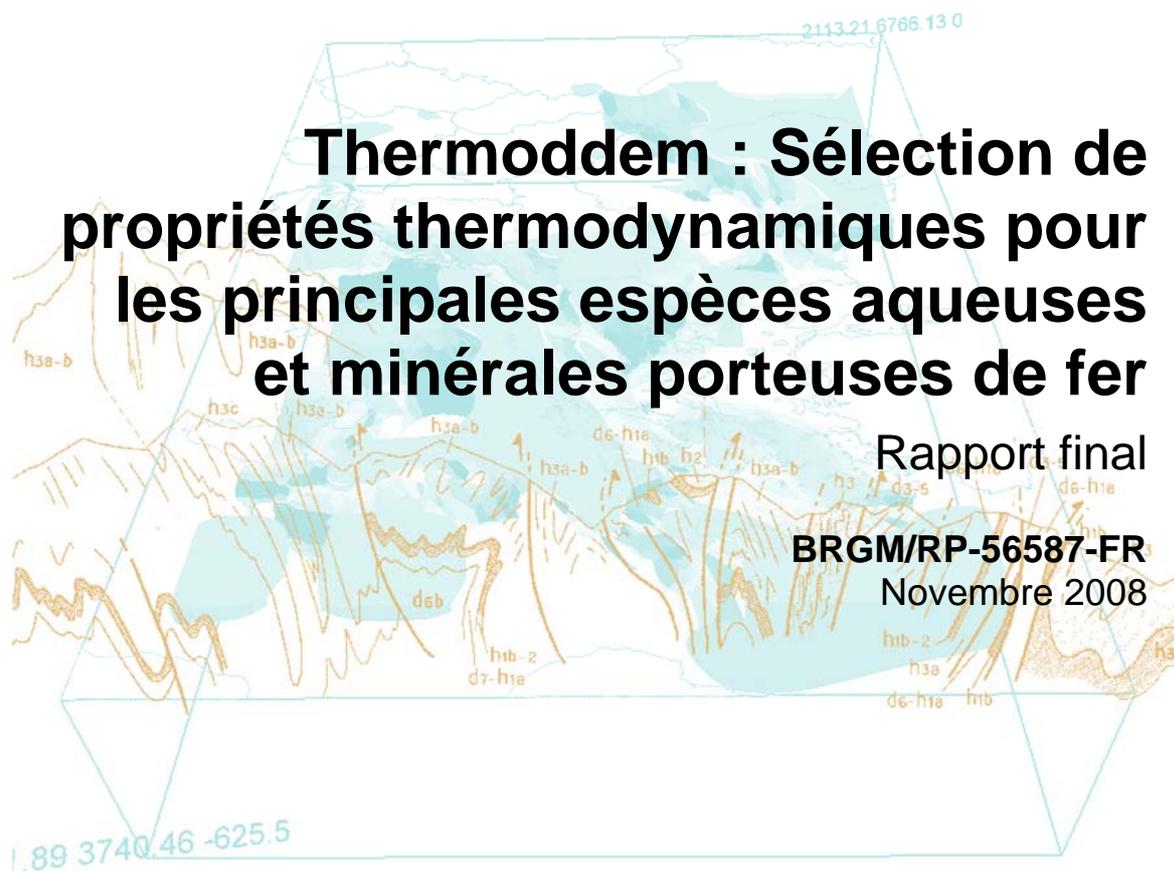


Document public



Géosciences pour une Terre durable

**brgm**



# Thermoddem : Sélection de propriétés thermodynamiques pour les principales espèces aqueuses et minérales porteuses de fer

Rapport final

BRGM/RP-56587-FR  
Novembre 2008

P. Blanc

**Vérificateur :**

Nom : A. Lassin

Date : 05/11/2008

Signature :

**Approbateur :**

Nom : H. Gaboriau

Date :

Signature :

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

**Mots clés** : paramètres thermodynamiques, base de données, fer, Thermoddem.

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

Blanc P. (2008) Thermoddem : Thermoddem : Sélection de propriétés thermodynamiques pour les principales espèces aqueuses et minérales porteuses de fer. Rapport final. Rapport BRGM 56587-FR, 70 p., 12 figures, 8 tableaux, 2 annexes.

© BRGM, 2007, ce document ne peut être reproduit en totalité ou en partie sans l'autorisation expresse du BRGM.

## Synthèse

Dans le cadre du projet BRGM BDD Thermo, projet cible du projet cadre SYSCO, et en lien avec la base de données Thermoddem (<http://thermoddem.brgm.fr>), nous présentons une sélection de constantes thermodynamiques pour les principaux minéraux et complexes aqueux porteurs de fer. Le système couvert correspond à  $\text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{FeO} - \text{Cl} - \text{SO}_4 - \text{H}_2\text{S} - \text{CO}_2 - \text{H}_2\text{O}$ , avec quelques vérifications concernant les complexes phosphatés. Ce travail permet de mettre en cohérence des travaux portant sur des domaines rédox et des domaines de température très différents. La synthèse met également en lumière des manques concernant la prise en compte de la température dans la constante d'équilibre de certains complexes. Le travail met en lumière les chemins réactionnels les plus courants en fonction des domaines de Eh – pH – T envisagés, notamment en ce qui concerne les sulfures de fer.

De plus, sont reportés dans ce document les améliorations apportées à l'outil de gestion (thermoddem) de la base de données.



## Sommaire

<b>1. Introduction</b> .....	<b>9</b>
<b>2. Généralités, l'élément Fe</b> .....	<b>11</b>
<b>3. Les complexes Fe<sup>2+</sup> et Fe<sup>3+</sup></b> .....	<b>15</b>
<b>4. Système Fe-H<sub>2</sub>O</b> .....	<b>17</b>
4.1. COMPLEXES FEII .....	17
4.2. COMPLEXES FEIII .....	18
4.3. PHASES SOLIDES FEII .....	21
4.4. PHASES SOLIDES FE III .....	22
4.4.1. Hématite .....	22
4.4.2. Magnétite .....	23
4.4.3. Maghémite, Goethite, Lépidocrocite, Akaganéite .....	24
4.4.4. La ferrihydrite .....	27
<b>5. Les sulfures</b> .....	<b>29</b>
5.1. PHASES DE HAUTE TEMPERATURE .....	29
5.2. PHASES DE BASSE TEMPERATURE .....	32
5.2.1. Complexes aqueux .....	32
5.2.2. Minéraux et relations de phases .....	33
<b>6. Les chlorures</b> .....	<b>39</b>
<b>7. Les carbonates</b> .....	<b>41</b>
<b>8. Les sulfates</b> .....	<b>45</b>
<b>9. Conclusion</b> .....	<b>53</b>
<b>10. Bibliographie</b> .....	<b>55</b>

## Liste des illustrations

Figure 1 - Constantes d'hydrolyse des complexes du fer II en fonction de la température. ....	19
Figure 2 - Constantes d'hydrolyse des complexes du fer III en fonction de la température. ....	20
Figure 3 - Constante d'équilibre de l'hématite, en fonction de la température.....	22
Figure 4 - Constante d'équilibre de la magnétite, en fonction de la température .....	23
Figure 5 - Diagramme de stabilité dans le système $\text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{FeO} - \text{H}_2\text{O}$ , en l'absence d'hématite, $[\text{Fe}] = 10^{-6} \text{ M}$ .....	26
Figure 6 - Diagramme de stabilité dans le système $\text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{FeO} - \text{H}_2\text{O}$ , en l'absence d'hématite, de goethite, de lépidocrocite et de magnétite, $[\text{Fe}] = 10^{-6} \text{ M}$ . ....	26
Figure 7 - Solubilité de la ferrihydrite à 25°C.....	27
Figure 8 - Evolution de la constante d'équilibre de la pyrite, en fonction de la température .....	31
Figure 9 - Constante d'équilibre des phase FeS en fonction de la température .....	36
Figure 10 - Constante d'équilibre de la sidérite, en fonction de la température.....	42
Figure 11 - Diagramme de stabilité dans le système $\text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{FeO} - \text{CO}_2 - \text{H}_2\text{O}$ , en l'absence d'hématite, $[\text{Fe}] = 10^{-4} \text{ M}$ , $p_{\text{CO}_2} = 0.01 \text{ bar}$ . ....	43
Figure 11 - Diagramme de stabilité dans le système $\text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{FeO} - \text{SO}_3 - \text{H}_2\text{O}$ , $[\text{Fe}] = 10^{-5} \text{ M}$ .....	46
Figure 11 - Diagramme de stabilité dans le système $\text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{FeO} - \text{SO}_3 - \text{H}_2\text{O}$ , $[\text{Fe}] = 10^{-5} \text{ M}$ , influence de la mackinawite.....	46
Figure 11 - Diagramme de stabilité dans le système $\text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{FeO} - \text{SO}_3 - \text{H}_2\text{O}$ , $[\text{Fe}] = 10^{-5} \text{ M}$ , influence de la magnétite.....	47
Figure 11 - Diagramme de stabilité dans le système $\text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{FeO} - \text{SO}_3 - \text{H}_2\text{O}$ , $[\text{Fe}] = 10^{-5} \text{ M}$ , influence de la pyrite.....	47
Figure 11 - Diagramme de stabilité dans le système $\text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{FeO} - \text{SO}_3 - \text{H}_2\text{O}$ , $[\text{Fe}] = 10^{-5} \text{ M}$ , influence des phases de type $\text{Fe}_n\text{S}_m$ .....	48
Figure 11 - Diagramme de stabilité dans le système $\text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{FeO} - \text{SO}_3 - \text{H}_2\text{O}$ , $[\text{Fe}] = 10^{-5} \text{ M}$ , influence de la goethite.....	48
Figure 11 - Diagramme de stabilité dans le système $\text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{FeO} - \text{SO}_3 - \text{CO}_2 - \text{H}_2\text{O}$ , $[\text{Fe}] = 10^{-5} \text{ M}$ .....	49
Figure 11 - Constante d'équilibre de la brucite, en fonction de la température .....	66
Figure 12 - Nouvelle interface graphique de l'outil de gestion .....	69

## Liste des tableaux

Tableau 1 – Propriétés thermodynamiques des complexes aqueux du fer.....	13
Tableau 2 - Constantes d'équilibres des complexes du fer dans le système FeO-H <sub>2</sub> O à 25°C. ....	18
Tableau 3 - Constantes d'équilibres des complexes du fer dans le système Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -H <sub>2</sub> O à 25°C. ....	21
Tableau 4 - Phases solides dans le système FeO – Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> – H <sub>2</sub> O .....	25
Tableau 5 - Propriétés thermodynamiques sélectionnées pour les sulfures de fer.....	37
Tableau 6 - Propriétés sélectionnées pour les phases solides contenant les groupements Cl <sup>-</sup> et CO <sub>3</sub> <sup>-</sup> .....	42
Tableau 7 - Propriétés sélectionnées pour les phases solides contenant des sulfates, ainsi que les minéraux de la famille des rouilles vertes.....	51
Tableau 8 - Propriétés thermodynamiques retenues pour la brucite.....	65

## Liste des annexes

Annexe 1 - Ré-estimation des propriétés de la brucite .....	65
Annexe 2 – Modifications de l'outil de gestion .....	69



# 1. Introduction

Le fer est un élément particulièrement ubiquiste dans les systèmes concernant les interactions eau-roche. Les minéraux porteurs de fer constituent notamment les supports d'adsorption principaux de nombreux éléments traces et la stabilité de ces minéraux revêt une grande importance s'agissant des études de comportement à long terme des éléments trace. En outre, la capacité oxydoréductrice du fer et la grande variabilité des phases minérales en termes de polymorphes ou de cristallinité se traduisent par une grande complexité pour interpréter puis simuler le comportement de cet élément dans le milieu naturel.

Il s'agit donc, en amont, de disposer de données thermodynamiques sélectionnées afin que cet aspect n'interfère pas dans la comparaison de résultats de simulation avec des observations expérimentales et /ou de terrain.

D'un point de vue technique, la sélection reprend les recommandations CODATA (Cox et al. 1989) pour les espèces de base et les états fondamentaux. Nous avons essayé, à travers cette sélection, de nous appuyer autant que possible sur les travaux expérimentaux récents. Un effort a également été entrepris pour tenir compte de l'influence de la température sur les équilibres, ce qui nécessite la collecte de jeux de données aussi complets que possible, au delà de la valeur de la constante d'équilibre à 25°C.

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

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

La sélection présentée ici repose en grande partie sur le travail de Chivot (2004). Ce travail a été remis en cohérence (en retenant les sources et les données d'origine) et mis à jour car le travail de sélection de Jacques Chivot date en fait des années 1998 – 1999.

Pour finir, l'étude de la stabilité du fer a été découpée en sous systèmes en commençant par les systèmes fondamentaux  $\text{Fe}^0$ ,  $\text{FeO-H}_2\text{O}$  et  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}$ . Puis, l'étude se poursuit par les systèmes plus complexes :  $\text{FeO-H}_2\text{S-H}_2\text{O}$ ,  $\text{FeO-Cl-H}_2\text{O}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Cl-H}_2\text{O}$ ,  $\text{FeO-Fe}_2\text{O}_3\text{-CO}_2\text{-H}_2\text{O}$ ,  $\text{FeO-Fe}_2\text{O}_3\text{-SO}_3\text{-H}_2\text{O}$ . Les systèmes phosphatés ou mixtes sont évoqués rapidement.



## 2. Généralités, l'élément Fe

Le fer est un élément qui présente d'un point de vue thermodynamique, deux spécificités principales. Il s'agit tout d'abord d'un élément métallique dont la configuration électronique entraîne un nombre élevés de complexes potentiels. De plus, il possède deux valences principales 2+ et 3+. Ces deux valences apparaissent dans le domaine de stabilité de l'eau à 25°C. Ceci entraîne le doublement du nombre de complexes à considérer pour cet élément. D'une certaine manière, cela revient à étudier deux éléments au lieu d'un seul. La difficulté réside précisément, notamment dans les études expérimentales, à vérifier que les conditions rédox sont compatibles avec l'étude séparée de chaque valence.

En milieu aqueux, les ions ferreux (divalents) et ferriques (trivalents) sont donc les plus courants. Les solutions fortement alcalines peuvent renfermer des ions tétravalents et hexavalents. L'ion  $\text{Fe}^{2+}$  prédomine en solution acide, il s'hydrolyse majoritairement sous les formes :

- $\text{FeOH}^+$  et  $\text{Fe}(\text{OH})_2^\circ$  (ou  $\text{FeO}^\circ$ ) en milieu neutre et précipite sous la forme d'hydroxyde ferreux  $\text{Fe}(\text{OH})_2(\text{s})$  ;
- $\text{Fe}(\text{OH})_3^-$  (ou  $\text{HFeO}_2^-$ ) et  $\text{Fe}(\text{OH})_4^{2-}$  (ou  $\text{FeO}_2^{2-}$ ) en milieu alcalin.

L'ion  $\text{Fe}^{3+}$  n'existe sous cette forme qu'en milieu très acide. L'hydroxyde  $\text{Fe}(\text{OH})_3(\text{s})$  précipite dès pH 2 (pour une force ionique de  $10^{-2}\text{M}$ ). Les espèces hydroxylées monomères reconnues en solution sont  $\text{FeOH}^{2+}$ ,  $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$  (ou  $\text{FeO}^+$ ),  $\text{Fe}(\text{OH})_3^\circ$  (ou  $\text{HFeO}_2^\circ$ ) et  $\text{Fe}(\text{OH})_4^-$  (ou  $\text{FeO}_2^-$ ). Pour les solutions très concentrées en fer ferrique diverses espèces polynucléaires sont proposées dans la littérature :  $\text{Fe}_2(\text{OH})_2^{4+}$  et  $\text{Fe}_3(\text{OH})_4^{5+}$ .

Les ions ferreux et ferriques peuvent être complexés par de nombreux ligands minéraux comme les chlorures, les sulfates, les fluorures mais aussi par des ligands organiques tels que les acétates, par exemple.

La première constante à étudier est l'entropie du fer métal bcc alpha, c'est-à-dire la constante fondamentale de l'élément pris dans son état standard, l'état de référence. Dans ce cas, enthalpie et enthalpie libre de formation sont nulles par hypothèse. Les constantes thermodynamiques à sélectionner, pour l'élément Fe, sont donc l'entropie et la capacité calorifique.

En ce qui concerne l'entropie :

- l'article de référence de Parker et Khodakovsky (1995) mentionne à deux reprises la valeur 27.319 J/mol.K sans fournir de référence. L'ensemble de leur calcul est réalisé en cohérence avec les constantes précédemment retenues pour CODATA.

- Chivot (2004) retient cette même valeur en attribuant sa détermination à Parker et Khodakovsky (1995)
- Fabrichnaya et al. (2004) considèrent que l'entropie de l'élément, compatible CODATA, serait plus proche des données raffinées par Sundman (1991) dans son étude du diagramme de phase Fe-O de 298.15 à 2000 K, soit 27.117 J/mol.K
- Le groupement SGTE, par l'intermédiaire de Dinsdale (1991), retient la valeur 27.28 J/mol.K, souvent reprise et qui repose sur la compilation de données antérieures pour le diagramme de phase de Fe, de 298.15 à 2500 K et de 0 à 50 GPa.
- L'intérêt de la dernière valeur, proposée par Chase (1998), soit 27.32 J/mol.K est qu'elle repose sur l'exploitation de plusieurs mesures de calorimétrie adiabatique. Il s'agit de mesures directes plus compatibles avec le développement d'une base de données adaptée à des températures inférieures à 300°C. Nous sélectionnons cette valeur bien que l'auteur fasse figurer une mention « private communication », non datée, parmi ses références. C'est probablement la valeur retenue par Parker et Khodakovsky (1995), dans une version plus ancienne de l'ouvrage de Chase (1998). Etant donnée la dispersion des valeurs, l'arrondi à la seconde décimale de Chase (1998) nous semble d'ailleurs plus cohérent.

Pour des raisons de cohérence, nous retenons la fonction  $C_p(T)$  déduite des données de Chase (1998) soit un polynôme de Maier-Kelley dont les coefficients  $a$ ,  $b \cdot 1000$  et  $c/100000$  seraient respectivement égaux à 17.71, 23.77 et 0.27.

Compound	LogK	$\Delta G^\circ_f$ kJ/mol	$\Delta H^\circ_f$ kJ/mol	S J/mol.K	Cp J/mol.K	Références
Fe <sub>cr</sub>	58.85	0.000	0.00	27.32	25.10	95par/kho
Fe <sup>++</sup>		-90.53	-90.00	-101.58	-33.05	95par/kho ; 88sho/hel
Fe <sup>+++</sup>	8.49	-16.28	-49.00	-278.44	-77.82	95par/kho ; 88sho/hel
FeOH <sup>+</sup>	-9.50	-273.44	-320.60	-28.27	62.76	76bae/mes ; 97sho/sas
FeO <sub>aq</sub>	-20.60	-210.09	-256.17	-24.67	0.00	76bae/mes ; 97sho/sas
HFeO <sup>-</sup>	-31.93	-382.55	-509.54	-62.76	92.05	76bae/mes ; 97sho/sas
Fe(OH) <sub>4</sub> <sup>-</sup>	-46.35	-774.53	-1072.58	-170.00	600.00	76bae/mes ; 96bev/pui
FeOH <sup>++</sup>	-2.19	-240.92	-298.93	-130.00	-34.31	76bae/mes ; 97sho/sas
FeO <sup>+</sup>	-5.67	-221.06	-254.15	-46.44	-221.25	76bae/mes ; 97sho/sas
HFeO <sub>aq</sub>	-14.30	-408.94	-447.04	170.00	-312.12	76bae/mes ; 97sho/sas
Fe(OH) <sub>4</sub> <sup>-</sup>	-21.60	-841.55	-1053.03	55.00	-235.56	76bae/mes ; 99dia/sch ; ce travail
Fe <sub>2</sub> (OH) <sub>2</sub> <sup>++++</sup>	-2.92	-490.17	-613.18	-283.45		07ste ; 76bae/mes
FeCl <sup>+</sup>	-0.16	-220.84	-255.31	-42.10	86.19	97sve/sho
FeCl <sub>2, aq</sub>	-8.00	-307.30	-328.32	179.90	122.17	97sve/sho
FeCl <sup>++</sup>	1.52	-156.18	-193.19	-116.00	14.10	D'après 00tag/dia
FeCl <sub>2</sub> <sup>+</sup>	2.40	-292.42	-352.19	-15.40	62.33	D'après 00tag/dia
FeCO <sub>3, aq</sub>	-4.64	-650.91	-771.00	-62.00		04chi
Fe(CO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> <sup>-</sup>	-13.2	-1188.86	-1384.72	128.00		04chi
FeCO <sub>3</sub> OH <sup>-</sup>	-14.36	-832.56				04chi
FeHCO <sub>3</sub> <sup>+</sup>	1.44	-685.60	-776.30	36.55		04chi
Fe(CO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> <sup>-</sup>	-1.05		-1183.96			04chi
Fe(HS) <sub>2, aq</sub>	6.45	-102.86	-105.69	212.63	145.60	99dav/phi ; ce travail
Fe(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> <sup>-</sup>	5.38	-1534.97	-1690.43	455.96	-1722.60	08bla
Fe <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3, aq</sub>	8.02	-2310.36	-2672.70	166.41		08bla
FeH(SO <sub>4</sub> ) <sub>2, aq</sub>	7.49	-1547.03	-1709.30	433.10		08bla
FeHSO <sub>4</sub> <sup>+</sup>	1.09	-840.76	-944.12	122.98	-53.92	08bla
FeHSO <sub>4</sub> <sup>++</sup>	2.48	-774.45	-883.22	39.50	-500.07	08bla
FeSO <sub>4, aq</sub>	2.24	-847.34	-986.41	3.24		08bla
FeSO <sub>4</sub> <sup>+</sup>	4.04	-783.34	-907.64	-12.56		08bla

(\*) Les constantes d'équilibre sont calculées en utilisant Fe<sup>++</sup>, Fe<sup>+++</sup>, H<sup>+</sup>, Cl<sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>-</sup>, HS<sup>-</sup>, HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> et H<sub>2</sub>O comme espèces de base

Tableau 1 – Propriétés thermodynamiques des complexes aqueux du fer

Thermoddem : sélection pour le fer

### 3. Les complexes $\text{Fe}^{2+}$ et $\text{Fe}^{3+}$

A priori, la sélection retenue par Parker et Khodakhovsky (1995) semble la plus étayée et la plus complète concernant les propriétés thermodynamiques des deux espèces,  $\text{Fe}^{2+}$  et  $\text{Fe}^{3+}$ . L'originalité de ce travail réside en particulier dans l'établissement des propriétés de formation de ces deux espèces à partir de plusieurs cycles thermodynamiques.

