydrothermal systems and also as a biological secretion.
Altération	Confined medium : Weathering :
Thermodynamique (Propriétés minérales)	DG°f1 (j/mol) : 0 DG°f2 (j/mol) : 0 DH°f (j/mol) : 0 S (j/mol K) : 0 Test : -105.281724 Molar mass (g/mol) : V (cm³/mol) : 0 Quality (de 1 à 5) : High temperature : Very low temperature mineral <50°C in hydrothermal

Illustration 16 - Fenêtre de fiche d'information d'une phase minérale du site Internet, l'Aragonite.

2.3. GESTION DES DONNÉES THERMODYNAMIQUES

2.3.1. L'outil

À la base thermodynamique commentée présentée sur le site web, est associé un outil de gestion des données permettant de réaliser la cohérence mathématique entre les propriétés thermodynamiques et l'ensemble des calculs intermédiaires entre ces valeurs et les constantes de réaction, utilisables dans les codes géochimiques.

L'outil de gestion est en quasi-totalité construit. Il consiste en un classeur Excel regroupant les bases de données pour les éléments, pour les espèces aqueuses et pour les minéraux. Le classeur contient également un grand nombre de macros, programmées en Visual Basic, et qui confèrent ses fonctions à l'outil de gestion. La liste suivante reprend les principales opérations réalisées par l'outil de gestion (Illustration 17) :

- écriture automatique de la réaction en fonction de la formule chimique du complexe ou du minéral et des espèces de base ;
- passage des données de formation aux données de réaction ;
- calculs des données de réaction en fonction des espèces primaires sélectionnées (possibilité d'écrire une base avec les complexes aqueux de son choix) ;
- calcul des propriétés de transition de phase pour les minéraux concernés ;

- calcul des propriétés des complexes aqueux suivant le formalisme HKF⁴ (ce formalisme permet de calculer les propriétés thermodynamiques, et donc la stabilité de complexes aqueux pour de hautes températures) ;
- calcul des coefficients A, B, C, D et E de la relation polynomiale permettant d'obtenir la constante d'équilibre en fonction de la température ;
- écriture d'un fichier texte pouvant être utilisé comme base de données par le code PHREEQC ;
- tests des différentes options.

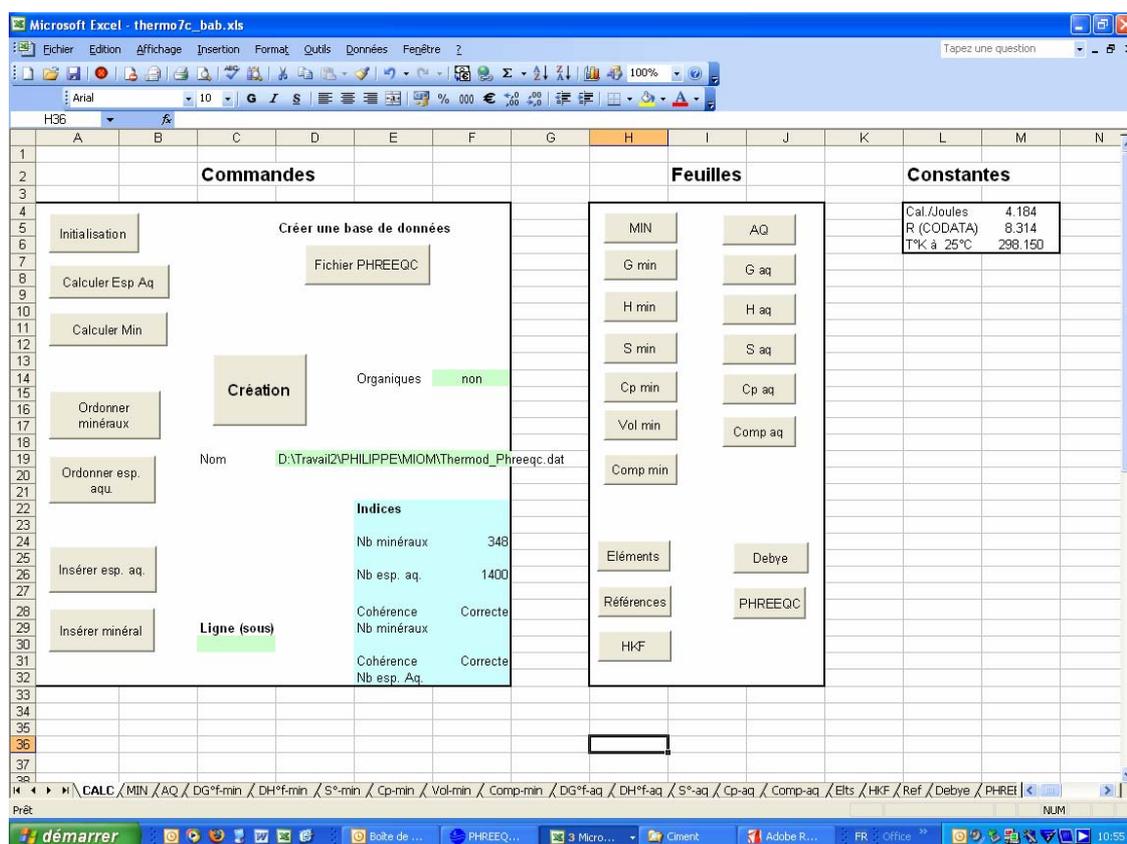


Illustration 17 - Fenêtre d'interface graphique permettant d'accéder à différentes fonctionnalités de l'outil de gestion des données thermodynamiques.

L'outil permet finalement de passer des propriétés thermodynamiques fondamentales aux constantes de réaction en solution aqueuse, ce qui en fait un outil rare et même unique, à notre connaissance en tous cas.

⁴ Helgeson-Kirkham-Flowers, formalisme pour l'équation d'état décrivant l'énergie libre de Gibbs de l'électrolyte en fonction de l'élévation de température et pression.

Du point de vue du contenu, la base est actuellement complétée par des phases caractéristiques des déchets. Un travail particulier est notamment en cours en ce qui concerne les phosphates et les phases porteuses de plomb.

La base devrait bientôt comprendre l'ensemble des phases de la base Robie et Hemingway (1995) et LLNL.dat (Wolery, 1992) et une grande variété d'espèces minérales présentes dans les résidus de procédés thermiques.

2.3.3. Test

La phase de test a permis de corriger un certain nombre de dysfonctionnements. Il reste encore à établir une liste d'espèces aqueuses secondaires pour les réactions rédox primaires et à réécrire l'ensemble des réactions rédox en fonction de ces espèces. Un exercice de validation des choix des complexes aqueux alumineux est sur le point de démarrer.

2.3.4. Perspectives

Du point de vue de l'outil de gestion, une prise en compte des réactions rédox compatible avec l'organisation d'un code géochimique est en cours de réalisation. De plus, des modules spécifiques sont en cours de développement pour permettre une mise à jour rapide et automatisée de la base ACCESS. Ces modules doivent également permettre d'assurer la compatibilité entre la base minéralogique et cristallographique et la base thermodynamique.

2.4. EXEMPLE DE TRAITEMENT DE DONNÉES : LE CAS DES PHOSPHATES

Plusieurs recueils de données thermodynamiques incluent le système des phosphates ; d'autres y sont dédiés. À ce jour, un des plus importants travaux de recueil et de critique des données sur le système chimique des phosphates est celui réalisé par Vieillard et Tardy (1984)⁵. En effet, ce recueil porte sur 121 phases minérales et 30 complexes aqueux que les auteurs ont référencé de façon très précise. Ils se sont notamment attachés à indiquer les données sources ($\log K$, ou ΔG°_f estimé, ou ΔG°_f calculé à partir de ΔH°_f et ΔS°_f « mesurés ») lorsque la mise en cohérence de ces données nécessitait des étapes de calcul. Un certain nombre de ces données ont été critiquées par les auteurs, par comparaison avec des observations faites dans le milieu naturel. En outre, lorsque cela était possible, Vieillard et Tardy (1984) ont également fourni les informations permettant de reproduire l'effet des variations de température sur les équilibres chimiques (C_p et coefficients de Maier-Kelley).

Les autres bases de données prises en considération dans la présente compilation sont :

- celle associée au code de calcul géochimique MinteqA2 V4.0 (Allison *et al.*, 1999) ;

⁵ Les références citées ne sont pas données dans le présent rapport d'avancement, mais seront fournies avec la base de données.

- la version Thermo.com.V8.R6 de la société Gembochs (1996) au Lawrence Livermore National Laboratory (USA), utilisée dans les codes de calcul Phreeqc2 (Parkhurst et Appelo, 1999) et Geochemist's Workbench R4.0 (Bethke, 2002) ;
- ainsi que deux bases plus restreintes et spécifiques aux phosphates, proposées par Crannell *et al.* (2000) et Essington *et al.* (2004).

Enfin, d'autres sources bibliographiques peuvent, le cas échéant, contribuer à la sélection ou à l'estimation d'une donnée individuelle.

2.4.1. Les espèces aqueuses

a) Le cœur de la base

Le choix des propriétés thermodynamiques des espèces aqueuses est fondamental, car, d'une part, toutes les réactions de dissolution des minéraux font intervenir des espèces aqueuses dites de base et, d'autre part, la spéciation des composés dissous conditionne la solubilité des phases minérales.

