

Relations entre le fer et les éléments traces de transition dans un certain nombre de minéraux ferrifères

Lj. NALOVIC et P. SEGALEN

Services Scientifiques Centraux de l'ORSTOM 70-74 route d'Aulnay, 93140 Bondy

RÉSUMÉ

Les traitements successifs acides et basiques utilisés pour dissoudre les produits minéraux amorphes des sols, font passer en solution, outre fer, silice et alumine, les éléments de la quatrième période de transition reconnus comme inhibiteurs de la cristallisation des composés du fer. Une série de minéraux ferrifères a été examinée. En même temps que l'on dose le fer, on détermine les teneurs en éléments traces de transition et on mesure la surface spécifique des échantillons. L'étude des variations du rapport : $T = \Sigma M \times 10 / \text{Fe}_2\text{O}_3 \%$ permet de différencier les minéraux étudiés et d'avoir une idée sur la position des constituants étudiés (ions fissuraux, oxydes amorphes, ions hydroxylés interfoliaires, etc.).

SUMMARY

Repeated acid and basic treatments used to dissolve amorphous inorganic materials in soils are responsible for the dissolution of iron, silica and alumina as well as elements of the fourth transitional period which are found to be inhibitors of iron compounds crystallization. A series of ferruginous minerals has been examined. Iron, trace elements and specific area are measured for each sample. The variations of the ratio $T = \Sigma M \times 10 / \text{Fe}_2\text{O}_3 \%$ are used to differentiate the minerals under study and to give an idea of the location of the constituents studied (fissural ions, amorphous material, hydroxylated ions, etc.).

PLAN

1. Introduction.
2. Matériaux et méthodes.
 - 2.1. Caractéristiques des échantillons étudiés.
 - 2.2. Méthodes utilisées.
 - 2.2.1. Dissolution des composés du fer.
 - 2.2.2. Détermination des teneurs en éléments traces de transition et la signification des paramètres ΣM et $\Sigma M \times 10 / \text{Fe}_2\text{O}_3 \%$ = T.
 - 2.2.3. Mesure de la surface spécifique.
3. Comportement du fer et des éléments de transition au cours du traitement acido-basique.
 - 3.1. Dissolution du fer.
 - 3.2. Dissolution des éléments de transition et rapport T.
 - 3.3. Evolution de la surface spécifique des minéraux étudiés.
4. Discussion des résultats obtenus.
 - 4.1. Rappel de quelques notions fondamentales.
 - 4.2. Minéraux primaires d'origine ignée.
 - 4.3. Minéraux argileux néoformés.
 - 4.4. Oxydes et hydroxydes.
 - 4.5. Cas particulier de la magnétite.
5. Conclusions.
6. Bibliographie.

1. INTRODUCTION

Au cours d'un précédent travail, SEGALEN *et al.* (1972), ont étudié le comportement de divers minéraux ferrifères (primaires et secondaires) soumis à des traitements destinés à extraire différentes formes de fer du sol. En effet, ces minéraux sont très souvent présents dans les sols tropicaux et très abondants dans les sols riches en formes amorphes (*) des composés du fer ; les amphiboles et les pyroxènes sont abondants dans des andosols dérivés de cendres volcaniques, la magnétite dans des sols ferrallitiques dérivés de basalte, les smectites ferrifères dans les vertisols, etc.

Les divers traitements utilisés font passer en solution des quantités appréciables, non seulement de fer, mais aussi de silice et d'alumine. Les éléments traces sont également susceptibles d'être dissous au cours des traitements. L'on a cherché à voir qu'elle était l'influence des traitements acido-basiques sur la dissolution des éléments de la quatrième période de transition du système Mendeleeff, reconnus comme étant des inhibiteurs de la cristallogénèse des composés du fer (NALOVIC, 1970), et quelles conclusions on pourrait tirer des résultats obtenus sur la relation entre les formes amorphes, dissoutes, résiduelles et totales des composés du fer et des éléments mineurs des échantillons examinés.

2. MATÉRIAUX ET MÉTHODES

2.1. Caractéristiques des échantillons étudiés

Les échantillons sont les mêmes que ceux qui ont servi à l'étude précédente. On a déterminé leurs caractéristiques cristallines au microscope polarisant et par diffraction des rayons X. En outre, on a mesuré la teneur en éléments traces totaux et la surface spécifique de tous les échantillons. Les données essentielles de ces minéraux sont rassemblées dans le tableau 1. Elles font connaître une certaine unité dans les trois groupes :

(*) Par composés amorphes, il faut entendre toute substance inorganique sans diagramme X caractéristique.

(a) les minéraux primaires :

Le fer est surtout ferreux ; la somme des éléments traces est élevée ; la surface spécifique est très faible.

(b) Les minéraux silicatés secondaires :

Le fer peut être ferreux mais surtout ferrique ; la somme des éléments traces est plus faible ; la surface spécifique est très forte.

(c) les oxydes secondaires :

Le fer est uniquement ferrique ; la somme des éléments traces est faible ; la surface spécifique également faible.