Nous reprenons l'ensemble du processus utilisé par les auteurs afin de relever les données secondaires utilisées, de façon à enrichir la présente sélection, en cohérence avec les valeurs retenues ici. Le processus débute par la détermination de  $\Delta_f H^0$  de  $\text{Fe}^{2+}$ . Il semble que la valeur retenue soit une moyenne issue de cycles thermodynamiques mis en cohérence pour les solides  $\text{FeCl}_{2,\text{cr}}$ ,  $\text{FeBr}_{2,\text{cr}}$  et  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ . La moyenne des valeurs obtenues grâce à ces différents cycles donnerait -89.81 kJ/mol et non pas -90.00 kJ/mol. Une partie des options retenues par les auteurs ne nous est pas accessible. Il semble que la valeur retenue repose essentiellement sur la valeur déduite du cycle utilisé pour  $\text{FeCl}_{2,\text{cr}}$ , soit -90.06 kJ/mol. Dans le Tableau 7 figure l'enthalpie de formation recalculée par les auteurs pour  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  et dans le Tableau 6 pour la phase  $\text{FeCl}_{2,\text{cr}}$ .

Dans le même esprit mais avec moins de données, les auteurs considèrent les phases  $\text{FeCl}_{3,\text{cr}}$  et  $\text{FeBr}_{3,\text{cr}}$  pour déterminer l'enthalpie de formation de l'espèce  $\text{Fe}^{3+}$ . La valeur retenue se situe dans l'intervalle -51 à -47 kJ/mol, limité respectivement par une valeur obtenue par mesure directe et celle déterminée par l'étude de cycles thermodynamiques impliquant les phases précédentes. La valeur finale, -49.00 kJ/mol est intermédiaire entre ces valeurs. La valeur finalement obtenue pour l'enthalpie de formation de  $\text{FeCl}_{3,\text{cr}}$  figure dans le Tableau 6.

Les auteurs considèrent ensuite les enthalpies libres de formation des espèces. Pour  $\text{Fe}^{2+}$ , leur proposition se base sur l'enthalpie de solution de  $\text{FeCl}_{2,\text{cr}}$  et la déshydratation de  $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ . Les auteurs envisagent également la solubilité de la magnétite mais finissent par abandonner cette voie, principalement parce que les données de solubilité dépendent du choix de la stabilité des complexes aqueux.

Pour  $\text{FeCl}_{2,\text{cr}}$ , les auteurs sélectionnent des mesures de solubilité dans des solutions électrolytiques, ainsi que des mesures expérimentales pour l'entropie et la capacité calorifique. L'enthalpie de formation de la phase est obtenue à partir de données sélectionnées pour la détermination de l'enthalpie de formation de  $\text{Fe}^{2+}$ . L'enthalpie libre de  $\text{Fe}^{2+}$  finalement obtenue est de -91.60 kJ/mol. Pour le même calcul avec la même phase, Beverskog et Puigdomenech (1995) obtiennent -91.88 kJ/mol, une valeur très similaire.

Pour la solubilité de  $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , le processus suivi est relativement semblable mais réclame de considérer comme étape supplémentaire la déshydratation de la phase. Au

terme du calcul, les auteurs obtiennent l'enthalpie libre de formation de  $\text{FeCl}_{2,\text{cr}}$ ,  $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  et de  $\text{Fe}^{++}$  soit -89.60 kJ/mol dans ce dernier cas. La valeur finalement retenue par les auteurs est la moyenne des deux soit -90.50 kJ/mol.

L'enthalpie libre de formation de  $\text{Fe}^{+++}$  dérive de cette même valeur étant donné que les différentes mesures e.m.f. recensées par les auteurs pour la réaction :



fournissent une valeur proche, comprise entre 0.7698 et 0.771 V. Les auteurs retiennent la valeur -0.7698 V comme la valeur de référence. En retenant pour l'enthalpie libre de formation de  $\text{H}_{2,\text{g}}$  la valeur CODATA (Cox et al., 1989) et la valeur précédente pour  $\text{Fe}^{++}$ , ils calculent l'enthalpie libre de formation de  $\text{Fe}^{+++}$  soit -16.2 kJ/mol.

Nous retiendrons les propriétés de formation des ions ferriques et ferreux fournies par Parker et Khodakovsky (1995). Même si la lecture de l'article n'est pas toujours évidente, notamment parce que la somme de données à synthétiser est importante, il reste certain que les valeurs proposées sont associées à d'importantes incertitudes, difficiles à quantifier. Il faut noter que les raisons fondamentales des choix ne sont pas toujours données, ce qui laisse parfois une impression d'arbitraire. Cela dit, ce mode de sélection (appelé « expert guess ») fait pratiquement partie de tout travail de sélection de constante thermodynamique.

Les fonctions  $\text{Cp}(T)$  sont issues des travaux de Shock et Helgeson (1988).

## 4. Système Fe-H<sub>2</sub>O

### 4.1. COMPLEXES FEII

En ce qui concerne les complexes du fer ferreux dans l'eau pure, Chivot (2004) a réalisé la revue la plus complète de la question. Les constantes d'équilibre des complexes résultent des études menées sur les solides Fe(OH)<sub>2</sub> (Gayer et Woontner, 1956) et la magnétite (Sweeton et Baes 1970, Tremaine et Leblanc 1980). Chivot (2004) a visiblement axé sa sélection sur les données obtenues précédemment par Baes et Mesmer (1976) et fondées sur les travaux de Sweeton et Baes (1970). Baes et Mesmer (1976) retiennent pour les deux premières constantes d'hydrolyse les valeurs déterminées par Sweeton et Baes (1970), dont la première est confirmée par la détermination de Mesmer (1970). Pour la troisième constante, ils retiennent plutôt la valeur déterminée par Gayer et Woontner (1956), soit -31.90. Dans Baes et Mesmer (1976), la valeur à 25°C des troisième et quatrième constantes serait -31.00 et -46.00. Mais pour Chivot (2004) et Cornell et Schwertmann (2004), une erreur typographique se serait glissée et il faudrait lire -31.90 et -46.30 pour Chivot et -31.40 et -46.40 pour Cornell et Schwertmann (2004). Effectivement, en reprenant les calculs de Baes et Mesmer (1976), nous trouvons -31.93 et -46.35, pour une constante de solubilité de Fe(OH)<sub>2,cr</sub> de 12.85 que nous adopterons. Cette dernière a été retenue non seulement par Baes et Mesmer (1976) mais aussi par Feitnecht et Schindler (1963) dans un article de revue. De plus, cette solubilité est compatible avec les fonctions thermodynamiques de l'hydroxyde ferreux déterminées indépendamment par Chase (1998) qui fournissent une constante de solubilité de 12.76. La valeur retenue -31.93 pour la troisième constante d'hydrolyse se situe entre les deux valeurs proposées par Sweeton et Baes (1970) et Tremaine et Leblanc (1980), sur la base de la solubilité de la magnétite.

Depuis, Tremaine et Leblanc (1980) ont réévalué la solubilité de la magnétite, sans que ces travaux n'apportent d'alternative convaincante pour Parker et Khodakovsky (1995).

En ce qui concerne la première constante d'hydrolyse, sa valeur semble bien établie, que ce soit à partir d'expérimentations sur la solubilité de la magnétite (Sweeton et Baes 1976, Ziemniak et al. 1995), pour une solution diluée de FeCl<sub>2</sub> (Mesmer, 1970), ou à partir de l'équilibre avec l'hydroxyde Fe(OH)<sub>2</sub> (Gayer et Woontner, 1956). La valeur de la constante est dans tous les cas, très proche de -9.5, comme l'indique le Tableau 2.

(*)	76bae/mes	81bae/mes	56gay/woo	97sho/sas	95zie/jon	95bev/pui 80tre/leb	70mes
FeOH <sup>+</sup>	-9.50	-9.50		-9.31	-8.95	-10.20	-9.49
Fe(OH) <sub>2</sub>	-20.60	-20.60		-20.41	-20.37	-20.80	
Fe(OH) <sub>3</sub> <sup>-</sup>	-31.00	-29.00	-31.90	-29.19	-32.61	-33.40	
Fe(OH) <sub>4</sub> <sup>-</sup>	-46.00		-46.30			-46.30	

(\*) Les constantes d'équilibre sont calculées en utilisant Fe<sup>++</sup>, H<sup>+</sup> et H<sub>2</sub>O comme espèces de base

Tableau 2 - Constantes d'équilibres des complexes du fer dans le système FeO-H<sub>2</sub>O à 25°C.

Etant donné que la valeur est attestée par plusieurs études utilisant des chemins réactionnels différents, nous retenons la valeur sélectionnée par Chivot (2004), d'après Baes et Mesmer (1976). Il semble y avoir unanimité sur la valeur de la seconde constante, à l'incertitude près, nous retenons la valeur fournie par Baes et Mesmer (1976). Pour la troisième et la quatrième constante, la situation est plus complexe et a déjà été évoquée plus haut.

La Figure 1 reprend les fonctions LogK(T) des complexes du fer II. Celles-ci sont tracées en utilisant la sélection des constantes à 25°C faite dans ce rapport ainsi que les entropies et fonctions Cp(T) déterminées par Shock et al. (1997). On constate un accord satisfaisant avec les données expérimentales. Pour le complexe Fe(OH)<sub>3</sub><sup>-</sup>, les différences entre les données expérimentales s'expliquent du fait que seuls Tremaine et Leblanc (1980) ont tenu compte du complexe Fe(OH)<sub>4</sub><sup>-</sup> dans la spéciation. Nous verrons plus loin que notre sélection concernant ce complexe est relativement proche des valeurs déterminées par Tremaine et Leblanc (1980). Pour Fe(OH)<sub>3</sub><sup>-</sup> notre sélection détermine une fonction LogK(T) intermédiaire entre les deux groupes de données, comprise dans l'incertitude expérimentale.

Pour le complexe Fe(OH)<sub>4</sub><sup>-</sup>, le calcul reporté sur la Figure 1 utilise les données de Beverskog et Puigdomenech (1995) qui sont des estimations pour l'entropie et le Cp à partir des données de Tremaine et Leblanc (1980). Nous choisissons de retenir la constante à 25°C dont la valeur semble relativement bien établie (Baes et Mesmer, 1976) avec les valeurs déterminées par Beverskog et Puigdomenech (1995) pour l'entropie et la valeur de Cp(25°C).

## 4.2. COMPLEXES FEIII

Pour les complexes de fer III, la Figure 2 reprend l'ensemble des données expérimentales disponibles. Nous avons également reproduit sur cette figure les fonctions LogK(T) calculées à partir des fonctions thermodynamiques fournies par Shock et al. (1997). En rouge sont reportées les mêmes fonctions pour lesquelles nous avons ajusté l'entropie afin de mieux rendre compte de la dispersion des points expérimentaux. Pour le complexe neutre Fe(OH)<sub>3,aq</sub>, nous avons également modifié la valeur de la constante d'équilibre initialement retenue par Shock et al. (1997). Ces

derniers ont sélectionné la valeur proposée par Baes et Mesmer (1976) de -12.0. Or, les auteurs précisent bien qu'il s'agit d'une valeur haute. Cette valeur est sensible aux incertitudes expérimentales dans la mesure où dans le domaine de pH où le complexe est le plus stable (proche de la neutralité), la solubilité des oxydes/hydroxydes utilisés par les expérimentateurs est la plus faible. Comme le fait remarquer Stefansson (2007) la valeur dépend alors de la limite de détection des techniques analytiques utilisées et des précautions prises par les auteurs pour éviter d'englober dans la mesure le fer colloïdal. Ce dernier propose la valeur -14.30 comme un nouveau maximum et nous retenons cette valeur, compatible avec les déterminations plus récentes de Liu et Millero (1999) (voir Tableau 3).

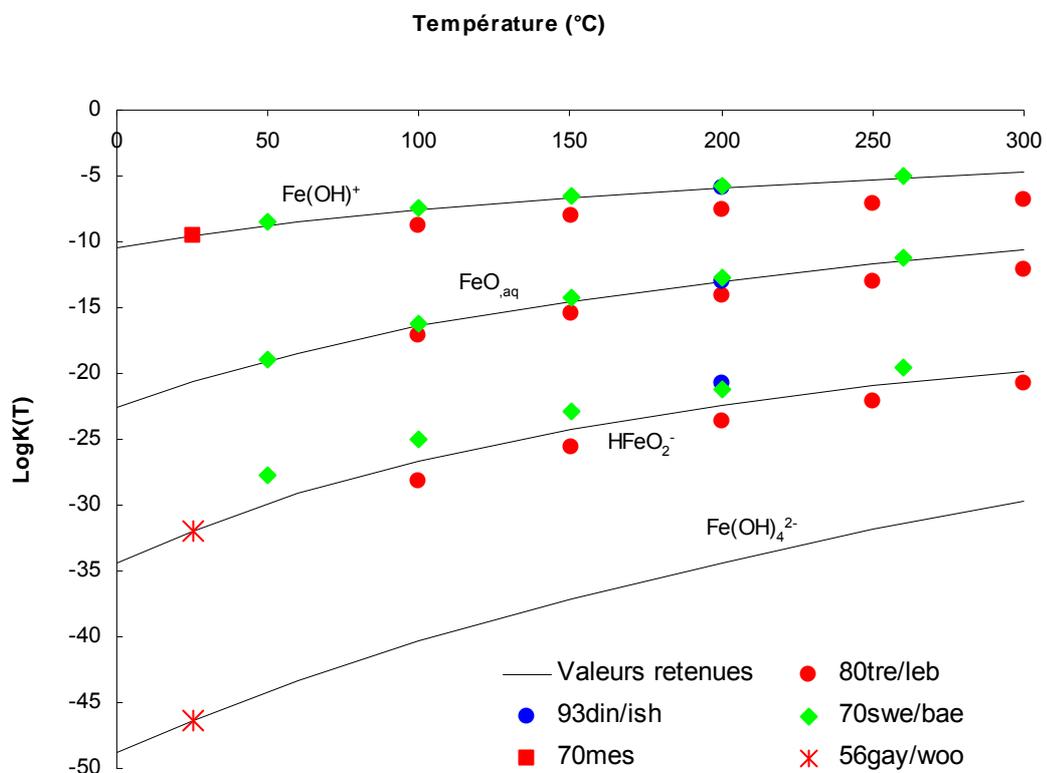


Figure 1 - Constantes d'hydrolyse des complexes du fer II en fonction de la température.

Pour les deux premières constantes d'hydrolyse, il y a quasi unanimité sur la valeur à 25°C. Nous ajustons l'entropie afin que la fonction LogK(T) soit plus compatible avec les données de Dinov et al. (1993). La dépendance à la température de la troisième constante est calée grâce aux résultats expérimentaux de Tremaine et Leblanc (1980).

Pour la constante d'équilibre du complexe  $\text{Fe}(\text{OH})_4^-$ , la spéciation modélisée sur la Figure 2 indique que la valeur retenue par Baes et Mesmer (1976), -21.60, semble être préférable à celle préconisée par Diakonov et al. (1999) (voir Tableau 3). Pour la dépendance à la température, nous retenons les coefficients HKF dérivés par Diakonov et al. (1999) et nous ajustons la valeur de l'entropie, 55 J/mol.K au lieu de 74.10 J/mol.K (Diakonov et al., 1999), afin de situer la constante entre les valeurs fournies par Diakonov et al. (1999) et Tremaine et Leblanc (1980).

Le complexe  $\text{Fe}_2(\text{OH})_2^{++++}$  semble être particulièrement important pour la spéciation du fer III en particulier aux fortes concentrations. D'après Baes et Mesmer (1976) et Stefansson (2007), ceci est attesté par de nombreuses mesures directes. Par contre, en ce qui concerne les propriétés thermodynamiques de ce complexe, assez peu de valeurs sont disponibles dans la littérature. Nous retiendrons la valeur déterminée par Stefansson (2007), -2.92, peu différente du -2.95 proposé par Baes et Mesmer (1976). A cette valeur, nous adjoindrons l'enthalpie de réaction égale à 56.48 kJ/mol calculée par ces auteurs sur la base de deux groupes de travaux expérimentaux antérieurs.

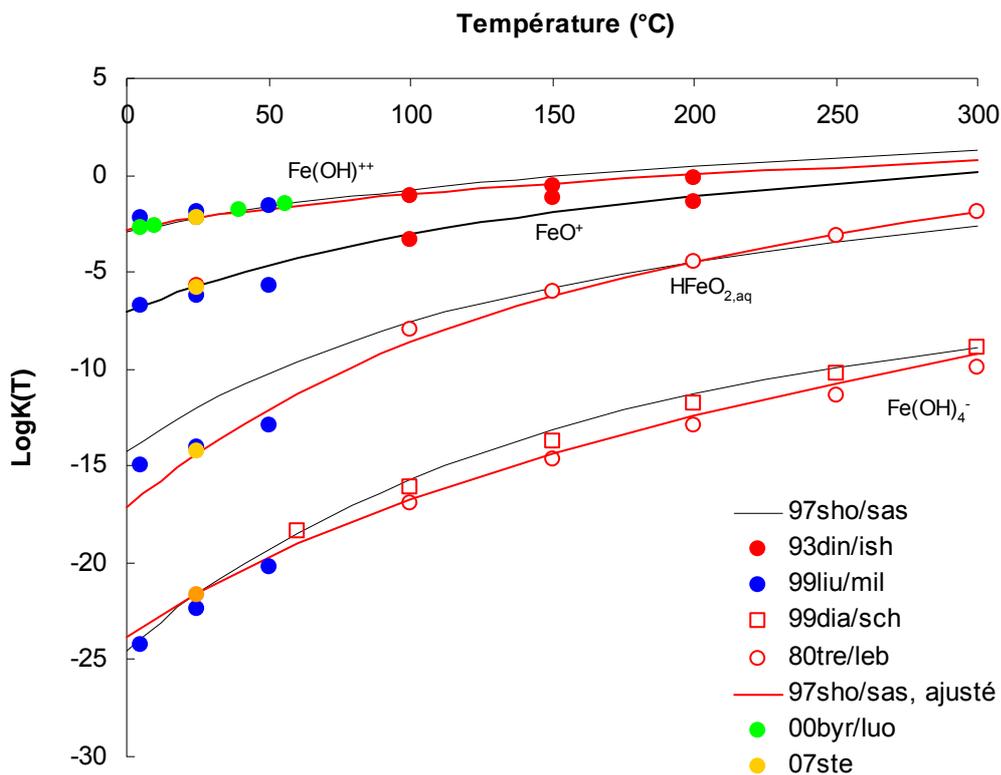


Figure 2 - Constantes d'hydrolyse des complexes du fer III en fonction de la température.