Ce choix des propriétés thermodynamiques des espèces aqueuses dépasse, au BRGM, le cadre du présent projet. La cohérence des travaux menés au BRGM dans le cadre de la modélisation géochimique nous conduit, ici, à sélectionner la base de données slop98.dat. Cette dernière est associée au formalisme HKF (Helgeson *et al.*, 1981 ; Tanger et Helgeson, 1988), lequel est une formulation générale de l'équation d'état des espèces aqueuses, largement acceptée par la communauté scientifique du domaine de la géochimie. Ce formalisme est implémenté dans le très connu code de calcul Supcrt92 (Johnson *et al.*, 1992).

Le cas échant, cette base peut être complétée par l'ajout de données concernant divers complexes aqueux phosphatés (cf. ci-après). L'objectif est d'améliorer le calcul de la spéciation en solution et, par voie de conséquence, l'évaluation de la solubilité des minéraux.

Une fois le choix de la base de données effectué, les espèces dites « de base » doivent être sélectionnées afin d'écrire de façon homogène les réactions de complexation en phase aqueuse et les réactions de dissolution des minéraux (et des gaz). Par exemple, la valence +V du phosphore dissous dans l'eau pure peut prendre les formes PO_4^{3-} , HPO_4^{2-} , H_2PO_4^- et H_3PO_4^0 en fonction de la valeur du pH. Il s'agit du comportement amphotère du phosphore pentavalent. Certains auteurs (Allison *et al.*, 1999) ont choisi d'écrire les réactions impliquant le phosphore en utilisant l'ion PO_4^{3-} ; d'autres (Vieillard et Tardy, 1984) ont préféré l'ion H_2PO_4^- ; d'autres encore (Gembochs, 1996) ont porté leur choix sur l'ion HPO_4^{2-} .

Une fois encore, le choix doit être fait pour convertir et unifier toutes ces écritures afin, d'une part, de pouvoir comparer les différentes bases ou sources de données entre elles et, d'autre part, adapter l'écriture des réactions au code de calcul géochimique sélectionné pour effectuer les calculs de spéciation, d'indices de saturation et de transport réactif. Dans le présent travail, les outils de modélisation visés sont Phreeqc2 (Parkhurst et Appelo, 1999) et Phast (Parkhurst *et al.*, 2004) et leur convention sur le

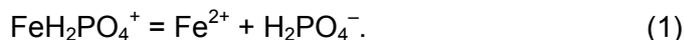
choix des espèces de base est conservée. En l'occurrence, l'espèce de base du phosphate est HPO_4^{2-} .

b) Les ajouts

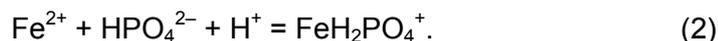
Ainsi que cela a été évoqué précédemment, l'amélioration du calcul de spéciation en phase aqueuse implique, dans la mesure du possible, de disposer d'une base de données complète. Or, Vieillard et Tardy (1984) recensent des complexes aqueux phosphatés qui, par ailleurs, sont absents de la base slop98.dat. Il est donc nécessaire de les y introduire.

Cette mise à jour doit être faite dans le souci de maintenir la cohérence interne du cœur de la base. Slop98.dat est construite à partir des propriétés thermodynamiques individuelles de formation des divers composés à partir des éléments. En revanche, les bases de données utilisées par les codes de calcul géochimiques évoqués précédemment sont construites à partir des propriétés réactionnelles entre un composé et les espèces aqueuses de base, c'est-à-dire les constantes d'équilibre. Afin d'assurer la bonne cohérence des données, les propriétés individuelles et réactionnelles doivent être gérées dans le même temps. L'exemple suivant permet d'illustrer ces propos.

Dans leur recueil de données, Vieillard et Tardy (1984) recensent le complexe aqueux $\text{FeH}_2\text{PO}_4^+$ et indiquent la constante d'équilibre associée, $\log K_1 = -2,7$, d'après Nriagu (1972), correspondant à la réaction :



Or, dans la convention retenue pour Phreeqc2, l'espèce de base des phosphates est HPO_4^{2-} , et la réaction définissant le complexe $\text{FeH}_2\text{PO}_4^+$ est inversée. Dans ce cas, elle s'écrit :



La constante d'équilibre de la réaction (1) doit donc être convertie et adaptée à la réaction (2). Cette conversion se fait en deux étapes.

- 1) L'énergie libre de Gibbs de formation de $\text{FeH}_2\text{PO}_4^+$ doit être calculée à partir de la constante d'équilibre de la réaction (1) et des énergies libres de Gibbs standard de formation de Fe^{2+} et de H_2PO_4^- , issues de la base slop98.dat. Soit, en calories :

$$\begin{aligned} \Delta G_f^\circ(\text{FeH}_2\text{PO}_4^+) &= R \cdot T_r \cdot \ln 10 \cdot \log K_1 + \Delta G_f^\circ(\text{Fe}^{2+}) + \Delta G_f^\circ(\text{H}_2\text{PO}_4^-) \\ &= -3\,683 \quad - 21\,870 \quad - 270\,140 \\ &= -295\,693 \text{ cal} \cdot \text{mol}^{-1}, \end{aligned}$$

où $R = 1.9872 \text{ cal} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ est la constante des gaz parfaits, et $T_r = 298.15 \text{ K}$ est la température de référence.

- 2) La constante d'équilibre de la réaction (2) doit être calculée à partir du résultat obtenu lors de l'étape précédente et des énergies libres de Gibbs standard de formation de Fe^{2+} et de HPO_4^{2-} , issues de la base slop98.dat. Soit :

$$\begin{aligned} \log K_2 &= -[\Delta G_f^\circ(\text{FeH}_2\text{PO}_4^+) - \Delta G_f^\circ(\text{Fe}^{2+}) - \Delta G_f^\circ(\text{HPO}_4^{2-})] / (R \cdot T_r \cdot \ln 10) \\ &= -[-295\,693 + 21\,870 + 260\,310] / (1.9872 \cdot 298.15 \cdot \ln 10) \\ &= 9.91. \end{aligned}$$

	ΔG°_f (J/mol)	log K	nota	sélection	référence originale
Espèces de base					
H ₂ O	-237183			slop98	slop98
Al ⁺⁺⁺	-483708	0		slop98	slop98
Ba ⁺⁺	-560782	0		slop98	slop98
Ca ⁺⁺	-552790	0		slop98	slop98
Cd ⁺⁺	-77655	0		slop98	slop98
Cl ⁻	-131290	0		slop98	slop98
Cr ⁺⁺⁺	-206271	9.72	*	slop98	slop98
CrO ₄ ⁻	-731363	0		slop98	slop98
Cu ⁺⁺	65584	0		slop98	slop98
F ⁻	-281751	0		slop98	slop98
Fe ⁺⁺	-91504	0		slop98	slop98
Fe ⁺⁺⁺	-17238	8.49	*	slop98	slop98
HCO ₃ ⁻	-586940	0		slop98	slop98
HPO ₄ ⁻	-1089137	0		slop98	slop98
K ⁺	-282462	0		slop98	slop98
Mg ⁺⁺	-453985	0		slop98	slop98
Mn ⁺⁺	-230538	0		slop98	slop98
Na ⁺	-261881	0		slop98	slop98
Ni ⁺⁺	-45606	0		slop98	slop98
Pb ⁺⁺	-23891	0		slop98	slop98
SO ₄ ⁻	-744459	0		slop98	slop98
Sr ⁺⁺	-563836	0		slop98	slop98
Zn ⁺⁺	-147277	0		slop98	slop98
Espèces aqueuses					
AlHPO ₄ ⁺	-1615084	7.40		96gem	Langmuir (1979)
AlH ₂ PO ₄ ⁺⁺	-1631669	10.31		96gem	Langmuir (1979)
CaPO ₄ ⁻	-1608339	-5.88		84vie/tar	Chughtai <i>et al.</i> (1968)
CaHPO ₄	-1657404	2.71		84vie/tar	Chughtai <i>et al.</i> (1968)
CaH ₂ PO ₄ ⁺	-1691087	8.61		84vie/tar	Chughtai <i>et al.</i> (1968)
CaP ₂ O ₇ ⁻	-2510805	2.96		96gem	Smith et Martell (1976)
CdP ₂ O ₇ ⁻	-2046200	4.81	ΔG°_f	96gem	Wagman <i>et al.</i> (1982)
CuPO ₄ ⁻	-2098581	-2.47		96gem	Mattigod et Sposito (1979)
CuHPO ₄	-2135864	4.06		96gem	Smith et Martell (1976)
CuH ₂ PO ₄ ⁺	-2163864	8.97		96gem	Mattigod et Sposito (1979)
CrHPO ₄ ⁺	-1349148	9.41	a	84vie/tar	Sillen et Martell (1971)
CrH ₂ PO ₄ ⁺⁺	-1351148	9.76	a	84vie/tar	Aleshchkina <i>et al.</i> (1976)
Cr ₂ (OH) ₂ ⁺⁺⁺⁺	-858025	-5.06	a	96gem	Baes et Mesmer (1976)
Cr ₃ (OH) ₄ ⁺⁺⁺⁺⁺	-1521024	-8.15	a	96gem	Baes et Mesmer (1976)
FePO ₄ ⁻	-1155445	-4.41	b	96gem	Mattigod et Sposito (1979)
FeHPO ₄	-1201215	3.60	b	84vie/tar	Nriagu (1972b)
FeH ₂ PO ₄ ⁺	-1237181	9.91	b	84vie/tar	Nriagu (1972b), Smith et Martell (1976)
FeHPO ₄ ⁺	-1168515	10.89	c	84vie/tar	Lahiri (1965)
FeH ₂ PO ₄ ⁺⁺	-1178498	12.64	c	84vie/tar	Nriagu (1972c)

Illustration 19 - Espèces aqueuses, constante d'équilibre et énergie libre de Gibbs de formation associées, ajoutées et mises en cohérence avec la base slop98.dat (cf. texte).

