

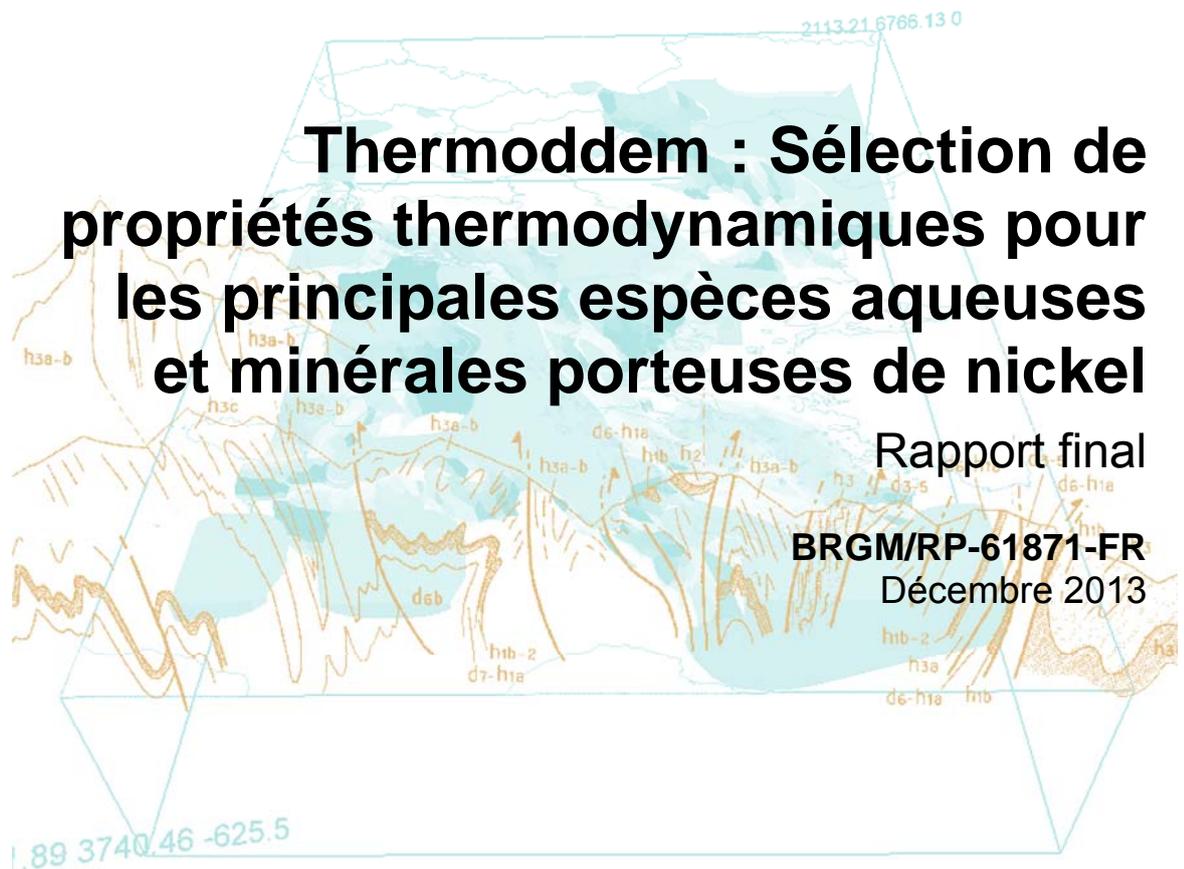


Thermoddem : Sélection de propriétés thermodynamiques pour les principales espèces aqueuses et minérales porteuses de nickel

Rapport final

BRGM/RP-61871-FR

Décembre 2013



Géosciences pour une Terre durable

brgm

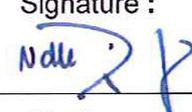
Thermoddem : Sélection de propriétés thermodynamiques pour les principales espèces aqueuses et minérales porteuses de nickel

Rapport final

BRGM/RP-61871-FR
Décembre 2013

P. Blanc, S. Gaboreau

Vérificateur :
Nom : C. KERVEVAN
Date : 16/01/14
Signature : 

Approbateur :
Nom : N. Dörfliger
Date : 17/01/14
Signature : 

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

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

Mots clés : Paramètres thermodynamiques, Base de données, Nickel, Thermoddem.

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

Blanc P., Gaboreau S. (2013) - Thermoddem : Sélection de propriétés thermodynamiques pour les principales espèces aqueuses et minérales porteuses de nickel. Rapport final. BRGM/RP-61871-FR. 35 p., 12 fig., 4 tabl.

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

Synthèse

Dans le cadre du développement de la base de données thermodynamiques BRGM THERMODDEM (thermoddem.brgm.fr), nous présentons une sélection de constantes thermodynamiques pour les principaux minéraux et complexes aqueux porteurs de nickel. Le système couvert correspond à Ni-Cl-C-As-S-O-H, avec quelques ajouts concernant en particulier les complexes avec des groupements phosphates et cyanures.

Ce travail permet de mettre en cohérence et de mettre à jour les synthèses déjà réalisées sur le sujet. Il s'assortit d'un effort de vérification, sur la base de l'établissement de diagramme de prédominance mettant en lumière les relations de stabilité entre phases. La vérification s'opère par comparaison avec les données de la littérature.

La présente synthèse met en lumière l'influence des conditions Eh-pH sur la spéciation du nickel dissous, sous ses différentes formes.

La sélection s'est fortement appuyée sur un document déjà existant, très complet et publié dans le cadre du projet NEA/TDB (<https://www.oecd-nea.org/dbtdb>). Nous avons néanmoins pu améliorer cette dernière sélection, sur la base de travaux plus récents, vis-à-vis d'incohérences apparues lors du tracé des diagrammes de prédominance.

Sommaire

1. Introduction	7
2. Aspects techniques - cohérence	9
2.1. ASPECTS TECHNIQUES.....	9
2.2. MÉTHODE.....	9
3. Le système Ni-H₂O	11
3.1. LA CONSTANTE D'ÉQUILIBRE DE LA BUNSENITE (NiO,CR) EN FONCTION DE LA TEMPÉRATURE.....	11
3.2. LA CONSTANTE D'ÉQUILIBRE DE LA Ni(OH) ₂ EN FONCTION DE LA TEMPÉRATURE.....	12
3.3. MODÈLE DE SPÉCIATION EN PHASE AQUEUSE DANS LE SYSTÈME Ni-H ₂ O.....	13
4. Les autres systèmes chimiques	17
4.1. LE SYSTÈME Ni-Cl-H ₂ O	17
4.2. LE SYSTÈME Ni-SO ₄ -H ₂ O.....	18
4.3. LES AUTRES SYSTÈMES	19
5. Vérification	23
5.1. SYSTÈME Ni-S-O-H ₂ O	23
5.2. SYSTÈME Ni – CO ₂ – H ₂ O	26
5.3. SYSTÈME Ni - AS - O - H ₂ O.....	27
6. Conclusion	31
7. Bibliographie	33

Liste des figures

Figure 1 - Transition lambda de la fonction Cp(T) de la bunsenite, mesurée par Hemingway (1990).	11
Figure 2 - Constante d'équilibre de la bunsenite (NiO) en fonction de la température.	12
Figure 3 - Constante d'équilibre de Ni(OH)2 en fonction de la température.	13
Figure 4 - Solubilité de Ni(OH)2 en fonction du pH à 25 °C.	14
Figure 5 - Solubilité de la bunsenite en fonction du pH à 300 °C, d'après Palmer <i>et al.</i> (2011).	15
Figure 6 - Spéciation du nickel à 25 °C dans le système Ni-O-H. $[Ni]_T = 10^{-3}M$	23
Figure 7 - Spéciation du nickel à 25 °C dans le système Ni-O-S-H et en l'absence de phases solides. $[Ni]_T = [S]_T = 10^{-3}M$	24
Figure 8 - Spéciation du nickel à 25 °C dans le système Ni-O-S-H. $[Ni]_T = [S]_T = 10^{-3}M$	25
Figure 9 - Spéciation du nickel dans le système Ni-SO3-H2O. $[S]_T = [Ni]_T = 10^{-3}M$, en fonction de la température.	26
Figure 10 - Spéciation du nickel à 25 °C dans le système Ni-CO2-H2O. $[Ni]_T = 10^{-3}M$, $\text{Log}(pCO_2) = -3,14$	27
Figure 11 - Spéciation du nickel à 25 °C dans le système Ni-O-As-H. $[Ni]_T = 10^{-4}M$; $[As]_T = 5 \cdot 10^{-3}M$, en présence du complexe NiAsO4-.	28
Figure 12 - Spéciation du nickel à 25 °C dans le système Ni-O-As-H. $[Ni]_T = 10^{-4}M$; $[As]_T = 5 \cdot 10^{-3}M$, en l'absence du complexe NiAsO4-.	29

Liste des tableaux

Tableau 1 - Propriétés thermodynamiques des composés dans le système Ni – Cl – H2O.	18
Tableau 2 - Propriétés thermodynamiques des composés dans le système Ni – SO4 – H2O.	19
Tableau 3 - Propriétés thermodynamiques des phases solides porteuses de nickel.	20
Tableau 4 - Propriétés thermodynamiques des complexes aqueux du nickel.	22

1. Introduction

Le nickel est un métal appartenant à la famille du fer. Sa masse atomique est de 58,69. Il existe dans la nature sous la forme de cinq isotopes stables : ^{58}Ni , ^{60}Ni , ^{61}Ni , ^{62}Ni et ^{64}Ni , ^{58}Ni étant le plus abondant. Parmi ses différents radioisotopes, les plus stables sont ^{59}Ni (1/2 vie = 76 000 ans) et ^{63}Ni (1/2 vie = 100 ans). En France, le principal gisement se trouve en Nouvelle-Calédonie, avec environ 30 % des réserves mondiales.

En dehors de l'activité minière, les principales sources de nickel dans l'environnement sont les usines métallurgiques (fabrication d'alliages et d'acier inox), la combustion de fuels et d'huiles, la fabrication des pigments pour peinture, l'incinération des ordures ménagères et les piles ou les batteries alcalines au nickel/cadmium.

Le Centre international de recherche sur le cancer classe le nickel dans les substances possiblement cancérogènes pour l'homme. L'exposition chronique au nickel (nickel carbonyle) est un facteur de risque du cancer du poumon. Par ailleurs, le nickel est le plus allergisant de tous les métaux. Plus de 12 % de la population y est allergique, dont une majorité de femmes. Sous forme majoritairement particulaire dans l'eau, le nickel est susceptible de former des complexes stables en présence de molécules organiques telles que l'EDTA.