TABLEAU 1

Quelques caractéristiques des minéraux étudiés.
La somme ΣM représente : Mn, Cr, V, Ni, Co, Cu et Zn

Minéraux étudiés	Fe ₂ O ₃ (%)	ΣM (mmoles)	Surface spécifi. (m ² /g)
1 Augite	8,21	7,08	0,43
2 Hornblende	20,19	9,42	0,60
3 Olivine	8,64	7,48	0,19
4 Biotite	18,68	8,26	0,74
5 Nontronite 1	13,10	6,09	96,0
6 Nontronite 2	13,44	3,02	89,0
7 Glauconite	23,57	1,22	130,0
8 Goethite	88,69	1,41	2,4
9 Hématite	96,67	1,58	7,2
10 Magnétite	74,36	29,60	2,0

2.2. Méthodes utilisées

2.2.1. DISSOLUTION DES COMPOSÉS DU FER

La mise en solution des composés du fer est effectuée suivant la technique préconisée par SEGALEN (1968). Elle consiste à traiter le même échantillon successivement par un réactif acide (acide chlorhydrique 8N) et par un réactif alcalin (soude 0,5 N à chaud). On répète l'attaque un nombre variable de fois (ici 10 fois), on effectue le dosage dans chaque solution et

on dresse la courbe cumulée qui permet de déterminer graphiquement la quantité des composés amorphes du fer présents dans l'échantillon. On effectue les traitements acido-basiques sur les échantillons étudiés, de la même manière que sur les sols. Mais il est évident que tous les éléments traces ne se comportent pas de la même manière. Les produits contenant un métal amphotère sont attaqués plus vite par les réactifs acide et basique que ceux qui contiennent du fer, du nickel ou du cuivre, etc., qui ne sont sensibles qu'au réactif acide.

2.2.2. DÉTERMINATION DES TENEURS EN ÉLÉMENTS TRACES DE TRANSITION ET LA SIGNIFICATION DES PARAMÈTRES ΣM et $\Sigma M \times 10 / \text{Fe}_2\text{O}_3 \text{ \%} = T$

Les teneurs en éléments : Mn, Cr, V, Ni, Co, Cu et Zn sont déterminées dans chaque solution d'attaque (acide et basique) ayant servi pour le dosage du fer, par absorption atomique. Les teneurs obtenues sont exprimées en millimoles % et présentées sous forme de leur somme ΣM (Tab. 1). Une courbe des valeurs partielles à partir des teneurs obtenues est dressée à côté de la courbe des valeurs cumulées de la dissolution du fer ce qui permet de mieux voir la différence de leur comportement.

La valeur du paramètre ΣM repose sur les faits suivants :

— les éléments de ΣM accompagnent le fer dans sa cristallogénèse, depuis la cristallisation fractionnée jusqu'aux horizons des sols les plus évolués.

— la conséquence de cette association est d'inhiber la cristallogénèse des composés du fer.

— l'évolution des composés du fer, d'une façon générale, a pour conséquence une diminution de ΣM et on observe une décroissance de la valeur du ΣM dans le sens :

minéraux primaires $\rightarrow \rightarrow \rightarrow$
minéraux argileux néoformée $\rightarrow \rightarrow \rightarrow$
oxydes de fer secondaires.

La décroissance de ΣM s'explique par la mobilité et la vulnérabilité différentes des composants de la somme ainsi que du fer, au cours de leur évolution. En conditions réductrices le rapport T a tendance à s'accroître alors que c'est l'inverse en conditions oxydantes.

2.2.3. MESURE DE LA SURFACE SPÉCIFIQUE

La technique utilisée est celle préconisée par NELSEN et EGGERTSEN (1958) qui consiste à faire passer sur

l'échantillon séché un courant d'azote, dilué dans de l'hélium à la température d'ébullition de l'azote (-195°). La nature des gaz, avant et après fixation de l'azote sur l'échantillon est appréciée à l'aide d'un pont de Wheatstone croisé incorporé à l'appareil utilisé (Sorptomètre PERKIN-ELMER) et couplé à un enregistreur. Le pic de désorption permet de calculer la quantité d'azote fixée et d'en déduire la surface spécifique de l'échantillon. Cette technique ne permet d'apprécier que la surface externe des constituants. Par contre, les surfaces internes que présentent les nontronites et sans doute la glauconite ne sont pas mesurées alors qu'elles sont plus importantes que les surfaces externes.

3. COMPORTEMENT DU FER ET DES ÉLÉMENTS DE TRANSITION AU COURS DU TRAITEMENT ACIDO-BASIQUE

3.1. Dissolution du fer

La vitesse de la dissolution du fer des minéraux étudiés au cours du traitement acido-basique est très différente.

Pour les minéraux primaires, augite et hornblende, la première attaque dissout la plus grande quantité de fer (Tab. 4). Les attaques ultérieures, moins efficaces, dissolvent des quantités à peu près identiques. Les courbes cumulatives de la dissolution du fer (fig. 1 et 2) pour deux minéraux, permettent une détermination aisée des teneurs en composés amorphes du fer.

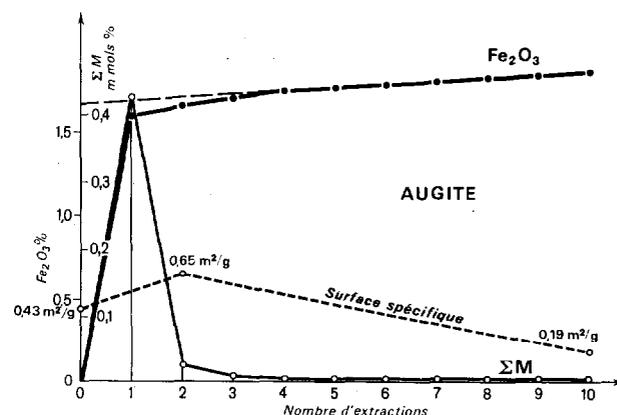


FIG. 1.

