

GÉOCHIMIE. — *Comportement du fer en présence des éléments de transition dans la nature.* Note (*) de M. Ljubisa Nalovic, transmise par M. Louis Glangeaud.

L'étude géochimique des éléments traces des roches et des sols tropicaux a permis de mettre en évidence une association entre le fer et les éléments traces : Mn, Cr, V, Co, Ni et Cu (éléments de la 4^e période de transition du système Mendéléeff). La conséquence de cette association est l'inhibition de la cristallo-genèse des composés du fer et de leur stabilité sous forme d'hydroxydes hydratés de type stilpnosidérite.

Le maintien des formes hydratés des hydroxydes du fer pourrait s'expliquer par un phénomène de protection par des formes de composés du fer mieux cristallisées donc plus résistantes à l'altération, dues au lessivage superficiel de très petites unités structurales.

Le problème de la formation, du comportement et de l'existence des hydroxydes hydratés du fer dans la nature est un domaine très mal connu en raison des difficultés que présentent la caractérisation et la détermination quantitative de ces hydroxydes. C'est pourquoi les connaissances actuelles reposent principalement sur les résultats des expériences menées *in vitro* [(¹), (²), (³)] qui tendent à se rapprocher des conditions naturelles bien que peu connues.

OBSERVATIONS DANS LA NATURE. — Lors de la différenciation et de la cristallisation fractionnée du magma, les éléments de la 4^e période de transition du système Mendéléeff : Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu et Zn (généralement désignés « éléments traces ») ont un comportement semblable à cause de leurs propriétés électroniques (⁴). Ils participent à la formation des minéraux ferro-magnésiens, ou sont adsorbés à la surface de ces minéraux et dans leurs imperfections structurales très abondantes (⁵). Ainsi dans une roche ignée, saine dans le sens pétrographique, la plus grande partie des éléments traces : Mn, Cr, V, Co, Ni, Cu et Zn (¹¹) et une partie de fer (jusqu'à 20 % du fer total de la roche) constituent le remplissage fissural sous forme d'ions fixés à la surface du minéral, par une faible énergie de type Van Der Waals (⁶).

La similitude de la nature et du comportement de ces éléments nous a amené à considérer le paramètre ΣM représentant la somme des éléments totaux : Mn, Cr, V, Co, Ni et Cu (¹²) et sa valeur rapportée au fer total des roches provenant de plusieurs pays d'Afrique tropicale. On constate (tableau) que la somme des éléments ΣM est un nombre qui varie peu d'une roche à l'autre à l'intérieur de la même famille. De plus, la ΣM rapportée au fer de la roche garde toujours le même ordre de grandeur, quelle que soit la roche ignée considérée.

L'étude géochimique des couches d'altérations tropicales (pain d'épice) auxquelles le raisonnement iso-volumétrique (⁷) a été appliqué nous a permis de mettre en évidence l'existence d'une association entre le fer et les éléments traces (ΣM) (⁸). Ces éléments semblent être associés à une partie du fer d'origine fissural, non cristallisé, sous forme d'hydroxydes hydratés qui se révèlent plus résistants au lessivage dans les conditions oxydantes.

Une percolation abondante provoque la libération d'une partie de ces éléments.

C. R. S. T. O. M. *Ex 1*
Collection de Référence
n° 5180 *Pado*
21 JAN. 1972

TABLEAU

Roches étudiées et nombre des échantillons considérés	ΣM	(A) $\frac{\Sigma M \times 10}{\text{Fe}_2\text{O}_3 \text{ g } \%}$	ΣM	(B) $\frac{\Sigma M \times 10}{\text{Fe}_2\text{O}_3 \text{ g } \%}$
Gabbros, dolérites, laves (14)	4,7-8,9	4,0-7,5	4,5	4,2
Granites, embréchites (12) ...	0,7-1,7	3,0-5,0	0,9	2,3
Schistes, gneiss (6)	1,4-3,3	2,4-4,0	2,8	4,1
Grès, jaspe, quartzite (4)	0,4-2,1	1,0-2,7	0,3	2,2

ΣM : Somme des éléments : Mn, Cr, V, Co, Ni et Cu totaux en millimoles %; (A) : Nos résultats ; (B) : Les résultats extrapolés de la littérature [(4), (5)].

de ΣM et les composés hydratés du fer cristallisent alors sous forme de goëthite et d'hématite.

