

THÈSE

DE DOCTORAT D'ÉTAT ÈS-SCIENCES NATURELLES

présentée

A L'UNIVERSITÉ DE PARIS VI

par

Ljubisa NALOVIC

pour obtenir

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS-SCIENCES

**RECHERCHES GÉOCHIMIQUES SUR LES ÉLÉMENTS DE TRANSITION DANS LES SOLS :
ÉTUDE EXPÉRIMENTALE DE L'INFLUENCE DES ÉLÉMENTS TRACES SUR LE COMPORTEMENT DU FER
ET L'ÉVOLUTION DES COMPOSÉS FERRIFÈRES AU COURS DE LA PÉDOGÉNÈSE**

Soutenue le 6 décembre 1974 devant la Commission d'Examen :

**MM. Hugues FAURE
Jacques FAUCHERRE
Maurice PINTA
Georges PEDRO
Pierre SÉGALEN
René LETOLLE**

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

P A R I S

1 9 7 4

LE PAYSAN ET LE PAYSAN

21

LE PAYSAN ET LE PAYSAN

LE PAYSAN ET LE PAYSAN

SOMMAIRE

LE PAYSAN ET LE PAYSAN

LE PAYSAN ET LE PAYSAN

LE PAYSAN ET LE PAYSAN

LE PAYSAN ET LE PAYSAN

RECHERCHES GEOCHIMIQUES SUR LES ELEMENTS DE TRANSITION DANS LES SOLS :
*ETUDE EXPERIMENTALE DE L'INFLUENCE DES ELEMENTS TRACES SUR LE COMPORTEMENT
DU FER ET L'EVOLUTION DES COMPOSES FERRIFERES AU COURS DE LA PEDOGENESE.*

PREMIERE PARTIE :

MISE EN EVIDENCE D'UNE CORRELATION ENTRE LE FER ET LES AUTRES
ELEMENTS DE TRANSITION AU COURS DE L'EVOLUTION SUPERFICIELLE.

- I- LES ELEMENTS DE TRANSITION DANS LES ROCHES MERES SAINES ET AU COURS
DE LEUR ALTERATION.
- II- ETUDE DU COMPORTEMENT GENERAL ET DE LA DISTRIBUTION DES ELEMENTS
DE TRANSITION DANS LE SOL.
- III- ETUDE DU COMPORTEMENT SPECIFIQUE DES ELEMENTS DE TRANSITION :
ANALYSE STATISTIQUE.

DEUXIEME PARTIE :

RECHERCHES EXPERIMENTALES SUR LE SYSTEME $[\text{Fe}^{\text{III}} - \text{N} - (\text{OH}) \cdot \text{H}_2\text{O}]$:
*ETUDE DU COMPORTEMENT PHYSICOCIMIQUE ET DES CONDITIONS DE
PRECIPITATION EN MILIEU CONCENTRE.*

- IV- COMPORTEMENT GENERAL DES ELEMENTS DE TRANSITION EN SOLUTION AQUEUSE.
- V- COMPORTEMENT DU FER EN PRESENCE DES ELEMENTS : V, Cr, Mn, Co, Ni et
Cu EN SOLUTION AQUEUSE.

TROISIEME PARTIE :

RECHERCHES EXPÉRIMENTALES SUR LE SYSTEME $[\text{Fe}^{\text{III}} - \text{H} - (\text{OH}) \cdot \text{H}_2\text{O}]$:
ETUDE DE L'EVOLUTION CRISTALLOCHIMIQUE DES PRECIPITES ENGENDRES.

VI- FORMATION ET EVOLUTION CRISTALLOCHIMIQUE DES HYDROXYDES FERRIFERES.

VII-FORMATION ET EVOLUTION DES HYDROXYDES MIXTES DE FER ET DES ELEMENTS TRACES DE TRANSITION.

VIII-CONSTITUTION ET MORPHOLOGIE DES HYDROXYDES DES ELEMENTS DE TRANSITION.

QUATRIEME PARTIE :

INTERPRÉTATION GÉNÉRALE : *LES ELEMENTS TRACES DE TRANSITION ET LE CYCLE GEOCHIMIQUE DU FER AU COURS DE LA PEDOGENESE.*

IX- FORMATION DES IONS H.H.P. ET CONSEQUENCES DE LEUR EXISTENCE DANS LE MILIEU NATUREL.

X- ETUDE DE L'INDIVIDUALISATION DES CONSTITUANTS FERRIFERES DANS LE MILIEU SUPERFICIEL.

XI- COMPORTEMENT GENERAL DU FER ET DES ELEMENTS TRACES DE TRANSITION AU COURS DE LA PEDOGENESE EN MILIEU OXYDANT-LESSIVANT - ESSAI D'INTERPRETATION.

CONCLUSION GENERALE.

AVANT - PROPOS

La plus grande partie des travaux, qui font l'objet du présent mémoire, ont été réalisés dans le cadre de l'Office de la Recherche Scientifique et Technique Outre-Mer au cours de mes séjours dans les Centres de Tananarive, d'Adiopodoumé, de Yaoundé et de Cayenne, puis dans les Services Scientifiques Centraux à Bondy. En effet, par ma fonction de chimiste, responsable de Laboratoire Commun d'Analyses en service dans différents pays tropicaux, j'ai eu la possibilité depuis 1962, de réaliser un grand nombre d'analyses et de travaux expérimentaux, dont les résultats ont conduit à ce travail. Je me fais donc un devoir d'exprimer, tout d'abord, ma respectueuse gratitude à M. le Directeur Général de l'ORSTOM, le Professeur G. CAMUS, ainsi qu'à M. B. DABIN, Chef du Service des Laboratoires Communs, qui ont bien voulu m'accorder leur confiance et me donner cette possibilité.

Appartenant au cadre technique de l'ORSTOM et responsable d'un laboratoire de routine, il est évident que les tâches quotidiennes ont toujours pris le pas sur les recherches à proprement parler. C'est la raison pour laquelle la plus grande partie des résultats exposés dans ce mémoire ont été obtenus au cours des recherches réalisées durant les temps libres et pendant les congés administratifs. Dans ces conditions, les encouragements venant de M. G. AUBERT, Professeur de Pédologie et Président du Comité Technique de Pédologie à l'ORSTOM, ont été d'une importance capitale pour ce travail ; je lui dois une particulière reconnaissance. J'ai été, en effet, toujours considéré par M. AUBERT comme un chercheur et je suis heureux de pouvoir lui offrir par l'intermédiaire de ce mémoire une contrepartie à la confiance qu'il n'a cessé de me témoigner.

Dès l'entrée à l'ORSTOM, j'ai été attiré vers le Laboratoire de Spectrographie dirigé par M. M. PINTA, Directeur de Recherches. La raison de mon intérêt résidait dans le fait que ce laboratoire constituait l'avant-garde du point de vue des méthodes physico-chimiques utilisées en science du sol. Auprès de M. PINTA j'ai trouvé aussitôt un accueil des plus cordiaux. C'est dans son laboratoire, spécialisé et réputé pour les recherches sur les éléments traces, que ma vocation pour ces éléments a vu le jour. Depuis cette date, le Laboratoire de Spectrographie m'a été ouvert à tout moment. De la même manière, M. PINTA a été, tout au long de mes recherches, un interlocuteur disponible malgré les nombreuses responsabilités qu'il assume. Je lui exprime ici ma sincère gratitude, de bien vouloir, après m'avoir aidé et suivi ce travail, accepter d'en être le rapporteur.

En ce qui concerne l'orientation de mes recherches, celle-ci a connu deux périodes tout à fait différentes. La première a été consacrée principalement à l'acquisition des données de base sur les teneurs en éléments traces d'une multitude de roches et de sols. C'est au cours de cette période que j'ai bénéficié du concours d'un grand nombre de collègues, pédologues et géologues de l'ORSTOM,

qui ont bien voulu me faire parvenir les échantillons de différents pays tropicaux. Leurs noms étant cités par ailleurs, je profite ici de l'occasion qui m'est offerte, pour leur exprimer tous mes remerciements.

La seconde période de mes recherches a commencé après que j'ai reçu un enseignement spécialisé en 1968-1969 dans le cadre du Diplôme d'Etude Approfondie de Pédologie à l'Université PARIS VI. J'avais beaucoup à apprendre, tant du point de vue des connaissances en Pédologie que sur le plan de la Minéralogie et la cristallographie. Cependant, c'est le cours de Géochimie Pédologique, dispensé par M. G. PEDRO, Directeur de Recherches à l'Institut National de la Recherche Agronomique, qui a marqué le plus la poursuite de mes recherches. Toutefois, l'orientation définitive se réalisa sous l'influence des travaux que M PEDRO a effectués dans le domaine de la Pédologie Expérimentale. Dès lors, j'ai saisi l'importance de l'approche expérimentale pour la compréhension de certains problèmes de pédogénèse ; en même temps j'ai trouvé dans cette démarche le domaine qui me convient le mieux, tant sur le plan de ma formation scientifique que sur celui de mon tempérament.

J'ai eu ensuite la chance que M. PEDRO ait porté un certain intérêt à mon travail. En lui soumettant les résultats obtenus, j'ai pu profiter de sa grande compétence en Minéralogie et en Géochimie des sols, ainsi que de son expérience en matière de méthodologie expérimentale. Cependant, son plus grand mérite réside dans sa contribution lors de la rédaction définitive de ce mémoire : à la présentation des données expérimentales, ainsi qu'à la recherche de leur place dans le milieu naturel. Pour l'aide qu'il n'a pas cessé de me prodiguer, je tiens à apporter ici à M. PEDRO l'expression de ma plus profonde gratitude.

Je me fais un devoir de remercier particulièrement M. H. FAURE, Professeur de Géologie à l'Université PARIS VI, qui s'est intéressé à mes recherches et a bien voulu accepter la présidence du Jury.

J'exprime ma sincère gratitude à M. J. FAUCHERRE, Professeur de Chimie Minérale à l'Université PARIS VII. J'ai eu avec lui des séances de travail approfondies et fructueuses, qui m'ont été indispensables lors de l'achèvement de la partie expérimentale de ce travail.

De même, M. P. SEGALEN, Inspecteur de Recherches à l'ORSTOM, a consenti à me faire de précieuses remarques pour la rédaction de ce mémoire. Il a accepté également de faire partie du Jury et je l'en remercie infiniment.

Enfin, M. R. LETOLLE, Professeur de Géologie à l'Université de PARIS VI s'est intéressé à mes recherches et a accepté de faire partie du Jury ; je lui exprime ma sincère gratitude.

Je rends un hommage tout particulier à M. J.M. BRUGIERE, Directeur de Recherches et Chef du Centre ORSTOM de Cayenne d'avoir bien voulu, tout au long de la rédaction de ce mémoire, me servir de conseiller bienveillant et de correcteur infatigable.

J'exprime ma profonde gratitude à M. J. TRICHET, Professeur de Géologie à l'Université d'Orléans qui, outre ses conseils pertinents, m'a prêté son concours lors de la réalisation d'un grand nombre de prises de vue en microscopie électronique.

J'exprime également ma sincère gratitude à M. C. JANOT, Professeur de Physique du Solide à l'Université de Nancy, d'avoir bien voulu consacrer son temps précieux à la réalisation des déterminations en spectroscopie Mössbauer, qui ont été d'une importance fondamentale pour l'achèvement de ce mémoire.

Je rends un hommage particulier à M. J. GONI, Directeur au B.R.G.M. dont les recherches à la micro-sonde électronique ont joué un rôle important dans l'orientation initiale de mon travail ; il m'a toujours accueilli très cordialement et a mis à ma disposition l'équipement de ses laboratoires.

Je rends un hommage également à M. ESPAILLAC, Ingénieur au Centre National de Recherches Spatiales à Kourou (Guyane Française) pour les nombreux week-end bénévolement consentis à l'analyse statistique des résultats, dont une partie seulement est consignée dans ce mémoire.

Mes remerciements s'adressent également à M. TCHOUBAR, Professeur à l'Université d'Orléans, d'avoir bien voulu réaliser un certain nombre de déterminations en microscopie électronique.

Je profite de cette occasion pour exprimer ma reconnaissance à M. N. LENEUF, Professeur de Géologie à l'Université de Dijon, qui a bien voulu mettre à ma disposition le microscope électronique à balayage.

Mes remerciements vont également à tous mes collègues de l'ORSTOM et en particulier à MM. G. BOCQUIER, P. BRABANT, A. CHAUVEL, M. GAVAUO, F.X. HUMBEL, M. LAMOUROUX, J.F. PARROT et P. QUANTIN, qui m'ont, tant par leurs observations lors des discussions que au cours des travaux sur le terrain, beaucoup appris sur l'altération des roches et la formation des sols.

Ma reconnaissance profonde s'adresse à mes amis, techniciens de Bondy : G. FUSIL, S. PETAIN, A. VERDONI et J. QUINET, pour leur assistance à tout moment ; je ne l'oublierai jamais. Mes remerciements vont également aux techniciens de différents services des S.S.C. ORSTOM : AUBRY, BELLIER, BOULEAU, GUENIN, ICHTERZ, KOUKOU, PEROT, RICHARD et VILLETTE, dont l'aide m'a été très précieuse pour la réalisation de ce mémoire.

Je profite encore de cette occasion pour exprimer ma reconnaissance à M. J. MOUCHET, Directeur des S.S.C. de Bondy, M. BONNET-DUPEYRON, Directeur du Service de Documentation, M. C.R. HIERNAUX, Sous-Directeur du Service de Documentation, ainsi qu'à M. J.F. COMBROUX, Chef du Service de Cartographie, pour leur compréhension et leur bienveillance lors de la réalisation technique de ce mémoire.

Enfin, ce mémoire n'aurait pu être achevé si rapidement et présenté de la meilleure manière possible, si mes collègues du Centre CRSTOM de Cayenne, L. AGNES et O. LEMONGE, ainsi que ceux des S.S.C. de Bondy : J. CHAMBRE, C. CHAPPET, N. DELARBRE, M. FINOT, C. HONORE, S. MASCRET et Y. ROUSSEL, n'avaient pas été aussi efficaces. Je me fais un devoir de les remercier tout particulièrement.

INTRODUCTION GENERALE

Les processus géochimiques de la pédogénèse ont été définis à partir du comportement des éléments majeurs : silicium, aluminium, fer, etc..., comme si ceux-ci étaient véritablement seuls dans l'écorce terrestre. En réalité, il existe toujours dans les roches des impuretés qui se présentent sous forme d'éléments à l'état de traces. Or, on ne s'est jamais posé la question de savoir dans quelle mesure ces éléments étaient susceptibles d'intervenir et même de modifier la nature générale des phénomènes d'évolution météorique ; ceci constitue le problème auquel nous nous sommes intéressé plus particulièrement ici ; c'est à l'étude de ces problèmes que ce mémoire est consacré.

x
x x

La disproportion, qui existe entre les connaissances sur la géochimie des éléments majeurs et celle des éléments à l'état de traces, pouvait être justifiée il y a une dizaine d'années, par suite de l'absence de méthodes analytiques rapides, sensibles, fidèles et sélectives. Un tel état de choses ne peut plus être expliqué aujourd'hui, où nous disposons de méthodes modernes et facilement accessibles (absorption atomique, activation neutronique, fluorescence X etc.).

En effet, les données existant dans la littérature géochimique, que nous avons été amenés à utiliser au cours de l'interprétation des résultats sur les éléments majeurs aussi bien que sur les éléments traces, proviennent des travaux inhérents à diverses disciplines : cristallochimie, minéralogie et chimie analytique. Les unes sont relatives au comportement des éléments chimiques dans le réseau cristallin, les autres au comportement de ces éléments dans une solution diluée et exempte d'ions et de substances étrangères.

Or, dans la nature, plus particulièrement au sein d'une roche en voie d'altération, le passage des éléments chimiques entre ces deux états idéaux extrêmes se fait *progressivement*, en suivant différentes étapes et généralement en présence de nombreux ions et de substances actives qui interfèrent. Ces étapes, qui sont représentées par les états suivants : amorphe, gel, pseudo-solution, solution concentrée, ion complexé, ion polymérisé etc..., sont précisément engendrées au cours des phénomènes d'altération, quel que soit d'ailleurs le sens de la réaction (d'un réseau minéral primaire vers la solution d'altération ou de la solution vers le réseau d'un minéral secondaire).

Pour la plupart des éléments majeurs susceptibles de néoformer un réseau cristallin, ces états sont transitoires ; alors que, pour un grand nombre d'éléments traces, ils semblent être les formes qui prédominent au cours de l'altération météorique. La connaissance insuffisante des lois physico-chimiques régissant le développement des phases se situant entre deux états extrêmes (solide et dissous) font que l'interprétation des résultats analytiques reste difficile. Le comportement des éléments traces, inexplicable à partir des propriétés théoriques, apparaît encore souvent incohérent.

Devant l'insuffisance des données de base et des résultats comparatifs, nous avons considéré que la seule méthode susceptible de donner satisfaction serait de procéder directement, en utilisant dans tous les cas une technique identique, à l'analyse d'un grand nombre de sols typiques et de roches en voie d'altération, ayant évolué dans des situations semblables et sous des climats comparables. Ces sols appartiennent à différentes classes de sols tropicaux.

En effet, nous avons considéré qu'une étude de ce genre avait plus de chances d'aboutir à des résultats significatifs, si elle s'adressait à des sols provenant des régions tropicales, plutôt qu'à ceux de régions tempérées. En milieu tropical, l'altération progresse plus rapidement, et l'influence de la roche-mère diminue fortement dans les horizons épais de ces sols. De même, l'action des matières organiques y est relativement plus faible, surtout dans les horizons profonds du fait de la minéralisation plus rapide. En outre, ces sols sont suffisamment bien connus du point de vue des processus géochimiques impliqués et du comportement des éléments majeurs, ce qui rend l'étude des éléments traces plus facile.

C'est ainsi qu'un grand nombre de sols et de roches proviennent de Madagascar, Côte d'Ivoire, Cameroun, Sénégal, Haute-Volta, Congo et Tchad ; ils ont été analysés du point de vue de leur composition chimique et minéralogique.

L'examen des résultats obtenus a permis assez rapidement de mettre en évidence une similitude du comportement entre les éléments traces ayant la même nature physico-chimique ; ainsi que des corrélations entre ces groupes d'éléments et certaines propriétés et constituants majeurs du sol. Dès lors, notre attention a plus particulièrement été retenue par une de ces corrélations : celle qui existe *entre la forme "amorphe" des composés du fer et les teneurs élevées en éléments traces du premier groupe de transition*. Son étude fait un des objets principaux du présent travail.

D'une manière générale, l'intérêt ainsi porté aux éléments de transition trouve facilement sa justification. Le cycle géochimique du fer, un des éléments majeurs les plus marquants des sols tropicaux, n'est que partiellement connu, notamment en ce qui concerne l'existence des composés ferrugineux amorphes aux rayons X. Quant aux éléments traces de transition (manganèse, chrome, vanadium, cobalt, nickel et cuivre), et ce bien qu'ils soient toujours présents dans des sols tropicaux, on dispose bien peu de données sur leur comportement au cours de l'altération.

x
x x

Les résultats, que nous avons obtenus au cours de l'étude des matériaux naturels (minéraux, roches, sols), sont exposés succinctement dans la première partie de ce mémoire. Ces résultats nous ont amené à formuler un certain nombre d'hypothèses sur le comportement du fer, précisément en présence des autres éléments de transition. Ces hypothèses sont confirmées par les résultats des calculs statistiques effectués. Cependant, nous avons estimé que leur importance exigeait une vérification par voie expérimentale.

Une série d'essais en laboratoire a été alors réalisée. Les conditions opératoires, ainsi que les résultats acquis au cours de ces expériences, constituent la deuxième et la troisième partie de ce mémoire.

Il s'agit, tout d'abord, de l'examen du comportement du fer en solution aqueuse concentrée, respectivement sans et avec éléments traces de transition. Les composés obtenus à partir du fer pur et d'un mélange d'éléments de transition, dans des proportions de l'ordre de celles qui ont été observées dans la nature, ont été ensuite étudiés aussi bien du point de vue de leur aspect et de leurs propriétés physico-chimiques, que de leur composition et de leur nature minéralogique.

Une attention plus particulière a été portée aux conditions expérimentales. Ainsi, par exemple, en se référant à la vitesse des phénomènes d'altération en milieu tropical, nous avons étudié les systèmes aqueux renfermant divers ions métalliques au cours d'une complexation hydroxo *sans attendre l'équilibre chimique*. De même, le choix des conditions au cours de la préparation et du traitement des échantillons d'hydroxydes artificiels a été effectué, selon les critères qui s'inspirent d'exemples de l'altération météorique.

Ce travail expérimental a été conçu de façon à vérifier les hypothèses formulées à la suite de l'étude des matériaux naturels, mais également dans le but d'apporter des précisions sur le mécanisme de l'interaction entre les éléments de transition étudiés. Parallèlement, il nous a permis de préciser le mécanisme de l'orientation de la cristallogénèse des composés du fer, de même d'entrevoir la possibilité de leur caractérisation à l'aide de leur contenu en éléments traces de transition.

Enfin, la quatrième partie du présent mémoire est consacrée à un essai d'interprétation à l'aide des résultats expérimentaux des phénomènes observés dans le milieu naturel. Bien que ces résultats permettent d'envisager, d'une manière globale, l'explication du comportement du fer au cours de l'altération en milieu oxydant-lessivant, nous avons limité les conclusions à quelques aspects fondamentaux du problème abordé.

Ainsi, nous avons précisé les conséquences pédogénétiques de l'action des éléments traces de transition sur le comportement du fer III, notamment sur la mise en solution et la précipitation, la complexation avec d'autres composants de la solution d'altération, la vitesse d'évolution et le sens de cristallogénèse. En outre, une attention particulière a été apportée à la signification génétique de la présence des éléments traces au sein des composés ferrugineux et à la possibilité de leur utilisation en vue d'apprécier le degré d'évolution du sol.

Il est bien évident qu'il existe d'autres aspects importants, relatifs au comportement du fer au cours de l'altération météorique ; mais, devant la multiplicité des problèmes posés, nous nous sommes bornés à l'étude de ceux indiqués dans cette introduction.

PREMIERE PARTIE

MISE EN EVIDENCE D'UNE CORRELATION ENTRE LE FER ET
LES AUTRES ELEMENTS DE TRANSITION AU COURS DE
L'EVOLUTION SUPERFICIELLE.

La première partie de cette étude a plusieurs objectifs. Tout d'abord son but est d'apporter un certain nombre de données concernant la géochimie des éléments du premier groupe de transition du système de Mendéléeff : V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni et Cu, de préciser leur localisation au sein de différents matériaux du sol, ainsi que leur comportement au cours des processus d'altération superficielle. Basée sur nos propres résultats et observations concernant le matériau du sol, aussi bien que sur les résultats les plus récents de nombreux chercheurs, cette première partie a également pour but de rendre compte de la complexité du problème que présente le cycle géochimique des éléments étudiés.

Enfin, son objectif est de retracer, d'une façon plus ou moins fidèle, l'état d'avancement de nos recherches concernant les possibilités *d'interaction entre les éléments étudiés*. Ces résultats seront exposés de façon à mettre en évidence la grande similitude de comportement, qui existe entre les éléments de transition, de manière à justifier l'étude expérimentale dont les résultats font l'objet de la seconde partie du présent travail.

I- LES ELEMENTS DE TRANSITION DANS LES ROCHES MÈRES SAINES ET AU COURS DE LEUR ALTERATION.

Pour être en mesure de comprendre le comportement d'un élément chimique en cours d'altération, quel que soit l'élément étudié, il est indispensable de pouvoir le situer, donc de déterminer sa position au sein du réseau minéral. De cette position dépendent d'une part les forces impliquées dans la liaison entre l'élément et le réseau et d'autre part l'existence d'un contact éventuel entre l'élément et la solution d'altération. Autrement dit, c'est la position d'un élément au sein d'un minéral qui serait en partie responsable de son comportement au cours de l'altération, de sa mobilisation rapide ou lente. Par conséquent, il est indispensable de connaître, outre les propriétés physico-chimiques de l'élément en question, sa localisation au sein d'un minéral donné, pour pouvoir envisager l'interprétation de son cycle géochimique.

Ceci est d'autant plus important lors que l'élément étudié montre une certaine répugnance au remplacement isomorphique au sein du réseau cristallin, ce qui est précisément le cas chez la plupart des éléments à l'état de traces, notamment ceux de transition.

En effet, il n'y a pas longtemps encore, les éléments contenus dans les minéraux étaient considérés comme étant exclusivement situés à l'emplacement des atomes du réseau et correspondant ainsi à une solution solide, isomorphe et ordonnée. Par conséquent, les éléments déterminés par l'analyse chimique étaient obligatoirement distribués dans les réseaux de minéraux constitutifs, suivant les critères dégagés par GOLDSCHMIDT (1937, 1945), conditionnant la substitution des éléments dans une structure ionique sans défaut. Les exceptions à ces règles concernent plus particulièrement les éléments à l'état de traces qui n'ont pas la possibilité de former un réseau propre, elles ont été également souvent étudiées. Pour expliquer les diverses irrégularités, la plupart des propriétés cristallographiques ont dû être utilisées : pouvoir de polarisation ionique, électronégativité, potentiel d'ionisation, et ainsi de suite, ce qui a fait de la théorie de GOLDSCHMIDT l'une des plus connues et des plus souvent vérifiées ; cependant, elle s'applique à des structures parfaites.

Les travaux qui traitent des cristaux tels qu'ils se présentent dans la nature, avec leurs défauts et leurs imperfections, sont rares et viennent surtout des métallurgistes. Ainsi DE VORE (1963) est parmi les premiers à avoir considéré le rôle que jouent les défauts cristallins dans la fixation et la mobilisation des éléments métalliques. Ce n'est que pendant la dernière décade, grâce aux méthodes modernes (micro-sonde électronique, micro-analyse ionique etc..) que l'on a été en mesure d'évaluer l'importance du phénomène d'absorption des éléments chimiques, soit à la surface, soit dans les imperfections structurales et dans les cavités du réseau.

Afin de mieux faire comprendre l'intérêt que présente pour nous cette nouvelle conception au sein du milieu naturel, (existence d'éléments chimiques que l'on pourrait dans une certaine mesure définir comme étant "extra-cristallins"), il nous faut présenter d'une part les propriétés géochimiques des éléments étudiés et d'autre part exposer les résultats analytiques se rapportant à leur situation au sein du matériau du sol.

A- Classification géochimique des éléments étudiés. (Rappel bibliographique).

Sans insister ici sur les propriétés physico-chimiques particulières aux éléments de transition, évoquées plus en détail au cours de l'étude de leur comportement en solution aqueuse (cf. chap. IV), il nous semble nécessaire d'exposer brièvement le cycle géologique des éléments de transition, tel qu'il peut être déduit des travaux de GOLDSCHMIDT (1937), RANKAMA et SAHAMA (1950), JAEGER (1957) et bien d'autres chercheurs. Ceci paraît d'autant plus important que ces éléments, relativement peu étudiés jusqu'ici, se présentent dans la nature à l'état de traces et d'une façon presque toujours disséminée, exception faite pour le fer et, parfois, le manganèse.

D'après les auteurs cités, les éléments V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, et Cu, ont déjà pendant la différenciation magmatique, un comportement similaire à cause de leurs propriétés électroniques se traduisant par une affinité simultanée pour l'oxygène et le soufre. Différents en cela des éléments tels que les métaux alcalins, les alcalino-terreux, le silicium et l'aluminium qui ont une tendance marquée à former des liaisons ioniques, les éléments de transition montrent une nette préférence pour les liaisons coordinatives. Un tel comportement des éléments chimiques a conduit à l'hypothèse, aujourd'hui généralement admise, de l'existence d'un magma basaltique qui aurait une composition chimique constante pour un même niveau de différenciation. Autrement dit, des roches formées par les processus de différenciation magmatique d'un même degré devraient avoir des teneurs similaires en éléments de même type.

Effectivement, l'étude de séries de roches volcaniques et plutoniques, associées dans le temps et dans l'espace, par WAGER et MITCHEL (1951), NICKOLDS et ALLEN (1956) et d'autres, a démontré la régularité de la distribution des éléments de transition. D'autre part de nombreux travaux, notamment ceux de SHAW (1964) et de POLDERVAART (1967), ont confirmé que les roches d'une même famille, quelle que soit leur provenance, possèdent des teneurs analogues en éléments, entre autres en éléments de transition. A la suite de ces travaux des géologues, les éléments chimiques, qui se présentent plus souvent dans le matériau du sol sous forme de traces, ont été classés suivant leur localisation dans l'un ou l'autre des types de roches de la façon suivante :

FELSIPHILES : les éléments ont tendance à se concentrer en même temps que les minéraux alumino-silicates (dans les roches acides).

FEMAPHILES : Les éléments ont tendance à se concentrer avec les minéraux ferro-magnésiens (dans les roches basiques).

HOMEOPHILES : Les éléments ont un comportement variable suivant les conditions ambiantes, pouvant se concentrer aussi bien dans les roches acides que basiques.

D'après cette classification, les éléments faisant l'objet de notre étude sont de nature femaphile, à l'exception du manganèse qui serait un élément homeophile, sans que toutefois cette terminologie précise la nature de leur emplacement préférentiel au sein du réseau cristallin.

Du fait de leur faible abondance dans le milieu naturel, à l'exception du fer (cf. tabl. 1), le dosage quantitatif et par conséquent l'étude des éléments de transition s'avèrent délicats. Pour cette raison la plupart des travaux, même contemporains, motivés par l'importance industrielle des éléments de transition, se limitent à des considérations sur les teneurs totales. Les rares tentatives d'interprétation du comportement de ces éléments au cours de l'altération, concernent un seul élément à la fois et sont limitées à une seule espèce minérale ou à un type particulier de roche.

TABLEAU 1

Teneur moyenne des éléments étudiés dans la lithosphère.

Symbole	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu
Teneurs en p.p.m.	150	200	1000	50.000	40	100	70

Les résultats sont d'après GOLDSCHMIDT (1945) et SHAW (1964).

Ainsi, aucune règle générale n'a pu être établie quant au comportement global des éléments du premier groupe de transition.

B- Localisation des éléments de transition dans les minéraux primaires.

Parmi les travaux consacrés à l'étude du minéral, tel qu'il se présente dans la nature avec ses imperfections et fissures, citons celui de GONI (1966). Grâce à la micro-sonde électronique et à des méthodes chimiques parfaitement adaptées au problème, cet auteur a pu établir une révision critique des conceptions actuelles se rapportant à la localisation des éléments traces métalliques, notamment les éléments de transition.

Les résultats obtenus démontrent que ces éléments sont rarement incorporés dans le réseau cristallin et se trouvent très fréquemment dans les discontinuités naturelles ou accidentelles du milieu : fissures, joints, clivages. Les réactifs minéraux et organiques et même l'eau permutée, permettent d'extraire des quantités relativement importantes d'éléments métalliques ; cette extraction est suivie d'un accroissement de la surface spécifique du minéral, sans modifier ses caractéristiques cristallographiques. Les résultats obtenus permettent à l'auteur de conclure à l'existence d'ions libres liés à la surface du minéral, par une énergie de très faible valeur du type VAN DER WAALS. Par la suite, plusieurs chercheurs, ont obtenu des résultats semblables à ceux de GONI.

Nous n'utiliserons pas dans le présent travail, la microsonde pour la localisation des éléments étudiés au sein des minéraux. Il nous a paru utile, en revanche, de vérifier le comportement de ces éléments lors d'un traitement chimique des minéraux, le même traitement étant utilisable pour des matériaux altérés et pour l'étude du sol.

Le problème de l'emplacement des éléments de transition au sein du réseau cristallin de minéraux non altérés du point de vue pétrographique, présente un des aspects de l'étude que nous avons effectuée en collaboration avec P. SEGALEN (1973). Ce problème a été abordé à travers l'examen du comportement des éléments en question, au cours d'un traitement préconisé par SEGALEN (1968) pour la détermination des produits amorphes du sol. Il consiste à attaquer le même échantillon successivement par un réactif acide (acide chlorhydrique 8N) et par un réactif alcalin (soude 0,5N chaud). Ces attaques sont répétées plusieurs fois; puis un dosage est effectué dans chaque solution obtenue; à la fin, on établit la courbe cumulée qui permet de déterminer graphiquement la quantité des composés amorphes * du fer aussi bien que celle des autres éléments en solution.

Les minéraux étudiés sont ceux qui sont très abondants dans les sols riches en formes ferrugineuses amorphes : augite, hornblende, olivine, biotite, magnétite etc.. L'état de ces minéraux au cours du traitement est contrôlé par la diffraction aux rayons X. Parallèlement à l'extraction des produits amorphes, la surface spécifique des minéraux a été mesurée par la méthode de NELSEN et EGGERTSEN (1958).

Les résultats obtenus pourront être résumés, en ce qui concerne l'emplacement des éléments de transition, par exemple de quelques-uns des minéraux examinés. Ainsi, dans le cas de l'*augite* (cf. fig. 1,A), la première attaque acide dissout la plus grande quantité de fer. Les attaques ultérieures, moins efficaces, dissolvent

* Par composé amorphe, il faut entendre toute substance inorganique sans diagramme X caractéristique.

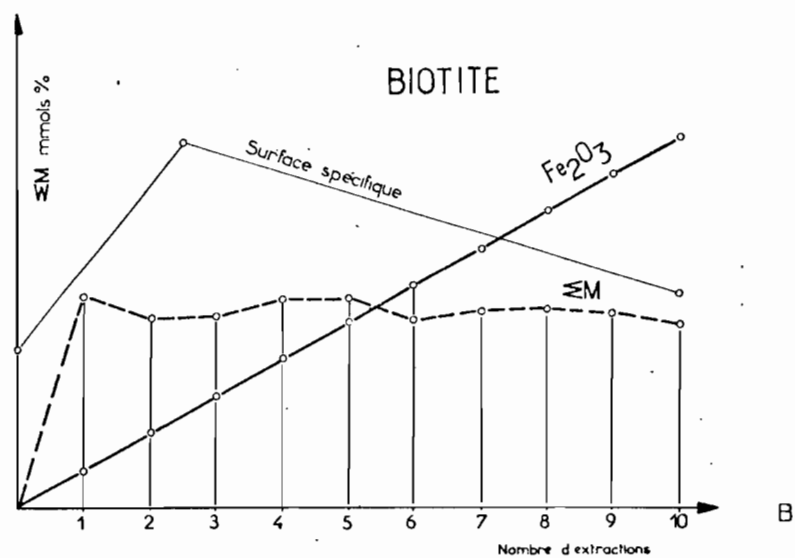
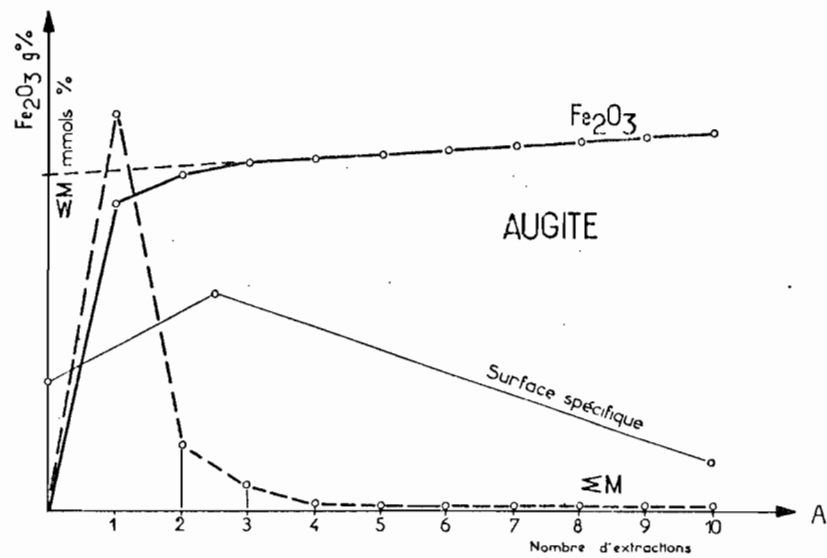


Fig. 1 - Comportement des éléments étudiés et de la surface spécifique au cours du traitement acido-basique des minéraux ferri-fères.

des quantités faibles et à peu près identiques. Il en est de même pour les éléments traces de transition : V, Cr, Mn, Co, Ni, et Cu, dont les teneurs sont exprimées sous forme de leur somme, en millimoles (ΣM), et leur comportement au cours du traitement présenté, à l'aide d'une courbe particulière (non cumulée) (fig. 1.A.). La première attaque dissout une quantité importante de ces éléments, tandis que neuf autres attaques alternées acido-basiques, n'ont plus aucun effet.

D'après le raisonnement de SEGALIN, cette partie des éléments, facilement dissous et représentant, dans le cas de l'augite, 20% du fer total et 6% du ΣM total, n'appartiendrait pas au réseau cristallin au même titre que les éléments résistant au traitement. Ceci est confirmé par l'amélioration de la réflexion des rayons X et par l'accroissement de la surface spécifique du minéral, après que celui-ci ait subi un ou deux traitements.

Cependant, un tel comportement des éléments en question n'est pas général. Dans le cas d'un certain nombre des minéraux traités, notamment d'un *biotite* (cf. fig. 1, B.), la dissolution de tous les éléments de transition s'effectue pratiquement à la même vitesse, de la première jusqu'à la dernière attaque. Il semblerait alors que, dans le cas de la biotite, l'importante fraction des éléments de transition, passée en solution et représentant 38% du fer et 18% des éléments du ΣM , appartienne plutôt au réseau cristallin ; ceci est confirmé par l'examen aux rayons X. L'accroissement de la surface spécifique, observé après deux traitements, signifie que d'autres éléments que les éléments de transition faisant partie du remplissage fissural, sont mis en solution et que le feuillet de mica est lui-même attaqué (GASTUCHE - 1963).

L'objectif de cette partie de notre exposé étant la mise en évidence d'une similitude de comportement entre le fer et les éléments traces de transition, il n'a pas été question de l'aspect quantitatif du problème de la relation entre ces éléments, qui sera abordée ultérieurement.