	ΔG°_f (J/mol)	log K	nota	sélection	référence originale
Espèces aqueuses					
PO3F--	-1174800	7.20	ΔG°_f	96gem	Wagman <i>et al.</i> (1982)
HPO3F-	-1198200	11.30	ΔG°_f	96gem	Wagman <i>et al.</i> (1982)
H2PO3F	-1202800	12.11	ΔG°_f	96gem	Wagman <i>et al.</i> (1982)
KHPO4-	-286914	0.78		96gem	Martell et Smith (1989)
KP2O7---	-2215400	-1.43	ΔG°_f	96gem	Wagman <i>et al.</i> (1982)
MgP2O7--	-2414900	3.47	ΔG°_f	96gem	Wagman <i>et al.</i> (1982)
MgPO4-	-1510253	-5.76		84vie/tar	Truesdell et Jones (1974)
MgHPO4	-1559729	2.91		84vie/tar	Taylor <i>et al.</i> (1963b), Smith et Martell (1976)
MgH2PO4+	-1592858	8.71		84vie/tar	Truesdell et Jones (1974)
MnHPO4	-1340110	3.58		96gem	Mattigod et Sposito (1979)
MnPO4-	-1290383	-5.13		96gem	Mattigod et Sposito (1979)
MnH2PO4+	-1368509	8.56		96gem	Mattigod et Sposito (1979)
NaHPO4-	-1357870	1.20		84vie/tar	Truesdell et Jones (1974)
NaHP2O7--	-2242209	6.87		96gem	Smith et Martell (1976)
NaP2O7---	-2194153	-1.55		96gem	Smith et Martell (1976)
Na2P2O7--	-2466879	0.35		96gem	Smith et Martell (1976)
NiP2O7--	-2004400	3.10	ΔG°_f	96gem	Wagman <i>et al.</i> (1982)
NiHP2O7-	-2039600	9.27	ΔG°_f	96gem	Wagman <i>et al.</i> (1982)
PbHPO4	-1130697	3.10		84vie/tar	Nriagu (1972a), Smith et Martell (1976)
PbH2PO4+	-1162718	8.71		84vie/tar	Smith et Martell (1976)
PbP2O7--	-2007300	7.41	ΔG°_f	96gem	Wagman <i>et al.</i> (1982)
SrHPO4	-1664731	2.06		96gem	Smith et Martell (1976)
SrH2PO4+	-1698280	7.94		96gem	Smith et Martell (1976)
SrP2O7--	-2513860	1.56		slop98	slop98
ZnHPO4	-1255250	3.30		84vie/tar	Nriagu (1973b)
ZnH2PO4+	-1286675	8.81		84vie/tar	Nriagu (1973b)
ZnPO4-	-1211859	-4.30		96gem	Mattigod et Sposito (1979)

* : espèces secondaires, servant de référence pour les espèces aqueuses associées aux valences Fe(III) et Cr(III) — ΔG°_f : donnée source sous forme d'énergie libre de Gibbs de formation à partir des éléments — a : constante d'équilibre calculée à partir de l'espèce secondaire Cr^{+++} au lieu de l'espèce de base CrO_4^- — b : constante d'équilibre calculée à partir de l'espèce de base Fe^{++} car la valence du fer dans cette espèce aqueuse est Fe(II) — c : constante d'équilibre calculée à partir de l'espèce secondaire Fe^{+++} au lieu de l'espèce de base Fe^{++}

Illustration 19 (suite) - Espèces aqueuses, constante d'équilibre et énergie libre de Gibbs de formation associées, ajoutées et mises en cohérence avec la base slop98.dat (cf. texte).

Cette dernière valeur est bien cohérente avec la constante d'équilibre sélectionnée par Vieillard et Tardy (1984) à partir de Nriagu (1972), et compte tenu du cœur de la base slop98.dat.

Un tel calcul a été effectué pour toutes les espèces aqueuses phosphatées ajoutées à slop98.dat, et qui sont reportées dans l'illustration 19. Ces opérations ont, en outre, permis d'identifier des erreurs quasi systématiques dans la base 96gem pour les complexes aqueux du type $MH_2PO_4^+$, où M est un cation divalent (Cu^{++} , Mn^{++} , Sr^{++}) ou trivalent (Al^{+++}). Dans cette base, et pour ces complexes, l'écriture des réactions fait

intervenir l'espèce HPO_4^{2-} alors que la valeur de la constante d'équilibre correspond à une réaction faisant intervenir l'espèce H_2PO_4^- .

2.4.2. Les phases minérales

La base de données la plus exhaustive en termes de nombre de phases phosphatées et de propriétés thermodynamiques est celle de Vieillard et Tardy (1984). C'est donc cette base, appelée 84vie/tar dans la suite du document, qui sert de référence.

Pour constituer la base de données effectivement utilisée dans la présente étude, une sélection de phases depuis le recueil de Vieillard et Tardy (1984), ainsi que l'ajout de phases supplémentaires *a priori* pertinentes ont été réalisées. Cette base est résumée dans le tableau de l'illustration 20. Les détails de ces opérations de sélection sont décrits ci-dessous.

La comparaison de la base 84vie/tar avec celle associée à MinteqA2 version 4.0 (notée 99all) et avec Thermo.com.V8.R6 (notée 96gem) montre une compatibilité relative. Sur 24 minéraux phosphatés communs aux trois bases, onze présentent des écarts relatifs de produits de solubilité inférieurs à 1 % ; cinq présentent des écarts relatifs inférieurs à 10 % ; et huit présentent des écarts relatifs supérieurs à 10 %.

Les écarts relatifs compris entre 1 et 10 % correspondent à des écarts de $\log K$ inférieurs à 0,82 unité entre les bases 99all et 96gem par rapport à la base 84vie/tar, ce qui reste proche des incertitudes classiquement admises (~ 0.5 unité \log). Ces écarts sont variables d'une base à l'autre et d'un minéral à l'autre. Pour quatre des minéraux concernés (*i.e.* MnHPO_4 , $\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$, hydroxy-pyromorphite et SrHPO_4 ; l'hopeite- α étant absente de 96gem), les écarts sont globalement plus grands entre les bases 99all et 96gem.

Les huit écarts relatifs supérieurs à 10 % correspondent à des écarts de $\log K$ de plusieurs unités. Une exception est à noter pour la farringtonite, $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$, l'écart (entre 84vie/tar et 99all) n'étant « que » de 1,11 unités \log , avec une faible valeur de la constante de solubilité (0,25 dans 84vie/tar), conduisant à un écart relatif de plus de 400 % (!) par rapport à 84vie/tar.

L'important écart relatif concernant la brushite est dû à une erreur de signe de la constante de solubilité dans 96gem. Cet écart par rapport à 84vie/tar est réduit à 0,2 unité \log si l'on rétablit le signe négatif de la constante.

En revanche, pour les six autres phases minérales (whitlockite- β , hydroxy-apatite, $\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$, PbHPO_4 , strengite et vivianite), les importants écarts constatés entre les bases n'ont pas d'explication évidente. Ils sont probablement liés au choix des données sources, ainsi qu'au traitement qui en a été fait pour assurer la cohérence interne de chacune des bases de données concernées, notamment en terme d'écriture des réactions de dissolution en fonction des espèces de base. Il n'est pas possible, dans le cadre du présent travail, de réaliser une véritable sélection critique des données pour ces phases. Cependant quelques éléments de sélection *a priori* peuvent être avancés.

Concernant l'hydroxy-apatite, il faut indiquer que son produit de solubilité peut être très variable en fonction de sa cristallinité, au sein d'une même base de données. En effet, dans le recueil 84vie/tar, ce produit de solubilité varie de -24,51 à 0,65 entre l'hydroxy-apatite naturelle et celle artificiellement précipitée. À cristallinité supposée semblable, la consultation d'autres sources de données (Crannell *et al.*, 2000 ; Essington *et al.*, 2004 ; Piantone *et al.*, in prep.), comparées à 84vie/tar, 96gem et 99all, montre une dispersion de la constante de solubilité de cette phase minérale entre -3,7 et -15,09 unités log. Devant cette très large gamme de valeurs potentielles, le choix a été de retenir les trois différentes cristallinités proposées par Vieillard et Tardy (1984) ; c'est-à-dire, par ordre décroissant de cristallinité, les hydroxy-apatites naturelle, synthétique et précipitée.

Les constantes de solubilité de PbHPO_4 , de la strengite et de la vivianite sont cohérentes entre les bases 84vie/tar et 99all, tandis que les valeurs contenues dans 96gem s'en écartent. Indiquons que, pour ces trois phases, les sources originales de 99all proviennent du NIST46.4 (National Institute of Standards and Technology) dont une des tâches est d'établir une vaste base de données thermochimiques cohérente et critique. Les valeurs finalement retenues sont celles sélectionnées par Vieillard et Tardy (1984).

La sélection des données pour la whitlockite- β porte sur la base 84vie/tar car leurs auteurs fournissent en parallèle les données pour la whitlockite- α , qui est le polymorphe de haute température de cette phase. La constante de solubilité du polymorphe α doit donc être plus grande à 25 °C que celle du polymorphe β . C'est ce que vérifient les données de Vieillard et Tardy (1984), mais ce n'est plus le cas si l'on choisit la constante de solubilité proposée dans 99all.

