

BUREAU DE RECHERCHES GÉOLOGIQUES ET MINIÈRES

SERVICE GÉOLOGIQUE NATIONAL
B.P. 6009 - 45 Orléans (02) - Tél.: (38) 66.06.60

LIXIVIATION des MÉTAUX en TRACES

Essais préliminaires sur le granite de FLAMANVILLE
(Manche)

R. CARLY - J.N. GONY



Département MINÉRALURGIE

B.P. 6009 - 45 Orléans (02) - Tél.: (38) 66.06.60

72 SGN 013 MIN

Janvier 1972

R E S U M E

La présente étude de " Lixiviation des métaux en Traces " rend compte des essais d'orientation effectués au cours de l'année 1971 , dans le cadre du programme de travaux propres du département Minéralurgie du B.R.G.M. Ils ont été effectués en vue de déterminer les possibilités d'extraction par voie chélatante d'éléments de valeur présents à très faible teneur dans des fissures ou défauts d'une roche .

Ces essais ont été réalisés à partir du granite de FLAMANVILLE (Manche) préalablement broyé à 1 mm . Ils ont été conduits parallèlement, en phase statique (c'est-à-dire en colonnes) et en phase dynamique (par agitation et rotation de flacons) .

Les essais statiques ont été rapidement contrariés par des effets de colmatage des colonnes. En revanche, les essais dynamiques ont permis de corroborer qualitativement les conclusions des travaux de J. GONI sur " la localisation et la distribution des éléments en traces dans les minéraux et les roches granitiques " .

Toutefois, sur le plan quantitatif, les résultats obtenus demeurent encore faibles et inégaux : les rendements d'extraction varient de 2 à 23 % suivant les éléments extraits (Pb , Mn , Cu , Ni , Co , Cr) .

=====

S O M M A I R E

	Pages
CHAPITRE PREMIER :	
Introduction.....	1
CHAPITRE DEUXIEME :	
Le granite de Flamanville.....	3
CHAPITRE TROISIEME :	
Données d'extraction.....	4
3.1. Données théoriques sur les éléments extractibles.....	4
311. Plomb.....	4
312. Manganèse.....	4
313. Cuivre.....	5
314. Nickel.....	6
315. Cobalt.....	7
316. Chrome.....	7
3.2. Phénomènes de complexation.....	8
Figure 1 : Solubilité apparente de l'hydroxyde de plomb (II) en fonction du pH.....	10
Figure 2 : Solubilité apparente de l'hydroxyde de plomb (IV) en fonction du pH.....	11
Figure 3 : Potentiels normaux apparents approximatifs des systèmes oxydo-réducteurs du plomb en fonction du pH.....	12
Figure 4 : Solubilité apparente du sulfure et de l'hydroxyde de manganèse (II) en fonction du pH.....	13
Figure 5 : Potentiels normaux apparents approximatifs des systèmes oxydo-réducteurs du manganèse en fonction du pH.....	14
Figure 6 : Solubilité apparente de l'hydroxyde de cuivre (I) en fonction du pH.....	15
Figure 7 : Solubilité apparente de l'hydroxyde de cuivre (II) en fonction du pH.....	16
Figure 8 : Potentiels normaux apparents approximatifs des systèmes oxydo-réducteurs du cuivre en fonction du pH.....	17
Figure 9 : Solubilité apparente du sulfure et de l'hydroxyde de nickel (II) en fonction du pH.....	18
Figure 10 : Potentiels normaux apparents approximatifs des systèmes oxydo-réducteurs du nickel en fonction du pH.....	19
Figure 11 : Solubilité apparente en fonction du pH des hydro- xydes de cobalt (II) et de cobalt (III).....	20
Figure 12 : Potentiels normaux apparents approximatifs des systèmes oxydo-réducteurs du cobalt en fonction du pH.....	21
Figure 13 : Solubilité apparente, en fonction du pH, des hydro- xydes de Cr (VI), de Cr (III) et de Cr (II).....	22
Figure 14 : Potentiels d'oxydo-réduction apparents approxima- tifs des systèmes oxydo-réducteurs du chrome.....	23

Sommaire (Suite 2)

	P a g e s
CHAPITRE QUATRIEME :	
Méthode expérimentale	24
4.1. Préparation mécanique de l'échantillon	24
4.2. Réactifs utilisés	24
4.3. Appareillage	25
CHAPITRE CINQUIEME :	
Résultats expérimentaux	26
5.1. Teneurs des éléments en traces dans la roche	26
5.2. Essais statiques	26
5.3. Essais dynamiques	28
CHAPITRE SIXIEME :	
Discussion	31
6.1. Lixiviation à l'eau déminéralisée	31
6.2. Lixiviation à l'acide nitrique	31
6.3. Lixiviation chélatante (acides citrique et oxalique)	32
CHAPITRE SEPTIEME :	
Conclusion	33
	o ooo
BIBLIOGRAPHIE	35
	o ooo
ANNEXES :	
Tableau A : Résultats d'analyse des solutions de lixiviation	37
Tableau B : Résultats des extractions exprimés en mg et % extraits	38
Tableau C : Poids des divers éléments dans les échantillons traités	39
Tableau D : Evolution du pH et du potentiel d'oxydo-réduction de la solution nitrique lors de l'essai statique	40
Tableau E : Evolution du pH et du potentiel d'oxydo-réduction de la solution acide citrique - oxalique lors de l'essai dynamique	40
Tableau F : Complexes de l'acide citrique avec certains cations métalliques et leurs constituants de stabilité	41
Tableau G : Complexes de l'acide oxalique avec certains cations métalliques et leurs constituants de stabilité	42

CHAPITRE PREMIER

INTRODUCTION

En conclusion d'une étude sur la localisation et la distribution des éléments en traces dans les minéraux et roches granitiques, J. GONI (1) attire particulièrement l'attention sur :

. La localisation des éléments en traces :

Les éléments en traces sont très fréquemment incorporés dans les discontinuités naturelles ou accidentelles du milieu ,

- intercrystallines :

C'est le cas, en particulier, du chrome, du cuivre, du plomb, du zinc, des lanthanides, du cobalt, du nickel, etc... qui sont accumulés aux interfaces des minéraux de certains granites ;

- intracrystallines :

Les éléments en traces sont logés dans des discontinuités physiques à l'intérieur des minéraux (cuivre, zinc, dans des tourmalines lithiques; chrome, vanadium, cuivre, zinc dans les biotites, etc...) .

. La mobilité géochimique des éléments en traces :

De l'étude systématique de nombreux échantillons granitiques, l'auteur dégage les remarques essentielles suivantes :

- Les éléments en traces font preuve d'une grande mobilité chimique .
- Leur énergie de liaison au support est très faible .
- Leur entraînement par lessivage, surtout avec des réactifs organiques (chélatants) est facile .
- Le plus souvent, ces éléments ne sont pas exprimés sous forme de minéraux .

Ainsi, après trente semaines de lessivage par percolation au moyen d'agents chélatants, certains taux d'extraction sont remarquables : 98 % du chrome, 88 % du nickel, 56 % du manganèse, etc ...

J. GONI conclut donc à juste titre :

" Bien qu'actuellement les critères économiques s'y opposent, il sera possible de s'attaquer un jour aux roches, surtout plutoniques, comme sources de métaux usuels. Pour le moment, elles constituent des réserves potentielles immenses mais inaccessibles à une technologie classique . "

Quelle pourrait être, quelle devrait être cette technologie ? Telle est la question qui se pose en effet, et nous avons cherché à lui apporter une première réponse en étudiant d'abord le comportement de systèmes classiques de lixiviation .

Pour cela, nous avons voulu bénéficier au mieux des travaux de J. GONI et avons donc travaillé sur le même matériau, avec les mêmes réactifs, mais sur des quantités déjà plus importantes .

Ce rapport rend compte des résultats que nous avons obtenus et des conclusions que nous avons pu tirer .

CHAPITRE DEUXIEME

LE GRANITE de FLAMANVILLE .

Tant en ce qui concerne la situation géographique du massif granitique de Flamanville que la description minéralogique et pétrographique qui en est faite , nous ne donnerons que des extraits de l'ouvrage de J. GONI déjà cité (1) .

Situation géographique .

Le massif granitique de Flamanville est un massif à bords circonscrits situé dans le département de la Manche .

Données minéralogiques et pétrographiques .

La composition modale de la roche est la suivante :

orthose	:	32 %	}	A ces minéraux essentiels, s'ajoutent des minéraux accessoires : sphène , apatite, zircon, magnétite, allanite .
quartz	:	28 %	}	
oligoclase	:	27 %	}	
biotite	:	11 %	}	
hornblende	:	1 %	}	

Cette composition minéralogique définit un granite calco-alcalin de nature granodioritique . De plus, l'examen au microscope révèle l'existence d'un réseau fissural constitué de microfissures, larges de 2 à 3 microns remplies de produits brun-rougeâtre dont les propriétés optiques rappellent celles des oxydes de fer hydratés .

Données géochimiques .

La distribution des éléments en traces ressort plus clairement avec les minéraux isolés qu'avec la roche globale .

Par exemple, la biotite concentre le gallium et le manganèse et est pratiquement le seul minéral renfermant de l'arsenic et du cadmium, et avec la hornblende, de l'antimoine, du chrome, du cobalt, du nickel et du vanadium. Les teneurs en étain sont semblables pour ces deux minéraux .

Le quartz et les feldspaths (alcalins et plagioclases ensemble.) ont montré exceptionnellement des teneurs surprenantes, en particulier pour le plomb et le cuivre dans le quartz ; pour le gallium et le vanadium dans les feldspaths .

CHAPITRE TROISIEME

DONNEES d' EXTRACTION .

3.1. DONNEES THEORIQUES SUR LES ELEMENTS EXTRACTIBLES (2) .

D'après les résultats de J. GONI , nous avons sélectionné les éléments extractibles suivants : plomb , manganèse , cuivre , nickel , cobalt et chrome .

Il nous a paru opportun de rappeler ci-après quelques données sur les propriétés de ces éléments tels qu'ils pourraient exister dans les conditions expérimentales que nous avons définies (pH acide , milieu oxydant) .

Il convient de remarquer que les diagrammes des potentiels oxydo - réducteurs (figures 3 - 5 - 8 - 10 - 12 et 14) correspondent à des concentrations centimolaires, bien plus importantes que celles provenant des essais de lixiviation. Leur intérêt reste, cependant, de montrer l'importance et la variété des systèmes redox mis en jeu suivant les pH .

311 . Plomb .

Si les états ioniques les plus fréquents du plomb sont les états II et IV , seul l'état II peut se présenter expérimentalement .

Influence du pH .

L'hydroxyde plombeux $[Pb(OH)_2]$ amphotère, précipite des solutions centimolaires vers pH 7,2 et vers pH 8,5 des solutions diluées ($10^{-5} M$) . Il se redissout vers pH 13 en donnant les anions PbO_2H^- et PbO_2^{--} (figure 1).

Complexes du plomb II .

Les complexes formés par Pb^{++} sont peu nombreux. Les seuls complexes assez stables sont les complexes acétiques, oxhydrilés organiques et thiosulfuriques .

Composés peu solubles .

La plupart des sels formés par Pb^{++} sont peu solubles dans l'eau , le chromate et le phosphate étant les moins solubles .

312 . Manganèse .

Bien que le manganèse présente toutes les valences de l'état I à l'état VII , ions et composés stables (exception faite des complexes) qui nous intéressent, sont ceux liés à la valence II .

Les propriétés des composés manganoux se rapprochent de celles des composés de Fe (II) , Ni (II) , Co (II) etc...

Influence du pH .

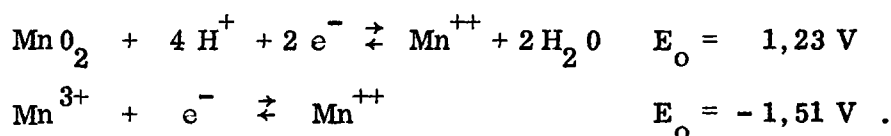
L'hydroxyde $Mn(OH)_2$ précipite des solutions à 10^{-2} M vers pH 8,3 et vers pH 10 pour des solutions très diluées (10^{-5} M). Il ne se redissout, qu'extrêmement peu, en milieu fortement alcalin, sous forme MnO_2H^- .

Complexes .

Les complexes manganoux sont nombreux, mais peu stables, les plus stables étant ceux formés avec CN^- et F^- .

Composés peu solubles .

Les composés peu solubles sont nombreux mais sont rarement très peu solubles.

Oxydo-réduction .

En milieu peu acide, neutre ou alcalin (figure 5) seuls les réducteurs énergiques réduisent jusqu'à Mn^{++} . La plupart du temps, les réactions conduisent jusqu'à MnO_2 . Cependant, en présence d'ions complexants, elles peuvent s'arrêter à Mn^{3+} (domaine Mn_2O_3).

Dismutation .

On voit (figure 5 - que Mn_2O_3 aqueux se dismute en milieu acide en MnO_2 et Mn^{++} .



Mn^{3+} n'existe pas par suite de la très faible solubilité de MnO_2 .

313 . Cuivre .

Si la valence I rapproche le cuivre de Ag^+ , Tl^+ et Au^+ , sa valence II le classe dans le groupe du zinc et est la seule à prendre en considération.

