

GÉOCHIMIE. — *Le système fer-silice et son comportement.* Note (*) de MM. Ljubisa Nalovic, Stéphane Henin et Jean Trichet, présentée par M. Louis Glangeaud.

Une étude expérimentale du comportement des composés du fer en présence de quartz a permis de mettre en évidence la possibilité de la formation d'une suspension colloïdale, de charge électro-négative, composée d'une association entre de la silice et des microcristaux d'oxyde de fer, dans un rapport moléculaire $0,04 < \text{SiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3 < 0,2$.

De nombreux auteurs se sont préoccupés du comportement du fer dans les sols, en particulier pour expliquer son aptitude à migrer dans un milieu renfermant un adsorbant tel que l'argile. Des expériences déjà anciennes ont clairement mis en évidence que des gels de rapport $\text{SiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3 \neq 3$ présentent une bonne stabilité et peuvent se déplacer soit à travers une colonne de terre argileuse soit à travers une colonne contenant du calcaire (1).

Par contre d'autres auteurs [(2), (3)] ont prouvé que, pour des rapports $\text{SiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3 \neq 1$ à 2, la migration du complexe était pratiquement nulle.

Pourtant certaines observations dans le milieu naturel montrent que des couches riches en oxydes de fer, même cristallisés, peuvent perdre une partie de ce constituant. On peut donc faire l'hypothèse que les cristallites de Fe_2O_3 se trouvent dispersées sous l'influence d'une faible quantité d'un agent dispersant qui semble devoir être la silice. C'est cette hypothèse que nous avons voulu vérifier expérimentalement.

CONDITIONS EXPÉRIMENTALES. — Dans ce but, l'hydroxyde de fer a été préparé par précipitation par l'ammoniaque à partir d'une solution chlorhydrique de Fe^{3+} . L'hydroxyde obtenu renferme, même après une dialyse prolongée, une quantité d'ions NH_4^+ et Cl^- , qui sont considérés comme ayant une faible influence sur la cristallogénèse des composés du fer (4). L'hydroxyde déshydraté à 70 °C a été broyé à 50 μ . 3 g de produit (2 g de Fe_2O_3 environ) ont été mélangés avec 20 g de sable de quartz pur, 1-2 mm de diamètre, puis placés dans une cartouche d'extraction en cellulose « Durieux » d'une porosité 2 μ . La cartouche est recouverte par 20 g de sable de quartz et introduite dans un tube en verre « Pyrex » de diamètre légèrement supérieur à celui de la cartouche. La colonne ainsi garnie est placée dans un extracteur « Soxhlet » (fig.). Les gouttes d'eau condensée tombent au centre de la cartouche, à une température voisine de 60 °C, à raison d'un débit de 210 ml/h.

Les lessivats ont été prélevés toutes les douze heures. Ces lessivats ont été filtrés à travers des filtres « MF-Millipore » de 0,45 μ (diamètre des pores). Ceci a permis de séparer un résidu et une pseudo-solution qui ont été analysés séparément.

RÉSULTATS OBTENUS. INTERPRÉTATION. — Après 20 h de fonctionnement les ions facilement solubles ont été éliminés et l'on voit des produits de couleur rouge imprégner la cartouche puis passer dans le ballon collecteur. Ces produits

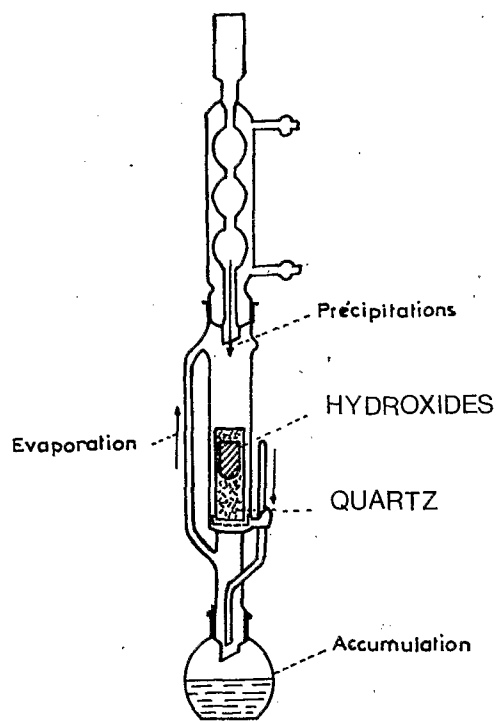
14 NOV. 1973

J. R. S. T. O. M. ex 1

Collection de Référence

n° — 6426 Redo.

de couleur rouge donnent aux rayons X le diagramme de l'hématite. Puisque le produit de départ était essentiellement amorphe, on assiste donc là à une néocrystallisation de l'hématite. La suspension dans le ballon collecteur est stable tant que la concentration en Fe_2O_3 reste inférieure à 200 mg/litre. Pour les suspensions plus chargées en oxyde on observe la formation d'un dépôt qui se disperse sous l'effet d'une simple dilution. Un tel comportement n'est pas observé si l'on utilise des billes de verre à la place du quartz, c'est-à-dire une source relativement soluble, d'ions alcalins et de silice.



Il faut signaler un *fait capital* : dans le champ électrique les *micelles*, constituées essentiellement d'hématite, sont porteuses d'une charge négative.

L'analyse des produits recueillis conduit aux résultats figurant dans le tableau. Ils appellent les conclusions suivantes :

— L'entraînement du fer est progressif ; il passe par un maximum correspondant à une concentration en oxyde de fer dans le ballon collecteur de 1 694 $\mu\text{g}/\text{ml}$. La somme de toutes les quantités d'oxyde de fer successivement entraînées atteint 2 g, ce qui correspond à la quasi totalité du fer introduit au départ dans la cartouche.