Toutefois, l'exemple exposé ci-dessus des deux minéraux représentatifs du comportement de tous les minéraux étudiés, nous permet de constater que *le fer et les éléments traces de transition, sont toujours présents simultanément et ce, quelle que soit la partie du minéral considéré : édifice cristallin lui-même ou remplissage de ses imperfections structurales*. Ceci est la règle générale qui recouvre aussi bien les minéraux primaires que les constituants néoformés, les minéraux argileux et les oxydes de fer (NALOVIC et SEGALIN - 1973).

C- Eléments de transition dans les produits d'altération des roches.

Les considérations théoriques évoquées permettent de prévoir le comportement des éléments d'une même tendance géochimique au cours de la formation des minéraux primaires. Comme nous venons de le constater, ce comportement se traduit, dans le cas des éléments de transition, par leur possibilité de localisation, soit dans le réseau cristallin, soit à la surface de celui-ci. Si les conditions, régnant pendant la cristallisation fractionnée, ne permettent que rarement à un de ces éléments de s'individualiser seul, il n'en est peut-être pas ainsi lors de l'altération météorique. En effet, les produits d'altération, composés presque exclusivement de fer, en sont la preuve. Par conséquent, il serait extrêmement important, pour la compréhension du comportement des éléments étudiés dans le sol, de saisir le moment, à l'échelle de la destruction croissante du minéral, à partir duquel ils commencent à se comporter selon leurs propriétés physico-chimiques propres, sous l'influence des facteurs pédognétiques.

D'autre part, les minéraux ferro-magnésiens ne constituent qu'une partie des différentes roches. Il serait donc intéressant de savoir si le comportement des éléments qui nous intéressent n'est pas influencé par la présence d'éléments chimiques libérés simultanément lors de l'hydrolyse des autres minéraux primaires.

Les résultats obtenus par GONI (1966) montrent que l'extraction de certains éléments métalliques au cours d'une attaque de roche saine par des réactifs chélatants, est plus importante que celle qu'on observe dans le cas des roches altérées. Le moindre rendement de l'extraction (parallèle à l'existence d'une surface interne plus élevée de la roche) proviendrait, d'après cet auteur, de l'absence, dans la roche altérée, du remplissage de l'interface intergranulaire qui aurait été enlevé par un *lessivage accéléré* au cours de la première phase de l'altération. Mais, d'un autre côté, on observe une *accumulation* des éléments de transition au sein de la roche altérée, ce qui apparemment est contradictoire.

En réalité, cette contradiction se dissipe si l'on admet que, lors de la première phase d'altération, la plus grande partie des éléments de transition *fixés* passe de l'état ionique à l'état de précipité colloïdal, libérant ainsi la surface du minéral. C'est bien ce qui a été obtenu au cours de nombreuses analyses de roches, que nous avons effectuées en utilisant le raisonnement isovolumétrique (MILLOT et BONIFACE 1955).

D'ailleurs, l'étude du comportement des éléments concernés, pendant l'altération dans la nature, peut être approfondi en soumettant par exemple des roches présentant des degrés croissants d'altération, au traitement acido-basique de SEGALIN.

Parmi plus de cinquante différentes roches examinées, nous avons choisi d'exposer ici un exemple, celui de la dolérite R-47, déjà étudié par nous en 1970. La roche prélevée par J.DELVIGNE en Côte d'Ivoire, près de la surface du sol de la région de BONDOKOU, avait évolué sous une précipitation moyenne annuelle de 1.200 mm et une température moyenne de 26°C. Les résultats de l'analyse chimique ne permettent pas de déceler un début d'altération. Pourtant, l'examen pétrographique révèle la décomposition de nombreux clinopyroxènes et le commencement d'une altération feldspathique. Cette roche présente deux couches, type "pain d'épices", nettement différentes du point de vue de leur couleur, de leur aspect et de leur consistance (cf. Fig.2, a). La couche intérieure (A), gris-clair, montre de nombreuses plages d'argilisation brunes et jaunes; sa consistance est toujours élevée. L'examen aux rayons X de la fraction < 20 μ de la couche A, broyée, indique la présence d'un peu d'illite et de chlorite à côté de feldspaths et d'amphiboles. La couche externe (B), brun clair, est très poreuse et friable. Les formes des minéraux altérés sont encore reconnaissables. L'examen aux rayons X fait apparaître à côté d'une argile 1/1, de la gibbsite et de la goethite en quantités importantes.

La différence, nette et profonde, du point de vue minéralogique et morphologique, entre la roche 47 et ses couches attribuées à une altération rapide et avancée, constitue la raison pour laquelle l'échantillon a été choisi comme exemple. La roche 47 et ses couches d'altération sont considérées comme trois échantillons, liés dans l'espace et dans le temps, et se différenciant essentiellement par l'accessibilité à la solution d'altération, qui diminue de l'extérieur vers le centre. De même, il est à penser que la migration des éléments chimiques ne peut se faire que dans le sens d'une concentration décroissante, de la roche 47 vers sa couche B.

Les résultats de l'analyse chimique, rassemblés dans le tableau 2, nous permettent les observations suivantes :

TABLEAU 2.

Les résultats analytiques concernant la roche R - 47.

Roche	Densité apparente	Fe ₂ O ₃			Σ M
		Total	"amorphe"	"cristallisé"	
47	3.0	41.1	2.6	38.5	16.2
A	2.4	36.7	5.6	31.1	13.2
B	1.5	43.3	34.9	8.4	13.1

- Les teneurs en fer sont données d'après le calcul iso-volumétrique et exprimées en centigrammes par dm³.
- Les valeurs de Σ M (somme des éléments : V, Cr, Mn, Co, Ni et Cu) sont en millimoles par 100 cm³.

- La variation de la densité apparente montre que plus de 50% du matériel a été exporté de la couche B contre 20% de la couche A par apport à la roche 47. Il s'agit donc d'une altération très avancée, comme le laissait déjà supposer l'aspect des couches d'altération.
- Bien que la teneur en fer total des deux couches d'altération soit voisine de celle de la roche 47, il semblerait qu'une partie, représentant environ 10% du fer total, ait pu migrer de la couche A, quel que soit le mécanisme impliqué, pour ensuite se stabiliser au sein de la couche B.
- La teneur en fer amorphe des différents matériaux est obtenue à l'aide des graphiques représentés sur la figure 2 b. Le fer fissural de la roche 47, qui a déjà montré des signes d'altération, est relativement faible : 7% du fer total. *Le taux de fer amorphe s'accroît avec la progression de l'altération*, mais il est encore relativement faible dans la couche A, où il représente 15% du fer total seulement, à cause des conditions favorables à la migration vers la couche B, déjà mentionnées. Quant à la couche B, presque complètement altérée et qui reçoit en outre du fer provenant de la couche A, on constate que *la presque totalité du fer, libéré, ou arrivé à ce niveau, est stabilisée sous une forme amorphe aux rayons X*, représentant 90% du fer total.
- Pour expliquer l'existence des formes amorphes du fer dans la couche externe de la roche, d'une porosité élevée, donc spécialement exposée au lessivage intense, nous avons été amené à concevoir une sorte de protection résultant de la présence à la surface des microparticules d'une couche différente, soit du point de vue de sa composition chimique (composés amorphes d'alumine) soit par constitution minéralogique (produits ferrugineux cristallisés). En effet, on remarque que la courbe externe B (cf. fig. 2 b), diffère des courbes obtenues pour les autres échantillons. Elle débute par une pente faible et fait apparaître une pente forte qu'après un prolongement du traitement acido-basique. Bien qu'il ne faille pas assimiler complètement une attaque provoquée par des réactifs chimiques et l'hydrolyse naturelle, ce comportement permet de justifier l'hypothèse de la protection effective des composés amorphes. Cette protection, observée très souvent pour les sols lessivés (NALOVIC et HUMBEL - 1971), semble s'opérer à une échelle de quelques μ , car nos roches sont broyées et tamisées à 50 μ .
- Le comportement des éléments traces de transition peut être déduit de la variation, au cours de l'altération, de leur teneur, exprimée sous forme de leur somme (ΣM). L'exportation de 20% du matériel de la couche A se reflète par une diminution analogue (-18,5 %) de la teneur en ΣM . Nous avons constaté précédemment

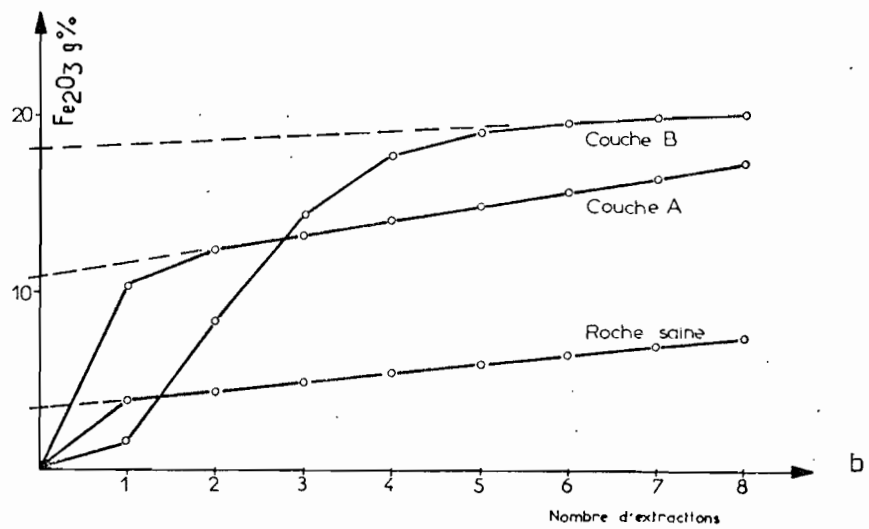
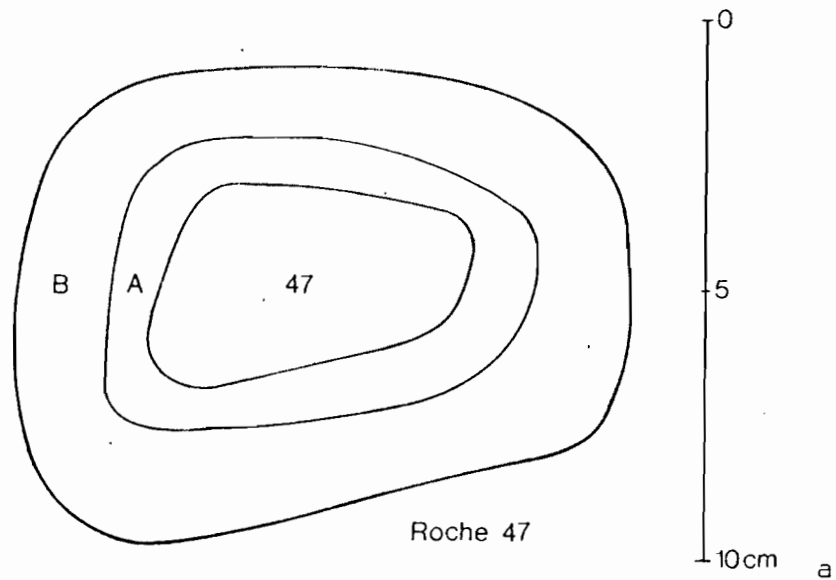


Fig. 2 - Caractéristiques de la roche R - 47 ;
 a : disposition des couches "pain d'épices",
 b : courbes cumulatives de la dissolution du
 fer au cours de l'attaque acido-basique.

que dans la couche A, les conditions sont favorables à la migration d'une partie du fer vers la couche B. Il semble donc que *les facteurs qui favorisent la migration du fer affectent également la migration des éléments traces de transition*. Par contre, la progression de l'altération qui se manifeste par l'exportation de 50% du matériel de la couche B n'influence nullement la teneur de ΣM . L'altération rapide de la couche B a lieu dans un milieu qui est, comparativement au précédent, plus pauvre du point de vue des éléments dissous, et très bien aéré, donc oxydant ; ceci a été constaté précédemment. Elle se caractérise en outre par la stabilisation du fer sous une forme amorphe qui s'accroît aux dépens des produits ferrugineux cristallisés (cf. tabl.2), et renferme la quasi-totalité des éléments traces de transition : V, Cr, Mn, Co, Ni et Cu (ΣM).

L'enseignement que nous pouvons tirer de ces quelques résultats choisis à titre d'exemple parmi un grand nombre de cas étudiés porte sur le comportement du fer et des éléments traces de transition *au début* de l'altération chimique des minéraux et sur leurs relations réciproques à la fois d'ordre qualitatif et quantitatif. Ainsi, l'étude de roches altérées a confirmé les résultats obtenus précédemment lors de l'étude des minéraux primaires non altérés ; *les éléments en question se comportent de façon identique, qu'ils proviennent de l'espace intercristallin ou du réseau lui-même*. Ce comportement se manifeste par leur mouvement simultané, quelque soit le mécanisme en question, aussi bien que par leur coexistence au sein d'une forme amorphe représentant la quasi-totalité du fer disponible (cf. tab.3).

TABLEAU 3.

Relation entre la localisation des éléments de transition au sein des minéraux primaires et des roches et l'abondance des composés ferrugineux amorphes.

Matériaux considérés		Localisation de Fe et de ΣM	Composés ferrugi- neux sans dia- gramme Rx - "amor- phes"
minéraux primaires	silicates phylliteux (ex.biotite)	réseau	absentes
	silicates fer romagnésiens (ex.augite)	fissures et réseau	abondantes
roches (ex.do- lérite)	Saines	réseau	peu abondantes
	altérés	fissures	très abondantes

Par conséquent, nous admettons dès maintenant que *l'association entre le fer et les éléments traces de transition peut s'exprimer généralement dès la première phase de l'altération sous la forme d'un composé amorphe*. Celle-ci semble parfaitement stabilisée, même sous des conditions oxydantes et lessivantes, par un phénomène de protection à très petite échelle. Le mécanisme de protection serait lié à l'existence d'une couche de matériel moins vulnérable aux facteurs pédogénétiques, grâce à sa composition ou à son arrangement.

Quant à la relation quantitative qui semblerait devoir exister entre le fer et les éléments de ΣM d'après les résultats obtenus (cf. tab. 2), elle va faire l'objet du paragraphe suivant en s'appuyant sur un paramètre nouveau : $T = \Sigma M / Fe_2O_3$

D- Choix d'un paramètre de référence $T = \Sigma M / Fe_2O_3$ et sa variation dans les roches.

La possibilité d'une association entre le fer et les éléments traces de transition sous forme de composés amorphes au sein des matériaux présentant un degré d'évolution avancé, pose déjà un certain nombre de questions à ce niveau d'étude. Ces questions se rapportent en premier lieu aux teneurs réelles des éléments de transition, *qui varient peu au cours de l'altération de la roche*. Nous examinerons donc les résultats analytiques concernant de nombreuses roches provenant de profils de sols, qui seront eux-mêmes étudiés ultérieurement. Puis, ces résultats seront confrontés avec ceux qui existent dans la littérature.

Si l'hypothèse postulant l'existence d'un magma basaltique de composition chimique constante est exacte, nous avons le droit de penser que le rapport quantitatif entre ses constituants l'est également. Nos résultats montrent, lorsqu'il s'agit de roches d'un même type, que leurs teneurs en fer sont très semblables, tandis qu'il n'en est pas ainsi pour les différents éléments traces. On observe, en effet, des variations plus ou moins importantes de leurs teneurs, par rapport à la roche ou même par rapport à la teneur en fer total, d'un élément à l'autre et d'une roche à l'autre sans aucune régularité apparente.

En revanche, si nous considérons la *somme* des éléments traces on obtient une valeur *qui varie peu d'un matériel ferro-magnésien à un autre*. La variation reste relativement faible pour toutes les roches ignées étudiées (cf. tab. 4). Il semblerait donc, que les éléments du premier groupe de transition se trouvent en compétition permanente, soit pour l'occupation d'une position cristallographique s'il s'agit d'un remplacement isomorphe au sein d'un minéral ferro-magnésien, soit pour un site superficiel s'il s'agit de phénomène d'adsorption. La déficience en un élément provoqué par l'un des processus secondaires serait donc compensée par l'accroissement d'un autre élément de la même tendance.

De même, l'excès d'un élément aurait pour conséquence la diminution de la teneur ou des teneurs des éléments de la même tendance.

Ceci admis comme hypothèse de travail, l'utilisation du paramètre ΣM , constituant la somme des éléments traces en question, permet de diminuer les variations locales, d'un intérêt accessoire, qui apparaissent si on les étudie séparément. D'autre part, la difficulté majeure d'une étude des éléments à l'état de trace, due à la précision des méthodes utilisées, est *minimisée* du point de vue statistique si l'on utilise la somme de plusieurs éléments.

Au demeurant, le paramètre ΣM ne doit pas être considéré tout seul, mais être mis en relation avec la teneur en fer total qui assure précisément, d'après l'hypothèse citée plus haut, la responsabilité d'un lien entre les éléments constituant ce paramètre.

TABLEAU 4.

Valeur des paramètres ΣM et T dans les minéraux ferrifères et dans les roches.

Minéraux primaires	ΣM mmols %	$T = \Sigma M \times 10 / Fe_2O_3 \%$
Augite	7,08	8,62
Biotite	8,26	4,42
Hornblende	9,42	4,67
Olivine	7,48	8,66
Roches		
gabbres, dolérites, laves, amphibolites	4,7 - 8,9	4,0 - 7,5
Granites, granito- gneiss	0,7 - 1,7	3,0 - 5,0
gneiss, schistes	1,4 - 3,3	2,0 - 4,0
grès, quartzites	0,4 - 2,1	1,0 - 2,7

- Résultats d'après NALOVIC (1970), NALOVIC et SEGALEN (1973).

Nous utiliserons par conséquent au cours de notre travail, le rapport entre la somme des éléments traces de transition * et le fer * exprimés, pour des raisons de commodité sous la forme du rapport : $T = \sum M \text{ mmols } \% \times 10 / \text{Fe}_2\text{O}_3 \text{ } \%$. L'évaluation de ce rapport pour les différents matériaux considérés ci-dessus a été réalisée et reportée dans le tableau 4.

Les recherches bibliographiques nous permettent de confirmer l'homogénéité des valeurs obtenues pour le rapport T dans les roches d'origine volcanique et plutonique. Ainsi on constate, à l'examen des résultats consignés dans le tableau 5, que le rapport T des matériaux constituant la majeure partie de la lithosphère varie peu, par rapport à la valeur de ce rapport calculée pour des matériaux situés hors de la croûte terrestre.

TABLEAU 5.

Valeurs du rapport T (Données bibliographiques).

	$T = \sum M \times 10 / \text{Fe}_2\text{O}_3$	Sources d'informations	
Atmosphère solaire	19,58	RANKAMA et al.	1950
Météorites	9,58	"	"
Roches lunaires	3,51	Lunar Sci.Confer.	1970
Lithosphère	2,87	SHAW	1964
Roches ignées (basiques)	4,14	GOLDSCHMIDT	1954
(acides)	2,30	SHAW	1964
Roches sédimentaires (grès)	2,18	RANKAMA et al.	1950
(calcaires)	13,16	"	"
Eaux océaniques	129,65	"	"

Notons que les valeurs du rapport T des roches plutoniques et volcaniques ont déjà été observées chez les minéraux primaires, tandis qu'elles sont plus faibles pour les roches métamorphiques et surtout sédimentaires. La valeur de T ne devient très élevée, dans le cas de la lithosphère, que pour les conditions très basiques correspondant au calcaire et dans le milieu anaérobie des eaux océaniques.

* - mesuré sous forme totale.

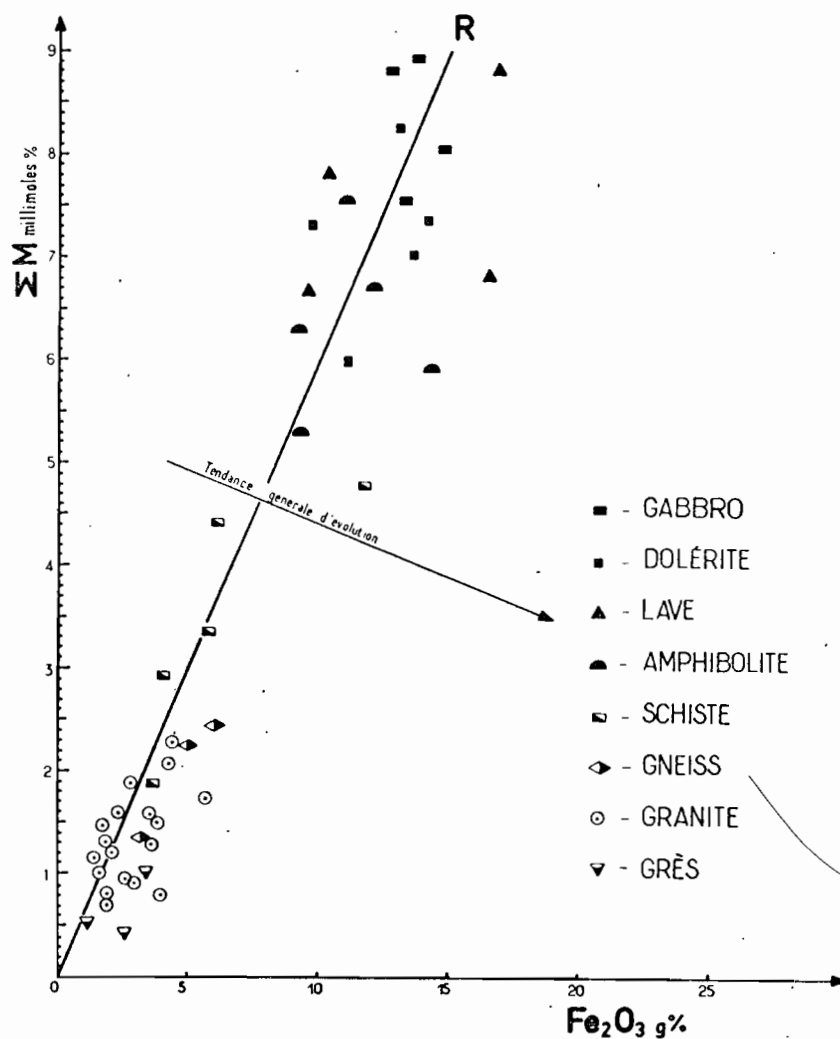


Fig. 3 - Répartition des roches saines en fonction de leurs teneurs en éléments du premier groupe de transition, (R représente le rapport T obtenu à partir de données existant dans la littérature).

Le paramètre T correspondant aux diverses roches saines étudiées peut être retrouvé graphiquement (fig.3) en reportant les teneurs en éléments traces (ΣM) en fonction du taux de Fe_2O_3 total. Le nuage de points se situe sur la droite R obtenue à partir des données de la littérature.

Les résultats cités jusqu'ici ne permettent pas encore de conclure quant à la représentativité des paramètres choisis et quant à leur signification éventuelle. Toutefois, les résultats des analyses de roches altérées, pour lesquelles le rapport T est toujours situé entre la droite R et l'axe des abscisses, laissent pressentir le sens de la variation de ce rapport T, au cours de l'évolution des roches. Sur le graphique de la figure 3, cette direction a été indiquée par une flèche, représentant la "tendance générale de l'évolution".

E- Conclusion.

Les éléments du premier groupe de transition : V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, et Cu sont, à l'exception du fer qui peut présenter de fortes accumulations, principalement disséminés dans la nature, à l'état de traces. Tous ces éléments, par suite de leurs propriétés électroniques, ont déjà un comportement semblable durant la différenciation magmatique, ce qui explique le fait que leurs teneurs considérées aussi bien une par une que par rapport aux autres sont généralement voisines dans les roches d'une même famille. D'un autre côté, ces éléments semblent pouvoir faire partie du réseau cristallin, ou situés dans les discontinuités naturelles ou accidentelles du milieu (fissures, clivages), liées, sous forme d'ions libres, au support que constitue la surface du minéral.

La mobilisation des ions de fer et d'éléments traces, qui existent dans toutes ces situations, semble s'opérer facilement. Ainsi, le premier résultat de l'altération en milieu oxydant, est le passage à l'état colloïdal de ces ions fissurés, quelle que soit leur origine (surface du minéral ou réseau cristallin). Cette précipitation brutale, au contact de la solution d'altération oxydante, aboutit à l'individualisation d'une forme amorphe englobant la quasi-totalité du fer et la plus grande partie des éléments traces mobilisés. En conditions de bon drainage, les composés amorphes ainsi formés semblent *protégés*, à l'intérieur des microagrégats, par une couche de matériel plus résistante à l'action des facteurs pédogénétiques, grâce à sa composition ou à son arrangement. Toutefois, le mécanisme de cette protection sera à préciser au cours d'un travail expérimental.

Nos résultats suggèrent qu'il existe une association entre le fer et les autres éléments de transition étudiés, dont l'expression qualitative pourrait être, précisément, l'existence de composés mixtes sous une forme amorphe. Quant au rapport quantitatif entre ces éléments, il résulte des analyses que nous avons réalisées sur des minéraux et des roches provenant de différents points du globe. Ils nous permettent de conclure que la somme des éléments traces du premier groupe de transition (ΣM), a une valeur qui varie relativement peu d'un minéral ferromagnésien à l'autre comme d'ailleurs pour des roches d'une même famille.

Le paramètre ΣM est considéré par l'intermédiaire du rapport T ($\Sigma M \times 10 / Fe_2O_3$), qui fait intervenir le fer; celui-ci d'après l'hypothèse de notre travail assurent le lien entre les éléments constituant ΣM . Un tel point de vue se justifie, puisque la répartition graphique des roches ignées en fonction du fer et de ΣM , est linéaire. D'autre part, les résultats qu'on trouve dans la littérature montrent que le rapport T est un chiffre peu variable pour la lithosphère, relativement aux matériaux situés hors de la croûte terrestre.

De ce qui précède, il faut retenir en définitive une *similitude de comportement du fer et des éléments de ΣM , quel que soit leur emplacement*. De même, il faut souligner que la teneur en éléments traces (ΣM) est d'autant plus élevée qu'il y a plus de fer dans la roche ou dans les matériaux d'altération. Ceci semble surtout vrai, lorsqu'en cours de l'altération, il y a individualisation de produits ferrugineux amorphes. C'est ce que nous nous proposons de préciser en étudiant les sols.

II- ETUDE DU COMPORTEMENT GENERAL ET DE LA DISTRIBUTION DES ELEMENTS DE TRANSITION DANS LES SOLS.

Dans le chapitre précédent, nous avons examiné quel était le comportement du fer et des éléments traces de transition lors de la phase initiale de l'altération des minéraux primaires. Maintenant nous allons aborder la question de leur destin au sein du matériau *meuble* qui est le sol. D'ailleurs ceci est d'autant plus important que le comportement de ces éléments sous l'action des facteurs pédogénétiques constitue un domaine peu connu de la géochimie.

A cet effet, nous citerons, à titre d'exemple, le problème des formes amorphes des composés du fer pour lesquelles les travaux, même récents, proposent des solutions contradictoires.

Cette forme de fer plus ou moins hydratée, qui échappe à la plupart des méthodes de détection, même les plus sensibles, a été surtout étudiée "in vitro" par de nombreux chercheurs (SHURYGINA-1958, MAKENZIE et MELDAU-1959, BRUGGENWERT et al.-1964, SCHERTMANN-1966). Les observations faites dans la nature sont également nombreuses (D'HOORE-1954, HERBILLON et al.-1966, TAYLOR et GRALEY-1967, HERBILLON et TRAN VINH AN-1969). Cependant, lorsqu'on cherche à savoir quelle est la forme de ces particules infiniment petites, la valeur de leur charge et la nature de leur liaison avec les argiles si celle-ci existe réellement, on se trouve en présence de thèses contradictoires (FOLLETT-1965, DAVIDTZ et SUMNER-1965, GREENLAND et al.-1965). Il en est de même pour la couleur du sol, mise depuis longtemps en relation avec le fer "libre" (KAMOSHITA et YAMADA-1956, KOJIMA-1962) relation globalement confirmée (SEGALEN-1969). Certains travaux nient l'existence d'une relation entre la couleur du sol et l'épaisseur des "coatings" de fer "libre", expliquant plutôt cette couleur par la forme et le degré d'hydratation du fer (SOILEAU et Mc CRACKEN-1967, KOJIMA et KAWAGUCHI-1968).

Les quelques travaux, qui existent sur la relation entre les différentes formes de composés du fer et sur les autres propriétés physiques et chimiques du sol, font apparaître également des opinions divergentes. Certains attribuent aux horizons du sol contenant les teneurs maximales en produits amorphes un caractère propre qu'ils utilisent même comme caractère de diagnostic (SYS-1969, HERBILLON et al.-1966). D'autres ne constatent aucune modification des propriétés après extraction de ces produits (DESHPANDE et al.-1968). Les publications existantes suggèrent que la plus grande partie des formes amorphes des composés du fer est associée à la fraction inférieure à 0,2 mm (TARDY-1969, ou à 2 μ (HERBILLON et al.-1966), ou même à 0,2 μ (SOILEAU et Mc CRACKEN-1967).

Quant aux études concernant des éléments traces de transition en relation avec les propriétés physico-chimiques du sol, elles sont très peu nombreuses. L'explication doit être cherchée dans le fait que la somme de ces éléments ne dépasse que rarement 1% de la croûte terrestre. Par conséquent, il est difficile d'admettre à priori, dans les conditions normales de la pédogenèse, que les éléments en question puissent jouer un rôle direct et important dans le développement du sol.

Avant de passer à l'étude du sol en tant qu'ensemble constitué d'horizons, toujours du point de vue de son contenu en éléments de transition, examinons quelques résultats en considérant le sol comme un matériau hétérogène, composé de fractions dont la taille, la nature et le degré de cristallinité sont différents.

A- Distribution des éléments de transition au sein des différents constituants du sol : Cas des sols tropicaux.

Après ce qui vient d'être dit au sujet du comportement concomitant de tous les éléments étudiés au cours des 1^{ères} phases de l'altération, et de leur individualisation sous une forme amorphe de leurs composés, nous envisageons l'examen de leur répartition dans le sol sous deux aspects. Le premier porte sur l'emplacement de ces éléments dans les fractions du sol de taille différente, déterminé par les méthodes granulométriques classiques, sans tenir compte de leur nature minéralogique. Le second, par contre, se rapporte à leur localisation dans le matériau du sol, en fonction de la nature et du degré de cristallinité des divers constituants.

1. REPARTITION EN FONCTION DE LA GRANULOMETRIE.

Les travaux parus pendant les dernières années sur la répartition des éléments de transition dans les différents types de sol sont très nombreux. La plupart de ces publications se limitent cependant à l'étude de la fraction fine du sol, sans essayer de dresser un bilan global au niveau du sol, les auteurs concluent en général que la fraction inférieure à 2 μ est la plus importante du point de vue de la teneur totale en éléments traces. Au sein de cette fraction, composée principalement de minéraux néoformés, les éléments de transition ainsi que les autres éléments peuvent être renfermés :

- dans le réseau des minéraux néoformés (diadochie ou substitution isomorphique),
- dans les cavités de leur structure (inclusion),
- en surface de ces minéraux secondaires (adsorption).

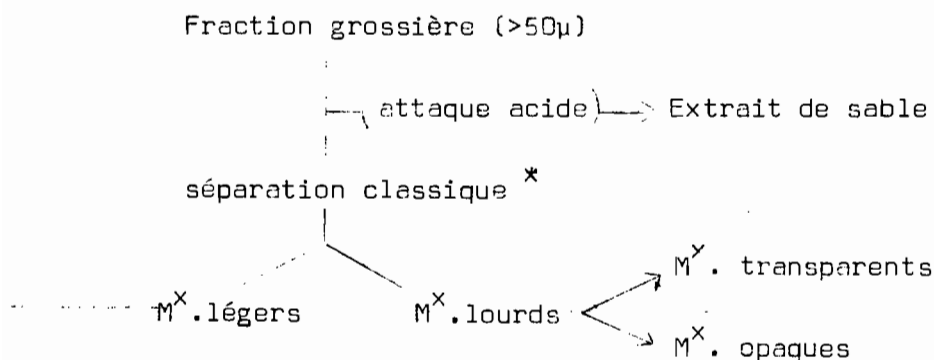
Les résultats de nos recherches (NALOVIC et HUMBEL-1971, NALOVIC et SEGALIN-1973) montrent effectivement que la *fraction fine (inférieure à 50 μ = argile + limon)* de presque tous les sols tropicaux renferme une importante quantité de composés du fer et d'éléments traces qui les accompagnent. Il faut toutefois souligner dès maintenant que la teneur en éléments de transition de la fraction fine dépend de sa composition et de sa nature minéralogique. Ainsi, la fraction fine (<50 μ), la plus riche en produits amorphes du fer y serait en même temps la plus riche en éléments traces de transition, quelque soit le degré d'évolution d'un sol (type de sol) ou son origine (type de roche-mère).

En ce qui concerne la *fraction grossière* du sol, son contenu en éléments de transition est en général attribué à la présence de minéraux primaires résiduels; ceux-ci étant considérés comme une sorte de réservoir de ces éléments. En l'absence de données sur la fraction supérieure à 50 μ d'un

sol évolué, cette opinion repose sur les travaux de géochimistes qui ont généralement cherché les éléments traces dans les minéraux extraits de roches saines, ce qui explique les teneurs élevées de ces éléments.

Notre opinion est plus nuancée, car elle repose sur un ensemble de résultats cohérents, exposés plus haut, et qui se rapportent non seulement à l'étude de la localisation des éléments étudiés et de leur comportement au cours de l'altération de la roche, mais aussi sur les analyses de la fraction "sables" de différents sols tropicaux (NALOVIC et HUMBEL-1971). En outre, nous avons été amenés à établir un bilan global des éléments chimiques dans plusieurs types de sols tropicaux. En procédant de cette manière, les résultats obtenus montrent *qu'une partie importante des éléments de transition*, aussi bien le fer que ceux qui constituent *EM est contenu dans la fraction "sables"* ($> 50\mu$). Les éléments que nous étudions ici n'ont pas tendance de s'individualiser au cours de la pédogenèse sous forme de minéraux propres secondaires, sauf le fer et le manganèse. Il serait par conséquent, intéressant de voir, quel peut être leur devenir dans un horizon de sol tropical, précisément dans la fraction grossière composée de minéraux résiduels. Dans cette optique, nous avons été conduits à rechercher les éléments qui nous intéressent, au sein des constituants de la fraction grossière du sol.

L'examen morphoscopique de la fraction grossière, dans tous les sols tropicaux évoluant sous des conditions de bon drainage, révèle l'existence d'un amas ferrugineux plus ou moins important, recouvrant aussi bien les minéraux opaques, altérés ou non, que les minéraux résiduels légers et transparents (zircon, quartz), ce qui rend leur identification difficile. Cette fraction de recouvrement, habituellement éliminée lors d'une étude des minéraux, est extraite ici par une attaque acide (acide chlorhydrique au 1/2) et analysée au même titre que les autres constituants de la fraction grossière. Dans les pages suivantes, elle sera indiquée sous la dénomination "extrait de sable". Les éléments de transition sont ensuite déterminés suivant la méthode spectrographique, dans l'extrait de sable comme dans les minéraux légers, transparents et opaques suivant le schéma ci-après :



Les résultats analytiques obtenus montrent, dans tous les sols tropicaux étudiés, une faible contribution des minéraux lourds, aussi bien opaques que transparents, à la teneur totale en éléments de transition. La seule exception concerne les sols

* Les minéraux légers de la fraction du sol supérieur à 50μ (quartz et feldspaths) ont été séparés des minéraux lourds au moyen de bromoforme; ces derniers sont ensuite fractionnés, à l'aide d'un électro-aimant, en minéraux opaques et transparents.

peu évolués dans lesquels les minéraux ferro-magnésiens, (encore présents en quantité appréciable dans la fraction grossière du sol) renferment environ 10% de la teneur totale de ces éléments. Ceci tient à ce que les sols tropicaux perdent rapidement les minéraux ferro-magnésiens, et plus particulièrement les plus riches en éléments traces de transition, comme le suggèrent les attaques acido-basiques de différents minéraux primaires (NALOVIC et SEGALIN -1973).

Par contre, "l'extrait de sable" renferme la quasi-totalité des éléments étudiés de cette fraction : parfois 50% du fer et 80% du ΣM du sol total.

L'ensemble des résultats obtenus pour la fraction grossière des sols *tropicaux* est représenté graphiquement (figure 4 A et B) en ne considérant que deux profils de types de sols caractéristiques de ces régions : l'un ferrallitique rouge (RM-19) et l'autre ferrugineux tropical (TH-7) cf.annexe II). Les principaux résultats sont également réunis dans le tableau 6.

Dans le cas du sol ferrallitique rouge (fig.4A), on observe une très faible quantité de minéraux opaques, et leur distribution le long du profil ne fait apparaître aucune corrélation avec les teneurs élevées de "l'extrait de sable" en éléments dont il est question ici (Fe et ΣM).

Dans le cas du sol ferrugineux tropical (fig.4B), la fraction grossière est plus riche en minéraux opaques et on observe que la distribution du fer et des éléments traces (ΣM) de "l'extrait de sable" ressemble à celle des minéraux opaques. En même temps, il y a beaucoup moins d'éléments de transition dans "l'extrait de sable" d'un sol ferrugineux tropical que dans celui d'un sol rouge ferrallitique.

