



**Document
externe**
reçu d'un fournisseur

Identification	Ind.
CRPPSTR100013	A
Nom du FDR	: HAVL-argile
Arborescence	:
Diffusion	: Andra

Émetteur externe : BRGM
Noms signataires : P. Blanc
Référence : BRGM/RP-57796-FR
Date d'émission : Décembre 2009
N° de commande ou de l'accord de coopération : 037864STR

Thermochimie - Sélection de constantes thermodynamiques pour les zéolites Version 2

Documents associés :

CE DOCUMENT EST LA PROPRIÉTÉ DE L'ANDRA ET NE PEUT ÊTRE REPRODUIT OU COMMUNIQUÉ SANS SON AUTORISATION

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

Observation éventuelle du prescripteur :

Nom/visa Andra pour diffusion

C. FIALIPS

Date : 11/10/2010



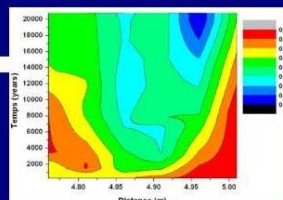
COOPERATION SCIENTIFIQUE

2009

Thermochimie

Sélection de constantes thermodynamiques
pour les zéolites

Version 2



Thermochimie – Sélection de constantes thermodynamiques pour les zéolites : version 2

Rapport final

BRGM/RP-57796-FR
décembre 2009

P. Blanc
avec la collaboration de
P. Vieillard (HYDR'ASA Poitiers)

<p>Vérificateur BRGM : Nom : S. Gaboreau Date : 4/08/2010 Signature : </p>	<p>Approbateur BRGM : Nom : H. Gaboriau Date : 17/08/2010 Signature : </p>	<p>Approbateur ANDRA : Nom : E. Giffault Date : Signature : </p>
--	---	--

If the present report has not been signed in its digital form, a signed original of this document will be available at the information and documentation Unit (STI).

The quality management system of BRGM is certified according to AFAQ ISO 9001:2008.

Mots-clés : Zéolites, Fonctions thermodynamiques, Enthalpies, Entropies, Capacités calorifiques.

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

Blanc P. (2009) - Thermochimie – Sélection de constantes thermodynamiques pour les zéolites : version 2. Rapport final. Rapport BRGM/RP-57796-FR. 55 p., 20 figs, 9 tabs.

Synthèse

Le projet Thermochimie s'inscrit notamment dans le cadre du partenariat BRGM-ANDRA. Il a pour but de construire une base de données thermodynamiques pouvant répondre à des problématiques diverses et notamment aux besoins existant dans le cadre des interactions ciment-argile. En collaboration avec Hydrasa, le document présente une sélection de propriétés thermodynamiques concernant les zéolites.

Le travail, réalisé en cohérence avec les règles d'établissement de la base Thermochimie, a permis de préciser les valeurs de référence et de mettre en lumière les principales relations de phase. Il met également l'accent sur certaines lacunes de la littérature pour des phases comme la gismondine, la chabazite et surtout la phillipsite.

Ce travail représente une mise à jour d'un précédent rapport. Cette mise à jour a été rendue nécessaire par les questions posées au cours d'une revue internationale du projet Thermochimie.

La sélection présentée ici permet d'intégrer les zéolites dans les simulations numériques de dégradation du béton. Par contre, elle ne permet pas à l'heure actuelle de distinguer très précisément les domaines de stabilité de l'ensemble des phases étudiées. Les limites d'applicabilité de la sélection sont détaillées dans le texte.

Sommaire

1. Introduction	9
2. Généralités	11
3. Zéolites sodiques et potassiques	13
3.1. L'ANALCIME	13
3.1.1. Présentation	13
3.1.2. Travaux disponibles	13
3.1.3. Sélection des propriétés thermodynamiques et vérification	15
3.2. LA PHILLIPSITE	16
3.2.1. Présentation	16
3.2.2. Travaux disponibles	17
3.2.3. Synthèse et sélection des constantes	18
3.3. SCOLECITE ET NATROLITE	19
3.3.1. Présentation	19
3.3.2. Travaux disponibles	19
3.3.3. Synthèse et sélection des constantes	20
3.4. CLINOPTILOLITE	21
3.4.1. Présentation	21
3.4.2. Travaux disponibles	21
3.4.3. Synthèse et sélection des constantes	23
3.5. MORDENITE	24
3.5.1. Présentation	24
3.5.2. Travaux disponibles	24
3.5.3. Synthèse et sélection des constantes	25
3.6. MERLINOITE	25
3.6.1. Présentation	25
3.6.2. Travaux disponibles	26
3.6.3. Synthèse et sélection des constantes	26
3.7. STELLERITE ET STILBITE	27
3.7.1. Présentation	27
3.7.2. Travaux disponibles	27
3.7.3. Synthèse et sélection des constantes	28

4. Zéolites calciques	29
4.1. CHABAZITE	29
4.1.1. Présentation	29
4.1.2. Travaux disponibles	29
4.1.3. Synthèse et vérification des constantes	30
4.2. LAUMONTITE	31
4.2.1. Présentation	31
4.2.2. Travaux disponibles	31
4.2.3. Sélection	31
4.3. WAIRAKITE	31
4.3.1. Présentation	31
4.3.2. Travaux disponibles	31
4.3.3. Sélection	32
4.4. HEULANDITE	32
4.4.1. Présentation	32
4.4.2. Travaux disponibles	32
4.4.3. Synthèse et vérification des constantes	33
4.5. GISMONDINE	34
4.5.1. Présentation	34
4.5.2. Travaux disponibles	34
4.5.3. Synthèse et vérification des constantes	34
4.6. RÉÉVALUATION DES CONSTANTES THERMODYNAMIQUES DES ZÉOLITES CALCIFIQUES PAR RAPPORT AUX DONNÉES DE RÉACTION	35
4.6.1. Transitions chabazite – laumontite - wairakite	36
4.6.2. Transition heulanditeCa – laumontite	37
4.7. ZÉOLITE CA-P	38
5. Discussion	43
5.1. SOURCES D'INCERTITUDE	43
5.2. PROPOSITIONS POUR UN MODELE "ZEOLITES"	44
6. Conclusion	49
7. Bibliographie	51

Liste des figures

Figure 1 -	Fonction $C_p(T)$ de l'analcime, suivant plusieurs auteurs	14
Figure 2 -	Constante d'équilibre de l'analcime en fonction de la température.....	16
Figure 3 -	Système $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$, ΔH_f de la scolecite d'après Johnson <i>et al.</i> (1992)	20
Figure 4 -	Système $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$, ΔH_f de la scolecite d'après Kiseleva <i>et al.</i> (1997)	21
Figure 5 -	Obtention des propriétés thermodynamiques de trois clinoptilolites et d'une mordénite, d'après les données de Wilkin et Barnes (1998) et Benning <i>et al.</i> (2000).	23
Figure 6 -	Fonctions $\text{LogK}(T)$ calculées pour la gismondine	34
Figure 7 -	Fonctions $\text{LogK}(T)$ de trois zéolites calciques, première étape de la sélection	36
Figure 8 -	Fonctions $\text{LogK}(T)$ de trois zéolites calciques, seconde étape de la sélection, propriétés ajustées	37
Figure 9 -	Fonction $\text{LogK}(T)$ de la réaction d'équilibre entre l'heulanditeCa, le quartz et la laumontite	38
Figure 10 -	Domaine de stabilité de la gismondine, à 25°C, $\text{Ca}^{++} = 10^{-2}\text{M}$	39
Figure 11 -	Domaine de stabilité de la zéolite Ca-P, à 25°C, $\text{Ca}^{++} = 10^{-2}\text{M}$	40
Figure 12 -	Domaine de stabilité de la zéolite Ca-P, à 80°C, $\text{Ca}^{++} = 10^{-2}\text{M}$	41
Figure 13 -	Stabilité des minéraux dans le système $\text{CaO} - \text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{H}_2\text{O}$, à 25°C.....	45
Figure 14 -	Stabilité des minéraux dans le système $\text{CaO} - \text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{H}_2\text{O}$, à 150°C.....	45
Figure 15 -	Stabilité des minéraux dans le système $\text{CaO} - \text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{H}_2\text{O}$, à 25°C, en l'absence de gismondine et de scolecite	46
Figure 16 -	Stabilité des minéraux dans le système $\text{Na}_2\text{O} - \text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{H}_2\text{O}$, à 25°C	46
Figure 17 -	Stabilité des minéraux dans le système $\text{Na}_2\text{O} - \text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{H}_2\text{O}$, à 60°C	47
Figure 18 -	Stabilité des minéraux dans le système $\text{K}_2\text{O} - \text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{H}_2\text{O}$, à 25°C.....	47
Figure 19 -	Stabilité des minéraux dans le système $\text{K}_2\text{O} - \text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{H}_2\text{O}$, à 60°C.....	48
Figure 20 -	Stabilité des minéraux dans le système $\text{CaO} - \text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{H}_2\text{O}$, à 25°C.....	48

Liste des tableaux

Tableau 1 - Principales fonctions thermodynamiques retenues pour l'analcime.....	16
Tableau 2 - Étapes suivies dans le calcul des propriétés thermodynamiques de la phillipsite.....	18
Tableau 3 - Constantes retenues pour les pôles clinoptilolite.....	24
Tableau 4 - Constantes retenues pour la mordénite.....	25
Tableau 5 - Constantes retenues pour les pôles merlinoite.....	26
Tableau 6 - Constantes retenues pour la chabazite.....	30
Tableau 7 - Constantes retenues pour les pôles heulandite.....	33
Tableau 8 - Modifications des constantes retenues pour les pôles heulandite.....	38
Tableau 9 - Constantes thermodynamiques finalement retenues pour l'ensemble des phases.....	42

1. Introduction

Le projet Thermochimie comprend notamment un partenariat entre le BRGM et l'ANDRA. Il a notamment pour but d'enrichir et de compléter la base de données thermodynamiques Thermochimie pour assurer les besoins des programmes de simulation liés au stockage profond.

Parmi les minéraux intervenant dans ce contexte, les zéolites constituent un groupe de minéraux important, formant l'essentiel des phases de transition entre les phases des ciments et les minéraux argileux (Gaucher et Blanc, 2006).

Les zéolites forment une famille de minéraux particulièrement complexes. La sélection présentée dans ce document se limite aux phases susceptibles d'intervenir en contexte de stockage profond, prenant en compte l'interaction ciment/argile et concernant un domaine de températures inférieures à 150 °C.

La situation des propriétés thermodynamiques des zéolites possède certains points de similitude avec celle rencontrée pour les minéraux argileux. Moins d'une dizaine de phases, sur les 48 zéolites naturelles recensées possèdent un jeu complet de propriétés thermodynamiques, grâce en particulier aux travaux de Johnson (1982 à 1992). Vieillard (1995) a développé un modèle de prédiction de l'enthalpie de formation des zéolites hydratées et déshydratées permettant de combler les lacunes. La présente sélection utilise également, lorsque nécessaire, le modèle développé par Vieillard (2008) pour prédire l'entropie et les termes de la fonction $C_p(T)$ de ces phases.

Cette sélection est cohérente avec les règles suivies pour l'établissement de la base générale Thermochimie. Les règles de sélection correspondent notamment aux critères suivants :

- privilégier les mesures directes et traçables ;
- assurer la cohérence interne des calculs thermodynamiques avec la base Thermochimie ;
- éliminer toute mesure estimée en dehors des modèles Hydrasa.

Nous avons tenu, dans la mesure du possible, à limiter le recours aux modèles de prédiction réalisés par Hydrasa. Cela explique le fait que dans certains cas, l'ensemble des propriétés thermodynamiques ne soit pas systématiquement renseigné.

2. Généralités

Les zéolites font partie de la grande famille des tectosilicates, c'est-à-dire qu'il s'agit de phases formées d'un réseau tridimensionnel de tétraèdres de silice SiO_4^{-4} . Ces tétraèdres sont en partie substitués par de l'aluminium et la compensation de charge s'effectue grâce à la présence de cations alcalins ou alcalino-terreux hydratés, localisés à l'intérieur de « cages » ménagées au sein du réseau de tétraèdres. Il est important de noter qu'une zéolite d'un type donné possède un rapport Si/Al variable. De plus, la nature du cation compensateur dépend de la composition de la solution aqueuse au contact et enfin, le taux d'hydratation dépend non seulement du rapport Si/Al, de la nature du cation compensateur mais encore des conditions d'humidités relatives, de la pression et de la température ambiantes.

La présence de cations compensateurs hydratés confère aux zéolites une importante capacité d'échange, supérieure deux à trois fois à celle des smectites. Toutefois, l'échange cationique doit prendre en compte le phénomène d'hydratation qui peut impliquer notamment un nombre différent de molécules d'eau suivant les pôles retenus.

Le but de la présente sélection n'est pas d'être exhaustif. Il s'agit de limiter l'étendue de la sélection aux phases réellement susceptibles d'intervenir en contexte de stockage. La sélection est limitée aux pôles substitués par des cations « majeurs », c'est-à-dire Na, K et Ca. De plus elle ne concerne que les zéolites pouvant apparaître à $T < 150 \text{ }^\circ\text{C}$. Les travaux de Giret *et al.* (1992) et de Fridriksson *et al.* (2001) permettent de mieux cerner la nature de ces phases. Sont concernées, d'après Fridriksson *et al.* (2001) les phases suivantes :

- $T < 50 \text{ }^\circ\text{C}$: Phillipsite – Chabazite – Thomsonite ;
- $T < 70 \text{ }^\circ\text{C}$: Analcime ;
- $T < 90 \text{ }^\circ\text{C}$: Scolecite – Mesolite; Epistilbite ;
- $T < 110 \text{ }^\circ\text{C}$: Stilbite, Heulandite, Mordenite ;
- $T < 150 \text{ }^\circ\text{C}$: Laumontite.

L'épistilbite et la thomsonite sont éliminées *de facto* de la sélection car il n'existe pas, à notre connaissance, de constantes thermodynamiques acquises pour ces minéraux.

D'après Coombs *et al.* (1959), la natrolite, avec la série phillipsite-chabazite, pourrait s'observer parmi les produits de dégradation de maçonnerie romaine et la clinoptilolite se formerait dans les mêmes domaines de température que l'analcmite.

Gaucher et Blanc (2006) ont réalisé une synthèse notamment sur l'apparition de zéolites dans les expérimentations liées à l'interaction ciment/argile, qui confirme les informations précédentes. En plus des phases précitées, on retrouve la merlinoite, une zéolite riche en potassium.

La sélection que nous proposons est focalisée sur les minéraux qui viennent d'être évoqués. Les valeurs sélectionnées ici pour les volumes molaires sont issues de la compilation de Coombs *et al.* (1997).

3. Zéolites sodiques et potassiques

3.1. L'ANALCIME

3.1.1. Présentation

L'analcime $\text{NaAlSi}_2\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ est une phase particulièrement répandue à la surface du globe et la zéolite la plus courante. Le cas de l'analcime est particulier pour une zéolite dans la mesure où le domaine de composition de la phase est très restreint : d'après Neuhoff *et al.* (2004), le nombre de Si varie de 1,8 à 2,3 pour 6 oxygènes. De plus, cette phase est exclusivement sodique.

3.1.2. Travaux disponibles

L'autre particularité de l'analcime est d'avoir été particulièrement étudiée du point de vue de ses propriétés thermodynamiques. Johnson *et al.* (1982) ont fourni le premier jeu de données thermodynamiques complet pour les phases hydratées et déshydratées. Ces valeurs ont été corrigées par Johnson *et al.* (1992) pour l'enthalpie de formation.

• Enthalpie de formation

L'enthalpie de formation de l'analcime a été mesurée par plusieurs auteurs par calorimétrie de dissolution :

- Johnson *et al.* (1982), corrigé par Johnson *et al.* (1992), obtiennent $-3\,305,8 \pm 3,3$ kJ/mol (calorimétrie de dissolution dans HF) pour une phase de composition $(\text{NaAl})_{0,96}\text{Si}_{2,04}\text{O}_6 \cdot 1,02\text{H}_2\text{O}$ et $-2\,979,10 \pm 3,5$ kJ/mol pour la phase déshydratée ;
- Ogorodova *et al.* (1995) trouvent $-3\,294,1 \pm 3,4$ kJ/mol (calorimétrie de dissolution à haute température dans un mélange de sels fondus), pour une phase de composition $(\text{NaAl})_{0,95}\text{Si}_{2,05}\text{O}_6 \cdot 1,03\text{H}_2\text{O}$;
- Neuhoff *et al.* (2004) mesurent cinq valeurs comprises entre $-3\,319,5$ et $-3\,298,7 \pm 2,7$ kJ/mol pour des phases de composition proches (Si compris entre 1,98 et 2,05 pour 6 oxygènes).

Ces derniers auteurs expliquent les différences observées en raison de différences de composition et d'état ordonné entre Si et Al dans les tétraèdres. De fait, la moyenne des 8 valeurs collectées par Neuhoff *et al.* (2004) dans la littérature donne une valeur de $-3\,306,8$ kJ/mol avec une erreur type de 17 kJ/mol, bien supérieure à l'incertitude de mesure, de l'ordre de 3 kJ/mol dans la plupart des cas.

• Entropie

La seule mesure directe de ce paramètre est donnée par Johnson *et al.* (1982) pour des phases hydratées et déshydratées, soit $226,75 \pm 0,23$ et $171,71 \pm 0,17$ J/mol.K. Neuhoff *et al.* (2004) discutent quant à eux de l'influence de la composition et du degré d'ordre Si/Al dans la structure. Ils proposent également le calcul de l'entropie de configuration pour plusieurs compositions.