TABLEAU 2

Variations du rapport T des composés dissous au cours du traitement. Les valeurs entre () sont calculées déduction faite du manganèse

Minéraux étudiés	Rapport T								
	des éléments totaux	des composés dissous à chaque attaque							
		1 ^e	2 ^e	3 ^e	4 ^e	5 ^e	6 ^e	8 ^e	10 ^e
1 Augite	8,62	2,65	3,12	1,60	0,20	—	—	—	0,20
2 Hornblende	4,67	4,46	2,89	1,92	2,33	1,63	0,20	—	0,20
3 Olivine	8,66	1,53	1,10	0,77	—	—	—	—	0,63
4 Biotite	4,42	2,62	2,27	2,19	2,12	1,93	—	—	1,84
5 Nontronite 1	4,65	10,10	2,75	1,63	1,05	0,83	—	—	0,92
6 Nontronite 2	2,25	3,72	1,84	1,38	1,39	1,02	—	—	1,06
7 Glauconite	0,52	1,41	1,72	1,94	1,80	0,64	0,20	—	0,20
8 Goethite	0,158	0,390	0,279	0,141	0,136	0,073	—	—	0,088
9 Hématite	0,163	0,843	0,314	0,192	0,163	0,100	—	—	0,091
10 Magnétite	3,98 (1,32)	1,00 (0,95)	0,96 (0,90)	1,05 (0,95)	1,14 (0,97)	1,27 (1,01)	1,48 (1,05)	3,00 (1,07)	6,54 (1,09)

TABLEAU 3

Comportement de la surface spécifique au cours du traitement acido-basique

Minéraux étudiés	Mesures de surface spécifique (m ² /g)					
	Avant le traitement	Après le traitement				
		2 ^e	3 ^e	4 ^e	8 ^e	10 ^e
1 Augite	0,43	0,65	—	—	—	0,19
2 Hornblende	0,60	—	1,07	—	—	0,25
3 Olivine	0,19	3,35	—	—	—	1,47
4 Biotite	0,74	4,97	—	—	—	1,70
5 Nontronite 1	96,0	81,9	—	—	—	41,9
6 Nontronite 2	89,0	70,0	—	56,0	—	42,6
7 Glauconite	130	77,8	—	—	—	33,9
8 Goethite	2,40	0,74	—	—	—	0,52
9 Hématite	7,20	5,68	—	—	—	6,63
10 Magnétite	2,00	1,79	—	—	1,19	1,27

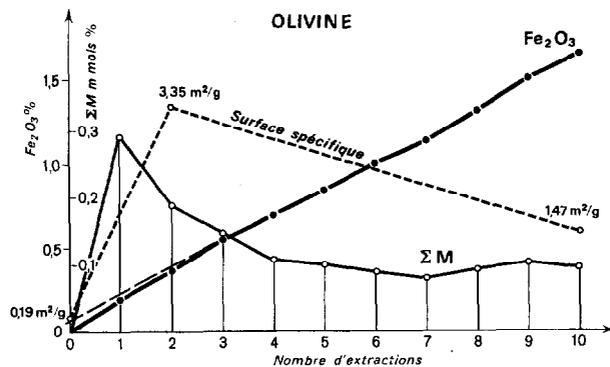


FIG. 2.

Pour l'olivine et la biotite, par contre, la vitesse de dissolution du fer est très constante ; chacune des dix attaques effectuées met en solution la même quantité. La forme des courbes cumulatives (fig. 3 et 4) indique l'absence des composés amorphes.

La dissolution du fer des minéraux argileux secondaires est nettement plus rapide que celle des minéraux primaires (Tab. 4). Elle est surtout plus rapide pour les deux nontronites étudiées. La forme des courbes cumulatives indique qu'une partie du fer est sous forme amorphe (fig. 5 et 6).

La mise en solution du fer de la glauconite est lente (Tab. 4). La résistance à l'attaque des composés du fer, indique un degré de cristallinité élevé des composés du fer de ce minéral. La courbe cumulative (fig. 7) montre la présence d'une faible partie du fer sous forme amorphe.

Pour l'hydroxyde et l'oxyde (goethite et hématite), la dissolution du fer est lente par rapport à la quantité présente (Tab. 4). Le rapport T des éléments totaux, très faible pour ces deux minéraux, est une des caractéristiques des composés cristallisés du fer résultant d'une accumulation absolue (NALOVIC, 1971). Les courbes de dissolution du fer (fig. 8 et 9) indiquent qu'une assez faible partie du fer est amorphe.

Dans le cas de la magnétite étudiée, très riche en éléments de transition et associée à un autre minéral (ilménite) très résistant à l'attaque, la dissolution du fer, tout au cours du traitement, est très rapide, comparée à celle de tous les minéraux considérés précédemment (Tab. 4) ; cependant, d'après la forme de la courbe, on peut conclure à l'absence des composés amorphes du fer.

3.2. Dissolution des éléments de transition et le rapport T

A l'examen des courbes partielles (fig. 1 à 10), le comportement des éléments de ΣM apparaît semblable à celui du fer. Les plus grandes quantités du fer et des éléments de ΣM sont extraits simultanément pour la plupart des échantillons étudiés. Cependant le calcul du rapport T des composés dissous à chaque attaque (Tab. 2) met en évidence une différence du comportement du fer et des éléments de ΣM , au cours du traitement, d'un minéral à l'autre.