(*)	76bae/mes	07ste	95dia	57mil	06pha/ros	80tre/leb	99liu/mil
$\text{FeOH}^{2+}$	-2.19	-2.19	-2.18	-2.17			-2.10
$\text{Fe(OH)}_2^+$	-5.67	-5.76	-5.66				-6.30
$\text{Fe(OH)}_3$	< -12	< -14.30	-12.24		-14.30	-12.23	-14.30
$\text{Fe(OH)}_4^-$	-21.60	-21.71	-20.99			-21.83	-22.30
$\text{Fe}_2(\text{OH})_2^{4+}$	-2.95	-2.92		-2.88			
$\text{Fe}_3(\text{OH})_4^{5+}$	-6.30						

(\*) Les constantes d'équilibre sont calculées en utilisant  $\text{Fe}^{++}$ ,  $\text{H}^+$  et  $\text{H}_2\text{O}$  comme espèces de base

Tableau 3 - Constantes d'équilibres des complexes du fer dans le système  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}$  à 25°C.

### 4.3. PHASES SOLIDES FEII

Dans le système  $\text{FeO-H}_2\text{O}$ , on compte essentiellement 2 phases solides, l'hydroxyde  $\text{Fe(OH)}_2$  et la wüstite  $\text{FeO}$ .

L'hydroxyde est une phase exceptionnelle à l'état naturel dans la mesure où celui-ci s'oxyde immédiatement à l'air.

La wüstite est instable en présence d'oxygène car le fer divalent s'oxyde en fer trivalent si bien que la wüstite est en réalité un composé mixte contenant une partie de  $\text{Fe}^{3+}$  ce qui génère des lacunes cationiques :  $\text{Fe}_{1-x}\text{O}$ . Concernant cette phase, il y a donc une incertitude sur la formule structurale qui impacte directement sur la précision des déterminations expérimentales.

Pour l'hydroxyde, nous reprenons dans l'ensemble les choix de constantes thermodynamiques de Chivot (2004). La constante d'équilibre (-46.35) retenue précédemment est utilisée conjointement avec les valeurs d'enthalpie de formation fournies par Chase (1998) pour calculer l'entropie. Le même auteur fournit la fonction  $C_p(T)$ . Il est remarquable de noter la faible différence de valeur entre la constante d'équilibre retenue dans le présent travail, 12.85, basée sur la détermination expérimentale de Leussing et Koltoff (1953) et la valeur calculée à partir des fonctions thermodynamiques fournies par Chase (1998), 12.76. En effet, ces fonctions sont issues de calculs réalisés sur plusieurs cycles thermodynamiques à partir de mesures calorimétriques, mesures totalement indépendantes des travaux de Leussing et Koltoff (1953).

Pour la wüstite, le fait que la concentration en lacune soit variable ne facilite pas les comparaisons. Finalement, suivant Robie et Hemingway (1995), nous retiendrons la sélection réalisée par Chase et al. (1985) et actualisée par Chase (1998). Elle concerne deux phases,  $\text{FeO}$  et  $\text{Fe}_{0.947}\text{O}$ , cette dernière correspondant au minéral naturel. Le premier solide est mentionné essentiellement de façon à ce que les calculs

thermodynamiques réalisés en poids d'oxydes restent cohérents par rapport à la base de données. L'ensemble de ces données est reporté dans le Tableau 4.

#### 4.4. PHASES SOLIDES FEIII

Le nombre de phases solides est ici plus important et le nombre de travaux relatifs à la stabilité ou à la solubilité de ces minéraux l'est tout autant.

##### 4.4.1. Hématite

Les propriétés de l'hématite ont été revues, sur la base de mesures calorimétriques, par Hemingway (1990).

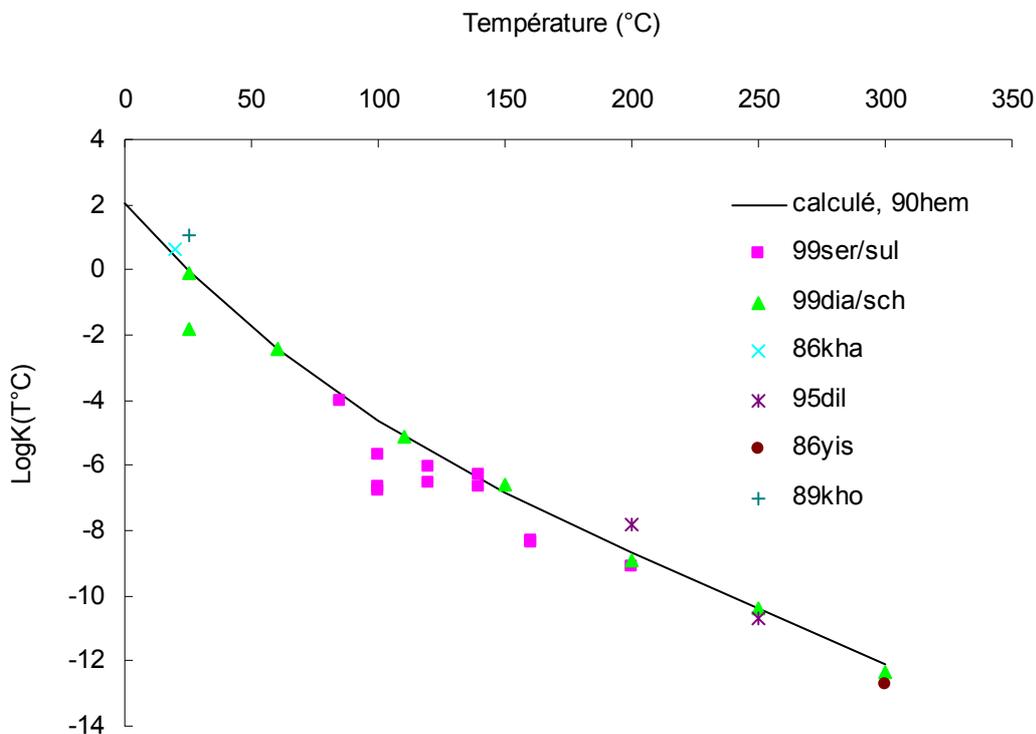


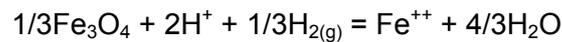
Figure 3 - Constante d'équilibre de l'hématite, en fonction de la température

Le calcul de la fonction  $\text{Log}K(T)$  reporté sur la Figure 3 s'avère compatible, aux incertitudes expérimentales près, avec les constantes déterminées par plusieurs auteurs. Cette adéquation montre en outre, que les propriétés de formation de  $\text{Fe}^{+++}$  sont cohérentes avec les mesures calorimétriques réalisées sur l'hématite. Nous

sélectionnons les propriétés thermodynamiques fournies par Hemingway (1990) pour l'hématite.

#### 4.4.2. Magnétite

Comme pour l'hématite, nous avons comparé, sur la Figure 4, la fonction  $\text{LogK}(T)$  déduite des propriétés thermodynamiques sélectionnée par Hemingway (1990) avec les données de solubilité disponibles dans la littérature. La constante correspond à la réaction :



L'adéquation constatée confirme la sélection de Hemingway (1990) ainsi que les propriétés de l'ion  $\text{Fe}^{++}$  (Parker et Khodakovsky, 1995). On constate que le mûrissement a un effet certain sur la solubilité de la phase. Les travaux publiés par Brennan et Lindsay (1998) laissent apparaître que la différence de valeur de la constante d'équilibre entre les deux états serait de 4.23. L'adéquation est moins bonne pour les données issues des travaux de Tremaine et Leblanc (1980), ce qui justifie encore notre choix d'éviter de fonder notre sélection des propriétés des complexes aqueux sur les travaux de ces auteurs.

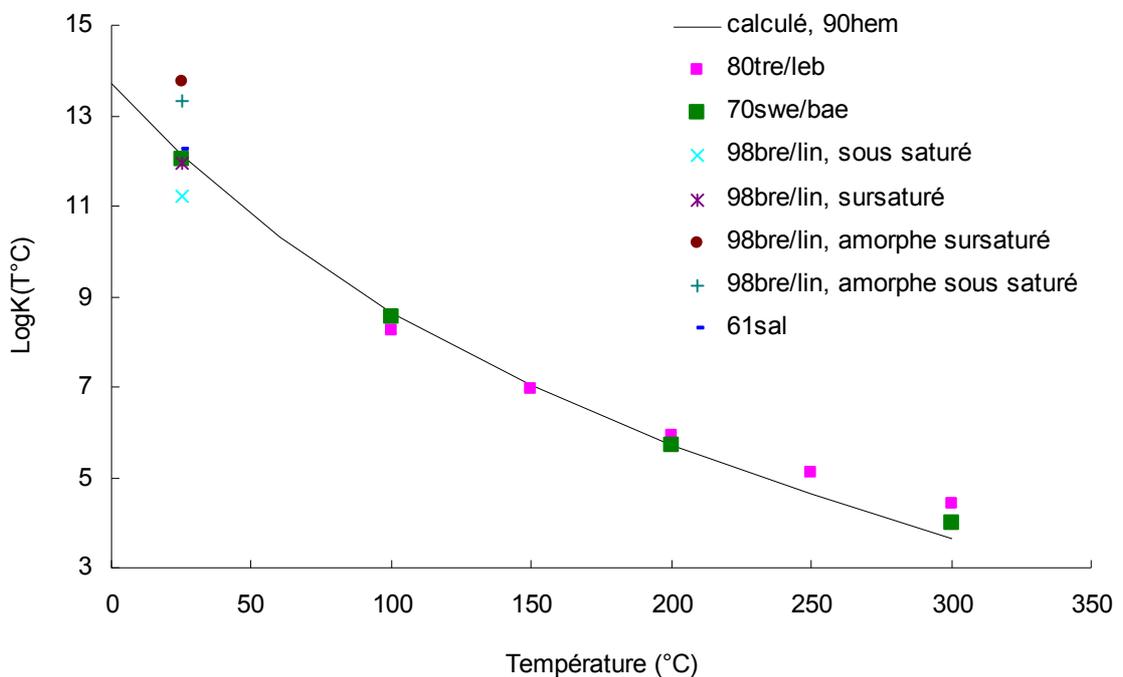


Figure 4 - Constante d'équilibre de la magnétite, en fonction de la température

Nous retenons la sélection de Hemingway (1990) et faute d'autres données, nous attribuons la même valeur d'entropie, soit 146.14 J/mol.K, pour la phase dans son état amorphe. L'ensemble des valeurs retenues sont reportées dans le Tableau 4.

#### 4.4.3. Maghémite, Goethite, Lépidocrocite, Akaganéite

Pour l'ensemble de ces 4 oxydes/hydroxydes, la sélection des propriétés thermodynamiques a été réalisée de manière relativement similaire. Seuls les travaux de Majzlan et al. (2003a et b) fournissent des mesures calorimétriques directes des propriétés concernées. Diakonov et al. (1994) et Diakonov (1998a et b) ont réalisé des calculs sur la base de mesures calorimétriques pour la réaction avec l'hématite, en incluant la contribution des énergies de surface. D'autre part, un certain nombre de mesures de solubilité sont disponibles dans la littérature et répertoriées par Cornell et Schwertmann (2004). Globalement, la dispersion de ces mesures est large, pour des questions analytiques déjà évoquées mais aussi parce que la solubilité du fer peut être dominée par des phases présentes en faibles quantités et mal identifiées (Vlek et al., 1974). Pour cette raison, nous avons favorisé, dans notre sélection, les mesures calorimétriques directes en comparant les valeurs de  $\text{Log}K(25^\circ\text{C})$  calculées avec celles obtenues expérimentalement par d'autres auteurs.

Pour la goethite, la valeur d'enthalpie de formation mesurée par calorimétrie en bain acide par Majzlan et al. (2003a), -560.00 kJ/mol, est compatible avec la valeur préconisée par Parker et Khodakosky (1995), -559.30 kJ/mol. La constante d'équilibre calculée avec l'entropie mesurée par Majzlan et al. (2003b), 59.70 J/mol.K, soit  $\text{Log}K=0.27$  (réaction d'équilibre avec l'espèce  $\text{Fe}^{+++}$  comme espèce de base) est proche des valeurs de solubilité les plus faibles collectées dans la littérature par Cornell et Schwertmann (2004), entre 0.28 et 1.08 pour les valeurs les plus réalistes. C'est également le cas de la constante d'équilibre préconisée par Parker et Khodakovsky (1995), 0.36. Nous sélectionnons cette valeur, synthèse de trois travaux expérimentaux, en lui associant l'enthalpie de formation et la fonction  $C_p(T)$  déterminées par Majzlan et al. (2003a et b).

Pour la lépidocrocite, la constante d'équilibre (pour la réaction impliquant l'espèce  $\text{Fe}^{+++}$ ) à  $25^\circ\text{C}$  calculée à partir des données mesurées par Majzlan et co-auteurs est de 1.85. Les constantes obtenues en solution aqueuses sont comprises entre -0.48 et 2.72 (Cornell et Schwertmann, 2004). Nous sélectionnons les valeurs obtenues par calorimétrie.

Pour la maghémite, la situation est moins claire. La constante obtenue (pour la réaction impliquant l'espèce  $\text{Fe}^{+++}$ ) par Sadiq et Lindsay (1988), 1.99, est très inférieure à celle calculée par Diakonov (1998a), 3.32. Les mesures de Majzlan et co-auteurs permettent de calculer une constante intermédiaire, 2.86. Par soucis de cohérence, nous sélectionnons ces dernières valeurs.

Enfin, pour l'akaganéite, Cornell et Schwertmann (2004) indiquent les références d'une constante d'équilibre mesurée à  $25^\circ\text{C}$  mais pour une phase contenant du chlore ( $\text{Log}K = 3.04$ ). Au moyen de l'enthalpie de formation mesurée par Mazeina et al. (2006) et d'une estimation de l'entropie donnée par ces auteurs, on calcule une constante

d'équilibre égale à 0.33. L'écart avec la valeur précédente est important. Comme un doute sur la valeur réelle subsiste dans les deux cas, nous préférons pour l'instant ne pas retenir de constante pour cette phase.

Sur la Figure 5 et la Figure 6 sont reportés deux diagrammes de phases dans le système  $\text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{FeO} - \text{H}_2\text{O}$ . En l'absence d'hématite, les phases les plus stables sont la magnétite et la goéthite. Conformément aux constantes d'équilibre reportées dans le Tableau 4, la stabilité des différentes phases suit l'ordre suivant : hématite > maghémite > goéthite > lépidocrocite > ferrihydrite6L > ferrihydrite2L. L'hydroxyde  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  n'apparaît qu'en l'absence de magnétite.

(*)	LogK (25°C)	$\Delta G_f^0$ (kJ/mol)	$\Delta H_f^0$ (kJ/mol)	$S^0$ (J/mol.K)	Cp 25°C (J/mol.K)	a (J/mol.K)	$b \cdot 10^3$ (J/mol.K <sup>2</sup> )	$c \cdot 10^{-5}$ (J/mol.K)	Références
Fe <sub>cr</sub>	58.85	0.000	0.00	27.32	25.10	17.71	23.77	0.27	95par/kho, 98cha
Fe(OH) <sub>2,cr</sub>	12.85	-491.46	-573.54	87.86	97.08	92.42	33.67	-4.78	53leu/kho ; 98cha
FeO	13.36	-251.42	-272.04	60.75	49.92	48.77	8.40	-2.80	98cha
Wüstite Fe <sub>0.947</sub> O	11.34	-245.14	-266.27	57.59	48.12	47.22	13.30	-1.12	98cha
Hématite Fe <sub>2</sub> O <sub>3,alpha</sub>	-17.03	-744.25	-826.23	87.40	30.30	55.46	0.18	-11.73	90hem
Maghémite Fe <sub>2</sub> O <sub>3,gamma</sub>	-14.14	-727.79	-808.10	93.00	104.99	106.80	65.09	-18.86	03maj/gre ; 03maj/lan
Magnétite Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	-6.62	-1012.53	-1115.73	146.14	44.52	149.10	110.91	-27.78	90hem
Magnétite(am) Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	-2.39	-998.38	-1091.58	146.14					98bre/lin ; 90hem
Goéthite FeOOH <sub>alpha</sub>	-8.13	-488.51	-560.00	58.02	74.31	1.25	233.20	3.14	03maj/gre ; 03maj/lan
Lépidocrocite FeOOH <sub>gamma</sub>	-6.64	-480.02	-549.40	65.10	69.11	59.76	60.52	-7.73	03maj/gre ; 03maj/lan
Akaganéite FeOOH <sub>béta</sub>			-554.70						06maj/deo
Ferrihydrite2L Fe(OH) <sub>3</sub>	-5.09	-708.30	-827.10	132.60	101.67				04maj/nav ; 98cha
Ferrihydrite6L Fe(OH) <sub>3</sub>	-5.49	-710.58	-830.30	129.53	101.67				04maj/nav ; 98cha

(\*) Les constantes d'équilibre sont calculées en utilisant Fe<sup>++</sup>, H<sup>+</sup> et H<sub>2</sub>O comme espèces de base

Tableau 4 - Phases solides dans le système  $\text{FeO} - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{H}_2\text{O}$

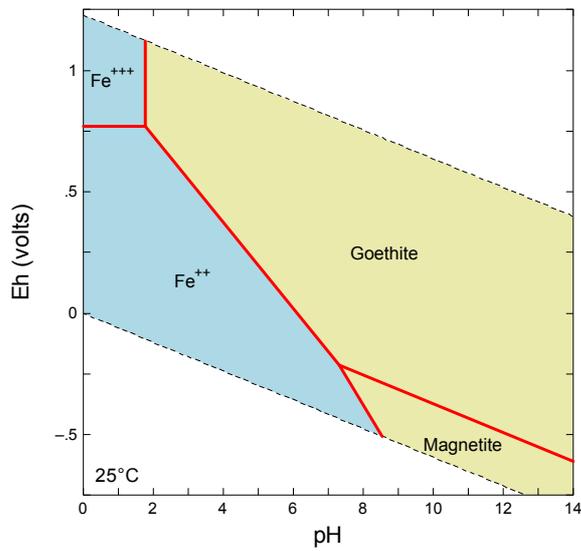
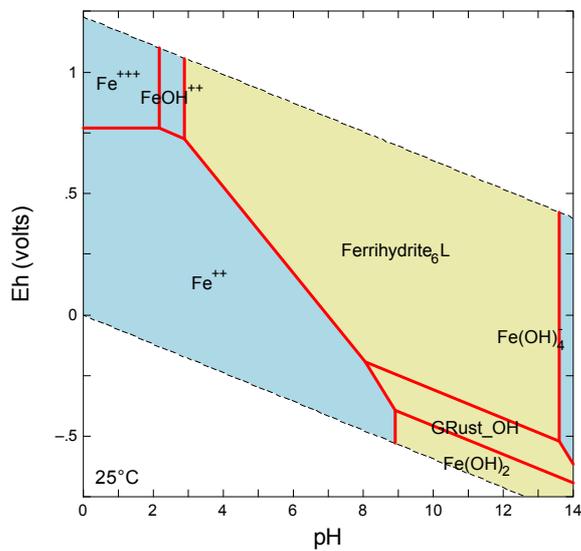


Figure 5 - Diagramme de stabilité dans le système  $\text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{FeO} - \text{H}_2\text{O}$ , en l'absence d'hématite,  $[\text{Fe}] = 10^{-6} \text{ M}$ .



NB : les propriétés de la rouille verte (GRust\_OH) sont fournies dans le Tableau 7

Figure 6 - Diagramme de stabilité dans le système  $\text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{FeO} - \text{H}_2\text{O}$ , en l'absence d'hématite, de goethite, de lépidocrocite et de magnétite,  $[\text{Fe}] = 10^{-6} \text{ M}$ .

#### 4.4.4. La ferrihydrite

Il s'agit d'un produit de corrosion du fer métal dans des environnements faiblement oxydants. On distingue essentiellement deux pôles, en fonction de leur degré de cristallinité. Il s'agit des phases 2L et 6L, que l'on distingue en fonction du nombre de réflexions observées par diffraction des rayons X, la phase 6L étant la phase de plus forte cristallinité. Pour Majzlan et al. (2004), la solubilité des phases 6L et 2L s'étendrait de  $\text{Log}K = 3.0$  à  $\text{Log}K = 3.4$  et  $\text{Log}K = 3.4$  à  $\text{Log}K = 4.0$  (avec  $\text{Fe}^{+++}$  comme espèce de base pour le fer dissous), respectivement. Une revue de la littérature indique que, si l'on considère indifféremment les deux phases, la solubilité de la ferrihydrite s'étendrait de  $\text{Log}K=2.5$  (Schindler et al., 1963) à  $\text{Log}K = 4.13$  (Liu et Millero, 1999). Sur la Figure 7, nous avons reporté les résultats de la simulation de la solubilité de la ferrihydrite 2L que nous avons comparés aux données expérimentales obtenues par Stefansson (2007), à 25°C et pour une concentration en  $\text{NaClO}_4$  de 0.01M et  $\text{NaHCO}_3$  de 0.001M.