• Capacité calorifique

Cette fonction a été mesurée directement par seulement deux groupes d'auteurs, pour les états hydratés et déshydratés. Sur la Figure 1, sont reportées les fonctions $C_p(T)$ obtenues par Johnson *et al.* (1982) et Wang (2006), pour des phases de composition $(\text{NaAl})_{0.96}\text{Si}_{2.04}\text{O}_6 \cdot 1.02\text{H}_2\text{O}$ et $(\text{NaAl})_{0.97}\text{Si}_{2.03}\text{O}_6 \cdot 1.02\text{H}_2\text{O}$, respectivement.

Pour la phase déshydratée, on constate que les fonctions sont superposables. C'est aussi le cas pour la phase hydratée sauf lorsque la température augmente. Les valeurs mesurées par Wang (2006) augmentent alors de manière exponentielle. Nous ne connaissons pas d'autre exemple de fonction $C_p(T)$ variant de façon exponentielle avec la température, que ce soit pour des minéraux ou des espèces aqueuses d'ailleurs. Pour cette raison, nous retenons les fonctions obtenues par Johnson *et al.* (1982).

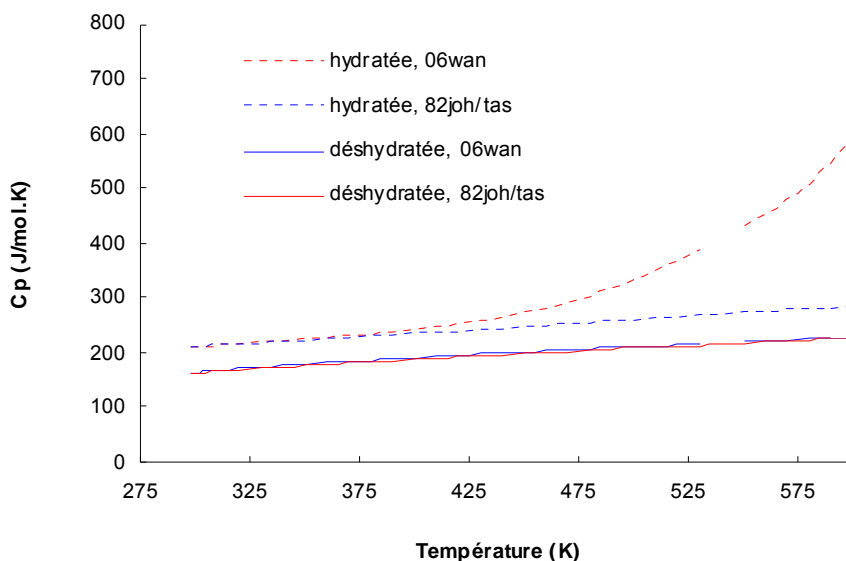


Figure 1 - Fonction $C_p(T)$ de l'analcite, suivant plusieurs auteurs.

• Constantes d'équilibre

C'est un fait rare pour les minéraux de la famille des zéolites, deux séries d'expérimentations en solution ont été réalisées à 25 °C par Murphy *et al.* (1996) et à température variable par Wilkins et Barnes (1998), pour des phases de composition $\text{Na}_{1.02}\text{Al}_{1.02}\text{Si}_{1.98}\text{O}_6 \cdot 0.99\text{H}_2\text{O}$ et $\text{Na}_{0.99}\text{Al}_{0.99}\text{Si}_{2.01}\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$, respectivement. De plus, les

expérimentations de Murphy *et al.* (1996) sont réalisées depuis la sous-saturation et la sur-saturation, de façon à aboutir à un état d'équilibre correspondant à l'équilibre thermodynamique.

• **Synthèse réalisée par Neuhoff *et al.* (2004)**

Le travail réalisé par Neuhoff *et al.* (2004) occupe une place à part dans la littérature consacrée à l'analcime. Dans leur article, les auteurs publient les résultats de cinq mesures d'enthalpies de formation réalisées sur des phases de plusieurs compositions. De plus, ils proposent une relation empirique sur la base de valeurs mesurées calculer l'enthalpie de formation en fonction de la composition, ainsi qu'un modèle de solution solide et une évaluation complète de l'entropie de configuration.

• **Travaux disponibles : conclusions**

L'exemple de l'analcime est révélateur des difficultés que pose la sélection de données thermodynamiques pour les zéolites. Nous pourrions sélectionner les valeurs mesurées par Johnson *et al.* (1982), puisque ces auteurs ont mesuré l'ensemble des fonctions thermodynamiques. Mais d'autres mesures ont été réalisées par d'autres groupes d'auteurs plus récemment qu'il faudrait pouvoir prendre en compte. De plus, comment comparer ces valeurs à celles obtenues sur des minéraux de compositions différentes ? Dans le cas de l'analcime, l'étude réalisée par Neuhoff *et al.* (2004) permet de tenir compte de la composition de la phase. Mais ce cas est unique et dans la suite du travail, la même question se posera pour chaque phase considérée.

3.1.3. Sélection des propriétés thermodynamiques et vérification

Dans un premier temps, nous choisissons de sélectionner le modèle de Neuhoff *et al.* (2004) pour l'enthalpie de formation et l'entropie. Pour la fonction $C_p(T)$, nous retenons la fonction de Johnson *et al.* (1982). Sur la Figure 2, nous avons reporté les fonctions $\text{Log}K(T)$ calculées pour les phases utilisées dans les études de Wilkin et Barnes (1999) et Murphy *et al.* (1996). On constate un bon accord avec les valeurs calculées au moyen des compositions des solutions.

Dans un second temps, nous retenons comme composition de référence, la composition correspondante à la phase utilisée par Wilkin et Barnes (1999), soit $\text{Na}_{0.99}\text{Al}_{0.99}\text{Si}_{2.01}\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$. En effet, la Figure 2 permet de vérifier la justesse des constantes thermodynamiques retenues sur un large domaine de températures. De plus, cette composition est relativement proche de la composition idéale. Le Tableau 1 reprend l'ensemble des constantes retenues.

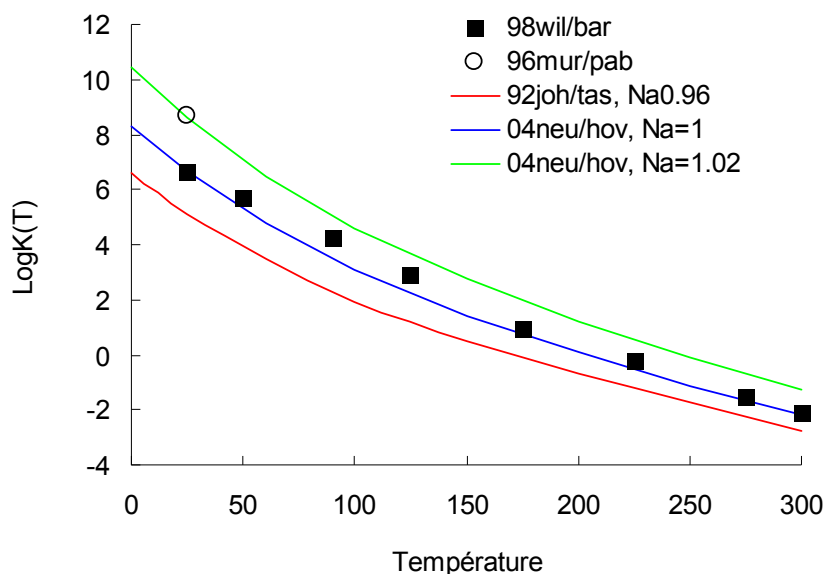


Figure 2 - Constante d'équilibre de l'analcime en fonction de la température.

Propriété	Valeur
$\Delta H_{f,exp}$: Application de la relation empirique de Neuhoff <i>et al.</i> (2004) fondée sur des mesures directes	$\Delta H_{f,exp} = -3\,308 \pm 3,3$ kJ/mol
S° : Modèle de solution solide de Neuhoff <i>et al.</i> (2004) intégrant les mesures de Johnson <i>et al.</i> (1982) et calcul de l'entropie de configuration par Neuhoff <i>et al.</i> 2004	$S^\circ = 226,97 \pm 0,23$ J/mol.K $S_{conf} = 4,13$ J/mol.K
Cp(T) : Fonction mesurée par Johnson <i>et al.</i> (1982)	
Vérification sur la base d'expériences en solution (Wilkin et Barnes, 1999)	

Tableau 1 - Principales fonctions thermodynamiques retenues pour l'analcime.

3.2. LA PHILLIPSITE

3.2.1. Présentation

Cette phase correspond à la formule générale $(Na, Ca, K)(Al, Si)_3O_8 \cdot 3H_2O$. Il s'agit d'une zéolite de basse température, formée notamment à partir de l'altération de roches volcaniques par des fluides alcalins (Hess, 1966). L'étendue des substitutions dans les tétraèdres est beaucoup plus importante que pour l'analcime. Shibue *et al.* (1981) mesurent, par exemple, les constantes d'échange pour deux phillipsites, l'une riche en silice et l'autre pauvre en silice. Les rapports Si/Al des phases utilisées par les auteurs sont respectivement de 3,35 et 1,54.

3.2.2. Travaux disponibles

• Enthalpie de formation

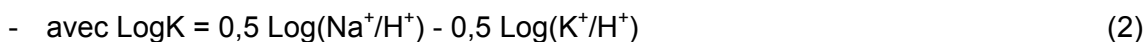
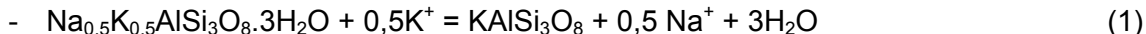
Mel'chakova *et al.* (2003) ont obtenu la seule mesure directe (à notre connaissance) de l'enthalpie de formation, soit $-4\,929,3 \pm 8,3$ kJ/mol pour une phase pauvre en silice $(K_{0,76}Na_{0,13}Ca_{0,32}Sr_{0,01}Ba_{0,01})Al_{1,39}Si_{2,57}O_8 \cdot 2,92H_2O$. Les auteurs mesurent également l'enthalpie d'hydratation, soit $-45 \pm 12,5$ kJ/mol, et la valeur de C_p (25 °C) 411,15 J/mol.K. On remarque que cette valeur est proche de celle obtenue par Hemingway et Robie (1984).

• Entropie et fonction $C_p(T)$

La seule mesure directe de ces deux fonctions est fournie par Hemingway et Robie (1984), pour une phase de composition $(Na_{0,54}K_{0,44})Al_{0,94}Si_{3,06}O_8 \cdot 6H_2O$. Les auteurs obtiennent $385,95 \pm 1,2$ J/mol.K et $393,10$ J/mol.K pour S° et C_p (25 °C), respectivement. L'entropie de configuration n'est pas fournie par les auteurs.

• Estimation de la constante d'équilibre

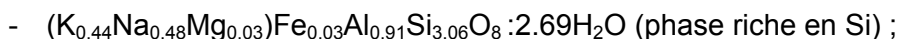
Pour estimer la constante d'équilibre de la phillipsite $Na_{0,5}K_{0,5}AlSi_3O_8 \cdot 3H_2O$, Hess (1966) utilise une méthode de calcul fondée sur des analyses d'eaux naturelles à l'équilibre avec la phillipsite. L'approche de Hess (1966) est basée sur l'équilibre phillipsite/microcline suivant la réaction :



Cet équilibre intervient en contexte d'altération de tuffs ryolithiques par des solutions fortement alcalines. L'auteur évalue, dans ces conditions, les rapports $\text{Log}(Na^+/H^+)$ et $\text{Log}(K^+/H^+)$ à 10,4 et 9, respectivement, pour un pH proche de 10 (mesures réalisées sur des solutions prélevées dans le Searles Lake, Hess 1966). À partir de la relation (2), on obtient la valeur $\text{Log}K = 0,7$ pour la réaction (1). La constante d'équilibre du microcline retenue dans Thermochimie est de $\text{log}K = -0,05$, la constante d'équilibre de la phillipsite, dans la réaction (2) est donc de $\text{Log}K = 0,76$.

• Constantes d'échange

Les constantes d'échange de la phillipsite ont été mesurées par Shibue *et al.* (1981) pour les cations Ca, Na et K et pour les deux compositions suivantes :



Pour la phase riche en Si, les auteurs obtiennent à 25 °C $\text{Log}K = 1,41$ et $-0,87$ par équivalent, pour les réactions Na/K et Na/Ca, respectivement. De plus, les expériences réalisées par Shibue *et al.* (1981) sont menées en fonction de la température. L'application de la loi de Van't Hoff permet de déduire l'entropie de la réaction

d'échange, soit -8,56 et 40,15 J/mol.K pour les réactions respectives Na/K et Na/Ca et par équivalent, ceci toujours pour la phase riche en Si.

3.2.3. Synthèse et sélection des constantes

La situation, ici, est plus délicate que pour l'analcime en raison du manque de données, de l'étendue du domaine de compositions de la phillipsite et du fait qu'il n'existe pas, pour cette phase, de synthèse telle que celle réalisée par Neuhoff *et al.*, (2004) qui permet de s'affranchir en partie des questions de composition. D'ailleurs, ce type de travail n'a été réalisé que pour l'analcime, à notre connaissance.

Pour commencer, nous choisissons de retenir, comme composition de référence, la composition (Na, Ca, K)AlSi₃O₈·3H₂O, c'est-à-dire une phillipsite relativement riche en silice. La raison en est que nous disposons d'un ensemble de données, pour ce type de phase, suffisant pour obtenir les propriétés thermodynamiques de pôles -Na, -K et -Ca. Par contre, faute d'analyses, nous fixons *a priori* à 3 le nombre de molécules d'eau pour chacun des pôles.

Le chemin suivi, pour obtenir l'ensemble des propriétés thermodynamiques des pôles phillipsite -Na, -K et -Ca est illustré par le Tableau 2. Ce processus comporte deux approximations. La première concerne l'entropie. En effet, à part l'influence de FeIII, les phases considérées par Shibue *et al.* (1981) et Hemingway et Robie (1984) sont quasiment identiques en composition. Par contre, la combinaison d'une constante d'équilibre obtenue par la méthode de Hess (1966) avec l'entropie calculée au terme de l'étape 4 peut sembler moins légitime. On peut répondre à cela que Neuhoff *et al.*, (2004), dans le cas de l'analcime, montrent qu'une différence de 0,06 Si se traduit par une différence de 0,35 J/mol.K sur la valeur de l'entropie. Cela correspond à un écart de 0,02 unités sur la valeur log d'une constante d'équilibre à 25 °C, ce qui est faible. La seconde approximation concerne la valeur de Cp (25 °C), estimée au moyen du modèle Vieillard (2008).

Étapes du calcul	Propriété	Valeur
Étape 1	LogK (25 °C) : calcul suivant la méthode de Hess (1966) pour une phase de composition Na 0,5, K 0,5	LogK = 0,66
Étape 2	LogK (25 °C), pôles -Na, -K et -Ca : application des constantes d'échange de Shibue <i>et al.</i> (1981)	LogK (pôle Na) = 1,45 LogK (pôle K) = 0,04 LogK (pôle Ca) = 2,32
Étape 3	ΔS_r : calcul de l'entropie de réaction à partir des enthalpies et des constantes d'équilibre déduites des expérimentations de Shibue <i>et al.</i> (1981) – Réaction d'échange Na/K et Na/Ca	ΔS _r (Na/K) = -8,56 J/mol.K ΔS _r (Na/Ca) = 40,15 J/mol.K
Étape 4	S° , pôles -Na, -Ca et -K : par combinaison de l'entropie obtenue par Hemingway et Robie (1984) et des entropies de réaction précédentes	S° (pôle Na) = 382,53 ± 1,20 J/mol.K S° (pôle K) = 390,57 ± 1,20 J/mol.K S° (pôle Ca) = 342,38 ± 1,20 J/mol.K
Étape 5	Cp (25 °C) : estimations Vieillard (2008)	Cp (25 °C, pôle Na) = 342,10 J/mol.K Cp (25 °C, pôle K) = 371,36 J/mol.K Cp (25 °C, pôle Ca) = 333,00 J/mol.K

Tableau 2 - Étapes suivies dans le calcul des propriétés thermodynamiques de la phillipsite.

Par rapport au travail précédent (Blanc, 2008), la sélection est corrigée d'une erreur de signe sur la constante d'équilibre du microcline (0,1 unités Log).

3.3. SCOLECITE ET NATROLITE

3.3.1. Présentation

Il s'agit de phases de compositions très proches, soit $\text{CaAl}_2\text{Si}_3\text{O}_{10}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ et $\text{Na}_2(\text{Al}_2\text{Si}_3)\text{O}_{10}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ pour la scolecite et la natrolite, respectivement. Signalons l'existence d'une phase de composition intermédiaire, la mésolite (Johnson *et al.*, 1983). Une des particularités de ces phases est que leur composition est considérée par les différents auteurs comme relativement figée, au point que Johnson *et al.* (1983 ; 1992) et Kiseleva *et al.* (1997), pour les mesures calorimétriques réalisées sur des minéraux naturels, considèrent des compositions idéales. Il s'agit de phases dont le domaine de température varie suivant les auteurs, de $T > 120\text{ °C}$ pour Giret *et al.* (1992) à $70\text{ °C} < T < 90\text{ °C}$ pour Fridriksson *et al.* (2001). Dans tous les cas, la température de formation de ces phases est supérieure à celle de la chabazite ou de la phillipsite.

3.3.2. Travaux disponibles

En ce qui concerne ces deux phases, les données sont peu abondantes dans la littérature.