Chimiquement, Ni possède deux degrés d'oxydation principaux, 0 et +2. La première forme correspond à la forme métallique de l'élément. Les principales formes minérales de nickels sont des silicates (Nouvelle-Calédonie), des sulfures ou des arséniate. L'oxydation de la forme métallique est très lente, ce qui explique son utilisation intensive pour produire des aciers inoxydables. L'oxydation produit une mince pellicule formée des phases $\text{Ni}(\text{OH})_2$ et NiO_{cr} (Bunsenite). En milieu acide à neutre la spéciation aqueuse du nickel est dominée par l'ion Ni^{+2} . La nature des complexes apparaissant lorsque le pH augmente et/ou lorsque la concentration en nickel augmente fait encore débat (Palmer *et al.*, 2010).

Concernant les propriétés thermodynamiques du nickel et de ses composés, une revue complète a été proposée par Gamsjager *et al.* (2005). De nouveaux travaux publiés depuis amènent à reconsidérer le travail réalisé pour le système Ni-H₂O (Palmer *et al.*, 2010, 2011 ; Palmer et Gamsjager, 2010 ; Cook et Olive, 2012). Par contre, pour les autres systèmes, le travail de Gamsjager *et al.* (2005) demeure notre référence. Les propriétés annexes et les conventions offrent un système de référence identique à celui en vigueur dans Thermoddem. De plus, le travail réalisé est extrêmement complet et détaillé, incluant un examen critique des principaux systèmes chimiques d'intérêt pour la présente étude. Au point qu'une simple critique exigerait un niveau de détail et donc un délai qui ne rentrent pas dans le cadre du projet. Par contre, nous avons tenu dans certains cas à comparer, voire à compléter, les valeurs proposées par Gamsjager *et al.* (2005).

2. Aspects techniques - cohérence

Initialement, ce travail devait reposer principalement sur les sélections de Plyasunova *et al.* (1998), Archer (1999) et Chivot (2004), sur la base d'une revue proposée par Hummel et Curti (2003). Un examen de la littérature montre que des données expérimentales plus récentes doivent être prises en compte pour le système Ni-H₂O : Zienmniak et Goyette (2004), Palmer *et al.* (2011), ainsi que la revue toute récente de Cook et Olive (2012). Les choix discutés sont absolument fondamentaux, qu'il s'agisse de la nature des complexes ou des propriétés thermodynamiques et la discussion commence avec les propriétés du cation fondamental Ni⁺². La dispersion rencontrée dans la littérature en matière de modèle de solubilité pour le système Ni-H₂O est très inhabituelle compte tenu de la relative abondance de l'élément en question.

La sélection ne s'étend pas au nickel Ni⁺³ dont les conditions d'existence ne rentrent pas dans le domaine d'application de cette étude.

2.1. ASPECTS TECHNIQUES

Sur le plan technique, ce travail utilise l'ensemble de la base Thermoddem (Blanc *et al.*, 2012), mise à jour 2011-2012. La base de données est mise en œuvre à travers les codes GWB (Bethke, 2004) et PhreeQC (Parkhurst et Appelo, 1999). Le modèle d'activité est le Bdot (Parkhurst et Appelo, 1999) et l'ensemble des relations thermodynamiques sont détaillées dans Blanc *et al.* (2012).

2.2. MÉTHODE

Pour l'entropie et la fonction Cp(T) de l'élément Ni_{cr}, nous avons retenu la valeur fournie dans la compilation de Chase (1998), soit 29,87 J/mol.K. D'après Plyasunova *et al.* (1998), il s'agit de la valeur la plus « communément admise ». La sélection de Gamsjager *et al.* (2005) fournit des valeurs identiques au travail de Chase (1998). Pour la suite, un premier recensement des données disponibles nous a incités à choisir la méthode suivante :

- calculer la constante d'équilibre de la bunsenite (NiO_{cr}) en fonction de la température, sur la base d'une sélection de propriétés thermodynamiques obtenues par calorimétrie pour NiO_{cr}. La sélection des propriétés de l'ion Ni⁺² a nécessité une discussion spécifique ;
- vérifier les propriétés retenues en comparant la valeur de la constante à l'ensemble des travaux expérimentaux disponibles ;
- étendre cette méthodologie à la sélection des complexes aqueux du système Ni-H₂O, ainsi qu'à l'hydroxyde Ni(OH)₂. Dans la mesure du possible, il s'agit aussi d'intégrer les paramètres du formalisme HKF pour l'ensemble des complexes afin de garantir une prédiction correcte des propriétés thermodynamique avec l'augmentation de la température. Cette étape comprend également une phase de vérification ;

Thermoddem : sélection pour le nickel

- finaliser la sélection pour les autres systèmes chimiques, en fonction des données disponibles.

Les valeurs finalement sélectionnées sont reportées dans les tableaux 3 et 4.

3. Le système Ni-H₂O

En pratique, la sélection s'avère relativement complexe, en particulier du fait qu'il n'existe pas de synthèse tenant compte de manière correcte à la fois de la spéciation à basse et haute température. Par ailleurs, des travaux expérimentaux récents rendent caduques les efforts de synthèses réalisés jusque-là.

3.1. LA CONSTANTE D'ÉQUILIBRE DE LA BUNSENITE (NiO,CR) EN FONCTION DE LA TEMPÉRATURE

Les propriétés de l'élément métallique Ni sont issues de la sélection de Chase (1998), mise en cohérence avec plusieurs travaux expérimentaux. L'entropie (29,87 J/mol.K) est identique à celle reprise par Plyasunova *et al.* (1998) ou Archer (1999).

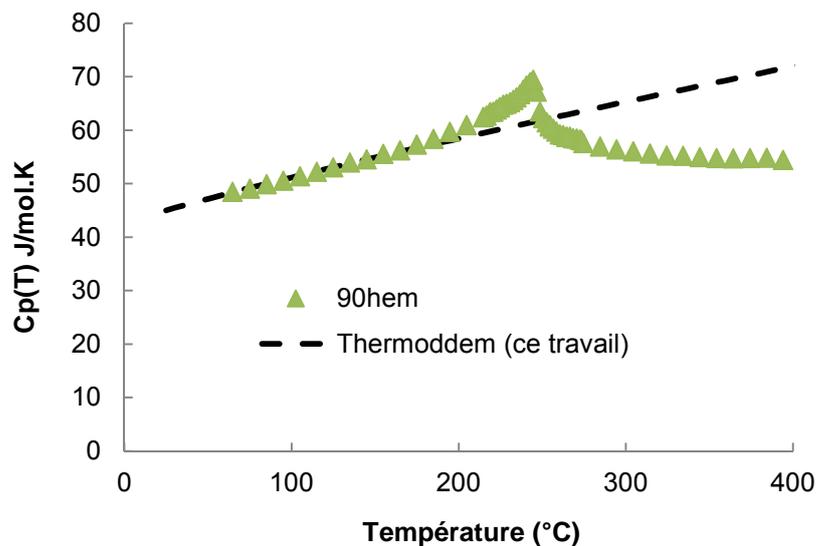


Figure 1 - Transition lambda de la fonction $C_p(T)$ de la bunsenite, mesurée par Hemingway (1990).

Pour les propriétés de la bunsenite (NiO), nous avons retenu la sélection de Hemingway (1990), la seule reposant uniquement sur des mesures calorimétriques. Il existe une zone d'ambiguïté pour cette phase. En effet, Hemingway (1990) mesure bien une transition lambda à environ 250 °C (Figure 1). À basse température, la forme stable est cubique (Fm-3m). L'auteur invoque une transition de type ferro-magnétique/anti-ferro magnétique pour expliquer l'anomalie de la courbe $C_p(T)$ à 250 °C. Il indique qu'une telle transition se traduit aussi par une modification locale de la symétrie avec l'apparition d'éléments romboédriques. Toujours est-il que la structure de la bunsenite romboédrale n'a pas été publiée à ce jour à notre connaissance. Pour la fonction $C_p(T)$, nous avons choisi la courbe reportée sur la figure 1. La définition de la fonction est en partie arbitraire mais

l'expression polynomiale ne permet pas d'inclure la transition observée. De toute façon, suivant la position retenue de la fonction, l'impact sur le calcul de la constante d'équilibre est de l'ordre de 0,01 unité Log.

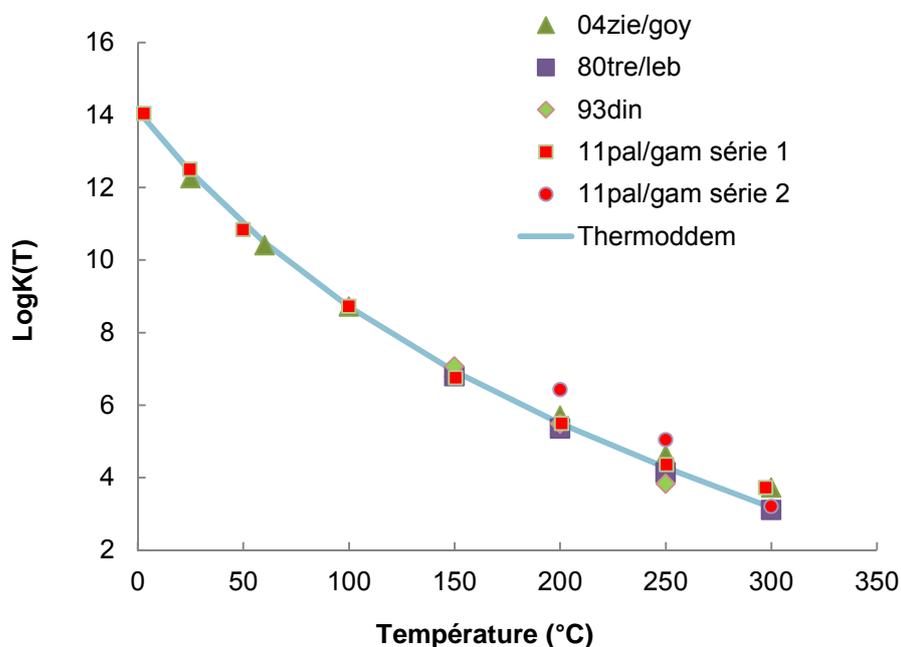


Figure 2 - Constante d'équilibre de la bunsenite (NiO) en fonction de la température.