TABLEAU 6

Contenus de la fraction grossière de deux sols différents du point de vue de l'évolution géochimique.

	minéraux opaques	"Extrait de sable"> 50 μ		
		teneur en Fe et ΣM	contribution aux teneurs du sol total	T
Sol ferralli- tique	0	élevé	50% - 80%	élevé
Sol ferrugi- neux tropical	+ abondants	plus faible	0 - 10%	élevé

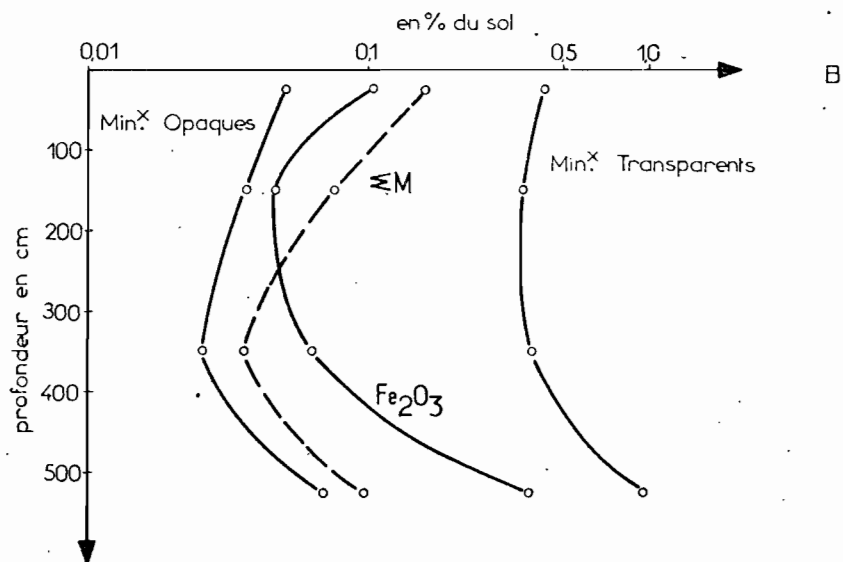
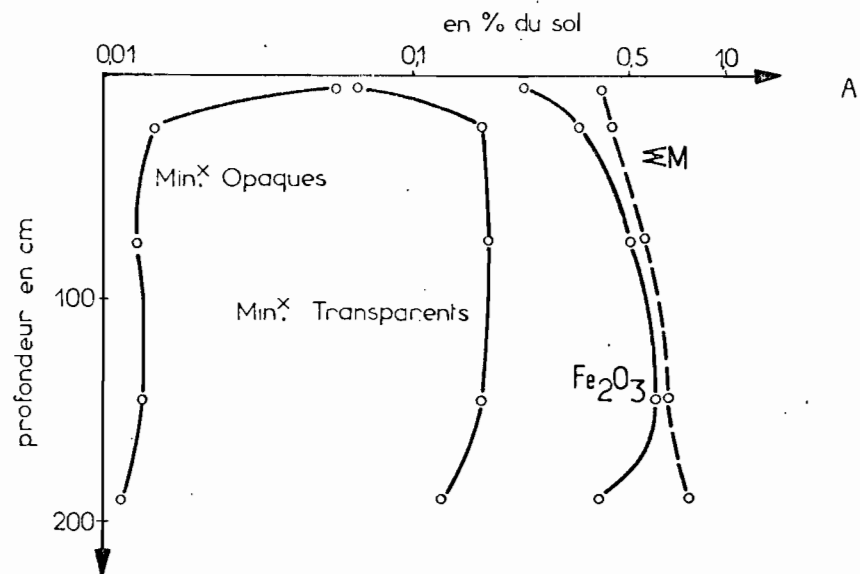


Fig. 4 - Teneur en minéraux primaires, en fer et en éléments traces de transition extraits de la fraction sable (> 50 μ) ;
 A : Sols ferrallitiques rouges (RM - 19),
 B : Sol ferrugineux tropical (TH - 7).

En définitive, si ΣM se trouve toujours dans ces types de sols préférentiellement associés aux fractions grossières, il est - soit concentré dans l'extrait de sable en milieu ferrallitique, soit encore localisés au sein des minéraux résiduels dans l'évolution ferrugineuse.

Il faut noter également que le rapport T de "l'extrait de sable" de tous les sols étudiés est élevé et plus ou moins semblable à celui obtenu précédemment pour les minéraux ferromagnésiens (cf. tab. 5).

x
x x

L'étude des différentes fractions granulométriques du point de vue de leur teneur en éléments de transition, donne de nombreux autres renseignements. Ainsi, il apparaît qu'une étude géochimique du sol ne peut pas être envisagée en se basant sur le seul critère de la taille des particules. En effet, les méthodes courantes de dispersion par des réactifs chimiques et même à l'aide d'ultra-sons (communication personnelle de M. LAMOUROUX) ne permettent pas la destruction complète des pseudo-particules. Or, nos résultats (NALOVIC et HUMBEL-1971) montrent que la fraction fine, renfermée dans ces pseudo-particules et représentant parfois 60% à 80% de la totalité d'un sol tropical, est plus riche en éléments de transition que la fraction fine *libre*. Au cours du traitement couramment utilisé pour isoler la fraction fine, les pseudo-particules sont plus ou moins détruites selon le type du sol, ce qui rend problématique l'interprétation des résultats. Nous avons démontré également (NALOVIC et HUMBEL 1971) que, dans le cas des éléments de transition, la fraction grossière du sol ($> 50\mu$) est plus significative pour l'étude de l'action des différents facteurs pédologiques, que la fraction fine qui varie moins d'un type de sol à l'autre.

En résumé, l'étude du matériau du sol selon la taille des particules, nous permet d'affirmer que dans le cas des sols tropicaux *le fer et les éléments traces de transition sont plus abondants dans la fraction grossière ($> 50\mu$) que dans les argiles. Leur emplacement, au sein de la fraction grossière, n'est pas situé dans le réseau minéral, mais dans une sorte "d'amas" ferrugineux amorphe, donc extra-cristallin.*

Par conséquent, en ce qui concerne les éléments qui nous intéressent ici, les teneurs du sol total s'avèrent plus significatives que les teneurs de la seule fraction fine.

2. REPARTITION EN FONCTION DE LA NATURE ET DE LA CRISTALLINITE DES MINERAUX SECONDAIRES.

Nous avons constaté que le comportement des éléments de transition ne peut pas être caractérisé par leur affinité pour une fraction granulométrique particulière; ceci est surtout le cas pour les éléments traces. Si en revanche nous considérons le sol comme un matériau (milieu) constitué de phases^{*}, différentes du point de vue de leur degré de cristallinité, nous pouvons alors, sur la base des critères théoriques exposés précédemment (cf. chap. I.A) et en tenant compte des propriétés électroniques, prévoir l'emplacement des éléments étudiés. Ainsi, des éléments ayant la possibilité de former des liaisons de type ionique sont plus aisément incorporés dans le réseau d'un minéral alumino-silicate secondaire, au même titre que le silicium, l'aluminium, les alcalins et les alcalino-terreux. Ils ont une préférence pour les *phases cristallisées* ou ordonnées. Par contre les éléments de transition formant plutôt des liaisons de type coordinatif, sont rarement admis dans le réseau d'un minéral argileux et quelquefois seulement au sein du réseau d'un oxyde secondaire d'un élément de même nature (oxyde de fer et de manganèse); de ce fait, ils sont surtout associés aux composés colloïdaux et non cristallisés, du sol : composés hydratés, gel, verres. Ces éléments ont donc une préférence pour les *phases amorphes-désordonnées*.

Cette manière de voir se confirme lors du traitement acido-basique effectué sur des minéraux argileux extraits de sols tropicaux. Les résultats obtenus, partiellement représentés sur le tableau 7, montrent qu'une forme facilement soluble du fer, ainsi que des éléments traces qui l'accompagnent (ΣM), est *toujours présente* au sein de ces minéraux *secondaires*.

* - phase = toute partie homogène d'un mélange.

TABLEAU 7

Rapport T et quantité des éléments de transition dissous au cours du traitement acido-basique des minéraux secondaires.

Minéraux étudiés	éléments totaux	Rapport T			Elém. dissous Total (10 attaques) F_2O_3	ΣM %
		1ère attaque	2ème attaque	10ème attaque		
Nontronite (vertisol)	4,65	10,10	2,75	0,92	47,6	38,3
Kaolinite (sol ferrallitique)	3,15	5,80	1,65	0,40	48,5	60,0
Goethite	0,16	0,34	0,28	0,09	19,3	24,9
Hématite	0,16	0,84	0,31	0,09	27,5	56,9

- vertisol (Iriba) de Tchad, sol ferrallitique (OU-96) de Côte d'Ivoire (cf.annexe II) Goéthite de Mauritanie, Hématite du Maroc, (C. C. H. N. - N.BOUBEE).

L'importance et la vitesse de dissolution dans l'acide de cette fraction, sans que le diagramme X du minéral ne soit modifié, témoignent en faveur de sa localisation en dehors du réseau cristallin du minéral aluminosilicate. De plus, la première attaque acide améliore le pouvoir de résolution des rayons X, ce qui confirme l'existence de deux phases juxtaposées : amorphe et cristallisée.

Le rapport T des composés dissous au cours de la *première* attaque (Tab.7), qui présente une valeur élevée et *semblable* à celle qu'on observe chez les minéraux primaires, suggère que les minéraux argileux des sols les plus évolués sont accompagnés d'une sorte de gangue de même nature et de même composition de point de vue des éléments Fe et ΣM que celle qui constitue "l'extrait de sable". Il faut noter également que, même au sein des minéraux néoformés, composés presque exclusivement d'oxyde de fer cristallisé (hématite et goéthite), il existe une proportion relativement faible de composés amorphes, facilement solubles au cours de la première attaque acide et dont le rapport T des éléments dissous est nettement plus élevé que celui du minéral total (cf.tab.7).

Sans vouloir tirer dès maintenant de conclusion, quant aux conséquences éventuelles de l'association entre le fer et les éléments traces de transition, quelques observations s'imposent : il apparaît notamment que, *chaque fois qu'une forme amorphe du fer, caractérisée par une solubilité plus aisée au cours de traitements chimiques et par l'absence de réflexions des rayons X, est observée dans le matériau du sol, elle est accompagnée par des éléments traces de la même famille : V, Cr, Mn, Co, Ni, et Cu, dans un rapport T relativement élevé et semblable à celui caractérisant des minéraux ferro-magnésiens classiques.*

Quant à l'importance et à la situation de cette phase amorphe au sein du sol global, ils semblent en rapport aussi bien avec le type de pédogenèse qu'avec le degré d'évolution du matériau du sol (NALOVIC et HUMBEL-1971). *Dans un sol peu évolué* par exemple, la phase amorphe relativement abondante est associée surtout aux minéraux résiduels et à "l'extrait de sable". *Dans le cas d'un sol rouge évolué* la phase amorphe qui est alors très abondante, est localisée essentiellement dans "l'extrait de sable" et dans les pseudo-particules. Enfin, dans le cas d'autres sols ou l'amas ferrugineux est moins abondante (ex : sols lessivés jaunes), la phase amorphe est associée aux minéraux argileux néoformés et aux nombreuses concrétions.

De ce qui précède, il faut retenir que *les éléments traces de transition n'entrent que rarement dans le réseau des minéraux secondaires cristallisés.* En revanche, *ils accompagnent les minéraux et oxydes ferrifères, mal cristallisés ou enrobent les minéraux silicatés aussi bien résiduels que néoformés.* Cependant, la contribution la plus importante de l'étude du matériau, suivant son degré de cristallinité, reste l'existence d'un *rapprochement définitif entre deux notions : la forme amorphe des constituants du fer et l'association Fe -Σ M.* Les résultats obtenus montrent en outre, qu'il existe une *incompatibilité entre un rapport T élevé et la présence de formes cristallisées du fer.*

B- Répartition des éléments de transition au sein de profils types des principaux sols tropicaux.

L'idée d'une association entre le fer et les éléments traces de transition a reçu sa confirmation au cours de l'étude des minéraux primaires et néoformés et de celle des roches en voie d'altération. Il semble que *les éléments constituant ΣM soient associés principalement à la fraction du fer qui subsiste sous forme non cristallisée en milieu tropical.* Nous avons observé en outre que la valeur du rapport T ($\Sigma M \times 10 / Fe_2O_3$) ne varie pas notablement, ni dans les roches ni dans les minéraux en voie d'altération, ni dans la phase amorphe des sols les plus évolués, quelle que soit d'ailleurs la localisation de celle-ci : concrétions, "extrait de sable" ou fraction fine du sol. Il y a donc lieu de supposer que

l'association Fe - Σ M représente une sorte *d'héritage de la roche-mère* principalement caractérisé par la valeur de son rapport T.

Cet héritage étant supposé admis, un certain nombre de questions se posent, notamment celle de connaître la proportion de composés ferrugineux caractérisés par l'association Fe - Σ M, qui est en mesure de subsister dans les différents sols en fonction de leur degré d'évolution. En effet, dans les chapitres précédents, nous n'avons pas eu l'occasion d'examiner le comportement de cette association sous l'action des différents facteurs pédogénétiques. Un tel examen ne pouvait d'ailleurs s'effectuer d'une façon valable qu'à travers la variation du rapport T d'un grand nombre de sols tropicaux, définis du point de vue des processus géochimiques impliqués et considérés aussi selon la durée et l'intensité de l'action des facteurs pédogénétiques.

Le problème à résoudre préalablement à cette étude systématique concerne le choix du matériel. En effet, si, dans le chapitre précédent nous nous sommes permis de considérer le sol globalement comme un matériau constitué par la juxtaposition de phases d'un degré de cristallinité différent, le point de vue pédologique implique l'existence de profils constitués d'horizons superposés qu'il faut étudier et comparer. Or, les sols tropicaux comme la plupart des sols présentent en général plusieurs horizons. Chacun de ces horizons répond à un certain nombre des critères bien précis, parmi lesquels la teneur, ou même la présence, de produits amorphes dans le sol ne figure pas encore. Il n'est donc pas possible de savoir à l'avance, dans le cas d'une étude concernant l'association Fe- Σ M, quel horizon retenir de façon que les résultats soient significatifs.

Par conséquent, avant de tenter une comparaison entre les différents sols tropicaux du point de vue de la valeur du rapport T, il est indispensable de déterminer ce rapport dans tous les horizons d'un grand nombre de profils pédologiques. Les résultats obtenus nous permettront de voir si le rapport T, utilisé précédemment pour l'étude de roches, peut être considéré comme un critère de comparaison lors d'une étude de l'évolution des sols. En même temps, cette démarche nous facilitera le choix des horizons à retenir pour procéder aux comparaisons.

1. VARIATION DU RAPPORT T DANS DIFFERENTS HORIZONS ET CHOIX D'UN HORIZON "CARACTERISTIQUE".

De ce qui précède il s'avère que la détermination du rapport T dans tous les horizons des sols faisant l'objet de notre étude est nécessaire. Il est évident qu'il aurait été très intéressant d'appliquer le traitement acido-basique à chacun des 1.400 horizons, provenant de plus de 350 profils étudiés, et de confronter la valeur du rapport T de la phase amorphe à celle du sol total. Ce travail ne pouvait être envisagé que sur une partie de ces sols, car la méthode de SEGALIN (1968) est trop longue et ne se prête guère à une étude en grande série. De plus, à la lumière des

résultats envisagés plus haut et relatif à la localisation de l'association Fe - Σ M dans le matériau du sol, on voit que la comparaison des teneurs totales du sol fournit également les renseignements espérés.

Les résultats obtenus peuvent être généralisés. L'exemple de deux profils de sols, identiques du point de vue de leur degré d'évolution (ferrallitique moyennement désaturé), mais différents quant à la nature du matériau originel, va servir à illustrer cette façon d'opérer. Ces sols sont également différents du point de vue de la distribution verticale de leur teneur en fraction fine (<50 μ) et en matière organique, et de la valeur de leur capacité d'échange, facteurs généralement considérés comme susceptibles d'influencer le comportement des éléments étudiés.

Dans le cas des deux sols choisis prélevés en Côte d'Ivoire (cf.annexe II) à savoir *un sol ferrallitique rouge sur granite* (FKB - 60) (Fig.5A) et *un sol ferrallitique brun-ocre sur schistes* (PB - 84) (Fig.5B), aussi bien que dans la plupart des sols étudiés, les variations suivantes sont observées le long du profil :

- La teneur en fraction fine (argile + limon) et celle du fer total varient presque toujours de la même manière, mais dans une partie du profil seulement, qui n'est d'ailleurs pas toujours la même pour des sols d'évolution pédologique différente. Il n'en est pas de même pour la teneur totale en éléments traces de transition, dont la somme (Σ M) manifeste une faible corrélation avec la teneur en fraction fine.
- La corrélation observée entre les variations de la teneur en matière organique et de celle en éléments de transition ne concerne qu'une faible partie du profil dans le plus grand nombre des sols tropicaux examinés. En effet, la teneur en matière organique décroît très rapidement avec la profondeur. Il semble toutefois que l'accumulation des matières organiques est généralement accompagnée d'une accumulation en éléments étudiés, et plus souvent de Σ M.
- La nature minéralogique de la fraction fine du sol, qui se reflète dans sa capacité d'échange, ne montre aucune corrélation avec la teneur du sol en éléments qui nous intéressent, ceci est surtout vrai quant il s'agit des monosiallites, alors que dans le cas des sols composés de minéraux argileux à trois couches, la variation des teneurs en éléments de transition suit plus souvent celle de la fraction fine (<50 μ).
- Quant au comportement du fer et des éléments de Σ M, il est très semblable pour le plus grand nombre de profils étudiés. Seuls certains horizons de surface, riches en matière organique, font apparaître un comportement différent. La proportion relative du fer et des éléments de Σ M exprimée sous forme du rapport T, varie, elle aussi, d'une façon *identique* pour presque tous les profils étudiés. Ce rapport T est en général élevé dans l'horizon marqué par la présence de minéraux résiduels (C - BC) et atteint un maximum dans les horizons de surface (A) riches en matière organique (Tab.8).

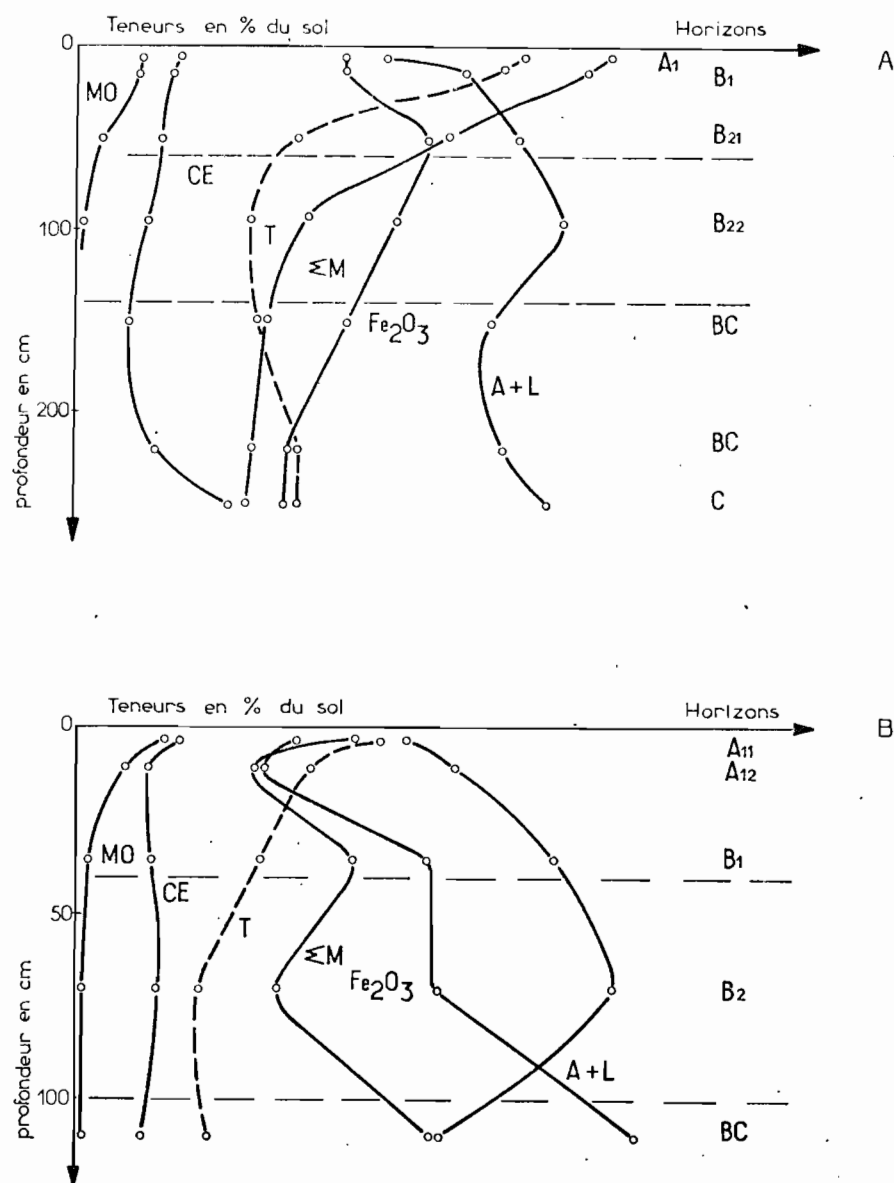


Fig. 5 - Comparaison de la variation verticale des teneurs en fer, en éléments traces de transition et des taux de la fraction fine, des matières organiques et de la capacité d'échange ;
A : Sol ferrallitique rouge sur granite (FKB - 60),
B : Sol ferrallitique brun-ocre sur schiste (PB - 84).

Il atteint par contre une valeur minimale dans un des horizons d'accumulation de fer (en général l'horizon B) ou il coïncide souvent avec le taux maximal de la fraction fine.

TABEAU 8

Variation verticale des teneurs en éléments de transition et du rapport T dans deux profils de sols ferrallitiques.

Horizons	sol rouge ferrallitique sur granite (FKB-60)			sol brun-ocre ferrallitique sur schiste (PB-84)		
	Fe ₂ O ₃ g%	ΣM mmols %	T	Fe ₂ O ₃ g%	ΣM mmols %	T
A	14,80	4,14	2,80	9,45	2,20	2,33
	14,80	3,99	2,70	8,45	1,65	1,95
	19,40	3,03	1,56	13,00	2,19	1,68
B ₂	17,60	2,27	1,30	13,25	1,77	1,34
BC	14,90	2,00	1,40	18,65	2,61	1,40
C	11,75	1,90	1,62	-	-	-
	11,50	1,80	1,57	-	-	-

Nous considérons donc que la valeur minimale du rapport T caractérise l'association résiduelle Fe - ΣM, héritée de la roche-mère. C'est d'ailleurs là un résultat tout à fait logique puisque dans l'horizon B d'un sol ferrallitique, les teneurs constituant le rapport T ne peuvent être influencées, ni par la présence de minéraux résiduels, ni par l'action de la matière organique, ni même par l'existence d'un mauvais drainage. Par conséquent, nous pouvons choisir, pour comparer les différents sols du point de vue de leur rapport T, un horizon "caractéristique" qui est déterminé, par analogie avec l'horizon B du sol ferrallitique, d'après les critères suivants :

- absence de matière organique et de débris de roche en voie d'altération ;
- taux maximal en fer et en fraction fine (<50μ) ;
- couleur la plus vive.

Il est évident que tous les sols des régions tropicales, notamment les sols peu évolués, les sols humifères et les sols évoluant en conditions confinées ou hydromorphes, ne possèdent pas toujours un horizon qui répond à tous les critères énumérés ci-dessus. Leur horizon "caractéristique", qui doit au moins présenter une valeur minimale du rapport T, sera considéré alors avec beaucoup plus de réserve.

2. COMPARAISON DES HORIZONS "CARACTERISTIQUES" DE SOLS PRESENTANT DES TYPES D'EVOLUTION DIFFERENTE.

Rappelons que la première partie de ce travail vise d'abord à souligner la similitude du comportement des éléments de transition étudiés au cours de l'altération des roches et de l'évolution des sols.

Cependant les résultats exposés précédemment laissent supposer que le rapport T, déterminé dans un endroit précis du profil pédologique et traduisant le comportement de l'association Fe - Σ M au cours de l'altération, peut avoir une signification plus profonde. Alors, nous allons désormais nous attacher à en chercher toute la signification.

Un tel travail exige de prendre en considération un grand nombre de sols, non seulement de types et de degrés d'évolution très différents mais également d'origines géographiques diverses. Les sols faisant l'objet de cette étude ont été choisis au hasard parmi les profils prélevés dans neuf pays tropicaux et méditerranéens et décrits par de nombreux pédologues de l'ORSTOM. La répartition de plus de 340 profils, pour lesquels le rapport T sera examiné, est présentée dans le tableau 9 selon leur origine et leur place dans la classification pédologique (AUBERT et al. 1967).

TABLEAU 9

Répartition des sols étudiés d'après leur origine géographique et leur place dans la classification pédologique.

Pays d'origine.	Type de sols étudiés					
	Ferrallitiques	Ferrugin. Tropicaux	Rouges tropicaux	Bruns trop. et peu évolués.	Vertisols	Rouges Méditerr.
Côte d'Ivoire	95	10	-	12	-	-
Haute Volta	16	11	9	7	3	-
Madagascar	16	5	-	8	5	-
Cameroon	17	8	23	17	17	-
Tchad	3	3	-	2	2	-
Sénégal	25	1	-	-	-	-
Congo	6	-	-	-	-	-
Liban et France	-	-	-	-	-	14
TOTAL	178	38	32	46	27	14

La répartition des sols en fonction de leur contenu en fer et en éléments traces de transition, sera graphiquement représentée, en réunissant ceux évoluant actuellement sous le même type de climat.

Cette démarche nous semble indispensable afin de réduire le plus possible le nombre de variables et de rendre plus simple la comparaison.

a. Sols évoluant sous un climat tropical humide.

Le graphique de la figure 6 réunit les valeurs du rapport T, par horizon "caractéristique", de tous les sols évoluant actuellement sous un climat tropical humide où précipitations moyennes annuelles dépasse 1000 mm ; ce sont les sols les plus caractéristiques des régions tropicales.

La première observation à propos de ce graphique concerne *le sens général de l'évolution de l'association Fe - ΣM*. Comme les résultats précédents concernant les roches altérées (cf. fig.3) l'ont fait pressentir, cette évolution s'opère dans la direction d'une accumulation ou d'un maintien du fer, et d'un maintien ou d'un appauvrissement en éléments de ΣM. La droite R figure le rapport T théorique des roches ignées; par rapport à cette droite la présence des nuages de points du côté de l'axe des abscisses, sur lequel est portée la teneur en fer, indique une différence fondamentale entre le comportement du fer et celui des éléments constituant ΣM, au cours de l'évolution du sol. Il s'agit probablement d'une mobilité plus grande des éléments de ΣM, libérés lors de la destruction d'une partie de l'association Fe - ΣM, sous des conditions qui, pour l'ensemble des sols représentés sur ce graphique (fig.6), peuvent être considérés comme lessivantes et oxydantes.

La seconde observation qui s'impose à l'examen de la répartition des nuages de points obtenus pour les différents sols, concerne *la relation entre le rapport T et l'intensité de l'évolution pédologique*. Sous cette optique comparons les sols peu évolués (I), les sols bruns eutrophes (II) et les sols ferrallitiques rouges (III), qui peuvent être considérés comme une séquence évolutive. On observe que la distance qui sépare les nuages de points appartenant à ces sols ayant un degré croissant d'évolution de la droite R, est également croissante, sinon proportionnelle à leur degré respectif d'évolution. Le tableau 10 contient les valeurs de la moyenne arithmétique de chaque paramètre étudié, ainsi que les valeurs extrêmes observées dans chaque classe de sols en question.

TABLEAU 10

Valeurs des moyennes arithmétiques des paramètres ΣM , Fe_2O_3 et T d'horizon "caractéristique" de sols évoluant sous climat tropical humide.

Types de sols	(extrêmes) ΣM	(extrêmes) Fe_2O_3	(extrêmes) T	Nbre d'horizons considérés
Sols peu évolués et d'altitude	(2,17-8,77) 4,64	(5,00-17,90) 11,34	(2,43-5,61) 4,09	23
Sols bruns eutrophes	(2,42-6,93) 4,62	(11,20-24,00) 18,06	(2,01-3,16) 2,56	23
Sols ferrallitiques rouges	(1,17-5,32) 2,37	(8,00-27,55) 15,92	(1,02-2,17) 1,49	80
Sols ferrallitiques ocres	(0,65-1,73) 1,06	(5,05-20,02) 10,95	(0,64-1,52) 0,96	74
Sols ferrallitiques jaunes	(0,16-0,78) 0,45	(3,05-18,00) 7,39	(0,25-1,06) 0,62	73
Sols ferrallitiques rouges, cont.term.	(0,21-0,77) 0,43	(1,15-5,90) 2,91	(1,08-1,85) 1,38	26

Il est intéressant de remarquer que les sols peu évolués et les sols bruns eutrophes ont conservé des teneurs en ΣM analogues à celles des minéraux et des roches, ce qui leur confère un rapport T élevé.

La comparaison d'un ensemble de sols ferrallitiques constitué de sols rouges (III) situés généralement aux sommets de collines, de sols ocres (IV) localisés sur pentes plus faibles, et de sols jaunes (V) en bas des pentes, nous permet d'examiner le comportement du rapport T en fonction de la vitesse et de la quantité de drainage, conditionnant dans chaque cas un micro-climat différent. Les sols rouges sont les plus riches en éléments étudiés (ΣM et Fe). La valeur de ΣM est souvent celle du matériau d'origine, lorsque le fer s'accumule d'une façon importante diminuant la valeur du rapport T de l'horizon "caractéristique" (cf. tabl. 10). Quant aux sols ferrallitiques évoluant dans un micro-climat plus humide (IV et V, fig.6), ils sont presque totalement dépourvus de leurs

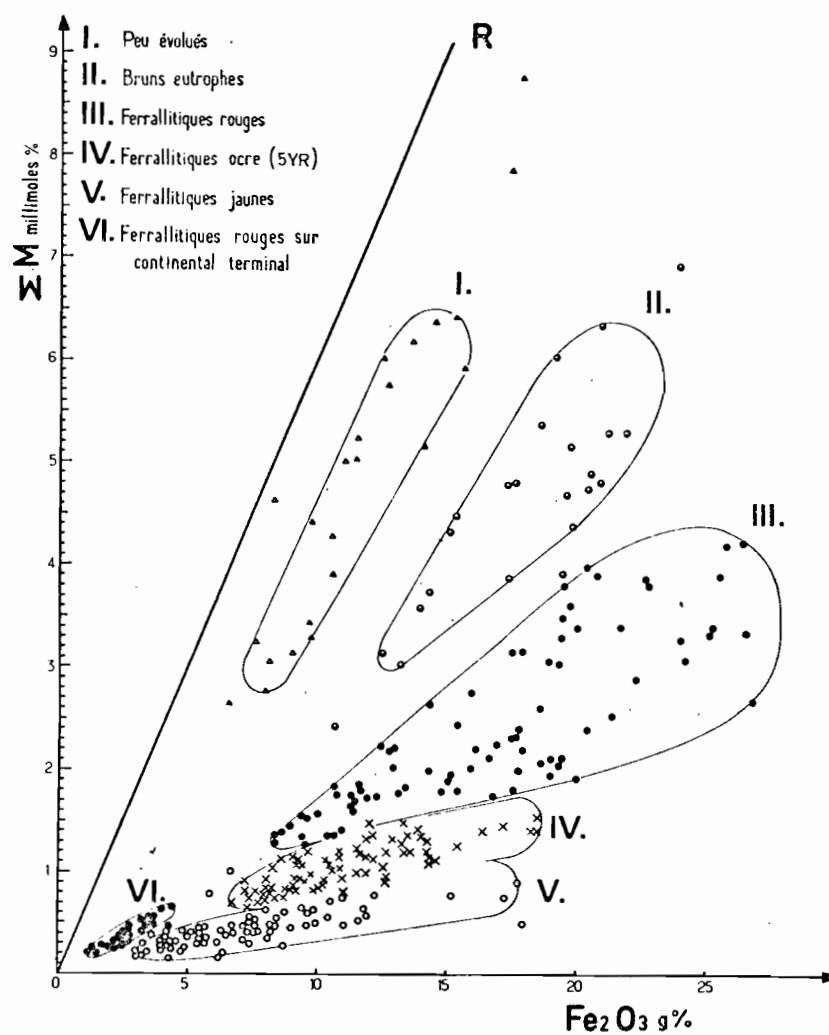


Fig. 6 - Répartition des sols des régions tropicales humides en fonction des paramètres ΣM et Fe_2O_3 .

éléments traces (Σ M). Le fer dans ces sols n'a plus tendance à s'accumuler. Son taux se maintient, dans la plupart des cas au niveau de celui de la roche-mère, avec parfois tendance à la migration et au concrétionnement. Le rapport T de ces derniers sols est très faible, révélant ainsi que l'association Fe- Σ M peut évoluer en fonctions des conditions pédologiques.

Il est intéressant de situer, par rapport aux sols examinés ci-dessus, les sols ferrallitiques développés sur les matériaux sédimentaires du continental terminal (VI, fig.9). Bien que ces sols soient extrêmement pauvres en éléments traces de transition, la valeur de leur rapport T est très voisine de celle observée chez les sols rouges ferrallitiques (cf. tabl. 8).

b. Sols évoluant sous un climat contrasté.

Sur le graphique de la figure 7 on trouve les valeurs du rapport T de l' "horizon caractéristique " pour quelques types de sols évoluant actuellement sous climat tropical contrasté et sous climat méditerranéen, avec une précipitation moyenne annuelle généralement inférieure à 1.000 mm.

Les nuages de points des sols représentés sont plus proches de la droite R si l'on établit une comparaison avec ceux de la figure 6, à l'exception toutefois des sols peu évolués. D'après le raisonnement envisagé précédemment, il s'agit ici de sols présentant une évolution moins poussée. Trois types de ces sols : rouges tropicaux (I), ferrugineux tropicaux (III) et rouges méditerranéens (IV), appartiennent à la classe des sols fersiallitiques. Ils sont cependant très différents du point de vue de leur teneur en éléments étudiés et de leur rapport T (cf. tabl. 11).

Les sols rouges tropicaux se caractérisent par une teneur élevée en éléments de Σ M et par une accumulation relativement importante du fer dans "l'horizon caractéristique". Leur rapport T est élevé et rapproche les sols rouges tropicaux des sols brunifiés et des sols ferrallitiques rouges.

L'emplacement de nuages de points appartenant aux sols ferrugineux tropicaux, dont l'évolution est complètement différente des sols précédemment étudié, montre encore une fois qu'ils sont fortement appauvris en éléments de transition (Σ M).

TABLEAU 11

Valeurs des moyennes arithmétiques des paramètres ΣM , Fe_2O_3 et T d'horizon "caractéristiques" de sols évoluant sous climat contrasté.

Types de sols	(extrêmes)	(extrêmes)	(extrêmes)	Nombre horizons considérés
	ΣM	Fe_2O_3	T	
Sols rouges tropicaux	(1,61-7,88) 4,05	(7,15-20,91) 13,32	(2,18-3,99) 3,04	32
Vertisols	(1,12-3,49) 2,45	(4,50-11,85) 7,95	(2,42-4,80) 3,08	27
Sols ferrugineux tropicaux	(0,33-1,78) 0,82	(1,10-7,70) 3,14	(1,85-4,48) 2,62	38
Sols méditerranéens	(2,31-5,87) 3,98	(2,79-9,55) 5,81	(3,97-10,85) 6,85	14

Le fer de ces sols migre souvent, puis s'accumule sous une forme massive de composés cristallisés. Cependant, le rapport T de ces sols (cf. tabl. 11) n'est pas aussi faible que ne laisse supposer la teneur totale en éléments étudiés, rapprochant par ce fait les sols ferrugineux tropicaux de certains sols ferrallitiques. Il s'agit là de l'action d'un facteur, dont nous n'avons pas eu encore l'occasion d'examiner le rôle sur l'association Fe - ΣM . En effet, le faible potentiel redox du milieu dans lequel se fait l'évolution des sols ferrugineux semble affecter plus fortement le fer que les éléments de ΣM ; ce qui explique la valeur élevée du rapport T.

Quant aux sols rouges méditerranéens (IV), le nuage de points de leur rapport T correspondant se superpose à la droite R. Ceci s'explique aisément, lorsqu'on sait que ces sols se développent sur une roche calcaire, qui les alimente continuellement en résidus minéraux nouveaux (LAMOUROUX - 1971); ceci entraîne comme conséquence, l'existence d'un rapport T extrêmement élevé. Bien qu'il ne soit pas certain que, dans un matériau sédimentaire calcaire, la réalisation de l'association entre les éléments de transition, puisse avoir lieu malgré leurs teneurs élevées, ce type de sol peut être cité pour le comparer avec les autres sols de la même classe.

Il en est probablement de même pour les vertisols (II) dont le rapport T, élevé, proviendrait également de l'action des conditions réductrices dues à un engorgement plus ou moins important.

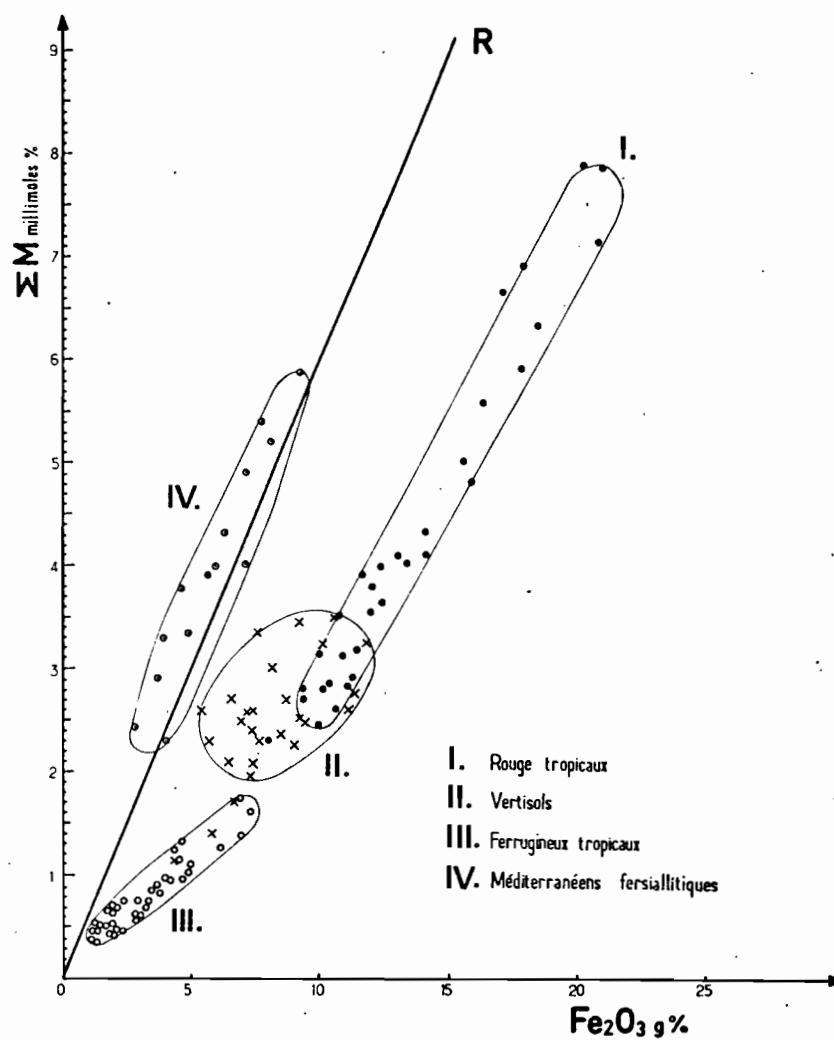


Fig. 7 - Répartition des sols des régions tropicales sèches et méditerranéennes en fonction des paramètres ΣM et Fe_2O_3 .