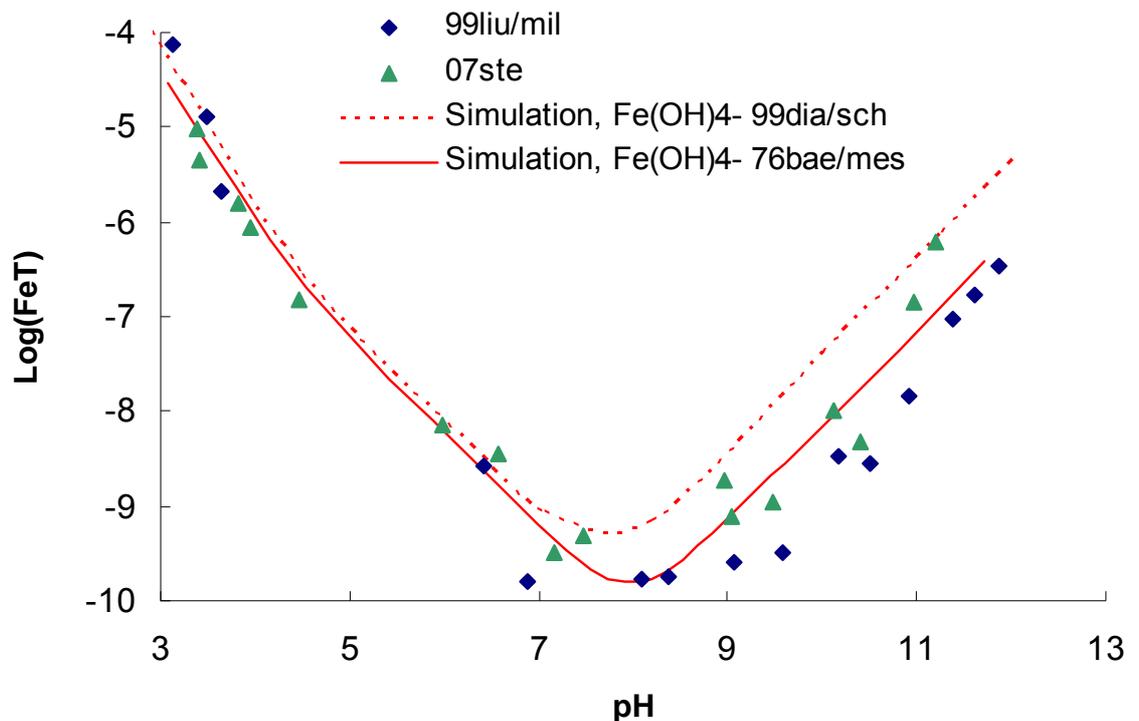


Figure 7 - Solubilité de la ferrihydrite à 25°C

La courbe en pointillés est obtenue avec un  $\text{log}K = 3.5$  pour la ferrihydrite (Stefansson, 2007) et un  $\text{Log}K = -20.99$  (Diakonov et al., 1999) pour le complexe  $\text{Fe}(\text{OH})_4^-$ . On constate à faible pH un meilleur accord si le  $\text{Log}K$  retenu est de 3.4. A pH élevé, il apparaît clairement que la constante retenue par Baes et Mesmer (1976), -21.60, pour

$\text{Fe}(\text{OH})_4^-$  fournit de meilleurs résultats. C'est la raison pour laquelle nous retiendrons cette valeur. Pour la phase 6L, nous n'avons pas d'indications précises de solubilité dans la mesure où la plupart des auteurs ne caractérisent pas les produits en dehors des indications « freshly precipitated » ou « aged ». Seuls Yu et al. (2002) ont essayé de tenir compte de cette distinction dans leur évaluation de la constante de solubilité. Ils obtiennent une valeur de 4.3 et 5.06 pour les phases 2L et 6L, respectivement, ce qui est contraire à la contrainte de cristallinité. Pour fixer la constante de la phase 6L, nous considérerons donc les intervalles de solubilité indiqués par Majzlan et al. (2004) et nous retiendrons la valeur de 3.0. Il s'agit de la borne inférieure de solubilité. Ce choix est cohérent avec la valeur retenue ( $\text{Log}K = 3.4$ ) pour la phase 2L.

Les enthalpies de formation mesurées par Majzlan et al. (2004) permettent pour ces deux phases de compléter l'ensemble des constantes thermodynamiques, soit -827.1 et -830.3 kJ/mol pour la ferrihydrite 2L et 6L, respectivement.

Sur l'ensemble des oxydes/hydroxydes de fer, il faut noter que :

- les phases stables sont la goethite, l'hématite et la magnétite, en fonction des conditions Eh-pH et d'humidité relative du milieu
- la maghémite est une phase transitoire dans la transformation de la goethite ou de la lépidocrocite en hématite par déshydroxylation et/ou chauffage. Baron et Torrent (2002) l'obtiennent aussi à partir de la ferrihydrite à 150°C ou par oxydation de la magnétite.
- La ferrihydrite, comme l'akaganéite sont des phases d'altération, de basse température. La ferrihydrite peut se transformer en lépidocrocite, même à température ambiante, sous l'effet de conditions faiblement réductrices (Cornell et al., 1989).
- La goethite se forme essentiellement à partir de lépidocrocite en milieu alcalin ou en utilisant la ferrihydrite comme précurseur.

## 5. Les sulfures

Cette famille regroupe tout un ensemble de phases stables ou métastables (de l'ordre de 20 pour Barnes, 1979). Concernant ces phases, Barnes (1979) indique que, au-delà de 320°C, seules la pyrite et la pyrrhotite sont stables. Il existe encore une transition polymorphique entre troilite et pyrrhotite à 140°C. Nous restreindrons le domaine de cette étude aux phases dont le domaine de stabilité a pu être étudié par des méthodes calorimétriques ou en mesurant la solubilité. La pyrite et la marcassite ( $\text{FeS}_2$ ) sont des polymorphes, la pyrite étant légèrement plus stable que la marcassite. Si l'on considère le rapport Fe/S, le domaine de composition de la pyrrhotite s'étendrait de Fe/S=1 à Fe/S=0.875. Troilite et pyrrhotite seraient tous deux des stades intermédiaires de la transformation de phases oxydées (goethite) vers la marcassite, tout comme la greigite. La mackinawite serait la forme de basse température (< 100°C) de la pyrrhotite. Elle résulterait de l'activité de bactéries sulfato réductrices en milieu sédimentaire mais pourrait également apparaître en contexte hydrothermal (Berner, 1967). Le rapport Fe/S de la troilite est fixé à 1 tandis que celui de la greigite est de 0.75. Il existe encore une forme amorphe de FeS, fréquemment obtenue dans les synthèses réalisées à température ambiante (Berner, 1967). Pour la mackinawite et la pyrrhotite, nous n'étudierons que les pôles Fe/S=1 et 0.875. Les relations de phases sont particulièrement complexes à basses températures, favorisées en raison du fait que la pyrite et la pyrrhotite réclament une énergie d'activation importante pour leur nucléation (Barnes, 1979). Des problèmes de nomenclature, concernant les polymorphes de FeS ne facilitent pas la lecture de la littérature. Nous adopterons les conventions suivantes :

- La phase stable FeS, à  $T < 140^\circ\text{C}$  est la troilite. A plus haute température, il est d'usage de la désigner simplement FeS. Cette phase subit en fait deux transitions de type lambda à  $140^\circ\text{C}$  et  $325^\circ\text{C}$
- Le terme pyrrhotite est réservé à la solution solide entre FeS et  $\text{Fe}_{0.875}\text{S}$ . Cette phase est instable par rapport à la troilite, à basse température.
- La mackinawite est un polymorphe instable de la pyrrhotite
- Il existe une phase FeS amorphe dont la constante de solubilité à  $25^\circ\text{C}$  a pu être définie avec précision.

### 5.1. PHASES DE HAUTE TEMPERATURE

En ce qui concerne les phases de haute température, la revue réalisée par Barnes (1979) a été revue et actualisée sur le plan des constantes thermodynamiques par Waldner et Pelton (2005). La position générale des différentes phases en fonction de l'activité de S dans le solide et de la température est précisée. La revue de ces auteurs constitue le travail le plus complet sur le sujet. Les constantes thermodynamiques

déterminées par ces auteurs sont fournies dans le Tableau 5. Nous retiendrons les valeurs fournies par ces auteurs dans la mesure où elles reposent sur une revue large des données de la littérature, utilisant non seulement des données de réaction mais également des données de formation. Parmi ces dernières, citons en particulier l'entropie et la fonction  $C_p(T)$  déterminées par Gronvold et al. (1991) pour  $Fe_9S_{10}$ , Gronvold et Stolen (1992) pour  $FeS$ ,  $Fe_7S_8$ ,  $Fe_{10}S_{11}$  ou Gronvold et Westrum (1962) pour la pyrite. On peut regretter que, pour une mise en cohérence qui utilise des données de réactions intervenant jusqu'à des températures à  $1000^\circ C$ , les auteurs n'aient pas jugé bon de tenir compte d'une dépendance à la pression de l'équation d'état. Ils justifient ce choix en soulignant que la plupart de leurs données concernent des expérimentations opérées à des pressions proches de 1 bar.

Pour la pyrite, les auteurs obtiennent pour l'enthalpie de formation une valeur de  $-171.04$  kJ/mol, une valeur très proche de celle calculée par Chase (1998) ou citée par Robie et Hemingway (1995),  $-171.50$  kJ/mol qui est la valeur la plus reprise dans la littérature. Chivot (2004), à partir des mesures expérimentales de Rau (1976), calcule une valeur différente,  $-167.50$  kJ/mol. Il se trouve que Waldner et Pelton (2005) ont intégré les données de Rau (1976) tout en obtenant une valeur proche de celle de Chase (1998), leur modèle permet de résoudre une contradiction apparente. L'entropie de la phase correspond à celle mesurée par Gronvold et Westrum (1962). Cette valeur est retenue dans la plupart des bases de données classiques. Les propriétés de la marcassite ne sont pas fournies par Waldner et Pelton (2005), s'agissant d'un polymorphe métastable de la pyrite. Nous avons tenu à inclure les données de cette phase. Nous avons calculé les propriétés de celles-ci à partir des travaux de Gronvold et Westrum (1976). Ces auteurs fournissent les fonctions  $C_p(T)$ ,  $S^\circ$  de la phase, ainsi que l'enthalpie de réaction entre la pyrite et la marcassite à 700K, à partir des quelles il est possible de recalculer les propriétés à l'état standard.

La Figure 8 représente l'évolution de la constante d'équilibre de la pyrite en fonction de la température, suivant les deux hypothèses pour l'enthalpie de formation. Il se trouve que dans ce cas, la confrontation avec des données de solubilité acquises expérimentalement est beaucoup moins intéressante que pour d'autres minéraux. On peut toutefois noter que la dispersion des points expérimentaux est d'autant plus importante que la température est faible, probablement pour des raisons cinétiques. Il faut encore remarquer que les temps d'équilibre retenus par Ohmoto et al. (1994) sont relativement longs (46 jours) pour ce type d'expérience. Il s'agit dans tous les cas d'expériences réalisées en dissolution.

Pour ces derniers auteurs, la pyrite aurait tendance à être stabilisée (diminution du  $\log K$ ) lorsque la température augmente. Inversement, les valeurs obtenues par Crerar et al. (1978) et Wood et al. (1987) suggèrent une augmentation de la solubilité de la pyrite avec la température (Figure 8). Enfin, d'après les constantes calculées notamment à partir de la sélection de Waldner et Pelton (2005), un comportement intermédiaire de la pyrite est obtenu : sa solubilité augmenterait de façon très modérée avec la température. On pourrait même considérer cette augmentation comme négligeable au regard de la dispersion expérimentale. Il apparaît in fine que notre sélection des propriétés thermodynamiques pour la pyrite est compatible avec cette dispersion expérimentale.

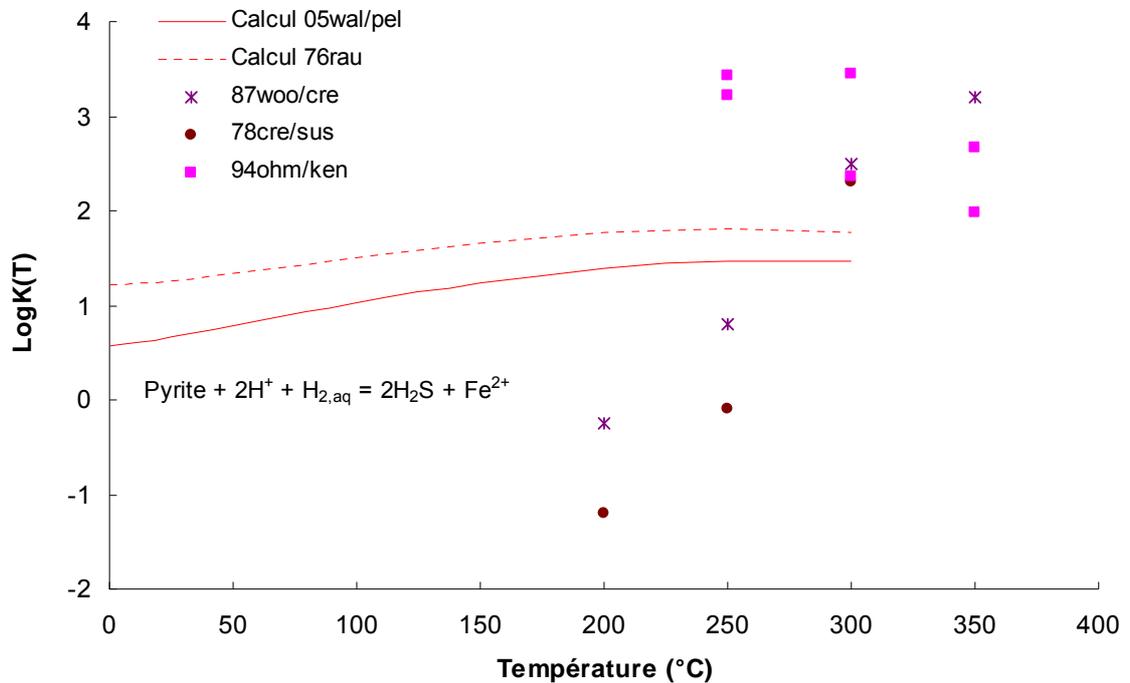


Figure 8 - Evolution de la constante d'équilibre de la pyrite, en fonction de la température

La Figure 8 montre encore que la pyrite n'est pas une phase de basse température, dans les conditions retenues par Ohmoto et al. (1994), c'est-à-dire en conditions abiotiques. En effet, la dispersion des points expérimentaux diminue lorsque la température augmente. Pourtant, l'apparition de pyrite est aussi connue à basse température mais dans ce cas, le rôle des agents bactériens est essentiel pour établir les relations entre la pyrite et la phase aqueuse (Rickard et Luther, 2007).

Pour les phases  $Fe_nS_m$ , avec  $n < m$ , nous nous reposons sur le travail de Waldner et Pelton (2005) qui ont pris en compte à la fois les données de réactions et les propriétés de formation des phases afin de définir leur modèle. A noter que la phase  $Fe_7S_8$  est plus communément appelée pyrrhotite monoclinique. En ce qui concerne la fonction  $C_p(T)$  de ces phases, on note une imprécision des valeurs fournies par Waldner et Pelton (2005). Tout d'abord les auteurs ne donnent aucune valeur pour les phases  $Fe_{11}S_{12}$  et  $Fe_{10}S_{11}$ . De plus, la valeur calculée à 25°C pour  $Fe_9S_{10}$  à partir des paramètres fournis par les auteurs est environ 10 fois plus faible pour  $Fe_9S_{10}$  que pour  $Fe_7S_8$ . On peut penser que la fonction donnée pour la phase  $Fe_9S_{10}$  correspond en fait à la phase  $Fe_{0.9}S$ . Dans le doute, nous avons repris les fonctions ou les valeurs constantes à 25°C fournies par Robie et Hemingway (1995) et issues de plusieurs

études publiées par Gronvold, de 1959 à 1992. Pour les volumes molaires, nous avons utilisé une relation linéaire déduite des volumes publiés pour la pyrrhotite,  $\text{Fe}_{0.9}\text{S}$  et la pyrite soit  $V = 12.855 \cdot (\text{Fe}/\text{S}) + 5.61$ .

La solubilité de la pyrrhotite et de la troilite a été étudiée à 25°C par Berner (1967) et Tewari et al. (1978). A partir des données analytiques de Berner (1967), nous avons pu recalculer la constante  $\text{LogKFeS}$  de la pyrrhotite. Nous obtenons la valeur de 2.04 alors que le calcul, à partir des valeurs de Waldner et Pelton (2005) donne 3.31. De même, les données analytiques de Tewari et al. (1978) permettent d'obtenir la valeur de 1.55 pour la constante d'équilibre de la troilite alors que le calcul à partir de l'entropie et de l'enthalpie de formation (Waldner et Pelton, 2005) donne 3.11. Il faut noter que, dans le cas de Berner (1967), les expériences d'équilibration sous  $\text{H}_2\text{S},\text{g}$  ont duré entre 3 et 6 heures. Pour Tewari et al. (1978), cette précision n'est pas donnée mais le temps d'équilibre semble être au plus de l'ordre de la journée. Si l'on raisonne par analogie avec la pyrite, les différences observées ne sont pas si étonnantes étant donné les temps d'équilibrations très courts. L'hypothèse la plus probable étant que les phases troilite et pyrrhotite n'ont pas eu le temps de parvenir à l'équilibre et semblent donc plus stables. Dans le cas de la pyrrhotite, une difficulté supplémentaire apparaît du fait que cette phase est de toute façon métastable par rapport à la troilite, à 25°C. De plus, la pyrrhotite montre une solution solide de type  $\text{Fe}_{1-x}\text{S}$ . Les phases de composition intermédiaire  $\text{Fe}_n\text{S}_m$ , en concurrence avec la mackinawite à basse température, disparaissent entre 200 et 350°C (Waldner et Pelton, 2005) au profit de la solution solide pyrrhotite. La composition de celle-ci évolue vers les pôles moins riches en fer à mesure que la température augmente pour une  $f_{\text{O}_2}$  donnée. Waldner et Pelton (2005) fournissent les paramètres d'interaction non idéale, fonction de la température. Malheureusement ces auteurs établissent une solution solide entre un pôle  $\text{FeS}$  et un pôle  $\text{VaS}$ , Va étant mis pour vacance. Ce pôle ne peut pas être intégré simplement à la base de données. Ceci pose la question de l'intégration des solutions solides à la base de données, une question qui doit être envisagée en tenant compte de la diversité des cas de figure. Ce point ne sera pas résolu dans le cadre de ce travail mais, au besoin, le lecteur est renvoyé à lecture de la revue de Waldner et Pelton (2005).

## 5.2. PHASES DE BASSE TEMPERATURE

### 5.2.1. Complexes aqueux

La question de la complexation en phase aqueuse demeure, encore à l'heure actuelle, un sujet de controverse où deux groupes d'auteurs s'affrontent. La thèse défendue par le premier groupe est abondamment décrite et précisée par Rickard et Luther (2007). Pour ces derniers, les complexes essentiels comprendraient :  $\text{FeSH}^+$  et  $\text{FeS}^\circ$ . Pour Davison et al. (1999) et Benning et al. (2001) en revanche, un seul complexe,  $\text{Fe}(\text{SH})_{2,\text{aq}}$  suffirait à rendre compte de courbes de titration observées. Dans les deux cas, un complexe neutre est nécessaire pour expliquer l'indépendance de la solubilité de  $\text{FeS}_{\text{cr}}$  vis-à-vis du pH, lorsque  $\text{pH} > 5$  à  $p_{\text{H}_2\text{S}} = 1$  bar (Davison et al., 1999). L'apparition du complexe  $\text{FeSH}^+$  concerne les domaines de pH inférieur. Malheureusement dans ce cas, l'espèce  $\text{Fe}^{++}$  est très majoritaire, ce qui rend difficile la validation de l'une ou l'autre hypothèse. Finalement, nous choisirons le modèle de

Davison et al. (1999), plus simple, et réclamant moins d'estimations. L'entropie du complexe est estimée au moyen de la relation de Powell et Latimer (1951) et le  $C_p(25^\circ\text{C})$  en utilisant l'approximation isocoulombique, en cohérence avec les données existantes dans la base de données. La constante d'équilibre du complexe est fournie par Davison et al. (1999) et les valeurs estimées de l'entropie et de la capacité calorifique sont reportées dans le Tableau 1.