— Parallèlement, la quantité de silice totale entraînée croît rapidement pour atteindre une concentration stable se situant entre 20 et 30 $\mu\text{g}/\text{ml}$. Brusquement (prélèvements n^{os} 8-9) cette teneur augmente alors que la concentration en oxyde de fer baisse.

— Enfin, il apparaît une corrélation entre la stabilité des suspensions et les valeurs les plus faibles du rapport SiO_2 liée/ Fe_2O_3 total ($\neq 0,04$), c'est-à-dire, paradoxalement, les teneurs les plus élevées en oxyde de fer.

TABLEAU. — *Caractéristiques physico-chimiques des suspensions recueillies dans le ballon collecteur.*
Résultats pondéraux exprimés en µg/ml

Prélèvement	pH	Résistivité (mΩ/cm ²)	SiO ₂			Fe ₂ O ₃ entraîné	RM SiO ₂ liée Fe ₂ O ₃ total	Stabilité des sus- pensions
			totale (*)	en solution (*)	liée (par différence)			
1	6,7	13,4	4,56	4,56	0	0	—	—
2	4,7	17,0	20,75	2,62	18,13	6	8,04	—
3	4,1	20,0	25,00	2,62	22,38	353	0,17	+
4	4,1	26,8	29,00	1,65	27,35	877	0,08	++
5	4,0	27,0	25,75	1,81	23,94	1 216	0,05	++
6	3,9	28,0	28,25	1,81	26,44	1 694	0,04	++
7	4,3	26,8	24,00	1,81	22,19	1 523	0,04	++
8	5,4	80,4	31,75	2,00	29,75	752	0,11	++
9	6,1	100,5	48,25	7,25	41,00	213	0,51	—
10	6,5	100,5	62,00	12,75	49,25	39	3,36	—
11	6,7	114,0	66,00	16,20	49,80	13	10,19	—

(*) La silice a été dosée colorimétriquement par le réactif molybdique soit après une fusion du produit en présence de carbonate (silice totale) soit sans attaque (silice « en solution »).

Il s'agit bien de silice liée au fer comme le montrent les spectres d'absorption dans l'infrarouge effectués sur les suspensions séparées sur le filtre millipore. On observe en effet un déplacement de la position du maximum d'absorption correspondant aux vibrations de valence Si-O par rapport à la position du maximum d'absorption obtenu avec un gel de silice (cet aspect particulier du problème sera publié par ailleurs).

L'ensemble de ces résultats portant sur la composition des produits et sur le comportement des micelles dans un champ électrique nous conduisent donc à imaginer en surface des microcristaux d'hématite une couche constituée essentiellement de silice liée à l'oxyde de fer. L'examen au microscope électronique semble d'ailleurs bien confirmer cette représentation. On voit en effet un liseré systématique autour des grains d'hématite dispersés. Il pourrait correspondre à la fraction de micelle où s'est constituée la phase silico-ferrique responsable de la charge électro-négative et de la stabilité de la suspension. Nous la dénommerons « couche active ».

CONCLUSION. — Il semble par conséquent que l'on puisse maintenant distinguer trois types de complexes silico-ferriques :

— Les complexes du premier type ont un rapport SiO₂/Fe₂O₃ élevé (≥ 3) et sont stables. Ils pourraient résulter soit de l'altération des minéraux primaires, soit d'une association fer-silice dans la solution d'altération.

— Les complexes du deuxième type correspondent à des rapports SiO₂/Fe₂O₃ ≠ 1. Ils caractérisent des produits non dispersables comme si toutes les fonctions Si-OH étaient liées au Fe, conduisant ainsi à la neutralité électrique. Ce serait le domaine correspondant aux argiles ferrifères, encore que ces complexes ne soient pas systématiquement cristallisés.

— Enfin, un troisième type, dont l'existence est établie dans ce travail, correspond en vérité à une phase constituée essentiellement d'oxyde de fer cristallisé (ici l'hématite) dispersé à la suite de la fixation d'une certaine quantité de silice autour des cristallites de composés ferriques. Le rapport $\text{SiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$ est évidemment faible, compris, ici, entre 0,04 et 0,2.

Ce dernier type de composés pourrait bien avoir une importance essentielle dans le milieu naturel puisqu'il suffit d'une très petite quantité de silice pour permettre la mobilisation du fer sans qu'il soit nécessaire de passer par une mise en solution. Le phénomène de la microdivision des minéraux revêtait alors une importance capitale. Or l'on sait qu'il affecte tous les matériaux minéraux dès que ceux-ci sont soumis à des lessivages intenses [(5), (6)].

(*) Séance du 9 mai 1973.

(1) A. DEMOLON et E. M. BASTISSE, *Ann. Agro.*, 1938, p. 1-28.

(2) J. TRICHET, *Rev. Géogr. Phys. et Géol. Dynam.*, 5, 1963, p. 327-332.

(3) J. TRAN-VINH-AN et A. J. HERBILLON, *Conf. Sols Medit.*, Madrid, 1966, p. 255-263.

(4) W. SCHELMANN, *Chemie der Erde*, 20, 1959, p. 105-126.

(5) G. PEDRO, *Thèse Fac. Sciences Paris*, Inst. Nat. Rech. Agron., Paris, 1968.

(6) J. TRICHET, *Thèse Fac. Sciences Paris*, Travaux Labo. Géol. Ecole Normale Sup., 1970.

L. N., Centre ORSTOM,
B. P. n° 165, Cayenne, Guyane Française ;
S. H., INRA,
route de Saint-Cyr, 78000 Versailles ;
J. T., Laboratoire de Géologie Appliquée,
Université d'Orléans, 45045 Orléans.