Leur teneur élevée en éléments de ΣM est plutôt la conséquence de leur composition minéralogique. Les minéraux à trois couches offrent une protection apparemment suffisante à l'association Fe - ΣM , malgré l'action des facteurs reconnus précédemment comme favorables à sa destruction. Leur nuage de points (Fig.7) se recoupe avec ceux des sols rouges et ferrugineux tropicaux, avec lesquels ils sont associés topographiquement. En plus, la détermination de leur horizon "caractéristique" s'est avérée très difficile. Il semble qu'aucun terme de comparaison n'existe entre les vertisols et les sols qui évoluent sous conditions oxydantes. Ceci pourrait signifier que *la comparaison des rapports T n'a de sens que dans le cas d'une évolution de l'association en milieu oxydant, ou au moins bien aéré.*

x

x x

La forme de la plupart des nuages de points représentés sur les graphiques des figures 6 et 7, mérite une attention particulière. Il s'agit d'un véritable alignement de points, qui pourrait également être représenté par des droites plus ou moins parallèles à la droite R. Une telle représentation, à l'aide de "droites de régression" par exemple, demande un test de linéarité préalable. Elle doit obligatoirement être accompagnée des calculs qui permettent de savoir si la distance entre la plupart des points et leur droite de régression, à l'intérieur du nuage appartenant à un type du sol, est moindre que la demi-distance qui sépare deux droites de régression appartenant à des sols différents. Bien que les résultats exposés précédemment laissent pressentir que le rapport T par "horizon caractéristique" puisse présenter *une sorte d'indice du degré, sinon du type de l'évolution du sol*, nous considérons une telle démarche comme prématurée. Il faudrait d'abord expliquer le mécanisme de l'association Fe - ΣM et être en mesure de comprendre la valeur et la signification éventuelle de la variation du rapport T. Par conséquent, nous nous proposons de ne faire de tels calculs que s'ils s'avèrent justifiés par nos résultats ultérieurs.

C- Conclusion.

L'étude systématique des composés ferrugineux naturels et de leur relation avec les éléments de transition est difficile à envisager, précisément à cause de l'état amorphe de ceux-ci.

En effet, au niveau actuel de la technique analytique, la séparation au sens propre du mot de la phase amorphe d'un sol, n'est pas possible. Nous sommes par conséquent amené à utiliser les méthodes chimiques qui attaquent simultanément les phases

cristallisées et amorphes ce qui rend critiquables les résultats. De ce fait, le problème de leur localisation précise au sein du sol revêt une importance particulière.

L'étude du sol proprement dite, est abordée au cours de l'examen de la répartition des éléments étudiés dans différentes fractions granulométriques dans les phases différentes du point de vue de l'ordre cristallin, puis dans des horizons pédologiques de différents types et degrés d'évolution.

La fraction fine (inférieure à 50 μ) de presque tous les sols étudiés renferme une quantité importante de composés de fer et d'éléments de ΣM . Ceux-ci ne semblent pas toujours dépendre de l'abondance de la fraction fine, ni de son type d'évolution pédologique, mais de la nature minéralogique des argiles et surtout de la teneur de la fraction fine en produits amorphes.

La fraction grossière du sol (supérieure à 50 μ) renferme une quantité importante d'éléments de transition, qui ne seraient pas localisés dans le réseau des minéraux résiduels, mais *dans l'"amas" ferrugineux qui englobe les particules de toutes les tailles et de toute nature*. Par son rapport T élevé et semblable à celui des minéraux primaires, cet "amas" ferrugineux représente *une association résiduelle entre le fer et les éléments de ΣM sous forme de composés amorphes*.

Les résultats obtenus montrent qu'une étude géochimique du sol peut difficilement être envisagée suivant le critère que présente la taille des particules constituant le sol. Il s'avère donc plus intéressant, dans le cas des éléments en question, de considérer le sol total que la seule fraction fine.

Si les éléments de transition ne peuvent être caractérisés d'après leur emplacement dans une fraction granulométrique, ils se situent de préférence dans la phase du sol la moins bien cristallisée.

Le traitement acido-basique (SEGALEN - 1969) des minéraux argileux provenant des sols tropicaux montre qu'une forme facilement soluble du fer et des éléments traces qui l'accompagnent est toujours présente, mais apparemment en dehors du réseau cristallin des minéraux alumino-silicatés. Le rapport T élevé des composés facilement dissous, suggère que ces minéraux argileux appartenant aux sols les plus évolués, sont mélangés avec une partie de l'association Fe - ΣM qui serait de même nature et de même composition que celle imprégnant les sables.

Le traitement acido-basique de nombreux sols montre que chaque fois qu'une forme amorphe ou finement cristallisée du fer, caractérisée par une solubilité rapide et par l'absence de diffraction des rayons X, est observée, elle est accompagnée d'éléments traces de la même famille, dans un rapport relativement élevé et semblable à celui de la roche-mère.

Par contre, les minéraux néoformés du fer (hématite et goethite), ayant un degré de cristallinité élevé, se caractérisent par une faible teneur en ces éléments. Ces résultats permettent de rapprocher deux notions : *la forme amorphe des composés du fer et l'association Fe - ΣM* . En outre, ils laissent supposer que *l'association Fe - ΣM représente une sorte d'"héritage" de la roche-mère qui est principalement caractérisées par la valeur de son rapport T, élevé et semblable à celui du matériau d'origine.*

L'examen de la variation du rapport T au sein du profil pédologique, notamment de ceux des sols ferrallitiques, montre que dans un horizon B, en absence de matière organique et de débris de roche en voie d'altération, ce rapport a en général une valeur minimale. Cette valeur minimale du rapport T est considérée comme appartenant à l'association résiduelle Fe - ΣM , et l'horizon en question, par analogie avec l'horizon B du sol ferrallitique, renfermant de plus un taux maximal de fer et de fraction fine, comme étant l'horizon "caractéristique".

Enfin des sols de type et de degré d'évolution différents sont comparés du point de vue de leur contenu en fer et en éléments de ΣM . Les résultats obtenus laissent pressentir que le rapport T de l'horizon "caractéristique" pourrait représenter une sorte d'indice du degré, sinon du type de l'évolution du sol. *Ceci nous amène à envisager une étude expérimentale qui aura pour but principal d'explicitier le mécanisme de l'association Fe - ΣM , ce qui paraît absolument indispensable si on veut comprendre la valeur et la signification éventuelle de la variation du rapport T.* Toutefois, nous devons auparavant examiner le comportement plus spécifique des différents constituants du rapport T ($\Sigma M/Fe$). C'est ce que nous allons faire, au cours d'une étude statistique, dans le chapitre suivant.

III.- ETUDE DU COMPORTEMENT SPECIFIQUE DES ELEMENTS DE TRANSITION : ANALYSE STATISTIQUE.

Les observations faites dans le milieu naturel et les résultats analytiques présentés nous ont conduit à un certain nombre de conclusions concernant le comportement global des éléments de transition lors de l'altération météorique. Ces conclusions reposent pourtant entièrement sur un certain nombre d'hypothèses, dont la valeur reste à vérifier. Ceci concerne notamment l'emplacement des éléments traces de transition au sein de la phase amorphe du sol, composée principalement de fer (association réalisée par suite de la similitude des propriétés de ces éléments). Il en est de même pour la nature de cette association Fe - ΣM ; nous avons supposé une liaison réelle entre le fer et les éléments composant ΣM . Celle-ci a pu être envisagée précisément grâce à la coexistence *permanente*, dans des proportions peu variables, des éléments en question.

D'autre part, tout le long de ce travail, nous avons traité les éléments : V, Cr, Mn, Co, Ni et Cu, sous forme de leur somme ΣM . Une telle démarche, admise du point de vue du naturaliste, ne l'est plus tout à fait du point de vue du chimiste, car si les éléments constituant la ΣM ont bien des caractères communs à tous les éléments de transition, ils ont aussi un certain nombre de propriétés physico-chimiques spécifiques.

Il paraît donc utile avant d'entreprendre un travail analytique, dans le but d'explicitier le mécanisme de l'association supposée, d'assurer d'une façon plus objective la validité du raisonnement qui est à la base de nos hypothèses, en vérifiant statistiquement la similitude du comportement du fer et de *tous* les éléments mineurs constituant ΣM .

A. Méthode choisie.

Parmi les programmes proposés par la "Banque de Données Pédologiques" des Services Scientifiques Centraux de l'O.R.S.T.O.M. nous avons choisi pour ce travail un test des corrélations non paramétriques entre variables (SPEARMAN - 1904). Il s'agit d'une comparaison entre variables (teneurs en éléments étudiés) prises deux à deux et appartenant à deux données différentes (horizons de sols) à l'intérieur d'un groupe de données dont l'importance dépend de la capacité du calculateur *.

* - Pour ce travail, le calculateur I.B.M. 3.600 appartenant au Centre Spatial Guyanais de Kourou a été utilisé.

Ce programme permet donc de regrouper les variables (teneurs), dont la variation dans un groupe de données (horizons) s'effectue :

- dans le même sens : la corrélation de SPEARMAN est positive,
- dans le sens opposé : la corrélation est négative,
- d'une manière désordonnée : absence de corrélation.

Dans le seul cas de l'existence d'une corrélation, le programme fait apparaître le degré de corrélation, qui peut être élevé, avec un risque de 1%, ou faible, avec un risque de 5%.

Nous allons grouper toutes les variables concernant l'horizon "caractéristique" en fonction de leur appartenance à des classes pédologiques; ceci de manière à pouvoir examiner, parallèlement à la recherche de corrélations spécifiques entre les éléments qui nous intéressent. L'influence des différents facteurs pédogénétiques sur leur comportement. Dans la même optique, l'étude de l'horizon "caractéristique" des sols d'un degré d'évolution est précédée par l'étude des roches saines et altérées et par celle de l'altération ferrallitique (horizon BC).

Dans le cas des roches, neuf variables, représentant les teneurs en éléments de transition étudiés et les paramètres ΣM et T ($\Sigma M \times 10/Fe_2O_3$), ont été comparées. Pour les sols, la comparaison a été étendue jusqu'à certains éléments majeurs (aluminium et silicium) et jusqu'à d'autres facteurs souvent étudiés en relation avec ces éléments (fraction fine du sol, capacité d'échange).

Les résultats, réunis pour l'"horizon caractéristique" de chaque type du sol, sont regroupés sur un tableau à double entrée, ne laissant figurer, à l'aide des signes + ou -, que les corrélations positives et négatives avec un risque de 1%.

B. Discussion des résultats obtenus.

Pour les roches saines (cf. fig. 8A), des corrélations positives sont obtenues pour le fer et les éléments traces de transition, aussi bien isolément que sous forme de leur somme (représentée sur les tableaux par la lettre M). Il existe également une corrélation positive totale entre tous les éléments étudiés, ce qui est une confirmation de la similitude de leur comportement au cours de la cristallisation fractionnée du magma. Cette corrélation positive pourrait alors être considérée comme une des caractéristiques des roches mères d'origine ignée.

La corrélation entre le fer et les éléments traces, faisant l'objet principal de notre travail (encadrée sur chaque tableau), est également positive pour les roches plus ou moins altérées (cf. fig. 8 B). Cependant, on observe la disparition de certaines corrélations positives, notamment entre l'élément manganèse et les éléments vanadium et chrome. Si, dans le cas d'éléments

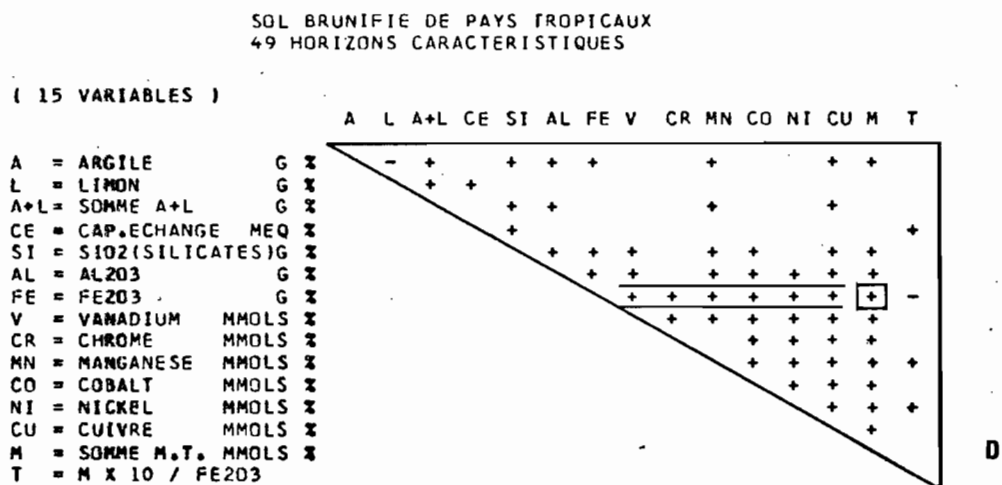
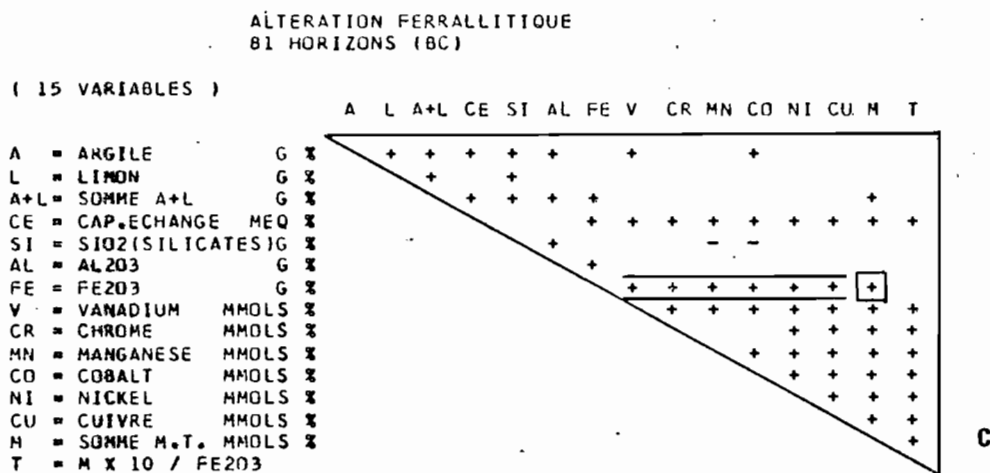
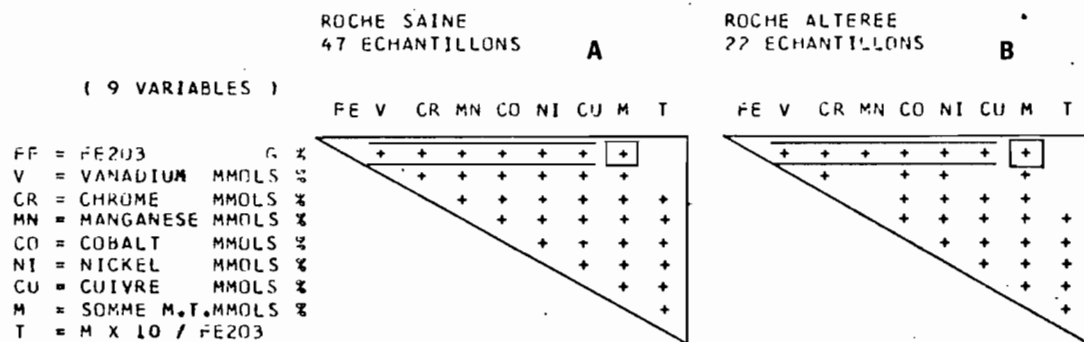


Fig. 8 - Corrélations de SPEARMAN pour les roches, les horizons d'altération ferrallitique et les horizons B des sols brunifiés de pays tropicaux.

tels que le cobalt et le cuivre, ceci peut venir de leur faible teneur (souvent inférieure à 0,01 millimols %), dans le cas de ces éléments toujours présents en quantité notable, l'absence de corrélation devrait plutôt être considérée comme le premier signe d'un comportement différent.

Bien que *les horizons d'altération ferrallitique* renferment encore des minéraux résiduels primitifs, la matrice qui les englobe a un aspect de matériau très évolué. Elle ne rappelle en rien le matériau originel sauf apparemment par son contenu en éléments de transition. En effet, la corrélation positive est obtenue pour *tous* ces éléments (cf. fig. 8 C), tout comme chez les roches. La seule absence de corrélation concerne de nouveau le chrome et le manganèse. Quant aux corrélations que manifestent les éléments de transition avec les éléments majeurs et les autres facteurs étudiés, on observe beaucoup d'absences et quelques corrélations positives. La corrélation positive entre la capacité d'échange et tous les éléments de transition est *la plus belle preuve de localisation extra-cristalline de ces éléments, en relation étroite avec la surface des minéraux, aussi bien résiduels que néoformés*. De même l'absence d'une corrélation entre la teneur de ces éléments et celui de la fraction fine confirme les résultats obtenus par ailleurs (cf. chap. II. A. 1 et B. 1).

Les résultats concernant *les sols relativement peu profonds, évoluant en climat humide*, dont l'horizon B renferme encore des minéraux ferroc-magnésiens résiduels et possède parfois une teneur importante en matières organiques, sont également présentés (cf. fig. 8 D). Il est remarquable que toutes les corrélations, observées précédemment, pour les éléments de transition sont maintenues. Ceci est valable également pour l'absence de corrélation entre le manganèse et le chrome. L'absence de corrélation entre certains éléments constituant ΣM et le rapport T qui apparaît ici pour la première fois, est difficile à interpréter étant donné que T est un paramètre composite, dépendant lui-même de différents facteurs.

Il est très intéressant de noter la corrélation positive d'une part entre le silicium et l'aluminium, traduisant la présence de minéraux argileux, et d'autre part entre tous les éléments de transition, à l'exception toutefois du chrome. La disparition simultanée de la corrélation positive entre la capacité d'échange et les éléments de transition traduirait le changement du mode d'emplacemement de ces éléments. Ils ne seraient plus, dans l'horizon B, en relation étroite avec la surface des minéraux, mais coexisteraient plutôt sous forme de composés ferrugineux amorphes, avec des minéraux argileux néoformés.

Les tableaux des résultats relatifs aux *sols ferrallitiques*, regroupés comme précédemment suivant la couleur, la position topographique la plus fréquente, et la vitesse du drainage, ont été portés sur la figure 9. Ainsi, il est possible d'examiner le changement des corrélations positives entre les éléments étudiés, considérés comme hérités de la roche-mère,

en fonction de la modification du microclimat, plus humide du sol rouge vers le sol jaune, et se reflétant sur la nature cristallographique des composés de fer et sur la couleur du sol.

On observe que l'horizon "caractéristique" du sol rouge ferrallitique, qui constitue le matériau pédologique le plus évolué, *a conservé presque toutes les corrélations positives entre le fer et les éléments de ΣM* . Une exception est constituée par le cobalt, dont la teneur est souvent insignifiante. Certaines de ces corrélations, concernant notamment les éléments manganèse et nickel, disparaissent dans le sol ocre (5 YR), tandis que dans le sol jaune d'un microclimat encore plus humide, la corrélation positive avec le fer ne concerne plus que les éléments vanadium, chrome et la somme des éléments mineurs.

Cette différence de comportement entre certains éléments traces ne se remarque pas seulement vis-à-vis du fer, mais également dans leur évolution spécifique. Ainsi, les corrélations positives qui disparaissent concernent toujours d'une part les éléments : *chrome, vanadium* et parfois *cuivre* et d'autre part *le manganèse, cobalt et nickel*. Cette opposition dans le comportement se manifeste en outre pour la première fois par l'apparition dans le sol ocre, de corrélations négatives entre ces éléments. Toutefois, quelle que soit l'opposition entre le comportement des éléments traces considérés un par un, *leur somme (ΣM) reste toujours en corrélation positive avec le fer*.

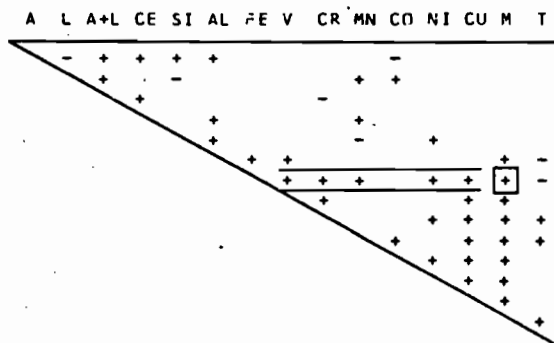
Pour ce qui est de la relation entre les éléments de transition et les autres constituants du sol, quelques corrélations méritent d'être mentionnées. Signalons par exemple celle existant entre la fraction fine et les éléments fer, vanadium et chrome, observée dans le cas du sol jaune très riche en composés cristallisés du fer.

Sur les trois tableaux de la figure 10, sont consignés les résultats relatifs *aux sols évoluant dans un climat tropical contrasté* qui sont moins évolués, d'après leur distance à la droite R (cf. chap. II. B. 2 b), comparativement aux sols précédemment étudiés. Les sols ferrugineux tropicaux sont caractérisés par le plus grand nombre de corrélations positives observées (cf. fig. 10 A). En plus du comportement absolument identique de l'ensemble des éléments traces vis-à-vis du fer, on observe également un comportement semblable des éléments les uns par rapport aux autres. La seule exception concerne le manganèse : l'absence de corrélation avec certains des éléments traces confirme d'ailleurs les observations de terrain. En effet, on note souvent l'individualisation et l'accumulation du manganèse, indépendamment des accumulations des autres éléments dans les situations favorables à la formation des sols ferrugineux tropicaux.

SOL FERRALLITIQUE ROUGE
80 HORIZONS CARACTERISTIQUES

(15 VARIABLES)

A = ARGILE G %
L = LIMON G %
A+L = SOMME A+L G %
CE = CAP.ECHANGE MEQ %
SI = SiO_2 (SILICATES) G %
AL = Al_2O_3 G %
FE = Fe_2O_3 G %
V = VANADIUM MMOLS %
CR = CHROME MMOLS %
MN = MANGANESE MMOLS %
CO = COBALT MMOLS %
NI = NICKEL MMOLS %
CU = CUIVRE MMOLS %
M = SOMME M.T. MMOLS %
T = $M \times 10 / Fe_2O_3$

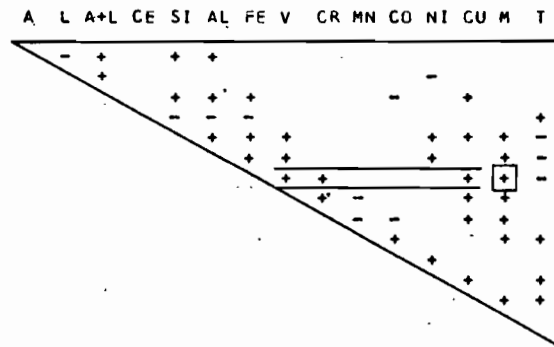


A

SOL FERRALLITIQUE OCRE (5YR)
70 HORIZONS CARACTERISTIQUES

(15 VARIABLES)

A = ARGILE G %
L = LIMON G %
A+L = SOMME A+L G %
CE = CAP.ECHANGE MEQ %
SI = SiO_2 (SILICATES) G %
AL = Al_2O_3 G %
FE = Fe_2O_3 G %
V = VANADIUM MMOLS %
CR = CHROME MMOLS %
MN = MANGANESE MMOLS %
CO = COBALT MMOLS %
NI = NICKEL MMOLS %
CU = CUIVRE MMOLS %
M = SOMME M.T. MMOLS %
T = $M \times 10 / Fe_2O_3$

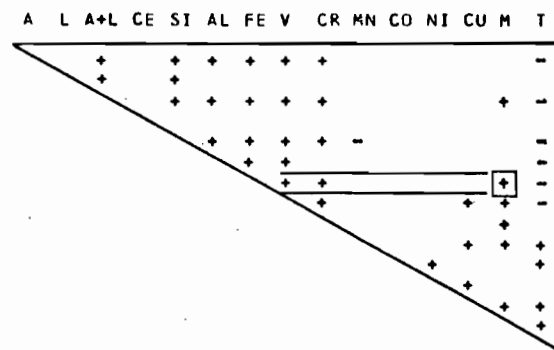


B

SOL FERRALLITIQUE JAUNE
72 HORIZONS CARACTERISTIQUES

(15 VARIABLES)

A = ARGILE G %
L = LIMON G %
A+L = SOMME A+L G %
CE = CAP.ECHANGE MEQ %
SI = SiO_2 (SILICATES) G %
AL = Al_2O_3 G %
FE = Fe_2O_3 G %
V = VANADIUM MMOLS %
CR = CHROME MMOLS %
MN = MANGANESE MMOLS %
CO = COBALT MMOLS %
NI = NICKEL MMOLS %
CU = CUIVRE MMOLS %
M = SOMME M.T. MMOLS %
T = $M \times 10 / Fe_2O_3$

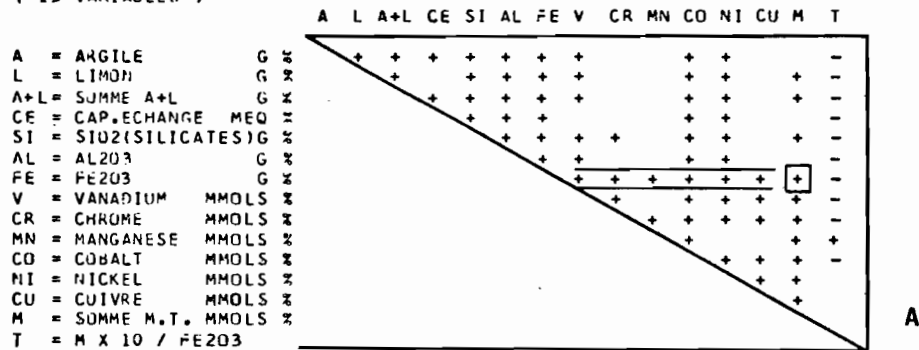


C

Fig. 9 - Corrélations de SPEARMAN pour les horizons B des sols ferrallitiques.

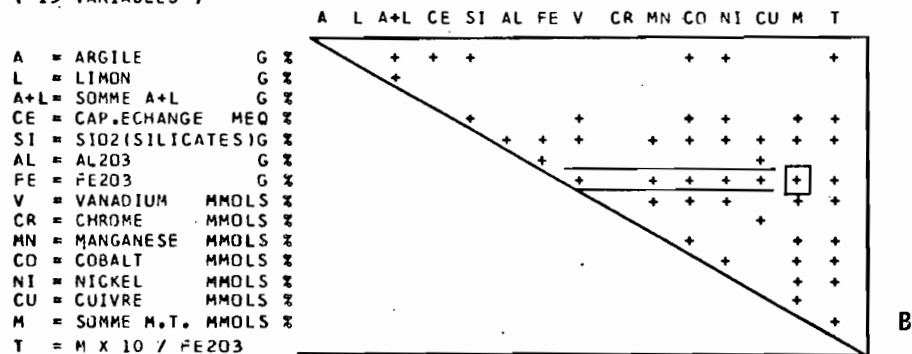
SOL FERRUGINEUX TROPICAL
38 HORIZONS CARACTERISTIQUES

(15 VARIABLES)



SOL ROUGE TROPICAL
33 HORIZONS CARACTERISTIQUES

(15 VARIABLES)



VERTISOL
27 HORIZONS CARACTERISTIQUES

(15 VARIABLES)

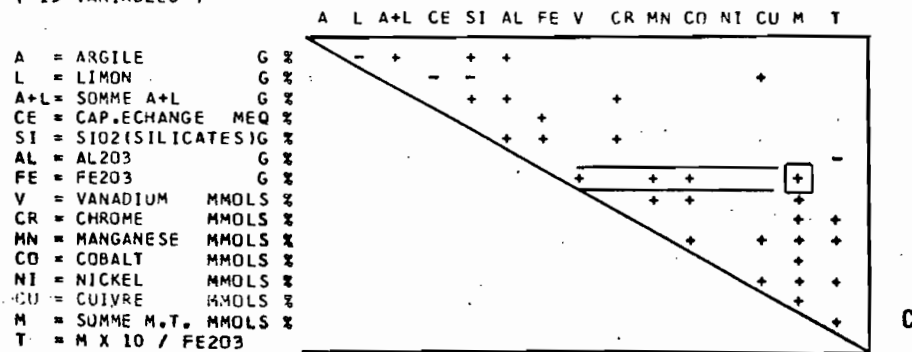


Fig. 10 - Corrélations de SPEARMAN pour les horizons B des autres sols des régions tropicales.

Ceci peut permettre de déduire que, par opposition au manganèse qui s'accumule, la corrélation positive totale entre les autres éléments de ΣM signifie une tendance à la mobilisation, puis à l'éluviation. Il faut noter, cependant l'existence pour la première fois d'une corrélation positive entre les éléments manganèse et chrome; le comportement de ces deux éléments s'avère ici identique.

Le nombre de corrélations positives obtenues entre les éléments de transition et les constituants majeurs de ces sols est remarquable par comparaison avec les sols de climats plus humides, l'horizon d'altération ferrallitique y compris. Ceci concerne en premier lieu celle entre le silicium, appartenant au réseau des silicates primaires encore très nombreux dans ce sol, et tous les éléments de transition, à l'exception du manganèse caractérisé par un comportement à part et du cuivre, dont la teneur dans des sols ferrugineux est insignifiante.

Quant aux sols rouges tropicaux, souvent rapprochés des sols ferrallitiques rouges, à cause de leur teneur en composés amorphes du fer, on constate que la corrélation positive entre le fer et les éléments de ΣM est intégralement maintenue. Le chrome, sans corrélation positive sauf avec le cuivre, fait cependant exception. Par contre, le vanadium très abondant dans ce type de sol, montre une corrélation positive avec plusieurs éléments de transition.

L'existence d'une corrélation positive entre les éléments de transition, le silicium des silicates et la capacité d'échange rapproche les sols rouges tropicaux des sols ferrugineux tropicaux, alors que la disparition du plus grand nombre des corrélations positives entre les éléments traces signifierait que l'évolution géochimique des sols rouges tropicaux est différente de celle des sols ferrugineux tropicaux et semblable avec l'évolution géochimique des sols ferrallitiques rouges.

Les vertisols, dont les résultats sont représentés à titre de comparaison, montrent un nombre minimal de corrélations positives, aussi bien pour les éléments de transition que pour les constituants majeurs. Ils se rapprochent en cela des sols ferrallitiques jaunes correspondant à un micro-climat très humide. Il semble toutefois que les éléments vanadium, manganèse et cobalt se comportent de façon analogue au fer.

Cependant, malgré les conditions confinées et apparemment anaérobies, qui sont celles des vertisols que nous avons étudiés, la corrélation positive entre le fer et la somme des éléments traces (ΣM) est maintenue.

Il faut noter que le fer et le chrome montrent une corrélation positive avec le taux de minéraux argileux à trois couches (assimiliés dans ce type de sol à la teneur en silicium ou en aluminium) ainsi qu'avec la surface de ces minéraux (exprimée par leur capacité d'échange). Ceci est un argument en faveur de l'emplacement interfoliaire de ces éléments au sein des argiles 2/1.

C. Conclusion.

Les résultats généraux obtenus au cours de ce travail statistique ont été schématisés et présentés sous la forme d'un tableau (Tab.12).

TABLEAU 12

Corrélations, globales et spécifiques, entre les éléments de transition étudiés pour les roches et les horizons "caractéristiques" de différents sols tropicaux.

Corrélations Considérées	Roches et maté- riaux d'alté- ration	Sols	
		milieu bien aéré	milieu mal aéré
$Fe^{3+} - M$	+	+	+
$Fe^{3+} - M^{3+}$	+	+	+
$Fe^{3+} - M^{2+}$	+	+	0
$M^{3+} - M^{3+}$	+	+	+ 0
$M^{2+} - M^{2+}$	+	+ 0	+ 0
$M^{3+} - M^{2+}$	+	0 -	+ 0

- M^{3+} = chrome et vanadium ; M^{2+} = manganèse, cobalt, nickel et cuivre ; 0 = absence de corrélation.

La corrélation positive totale, aussi bien globale ($Fe - \sum M$) que spécifique ($Fe - M$ et $M - M$), est observée pour les roches saines et altérées ; nous la considérons comme une des caractéristiques des matériaux d'origine endogène.

Dans le cas des sols, évoluant en conditions oxydantes (bien aérées), on observe la disparition de certaines corrélations, notamment entre les éléments traces ($M^{3+} - M^{2+}$). La corrélation entre le fer (Fe^{3+}) et les éléments traces, qu'ils soient pris à part ou sous forme de leur somme ($\sum M$) reste positive, quelque soit le degré d'évolution pédologique. En milieu moins aéré, on observe en plus la disparition de la corrélation positive entre le fer et certains des

éléments traces (plus souvent Fe^{3+} - M^{2+}), tandis qu'elle reste positive pour le fer et leur somme. Ces résultats indiquent que *l'évolution pédologique du matériau se caractérise d'une façon générale, par la disparition de certaines corrélations spécifiques alors que la corrélation globale Fe - ΣM reste positive dans toutes les conditions d'évolution météorique.*

Il faut noter également que les éléments vanadium, chrome et parfois cuivre, considérés ensemble, se différencient des éléments manganèse, cobalt et nickel du point de vue de leur comportement vis-à-vis du fer. Ceci est une indication précieuse pour le travail expérimental que nous allons aborder.

L'examen des résultats obtenus permet en outre de confirmer certaines observations effectuées précédemment (cf. chap. II) concernant la relation entre les éléments de transition et les différentes propriétés et constituants majeurs du sol. Il s'agit tout d'abord de la localisation extracristalline des éléments de transition au niveau de l'altération, puisqu'ils sont en liaison avec la surface des minéraux (corrélation positive obtenue entre la capacité d'échange et les teneurs des éléments en question). En revanche, dans un horizon de sol évolué, les éléments de transition existent plutôt sous forme de composés individualisés, sans relations apparentes avec la surface des minéraux argileux (corrélation positive entre le taux de fraction fine du sol et les teneurs en éléments de transition ; absence de corrélation avec la capacité d'échange).

Les résultats obtenus peuvent être considérés comme une confirmation des hypothèses avancées à la suite de l'étude du milieu naturel, concernant la similitude du comportement global des éléments du premier groupe de transition pendant la formation des roches ignées, puis au cours de leur altération et de la pédogénèse. En même temps, il apparaît que certains de ces éléments ont un comportement spécifique au cours de l'évolution du sol.

Ainsi, l'étude expérimentale, que nous allons effectuer, a deux principaux objectifs : *explicitement le mécanisme d'interaction Fe - ΣM et examiner le comportement particulier des éléments constituant ΣM .*

DEUXIEME PARTIE

RECHERCHES EXPERIMENTALES SUR LE SYSTEME $[\text{Fe}^{\text{III}} - \text{M} - (\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}] :$

*ETUDE DU COMPORTEMENT PHYSICO-CHIMIQUE ET DES CONDITIONS DE
PRECIPITATION EN MILIEU CONCENTRE.*

L'étude dans le milieu naturel nous a permis de formuler l'hypothèse d'une association entre les éléments du premier groupe de transition : V, Cr, Mn, Co, Ni, et Cu et le fer sans pouvoir en indiquer les raisons (NALOVIC et PINTA - 1972 a et b). Ces résultats, présentés dans le chapitre précédent, joints au fait que la similitude du comportement global des éléments traces étudiés vis-à-vis du fer, au cours de l'évolution des matériaux du sol, est confirmée par l'analyse statistique, nous amènent logiquement à entreprendre une série de travaux expérimentaux.

La conduite de ces travaux de laboratoire et le choix des conditions expérimentales, ont été inspirés par les données de l'altération naturelle et le cycle géochimique des éléments dans le milieu exogène. Nous allons étudier successivement :

Le comportement du fer et des autres éléments du premier groupe de transition pris un à un et dans un mélange en milieu aqueux à différente concentration, avant et au cours de la précipitation sous forme d'hydroxyde. Ce sera l'objet de la deuxième partie.

Ensuite nous aborderons l'étude des propriétés physico-chimiques, l'aspect macro et micromorphologique et la nature minéralogique des composés obtenus par précipitation ainsi que leur mode d'évolution au cours de leur vieillissement à l'air libre ou au contact d'un milieu hydrolysant-lessivant. Ceci constituera la troisième partie.

IV- COMPORTEMENT GENERAL DES ELEMENTS DE TRANSITION EN SOLUTION AQUEUSE.

Par leur abondance dans l'écorce terrestre et surtout par leur importance capitale dans la vie et l'activité humaine, les éléments du premier groupe de transition ont servi de sujet à d'innombrables travaux. Ceux-ci, motivés par l'intérêt direct qui en découle pour l'homme, ont porté le plus fréquemment sur les domaines relatifs aux aspects métallurgique et physiologique. Quant aux domaines relevant de la science de la terre, qui est une science plus jeune, les données de base utilisées dans l'interprétation des résultats analytiques sont restées celles que les physico-chimistes avaient élaborées il y a un demi siècle, à partir de modèles parfaits réalisés en milieu idéal, donc ne ressemblant guère à ceux du milieu naturel.