### 5.2.2. Minéraux et relations de phases

La mackinawite constitue la version de « basse température » de la pyrrhotite. Sa formule structurale correspondrait à  $\text{Fe}_{1-x}\text{S}$ , avec  $x < 0.07$ . Pour Tewari et al. (1978), dès que la température dépasse  $40^\circ\text{C}$ , elle serait en compétition avec la greigite ( $\text{Fe}_3\text{S}_4$ ). L'interprétation faite plus loin des travaux de Benning et al. (2000) semble indiquer également que cette concurrence intervient à partir de  $50^\circ\text{C}$ . Cela dit, il est certain que, comme pour les oxydes/hydroxydes, les facteurs cinétiques doivent intervenir fortement sur les chemins de réactions. Par exemple, Benning et al. (2000) montrent qu'à  $50^\circ\text{C}$ , le passage d'une atmosphère fortement réductrice (saturée par  $\text{H}_2\text{S}, \text{g}$ ) à une atmosphère oxydante (air) se traduit par l'apparition de greigite, magnétite et pyrite, coexistants avec la mackinawite. Or, la règle des phases indique qu'au maximum trois phases peuvent être à l'équilibre en même temps dans le système Fe-S-O-H, à T et P fixés. Nous avons reporté sur la Figure 9 l'ensemble des données expérimentales que nous avons pu recueillir dans la littérature concernant les phases mackinawite, FeSamorphe et greigite.

Pour la greigite, la situation est relativement simple dans la mesure où la valeur issue des travaux de Berner (1967) constitue la seule valeur disponible.

Pour la phase amorphe, Rickard et Luther (2007) interprètent sa structure comme de la mackinawite désordonnée. Une difficulté survient lorsque ces auteurs réinterprètent les expériences de Davison (1999) et Benning et al. (2000). Pour Davison (1999), ils recalculent la solubilité de la phase avec un modèle de spéciation incluant les espèces  $\text{FeS}_{\text{aq}}$  et  $\text{Fe}(\text{HS})^+$  au lieu de  $\text{Fe}(\text{HS})_{2,\text{aq}}$  et obtiennent une valeur de 4.44 au lieu de 4.05, comme trouvé par l'auteur ( $T = 20^\circ\text{C}$ ). Par contre, Rickard et Luther (2007) interprètent les produits analysés par DRX par Benning et al. (2000) comme de la mackinawite désordonnée (correspondant à FeSam en termes de solubilité). Or ce n'est pas ce que montrent les analyses DRX de Benning et al. (2000). Cela entraîne une confusion inutile dans la discussion. Notre étude bibliographique a mis en évidence 3 sources différentes pour la solubilité de cette phase :

- Davison et al. (1999) ;  $\text{LogKFeS} = 4.05$  ( $20^\circ\text{C}$ )
- Berner (1967) ;  $\text{LogKFeS} = 3.87$  ( $25^\circ\text{C}$ , valeur recalculée à partir des données analytiques)
- Chen et Liu (2005) ;  $\text{LogKFeS} = 3.92$  (Echantillons naturels provenant de diverses sources à travers le monde, température non précisée).

L'accord trouvé entre ces valeurs est tout à fait remarquable si l'on considère l'état amorphe comme un état mal défini cristallographiquement. De la même manière, pour la mackinawite, nous avons collecté les valeurs de constantes d'équilibre :

- Berner (1967) ;  $\text{LogKFeS} = 3.45$  (25°C)
- Benning et al. (2000) ;  $\text{LogKFeS} = 3.34$  (25)
- Tewi et al. (1978) ; 3.07
- Rickard (2006) ; 3.55

On note une convergence de valeur qui est intéressante pour un minéral dont la composition est variable et dont la solubilité dépendrait du degré de cristallinité (Rickard et Luther, 2007). L'ensemble de ces constantes a été recalculé à partir des données analytiques fournies par les auteurs. A ce propos, il faut noter que dans la plupart des travaux sus cités, l'information nécessaire à la simulation des expériences n'est pas complète. En effet, le système Fe – O – H possède 3 degrés de liberté à P et T fixés. Pour calculer la constante d'équilibre il faut donc fixer ces trois degrés de liberté, cela signifie par exemple, connaître les concentrations totales en fer et soufre dissous, ainsi que le Eh. Cette situation serait idéale mais ce n'est jamais le cas. Dans le meilleur des cas, les auteurs fournissent la concentration en fer(II) et en soufre (-2) dissous et parfois l'information sur la nature du gaz à l'équilibre. C'est le cas de Berner (1967), Davison et al. (1999), Benning et al. (2000) et Tewi et al. (1978). Pour Chen et Liu (2005), les auteurs présentent des analyses réalisées sur échantillons naturels d'eaux collectées dans différents points du globe pour lesquelles la température n'est pas donnée. Seul Berner (1967) fournit dans quelques solutions (greigite) le Eh des solutions. Le fait de supposer l'équilibre avec  $\text{H}_2\text{S(g)}$  permet de fixer un des degrés de liberté. Par contre, si nous avons pu vérifier que le fer se trouve très majoritairement sous la forme Fe(II), pour le soufre dissous, son degré d'oxydation dépend notamment de la fugacité en  $\text{H}_2\text{S(g)}$ . A faible fugacité ( $10^{-3}$  bars), les sulfates sont majoritaires et l'approximation selon laquelle  $\text{S}(-2) = \text{S}_{\text{total}}$  n'est plus valide. Comme les auteurs ne fournissent que la concentration de S(-2), il y a une imprécision sur la quantité totale de soufre dissous. C'est la raison pour laquelle les constantes sont calculées dans ce travail à partir des expérimentations réalisées à fugacité de  $\text{H}_2\text{S(g)}$  de 0.1 MPa. De ce point de vue, le travail réalisé par Wolther et al. (2005) sur la solubilité de FeSam est difficile à exploiter dans la mesure où les auteurs ont utilisé plutôt  $\text{N}_2(\text{g})$ . Une difficulté supplémentaire est que le système chimique réel utilisé par les auteurs contient parfois des éléments étrangers au système de base. C'est le cas de Rickard (2006) qui utilise un sel d'ammonium comme précurseur, qui acidifie la solution de départ avec HCl et rajoute NaOH pour augmenter le pH, les concentrations en Na et Cl dissous n'étant pas données. Comme on le voit, il existe une incertitude supplémentaire à celle fournie par les auteurs, due au mode de calcul de la constante et à la définition du système chimique et qui est difficile à quantifier.

Pour autant, les valeurs énumérées plus haut semblent clairement se répartir en deux groupes, l'un centré autour de 3.95 et l'autre, autour de 3.45 (si l'on excepte la valeur calculée d'après Tewi et al., 1978, probablement hors équilibre). La différence est

significative et les valeurs sont suffisamment regroupées pour signifier l'existence de deux phases. Ce point est encore discuté par Rickard et Luther (2007). Ces auteurs considèrent l'existence d'une seule phase, le degré de cristallinité expliquant les différences de solubilité. L'explication est plausible mais nous conserverons la distinction entre mackinawite et FeS amorphe (ce dernier pouvant représenter une mackinawite désordonnée) étant donné le regroupement des deux populations de constantes d'équilibre.

Concernant l'entropie des phases, il n'existe pas, à notre connaissance de données expérimentales sur ce sujet, pour les phases FeSam, mackinawite et greigite. Nous avons alors retenu, pour la mackinawite et FeSam, l'entropie déterminée par Walden et Pelton (2005) pour la pyrrhotite, soit 69.34 J/mol.K. Pour la greigite, nous avons utilisé les valeurs déterminées par les mêmes auteurs pour les phases FemSn pour en déduire une relation donnant l'entropie en fonction du rapport Fe/S, soit :

$$S^{\circ} = 87.54*(Fe/S)-16.95, R^2 = 0.998 \text{ (6 phases)}$$

Soit 194.82 J/mol.K pour  $Fe_3S_4$ .

Cette estimation a pu être testée en interprétant les travaux de Benning et al. (2000), dont les résultats sont reproduits sur la Figure 9. Sur cette figure, nous avons également reporté les constantes d'équilibre calculées à partir des travaux discutés plus haut. Concernant la phase FeSam (ou mackinawite mal cristallisée), la valeur déduite des expérimentations de Davison et al. (1999), soit 4.06 à 20°C donne 3.95 à 25°C, si l'on considère l'entropie de la pyrrhotite FeS fournie par Walden et Polten (2005). Cette valeur est compatible avec celles calculées grâce aux données de Berner (1967) et Chen et Liu (2005). Pour les phases mackinawite et greigite, Benning et al. (2000) ont interprété l'alignement des points obtenus en considérant un seul et unique équilibre. Nos calculs montrent que la pente obtenue, très forte, correspondrait à une entropie de l'ordre de 150 J/mol.K par mole de FeS, soit plus du double de celle de la pyrrhotite, quelques soient les hypothèses retenues. Cette valeur est particulièrement irréaliste. Nous proposons une interprétation différente.

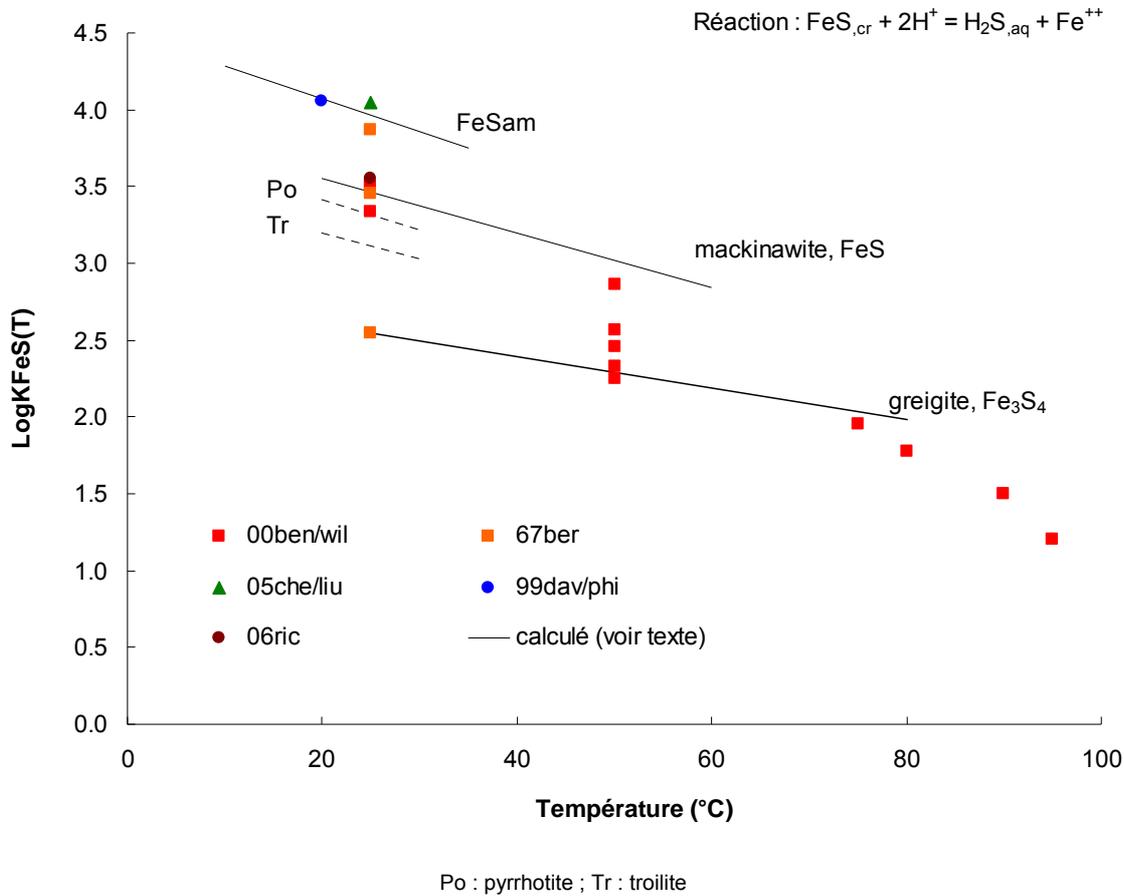


Figure 9 - Constante d'équilibre des phase FeS en fonction de la température

De 25 à 50°C, la composition de la solution serait contrôlée par la mackinawite, puis par la greigite jusqu'à 80°C. Les analyses minéralogiques réalisées par les auteurs indiquent la présence systématique d'une faible proportion de type « FeS<sub>2</sub> ». Cela peut indiquer la possibilité de la présence de greigite mais aussi la présence d'une mackinawite pauvre en fer, de type Fe<sub>0.93</sub>S. Si l'on considère les valeurs obtenues, en termes de LogKFeS, pour la greigite et la mackinawite, on peut calculer grossièrement l'influence d'une telle substitution. De fait, la constante serait diminuée d'environ 0.3 unités Log. Notons que ceci constitue une source supplémentaire d'incertitude pour la mackinawite. Par contre, une telle différence, à supposer qu'elle dépende de la température, ne peut pas expliquer à elle seule la position des points. Au-delà de 80°C, nous supposons que la solution commence à subir l'influence de la pyrite qui précipiterait sous la forme de précurseurs dans des solutions fortement sursaturées. Ce type d'explication correspond à la séquence mackinawite – greigite – pyrite souvent obtenue lors d'expérimentations reproduisant l'oxydation ménagée des phases de composition FeS (Benning et al., 2000). Pour Hunger et Benning (2007), la greigite

constituerait un intermédiaire réactionnel de l'oxydation ménagée de la mackinawite en pyrite, stable entre 60 et 200°C en conditions hydrothermales. Ces limites sont très approximatives, elles découlent des conditions expérimentales utilisées par les auteurs. Au cours d'expériences semblables, Benning et al. (2000) observent la disparition progressive de la mackinawite à 80°C au profit de la greigite, puis de la pyrite. Il est certain que dans cette transformation, comme pour les transformations de phases impliquant les oxydes/hydroxydes, à basse température (< 150°C), les facteurs cinétiques gouvernent les chemins réactionnels. Il est significatif, d'ailleurs de constater que la constante d'équilibre de la troilite, la phase la plus stable du système FeS-H<sub>2</sub>O, calculée à partir des constantes fournies par Walden et Pelton (2005) est de 3.11. Cette valeur montre donc que la troilite est plus stable à 25°C que la mackinawite (LogK = 3.45) mais la différence relativement faible suppose une affinité de la réaction de transformation troilite/mackinawite faible, donc une cinétique lente.

En résumé, nous proposons dans le Tableau 5 une sélection de constantes fondée sur une analyse critique de la littérature. Il faut noter, dans l'ensemble des travaux, un problème récurrent de détermination des phases solides contrôlant la solution, probablement lié à la difficulté de déterminer la nature des phases présentes jusqu'aux échelles les plus petites.

	$\Delta G_f^0$ (kJ/mol)	$\Delta H_f^0$ (kJ/mol)	$S^0$ (J/mol.K)	$C_p$ 25°C (J/mol.K)	a (J/mol.K)	$b \cdot 10^3$ (J/mol.K <sup>2</sup> )	$c \cdot 10^{-5}$ (J/mol.K)	Stabilité (< T°C)	Références
Pyrite FeS <sub>2</sub>	-159.57	-171.05	52.93	62.20	72.29	9.01	-11.36	740	05wal/pel ; 62gro/wes
Marcassite FeS <sub>2</sub>	-155.41	-166.60	53.90	62.43	74.55	5.60	-12.26	740	95rob/hem, 62gro/wes
Troilite FeS	-100.40	-100.12	60.31	50.50	-472.97	1091.66	176.00	140	05wal/pel ; 92gro/sto
Pyrrhotite FeS	-99.29	-96.291	69.43	50.50	-472.97	1091.66	176.00	> 1000	05wal/pel ; 92gro/sto
Fe <sub>11</sub> S <sub>12</sub>	-1174.92	-1148.08	755.18	74.31	1.25	233.20	3.14	150	05wal/pel
Fe <sub>10</sub> S <sub>11</sub>	-1068.52	-1048.48	693.00	69.11	59.76	60.52	-7.73	200	05wal/pel
Fe <sub>9</sub> S <sub>10</sub>	-950.76	-950.76	623.50	69.11	59.76	60.52	-7.73	250	05wal/pel ; 91gro/sto
Fe <sub>7,016</sub> S <sub>8</sub>	-755.38	-755.38	486.32	69.11	59.76	60.52	-7.73	300	05wal/pel ; 92gro/sto
Greigite Fe <sub>3</sub> S <sub>4</sub>	-306.43	-311.01	194.82					180 ?	67ber ; 08bla
Mackinawite	-98.48	-95.48	69.43					150 ?	67ber ; 08bla
FeSam	-95.62	-92.62	69.43					60 ?	08bla

Tableau 5 - Propriétés thermodynamiques sélectionnées pour les sulfures de fer

Thermoddem : sélection pour le fer

## 6. Les chlorures

Pour les complexes aqueux du fer ferrique, les complexes  $\text{FeCl}^{2+}$  et  $\text{FeCl}_2^+$  semblent les plus représentés en solution (Tagirov et al., 2000), pour des forces ioniques inférieures à l'unité. Nous avons repris les déterminations expérimentales de Tagirov et al. (2000) de 25 à 90°C pour la réaction  $\text{Fe}^{3+} + \text{Cl}^- = \text{FeCl}^{2+}$ , de façon à recalculer les propriétés thermodynamiques de formation du complexe et en particulier le Cp (25°C). On obtient la valeur de 62 J/mol.K contre 14.10 J/mol.K pour l'estimation donnée par Sverjensky et al. (1997). L'écart entre les deux valeurs est significatif. Nous retiendrons l'estimation de Sverjensky et al. (1997) parce qu'elle est associée à une fonction permettant de calculer la valeur de la constante dans une large gamme de température et de pression. Remarquons que dans le domaine 25 à 90°C la fonction Cp(T) n'a que peu d'influence sur la valeur de la constante. De plus, à la différence de Sverjensky et al. (1997), Tagirov et al. (2000) ont réalisé une sélection bibliographique critique pour le complexe  $\text{FeCl}_2^+$ . Ils aboutissent à une constante d'équilibre de 2.4. Si nous reprenons les valeurs estimées par ces auteurs pour l'entropie et le Cp(25°C) de la réaction  $\text{Fe}^{3+} + 2\text{Cl}^- = \text{FeCl}_2^+$ , nous obtenons, en cohérence avec Thermoddem, les valeurs de -15.45 J/mol.K et 190.77 J/mol.K pour l'entropie de troisième loi et le Cp(25°C), respectivement.

Pour les phases solides, Parker et Khodakovsky (1995) fournissent les propriétés de  $\text{FeCl}_3$ , en cohérence avec l'ensemble de leur sélection. Nous sélectionnons l'enthalpie de formation et l'entropie données par ces auteurs en complétant par une fonction Cp(T) issue de Chase (1998). Ce chlorure possède une forme hydratée, de basse température,  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . La solubilité de ce sel a été étudiée en fonction de la force ionique par Christov (2004) qui donne  $\text{Log}K=2.88$ . De plus, Meisingset et Gronvold (1986) fournissent l'enthalpie de fusion de la phase, à 37°C, soit 54.5 kJ/mol. En utilisant les propriétés de l'électrolyte  $\text{FeCl}_3$  fournies par Parker et Khodakovsky (1995), et en considérant l'approximation de Van't Hoff, on obtient l'enthalpie de formation de la phase, soit -2210.72 kJ/mol.

Pour les complexes du fer ferreux, Sverjensky et al. (1997) ont réalisé la sélection critique la plus « traçable » actuellement. De plus, les données collectées incluent une dépendance à la température. Nous retenons, comme Chivot (2004) les valeurs de Sverjensky et al. (1997). Il faut noter qu'une erreur d'interprétation courante des données de Wagman et al. (1982) entraîne l'apparition d'une enthalpie libre de formation de l'ordre de -340 kJ/mol au lieu de -307 kJ/mol pour Sverjensky et al. (1997) dans certaines bases de données. C'est le cas pour la base de Wolery (1992). Il faut savoir que la valeur fournie par Wagman et al. (1982) s'applique à l'électrolyte (mention ai) et non pas au complexe aqueux (mention ao). Pour les phases solides  $\text{FeCl}_2$  et les hydrates associés, nous avons retenu les données sélectionnées par Parker et Khodakovsky (1995). Pour les hydrates, les propriétés de formation sont recalculées à partir des données de réaction publiées par Parker et Khodakovsky (1995). Il est à noter, pour la phase  $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , qu'une vérification peut être faite à

partir des solubilités déterminées par Christov (2004). En termes d'enthalpie libre de formation, les valeurs que nous obtenons ont un écart de l'ordre de 1kJ/mol par rapport à la valeur donnée par Christov (2004). Cet écart est inférieur à l'incertitude donnée par Parker et Khodakovsky (1995) (2kJ/mol) pour la phase en question. Pour  $\text{FeCl}_2$ , la fonction  $C_p(T)$  est donnée par Chase (1998). L'ensemble des valeurs retenues est reporté dans le Tableau 6.