Les propriétés thermodynamiques sont issues des récents travaux de Palmer *et al.* (2011), les coefficients HKF étant issus de Shock *et al.* (1997).

Sur la Figure 2, sont comparées la constante d'équilibre calculée à partir des valeurs de calorimétrie avec les valeurs issues de plusieurs travaux expérimentaux, en fonction de la température. On constate un accord satisfaisant. Concernant les travaux de Zienmiak et Goyette (2004), les inclure dans la figure nous a posé quelques questions. Les auteurs insistent par exemple sur les formes cubiques et romboédrale de la bunsenite. Or, la forme véritablement romboédrale n'a pas été déterminée à ce jour (elle est probablement instable à 25 °C). De plus, il semblerait qu'il ait pu y avoir une confusion entre les formes de basse et haute température. De façon à évacuer ces discussions qui ne peuvent que compliquer le débat, nous n'avons reporté que les mesures correspondant à la phase qui a pu être observée dans les expériences.

3.2. LA CONSTANTE D'ÉQUILIBRE DE LA Ni(OH)₂ EN FONCTION DE LA TEMPÉRATURE

Pour ce minéral, aucune détermination calorimétrique n'est disponible. Par ailleurs, Palmer *et al.* (2011) pointent le fait de possibles confusions par le passé avec NiO, faute d'analyses du solide dans les expériences de solubilité. Comme Palmer *et al.* (2011), nous avons sélectionné un ensemble d'expériences de solubilité qui satisfont ce critère. Ces valeurs sont reportées sur la figure 3. Sur cette dernière ont été

également reportées les valeurs issues des expériences réalisées par Gayer et Garrett (1949).

Les propriétés thermodynamiques sont directement issues des expériences de Palmer *et al.* (2011). Soulignons la différence importante entre les valeurs d'entropie et de $C_p(298)$, signe probable d'une surestimation de cette dernière valeur, issue d'un calcul basé sur l'approximation de Van't Hoff.

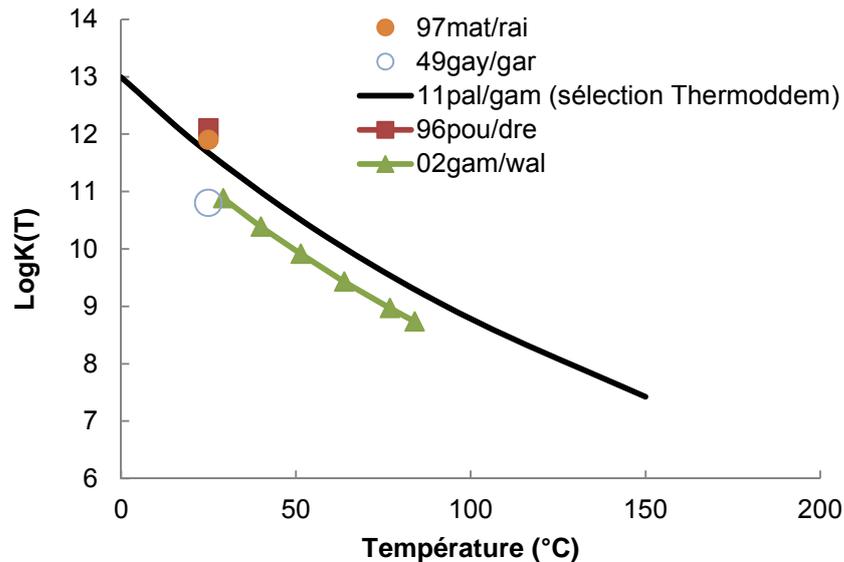


Figure 3 - Constante d'équilibre de $Ni(OH)_2$ en fonction de la température.

Sur la Figure 3, sont reportées les constantes d'équilibre de l'hydroxyde en fonction de la température et d'après plusieurs auteurs. On constate un bon accord entre les valeurs de Palmer *et al.* (2001) et celles de Mattigod *et al.* (1997) par exemple. Par contre, il existe un écart avec celles déterminées par Gamsjäger *et al.* (2002). Palmer *et al.* (2011) notent aussi ce point sans apporter vraiment d'explication. En ce qui nous concerne, nous sélectionnons les travaux de Palmer *et al.* (2011) pour dériver les fonctions thermodynamiques. Nous verrons plus loin que l'accord avec les expériences réalisées par Mattigod est un point important dans la mesure où les auteurs ont étudié la solubilité de la phase sur une large gamme de pH et que l'évolution de cette dernière est reproductible.

3.3. MODÈLE DE SPÉCIATION EN PHASE AQUEUSE DANS LE SYSTÈME NI-H₂O

Le travail de Plyasunova *et al.* (1998), reprenant les complexes déterminés par Baes et Mesmer (1976), a marqué une première étape dans ce domaine. Tout récemment, Palmer *et al.* (2011) ont mis en évidence qu'un modèle de spéciation simplifié à l'extrême (Ni^{2+} et $Ni(OH)_2$) permettait de rendre compte de la solubilité de NiO sur une large gamme de température. Cette approche un peu extrême ne permet pas de rendre compte des évolutions constatées par Tremaine et Leblanc (1980) et Mattigod

et al. (1997), lorsque le pH dépasse 12 à 25 °C. Dans la mesure où les travaux de Palmer *et al.* (2011) reposent, à ces pH, sur la solubilité de NiO, on peut se poser la question de la précipitation de Ni(OH)₂ lorsque le pH devient vraiment élevé, avec la conséquence de baisser la solubilité du nickel, ce qui est constaté par les auteurs.

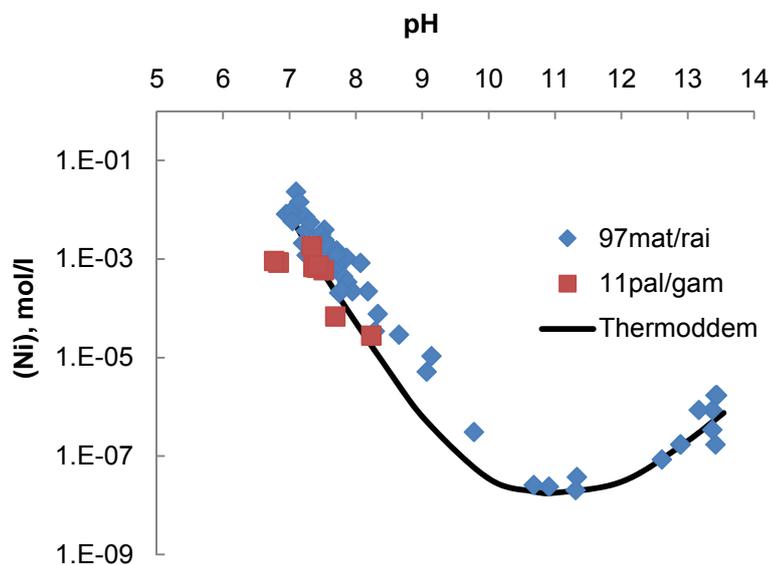


Figure 4 - Solubilité de Ni(OH)₂ en fonction du pH à 25 °C.

Pour la présente sélection, nous nous sommes inspiré du modèle de Tremaine et Leblanc (1980), plus simple que celui de Baes et Mesmer (1976) et qui comporte les complexes : Ni²⁺, Ni(OH)⁺, Ni(OH)₂ et Ni(OH)₃⁻. Afin de bénéficier des paramètres HKF de Shock *et al.* (1997), nous avons considéré, pour ces deux derniers les formules suivantes : NiO_{aq} et HNiO₂⁻. En ce qui concerne les valeurs des constantes d'équilibre à 25 °C, il existe une certaine disparité de valeurs, déjà constatée par Chivot (2004). Comme Plyasunova *et al.* (1998), nous avons retenu dans un premier temps les valeurs fournies par Baes et Mesmer (1976) et de les ajuster au besoin. Pour vérifier le modèle, un ensemble de valeurs expérimentales a été recueilli, portant sur la solubilité de la phase Ni(OH)₂ (Figure 4). Celle-ci étant la plus stable à 25 °C, cela élimine une source d'ambiguïté du moment que les analyses ont pu être réalisées sur le produit solide. Sur la Figure 4 est reporté le résultat des calculs de spéciation à 25 °C. Le bon accord constaté avec les valeurs expérimentales a été obtenu moyennant les modifications suivantes :

- Ni(OH)⁺, la constante (réaction Ni²⁺ + H₂O = Ni(OH)⁺ + H⁺) passe de -9,86 à -9,50 (valeur de Plyasunova *et al.*, 1998) ;
- NiO_{aq}, la constante (réaction Ni²⁺ + H₂O = NiO_{aq} + 2H⁺) passe de -19,0 à -19,5 ;
- HNiO₂⁻, la constante (réaction Ni²⁺ + 2H₂O = HNiO₂⁻ + 3H⁺) passe de -30,0 à -31,5.

Il faut noter que la modification de cette dernière valeur s'est réalisée pour des solutions expérimentales de force ionique relativement élevée (jusqu'à 0,1), alors que rien n'est décrit sur ce point par Mattigod *et al.* (1997).

Pour les températures plus élevées :

- les entropies sont issues de la mise en cohérence réalisée par Cook et Olive (2012) et modifiées afin d'assurer la cohérence avec les paramètres HKF (voir Tableau 4) ;
- les paramètres HKF proviennent de Shock *et al.* (1997).

Sur la Figure 5, sont reportés les résultats obtenus pour la solubilité de la bunsenite à 300 °C. On constate un accord avec les résultats de Palmer *et al.* (2011).