Influence du pH .

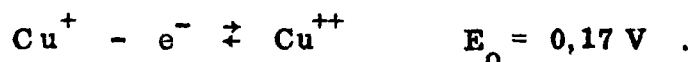
L'hydroxyde $[Cu(OH)_2]$ est précipité d'une solution 10^{-2} M vers pH 5 et vers pH 7 des solutions diluées (10^{-5} M). On obtient, le plus souvent, des sels basiques ou des composés d'adsorption qui se transforment en hydroxydes à pH plus élevé. $Cu(OH)_2$ se redissout à peine en milieu fortement alcalin en donnant CuO_2^- (figure 7).

Composés peu solubles .

De nombreux sels de Cu^{++} sont peu solubles, les moins solubles étant le ferrocyanure et le sulfure .

Complexes .

Les complexes du cuivre II sont nombreux et assez stables avec les composés oxhydrilés organiques .

Oxydo-réduction .

En milieu HCl , il y a formation de complexes CuCl_2^- et CuCl_2

Dismutation .

On voit (figure 8) qu'en milieu acide fort Cu^+ n'existe pas en forte concentration .

314 . Nickel .

Le nickel et le cobalt sont des métaux très voisins. Le nickel ne diffère surtout du cobalt que par la moindre influence de sa valence III . Il présente toutes les valences de I à IV . En solution aqueuse, c'est surtout la valence II qui rapproche le nickel de Fe^{++} , Zn^{++} , Mn^{++} , Co^{++} et Cu^{++} . Les valences III et IV se rencontrent surtout à l'état solide .

Influence du pH .

En principe, $\text{Ni}(\text{OH})_2$ précipite vers pH 7,2 des solutions 10^{-2} M et vers pH 9 des solutions plus diluées (10^{-5} M) mais, pratiquement, on a surtout des sels basiques et des composés d'adsorption (figure 9) .

Complexes .

Le nickel II forme de nombreux complexes. Les complexes aminés , semblables à ceux des cupro-amines, sont assez peu stables, de même que les complexes oxaliques, thiocyanés, méta et pyrophosphoriques .

Composés peu solubles .

Les composés peu solubles sont nombreux. Citons les ferri et ferrocyanures et, surtout, le sulfure NiS .

Oxydo-réduction .

On voit (figure 10) qu'en milieu acide Ni_3O_4 puis Ni_2O_3 se dismutent en NiO_2 et Ni^{++} et, comme NiO_2 n'est pas stable en solution aqueuse, on obtient finalement Ni^{++} et O_2 .

315 . Cobalt .

Le cobalt présente trois stades de valences : II , III et IV . La valence II à considérer, le rapproche de Fe^{++} , Ni^{++} , Mn^{++} etc... La valence III se rencontre surtout à l'état de complexes. A la valence IV , on trouve CoO_2 analogue à NiO_2 et MnO_2 .

Influence du pH .

Le cation Co^{++} existe en solution. L'hydroxyde $Co(OH)_2$ précipite vers pH 7,5 (10^{-2} M) et vers pH 9,5 pour des solutions diluées (10^{-5} M). Comme pour le nickel, ce sont, en général, des sels basiques ou des composés d'adsorption qui précipitent. $Co(OH)_2$ se redissout très légèrement en milieu très fortement alcalin (figure 11) .

Complexes .

$Co(OH)_2$ se dissout en présence de NH_3 et NH_4^+ , par formation de complexes aminés, qui s'oxydent rapidement à l'air en donnant des cobaltamines $[Co(III)]$.

Composés peu solubles .

Les composés peu solubles sont nombreux, les moins solubles étant les ferri et ferrocyanures .

316 . Chrome .

Le chrome présente trois valences. La valence II dans les sels chromeux, la valence III dans les sels chromiques qui sont, de loin, les plus fréquents et la valence VI dans les chromates et bichromates .

Influence du pH .

Les ions chromiques Cr^{3+} et $CrOH^{++}$ sont verts ou violets. L'hydroxyde $[Cr(OH)_3]$ précipite des solutions 10^{-2} M vers pH 4,6 et vers pH 7,5 pour des solutions diluées (10^{-5} M). Il se redissout à pH 13-14 en donnant l'anion CrO_2^{--} (figure 13) .

$Cr(OH)_3$ est souvent colloïdal . Il est flocculé par la précipitation des hydroxydes $[Fe(OH)_3$ et $Al(OH)_3]$ lorsque ceux-ci sont abondants .

Composés peu solubles .

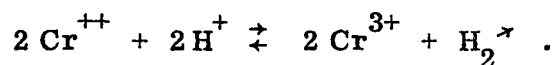
Les composés peu solubles sont peu nombreux .

Complexes .

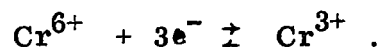
Les complexes chlorhydriques ($CrCl_2^+$ et $CrCl^{++}$) sont assez peu stables. Les complexes oxaliques et citriques sont stables .

Oxydo-réduction .

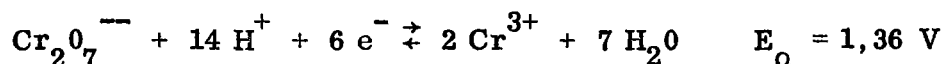
En milieu acide, les sels chromeux sont extrêmement réducteurs. Ils s'oxydent rapidement à l'air. Ils réagissent lentement sur les ions H^+ :



Les sels chromeux réduisent pratiquement tous les autres systèmes (ClO_4^- , NO_3^- en NH_4^+ , Sn^{++} en Sn)



En milieu acide, on a :



mais l'équilibre s'établit lentement .

En milieu très acide $Cr_2O_7^{--}$ est un oxydant assez énergique (figure 14) .

3.2. PHENOMENES de COMPLEXATION .

On appelle coordinats les groupes de complexants (L) liés à un ion métallique donné (M). Dans ces complexes (ML_n), n est le nombre maximum de coordinats fixés et correspond au nombre de coordination de l'ion métallique .

Un coordinat fixé à l'ion métallique par une seule liaison est appelé coordinat unidenté . Fixé par plusieurs liaisons, il est appelé coordinat multidenté . Si ces coordinats forment une structure cyclique, on nomme ces structures chélates et les réactifs multidentés agents chélatants .

La stabilité des chélates est nettement plus élevée que celle des complexes formés avec les coordinats unidentés renfermant des groupes fonctionnels analogues .

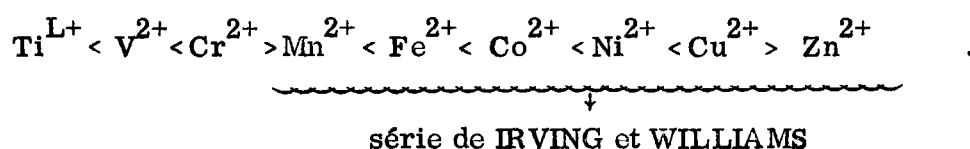
- Aptitude des métaux à la complexation .

D'après A. RINGBOM (3), SCHWARZENBACH classe les cations en trois groupes selon leur tendance à la complexation :

- . Groupe A { cations à configuration de gaz noble
- . Groupe B { cations à sous-couches d complètes (18 électrons)
- . Groupe C { cations de transition à sous-couches d incomplètes .

Cinq des cations dont nous avons envisagé la lixiviation appartiennent au groupe C . Ce sont le manganèse, le cuivre, le nickel, le cobalt et le chrome. Le plomb appartient au groupe B .

La série de IRVING et WILLIAMS constituée des métaux divalents suivants : Mn , Fe , Co , Ni , Cu et Zn se caractérise par le fait que la stabilité des complexes croît jusqu'au cuivre en suivant l'augmentation du potentiel d'ionisation. De plus, les premiers termes de cette série, Mn par exemple , se rapprochent des métaux du groupe A alors que les derniers, Cu par exemple, ressemblent davantage aux métaux du groupe B. Si on ajoute à cette série d'autres métaux de transition divalents de la classification périodique des éléments, on observe la succession suivante dans la stabilité des complexes :



Signalons que, pour certains cations métalliques Pb^{2+} par exemple , l'impossibilité de former certaines liaisons, entraîne leur faible tendance à la complexation .

En pratique, la chélation a pour effet particulier de reculer certains seuils de solubilité comme le montreront les résultats de cette étude . Les tableaux F et G précisent ainsi la variété et les caractéristiques des complexes les plus communs formés par les acides citrique et oxalique .

=====

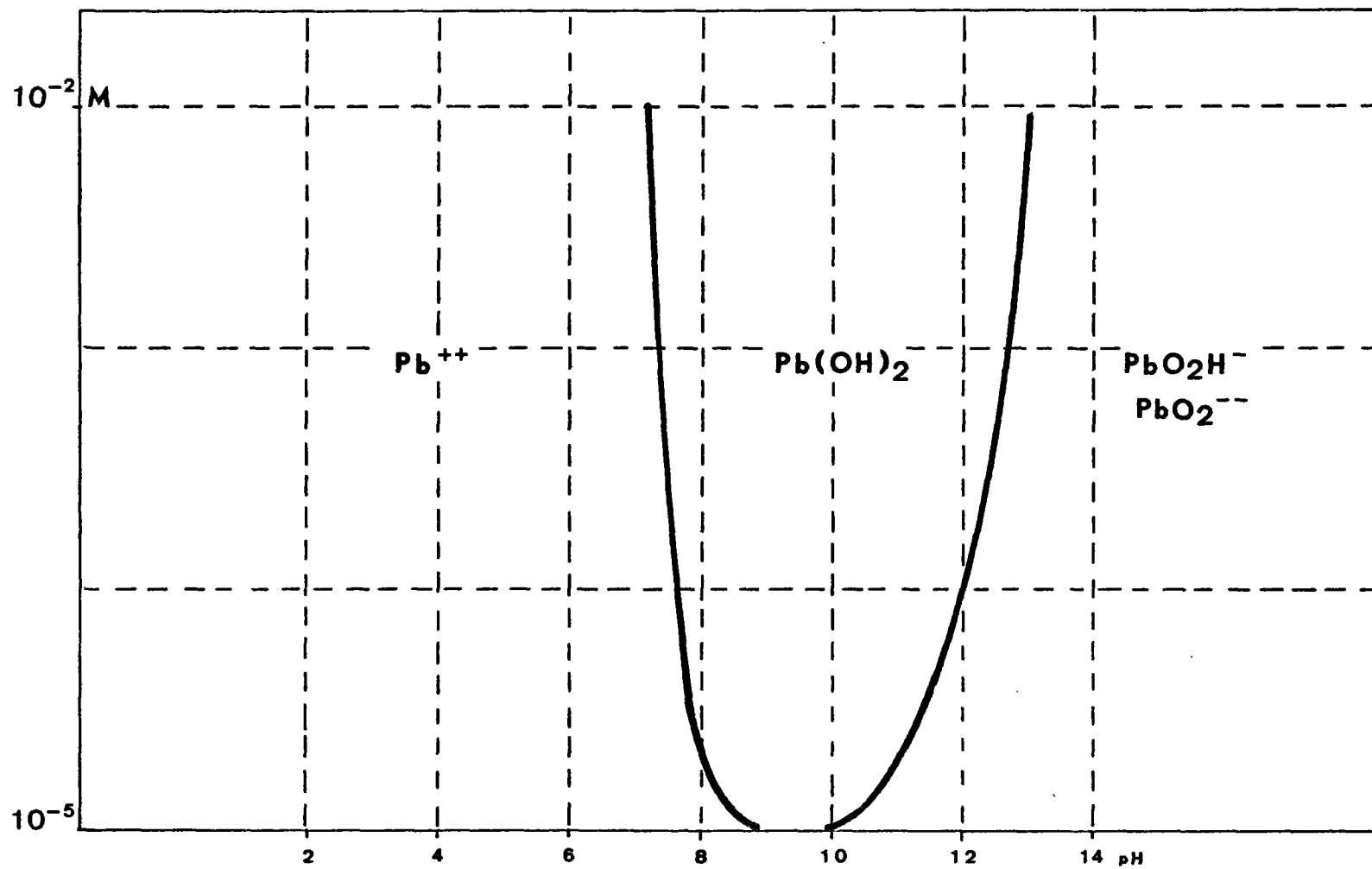


Figure 1 : Solubilité apparente de l'hydroxyde de plomb (II) en fonction du pH .