Les travaux récents dont celui de GARRELS et CHRIST (1967) sur le calcul thermodynamique des domaines d'existence de différentes espèces ioniques et minérales en fonction des pH et Eh, apportent, à première vue, une contribution originale pour la résolution d'un certain nombre de problèmes posés dans le milieu naturel. Effectivement, l'utilisation des calculs thermodynamiques a permis ces dernières années de comprendre de nombreux mécanismes fondamentaux de l'altération superficielle, relatifs à des ions ayant un comportement relativement simple.

Mais quand il est question des éléments de transition, la valeur de tels calculs se heurte aux mêmes difficultés que celles qui se présentent lors du calcul de leur constante thermodynamique caractérisant les équilibres de complexation (cf. chap. IV.A.2). De plus l'emploi de diagrammes pH - Eh est limité, du fait que la mesure du Eh réel des solutions d'altération, renfermant les composés colloïdaux de fer, s'avère difficile expérimentalement. En effet, STUMM (1966) et DOYLE (1968) ont pu démontrer que la plupart des résultats de mesure d'Eh obtenus à l'aide d'électrodes de platine, n'ont aucune signification thermodynamique par suite du recouvrement de la surface de l'électrode par de l'oxyde hydraté de fer colloïdal. Ceci ramène l'utilisation des diagrammes pH - Eh, moyen principal d'expression des calculs thermodynamiques, dans le cas des éléments de transition, au niveau d'un indicateur qualitatif ; ils conservent néanmoins toute leur valeur du point de vue théorique.

Avant d'aborder l'étude expérimentale à proprement parler, nous avons recherché à connaître le comportement particulier des éléments de transition, en solution aqueuse et ce qui les différencie en particulier des autres éléments métalliques. Nous pensions au départ trouver dans la littérature quelques données concernant par exemple, les *différentes* espèces ioniques des éléments du premier groupe de transition, présentes dans des solutions de concentrations *différentes*. Cela n'a pas été le cas, à l'exception du fer et du manganèse. Devant un tel état de chose, nous avons été amenés à prendre le problème à sa base et à procéder ainsi dans une première phase à une étude expérimentale permettant l'acquisition des données de *référence* quant au

comportement de ces ions en solution aqueuse. La démarche analytique choisie et les résultats obtenus au cours de l'étude expérimentale seront exposés d'une façon simple et directe sans faire état systématiquement de toutes les données numériques.

A- Propriétés fondamentales des éléments de transition (Rappel bibliographique).

Avant d'aborder la partie expérimentale proprement dite, il est indispensable de préciser un certain nombre de propriétés physico-chimiques caractérisant les éléments de transition étudiés. Les sources de ces données proviennent des travaux les plus avancés et les plus récents dans ce domaine (ORGEL - 1964, RINGBOM - 1967, SOUCHAY - 1969, CHARLOT - 1969, MAGAT - 1970) et de nos propres observations. Certaines propriétés des éléments étudiés seront présentées en prenant le fer comme exemple, cet élément de transition étant le plus abondant dans la nature; les données concernant les autres éléments sont incomplètes et encore assez rares.

Présenté en terme de physico-chimie, cet exposé a pour but de souligner la nature particulière des éléments étudiés, très souvent négligés par des naturalistes. En effet, si on cite P. SEGALIN, on assiste souvent à une véritable accommodation de la physico-chimie aux observations faites dans la nature, sinon à une véritable fabrication de relations nouvelles pour expliquer les phénomènes naturels.

1. HYDRATATION (SOLVATATION).

Les ions des éléments de transition (comme d'ailleurs tous les ions métalliques) n'existent pas en solution aqueuse sous forme d'ions "nus", tels que nous avons l'habitude de les représenter par: M^{n+} ; entourés de molécules d'eau, ils sont en réalité hydratés - solvatés : $[M(H_2O)]^{n+}$.

Depuis que la théorie d'ARRHENIUS sur la dissociation complète des sels a été mise en doute, de nombreux physico-chimistes se sont intéressés au problème de l'hydratation. Les expériences sur la vitesse de déplacement des ions dans un champ électrique ont montré en effet que *les ions métalliques en solution aqueuse ont un volume apparent plus grand que le volume réel* déduit de leur distance dans un réseau cristallin, celui-ci étant utilisé jusqu'alors comme volume de référence. Cet accroissement de volume provient de la présence de molécules du solvant (eau dans notre cas), qui sont liées à l'ion métallique ; il est d'autant plus grand que le rayon ionique de l'élément est plus faible et que sa charge électrique est plus élevée. C'est pourquoi les ions hydratés du premier groupe de transition, qui ont un rayon ionique assez petit (entre 0,65 et 0,75 Å) et une charge électro-positive élevée, ont un volume apparent très grand.

L'énergie d'hydratation, dépendant des mêmes facteurs que le volume apparent, peut être très élevée pour certains ions métalliques ; elle atteint d'après RINGBOM (1967) , notamment pour les éléments de transition, plusieurs centaines de kilo-calories. Par conséquent, les molécules d'eau en contact direct avec l'ion métallique central, ont tendance à épouser sa forme sphérique, constituant ainsi une partie intégrante et importante de celui-ci.

Bien que la structure de l'eau ne soit pas encore définie unanimement dans le monde scientifique, de nombreux travaux ont été consacrés à l'évaluation du volumes des ions hydratés. La représentation d'un ion hydraté par FRANK et Wen (1957) donne une image simple de la conception actuelle du phénomène, en même temps qu'elle rend compte de l'importance du volume d'un ion métallique hydraté (cf. fig. 11).

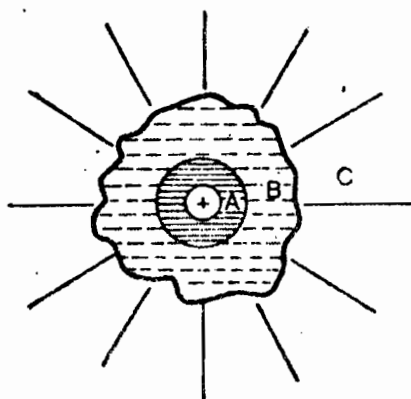


Fig. 11 - Volume apparent d'un ion hydraté (d'après FRANK et WEN 1957).

D'après les auteurs, la région centrale (A) est composée des molécules d'eau très polarisées et fortement liées à l'ion métallique (+). Sa rigidité et son degré de structuration sont comparés par les auteurs à ceux de la glace. La seconde région (B) est composée de molécules d'eau fortement perturbées, en sorte que l'ensemble évoque déjà moins la structure de la glace : les forces tendant à polariser les molécules d'eau et celles à reconstituer la structure normale de celles-ci y sont en équilibre. Enfin la région (C) est composée de molécules d'eau faiblement polarisées, qui apparaissent comme normales comparées aux molécules situées dans les régions précédentes.

Parmi les ions métalliques, ce sont certains ions alcalins et alcalino-terreux qui se présentent le plus souvent sous forme d'ions complètement hydratés. Les ions des métaux lourds et plus particulièrement ceux des éléments de transition, ne sont hydratés que

dans la mesure où la solution est pauvre en molécules et en ions donneurs d'électrons, avec lesquels ils forment facilement des complexes.

2. COMPLEXATION.

La formation d'un complexe à partir d'une solution d'ions métalliques peut être considérée comme le remplacement d'un certain nombre de molécules d'eau d'hydratation de la région A (fig. 11) par une ou plusieurs molécules ou ions électriquement chargés ; ceux-ci étant appelés "coordinats" ou "ligands" (L).

Les "coordinats" sont liés *directement* à l'ion métallique et leur nombre est déterminé principalement par la géométrie des orbitales électroniques de l'ion métallique - (rappelons ici que le nombre total de molécules de solvant dépend uniquement de leur propre volume et de la place disponible à la surface de l'ion métallique central (M)). Le nombre de coordinations peut varier pour un même ion central selon la nature du coordinaat mais dans la plupart des cas il est égal au nombre de voisins proches qu'aurait ce même ion métallique dans un réseau cristallin. Les molécules de coordinaat peuvent renfermer plusieurs sites donneurs d'électrons et réaliser ainsi avec le même ion central plusieurs liaisons. Ces coordinats (bi-, tri-, polydentés) donnent des complexes plus stables que les coordinats réalisant une seule liaison avec l'ion métallique (unidentés). Ainsi, les plus stables sont les "chelates", complexes d'ions métalliques avec des coordinats susceptibles de réaliser une structure cyclique. Certains coordinats, notamment l'ion $(OH)^-$, peuvent jouer le rôle de pont entre deux ions M^{n+} centraux et facilitent la formation de complexe hydroxo-polynucléaire. Pour éviter toute ambiguïté en ce qui concerne l'utilisation des termes tels que ion hydroxylé et ion complexe hydroxo, il est bon de noter qu'il s'agit en réalité de la même espèce ionique.

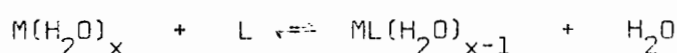
Contrairement à l'hydratation, qui implique la mise en oeuvre de forces électrostatiques, la complexation fait intervenir des liaisons chimiques mettant en jeu des électrons des couches externes. Les ions des éléments de transition peuvent, en outre, mettre en commun avec le coordinaat, un ou plusieurs électrons non appariés de la sous-couche (d) (pas des éléments du premier groupe). De ce fait, en plus de leur rayon ionique faible et de leur charge électropositive élevée, les éléments de transition doivent leur aptitude à donner les complexes, aussi bien que la stabilité de ces derniers, à la possibilité de réaliser, avec les coordinats, des liaisons π , appelées "datives".

La complexation, étant une réaction chimique, obéit naturellement à la loi d'action de masse. Sa vitesse dépend surtout de la concentration des constituants M et L, dont la constante d'équilibre est donnée par l'équation :

$$\frac{[Mn - Ln]}{[M]^n [L]^n} = K_{Mn, Ln} \quad (\text{en moles/l}).$$

Cependant, comme le précise RINGBOM (1967), cette constante qui s'exprime en fonction des concentrations, n'est pas une constante thermodynamique, car elle ne tient pas compte des nombreux facteurs intervenant au cours de la réaction de complexation. Pour qu'elle soit de nature thermodynamique, il faudrait apporter des termes correctifs liés aux modifications électroniques et aux déformations orbitales résultant des interactions possibles entre les ions métalliques, les coordinats et les molécules du solvant. D'autre part, il serait nécessaire de multiplier toutes les concentrations des différentes espèces ioniques présentes dans le système étudié par leur coefficient d'activité. Dans le cas de la réaction de complexation en milieu dilué, les calculs sont encore possibles en sorte que les constantes thermodynamiques ont pu être déterminées pour un certain nombre de complexes ayant un intérêt analytique et dans des conditions idéales. Quant à la réaction de complexation en milieu concentré, elle est subordonnée à de nombreux facteurs qui sont d'ailleurs insuffisamment connus pour pouvoir être chiffrés. Aussi la constante, exprimée principalement d'après les concentrations des constituants à l'équilibre, est une constante *conditionnelle* [RINGBOM (1967)], qui est d'une utilisation courante dans la chimie des complexes.

Malgré cette aptitude à la complexation, due à un grand besoin en électrons des ions des éléments de transition, la vitesse de réaction de complexation, telle qu'elle vient d'être définie plus haut est très souvent infiniment lente. Il faut en rechercher les causes, d'une part dans le grand volume apparent des ions solvatés et d'autre part dans l'énergie élevée avec laquelle l'eau d'hydratation est fixée. Il nous est par conséquent facile de comprendre qu'entre le débit de la réaction de complexation :



et son expression finale : $ML_x + xH_2O$

alors que la totalité des molécules du solvant ne sont pas remplacées par le coordinaat, toute une série d'ions plus ou moins hydratés et plus ou moins complexés, peuvent coexister. Ceci est particulièrement vrai pour les solutions d'altération qui ne renferment que rarement des quantités stoechiométriques d'ions métalliques et de coordinaat.

3. ETAT DES CONNAISSANCES SUR LE DOMAINE D'EXISTENCE DES DIFFERENTES FORMES IONIQUES.

Pour éviter l'utilisation du potentiel redox, difficile à déterminer dans de l'eau naturelle par suite de l'empoisonnement de l'électrode, on utilise aujourd'hui de plus en plus les diagrammes de solubilité, pour chaque espèce minérale prise une à une, en fonction du pH et de la concentration. Nous avons présentés un tel diagramme qui est construit d'après les données de GARRELS et CHRISTE (1965) (Cf. fig. 12.A.) ainsi que celui de FORDHAM (1969) (Cf. fig. 12.B.). Ces deux diagrammes résument, en quelque sorte, les connaissances actuelles sur le domaine d'existence des différentes espèces ioniques en équilibre avec de l'hydroxyde de fer, dans le cas d'un milieu présentant un potentiel d'oxydation élevé, donc en l'absence d'ions Fe^{2+} * mais pour des C_M plus faibles de celles auxquelles nous nous intéressons.

A l'examen de ces deux figures, nous allons souligner quelques points particuliers ayant une incidence sur la poursuite de notre exposé :

- Il apparaît, tout d'abord, que les ions en équilibre avec un précipité de $\text{Fe}(\text{OH})_3$ sont des ions hydroxylés (ions complexés hydroxo) et non des ions Fe^{3+} . En effet, quels que soient la concentration et le pH considérés, le domaine d'existence des ions Fe^{3+} , identifiés précédemment comme entièrement hydratés, est séparé de celui de l'hydroxyde précipité par le domaine des ions hydroxylés : $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$ et $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$, qui peuvent être considérés comme étant partiellement complexés.

- Le domaine d'existence des ions Fe^{+3} serait nettement plus étendu que celui des ions hydroxylés. En réalité ceci ne pourrait être valable que dans un système expérimental qui, outre les faibles concentrations en (OH) , serait dépourvu de tout autre coordinaat susceptible de donner avec l'ion Fe^{+3} , si on se réfère à son pouvoir de complexation (cf. chap. IV. A.2), des ions partiellement complexés de type $\text{Fe}(\text{L})^{+2}$ ou $\text{Fe}(\text{L})_2^+$.

- C'est seulement pour des concentrations inférieures à 10^{-6} que le domaine d'existence d'ions hydroxylés s'accroît aux dépens du domaine de l'hydroxyde, comme si les ions $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$ avaient moins besoin d'électrons au fur et à mesure de la dilution.

* - Nous sommes amenés à limiter ce travail, autant que cela est possible, à l'étude du domaine à potentiel d'oxydation élevé, tout en étant parfaitement conscient de l'importance que peuvent présenter, dans bien des cas en milieu naturel, les domaines à bas potentiel d'oxydation, en présence d'ions Fe^{2+} .

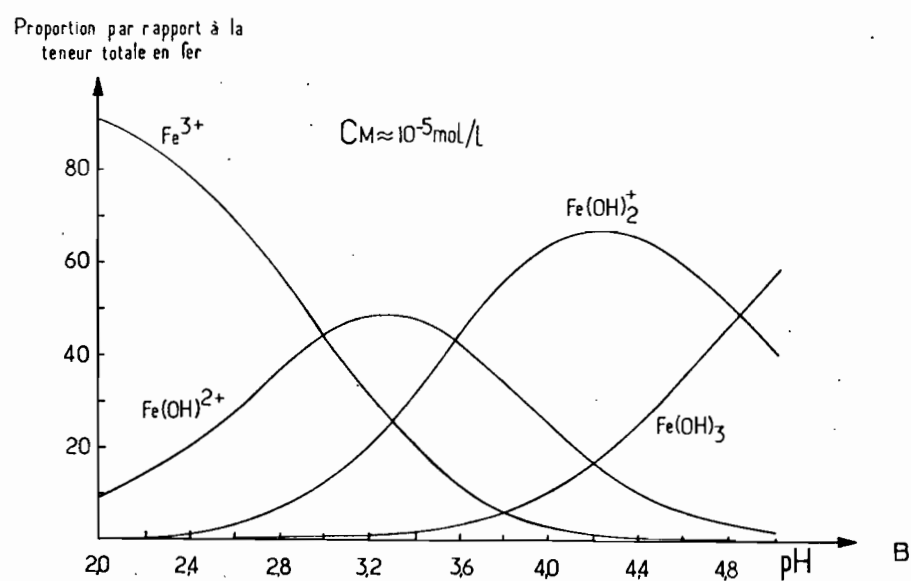
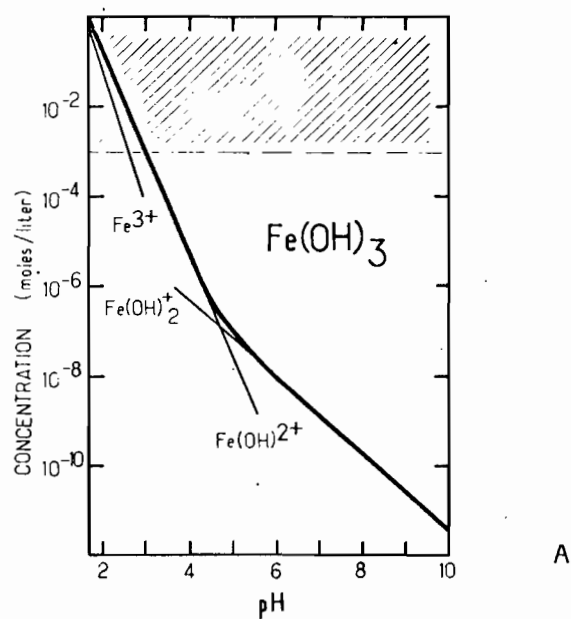


Fig. 12 - Domaine d'existence des différentes formes ioniques en équilibre avec l'hydroxyde Fe(OH)_3 ;

A : d'après GARRELS et CHRIST (1965) (la zone hachurée représente le domaine de concentration élevée que nous nous proposons d'étudier) ,
 B : d'après FORDHAM (1969).

De ce qui vient d'être dit, on peut conclure que les *ions hydroxylés représentent très probablement la forme exclusive sous laquelle apparaît le fer dans une solution d'altération oxydante*. C'est la raison pour laquelle nous avons tenu à apporter quelques précisions sur les limites d'existence de ces ions en fonction de paramètres couramment mesurables et facilement accessibles, tels que la concentration en fer et le pH.

B- Exemple du fer ferrique (Fe^{3+}).

Les études récentes sur la localisation des éléments chimiques dans les roches saines, effectuées à l'aide de la sonde de CASTAING, notamment celles de GONI et GUILLEMIN (1964) et GONI (1966), ont montré comme nous l'avons déjà envisagé au cours de la première partie qu'une forte proportion de fer et d'autres éléments métalliques, surtout ceux de transition, est *adsorbée à la surface des minéraux ferro-magnésiens et liée par une faible énergie du type VAN DER WAALS*. Nous avons vérifié ces résultats avec P. SEGALIN (1973) à l'aide de la méthode d'extraction alternée acido-basique sur un certain nombre de minéraux ferro-magnésiens purs et avons trouvé des résultats tout à fait conformes à ce qui est prévisible.

Nous considérons par conséquent que, dans le milieu naturel, des *micro-systèmes* très concentrés en ions métalliques et très pauvres en ions $(\text{OH})^-$ sont facilement réalisés, principalement *au tout début de l'altération, dans les espaces inter et intracrystallins des roches*. En effet, lors de l'arrivée des premières molécules de la solution d'altération, les éléments fissuraux sont mobilisés, créant ainsi un milieu relativement concentré en ces différents types d'ions métalliques. Au cours de l'altération ultérieure de la roche et de sa transformation en constituants du sol, de tels micro-systèmes concentrés peuvent subsister à l'intérieur des édifices structuraux, soit parce qu'ils sont protégés par les matériaux néoformés, soit parce qu'ils restent alimentés par les minéraux primaires résiduels. En effet, nous avons pu mettre en évidence (NALOVIC et QUANTIN - 1972) à l'aide de la micro-sonde de CASTAING, la présence de silice amorphe au centre de pseudo-particules de sols ferrallitiques ferritiques de Nouvelle Calédonie; or c'est là un fait qui ne peut s'expliquer que si l'on admet la possibilité de réalisation de tels micro-systèmes isolés.

Tout ceci nous a conduit à porter un intérêt particulier à l'étude du comportement du fer en solution *concentrée*, seul, puis en mélange avec les autres éléments de transition.

1.- METHODE ANALYTIQUE EMPLOYEE.

Les objectifs modestes de ce travail préliminaire, en fonction de l'étendue du champ que nous nous apprêtons à aborder et des moyens analytiques à notre disposition, ont été fixés comme suit :

- *détermination des domaines d'existence des différentes espèces ioniques du fer et des éléments : V, Cr, Mn, Co, Ni, et Cu en solution à des concentrations supérieures à 10^{-4} mol/l.*

- *vérification du comportement des différentes espèces ioniques du fer en présence des ions des autres éléments de transition.*

La méthode choisie est inspirée de la méthode potentiométrique classique (SOUCHAY - 1969), qui consiste à titrer les ions A^- (issu d'un acide faible) par un acide fort et à construire la courbe en portant le pH en ordonnée et en abscisse la quantité d'acide fort ajoutée à la solution d'ions A^- .

Puisque les ions M^{n+} des éléments de transition que nous allons étudier peuvent être considérés d'après le raisonnement de LEWIS (1923) comme des acides faibles et que nous allons les neutraliser et les complexer* par des ions $(OH)^-$, les courbes de titrage, pour chaque concentration étudiée, seront construites de la manière suivante :

- Les valeurs potentiométriques du pH, donnant indirectement la concentration en ions $(OH)^-$ *non utilisés par l'ion M^{n+}* sont portées en ordonnée.

- Les quantités d' $(OH)^-$ en mol/l, *ajoutées* dans le système, à une vitesse constante** sont portées en abscisse (cf. fig. 13).

Notons que notre problème consiste à déterminer la quantité d'ions $(OH)^-$ *consommée* par l'ion M^{n+} , ce qui permet de déduire son degré de complexation, donc sa composition véritable. Plusieurs cas, du point de vue de la composition du système expérimental, peuvent se présenter ; nous allons examiner ici ceux mettant en jeu des ions ne réagissant pas entre eux :

- *Présence dans le système d'un seul ion de type M^{n+}*

(ex. H^+ , Na^+ , Ca^{2+} , etc...). La courbe de titration pH/C a une forme simple et identique dans toute la gamme de concentration de l'ion M^{n+} (cf. fig. 13. A).

* - D'après SCHWARZENBACH et SCHNEIDER (1955) même la neutralisation acido-basique peut être considérée comme une réaction de complexation.

** 1 cc/min d'une solution à 0,1 N de NaOH.

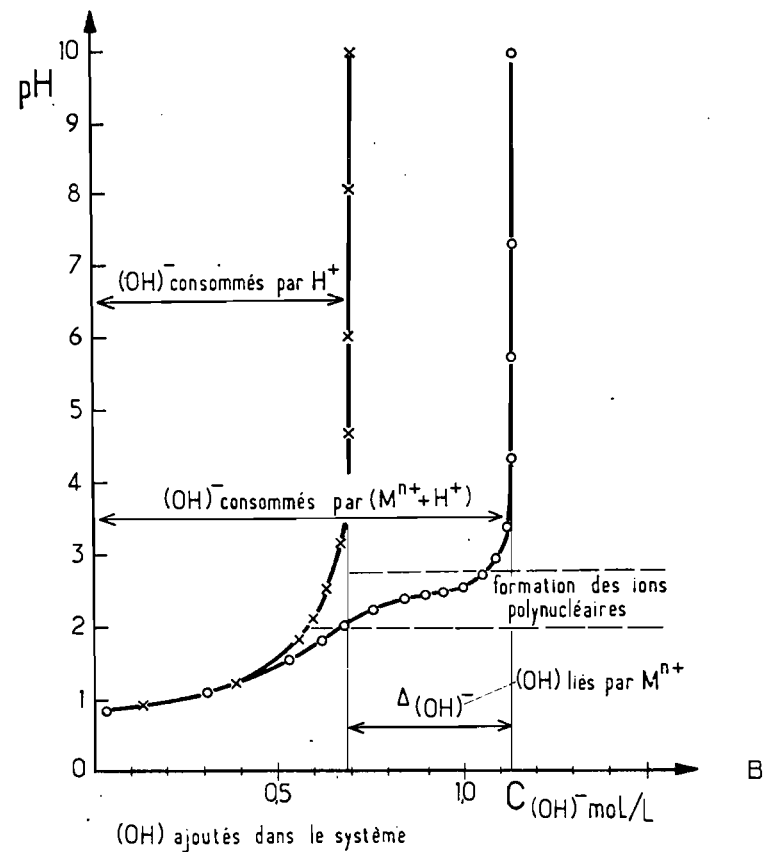
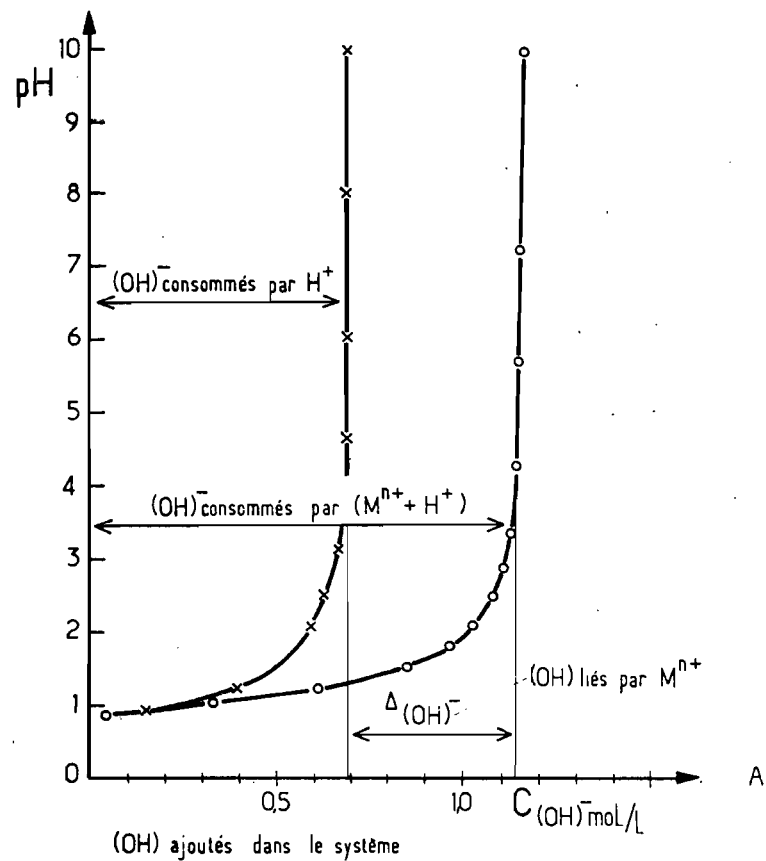


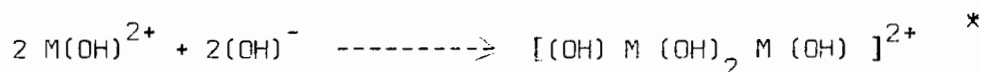
Fig. 13 - Courbes de titration $pH/C_{(OH)^-}$; A : Système renfermant un ou deux ions simples ne formant pas d'espèces ioniques polynucléaires, B : Système composé de deux ions dont l'un donne des espèces ioniques polynucléaires.

- Présence dans le système de deux ions de type M^{n+}
(ex. $Na^+ + H^+$; $Ca^{2+} + H^+$; $Na^+ + Ca^{2+}$).

a. Si l'ion M^{n+} , du système binaire ($M^{n+} + H^+$) ne forme pas d'espèces ioniques polynucléaires - condensées, dans toute la gamme de pH, les courbes de titration coïncident pour toutes les concentrations de M^{n+} . La courbe pH/C(OH) du système ainsi composé s'éloigne de l'ordonnée, par rapport à la courbe obtenue pour H^+ seul, d'une distance équivalente, sur l'abscisse, à la quantité d'ions (OH)⁻ consommée par M^{n+} (cf. fig. 13. A). Ainsi, pour chaque point de titration, la quantité d'ions (OH)⁻ liée aux ions M^{n+} , peut être évaluée à partir de la différence pour un même pH entre la quantité totale d'(OH)⁻ consommée par le système ($M^{n+} + H^+$) et la quantité consommée par un système ne renfermant que des ions H^+ selon l'équation :

$$C_{(OH)}(M^{n+} + H^+) - C_{(OH)}(H^+) = C_{(OH)}(M^{n+}) = \Delta(OH)$$

b. Si l'un des ions présents dans le système binaire forme, au cours de la titration, des espèces ioniques polynucléaires, la courbe de titration pH/C_(OH) du système ($M^{n+} + H^+$) ne coïncide pas pour différentes concentrations de l'ion M^{n+} . Elle se déplace, lors de la dilution, vers les pH élevés. On voit, de plus sur la courbe de titration pH/C_(OH), apparaître un palier parallèle à l'axe des abscisses (cf. fig. 13. B) : il correspond à un besoin du système en ions (OH)⁻ au moment de la formation des ions polynucléaires, qui se fixent de préférence sur les valences libres des ions M^{n+} et ne servent pas à la neutralisation des ions H^+ :



Pour la plupart des éléments métalliques, l'apparition du précipité d'hydroxyde se situe quelque part sur ce palier de la courbe pH/C_(OH). De ce fait, la formation du complexe polynucléaire est considérée comme une étape dans l'agglomération des ions qui précède l'apparition du précipité ; elle représente pour nous un intérêt particulier.

* - La liaison entre deux ions métalliques dans les ions polynucléaires se réalise par l'intermédiaire du pont double -
-(OH)₂- (KOLACZOWSKI et PLANE - 1964).

Les éléments du premier groupe de transition forment les ions polynucléaires* et les courbes $\text{pH}/C_{(\text{OH})}$ ne coïncident pas pour différentes concentrations de l'ion métallique. C'est pourquoi il nous a fallu établir des courbes de titration pour chaque élément étudié à plusieurs concentrations se situant entre 10^{-1} et 10^{-4} mol/l.

2.- INFLUENCE DU MILIEU EXPERIMENTAL.

Avant de commencer les recherches, nous avons cherché à déterminer quelle était l'influence, sur la forme de courbe $\text{pH}/C_{(\text{OH})}$, de différents ions étrangers, fortement dissociés, et impossibles à éviter au cours d'un travail expérimental, tels que Na^+ , NH_4^+ , Cl^- , ClO_4^- etc.... Cette opération préliminaire était d'autant plus nécessaire que les éléments de transition sont de véritables pièges pour tout ion ou molécule susceptible, soit de céder des électrons, soit d'avoir un caractère électronégatif. Elle était d'autre part souhaitable du fait que les solutions d'al-térations ne sont jamais exemptes d'ions étrangers donneurs d'électrons.

- Nous avons choisi le milieu perchlorique, qui est le milieu de référence classique. En effet l'ion ClO_4^- a, moins que tout autre ion, tendance à se lier avec un ion H^+ ou M^{n+} , donc à provoquer un déplacement de la courbe $\text{pH}/C_{(\text{OH})}$. La comparaison de la courbe $\text{pH}/C_{(\text{OH})}$ d'un système ($\text{Fe}^{3+} + \text{H}^+ + \text{ClO}_4^-$) avec celle d'un système ($\text{Fe}^{3+} + \text{H}^+ + \text{Cl}^-$) nous a montré qu'il existait une petite différence, notamment sur le pH d'apparition des ions hydroxylés et de précipitation de $\text{Fe}(\text{OH})_3$.

En présence d'une quantité égale des ions Cl^- , qui sont plus basiques que les ions ClO_4^- , mais nettement moins que $(\text{OH})^-$, il faut une concentration en $(\text{OH})^-$ plus élevée pour que la liaison $\text{M}-(\text{OH})$ soit réalisée. Les différences observées, pour des concentrations comprises entre $C_A = 0,1$ et 2 mol/l sont cependant négligeables par rapport à l'extension des domaines d'existence des ions hydroxo de la plupart des éléments métalliques étudiés.(**)

- La comparaison des courbes $\text{pH}/C_{(\text{OH})}$ obtenues en présence des ions NH_4^+ avec celles réalisées en milieu riche en ions Na^+ pris comme référence, nous montre que la présence de ces ions NH_4^+ , prédominants par rapport aux molécules NH_3 à pH acide, ne modifie pas les limites des domaines d'existence des ions hydroxylés des éléments étudiés.

* - Dans le cas de coordinats (OH) en milieu aqueux, jouant le rôle de pont (ce qui est indiqué par le préfixe - μ) entre deux ions Fe^{3+} , le nom d'ion complexe polynucléaire qui pourrait en résulter : $[\text{Fe}(\text{OH})_2\text{Fe}]^{4+} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, d'après la terminologie en vigueur, serait hexaquo - μ - 2 dihydroxo - difer III.

** Tout les titrations ont été réalisés en présence d'une quantité identique d'acide (force ionique constante).

Aux pH basiques, les molécules NH_3 entrent en compétition avec les ions $(\text{OH})^-$ pour établir une liaison avec les ions M^{n+} en leur cédant une paire d'électrons de la sous-couche 2s et en formant ainsi des complexes amino, plus stables que les complexes hydroxo ; c'est notamment le cas des ions M^{2+} des éléments de transition étudiés.

Cependant cette interaction n'est à noter que dans le cas d'ions métalliques précipitant, sous forme de $\text{M}(\text{OH})_n$, à un pH basique : Co, Ni, etc... En effet, le remplacement de coordina-
nats $(\text{OH})^-$, déjà complexés avec des ions M^{n+} à pH acide, par des ions NH_3 est lent, comme toute réaction d'échange entre deux complexes.

Un autre empêchement à l'interaction d'ammoniaque est de nature stérique ; il est plus précisément dû à la présence de molécules d'eau. En effet, la molécule H_2O a un moment dipolaire plus élevé que celui de la molécule NH_3 . Une fois localisées autour des ions M^{n+} , partiellement complexés, dans la région disponible la plus proche de ceux-ci (cf.fig.11), les molécules d'eau font obstacle à l'établissement d'une liaison $\text{M}^{n+}-\text{NH}_3$.

Pour toutes ces raisons, les expériences ont été menées en milieu Na^+ , ClO_4^- ou Cl^- ; dans le but de simples observations qualitatives, l'ammoniaque a été quelque fois utilisé.

- Nous avons également vérifié le rôle des autres ions, plus fréquemment présents dans les solutions d'altération, tels que silicate $[\text{Si}(\text{OH})_4(\text{OH})_2]^{2-}$ * et Al^{3+} . L'examen de l'influence de ces ions sur la formation des complexes des éléments de transition sera exposé, ultérieurement, au cours d'un paragraphe spécial (cf.chap. V. D).

Les conditions expérimentales choisies au cours des titrations sont : absence d'ions étrangers interférants, agitation vigoureuse et addition lente d'une solution diluée d'ions $(\text{OH})^-$. Ces conditions peuvent, dans une certaine mesure compenser l'influence du facteur temps, impossible à reproduire dans un travail expérimental. Elles sont, en effet, tout aussi favorables à la formation d'un système plus ou moins équilibré que celles qui peuvent exister dans les espaces intercristallins d'une roches en tout début d'altération.

* - Pour l'explication de la structure d'anion silicaté voir chapitre V.D. 1.a.

3.- CAS DU SYSTEME FERRIQUE EN MILIEU ACIDE ($\text{Fe}^{3+} + \text{H}^+$).

Les courbes type $\text{pH}/C_{(\text{OH})}$ que nous avons utilisées tout au long de nos expériences sont explicitées précédemment sur la figure 13. Ici, nous allons examiner les courbes de titration qui appartiennent au système H^+ et ($\text{Fe}^{3+} + \text{H}^+$), pour une concentration en Fe^{3+} : $C_{\text{Fe}} = 10^{-2}$ mol/l, en milieu perchlorique (cf. fig. 14).

Sur ces courbes on reconnaît, en suivant le raisonnement exposé précédemment, trois domaines :

- Le domaine d'existence des ions Fe^{3+} , se situant pour les valeurs de $\text{pH} < 1,5$, correspondant au fait que les courbes de H^+ et de ($\text{Fe}^{3+} + \text{H}^+$) sont parfaitement superposées (domaine I, cf. fig.14).
- Le domaine d'existence des ions hydroxylés, complexes hydroxopolynucléaires, compris entre $\text{pH} = 1,5$ et $2,75$, caractérisé par un tracé différent des courbes de H^+ et ($\text{Fe}^{3+} + \text{H}^+$) (domaine II, cf. fig.14).
- Le domaine d'existence du précipité d'hydroxyde $\text{Fe}(\text{OH})_3$, pour les valeurs de $\text{pH} > 2,75$, et caractérisé par le fait que les courbes de H^+ et de ($\text{Fe}^{3+} + \text{H}^+$) sont quasi verticales et parallèles. (domaine III, cf. fig.14).

La distance séparant les deux courbes, projetée sur l'abscisse, donne à chaque moment de la titration, la quantité d'ions $(\text{OH})^-$ consommée par les ions Fe^{3+} : nous l'appellerons $\Delta(\text{OH})$ dans la suite de cet exposé.

Le domaine II, dont l'étude fait l'objet de ce paragraphe, peut être théoriquement subdivisé en deux sous-domaines, suivant la valeur de $\Delta(\text{OH})$, ou plus précisément, suivant le rapport molaire R entre la quantité d'ions $(\text{OH})^-$ consommée par l'ion Fe^{3+} et la concentration initiale d'ion Fe^{3+} , à savoir :

a - avec un $R \text{ mol } \Delta(\text{OH})/\text{Fe} \leq 1$, qui ne doit renfermer que des ions non condensés, mononucléaires $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$ et Fe^{3+} .

b - avec un $R \text{ mol } \Delta(\text{OH})/\text{Fe} = 1 \text{ à } 3$, dans lequel des ions Fe^{3+} doivent être absents ; on peut s'attendre à l'existence d'ions hydroxylés et de leurs formes polynucléaires, si on se réfère au développement d'un palier parallèle à l'abscisse (cf. fig. 14).

D'après ce raisonnement théorique, au cours d'une titration suffisamment lente, et au point d'équivalence, par exemple à $R \text{ mol } \Delta(\text{OH})/M^{n+} = 1$, l'ion métallique aurait réagi entièrement pour donner des ions $M(\text{OH})^{n-1}$.

* - Pour simplifier la présentation au cours de notre exposé nous utiliserons pour le proton le symbol H^+ bien que sa forme réelle d'existence soit $(\text{H}_3\text{O})^+$.

