

GÉOCHIMIE. — *Comportement du fer en présence des éléments de transition.**Etude expérimentale : précipitation, déshydratation, dissolution.* Note (*) de

MM. Ljubisa Nalovic et Maurice Pinta, transmise par M. Louis Glangeaud.

Une étude expérimentale menée au laboratoire a permis de vérifier l'hypothèse précédemment formulée concernant l'association entre le fer et les éléments de la 4^e période de transition du système Mendéléeff : Mn, Cr, V, Co, Ni et Cu, observée dans la nature (1) et de mettre en évidence quelques conséquences de leur association.

L'étude du comportement du fer et des éléments traces : Mn, Cr, V, Co, Ni et Cu depuis le commencement de l'altération des roches jusqu'à l'horizon le plus évolué des sols tropicaux, nous a révélé la possibilité de leur association, d'ailleurs prévisible en raison des propriétés électroniques semblables du fer et ces éléments traces (2).

Les éléments traces : Mn, Cr, V, Co, Ni et Cu- Σ M (3) se révèlent comme inhibiteurs de la cristallogénèse des composés du fer.

En effet à l'examen de nombreux résultats il était apparu que ces éléments traces (Σ M) ne sont pas associés également à toutes les formes du fer (3). Les sols contenant des teneurs élevées en hydroxydes de fer contiennent également des teneurs en Σ M élevées (sols rouges). Par contre, les sols à teneurs élevées en composés cristallisés du fer (sols ferrallitiques jaunes) ou très pauvres en hydroxydes hydratés (sols ferrugineux tropicaux) contiennent les teneurs en Σ M très faibles.

La difficulté que présente au niveau actuel de la technique analytique une étude des hydroxydes hydratés du fer des sols, ne permet pas la confirmation de l'hypothèse formulée précédemment (1) par la voie directe.

D'autre part, de nombreux points concernant la nature de l'association fer-éléments de Σ M et le mécanisme de sa protection dans le matériau pédologique, n'ont pas reçu encore une interprétation satisfaisante.

C'est pourquoi nous avons envisagé une étude au laboratoire dans le but de vérifier :

— Le rôle de Σ M lors de la précipitation, de la déshydratation et de la dissolution des hydroxydes du fer (objet de la présente Note).

— Le comportement des hydroxydes hydratés du fer formés en présence de Σ M lors du lessivage (qui fera l'objet d'une publication ultérieure).

CONDITIONS EXPÉRIMENTALES. — Les conditions respectées au cours des essais (concentration, rapport Σ M/Fe, pH du milieu, etc.) ont été choisies dans la mesure du possible de telle sorte qu'elles se rapprochent des conditions observées dans les sols de la zone tropicale (4), dans les roches ignées (5) et leurs microfissures intercrystallines (6).

La précipitation des hydroxydes a été effectuée à pH 7 à l'aide d'ammoniaque ajouté goutte à goutte dans une solution chlorhydrique chaude (60 °C), contenant

17 MARS 1972

O. R. S. T. O. M.

Collection de Référence

n° 5327 Pedo

le mélange des ions de ΣM et du Fe^{+++} (¹⁰) dans les proportions moléculaires suivantes :

$$A = 0/100 ; B = 3/100 ; C = 15/100 ; D = 100/100 (\Sigma\text{M}/\text{Fe}).$$

L'excès des ions Cl^- et NH_4^+ est considéré comme ayant une faible influence sur la cristallogénèse des composés du fer (⁷).

Les précipités ont été abandonnés 1 h, lavés abondamment à l'eau chaude par siphonnages successifs, filtrés, puis lavés sur le filtre à l'air libre. Les hydroxydes hydratés obtenus ont ensuite été séchés 72 h à 70 °C, broyés à 50 μ et soumis aux différentes déterminations physico-chimiques et minéralogiques. Une partie des hydroxydes hydratés a été abandonnée à l'air libre plus d'une année puis soumis aux mêmes déterminations.