## 7. Les carbonates

Les complexes carbonates du fer ont été critiqués par Chivot (2004) et nous nous en tiendrons à la sélection opérée par cet auteur, n'ayant pas d'éléments nouveaux ou différents à apporter. Chivot (2004) s'appuie essentiellement sur le travail de King (1998) qui avait lui-même réalisé la revue d'un travail plus ancien de Bruno et al. (1992a et b). Le travail de King (1998) permet de préciser les constantes de formation à 25°C de  $\text{FeCO}_3$ ,  $\text{FeHCO}_3^{++}$ ,  $\text{Fe}(\text{CO}_3)_2^-$  et  $\text{Fe}(\text{CO}_3)\text{OH}^-$  pour le fer II. La revue bibliographique de Chivot (2004) permet de préciser l'entropie de l'ensemble des complexes sauf pour  $\text{Fe}(\text{CO}_3)\text{OH}^-$  pour lequel nous ne fournirons donc que la constante d'équilibre à 25°C.

Pour les complexes ferriques, Chivot (2004) se fonde sur une revue de Bruno et Duro (2000) qui eux-mêmes revisitent le travail de Bruno et al. (1992a et b). Malheureusement, Bruno et Duro (2000) ne fournissent que les constantes d'équilibre à 25°C. Par contre, nous ne suivront par Chivot (2004) qui rajoute à cette spéciation le complexe  $\text{FeCO}_3^+$ , celui-ci n'ayant pas été pris en compte dans le travail d'origine de Bruno et Duro (2000). De plus, comme Hummel (2000) montre que le complexe  $\text{FeOH}(\text{CO}_3)$  n'apporte pas d'amélioration significative de la spéciation, nous ne retenons pas ce complexe, nous ne sélectionnons que le complexe  $\text{Fe}(\text{CO}_3)_2^-$ .

La phase solide (Sidérite) a été étudiée, tant par calorimétrie que par voie aqueuse. Les plus récentes mesures calorimétriques (Chai et Navrotsky, 1994) font apparaître une contradiction entre des données de réaction acquises par Koziol et Newton (1993) à 580°C. Pour Chai et Navrotsky (1994), il faudrait alors considérer une entropie proche de 105 J/mol.K, en contradiction avec la valeur critiquée par Robie et al. (1984) de 95.5 J/mol.K. Sur la Figure 10 nous avons comparé les valeurs calculées à partir des valeurs préconisées par Chai et Navrotsky (1994) avec les constantes disponibles dans la littérature et recalculées à partir des compositions d'origine. A ce sujet, nous avons rencontré une difficulté particulière dans la mesure où dans l'ensemble des données expérimentales, l'information de la répartition  $\text{Fe}^{\text{II}}/\text{Fe}^{\text{III}}$  manque systématiquement, ce qui entraîne d'importantes incertitudes. De plus, certains auteurs publient des compositions de solution fortement déséquilibrées et qu'il n'est pas toujours possible de corriger moyennant des hypothèses raisonnables sur les solutions. Un accord satisfaisant est trouvé avec les données expérimentales lorsqu'on retient la constante d'équilibre calculée à partir des données de Bruno et al. (1992b), -10.6 et l'entropie fournie par Robie et al. (1984). Dans tous les cas, la fonction  $\text{Cp}(T)$  retenue est celle préconisée par Chai et Navrotsky (1994). Les propriétés retenues pour la sidérite sont reportées dans le Tableau 6.

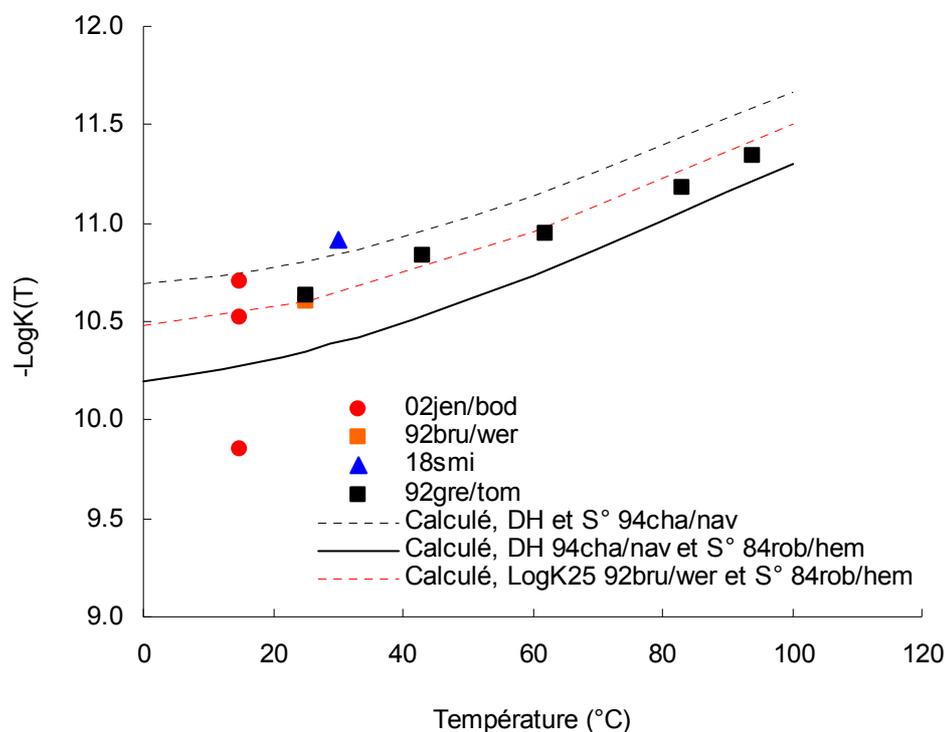


Figure 10 - Constante d'équilibre de la sidérite, en fonction de la température

(*)	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)	a (J/mol.K)	$b \cdot 10^3$ (J/mol.K <sup>2</sup> )	$c \cdot 10^{-5}$ (J/mol.K)	Références
FeCl <sub>2</sub>	8.98	-341.16	-301.70	118.06	25.10	17.71	23.77	0.27	95par/kho, 98cha
FeCl <sub>3</sub>	5.20	-395.66	-331.81	147.80	30.30	55.46	0.18	-11.73	95par/kho, 98cha
FeCl <sub>2</sub> :H <sub>2</sub> O	6.11	-646.09	-555.21	178.87					95par/kho
FeCl <sub>2</sub> :2H <sub>2</sub> O	4.36	-951.01	-802.37	218.36					95par/kho
FeCl <sub>2</sub> :4H <sub>2</sub> O	3.03	-1542.70	-1284.23	316.51					95par/kho
FeCl <sub>3</sub> :6H <sub>2</sub> O	2.88	-2210.72	-1767.88	276.19					95par/kho
FeCO <sub>3</sub>	-0.27	-678.94	-752.07	95.50	82.48	86.57	42.34	-14.86	08bla; 84rob/hem

(\*) Les constantes d'équilibre sont calculées en utilisant Fe<sup>++</sup>, Cl<sup>-</sup>, O<sub>2,aq</sub>, H<sup>+</sup> et H<sub>2</sub>O comme espèces de base

Tableau 6 - Propriétés sélectionnées pour les phases solides contenant les groupements Cl et CO<sub>3</sub><sup>--</sup>.

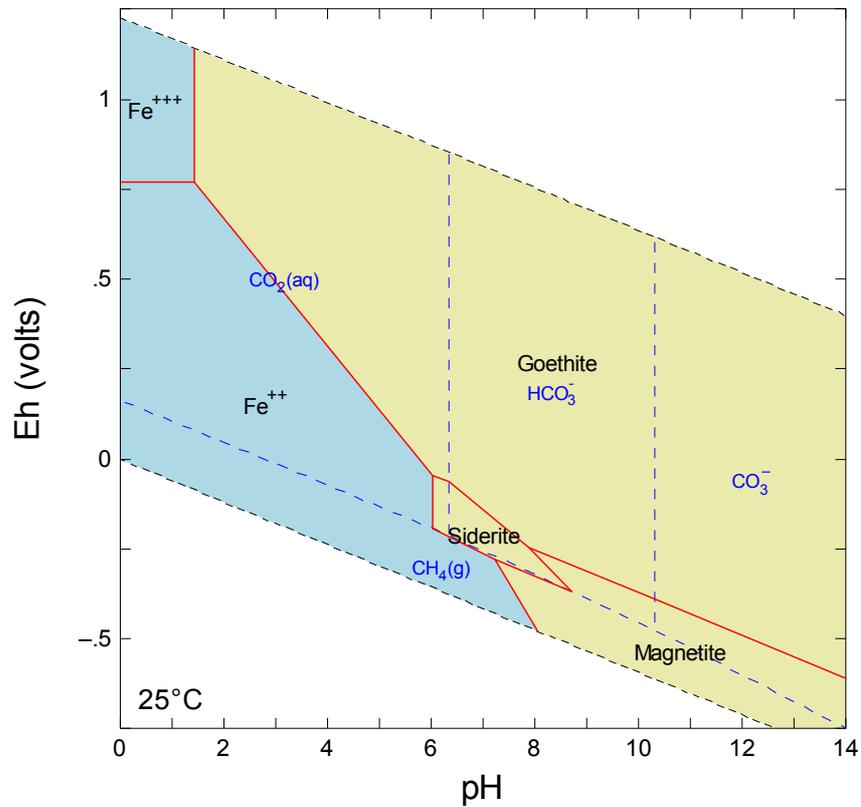


Figure 11 - Diagramme de stabilité dans le système  $\text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{FeO} - \text{CO}_2 - \text{H}_2\text{O}$ , en l'absence d'hématite,  $[\text{Fe}] = 10^{-4} \text{ M}$ ,  $p_{\text{CO}_2} = 0.01 \text{ bar}$ .

Le diagramme de stabilité, reporté sur la Figure 11 présente des relations de phases attendues et bien connues pour la sidérite.

Thermoddem : sélection pour le fer

## 8. Les sulfates

La spéciation sulfates – fer a été étudiée notamment par Cifuentes et al. (2006). Ces auteurs, sur la base d'expérimentations, valident une sélection de constantes d'équilibre pour les espèces  $\text{FeSO}_4$ ,  $\text{FeSO}_4^+$ ,  $\text{Fe}(\text{SO}_4)_2^-$ ,  $\text{FeHSO}_4^+$  et  $\text{FeHSO}_4^{++}$ . Celles-ci sont issues des compilations de Nordstrom et al. (1990) et de Smith et Martell (1976). Cifuentes et al. (2006) rajoutent encore les complexes  $\text{FeH}(\text{SO}_4)_2$  et  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  et parviennent à reproduire, de 25 à 65°C, la spéciation obtenue par spectroscopie raman en fonction de la température et du pH. Nous avons recalculé les propriétés de formation à partir des fonctions  $\text{LogK}(T)$  fournies par ces auteurs.

Pour les phases solides, le manque de temps et le manque de références limitent les commentaires sur la sélection que nous présentons dans le Tableau 7.

De plus, les sulfates de fer se présentent généralement sous la forme de sels précipitant dans des solutions aqueuses de force ionique élevée (Christov, 2004). Le modèle d'activité que nous utilisons (de type Debye-Hückel étendu) ne suffit plus, il faudrait pouvoir prendre en compte un formalisme du type de celui de Pitzer pour aller plus loin.

Pour la question des phosphates, nous avons simplement pu évaluer la constante de solubilité de la vivianite qui, pour Al-Borno et Tomson (1994) serait égale à -3.28, valeur que nous retenons. Ces auteurs fournissent également la dépendance à la température de la constante mais le modèle de spéciation qu'ils emploient ne permet pas la variation des constantes d'équilibre des complexes fer - phosphates en fonction de la température. Nous ne retenons que la constante d'équilibre de la phase à 25°C. Les constantes des complexes fer – phosphates actuellement présentes dans Thermoddem proviennent d'une compilation de Vieillard et Tardy (1984), elle-même reprenant des valeurs classiques.

Il sera donc nécessaire, par la suite, de reprendre les travaux de Al-Borno et Tomson (1994), en cohérence avec les espèces présentes dans Thermoddem, afin de compléter les propriétés thermodynamiques de la vivianite.

Les Figure 12 à Figure 18 présentent les diagrammes de phases obtenus en prenant en compte le système sulfate – sulfure. Le diagramme de la Figure 12 ne considère que les phases les moins stables. Des phases de plus en plus stables sont ajoutées progressivement afin de visualiser leur influence sur les relations de phases. Finalement, nous ajoutons le composant carbone inorganique (Figure 18), afin de visualiser le champ de stabilité de la sidérite dans ce système chimique déjà complexe mais pourtant fréquent en conditions de sub-surface.

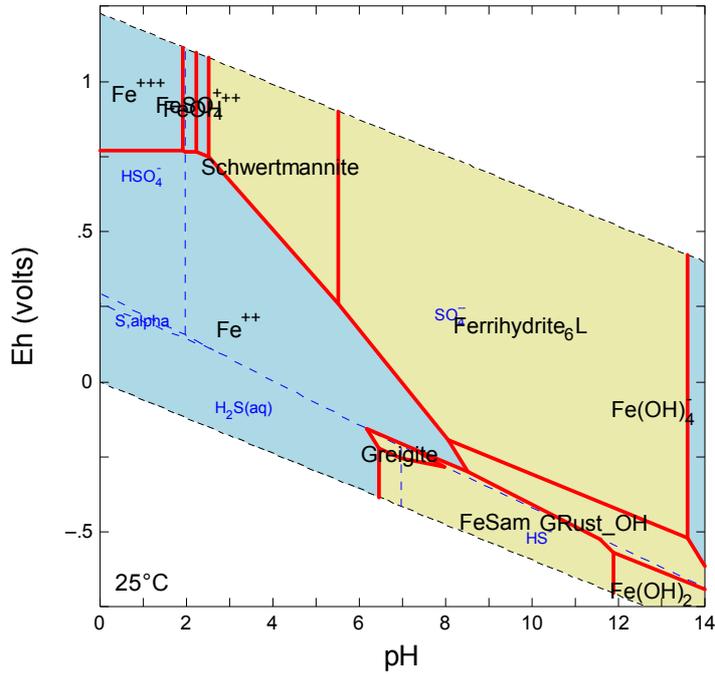


Figure 12 - Diagramme de stabilité dans le système  $Fe_2O_3 - FeO - SO_3 - H_2O$ ,  $[Fe] = 10^{-5} M$ .

Les phases les plus stables sont écartées (magnétite, goéthite, ...)

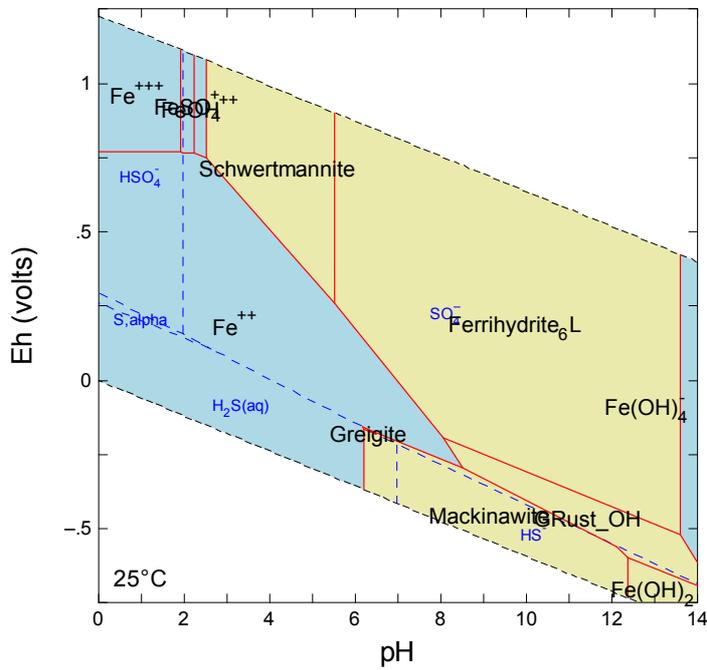


Figure 13 - Diagramme de stabilité dans le système  $Fe_2O_3 - FeO - SO_3 - H_2O$ ,  $[Fe] = 10^{-5} M$ , influence de la mackinawite

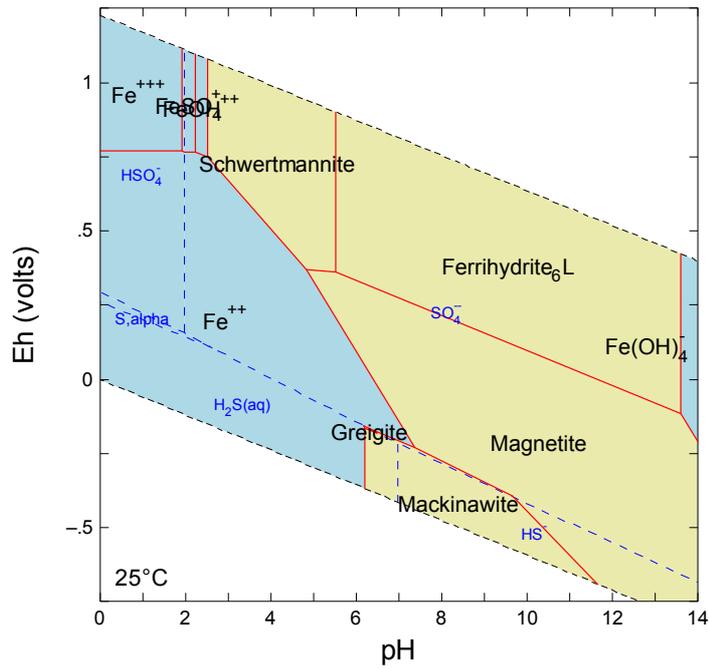


Figure 14 - Diagramme de stabilité dans le système  $Fe_2O_3 - FeO - SO_3 - H_2O$ ,  $[Fe] = 10^{-5} M$ , influence de la magnétite

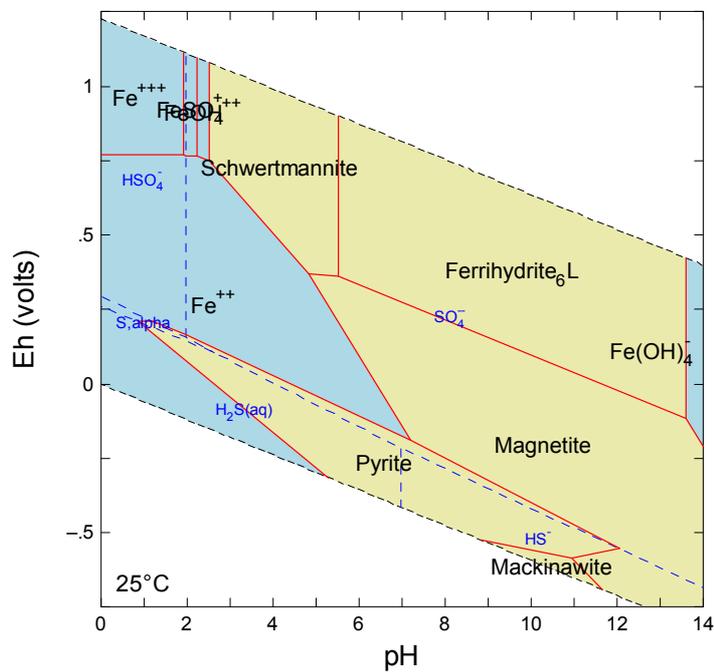


Figure 15 - Diagramme de stabilité dans le système  $Fe_2O_3 - FeO - SO_3 - H_2O$ ,  $[Fe] = 10^{-5} M$ , influence de la pyrite

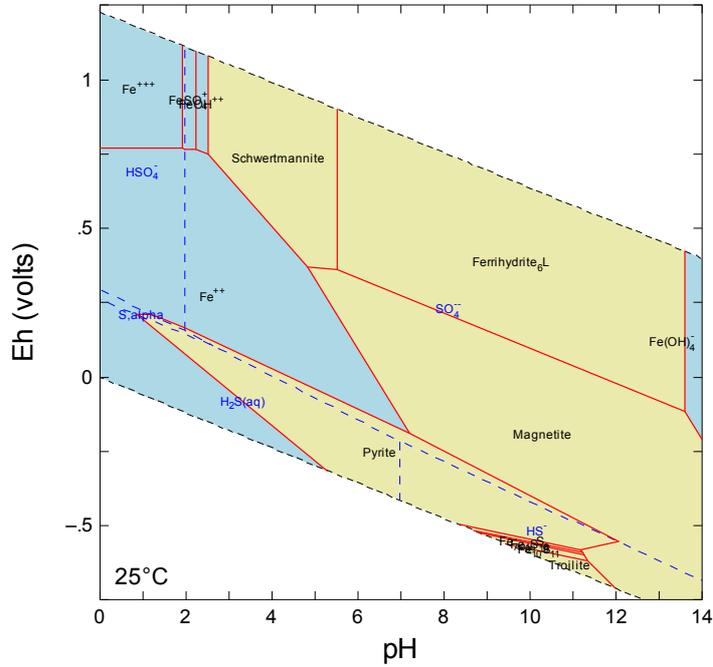


Figure 16 - Diagramme de stabilité dans le système  $Fe_2O_3 - FeO - SO_3 - H_2O$ ,  $[Fe] = 10^{-5} M$ , influence des phases de type  $Fe_nS_m$