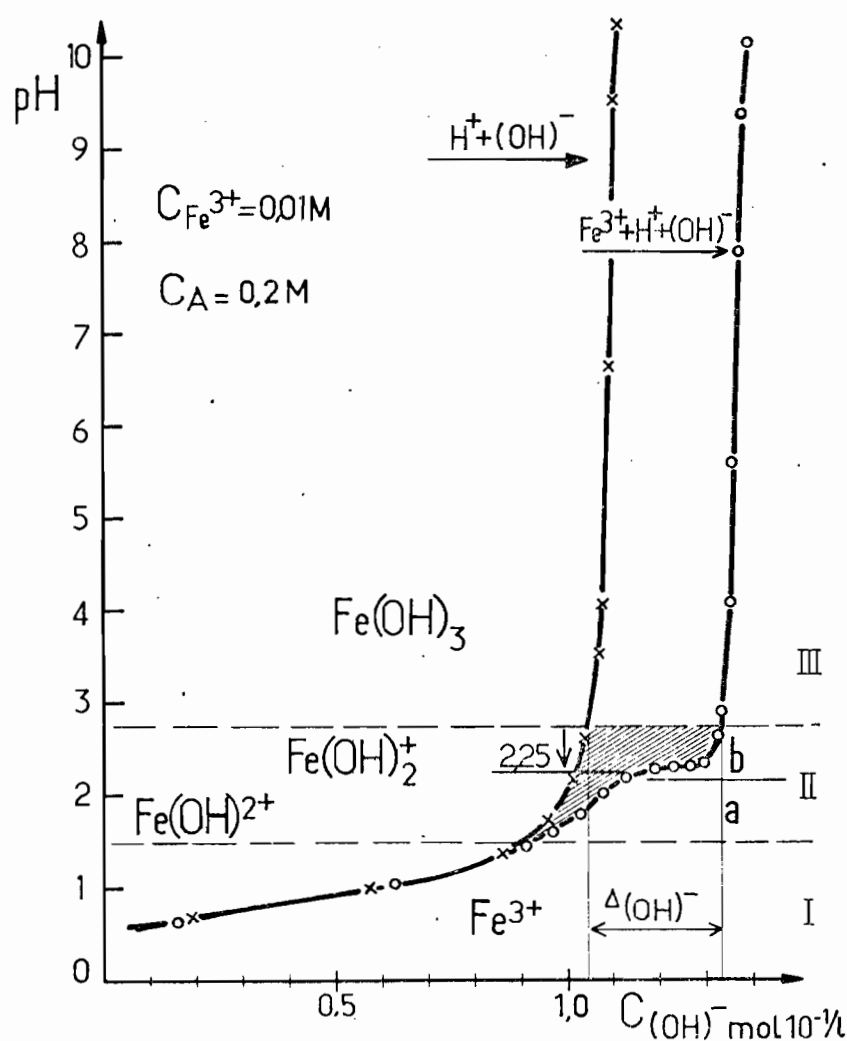


Fig. 14 - Courbes de titration $\text{pH}/C_{(\text{OH})^-}$ d'un système H^+ et $(\text{Fe}^{3+} + \text{H}^+)$; l'ion Fe^{3+} forme des espèces polynucléaires.

NB. La partie de courbe $\text{pH}/C_{(\text{OH})^-}$ correspondant à la neutralisation des protons en excès pour des valeurs de $\text{pH} < 0.6$ n'est pas représentée ; en conséquence, l'échelle de $C_{(\text{OH})^-}$ est décalée. Ceci est possible du fait que la quantité en ions $(\text{OH})^-$ consommée par l'ion M^{n+} est donnée par $\Delta(\text{OH})^-$, mais ne dépend pas de la quantité totale d'ions $(\text{OH})^-$ utilisées.

En fait dans le cas des éléments de transition en solution concentrée, nous constatons l'apparition du précipité d'hydroxyde $\text{Fe}(\text{OH})_3$ à $\text{pH} = 2,25$ (cf. fig. 14), c'est à dire *bien avant* d'atteindre le R mol $\Delta(\text{OH})/\text{Fe} = 2$. Certes, l'analyse quantitative de la composition du précipité à différents points de titration ne fait pas partie de ce paragraphe, mais nous pouvons déjà conclure que le système est composé, en plus du précipité de $\text{Fe}(\text{OH})_3$, d'un mélange d'ions $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$, $\text{Fe}(\text{OH})_2^{2+}$ et même Fe^{3+} , qui peuvent apparemment exister à des pH plus élevés que ceux caractérisant leur domaine d'existence, mais qui sont ici emprisonnés.

Nous avons également constaté au cours de nombreuses titrations que le R mol $\Delta(\text{OH})/\text{Fe}$ final est toujours inférieur à 3. Ceci est une preuve supplémentaire qu'au cours de la neutralisation directe d'une solution concentrée de Fe^{3+} , il se crée des micro-systèmes plus riches en $(\text{OH})^-$. *L'apparition du précipité de $\text{Fe}(\text{OH})_3$, dans un milieu aussi hétérogène et renfermant différentes formes ioniques, aboutit à l'établissement d'un système déséquilibré, dans lequel les différents ions encore présents sont probablement adsorbés à la surface du solide (NALOVIC 1971).*

4.- PRESENTATION DU DOMAINE D'EXISTENCE DES DIFFERENTS IONS HYDROXYLES DU FER.

Par suite d'un tel comportement, il est impensable d'envisager de déterminer quantitativement le nombre d'ions de chaque espèce dans un système de ce type. En effet, pour pouvoir le faire avec précision sur la courbe de titration, il est nécessaire de connaître le point d'équivalence précis correspondant à la formation d'une espèce stable et bien définie. En effet, dans ce cas, la méthode potentiométrique donne, en plus de la concentration en ions complexés, le nombre de particules formant des poly-ions et même leur condensation moyenne. Ainsi, notre travail se trouve ici limité à la détermination, d'une part du *domaine d'existence des ions hydroxylés (qu'ils soient mono et/ou polynucléaires)* et d'autre part du *pH correspondant à l'apparition du précipité d'hydroxyde.*

a. En milieu concentré- caractéristiques générales des hydroxydes engendrés.

Les données analytiques et les observations recueillies au cours de nombreuses titrations de systèmes $(\text{Fe}^{3+} + \text{H}^+)$ pour des C_{Fe} comprises entre 1 et 10^{-4} mol/l, en milieu chlorhydrique, sont réunies et présentées sous forme d'un diagramme C_{Fe}/pH (cf. fig. 15), semblable à celui indiqué dans le chapitre IV.A.3.

Son examen permet de remarquer que la courbe correspondant à l'apparition des ions hydroxylés, matérialisée par la ligne en tirets, est pratiquement *parallèle* à celle du début de la précipitation de $\text{Fe}(\text{OH})_3$, *pour toutes les concentrations en Fe^{3+} considérées.* Cette ligne *discontinue*, rappelons-le, représente le pH à partir duquel les courbes $\text{pH}/C_{(\text{OH})}$ des systèmes $(\text{Fe}^{3+} + \text{H}^+)$ et H^+ se distinguent nettement. *Le domaine d'existence des ions*

hydroxylés ainsi délimité est, contrairement à ce que l'on a pu conclure lors de l'examen du précédent diagramme (cf. fig. 12.A), *de même importance pour toute la gamme de C_{Fe} étudiée*. Si on tient compte du fait que la ligne continue, délimitant le domaine d'existence de l'hydroxyde $Fe(OH)_3$, est obtenue à partir des pH d'apparition du précipité et non de la précipitation complète, on est amené à conclure que le domaine réel des ions hydroxylés partiellement masqué par l'apparition du précipité, est nettement plus étendu.

Quant aux complexes hydroxo-polynucléaires, dont la présence se reconnaît sur le courbe $pH/C_{(OH)}$ par l'existence d'un palier parallèle à l'abscisse, ils semblent très peu abondants à $C_{Fe} = 10^{-4}$ mol/l; les formes ioniques prédominantes sont les ions mono et dimères. En effet, si on se réfère à l'importance de ce palier, les complexes hydroxo-polynucléaires ne sont très abondants que pour des concentrations plus élevées; à $C_{Fe} = 10^{-1}$ mol/l ils représentent probablement la forme ionique prédominante.

-Par conséquent, *l'accroissement de la $C_{(OH)}$ pour une C_{Fe} constante, et supérieure à 10^{-4} mol/l*, mène indiscutablement à une condensation de plus en plus grande qui aboutit inévitablement à la précipitation de l'hydroxyde. Cette précipitation, comme nous l'avons vu précédemment, ne signifie pas pour autant l'existence d'une complexation pour toutes les valences des ions Fe^{3+} appartenant au complexe polynucléaire avec des ions $(OH)^-$. La complexation intégrale, d'après nos résultats obtenus précédemment (cf. chap. IV. B.3), ne peut d'ailleurs être envisagée que si la précipitation s'opère à partir d'un système dilué, à C_{Fe} inférieure à 10^{-4} mol/l, ne renfermant que des ions mono-nucléaires.

-On peut également envisager la possibilité d'un *accroissement de la C_{Fe} pour une $C_{(OH)}$ donnée et constante*. Bien que la réalisation expérimentale de telles conditions soit difficile, on peut prévoir en se référant au graphique exposé précédemment (cf. fig. 12.A), qu'elle mènerait à la précipitation de l'hydroxyde $Fe(OH)_3$. Cependant, la précipitation ne pourrait concerner que la partie des ions Fe^{3+} qui sont en mesure de s'approprier dans de telles conditions trois ions $(OH)^-$. L'autre partie, partiellement complexée ou complètement hydratée, subsisterait dans un milieu progressivement appauvri, en ions $(OH)^-$, donc de plus en plus acide. L'importance respective de l'hydroxyde et d'ions sera fonction de la disponibilité totale en ions $(OH)^-$.

-On peut enfin également envisager *l'accroissement simultané des C_{Fe} et $C_{(OH)}$* . Ceci implique en plus de l'addition des ions Fe^{3+} , l'arrivée dans le système d'ions $(OH)^-$, autres que ceux provenant de la dissociation hydrolytique, au fur et à mesure de leur complexation avec des ions métalliques. L'hydroxyde ainsi obtenu ne devrait pas être différent de celui formé par l'accroissement de $C_{(OH)}$ pour une C_{Fe} constante.

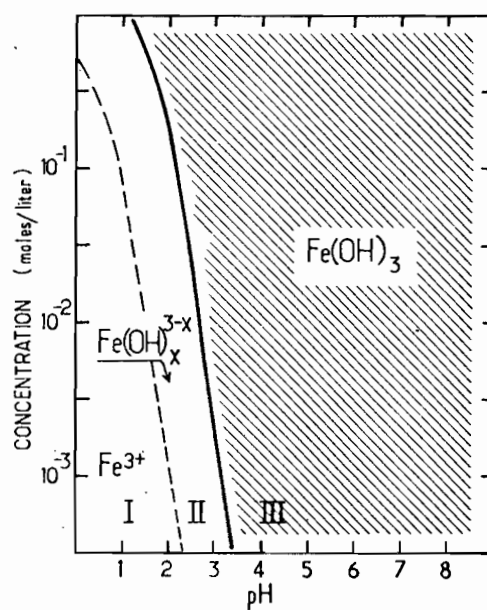


Fig. 15 - Domaine d'existence des différentes formes ioniques en équilibres avec l'hydroxyde Fe(OH)_3 pour des concentrations supérieures à 10^{-4} M et en présence de l'ion Cl^- . Les domaines I, II et III sont obtenus à partir des courbes $\text{pH}/C_{(\text{OH})}$ (cf. Fig. 14).

Les principales caractéristiques des hydroxydes obtenus dans ces différents cas, sont réunis dans le tableau 13.

TABEAU 13

Propriétés des hydroxydes en fonction des C_M et $C_{(OH)}$ de formation.

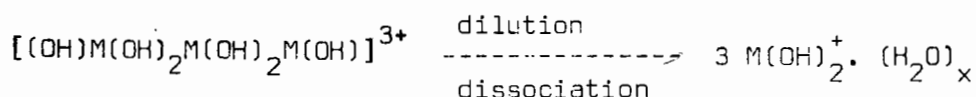
C_{Fe} en mol/l	$C_{(OH)}$	polymérisation	Précipitation	Propriétés de l'hydroxyde	ions hydroxylés
Constante et $<10^{-4}$		0	lente et totale	colloïdal et homogène *	0
	croissante				
Constante et $>10^{-4}$		importante	rapide et incomplète	volumineux et hétérogène	abondants emprisonnés
	constante à pH acide	0	lente et incomplète	colloïdal et homogène	moins abondants libres
croissante					
	constante à pH basique	0	rapide et incomplète	colloïdal et homogène	moins abondants libres
croissante	croissante	importante	rapide et incomplète	volumineux et hétérogène	abondants emprisonnés

*- Dans un hydroxyde homogène, tous les sites de coordination des ions métalliques sont liés par un nombre égal de groupes (OH).

b. Au cours de la dilution - Problème du "mur mononucléaire".

La proportion des ions polynucléaires décroît en général avec la dilution. Ainsi nous pouvons arriver par dilution à un système composé uniquement d'ions mononucléaires ; cette limite représente le "mur mononucléaire", paramètre important en chimie des complexes. Pour les éléments de transition, il se situe entre $C_M = 10^{-4}$ et 10^{-5} mol/l (RINGBOM - 1967).

En fait, l'addition de molécules d'eau augmente la distance entre les ions métalliques, partiellement hydratés et partiellement complexés, et diminue leur possibilité d'interaction. Les groupes (OH), qui relient les ions M^{n+} , avant dilution, n'appartiennent en propre, après dissociation, qu'à un ion M^{n+} .



Dans le cas d'ions Fe^{3+} (et de quelques autres ions du même groupe), la dissociation aboutit rapidement à des formes *dimères* $[Fe(OH)_2Fe]^{4+}$, dont la stabilité semble d'après MATHE et BAKK-MATHE -2 1966, être due à la mise en commun entre deux ions métalliques d'électrons des couches internes. Cet "superéchange" s'effectue au-dessus du pont hydroxo et contribue à donner des propriétés exceptionnelles à ces formes dimères. En effet, les résultats de nos nombreuses expériences de titration et de dilution simultanées, effectuées sur un système $(Fe^{3+} + H^+)$ à C_{Fe} de 10^{-1} à 10^{-6} mol/l, montrent ceci : pour amener un tel système en voie de dissociation au point d'équivalence $R \text{ mol } \Delta (OH)/Fe = 3$ et provoquer l'apparition du précipité de $Fe(OH)_3$, il faut une concentration en (OH) *plus élevée* que dans le cas d'un système non dissocié.

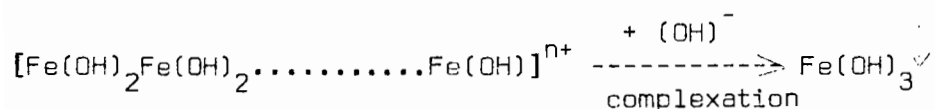
On peut ainsi justifier et mieux comprendre le domaine d'existence élargi des ions $Fe(OH)_2^+$, pour des concentrations très faibles, tel qu'on l'observe sur le diagramme de la figure 12.A (cf. chap. IV.A.3.).

c. Enseignements concernant le milieu naturel.

De ce qui précède, nous pouvons tirer les enseignements suivants en ce qui concerne le milieu naturel : les ions Fe^{3+} à des concentrations élevées n'ont apparemment aucune possibilité d'échapper à la précipitation sous forme de $Fe(OH)_3$, à condition toutefois qu'il y ait suffisamment d'ions $(OH)^-$ disponibles. Dans le cas contraire, des ions Fe^{3+} incomplètement hydroxylés, pourraient exister même à une concentration élevée; mais ceci implique qu'on opère au sein d'un système fermé.

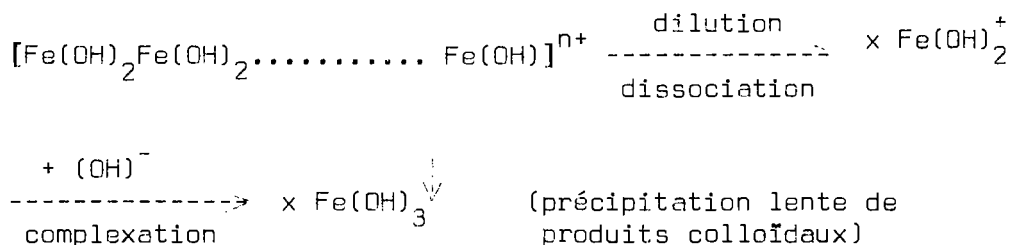
Or, nous considérons que le milieu naturel est *un système plus ou moins ouvert et relativement concentré en ions métalliques* au départ.

Si l'on admet, à priori dans le système, une disponibilité d'ions $(OH)^-$, il est très concevable qu'il y ait des possibilités de complexation ou de dilution. Suivant la prédominance de l'un ou l'autre de ces mécanismes, on peut obtenir alors, soit une précipitation rapide de l'hydroxyde :



(précipitation rapide d'un produit amorphe)

-soit une dissociation sous forme mononucléaire, au cours de la dilution, suivie d'une précipitation lente avec, éventuellement, dispersion des composés colloïdaux formés :



Ainsi si les ions Fe^{3+} , sous forme de complexes hydroxo-poly-nucléaires réussissent à éviter la précipitation en milieu concentré, ils peuvent alors franchir aisément le "mur mononucléaire". Après dissociation les ions $[\text{Fe}(\text{OH})_2\text{Fe}]^{4+}$ sont plus difficiles à précipiter. Pour cela, à $C_{\text{Fe}} = 10^{-8.2}$ mol/l, il faut atteindre un pH neutre où faiblement basique pour provoquer l'apparition de $\text{Fe}(\text{OH})_3$ et effectuer une précipitation quantitative. Les formes mono et dinucléaires des ions hydroxo donnent un *précipité extrêmement fin de $\text{Fe}(\text{OH})_3$, colloïdal et très mobile, dont la limite d'existence exacte est difficile à préciser.*

β) Si, par contre, le système est déficient en ions $(\text{OH})^-$, nécessaires pour satisfaire la coordination global et provoquer la précipitation, les conditions seront encore plus favorables à l'existence d'ions hydroxylés, quelle que soit la variation de la concentration en ions métalliques.

Toutefois, avant de tirer des conclusions sur l'importance d'un de ces mécanismes quant à la mobilisation et à l'accumulation du fer et des autres éléments de transition dans le milieu naturel, il est nécessaire de mieux préciser les conditions de l'altération superficielle, notamment en ce qui concerne les paramètres C_M et $C_{(\text{OH})^-}$.

C- Cas des éléments du premier groupe de transition.

Avant de passer à l'étude du comportement du fer en présence des éléments traces du premier groupe de transition, nous avons effectué un certain nombre de titrations séparées du type $(M^{n+} + H^+) + (\text{OH})^-$ pour les différents éléments suivants : V, Cr, Mn, Co, Ni, Cu et Zn*.

* - Le zinc ayant une sous-couche d saturée à dix électrons (couche M à 8 + 10), n'est pas considéré au sens strict comme un élément de transition. Nous comparerons toutefois de temps à autre son comportement à celui des autres éléments.

Ces titrations, réalisées à des concentrations comprises entre $C_M = 1$ et 10^{-4} mol/l, ont essentiellement pour but de préciser le comportement de ces éléments au cours de la complexation. Nous avons jugé inutile de présenter ici les courbes pH/C_(OH) pour tous les éléments étudiés, étant donné que le comportement de certains d'entre eux est très semblable. Nous ne présenterons donc que quelques courbes, représentant le comportement de chaque type d'ions.

1. COMPORTEMENT DES IONS M^{3+} (V - Cr) EN SOLUTION CONCENTRÉE.

La complexation avec l'ion $(OH)^-$ des éléments chrome et vanadium sous forme de leurs ions M^{3+} rencontrés le plus fréquemment dans le milieu naturel, est illustrée par la courbe pH/C_(OH) réalisée à une concentration $C_M = 10^{-2}$ mol/l, en milieu chlorhydrique (cf. fig.16, A et B).

L'examen de la courbe de titration du système $(Cr^{3+} + H^+)$ et H^+ permet de reconnaître, comme dans le cas du fer, trois domaines :

- Le domaine d'existence des ions Cr^{3+} , très peu étendu (domaine I, cf. fig.16, A).
- Le domaine d'existence des ions hydroxylés, très étendu, pour des pH compris entre 1, 3 et 6, 4 (domaine II, cf. fig. 16, A).
- Le domaine d'existence de l'hydroxyde $Cr(OH)_3$, commençant vers pH = 6,4 (domaine III, cf. fig. 16, A).

Cependant, comme dans le cas du fer, l'apparition du précipité se situe à R mol $\Delta(OH)/Cr = 1,5$, c'est à dire bien avant d'atteindre le R mol théorique correspondant à la formation de tous les ions $Cr(OH)_2^+$. Le domaine II, lié à l'existence des ions hydroxylés, peut être subdivisé, en deux sous-domaines, suivant le rapport moléculaire entre la quantité d'ions $(OH)^-$ consommée par l'ion M^{n+} et la concentration initiale d'ions M^{n+} , à savoir :

a - avec un R mol $\Delta(OH)/Cr \leq 1$; dans ce sous-domaine ne doivent exister que des ions $Cr(OH)^{2+}$ et Cr^{3+} ; il se situe en partie dans la même gamme de pH que le domaine II d'existence d'ions hydroxylés de fer (cf.fig.14; chap.IV. B. 3).

b - avec un R mol $\Delta(OH)/Cr = 1$ à 3, appartenant exclusivement aux ions hydroxylés $Cr(OH)^{2+}$, $Cr(OH)_2^+$ et à leurs formes condensées.

L'apparition de l'ion hydroxylé $Cr(OH)^{2+}$ à une concentration aussi faible en ions $(OH)^-$ (à pH = 1,3) signifie que sa constante de stabilité est très élevée et voisine de celle de l'ion $Fe(OH)^{2+}$ lequel se forme, pour des conditions identiques, à un pH très voisin. La pente ultérieure de la courbe pH/C_(OH) très constante pour des valeurs de pH comprises entre 2 et 5.

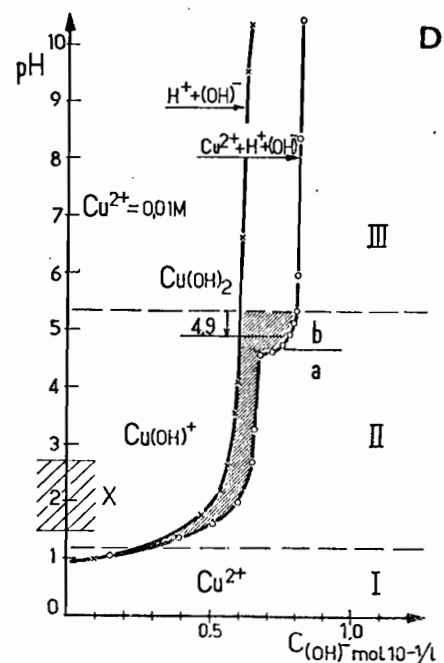
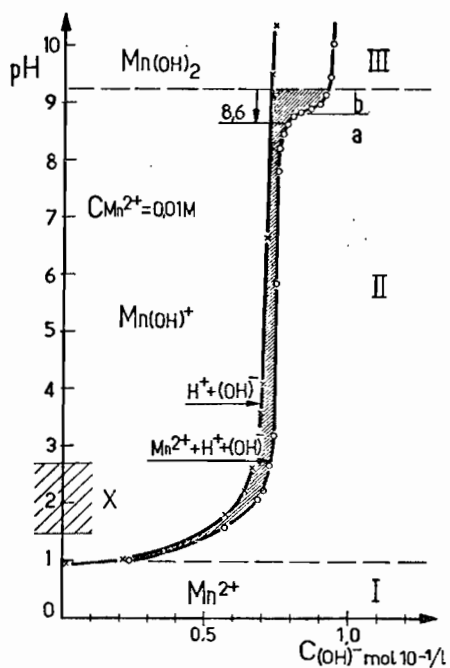
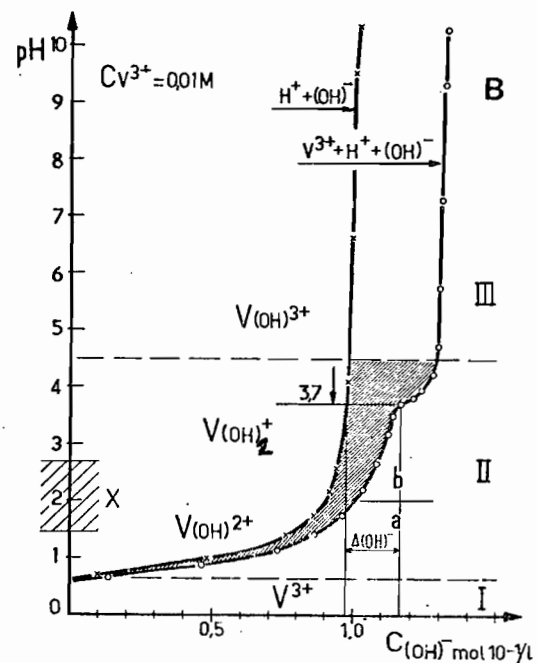


Fig. 16 - Courbes de titration pH/C_(OH) des éléments traces de transition ; X = domaine d'existence des ions hydroxylés de fer (cf. Fig. 14).

montre qu'il s'agit là d'une complexation, et probablement déjà d'une polymérisation des ions présents ; elle est lente et proportionnelle à la $C_{(OH)}$, sans qu'il existe un point d'équivalence net, correspondant à une seule forme ionique bien déterminée. C'est seulement vers $pH = 5$, c'est à dire nettement après le point R mol $\Delta(OH)/Cr = 1$, et avec la formation de l'ion $Cr(OH)_2^+$ qui a une constante de stabilité plus faible, que l'on voit apparaître le premier signe net de la formation des ions polynucléaires. En effet, la forme de la courbe $pH/C_{(OH)}$ présentant un palier d'une part et le déplacement de la courbe pour des titrations à différents C_M d'autre part, permettent de conclure qu'il existe des complexes hydroxo-polynucléaires dans le sous-domaine b.

La courbe $pH/C_{(OH)}$ pour le vanadium est très semblable, du point de vue de sa forme, à celle du chrome (cf. fig. 16 B), avec toutefois un domaine II, correspondant aux ions hydroxylés, nettement moins étendu entre $pH = 0,7$ et $4,5$. Si, comme nous l'avons fait précédemment, on divise ce domaine II pour le vanadium en fonction de la quantité d'ions $(OH)^-$ consommés on s'aperçoit que le sous-domaine a, appartenant aux ions non condensés : $V(OH)^{2+}$ et V^{3+} , se situe entièrement dans la même gamme de pH que celle du domaine II des ions hydroxylés du fer. La constante de stabilité de l'ion $V(OH)^{2+}$, estimée d'après son pH d'apparition ($pH = 0,7$), permet de conclure qu'il s'agit d'un complexe excessivement stable, plus que ne le sont les ions $Fe(OH)^{2+}$. Comme dans le cas du chrome, on voit pour le vanadium, que la précipitation d'hydroxyde commence à un R mol $\Delta(OH)/V = 1,7$, c'est à dire bien avant le point d'équivalence théorique de la fin de formation des ions $V(OH)_2^+$; elle s'amorce tout au début du palier sur la courbe $pH/C_{(OH)}$. **(**)**

2. COMPORTEMENT DES IONS M^{2+} (Mn - Co - Ni - Cu - Zn) EN SOLUTION CONCENTREE.

L'étude du comportement des ions type M^{2+} des éléments de transition étudiés au cours de leur complexation avec l'ion $(OH)^-$ est illustrée par les exemples du cuivre et du manganèse, pour une concentration $C_M = 10^{-2}$ mol/l et en milieu chlorhydrique. Bien que l'existence de l'ion Mn^{2+} soit liée à un milieu non oxydant, nous avons choisi de représenter la courbe de titration $pH/C_{(OH)}$ correspondante à côté de celle de l'ion Cu^{2+} ; car ces deux ions "encadrent" en quelque sorte, les propriétés des autres ions M^{2+} de la série. En effet, parmi les ions divalents des éléments de transition : Mn, Fe, Co, Ni, Cu et Zn*, les ions cuivre et manganèse, représentent des cas extrêmes, aussi bien du point de vue leurs propriétés physico-chimiques (masse atomique, charge électro-positive) et de leur abondance dans la nature que du point de vue de leurs propriétés et du comportement des complexes qu'ils forment (stabilité et pH de précipitation).

* - Ce travail étant limité à l'étude du comportement des ions Fe^{3+} , nous nous contenterons de situer seulement le comportement des ions Fe^{3+} par rapport aux autres ions des éléments de transition étudiés.

** Notons qu'en présence d'ions Fe^{3+} et en milieu faiblement acide existe une possibilité théorique pour l'oxydation $V^{3+} \rightarrow V^{4+}$, nous ne l'avons pas vérifié au cours de nos titrations menés en milieu fortement acide.

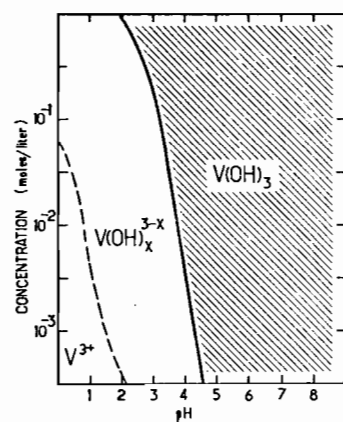
Les observations que l'on peut faire en examinant les courbes de titration de ces éléments cuivre et manganèse, concernent le domaine II des ions hydroxylés (cf. fig. 16, C et D). On voit en effet que la formation des ions $M(OH)^+$ commence à des concentrations en ions $(OH)^-$ très faibles ; la limite inférieure du domaine d'existence des ions hydroxylés varie beaucoup avec la concentration en ions métalliques ; mais pour des valeurs comprises entre $C_M = 1$ et 10^{-3} mol/l, nous nous trouvons toujours à des pH compris entre 2 et 4 dans le domaine des ions hydroxylés. La constante de stabilité conditionnelle du complexe $M(OH)^+$, dans les conditions de nos expériences, est donc relativement élevée et ceci pour tous les ions étudiés. Elle situe par conséquent la formation des ions $M(OH)^+$, comme cela a été le cas pour les ions $M(OH)^{2+}$ du chrome et de vanadium, dans la même gamme de pH que celle du domaine II des ions hydroxylés de fer.

La différence qui existe entre les ions M^{2+} étudiés, concerne surtout leur aptitude à réaliser une liaison $M-(OH)$ pour une faible concentration en $(OH)^-$ et une concentration élevée en M^{2+} . Ainsi, en se référant aux valeurs de $R \text{ mol } \Delta (OH)/M$ pour un pH donné, par exemple aux valeurs de 0,8 pour le cuivre et de 0,2 à 0,3 pour le manganèse à $pH = 2$, (valeurs calculées à partir des figures 16, C et D) on voit que, dans ces conditions, 8/10 ème des ions cuivre et 2 à 3/10 ème seulement des ions manganèse sont sous forme $M(OH)^+$. Le rapport $M(OH)^+/M^{2+}$, une fois qu'il est établi en fonction de C_M , ne change plus avec l'accroissement de $C_{(OH)^-}$, tant que cette concentration n'est pas suffisamment élevée pour provoquer la condensation des ions $M(OH)^+$, qui précède la précipitation (à $pH = 4,9$ pour le cuivre ; 8,6 pour le manganèse). Ceci se traduit, dans le domaine II de la courbe pH/C_{OH} (cf. fig. 16, C et D), par l'apparition d'une pente parallèle à l'axe des ordonnées, montrant effectivement que les ions $(OH)^-$ ne sont pas consommés par les ions métalliques, mais servent à neutraliser les ions H^+ .

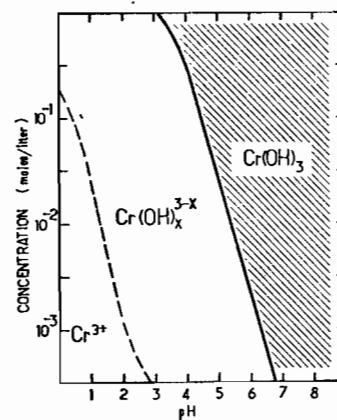
Comme dans le cas de tous les ions M^{3+} examinés précédemment, la précipitation de l'hydroxyde $M(OH)_2$ commence tout au début du palier correspondant à la formation des ions hydroxo-polynucléaires ; elle se situe dans le cas des ions M^{2+} pour des valeurs en $R \text{ mol } \Delta (OH)/M \gg 1$.

3. PROPRIETES ET DOMAINE D'EXISTENCE DES IONS HYDROXYLES.

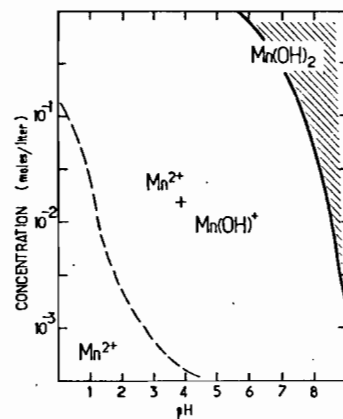
Dans ce qui précède, on a insisté plus spécialement sur la grande similitude de comportement de tous les éléments de transition étudiés telle qu'elle a été observée au cours de la complexation avec l'ion $(OH)^-$. Pour tous les ions (Fe^{3+} , M^{3+} , M^{2+}), en effet, on obtient une courbe $pH/C_{(OH)^-}$ pratiquement du même type. En solution concentrée, l'ion hydroxylé se forme à une concentration en ions $(OH)^-$ très faible, ce qui veut dire qu'il a une constante de stabilité élevée. A une concentration en $(OH)^-$ plus élevée, tous les ions étudiés donnent un complexe hydroxo-polynucléaire, et cette formation précède en général l'apparition du précipité d'hydroxyde. L'apparition du précipité, avant que tous les ions métalliques n'arrivent au même degré de complexation, a pour résultat



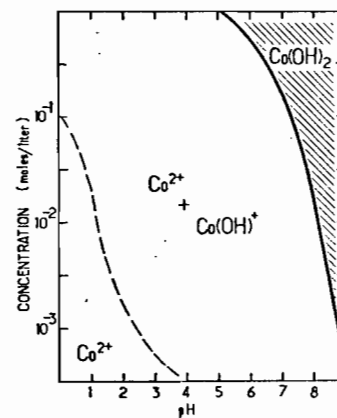
A



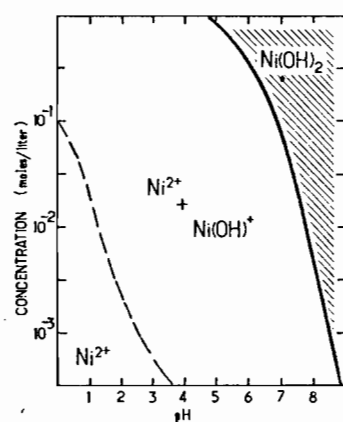
B



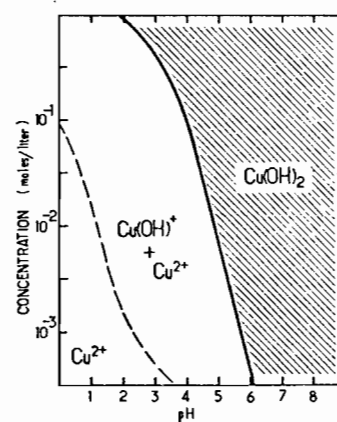
C



D



E

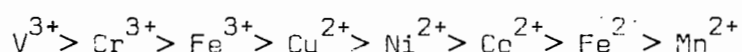


F

Fig. 17 - Domaine d'existence des différents formes ioniques des éléments traces de transition en équilibre avec leur hydroxyde $M(OH)_n$, en présence d'ion Cl^- .

essentiel la constitution d'un *système non entièrement équilibré*; d'ailleurs, un tel système renferme, même lorsque la précipitation est terminée, des ions non satisfaits, incomplètement complexés, donc son $R \text{ mol } \Delta (\text{OH})/M \text{ final}$ est inférieur au $R \text{ mol}$ théorique.

Les différences existant entre les ions étudiés portent sur *le pH de la précipitation* et sur *la constante de stabilité de leur ion hydroxylé* $M(\text{OH})^{n-x}$. Nous ne connaissons pas toutes ces constantes, mais nous pouvons déduire leurs valeurs d'après les courbes de titration $\text{pH}/C_{(\text{OH})}$, notamment à partir du pH servant de limite entre les domaines I et II. D'après cette limite correspondant au commencement de la formation des ions hydroxylés et d'après le rapport $M(\text{OH})^{n-x}/M^{n+}$ à un pH donné, cette constante décroît dans le sens :



Cependant, pour des C_M comprises entre 1 et 10^{-3} mol/l, cette constante n'est pas très différente et nous voyons, à l'examen des diagrammes A et F de la figure 17 que nous avons obtenus en titrant chaque élément à différentes C_M , en milieu *chlorhydrique*, que *les domaines d'existence des ions hydroxylés* $M(\text{OH})^{n-x}$ pour tous les éléments étudiés, se situent plus ou moins dans la même gamme de pH que celle du domaine II des ions hydroxylés de fer (comparer avec la figure 15).

Notons ici que la formation des ions hydroxylés en milieu perchlorique et l'apparition du précipité d'hydroxyde se situent entre 0,5 et 1,0 unité pH *plus bas* qu'en milieu chlorhydrique ; ceci met en évidence le *rôle des ions étrangers* (même de ceux qui sont parmi les plus fortement dissociés) dans la limitation du degré de polymérisation des ions hydroxylés des éléments de transition et, par la même occasion, dans la détermination de l'amplitude de leur domaine d'existence. De même, si la dilution intervient avant que la concentration croissante en ions $(\text{OH})^-$ n'amène le système au "mur mononucléaire", la condensation est limitée et nous assistons, comme dans le cas du fer, à une dispersion des ions hydroxylés qui sont très peu ou non polymérisés, et plus difficiles à précipiter.

De ce qui précède, nous déduisons que l'ion hydroxylé représente probablement la forme principale d'existence des éléments traces de transition étudiés au sein des solutions d'altération superficielle.

