

GÉOCHIMIE. — *Sur la nature et l'évolution des ions hydroxo-hétéro-polynucléaires caractéristiques des systèmes mixtes « fer-éléments de transition » ; conséquences géochimiques.*
Note (*) de MM. Ljubisa Nalovic et Georges Pedro, présentée par M. Jean Orcel.

Grâce à un procédé potentiométrique, il a été possible de suivre l'évolution des ions hydroxo-hétéro polynucléaires des systèmes « fer-éléments de transition » au cours de la complexation avec OH. Il en découle un certain nombre de conséquences relatives à la géochimie du fer en milieu oxydant-lessivant.

Dans une Note précédente ⁽¹⁾, consacrée à l'étude expérimentale des interactions pouvant se produire entre Fe^{3+} et d'autres éléments de transition M^{n+} (V, Cr, Mn, Co, Ni, Cu) en solution aqueuse concentrée, nous avons été conduit à admettre l'existence d'ions hydroxo-hétéro-polynucléaires (H.H.P.) du type $[Fe(OH)_2M]^{n+}$. Dans le même temps, nous avons montré que pour un système mixte ($Fe^{3+} + M^{n+}$), la précipitation de l'hydroxyde commençait à un pH nettement supérieur à celui observé pour les systèmes ne renfermant que l'ion Fe^{3+} . Or, c'est là un comportement qui paraît difficilement compréhensible, si l'on tient compte de l'affinité marquée des ions Fe^{3+} pour les $(OH)^-$. Il était donc indispensable de reprendre cette étude d'une manière précise et en particulier, d'aborder le problème sous l'angle de la *consommation en ions* $(OH)^-$ au cours de l'évolution d'un système mixte.

A cet effet, la consommation en $(OH)^-$ des ensembles étudiés a été évaluée grâce à un procédé qui repose sur le raisonnement utilisé précédemment ⁽¹⁾. Celui-ci consiste à mesurer exactement la *somme* des consommations en ions $(OH)^-$ de deux systèmes simples titrés *indépendamment*, chacun contenant une quantité connue d'ions Fe^{3+} ou M^{n+} (*fig.* : Fe—Cr), puis à comparer cette valeur avec la consommation réelle en ions $(OH)^-$ d'un système *mixte* ($Fe^{3+} + M^{n+}$) renfermant au départ une quantité identique d'ions métalliques : $C_{Fe} + C_M = C_{Fe+M}$ (*fig.* : Fe + Cr). Si la consommation en (OH) du système mixte (consommation réelle) est $V_{(Fe+M)}$ et si la somme des volumes de (OH) utilisés par chacun des systèmes simples (consommation théorique) est $(V_{Fe} + V_M)$, la différence entre les consommations réelle et théorique est donnée par la relation :

$$\Delta V_{(OH)} = V_{(Fe+M)} - (V_{Fe} + V_M).$$

Dans la pratique, cette différence est évaluée très aisément puisqu'il suffit, pour chaque valeur de pH, de projeter sur l'abscisse la distance séparant les deux courbes (*fig.*).

Afin d'illustrer ce procédé, il a été choisi de rapporter ici le cas d'un système ($Fe^{3+} + Cr^{3+}$) avec $Cr/Fe = 1$ ⁽¹⁾. La comparaison des deux courbes relatives au système mixte étudié conduit à retenir encore une fois les trois grands domaines notés I, II et III ⁽¹⁾. Le domaine I (ions hydratés) et le domaine III (hydroxydes) sont caractérisés par l'existence de courbes superposées ou bien verticales et parallèles, donc par une consommation en ions $(OH)^-$ identique. En revanche, dans le domaine II, qui est celui des *ions hydroxylés*, les deux courbes prennent une allure distincte, ce qui signifie que la consommation en ions (OH) des systèmes réel et théorique devient différente.

A ce stade, un examen détaillé permet de considérer deux sous-domaines :

Dans le premier (II a), qui correspond à la formation des ions H.H.P. (palier parallèle à l'axe C_{OH}), la consommation réelle en $(OH)^-$ est toujours inférieure à celle du système théorique : par exemple, pour 2 moles d'ions métalliques, la figure montre que le système

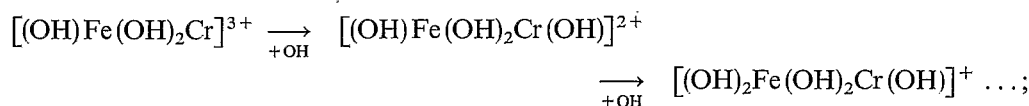
29 OCT. 1976

mixte a besoin d'une mole de $(\text{OH})^-$ en moins (cf. x). On en déduit alors qu'au sein du même ion H.H.P., les atomes de fer et de chrome n'ont pas un degré de complexation identique : pour des ions *di*-nucléaires, qui sont les plus courants dans un tel système, on aurait ainsi une constitution de type $[(\text{OH})\text{Fe}(\text{OH})_2\text{Cr}]^{3+}$ au lieu de $[(\text{OH})\text{Fe}(\text{OH})_2\text{Fe}(\text{OH})]^{2+}$.