RÉSULTATS OBTENUS. INTERPRÉTATION. — A l'examen macro et micromorphologique des échantillons étudiés après précipitation, au cours, puis après la déshydratation, on observe un plus grand volume pour les hydroxydes du fer formés en présence de ΣM . Le volume des échantillons étudiés après la précipitation ($A = 5 \text{ cm}^3$, $B = 10 \text{ cm}^3$, $C = 25 \text{ cm}^3$, $D = 100 \text{ cm}^3$) varie dans le même sens que le rapport $\Sigma\text{M}/\text{Fe}$ pour un même nombre de molécules ($\text{Fe} + \Sigma\text{M}$) prises au départ. Cette différence de volume subsiste même après déshydratation et vieillissement d'un an à l'air libre.

La densité apparente et la densité réelle des hydroxydes formés en présence de ΣM sont plus faibles ($D_a = 0,6$ et $D_r = 3,2$) comparées à celles des hydroxydes du fer pur ($D_a = 1,0$ et $D_r = 1,4$). Les densités apparentes faibles observées semblent dues, d'une part à une porosité élevée (*pl., fig. a à d*), d'autre part à la présence d'une quantité importante d'eau d'hydratation, toujours plus abondante en présence de ΣM (tableau), ce qui résulte des analyses thermogravimétriques (*fig. 1*).

Les teneurs en eau ainsi obtenues nous permettent de calculer les formules empiriques pour les échantillons étudiés (tableau).

TABLEAU

Echantillons	Fe_2O_3	H_2O	ΣM	Formule empirique
A	76,5	23,5	0	$\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 2,73 \text{ H}_2\text{O}$
Av	81,5	18,5	0	$\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 2,01 \text{ H}_2\text{O}$
B	57,5	39,5	3,0	$\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 6,13 \text{ H}_2\text{O}$
Bv	73,6	23,4	3,0	$\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 2,82 \text{ H}_2\text{O}$

A et B : déshydratés 72 h à 70 °C ; Av et Bv : vieillis un an.

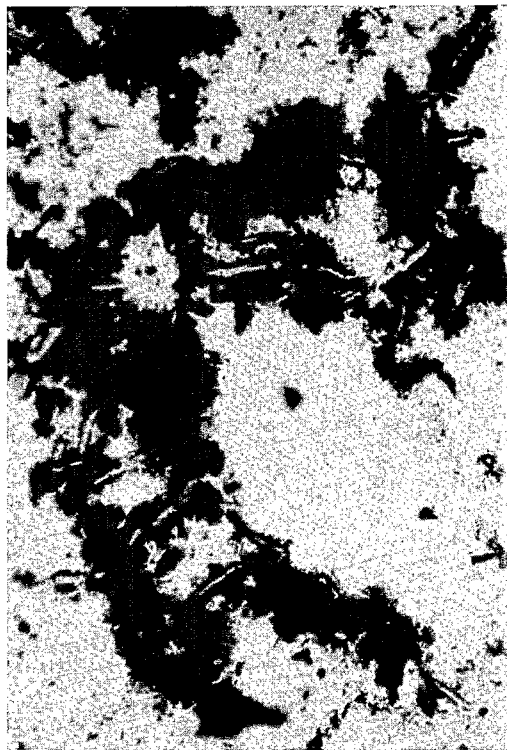
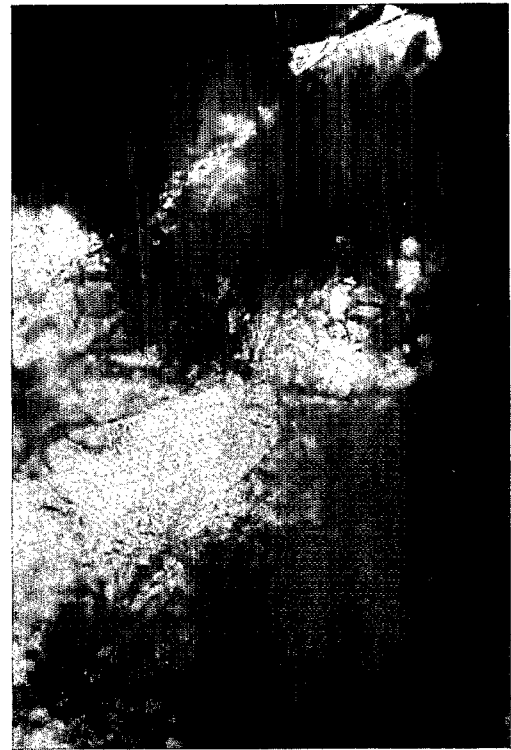
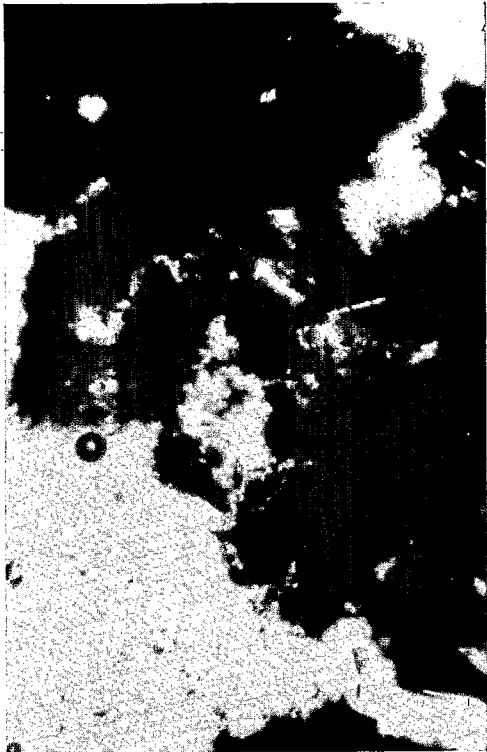
EXPLICATION DE LA PLANCHE