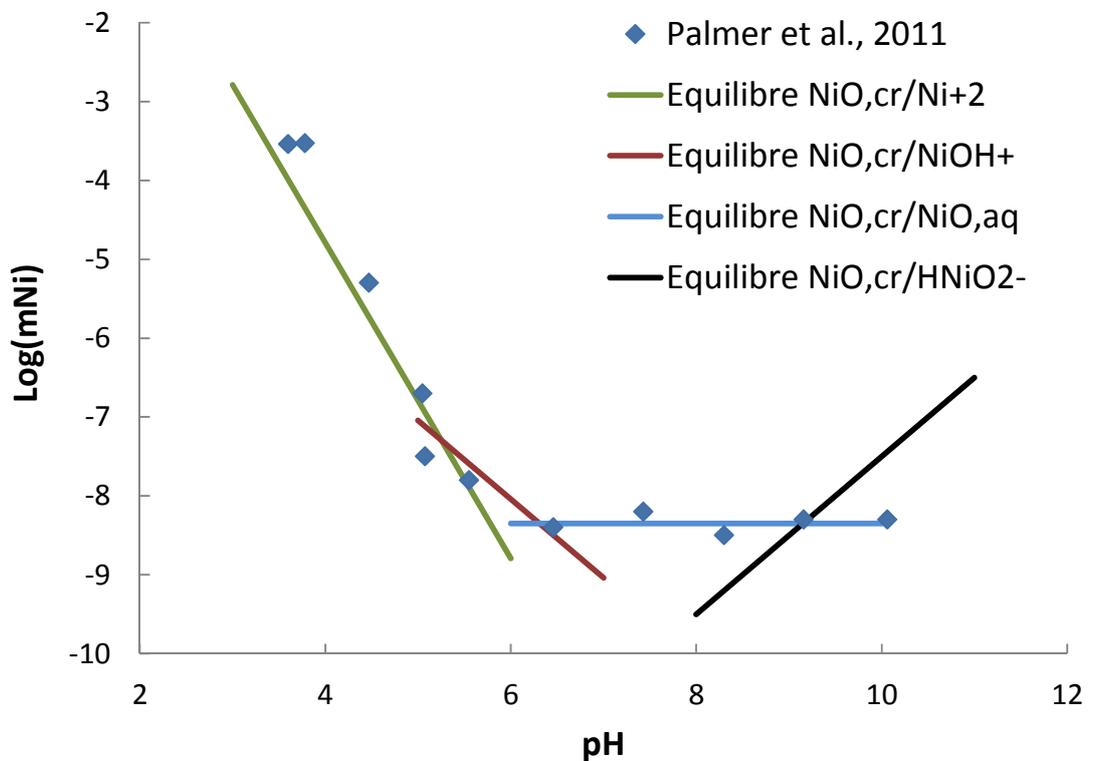


Figure 5 - Solubilité de la bunsenite en fonction du pH à 300 °C, d'après Palmer *et al.* (2011).

4. Les autres systèmes chimiques

Comme évoqué précédemment, une revue complète a été proposée par Gamsjager *et al.* (2005) pour les composés du nickel. Comme il a été vu précédemment, de nouveaux travaux publiés depuis amènent à reconsidérer en particulier le travail réalisé pour le système Ni-H₂O. Par contre, pour les autres systèmes, ce travail demeure notre référence.

Pour deux sous-systèmes, chlorures et sulfates, nous proposons une comparaison plus détaillée des valeurs proposées par Gamsjager *et al.* (2005) avec d'autres données de la littérature.

Dans un second temps, les valeurs retenues pour la présente sélection sont reportées pour les minéraux puis pour les complexes aqueux, puisant largement dans le travail de Gamsjager *et al.* (2005).

4.1. LE SYSTÈME NI-CL-H₂O

En plus des valeurs sélectionnées par Gamsjager *et al.* (2005), nous avons regroupé dans le Tableau 1 les données qui apparaissent les plus pertinentes pour le système Ni-Cl-H₂O.

On constate qu'un seul complexe aqueux est présent. En effet, seuls Wagman *et al.* (1982) reportent des propriétés thermodynamiques de NiCl₂,aq. Mais les propriétés du complexe NiCl⁺ sont alors absentes, laissant entendre que l'analyse du système a été conduite sans ce dernier complexe, pourtant essentiel. Pour les propriétés de NiCl⁺, l'origine la plus claire viendrait de la sélection de Smith et Martell (2004) qui repose sur cinq travaux expérimentaux. Les propriétés seraient complétées en utilisant les paramètres HKF dérivés par Sverjensky *et al.* (1997).

Pour les phases solides, Archer (1999) propose un commentaire critique des valeurs proposées par Wagman *et al.* (1982) pour NiCl₂,cr, NiCl₂.2H₂O, NiCl₂.4H₂O, NiCl₂.6H₂O. Les valeurs obtenues sont explicitées, en particulier les propriétés secondaires sont reportées. On constate alors de petites différences avec le système de référence utilisé dans Thermoddem ou pour la sélection NEA (données de base CODATA). Par exemple, le ΔG° de H₂O est de -237,183 ou -237,140 kJ/mol pour Wagman *et al.* (1982) ou la sélection CODATA (Cox *et al.*, 1989) respectivement. En ce qui concerne NiCl₂,cr l'ensemble des références concordent. La sélection de Chase (1998) repose sur l'examen d'une dizaine de référence reportant des mesures directes (au moins pour l'entropie). Pour les phases NiCl₂.4H₂O et NiCl₂.6H₂O, les valeurs collectées concordent et les légères différences peuvent être attribuées à des valeurs un peu divergentes pour les propriétés des espèces secondaires (de référence). Par contre, on constate une divergence importante pour NiCl₂.2H₂O. À l'heure actuelle, nous ne sommes pas en mesure d'expliquer cet écart. Sur la base d'un système de

référence commune avec Thermoddem, nous retenons la sélection de Gamsjager *et al.* (2005) en attendant une confirmation à partir du document original.

Composé	Source	LogK		$\Delta H^{\circ}r$ kJ/mol	Commentaire
Complexe aqueux					
NiCl ⁺	04smi/mar	-0.43			
	05gam/bug	0.08		-0.46	
	97sve/sho	-1.00			Données « Pers. Com. »
	81tur/whi	0.72			D'après 76smi/mar
Solides					
		$\Delta G^{\circ}f$ kJ/mol	S° J/mol.K	$\Delta H^{\circ}f$ kJ/mol	
NiCl ₂ ,cr	99arc		97.65	-305.33	Une référence pour chaque propriété – mesures directes
	98cha		98.16	-304.93	Compilation de 10 références – mesures directes
	05gam/bug		98.14	-304.90	Compilation de mesures directes
NiCl ₆ H ₂ O	99arc	-1713.52	344.30		
	05gam/bug	-1713.67	340.96		
NiCl ₄ H ₂ O	99arc	-1235.10	243.00	-1516.70	
	05gam/bug	-1234.95	249.86	-1514.05	
NiCl ₂ H ₂ O	99arc	-760.20	176.00	-922.20	
	05gam/bug	-754.38	186.20	-913.37	

Tableau 1 - Propriétés thermodynamiques des composés dans le système Ni – Cl – H₂O.

4.2. LE SYSTÈME NI-SO₄-H₂O

En plus des valeurs sélectionnées par Gamsjager *et al.* (2005), nous avons regroupé dans le Tableau 2 les données qui apparaissent les plus pertinentes pour le système Ni-SO₄-H₂O.

Pour ce système, la sélection pose des questions similaires au précédent. Un seul complexe aqueux est renseigné du point de vue de ses propriétés thermodynamiques. Il s'agit du complexe neutre NiSO₄,aq pour lequel les différentes sélections adoptent les valeurs issues d'une compilation réalisée par Smith et Martell (1976).

Les propriétés des phases solides hydratées sont issues, dans les différentes compilations, du même travail expérimental de Stout *et al.* (1966). Nous retenons les valeurs reportées par Gamsjager *et al.* (2005) dans le système de référence NEA, compatible avec Thermoddem. Pour la phase anhydre, la sélection d'Archer (1999) inclue une estimation de l'entropie. En ce qui nous concerne, la sélection de Gamsjager *et al.* (2005) reprend la même source pour l'enthalpie de formation (Adami et King, 1965), combinée avec la mesure directe de l'entropie par Stuve *et al.*, (1978). Nous retenons les valeurs sélectionnées par Gamsjager *et al.* (2005).

Composé	Source	LogK	$\Delta H^{\circ}r$ kJ/mol
Complexe aqueux			
NiSO ₄ ,aq	04smi/mar	2,35	5,80
	05gam/bug	2,30	5,66
Minéraux			
		S° J/mol.K	$\Delta H^{\circ}f$ kJ/mol
NiSO ₄ ,cr	99arc	101,30	-872,91
	95rob/hem	101,30	-873,20
	05gam/bug	92,00	-873,28
NiSO ₄ .6H ₂ O	99arc	334,47	-2 682,82
	95rob/hem	334,50	-2 683,40
	05gam/bug	334,45	-2 683,82
NiSO ₄ .7H ₂ O	99arc	378,94	-2 976,34
	95rob/hem	378,90	-2976,50
	05gam/bug	378,95	-2 977,33

Tableau 2 - Propriétés thermodynamiques des composés dans le système Ni – SO₄ – H₂O.

4.3. LES AUTRES SYSTÈMES

Comme évoqué précédemment, une revue complète a été proposée par Gamsjager *et al.* (2005) pour l'ensemble des composés (complexes aqueux, minéraux) porteurs de nickel. Pour les systèmes autres que Ni-H₂O, ce travail demeure notre référence. Dans un second temps, les valeurs retenues ici sont reportées pour les minéraux dans le Tableau 3 puis pour les complexes aqueux dans le Tableau 4, puisant largement dans le travail de Gamsjager *et al.* (2005). Lorsqu'il a été possible de compléter la sélection, en particulier vis-à-vis de la dépendance à la température, les valeurs additionnelles (entropie, capacité calorifique) sont aussi reportées.

