



# Thermoddem : Sélection de propriétés thermodynamiques pour les principales espèces aqueuses et minérales porteuses d'arsenic

Rapport final

BRGM/RP-62585-FR

Décembre 2013

1.89 3740.46 -625.5



Géosciences pour une Terre durable

**brgm**



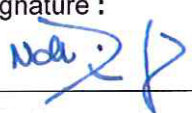
# Thermoddem : Sélection de propriétés thermodynamiques pour les principales espèces aqueuses et minérales porteuses d'arsenic

Rapport final

BRGM/RP-62585-FR  
Décembre 2013

P. Blanc, A. Lassin

<p><b>Vérificateur :</b></p> <p>Nom : C. KERVEVAN</p> <p>Date : 16/01/14</p> <p>Signature : </p>
---

<p><b>Approbateur :</b></p> <p>Nom : N. DÖRFLIGER</p> <p>Date : 17/01/14</p> <p>Signature : </p>
---

En l'absence de signature, notamment pour les rapports diffusés en version numérique, l'original signé est disponible aux Archives du BRGM.

Le système de management de la qualité du BRGM est certifié AFAQ ISO 9001:2008.

**Mots clés** : Paramètres thermodynamiques, Base de données, Arsenic, Thermoddem.

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

**Blanc P., Lassin A.** (2013) - Thermoddem : Sélection de propriétés thermodynamiques pour les principales espèces aqueuses et minérales porteuses de nickel. Rapport final. BRGM/RP-62585-FR. 29 p., 5 fig., 3 tabl.

© BRGM, 2013, ce document ne peut être reproduit en totalité ou en partie sans l'autorisation expresse du BRGM.

## Synthèse

Dans le cadre du développement de la base de données thermodynamique du BRGM Thermoddem ([thermoddem.brgm.fr](http://thermoddem.brgm.fr)), nous présentons une sélection de constantes thermodynamiques pour les principaux minéraux et complexes aqueux porteurs d'arsenic. Le système couvert correspond à As-S-Fe-O-H, avec quelques ajouts concernant en particulier les complexes avec d'autres éléments métalliques. Ce travail permet de mettre en cohérence et de mettre à jour les synthèses déjà réalisées sur le sujet, dont notamment un travail accompli au BRGM par Gaskova *et al.* (2001). La présente synthèse met en lumière l'influence de la spéciation sur la mobilité de l'arsenic dissous, sous ses différentes formes, et fournit des indications de phases minérales susceptibles de piéger de façon durable cet élément polluant, en fonction notamment des conditions rédox et pH du milieu.

Enfin, sont reportées dans ce document les améliorations apportées à la sélection de la base de données Thermoddem concernant les minéraux de la famille des jarosites.



## Sommaire

<b>1. Introduction</b> .....	<b>7</b>
<b>2. Aspects techniques - cohérence</b> .....	<b>9</b>
2.1. ASPECTS TECHNIQUES .....	9
2.2. MÉTHODE .....	9
<b>3. Sélection pour les espèces aqueuses</b> .....	<b>11</b>
<b>4. Sélection pour les solides</b> .....	<b>17</b>
<b>5. Vérification</b> .....	<b>21</b>
<b>6. Jarosites</b> .....	<b>23</b>
<b>7. Conclusion</b> .....	<b>25</b>
<b>8. Bibliographie</b> .....	<b>27</b>

### Liste des illustrations

Figure 1 - Spéciation de l'arsenic dans le système As(III)-As(V)-H <sub>2</sub> O. ....	12
Figure 2 - Spéciation de l'arsenic dans le système As-S-O-H. Thioarséniates, d'après Wilkin <i>et al.</i> (2003), [As] <sub>T</sub> = [S] <sub>T</sub> = 10 <sup>-2</sup> M. ....	12
Figure 3 - Spéciation de l'arsenic dans le système As-S-O-H. Thioarséniates, d'après Bessinger et Apps (2005), [As] <sub>T</sub> = [S] <sub>T</sub> = 10 <sup>-2</sup> M. ....	13
Figure 4 - Spéciation de l'arsenic dans le système As-S-O-H. Ajustement de la stabilité du réalgar, [As] <sub>T</sub> = 10 <sup>-6</sup> M, [S] <sub>T</sub> = 10 <sup>-4</sup> M. ....	17
Figure 5 - Spéciation de l'arsenic dans le système As-Fe-S-O-H. [As] <sub>T</sub> = 10 <sup>-6</sup> M, [S] <sub>T</sub> = 10 <sup>-3</sup> M, [Fe] <sub>T</sub> = 10 <sup>-6</sup> M. ....	21

## Liste des tableaux

Tableau 1 - Propriétés thermodynamiques des complexes aqueux de l'arsenic.....	15
Tableau 2 - Propriétés thermodynamiques des phases solides porteuses d'arsenic. ....	20
Tableau 3 - Sélection de propriétés thermodynamiques pour les jarosites. ....	24



# 1. Introduction

L'arsenic (As) est un métalloïde particulièrement toxique, qui figure dans la liste minimale des substances pour lesquels les états européens sont tenus de fixer des seuils (proposition du 19/09/2003 de directive du parlement européen et du conseil sur la protection des eaux souterraines contre la pollution).

L'arsenic possède quatre degrés d'oxydation (-3, 0, 3 et 5). As(5) s'observe dans les milieux oxydés, tandis qu'As(3) s'observe dans les milieux faiblement réduits et qu'As(-3) (arséniure) n'apparaît que dans les milieux fortement réducteurs. L'arsenic offre la particularité de n'être présent en solution que sous forme anionique, à l'exception des solutions très fortement acides (Azaroual *et al.*, 1997). Sous forme As(5), l'arsenic forme en solution des complexes hydroxylés comme  $\text{HAsO}_4^{2-}$  en milieu basique et  $\text{H}_2\text{AsO}_4^-$  en milieu acide. L'arsenic trivalent est essentiellement présent en solution sous forme d'espèce neutre,  $\text{HAsO}_2$  ou  $\text{As}(\text{OH})_3$ , jusqu'à pH 9, limitant l'adsorption sur les surfaces minérales. Les études de terrain montrent en effet qu'As(3) est plus mobile qu'As(5) (Laperche *et al.*, 2003). À noter toutefois que d'autres complexes peuvent se former avec As(5), par remplacement de H2 et H par Ca, Mg et Fe(2), ce qui peut conduire à des espèces neutres, donc moins susceptibles de se complexer avec une surface minérale (Nordstrom *et al.*, 1999).

Parmi les phases minérales capables de contrôler la concentration de l'arsenic en solution, on trouve l'orpiment  $\text{As}_2\text{S}_3$ , le réalgar  $\text{AsS}$  et l'arsénopyrite  $\text{FeAsS}$  dans des environnements très réducteurs et l'hydroxylapatite formant une solution solide du type  $\text{Ca}_5(\text{P}, \text{As})\text{O}_3(\text{Cl}, \text{OH})$ , en présence de phosphore dissous. En forte concentration et en milieu oxydant, l'arsenic peut également former des hydrates de fer, cobalt, nickel, plomb ou zinc (Azaroual *et al.*, 1997), tels que la scorodite  $\text{FeAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (Zhu et Merkel, 2001). De plus, il existe de très nombreuses études montrant les possibilités de coprécipitation de l'arsenic (Akai *et al.*, 2003).