• Enthalpie de formation

Les seules mesures disponibles sont :

- Johnson *et al.* (1983) obtiennent, par calorimétrie de dissolution dans HF à température ambiante, les valeurs $-5\,718,6 \pm 5,5$ et $-6\,049,0 \pm 5,5$ kJ/mol, pour la natrolite et la scolecite, respectivement ;
- Kiseleva *et al.* (1997) obtiennent, par calorimétrie à haute température dans des sels fondus (borate de plomb), les valeurs $-5\,769,9 \pm 8,7$ et $-6\,100,7 \pm 10,5$ kJ/mol, pour la natrolite et la scolecite, respectivement.

Comme Neuhoff *et al.* (2004), nous avons choisi de ne pas retenir les corrections proposées par Johnson *et al.* (1992). Nous examinerons plus loin les conséquences de ce choix. Cela conduit à des enthalpies de formation de $-5\,718,6$ et $-6\,049$ kJ/mol, pour la natrolite et la scolecite, respectivement.

De plus, l'enthalpie d'hydratation de ces phases a été acquise par Kiseleva *et al.* (1997), soit $-115,3 \pm 7,2$ et $-121,6 \pm 8,8$ kJ/mol H_2O pour la natrolite et la scolecite, respectivement.

• Entropie

La seule mesure directe a été obtenue par Johnson *et al.* (1983), soit $359,73 \pm 0,72$ et $367,42 \pm 0,73$ J/mol.K pour la natrolite et la scolecite, respectivement.

• Capacité calorifique

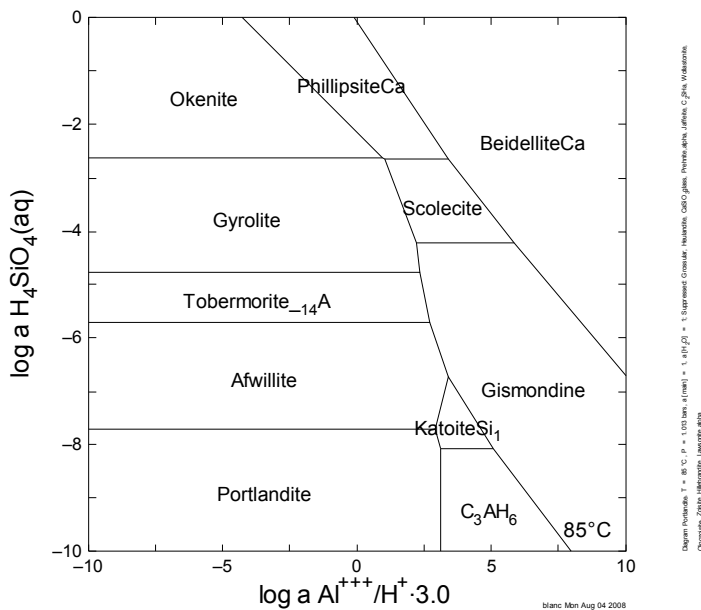
En plus des mesures réalisées par Johnson *et al.* (1983), Neuhoff et Wang (2007a) ont publié la fonction $C_p(T)$ de la natrolite hydratée et déshydratée. On constate un accord étroit avec la fonction obtenue par Johnson *et al.* (1983).

3.3.3. Synthèse et sélection des constantes

Nous retenons les constantes thermodynamiques obtenues par Johnson *et al.* (1983) :

- la fonction $C_p(T)$ est identique à celle obtenue plus récemment par Neuhoff et Wang (2007a) ;
- les seules mesures directes de l'entropie sont fournies par ces auteurs ;
- nous avons comparé les domaines de stabilité obtenus en calculant la fonction $\text{Log}K(T)$ à partir des enthalpies de formations fournies par Johnson *et al.* (1983) et Kiseleva *et al.* (1997), sur la Figure 3 et la Figure 4, respectivement. Il semble clair que les données de Kiseleva *et al.* (1997) entraînent un élargissement du champ de stabilité de la scolecite. Nous retenons donc pour la scolecite l'enthalpie de formation de Johnson *et al.* (1983).

L'ensemble des valeurs retenues est récapitulé dans le Tableau 9.



La constante d'équilibre de la scolecite intégrée, dans ce cas, la correction de Johnson *et al.* (1992).

Figure 3 - Système $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$, ΔH_f de la scolecite d'après Johnson *et al.* (1992).

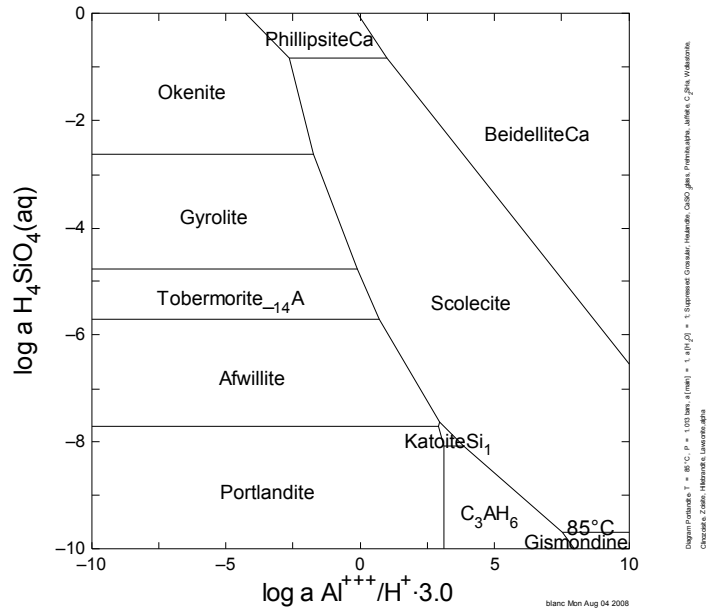


Figure 4 - Système $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$, ΔH_f de la scolecite d'après Kiseleva et al. (1997).

3.4. CLINOPTILOLITE

3.4.1. Présentation

Il s'agit, avec l'analcime, de la zéolite la plus répandue à la surface du globe. Pour Coombs *et al.* (1959), elle se formerait à des températures inférieures à 125 °C, en contexte hydrothermal. Elle possède une structure en « feuillet », avec une grande variété de cations hydratés. Il sera donc important de pouvoir fournir les propriétés de plusieurs pôles, en fonction de la nature de ce cation.

3.4.2. Travaux disponibles

Les travaux publiés à ce jour et concernant la stabilité où les propriétés thermodynamique de la clinoptilolite sont relativement hétérogène. Nous en donnons ici un bref aperçu.

• Enthalpie de formation

Deux groupes d'auteurs fournissent l'enthalpie de formation de la clinoptilolite :

- Johnson *et al.* (1991), pour une phase de composition $(\text{Na}_{0.32}\text{K}_{0.18}\text{Ca}_{0.25}\text{Mg}_{0.04}\text{Sr}_{0.01}\text{Ba}_{0.02})(\text{Si}_{4.84}\text{Al}_{1.15}\text{Fe}_{0.01})\text{O}_{12} \cdot 3.64\text{H}_2\text{O}$ (Malheur County, Oregon, USA), obtiennent -6 862,60 et -5 736,73 kJ/mol pour les phases hydratées et déshydratées, respectivement ;
- Yang *et al.* (2001) ont mesuré l'enthalpie de formation de cinq clinoptilolites, échangées Na, K et Ca, à partir d'une phase naturelle (Castle Creek, Idaho, USA)

de composition $(\text{Na}_{0.51}\text{K}_{0.22}\text{Ca}_{0.06}\text{Mg}_{0.12})(\text{Si}_{4.91}\text{Al}_{1.09})\text{O}_{12} \cdot 3.17\text{H}_2\text{O}$. Ils obtiennent, pour la phase naturelle, $-6\,705,42 \pm 5,7$ kJ/mol et une enthalpie d'hydratation proche de $-30 \pm 1,5$ kJ/mol H_2O quelque soit le pôle.

Les deux valeurs ne sont pas directement comparables en raison de quantités d'eau, de rapports Si/Al et de cations hydratés différents.

• Entropie

Deux mesures directes existent pour la clinoptilolite :

- Johnson *et al.* (1991), soit 494,53 et 297,77 pour les phases hydratées et déshydratées, respectivement ;
- Hemingway et Robie (1984), pour une phase de composition $(\text{Na}_{0.09}\text{K}_{0.16}\text{Ca}_{0.25}\text{Mg}_{0.21})(\text{Si}_{4.83}\text{Al}_{1.11}\text{Fe}_{0.05})\text{O}_{12} \cdot 3.67\text{H}_2\text{O}$ (Big Sandy Formation, Mohave County, Arizona USA). Les auteurs obtiennent une valeur de $478,72 \pm 1,5$ J/mol.K

Les deux valeurs sont mesurées sur des phases de composition relativement semblables pour le rapport Si/Al et le nombre de molécules d'eau. Par contre, la garniture cationique étant différente (Ca-Mg pour Hemingway et Robie -1984- et Na pour Johnson *et al.* -1991), il reste délicat de comparer directement les deux valeurs.

• Capacité calorifique

Cette propriété est renseignée par les deux groupes d'auteurs précédents. À 25 °C, Hemingway et Robie (1984) et Johnson *et al.* (1991) obtiennent respectivement 497,75 et 512,52 J/mol.K.

• Expériences en solution

Wilkin et Barnes (1998) et Benning *et al.* (2000) ont réalisé la mise à l'équilibre d'une clinoptilolite avec trois cations compensateurs différents (Na, Ca et K) et d'une mordénite. Il est intéressant de noter que les mesures d'enthalpie de formation réalisées par Yang *et al.* (2001) l'ont été sur le même matériau, avec des pôles Na, K et Ca de compositions presque identiques (ils ne diffèrent que sur la composition en eau, les différences sont inférieures à 0,1 mol H_2O).

Sur la Figure 5, nous avons reporté les points expérimentaux représentant les résultats de Wilkin et Barnes (1998) et Benning *et al.* (2000) acquis sur la clinoptilolite. À partir de ces résultats et en utilisant des contraintes fournies par le modèle de Vieillard (2008), nous avons calculé l'entropie de chaque pôle en procédant de la manière suivante :

- l'enthalpie de formation correspond à la mesure de Yang *et al.* (2001). Les valeurs sont légèrement ajustées pour tenir compte du contenu en eau analysé par Wilkin et Barnes (1998) et Benning *et al.* (2001), en utilisant les enthalpies d'hydratation mesurées par Yang *et al.* (2001) ;
- la valeur du C_p (25 °C) est fournie par le modèle de Vieillard (2008) ;

- nous ne tenons pas compte des points acquis à $T < 90$ °C, suivant les recommandations de Benning *et al.* (2001).

Les résultats montrent un accord satisfaisant, même à basse température, pour le pôle Ca. Pour les deux autres pôles par contre, l'accord n'est plus satisfaisant à basse température. Il est possible de vérifier grossièrement les résultats obtenus ici en recalculant les propriétés thermodynamiques d'une clinoptilolite ayant la composition de la phase utilisée par Johnson *et al.* (1991). Nous utilisons, pour cela, les constantes thermodynamiques retenues ou obtenues au cours de cette étape, en les affectant, dans une somme pondérée, d'un coefficient représentant leur proportion dans la clinoptilolite de Johnson *et al.* (1991). De plus, nous considérons que les contributions des pôles Sr et Mg sont équivalentes à celle du pôle Ca. Les écarts sont de 22 kJ/mol, 17 J/mol.K et 34 J/mol.K pour l'enthalpie de formation, l'entropie et la capacité calorifique à 25 °C, respectivement. Compte tenu du caractère approximatif du calcul, les écarts constatés sont relativement faibles.

Finalement, ayant vérifié notre procédure de calcul, nous concluons comme Wilkin et Barnes (1998) et Benning *et al.* (2001) que pour les pôles Na et K, l'équilibre thermodynamique n'est pas atteint lorsque la température est inférieure à 90 °C. Plus précisément, à partir des conditions expérimentales retenues par les auteurs, on peut dire que l'équilibre n'est toujours pas atteint au bout de 172 jours à 25 °C alors qu'il semble atteint au bout de 30 jours à 90 °C.

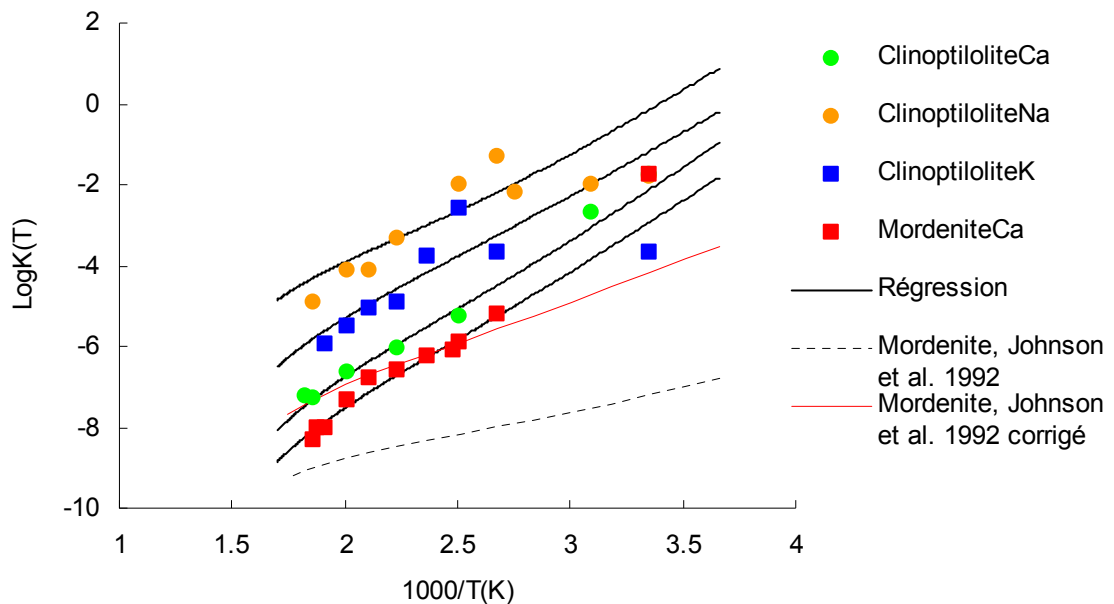
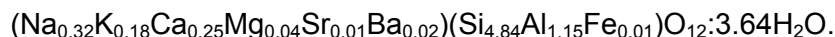


Figure 5 - Obtention des propriétés thermodynamiques de trois clinoptilolites et d'une mordenite, d'après les données de Wilkin et Barnes (1998) et Benning *et al.* (2000).

3.4.3. Synthèse et sélection des constantes

Nous sélectionnons les constantes extraites des expériences en solution pour les trois pôles -Na -K et -Ca. Le processus de calcul est rappelé dans le Tableau 3. Pour

autant, nous n'avons pas d'argument qui nous permettraient d'écarter les mesures de Johnson *et al.* (1991) de la sélection. Le seul argument serait la composition de la phase que nous rappelons :



La présence de Sr et Ba dans la composition limite l'utilisation à des systèmes chimiques contenant ces éléments. Il serait possible, comme dans le calcul précédent, d'assimiler ces éléments à du magnésium ou du calcium. Dans la mesure où nous avons mis en évidence une compatibilité avec les mesures de ces auteurs, nous choisissons de retenir les constantes obtenues au cours de ce travail, conscients que ce point peut être discuté.

Propriété	Valeur
$\Delta H_{f,exp}$: Yang <i>et al.</i> (2001), valeurs ajustées pour tenir compte de la quantité d'eau mesurée par Wilkin et Barnes (1999) et Benning <i>et al.</i> (2001)	Na-Cpt = -6 782,36 kJ/mol Ca-Cpt = -6 923,33 kJ/mol K-Cpt = -6 568,41 kJ/mol
S° : Ajusté par rapport aux résultats expérimentaux de Wilkin et Barnes (1998) et Benning <i>et al.</i> (2001) ; T > 90 °C	Na-Cpt = 502,72 J/mol.K Ca-Cpt = 498,89 J/mol.K K-Cpt = 507,66 J/mol.K
$C_p(25)$: Estimation Vieillard (2008)	Na-Cpt = 470,38 J/mol.K Ca-Cpt = 481,02 J/mol.K K-Cpt = 454,31 J/mol.K
Vérification par rapport aux mesures de Johnson <i>et al.</i> (1991)	

Tableau 3 - Constantes retenues pour les pôles clinoptilolite.

3.5. MORDENITE

3.5.1. Présentation

Il s'agit d'une des zéolites les plus courantes. D'après Coombs *et al.* (1959), elle se formerait à des températures supérieures à 150 °C en contexte hydrothermal. Sa formule chimique approximative correspondrait à $(\text{Ca},\text{Na},\text{K})\text{AlSi}_5\text{O}_{12}:3.5\text{H}_2\text{O}$.

3.5.2. Travaux disponibles

À notre connaissance, les travaux permettant d'extraire les propriétés thermodynamiques de la mordenite sont au nombre de deux.

Tout d'abord, Johnson *et al.* (1992) ont procédé à l'acquisition directe de l'ensemble des constantes thermodynamiques (enthalpie de formation, entropie et fonction $C_p(T)$), pour la forme hydratée et déshydratée d'une phase de composition : $\text{Ca}_{0.29}\text{Na}_{0.31}\text{Al}_{0.94}\text{Si}_{5.06}\text{O}_{12}:3.47\text{H}_2\text{O}$.

De plus, Benning *et al.* (2000) ont acquis la constante d'équilibre d'une mordenite calcique de composition relativement similaire à celle de Johnson *et al.* (1992), soit $\text{Ca}_{0.52}\text{Al}_{1.03}\text{Si}_{4.97}\text{O}_{12}:3.1\text{H}_2\text{O}$, en fonction de la température. Nous avons voulu extraire un ensemble de propriétés thermodynamiques à partir de ces expériences en solution.