Pour les phases minérales, les valeurs du Tableau 3 appellent un certain nombre de commentaires :

- pour la forme métallique Ni,cr, l'entropie et la capacité calorifique à 25 °C sont identiques pour Gamsjager *et al.* (2005) ou Chase (1998). C'est également le cas pour la bunsenite NiO (Gamsjager *et al.*, 2005 ou Hemingway, 1990). Par contre il existe des différences importantes pour Ni(OH)₂. Le lecteur est renvoyé aux sections précédentes pour une explication. Notons, sur ce point qu'il existe un travail récent, coécrit par Gamsjager et Palmer (Palmer et Gamsjager, 2010), qui déstabilise d'un ordre de grandeur la solubilité de Ni(OH)₂ originellement définie par Gasmjager *et al.* (2005) ;
- des valeurs de capacités calorifiques ont pu être trouvées pour compléter les propriétés thermodynamiques des phases NiS₂ et Ni₅As₂ (Barin, 1993) ;

Minéraux	ΔG_f^0 (kJ/mol)	ΔH_f^0 (kJ/mol)	S^0 (J/mol.K)	Cp 25°C (J/mol.K)	a (J/mol.K)	b*10 ³ (J/mol.K ²)	c*10 ⁻⁵ (J/mol.K)	$\rho(1)$ g/cm ³	Références
Ni _{cr}	0,000	0,00	29,87	25,99	-2,55	57,66	10,09	8,9	98cha
NiO Bunsenite	-211,14	-239,30	37,99	45,01	29,80	63,73	-3,38	6,8	90hem
Ni(OH) ₂	-453,04	-549,06	43,65	119,70				4,1	11pal/gam
NiF ₂	-609,85	-657,30	73,52	63,21	65,51	15,34	-6,10	4,7	
NiCl ₂	-258,74	-304,90	98,14	71,67	73,79	12,20	-5,11	3,6	
NiCl ₂ .2H ₂ O	-754,38	-913,37	186,20	230,00					
NiCl ₂ .4H ₂ O	-1234,95	-1514,05	249,86						
NiCl ₂ .6H ₂ O	-1713,67	-2104,70	340,96						
NiS(alpha)	-87,79	-88,10	60,89	49,76	46,69	19,89	-2,54	5,5	05gam/bug ; 93bar
NiS ₂	-123,83	-128,00	80,00	91,00					
Ni ₃ S ₂	-211,17	-217,20	133,50	118,20	90,75	82,02	2,68	5,9	
Ni ₉ S ₈	-746,80	-760,00	481	407	229,89	437,34	41,24		
NiSO ₄	-762,69	-873,28	101,30	97,60	118,90	36,71	-28,60	4,0	
NiSO ₄ .6H ₂ O	-225,45	-2683,82	334,45	327,90				2,1	
NiSO ₄ .7H ₂ O	-2462,70	-2977,33	378,95	364,60				2,0	
NiAs	-66,58	-70,82	50,76	50,80	36,60	41,70	1,57	7,8	05gam/bug ; 93bar
Ni ₅ As ₂	-237,64	-244,60	196,20	216,00	222,97	32,00	-14,69		
Ni ₁₁ As ₈	-715,76	-743,00	518,00	490,00	380,61	365,81	0,02		
Ni ₃ (AsO ₃) ₂	-1253,63								
Ni ₃ (AsO ₄) ₂ .8H ₂ O	-3491,56	-4179,00	540,77						
NiCO ₃	-636,42	-713,32	854,00	903,00	88,68	38,80	-12,27	4,4	
Ni ₂ SiO ₄	-1288,44	-1396,00	128,10	147,62	159,68	22,04	-38,23	4,9	
NiFe ₂ O ₄		-1070,50	140,90	146,87	95,61	170,47	0,38	5,4	95rob/hem

Les valeurs de masse volumique sont issues de la compilation HSC (Roine 2004)

Tableau 3 - Propriétés thermodynamiques des phases solides porteuses de nickel.

- nous avons rajouté une phase de type spinelle Fe/Ni à la sélection pour tenir compte de l'association fréquente de ces deux éléments. Les propriétés thermodynamiques reportées par Robie et Hemingway (1995) et reprises ici, reposent sur des déterminations expérimentales directes ;
- des difficultés (détaillées par Gamsjager *et al.*, 2005) sont apparues au moment de sélectionner une phase solide phosphate, porteuse de nickel. Par exemple, la valeur de LogK reportée pour la phase Ni₃(PO₄)₂ a été obtenue sans tenir compte des complexes mixtes dissous nickel – phosphate. Nous avons préféré nous abstenir de sélectionner une phase solide phosphate en attendant de nouvelles études plus complètes ;
- pour les carbonates porteurs de nickel, une différence existe concernant la formule structurale de l'hellyerite. Palmer *et al.* (2001) reportent une formule avec six moles d'eau, alors que Gamsjager *et al.* (2005) reportent une formule avec 5,5 moles

d'eau. Gamsjager *et al.* (2005) expliquent que cette différence provient de la structure cristalline de l'hellyerite. L'hellyerite présenterait une structure en feuillet avec deux feuillets distincts, et une certaine quantité d'eau structurale associée. Dans le cadre de la sélection de données pour la base Thermoddem, le choix entre les deux formules structurales s'est fait en recalculant le volume molaire de la phase à partir des paramètres de maille et du système cristallin fournis par Gamsjager *et al.* (2005), soit 110,76 cm³/mol. Cette valeur a été comparée à celles obtenues en utilisant la masse volumique de la phase (1,97 g/cm³) et l'une ou l'autre formule structurale. La phase à six moles d'eau a été retenue compte-tenu du plus faible écart entre les valeurs.

Pour les complexes aqueux dont les propriétés thermodynamiques sont reportées Tableau 4, nous faisons également les remarques suivantes :

- pour NiCl⁺ et NiF⁺, nous proposons une comparaison entre les propriétés reportées par Sverjensky *et al.* (1997) et Gamsjager *et al.* (2005). Peu de différences sont à noter pour le complexe NiF⁺. Pour NiCl⁺, on note en revanche une différence de 6 kJ/mol pour l'enthalpie libre. La sélection retient les valeurs proposées par Gamsjager *et al.* (2005) mais une action de vérification doit être entreprise pour valider ce processus pour NiCl⁺ ;
- de la même manière, les constantes associées aux pyrophosphates montrent des écarts suivant les auteurs. Pour les raisons évoquées plus haut, nous retiendrons les valeurs proposées par Gamsjager *et al.* (2005) ;
- par contre, on constate un accord pour les complexes porteurs d'arsenic. Cela nous permet de compléter les propriétés thermodynamiques fournies par Gamsjager *et al.* (2005), ainsi que le modèle de spéciation pour cet élément, sur la base du travail réalisé par Marini et Accornero (2007).

Nous notons une incohérence dans la sélection de Gamsjager *et al.* (2005) pour les sulfures et les carbonates. Dans les deux cas, il est possible de calculer une constante d'équilibre à toute température pour les phases solides mais pas pour les complexes aqueux NiHS⁺ et NiCO₃,aq. Malheureusement, nous n'avons pas pu retrouver une référence reportant une entropie ou une enthalpie pour ce complexe. Une estimation serait possible. Ce type d'action doit malgré tout être discuté et, le cas échéant, mené sur l'ensemble de la base de données et pas seulement pour les complexes du nickel.

Nous notons également que la sélection de Gamsjager *et al.* (2005) est fortement inspirée de celle de Baes et Mesmer (1976) pour le système Ni-H₂O, qui constitue une référence dans l'absolu mais qui, dans le cas du nickel, manque assez fortement de données expérimentales, particulièrement pour les complexes les plus hydroxylés.

Les propriétés issues de Gamsjager *et al.* (2005) sont sélectionnées en priorité, sauf pour les complexes hydroxylés.

Espèce	LogK	$\Delta G^{\circ}f$ kJ/mol	$\Delta H^{\circ}f$ kJ/mol	S° J/mol.K	Cp298 J/mol.K	a1	a2	a3	a4	c1	c2	ω	Références
Ni2+		-45.37 -45.77	-59.50 -55.01	-148.20 -131.80	-- -46.10	-7.09	-49.87	43.66	-9.57	55.19	-22.67	6.30	11pall/gam ; 97sho/sas 05gam/bug
NiOH+	-9.50	-228.29 -228.46	-303.19 -287.04	-118.80 -64.05		-2.96	-39.77	39.65	-9.98	133.51	13.72	3.44	98ply/zha ; 12coo/oli ; 97sho/sas
NiO	-19.50	-171.21 -228.46	-255.40 -287.04	-149.95 -64.05		-6.00	-47.19	42.57	-9.68	49.16	-4.17	-0.13	Ce travail ; 12coo/oli ; 97sho/sas
HNiO2-	-31.50	-339.85	-502.71	-180.55		-3.41	-40.84	40.04	-9.94	227.01	28.21	9.06	Ce travail ; 97sho/sas
NiF+		-333.75 -335.46	-386.29 -380.86	-110.30 -86.34		-6.05	-47.31	42.62	-9.67	93.37	-2.03	4.00	97sve/sho
NiCl+		-171.21 -177.45	-215.10	-71.10		4.74	-20.98	32.28	-10.76	76.93	-5.79	3.39	05gam/bug 97sve/sho
NiHS+		-63.10											05gam/bug
NiSO4.aq		-803.19	-958.69	-49.33									05gam/bug
NiNO3+		-159.42											05gam/bug
NiHPO4		-1159.17											05gam/bug
NiP2O7-2		-2004.40 -2031.11		-176.64									82wag/eva 05gam/bug
HNiP2O7-		-2039.60 -2064.27											82wag/eva 05gam/bug
NiCO3.aq		-597.65											05gam/bug
Ni(CN)4-2		449.60	353.69	245.03									05gam/bug
Ni(CN)5-3		626.24	490.64	278.79									05gam/bug
NiSCN+		36.60	9.59	7.54									05gam/bug
Ni(SCN)2		124.27	76.79	137.80									05gam/bug
Ni(SCN)3-		215.09	145.19	261.56									05gam/bug
NiHAsO4		-774.39 -776.92	-954.09	-61.5		4.08	-22.60	32.87	-10.69	1.13	-21.05	-0.16	07mar/acc 05gam/bug
NiAsO4-		-737.66	-884.30	49.4		-6.04	-47.31	43.48	-9.67	-187.35	-65.01	6.04	07mar/acc
NiH2AsO4+		-808.12	-978.34	-29.7		14.05	1.75	22.41	-11.70	92.00	18.26	2.73	07mar/acc

Tableau 4 - Propriétés thermodynamiques des complexes aqueux du nickel.

5. Vérification

L'essentiel de la vérification est menée en établissant les diagrammes de prédominance dans différents sous-systèmes chimiques. Cet exercice nous permet de mettre œuvre la base de données en éliminant les erreurs de saisie et de pointer certaines incohérences. Dans un cas, il a été possible d'établir une comparaison favorable avec un diagramme déjà publié.

5.1. SYSTÈME NI-S-O-H₂O

Sur la Figure 6, nous avons représenté le diagramme de prédominance obtenu à 25 °C. On note une localisation satisfaisante des différentes phases, à savoir l'élément métallique dans le domaine réduit, la plus forte stabilité de Ni(OH)₂ par rapport à la bunsenite (NiO) à 25 °C.

Par ailleurs, en établissant le même diagramme à 300 °C, nous obtenons un résultat identique à celui obtenu par Cook et Olive (2012) dans ce système.