Enfin, le choix de la constante de solubilité de $\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$ est arbitraire, ici, et porte sur la base 84vie/tar.

L'énergie libre de Gibbs de formation de la berlinite (AlPO_4) provient de la base de données thermochimiques de Wagman *et al.* (1982) car Vieillard et Tardy (1984) s'étaient référés à une version antérieure de cette base (Wagman *et al.*, 1968), laquelle contenait une incohérence entre les différentes propriétés thermodynamiques de la berlinite. Cette incohérence est corrigée par Wagman *et al.* (1982). Cela étant, puisqu'il s'agit ici d'une sélection *a priori* des données, il est probable que la valeur choisie soit trop stabilisante par rapport au choix de Vieillard et Tardy (1984).

Dans leur étude sur la phosphatation de mâchefers d'incinération d'ordures ménagères, Crannell *et al.* (2000) utilisent les travaux de Nriagu (1984) pour prendre en compte des phases minérales phosphatées supplémentaires. Ces phases, qui contiennent notamment des métaux tels que le plomb, le cuivre et le zinc, doivent être ajoutées à la base de données reconstituée dans le présent rapport.

Treize des minéraux phosphatés recensés par Crannell *et al.* (2000) sont communs à ceux de la base 84vie/tar. Les données thermodynamiques sont globalement cohérentes entre les deux bases, à l'exception de l'hydroxy-apatite dont le cas est déjà discuté plus haut.

Minéral	Formule chimique	log K ^a	ΔG_f° (J/mol)	Références
Augelite	Al ₂ PO ₄ (OH) ₃	0.51	-2765210	(1)
Wavellite	Al ₃ (PO ₄) ₂ (OH) ₃ ·5H ₂ O	-6.68	-5565000	(1)
Berlinite	AlPO ₄	-7.89	-1617900	(2)
Variscite	AlPO ₄ ·2H ₂ O	-11.25	-2111400	(3)
BaHPO ₄	BaHPO ₄	-7.41	-1692189	(4)
FCO ₃ -Apatite	Ca ₁₀ (PO ₄) ₅ (CO ₃)F ₃	-42.07	-12645919	(5)
Hydroxy-apatite (natur)	Ca ₁₀ (PO ₄) ₆ (OH) ₂	-24.51	-12677000	(6)
Hydroxy-apatite (synth)	Ca ₁₀ (PO ₄) ₆ (OH) ₂	-11.64	-12603542	(7)
Hydroxy-apatite (pp)	Ca ₁₀ (PO ₄) ₆ (OH) ₂	0.65	-12533350	(8)
Chlorapatite (synth)	Ca ₁₀ (PO ₄) ₆ Cl ₂	-32.09	-12508488	(9)
Chlorapatite (pp)	Ca ₁₀ (PO ₄) ₆ Cl ₂	-21.41	-12447500	(10)
Fluorapatite (natur)	Ca ₁₀ (PO ₄) ₆ F ₂	-62.50	-12983000	(6)
Fluorapatite (synth)	Ca ₁₀ (PO ₄) ₆ F ₂	-45.13	-12883842	(11), (12)
Fluorapatite (pp)	Ca ₁₀ (PO ₄) ₆ F ₂	-28.39	-12788300	(8)
beta-whitlockite (low)	Ca ₃ (PO ₄) ₂	-8.44	-3884820	(6)
Ca ₄ H(PO ₄) ₃ ·3H ₂ O	Ca ₄ H(PO ₄) ₃ ·3H ₂ O	-10.11	-6247853	(13)
Hilgenstockite	Ca ₄ O(PO ₄) ₂	6.77	-4588000	(14)
Crandallite	CaAl ₃ (PO ₄) ₂ (OH) ₅ ·H ₂ O	2.20	-5592750	(1)
CaAlH(PO ₄) ₂ ·6H ₂ O	CaAlH(PO ₄) ₂ ·6H ₂ O	-14.31	-4719554	(15)
Monetite	CaHPO ₄	-6.90	-1681300	(6)
Brushite	CaHPO ₄ ·2H ₂ O	-6.74	-2154750	(6)
Scholzite	CaZn ₂ (PO ₄) ₂ ·2H ₂ O	-9.37	-3553471	(16)
Cd ₅ (PO ₄) ₃ OH	Cd ₅ (PO ₄) ₃ OH	-5.45	-3924000	(17)
Cd ₅ (PO ₄) ₃ Cl	Cd ₅ (PO ₄) ₃ Cl	-12.62	-3859000	(18)
CrPO ₄ (green)	CrPO ₄	-10.28	-1354060	(19)
CrPO ₄ (purple)	CrPO ₄	-4.66	-1321982	(19)
Libenthenite	Cu ₂ PO ₄ OH	-1.72	-1204992	(16)
Cu ₃ (PO ₄) ₂	Cu ₃ (PO ₄) ₂	-12.20	-2051164	(20), (12)
Cu ₃ (PO ₄) ₂ ·3H ₂ O	Cu ₃ (PO ₄) ₂ ·3H ₂ O	-10.43	-2752609	(21), (12)
Cornetite	Cu ₃ PO ₄ (OH) ₃	6.34	-1567745	(16)
Pseudomalachite	Cu ₅ (PO ₄) ₂ (OH) ₄	4.76	-2771900	(16)
Cu ₅ (PO ₄) ₃ Cl	Cu ₅ (PO ₄) ₃ Cl	-17.03	-3168000	(17)
Cu ₅ (PO ₄) ₃ OH	Cu ₅ (PO ₄) ₃ OH	-14.70	-3260591	(16)
Vivianite	Fe ₃ (PO ₄) ₂ ·8H ₂ O	-11.31	-4414810	(22), (23), (24)
Strengite	FePO ₄ ·2H ₂ O	-13.48	-1657700	(25)
Farringtonite	Mg ₃ (PO ₄) ₂	0.25	-3538800	(6)
MgHPO ₄	MgHPO ₄	-5.82	-1576317	(26)
Newberyite	MgHPO ₄ ·3H ₂ O	-5.83	-2287921	(27), (23)
Mn ₃ (PO ₄) ₂	Mn ₃ (PO ₄) ₂	0.82	-2865228	(28)
MnHPO ₄	MnHPO ₄	-12.53	-1391200	(25)
Ni ₃ (PO ₄) ₂	Ni ₃ (PO ₄) ₂	-5.59	-2347004	(20)
Tsumebite	Pb ₂ Cu(PO ₄)(OH) ₃ ·3H ₂ O	6.96	-2454711	(16)

Illustration 20 - Phases minérales phosphatées, constante de solubilité et énergie libre de Gibbs de formation associées, ajoutées et mises en cohérence avec la base slop98.dat (cf. texte).

Minéral	Formule chimique	log K ^a	ΔG_f° (J/mol)	Références
Hydrocerussite	Pb ₃ (CO ₃) ₂ (OH) ₂	1.85	-1709370	(29)
Pb ₃ (PO ₄) ₂	Pb ₃ (PO ₄) ₂	-19.71	-2362456	(30)
Pb ₄ O(PO ₄) ₂	Pb ₄ O(PO ₄) ₂	-12.58	-2582800	(18)
Hydroxy-pyromorphite	Pb ₅ (PO ₄) ₃ (OH)	-25.77	-3771148	(30), (12)
Pyromorphite	Pb ₅ (PO ₄) ₃ Cl	-47.37	-3788520	(31), (12)
Hinsdalite	PbAl ₃ (PO ₄)(SO ₄)(OH) ₆	-3.73	-4753000	(32)
Plumbogummite	PbAl ₃ (PO ₄) ₂ (OH) ₅ ·H ₂ O	-5.66	-5108664	(16)
Corkite	PbFe ₃ (PO ₄)(SO ₄)(OH) ₆	-9.79	-3388203	(16)
PbHPO ₄	PbHPO ₄	-11.44	-1178301	(30), (23), (12)
SrHPO ₄	SrHPO ₄	-6.26	-1688700	(6)
Tarbuttite	Zn ₂ (PO ₄)OH	-0.15	-1621718	(16)
Zn ₃ (PO ₄) ₂	Zn ₃ (PO ₄) ₂	-2.33	-2633400	(33)
Zn ₃ (PO ₄) ₂ ·2H ₂ O	Zn ₃ (PO ₄) ₂ ·2H ₂ O	-8.55	-3143300	(33)
Hopeite- α	Zn ₃ (PO ₄) ₂ ·4H ₂ O	-10.61	-3629402	(33), (23)
Hopeite- β	Zn ₃ (PO ₄) ₂ ·4H ₂ O	-8.33	-3616400	(18)
Zn ₃ (PO ₄) ₂ ·H ₂ O	Zn ₃ (PO ₄) ₂ ·H ₂ O	-5.89	-2890900	(33)
Spencerite	Zn ₄ (PO ₄) ₂ (OH) ₂ ·3H ₂ O	0.04	-3953043	(16)
Zn ₅ (PO ₄) ₃ Cl	Zn ₅ (PO ₄) ₃ Cl	-0.34	-4137000	(17)
Zn-Pyromorphite	Zn ₅ (PO ₄) ₃ OH	-12.01	-4309520	(16)
Faustite	ZnAl ₆ (PO ₄) ₄ (OH) ₈ ·4H ₂ O	-18.07	-10355400	(16)
Zn-Rockbridgite	ZnFe ₄ (PO ₄) ₃ (OH) ₅	-22.69	-4799048	(16)
ZnHPO ₄	ZnHPO ₄	-10.74	-1297733	(34)