Comme pour les pôles Clinoptilolite, nous avons retenu la valeur fournie par Vieillard (2008) pour C_p (25 °C), soit 443,11 J/mol.K. De plus, ne disposant pas de la valeur de l'enthalpie de formation comme précédemment, nous avons également adopté l'entropie fournie par Vieillard (2008), soit 493,57 J/mol.K. Enfin, toujours comme pour la clinoptilolite, nous ne tenons pas compte des points acquis à $T < 90$ °C. L'ajustement permet d'obtenir l'enthalpie de formation, soit -6 651,87 kJ/mol. La constante d'équilibre à 25 °C est égale à $\text{Log}K = -2,32$.

3.5.3. Synthèse et sélection des constantes

Sur la Figure 5, on peut comparer la fonction $\text{Log}K(T)$ obtenue en utilisant les données de Johnson *et al.* (1992) suivant deux hypothèses. Dans leur travail de 1992, ces auteurs ont réestimé l'enthalpie de solution de la silice et corrigé celle-ci de -3.51 kJ par mole de silice. Sur la Figure 5, nous avons tracé les deux fonctions, en tenant compte ou pas de cette correction. Les deux courbes sont à comparer avec celle obtenue grâce aux données de Benning *et al.* (2000). Que ce soit du point de vue de la position ou de la pente de la courbe, seule la courbe n'intégrant pas les corrections est comparable. Par la suite et pour l'ensemble des zéolites, nous choisissons, comme Neuhoff *et al.* (2004), de ne pas prendre en compte les corrections apportées par Johnson *et al.* (1992) sur leurs précédentes déterminations.

Par contre, nous n'avons pas d'arguments pour retenir la mordénite de Benning *et al.* (2000) plutôt que celle de Johnson *et al.* (1992). Les deux sont proposées à la sélection.

Les propriétés retenues sont rappelées dans le Tableau 4.

Propriété	Valeur
Benning <i>et al.</i> (2000)	
S° : Estimation Vieillard (2008)	$S^\circ = 493,57 \text{ J/mol.K}$
Cp(25) : Estimation Vieillard (2008)	$C_p(25 \text{ °C}) = 443,11 \text{ J/mol.K}$
$\Delta H_{f,\text{exp}}$: ajusté par rapport aux résultats de Benning <i>et al.</i> (2001)	$\Delta H_{f,\text{exp}} = -6\,651,87 \text{ kJ/mol}$
Johnson <i>et al.</i> (1992)	
S° et Cp(25 °C) : Mesures Johnson <i>et al.</i> (1992)	$S^\circ = 486,54 \pm 0,97 \text{ J/mol.K}$ $C_p(25 \text{ °C}) = 484,33 \pm 0,97 \text{ J/mol.K}$
$\Delta H_{f,\text{exp}}$: d'après Johnson <i>et al.</i> (1992) après élimination des corrections introduites sur l'enthalpie de solution de la silice	$\Delta H_{f,\text{exp}} = -6\,738,4 \pm 4,5 \text{ kJ/mol}$

Tableau 4 - Constantes retenues pour la mordénite.

3.6. MERLINOITE

3.6.1. Présentation

Il s'agit d'une phase relativement rare mais qui présente la particularité d'être à dominante sodi-potassique. Sa composition chimique est proche de la formule

(K,Na)AlSi₂O₆ :2H₂O. Elle est assez systématiquement associée à la phillipsite et fait donc partie des phases de basses températures, ce qui renforce l'intérêt pour cette phase, dans le contexte de cette étude. Enfin, le pôle sodique correspondrait, pour Donahoe *et al.* (1990), à une phillipsite sodique et pauvre en silice.

3.6.2. Travaux disponibles

Pour cette phase, les seules données dont nous disposons sont celles obtenues par Donahoe *et al.* (1990) par calorimétrie de dissolution dans HF et calorimétrie adiabatique basse température pour l'entropie et Cp (25 °C). Les auteurs ont acquis les propriétés de six phases synthétiques, de rapports Na/K différents et ayant un contenu en H₂O qui semble lié aux proportions respectives des deux cations dans la structure. En utilisant une méthode de calcul multilinéaire, nous en avons déduit les propriétés de deux pôles, sodique et potassique.

Dans un premier temps, nous avons normalisé l'ensemble des compositions et des valeurs publiées par rapport à six oxygènes, pour une question de cohérence. Puis, nous avons réalisé une régression multilinéaire portant sur la composition afin de définir le contenu en eau de chaque pôle -K et -Na. Nous obtenons la relation H₂O = 2,27*Na + 1.69*K avec R² = 0,99. Au terme de cette étape, nous pouvons définir la composition des deux pôles, soit :

- pôle sodique, Na_{1.04}Al_{1.04}Si_{1.96}O₆:2.27H₂O ;
- pôle potassique, K_{1.04}Al_{1.04}Si_{1.96}O₆:1.69H₂O.

Par la suite, la régression multilinéaire est appliquée aux composants Na₂O, K₂O, SiO₂, Al₂O₃ et H₂O, pour les variables entropie, enthalpie de formation et Cp (25 °C). Le volume molaire est donné par Coombs *et al.* (1997), comme pour l'ensemble des autres phases. Nous obtenons systématiquement un R² de 0,99 pour chacune des trois variables.

3.6.3. Synthèse et sélection des constantes

Nous sélectionnons les valeurs extraites de la procédure décrite plus haut. La procédure et les valeurs obtenues sont rappelées dans le Tableau 5.

Paramètre	Valeurs
Normalisation à 6 oxygènes Établissement de la relation H ₂ O = f(Na, K)	Na _{1.04} Al _{1.04} Si _{1.96} O ₆ : 2,27H ₂ O K _{1.04} Al _{1.04} Si _{1.96} O ₆ : 1,69H ₂ O
S°: Régression multilinéaire à partir des mesures de Donahoe <i>et al.</i> (1990)	Pôle Na : 283,43 J/mol.K Pôle K : 270,48 J/mol.K
Cp(25): Régression multilinéaire à partir des mesures de Donahoe <i>et al.</i> (1990)	Pôle Na : 305,68 J/mol.K Pôle K : 249,65 J/mol.K
ΔH _{f,exp} : Régression multilinéaire à partir des mesures de Donahoe <i>et al.</i> (1990)	Pôle Na : -3 681,43 kJ/mol Pôle K : -3 537,60 kJ/mol

Tableau 5 - Constantes retenues pour les pôles merlinoite.

3.7. STELLERITE ET STILBITE

3.7.1. Présentation

Ces deux phases constituent d'après Fridriksson *et al.* (2001), une solution solide non idéale entre le pôle stilbite $\text{Ca}_2\text{NaAl}_5\text{Si}_{13}\text{O}_{36} \cdot 16\text{H}_2\text{O}$ et le pôle stellerite $\text{Ca}_2\text{Al}_4\text{Si}_{14}\text{O}_{36} \cdot 14\text{H}_2\text{O}$. Le pôle stilbite est le plus courant et fait partie des zéolites les plus fréquentes en contexte d'altération de roches basaltiques. Selon les mêmes auteurs, ces phases seraient stables dans un domaine de température compris en 50 et 120 °C.

3.7.2. Travaux disponibles

Pour les propriétés de formation de ces phases, à notre connaissance, trois publications ont été réalisées.

• Howell *et al.* (1990)

Howell *et al.* (1990) ont mesuré, au moyen de techniques calorimétriques, l'ensemble des propriétés d'une stilbite de composition $\text{Ca}_{2.04}\text{Na}_{0.27}\text{K}_{0.01}\text{Al}_{4.36}\text{Si}_{13.64}\text{O}_{36} \cdot 14.66\text{H}_2\text{O}$. Ils obtiennent les valeurs suivantes : $-22\,067,20 \pm 3,2$ kJ/mol, $1\,611,08 \pm 3,22$ J/mol.K et $1\,617,46 \pm 3,22$ J/mol.K pour l'enthalpie de formation, l'entropie et C_p (25 °C), respectivement.

• Kiseleva *et al.* (2001)

Les auteurs ont mesurés les enthalpies de formation de chacune des phases, par calorimétrie de dissolution dans le borate de plomb :

- Stilbite $\text{Ca}_{2.02}\text{Na}_{0.24}\text{Al}_{4.24}\text{Si}_{13.76}\text{O}_{36} \cdot 14.54\text{H}_2\text{O}$: $\Delta H_f^0 = -22\,035,8 \pm 21,8$ kJ/mol ;
- Stellerite $\text{Ca}_{2.04}\text{Al}_{4.02}\text{Si}_{13.96}\text{O}_{36} \cdot 14.08\text{H}_2\text{O}$: $\Delta H_f^0 = -21\,818,20 \pm 21,8$ kJ/mol

On constate que les valeurs mesurées par Kiseleva *et al.* (2001) sont relativement semblables à celles proposées par Howell *et al.* (1990) pour la stilbite : la différence est de 5,2 kJ/mol pour six oxygènes. Cette différence relativement faible s'explique aussi du fait que les compositions des deux phases sont relativement proches. Kiseleva *et al.* (2001) fournissent également l'enthalpie d'hydratation des deux phases.

• Fridriksson *et al.* (2001)

Les auteurs reprennent les mesures de Howell *et al.* (1990) et ils utilisent des contraintes issues d'observations et d'analyses pratiquées sur une zone géothermale active d'Islande. Au moyen d'un modèle de solution solide, ils déterminent les propriétés thermodynamiques des pôles stilbite $\text{Ca}_2\text{NaAl}_5\text{Si}_{13}\text{O}_{36} \cdot 16\text{H}_2\text{O}$ et stellerite $\text{Ca}_2\text{Al}_4\text{Si}_{14}\text{O}_{36} \cdot 14\text{H}_2\text{O}$:

- Stilbite $\Delta H_f^0 = -2\,2579,71$ kJ/mol, $S^0 = 1\,622,56$ J/mol.K, C_p (25 °C) = $1\,697,03$ J/mol.K ;

- Stellerite $\Delta H_f^0 = -21\,656,24$ kJ/mol, $S^0 = 1\,604,73$ J/mol.K, $C_p (25\text{ }^\circ\text{C}) = 1\,573,96$ J/mol.K.

3.7.3. Synthèse et sélection des constantes

L'intérêt des valeurs proposées par Fridriksson *et al.* (2001) est qu'elles utilisent des contraintes issues d'observations et d'analyses d'échantillons naturels, tout en reposant sur des valeurs mesurées. Nous sélectionnons les valeurs proposées par ces auteurs pour les deux pôles.

4. Zéolites calciques

Les zéolites calciques font partie de la famille des CASH. Leur composition est proche de certaines phases cimentaires, caractéristiques des ciments de bas pH ($\text{pH} < 12,5$).

Nous avons choisi d'étudier en particulier cinq phases : gismondine, chabazite, laumontite, wairakite et heulandite. Nous avons choisi de les regrouper parce que, dans le domaine naturel, ces phases sont principalement calciques. Pour autant, en ce qui concerne la chabazite, la gismondine et l'heulandite, le calcium peut être remplacé par une part non négligeable de sodium. Ces cinq phases forment un groupe particulier pour la sélection des propriétés thermodynamiques. En effet, une partie des travaux concernant ces phases porte sur des réactions entre ces minéraux, ce qui nous oblige à modifier la méthodologie suivie jusque-là. Dans un premier temps, les propriétés sont sélectionnées provisoirement. Dans un second temps, elles sont intégrées, critiquées voire ajustées pour tenir compte des données de réaction.

4.1. CHABAZITE

4.1.1. Présentation

Il s'agit d'une zéolite relativement commune. Comme l'ont montré Giret *et al.* (1992), cette phase $(\text{Ca}, \text{Na}_2, \text{K}_2, \text{Mg})\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{12} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ coexiste avec la phillipsite pour les domaines de température les plus bas (moins de 70 °C).

4.1.2. Travaux disponibles

- **Enthalpie de formation, Shim *et al.* (1999)**

Shim *et al.* (1999) ont mesuré l'enthalpie de formation de 22 chabazites de composition non idéales. Les phases sont obtenues par synthèse et contiennent les éléments Ca, Na, Li et K. Les mesures utilisent la technique de la dissolution à haute température dans le borate de plomb. La méthode de décomposition polyédrale basée sur les compositions des phases et les valeurs mesurées par ces auteurs fournit la valeur -7 824,94 kJ/mol pour la formule idéale $\text{CaAl}_2\text{Si}_4\text{O}_{12} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ et -7 774,79 kJ/mol pour la composition $\text{Na}_2\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{12} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

- **Entropie, Belitsky *et al.* (1982)**

Ces auteurs ont mesuré la fonction $C_p(T)$ d'une chabazite naturelle, par calorimétrie adiabatique de 5 à 316 K. La valeur obtenue, 600 J/mol.K, est assez semblable à celle fournie par le modèle de Vieillard (2008), 565,9 J/mol.K. Notons encore que l'entropie fournie par ces auteurs pour l'analcime, 225 J/mol.K, est très proche de la valeur que nous avons retenue, 227 J/mol.K

• Entropie de configuration, Neuhoff *et al.* (2003)

Les calculs réalisés par ces auteurs indiquent, pour une phase de rapport Si/Al égal à 2 et 12 oxygènes, une entropie de configuration égale à 14 J/mol.K.

• Évaluation d'une constante d'équilibre

Étant donné le manque de données thermodynamiques pour cette phase, nous avons utilisé une méthode inspirée des calculs de Hess (1966) pour la phillipsite pour évaluer la constante d'équilibre de la chabazite.

Giret *et al.* (1992) ont publié une zonation précise des principales familles de zéolites, basée sur l'analyse des basaltes des îles Kerguelen, altérés par hydrothermalisme. Ils déterminent les domaines d'existence de 19 familles de zéolites, en fonction de la température et de la profondeur d'enfouissement. Ils indiquent en particulier que pour des températures proches de 70 °C, phillipsite et chabazite coexistent. Comme la chalcédoine serait la forme de silice à l'équilibre, on peut alors déduire la constante d'équilibre à 70 °C de la chabazite grâce à la réaction :



À partir des données sélectionnées pour la phillipsite-Ca et des propriétés de la chalcédoine sélectionnées pour Thermochimie, on obtient la valeur $\text{LogK} = 6,81$ pour la constante d'équilibre de la chabazite à 70 °C.

4.1.3. Synthèse et vérification des constantes

La grande difficulté des valeurs mesurées est qu'elles sont obtenues soit à partir de phases synthétiques (Shim *et al.*, 1999), soit pour une phase de composition non précisée (Belitsky *et al.*, 1982). Par manque de données, nous retenons malgré tout ces valeurs en incluant le C_p (25 °C) fourni par Vieillard (2008), soit 681,19 J/mol.K pour la phase $\text{CaAl}_2\text{Si}_4\text{O}_{12} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Tableau 6). Nous considérons encore l'entropie de configuration calculée par Neuhoff *et al.* (2003). Ces données permettent de calculer la constante d'équilibre à 70°C. On obtient $\text{LogK} (70 \text{ °C}) = 6,93$ soit un très bon accord avec la constante calculée plus haut. La constante d'équilibre à 25 °C, calculée au moyen des valeurs sélectionnées, est alors de $\text{LogK} (25 \text{ °C}) = 11,79$.

Procédure	Valeurs
S° : S° Belitsky <i>et al.</i> (1982), mesure directe + S_{conf} , valeur calculée (Neuhoff <i>et al.</i> (2003)	$S^\circ = 600 + 14 = 614 \text{ J/mol.K}$
Cp(25) : Estimation, Vieillard (2008)	$C_p (25 \text{ °C}) = 681,19 \text{ J/mol.K}$
$\Delta H_{f,\text{exp}}$: Régression multilinéaire à partir des mesures de Shim <i>et al.</i> (1999)	$\Delta H_{f,\text{exp}} = -7 824,94 \text{ J/mol}$
Vérification : Sur la base d'observation minéralogiques Giret <i>et al.</i> (1992) ; $\text{LogK}(70 \text{ °C}) = 6,81$	Valeur calculée au moyen des constantes sélectionnées ; $\text{LogK} (70 \text{ °C}) = 6,93$

Tableau 6 - Constantes retenues pour la chabazite.

Nous n'avons pas pu trouver dans la littérature, des travaux concernant des réactions d'échange pour des chabazites de rapport Si/Al proche de 2. Nous ne pouvons pas prendre en compte d'autre cation que le calcium. Dyer et Zubair (1998) ont réalisé des échanges cationiques mais avec une phase de rapport Si/Al égal à 5,4. Les constantes acquises ne sont pas applicables à une chabazite de rapport Si/Al = 2.

4.2. LAUMONTITE

4.2.1. Présentation

Il s'agit d'une zéolite de formule $\text{CaAl}_2\text{Si}_4\text{O}_{12}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$, sa transformation en chabazite calcique ne requiert en théorie que deux moles d'eau. Ce minéral fait partie des phases permettant de d'établir l'existence d'un faciès zéolitique et indiquant un métamorphisme de très faible intensité. Pour Giret *et al.* (1992), sa température d'apparition se situerait entre 150 et 210 °C, au-delà de 110 °C pour Fridriksson *et al.* (2001).

4.2.2. Travaux disponibles

À notre connaissance, les seules mesures directes disponibles sont :

- enthalpie de formation Kiseleva *et al.* (1996), $-7\,251,0 \pm 5,6$ kJ/mol (calorimétrie de dissolution dans le borate de plomb) ;
- entropie, mesure par calorimétrie adiabatique basse température, Paukov et Fursenko (2000), $483,80 \pm 2,1$ J/mol.K.