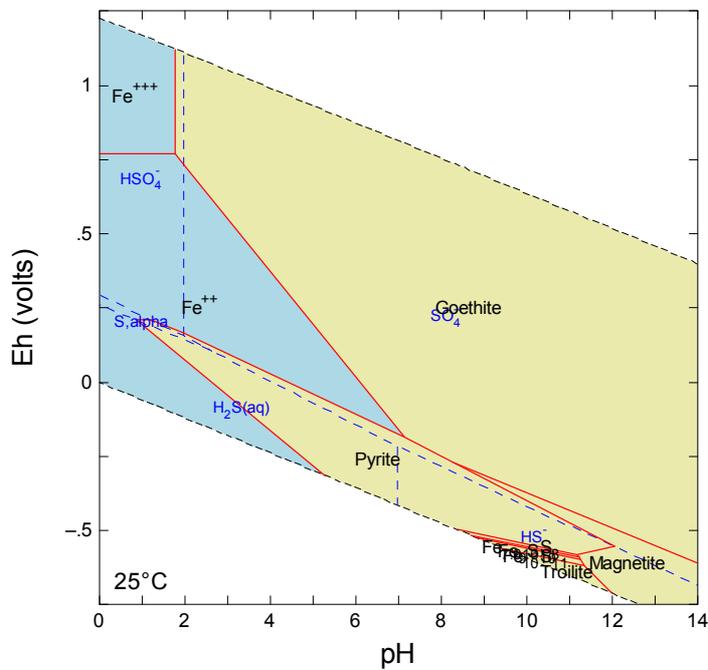


Figure 17 - Diagramme de stabilité dans le système  $Fe_2O_3 - FeO - SO_3 - H_2O$ ,  $[Fe] = 10^{-5} M$ , influence de la goethite

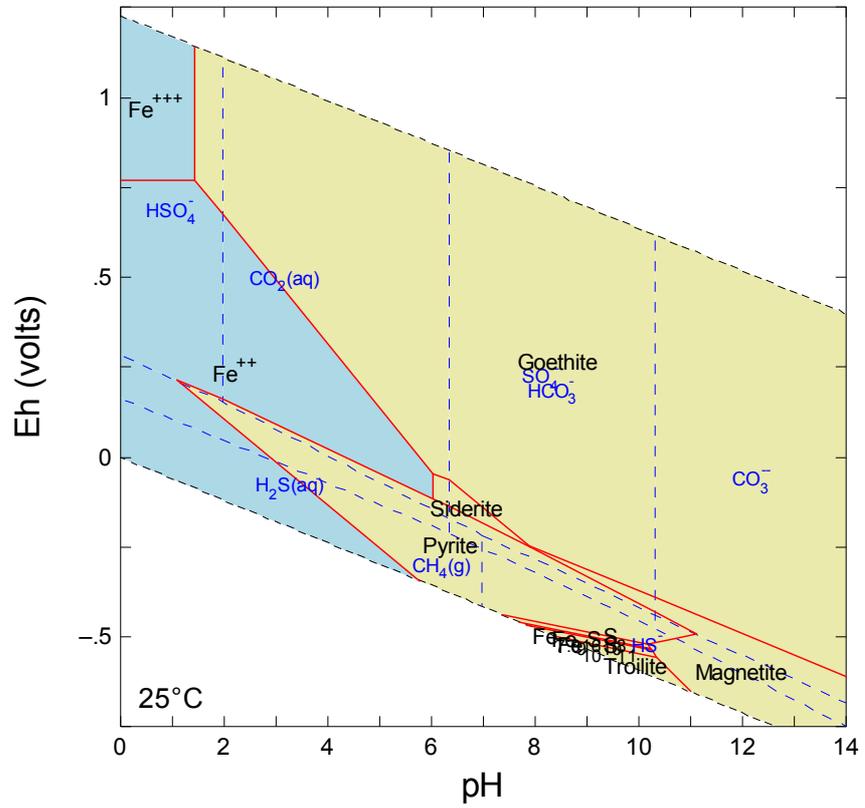


Figure 18 - Diagramme de stabilité dans le système  $\text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{FeO} - \text{SO}_3 - \text{CO}_2 - \text{H}_2\text{O}$ ,  $[\text{Fe}] = 10^{-5} \text{ M}$

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)	a (J/mol.K)	b*10 <sup>3</sup> (J/mol.K <sup>2</sup> )	c*10 <sup>-5</sup> (J/mol/K)	References
Sulfates ferreux									
FeSO <sub>4</sub>	FeSO <sub>4</sub>	1.10	121.0	-932.20	-828.24	96.69	76.47	-16.76	Sel. 02hem/sea ; 98cha
Szomolnokite	FeSO <sub>4</sub> .H <sub>2</sub> O	-1.66	157.7	-1243.70	-1081.14				Sel. 02hem/sea
Rozenite	FeSO <sub>4</sub> .4H <sub>2</sub> O	-1.70	279.44	-2127.70	-1792.80				02cho/sea
Siderotil	FeSO <sub>4</sub> .5H <sub>2</sub> O	-2.24	323.6	-2424.30	-2033.02				Cal. 02hem/sea
Ferrohexahydrate	FeSO <sub>4</sub> .6H <sub>2</sub> O	-2.53	368.0	-2719.40	-2271.81				Cal. 02hem/sea
Melanterite	FeSO <sub>4</sub> .7H <sub>2</sub> O	-2.32	409.2	-3012.60	-2507.75				CODATA
Halotrichite	FeAl <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>4</sub> .22H <sub>2</sub> O	-8.27	1166.0	-11041.0	-9306.07				Cal. 02hem/sea
Sulfates ferriques									
Fe <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	-16.94	305.6	-2585.2	-2264.36	213.0	312.1	-29.59	05maj/nav ; 02hem/sea
Schwertmannite	Fe <sub>8</sub> O <sub>8</sub> (OH) <sub>6</sub> SO <sub>4</sub> .8H <sub>2</sub> O	-58.96			-6040.22				D'après 04maj/nav
H-Jarosite	(H <sub>3</sub> O)Fe <sub>3</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> (OH) <sub>6</sub>	-30.31	448.2	-3770.2	-3226.21	287.2	628.1	-32.86	04maj/ste
K-Jarosite	KFe <sub>3</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> (OH) <sub>6</sub>	-36.37			-3305.00				96bar/pal
Yavapaiite	KFe(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	-14.06	224.7	-2042.8	-1818.59				05for/dro
Kornelite	Fe <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> .7H <sub>2</sub> O	-24.85	590.6	-4692.2	-3969.51				Cal. 02hem/sea
Coquimbite	Fe <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> .9H <sub>2</sub> O	-25.96	670.1	-5288.2	-4450.13				Cal. 02hem/sea
Ferricopiapite	Fe <sub>5</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>6</sub> O(OH).20H <sub>2</sub> O	-62.96	1396.0	-11767.0	-9879.60				Cal. 02hem/sea

Suite ...

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)	a (J/mol.K)	b*10 <sup>3</sup> (J/mol.K <sup>2</sup> )	c*10 <sup>-5</sup> (J/mol/K)	References
<b>Sulfates ferreux - ferriques</b>									
Copiapite	Fe <sub>5</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>6</sub> (OH) <sub>2</sub> · 20H <sub>2</sub> O	-50.54	1444.0	-11824.0	-9931.43				Cal. 02hem/sea
Römerite	Fe <sub>3</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>4</sub> · 14H <sub>2</sub> O	-28.62	943.0	-7730.0	-6485.53				Cal. 02hem/sea
Bilinite	Fe <sub>3</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>4</sub> · 22H <sub>2</sub> O	-33.34	1243.0	-10121.0	-8409.61				Cal. 02hem/sea
Voltaite	K <sub>2</sub> Fe <sub>9</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>12</sub> · 18H <sub>2</sub> O	-72.21	1959.0	-16860.0	-14497.72				Cal. 02hem/sea
<b>Rouilles vertes (d'après 04chi)</b>									
RV_OH	Fe(OH) <sub>2</sub> · 2FeOOH	0.19			-1447.92				04chi
RV1_Cl	3(FeOH) <sub>2</sub> · Fe(OH) <sub>2</sub> Cl (RV1)	23.83			-2131.75				04chi
RV1_CO3	Fe <sub>6</sub> (OH) <sub>12</sub> (CO <sub>3</sub> · 2H <sub>2</sub> O) (RV1)	28.34			-4042.79				04chi
RV2_SO4	Fe <sub>6</sub> (OH) <sub>12</sub> (SO <sub>4</sub> · 2H <sub>2</sub> O) (RV2)	20.51			-4244.67				04chi
RV1_SO3	Fe <sub>8</sub> (OH) <sub>16</sub> (SO <sub>3</sub> · 4H <sub>2</sub> O) (RV1)	89.16			-5465.00				04chi

Tableau 7 - Propriétés sélectionnées pour les phases solides contenant des sulfates, ainsi que les minéraux de la famille des rouilles vertes.

(\*) Les constantes d'équilibre sont calculées en utilisant Fe<sup>+++</sup>, Cl<sup>-</sup>, HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>-</sup>, O<sub>2,aq</sub>, H<sup>+</sup> et H<sub>2</sub>O comme espèces de base

Thermoddem : sélection pour le fer

## 9. Conclusion

Nous avons présenté une sélection argumentée de constantes thermodynamiques concernant le fer et applicable aux systèmes géologiques et au domaine de l'environnement au sens large. La sélection se fonde au maximum sur des travaux expérimentaux, traçables et mis en cohérence.

En fonction des besoins, il pourra être nécessaire d'étendre ce travail à d'autres ligands tels que le fluor, l'azote, l'arsenic, ...

En ce qui concerne plus généralement la gestion de Thermoddem, il nous semble nécessaire de réaliser une vérification et une systématisation de l'information « géologique » de la base, un point qui n'a peut-être pas été considéré comme une priorité absolue jusqu'à présent alors que cette information constitue l'une des originalités fondamentales de la base de données.



## 10. Bibliographie

Al-Borno, A., Tomson, M.B. (1994) The temperature dependence of the solubility product constant of vivianite. *Geochim. Cosmochim. Acta* 58, 5373-5378.

Baes Jr. C.F., and Mesmer R.E., (1976) *The Hydrolysis of Cations*. Wiley-Interscience, 489 pp.

Baes Jr. C.F., Mesmer, R.E. (1981) The thermodynamics of cation hydrolysis. *Am. J. Sci.*, 281, 935–962.

Barnes H.L., éditeur, (1979) *Geochemistry of hydrothermal ore deposits*. John Wiley and Sons, 798 p.

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

Barron, V., Torrent, J. (2002) Evidence for a simple pathway to maghemite in Earth and Mars soils. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 66, 2801-2806.

Benning, L.G.; Wilkin, R.T.; Barnes, H.L. (2000) Reaction pathways in the Fe-S system below 100C, *Chemical Geology*, 167, 25-51.

Berner, R.A.(1967) Thermodynamic stability of sedimentary iron sulfides. *Am. J. Sci.* 265, 773–785.

Beverkog, B., Puigdomenech, I. (1995) Revised Pourbaix diagrams for iron at 25-300°C; *Corr. Sci.* 38, p. 2121-2135.

Brennan, E.W., Lindsay, W.L. (1998) Reduction and oxidation effect on the solubility and transformation of iron oxides, *Soil Sci. Soc. Am. J.* 62, 930–937.

Bruno J., Stumm W., Wersin P., and Brandberg F. (1992a) On the influence of carbonate in mineral dissolution: 1. The thermodynamics and kinetics of hematite dissolution in bicarbonate solutions at T 5 25°C. *Geochim. Cosmochim. Acta* 56, 1139–1147.

Bruno, J., Duro, L. (2000) Reply to W. Hummel's comment on and correction to "On the influence of carbonate in mineral dissolution : I. The thermodynamics and kinetics

of hematite dissolution in bicarbonate solutions at 25°C” by Bruno J., Stumm W., Wersin P., and Brandberg F.. *Geochim. Cosmochim. Acta* 64 (2000) p. 2173-2176.

Bruno, J., Wersin, P., Stumm, W. (1992b) On the influence of carbonate in mineral dissolution: 2. The solubility of  $\text{FeCO}_3$ (s) at 25°C and 1 atm total pressure *Geochimica et Cosmochimica Acta* 56, 1149-1155.

Byrne, R.H., Luo, Y-R. (2000). Direct observations of nonintegral hydrous ferric oxide solubility products:  $\log K_{sp} = [\text{Fe}^{3+}][\text{H}^+]^{-2.86}$ . *Geochimica et Cosmochimica Acta* 64(11), 1873-1877.

Chai, L., Navrotsky, A. (1994) Enthalpy of formation of siderite and its application in phase equilibrium calculation. *American Mineralogist* 79, 921-929.

Chase, M.W.J., (1998) NIST-JANAF Thermochemical Tables, *Journal of Physical Chemistry Reference Data*, Vol. 9, 4th Edition. National Institute of Standards and Technology, Washington DC, 1991 p.

Chase, M.W.Jr., Davies C.A., Downey, J.R., Frurip, D.J., McDonald, R.A., Syverud, A.N. (1985) JANAF Thermochemical Tables, 3rd. ed., *J. Phys. Chem. Ref. Data* 14, Suppl. 1, Am. Chem. Soc. and Am. Inst. of Physics, Washington, D. C.

Chen, W-F., Liu, T-K. (2005) Ion activity products of iron sulfides in groundwaters: implications from the Choshui fan-delta, Western Taiwan. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 69, 3535-3544.

Chivot, J. (2004) Thermodynamique des produits de corrosion. Fonctions thermodynamiques, diagrammes de solubilité, diagrammes E-pH des systèmes Fe-H<sub>2</sub>O, Fe-CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O, Fe-S-H<sub>2</sub>O en fonction de la température. Andra, Collection Sciences & Techniques. 141 p.

Chou, I.M., Seal, R.R., Hemingway, B.S. (2002) Determination of melanterite–rozenite and chalcantite–bonattite equilibria by humidity measurements at 0.1 MPa, *Am. Mineral.* 87, 108–114.

Christov C., (2004) Pitzer ion-interaction parameters for Fe(II) and Fe(III) in the quinary {Na + K + Mg + Cl + SO<sub>4</sub> + H<sub>2</sub>O} system at T = 298.15 K. *J. Chem. Thermod.* 36, 223-235.

Cifuentes, L., Casas, J.M., Simpson, J. (2006) Temperature dependence of the speciation of copper and iron in acidic electrolytes. *Chemical Engineering Research and Design* 84 (A10), 965-969.

Cornell, R.M., Schneider W., Giovanoli, R. (1989) The transformation of ferrihydrite to lepidocrocite. *Clay Minerals* 24, 549-553.

Cornell, R.M., Schwertmann, U. (2004) *The iron Oxides: Structure, properties, reactions, occurrence and uses*. 2<sup>nd</sup> edition, VCH, 664 p.

Cox J.D., Wagman D.D., and Medvedev V.A., (1989) *CODATA Key Values for Thermodynamics*. Hemisphere Publishing Corp., New York, 279 p.

Crerar, D.A., Susak, N.J., Borsik, M., Schwartz, S. (1978) Solubility of the buffer assemblage pyrite + magnetite in NaCl solutions from 200 to 350 °C. *Geochim. Cosmochim. Acta* 42, 1427–1437.

Davison, W., Phillips, N., Tabner, B.J. (1999) Soluble iron sulfide species in natural waters: Reappraisal of their stoichiometry and stability constants. *Aquatic Science* 61, 23-43.

Diakonov, I. (1998a) Thermodynamic properties of iron oxides and hydroxides. II Estimation of the surface and bulk thermodynamic properties of ordered and disordered maghemite ( $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). *Eur. J. Mineral.* 10,17-29.

Diakonov, I. (1998b) Thermodynamic properties of iron oxides and hydroxides. III Surface and bulk thermodynamic properties of lepidocrocite ( $\gamma$ -FeOOH) to 500 K. *Eur. J. Mineral.* 10, 31-41.

Diakonov, I. Khodakovsky, I., Schott, J., Sergeeva, E. (1994) Thermodynamic properties of iron oxides and hydroxides. I. Surface and bulk thermodynamic properties of goethite ( $\alpha$ -FeOOH) up to 500°K. *European Journal of Mineralogy* 6, 967-983.

Diakonov, I.I. (1995) Etude expérimentale de la complexation de l'aluminium avec l'ion sodium et de la spéciation du gallium et du fer (III) dans les solutions naturelles. Ph.D. thesis, Univ. Paul-Sabatier Toulouse, France.

Diakonov, I.T., Schott, J., Martin, F., Harrichourry, J-C. Escalier, J. (1999) Iron III solubility and speciation in aqueous solutions. Experimental study and modelling. Part 1. hematite solubility from 60 to 300 °C in NaOH NaCl solution and thermodynamic properties of Fe(OH)<sub>4</sub> (aq) *Geochimica et Cosmochimica Acta* 63, 2247-2261.

Dillenseger, C. (1995) Modélisation de la dissolution des oxy-hydroxydes d'aluminium et de fer dans une solution 5 M NaOH à 200 et 250°C. Application au procédé Bayer de traitement de la bauxite. Ph.D. dissertation, Univ. Orléans.

Dinov, K. (1993) Solubility of magnetite in high temperature water and an approach to generalized solubility computations. *Journal of Nuclear Materials*, vol. 207, 266-273.

Dinsdale A.T., (1991) SGTE Data for Pure Elements, *CALPHAD*, 15(4), p. 317-425.

Fabrichnaya O.B., Saxena S.K., Richet P. and Westrum E.F., (2004) *Thermodynamic Data, Models and Phase Diagrams in Multicomponent Oxide Systems*, Springer, New York.

Feitknecht, W., Schindler, P. (1963) Solubility constants of metal oxides, metal hydroxides and metal hydroxide salts in aqueous solution. *Pure Appl. Chem.* 6, 130–199.

Forray, F.L., Drouet, C, Navrotsky, A. (2005) Thermochemistry of yavapaiite  $KFe(SO_4)_2$ : Formation and decomposition. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 69(8), 2133-2140.

Gayer, K.H., Woonter, L., (1956) The solubility of ferrous hydroxide and ferric hydroxide in acidic and basic media at 25°C. *J. Phys. Chem.* 60, 1569-1571.

Greenberg, J., Tomson, M. (1992) Precipitation and dissolution kinetics and equilibria of aqueous ferrous carbonate vs temperature. *Applied Geochemistry* 7, 185-190.

Grønvold, F., Stølen, S. (1992) Thermodynamics of iron sulfides. II. Heat capacity and thermodynamic properties of  $FeS$  and of  $Fe_{0.875}S$  at temperatures from 298.15 K to 1000 K, of  $Fe_{0.98}S$  from 298.15 K to 800 K, and of  $Fe_{0.89}S$  from 298.15 K to about 650 K. Thermodynamics of formation. *J. Chem. Thermodyn.* 24, 913–936.

Grønvold, F., Stølen, S.; Labban, A.K.; Westrum, E.Jr. (1991) F. Thermodynamics of iron sulfides I. Heat capacity and thermodynamic properties of  $Fe_9S_{10}$  at temperatures from 5 K to 740 K. *The Journal of Chemical Thermodynamics* 23, 261-272.

Grønvold, F., Westrum, E.P. (1962) Heat capacities and thermodynamic functions of iron disulfide (pyrite), iron diselenide and nickel diselenide from 5 to 350°K. The estimation of standard entropies of transition metal chalcogenides. *Inorganic Chemistry* 1, 36-48.

Hemingway, B.S. (1990) Thermodynamic properties for bunsenite,  $NiO$ , magnetite,  $Fe_3O_4$ , and hematite,  $Fe_2O_3$  with comments on selected oxygen buffer reactions. *American Mineralogist* 75, 781-790.

Hemingway, B.S., Seal, R.R., II, and Chou, I-M. (2002) Thermodynamic data for modeling acid mine drainage problems. Part I. Selected soluble iron-sulfate minerals. U.S. Geological Survey Open File Report 02 - 161, 13 p.

Hummel, W. (2000). Comment on "On the influence of carbonate in mineral dissolution : I. The thermodynamics and kinetics of hematite dissolution in bicarbonate solutions at 25°C" Bruno J., Stumm W., Wersin P., and Brandberg F.. *Geochim. Cosmochim. Acta* 64 (2000) 2167-2171.

Hunger, S., Benning, L.G. (2007) Greigite: a true intermediate on the polysulfide pathway to pyrite. *Geochem Trans.* 8:1.

