

GÉOCHIMIE. — *Comportement du fer en présence des éléments de transition.**Etude expérimentale : lessivage des hydroxydes hydratés par de l'eau, à l'air libre.*

Note (\*) de MM. Ljubisa Nalovic et Maurice Pinta, transmise par M. Louis Glangeaud.

Les résultats d'une étude expérimentale menée au laboratoire confirment l'hypothèse précédemment formulée concernant le rôle inhibiteur des éléments de la 4<sup>e</sup> période de transition du système Mendéléeff : Mn, Cr, V, Ni, Co et Cu dans la cristallo-genèse des composés du fer (1). Les résultats obtenus permettent d'aborder le problème de la résistance à la cristallisation des composés hydratés du fer dans la nature.

L'étude du comportement du fer et des éléments : Mn, Cr, V, Ni, Co et Cu (définis par leur somme en millimoles % :  $\Sigma M$ ) dans la nature (1) et au laboratoire (2), nous a permis de mettre en évidence certaines conséquences de leur association. Les éléments de  $\Sigma M$  se révèlent être responsables de l'inhibition de la cristallo-genèse des composés du fer, ceux-ci apparaissent alors sous forme d'hydroxydes hydratés, amorphes (contrôlés aux rayons X).

Les propriétés physiques des hydroxydes du fer obtenus au laboratoire en présence des éléments  $\Sigma M$  : volume important, porosité « close » élevée, et forte teneur en eau d'hydratation (2), semblent suffisantes pour expliquer la résistance à la cristallisation de ces composés d'origine fissurale, lors de leur évolution à l'intérieur de la roche-mère. Avec l'altération de la roche, sa désagrégation et sa transformation en matériaux du sol, se réalisent les conditions favorables à une déshydratation rapide des hydroxydes hydratés et à leur cristallisation en oxydes. On observe cependant que les hydroxydes hydratés du fer peuvent subsister dans la nature plusieurs milliers d'années (3) et s'accumuler dans les horizons les plus évolués des sols tropicaux (4). Le but de la présente étude est d'observer l'évolution des hydroxydes hydratés du fer obtenus, en présence et en l'absence d'éléments de  $\Sigma M$ , soumis à des conditions aussi proches que possible de celles observées pour les sols tropicaux les plus riches en formes hydratées du fer : lessivage abondant et rapide par des eaux peu chargées en éléments dissous.

CONDITIONS EXPÉRIMENTALES. — Les conditions respectées au cours de la préparation (précipitation, déshydratation, etc.) des hydroxydes de fer sont celles décrites dans une précédente Note (2). Les échantillons considérés dans cette Note ont un rapport moléculaire  $\Sigma M/Fe$  :  $A = 0/100$  et  $B = 3/100$ .

Les échantillons broyés à 50  $\mu$  ont été mélangés à des billes de verre (2 mm de diamètre) et placés dans des cartouches d'extraction en alundum (5). Les cartouches ont été introduites dans des extracteurs « Soxhlet » de façon à ce que les hydroxydes soient dans la zone supérieure de fluctuation du niveau d'eau (6). Après vingt jours de lessivage par de l'eau distillée à raison de 6 000 ml/24 h à l'air libre et à une température de 60 °C, les échantillons ont été récupérés puis déshydratés à 70 °C ( $A_1$  et  $B_1$ ) et soumis aux différentes déterminations physico-chimiques et minéralogiques. Une partie des hydroxydes non lessivés a été abandonnée à l'air libre plus d'une année puis soumise aux mêmes déterminations ( $A_v$  et  $B_v$ ).

13 OCT. 1972

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

Collection de Référence

n°

5700 Pado

RÉSULTATS OBTENUS. INTERPRÉTATION. — L'examen visuel des échantillons montre déjà que les hydroxydes ont subi au cours du lessivage une évolution importante. La couleur des échantillons A et B, brun foncé (10 R-2/4) avant lessivage, a changé : elle est devenue rouge vif (5 R-4/8) pour l'échantillon A-lessivé ( $A_1$ ) et brun clair (5 R-3/4) pour l'échantillon B-lessivé ( $B_1$ ).