4.2.3. Sélection

Nous sélectionnons, dans un premier temps, les valeurs proposées plus haut, ainsi que la fonction $C_p(T)$ fournie par le modèle de Vieillard (2008), $C_p(25\text{ °C}) = 542,23$ J/mol.K.

4.3. WAIRAKITE

4.3.1. Présentation

Il s'agit de la zéolite calcique de haute température ($T > 200\text{ °C}$), de formule $\text{CaAl}_2\text{Si}_4\text{O}_{12}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Bien que ses conditions de formation dépassent le cadre de ce travail, nous la faisons figurer dans la mesure où elle fournira plus loin des contraintes pour les conditions de stabilité de la laumontite.

4.3.2. Travaux disponibles

À notre connaissance, les seules mesures directes disponibles sont :

- enthalpie de formation Kiseleva *et al.* (1996), $-6\,646,7 \pm 6,3$ kJ/mol (calorimétrie de dissolution dans le borate de plomb) ;

- capacité calorifique, fonction $C_p(T)$ mesurée par Neuhoff et Wang (2007) par DSC, $C_p(25\text{ °C}) = 401,04\text{ J/mol.K}$.

4.3.3. Sélection

Nous sélectionnons, dans un premier temps, les valeurs proposées plus haut, ainsi que l'entropie fournie par le modèle de Vieillard (2008), $S^\circ = 371,14\text{ J/mol.K}$.

4.4. HEULANDITE

4.4.1. Présentation

Cette phase, dont la formule idéale correspond à $\text{CaAl}_2\text{Si}_7\text{O}_{18}\cdot 6\text{H}_2\text{O}$, est couramment observée parmi les sédiments marins d'origine volcanique mais aussi comme marqueur du faciès zéolite, au même titre que la laumontite. Pour Giret *et al.* (1992), elle se formerait entre 120 et 170 °C, entre 90 et 110 °C pour Fridriksson *et al.* (2001).

4.4.2. Travaux disponibles

Les mesures directes sont relativement nombreuses pour cette phase. Malheureusement, elles ont été réalisées sur des phases de compositions différentes, ce qui limite les possibilités de comparaison et de calcul interne.

• Enthalpie de formation

Les mesures disponibles sont au nombre de deux :

- Johnson *et al.* (1985, 1992), mesure par calorimétrie de dissolution dans HF sur une phase de composition $(\text{Ba}_{0,065}\text{Sr}_{0,175}\text{Ca}_{0,585}\text{K}_{0,132}\text{Na}_{0,383})(\text{Al}_{2,165}\text{Si}_{6,835})\text{O}_{18}\cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\Delta H_{f,\text{exp}} = -1\ 0491 \pm 10,2\text{ kJ/mol}$ (sans tenir compte de la correction introduite par Johnson *et al.* (1992), comme nous l'avons vu plus haut pour la mordénite) ;
- Kiseleva *et al.* (2001), mesure par calorimétrie de dissolution dans le borate de plomb sur une phase de composition $(\text{Ca}_{0,86}\text{K}_{0,06}\text{Na}_{0,36})(\text{Al}_{2,14}\text{Si}_{6,86})\text{O}_{18}\cdot 6.1\text{H}_2\text{O}$, $\Delta H_{f,\text{exp}} = -10\ 656,30 \pm 8,6\text{ kJ/mol}$.

• Entropie

Il existe la mesure réalisée par Johnson *et al.* (1985), par calorimétrie adiabatique, sur une phase dont la composition est donnée plus haut. Les auteurs obtiennent $767,18 \pm 0,77\text{ J/mol.K}$. Drebuschak *et al.* (2000) mesurent, au moyen de la même technique, une valeur égale à 736 J/mol.K pour une phase de composition $\text{Na}_{0,36}\text{K}_{0,06}\text{Ca}_{0,86}\text{Al}_{2,14}\text{Si}_{6,86}\text{O}_{18}\cdot 6.17\text{H}_2\text{O}$, très similaire à celle employée par Kiseleva *et al.* (2001).

• Capacité calorifique

En plus des résultats de Johnson *et al.* (1985), qui fournissent la fonction Cp(T) dont la valeur de Cp (25 °C), soit 781,03 ± 0,77 J/mol.K, les mesures réalisées par Drebuschak *et al.* (2000) donnent également la valeur de ce même paramètre, soit 752 J/mol.K, pour la composition citée plus haut.

• Constantes d'échange

Fridriksson *et al.* (2004) ont obtenu les constantes d'échange de l'heulandite, pour plusieurs cations et notamment Na, Ca et K. Comme les constantes sont acquises à 55 et 85 °C, il est possible de déduire une enthalpie de réaction à partir de la relation de Van't Hoff. La composition de la phase retenue par les auteurs correspond, pour le pôle calcique, à : (Ca_{1.04}K_{0.02}Na_{0.06}Sr_{0.02}Ba_{0.01}Mg_{0.01})(Fe_{0.03}Ti_{0.01}Al_{2.18}Si_{6.75})O₁₈·7.13H₂O. Les constantes d'échange extraites de ces travaux sont les suivantes :

- réaction Ca/Na ; LogK (25 °C) = -0,16 ; ΔH_r^o = -25,4 kJ/mol ;
- réaction Ca/K ; LogK (25 °C) = 1,75 ; ΔH_r^o = -29,3 kJ/mol.

4.4.3. Synthèse et vérification des constantes

Les mesures réalisées par Johnson *et al.* (1985) sont délicates d'emploi parce qu'elles portent sur une phase qui possède un contenu en Ba et Sr non négligeable. Par contre, il est possible d'utiliser les résultats des mesures réalisées par Kiseleva *et al.* (2001) et Drebuschak *et al.* (2000). En effet, celles-ci portent sur des phases de compositions proches : elles ne diffèrent que par 0,07 moles de H₂O. Considérant l'estimation donnée par Johnson *et al.* (1985) pour l'entropie de l'eau liée à l'heulandite, soit 50,5 J/mol.K, nous corrigeons l'entropie fournie par ces auteurs de la contribution de 0,07 H₂O, soit 3,54 J/mol.K. Puis nous utilisons les constantes d'échanges et les enthalpies de réaction issues des travaux de Fridriksson *et al.* (2004) afin d'en déduire les propriétés thermodynamiques des pôles sodique et calcique, les plus courant dans le milieu naturel (Fridriksson *et al.*, 2004). Nous retenons enfin, la fonction Cp(T) estimée par le modèle de Vieillard (2008). Le processus est résumé dans le Tableau 7.

Procédure	Valeurs
S° : Correction de la mesure de Drebuschak <i>et al.</i> (2000) pour 6.1 H ₂ O en considérant S° H ₂ O = 50,5 J/mol.K (Johnson <i>et al.</i> , 1985)	Na _{0.36} K _{0.06} Ca _{0.86} Al _{2.14} Si _{6.86} O ₁₈ ·6.17H ₂ O S° = 736 J/mol.K, Drebuschak <i>et al.</i> (2000) Na _{0.36} K _{0.06} Ca _{0.86} Al _{2.14} Si _{6.86} O ₁₈ ·6.1H ₂ O S° = 732,47 J/mol.K, valeur corrigée
ΔH_{f,exp} : mesure directe de Kiseleva <i>et al.</i> (2001)	ΔH _{f,exp} = -10 656,30 ± 8,6 kJ/mol LogK(25°C) = 2.60
Constantes d'échange Ca/Na et Ca/K de Fridriksson <i>et al.</i> (2004)	Pôle-Na, LogK (25, °C) = 2,99 Pôle-Ca, LogK (25°C) = 2,64
Enthalpie des réactions d'échange Ca/Na et Ca/K de Fridriksson <i>et al.</i> (2004)	Pôle-Na, ΔH _{f,exp} = -1 0612,85 kJ/mol Pôle-Ca, ΔH _{f,exp} = -1 0667,20 kJ/mol
Cp(25) : Estimations Vieillard (2008)	Pôle Na : 305,68 J/mol.K Pôle K : 249,65 J/mol.K

Tableau 7 - Constantes retenues pour les pôles heulandite.

4.5. GISMONDINE

4.5.1. Présentation

Il s'agit d'une phase rare dans le milieu naturel. Sa composition chimique est proche de la formule $\text{Ca}_2\text{Al}_4\text{Si}_4\text{O}_{16} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$. D'après Kristmannsdottir et Tomasson (1978), elle précipiterait dans un domaine de température proche de celui de la chabazite, compris entre 60 et 90 °C, coexistant fréquemment avec cette dernière.

4.5.2. Travaux disponibles

• Mesures directes

Pour cette phase, nous manquons de mesures directes ou indirectes des constantes thermodynamiques. Seule une enthalpie de formation a pu être mesurée, par calorimétrie de dissolution dans le borate de plomb, sur une phase de composition $\text{Ca}_{1.70}\text{K}_{0.02}\text{Na}_{0.14}(\text{Al}_{3.86}\text{Si}_{4.22})\text{O}_{16} \cdot 8.64\text{H}_2\text{O}$ par Ogorodova *et al.* (2003), soit $-11\,262 \pm 76$ kJ/mol.

• Estimation d'une constante d'équilibre

Nous avons à nouveau utilisé une méthode inspirée des calculs de Hess (1966) pour la phillipsite pour évaluer la constante d'équilibre de la gismondine.

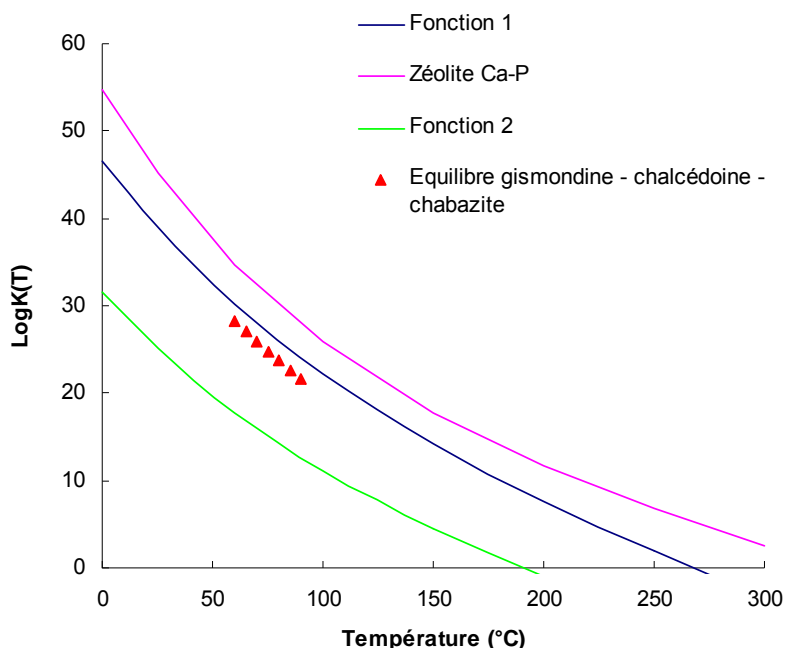


Figure 6 - Fonctions $\text{Log}K(T)$ calculées pour la gismondine

Comme Kristmannsdottir et Tomasson (1978) indiquent la coexistence de la gismondine et de la chabazite, entre 60 et 90 °C et considérant qu'à cette température,

la calcédoine est la forme solide de la silice la plus probable (Giret *et al.*, 1992), nous avons calculé la valeur de la constante d'équilibre de la gismondine suivant la réaction : gismondine + 4calcédoine = 2chabazite-Ca.

Les valeurs obtenues sont reportées sur la Figure 6.

4.5.3. Synthèse et vérification des constantes

Sur la Figure 6, nous avons reporté deux fonctions $\text{LogK}(T)$, obtenues en utilisant les modèles d'estimation suivants :

- $S^\circ = 742,24 \text{ J/mol.K}$ Vieillard (2008) ; $C_p (25^\circ\text{C}) = 869,26 \text{ J/mol.K}$ Vieillard (2008) ; $\Delta H_f = -11\,779,80$ Chermak et Rimstidt (1989) - Fonction 1 ;
- $S^\circ = 742,24 \text{ J/mol.K}$ Vieillard (2008) ; $C_p (25^\circ\text{C}) = 869,26 \text{ J/mol.K}$ Vieillard (2008) ; $\Delta H_f = -11\,258,82$ Vieillard (1995) - Fonction 2.

On constate que la fonction 1 est plus proche des valeurs calculées à partir des relations de phase (voir plus haut). Nous retenons les valeurs utilisées pour calculer la fonction 1.

4.6. RÉÉVALUATION DES CONSTANTES THERMODYNAMIQUES DES ZÉOLITES CALCIQUES PAR RAPPORT AUX DONNÉES DE RÉACTION

Une des raisons pour lesquelles nous avons distingué les zéolites calciques des autres familles de zéolites est que certaines d'entre elles ont fait l'objet d'études expérimentales portant sur des réactions entre minéraux.

Les expérimentations (Liou *et al.*, 1971 ; Zeng et Liou, 1982 ; Cho *et al.*, 1987) permettant d'évaluer les propriétés thermodynamiques de la laumontite, de la wairakite et de l'heulandite ont porté sur les réactions suivantes :



Les conditions expérimentales retenues par les auteurs, couvrent les domaines :

- de $T = 200$ à 400°C et de $P = 0,5$ à 6 kbars pour Liou *et al.* (1971) ;
- de $T = 230$ à 260°C et de $P = 0,5$ à 2 kbars pour Zheng et Liou (1982) ;
- de $T = 155$ à 180°C et de $P = 1$ à 2 kbars pour Cho *et al.* (1987).

Notons que ces conditions sont relativement éloignées des conditions de surfaces et même de celles censées intervenir dans des conditions de stockage profond. Les résultats de ces auteurs, extrapolés à la courbe de saturation liquide-vapeur indiquent les températures de transition suivantes :

- transition laumontite/wairakite entre 200 et 220°C ;

- transition heulandite / laumontite entre 100 et 150 °C.

De plus, Fridriksson *et al.* (2001) proposent, pour la transition laumontite/chabazite, une température comprise entre 70 et 110 °C.

4.6.1. Transitions chabazite - laumontite - wairakite

À partir de la sélection précédente, nous avons calculé les fonctions $\text{LogK}(T)$ de la chabazite, de la laumontite et de la wairakite. Les fonctions sont reportées sur la Figure 7. On constate que la laumontite est la phase la plus stable dans tout le domaine de température, ce qui contredit les données de températures. Nous avons modifié les valeurs sélectionnées de la manière suivante :

- pas de modifications pour la laumontite : enthalpie de formation et entropie sont des mesures directes ;
- stabilisation de l'enthalpie de formation de la chabazite de 1,5 kJ/mol ;
- pour la wairakite, au lieu de l'entropie fournie par Vieillard (2008), 371,0 J/mol.K, nous adoptons la valeur également calculée par Kiseleva *et al.* (1996), soit 400,7 J/mol.K.

Moyennant ces modifications, on constate sur la Figure 8 un accord relativement satisfaisant avec les températures de transition évoquées plus haut.

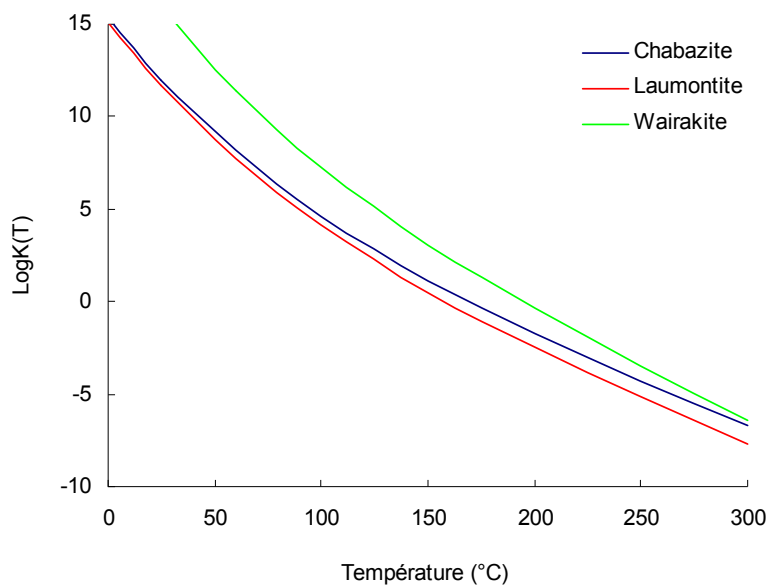


Figure 7 - Fonctions $\text{LogK}(T)$ de trois zéolites calciques, première étape de la sélection.

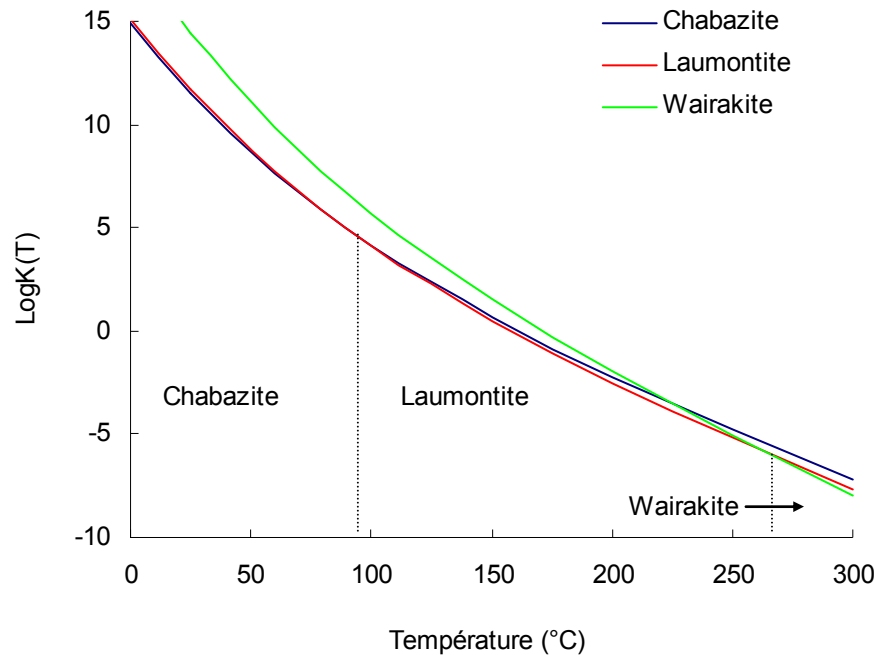


Figure 8 - Fonctions $\text{LogK}(T)$ de trois zéolites calciques, seconde étape de la sélection, propriétés ajustées.