Jensen, D.L., Boddum, J.K., Tjell, J.C., Christensen, T.H. (2002) The solubility of rhodochrosite (MnCO<sub>3</sub>) and siderite (FeCO<sub>3</sub>) in anaerobic aquatic environments. *Applied Geochemistry*, 17, 503-511.

Kamnev, A.A., Ezhov, B.B., Malandin, O.G., Vasev, A.V. (1986) The solubility of goethite in basic solutions (in Russian). *Zh. Prikl. Khimii* 8, 1689–1693.

King, D.W. (1998) Role of carbonate speciation on the oxidation rate of Fe(II) in aquatic systems. *Environ. Sci. Technol.* 32, 2997-3003.

Koziol, A.M., Newton, R.C. (1993) On the stability of siderite (abs.). *Eos*.74. 166.

Leussing, D.L., Kholtoff, I.M. (1953) The solubility product of ferrous and the ionization of aquo-ferrous ion. *J. Amer. Chem. Soc.* 75, 2476-2479.

Liu, X., Millero, F.J. (1999) The solubility of iron hydroxide in chloride solutions. *Geochim. Cosmochim. Acta* 63, 3487-3497.

Majzlan, J., Lang, B.E., Stevens, R., Navrotsky, A., Woodfield, B.F. Boerio-Goates, J. (2003a) Thermodynamics of iron oxides. I. Standard entropy and heat capacity of goethite( $\alpha$ -FeOOH), lepidocrocite( $\gamma$ -FeOOH), and maghemite( $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). *American Mineralogist* 88, 846-854.

Majzlan, J., Navrotsky, A., Schwertmann, U. (2004) Thermodynamics of iron oxides: Part III. Enthalpies of formation and stability of ferrihydrite ( $\sim$ Fe(OH)<sub>3</sub>), schwertmannite (FeO(OH)<sub>3/4</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>1/8</sub>) and c-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 68 (5), 1049-1059.

Majzlan, J., Navrotsky, A., Schwertmann, U. (2004) Thermodynamics of iron oxides: Part III. Enthalpies of formation and stability of ferrihydrite ( $\sim$ Fe(OH)<sub>3</sub>), schwertmannite

( $\sim\text{FeO}(\text{OH})_{3/4}(\text{SO}_4)_{1/8}$ ), and e- $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . *Geochimica et Cosmochimica Acta* 68, 1049-1059.

Majzlan, J., Navrotsky, A., Stevens, R., Donaldson, M., Woodfield, B.F., Boerio-Goates, J. (2005) Thermodynamics of monoclinic  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ . *Journal of Chemical Thermodynamics* 37, 802-809.

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,  $(\text{H}_3\text{O})\text{Fe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$ . *Physics and Chemistry of Minerals* 31, 518-531.

Majzlan, J., Grevel, K.-D., Navrotsky, A., (2003b) Thermodynamics of iron oxides. H. Enthalpies of formation and relative stability of goethite ( $\alpha\text{-FeOOH}$ ), lepidocrocite ( $\gamma\text{-FeOOH}$ ), and maghemite ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ). *American Mineralogist* 88, 855-859.

Mazeina, L., Deore S., Navrotsky, A. (2006) Energetics of Bulk and Nano-akaganeite,  $\beta\text{-FeOOH}$ : enthalpy of Formation, Surface Enthalpy of Water Adsorption. *Chemistry of Materials* 18, 1830-1838.

Meisingset, K., Gronvold, F. (1986) Thermodynamic properties and phase transitions of salt hydrates between 270 and 400 K. IV:  $\text{CaCl}_2\text{-}6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CaCl}_2\text{-}4\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CaCl}_2\text{-}2\text{H}_2\text{O}$ , and  $\text{FeCl}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . *Journal of chemical thermodynamics* 18, 159-173.

Mesmer, R.E., (1970) Hydrolysis of iron(2+) in dilute chloride at 25°C. *Inorg. Chem.* 10, 857-858.

Milburn, R. M. (1957) Spectrophotometric study of the hydrolysis of iron(III) ion. III: Heats and entropies of hydrolysis. *J. Am. Chem. Soc.*, 79, 537-540.

Nordstrom, D.K., Plummer, L.N., Langmuir, D., May, H.M., Jones, B.F., Parkhurst, D.L. (1990) Revised chemical equilibrium data for major water-mineral reactions and their limitations. In: Melchior, D.C., Basset, R.L. (eds) *Chemical modeling of Aqueous systems* 11 ACS 416, American Chemical Society.

Ohmoto, H., Hayashi, K., and Kajisa, Y. (1994) Experimental study of the solubilities of pyrite in NaCl-bearing aqueous solutions at 250°- 350°C. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 58, 2169-2185.

Parker, V.B., Khodakovskiy, I.L. (1995) Thermodynamic properties of aqueous ions (2+ et 3+) of iron and the key compounds of iron. *J. Phys. Chem. Ref. Data* 24 (5) p. 1699-1745.

Pham, A.N., Rose, A.L., Feitz, A.J., Waite, T.D. (2006) Kinetics of Fe(III) precipitation in aqueous solutions at pH 6.0-9.5 and 25 °C. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 70, 640-650.

Powell, R.E., Latimer, W.M. (1951) The entropy of aqueous solutes. *J. Chem. Phys.*, 19, 1139–1141.

Rau, H. (1976) Energetics of defect formation and interaction in pyrrhotite  $\text{Fe}_{1-x}\text{S}$  and its homogeneity range. *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 37, 425-429.

Rickard, D, Luther, G.W., (2007) The chemistry of iron sulfides. *Chem. Revs.* 107, 514-562.

Rickard, D., (2006) The solubility of FeS. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 70(23), 5779-5789.

Robie, R.A., Hemingway, B.S. (1995) *Thermodynamic Properties of Minerals and Related Substances at 298.15 K and 1 bar (105 Pascals) Pressure and at Higher Temperatures*; U.S. Geological Survey Bulletin 2131.

Robie, R.A., Haselton, H.T., Hemingway, B.S. (1984) Heat capacities and entropies of rhodochrosite ( $\text{MnCO}_3$ ) and siderite ( $\text{FeCO}_3$ ) between 5 and 600 K. *American Mineralogist* 69, 349-357.

Sadiq, M., Lindsay, W.L. (1988) The solubility product of soil maghemite. *Soil science* 146, 1-5.

Schindler, P., Michaelis, W., Feitknecht, W. (1963) Solubility products of metal oxides and hydroxides. VIII. The solubility of aged iron (III) hydroxide precipitates. *Helvetica Chimica Acta*, 46, 444-449 (in German).

Sergeyeva, E.I., Suleimenov, O.M., Khodakovskiy, I.L. (1988) Investigation of hematite ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) solubility under hydrothermal conditions. *Terra Cognita* 8, 182.

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

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

Smith, H.J. (1918) On equilibrium in the system: ferrous carbonate, carbon dioxide and water. *Journal of the American Chemical Society* 40, 879-883.

Smith, R.M., Martell, A.E. (1976) *Critical stability constants, Vol. 4: Inorganic complexes*. Plenum, New York, 257 p.

Stefansson A. (2007) Iron(III) hydrolysis at 25°C. *Environ. Sci. Technol.* 2007, 41, 6117-6123

Sundman, B. (1991) *J. Phase Equilibria* (12), 127 – 140.

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

Sweeton, F.H., Baes, C.F. Jr (1970) The solubility of magnetite and hydrolysis of ferrous ion in aqueous solutions at elevated temperatures. *Journal of Chemical Thermodynamics* 2, 479-500.

Tagirov, B.R., Diakonov, I.I., Devina, O.A., Zetov, A.V. (2000) Standard ferric-ferrous potential and stability of  $\text{FeCl}_2^+$  to 90°C. Thermodynamic properties of  $\text{Fe}^{3+}$  and ferric-chloride complex. *Chem. Geol.* 162 (2000) p. 193-219.

Tewari, P.H., Wallace, G., Campbell, A.B. (1978) The solubility of iron sulphides and their role in mass transport in Girdler-Sulphide heavy water plants. *Rep. At. Energy Can. Ltd., AECL 5960*, 1-34.

Tremaine, P.R., Leblanc, J.C., (1980) The solubility of magnetite and hydrolysis and oxidation of  $\text{Fe}^{2+}$  in water to 300°C. *J. Sol. Chem.* 9, 415-442.

Vieillard P., Tardy Y. (1984) Thermochemical properties of phosphates, Chap. 4. In: *Phosphate Minerals*, J.O. Nriagu and P.B. Moore (Eds), Springer-Verlag, New York, ISBN 3-540-12757-7, 171-198

Vlek, P.L.G., Blom, Th.J.M., Beek, J., Lindsay, W.L. (1974) Determination of the Solubility Product of Various Iron Hydroxides and Jarosite by the Chelation Method, *Soil Science Society of America Proceedings* 38, 429-432.

Wagman, D.D., Evans, W.H., Parker, V.B., Schumm, R.H., Halow, I., Bailey, S.M., Churney, K.L., Nuttall, R.L. (1982) The NBS tables of chemical thermodynamic properties, selected values for inorganic and c1 and c2 organic substances in  $\$I$  units. *J. Phys. Chem. Ref. Data*, V. 11, supp. 2, 392p..4

Waldner, P., Pelton, A.D. (2005) Thermodynamic modeling of the Fe-S system. *Journal of Phase Equilibria and Diffusion* 26, 23-38.

Westrum, E.F., Gronvold, F. (1969) Magnetite (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) heat capacity and thermodynamic properties from 5 to 350K, low-temperature transition. *Journal of Chemical Thermodynamics* 1, 543-557.

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

Wood, S.A., Crerar D.A., Borcsik, M.P. (1987) Solubility of the assemblage pyrite-pyrrhotite-magnetite-sphalerite-galenagold-stibnite-bismuthinite-argentite-molybdenite in H<sub>2</sub>O-NaCl-CO<sub>2</sub> solutions from 200° to 350°C. *Econ. Geol.* 82, 1864-1887.

Yishan, Z., Ruiying, A., Chen, Y. (1986) Determination of the solubility of Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in dilute aqueous solutions at 300°C and 10 MPa. *Sci. Sinica (Series B)* 29, 1221–1232.

Yu, J.Y, Park, M., Kim, J. (2002) Solubilities of synthetic schwertmannite and ferrihydrite. *Geochem. J.* 36, 119-132.

Zienmiak, S.E., Jones, M.E., Combs, K.E.S. (1995) Magnetite solubility and phase stability in alkaline media at elevated temperatures. *Journal of solution chemistry* 24, 837-877.

Thermoddem : sélection pour le fer

## Annexe 1 - Ré-estimation des propriétés de la brucite

Dans la sélection précédente, les propriétés thermodynamiques de la brucite étaient issues de la compilation de Robie et Hemingway (1995) et du travail récent de Altmaier et al. (2003) pour la constante d'équilibre à 25°C. Bien que la précision ne soit pas explicitée, il semblerait que, pour Robie et Hemingway (1995), les propriétés de formation de la phase soient calculées à partir de la constante d'équilibre (25°C) fournie par Hostelter (1963), l'enthalpie de formation proviendrait de Wagman et al. (1982) et la fonction Cp(T) de King et al. (1975). Nous avons voulu ici préciser les propriétés de la brucite en fonction de la température. Pour cela, nous nous sommes reposés sur le travail expérimental et bibliographique de Brown et al. (1996) sur le sujet.

La Figure 19 illustre les résultats obtenus. Par rapport aux choix précédents, la différence est relativement faible comme le montre encore le Tableau 8 mais le nouveau calcul apporte une traçabilité supplémentaire et plus de précision pour l'entropie. Ce dernier point est important dans la mesure où la brucite est souvent impliquée pour estimer l'entropie de minéraux porteurs de magnésium au moyen de la méthode de Helgeson et al. (1978).

	LogK (25°C)	$\Delta G_f^0$ (kJ/mol)	$\Delta H_f^0$ (kJ/mol)	$S^0$ (J/mol.K)	Cp 25°C (J/mol.K)	a (J/mol.K)	$b \cdot 10^3$ (J/mol.K <sup>2</sup> )	$c \cdot 10^5$ (J/mol.K)	Références
Choix actuel	17.11	-831.99	-924.14	59.43	25.10	102.20	15.11	-26.17	08bla, 75kin/fer
Choix précédent	17.10	-832.05	-924.50	58.42	30.30	102.20	15.11	-26.17	03alt/met, 95rob/hem

Tableau 8 - Propriétés thermodynamiques retenues pour la brucite

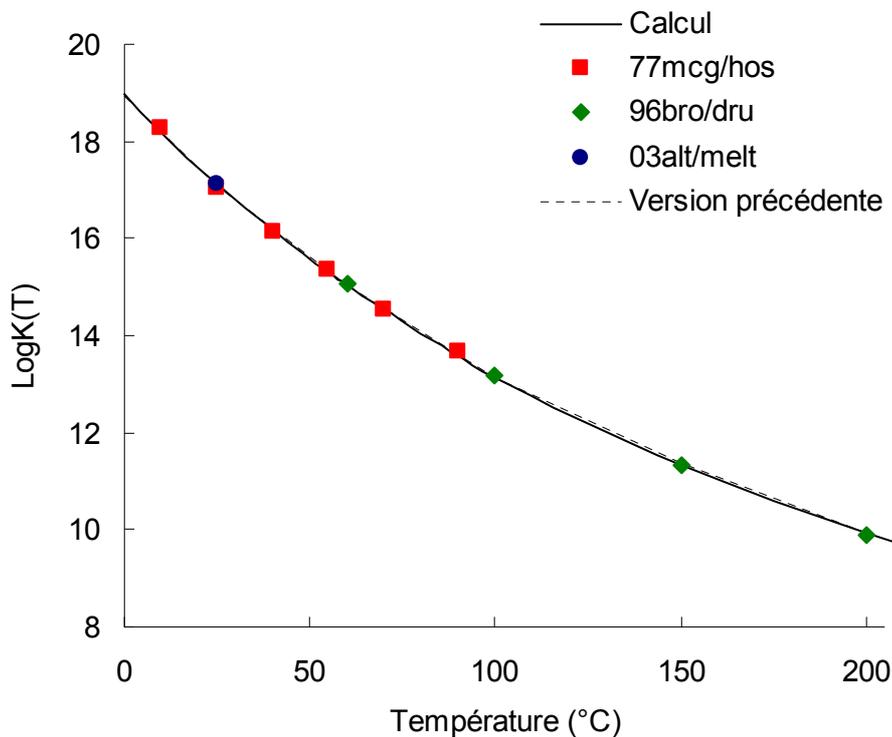


Figure 19 - Constante d'équilibre de la brucite, en fonction de la température

### Références bibliographiques propres

Altamaier M., Metz V., Neck V., Müller R. and Fanghänel Th., 2003. Solid liquid equilibria of  $Mg(OH)_2(cr)$  and  $Mg_2(OH)_3Cl \cdot 4H_2O(cr)$  in the system Mg Na H OH Cl H<sub>2</sub>O at 25°C. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 67, p. 3595-3601.

Hostetler P. B. (1963) The stability and surface energy of brucite in water at 25°C. *Am. J. Sci.* 261, 238–258.

McGee K. A. and Hostetler P. B. (1975) Studies in the system MgO-SiO<sub>2</sub>-CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O (IV): The stability of MgOH from 10° to 90°C. *Am. J. Sci.* 275, 304–317.

McGee K. A. and Hostetler P. B. (1977) Activity-product constants of brucite from 10° to 90°C. *J. Res. U. S. Geol. Surv.* 5, 227–233.

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

Brown P. L., Drummond S. E., Jr. and Palmer D. A. (1996) Hydrolysis of magnesium(II) at elevated temperatures. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 3071–3075.

King, E.G., Ferrante, M.J., Pankratz, L.B. (1975) Thermodynamic data for Mg(OH)<sub>2</sub> (brucite). U.S. Bur. Mines Rept. Inv. 8041, 13 p.

Thermoddem : sélection pour le fer

## Annexe 2 – Modifications de l’outil de gestion

Au cours de l’année 2008, de nombreuses modifications ont été apportées à l’outil de gestion. La Figure 20 montre notamment la nouvelle apparence de l’interface graphique.

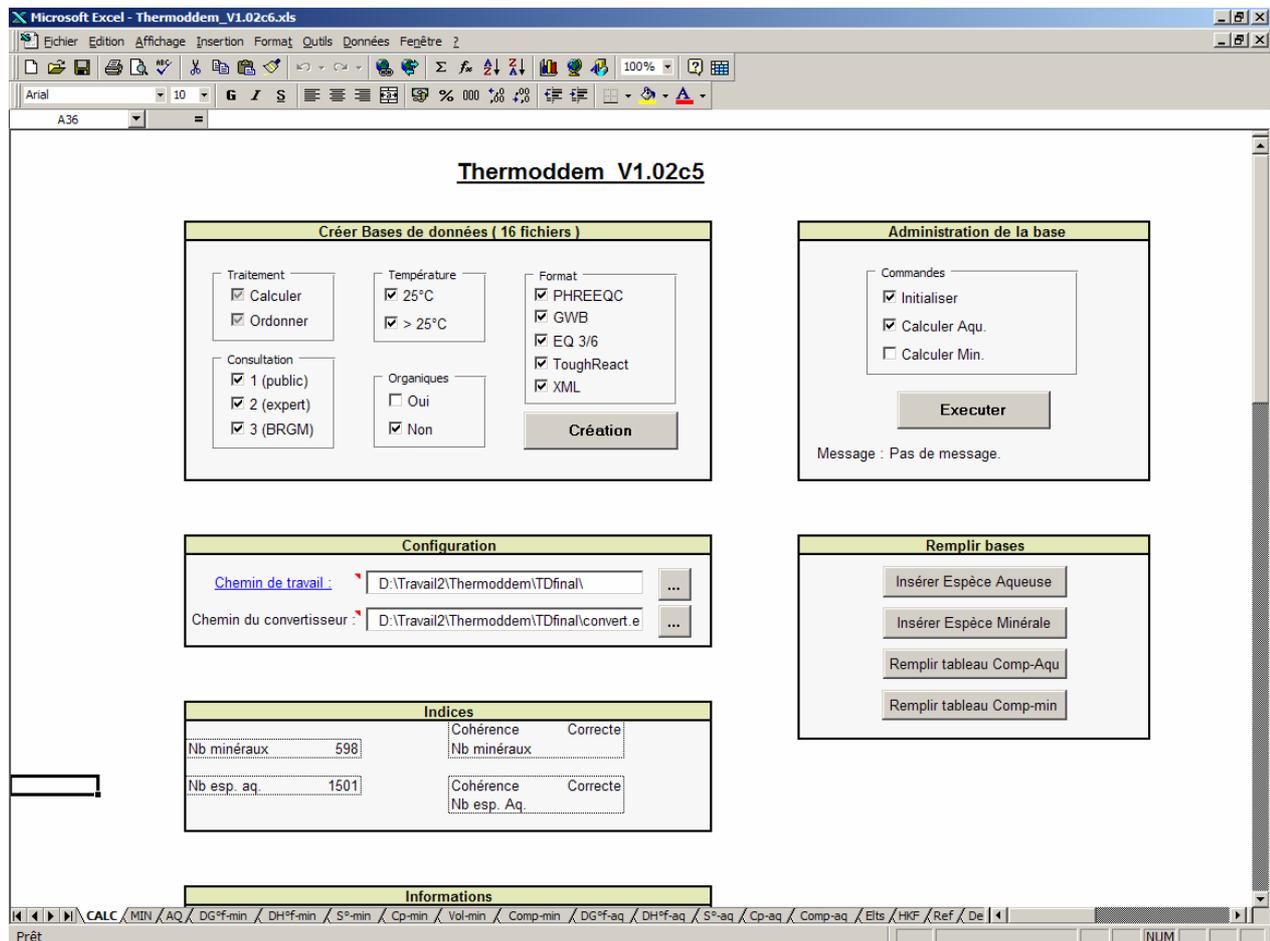


Figure 20 - Nouvelle interface graphique de l’outil de gestion

Parmi les modifications essentielles apportées à l'outil, nous citerons en particulier :

- Amélioration et rationalisation de l'interface graphique
- 2 nouveaux formats de sortie : toughreact et XML
- rationalisation des relations entre données de formation et données de réaction (en vue de préparer une réelle prise en compte des réactions en tenant compte des espèces aqueuses expérimentales)
- rationalisation de l'export vers la base Access. Refonte de l'outil « import ».

Parmi les pistes d'amélioration nous citerons :

- Fusion des outils « gestion » et « import » afin de rationaliser la gestion des minéraux
- Création d'une véritable interface de saisie permettant de réaliser les calculs sur une seule espèce et non pas toute la base



**Centre scientifique et technique**  
**Service Environnement et Procédés**  
3, avenue Claude-Guillemin

BP 36009 – 45060 Orléans Cedex 2 – France – Tél. : 02 38 64 34 34