Il est important d'établir une sélection exhaustive et cohérente des propriétés thermodynamiques pour les espèces porteuses d'arsenic, afin de pouvoir tenir compte de cet élément sous ses différentes formes notamment en modélisation géochimique. C'est l'objet du présent document qui comprend une présentation de la méthode, puis la sélection des propriétés thermodynamiques des complexes aqueux, des phases solides et une vérification basée sur les diagrammes de prédominance.



## 2. Aspects techniques - cohérence

Ce travail est en grande partie basé sur la sélection réalisée par Nordstrom et Archer (2003) et Gaskova *et al.* (2001) qui, s'ils ne sont pas systématiquement cités, nous ont permis d'établir les limites bibliographiques de l'étude. Par contre, ces sélections ne sont pas reprises intégralement. Tout d'abord, il s'agissait de les mettre à jour. Dans le cas de Nordstrom et Archer (2003), la sélection s'accompagne d'une minimisation générale des propriétés thermodynamiques, ce qui limite l'utilisation de leur travail dans le cadre d'une sélection plus large, pour des raisons de cohérence interne.

### 2.1. Aspects techniques

Sur le plan technique, ce travail utilise l'ensemble de la base Thermoddem (Blanc *et al.*, 2012), mise à jour en 2011-2012. La base de données est mise en œuvre à travers les codes GWB (Bethke, 2002) et PhreeqC (Parkhurst et Appelo, 1999). Le modèle d'activité est le Bdot (Parkhurst et Appelo, 1999) et l'ensemble des relations thermodynamiques sont détaillées dans Blanc *et al.* (2012).

### 2.2. Méthode

Pour l'entropie de l'élément As, nous avons retenu la valeur fournie dans la compilation de Hultgren *et al.* (1973). Par minimisation, Nordstrom et Archer (2003) fournissent une valeur très proche.

Pour la suite, un premier recensement des données disponibles nous a incités à choisir la méthode suivante :

- reprendre les valeurs proposées par Pokrovski *et al.* (1996) et Perfetti *et al.* (2008) pour quelques minéraux et deux complexes neutres comme socle de notre sélection. Ils représentent la synthèse d'un apport expérimental unique dans ce domaine ;
- compléter cette première sélection, pour les complexes aqueux de base, par la sélection argumentée de Baes et Mesmer (1976) ;
- compléter la sélection par les données expérimentale disponible pour d'autres systèmes, en cohérence avec ce qui précède (Bessinger et Apps, 2005 ; Mironova *et al.*, 1995 ; Wilkin *et al.*, 2003) ;
- intégrer les paramètres HKF (Helgeson *et al.*, 1981) estimés par Bessinger et Apps (2005) et Marini et Accornero (2007) ;
- finaliser la sélection pour les solides.



### 3. Sélection pour les espèces aqueuses

La sélection pour les espèces aqueuses est présentée dans le Tableau 1. En accord avec le travail de Gaskova *et al.* (2001), nous proposons la sélection suivante :

- les valeurs proposées par Pokrovski *et al.* (1996) et mises à jour plus récemment par Perfetti *et al.* (2008) pour quelques minéraux et deux complexes neutres ( $\text{As}(\text{OH})_3$  et  $\text{AsO}(\text{OH})_3$ ) constituent le socle de notre sélection. Elles sont l'aboutissement d'un travail expérimental unique dans ce domaine ;
- pour compléter le système  $\text{As}(\text{III})$ - $\text{As}(\text{V})$ - $\text{H}_2\text{O}$ , les constantes d'équilibre issues de la sélection argumentée de Baes et Mesmer (1976) et complétées par les paramètres HKF de Shock *et al.* (1997) et Bessinger et Apps (2005) ont été considérées. Les constantes de Baes et Mesmer (1976) sont reprises dans la plupart des sélections, et très peu modifiées dans le travail de mises en cohérence de Nordstrom et Archer (2003). Dans Gaskova *et al.* (2001), la sélection issue de Wolery (1992) utilise en fait les constantes de Baes et Mesmer (1976). Le diagramme de prédominance réalisé à partir de cette sélection et reporté sur la Figure 1 est identique à celui calculé par Nordstrom et Archer (2003) ;
- pour les complexes incluant du soufre, il existe deux travaux expérimentaux principaux, Mironova *et al.* (1995) et Wilkin *et al.* (2003). Les résultats des premiers auteurs ont été assez récemment revus par Bessinger et Apps (2005), qui fournissent l'ensemble des propriétés thermodynamiques des complexes  $\text{H}_3\text{As}_3\text{S}_6$ ,  $\text{H}_2\text{As}_3\text{S}_6^-$  et  $\text{HAs}_3\text{S}_6^{2-}$ . Sur ces trois complexes, le lecteur est renvoyé à la discussion donnée par Gaskova *et al.* (2001). Nous avons testé cette sélection contre celle fournie par Wilkin *et al.* (2003) pour les complexes :  $\text{As}(\text{OH})_2(\text{SH})$ ,  $\text{As}(\text{OH})_2\text{S}^-$ ,  $\text{As}(\text{OH})\text{S}_2^{2-}$ ,  $\text{AsS}_3\text{H}_2^-$ ,  $\text{AsS}_3^{3-}$  et  $\text{As}(\text{SH})_4^-$ . Si on compare les diagrammes d'activité de la Figure 2 et de la Figure 3, on constate qu'utiliser la sélection de Wilkin *et al.* (2003) entraîne une sur-stabilisation des complexes avec, par exemple, la quasi disparition de l'arsenic élémentaire du diagramme d'activité. Nous avons préféré la sélection de Bessinger et Apps (2005) qui permet d'éviter ce problème. Notons que les complexes retenus par Nordstrom et Archer (2003),  $\text{As}_3\text{S}_4(\text{SH})_2^-$  et  $\text{AsS}(\text{OH})(\text{SH})^-$ , déjà intégrés dans la base Eq3/6, forment une liste incomplète en l'absence du complexe  $\text{AsS}(\text{SH})_2^-$ , ce qui a des conséquences sur les propriétés thermodynamiques dérivées par les auteurs ;
- pour les autres systèmes, nous avons intégré les estimations fournies par Marini et Accornero (2007). Pour les systèmes incluant Fe ou Ca, nous avons modifié les constantes d'équilibre à 25 °C, conformément aux résultats expérimentaux de Brown et Bothe (1999) et Langmuir *et al.* (2006).

Le diagramme de la Figure 1 illustre en particulier le fait que l'arsenic trivalent est dominé jusqu'à pH 9 par un complexe neutre, ce qui explique pourquoi cette forme d'arsenic est plus mobile et subit moins les effets de la complexation de surface que l'arsenic 5.