4.6.2. Transition heulanditeCa – laumontite

Comme précédemment, nous avons reporté, sur la Figure 9, la courbe $\text{LogK}(T)$ représentant la réaction heulandite Ca \leftrightarrow laumontite + 3quartz + 2H₂O. Sans ajustements, nous obtenons la fonction représentée en bleu. La courbe étant située dans le domaine des valeurs négatives, de 0 à 300 °C, cela indique que la laumontite n'apparaît pas dans tout ce domaine de température. Ceci est en contradiction avec les températures précédentes.

Les propriétés de l'heulandite Ca reposent sur les mesures directes réalisées par Kiseleva *et al.* (2001) et Drebuschak *et al.* (2000), pour l'enthalpie de formation et l'entropie, respectivement. Les minéraux employés par ces deux groupes d'auteurs proviennent de la même localité mais surtout, la composition en poids d'oxyde est strictement identique dans les deux cas sauf sur un point, la quantité d'eau. Il est étonnant de relever de telles similitudes sans qu'un lien ne soit indiqué entre les deux études. Il est tout aussi étonnant de constater pour un même minéral, que la quantité d'eau moléculaire diffère : 6,17 contre 6,10 pour Drebuschak *et al.* (2000) et Kiseleva *et al.* (2001).

Or, il faut noter l'impact que cette approximation peut avoir sur les paramètres mesurés. Si l'on considère les travaux de Drebuschak *et al.* (2000), il apparaît qu'une différence de 0,07 H₂O entraîne une incertitude de 29 kJ/mol et 5 J/mol.K sur les mesures de l'enthalpie de formation et de l'entropie, respectivement. Pour l'enthalpie de formation, celle-ci est supérieure à l'incertitude liée à la mesure et relevée par les auteurs, 8,6 kJ/mol. Nous avons calculé la fonction $\text{LogK}(T)$ obtenue en considérant

pour la phase utilisée par Kiseleva *et al.* (2001), une quantité d'eau de 6,17 H₂O. Nous obtenons une fonction représentée par la courbe rouge sur la Figure 9. La transition s'opère alors, pour une température de 60 °C. Celle-ci est sans doute un peu basse mais l'amélioration est sensible par rapport au précédent calcul. Pour l'heulandite nous conservons la sélection précédente en considérant pour l'heulandite de Kiseleva *et al.* (2001), une formule structurale contenant 6,17 molécules d'eau.

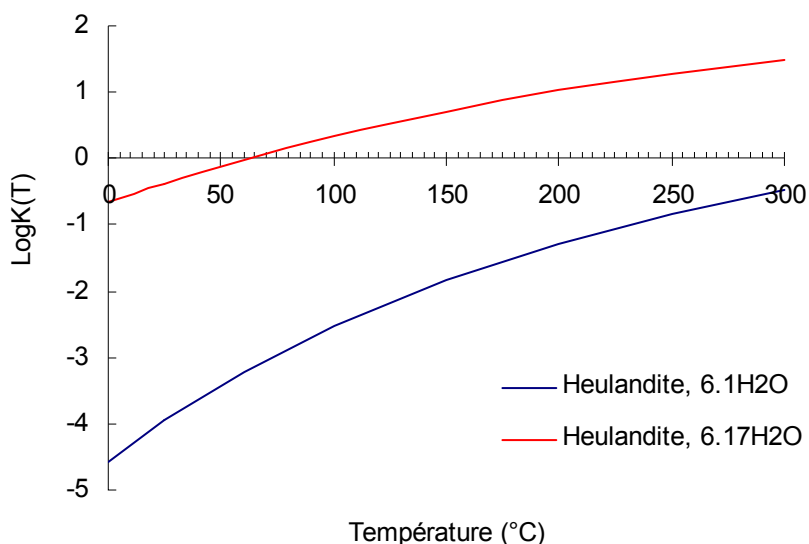


Figure 9 - Fonction $\text{LogK}(T)$ de la réaction d'équilibre entre l'heulandite Ca, le quartz et la laumontite

Le Tableau 8 reprend l'ensemble des modifications qui en découlent.

Procédure	Valeurs
S° : Correction de la mesure de Drebushchak <i>et al.</i> (2000) pour 6.17 H ₂ O	$\text{Na}_{0,36}\text{K}_{0,06}\text{Ca}_{0,86}\text{Al}_{2,14}\text{Si}_{6,86}\text{O}_{18} \cdot 6,17\text{H}_2\text{O}$ $S^\circ = 736 \text{ J/mol.K}$, Drebushchak <i>et al.</i> (2000)
$\Delta H_{f,\text{exp}}$: mesure directe de Kiseleva <i>et al.</i> (2001)	$\Delta H_{f,\text{exp}} = -10\,656,30 \pm 8,6 \text{ kJ/mol}$ $\text{LogK}(25^\circ\text{C}) = 2,41$
Constantes d'échange Ca/Na et Ca/K de Fridriksson <i>et al.</i> (2004)	Pôle-Na, $\text{LogK}(25^\circ\text{C}) = 2,80$ Pôle-Ca, $\text{LogK}(25^\circ\text{C}) = 2,46$
Enthalpie des réactions d'échange Ca/Na et Ca/K de Fridriksson <i>et al.</i> (2004)	Pôle-Na, $\Delta H_{f,\text{exp}} = -10\,612,85 \text{ kJ/mol}$ Pôle-Ca, $\Delta H_{f,\text{exp}} = -10\,667,20 \text{ kJ/mol}$
Cp(25) : Estimations Vieillard (2008)	Pôle Na : $305,68 \text{ J/mol.K}$ Pôle K : $249,65 \text{ J/mol.K}$

Tableau 8 - Modifications des constantes retenues pour les pôles heulandite.

4.7. ZÉOLITE CA-P

Il s'agit d'un minéral très proche de la gismondine du point de vue de la structure. Ces phases apparaissent systématiquement dans les ciments bas pH riches en aluminium. Pour autant, étant donnée notre précédente sélection pour la gismondine, il pourrait être intéressant de les distinguer de cette dernière. En effet, nous avons évalué, sur la Figure 10, le domaine de stabilité de la gismondine en contexte cimentaire, à partir des

valeurs des propriétés sélectionnées précédemment. Le champ de stabilité apparaît très étendu, faisant presque disparaître celui de la chabazite et de la straetlingite.

Or, de nombreux auteurs, et notamment Atkins *et al.* (1994), font état de la précipitation de zéolites dans des ciments bas pH, pauvres en portlandite et en calcium. Par contre, ils caractérisent une zéolite particulière, la zéolite Ca-P, dont la structure serait proche de la gismondine. Comme l'explique Sherman (1999), il s'agit de l'analogue synthétique, très proche structuralement de la gismondine. Dans certains travaux, la dénomination est particulièrement ambiguë (Huertas *et al.*, 2009). On connaît la même similarité entre les zéolites X/Y et la faujasite. La zéolite A par contre ne connaît pas d'analogue naturel.

Dans leurs travaux ultérieurs, Glasser *et al.* (1998) confondent le minéral synthétique et le minéral naturel sous l'appellation commune de gismondine. Or, si l'on considère que la straetlingite est une phase stable au moins à 25 °C, d'après Atkins *et al.* (1994), elle serait à l'équilibre dans ces conditions avec un CSH de faible rapport C/S (mais supérieur à 1) et une katoite substituée en Si (paragénèses usuelles pour les ciments bas pH). Nous avons pu calculer, sur la base du diagramme représenté sur la Figure 11, que cette condition fixe à $\text{LogK} = 43,3$ la limite inférieure de la constante d'équilibre d'une zéolite Ca-P à 25 °C. De la même manière, la condition d'un équilibre avec un CSH de rapport C/S > 1 fixe à 47 la limite supérieure, $\text{LogK} = 45,15$.

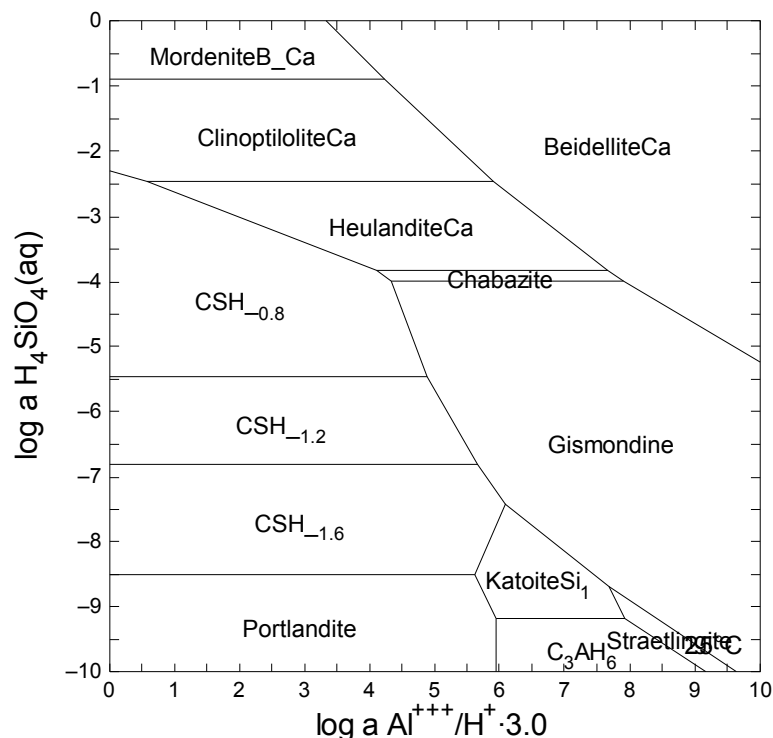


Figure 10 - Domaine de stabilité de la gismondine, à 25 °C, $\text{Ca}^{++} = 10^{-2} \text{M}$.

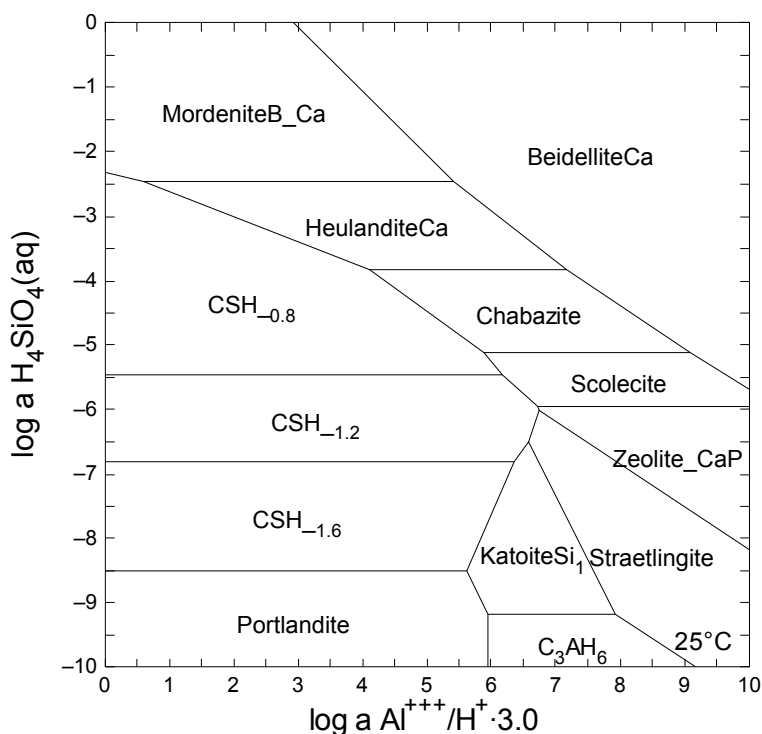


Figure 11 - Domaine de stabilité de la zéolite Ca-P, à 25 °C, $Ca^{++} = 10^{-2} M$.

Pourtant, Atkins *et al.* (1994) ont réalisé une série d'expérimentations afin de définir les propriétés thermodynamiques de cette phase mais les compositions de solutions qu'ils reportent ne comportent pas la concentration en silice. Le défaut d'électroneutralité des solutions est de 30 % à 25 °C et augmente avec la température. Il est difficile de faire usage de ces résultats. Par contre, les relations entre phases peuvent nous aider à estimer une valeur raisonnable pour cette constante. De même à 80 °C, Atkins *et al.* (1994) indiquent que la straetlingite devient métastable en particulier vis-à-vis de l'assemblage katoiteSi/zéolite CaP/gibbsite. Dans notre cas, cela fixe la valeur de la constante d'équilibre à 80 °C à 28,07. La relation de Van't Hoff permet alors de calculer l'enthalpie de réaction de la phase, soit -527,74 kJ/mol soit une enthalpie de formation de -11 129,11 kJ/mol. La Figure 12 illustre le domaine de stabilité de la zéolite Ca-P, fondée sur la métastabilité de la straetlingite dans ces conditions.

Étant donnée la capacité d'échange très importante de ce matériau, il peut être intéressant de pouvoir fournir les propriétés thermodynamiques de la forme sodique (Glasser *et al.*, 1998). Malheureusement, nous n'avons pas identifié d'autres études que celle de Atkins *et al.* (1994) concernant la stabilité de ces phases. Nous limiterons la présente sélection à la phase CaP.

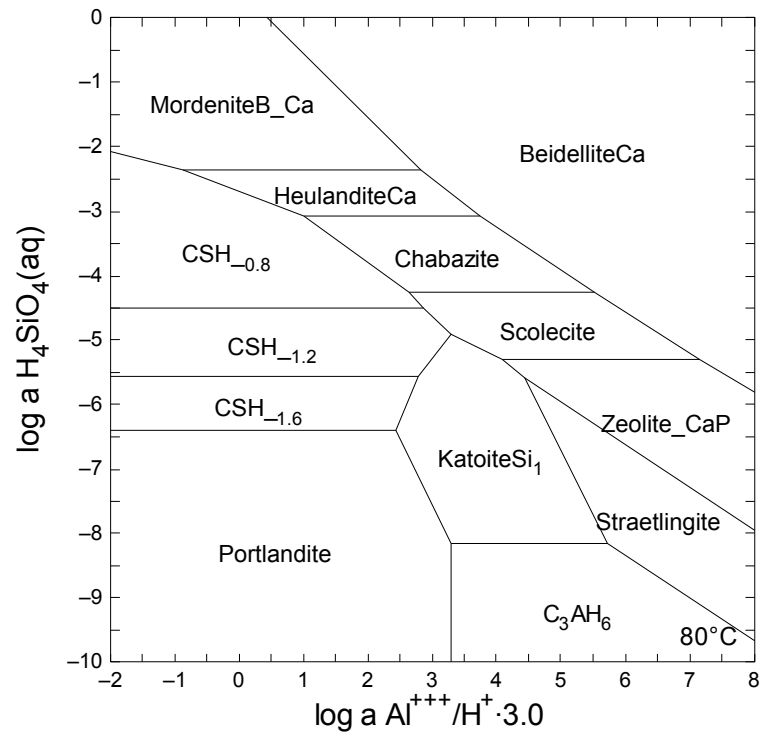


Figure 12 - Domaine de stabilité de la zéolite Ca-P, à 80 °C, Ca⁺⁺ = 10⁻²M.