Dans le second sous-domaine (II b), la consommation réelle en $(\text{OH})^-$ devient très *supérieure* à celle du système de référence (développement d'une forte pente), sans pour autant qu'une précipitation se manifeste; celle-ci ne se produit que plus tard, lorsqu'on atteint un pH voisin de celui caractérisant l'apparition de $\text{Cr}(\text{OH})_3$. Or un tel comportement ne peut s'expliquer qu'en faisant appel aux éléments ci-après :

— au sein des ions H.H.P. tout d'abord les ions de transition tels que le chrome, qui sont moins acides que le fer, sont vraisemblablement localisés à l'extrémité des chaînes polynucléaires : $[M(\text{OH})_2\text{Fe}(\text{OH})_2\text{Fe} \dots \text{Fe}(\text{OH})_2M]^{n+}$; en effet, dans cette situation ils bloquent les positions les plus réactionnelles, ce qui empêche tout développement ultérieur de la polymérisation et, ainsi, toute individualisation d'hydrate ferrifère dans les conditions habituelles ;

— d'un autre côté, si la consommation en ions $(\text{OH})^-$ est importante sans que la précipitation se manifeste, cela signifie que la complexation continue *au sein même* des ions H.H.P. par neutralisation *successive* des valences libres. Pour des ions dinucléaires, on peut se faire une idée de cette évolution de la manière suivante :

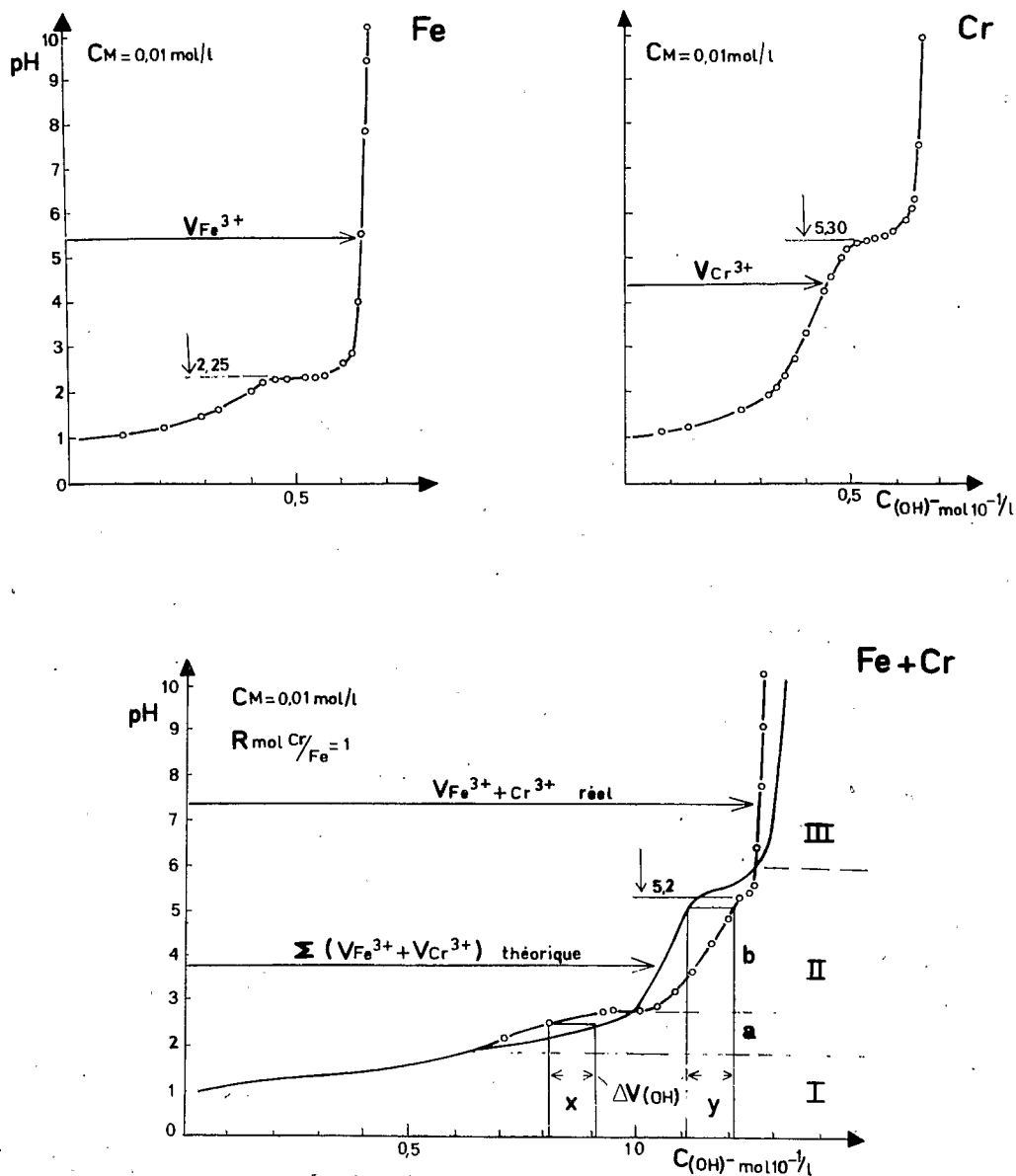


— enfin, dès que les positions internes sont saturées, la neutralisation se poursuit en portant sur les éléments de chrome localisés à l'extrémité des ions H.H.P.; c'est alors seulement que la précipitation peut apparaître au sein de la solution.