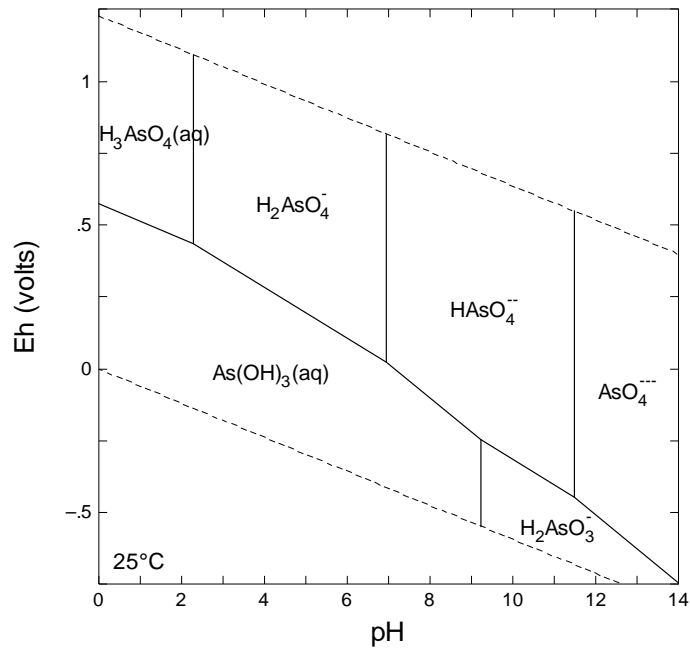


Figure 1 - Spéciation de l'arsenic dans le système As(III)-As(V)-H<sub>2</sub>O.

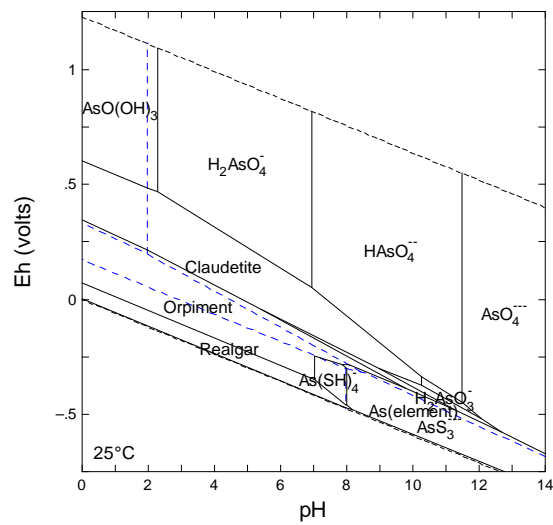


Figure 2 - Spéciation de l'arsenic dans le système As-S-O-H. Thioarséniates, d'après Wilkin et al. (2003),  $[As]_T = [S]_T = 10^{-2} M$ .

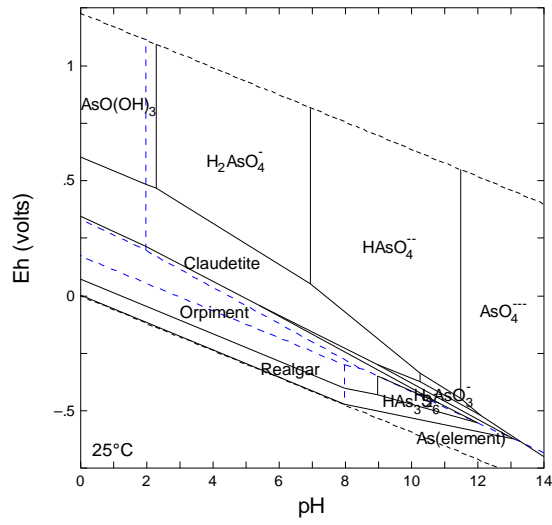


Figure 3 - Spéciation de l'arsenic dans le système As-S-O-H. Thioarséniates, d'après Bessinger et Apps (2005),  $[As]_T = [S]_T = 10^{-2} M$ .