	Formule	LogK (25 °C)	ΔH_f° kJ.mol ⁻¹	Δ kJ.mol ⁻¹	S° J.mol ⁻¹ .K ⁻¹	Δ J.mol ⁻¹ .K ⁻¹	V° cm ³ .mol ⁻¹	C_p (25 °C) J.mol ⁻¹ .K ⁻¹
Analcime	Na _{0,99} Al _{0,99} Si _{2,01} O ₆ .H ₂ O	6,64	-3308,00 ^a	3,3	231,08 ^a	0,23	97,09 ^a	212,38 ^b
Phillipsite-K	KAlSi ₃ O ₈ .3H ₂ O	0,04 ^c	-4841,86		390,57 ^d	1,20	148,97 ^e	351,41
Phillipsite-Na	NaAlSi ₃ O ₈ .3H ₂ O	1,45 ^c	-4811,66		382,53 ^d	1,20	149,69 ^e	330,96
Phillipsite-Ca	Ca _{0,5} AlSi ₃ O ₈ .3H ₂ O	2,32 ^c	-4824,02		342,38 ^d	1,20	151,15 ^e	321,86
Natrolite	Na ₂ (Al ₂ Si ₃)O ₁₀ .2H ₂ O	19,31	-5718,60 ^f	5,5	359,73 ^f	0,72	169,20 ^g	359,23 ^f
Scolecite	CaAl ₂ Si ₃ O ₁₀ .3H ₂ O	16,63	-6049,00 ^f	5,5	367,42 ^f	0,73	172,30 ^g	382,81 ^f
Stilbite	NaCa ₂ (Al ₆ Si ₁₃)O ₃₆ .16H ₂ O	3,74	-22579,71 ^h		1622,56 ^h		664,70 ^h	1697,03 ^h
Stellerite	Ca ₂ Al ₄ Si ₁₄ O ₃₆ .14H ₂ O	6,90	-21656,24 ^h		1604,73 ^h		666,50 ^h	1573,96 ^h
MordeniteCa	Ca _{0,515} Al _{1,03} Si _{4,97} O ₁₂ .3.1H ₂ O	-2,92 ⁱ	-6662,19		493,57 ⁱ		209,80 ^j	443,11 ^g
MordeniteJ	Ca _{0,289} Na _{0,382} Al _{0,94} Si _{5,06} O ₁₂ .3.468H ₂ O	-4,18	-6738,44 ^k	4,5	486,54 ^k	0,97	212,40 ^k	484,45 ^k
ClinoptiloliteCa	Ca _{0,55} (Si _{4,9} Al _{1,1})O ₁₂ .3.9H ₂ O	-2,35 ^l	-6923,33		498,99 ^l		209,66 ^e	481,02
ClinoptiloliteNa	Na _{1,1} (Si _{4,9} Al _{1,1})O ₁₂ .3.5H ₂ O	-0,09 ^l	-6782,36		502,72 ^l		214,78 ^e	470,38 ^l
ClinoptiloliteK	K _{1,1} (Si _{4,9} Al _{1,1})O ₁₂ .2.7H ₂ O	-1,23 ^l	-6568,41		507,66 ^l		210,73 ^e	454,31 ^l
MerlinoiteNa	Na _{1,04} Al _{1,04} Si _{1,96} O ₆ .2.27H ₂ O	10,54	-3681,43 ^m		283,43 ^m		114,04 ^m	305,68 ^m
MerlinoiteK	K _{1,04} Al _{1,04} Si _{1,96} O ₆ .1.69H ₂ O	11,59	-3537,60 ^m		270,48 ^m		112,91 ^m	249,65 ^m
Zéolite CaP	Ca ₂ Al ₄ Si ₄ O ₁₆ .9H ₂ O	45,15 ⁿ	-11129,11 ⁿ		975,40		305,70 ^e	872,11 ^l
Wairakite	CaAl ₂ Si ₄ O ₁₂ .2H ₂ O	14,42	-6646,70 ^p	6,3	400,70 ^p		193,56 ^e	401,04 ^q
Laumontite	CaAl ₂ Si ₄ O ₁₂ .4H ₂ O	11,66	-7251,00 ^p	5,6	483,80 ^r	2,10	207,53 ^e	542,23 ^l
HeulanditeCa	Ca _{1,07} Al _{2,14} Si _{6,86} O ₁₆ .6.17H ₂ O	2,46 ⁿ	-10667,20 ^s	8,6	700,94		322,06 ^e	719,05 ^l
HeulanditeNa	Na _{2,14} Al _{2,14} Si _{6,86} O ₁₆ .6.17H ₂ O	2,80 ⁿ	-10612,85 ^s	8,6	838,29		325,00 ^e	719,05 ^l
Gismondine	Ca ₂ Al ₄ Si ₄ O ₁₆ .9H ₂ O	38,96	-11179,80 ^o		742,24 ^l		315,07 ^e	869,26 ^l
Chabazite	CaAl ₂ Si ₄ O ₁₂ .6H ₂ O	11,51	-7826,44 ^t		614,00 ^u		251,16 ^e	681,19

Tableau 9 - Constantes thermodynamiques finalement retenues pour l'ensemble des phases.

En italique : valeurs recalculées ; (a) Synthèse de Neuhoff et al. (2004), fondée sur des mesures expérimentales ; (b) Johnson et al. (1982) ; (c) Calculé en combinant les données de Hess (1966) et Shibue et al. (1981) ; (d) Calculé à partir des mesures de Hemingway et Robie (1984) ; (e) calculé à partir de la densité donnée par Coombs et al. (1997) ; (f) Johnson et al. (1983) ; (g) Robie et Hemingway (1995) ; (i) Ce travail, d'après Benning et al. (2001) ; (j) Estimation Vieillard (2008) ; (k) Johnson et al. (1992) ; (l) Ce travail, d'après Wilkin et Barnes (1998) ; (m) Ce travail, d'après Donahoe et al. (1990) ; (n) Ce travail ; (o) Estimation, méthode de Chermak et Rimstidt (1989) ; (p) Kiseleva et al. (1996) ; (q) Neuhoff et Wang (2007) ; (r) Paukov et Fursenko (2000) ; (s) D'après Kiseleva et al. (2001) ; (t) Ce travail, d'après Shim et al. (1999) ; (u) Ce travail, d'après Belitsky et al. (1982).

5. Discussion

5.1. SOURCES D'INCERTITUDE

La sélection que nous présentons constitue un effort pour tenter d'apporter des éléments de cohérence parmi un ensemble de mesures ou de méthodes de calcul assez disparates. Nous pouvons à présent lister, suivant le paramètre étudié et la voie de mesure ou de calcul retenus, les sources d'incertitudes relevées au cours de ce travail :

- composition : la composition de la phase étudiée constitue la première et peut-être la plus importante source d'incertitude. Lorsqu'une constante d'équilibre est calculée à partir de relations de phases (cas de la phillipsite), le calcul suppose une hypothèse sur la composition de la phase. De même lorsque les domaines de stabilité sont calculés, au titre de la vérification par exemple, on suppose encore que la composition de la phase correspond à celle pour laquelle la sélection a été réalisée. Mais les zéolites montrent des domaines étendus de solution solide ou d'échange cationique qui peuvent fausser les relations de phases. Une autre interrogation vient avec la mesure de la quantité d'eau présente dans la phase. On a vu dans le cas de l'heulandite que celle-ci varie suivant les auteurs pour un même matériau, entraînant une incertitude trois fois supérieure à l'incertitude de mesure. De plus, il est certain que les proportions d'eau présentes diminuent, suivant les zéolites, avec l'augmentation de température ce qui peut modifier les relations de phases. Nous n'avons pas tenu compte de cet effet dans la sélection. Enfin, nous relevons encore la présence d'éléments chimiques « exotiques » dans les compositions de certains minéraux naturels tels que Sr, Ba ou Ti. Leur présence limite l'usage qui peut être fait des propriétés mesurées, du point de vue de la modélisation numérique, par exemple ;
- enthalpie de formation : deux techniques ont été utilisées par les différents auteurs, la calorimétrie de dissolution dans HF et la calorimétrie de dissolution dans le borate de plomb. *A priori*, le principe même de la mesure dans le borate de plomb, entraîne une volatilisation de l'eau et donc des difficultés pour mesurer la contribution de ce constituant à l'enthalpie totale. Au terme de ce travail, ce point n'apparaît pas aussi déterminant qu'on aurait pu le penser ;
- équilibres en solution : le travail réalisé sur la mordénite et la clinoptilolite montre que l'équilibre est atteint lentement, même pour des températures proches de 90 °C. On peut alors se demander si les facteurs cinétiques ne jouent pas un rôle dans l'établissement des équilibres dans le milieu naturel.

Au delà de ces remarques, nous avons en permanence été confrontés à des ensembles de mesures réalisées sur des phases de compositions différentes. Les différences de composition peuvent provenir de la quantité d'eau ou de la composition en cations échangeables. Dans ce cas, il est possible de revenir à une composition commune si les constantes d'échange et les énergies d'hydratation ont été acquises.

Par contre, lorsque les différences touchent le squelette silicaté, il n'est plus possible de trouver une formule commune. Comme l'a montré Neuhoff *et al.* (2004), il est seulement possible de relier les mesures d'enthalpie de formation ou d'entropie au moyen de relations plus ou moins empiriques. Mais cela nécessite un grand nombre de mesures. Le remarquable travail réalisé par Neuhoff *et al.* (2004) constitue un exemple malheureusement unique pour les zéolites.

5.2. PROPOSITIONS POUR UN MODÈLE « ZÉOLITES »

L'ensemble des propriétés retenues dans le cadre de cette étude figure dans le Tableau 9. Grâce à cette sélection, nous avons pu réaliser un certain nombre de diagrammes de prédominance qui permettent, dans une certaine mesure, d'évaluer la pertinence des constantes sélectionnées. Tout d'abord, pour les zéolites calciques, on constate sur la Figure 13 et la Figure 14, que la gismondine occupe une place prépondérante alors que cette phase n'est pas très commune dans le milieu naturel. Il est certain que la sélection surestime la stabilité de cette phase ce qui n'est pas étonnant puisque l'ensemble des propriétés est estimé. Nous proposons d'écarter la gismondine de la sélection faute de pouvoir réaliser une vérification plus poussée des valeurs sélectionnées. Par rapport à la première sélection (Blanc, 2008), on note la réintégration de la scolécite parmi les phases stables du système, sans que le domaine de stabilité de celle-ci ne masque celui des autres minéraux. C'est un point important dans la mesure où les propriétés thermodynamiques de cette phase sont issues d'un jeu de données cohérentes acquises par mesure directe par Johnson *et al.* (1983).

À présent, nous relevons sur la Figure 15 à 25 °C, la présence d'heulandite Ca à la place de la phillipsite Ca. Il est possible dans ce cas de définir un modèle de haute température et un modèle de basse température en incluant ou pas l'heulandite Ca suivant le cas. Mais comme les formes sodiques et potassiques de la phillipsite semblent stables (voir plus loin), elles sont donc susceptibles de jouer un rôle effectif sans qu'il soit nécessaire d'écarter l'heulandite Ca de la sélection. Nous préférons donc conserver l'heulandite Ca au sein de cette sélection.

La Figure 16 et la Figure 17 illustrent les relations de phase en présence de sodium. Par rapport à la première sélection (Blanc, 2008), on note l'apparition de l'analcime parmi les phases stables du système. Le domaine de stabilité de celle-ci n'est pas très étendu à 25 °C, mais il s'élargit à 60 °C ce qui est assez satisfaisant. Par contre, l'albite n'apparaît qu'à 147 °C du fait de la concurrence de la phillipsite Na ce qui montre que cette phase est probablement trop stable actuellement.

La Figure 18 et la Figure 19 illustrent les relations de phase en présence de potassium. Il est intéressant de constater l'apparition du microcline à basse température. En fait la transition avec la phillipsite K s'opère à 39 °C. On constate encore une certaine compatibilité des domaines de stabilité avec ceux des minéraux argileux.

Enfin, la Figure 20 fournit une illustration différente des relations de phases en présence de calcium. On constate que le domaine de stabilité de la mordénite est relativement étendu comparativement aux autres phases. Cela dit, il s'agit d'un

domaine marqué par les fortes concentrations en silice où assez peu d'observations minéralogiques sont disponibles pour une évaluation.

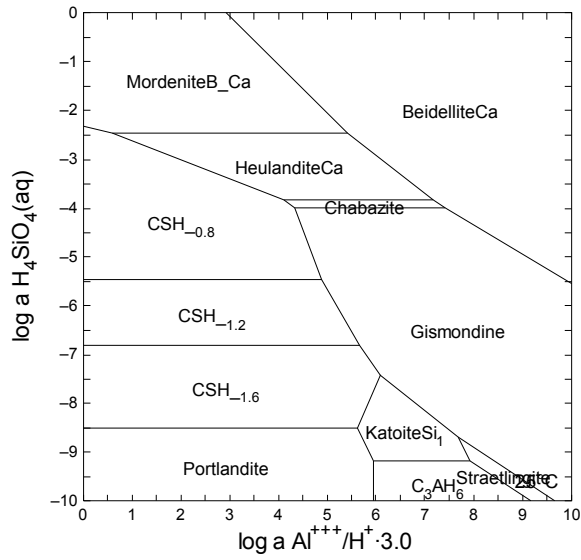


Figure 13 - Stabilité des minéraux dans le système $\text{CaO} - \text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{H}_2\text{O}$, à 25 °C.

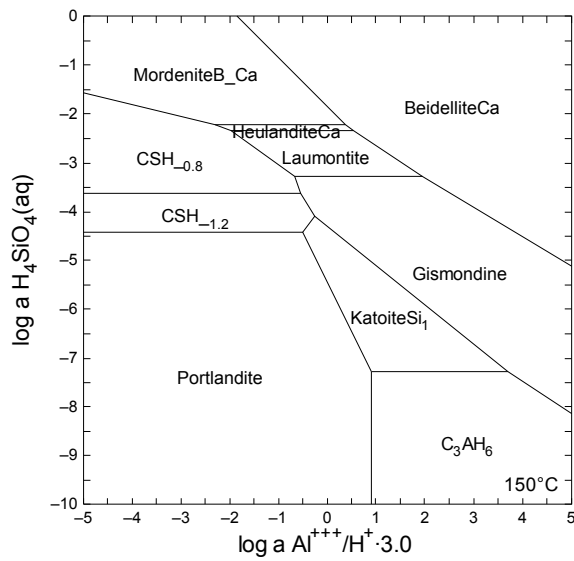


Figure 14 - Stabilité des minéraux dans le système $\text{CaO} - \text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{H}_2\text{O}$, à 150 °C.

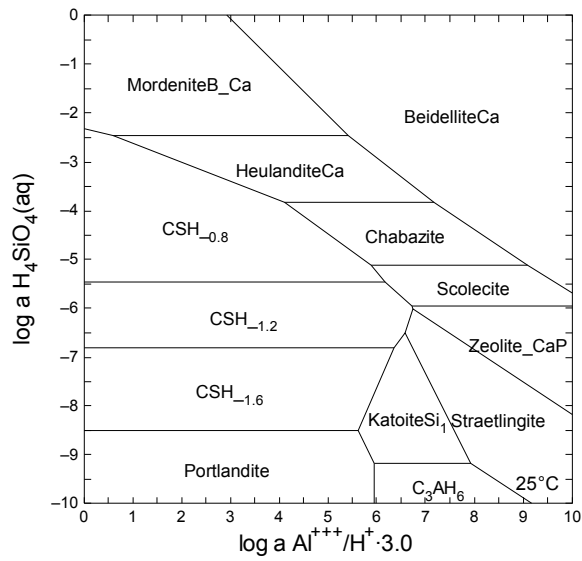


Figure 15 - Stabilité des minéraux dans le système $\text{CaO} - \text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{H}_2\text{O}$, à 25 °C, en l'absence de gismondine et de scolecite.

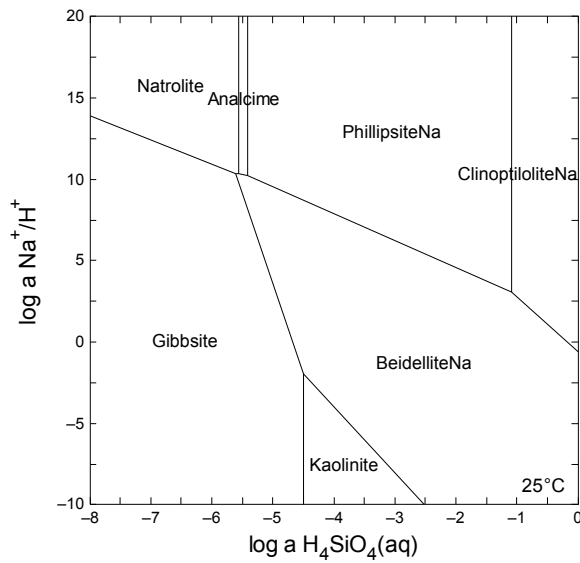


Figure 16 - Stabilité des minéraux dans le système $\text{Na}_2\text{O} - \text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{H}_2\text{O}$, à 25 °C.

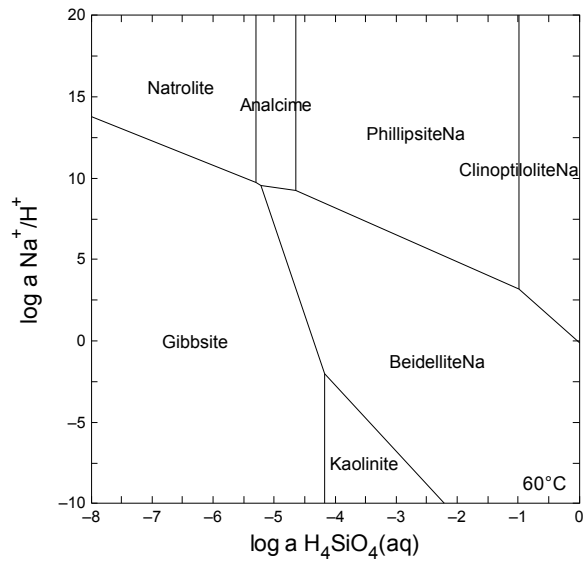


Figure 17 - Stabilité des minéraux dans le système $\text{Na}_2\text{O} - \text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{H}_2\text{O}$, à 60°C .

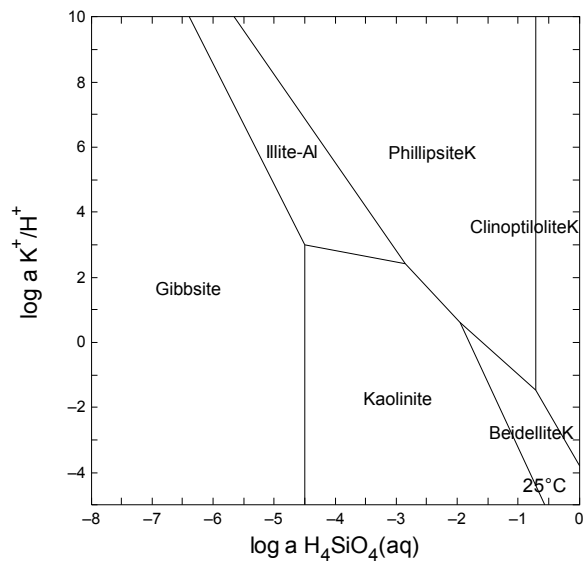


Figure 18 - Stabilité des minéraux dans le système $\text{K}_2\text{O} - \text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{H}_2\text{O}$, à 25°C .