A l'examen de ces résultats, on constate que la valeur du rapport T des composés dissous est en général plus élevée pour les premières attaques, puis elle décroît. On constate également que, pour tous les minéraux primaires étudiés, le rapport T des composés dissous demeure, au cours des dix attaques, inférieur à celui des éléments totaux des échantillons non traités, car la forme du fer présente est surtout ferreuse qui entraîne une plus grande vulnérabilité. Dans le cas de tous les minéraux secondaires, ce rapport est, par contre, supérieur à celui des éléments totaux des échantillons non traités car la forme du fer est essentiellement ferrique, ce qui rend les minéraux moins vulnérables.

3.3. Evolution de la surface spécifique des minéraux étudiés

Les valeurs de la surface spécifique des minéraux étudiés, mesurées avant et au cours du traitement, ont été présentées graphiquement (fig. 1 à 10) et sont réunies dans le tableau 3. Dans la première colonne, ont été portées les valeurs de la surface spécifique de l'échantillon initial. Dans les colonnes suivantes, on a porté la surface mesurée après traitement, multipliée par le rapport $C = \text{poids du résidu/poids initial}$.

Les observations que l'on peut faire au vu de ces résultats sont les suivantes :

- pour les minéraux primaires issus de roches plutoniques et métamorphiques, la surface spécifique est faible ; elle augmente après deux ou trois attaques puis diminue fortement avec le traitement.

- pour les minéraux argileux néoformés, la surface spécifique est très forte et diminue dès le commencement du traitement, mais plus rapidement au début que vers la fin.

- pour les oxydes de fer, la faible surface spécifique de départ diminue également au début, puis vers la fin du traitement soit augmente soit diminue plus lentement.

4. DISCUSSION DES RÉSULTATS OBTENUS

4.1. Rappel de quelques notions fondamentales

Avant d'aborder la discussion des résultats obtenus rappelons que suivant KUTINA (1957), SHAW (1964) et GONI (1966), trois types d'emplacements sont possibles, au sein des minéraux, pour les éléments qui nous intéressent :

— dans le réseau lui-même, se substituant à d'autres éléments ; leur quantité totale est déterminée par la nature du minéral ; leur passage en solution est lente et régulière.

— dans les espaces intercrystallins, adsorbés à la surface des minéraux par des forces faibles ; leur mise en solution est rapide sans que cela entraîne une modification profonde des réseaux.

— dans les espaces interfoliaires des minéraux phylliteux sous forme d'ions hydratés, d'ions hydroxylés ou d'hydroxydes.

Il est généralement admis que les minéraux ferri-fères contiennent la plus grande partie de leur fer au sein du réseau et une plus faible partie dans les imperfections des cristaux et les espaces interfoliaires. L'origine des composés amorphes du fer a été située au tout premier stade d'altération physique de la roche et à partir des ions fissuraux avant l'altération chimique des minéraux constitutifs (NALOVIC, 1971). Il a paru intéressant par conséquent de voir quelle partie du fer et des éléments de ΣM est susceptible d'être mise en solution au cours du traitement de ces minéraux par la méthode acido-basique.

4.2. Minéraux primaires d'origine ignée

Deux minéraux, augite et hornblende, sont différents au point de vue de leur teneur en fer total (Tab. 4). La quantité de fer dissoute au cours des dix attaques acido-basiques est également différente et supérieur pour l'augite (22,5 et 6,1 % du total). Leur teneur en éléments de ΣM est élevée et différente, comme d'ailleurs leur rapport T des éléments totaux (Tab. 4).

Ces deux minéraux sont semblables cependant, au point de vue de la dynamique de dissolution du fer et des éléments de ΣM (fig. 1 et 2). Dans le cas des deux minéraux, une partie du fer plus ou moins importante,

est présente sous forme amorphe (20,2 et 3 % du total). La quantité des éléments de ΣM mise en solution en même temps avec les formes amorphes du fer (deux et quatre attaques) est relativement élevée et dans un rapport $T = \pm 3,0$ (Tab. 2) pour deux minéraux. Le ralentissement ultérieur de la dissolution du fer et des éléments de ΣM se caractérise par un rapport très faible des composés dissous : $T = 0,20$.

Les minéraux olivine et biotite sont également différents au point de vue de leur teneur en fer total (Tab. 4) et de la quantité mise en solution par dix attaques (19,1 et 37,2 % du total). Leur teneur en éléments de ΣM est élevée et semblable et leur rapport T des éléments totaux différents (Tab. 4).

Ces deux minéraux se ressemblent, quant à la dynamique de la dissolution du fer et des éléments de ΣM (fig. 3 et 4). Dans les deux cas, on constate l'absence du fer sous forme amorphe ; la dissolution du fer s'effectue à la même vitesse dès le début du traitement. Le comportement des éléments de ΣM au cours du traitement est semblable à celui du fer. Au cours de chaque attaque, une partie importante des éléments

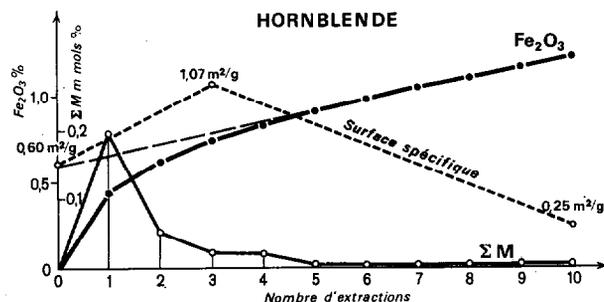


FIG. 3.