Espèce	Log <sub>10</sub> K	ΔG <sup>0</sup> kJ/mol	ΔH <sup>0</sup> kJ/mol	S <sup>0</sup> J/mol.K	Cp J/mol.K	Paramètres HKF							V cm <sup>3</sup> /mol	Références
						a1	a2	a3	a4	c1	c2	ω		
As(OH)3	9.26	-639.80	-737.31	212.4	85.0	45.2	16.1	43.7	-18	186.2	-47.7	0.52	47.5	08per/pok
H3AsO4	2.30	-766.30	-898.59	198.30	105.0	48.1	11.7	54.4	-12.6	198.7	-42.1	1.00	53.0	08per/pok
H2AsO3-	-30.57	-586.97	-737.31	129.70	188.70	35.92	55.16	2.49	-13.91	173.00	23.10	3.43	47.60	76bae/mes ; 05bes/app
H3AsS6	104.47	-149.49	-173.70	414.22	439.32	61.13	116.72	-21.64	-16.45	281.14	76.79	-0.16	93.97	05bes/app
H2As3S6-	100.89	-129.05	-156.13	404.59	471.75	60.28	114.62	-20.81	-16.37	307.62	83.40	0.66	91.99	05bes/app
HAS3S6-2	92.98	-839.18	-128.51	345.85	374.80	56.04	104.27	-16.76	-15.94	321.69	63.65	8.33	80.06	05bes/app
H2AsO4-		-753.16	-909.65	117.20		28.21	36.33	9.77	-13.13	70.80	-13.21	5.04		76bae/mes ; 97sho/sas
HASO4-2	-6.96	-713.43	-905.35	-1.70		18.41	12.39	19.18	-12.14	33.43	-53.18	13.47		76bae/mes ; 97sho/sas
AsO4-3	-18.46	-647.79	-887.74	-162.8		4.31	-22.01	32.67	-10.72	-50.77	-111.65	22.59		76bae/mes ; 97sho/sas
AsH3	-155.19	99.58	68.17	126.4	197.48	0.00	0.00	0.00	0.00	140.19	18.93	0.84		01sch/sho
AgH2AsO3		-1004.91	-1140.59	172.38	158.16	30.87	42.82	4.78	-13.40	122.17	19.46	-0.16	171.96	07mar/acc
AlAsO4		-1024.81	-1147.89	228.03	91.63	37.35	58.67	-2.03	-14.05	81.60	5.88	-0.16	219.24	07mar/acc
AlH2AsO3+2		-1217.17	-1392.09	-43.51	212.13	18.87	13.53	17.36	-12.19	126.54	30.45	2.93	76.57	07mar/acc
AlH2AsO4+2		-1314.49	-1456.06	77.40	191.63	20.48	17.46	15.67	-12.35	130.84	26.25	1.10	92.88	07mar/acc
AlHASO4+		-1321.71	-1455.37	114.22	167.78	20.71	18.01	15.43	-12.37	121.56	21.42	0.54	95.81	07mar/acc
BaH2AsO3+		-989.44	-1133.14	60.67	223.84	21.18	19.16	14.94	-12.42	148.16	32.83	1.36	97.49	07mar/acc
CaAsO4-		-847.97	-1019.72	4.18	187.86	18.21	11.92	18.05	-12.12	118.53	25.54	2.21	73.64	95mir/kis ; 07mar/acc
CaH2AsO3+		-809.14	-972.18	-6.28	189.12	16.16	6.91	20.20	-11.91	117.63	25.74	2.37	58.16	07mar/acc
CaH2AsO4+		-807.58	-978.16	-29.71	152.30	14.05	1.75	22.41	-11.70	92.00	18.26	2.73	41.84	95mir/kis ; 07mar/acc
CaHASO4		-700.39	-855.13	17.15	208.78	16.62	8.02	19.72	-11.96	132.95	29.76	2.01	62.34	95mir/kis ; 07mar/acc
CoAsO4-		-903.44	-1068.48	-1.26	212.13	16.90	8.72	19.42	-11.99	132.48	30.47	2.29	64.02	95mir/kis ; 07mar/acc
CoH2AsO4+		-786.16	-901.97	187.02	142.67	21.49	19.92	14.61	-12.45	116.50	16.34	-0.56	104.60	07mar/acc
CoHASO4		-1255.11	-1467.40	-238.49	146.02	6.06	-17.76	30.79	-10.89	38.10	16.98	8.16	-29.71	07mar/acc
CuAsO4-		-794.75	-985.48	-166.94	276.98	10.42	7.12	26.22	-11.33	127.70	43.63	7.08	4.60	07mar/acc
CuH2AsO3+		-979.16	-1141.97	81.17	46.02	18.68	13.05	17.56	-12.17	1.37	-3.35	5.55	68.62	07mar/acc
CuH2AsO4+		-998.95	-1151.63	128.45	16.32	23.97	25.97	12.01	-12.70	-10.05	-9.39	4.84	109.20	07mar/acc
CuHASO4		-1182.63	-1365.89	-71.55	-14.23	7.06	-15.31	29.74	-10.99	17.33	-15.63	-0.16	-2.09	07mar/acc
FeAsO4-		-1280.46	-1440.72	14.64	-23.43	8.46	-11.89	28.27	-11.14	11.75	-17.49	-0.16	8.37	07mar/acc
FeAsO4		-1287.63	-1443.13	41.00	-33.89	8.72	-11.26	28.00	-11.16	5.34	-19.64	-0.16	10.04	07mar/acc
FeH2AsO3+2		-960.50	-1121.45	2.93	-8.79	8.85	-10.95	27.87	-11.17	20.49	-14.57	-0.16	11.30	07mar/acc
FeH2AsO4+		-824.08	-995.62	-37.24	-24.69	6.80	-15.95	30.01	-10.97	10.81	-17.81	-0.16	-3.77	07mar/acc
FeH2AsO4+2		-784.57	-959.14	-44.77	-24.27	5.48	-19.18	31.40	-10.83	11.07	-17.72	-0.16	-13.39	07mar/acc



Espèce	Log <sub>10</sub> K	ΔG <sup>0</sup> kJ/mol	ΔH <sup>0</sup> kJ/mol	S <sup>0</sup> J/mol.K	Cp J/mol.K	Paramètres HKF							V cm <sup>3</sup> /mol	Références
						a1	a2	a3	a4	c1	c2	ω		
FeHAsO4+		-774.39	-953.93	-61.50	-40.58	4.08	-22.60	32.87	-10.69	1.13	-21.05	-0.16	-23.85	07mar/acc
FeHAsO4		-669.62	-840.13	-28.03	-15.48	5.84	-18.30	31.02	-10.87	16.41	-15.93	-0.16	-10.88	07mar/acc
KAsO4-2		-877.92	-1054.90	-41.42	-14.23	5.96	-18.00	30.89	-10.88	17.36	-15.62	-0.16	-10.04	07mar/acc
KH2AsO4		-753.62	-897.51	92.88	-44.77	9.45	-9.49	27.24	-11.24	-1.41	-21.90	-0.16	15.48	07mar/acc
KHAsO4-		-1237.98	-1436.69	-192.88	-156.06	4.42	-21.76	32.51	-10.73	-118.41	-44.54	5.20	-34.31	07mar/acc
MgAsO4-		-787.38	-971.57	-145.18	-97.91	6.09	-17.70	30.76	-10.90	-76.35	-32.69	4.47	-20.50	07mar/acc
MgH2AsO3+		-935.96	-1062.50	202.92	-160.67	1.18	-29.68	35.91	-10.40	-170.12	-45.51	10.50	-71.13	07mar/acc
MgH2AsO4+		-955.74	-1042.02	351.46	-190.37	4.65	-21.20	32.27	-10.75	-167.44	-51.54	8.25	-40.33	07mar/acc
MgHAsO4		-1135.85	-1276.82	70.71	-230.12	-5.56	-46.14	42.98	-9.72	-168.17	-59.59	5.72	-108.70	07mar/acc
MnAsO4-		-1233.92	-1351.75	156.90	-239.32	-5.73	-46.55	43.15	-9.70	-161.68	-61.46	4.41	-106.69	07mar/acc
MnH2AsO4+		-1239.48	-1352.43	183.68	-249.78	-5.81	-46.76	43.24	-9.69	-164.36	-63.60	4.00	-106.32	07mar/acc
MnHAsO4o		-913.32	-1051.85	78.24	-224.68	-5.25	-45.38	42.65	-9.75	-163.96	-58.53	5.60	-106.15	07mar/acc
NaAsO4-2		-781.02	-914.38	90.79	-240.58	-5.71	-46.52	43.14	-9.70	-171.88	-61.77	5.41	-109.08	07mar/acc
NaH2AsO3		-741.36	-880.65	73.64	-240.16	-5.89	-46.95	43.32	-9.69	-174.02	-61.69	5.67	-111.00	07mar/acc
NaH2AsO4		-737.66	-884.16	49.37	-256.48	-6.04	-47.31	43.48	-9.67	-187.35	-65.01	6.04	-113.01	07mar/acc
NaHAsO4-		-634.89	-768.21	96.65	-231.38	-5.93	-47.05	43.37	-9.68	-165.44	-59.90	5.32	-110.46	07mar/acc
NiAsO4-		-837.31	-978.44	79.08	-230.12	-5.82	-46.78	43.25	-9.69	-166.97	-59.58	5.59	-110.29	07mar/acc
NiH2AsO4+		-710.41	-813.52	229.70	-260.66	-5.90	-46.98	43.34	-9.69	-164.72	-65.86	3.31	-105.27	07mar/acc
NiHAsO4		-1194.77	-1382.39	-155.64	-251.88	1.75	-28.29	35.31	-10.46	-127.43	-64.07	-0.16	-40.79	07mar/acc
PbAsO4-		-744.17	-915.89	-103.34	-354.80	-0.16	-32.96	37.32	-10.26	-190.08	-85.03	-0.16	-54.77	07mar/acc
PbH2AsO3+		-850.48	-957.43	166.10	118.83	26.04	31.04	9.84	-12.91	98.26	11.46	-0.16	136.82	07mar/acc
PbH2AsO4+		-516.83	-615.35	185.35	107.95	26.24	31.52	9.63	-12.93	91.61	9.23	-0.16	138.07	07mar/acc
PbHAsO4		-1051.90	-1197.39	-47.28	172.80	14.07	1.79	22.40	-11.70	102.09	22.45	2.99	41.42	07mar/acc
SiAsO4-		-1150.27	-1263.03	71.55	-152.30	15.68	5.74	20.70	-11.86	106.10	18.25	1.19	57.74	07mar/acc
SiH2AsO3+		-1153.11	-1258.14	107.95	128.45	15.91	6.30	20.46	-11.89	96.73	13.42	0.64	60.67	07mar/acc
SiH2AsO4+		-1156.10	-1246.56	167.78	107.11	18.67	13.05	17.56	-12.17	92.18	9.10	-0.26	83.26	07mar/acc
SiHAsO4		-562.20	-690.04	12.55	169.45	11.81	-3.71	24.76	-11.47	108.35	21.76	2.09	27.20	07mar/acc
ZnAsO4-		-640.73	-728.28	179.08	103.34	16.70	8.23	19.63	-11.97	91.51	8.34	-0.44	69.04	07mar/acc
ZnH2AsO4+		-1115.50	-1295.42	-232.21	106.69	1.21	-29.62	35.88	-10.40	15.02	8.98	8.07	-65.27	07mar/acc
ZnHAsO4		-877.92	-1054.90	-41.42	-14.23	5.96	-18.00	30.89	-10.88	17.36	-15.62	-0.16	-10.04	07mar/acc