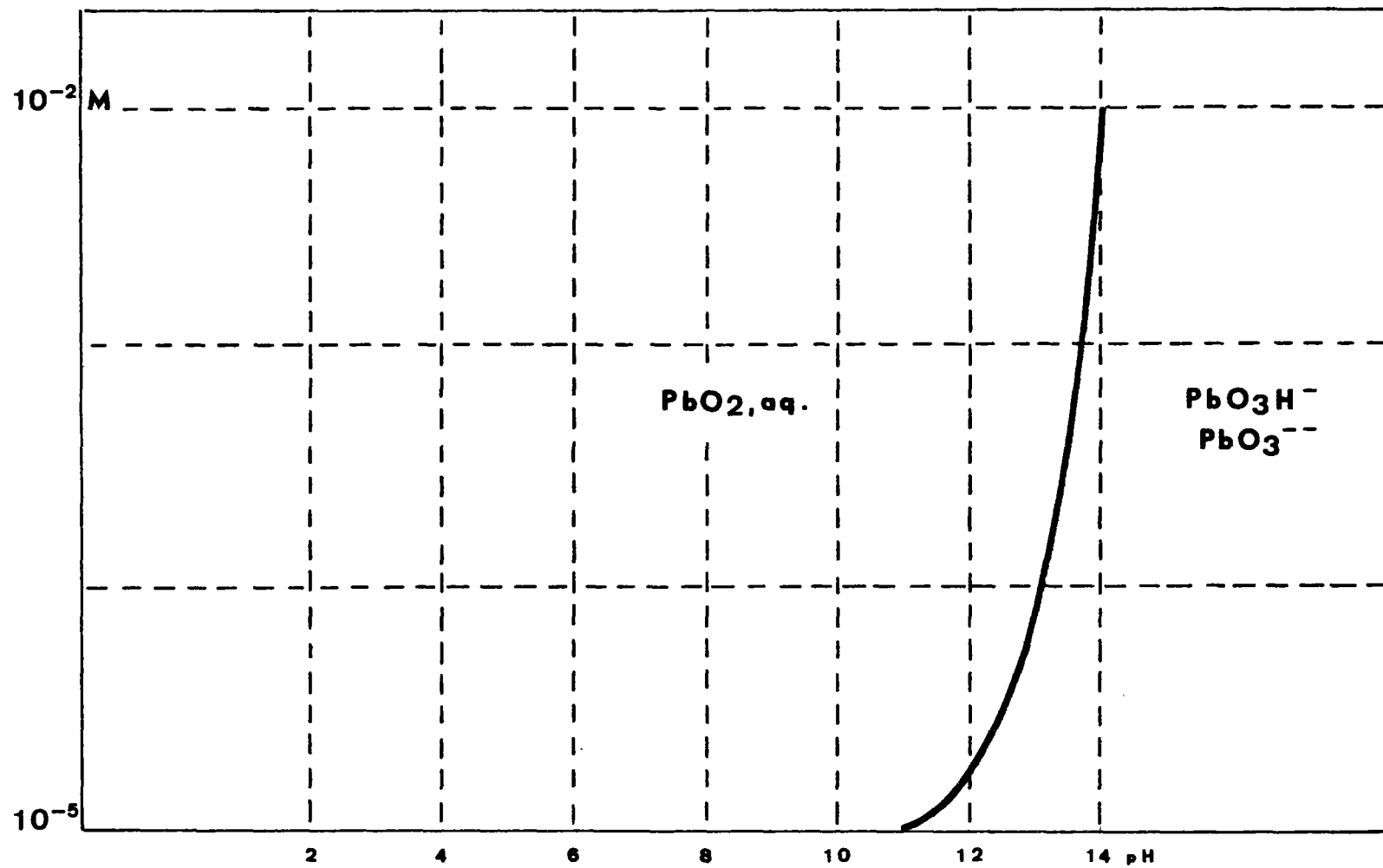


Figure 2 : Solubilité apparente de l'hydroxyde de plomb (IV) en fonction du pH .

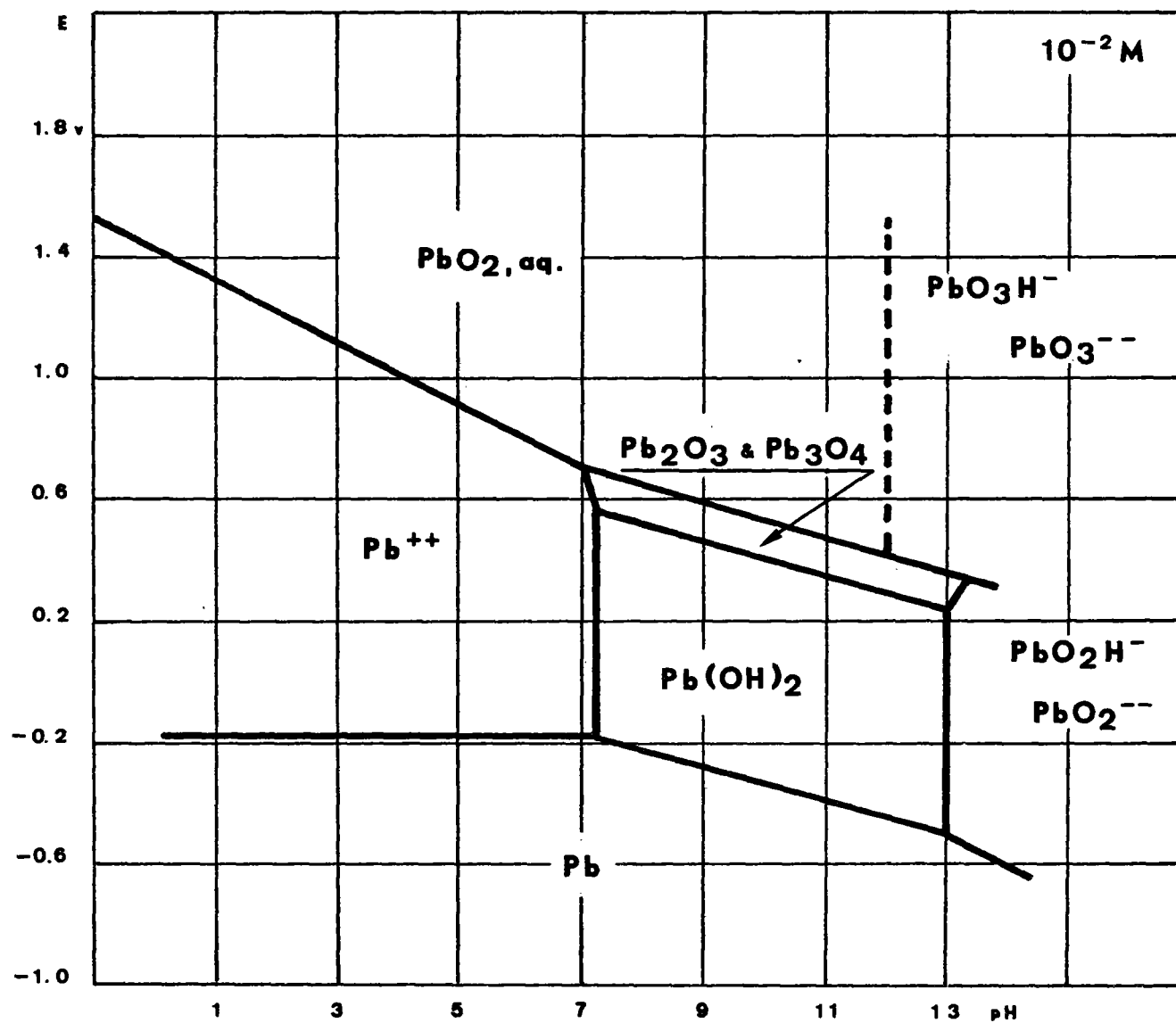


Figure 3 : Potentiels normaux apparents approximatifs des systèmes oxydo-réducteurs du plomb en fonction du pH .

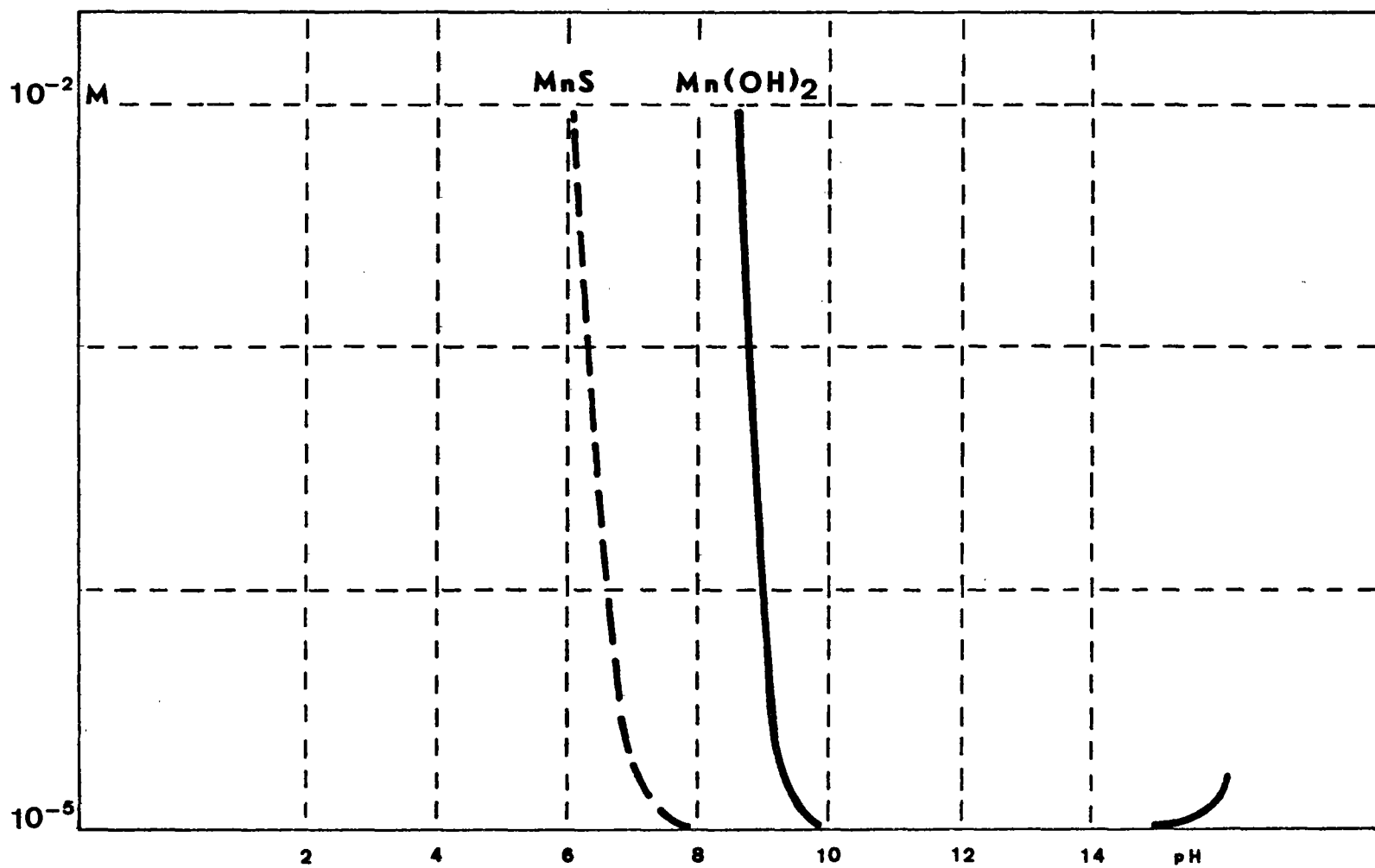


Figure 4 : Solubilité apparente du sulfure et de l'hydroxyde de manganèse (II) en fonction du pH .

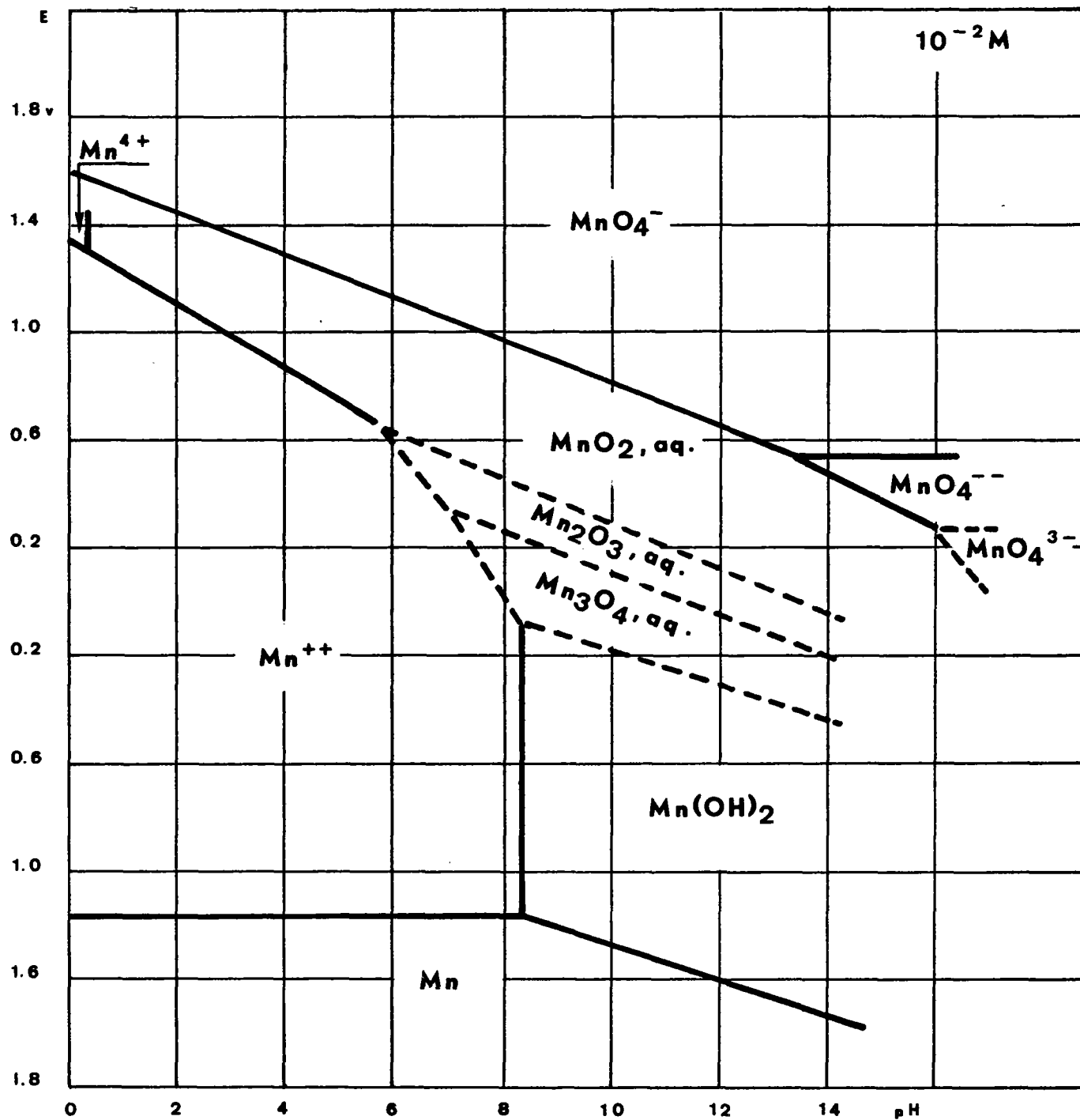


Figure 5 : Potentiels normaux apparents approximatifs des systèmes oxydo-réducteurs du manganèse en fonction du pH .