D'après les résultats des analyses thermogravimétriques l'échantillon  $B_1$ , en présence des éléments de  $\Sigma M$ , garde, même après le lessivage, une quantité d'eau d'hydratation plus importante que celle de l'échantillon  $A_1$  (fig. 1). Les teneurs en eau ainsi obtenues nous ont permis de calculer les formules empiriques des échantillons étudiés (tableau).

Nous limiterons la présente Note à l'aspect qualitatif de la conséquence de la présence des éléments de  $\Sigma M$  et nous présentons pour ces échantillons les formules empiriques approximatives sans tenir compte de leur teneur en  $\Sigma M$ , théorique ou

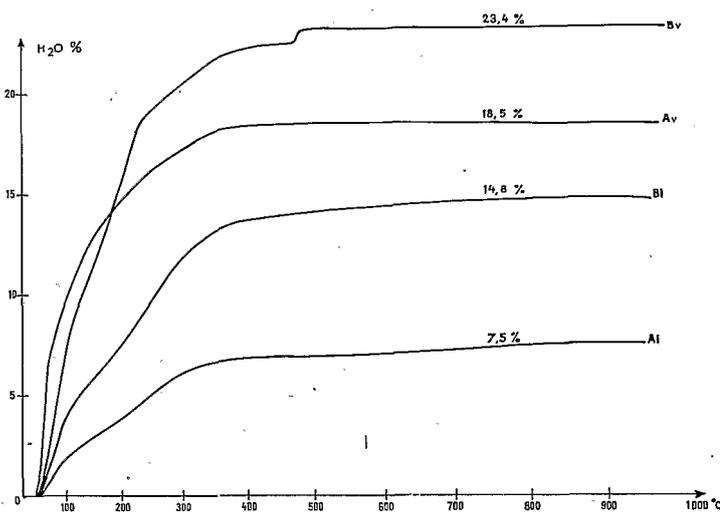


Fig. 1. — Analyse thermogravimétrique

TABEAU

| Echantillons | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | H <sub>2</sub> O | $\Sigma M$ | Formule empirique                                     |
|--------------|--------------------------------|------------------|------------|---|
| A .....      | 76,5                           | 23,5             | 0          | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .2,73 H <sub>2</sub> O |
| $A_v$ .....  | 81,5                           | 18,5             | 0          | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .2,01 H <sub>2</sub> O |
| $A_1$ .....  | 92,5                           | 7,5              | 0          | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .0,72 H <sub>2</sub> O |
| B .....      | 57,5                           | 39,5             | 3,0        | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .6,13 H <sub>2</sub> O |
| $B_v$ .....  | 73,6                           | 23,4             | 3,0        | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .2,82 H <sub>2</sub> O |
| $B_1$ .....  | 82,2                           | 14,8             | 3,0        | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .1,60 H <sub>2</sub> O |

A et B : déshydratés 72 h à 70 °C ;  $A_v$  et  $B_v$  : déshydratés et vieillis un an ;  $A_1$  et  $B_1$  : déshydratés et lessivés.

EXPLICATION DE LA PLANCHE

Fig. A. — Hydroxydes de fer pur ( $G \times 136\ 000$ ).

Fig.  $A_1$ . — *Idem* lessivés ( $G \times 136\ 000$ ).

Fig. B. — Hydroxydes de fer en présence de  $\Sigma M$  ( $G \times 136\ 000$ ).

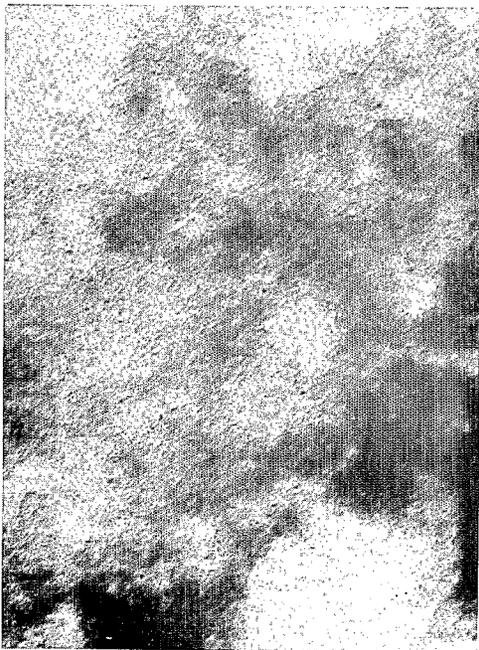
Fig.  $B_1$ . — *Idem* lessivés ( $G \times 136\ 000$ ).