Tableau 1 - Propriétés thermodynamiques des complexes aqueux de l'arsenic.



## 4. Sélection pour les solides

Pour les phases solides, le présent travail repose en premier lieu sur une sélection précédente, réalisée par Pokrovski *et al.* (1996) (Tableau 2). Les auteurs ont privilégié les valeurs acquises expérimentalement. De plus, leur sélection s'étend au système As-S-H<sub>2</sub>O et aux porteurs de fer (Perfetti *et al.*, 2008), à l'exception de la scorodite.

En utilisant cette sélection, on peut tracer le diagramme de stabilité de la Figure 4. Par comparaison avec le travail de Nordstrom et Archer (2003) sur le même diagramme, le domaine de stabilité de l'arsenic élémentaire disparaît presque entièrement au profit de celui du réalgar. Gaskova *et al.* (2001) reportent deux valeurs expérimentales pour l'énergie libre de formation du réalgar -34,53 et -28,1 kJ/mol. La valeur sélectionnée par Pokrovski *et al.* (1996), -33,18 kJ/mol, a été ajustée afin d'obtenir un diagramme de stabilité plus en accord avec les résultats de Nordstrom et Archer (2003). La valeur ajustée, -30,52 kJ/mol, reste à l'intérieur de l'intervalle déterminé par les valeurs expérimentales reportées par Gaskova *et al.* (2001).

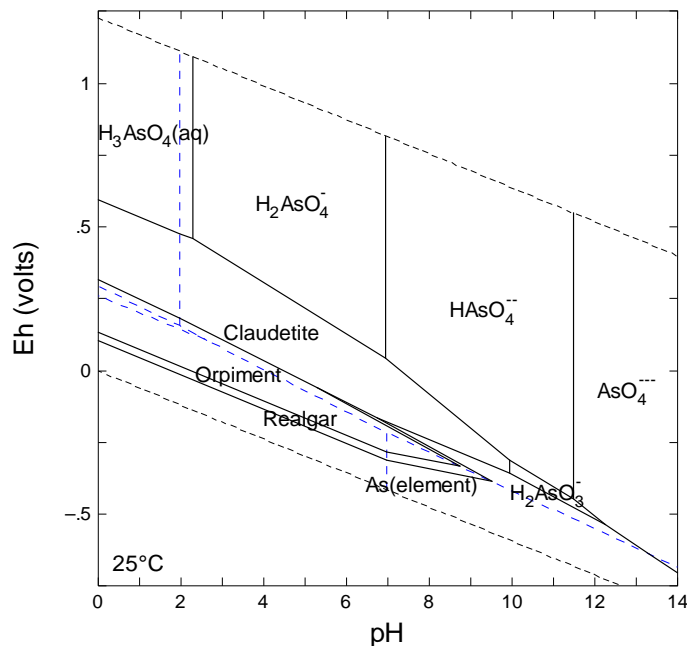


Figure 4 - Spéciation de l'arsenic dans le système As-S-O-H. Ajustement de la stabilité du réalgar,  $[As]_T = 10^{-6}M$ ,  $[S]_T = 10^{-4}M$ .

Pour la scorodite, nous avons retenu les résultats plus récents de Langmuir *et al.* (2006), par ailleurs cohérents avec la sélection de complexes aqueux proposés dans ce travail.

Les phases porteuses de calcium ont été sélectionnées à partir d'un travail expérimental de Bothe et Brown (1999). Simplement, nous avons dû réévaluer la

solubilité de chaque phase, sur la base de la composition des solutions à l'équilibre reportées dans l'article, en raison d'incohérences sur les propriétés thermodynamiques dont nous n'avons pu déterminer l'origine.

Pour les autres phases solides, nous reportons dans le Tableau 2 les valeurs sélectionnées par Gaskova *et al.* (2001). Le cadrage de la présente étude limite la vérification de leurs propriétés thermodynamiques. Elles sont reportées ici en attirant l'attention du lecteur sur ce point.