Le phénomène très général de protection observé ensuite au cours de l'évolution des matériaux renfermant des hydroxydes hydratés du fer et des éléments traces (ΣM), en pédoclimat tropical agressif pourrait s'expliquer par l'apparition à très fine échelle (quelques microns) à la surface des micropeds des formes mieux cristallisées de composés du fer et résistant davantage à l'altération.

Ainsi à la résistance à la cristallisation des hydroxydes hydratés du fer dans la roche due à leurs propriétés physiques (compacité, grand volume, degré d'hydratation élevé, etc.) succède une résistance dans le sol qui nous paraît due à un phénomène de protection par des composés du fer plus résistants à l'altération.

L'étude de la distribution des éléments traces et des différentes formes de composés du fer de sols comportant, entre autres, 150 profils de sols ferrallitiques provenant de sept pays tropicaux, nous a permis les observations suivantes :

— Tous les horizons rouges des sols contenant une forte proportion des formes non cristallisées de composés du fer-hydroxydes hydratés, se caractérisent par des teneurs élevées en éléments traces ($\Sigma M = 6-15$ méq %). Leur densité apparente est très faible (0,9-1,3) à cause de mécanismes d'ordre microstructural qui se traduisent par l'abondance des pseudoparticules (30-60 %) (9).

— Tous les horizons jaunes de sols contenant peu ou pas d'éléments traces ($\Sigma M = 0,6-3$ méq %) se caractérisent par des teneurs élevées en composés du fer bien évolués-cristallisés sous forme de goëthite ou d'hématite. Leur densité apparente est plus élevée (1,4-1,5) que celle des horizons des sols rouges et leur taux de pseudoparticules est faible (4-10 %).

INTERPRÉTATION. — Les observations exposées ci-dessus nous amènent à formuler l'hypothèse suivante :

Les hydroxydes hydratés du type stilpnosidérite (13) se forment déjà au tout premier stade de l'altération de la roche aux dépens des ions libres du remplissage fissural intercrystallin, précédant ainsi l'altération chimique des minéraux eux-mêmes.

Les conditions nécessaires à leur formation : une solution très concentrée, un pH compris entre 5 et 10, des teneurs en ions Fe^{++} et Fe^{+++} élevées et une

abondance d'ions étrangers sont facilement réalisées dans les fissures intercrystallines des roches.

L'arrivée des premières molécules d'eau va provoquer deux phénomènes antagonistes :

— *La précipitation* des hydroxydes du fer et ΣM peu ou pas solubles, très hydratés et volumineux qui ont tendance à retenir des ions étrangers et leurs propres ions encore libres, par adsorption physique sur leur surface.

— *La mobilisation* de tous les ions libres constituant le remplissage fissural qui a tendance à les exporter vers le milieu le moins concentré.

Le résultat d'action de ces deux phénomènes au cours de l'altération sera le suivant :

— Les ions dont la mobilité est peu soumise aux forces d'adsorption physique qui les retiennent en surface des hydroxydes hydratés néoformés, vont être exportés. De cette façon les ions : Na, K, Ca, Mg, Sr, Ba, Si et même Al sont éliminés avec les eaux de lessivage.