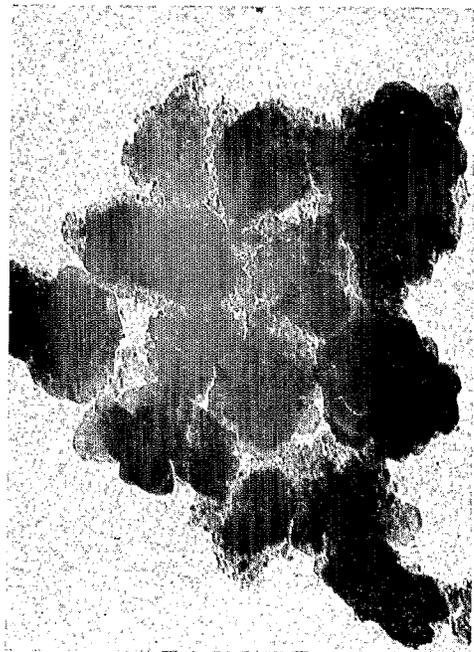
A



A<sub>1</sub>



B



B<sub>1</sub>

réelle. Nous nous proposons d'étudier par effet Mössbauer l'emplacement des éléments  $\Sigma M$  par rapport au fer.

Pour les hydroxydes déshydratés 72 h à 70 °C, dont les diagrammes aux rayons X sont ceux d'un matériau apparemment amorphe (*fig. 2, A et B*), aucune différence n'a pas pu être décelée à l'examen au microscope électronique (<sup>7</sup>) (*pl., fig. A et B*). Pour l'échantillon obtenu à partir de fer pur, et abandonné à l'air libre et à température ambiante pendant un an ( $A_v$ ), on voit apparaître l'hématite (raies à 2,54 et 2,72 Å) alors que ce minéral n'est pas décelé dans l'hydroxyde précipité en présence de 3,0 % de  $\Sigma M$  ( $B_v$ ) (*fig. 2*).

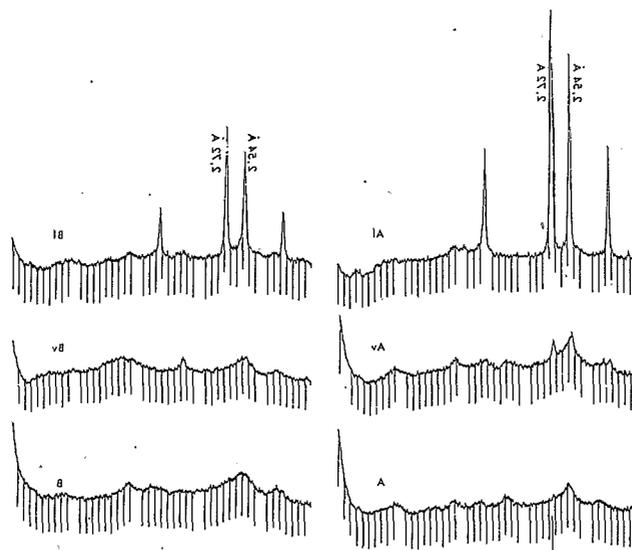


Fig. 2. — Analyse diffractométrique

La conséquence d'un lessivage rapide par de l'eau, peu chargée en matières dissoutes, est une cristallisation en hématite plus lente (*fig. 2, A<sub>1</sub> et B<sub>1</sub>*) et une perte d'eau d'hydratation plus faible en présence de  $\Sigma M$  (tableau).