Minéraux	LogK (25°C)	$\Delta G_f^0$ (kJ/mol)	$\Delta H_f^0$ (kJ/mol)	$S^0$ (J/mol.K)	$C_p$ 25 °C (J/mol.K)	Maier-Kelley Cp(T)			V cm <sup>3</sup> /mol	Références
						a (J/mol.K)	b*10 <sup>3</sup> (J/mol.K <sup>2</sup> )	c*10 <sup>5</sup> (J/mol.K)		
As <sub>2</sub> cr		0.000	0.00	35.69	24.65	23.71	4.85	-0.44		73hul/des
As <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		-575.89		107.40	96.85 (548)	87.45	74.18	-11.30	51.12	96pok/gou
Arsenolite		-576.26		113.34	96.85 (588)	99.83	44.94	-14.39	47.26	96pok/gou
As <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		-576.26		113.34	96.85 (588)	99.83	44.94	-14.39	47.26	96pok/gou
Claudetite		-576.26		113.34	96.85 (588)	99.83	44.94	-14.39	47.26	96pok/gou
As <sub>2</sub> O <sub>5</sub>		-782.11	-924.870	105.44	115.90 (550)				53.20	82pan ; 65bee/mor ; 01gas/aza
AsS		-30.52		61.38	47.57 (580)	54.14	-0.06	5.84	29.80	96pok/gou ; ce travail
Realgar		-30.52		61.38	47.57 (580)	54.14	-0.06	5.84	29.80	96pok/gou ; ce travail
As <sub>2</sub> S <sub>3</sub>		-85.98		163.59	115.19 (585)	95.10	57.82	2.53	29.80	96pok/gou
Orpiment		-85.98		163.59	115.19 (585)	95.10	57.82	2.53	29.80	96pok/gou
FeAsS		-136.45		68.50	68.44	75.51	4.78	-7.543	26.27	08per/pok
Arsenopyrite		-136.45		68.50	68.44	75.51	4.78	-7.543	26.27	08per/pok
FeAs		-43.36		62.50	50.36	27.95	46.50	7.60	16.64	08per/pok
Westerveldite		-43.36		62.50	50.36	27.95	46.50	7.60	16.64	08per/pok
FeAs <sub>2</sub>		-80.23		80.10	70.83	76.69	3.10	-6.03	27.44	08per/pok
Loellingite		-80.23		80.10	70.83	76.69	3.10	-6.03	27.44	08per/pok
FeAsO <sub>4</sub> .2H <sub>2</sub> O	-7.34	-1285.79	-1508.90	191.51	180.54				72.10	06lan/mah ; 11maj/dra ; 90pap/ber
Scorodite, cr		-1285.79	-1508.90	191.51	180.54				72.10	06lan/mah ; 11maj/dra ; 90pap/ber
FeAsO <sub>4</sub> .2H <sub>2</sub> O	-4.54								72.10	06lan/mah ; 08hua
Scorodite, am										99bot/bro
Ca <sub>4</sub> (OH) <sub>2</sub> (AsO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> .4H <sub>2</sub> O	37.10									99bot/bro
Ca <sub>5</sub> (AsO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> OH	31.61									99bot/bro
Ca <sub>3</sub> (AsO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> .3.66H <sub>2</sub> O	16.77									99bot/bro
Ca <sub>5</sub> H <sub>2</sub> (AsO <sub>4</sub> ) <sub>4</sub> .9H <sub>2</sub> O	19.69								335.85	99bot/bro ; 00bla/bid
Guerinite										99bot/bro
CaHAsO <sub>4</sub> .H <sub>2</sub> O	2.02									99bot/bro
PbHAsO <sub>4</sub> Schultenite	-5.41								126.70	01gas/aza ; 00bla/bid
PbCuAsO <sub>4</sub> (OH) Dufite	-1.975								64.60	01gas/aza ; 00bla/bid
Cu <sub>2</sub> AsO <sub>4</sub> (OH) Olivenite	2.39								63.60	01gas/aza ; 00bla/bid
Cu <sub>3</sub> AsO <sub>4</sub> (OH) <sub>3</sub>	10.10								86.10	01gas/aza ; 00bla/bid

Minéraux	LogK (25°C)	$\Delta G_f^0$ (kJ/mol)	$\Delta H_f^0$ (kJ/mol)	$S^0$ (J/mol.K)	$C_p$ 25 °C (J/mol.K)	Maier-Kelley Cp(T)			V cm <sup>3</sup> /mol	Références
						a (J/mol.K)	b*10 <sup>3</sup> (J/mol.K <sup>2</sup> )	c*10 <sup>5</sup> (J/mol.K)		
Clinoclase										
Zn <sub>2</sub> AsO <sub>4</sub> (OH) Adamite	5.71							64.60		01gas/aza ; 00bla/bid
CaCuAsO <sub>4</sub> (OH) Conichalcite	1.29							60.50		01gas/aza ; 00bla/bid
CaZnAsO <sub>4</sub> (OH) Austinite	6.88							60.60		01gas/aza ; 00bla/bid
CaHAsO <sub>4</sub> Weillite	2.36							52.20		01gas/aza ; 00bla/bid
CaHAsO <sub>3</sub>	34.25									01gas/aza ; 00bla/bid
Mn <sub>3</sub> (AsO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ·8H <sub>2</sub> O Sterlinghillite	7.42							198.90		01gas/aza ; 00bla/bid
AlAsO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O Mansfieldite	-2.74							65.60		01gas/aza
Ba <sub>3</sub> (AsO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	15.32									01gas/aza
BaHAsO <sub>4</sub> ·H <sub>2</sub> O	-6.04									01gas/aza
Sr <sub>3</sub> (AsO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	20.63									01gas/aza
Fe <sub>3</sub> (AsO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ·8H <sub>2</sub> O Symplectite	-1.57							195.20		01gas/aza ; 00bla/bid
Pb <sub>5</sub> (AsO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> Cl Mimetite	-19.80							205.00		01gas/aza ; 00bla/bid

Tableau 2 - Propriétés thermodynamiques des phases solides porteuses d'arsenic.

## 5. Vérification

Un point de vérification a pu être mené à travers l'établissement de diagrammes d'activité dans un système complexe incluant également le fer et le soufre. Le diagramme est reporté sur la Figure 5. Sur ce diagramme, apparaît en particulier le domaine de stabilité de la scorodite, très conforme aux résultats de Zhu et Merkel (2001).

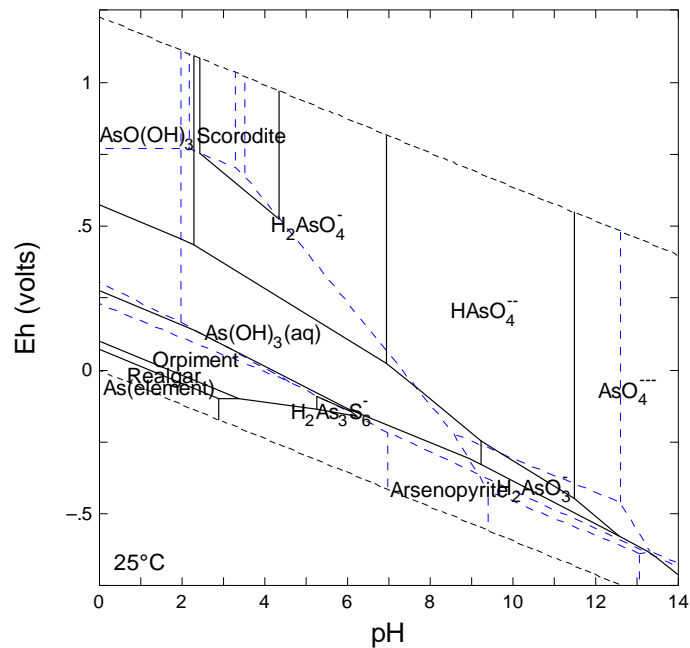


Figure 5 - Spéciation de l'arsenic dans le système As-Fe-S-O-H.  
 $[As]_T = 10^{-6} M$ ,  $[S]_T = 10^{-3} M$ ,  $[Fe]_T = 10^{-6} M$ .