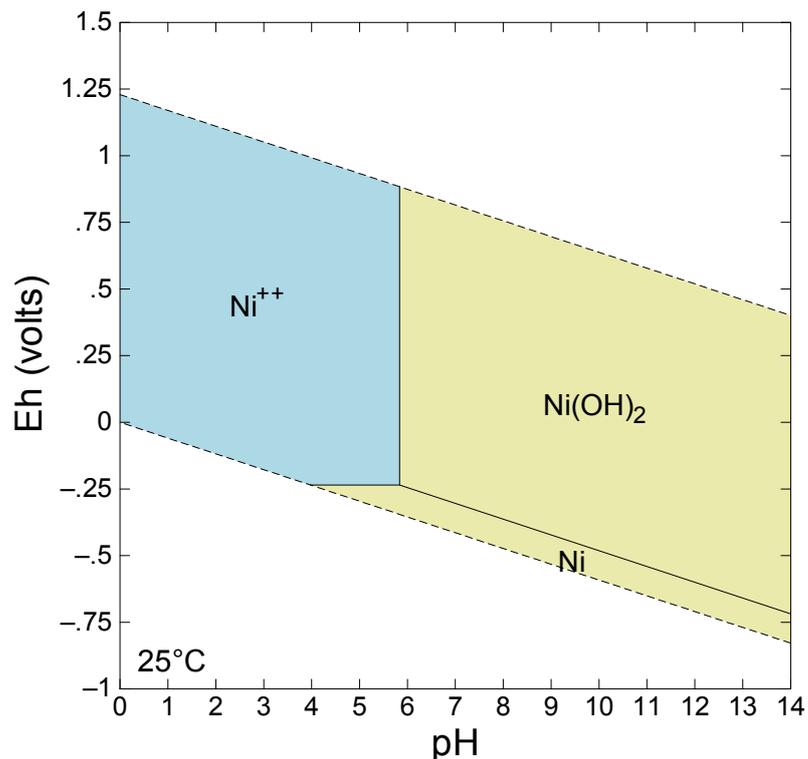


Figure 6 - Spéciation du nickel à 25 °C dans le système Ni-O-H. $[Ni]_T = 10^{-3}M$.

Sur la Figure 7, nous avons établi le diagramme de prédominance des complexes aqueux dans le système Ni-S-O-H₂O. On constate une localisation logique des complexes suivant les différents domaines de pH et de potentiel rédox.

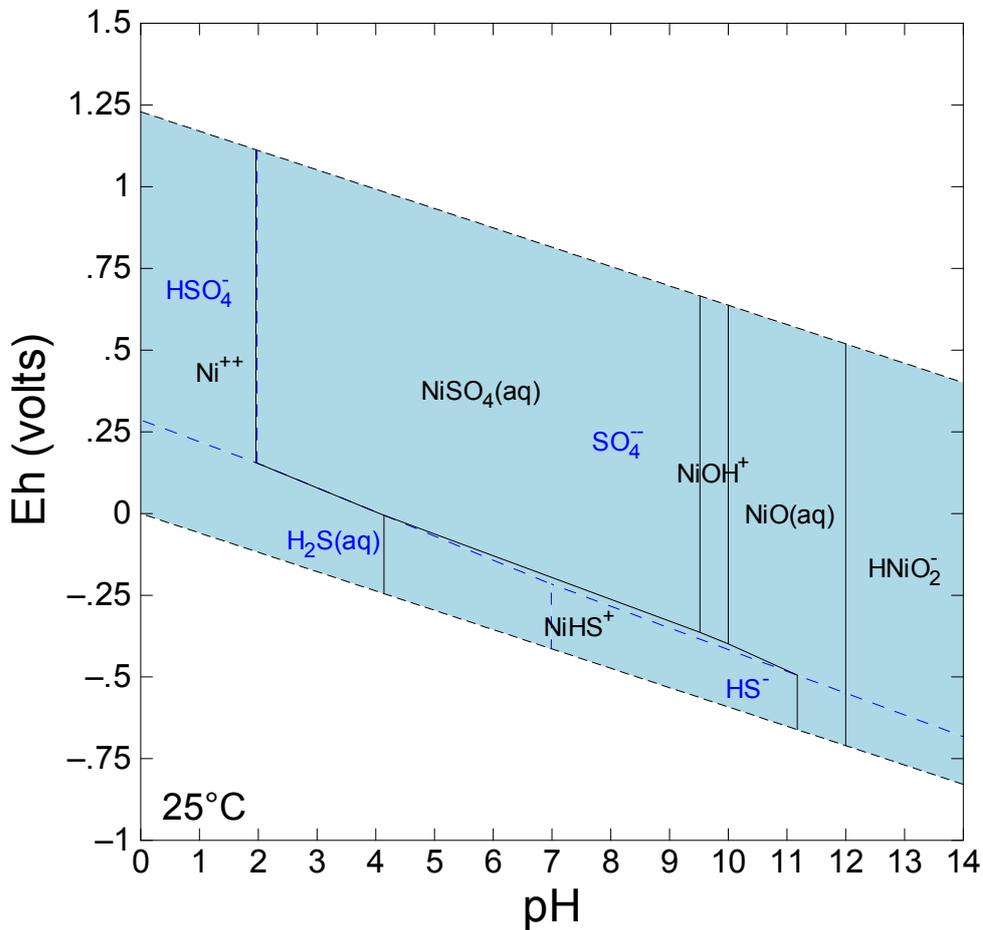


Figure 7 - Spéciation du nickel à 25 °C dans le système Ni-O-S-H et en l'absence de phases solides. $[Ni]_T = [S]_T = 10^{-3}M$.

Sur la Figure 8, sont également reportées les phases solides dont, là encore, la position dans le diagramme suit une logique chimique. On notera la succession des différents sulfures en fonction du rapport Ni/S.

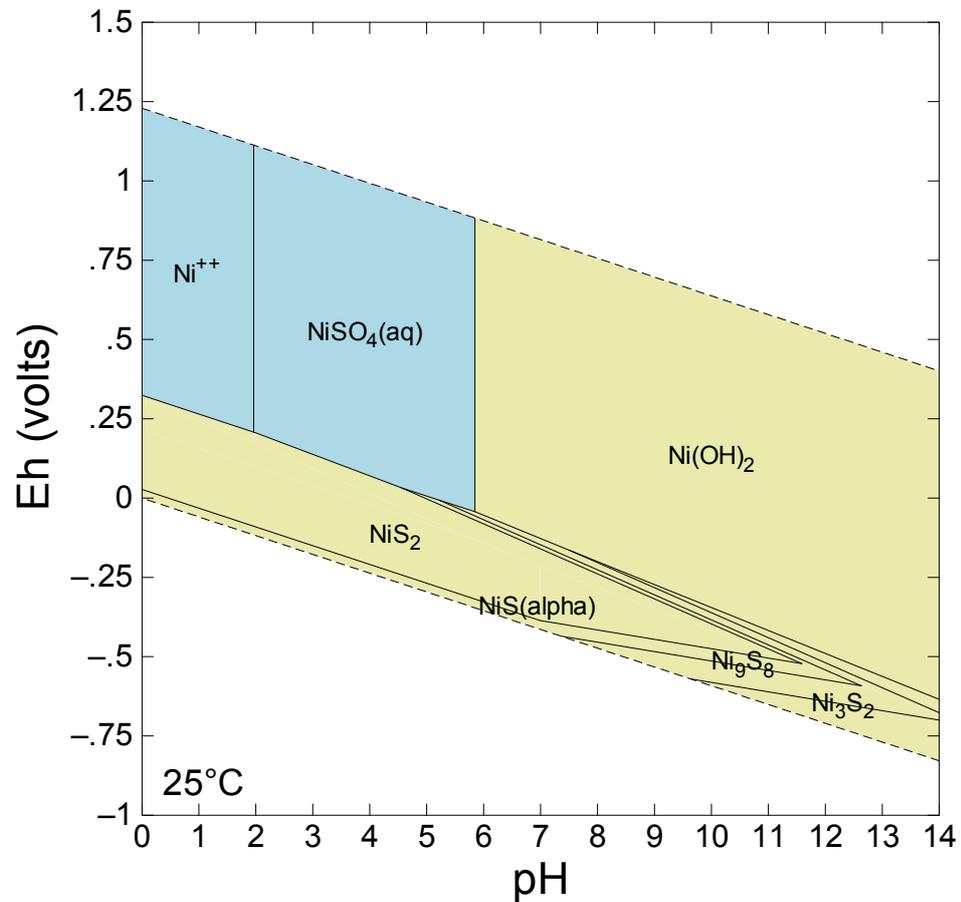


Figure 8 - Spéciation du nickel à 25 °C dans le système Ni-O-S-H. $[Ni]_T = [S]_T = 10^{-3}M$.

La Figure 9 représente le diagramme de phase, en fonction de la température, dans le système Ni-SO₃-H₂O. On note la succession logique des hydrates en fonction de la température, depuis les phases les plus hydratées à basse température, jusqu'aux plus anhydres pour les températures élevées.