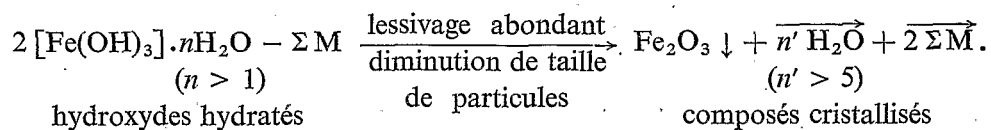
— Les ions dont la liaison avec les hydroxydes néoformés, dans ces conditions de milieu concentré, est plus forte que leur mobilité vont rester associés aux hydroxydes hydratés. Ces ions sont : Mn, Cr, V, Co, Ni, Cu, etc. (ΣM).

L'empilement et l'accolement des lamelles des hydroxydes hydratés de fer au moment de leur formation ont pour conséquence d'emprisonner un grand nombre d'ions de ΣM . Avec l'altération de la roche, sa désagrégation et sa transformation en matériaux du sol, les hydroxydes hydratés vont subir une déshydratation qui aurait pour résultat final la cristallogénèse en hydroxydes et oxydes. Cependant le désordre cristallographique causé par un espacement anormal correspondant à l'encombrement des couches ioniques emprisonnées serait un obstacle à la formation d'un hydroxyde puis d'un oxyde stœchiométrique (¹⁰).

L'association Fe- ΣM a donc pour conséquence l'inhibition de la cristallisation des hydroxydes hydratés de fer.

L'association Fe- ΣM semble d'une stabilité remarquable même dans les conditions de climat tropical. Cependant des facteurs importants de la destruction de l'association Fe- ΣM dans la nature sont : la diminution de la taille de particules (micropeds), l'augmentation de leur surface accessible et l'abondance d'eau de lessivage.

Ces facteurs sont responsables de l'enlèvement d'une partie des ions emprisonnés et par conséquent de la cristallisation de composés du fer. Le mécanisme irréversible de cette cristallogénèse pourrait être schématisé de la façon suivante :



Ainsi l'apparition de formes de composés du fer mieux cristallisées plus résistantes à l'altération, en surface des micropeds, s'avère comme un mécanisme général

de protection de l'association Fe-Σ M à l'intérieur de ces micropeds et. pourrait expliquer le maintien d'hydratés des hydroxydes du fer dans la nature.

(*) Séance du 18 octobre 1971.

(1) E. A. SHURIGINA, *Trudy Poch. Inst. Dokuch.*, 53, 1958, p. 104-112.

(2) M. C. GASTUCHE et coll., *Soil Sc.*, 98, 1964, p. 645-646.

(3) U. SCHWERTMANN, *Nature*, 212, 1966, p. 645-646.

(4) V. M. GOLDSCHMIDT, *Geochemistry*, Oxford, 1954, p. 730.

(5) S. M. SHAW, Masson, Paris, 1969, p. 237.

(6) J. GONI, *Mémoires B. R. G. M.*, 45, 1966, p. 68.

(7) G. MILLOT et M. BONIFAS, *Bull. Serv. Géol. Alsace-Lorraine*, 9, 1955, p. 1-20.

(8) Lj. NALOVIC, ORSTOM, Yaoundé, 185, 1970, p. 95.

(9) Lj. NALOVIC et F. X. HUMBEL, ORSTOM, Yaoundé, 182, 1970, p. 44.

(10) P. SOUCHAY, *Ions minéraux condensés*, Masson, Paris, 1969, p. 497.

(11) Le comportement du Sc est mal connu à cause de son abondance insignifiante dans la lithosphère. Le Ti a tendance à s'individualiser dans la nature sous forme de minéraux propres.

(12) Le Zn n'a pas pu être considéré en raison de sa détermination quantitative difficile.

(13) Stilpnosidérite-hydroxyde hydraté de fer, insuffisamment connu, auquel on attribue la formule $Fe_2O_3 \cdot nH_2O$ et le nom « amorphe » à cause de ses propriétés physico-chimiques.

ORSTOM, Laboratoire de Spectrographie,
93-Bondy, Seine-Saint-Denis.