À partir de la Figure 5, on note encore que la forme dominante pour l'arsenic As(5), à des pH modérément acides à modérément basiques est la forme dissoute, représentée par des complexes anioniques comme  $H_2AsO_4^-$  et  $HAsO_4^{2-}$ , ce qui peut permettre l'adsorption de ces complexes par des surfaces minérales, au moins dans les milieux modérément acides. On note qu'un contrôle de la mobilité de l'As par des phases minérales peut également se produire dans des eaux réduites étant donnée la présence d'arsenopyrite mais aussi de réalgar et d'orpiment. Ces observations sont conformes avec la phénoménologie de la migration de l'arsenic en milieu de surface ou de sub-surface (Blanc *et al.*, 2004).





## 6. Jarosites

Cette section est dédiée à l'amélioration de la sélection pour ces phases particulièrement importantes en contexte de drainage minier acide. Il s'agit de compléter, de préciser le travail déjà entamé en 2008 sur ce sujet. Les valeurs précédemment sélectionnées, ainsi que les nouvelles valeurs, sont reportées dans le Tableau 3.

Un premier travail particulièrement important sur le sujet a été réalisé par Majzlan *et al.* (2004) qui a acquis, par mesure directe, l'ensemble des propriétés thermodynamiques d'une jarosite-H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>.

Par contre, le sujet est plus ouvert concernant les pôles jarosite-Na et -K. Pour cette dernière, Baron et Palmer (1996) avaient réalisé la mise à l'équilibre d'un pôle potassique, de 4 à 35 °C. Il existe également une série d'acquisition calorimétriques pour l'enthalpie de formation des pôles -Na et -K, par Drouet et Navrotsky (2003). En combinant l'énergie libre calculée à partir de la constante d'équilibre de Baron et Palmer (1996), -11,00, et l'enthalpie de formation mesurée par Drouet et Navrotsky (2003), on obtient une entropie de 279.30 J/mol.K, vraiment éloignée des 448,30 J/mol.K mesurés par Majzlan *et al.* (2004) pour la jarosite-H<sub>3</sub>O. Les mesures de solubilité de Baron et Palmer (1996) ne permettent pas de trancher cette question : elles conduiraient à une entropie négative. En l'état des connaissances, nous retenons finalement les valeurs d'enthalpies de formations mesurées par Drouet et Navrotsky (2003), en gardant à l'esprit les réserves exprimées plus haut sur ces valeurs.

De la même manière, nous retenons les mesures réalisées par Drouet et Navrotsky (2003) pour le pôle -Na, combinées à une entropie calculée à partir de l'estimation donnée par ces auteurs.

Phase	Formula	LogK (25°C)	S <sup>0</sup> (J/mol.K)	ΔH <sub>f</sub> <sup>0</sup> (kJ/mol)	ΔG <sub>f</sub> <sup>0</sup> (kJ/mol)	Maier-Kelley Cp(T)			Références	
						a (J/mol.K)	b*10 <sup>3</sup> (J/mol.K <sup>2</sup> )	c*10 <sup>-5</sup> (J/mol/K)		
H-Jarosite	(H <sub>3</sub> O)Fe <sub>3</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> (OH) <sub>6</sub>	-5.14	448.20	-3770.20	-3226.21	287.20	628.10	-32.86	04maj/ste	
Sélection 2008										
K-Jarosite	KFe <sub>3</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> (OH) <sub>6</sub>	-11.00			-3305.00				96bar/pal	
Ce travail										
K-Jarosite	KFe <sub>3</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> (OH) <sub>6</sub>	-11.00	279.30	-3829.60	-3305.00	616.89	98.74	-199.60	96bar/pal ; 03dro/nav	
Na-Jarosite	NaFe <sub>3</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> (OH) <sub>6</sub>	-6.74	270.41	-3783.40	-3260.13	616.39	91.21	-203.76	03dro/nav ; ce travail	

Tableau 3 - Sélection de propriétés thermodynamiques pour les jarosites.

## 7. Conclusion

Ce document propose une sélection exhaustive et cohérente des propriétés thermodynamiques pour les espèces porteuses d'arsenic, afin de pouvoir tenir compte de cet élément notamment en modélisation géochimique.

Le travail a été réalisé en lien avec la base de données Thermoddem (thermoddem.brgm.fr) et dans le cadre du projet BRGM Bdd Thermo. Le système couvert correspond principalement à As-S-Fe-O-H, avec une mise en cohérence et une mise à jour des synthèses déjà réalisées sur le sujet.

Ce document met également en lumière l'influence de la spéciation sur la mobilité de l'arsenic dissous, sous ses différentes formes, et fournit des indications de phases minérales susceptibles de piéger de façon durable cet élément polluant, en fonction notamment des conditions rédox et du pH du milieu.

Enfin, sont reportées dans ce document les améliorations apportées à la sélection de la base de données Thermoddem concernant les minéraux de la famille des jarosites.



## 8. Bibliographie

**Akai J., Izumi K., Fukuhara H., Masuda H., Nakano S., Yoshimura T., Ohfuji H., Anawar H.M., Akai K.** (2003) - Mineralogical and geomicrobiological investigations on groundwater arsenic enrichment in Bangladesh. *Applied Geochemistry* 19, p. 215-230.

**Akinfiyev N.N., Zotov A.V., Nikonorov A.P.** (1992) - Thermodynamic Analysis of Equilibria in the As(III)-S(II)-O-H System. *Geochem. Intl.*, **29**, p. 109-121.

**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.

**Baes C.F., Mesmer R.E.** (1976) - The hydrolysis of cations. New York, Wiley.

**Baron D., Palmer C.D.** (1996) - Solubility of jarosite at 4-35 °C. *Geochim. Cosmochim. Acta* 60, p. 185-195.

**Beezer A.E., Mortimer C.T., Tayler** (1965) - Heats of formation and bond energies. Part XIII. Arsenic tribromide, arsenious and arsenic oxides, and aqueous solutions of sodium arsenite and sodium arsenate. *J. Chem. Soc. (Aug.)*, p. 4471-4478

**Bessinger B. and Apps J.A.** (2005) - The Hydrothermal Chemistry of Gold, Arsenic, Antimony, Mercury and Silver. Report LBNL-57395, 52 p.

**Bethke C.M.** (2002) - The Geochemist's Workbench Release 4.0. Report University of Illinois, Urbana, USA.

**Bladh K.W., Bideaux R.A., Anthony-Morton E., Nichols B.G.** (2000) - The Handbook of Mineralogy. Volume IV, Mineralogical Society of America.

**Blanc P., Burnol A., Guyonnet D.** (2004) - Atténuation des métaux de la liste de substances prioritaires dans la zone non saturée. Rapport BRGM/RP-53096-FR.

**Bothe J.V., Brown P.W.** (1999) - The stabilities of calcium arsenates at  $23 \pm 1$  °C. *J. Hazard Mater B* 69: p. 197-207.