Fig. a. — Hydroxydes de fer pur ($G \times 10$).

Fig. b. — *Idem* ($G \times 40$).

Fig. c. — Hydroxydes de fer en présence de ΣM ($G \times 10$).

Fig. d. — *Idem* ($G \times 40$).



(3)

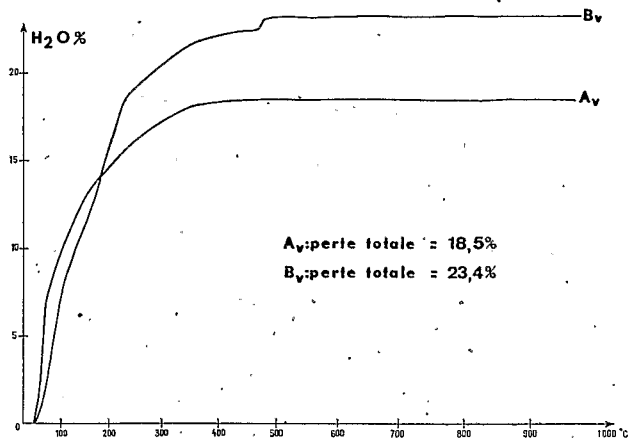


Fig. 1. — Analyse thermogravimétrique

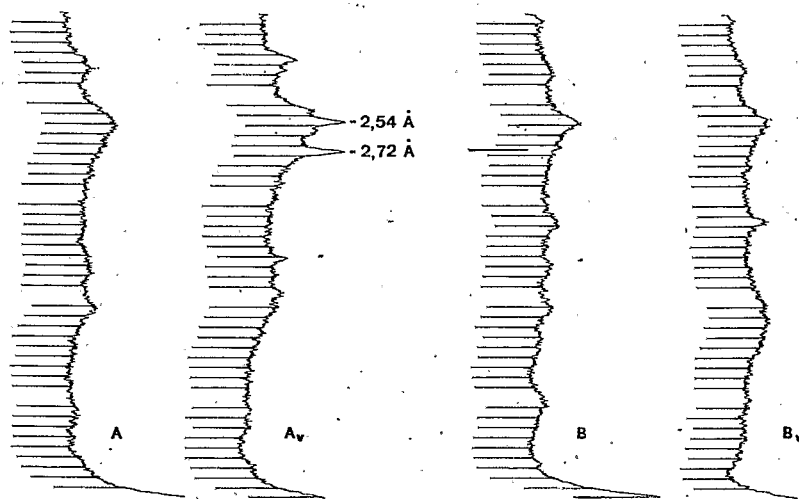


Fig. 2. — Analyse diffractométrique (voir légende tableau)