^a : les constantes de solubilité correspondent aux réactions de dissolution/précipitation écrites à partir des espèces aqueuses de base et/ou secondaires définies dans le tableau de l'illustration 19 — (1) Vieillard et Tardy (1979) — (2) Wagman *et al.* (1982) — (3) Naumov *et al.* (1974) — (4) Spitsyn *et al.* (1966) — (5) Piantone *et al.* (in prep.), calculé d'après Jahnke (1984) — (6) Parker *et al.* (1971) — (7) Lindsay et Moreno (1960) — (8) Vieillard et Tardy (1984), d'après Duff (1971a) — (9) Valyashko *et al.* (1968) — (10) Vieillard et Tardy (1984), d'après Duff (1972b) — (11) McCann (1968) — (12) Ball *et al.* (1980) — (13) NIST46.4 — (14) Vieillard et Tardy (1984), d'après Duff (1971b) — (15) Taylor et Gurney (1964a) — (16) Nriagu (1984) — (17) Nriagu (1976) — (18) Vieillard et Tardy (1984) — (19) Zharovskii (1951) — (20) Chukhlantsev et Alyamovskaya (1961b) — (21) Mills (1974) — (22) Nriagu (1972b) — (23) Smith et Martell (1976) — (24) Truesdell et Jones (1964) — (25) Wagman *et al.* (1969) — (26) Webber et Racz (1970) — (27) Racz et Soper (1968) — (28) Plummer *et al.* (1976) — (29) Smith et Martell (1989) — (30) Nriagu (1972a) — (31) Nriagu (1973a) — (32) Rickard et Nriagu (1978) — (33) Vieillard et Tardy (1984), d'après Yaglov (1978) — (33) Nriagu (1973b) — (34) ΔG_f° calculé dans le cadre de ce travail, cf. texte.

Illustration 20 (fin) - Phases minérales phosphatées, constante de solubilité et énergie libre de Gibbs de formation associées, ajoutées et mises en cohérence avec la base slop98.dat (cf. texte).

Connaissant l'énergie libre de Gibbs de formation du complexe aqueux ZnHPO₄⁰, celle de la phase ZnHPO₄ a été estimée dans ce travail, de la façon suivante. On connaît le ΔG_f° des phases MHPO_{4,s}, et des complexes aqueux MHPO₄⁰, où M = Ca⁺⁺, Mn⁺⁺, Pb⁺⁺, Sr⁺⁺, Mg⁺⁺ et UO₂⁺⁺. Les valeurs sont contenues dans les tableaux de l'illustration 19 et de l'illustration 20, sauf pour UO₂HPO_{4,s} et UO₂HPO₄⁰, dont les valeurs sont respectivement -2102,9 et -2089,9 kJ/mol, d'après Vieillard et Tardy (1984).

La représentation graphique de ces données permet de mettre en évidence une relation linéaire entre les ΔG_f° des minéraux et ceux des espèces aqueuses de stœchiométrie équivalente (Illustration 21), avec un coefficient de régression $R^2 = 0,9993$. Cette relation s'écrit : $\Delta G_f^\circ(\text{MHPO}_4^0) = 1,0431 \times \Delta G_f^\circ(\text{MHPO}_{4,s}) + 98415$, où l'unité d'énergie est le joule.

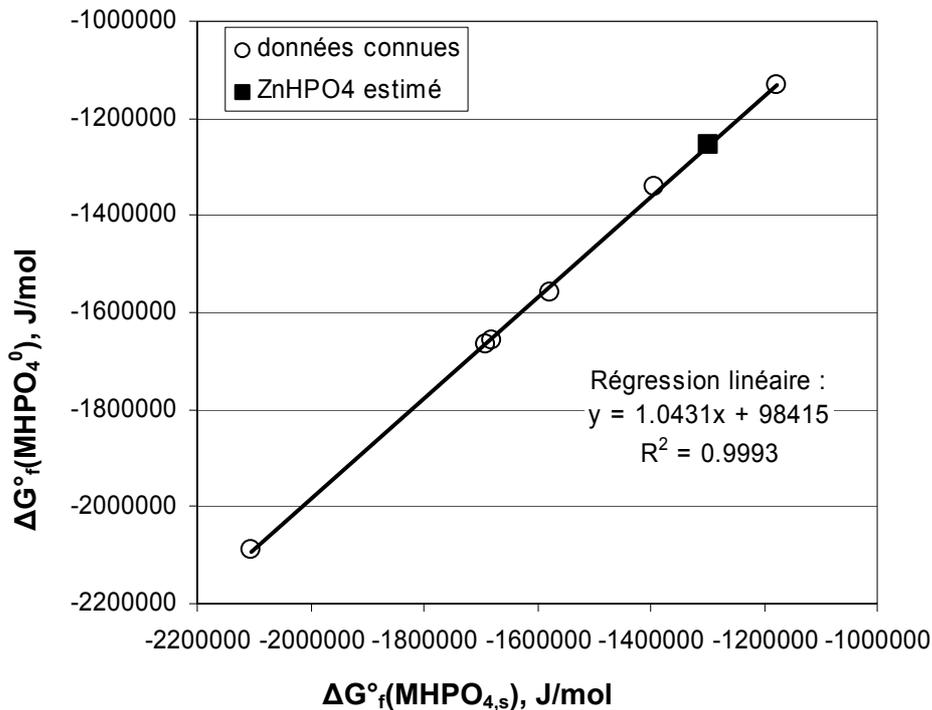


Illustration 21 - Relation linéaire entre l'énergie libre de Gibbs de formation des minéraux $\text{MHPO}_{4,s}$ et celle des espèces aqueuse de même composition MHPO_4^0 , où $M = \text{Ca}^{++}, \text{Mn}^{++}, \text{Pb}^{++}, \text{Sr}^{++}, \text{Mg}^{++}$ et UO_2^{++} ; estimation du ΔG°_f du minéral $\text{ZnHPO}_{4,s}$.

2.5. VALIDATION DE DONNÉES PAR L'ANALYSE D'EXEMPLES, LE CAS DU PLOMB

2.5.1. Contexte

Cette démarche a pour objectif d'étudier la mobilité du plomb (Pb) d'origine naturelle ou/et anthropique dans les sols et de valider les données compilées. On s'intéressera notamment à l'impact de la pression partielle de dioxyde de carbone $\text{CO}_2(\text{g})$ et de la présence de phosphates sur la mobilité du plomb dans la zone non saturée.

Le plomb est présent dans de nombreux minéraux et ne se rencontre que rarement à l'état natif. Les principaux minéraux porteurs de plomb, sont des sulfates, des carbonates, des oxydes, des hydroxydes, des sulfures ou encore des phosphates. L'ensemble de ces minéraux présente une solubilité à l'eau très faible. Compte tenu de la faible solubilité de la plupart de ses composés, le plomb est considéré comme un élément peu mobile dans les milieux naturels avec pour conséquence son accumulation dans les *horizons superficiels du sol*.

À l'image de la majorité des éléments chimiques, la mobilité du plomb est principalement contrôlée par sa spéciation en phase aqueuse et par des processus d'adsorption/désorption et/ou de dissolution/précipitation. Le rôle de certains paramètres tels que le pH, le potentiel redox, la composition minéralogique du sédiment et la présence de ligands ou de colloïdes dans la phase va être déterminant.

2.5.2. Influence de la pression partielle de CO₂

Les fortes concentrations de plomb se trouvant en général dans les horizons « superficiels » du sol, il est important d'étudier l'influence de la non saturation sur sa spéciation. Dans la modélisation des équilibres chimiques dans la zone non saturée, il est fréquent de faire l'hypothèse que la concentration de CO₂ dans le fluide du sous-sol est en équilibre avec la pression partielle de CO₂ dans l'atmosphère (environ 0,00037 bars soit -3,4 en unités log). Cette hypothèse n'est en fait valable que dans les horizons les plus superficiels des sols qui sont en contact direct avec l'atmosphère. La présence fréquente de carbonates et la biodégradation de la matière organique peuvent entraîner une production endogène importante de CO₂. Il en résulte souvent une pression partielle de CO₂ (P_{CO2}) plus importante que la P_{CO2} atmosphérique. À noter que, dans la pratique, une manière de vérifier indirectement la pression partielle de CO₂ consiste à mesurer l'alcalinité de l'eau du sous-sol, son pH, et de calculer la pCO₂ déterminée par les équilibres chimiques du système carbonaté.

D'après Duchaufour (1991), on peut considérer que la P_{CO2} d'un sol s'établit couramment à des valeurs comprises entre 0,03 à 0,001 atm (-1,5 à -3,0 en unités log) avec une valeur moyenne de 0,01 atm (-2,0 en unités log). Afin de couvrir l'ensemble des valeurs observées, la P_{CO2} sera fixée dans les diagrammes de stabilité entre 0,0001 et 0,1 atm en utilisant une échelle log.

2.5.3. Influence des phases solides

La nature des phases solides du sol est déterminante pour ce qui concerne la prévision de la mobilité du plomb. Si les paramètres physiques du sol (porosité, perméabilité) sont pris en compte dans la modélisation des écoulements, il est en général fait peu de cas de la nature des minéraux et de la matière organique qui compose ce sol. La solubilité du plomb peut augmenter en raison de la formation de complexes avec la matière organique. Ces complexes sont particulièrement actifs à pH neutre à acide. McBride et Henterstost (1998) suggèrent qu'à faible pH, 30 à 50 % du plomb d'un sol contaminé est complexé par de la matière organique soluble.