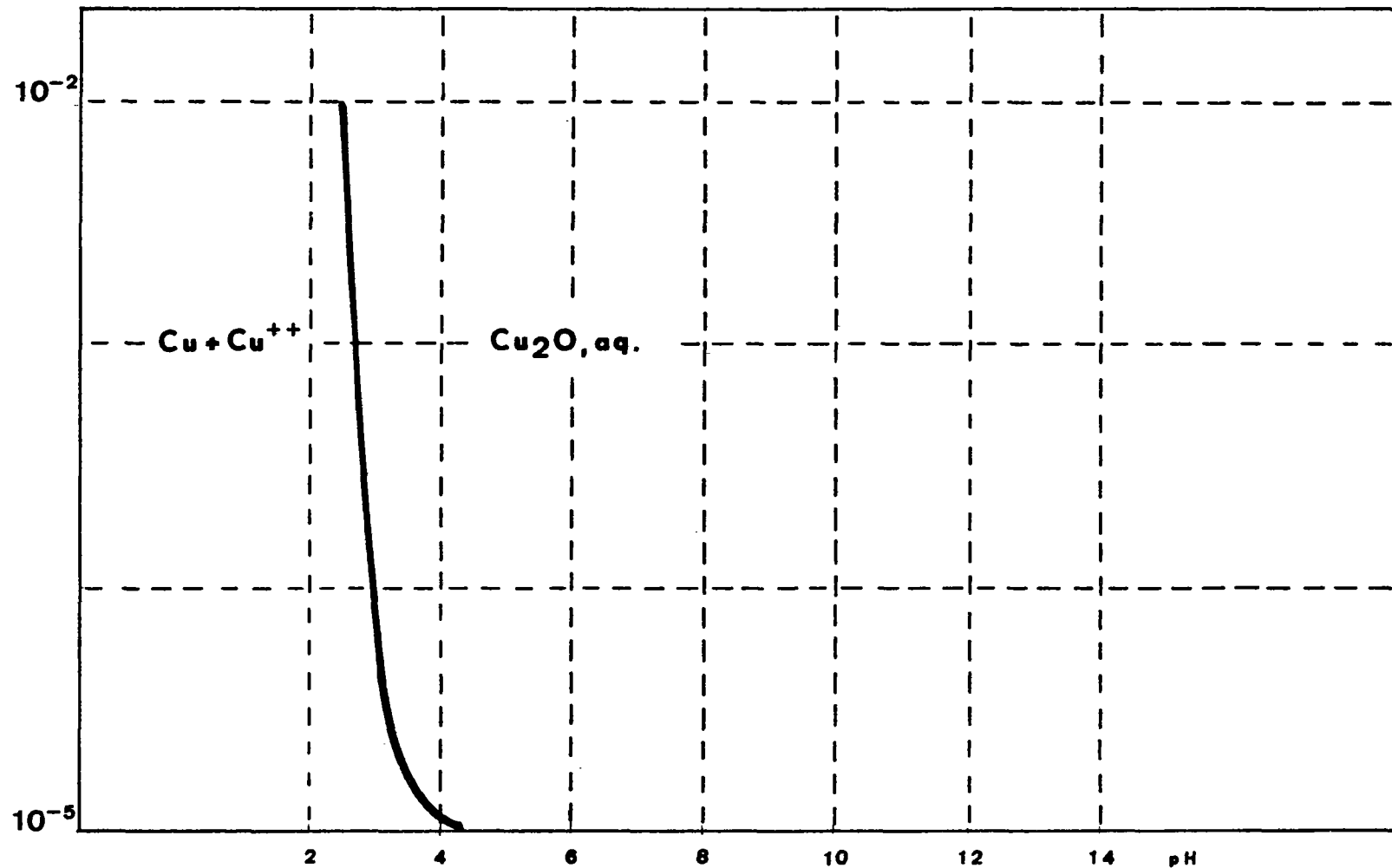


Figure 6 : Solubilité apparente de l'hydroxyde de cuivre (I) en fonction du pH .

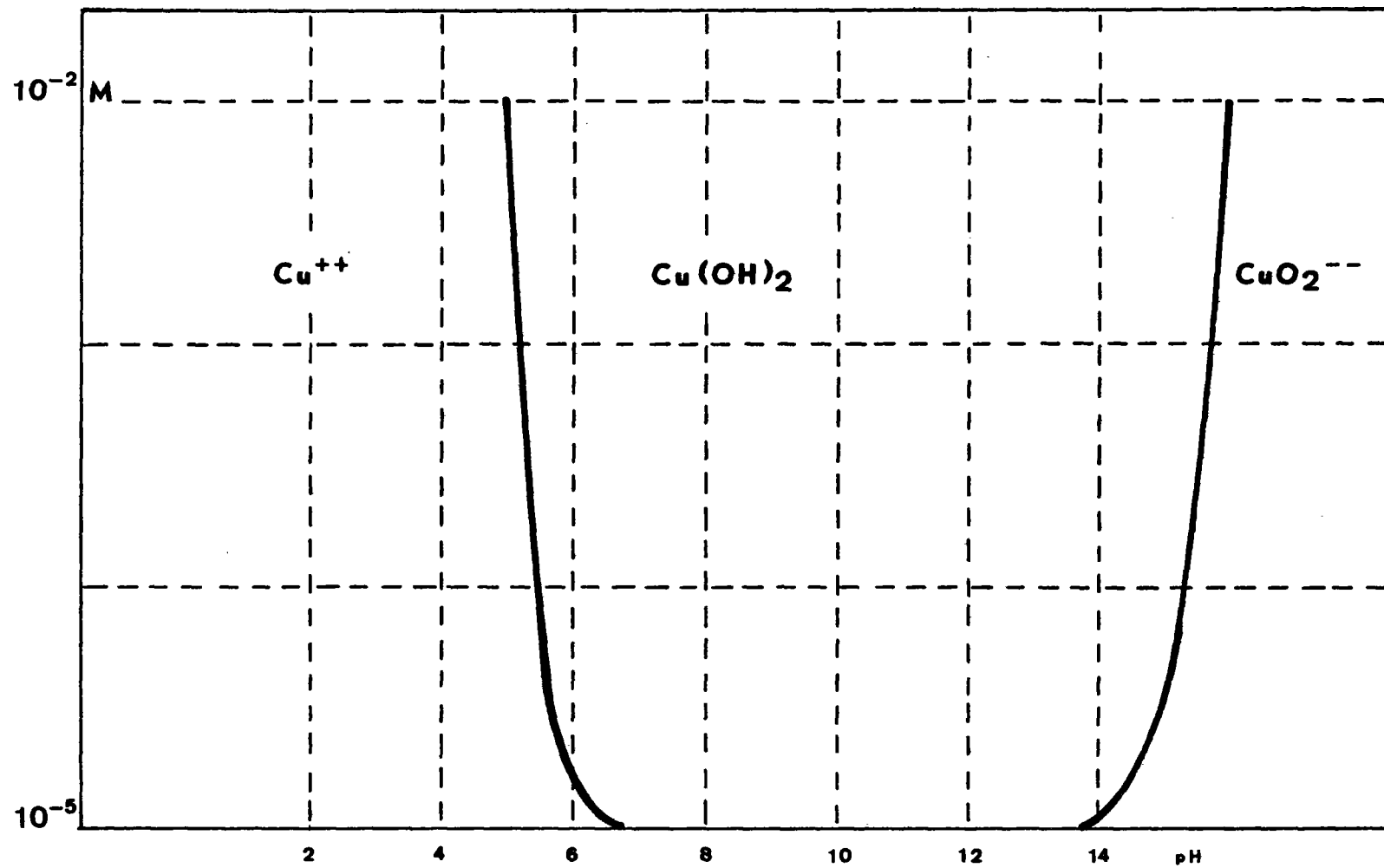


Figure 7 : Solubilité apparente de l'hydroxyde de cuivre (II) en fonction du pH .

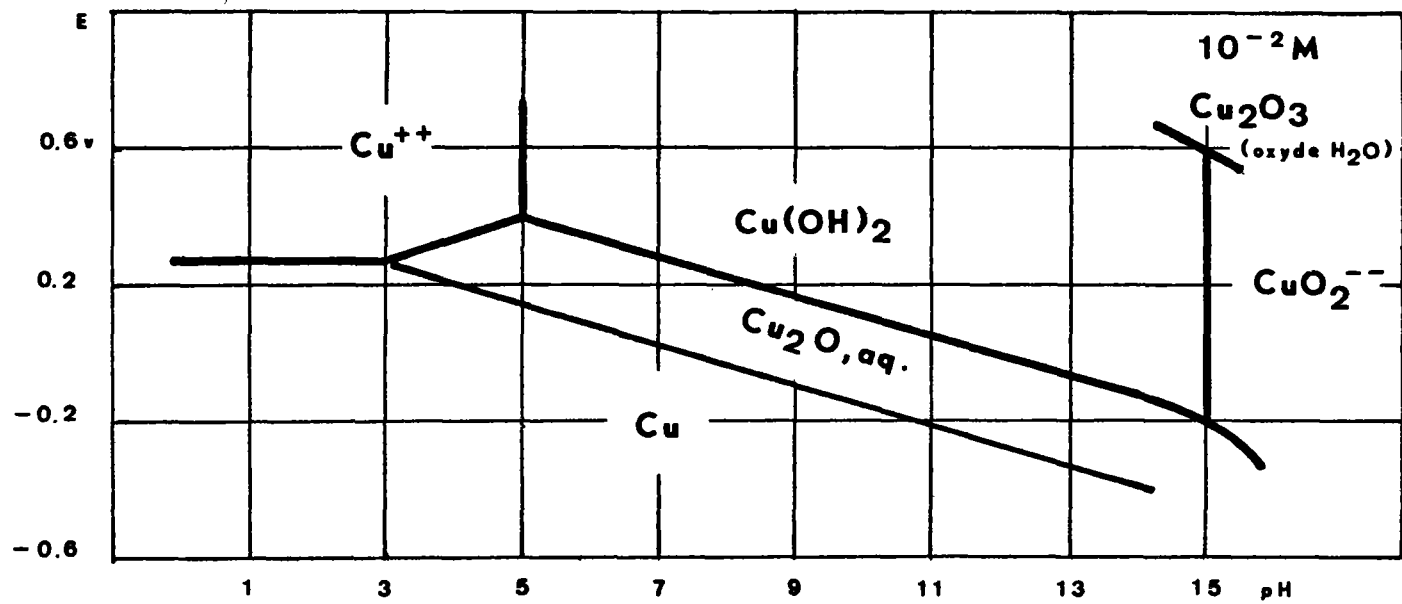


Figure 8 : Potentiels normaux apparents approximatifs des systèmes oxydo-réducteurs du cuivre en fonction du pH .