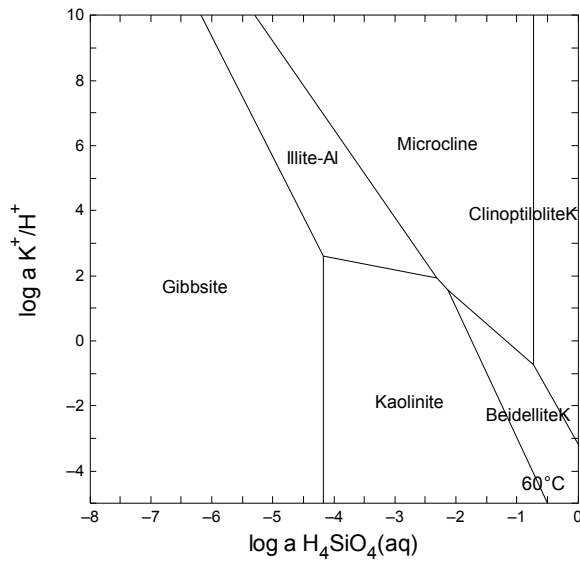


Figure 19 - Stabilité des minéraux dans le système $K_2O - SiO_2 - Al_2O_3 - H_2O$, à $60^\circ C$.

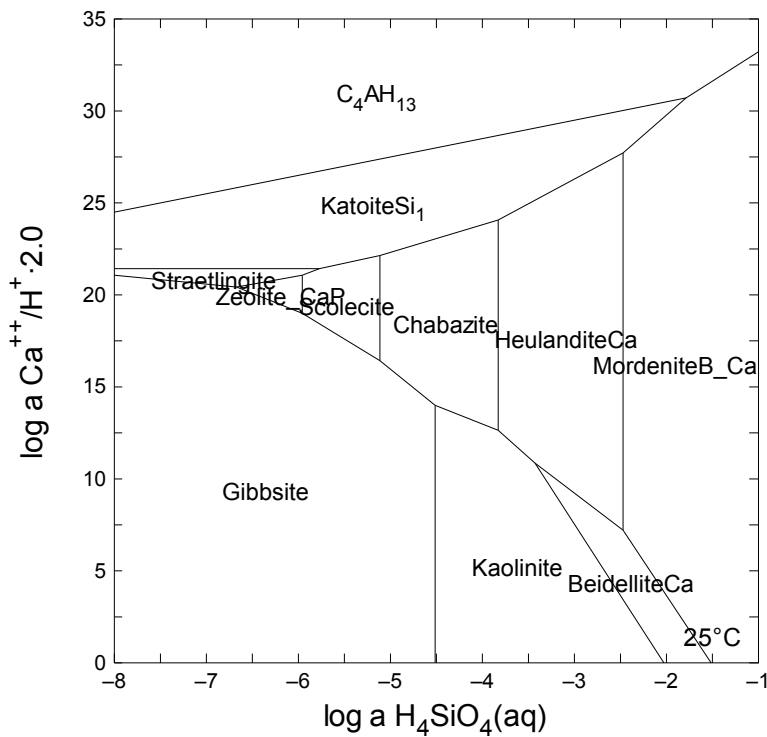


Figure 20 - Stabilité des minéraux dans le système $CaO - SiO_2 - Al_2O_3 - H_2O$, à $25^\circ C$.

6. Conclusion

Le présent document propose une sélection pour les propriétés thermodynamiques des zéolites. Ce travail a permis de préciser les valeurs de référence et de mettre en lumière certaines relations de phase. Il met également l'accent sur certains manques, certaines lacunes dans la littérature. Nous notons que malheureusement, ces lacunes concernent des phases particulièrement importantes dans le domaine du stockage comme la gismondine, la chabazite, mais aussi la phillipsite.

La gismondine a dû être écartée de la sélection et les propriétés de la chabazite et de la phillipsite ont été obtenues par calcul indirect ou par estimation ce qui fragilise la sélection et pourrait expliquer le domaine de stabilité peut-être trop étendu de la phillipsite Na. De même, le domaine de stabilité de la mordénite calculé à partir de la présente sélection est large et peu sensible à la température. Cela pourrait être lié à des imprécisions sur les valeurs de ses propriétés thermodynamiques.

Par rapport à la première sélection (Blanc, 2008), un certain nombre de changements sont intervenus :

- apparition d'un domaine de stabilité pour l'analcime en raison des modifications de l'enthalpie de formation de la natrolite ;
- réintégration de la scolécite parmi les phases potentiellement stables du système ;
- extension de domaine de stabilité de la mordénite suite à la correction d'une erreur d'ajustement.

Les changements intervenus permettent d'obtenir des relations de phases plus proches des observations de terrain déjà publiées en particulier en ce qui concerne l'analcime et la scolécite.

Le document doit être vu comme une première approche, autorisant la prise en compte des zéolites dans les modèles géochimiques en contexte de stockage mais non suffisant pour lever l'ensemble des ambiguïtés apparues au cours du travail.

7. Bibliographie

Atkins M., Glasser F., Moroni L.P. and Jack J.J. (1994) - Thermodynamic Modeling of Blended Cements at Elevated Temperatures (50°C-90°C). DOE-HMIP-94-001. Washington, District of Columbia: U.S. Department of Energy.

Belitsky I.A., Gabuda S.P., Drebuschak V.A., Naumov V.N., Nogteva V.V. and Paukov I.E. (1982) - Heat capacity of chabazite in the temperature range of 5 to 316K, entropy and enthalpy at standard conditions. *Geokhimiya*, 12, p. 444-446.

Benning L.G., Wilkin R.T. and Barnes H.L. (2000) - Solubility and stability of zeolites in aqueous solution: II. Calcic clinoptilolite and mordenite: *American Mineralogist*, v. 85, p. 495-508.

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

Blanc P. (2008) - Thermochimie – Sélection de constantes thermodynamiques pour les zéolites. Rapport final. Rapport BRGM/RP-56854-FR.

Carey J.W. and Navrotsky A. (1992) - The molar enthalpy of dehydration of cordierite. *American Mineralogist*, 77, p. 930-936.

Chermak J.A. and Rimstidt J.D. (1989) - Estimating the thermodynamic properties (DG°f and DH°f) of silicate minerals at 298 K from the sum of polyhedral contributions. *American Mineralogist* 74, p. 1023-1031.

Chipera S.J. and Apps J.A. (2001) - Geochemical stability of natural zeolites. In: D.L. Bish and D.W. Ming, Editors, Natural Zeolites: Occurrence, Properties, Applications, Reviews in Mineralogy and Geochemistry, Mineralogical Society of America, Blacksburg, Virginia, USA, p. 117-161.

Cho M., Maruyama S. and Liou J.G. (1987) - An experimental investigation of heulandite-laumontite equilibrium at 1000 to 2000 bar: *Contributions to Mineralogy and Petrology*, v. 97, p. 43-50.

Coombs D.S., Alberti A., Armbruster T., Artioli G., Colella C., Galli E., Grice J.D., Liebau F., Mandarino J.A., Minato H., Nickel E.H., Passaglia E., Peacor D.R., Quartieri S., Rinaldi R., Ross M., Sheppard R.A., Tillmanns E., Vezzalini G. (1997) - Recommended nomenclature for zeolite minerals - report of the subcommittee on zeolites of the international mineralogical association, commission on new minerals and mineral names. *Canadian Mineralogist*, 35, p. 1571-1606.

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

Donahoe R.J., Hemingway B.S. and Liou J.G. (1990) - Thermochemical data for merlinoite. I, Low temperature heat capacities entropies and enthalpies of solutions of 298.15 of six synthetic samples having various Si/Al and Na/(Na+K) ratios. *American Mineralogist* 75, 188-200.

Drebushchak V.A. (1990) - Calorimetric studies on dehydrated zeolites: natrolite, heulandite, chabazite and mordenite. *Geochemistry International* (5), 123-130.

Drebushchak V.A., Naumov V.N., Nogteva V.V., Belitsky I.A. and Paukov I.E. (2000) - Low-temperature heat capacity of heulandite: comparison with clinoptilolite. *Thermochimica Acta*, vol. 348, n° 1-2, p. 33-40.

Dyer A. and Zubair M. (1998) - Ion-Exchange in Chabazite. *Microporous and Mesoporous Materials*, 22, 135–150.

Fridriksson T., Neuhoff P.S., Arnorsson S. and Bird D.K. (2001) - Geological constraints on the thermodynamic properties of the stilbite-stellerite solid solution in low-grade metabasalts. *Geochimica Cosochimica Acta*, v. 65, p. 3993-4008.

Fridriksson T., Neuhoff P.S., Viani B.E. and Bird D.K. (2004) - Binary ion-exchange experiments on heulandite at 55 and 85°C involving Ca²⁺, Sr²⁺, Na⁺ and K⁺. *American Journal of Science*, v. 304, p. 287-332.

Fyfe W.S., Turner F.J. and Verhoogen J. (1958) - Chapter II Metamorphic reactions and metamorphic facies., Vol. 73 (ed. G.S. o. A. Memoir), pp. 21-51.

Gaucher E.C. and Blanc P. (2006) - Cement/clay interactions - A review: Experiments, natural analogues, and modeling. *Waste Management* 26(7), 776-788.

Gaucher E.C., Blanc P., Matray J.-M. and Michau N. (2004) - Modeling diffusion of an alkaline plume in a clay barrier. *Applied Geochemistry* 19(10), 1505-1515.

Giret A., Verdier O., Nativel P. (1992) - The zeolitization model of Kerguelen islands, Southern Indian Ocean. In: Recent Progress in Antarctic Earth Science, Yoshida *et al.* (eds.), Terrapub, Tokyo, pp. 457-463.

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

Helgeson H.C., Delany J.M., Nesbitt H.W. and Bird D.K. (1978) - Summary and critique of the thermodynamic properties of rock-forming minerals: *American Journal of Sciences*, v. 278A, p. 1- 229.

Hemingway B.S. and Robie R.A. (1984) - Thermodynamic properties of zeolites - low temperature heat capacities and thermodynamic functions for phillipsite and clinoptilolite. Estimates of the thermochemical properties of zeolitic water at low temperature. *Amer. Miner.*, 69, p. 692-700.

- Hess P.C.** (1966) - Phase equilibria of some minerals in the $K_2O-Na_2O-Al_2O_3-SiO_2-H_2O$ system at 25° and 1 atm. *Am. J. Sci.* 264, pp. 289-309.
- Holland T.J. B. and Powell R.** (1998) - An internally consistent thermodynamic data set for phases of petrological interest. *Journal of Metamorphic Geology*, 16, p. 309-343.
- Howell D.A., Johnson G.K., Tasker I.R. and O'Hare P.A.G., Wise W.S.** (1990) - Thermodynamic properties of the zeolite Stilbite. *Zeolites* 10, p. 525-531.
- Huertas F.J., Hidalgo A., Rozalén M.L., Pellicione S., Domingo C., García-González C.A., Andrade C., Alonso C.** (2009) - Interaction of bentonite with supercritically carbonated concrete. *Applied Clay Science*, Volume 42, p. 488-496.
- Johnson G.K., Flotow H.E. and O'Hare P.A.G.** (1983) - Thermodynamic studies of zeolites: natrolite mesolite and scolecite. *American Mineralogist* 68, p. 1137-1145.
- Johnson G.K., Flotow H.E., O'Hare P.A.G. and Wise W.S.** (1982) - Thermodynamic studies of zeolites: analcime and dehydrated analcime. *American Mineralogist* 67, p. 736-748.
- Johnson G.K., Flotow H.E., O'Hare P.A.G. and Wise W.S.** (1985) - Thermodynamic studies of zeolites: heulandite. *American Mineralogist* 71, 1065-1071.
- Johnson G.K., Tasker I.R. and Flotow H.E.** (1986) - Thermodynamic studies of zeolites: mordenite and dehydrated mordenite. Clay Mineral Society abstracts. Jackson Mississippi, p. 18.
- Johnson G.K., Tasker I.R., Flotow H.E. and O'Hare P.A.G.** (1992) - Thermodynamic studies of mordenite, dehydrated mordenite and gibbsite. *American Mineralogist* 77(1-2), p. 85-93.
- Johnson G.K., Tasker I.R., Jurgens R. and O'Hare P.A.G.** (1991) - Thermodynamic studies of Zeolites-Clinoptilolite. *Journal of Chemical Thermodynamics* 23(5), p. 475-484.
- Johnson G.K., Tasker I.R., Jurgens R. and O'Hare P.A.G.** (1991) - Thermodynamic studies of zeolites □ clinoptilolite. *Journal of Chemical Thermodynamics*, 23, p. 475-484.
- Kiseleva I.A., Ogorodova L.P., Mel'chakova L.V., Belitskii I.A. and Fursenko B.A.** (1997) - Thermochemical investigation of natural fibrous zeolites. *European Journal of Mineralogy* 9(2), p. 327-332.
- Kiseleva I.A., Ogorodova L.P., Mel'chakova L.V., Belitskii I.A. and Fursenko B.A.** (1998) - Thermodynamic characteristics of thomsonite and edingtonite. Vestnik Moskovskogo Universiteta Seria 4 *Geologija* 3, p. 27-32.
- Kiseleva I., Navrotsky A., Belitskii I.A. and Fursenko B.** (2001) Thermochemical study of calcium zeolites- heulandite and stilbite. *American Mineralogist* 86, p. 448-455.

Kiseleva I., Navrotsky A., Belitskii I.A. and Fursenko B.A. (1996) - Thermochemistry and phase equilibria in calcium zeolites. *American Mineralogist* 81(5-6), p. 658-667.

Kristmannsdóttir H. and Tómasson J. (1978) - Zeolite zones in geothermal areas in Iceland. In: L.B. Sand and F.A. Mumpton, Editors, *Natural Zeolites*, Pergamon Press Ltd, p. 227-284.

Liou J.G. (1970) - Synthesis and stability relations of wairakite. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 27, p. 259-282.

Liou J.G. (1971) - P-T stabilities of laumontite, wairakite, lawsonite, and related minerals in the system $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8\text{-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$, *Journal of Petrology*, 12, p. 379-411.

Mel'chakova L.V., Ogorodova L.P., Kiseleva I.A. and Belitskii I.A. (2003) - A Calorimetric Study of Natural Zeolites: Phillipsite and Harmotome. *Russian Journal of Physical Chemistry* 77, p. 1-5.

Mercury L., Vieillard P. and Tardy Y. (2001) - Thermodynamic of ice polymorphs and "Ice-like" water in hydrates and hydroxides: *Applied Geochemistry*, v. 16, p. 161-181.

Murphy W.M., Pabalan R.T., Prikryl J.D. and Goulet, C.J. (1996) - Reaction kinetics and thermodynamics of aqueous dissolution and growth of analcime and Na-clinoptilolite at 25°C: *American Journal of Science*, v. 296, p. 128-186.

Neuhoff P.S. and Wang J. (2007) - Heat capacity of hydration. *American Mineralogist* 92, p. 1358-1367.

Neuhoff P.S., Stebbins J.F. and Bird D.K. (2003) - Si-Al disorder and solid solution in analcime, chabazite, and wairakite. *American Mineralogist*, v. 88, p. 410-423.

Ogorodova L.P., Kiseleva I.A., Mel'chakova L.V. and Belitskii I.A. (2002) - Thermodynamic properties of calcium and potassium chabazites. *Geochemistry International*, 40, p. 466-471.

Ogorodova L.P., Mel'chakova L., Kiseleva I.A. and Belitskii I.A. (2003) - Thermodynamic properties of natural zeolites of the gismondine-Harronite group. *Russian Journal of Physical Chemistry*, 77, p. 1543-1545.

Paukov I.E. and Fursenko B.A. (1998) - Low-temperature heat capacity and thermodynamic functions of laumontite. *Geokhimiya*, vol. 12, p.1301-1303.

Paukov I.E., Belitskii I.A., Fursenko B.A. and Kovalevskaya Y.A. (1997) - Low-temperature thermodynamic properties of natural stellerite. *Geokhimiya*, vol. n° 10, p. 1070-1072.

Robie R.A. and Hemingway B.S. (1995) - Thermodynamic properties of minerals and Related Substances at 298.15 K and 1 bar (10^5 pascals) pressure and higher temperature.

Savage D. (1996) - Zeolite Occurrence, Stability and Behaviour: A contribution to Phase III of the Jordan Natural Analogue Project. DOE/HMIP/RR/95.020.

Sherman J.D. (1999) - Synthetic zeolites and other microporous oxide molecular sieves, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 96 (1999), p. 3471

Shim S.H., Navrotsky A., Gaffney T.R. and Macdougall J.E. (1999) - Chabazite: Energetics of hydration, enthalpy of formation, and effect of cations on stability. *American Mineralogist*, 84, p. 1870-1882.

Vieillard P. (1995) Estimation of enthalpy of formation of some zeolites from their refined crystal structures. *Zeolites* 15(3), p. 202-212.

Vieillard P. (2008) - Estimation des entropies et capacités calorifiques des zeolites. Rapport CNRS-Hydrasa 2008, 29 p.

Wilkin R.T. and Barnes H.L. (1998) - Solubility and stability of zeolites in aqueous solution: I. Analcime, Na-, and K-clinoptilolite. *Amer. Mineral.*, 83, p. 746-761.

Yang S.Y., Navrotsky A. and Wilkin R.T. (2001) - Thermodynamics of ion-exchanged and natural clinoptilolite. *American Mineralogist*, 86, p. 438-447.

Zeng Y. and Liou J.G. (1982) - Experimental investigation of yugawaralite–wairakite equilibrium, *American Mineralogist*, 67, p. 937-943.



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