Cette proportion atteint 80 à 99 % à pH neutre. Lorsque le pH dépasse 7, le plomb forme des complexes avec les carbonates dissous. Le plomb est généralement retenu dans les premiers centimètres d'un sol, si celui-ci contient au moins 5 % de matière organique ou un pH supérieur à 5. Le lessivage n'interviendrait que dans des conditions particulières, acides notamment. La raison de cette faible mobilité est la présence de plomb dans de nombreuses phases minérales :

- oxydes, litharge ou/et massicot PbO ;
- carbonates, cérusite PbCO₃ et hydrocérusite Pb₃(CO₃)₂(OH)₂ ;
- sulfure (galène PbS) ou sulfate (anglésite PbSO₄) selon que le milieu est réducteur ou oxydant ;
- phosphates, hydroxypyromorphite Pb₅(PO₄)₃OH, pyromorphite Pb₅(PO₄)₃Cl ou encore plumbogummite PbAl₃(PO₄)₂(OH)₅•H₂O ;
- arsénates de plomb, Pb₃(AsO₄)₂.

Les carbonates et les phosphates sont généralement considérés comme responsables de la rétention du plomb en milieu oxydé alors qu'en environnement réducteur, la galène PbS serait la forme minérale sous laquelle le plomb serait piégé. Notons encore qu'il a la possibilité de participer sous forme élémentaire dans des *solutions solides* dans le sulfate de baryum, la calcite, l'hydroxylapatite et le sulfure de fer où il remplace le cation Me^{2+} .

Phases	Mécanismes de rétention	Commentaires
Oxydes et hydroxydes (Fer, Manganèse et Aluminium)	Complexation de surface Co-précipitation	Ces phases sont instables à pH fortement acides et basiques. Elles se trouvent souvent sous forme colloïdale ou elles-mêmes adsorbées sur d'autres minéraux
Argiles	Échange cationique Complexation de surface	Grande capacité d'échange cationique
Carbonates	Précipitation ou co-précipitation	Possibilité d'une solution solide entre la calcite et la cérusite
Phosphates	Précipitation ou co-précipitation (solution solide...)	Possibilité d'une solution solide entre l'apatite et la pyromorphite
Acides humiques et fulviques	Complexation de surface	Peuvent former des colloïdes mobiles

Illustration 22 - Principales phases solides impliquées dans la rétention du Pb dans le sous-sol.

Par ailleurs, les proportions de plomb piégé dans les sols dépendent fortement de la capacité cationique et du pH du sol (Morin *et al.*, 2001) ce qui indique une fixation forte par le biais des phénomènes de complexation de surface et d'échange cationique. Du point de vue de l'échange cationique, le plomb montrerait plus d'affinité pour la montmorillonite que le calcium ou le potassium, par exemple. Les oxydes de fer et de manganèse seraient des substrats particulièrement favorables à la complexation du plomb dans le sol (Morin *et al.*, 2001). En milieu oxydé, l'échange cationique et la complexation de surface seraient favorisés à bas pH dans la mesure où à $pH < 6,5$, la forme dominante en solution est Pb^{2+} alors qu'à $pH > 6,5$, on observe majoritairement la formation de $PbCO_3(aq)$. L'adsorption du plomb sur des surfaces minérales concernerait donc plutôt les pH faiblement acides à neutres.

Le tableau de l'illustration 22 présente quelques unes des principales phases impliquées dans le devenir du plomb dans le sous-sol, ainsi que les mécanismes de rétention auxquels elles sont associées. On souligne en gras la famille des phosphates de plomb du fait de son importance relative.

2.5.4. Diagrammes de stabilité des phases contenant le plomb

Les diagrammes de stabilité suivants illustrent les informations de la section précédente. Ils sont réalisés à l'aide du logiciel « Geochemist's Workbench » (Bethke, 1998) en utilisant la base de données Visual MINTEQ ver 2.2. En considérant successivement les différentes familles de solides (carbonates, phosphates...), on détermine les phases les plus stables dans ces différentes familles pouvant contrôler à l'équilibre le plomb en solution. Il a été réalisé pour une solution contenant une concentration en plomb de 2,07 mg/l (soit 10^{-5} mol/l).

Ces diagrammes permettent de visualiser, pour différentes combinaisons des paramètres pH et pression partielle de CO₂ dans l'eau (noté log fCO₂ sur le diagramme), les domaines où le Pb est en solution (zones bleues) et ceux où le Pb est sous forme précipitée (zone jaune).

On va considérer les diagrammes des systèmes chimiques les plus simples (Pb-H-O-C) aux systèmes plus complexes (Pb-H-O-C-P-Cl-Al-S). Ces diagrammes sont une première approche pour déterminer les phases les plus stables en fonction des différentes conditions géochimiques.

On comparera ensuite ces résultats théoriques à différents études sur site (Cao *et al.*, 2001 ; Morin *et al.*, 2001 ; Essington *et al.*, 2004).

2.5.5. Influence de la P_{CO2} et de la température

Comme indiqué précédemment, la P_{CO2} varie dans les diagrammes de stabilité entre 0,0001 et 0,1 atm en utilisant une échelle log. De plus, il est intéressant d'observer l'influence de la température sur ces équilibres thermodynamiques : on considérera les cas T = 25 °C et T = 5 °C.

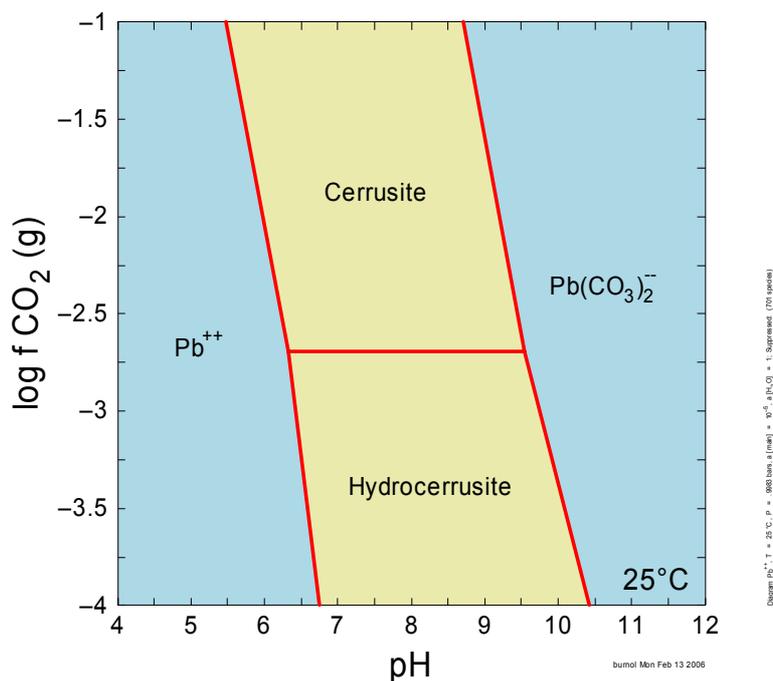


Illustration 23 - Diagramme pH – logfCO₂ pour le système Pb-H-O-C. à 25 °C, 1 atm, pour une activité de plomb de 10⁻⁵.

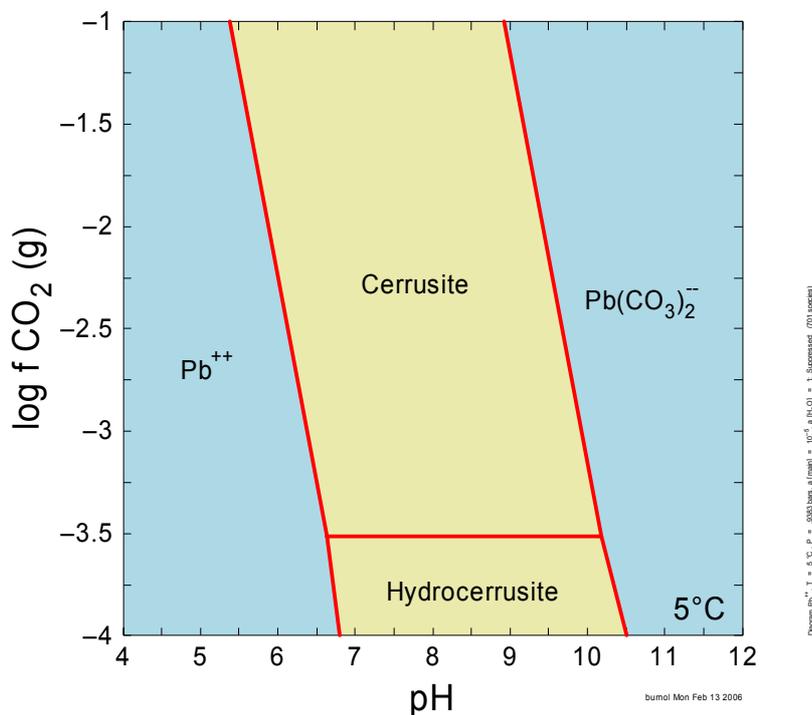


Illustration 24 - Diagramme pH – logfCO₂ pour le système Pb-H-O-C à 5 °C, 1 atm, pour une activité de plomb de 10⁻⁵.

On note que pour des valeurs élevées de la P_{CO2}, le plomb aura tendance à précipiter sous forme du carbonate de Pb cérusite PbCO₃ et pour une P_{CO2} inférieure, ce sera l'hydrocérusite Pb₃(CO₃)₂(OH)₂. La limite de transition entre les deux phases dépend fortement de la température.