Les hydroxydes obtenus à partir de fer pur donnent naissance à de l'hématite de couleur rouge dont les cristaux élémentaires se présentent, à l'examen au microscope électronique, sous forme de losanges de taille relativement constante (600-800 Å). Bien qu'associés à une masse de particules infiniment petites et apparemment amorphes, ils semblent bien individualisés (*pl., fig. A<sub>1</sub>*).

Dans le cas des hydroxydes obtenus en présence de  $\Sigma M$ , l'hématite brune formée présente des cristaux de forme arrondie et de taille variable, nettement plus petite que celle observée pour l'hématite rouge. Ils forment des assemblages arrondis, résistant au traitement aux ultra-sons auxquels les échantillons ont été soumis avant l'examen microscopique. Ils sont également associés à une masse de particules apparemment amorphes (*pl., fig. B<sub>1</sub>*).

La vitesse de dissolution à l'acide chlorhydrique des échantillons contenant  $\Sigma M$ , avant et après lessivage ( $B$  et  $B_1$ ) est plus rapide que celle des échantillons exempts de  $\Sigma M$ .

Les formes des courbes cumulatives de la dissolution successive du fer sont différentes et confirment, après le lessivage (*fig. 3, A<sub>1</sub> et B<sub>1</sub>*), l'existence de formes de composés du fer mieux cristallisées, en position plus accessible (première extraction). La vitesse de dissolution du fer est maximale à la deuxième extraction.

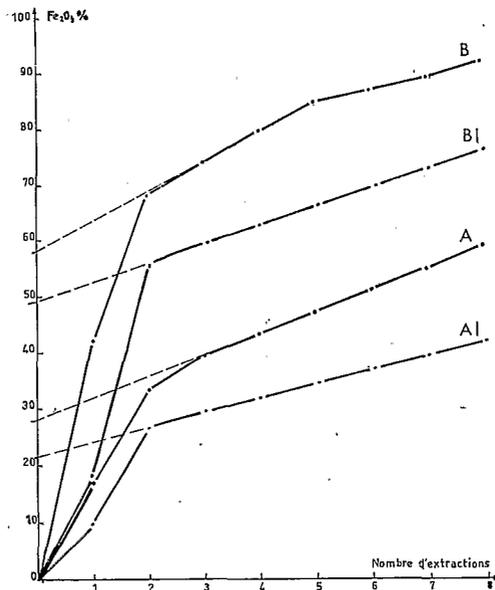


Fig. 3

CONCLUSIONS. — La conséquence d'un lessivage abondant des hydroxydes hydratés du fer ( $\text{Fe}^{++}$ ) par de l'eau peu chargée en ions dissous est la déshydratation rapide et la cristallisation en hématite rouge, de taille et de forme régulières. En présence des éléments de  $\Sigma\text{M}$  la cristallogénèse semble plus lente ; on peut associer ce ralentissement à l'existence d'une plus grande quantité d'eau d'hydratation. Le micro-assemblage particulier des cristaux, individualisés au cours du lessivage, observés en présence de  $\Sigma\text{M}$ , et la forme des courbes cumulatives de la dissolution successive par l'acide chlorhydrique des échantillons lessivés, suggèrent l'existence d'un phénomène de protection des hydroxydes hydratés par des composés mieux cristallisés ; ceci explique leur résistance à l'altération, ainsi que leur abondance dans l'horizon évolué des sols tropicaux.

(\*) Séance du 19 juin 1972.

(1) Lj. NALOVIC, *Comptes rendus*, 273, Série D, 1971, p. 1664.

(2) Lj. NALOVIC et M. PINTA, *Comptes rendus*, 274, Série D, 1972, p. 628.

(3) G. SIEFFERMANN, *Thèse ès Sc.*, Fac. de Paris, 1969, p. 290.

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

(5) Réfracteur à base d'alumine (89 %  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) de tenue remarquable aux températures élevées et de porosité 0,1  $\mu$ .

(6) G. PEDRO, *Thèse ès Sc.*, Fac. de Paris, 1964, p. 345.

(7) L'examen des échantillons au microscope électronique a été effectué par M. Tchoubar, CNRS-Orléans.

ORSTOM, Laboratoire de Spectrographie,  
93140 Bondy, Seine-Saint-Denis.