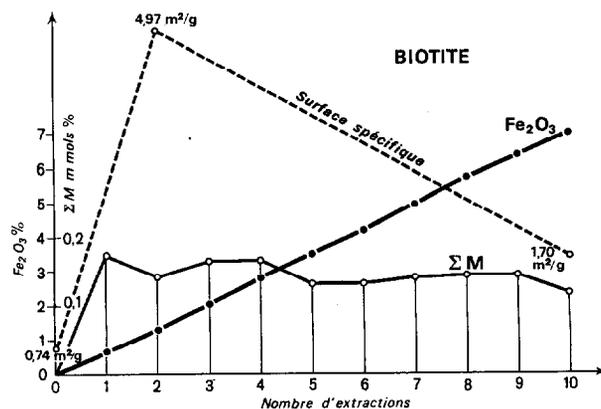


FIG. 4.

de ΣM passe en solution. Le rapport T des composés dissous décroît faiblement et il est encore relativement élevé pour la dixième attaque (0,7 et 1,8).

Le comportement du rapport T des composés dissous de deux minéraux primaires ne contenant pas de fer sous forme amorphe est identique ; ce rapport décroît faiblement et reste relativement élevé jusqu'à la fin du traitement.

Le nombre des formes des composés du fer est variable d'un minéral à l'autre. Cette différence apparaît au point de vue de leur emplacement, de la nature de liaison et, par conséquent, de leur vitesse de dissolution. Cependant, le comportement de la surface spécifique des minéraux des roches ignées étudiées au cours du traitement est identique, à savoir (Tab. 3) :

— l'augmentation rapide de la surface spécifique, correspondant à la mise en solution des formes facilement solubles du fer, des éléments de ΣM et des autres éléments ;

— la diminution lente de la surface spécifique, correspondant à l'attaque du réseau cristallin et, par conséquent, à la destruction des cristaux de petite taille (attaques ultérieures).

4.3. Minéraux argileux néoformés

Les deux nontronites étudiées sont très semblables par leur teneur élevée en fer total (Tab. 4) et par la dynamique de leur mise en solution ; en effet, les courbes cumulatives du fer sont de même forme (fig. 5 et 6). Les teneurs en composés du fer amorphes obtenues (13,0 et 16,0 % du total) sont très faibles par rapport à la quantité de fer mise en solution par dix attaques (± 50 % du fer total). La mise en solution d'une importante partie du fer, représentant environ 6 % de l'échantillon, dans le cas de deux minéraux

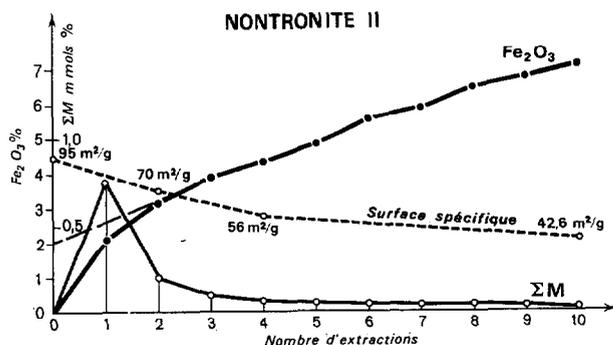


FIG. 5.

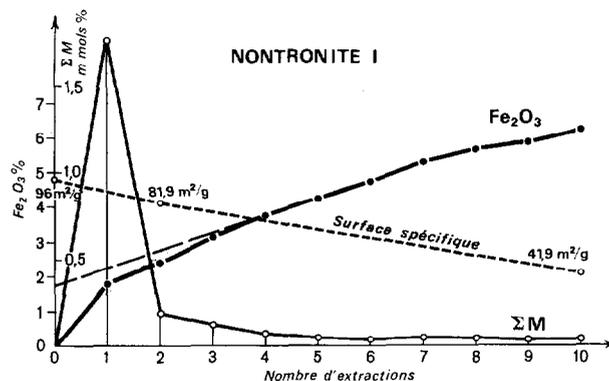


FIG. 6.

étudiés, sans que leurs propriétés cristallographiques soient modifiées, mérite une attention particulière.

La teneur en éléments de ΣM de deux minéraux néoformés est très élevée et différente. Leur rapport T des éléments totaux est également élevé et très inégal, ce qui témoigne en faveur d'un mode de genèse et d'évolution différent (NALOVIC, 1970). La mise en solution des éléments de ΣM est aussi importante que celle du fer, seulement beaucoup plus rapide pour les premières attaques pour lesquelles le rapport est très élevé : $T = 10,10$ et $3,72$ (Tab. 2). Le ralentissement ultérieur de la dissolution du fer et des éléments de ΣM (à partir de la cinquième attaque) se caractérise par un rapport relativement élevé et constant des composés dissous : $T = 0,83$ et $1,06$.

Comme dans le cas des minéraux primaires, le rapport T des composés dissous de deux minéraux argileux néoformés est élevé au début du traitement puis il diminue fortement au moment d'épuisement des formes amorphes du fer.

La glauconite étudiée se distingue de deux nontronites par sa teneur en fer total nettement supérieure (Tab. 4), par sa teneur en éléments de ΣM très inférieure ($\Sigma M = 1,22$) et, par conséquent, par son rapport T faible (0,52). La courbe cumulative du fer est de même forme mais la teneur en produit amorphe et la quantité totale mise en solution à la fin du traitement, sont très inférieures (Tab. 4). Il faut retenir la résistance du fer de ce minéral néoformé à la dissolution de même que son faible rapport T des éléments totaux, constaté précédemment.