D- Conclusion.

Après un bref rappel des propriétés fondamentales des éléments de transition nous allons résumer les principaux résultats du travail expérimental, réalisé dans le but d'acquies les données de référence sur la complexation d'un système homogène ($M^{n+} + H^+$), composé par un seul type d'ion métallique; puis nous exposerons brièvement les enseignements qu'on peut en tirer concernant le milieu naturel.

Les ions métalliques (M^{n+}) n'existent pas en solution aqueuse sous forme d'ions "nus"; ils sont entourés de molécules d'eau, à la surface des ions métalliques tendant à épouser leur forme sphérique et constituant ainsi une partie intégrante de ceux-ci. Par conséquent, la formation d'un complexe, à partir d'une solution aqueuse d'ions métalliques, doit être considérée comme le remplacement d'un certain nombre de molécules d'eau d'hydratation par une ou plusieurs molécules ou ions électrique-ment chargés ; ceux-ci étant appelés "coordinats" ou "ligands"(L).

Entre M et L, la réaction de complexation implique la mise en jeu des électrons de leurs couches externes; mais dans le cas où M est un élément de transition, il y a en plus une mise en commun avec le coordnat, d'un ou plusieurs électrons non-appariés de la première sous-couche (réalisation de liaison π). La complexation étant une réaction chimique qui obéit à la loi d'action de masse, sa vitesse doit dépendre surtout de la concentration des constituants M et L en équilibre. Cependant, dans le cas des éléments de transition, la vitesse de complexation n'est pas facile à déterminer, surtout quand il s'agit de systèmes à $C_M > 10^{-4}$; ceci par suite de l'existence de nombreux facteurs intervenant et difficiles à évaluer, tels que les interactions possibles entre les ions métalliques, les coordinats et les molécules du solvant. Ces interactions peuvent expliquer, en grande partie, la lenteur de la complexation des éléments de transition en système concentré, malgré leur grand besoin en électrons.

Le travail expérimental préliminaire a porté sur l'étude des complexes $M-(OH)$ des éléments de transition en solution aqueuse, et tout particulièrement en solution *concentrée* ($C_M > 10^{-4}$). En effet, les travaux récents effectués à l'aide de la micro-sonde et par des méthodes chimiques (GONI - 1966, NALOVIC et QUANTIN - 1972) tendent à prouver l'existence, dans le milieu naturel, en particulier dans les espaces inter et intracristallins des roches au début de l'altération de systèmes très concentrés en ces différents ions qui nous intéressent. Ceux-ci sont liés faiblement à la surface du minéral; donc ils sont "labiles" et disponibles vis à vis de la complexation, au même titre que les ions métalliques susceptibles de quitter les positions isomorphes au sein du réseau minéral au cours de l'altération.

Quant aux ions $(OH)^-$, ils sont présents, dès la première arrivée d'une solution d'altération dans les espaces intercrystallins de roche. Même si on admet que la dissociation hydrolytique est la seule source d'ions $(OH)^-$ dans cette étape d'altération, la disponibilité de ceux-ci ne peut que croître avec l'augmentation du volume de la solution d'altération, qui entre en contact avec le minéral.

Ainsi, une C_M élevée et plus ou moins constante associée à une $C_{(OH)^-}$ très faible au départ, puis croissante, sont les conditions qui se sont imposées à nous pour aborder le problème par voie expérimentale.

x x

x

Nous avons donc provoqué la neutralisation par des ions $(OH)^-$ en quantité connue, des systèmes de C_M donnée en présence d'ion H^+ en apportent quelques modifications à la méthode potentiométrique classique (SOUCHAY-1969). L'examen des courbes $pH/C_{(OH)^-}$ provenant de nombreuses titrations, que nous avons effectuées en faisant varier C_M et d'autres facteurs, permet de tirer un certain nombre de conclusions portant sur les propriétés des différentes espèces ioniques formées, sur l'influence du milieu expérimental quant à leur domaine d'existence et sur le déroulement même de la réaction de complexation $M - (OH)$. Les principaux résultats obtenus sont les suivants :

- Tous les éléments étudiés forment des ions hydroxylés à un pH très faible; il s'agit donc de complexes très stables. Le domaine d'existence des ions hydroxylés des éléments traces se situe, entièrement ou en partie, dans la même gamme de pH que celle des ions hydroxylés du fer. La différence qui existe entre les ions M^{3+} et M^{2+} des éléments traces, concerne la proportion des ions métalliques susceptibles de former des ions hydroxylés à un pH aussi bas; dans le cas de Cr^{3+} et V^{3+} , cela intéresse la totalité, alors que dans le cas de Cu^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} et Mn^{2+} , une partie plus ou moins importante seulement des ions est concerné.
- Les éléments étudiés forment des ions polynucléaires, à des concentrations comprises entre 1 et 10^{-4} mol/l et leur degré de polymérisation s'accroît avec $C_{(OH)^-}$. La formation de ces polymères précède, en général, l'apparition de l'hydroxyde.
- En solution concentrée, on observe l'apparition de l'hydroxyde bien avant que tous les ions métalliques soient théoriquement au stade d'ion hydroxylé $M(OH)^{n-x}$. Ceci provoque la formation d'un hydroxyde non entièrement équilibré, pouvant renfermer à la fois des ions hydroxylés et même des ions hydratés.

- En présence d'anions A^- ayant tendance à se lier aux ions métalliques M^{n+} , il faut une concentration en ions $(OH)^-$ plus élevée pour que la liaison $M - (OH)$ soit réalisée.

La facilité de complexation (OH) des ions étudiés, en même temps que la stabilité de leurs complexes, nous permettent de considérer les ions hydroxylés comme la forme principale sous laquelle les éléments de transition existent dans les solutions d'altération superficielle. A condition qu'il y ait suffisamment d'ions $(OH)^-$ disponibles, ces ions n'ont pour une concentration élevée, aucune possibilité d'échapper à la précipitation sous forme d'hydroxyde. Il est donc important de savoir quel est le comportement des ions hydroxylés au cours de la dilution.

Ainsi, nous avons observé dans le cas du fer que si la dilution intervient *avant* la précipitation d'hydroxyde, il se produit une dissociation des espèces polynucléaires, et une dispersion des formes dimères, qui semblent avoir une stabilité particulière. Cette stabilité, expliquée par la mise en commun des électrons d de deux ions métalliques au dessus du pont hydroxo les reliant, pourrait être à la base de mécanismes impliqués dans la mobilisation et l'accumulation du fer dans le milieu naturel.

V- COMPORTEMENT DU FER EN PRESENCE DES ELEMENTS : V, Cr, Mn, Co, Ni et Cu , EN SOLUTION AQUEUSE.

Nous avons indiqué au cours du chapitre précédent, que les données analytiques relatives au comportement des éléments traces de transition en solution *concentrée*, étaient rares dans la littérature. Ceci s'explique en raison des propriétés particulières de ces éléments (largement évoquées antérieurement cf. chap. IV. A) qui rendent leur étude difficile, même dans un système simple composé d'un seul type d'ion métallique. Les difficultés s'amplifient lorsqu'on doit étudier des systèmes composés de *deux* ou *plusieurs* ions métalliques, et plus particulièrement lorsque ce sont des ions des éléments de transition en solution concentrée.

En plus de ces quelques considérations d'ordre purement analytique, il est incontestable que l'étude des systèmes "mixtes" présente un intérêt particulier du fait que ce sont eux qui sont les plus courants dans le milieu naturel; les solutions d'altération sont constituées le plus souvent en effet par un mélange d'ions.

A- Etude du comportement du cation Fe^{3+} en présence des ions d'autres éléments de transition.

L'étude d'un système, composé d'un mélange d'ions Fe^{3+} et d'autres ions du premier groupe de transition, au cours de la complexation par l'ion $(\text{OH})^-$, est envisagée sous deux aspects.

Le premier aspect est qualitatif et repose sur l'examen des courbes $\text{pH}/C_{(\text{OH})}$ de titration du système binaire $(\text{Fe}^{3+} + \text{M}^{n+} + \text{H}^+)^*$, ce qui doit nous permettre assez rapidement de savoir dans quelle mesure la présence de l'ion M^{n+} influence le comportement de l'ion Fe^{3+} . Ceci doit également nous aider à choisir une démarche pour aborder l'analyse quantitative de la composition des complexes formés au cours de la titration du système hétérogène ; ce qui représente le second aspect de cette étude.

1. ETUDE QUALITATIVE DES PHENOMENES DE COMPLEXATION $\text{M} - (\text{OH})$ ET DE PRECIPITATION DANS LE CAS D'UN SYSTEME BINAIRE.

Le comportement d'un système $(\text{Fe}^{3+} + \text{M}^{n+})$ a été suivi au cours de nombreuses neutralisations en utilisant le procédé et les conditions décrites précédemment (cf. chap. IV. B. 1.).

* - Au cours de cette étude comparative la quantité d'ions H^+ , qui ne réagit pas avec les ions métalliques, est constante. Par conséquent, le système $(\text{M}^{n+} + \text{H}^+)$ est considéré comme étant un système *simple* alors que $(\text{Fe}^{3+} + \text{M}^{n+} + \text{H}^+)$ est considéré comme étant un système *binaire*. Dans la suite de l'exposé nous donnerons la composition des systèmes étudiés sans faire figurer l'ion H^+ .

Nous allons illustrer les résultats obtenus à l'aide des courbes $\text{pH}/C_{(\text{OH})}$, pour une concentration en ions métalliques *constante* ($C_{\text{Fe}+\text{M}} = 10^{-1} \text{ mol/l}$) (où M représente les ions des éléments traces étudiés un à un), pour un rapport moléculaire R mol M/Fe *variable* et en présence d'ion Cl^- et NH_4^+ . Dans chaque graphique (cf. fig. 18 et 19, A à H), nous avons fait figurer devant les courbes appartenant au système binaire ($\text{Fe}^{3+} + \text{M}^{n+}$), les courbes $\text{pH}/C_{(\text{OH})}$ pour les ions *titré à part* dans les mêmes conditions. Ceci permet une comparaison rapide et aisée des courbes obtenues. Sur chaque courbe, nous avons également porté les limites apparentes de la précipitation de l'hydroxyde. La limite inférieure correspond à l'apparition du précipité, qui ne disparaît pas après 20 à 30 minutes d'agitation ; la limite supérieure correspond au point de la titration pour lequel un nouvel apport d'ions (OH) ne provoque plus la formation d'hydroxyde.

A l'examen des courbes $\text{pH}/C_{(\text{OH})}$ obtenues et en fonction de ce qui a été dit précédemment (cf. chap. IV. C), nous pouvons diviser les ions étudiés en deux groupes. Le premier groupe, composé des ions : V^{3+} , Cr^{3+} et Cu^{2+} , se présente dans le domaine II du fer, principalement sous forme d'ions hydroxylés $\text{M}(\text{OH})^{n-x}$. Le second groupe est composé des ions : Mn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} et Zn^{2+} pour lesquels il n'existe qu'une faible fraction d'ions hydroxylés dans la gamme de pH correspondant au domaine II du fer (pH entre 1,5 et 4).

a. Cas des ions V^{3+} , Cr^{3+} et Cu^{2+} (R mol M/Fe = variable)

Ainsi nous pouvons observer dans le cas du système ($\text{Fe}^{3+} + \text{V}^{3+}$) (cf. fig. 18, A), que même en présence d'une faible quantité d'ions V^{3+} (R mol V/Fe = 0,1), la précipitation de l'hydroxyde ne se fait pas à un pH constant comme dans le cas de Fe^{3+} seul mais dans un intervalle de pH compris entre 0,85 et 2,6. L'existence à une précipitation à un pH aussi bas indique, si on se réfère aux propriétés des différentes formes ioniques existant dans le système pour ces conditions, que le composé insoluble, qui précipite, possède une constante de stabilité voisine de celle de l'ion soluble $\text{V}(\text{OH})^{2+}$. Avec l'accroissement du R mol V/Fe, le domaine de formation du précipité "mixte" s'étend vers les pH plus élevés et plus proches du pH d'apparition de $\text{V}(\text{OH})_3$, si on peut déjà admettre leur existence. La limite inférieure de précipitation "mixte" reste cependant toujours plus basse que la limite d'apparition des précipités des deux ions titrés séparément. Le palier de formation du complexe hydroxo-polynucléaire, précédant généralement la précipitation, ne se situe pas non plus à un pH constant ; il est étalé et confondu avec la pente générale de la courbe et ce d'autant plus que le R mol V/Fe est plus élevé.

A ce stade de notre étude, sans connaître la proportion des composés précipités et leur R mol à différents points de titration, il est impossible d'avancer une hypothèse sur le mécanisme de l'interaction éventuelle entre le fer et le vanadium. Nous pouvons toutefois conclure que la présence de ces ions en solution concentrée a pour conséquence de modifier la courbe $\text{pH}/C_{(\text{OH})}$ par rapport à celle de chaque ion titré à part et que les composés

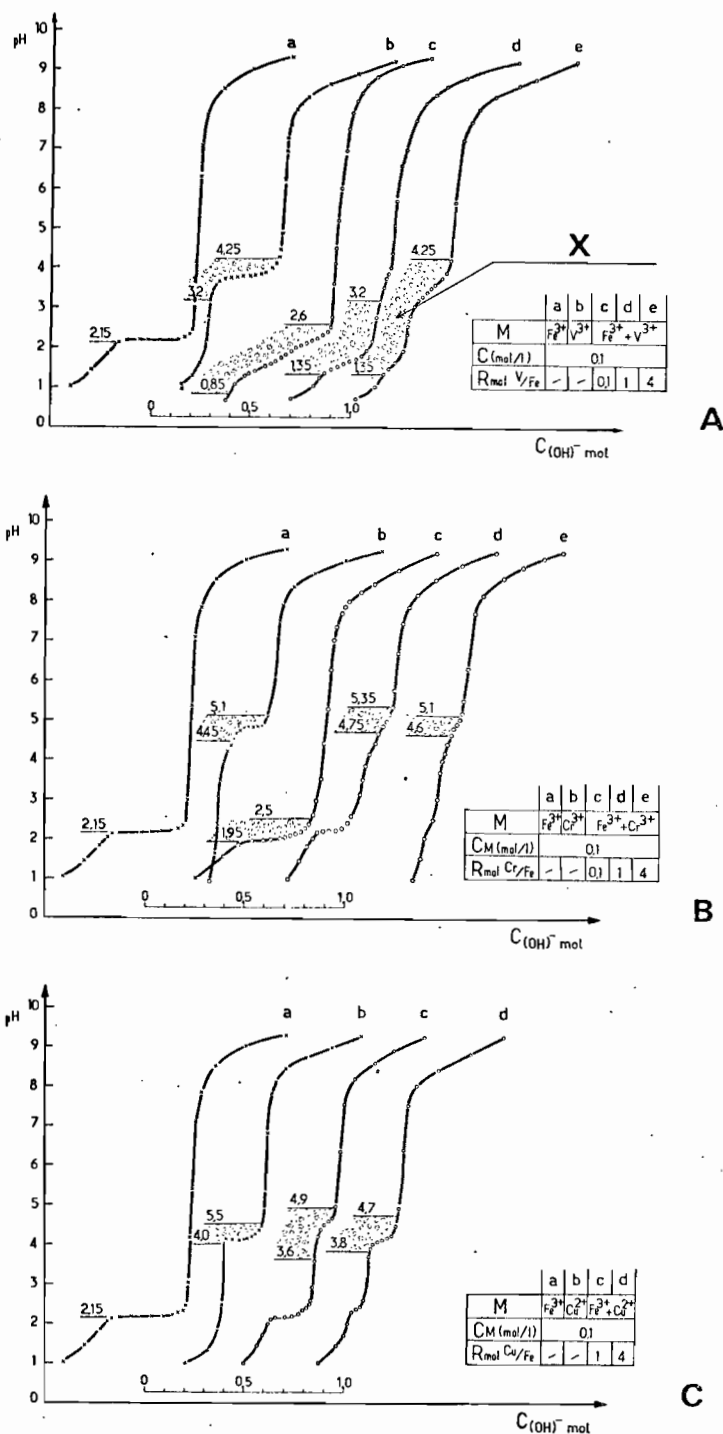


Fig. 18 - Courbes de titration pH/C_(OH) des systèmes simples et binaires à différents R mol M/Fe ; (X = limites apparentes de la précipitation de l'hydroxyde).

NB. - La précipitation de la totalité du fer s'effectuant à un pH plus ou moins constante, son domaine graphique se réduit pratiquement à une droite.
- Pour faciliter la comparaison, les différentes courbes ont été décalées sur l'axe des X.

précipités qui en résultent ont une constante de stabilité différente de celle observée pour les hydroxydes purs.

Le comportement des systèmes $(\text{Fe}^{3+} + \text{Cr}^{3+})$ et $(\text{Fe}^{3+} + \text{Cu}^{2+})$ semble très voisin d'après les courbes $\text{pH}/C_{(\text{OH})}$ correspondantes (cf. fig. 18, B et C). Déjà pour un $R \text{ mol Cr/Fe} = 0,1$, le précipité n'apparaît pas à un pH donné, mais dans un intervalle de pH dont la limite inférieure laisse présumer qu'il se forme des composés "mixtes" ayant une constante de stabilité voisine à celle de $\text{Fe}(\text{OH})_3$. Nous disons "mixte", car à pH 2,5 la totalité de Cr^{3+} se trouve précipitée avec le $\text{Fe}(\text{OH})_3$.

Pour des $R \text{ mol Cr/Fe}$ (ou Cu/Fe) plus élevés, on voit *un nouveau phénomène apparaître*. En effet, le palier correspondant à la formation des ions hydroxo-polynucléaires se situe à un pH voisin de celui de la précipitation de $\text{Fe}(\text{OH})_3$, *mais le précipité n'apparaît pas*. Bien que nous ignorions à ce point de l'étude le $R \text{ mol M/Fe}$ des composés aux différents points de titration, il semble d'après ce qui vient d'être dit précédemment qu'entre $\text{pH} = 2$ et $2,5$ il se forme probablement un complexe polynucléaire, mais qui est soluble. Nous sommes donc amenés à admettre la *formation d'ions hydroxo-hétéro-polynucléaires* $[\text{Fe}(\text{OH})\text{Cr}]^{4+}$ *ayant une constante de stabilité voisine de celle de $\text{Fe}(\text{OH})_3$, mais soluble*. Sa destruction se produit pour une concentration en ions $(\text{OH})^-$ plus élevée et nous observons alors la précipitation de composés "mixtes" dans la gamme de pH correspondant à la précipitation de $\text{Cr}(\text{OH})_3$ et de $\text{Cu}(\text{OH})_2$.

b. Cas des ions : Mn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} et Zn^{2+} ($R \text{ mol M/Fe} = 1$)

Le comportement des ions du second groupe de type M^{2+} , qui ne forment pas en totalité des ions hydroxylés à de faibles valeurs de pH (correspondant au domaine II du fer) peut être généralisé. En effet, si on examine les courbes $\text{pH}/C_{(\text{OH})}$ (cf. fig. 19, D à G), on observe que la précipitation des composés mixtes s'effectue dans une gamme de pH qui, bien que légèrement étalée par rapport au pH de précipitation de $\text{Fe}(\text{OH})_3$, se situe au voisinage de celui-ci. La précipitation de $\text{M}(\text{OH})_2$ se poursuit tout le long de la titration, mais elle est lente et longue, comme si les ions M^{2+} n'étaient pas disponibles immédiatement. Pour cette raison, on ne voit pas apparaître le palier de formation des ions hydroxo-polynucléaires qui devrait être situé au pH caractéristique pour chaque ion M^{2+} étudié et précédant en général la précipitation de $\text{M}(\text{OH})_2$.

A ce stade de notre travail, nous ne savons pas quelle est la quantité d'ions M^{2+} précipités avec $\text{Fe}(\text{OH})_3$. D'après les observations effectuées précédemment, il semble toutefois *qu'une faible partie des ions M^{2+} seulement est en mesure de former des ions hydroxo-hétéropolynucléaires, puis de coprécipiter définitivement avec $\text{Fe}(\text{OH})_3$* . Il s'agit probablement d'ailleurs des mêmes ions qui ont été capables de réaliser la liaison $\text{M} - (\text{OH})$ dans la gamme de pH correspondant au domaine II d'existence des ions hydroxylés du fer. *La plus grande partie des ions M^{2+} , indisponibles apparemment pour réagir avec les ions $(\text{OH})^-$, serait*

alors adsorbée et/ou emprisonnée par le précipité formé (constat de l'absence de palier).

c. Cas de l'ion Al^{3+} .

Nous présentons à titre de comparaison les courbes $pH/C_{(OH)}$ de titration d' Al^{3+} et du système binaire ($Fe^{3+} + Al^{3+}$) (cf. fig. 19, H) effectuées dans les mêmes conditions que précédemment. Dans le cas de titration d' Al^{3+} , il s'agit d'un ion qui forme des ions hydroxylés $Al(OH)^{2+}$ et $Al(OH)^{+}$, puis des ions polynucléaires, comme l'ion Fe^{3+} , mais dans une gamme de pH située plus haut que celle correspondant au domaine II des ions hydroxylés du fer. Dans le cas du système binaire, on obtient alors une sorte de *précipitation fractionnée*, avec deux paliers absolument *identiques* à ceux observés pour les ions titrés à part, mais *bien distincts*. Ceci semble donc signifier que la *formation d'ions hydroxo-hétéro-polynucléaires n'a pas eu lieu dans ce système à concentration faible et croissante en ions $(OH)^{-}$* . Nous pouvons donc situer l'ion Al^{3+} , en bas de l'échelle d'interaction décroissante des ions étrangers en présence de l'ion fer. Cependant, dans le cas où un mélange d'ions Fe^{3+} et Al^{3+} hydratés arriverait dans un système plus riche en $(OH)^{-}$ et où la concentration en ions $(OH)^{-}$ serait supérieure à leurs constantes de stabilité respectives, il est possible qu'une telle interaction puisse se produire, comme en témoignent certains exemples du milieu naturel.

2. ANALYSE QUANTITATIVE DES PRECIPITES ET DES COMPLEXES FORMES DANS LE CAS DES SYSTEMES BINAIRES.

Comme nous l'avons vu, la complexation est un processus très lent, plus particulièrement lorsque les solutions sont relativement concentrées en ions d'éléments de transition. La formation de micro-systèmes plus riches en ions $(OH)^{-}$ qui en résulte, peut avoir pour conséquence, dans le cas d'un système mixte (composé de deux ou plusieurs ions métalliques), la *précipitation simultanée* de composés caractérisés par des constantes de stabilité suffisamment *proches entre elles* (ce qui est le cas pour les hydroxydes de certains des éléments étudiés), *sans qu'une réaction préalable entre leurs ions hydroxylés ait lieu*.

D'autre part, la formation du précipité d'hydroxyde, quelle que soit sa composition, se révèle être un facteur prédominant pour le destin des ions, hydratés ou hydroxylés, présents dans le système. Ceci est particulièrement vrai pour un système expérimental *fermé*, dans lequel les ions hydroxylés n'ont aucune possibilité d'échapper au pouvoir adsorbant des flocons d'hydroxyde néo-formés. Bien que ce type de système, concentré en ions métalliques et avec une $C_{(OH)}$ faible mais croissante, doive exister dans le milieu naturel, il n'est jamais complètement fermé : le mouvement de la solution d'altération, quel que soit son ampleur, offre toujours une certaine possibilité aux produits solubles formés de circuler, donnant lieu à une ségrégation d'ions complexés en fonction de leur taille et de leurs propriétés physico-chimiques.

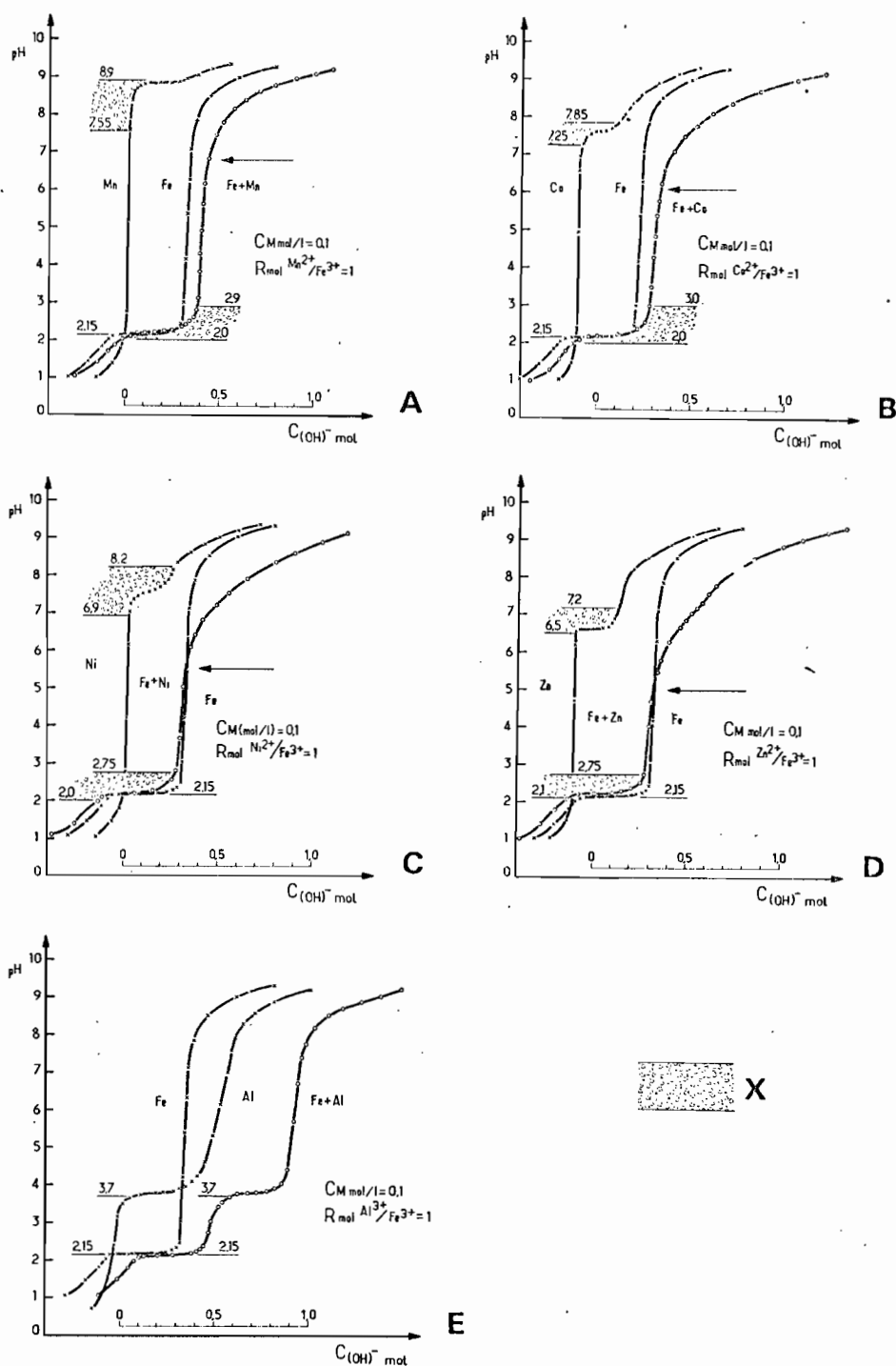


Fig. 19 - Courbes de titration pH/ $C_{(OH)^-}$ des systèmes simples et binaires à différents $R_{mol} M/Fe$;
(X = limites apparentes de la précipitation de l'hydroxyde).

NB. - La précipitation de l'aluminium, comme celle du fer, s'effectue pratiquement à des pH constants.
- Les différentes courbes ont été décalées sur l'axe des X pour faciliter la comparaison.

C'est pourquoi il nous a semblé nécessaire d'effectuer un certain nombre de titrations de même type que précédemment (cf. chap. IV. B. 1) en éliminant successivement les composés formés à différents pH. Ceci afin de nous permettre de connaître la composition exacte des composés précipités et d'autre part de vérifier le comportement du système après élimination du précipité.

Le mode opératoire est le suivant. Nous avons repéré sur la courbe $\text{pH}/C_{(\text{OH})}$ de chaque élément, les pH qui correspondent approximativement aux points d'équivalence de la formation des différents complexes. La titration est répétée et arrêtée au pH désiré, puis la filtration effectuée sous vide à travers des filtres "Millipore" ayant des tailles de pores de 250 à 4.500 Å (0,025 à 0,45 μ). La titration est ensuite reprise, puis arrêtée au point caractéristique suivant et ainsi de suite jusqu'à la fin de la titration. Les composés recueillis et la solution résiduelle sont ensuite analysés.

Les résultats obtenus sont présentés à l'aide de quelques courbes $\text{pH}/C_{(\text{OH})}$ de titration de systèmes $(\text{Fe}^{3+} + \text{M}^{n+})$ effectuées à une $C_{\text{Fe} + \text{M}} = 10^{-1}$ mol/l et $R \text{ mol M/Fe} = 1$, en présence d'ions ClO_4^- et Na^+ . La composition du précipité de même que les pH de filtration sont indiqués sous forme graphique (cf. fig. 20, A à D). Sur ces graphiques, nous avons représenté *par ces cercles, à gauche des courbes la composition des précipités, et à droite celle de la solution résiduelle*. De plus, la surface de chaque cercle est proportionnelle à l'importance respective des différents composés précipités par rapport à la totalité en élément pris au départ.

a. Système $(\text{Fe}^{3+} + \text{V}^{3+})$.

A l'examen du graphique A (cf. fig.20), appartenant au système $(\text{Fe}^{3+} + \text{V}^{3+})$, on voit que la précipitation la plus importante s'effectue pour des valeurs de pH comprises entre 1,8 et 3,65. Les composés, de couleur brune, séparés sur filtre ont un $R \text{ mol} = 1$, ceci quelle que soit la $C_{\text{Fe} + \text{M}}$ au départ et le type d'anion (d'acide minéral) dans le système. Il semble par conséquent qu'il s'agit d'un composé *stoéchiométrique*. La précipitation à pH plus élevé (surtout à pH supérieur à 4,5) concerne une fraction moins importante des ions métalliques. Les composés formés ont un $R \text{ mol V/Fe} = 2,5$ à 3. A pH 6,4, il n'y a plus de précipitation, la solution de couleur gris-vert, qui traverse relativement facilement un filtre à pores de 1.000 Å de diamètre, renferme le tiers de la totalité des ions métalliques, principalement du fer ($R \text{ mol V/Fe} = 0,7$). Il s'agirait d'une pseudo-solution méta-stable, renfermant des ions complexes hydroxo-hétéro-polynucléaires de Fe^{3+} et de V^{3+} à la limite de la précipitation ; ils sont relativement peu polymérisés, si on tient compte de la vitesse de filtration et de la taille de ces ions complexes. En effet, il est nécessaire, soit d'apporter une faible quantité d'ion $(\text{OH})^-$, soit d'effectuer une dilution subite, à ce point de dosage, pour provoquer la précipitation d'hydroxyde sous forme de

flocons abondants. Ainsi en présence d'ion V^{3+} on est conduit à faire deux remarques essentielles :

a) Plus de 50% de fer ne précipite pas au début du valier de la courbe $pH/C_{(OH)}$ comme dans le cas de Fe^{3+} seul, mais bien après ce palier.

b) Une importante fraction du fer (30%) subsiste en pseudo-solution pour une concentration en ions $(OH)^-$ nettement plus élevée que celle qui est nécessaire pour obtenir la formation de $Fe(OH)_3$.

b. Système $(Fe^{3+} + Cr^{3+})$.

Dans ce cas du système $(Fe^{3+} + Cr^{3+})$ titré en présence d'ions ClO_4^- et Na^+ , illustré par le graphique B, (cf. fig. 20), le précipité d'hydroxyde mixte de couleur brune et concernant 2/3 des ions métalliques totaux, n'apparaît qu'à un $pH = 3,85$ (en présence d'ion Cl^- à $pH = 4,75$). L'analyse de ce précipité nous montre qu'il s'agit d'un composé mixte et polymérisé dont le motif élémentaire est constitué de deux ions Fe^{3+} et d'un ion Cr^{3+} ($R \text{ mol } Cr/Fe = 1/2$). La précipitation à une concentration en ions $(OH)^-$ plus élevée, donne vers $pH = 5,4$, des composés de couleur brun-vert, ayant un $R \text{ mol } Cr/Fe = 1$. Elle concerne environ 1/3 de la totalité des ions métalliques du départ. L'accroissement de la concentration en ions $(OH)^-$ jusqu'à $pH = 6,35$ provoque la formation d'un précipité vert renfermant encore, comme d'ailleurs la pseudo-solution traversant difficilement le filtre à pores de $4.500 \text{ \AA}$, une faible quantité d'ions Fe^{3+} . Comme dans le cas du système précédent $(Fe^{3+} + V^{3+})$, on voit ainsi que la précipitation de la plus grande partie du fer s'effectue à une unité pH plus élevée que le palier de la courbe $pH/C_{(OH)}$, ce qui témoigne de la formation d'ions hétéro-polynucléaires ; en présence d'ion Cl^- , ce retard est même de 2,0 à 2,5 unités pH après le palier.

c. Système $(Fe^{3+} + M^{+2})$

Les résultats obtenus dans le cas des systèmes mixtes composés d'ions Fe^{3+} et d'ions d'un des éléments M^{2+} de transition, peuvent être généralisés. Nous ne présenterons (cf. fig. 20: C et D) que des courbes concernant de tels systèmes avec les ions Cu^{2+} et Co^{2+} dans des conditions identiques à celles utilisées précédemment ; les résultats de l'analyse de tous les autres systèmes étudiés sont consignés dans le tableau 14.

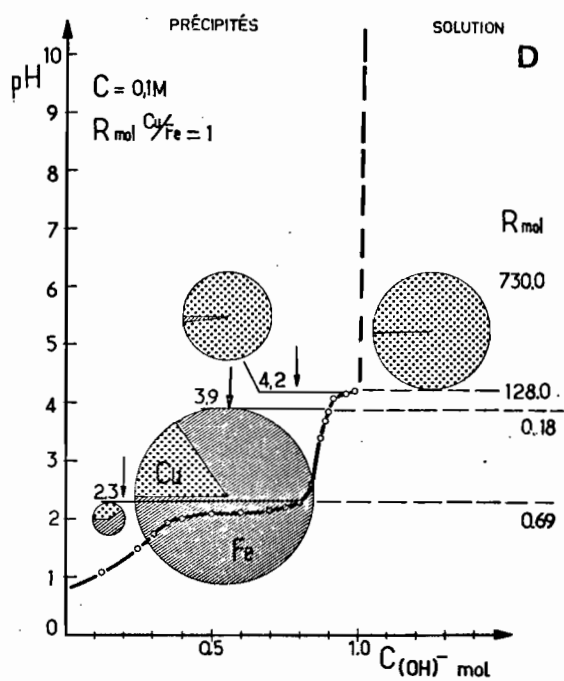
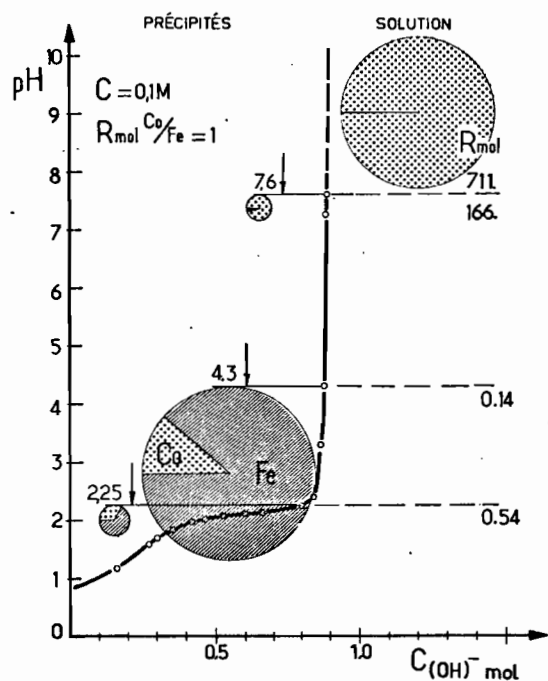
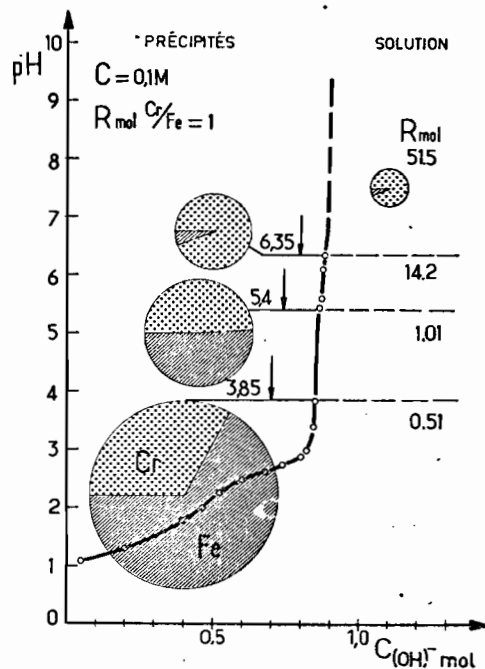
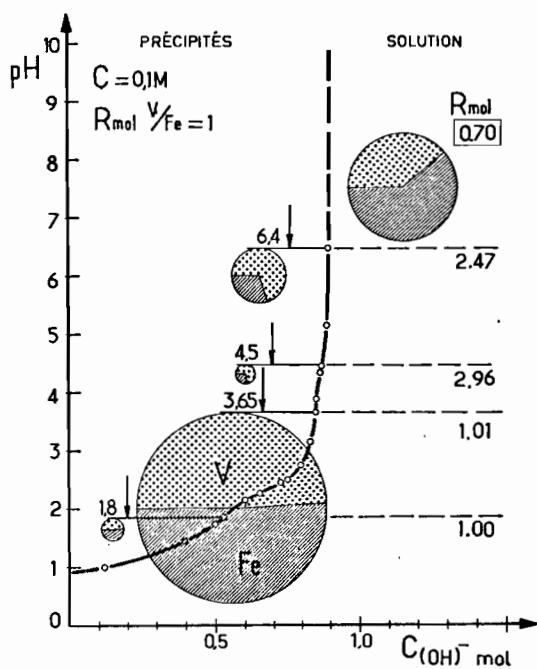


Fig. 20 - Courbes de titration pH/ $C(OH)^-$ des systèmes binaires ($Fe^{3+} + M^{n+}$) ; composition des précipités et de la solution résiduelle.