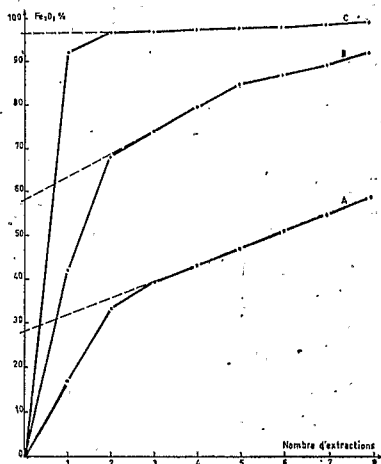


Fig. 3

Une porosité « close » décelée par l'examen micromorphologique surtout pour les hydroxydes formés en présence de ΣM pourrait expliquer leur densité réelle très faible (*pl., fig. c et d*).

Les résultats d'analyses par diffraction de rayons X prouvent l'absence de formes cristallisées pour les échantillons obtenus à partir d'ions Fe^{+++} et déshydratés 72 h à 70° (*fig. 2 A et B*). Dans les échantillons obtenus à partir de fer pur et abandonnés à l'air libre et à température ambiante une année, on voit clairement apparaître l'hématite (raies à 2,54 et 2,72 Å), alors que ce minéral n'est pas décelé dans les hydroxydes précipités en présence de 3 % de ΣM (*fig. 2, Av et Bv*).

Aucune différence entre les échantillons A (hydroxydes du fer pur) et B (en présence de ΣM) dans ce stade précoce de la cristallo-genèse, n'a pu être mise en évidence ni à l'examen aux rayons X, ni au microscope électronique, ni à la microsonde électronique. En revanche ces échantillons (A et B) accusent une différence dans leur vitesse de dissolution enregistrée en présence d'acide chlorhydrique 2 N à froid : Les teneurs en fer extraites au cours de 8 attaques successives sont présentées sous forme des courbes cumulatives ⁽⁸⁾ (*fig. 3*). Les teneurs en eau d'hydratation observées précédemment (tableau) et les teneurs en fer facilement dissous par de l'acide chlorhydrique sont dans un rapport moléculaire constant et sensiblement égal à 10 ($H_2O/Fe_2O_3 = 10$) cela pour tous les échantillons étudiés et quelle que soit la quantité de ΣM au départ.

CONCLUSIONS. — Les hydroxydes hydratés de fer, précipités à partir des ions Fe^{+++} ou Fe^{++} en présence d'une somme des éléments de transition (Mn, Cr, V, Co, Ni, Cu : ΣM) dans les proportions observées dans la nature, comparés aux hydroxydes précipités en l'absence de ΣM , ont les propriétés suivantes : volume élevé, densité apparente et densité réelle faibles, porosité « close » élevée, forte teneur en eau d'hydratation, solubilité accrue dans l'acide chlorhydrique.

Ces résultats et les observations exposés ci-dessus confirment notre hypothèse ⁽¹⁾ sur le rôle inhibiteur des éléments de transition (ΣM) dans la cristallo-genèse des hydroxydes de fer.

(*) Séance du 10 janvier 1972.

(1) Lj. NALOVIC, *Comptes rendus*.

(2) V. M. GOLDSCHMIDT, *Soil Sc. U. S. A.*, 60, 1945, p. 1-7.

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

(4) Lj. NALOVIC, *ORSTOM-Yaoundé*, 185, 1970, p. 95.

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

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

(7) W. SCHELMAN, *Chemie der Erde*, 20, 1959, p. 104-135.

(8) P. SEGALIN, *Cah. ORSTOM*, série Pédol., 1, 1968, p. 105-126.

(9) En raison d'une similitude de la nature et du comportement des éléments : Mn, Cr, V, Co, Ni et Cu, nous avons formulé le paramètre ΣM qui représente leur somme en millimoles %.

(10) Les essais à partir d'ions Fe^{++} ont donné les résultats comparables que nous ne rapportons pas ici mais dont il est tenu compte dans les conclusions.

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