Les éléments de ΣM passent en solution plus facilement que le fer, surtout au cours des cinq premières attaques qui sont, par conséquent, d'un rapport T, bien qu'assez faible, nettement supérieur à celui de l'échantillon avant traitement. Le ralentisse-

TABLEAU 4

Constituants totaux et caractéristiques ferrugineuses des minéraux étudiés.
Les valeurs entre () sont calculées sans tenir compte des teneurs en manganèse

Minéraux étudiés	Fe ₂ O ₃ ΣM Totaux		$\frac{\Sigma M \times 10}{\text{Fe}_2\text{O}_3 \%} = T \text{ total}$		Fe ₂ O ₃ dissous/total %		ΣM en mmols dissous/total %		Fe ₂ O ₃ amorphe % total
	%	mmols	avant le traitement	après 10 attaques	par 1 ^{re} attaque	par 10 attaques	par 1 ^{re} attaque	par 10 attaques	
	1 Augite	8,21	7,08	8,62	10,42	19,2	22,5	5,9	
2 Hornblende	20,19	9,42	4,67	4,81	2,2	6,1	2,1	3,2	3,0
3 Olivine	8,64	7,48	8,66	8,87	2,2	19,1	3,9	16,9	1,0
4 Biotite	18,68	8,26	4,42	5,81	3,5	37,2	2,1	17,6	0
5 Nontronite 1 ...	13,10	6,09	4,65	5,47	13,3	47,6	28,8	38,3	13,0
6 Nontronite 2 ...	13,44	3,02	2,25	2,89	15,5	52,8	25,7	45,9	16,0
7 Glauconite	23,57	1,22	0,52	0,41	4,6	16,3	12,4	30,8	3,5
8 Goethite	88,69	1,41	0,158	0,148	6,7	19,3	16,6	24,9	5,1
9 Hématite	96,67	1,58	0,163	0,097	7,1	27,5	36,8	56,9	7,2
10 Magnétite	74,36	29,60 (9,80)	3,98 (1,32)	47,14	16,2	87,3	3,8 (11,2)	29,6 (65,2)	0

ment ultérieur de la dissolution des éléments de ΣM (à partir de la cinquième attaque), qui se caractérise par un rapport faible des composés dissous ($T = 0,2$) nous amène, si l'on se réfère aux minéraux étudiés précédemment, à situer l'épuisement des formes amorphes du fer, après quatre attaques (second alignement des points de la courbe cumulative, fig. 7) et non après deux attaques.

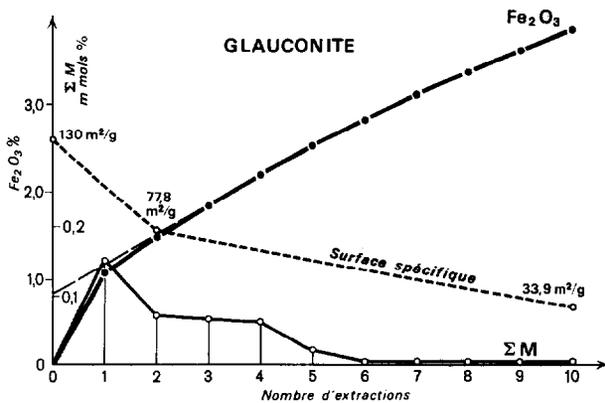


FIG. 7.

Le comportement du rapport T des composés dissous au cours du traitement se révèle comme étant un moyen de caractérisation de la courbe cumulative de la dissolution du fer de la méthode acido-basique.

Le comportement de la surface spécifique des minéraux argileux étudiés au cours du traitement est semblable, à savoir :

— la diminution de la surface est plus rapide dès le début du traitement et quelle que soit la teneur en formes du fer et des éléments de ΣM facilement solubles présentés ;

— la diminution est moins rapide vers la fin du traitement.

Si l'on juge d'après la quantité d'alumine et de silice mise en solution au cours du traitement des minéraux argileux, la diminution de la surface spécifique dès la première attaque et malgré la présence des composés facilement solubles en abondance, semble être due à la vulnérabilité du réseau phylliteux plus grande (comparée à celle des minéraux des roches ignées) et à la disparition rapide des particules de plus petite taille. En effet, l'examen au microscope de la glauconite, confirme la disparition de la fraction

fine de l'échantillon après deux attaques. Une fragmentation des particules plus grosses et l'augmentation de la fraction fine de l'échantillon après dix attaques, également observées au microscope, pourraient également expliquer la diminution moins rapide de la surface spécifique à la fin du traitement.

4.4. Oxyde et hydroxyde

La goethite et l'hématite étudiées sont très semblables par leur teneur en fer total (Tab. 4) et par la partie de celui-ci qui passe en solution au cours de la première attaque. Leur teneur en formes amorphes des composés du fer est faible et peu différente (6,7 et 7,1 % du total) mais la pente ultérieure de la courbe cumulative (fig. 8 et 9) n'est pas la même. Dans le cas d'oxyde hydroxylé qu'est la goethite, la dissolution du fer est plus lente, donc ce minéral résiste mieux à l'attaque acido-basique que l'hématite. En effet, à la fin du traitement, la partie du fer mise en solution est de 19,3 % pour la goethite et de 27,5 % pour l'hématite.

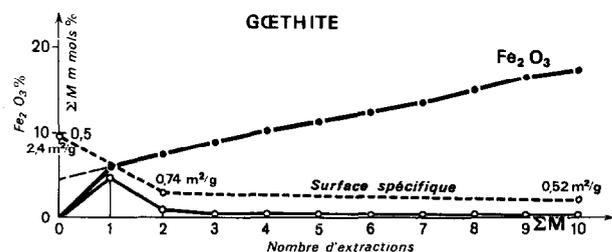


FIG. 8.