On remarque (Illustration 23 et Illustration 24) que pour un pH proche de la neutralité (entre 6 et 8), la majorité du domaine est occupé par des phases minérales et non pas des espèces aqueuses. Cela signifie que le plomb aura tendance à être immobilisé sous forme minérale et explique en partie l'observation de terrain selon laquelle le plomb est très peu mobile dans le sous-sol.

Dans un système dit « ouvert », c'est-à-dire en communication directe avec l'atmosphère et dont la pression partielle en CO₂ est par conséquent de 0,00037 bars (log fCO₂ = -3.4), on se trouve dans le champ de stabilité de l'hydrocérusite à 25 °C mais aussi à la limite à 5 °C. Ce diagramme suggère donc que dans des systèmes totalement ouverts, l'hydrocérusite peut contrôler la mobilité du Pb mais que dans le cas général (avec une P_{CO2} de 0,01 atm environ), c'est plutôt la cérusite.

Dans la zone non saturée, les deux phases carbonatées pourront donc vraisemblablement co-exister, ce que semblent confirmer les observations à la Villa Horace (Essington *et al.*, 2004).

2.5.6. Influence des phosphates

Cette rétention du plomb par la précipitation de phases solides sera amplifiée dans le cas où des ions sulfates sont fortement présents en solution (précipitation sous forme d'anglésite) ou des ions phosphates avec la précipitation probable d'une phase de la famille des pyromorphites (Azaroual et *al.*, 1997).

La diagramme suivant a été réalisé pour une solution contenant :

- du plomb avec une activité de 10^{-5} (soit 2,07 mg/l) ;
- du phosphates avec une activité de 10^{-6} (soit 0,1 mg/l).

Malgré la faible quantité relative de phosphates introduite dans le système chimique (seulement 0,1 mg/l), on observe la prédominance de l'hydroxypyromorphite $Pb_5(PO_4)_3OH$ dans le système Pb-H-O-C-P de l'illustration 25 pour un pH proche de la neutralité (entre 6 et 8).

Par contre pour un pH plus basique (pH > 8) et une P_{CO_2} de 10^{-2} atm, la cérusite contrôle la concentration de plomb en solution. Ce résultat semble être confirmé par les observations à la Villa Horace (Essington et *al.*, 2004) pour un pH supérieur ou égal à 8.

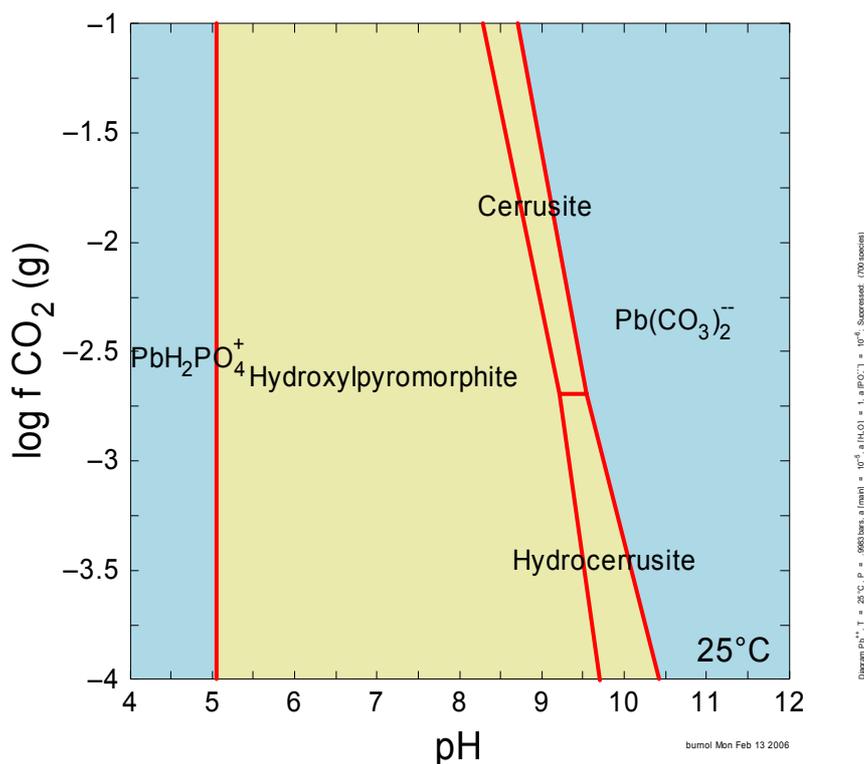


Illustration 25 - Diagramme pH – $\log f CO_2$ pour le système Pb-H-O-C-P à 25 °C, pour une activité de plomb de 10^{-5} et de phosphate de 10^{-6} .

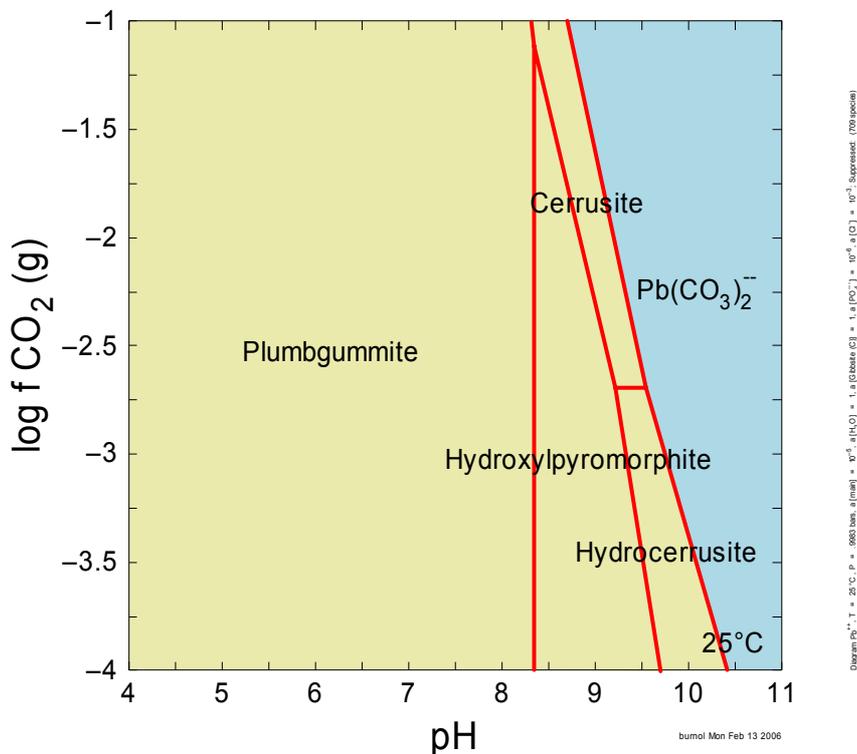


Illustration 26 - Diagramme pH – logfCO₂ pour le système Pb-H-O-C-P-Al à 25 °C, pour une activité de plomb de 10⁻⁵, de phosphate de 10⁻⁶ et d'aluminium fixée par la Gibbsite cristallisée Al(OH)₃.

Si l'on ajoute l'aluminium au système chimique, alors la phase phosphatée la plus stable dans le domaine de pH proche de la neutralité (entre 6 et 8) est la plumbogummite PbAl₃(PO₄)₂(OH)₅•H₂O comme le montre l'illustration 26. Ce résultat semble être confirmé par les observations de (Morin *et al.*, 2001) à un pH entre 5 et 7.

Il est intéressant d'étudier l'hydroxylapatite Ca₅(PO₄)₃OH du fait de la possibilité d'une solution solide potentielle entre cette phase et l'hydroxypyromorphite Pb₅(PO₄)₃OH par substitution des ions Ca⁺⁺ et Pb⁺⁺. Pour étudier la stabilité relative de ces deux phases, on considère le système suivant :

- phosphates avec une activité 10⁻⁴ (soit de 9,5 mg/L) ;
- calcium avec une activité de 10⁻² (soit 0,4 g/l).

Et on fait varier l'activité du plomb entre 10⁻⁸ et 10⁻² mol/l, soit une activité toujours inférieure à celle du calcium.

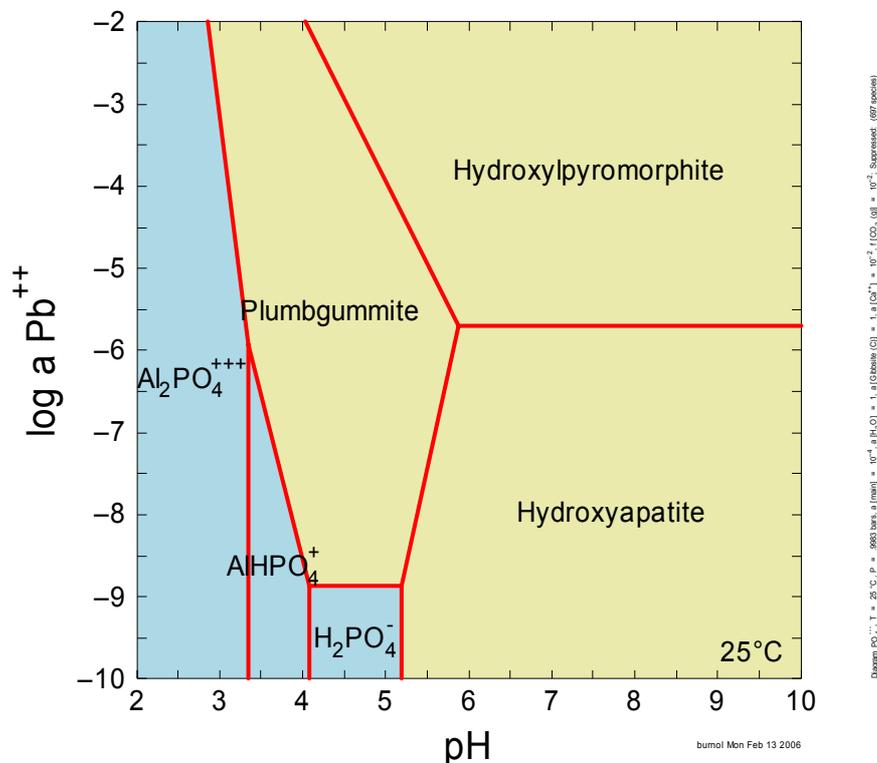


Illustration 27 - Diagramme pH – log a Pb⁺⁺ pour le système P-H-O-Ca-Al à 25 °C, 1 bar, pour une activité de phosphate de 10⁻⁴ mol/l, de calcium de 10⁻² et d'aluminium fixée par la Gibbsite cristallisée Al(OH)₃

D'après l'illustration 27, l'hydroxypyromorphite se substitue même pour des faibles activités de Pb à l'hydroxyapatite, ce que semble confirmer les expériences réalisées par (Laperche *et al.*, 1996).