A partir de ces diverses considérations, il devient tout à fait possible d'évaluer la consommation théorique en $(\text{OH})^-$ nécessaire à la neutralisation complète de deux atomes métalliques en systèmes simples ou mixtes. Or, on constate effectivement en examinant le tableau joint, que le système mixte réel Fe-Cr a besoin d'une mole d'ions $(\text{OH})^-$ de plus que la consommation correspondant à la somme des deux systèmes simples pour que la précipitation apparaisse, et que cette valeur calculée est exactement celle que l'on obtient au laboratoire au cours du titrage potentiométrique (*fig.*, cf. y).

TABLEAU

| Consommation en $(\text{OH})^-$ | Si les deux systèmes fer et chrome étaient indépendants | Systèmes mixtes existence d'ions H.H.P. |
|---------------------------------|---|--|
| 1 $(\text{OH})^-$ | $\text{Fe}(\text{OH})^{2+} + \text{Cr}^{3+}$ | $\text{Fe}(\text{OH})^{2+} + \text{Cr}^{3+}$ |
| 2 $(\text{OH})^-$ | $\text{Fe}(\text{OH})^{2+} + \text{Cr}(\text{OH})^{2+}$ | $[\text{Fe}(\text{OH})_2\text{Cr}]^{4+}$ |
| 3 $(\text{OH})^-$ | $\text{Fe}(\text{OH})_2^+ + \text{Cr}(\text{OH})^{2+}$ | $[(\text{OH})\text{Fe}(\text{OH})_2\text{Cr}]^{3+}$ |
| 4 $(\text{OH})^-$ | $\text{Fe}(\text{OH})_2^+ + \text{Cr}(\text{OH})_2^+$ | $[(\text{OH})\text{Fe}(\text{OH})_2\text{Cr}(\text{OH})]^{2+}$ |
| 5 $(\text{OH})^-$ | $\text{Fe}(\text{OH})_3^0 + \text{Cr}(\text{OH})_2^+$ | $[(\text{OH})_2\text{Fe}(\text{OH})_2\text{Cr}(\text{OH})]^+$ |
| 6 $(\text{OH})^-$ | $\text{Fe}(\text{OH})_3^0 + \text{Cr}(\text{OH})_3^0$ | $\text{FeCr}(\text{OH})_6^0$ |



Conclusion. — Cette étude expérimentale montre qu'au sein d'un ion H.H.P., le cation Fe^{3+} présente incontestablement une configuration stable et se comporte comme s'il était électroniquement satisfait. Le fait que la participation des orbitales électroniques de la sous-couche d soit plus élevée dans un système Fe-Cr que pour Fe-Fe est donc bien confirmé ⁽¹⁾.

En second lieu, sur le plan de la Géochimie de Surface, les données acquises conduisent à mettre en lumière plusieurs points essentiels, quant à l'évolution de ces éléments, notamment *en milieu oxydant-lessivant* :

— c'est ainsi que l'engagement de Fe^{3+} dans une association H.H.P. tend à *élargir* son domaine de solubilité et permet d'expliquer sa mobilité éventuelle en dehors des milieux très acides ou complexants. Il s'agit donc là d'un mécanisme géochimique original

susceptible d'éclairer le comportement du fer au cours des phases initiales de l'altération des roches ⁽²⁾ ou encore lors des phénomènes de *zonation*;

— d'un autre côté, l'existence d'ions H.H.P. permet de comprendre pourquoi, dans les niveaux de *concentration* du milieu supergène, les éléments traces de transition n'apparaissant généralement pas sous forme de minéraux secondaires autonomes. Tout au contraire, elle conduit à envisager un processus caractéristique qui pourrait être à l'origine de la néoformation de certains oxydes *doubles* dans les conditions superficielles.

(*) Séance du 5 avril 1976.

(¹) L.J. NALOVIC et G. PEDRO, *Comptes rendus*, 282, série D, 1976, p. 1765.

(²) A. SINGER et J. NAVROT, *Chem. Geol.*, 6, 1970, p. 31-41.

L. N. :
O.R.S.T.O.M.,
B. P. n° 165,
Cayenne, Guyane,

G. P. :
I.N.R.A.,
Département de Science du Sol,
route de Saint-Cyr,
78000 Versailles.