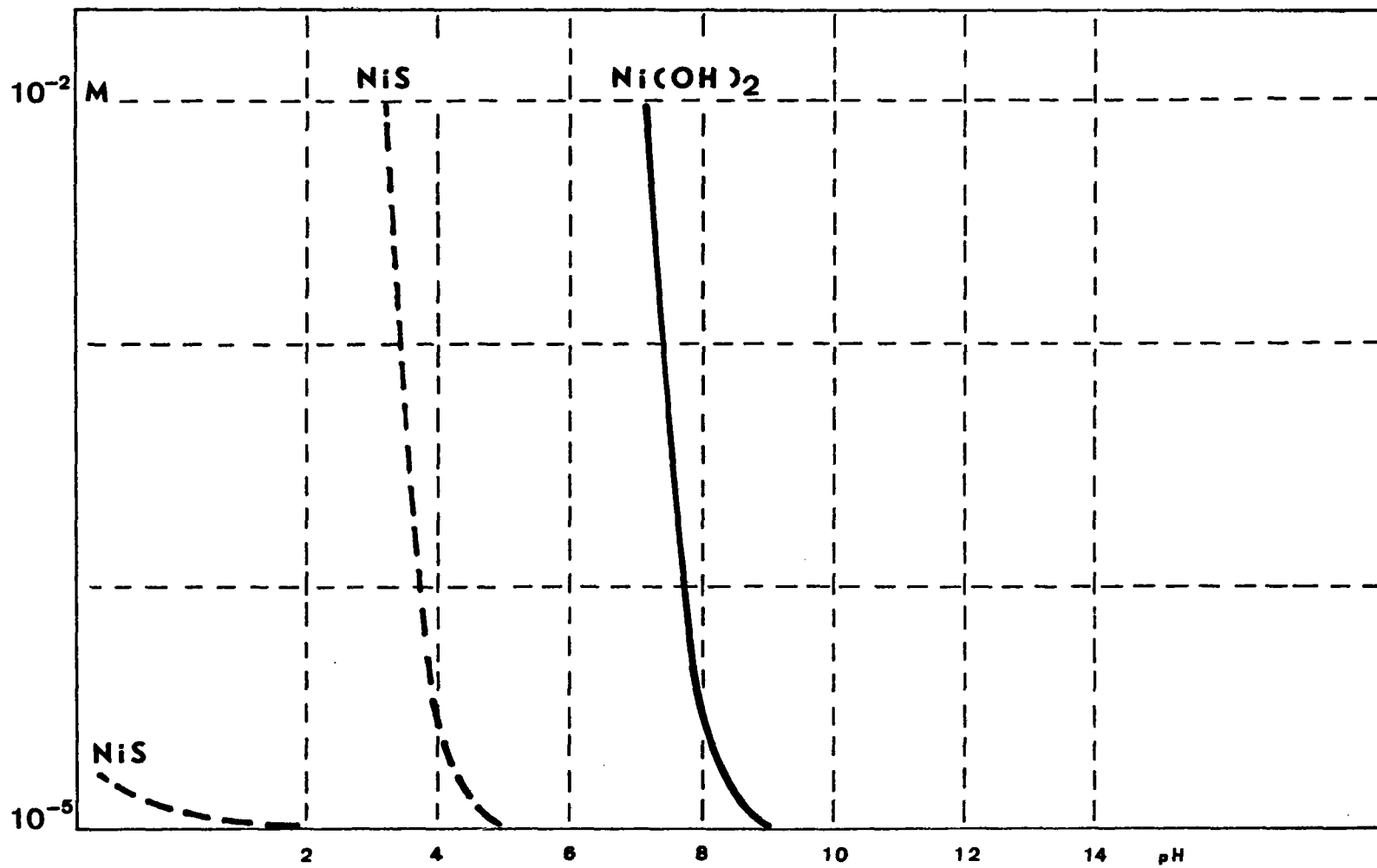


Figure 9 : Solubilité apparente du sulfure et de l'hydroxyde de nickel (II) en fonction du pH .

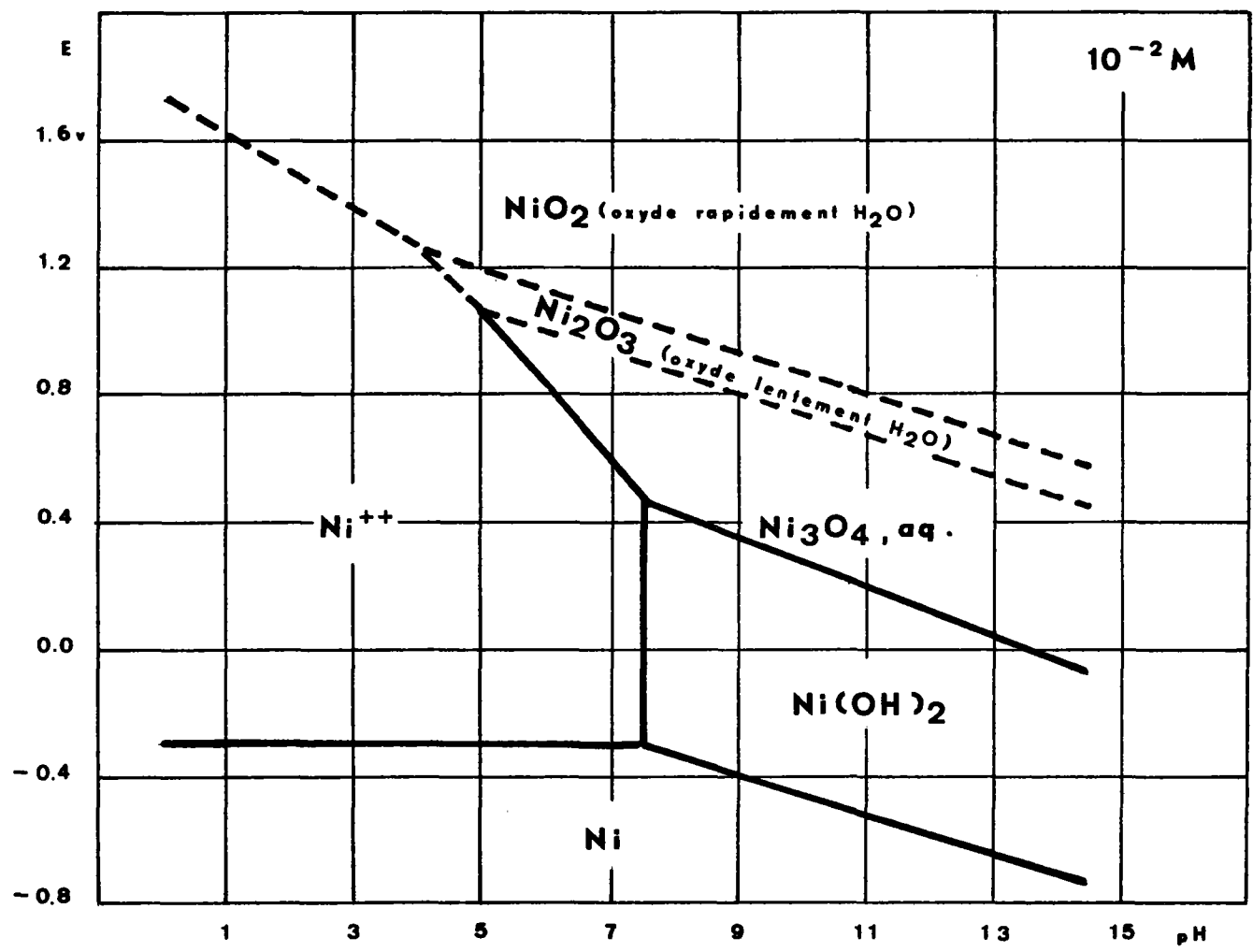


Figure 10 : Potentiels normaux apparents approximatifs des systèmes oxydo-réducteurs du nickel en fonction du pH .

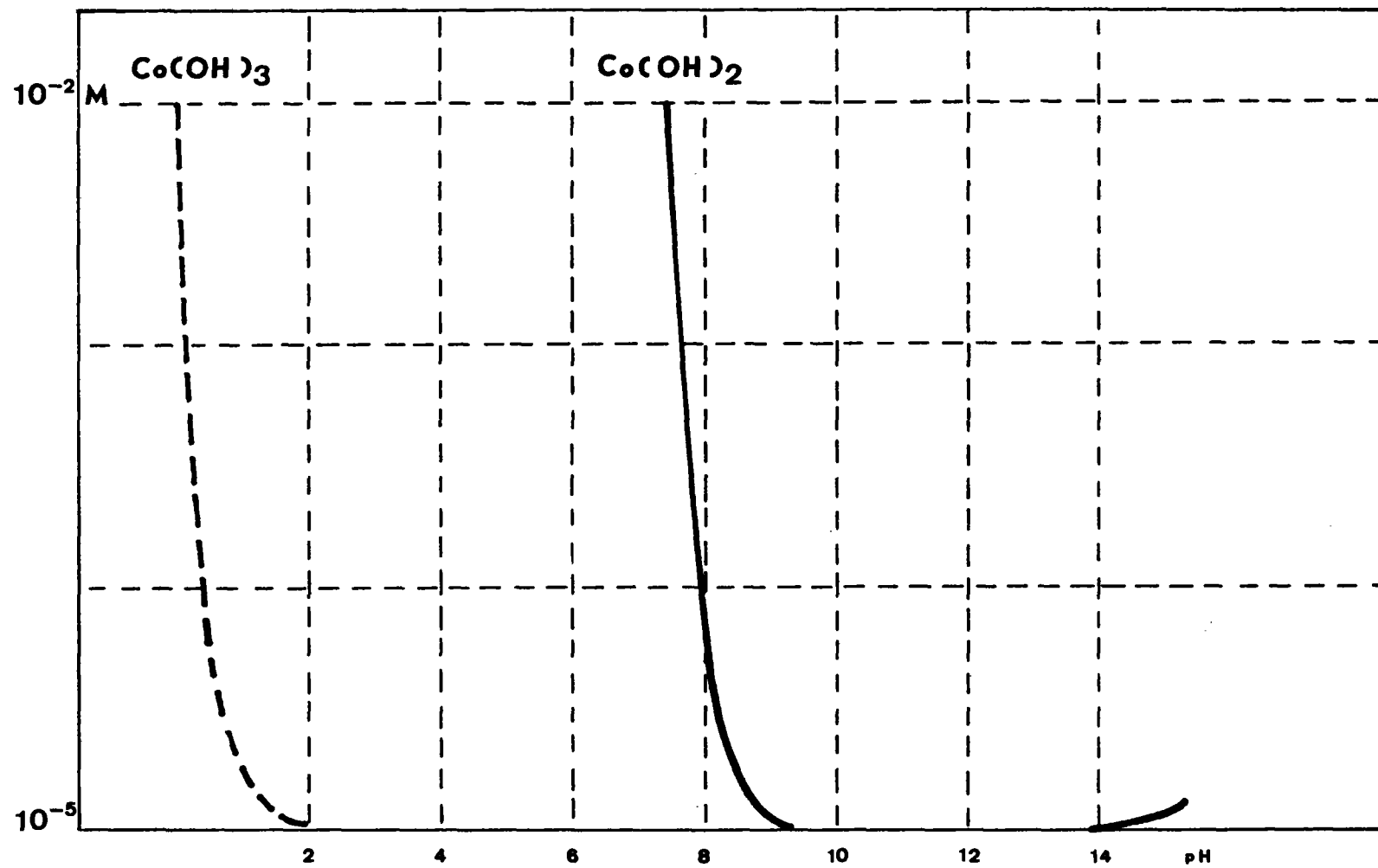


Figure 11 : Solubilité apparente en fonction du pH des hydroxydes de cobalt (II) et de cobalt (III).

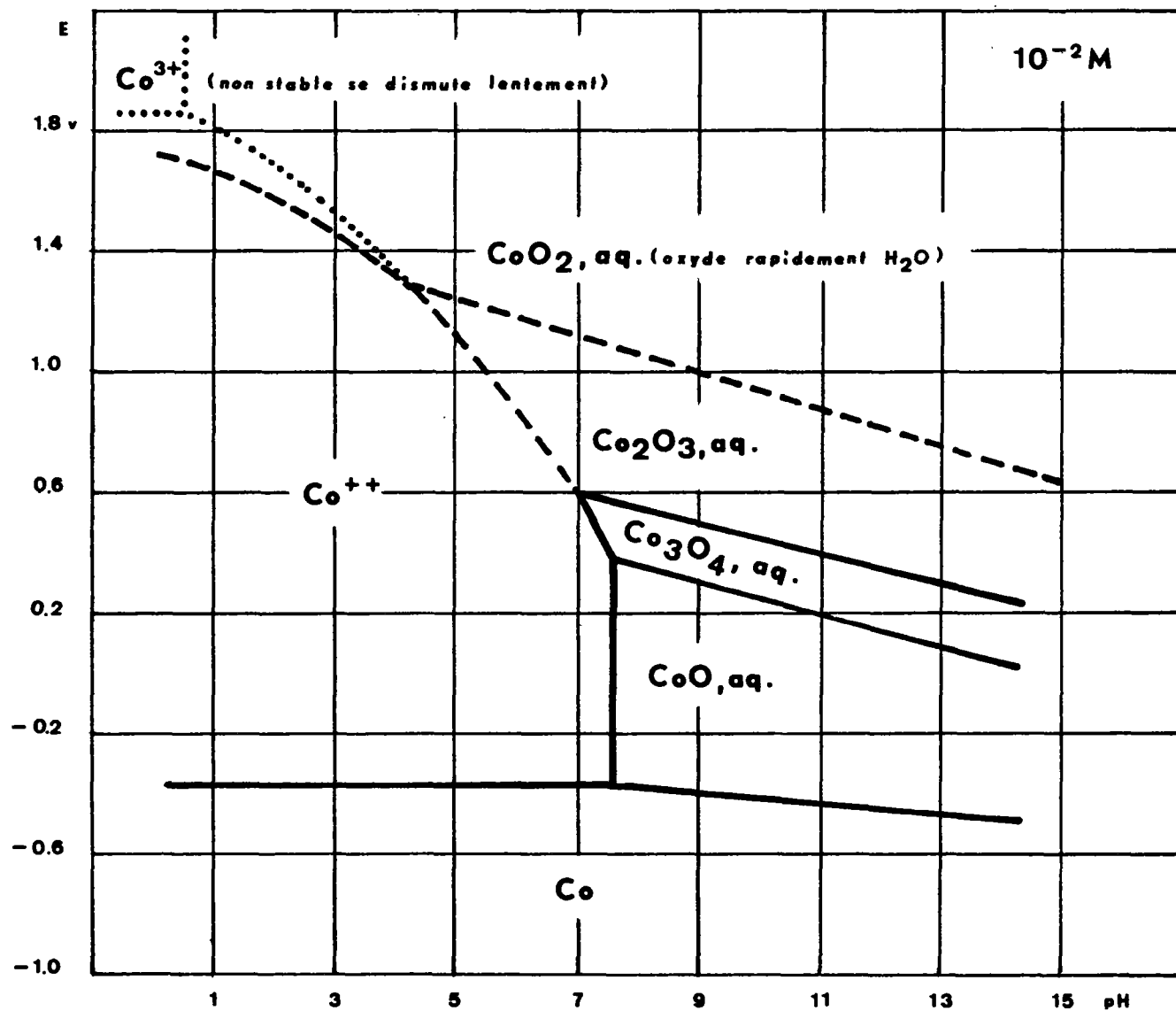


Figure 12 : Potentiels normaux apparents approximatifs des systèmes oxydo-réducteurs du cobalt en fonction du pH .