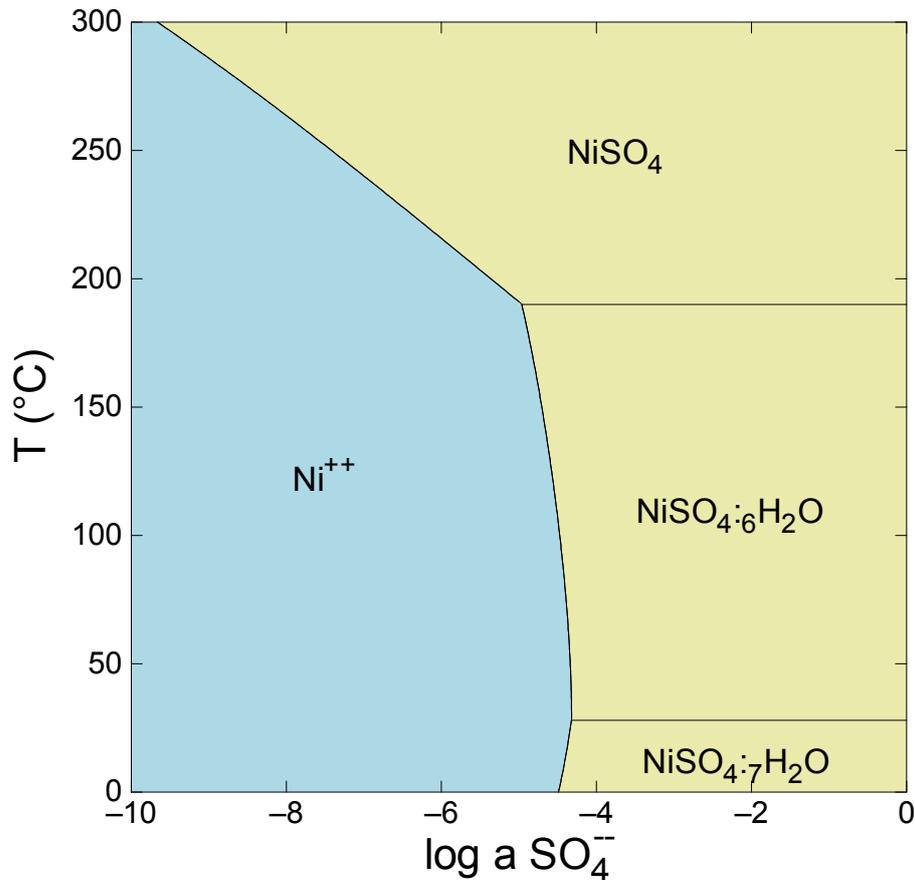


Figure 9 - Spéciation du nickel dans le système Ni-SO₃-H₂O.
 $[S]_T = [Ni]_T = 10^{-3}M$, en fonction de la température.

5.2. SYSTÈME NI – CO₂ – H₂O

Pour le système carbonate, la Figure 10 souligne notamment le fait que l'hydrate, l'hellyrite, n'est pas stable à 25 °C (et donc pas plus stable à haute température), vis-à-vis de la gaspeite NiCO₃. Cela relativise les discussions précédentes sur la stœchiométrie de la phase.

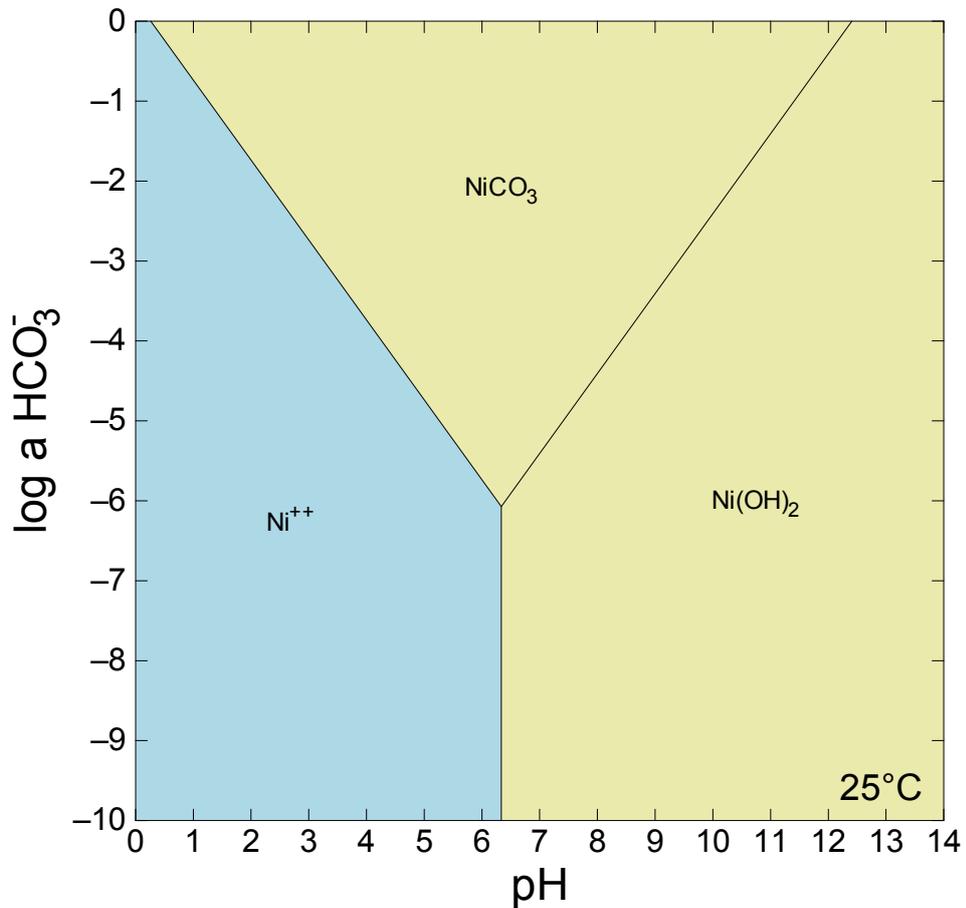


Figure 10 - Spéciation du nickel à 25 °C dans le système Ni-CO₂-H₂O.
 $[Ni]_T = 10^{-3} M$, $\text{Log}(p\text{CO}_2) = -3,14$.

5.3. SYSTÈME NI - AS - O - H₂O

Pour ce système, le premier diagramme obtenu est représenté sur la Figure 11. Comme précédemment, on constate une répartition logique des différents composés en fonction des domaines de pH et de potentiel rédox. Par contre, il apparaît une incohérence sous la forme d'une phase solide encadrée par deux complexes aqueux. Ce phénomène n'apparaît que pour un domaine de concentration en nickel dissout relativement étroit. Pour autant, cela constitue une incohérence. Concernant le complexe NiAsO_4^- , il apparaît que les propriétés de celui-ci ont été estimées par Marini et Accornero (2007). Il nous a semblé plus raisonnable de reconsidérer la sélection en écartant le complexe en question.

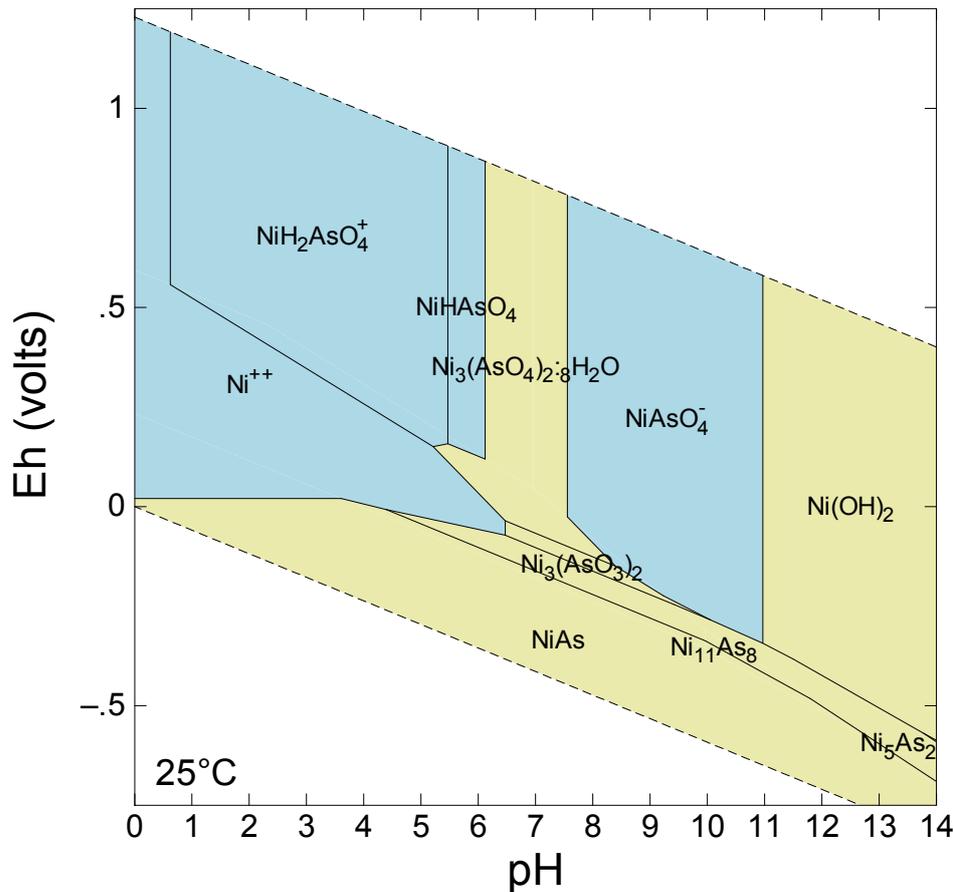


Figure 11 - Spéciation du nickel à 25 °C dans le système Ni-O-As-H. $[Ni]_T = 10^{-4} M$; $[As]_T = 5 \cdot 10^{-3} M$, en présence du complexe $NiAsO_4^-$.

Le nouveau diagramme est présenté sur la Figure 12 et on note la disparition du domaine de stabilité du complexe $NiAsO_4^-$ et une répartition entre phases solides et complexes aqueux plus classique.

Par ailleurs, pour les chlorures, nous avons essayé d'établir la succession des différents hydrates en fonction de la température. Le problème est que la solubilité de ces phases est très importante, avec les plus basses valeurs dépassant 1 M $NiCl_2$ dissous, jusqu'à 10 M pour les valeurs les plus fortes. Ce domaine de concentration n'autorise pas l'utilisation du modèle d'activité Debye-Hückel. Nous ne reproduirons pas le diagramme dans le cadre du présent travail. Pour autant, nous avons constaté la disparition systématique de l'hydrate $4H_2O$ du diagramme de phase. Nous mettons en garde contre une incohérence probable de la dépendance à la température des chlorures de nickel hydratés.