**Chase M.W.** (1998) - NIST-JANAF thermochemical tables. Washington, DC American Chemical Society.

**Cox J.D., Wagman D.D. and Medvedev V.A.** (1989) - CODATA Key Values for Thermodynamics. *Hemisphere*, New York, 271 p.

**Drouet C. and Navrotsky A.** (2003) - Synthesis, characterization, and thermochemistry of K-Na-H<sub>3</sub>O jarosites. *Geochim. Cosmochim. Acta* **67**, p. 2063-2076.

**Gaskova O., Azaroual M., Piantone P., Lassin A.** (2001) - Arsenic behaviour in subsurface hydrogeochemical systems – A critical review of thermodynamic data for arsenic minerals and aqueous species – A compilation of arsenic surface complexation reactions. BRGM Report BRGM/RP-51356-FR, 78 p.

**Helgeson H.C., Kirkham D.H., Flowers G.C.** (1981) - Theoretical prediction of the thermodynamic behavior of aqueous electrolytes by high pressures and temperatures; IV, Calculation of activity coefficients, osmotic coefficients, and apparent molal and standard and relative partial molal properties to 600 degrees C and 5kb. *Am. J. Sci.* 281, p. 1249-1516.

**Hultgren R., Desai P.D., Hawkins D.T., Gleiser M., Kelly K.K. and Wagman D.** (1973) - Selected Values of the Thermodynamic Properties of the Elements. Metals Park, Ohio, AMS.

**Johnson G.K., Papatheodorou G.N., Johnson C.E.** (1980) - The enthalpies of formation and high-temperature thermodynamic functions of As<sub>4</sub>S<sub>4</sub> and As<sub>2</sub>S<sub>3</sub>. *J. Chem. Thermodynamics*, 12, p. 545-557.

**Kirschning H.J., Plieth K.** (1955) - Electrochemische Bestimmung des Umwandlungspunktes der kubischen und. *Z. Anorg. Alleg. Chem.*, 280, p. 346-352.

**Langmuir D., Mahoney J., Rowson J.** (2006) - Solubility products of amorphous ferric arsenate and crystalline scorodite (Fe- AsO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O) and their application to arsenic behavior in buried mine tailings. *Geochim. Cosmochim. Acta* 70: p. 2942–2956.

**Laperche V., Bodéan F., Dictor M.C., Baranger Ph.** (2003) - Guide méthodologique de l'arsenic, appliqués à la gestion des sites et sols pollués. BRGM/RP-52066-FR, 90 p.

**Majzlan J., Stevens R., Boerio-Goates J., Woodfield B.F., Navrotsky A., Burns P.C., Crawford M.K., Amos T.G.** (2004) - Thermodynamic properties, low-temperature heat capacity anomalies, and single crystal X-ray refinement of hydronium jarosite, (H<sub>3</sub>O)Fe<sub>3</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(OH)<sub>6</sub>. *Physics and Chemistry of Minerals* 31, p. 518-531.

**Marini L., Accornero M.** (2007) - Prediction of the thermodynamic properties of metal–arsenate and metal–arsenite aqueous complexes to high temperatures and pressures and some geological consequences. *Environ. Geol.* 52: p. 1343-1363.

**Mironova V.E., Kiselev V.P., Egizaryan M.B., Golovnev N.N., Pashkov G.L.** (1995) - Ion association in aqueous solutions of calcium arsenate. *Russ. J. Inorg. Chem.*, 40, p. 1690-1691.

**Nordstrom D.K. and Archer D.G.** (2003) - Arsenic thermodynamic data and environmental geochemistry. In Arsenic in Ground Water (eds. A. H. Welch and K. G. Stollenwerk). *Kluwer Academic Publishers*, p. 1-25.

**Nordstrom D.K., Alpers C.N., Coston J.A., Taylor H.E., McCleskey R.B., Ball J.W., Davis J.A., Ogle S.** (1999) - Geochemistry, toxicity, and sorption properties of contaminated sediments and pore water in two reservoirs receiving acid mine drainage

from Iron Mountain, California, in Morganwalp, D.W. and Buxton, H.T., eds., U.S. Geological Survey Toxic Substances Hydrology Program-Proceedings of the Technical Meeting, Charleston, South Carolina, March 8-12, 1999: U.S. Geological Survey. Water-Resources Investigations Report 99-4018, p. 289-296.

**Papangelakis V.G., Berk D. and Demopoulos G.P.** (1990) - Mathematical modeling of an exothermic leaching reaction system: pressure oxidation of wide size arsenopyrite particulates. *Metall. Trans. B*, **21B**, p. 827–837.

**Parkhurst D.L., Appelo C.A.J.** (1999) - User's guide to PHREEQC (version 2) - a computer program for speciation, reaction-path, 1D-transport, and inverse geochemical calculations. US Geol. Surv. *Water Resour. Inv. Rep.* 99-4259.

**Perfetti E., Pokrovski G., Ballerat-Busserolles K., Majer V., Gibert F.** (2008) - Densities and heat capacities of aqueous arsenious and arsenic acid solutions to 350 C and 300 bar, and revised thermodynamic properties of As(OH)<sub>3</sub>(aq), AsO(OH)<sub>3</sub>(aq) and iron sulfarsenide minerals. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **72**, p. 713-731.

**Pokrovski G., Gout R., Schott J., Zotov A., Harrichoury J.-C.** (1996) - Thermodynamic properties of As(III) hydroxide complexes at hydrothermal conditions. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **60**, p. 737-749.

**Robie R.A., Hemingway B.S.** (1995) - Thermodynamic properties of minerals and related substances at 298.15 K and 1 bar (10<sup>5</sup> Pascals) pressure and at higher temperatures. *U.S. Geol. Survey Bull.* 2131, 461.

**Schumann R.** (1924) - The free energy and heat content of arsenic trioxide and the reduction potential of arsenic. *J. Am. Chem. Soc.*, **46**, p. 1444-1449.

**Shock E.L., Sassani D.C., Willis M. and Sverjensky D.A.** (1997) - Inorganic species in geological fluids: correlations among standard molal thermodynamic properties of aqueous ions and hydroxide complexes. *Geochim. Cosmochim. Acta* **61**, p. 907-950.

**Stoffregen R.E., Alpers C.N. and Jambor J.L.** (2000) - Alunite-jarosite crystallography, thermodynamics and geochronology. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry* **40**, p. 453-479.

**Wilkin R.T., Wallschläger D. and Ford R.G.** (2003) - Speciation of arsenic in sulfidic waters. *Geochem. Trans.* **4**: p. 1-7.

**Wolery T.J.** (1992) - EQ3/6, a software package for geochemical modeling of aqueous systems: Package overview and installation guide (Version 7.0). Report UCRL-MA-110662-Pt.1, Lawrence Livermore National Laboratory, Livermore, USA.

**Zhu Y., Merkel B.** (2001) - The dissolution and Solubility of Scorodite, FeAsO<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O - Evaluation and simulation with PHREEQC. *Wiss. Mitt. Inst Geol. TU BAF*, **18**, p. 72-87.



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