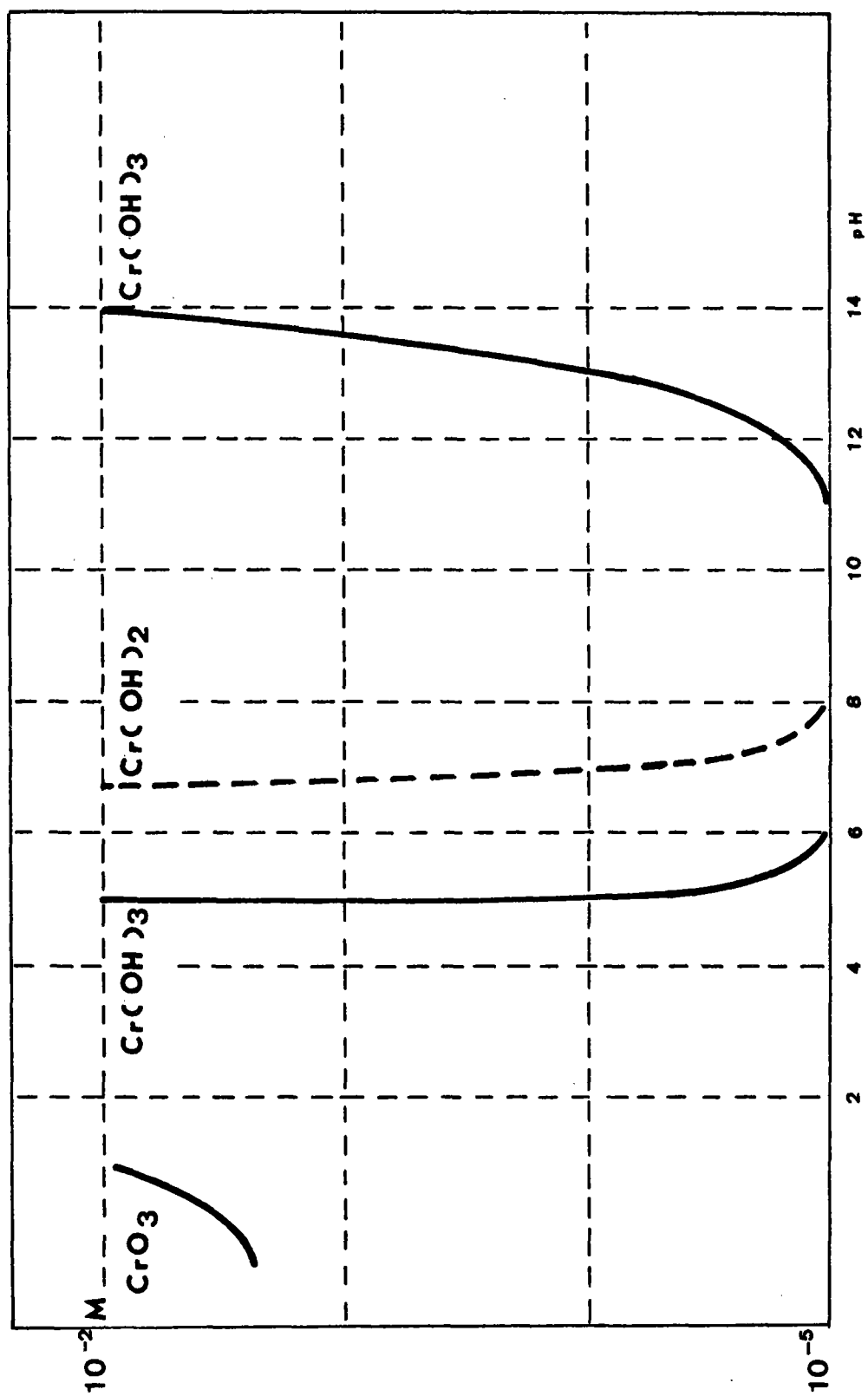


Figure 13 : Solubilité apparente, en fonction du pH, des hydroxydes de Cr (VI), de Cr (III) et de Cr (II).

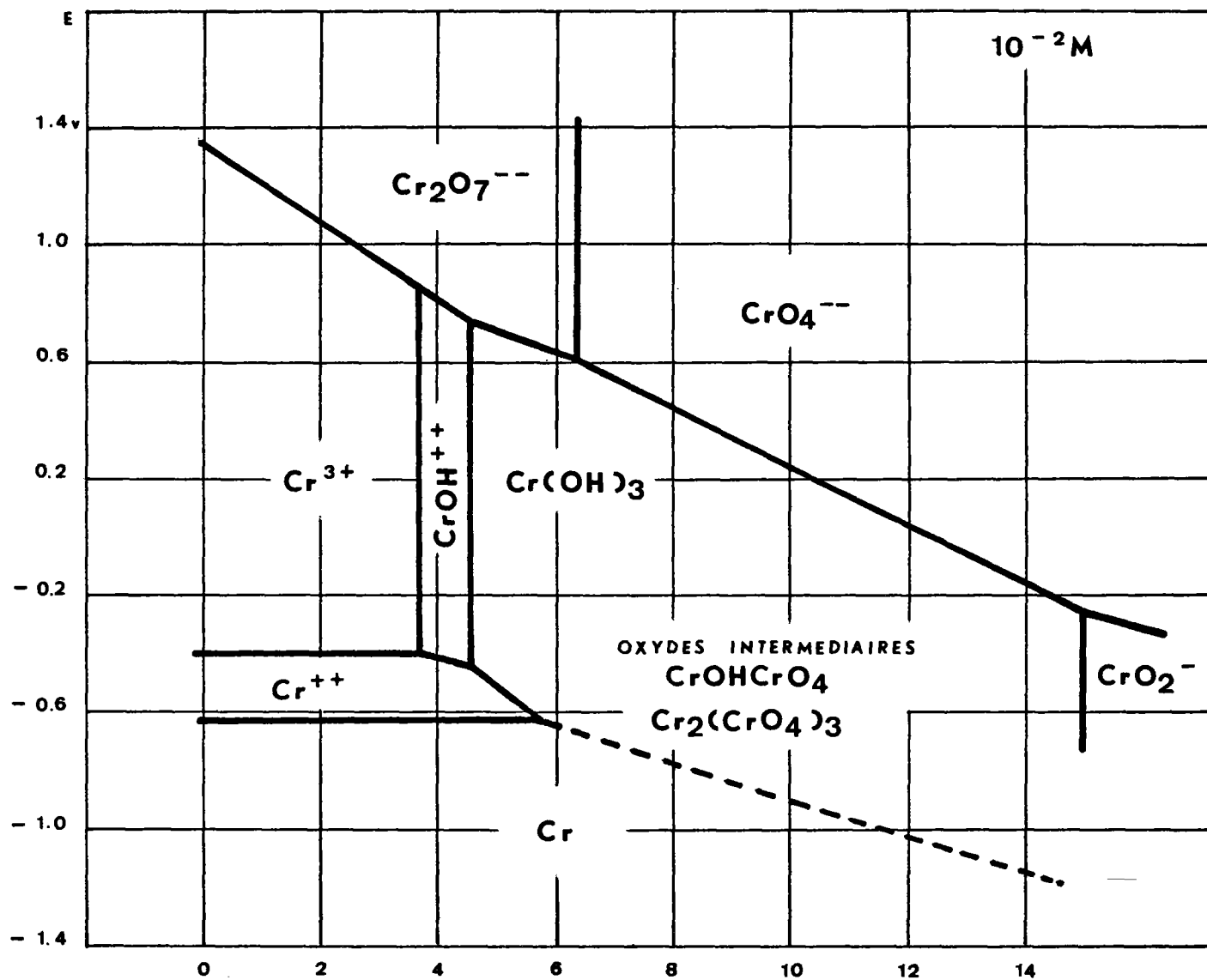


Figure 14 : Potentiels d'oxydo-réduction apparents approximatifs des systèmes oxydo-réducteurs du chrome .

CHAPITRE QUATRIEME

METHODE EXPERIMENTALE .

4.1. PREPARATION MECANIQUE DE L'ECHANTILLON .

L'échantillon, constitué par un bloc de granite sain d'un poids voisin de 20 kg , a été concassé et broyé à 5 mm. Après homogénéisation et quartage au diviseur à rifles, une fraction représentant un quart de l'échantillon a été réduite à 1 mm par broyage ménagé .

La composition granulométrique du produit terminal est la suivante :

Tranches granulométriques	Poids	
	en grammes	en %
- 1 mm + 250 μ	3 425	69,20
- 250 μ + 50 μ	1 252	25,30
- 50 μ	273	5,50
Reconstitué	4 950	100,00

C'est à partir de ce lot qu'il fut procédé, par quartage au diviseur à rifles, au prélèvement des échantillons destinés aux divers essais .

Signalons que les opérations de concassage et broyage ont été effectuées par le Service de Préparation des échantillons pour dosage des éléments en traces du Département LABORATOIRES, l'équipement de ce service permettant une préparation mécanique exempte de pollution .

4.2. REACTIFS UTILISES .

Les essais ont été exécutés en utilisant trois réactifs différents :

- . l'eau déminéralisée ,
- . un acide minéral (acide nitrique 0,01 N) ,
- . un mélange organique chélatant (acide citrique + acide oxalique 0,1 M) .

4.3. APPAREILLAGE .

=====

Appareillage de lixiviation statique .

Il s'agit essentiellement d'une colonne en matière plastique, haute de 1 mètre pour un diamètre intérieur de 45 mm. L'alimentation en réactif se fait en tête de colonne et, grâce à un système de débordement par trop-plein, la hauteur du liquide se maintient au même niveau assurant, ainsi, une mise en charge constante .

Le système d'alimentation est conçu de façon telle que l'opération de lixiviation s'effectue en circuit fermé et à l'abri de l'air ambiant. Il permet de plus soit un mouvement " per descensum ", soit un mouvement " per ascensum " des fluides .

Les solutions sont mises en mouvement par pompe à membrane dont toutes les parties en contact avec le liquide sont exécutées en " téflon " .

Les divers raccords de la pompe à la colonne se font au moyen de tubes souples en chlorure de polyvinyle .

Enfin, une fiole d'un litre, joue le rôle d'un volant régulateur et permet de limiter les difficultés associées au contrôle d'un débit constant .

Appareillage pour essais dynamiques .

L'appareil destiné aux essais dynamiques est constitué d'un cadre portant les flacons de pulpe et tournant autour d'un axe perpendiculaire à l'axe des flacons à agiter .

Les flacons utilisés, d'une capacité d'un litre, sont en matière plastique .

=====

CHAPITRE CINQUIEME

RESULTATS EXPERIMENTAUX .

5.1. TENEURS DES ELEMENTS EN TRACES DANS LA ROCHE .

On trouvera dans le tableau I les résultats d'analyse chimique concernant les éléments en traces de l'échantillon de granite de Flamanville traité .

Ces résultats sont donnés pour trois tranches granulométriques ainsi que pour la roche reconstituée .

Tranches granulométriques	Poids en %	Eléments dosés en g/t					
		Pb	Mn	Cu	Ni	Co	Cr
250 - 1 000 μ	69,2	20	225	13	32	8	63
50 - 250 μ	25,3	24	355	33	43	12	85
< 50 μ	5,5	83	435	69	59	12	124
Reconstitution	100,0	24	269	21	36	9	72

Tableau I : Reconstitution chimique du minerai de départ .

On remarque l'évolution des teneurs qui augmentent à mesure que diminue la granulométrie du matériau broyé. Cette évolution est tout particulièrement importante pour le cuivre et le plomb .

5.2. ESSAIS STATIQUES .

Les essais statiques en colonne ont été effectués à l'eau déminéralisée et à l'acide nitrique 0,01 N , à température ambiante .