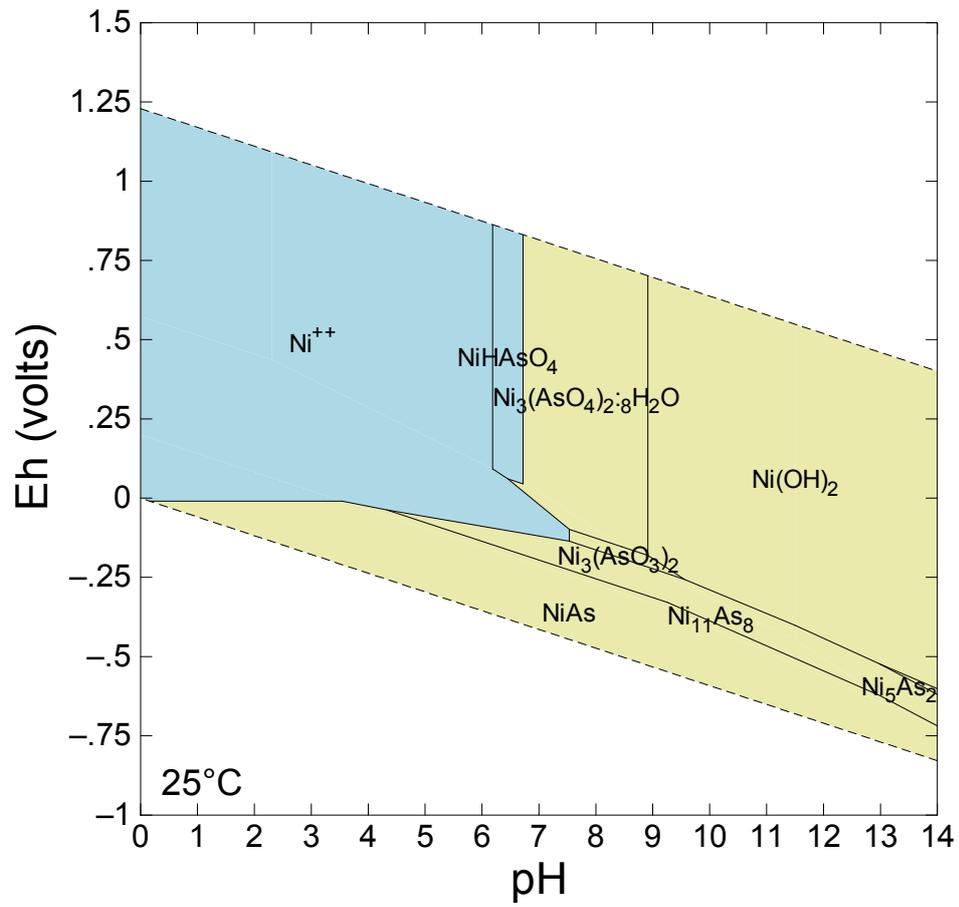


Figure 12 - Spéciation du nickel à 25 °C dans le système Ni-O-As-H. $[Ni]_T = 10^{-4}M$; $[As]_T = 5 \cdot 10^{-3}M$, en l'absence du complexe NiAsO₄⁻.

6. Conclusion

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

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

Nous avons tenu à introduire également des complexes porteurs de fluor, de phosphates et de cyanures. Les premiers essais d'introduction de ce dernier groupement laissent apparaître des difficultés de définition des espèces de base qu'il nous faudra résoudre pour une future sélection plus complète portant sur les cyanures.

La sélection s'est fortement appuyée sur un document déjà existant, très complet et publié dans le cadre du projet NEA TDB. Nous avons néanmoins pu améliorer cette dernière sélection, sur la base de travaux plus récents, vis-à-vis d'incohérences apparues lors du tracé des diagrammes de prédominance.

7. Bibliographie

Adami L.H. and King E.G. (1965) - Heats of formation of anhydrous sulfates of cadmium, cobalt, copper, nickel, and zinc. U.S. Dept. of the Interior, Bureau of Mines.

Archer D.G. (1999) - Thermodynamic Properties of Import to Environmental Processes and Remediation. II. Previous Thermodynamic Property Values for Nickel and Some of its Compounds. *Journal of Physical and Chemical Reference Data* **28**, p. 1485-1507.

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

Barin I. (1993) - Thermochemical data of pure substances. VCH. Weinheim, Germany; New York.

Bethke C. (2004) - GWB Reference Manual. RockWare Incorporated.

Blanc P., Lassin A., Piantone P., Azaroual M., Jacquemet N., Fabbri A. and Gaucher E.C. (2012) - Thermoddem: A geochemical database focused on low temperature water/rock interactions and waste materials. *Applied Geochemistry* **27**, p. 2107-2116.

Chivot J. (2004) - Thermodynamique des produits de corrosion: fonctions thermodynamiques, diagrammes de solubilité, diagrammes E-ph des systèmes Fe-H₂O, Fe-CO₂-H₂O, Fe-S-H₂O, Cr-H₂O et Ni-H₂O en fonction de la température. ANDRA, Châtenay-Malabry, France.

Cook W.G. and Olive R.P. (2012) - Pourbaix diagrams for the nickel-water system extended to high-subcritical and low-supercritical conditions. *Corrosion Science* **58**, p. 284-290.

Cox J.D., Wagman D.D. and Medvedev V.A. (1989) - CODATA key values for thermodynamics. Hemisphere Pub. Corp.

Gamsjager H., Bugajski J., Gajda T. and Lemire R. (2005) - Chemical Thermodynamics of Nickel. Elsevier Science.

Gamsjäger H., Preis W. and Wallner H. (2001) Solid-Solute Phase Equilibria in Aqueous Solutions XIV [1]. Thermodynamic Analysis of the Solubility of Hellyerite in Water. *Monatshefte fuer Chemie* **132**, p. 411-415.

Gamsjäger H., Wallner H. and Preis W. (2002) - Solid-Solute Phase Equilibria in Aqueous Solutions XVII [1]. Solubility and Thermodynamic Data of Nickel(II) Hydroxide. *Monatshefte fuer Chemie* **133**, p. 225-229.

Gayer K.H. and Garrett A.B. (1949) - The Equilibria of Nickel Hydroxide, Ni(OH)₂, in Solutions of Hydrochloric Acid and Sodium Hydroxide at 25°. *J. Am. Chem. Soc.* **71**, p. 2973-2975.

Hemingway B.S. (1990) - Thermodynamic properties for bunsenite, NiO, magnetite, Fe₃O₄, and hematite, Fe₂O₃, with comments on selected oxygen buffer reactions. United States Geological Survey. Available at: <http://pubs.er.usgs.gov/publication/70015820> [Accessed December 16, 2012].

Hummel W. and Curti E. (2003) - Nickel Aqueous Speciation and Solubility at Ambient Conditions: A Thermodynamic Elegy. *Monatshefte fuer Chemie* **134**, p. 941-973.

Liu W., Migdisov A. and Williams-Jones A. (2012) - The stability of aqueous nickel(II) chloride complexes in hydrothermal solutions: Results of UV–Visible spectroscopic experiments. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **94**, p. 276-290.

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

Mattigod S.V., Rai D., Felmy A. R. and Rao L. (1997) Solubility and solubility product of crystalline Ni(OH)₂. *J. Solution. Chem.* **26**, p. 391-403.

Palmer D.A., Bénézeth P. and Wesolowski D.J. (2011) - Solubility of Nickel Oxide and Hydroxide in Water. In 14th International Conference on the Properties of Water and Steam. Kyoto, Japan. p. 264-269.

Palmer D.A., Bénézeth P., Xiao C., Wesolowski D.J. and Anovitz L.M. (2011) - Solubility Measurements of Crystalline NiO in Aqueous Solution as a Function of Temperature and pH. *Journal of Solution Chemistry* **40**, p. 680-702.

Palmer D.A. and Gamsjäger H. (2010) - Solubility measurements of crystalline β-Ni(OH)₂ in aqueous solution as a function of temperature and pH. *Journal of Coordination Chemistry* **63**, p. 2888-2908.

Parkhurst D.L. and Appelo C.a.J. (1999) - User's guide to PHREEQC (Version 2): a computer program for speciation, batch-reaction, one-dimensional transport, and inverse geochemical calculations. United States Geological Survey. Available at: <http://pubs.er.usgs.gov/publication/wri994259> [Accessed December 16, 2012].

Plyasunova N.V., Zhang Y. and Muhammed M. (1998) - Critical evaluation of thermodynamics of complex formation of metal ions in aqueous solutions. IV. Hydrolysis and hydroxo-complexes of Ni²⁺ at 298.15 K. *Hydrometallurgy* **48**, p. 43-63.

Poulson S.R. and Drever J.I. (1996) - Aqueous complexing of nickel and zinc with 3-(N-morpholino)propanesulfonic acid and the solubility products of nickel and zinc hydroxides. *Talanta* **43**, p. 1975-1981.

Robie R.A. and Hemingway Bruce S. (1995) - Thermodynamic properties of minerals and related substances at 298.15 K and 1 bar (105 pascals) pressure and at higher temperatures., U.S. G. P. O., Washington and Denver, CO.

Roine A. (2004) - HSC Chemistry: v5.0, Outokompu Research Oy: Pori.

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

Smith R.M. and Martell A.E. (1976) - Critical Stability Constants: Inorganic Complexes., Plenum Press.

Smith R.M., Martell A.E. and Motekaitis R.J. (2004) - NIST critically selected stability constants of metal complexes database. Standard Reference Data Program, National Institute of Standards and Technology, U.S. Dept. of Commerce.

Stout J.W., Archibald R.C., Brodale G.E. and Giauque W.F. (1966) - Heat and Entropy of Hydration of α -NiSO₄·6H₂O to NiSO₄·7H₂O. Their Low-Temperature Heat Capacities. *The Journal of Chemical Physics* **44**, p. 405-409.

Stuve J.M., Ferrante M.J. and Ko H.C. (1978) - Thermodynamic properties of NiBr₂ and NiSO₄ from 10 to 1,200 K., Dept. of the Interior, Bureau of Mines, Washington, D.C.

Sverjensky D.A., Shock E.L. and Helgeson H.C. (1997) - Prediction of the thermodynamic properties of aqueous metal complexes to 1,000°C and 5 kb. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **61**, p. 1359-1412.

Tremaine P.R. and Leblanc J.C. (1980) - The solubility of nickel oxide and hydrolysis of Ni²⁺ in water to 573 K. *The Journal of Chemical Thermodynamics* **12**, p. 521-538.

Turner D., Whitfield M. and Dickson A. (1981) - The equilibrium speciation of dissolved components in freshwater and sea water at 25°C and 1 atm pressure. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **45**, p. 855-881.

Wagman D.D., Evans W.H., Parker V.B., Schumm R.H., Halow I., Balley S.M., Churney K.L. and Nuttal R.L. (1982) - NBS Tables of Chemical Thermodynamic Properties: Selected Values for Inorganic and C1 and C2 Organic Substances in SI Units. *Journal of Physical and Chemical Reference Data* **11**, p. 1-392.

Ziemniak S.E. and Goyette M.A. (2004) Nickel(II) Oxide Solubility and Phase Stability in High Temperature Aqueous Solutions. *Journal of Solution Chemistry* **33**, p. 1135-1159.

HSC ; rapport brgm ni , pankratz 95



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