Si l'on considère le système Pb-H-O-C-P-Al-Cl avec la présence supplémentaire de chlore, alors on constate que quelque soit la P_{CO2}, les carbonates et l'hydroxypyromorphite n'apparaissent plus, remplacés par la pyromorphite Pb₅(PO₄)₃Cl précipite (Illustration 28 et Illustration 29).

Cette grande stabilité de la (chloro)pyromorphite vis-à-vis des carbonates et également des autres phosphates, on la retrouve en considérant le diagramme pH-log à Pb, identique au précédent, mais en rajoutant une activité de Cl de 10⁻³ mol/l.

À noter que, dans ce dernier diagramme, la phase chloroapatite n'est pas considérée dans la base de données MINTEQ.

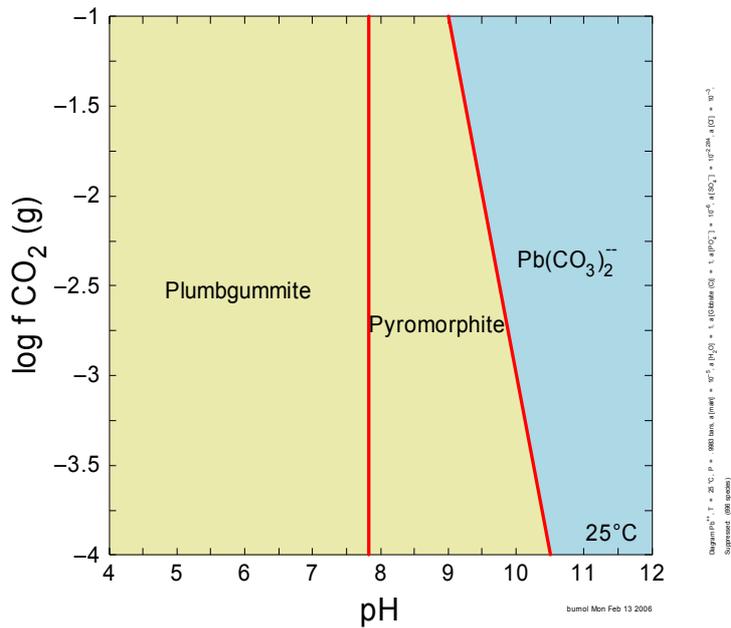


Illustration 28 - Diagramme pH – $\log f \text{CO}_2$ pour le système Pb-H-O-C-P-Al-Cl à 25 °C, pour une activité de plomb de 10^{-5} mol/l, de phosphate de 10^{-6} , d'aluminium fixée par la Gibbsite cristallisée $\text{Al}(\text{OH})_3$ et de chlore de 10^{-3} .

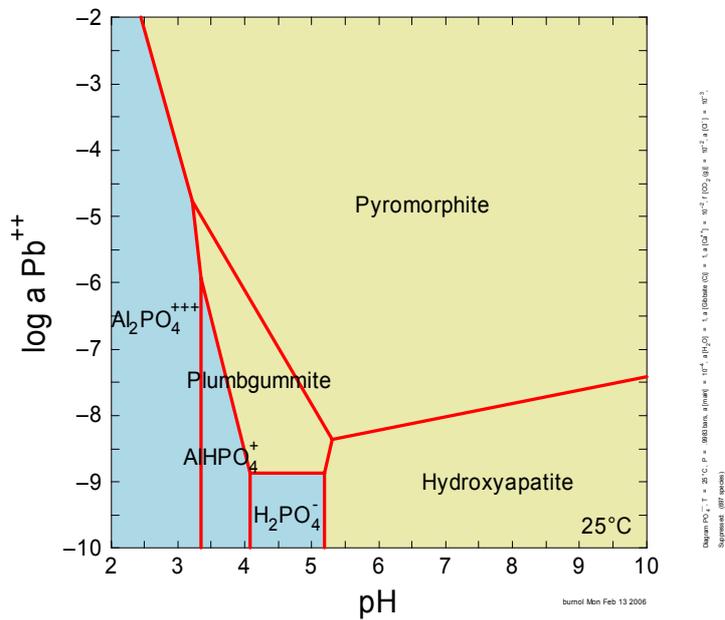


Illustration 29 - Diagramme pH – $\log a \text{Pb}^{++}$ pour le système P-H-O-Ca-Al-Cl à 25 °C, pour une activité de phosphate de 10^{-4} mol/l, de calcium de 10^{-2} , d'aluminium fixée par la Gibbsite cristallisée $\text{Al}(\text{OH})_3$ et de chlore de 10^{-3} .

2.5.7. Conclusions

L'analyse topologique faite permet de valider la cohérence entre les observations de terrain et les données thermodynamiques. C'est le cas sans équivoque pour le plomb, dont les diagrammes de stabilité montrent en outre que, plusieurs phases minérales contenant cet élément (notamment les carbonates, mais aussi et surtout les phosphates) sont susceptibles de précipiter dans de nombreux contextes géochimiques et donc de limiter la solubilité et la mobilité de ce métal lourd.

Cette analyse constitue également un exemple de méthodologie à suivre pour évaluer, du point de vue géochimique, la qualité d'un ensemble de données de solubilité pour un système chimique donné. Une analyse semblable devrait être effectuée pour la base pour la base de données du système phosphate présentée dans la section 2.3, puis comparée à celle effectuée pour la base MINTEQ.

3. Conclusions et perspectives

Le projet est à 70 pour cent de son avancement. L'outil cœur de base permettant la mise en cohérence des données (EXCEL), de générer les coefficients nécessaires au calcul de la variation de la constante d'équilibre en fonction de la température et de gérer la bibliographie afférente aux valeurs, est prêt.

La base contient déjà, outre les espèces aqueuses intégrées provenant de la base Slop98.dat, 350 espèces minérales avec des commentaires liés, comme le gisement et les conditions de température de formation.

Des données sur les minéraux typiques des résidus de procédés thermiques sont en cours d'instruction pour être incluses dans la base.

L'outil de contrôle et de validation de données (ACCESS) qui sert d'interface entre l'outil cœur de base et le système de gestion de données sous ORACLE pour la mise à disposition sur Internet est constitué.

L'ergonomie et l'interface du graphique du site WEB est finalisée. Le site sera bilingue.

Actuellement, le site est en phase de finalisation de la version beta, qui va servir de base aux tests de fonctionnalité avant remise à l'ADEME et ouverture au public.

Cette ouverture au public s'accompagnera par un mailing au niveau européen à tous les laboratoires concernés par l'environnement les invitants à participer au réseau nécessaire à son enrichissement.

4. Bibliographie⁶

Azaroual M., Barbier J., Leduc C., Piantone P., Vieillard Ph. (1997) - Analogues naturels de déchets industriels. Phase B. Évaluation de la stabilité à long terme de déchets existants. Rapport BRGM R 39627.

Bethke C.M. (2002) - The Geochemist's Workbench®. A user's guide to Rxn, Act2, Tact, React, and Gplot. Release 4.0. Hydrogeology Program, University of Illinois, Urbana, 224 p.

Cao X., Ma L.Q., Chen M., Singh S.P. and Harris W.G. (2002) - Impacts of Phosphate Amendments on Lead Biogeochemistry at a Contaminated Site. *Environ. Sci. Technol.* 36, p. 5296-5304.

Duchaufour P. (1991) - Pédologie : sol, végétation, environnement Masson, 3^e éd., 291 p.

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.

Laperche V., Dictor M.C., Clozel-Leloup B. and Baranger P. (2004) - Guide méthodologique du plomb appliqué à la gestion des sites et sols pollués. Rapport final. BRGM/RP-52881-FR, 136 p.

Laperche V., Traina S.J., Gaddam P. and Logan T.J. (1996) - Chemical and Mineralogical Characterizations of Pb in a Contaminated Soil: Reactions with Synthetic Apatite. *Environ. Sci. Technol.* 30, p. 3321-3326.

McBride M. and Hendershot W. (1998) - Soil solution speciation of lead (II): effects of organic matter and pH. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 62, p. 618-621.

Morin G., Juillot F., Ildéfonse P., Calas G., Samama J., Chevallier P. and Brown G. E. Jr (2001) - Mineralogy of lead in a soil developed on a Pb-mineralized sandstone (Largentiere, France). *Am. Mineral.* 86, p. 92-104.

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 p.

⁶ Les données bibliographiques en relation avec la compilation des données sur les phosphates seront fournies avec la base.



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