Lixiviation à l'eau déminéralisée .

Les essais " per descensum " à l'eau déminéralisée ont été rapidement interrompus en raison du colmatage de la colonne. Il semble que ce phénomène soit lié à la formation d'hydroxydes peu solubles résultant de l'hydrolyse plus ou moins forte de certains éléments .

On constate, en effet, une évolution rapide du pH et du potentiel oxydo-réducteur de l'eau (mesuré entre une électrode en platine et une électrode au calomel) :

En quelques heures, le pH de l'eau initialement égal à 5,8 monte à 9,3 cependant que le potentiel d'oxydo-réduction chute de 165 mV (de + 235 à + 70). De plus, la solution prend progressivement l'aspect d'un gel gris laiteux, à mesure que le débit d'écoulement décroît de 240 ml/heure à 168 ml/h après 24 heures et tombe pratiquement à zéro après 88 heures de fonctionnement .

Malgré le remplacement des deux tiers de la charge circulante "contaminée" par le même volume d'eau déminéralisée, il n'a pas été possible de rétablir l'écoulement .

On a alors tenté une lixiviation forcée " per ascensum " sur un nouvel échantillon. Le phénomène de colmatage, de nouveau apparu , n'a pas permis de poursuivre cet essai au-delà de quelques heures .

La mise en place d'intercalaires en billes de verre, limitant à quelques centimètres la hauteur des couches de roche, n'a pas non plus amélioré la circulation du réactif. Elle a même provoqué un pistonnage de la charge vers le haut de la colonne.

Cette série d'insuccès nous a conduit à abandonner l'eau déminéralisée comme agent de lixiviation " statique " du granite de Flamanville .

. Lixiviation à l'acide nitrique 0,01 N .

Parallèlement à l'essai de lixiviation des métaux en traces par l'eau déminéralisée, et sur le même principe, une colonne, fonctionnant à l'acide nitrique centinormal, a été mise en service. Cette colonne, contenant 1 140 g de granite, a fonctionné 29 jours (696 heures) avec 1 765 ml d'acide nitrique 0,01 N , sans qu'apparaisse de colmatage .

Quatre prélèvements d'un volume de 100 ml ont été opérés à intervalles réguliers et compensés chacun par l'addition d'un même volume d'acide nitrique 0,01 N frais .

Les échantillons prélevés respectivement après 168 , 336 , 504 et 696 heures de marche ont fait l'objet de mesures de débit, pH et potentiels d'oxydo-réduction .

Le débit d'écoulement a très peu varié (de 250 à 280 ml/heure) et ces variations ne sont dues, en fait, qu'à la difficulté de rétablir de manière précise les conditions d'écoulement existant avant prélèvement de l'échantillon .

Initialement égal à 2, le pH de la solution d'acide nitrique 0,01 N évolue rapidement : après 52 heures de fonctionnement, il atteint 4,85 , valeur à laquelle il se stabilise jusqu'au prélèvement de l'échantillon (168^e heure) .

Après remplacement des 100 ml prélevés par une même quantité d' HN0_3 0,01 N , le pH tombe à 3,8 et évolue ensuite, jusqu'à la fin de l'essai, entre 3,8 et 4,5 .

Les valeurs du potentiel oxydo-réducteur de la solution nitrique, mesurées en même temps que les pH , varient de + 270 mV pour la solution nitrique fraîche (pH = 2) à + 165 mV pour une solution de pH 4,85 . On remarque ainsi que les variations du potentiel d'oxydo-réduction se font, en première approximation, en sens inverse des variations du pH. Simultanément, il apparaît une formation d'hydroxyde ferrique dans l'ensemble de l'installation (colonne , fiole de reprise, etc...) .

On sait, en effet, que l'hydroxyde ferrique précipite de ses solutions (10^{-2} M) dès pH 2,2 et que, dès pH voisin de 3, il précipite de solutions aussi diluées que 10^{-5} M . En ce qui concerne l'essai, ce phénomène peut s'expliquer par une dissolution progressive de certains minéraux (micas). Il a comme conséquence probable de piéger une partie des éléments solubilisés à l'état de traces, notamment le chrome .

On trouvera dans les tableaux A et B (essais numérotés respectivement 3 et LX.3) , en annexe , les résultats d'analyse et les taux d'extraction obtenus lors de ces essais .

5.3. ESSAIS DYNAMIQUES .

=====

Les essais décrits ci-après ont été effectués dans les mêmes conditions de durée, d'agitation et de température (température ambiante) et sont donc comparables entre eux. De l'examen des tableaux A et B , il est possible de définir l'efficacité relative des divers réactifs vis-à-vis des éléments dosés, beaucoup mieux que le permettent les essais statiques précédents .

La durée totale des essais a été de 428 heures (17 jours et 20 heures) . On a procédé au prélèvement d'échantillons après 68 , 116 , 164 , 260 , 332 et 428 heures de marche continue .

Lors de chaque échantillonnage, une fraction de la pulpe a été centrifugée (5 000 tours/minute pendant 20 minutes) . De la solution clarifiée, 100 ml ont été réservés aux fins d'analyse et le reste remis en service après remplacement des 100 ml prélevés par le même volume de solution fraîche. Signalons, dans tous les cas, la formation progressive d'un voile dans les solutions échantillonnées, voile qui, après quelques heures de repos, évolue en précipité et qu'une acidification de la solution permet de dissoudre .

. Lixiviation à l'eau déminéralisée .

L'échantillon de granite broyé, d'un poids de 300 g, est placé dans un flacon en matière plastique contenant 750 ml d'eau déminéralisée .

On constate, ici aussi, une rapide évolution du pH et du potentiel d'oxydo-réduction (voir tableau II ci-dessous) .

Durée de l'essai en heures	N° du prélèvement (100 ml)	pH	Potentiels en mV	Ajouts
0	LX 4.0	5,80	+ 235	
68	LX 4.1	8,65	+ 80	100 ml
116	LX 4.2	9,15	0	100 ml
164	LX 4.3	8,95	+ 60	100 ml
260	LX 4.4	8,95	+ 115	100 ml
332	LX 4.5	8,70	+ 185	100 ml
428	LX 4.6	8,80	+ 170	

Tableau II : Evolution du pH et du potentiel d'oxydo-réduction de l'eau déminéralisée lors de l'essai dynamique .

Il est évident que les difficultés rencontrées, lors des essais de lixiviation en colonne, sont inhérentes au système et ne se présentent plus lorsqu'on utilise le procédé dynamique .

On trouvera dans les tableaux A et B (en annexe) - essais numérotés respectivement 4 et LX.4 - les résultats d'analyse et les taux de récupération pour cet essai .

. Lixiviation à l'acide nitrique 0,01 N .

L'échantillon pèse 269 g et il a été traité avec 750 ml d'acide nitrique centinormal .

Si la formation d'hydroxyde ferrique constatée lors de l'essai à l'acide nitrique sur colonne est beaucoup moins apparente avec ce procédé, elle n'en existe pas moins pour autant et la coloration rouille du flacon, après récupération du minerai, en fournit la preuve. On peut donc émettre les mêmes remarques concernant un éventuel piègeage des éléments solubilisés .

Voir tableaux A et B (essais numérotés respectivement 5 et LX 5) les résultats d'analyse ainsi que les taux de récupération pour cet essai .

De même, l'examen du tableau III ci-dessous permettra de trouver l'évolution des grandeurs physiques : pH et potentiel d'oxydo-réduction .

Durée de l'essai en heures	N° du prélèvement (100 ml)	pH	Potentiels en mV	Ajouts
0	LX 5.0	2	+ 270	
68	LX 5.1	4,05	+ 105	100 ml
116	LX 5.2	4,65	+ 85	100 ml
164	LX 5.3	4,85	+ 100	100 ml
260	LX 5.4	5,05	+ 120	100 ml
332	LX 5.5	5,00	+ 135	100 ml
428	LX 5.6	4,95	+ 135	

Tableau III : Evolution du pH et du potentiel d'oxydo-réduction de la solution nitrique lors de l'essai dynamique .

. Lixiviation au moyen d'un mélange d'acide oxalique et citrique 0,1 M .

Ces deux acides organiques sont connus comme agents de chélation et J. GONI (1) a montré tout l'intérêt qu'ils pouvaient présenter pour ce genre d'étude. L'échantillon de roche utilisé pèse 270 g et a été traité au moyen de 750 ml d'un mélange d'acides oxalique et citrique 0,1 M .

L'examen des tableaux A et B fait nettement apparaître l'efficacité de ce mélange chélatant à l'égard de certains des éléments dosés .

—

CHAPITRE SIXIEME

DISCUSSION .

6.1. LIXIVIATION A L'EAU DEMINERALISEE .

L'eau, en tant qu'agent de mobilisation des éléments en traces présents dans le granite étudié, ne paraît offrir d'efficacité, toute relative d'ailleurs, qu'à l'égard du plomb, du manganèse et, à un degré moindre, du cuivre .

L'extraction des autres éléments peut être considérée comme nulle . Néanmoins, il importe de considérer les hydroxydes formés que la centrifugation fait passer dans la phase solide . On peut supposer qu'après 428 heures de marche continue, le poids des éléments qui s'y trouvent piégés n'est pas négligeable .

Pour en avoir une idée, il suffit d'examiner un dosage des traces pratiqué sur le résidu sec d'évaporation de l'eau, chargée d'hydroxydes, provenant de l'essai en colonne .

Eléments en g/t					
Pb	Mn	Cu	Ni	Co	Cr
59	270	171	190	29	81

Tableau IV : Eléments en traces dans le résidu sec .

Ces teneurs résultent du fonctionnement de l'essai en colonne d'une durée de 88 heures. Il est permis de supposer que les éléments, piégés dans les hydroxydes, lors de l'essai dynamique, s'y trouvent à une teneur pour le moins égale .

6.2. LIXIVIATION A L'ACIDE NITRIQUE .

. Essai statique .

L'efficacité de l'acide nitrique 0,01 N, sur la mise en solution des éléments concernés, n'est apparente qu'à l'égard du manganèse, du cobalt et du nickel. Elle est nulle pour le plomb et le chrome et très faible pour le cuivre .

. Essai dynamique .

De même que pour l'essai statique, l'efficacité de HN0_3 0,01 N ne se vérifie que pour le manganèse, le cobalt et le nickel (abstraction faite de deux résultats de dosage de Ni qui paraissent aberrants). Son influence sur la mobilisation du plomb, du chrome et du cuivre peut être considérée comme nulle .

Remarque :

Comme nous le faisons constater dans un paragraphe précédent (5.2), les quantités des divers éléments solubilisés au cours de ces essais sont probablement supérieures aux quantités dosées, du fait du phénomène de piègeage lié à la précipitation de l'hydroxyde ferrique .

6.3. LIXIVIATION CHELATANTE (ACIDES CITRIQUE & OXALIQUE).

=====

Ce réactif s'avère, de loin , le plus efficace vis-à-vis des éléments étudiés. Cette efficacité est particulièrement évidente pour ce qui concerne le manganèse, le chrome, le cobalt et le nickel (taux d'extraction) . Elle est moins nette pour le plomb et le cuivre .

Néanmoins, aussi favorables que paraissent être les taux d'extraction du chrome, du cobalt et du manganèse, il ne faut pas perdre de vue que les teneurs respectives ne sont que de 6,16 ; 0,61 et 8,53 mg/l .

=====

CHAPITRE SEPTIEME

C O N C L U S I O N .

Cette étude préliminaire de l'extraction des métaux en traces par lixiviation chélatante avait pour but de reprendre les travaux de J. GONI , sur des quantités plus importantes (1 kg en statique au lieu de 9 g , 300 g en dynamique au lieu de 50 g), de granulométrie plus grossière (- 1 mm au lieu de - 240 microns) .

A cette échelle de travail, s'est confirmée la différence d'action entre réactifs minéraux et réactifs organiques : alors que les premiers donnent des solutions à pH et potentiel redox variables selon les réactions d'hydrolyse, les chélatants conservent leurs propriétés réactionnelles au cours du temps. Ils permettent donc d'éviter des colmatages dans les écoulements ou des piègeages dans les éléments, phénomènes perturbateurs toujours gênants pour des essais statiques de longue durée .

Si qualitativement les résultats vont dans le sens des observations de J. GONI, et encouragent l'utilisation des complexants organiques pour lixivier les métaux en traces, qu'en est-il quantitativement ? Il semble déjà qu'il faille interpréter avec prudence les résultats d'analyse. A ce titre, l'examen du tableau A reste significatif . Il montre, en effet, que, pour certains métaux - chrome , cuivre, nickel, plomb - la limite inférieure de dosabilité varie suivant les cas. De plus, on sait qu'à des teneurs aussi faibles, la précision des résultats est d'autant plus limitée qu'il y a moins de prélèvements analysés. Or, pour des raisons matérielles, il n'a pas été possible de multiplier les extractions autant qu'il eût été souhaitable, ni de réduire les erreurs instrumentales d'analyse. Malgré ces réserves, quels enseignements apparaissent des résultats ?

Du point de vue fondamental, les métaux en traces sont extractibles : le tableau V ci-dessous résume les rendements d'extraction obtenus après 18 jours de lixiviation dynamique chélatante .