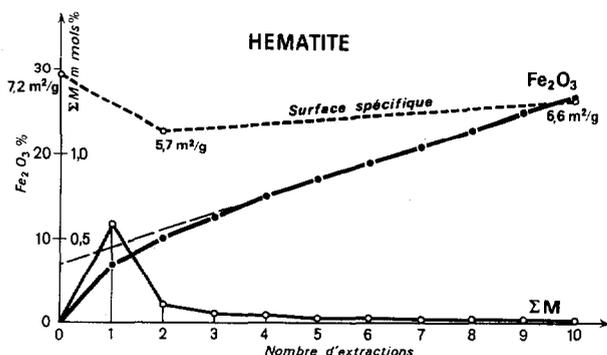


FIG. 9.

Deux minéraux sont peu différents par leur teneur en éléments de ΣM totaux et presque égaux par leur rapport T des éléments totaux (Tab. 4) dont la valeur très faible doit être retenue comme étant l'indice du degré de cristallinité élevé des composés du fer.

La dissolution des éléments de ΣM pour les deux minéraux est très différente et relativement plus importante que celle du fer (Tab. 4). Elle est nettement plus rapide au début du traitement et le rapport T des composés dissous pour les trois premières attaques est très supérieure à celui des échantillons avant le traitement, ceci étant une des caractéristiques de tous les minéraux néoformés étudiés. Le ralentissement ultérieur de la dissolution des éléments de ΣM se caractérise par un rapport T extrêmement faible des composés dissous : $T < 0,10$.

Quelle que soit la faible teneur en éléments de ΣM que renferme un oxyde néoformé, la plus grande diminution du rapport T des composés dissous est toujours située au moment de l'épuisement d'une forme des composés du fer, plus facilement soluble.

Les composés résistant à l'attaque acide, pour deux minéraux, sont d'un rapport T inférieur à celui des échantillons de départ, ce qui a été observé pour la glauconite seulement. La goethite qui résiste à dix attaques, présente un rapport T supérieur à celui de l'hématite. Les éléments de ΣM étant reconnus comme des inhibiteurs de la cristallogenèse des composés du fer, on pourrait s'attendre à une plus grande déformation des particules élémentaires et à une plus petite taille des cristaux pour la goethite. Or, la surface spécifique, mesurée à la fin du traitement, est douze fois plus faible pour la goethite, ce qui signifie qu'ils se présentent sous forme de cristaux plus gros que l'hématite.

La géométrie du réseau de la goethite permet probablement une quantité d'éléments de ΣM relativement plus grande que celle du réseau de l'hématite, sans que la conséquence de leur présence soit proportionnelle au rapport T des éléments totaux. Il s'agit toutefois des teneurs en éléments de ΣM extrêmement faibles relativement au fer, ce qui est peu fréquent dans la nature.

Le comportement de la surface spécifique des oxydes néoformés est plus ou moins identique à celui des minéraux argileux, à savoir :

— une diminution au début du traitement correspondant, d'après l'examen au microscope, à la mise en solution des particules très fines, retenues en surface par des cristaux plus gros.

— une diminution plus lente de la surface spécifique vers la fin du traitement, dû à la fragmentation des gros cristaux des oxydes.

4.5. Cas particulier de la magnétite

La magnétite étudiée, associée avec un minéral qui est une ilménite riche en manganèse, se caractérise par une dissolution rapide du fer. Le ralentissement de la dissolution est progressif et un changement de pente, sur la courbe cumulative n'apparaît qu'après la mise en solution de la plus grande partie du fer (Tab. 4). La teneur en formes amorphes des composés du fer est quasi-nulle (fig. 10).

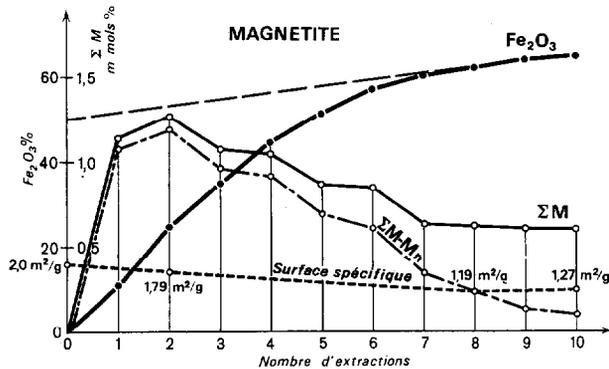


FIG. 10.

Même sans tenir compte du manganèse qui paraît faire partie du réseau de l'ilménite, qui est un minéral plus résistant à l'attaque acido-basique, la magnétite étudiée se caractérise par une teneur élevée en éléments de $\Sigma M = 9,80$ et par un rapport très élevé pour un oxyde de fer : $T = 1,32$. La vitesse de la mise en solution des éléments de ΣM et du fer sont égales, ce qui donne aux composés dissous un rapport constant et élevé pour toutes les dix attaques : $T = \pm 1,0$.

En se référant aux résultats exposés précédemment, ce rapport constant des composés dissous confirme que dans le cas de la magnétite étudiée, on n'est pas en présence des formes du fer facilement solubles dans le sens de la méthode acido-basique. Il s'agit plutôt de l'attaque du réseau de la magnétite, très riche en éléments de ΣM et par conséquent mal cristallisée et très vulnérable, ce qui a d'ailleurs été confirmé par la diffraction des rayons X.