Elément extrait	Résultats de lixiviation dynamique		Résultats de J. GONI			
			Extraction rotative		Percolation	
	Teneur du matériau ppm	Rendement d'extraction %	Teneur du matériau ppm	Rendement d'extraction %	Teneur du matériau ppm	Rendement d'extraction %
Pb	24	3	18	36	40	12,2
Mn	269	9	900	non mesuré	> 280	56,4
Cu	21	2	13	53	13	non mesuré
Ni	36	3	27	18	122	87,5
Co	9	18		non mesuré		non mesuré
Cr	72	23	39	31	68	98,4

Tableau V : Comparaison des rendements d'extraction .

Pratiquement , les résultats sont faibles et inégaux et, comparés à ceux obtenus par J. GONI , montrent de notables différences. Comme la granulométrie est plus grossière du fait d'une préparation mécanique plus réduite, la surface offerte à la lixiviation en est d'autant limitée, ce qui expliquerait ces écarts. A ce titre, il est remarquable que les rendements les plus élevés proviennent essentiellement de traces localisées dans des silicates conservant une certaine porosité interne par suite de leur structure condensée en rubans - hornblende - ou en feuillets - biotite .

Pour conclure, ces essais préliminaires révèlent que l'extraction des traces n'est pas simple a priori. Elle exige notamment :

- . de multiplier les essais, pour obtenir une meilleure précision des résultats et de mettre en oeuvre des quantités de roches plus importantes ;
- . d'étudier tout ce qui intervient dans le contrôle de la circulation des fluides (porosité, granulométrie, mouillabilité des surfaces) ;
- . de connaître les paramètres expérimentaux concernant le phénomène de lixiviation proprement dit (concentration et renouvellement des réactifs, évolution des solutions, cinétiques des phénomènes...).

La réalisation d'un tel programme nécessite des moyens supérieurs à ceux mis en oeuvre pour des essais préliminaires qui n'ont été effectués que dans un but d'orientation. Il convient d'en tenir compte préalablement à sa poursuite, d'autant plus que la récupération des métaux complexés en solution posera des problèmes d'applicabilité .

BIBLIOGRAPHIE

- =====
- | | | | |
|-----|------------|------|---|
| (1) | J. GONI | 1966 | { Contribution à l'étude de la localisation
{ et de la distribution des éléments en
{ traces dans les minéraux et les roches
{ granitiques.
{ Mémoires du BRGM . 45 |
| (2) | G. CHARLOT | 1949 | { Théorie et méthode nouvelles d'analyse
{ qualitative .
{ Masson et Cie . Paris . |
| (3) | A. RINGBOM | 1967 | { Les complexes en chimie analytique .
{ Dunod. Paris . |
-

A N N E X E S

- Tableau A** : Résultats d'analyse des solutions de lixiviation .
- Tableau B** : Résultats des extractions exprimés en mg et % extraits .
- Tableau C** : Poids des divers éléments dans les échantillons traités .
- Tableau D** : Evolution du pH et du potentiel d'oxydo-réduction de la solution nitrique lors de l'essai statique .
- Tableau E** : Evolution du pH et du potentiel d'oxydo-réduction de la solution d'acide citrique - oxalique lors de l'essai dynamique .
- Tableau F** : Complexes de l'acide citrique avec certains cations métalliques et leurs constantes de stabilité .
- Tableau G** : Complexes de l'acide oxalique avec certains cations métalliques et leurs constituants de stabilité .

N° de l'essai	Réactif utilisé	Conditions de l'essai	Durée de l'essai en heures	Eléments solubilisés en mg/l					
				Pb	Mn	Cu	Ni	Co	Cr
3 - 0	HNO ₃ 0,01 N	statique	0	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02
- 1			168	0,02	6,27	0,05	0,35	0,08	0,02
- 2			336	0,02	7,26	0,13	0,33	0,05	0,02
- 3			504	<0,05	7,48	0,08	0,44	0,22	<0,10
- 4			696	<0,05	9,24	0,08	0,52	0,22	<0,10
4 - 0	eau déminéralisée	dynamique	0	0,02	0,02	0,03	0,03	0,06	0,14
- 1			68	0,07	0,33	0,09	0,07	0,04	0,03
- 2			116	0,05	0,48	0,05	0,11	0,02	0,05
- 3			164	0,07	0,55	0,05	0,04	0,02	0,06
- 4			260	0,08	0,79	<0,05	<0,05	0,22	0,11
- 5			332	0,08	0,92	0,06	<0,05	0,22	0,13
- 6			428	0,13	1,01	0,08	<0,05	0,22	<0,10
5 - 0	HNO ₃ 0,01 N	dynamique	0	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02
- 1			68	0,02	6,05	0,13	0,55	0,05	0,02
- 2			116	0,02	5,55	0,05	0,29	0,10	0,02
- 3			164	0,02	4,95	0,03	0,35	0,09	0,02
- 4			260	<0,05	4,99	<0,05	<0,05	0,22	<0,10
- 5			332	<0,05	4,42	<0,05	<0,05	0,22	<0,10
- 6			428	<0,05	4,29	<0,05	0,44	0,22	<0,10
6 - 0	acide citrique 0,1 M + acide oxalique 0,1 M	dynamique	0	0,02	0,05	0,02	0,02	0,02	0,02
- 1			68	0,32	4,95	0,09	0,66	0,11	3,42
- 2			116	0,24	5,90	0,06	0,17	0,05	3,80
- 3			164	0,24	6,16	0,06	0,13	0,06	4,01
- 4			260	0,22	7,59	0,17	0,44	0,48	6,27
- 5			332	0,22	7,74	0,15	0,30	0,55	6,27
- 6			428	0,28	8,53	0,15	0,44	0,61	6,16

Tableau A : Résultats d'analyse des solutions de lixiviation .

Echantillon	Volume de solution en ml	Eléments extraits en mg et %											
		Pb		Mn		Cu		Ni		Co		Cr	
		mg	%	mg	%	mg	%	mg	%	mg	%	mg	%
LX. 3-1	1765	0	0	11	3,5	0,05	0,2	0,58	1,4	0,10	1,0	0	0
3-2		0	0	12,8	4,1	0,19	0,8	0,54	1,3	0,05	0,7	0	0
3-3		0	0	13,2	4,3	0,11	0,5	0,74	1,8	0,35	3,3	0	0
3-4		0	0	16,3	5,3	0,11	0,5	0,88	2,1	0,35	3,3	0	0
LX. 4-1	750	0,04	0,5	0,23	0,3	0,04	0,7	0,03	0,3	0	0	0	0
4-2		0,02	0,3	0,34	0,4	0,01	0,2	0,06	0,6	0	0	0	0
4-3		0,04	0,5	0,39	0,5	0,01	0,2	0,01	0,01	0	0	0	0
4-4		0,05	0,6	0,59	0,7	<0,01	<0,2	<0,02	<0,02	0,01	<0,01	0	0
4-5		0,05	0,6	0,67	0,8	0,02	0,3	<0,02	<0,02	0,01	<0,01	0	0
4-6		0,10	1,2	0,74	0,9	0,04	0,7	<0,02	<0,02	0,01	<0,01	0	0
LX. 5-1	750	0	0	4,5	6,2	0,08	1,4	0,40	4,1	0,02	0,8	0	0
5-2		0	0	4,1	5,7	0,02	0,3	0,20	2,1	0,06	2,4	0	0
5-3		0	0	3,7	5,1	0,01	0,1	0,25	2,6	0,05	2,0	0	0
5-4		<0,02	<0,3	3,7	5,1	<0,02	<0,3	<0,02	<0,2	0,15	6,0	<0,06	<0,3
5-5		<0,02	<0,3	3,5	4,8	<0,02	<0,3	<0,02	<0,2	0,15	6,0	<0,06	<0,3
5-6		<0,02	<0,3	3,2	4,8	<0,02	<0,3	0,31	3,2	0,15	6,0	<0,06	<0,3
LX. 6-1	750	0,22	3,3	3,67	4,9	0,05	0,8	0,48	4,8	0,06	2,4	2,55	12,8
6-2		0,16	2,4	4,39	5,9	0,03	0,5	0,11	1,1	0,02	0,8	2,83	14,2
6-3		0,16	2,4	4,58	6,0	0,03	0,5	0,08	0,8	0,03	1,2	2,99	15,0
6-4		0,15	2,2	5,65	7,6	0,11	1,9	0,31	3,1	0,34	13,6	4,68	23,5
6-5		0,15	2,2	5,79	7,8	0,10	1,7	0,21	2,1	0,40	16,0	4,68	23,5
6-6		0,19	2,8	6,41	8,6	0,10	1,7	0,31	3,1	0,44	17,6	4,60	23,1

Tableau B : Résultats des extractions exprimés en mg et % extraits .

N° de l'échantillon	Poids de l'échantillon en g	Éléments présents en mg					
		Pb	Mn	Cu	Ni	Co	Cr
3	1 142	28	307,6	24,1	41,3	10,5	82,1
4	300	7,3	80,8	6,3	10,8	2,7	21,6
5	269	6,6	72,5	5,7	9,7	2,5	19,3
6	277	6,8	74,6	5,8	10,0	2,5	19,3

Tableau C : Poids des divers éléments dans les échantillons traités .

Durée de l'essai en heures	N° du prélèvement (100 ml)	pH	Potentiels en mV	Ajouts
0	LX.3.0	2	+ 270	
24		-	-	
52		4,80	+ 170	
124		4,80	+ 170	
168	LX.3.1	4,85	+ 165	100 ml
174		3,80	+ 240	
196		4,45	+ 195	
336	LX.3.2	4,35	+ 200	100 ml
504	LX.3.3	4,35	+ 210	100 ml
696	LX.3.4	4,30	+ 200	

Tableau D : Evolution du pH et du potentiel d'oxydo-réduction de la solution nitrique lors de l'essai statique .

0	LX.6.0	1,20	+ 220	
68	LX.6.1	1,45	+ 65	100 ml
116	LX.6.2	1,30	+ 105	100 ml
164	LX.6.3	1,40	+ 125	100 ml
260	LX.6.4	1,55	+ 100	100 ml
332	LX.6.5	1,40	+ 115	100 ml
428	LX.6.6	1,50	+ 130	

Tableau E : Evolution du pH et du potentiel d'oxydo-réduction de la solution acide citrique - oxalique lors de l'essai dynamique .

Ion métal.	Complexe	Constituants	Force ionique	Log K stab.
Co^{2+}	CoH_2L	$\text{Co} + \text{H} + \text{HL}$	0,5	8,9
	CoHL	$\text{Co} + \text{HL}$	0,5	4,4
	CoL	$\text{Co} + \text{L}$	0,5	12,5
Cu^{2+}	CuH_3L	$\text{Cu} + 2\text{H} + \text{HL}$	0,5	12,0
	CuHL	$\text{Cu} + \text{HL}$	0,5	6,1
	CuL	$\text{Cu} + \text{L}$	0,5	18
Mn^{2+}	MnH_2L	$\text{Mn} + \text{H} + \text{HL}$	0,5	8,0
	MnHL	$\text{Mn} + \text{HL}$	0,5	3,4
Ni^{2+}	NiH_2L	$\text{Ni} + \text{H} + \text{HL}$	0,5	9,0
	NiHL	$\text{Ni} + \text{HL}$	0,5	4,8
	NiL	$\text{Ni} + \text{L}$	0,5	14,3
Pb^{2+}	PbH_2L	$\text{Pb} + \text{H} + \text{HL}$	0,5	11,2
	PbHL	$\text{Pb} + \text{HL}$	0,5	5,2
	PbL	$\text{Pb} + \text{L}$	0,5	12,3

Tableau F : Complexes de l'acide citrique avec certains cations métalliques et leurs constituants de stabilité .

d'après A. RINGBOM .

Ion métal.	Complexe	Constituants	Force ionique	Log K stab.
Co^{2+}	CoH_2L_2	$\text{Co} + 2 \text{H} + 2 \text{L}$	0,5	10,6
	CoHL	$\text{Co} + \text{H} + \text{L}$	0,5	5,5
	CoL	$\text{Co} + \text{L}$	0,5	3,5
	CoL_2	$\text{Co} + 2 \text{L}$	0,5	5,8
Cu^{2+}	CuHL	$\text{Cu} + \text{H} + \text{L}$	0,5	6,25
	CuL	$\text{Cu} + \text{L}$	0,5	4,5
	CuL_2	$\text{Cu} + 2 \text{L}$	0,5	8,9
Mn^{2+}	MnL	$\text{Mn} + \text{L}$	0,5	2,7
	MnL_2	$\text{Mn} + 2 \text{L}$	0,5	4,1
Mn^{3+}	MnL	$\text{Mn} + \text{L}$	2	10,0
	MnL_2	$\text{Mn} + 2 \text{L}$	2	16,6
	MnL_3	$\text{Mn} + 3 \text{L}$	2	19,4
Ni^{2+}	NiL	$\text{Ni} + \text{L}$	1	4,1
	NiL_2	$\text{Ni} + 2 \text{L}$	1	7,2
	NiL_3	$\text{Ni} + 3 \text{L}$	1	8,5

Tableau G : Complexes de l'acide oxalique avec certains cations métalliques et leurs constituants de stabilité.

d'après A. RINGBOM