Le rapport T des composés dissous constant au cours du traitement acido-basique signifie, quelle que soit sa valeur, une attaque du réseau cristallin du minéral étudié.

Par opposition avec les oxydes néoformés étudiés précédemment qui sont très pauvres en éléments de ΣM et très résistants au traitement acido-basique, ce minéral primaire est très vulnérable. Nous pensons que la magnétite a hérité d'une teneur élevée en éléments de ΣM ce qui a pour conséquence sa dissolution plus rapide.

5. CONCLUSIONS

Les résultats obtenus et exposés précédemment permettent d'aborder le problème concernant la relation entre le fer et les éléments traces de transition (ΣM) des minéraux ferrifères au cours du traitement par la méthode SEGALEN, avec une attention particulière sur la signification du rapport $T = \Sigma M \times 10 / \text{Fe}_2\text{O}_3 \%$ pour la caractérisation de la courbe cumulative de la dissolution du fer.

Tous les minéraux étudiés renferment les éléments de M en quantités variables. Le rapport T des éléments totaux des minéraux avant le traitement décroît dans le sens d'une évolution croissante des composés du fer :

- dans le cas des minéraux primaires, le rapport T est d'une valeur élevée et très semblable à celui observé pour les roches basiques (NALOVIC, 1970) ;
- dans le cas des minéraux silicatés secondaires, il est plus faible que précédemment mais supérieur pour les nontronites, liées à une évolution verticale (en place) que pour la glauconite, dont la néogenèse est exclusivement liée aux matériaux détritiques et sédimentaires ;
- le rapport T est particulièrement faible pour les oxydes de fer d'une cristallogenèse très évoluée (goéthite et hématite).

La différence entre ces minéraux, outre leur teneur en éléments étudiés totaux et leurs propriétés cristallographiques et minéralogiques, concerne la dynamique de la dissolution de leur fer et des éléments de ΣM , exprimée sous forme du rapport $T (= \Sigma M \times 10 / \text{Fe}_2\text{O}_3 \%)$ des composés dissous.

La valeur élevée du rapport T des composés dissous au cours des premières attaques, observée pour les

minéraux des roches ignées, en même temps avec un accroissement de la surface spécifique, signifie la mise en solution des ions fissuraux.

La valeur particulièrement élevée du rapport T des composés dissous au cours des premières attaques, observée dans le cas des nontronites étudiées, en même temps avec une forte diminution de la surface spécifique, témoigne en faveur de la présence des composés ferrugineux amorphes individualisés sous forme d'hydroxydes ou d'ions hydroxylés, et contenus partiellement dans les espaces interfoliaires. En effet, leur complète mise en solution ne produit aucun changement sur les propriétés cristallographiques du minéral.

Dans le cas des oxydes de fer secondaires, la valeur relativement élevée du rapport T des composés dissous au cours des premières attaques en même temps avec

une diminution de la surface spécifique, signifie une dissolution préférentielle des microcristaux des oxydes contenant des éléments de ΣM .

Le rapport T des composés dissous est plus élevé au début du traitement en présence des formes facilement solubles du fer, quelle que soit leur nature et l'origine. Ce rapport décroît avec l'épuisement des formes facilement solubles et reste constant jusqu'à la fin du traitement.

En l'absence de formes amorphes, le rapport T des composés dissous est constant dès le début du traitement et signifie l'attaque du réseau de minéral, celle-ci étant parfois difficile à prouver par la diffraction des rayons X.

Manuscrit reçu au S.C.D. le 6 septembre 1973

BIBLIOGRAPHIE

- GONI (I.), 1966. — Contribution à l'étude de la localisation et de la distribution des éléments traces dans les minéraux et les roches granitiques. *Mém. BRGM*, n° 45, Orléans, 68 p.
- KUTINA (J.), 1957. — Zur Frage der kristallochemischen und typochemischen Elemente. *Tscher. Min. Pet. Mitt.*, 36 : 204-214.
- NALOVIC (Lj.), 1970. — Comportement du fer en présence des éléments traces. *ORSTOM*, Yaoundé, n° 183, 85 p. *multigr.*
- NALOVIC (Lj.), 1971. — Comportement du fer en présence des éléments de transition dans la nature. *C.R. Acad. Sci. Paris*, t. 273 : 1664-1667.
- NALOVIC (Lj.), PINTA (M.), 1972. — Comportement du fer en présence des éléments traces en laboratoire. *C.R. Acad. Sci. Paris*, t. 274 : 628-631.
- NELSEN (F.M.), EGGERTSEN (F.T.), 1958. — Determination of surface area. Adsorption measurements by a continuous flow method. *Chem. and Ind.*, 30, 8 : 138-198.
- SEGALEN (P.), 1968. — Note sur une méthode de détermination des produits minéraux amorphes dans certains sols à hydroxydes tropicaux. *Cah. ORSTOM, sér. Pédol.*, VI, 1 : 105-126
- SEGALEN (P.), PARROT (J.F.), VERDONI (P.), ICHTERZ (M.N.), 1972. — Effets de méthodes d'extractions cinétiques utilisées pour la détermination des produits ferrugineux sur quelques minéraux purs. *Cah. ORSTOM, Sér. Pédol.*, X, 3 : 251-272.
- SHAW (D.M.), 1964. — Interprétation géochimique des éléments traces dans les roches cristallines. *Masson, Paris*, VIII, 238 p.