TABEAU 14.

Rapport moléculaire (R mol M/Fe) des composés précipités à différents pH et de la solution résiduelle.

Ions étudiés	1ère Précipitation (fin du palier)		2ème Précipitation (*)		3ème Précipitation (**)		Solution résiduelle	
	pH	Rmol	pH	Rmol	pH	Rmol	pH	Rmol
V ³⁺	2,9	1,0	3,65	1,0	6,4	2,5	6,4	0,7
Cr ³⁺	2,8	-	3,85	0,51	5,4	1,0	5,4	14,2
Mn ²⁺	2,25	0,95	4,5	0,11	8,2	50,0	8,2	>100
Co ²⁺	2,25	0,54	4,2	0,14	7,6	>100	7,6	>100
Ni ²⁺	2,03	0,61	4,25	0,16	7,2	52,0	7,2	>100
Cu ²⁺	2,0	0,69	3,9	0,18	4,2	>100	4,2	>100
Zn ²⁺	2,15	0,50	4,2	0,12	6,4	80,0	6,4	>100

x - Comprénant la majeure partie du fer.
 xx - Comprénant la majeure partie de M.

Contrairement au comportement avec l'ion Cr³⁺, la précipitation en présence d'ions M²⁺ commence vers la fin du palier sur la courbe pH/C(OH), et se situe en général vers un pH = 2,25 - 2,3. Elle ne concerne cependant qu'une faible partie des ions métalliques totaux. Les précipités formés sont de couleur brune avec un R mol M/Fe compris entre 0,5 et 0,7 (cf. tabl. 14). La précipitation de la quasi-totalité de Fe(OH)₃ s'effectue à un pH situé nettement après le palier de la courbe pH/C. L'hydroxyde Fe(OH)₃, ainsi précipité renferme toujours une quantité d'ions M²⁺, qui varie d'un élément à l'autre, mais qui ne représente jamais plus du 1/5ème de la quantité d'ions M²⁺ totale. Les composés, qui précipitent ensuite lentement au fur et à mesure de l'accroissement de la concentration

en ions $(OH)^-$, sont presque exclusivement formés par $M(OH)_2$ et ne renferment que très peu d'ions fer. Donc comme nous l'avions supposé précédemment, la formation d'ions hétéro-polynucléaires de Fe^{3+} et M^{2+} , puis la précipitation d'hydroxydes mixtes sont moins importantes en présence d'ions M^{2+} qu'en présence d'ions M^{3+} . Ces ions ont plutôt tendance à rester en dehors des micelles d'hydroxydes néoformés en attendant des conditions favorables pour leur propre précipitation.

B - Mise en évidence et caractérisation des ions hydroxo-hétéro-polynucléaires des éléments de transition.

L'examen qualitatif des courbes $pH/C_{(OH)}$ de systèmes hétérogènes (binaires) étudiés a permis de mettre nettement en évidence l'interaction qui pouvait exister entre les ions des éléments de transition au cours des phénomènes de précipitation en milieu concentré. A la suite des analyses quantitatives effectuées sur les précipités engendrés, nous avons été amenés à admettre l'existence d'ions (complexes) hydroxo-hétéro-polynucléaires* caractérisés par une constante de stabilité et des propriétés physico-chimiques spécifiques, par rapport aux ions ne renfermant qu'un type d'ion métallique. Or, les propriétés de ces ions H.H.P. peuvent avoir une importance capitale dans certains mécanismes géochimiques de l'altération superficielle. C'est pourquoi il semble intéressant d'envisager le problème de leur formation et de leurs propriétés.

1. DETERMINATION DE LA CONSOMMATION EN IONS $(OH)^-$ D'UN SYSTEME BINAIRE.

Au cours des recherches précédentes sur la complexation $M - (OH)$ (cf. chap. V. A. 1 et 2), nous avons vu, que, dans des systèmes binaires ($Fe^{3+} + Mn^{2+}$), la précipitation d'hydroxyde commençait à un pH nettement supérieur à celui observé dans des systèmes ne renfermant que l'ion Fe^{3+} . Or, si on tient compte de l'affinité marquée des ions Fe^{3+} pour les (OH) (cf. chap. IV. B. 3), c'est là un comportement qui paraît absolument aberrant. Il est donc très important, si on veut comprendre un tel comportement d'un système binaire, d'envisager le problème sous l'angle de la "consommation en ions $(OH)^-$ ". Ce faisant, nous espérons obtenir des résultats permettant d'élucider le mécanisme de la formation des espèces ioniques hétéro-polynucléaires.

* - Pour abréger le texte nous allons utiliser, à la place d'ion hydroxo-hétéro-polynucléaire, l'abréviation : ion H.H.P.

a. Mise au point d'un procédé comparatif.

La méthode potentiométrique déjà décrite antérieurement (cf. chap. IV. B. 1) est la base du procédé que nous allons exposer au cours de ce paragraphe. Celui-ci consiste à mesurer exactement la *somme* des consommations en ions $(OH)^-$ de *deux* systèmes *simples* titrés *indépendamment*, contenant chacun une quantité connue d'ions métalliques Fe^{3+} ou M^{n+} ; puis à comparer cette valeur à la consommation en ions $(OH)^-$ d'un système *binaire* ($Fe^{3+} + M^{n+}$) renfermant une quantité identique d'ions métalliques : $C_{Fe} + C_M = C_{(Fe + M)}$. En fait, ceci revient à évaluer la consommation en (OH) du système binaire ; mais au lieu de prendre comme référence la courbe $pH/C_{(OH)}$ du système ne renfermant que des ions H^+ , on se rapporte ici à la somme des ions $(OH)^-$ consommés par chacun des deux systèmes simples titrés *à part*. C'est là une chose possible, car la quantité d'ions H^+ présents dans ces deux systèmes simples est la même que celle qui existe dans le système binaire ; donc les volumes de soude consommée au cours de la titration par l'ion H^+ s'annulent.

Dans le détail, on procède de la façon suivante :

- On détermine le volume de soude (de titre connu) à ajouter dans le système (Fe^{3+}) pour obtenir chaque valeur de
pH..... = V_{Fe}
- On opère de même pour chaque valeur de pH dans le système (M^{n+}), = V_M

La somme des volumes de soude versés dans les deux systèmes indépendants ($V_{Fe} + V_M$) permet d'établir la courbe $pH/C_{(OH)}$ et, par voie de conséquence, de déterminer la consommation en ions (OH) pour le mélange, représentant ainsi un *système binaire théorique*.

- On détermine ensuite le volume de soude nécessaire à ajouter dans le système ($Fe^{3+} + M^{n+}$) pour chaque valeur de
pH..... = $V_{(Fe+M)}$

Le volume de soude ainsi ajouté permet d'établir la courbe $pH/C_{(OH)}$ qui représente la consommation effective en ions $(OH)^-$ du *système binaire réel*.

La différence entre les consommations effective et théorique est donnée par la relation :

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

Système	Système binaire
binaire réel	théorique

En pratique, cette différence de consommation est obtenue graphiquement, en rapportant sur l'abscisse la distance qui sépare la courbe $\text{pH}/C_{(\text{OH})}$ du système binaire réel, de celle correspondant à la somme des systèmes indépendants, pour chaque pH (cf. fig. 21 A).

b. Cas des systèmes binaires ($\text{Fe}^{3+} + \text{Cr}^{3+}$) et ($\text{Fe}^{3+} + \text{Cu}^{2+}$).

Pour illustrer ce procédé nous avons choisi de rapporter entre toutes les titrations effectuées, l'exemple des systèmes ($\text{Fe}^{3+} + \text{Cr}^{3+}$) et ($\text{Fe}^{3+} + \text{Cu}^{2+}$) ; pour une concentration $C_{\text{Fe}^{3+}, \text{M}} = 10^{-2} \text{ mol/l}$, un $R \text{ mol M/Fe} = 1$ et en présence d'ions ClO_4^- et Na^+ . Sur les graphiques de la figure 21, à côté de la courbe $\text{pH}/C_{(\text{OH})}$ de titration du système binaire réel, nous avons représenté les courbes de titration de chacun des systèmes simples titrés à part; celles-ci ont servi alors à tracer la courbe sommative de consommation théorique. En comparant, les deux courbes de consommation, réelle et théorique, nous pouvons, suivant le raisonnement déjà utilisé (cf. chap. IV.B.3.), mettre en évidence trois domaines, quelque soit l'ion étudié, à savoir :

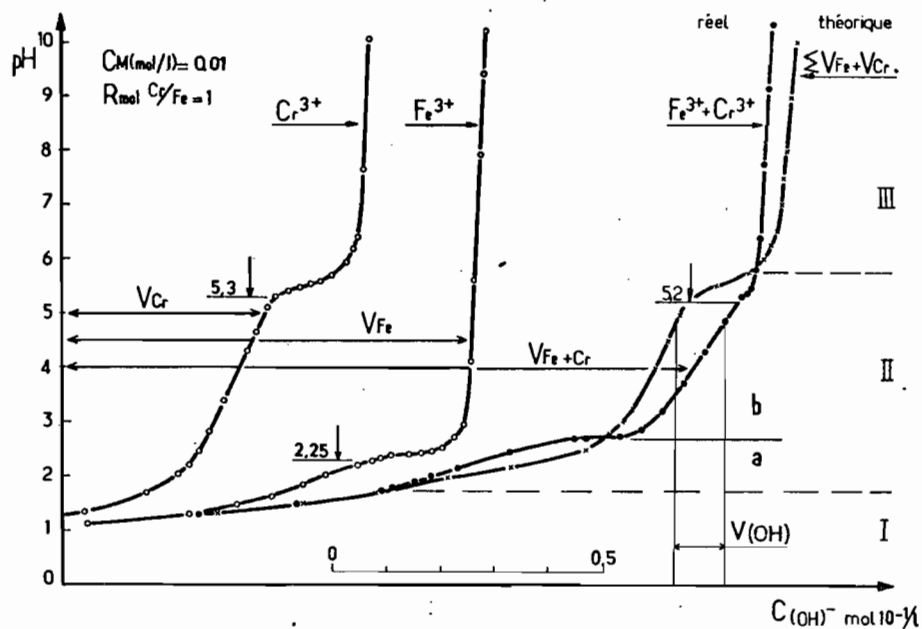
- *Le domaine d'existence des ions Fe^{3+} et Cr^{3+} (ou Cu^{2+}), pour les valeurs de pH < 1.5 pour lequel les courbes de consommations réelle et théorique sont confondues, ce qui représente bien une consommation en ions $(\text{OH})^-$ identique (domaine I, cf. fig.21).*
- *Le domaine d'existence des ions hydroxylés mono et polynucléaires pour des valeurs de pH comprises entre 1.5 et 5.8 pour le système ($\text{Fe}^{3+} + \text{Cr}^{3+}$) (1.5 et 4.6 dans le cas du Cu^{2+}) et caractérisé par une allure différente des courbes $\text{pH}/C_{(\text{OH})}$ réelle et théorique, donc par une consommation en ions $(\text{OH})^-$ différente (domaine II, cf. fig. 21).*
- *Le domaine d'existence de l'hydroxyde mixte, pour des valeurs de pH > 5.8 dans le cas de système ($\text{Fe}^{3+} + \text{Cr}^{3+}$); (pH > 4.6 dans le cas du Cu^{2+}), et caractérisé par des courbes $\text{pH}/C_{(\text{OH})}$ du système binaire réel et théorique parallèles, donc par une consommation en ions $(\text{OH})^-$ identique (domaine III, cf. fig. 21).*

Parallèlement à l'axe des abscisses, les courbes considérées sont séparées par une distance qui donne, pour chaque point de titration la valeur de $V_{(\text{OH})}$ qui représente la différence de consommation en ions $(\text{OH})^-$ entre les systèmes binaires, réel et théorique.

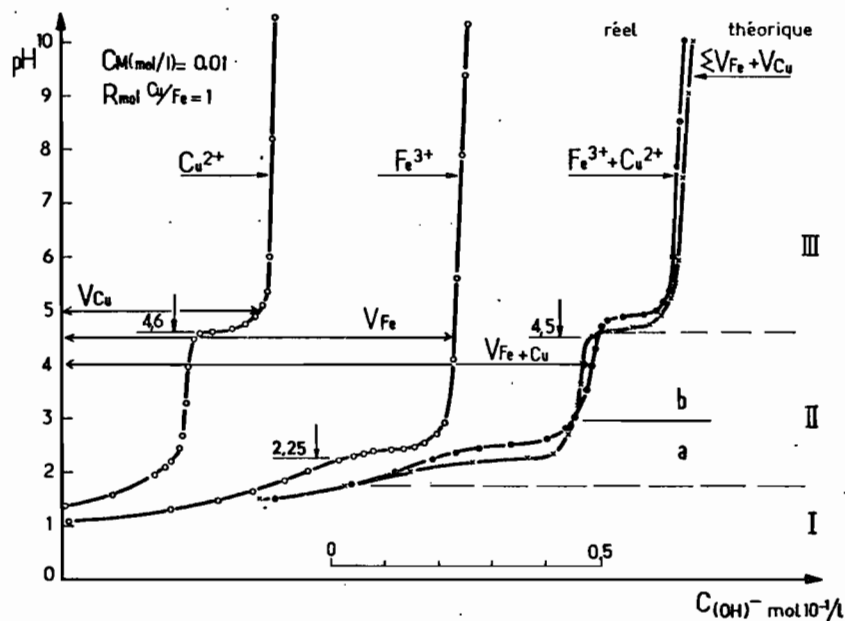
En considérant cette valeur $V_{(\text{OH})}$ (volume de soude de titre connu), nous pouvons diviser ensuite le domaine II d'existence des ions hydroxylés en deux sous-domaines :

a) Le premier caractérisé par une consommation *inférieure* en ions $(\text{OH})^-$ dans le cas du système binaire réel, et correspondant à un pH *supérieur* à celui du système théorique, pour une même quantité d'ions $(\text{OH})^-$ ajoutées.

b) Le second présentant une consommation *supérieure* en ions $(\text{OH})^-$ pour le système binaire réel, ce qui va de pair avec un pH *inférieur* à celui du système théorique.



A



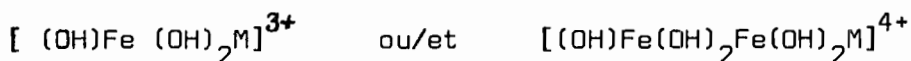
B

Fig. 21 - Courbes de titration $\text{pH}/C_{(\text{OH})}$ des systèmes simples et binaires (réel et théorique) ; détermination graphique de la consommation en Ions $(\text{OH})^-$ d'un système binaire.

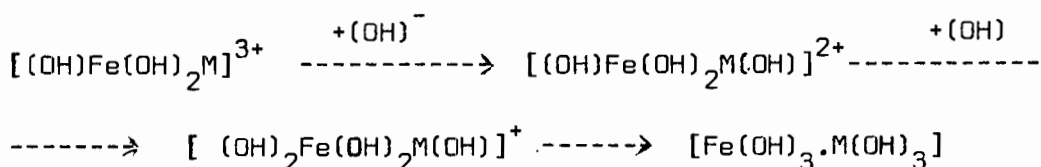
NB. - Ce graphique est composé de trois courbes de titration $\text{pH}/C_{(\text{OH})}$, chacune étant décalée comme précédemment pour faciliter la comparaison. A titre indicatif, une échelle commune a été reportée sur l'axe des X.

L'apparition du précipité se situe vers le sommet du sous-domaine b, à un pH = 5,2 dans le cas du système (Fe³⁺ + Cr³⁺) (4,5 dans le cas de Cu²⁺), c'est à dire *bien avant le domaine III* correspondant à l'existence théorique de l'hydroxyde ; ceci est conforme au comportement de tous les systèmes examinés auparavant. En revanche, la consommation finale en ions (OH)⁻ du système binaire réel, est toujours inférieure à la somme des consommations des systèmes simples titrés à part ; ceci indique que *la complexation du système binaire donne au total des composés encore moins équilibrés stoechiométriques que la titration d'un système renfermant un seul ion métallique*.

Le sous-domaine a est considéré, si on tient compte du palier parallèle à l'axe des abscisses, comme le siège de la formation des ions H.H.P. En effet le calcul de V(OH)⁻, entre le système binaire réel et le système théorique, montre que *le système réel a besoin de 1 mol d'ion (OH)⁻ de moins* pour 2 mols d'ions métalliques, pour une valeur identique du pH. En nous basant sur le R mol M/Fe = 0,5 (cas du Cr) et 1, (cas du V), observé au cours de l'analyse quantitative des composés engendrés dans les systèmes binaires étudiés (cf. chap. V.2), nous pensons que *celà correspond à la formation d'espèces bi-ou trinuécléaires dans lesquelles les deux ions métalliques (Fe et M) ne sont pas au même degré de complexation* :



Cette conception semble confirmée par le comportement du système binaire dans le sous-domaine b (cf. fig.21) ; on y note une consommation élevée en ions (OH)⁻, qui n'entraîne cependant, ni une polymérisation, ni une agglomération suffisantes pour assurer une précipitation. Il s'agit donc vraisemblablement dans cette zone b de la complexation successive des valences libres des ions H.H.P., d'une sorte de rattrapage du retard de complexation par rapport au système théorique en passant par différents stades. C'est ce qu'on peut représenter de la façon suivante :



Pour combler ce retard de complexation et provoquer la précipitation, il faut *ajouter 1 mol d'ions (OH)⁻ de plus*, pour deux moles d'ions métalliques, par rapport au raisonnement théorique.

Ce qui vient d'être exposé, concernant la courbe $\text{pH}/C_{(\text{OH})^-}$ et la détermination de la consommation en ions $(\text{OH})^-$ de systèmes binaires, est valable pour tous les ions des éléments de transition étudiés. Toutefois, dans le cas des éléments V^{+3} , Cr^{+3} , Fe^{+3} et probablement Cu^{+2} , l'interaction concerne la quasi totalité des ions ; alors que pour les autres éléments, elle ne s'applique qu'à une faible partie des ions ; nous observons alors, en présence des ions Mn^{+2} , Fe^{+2} , Co^{+2} , Ni^{+2} et Zn^{+2} , la formation de $\text{Fe}(\text{OH})_3$ à un pH voisin de celui de la précipitation du fer seul, mais celui-ci entraîne et séquestre au cours de son dépôt les ions H.H.P. de Fe^{+3} et M^{+2} préalablement formés.

2. ESSAI D'EXPLICATION SUR LA FORMATION DES IONS H.H.P.

La confrontation des résultats concernant, d'une part la différence de consommation entre le système binaire réel et théorique, et d'autre part le $R \text{ mol M/Fe} = 1/2$ à 1 des composés engendrés dans le système binaire, nous a permis de conclure à la formation dans le sous-domaine a, d'ions *hydroxo-hétéro-dinucléaires* (ou trinuécléaires) : $[(\text{OH})\text{Fe}(\text{OH})_2\text{M}]^{n+}$ ou $[(\text{OH})\text{Fe}(\text{OH})_2\text{Fe}(\text{OH})_2\text{M}]^{n+}$. Les propriétés de ces ions complexes, qui nous intéressent particulièrement, peuvent être déduites de leur comportement dans un système présentant une concentration croissante en ions $(\text{OH})^-$, ainsi que nous allons le résumer brièvement.

Si on se réfère à la faible valeur du pH à laquelle on observe le palier de formation de ces ions, *il est vraisemblable de penser qu'il s'agit de complexes extrêmement stables*. En effet, ce palier se situe au voisinage du pH de précipitation habituelle de $\text{Fe}(\text{OH})_3$, sans que pour autant la précipitation n'apparaisse. Par la suite, il se produit une consommation assez lente d'ions $(\text{OH})^-$ et qui est toujours supérieure à celle du système théorique. Ceci correspond à notre avis, à une complexation successive des valences libres des ions M^{n+} , plutôt qu'à la polymérisation et à l'agglomération des ions di- et trinuécléaires déjà existants qui auraient provoqué la précipitation de l'hydroxyde. C'est seulement pour un pH proche de celui qui caractérise la précipitation de l'hydroxyde $\text{M}(\text{OH})_n$, que l'on voit apparaître cette précipitation, sans le palier habituel sur la courbe $\text{pH}/C_{(\text{OH})^-}$. Cette précipitation nécessite donc une concentration en ions $(\text{OH})^-$ nettement supérieure aux besoins estimés d'après le système théorique.

Pour mieux comprendre l'indifférence apparente de l'ion Fe^{3+} en présence d'une concentration élevée en ions $(\text{OH})^-$ et les besoins du système binaire réel supérieurs à ceux du système théorique, il est nécessaire d'explicitier, à l'aide de formules chimiques, la formation des ions H.H.P. et la précipitation de l'hydroxyde à partir d'un système binaire. C'est ce que nous allons tenter maintenant de faire.

a. Système ($Fe^{3+} + M^{3+}$).

α) Nous allons d'abord présenter les cas généraux d'un système binaire renfermant, à côté de l'ion Fe^{3+} , un ion métallique M^{3+} qui ne forme pas, dans les conditions de notre expérience, des ions H.H.P., tels Al^{3+} par exemple. On peut concevoir diverses possibilités suivant les valeurs respectives du produit de solubilité des hydroxydes $Fe(OH)_3$ et $M(OH)_3$; elles sont résumés dans le tableau 15.

TABEAU 15

Différentes formes ioniques engendrées dans un système binaire (composé d'ions ne formant pas d'espèces H.H.P.) en fonction de K_s :

	(1) $K_{s1} \ll K_{s2}$	(2) $K_{s1} < K_{s2}$	(3) $K_{s1} \ll K_{s2}$
$Fe^{3+} + M^{3+} + 1(OH)^-$	$Fe(OH)^{2+} + M^{3+}$	$Fe(OH)^{2+} + M^{3+}$	$Fe(OH)^{2+} + M^{3+}$
$Fe^{3+} + M^{3+} + 2(OH)^-$	$Fe(OH)_2^+ + M^{3+}$	$Fe(OH)_2^+ + M^{3+}$	$Fe(OH)_2^+ + M(OH)^{2+}$
$Fe^{3+} + M^{3+} + 3(OH)^-$	$Fe(OH)_3 \downarrow + M^{3+}$	$Fe(OH)_2^+ + M(OH)^{2+}$	$Fe(OH)_2^+ + M(OH)^{2+}$
$Fe^{3+} + M^{3+} + 4(OH)^-$	-	$Fe(OH)_3 \downarrow + M(OH)^{2+}$	$Fe(OH)_2^+ + M(OH)_2^+$
$Fe^{3+} + M^{3+} + 5(OH)^-$	-	-	$Fe(OH)_3 \downarrow + M(OH)_2^+$

- K_{s1} = produit de solubilité de l'hydroxyde $Fe(OH)_3$, K_{s2} = produit de solubilité de l'hydroxyde $M(OH)_3$.
- Le cas de l'aluminium correspond à la colonne (2), $K_{s_{Al(OH)_3}} = 10^{-13,8}$.
- En absence des constantes de stabilité de différents ions hydroxo des éléments étudiés, nous sommes amené à évaluer leur stabilité en se référant à la valeur du produit de solubilité de leur hydroxyde.

On voit ainsi que la précipitation de $Fe(OH)_3$ se produit pour une quantité d'ions $(OH)^-$ (exprimée en mols) qui dépend de la différence entre les valeurs des produits de solubilité respectives des hydroxydes que ces deux ions métalliques forment. Ainsi, dans le cas de produits de solubilité très différentes (1) (celle des complexes de Fe^{3+} étant en général inférieur)^(*), on observe l'apparition de l'hydroxyde $Fe(OH)_3$ pour une concentration moindre en ions $(OH)^-$ que dans le cas de produits de solubilité de valeur voisine (3).

* - Parmi les éléments du premier groupe de transition le seul qui pourrait donner l'hydroxyde ayant un produit de solubilité plus faible que celle des complexes du Fe^{3+} est l'ion Ti^{3+} .

Dans tous les cas cependant, l'apparition de $\text{Fe}(\text{OH})_3$ se produit avant que la 5ème mol d'OH pour chaque 2 mols d'ions métalliques, est ajoutée dans le système (dès que le R mol OH/Fe + M = 2 est dépassé).

β) - Pour illustrer le cas d'un système renfermant *deux ions métalliques de transition, et conduisant à des ions H.H.P.*, nous allons également choisir un système général ($\text{Fe}^{3+} + \text{M}^{3+}$) caractérisé par R mol M/Fe = 1. Dans le cas des ions M^{3+} étudiés, les produits de solubilité de l'hydroxyde sont proches, mais toujours où presque supérieurs à celui indiquées pour l'hydroxyde de Fe^{3+} (*). Bien que la liaison entre deux ions métalliques identiques par l'intermédiaire d'un groupe (OH) soit possible (SOUCHAY - 1969), nous avons de bonnes raisons de penser que dans le cas de deux ions différents, la formation d'ions H.H.P. commence dans le système dès que la proportion de deux mols d'OH pour 2 mols d'ions métalliques est atteinte. (cf. tabl. 16).

Ce moindre besoin du système binaire en ions OH⁻, fait que nous nous situons alors dans le sous-domaine a. En effet, si on tient compte de ce qui a été dit au sujet du domaine d'existence de des ions hydroxylés (cf. chap. IV B. 3 et C. 1), et en se référant à la courbe pH/C(OH) correspondant au système binaire (cf. fig. 21),

le système théorique devrait à ce pH être composé d'ions $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$ et $\text{M}(\text{OH})_2^+$; il nécessiterait donc une mol d'OH en plus. Nous pouvons, par conséquent, considérer que *dans l'ions hydroxo-hétéro-dinucléaire, chaque ion métallique associé se comporte comme s'il était électroniquement satisfait*; c'est pourquoi l'ion Fe^{3+} ne manifeste aucune tendance à quitter son association avec l'ion M^{3+} pour former un ion $[\text{Fe}(\text{OH})_2\text{Fe}]^{4+}$, $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$ et se polymériser. De ce fait, il nous est permis de supposer *qu'en présence d'un ion M^{3+} , l'ion Fe^{3+} a pu accéder à une configuration électronique plus stable qu'avec un second ion Fe^{3+}* . Or un tel état des choses ne peut pas s'expliquer sans faire intervenir *une participation des orbitales électroniques de la sous-couche d dans le cas de deux ions de transition différents $[\text{Fe}(\text{OH})_2\text{Cr}]^{4+}$ plus importante que dans le cas de deux ions identiques $[\text{Fe}(\text{OH})_2\text{Fe}]^{4+}$* ; ces derniers ont été étudiés par MATHE et BAKK-MATHE (1969).

Avec l'addition d'une 3ème mol d'OH, nous arrivons au pallier indiqué sur la courbe pH/C(OH)⁻, sans pour autant quitter son association avec l'ion M^{3+} (cf. tabl. 16).

(*) - $K_{\text{s}}\text{Fe}(\text{OH})_3 = 10^{-38,6}$; $K_{\text{s}}\text{Cr}(\text{OH})_3 = 10^{-31,0}$; $K_{\text{s}}\text{V}(\text{OH})_3 = 10^{-22}$

L'accroissement de la concentration en ions $(OH)^-$ par l'addition des 4^{ème} et 5^{ème} moles d' $(OH)^-$ se traduit sur la courbe pH/C $_{(OH)}$ par une complexation lente de la seconde valence de l'ion M^{3+} , $(OH)^-$ puis de la troisième valence de l'ion Fe^{3+} (cf. tabl. 16). Nous sommes alors dans le sous-domaine b où nous avons constaté que la consommation en ions $(OH)^-$ était *supérieure* à celle du système binaire théorique qui aurait donné, à cette valeur de C $_{(OH)}$, une précipitation d'hydroxyde $Fe(OH)_3$.

TABEAU 16

Différentes formes ioniques engendrées dans un système binaire composé des ions des éléments de transition Fe^{3+} et M^{3+} .

$M = Cr^{3+}$ ou V^{3+}	$Ks_1 < Ks_2$
$Fe^{3+} + M^{3+} + 1(OH)^-$	$Fe(OH)^{2+} + M^{3+}$
$Fe^{3+} + M^{3+} + 2(OH)^-$	$[Fe(OH)_2M]^{4+}$
$Fe^{3+} + M^{3+} + 3(OH)^-$	$[(OH)Fe(OH)_2M]^{3+}$
$Fe^{3+} + M^{3+} + 4(OH)^-$	$[(OH)Fe(OH)_2M(OH)]^{2+}$
$Fe^{3+} + M^{3+} + 5(OH)^-$	$[(OH)_2Fe(OH)_2M(OH)]^{1+}$
$Fe^{3+} + M^{3+} + 6(OH)^-$	$[(OH)_2Fe(OH)_2M(OH)_2]^0 \downarrow$

Ks_1 = produit de solubilité de l'hydroxyde $Fe(OH)_3$; Ks_2 = produit de solubilité de l'hydroxyde $M(OH)_3$.

Le système binaire réel, a consommé 5 mols d' $(OH)^-$ pour deux mols d'ions métalliques, sans qu'ait eu lieu l'apparition du précipité de $Fe(OH)_3$. Ceci est la meilleure preuve de la *stabilité de la liaison réalisée entre l'ion Fe^{3+} et l'ion d'un autre élément de transition, par l'intermédiaire d'ions $(OH)^-$* . Cette liaison paraît suffisante, dans les conditions de nos expériences, pour s'opposer à la précipitation de l'hydroxyde $Fe(OH)_3$, pour laquelle les conditions nécessaires sont pourtant acquises bien avant. C'est seulement en ajoutant, dans le système une 6^{ème} mol d' $(OH)^-$ que la précipitation instantanée d'un hydroxyde mixte avec un rapport R mol stoechiométrique se produit sans qu'apparaisse un palier sur la courbe pH/C $_{(OH)}$, (cf. tabl. 16).

b. Système ($Fe^{3+} + M^{2+}$).

α) - Nous allons présenter tout d'abord le cas général d'un système binaire renfermant, à côté de l'ion Fe^{3+} , un ion M^{2+} avec un R mol $M/Fe = 1$, avec lequel il ne forme pas d'ions H.H.P. (ex. Mg^{2+} ou Ca^{2+}). Comme antérieurement, on peut concevoir diverses possibilités suivant les valeurs respectives du produit de solubilité des hydroxydes $Fe(OH)_3$ et $M(OH)_2$. Elles sont résumées dans le tableau 17.

TABLEAU 17

Différentes formes ioniques engendrées dans un système binaire (composé des ions Fe^{3+} et M^{2+} et ne formant pas d'espèces H.H.P.) en fonction de K_s .

	(1) $K_{s1} < K_{s2}$	(2) $K_{s1} < K_{s2}$	(3) $K_{s1} < K_{s2}$
$Fe^{3+} + M^{2+} + 1(OH)^-$	$Fe(OH)^{2+} + M^{2+}$	$Fe(OH)^{2+} + M^{2+}$	$Fe(OH)^{2+} + M^{2+}$
$Fe^{3+} + M^{2+} + 2(OH)^-$	$Fe(OH)_2^+ + M^{2+}$	$Fe(OH)_2^+ + M^{2+}$	$Fe(OH)^{2+} + M(OH)^+$
$Fe^{3+} + M^{2+} + 3(OH)^-$	$Fe(OH)_3 + M^{2+}$	$Fe(OH)_2^+ + M(OH)^+$	$Fe(OH)_2^+ + M(OH)^+$
$Fe^{3+} + M^{2+} + 4(OH)^-$	-	$Fe(OH)_3 + M(OH)^+$	$Fe(OH)_2^+ + M(OH)_2$

- K_{s1} = Produit de solubilité de l'hydroxyde $Fe(OH)_3$, K_{s2} = produit de solubilité de l'hydroxyde $M(OH)_2$
- Le cas du calcium correspond à la colonne (1), $K_{sCa(OH)_2} = 10^{-5,3}$ alors que le cas du magnésium à la colonne (2), $K_{sMg(OH)_2} = 10^{-10,6}$

Comme dans le cas précédent, la formation d'hydroxyde de fer à partir d'un système binaire nécessite une concentration d'autant moins élevée en ions $(OH)^-$ que le produit de solubilité de l'hydroxyde de fer est inférieur à celui de l'hydroxyde de l'autre ion métallique présent.

Nous constatons cependant que, quelle que soit le produit de solubilité des composés formés, le précipité d'hydroxyde $Fe(OH)_3$ apparaît lorsque le 4ème mol d' $(OH)^-$ est ajoutée dans le système pour deux mols d'ions métalliques.

β) - Dans le cas du système renfermant, à côté de l'ion Fe^{3+} , un ion M^{2+} des éléments de transition étudiés, la formation de l'ion H.H.P. peut être envisagée de la même façon que pour les ions M^{3+} (cf. tabl. 18).

Nous constatons que la précipitation de l'hydroxyde $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ne se produit qu'avec la 5ème mol d'OH pour 2 mols d'ions métalliques au lieu de la 4ème mol d'OH dans le cas précédent (cf. tabl. 17 et 18).

TABLEAU 18

Différentes formes ioniques engendrées dans un système binaire composé des ions des éléments de transition Fe^{3+} et M^{2+} .

$(\text{M} = \text{Mn}^{2+}, \text{Co}^{2+}, \text{Ni}^{2+}, \text{Cu}^{2+})$		$K_{s1} < K_{s2} (*)$
$\text{Fe}^{3+} + \text{M}^{2+} + 1(\text{OH})^-$	—————→	$\text{Fe}(\text{OH})^{2+} + \text{M}^{2+}$
$\text{Fe}^{3+} + \text{M}^{2+} + 2(\text{OH})^-$	—————→	$[\text{Fe}(\text{OH})_2\text{M}]^{3+}$
$\text{Fe}^{3+} + \text{M}^{2+} + 3(\text{OH})^-$	—————→	$[\text{OH}]\text{Fe}(\text{OH})_2\text{M}^{2+}$
$\text{Fe}^{3+} + \text{M}^{2+} + 4(\text{OH})^-$	—————→	$[\text{OH}]_2\text{Fe}(\text{OH})_2\text{M}^{1+}$
$\text{Fe}^{3+} + \text{M}^{2+} + 5(\text{OH})^-$	—————→	$[\text{OH}]_2\text{Fe}(\text{OH})_2\text{M}(\text{OH})^{0+}$

- K_{s1} = Produit de solubilité de l'hydroxyde $\text{Fe}(\text{OH})_3$, K_{s2} = produit de solubilité de l'hydroxyde $\text{M}(\text{OH})_2$

Pour les ions M^{2+} étudiés, cette précipitation ne concerne cependant qu'une partie des ions, variable d'un élément à l'autre en fonction de leur possibilité de réaliser une liaison avec l'ion $(\text{OH})^-$ à un pH aussi bas.

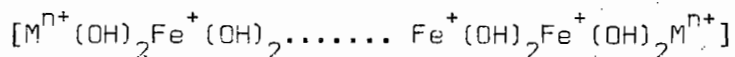
Dans la nature, sauf peut être au tout début de la décomposition d'une roche, la solution d'altération renferme en général une quantité d'ion Fe^{3+} nettement plus importante que celle du total des autres éléments de transition (ΣM). Il a donc fallu examiner également le comportement du système binaire ayant un R mol $\text{M}/\text{Fe} < 1$.

x - Etant donné que le produit de solubilité de l'hydroxyde de fer (Fe^{3+}) est nettement plus faible que celle de l'ion M^{2+} du premier groupe de transition, ces systèmes sont caractérisés par $K_{s1} < K_{s2}$ (ex. de $K_{s\text{M}(\text{OH})_2}$ pour : $\text{Mn}^{2+} = 10^{-12,7}$

$\text{Co}^{2+} = 10^{-15,7}$, $\text{Ni}^{2+} = 10^{-17,2}$, $\text{Cu}^{2+} = 10^{-19,7}$, $\text{Zn}^{2+} = 10^{-16,0}$).

Les résultats obtenus qui ont été partiellement présentés précédemment (cf. p. V. A.1.) montrent que pour des concentrations en $C_{Fe + M}$ comprises entre 1 et 10^{-3} mol/l, une quantité même relativement faible d'ions M^{n+} influence fortement le comportement de l'ion Fe^{3+} : la concentration en ions $(OH)^-$ nécessaire pour provoquer la précipitation devient plus élevée ; en outre, le précipité apparaît bien après le palier caractéristique sur la courbe $pH/C_{(OH)^-}$.

Il semble de ce fait, qu'il faille une proportion d'ions M^{n+} faible relativement aux ions Fe^{3+} pour provoquer la limitation de la polymérisation des ions hydroxo-polynucléaires. Le mécanisme de cette limitation pourrait être expliqué par la présence d'un ion M^{n+} à l'extrémité de chaque ion polynucléaire ; ceux-ci en effet à cette concentration en ions $(OH)^-$ sont incapables de réaliser une seconde liaison, donc d'assurer une plus grande agglomération conduisant à la précipitation :



C- Comportement général des ions H.H.P.

Dans le souci de nous rapprocher le plus possible, au cours de notre travail expérimental, des conditions du milieu naturel, nous avons examiné le comportement de nombreux systèmes binaires caractérisés par un R mol M/Fe allant de 0,1 à 1,0, mettant en jeu successivement complexation ou/et dilution. Les observations ainsi recueillies nous aident à mieux comprendre le chimisme des interactions entre les ions des éléments de transition et d'en déduire quelques propriétés des espèces ioniques qui en résultent. En même temps elles mettent l'accent sur l'importance des facteurs, que sont C_M et $C_{(OH)^-}$ dans l'étude du comportement des éléments de transition.

1. COMPORTEMENT EN FONCTION DE LA DILUTION.

A titre d'exemple, nous présentons le cas d'un système binaire ($Fe^{3+} + Cr^{3+}$) ayant un R mol = 1 et $C_{Fe + M} = 10^{-2}$ mol/l au départ, en milieu perchlorique. La titration de ce système est effectuée en procédant de la même façon que pour tous les systèmes examinés auparavant avec, toutefois la différence suivante : à plusieurs reprises la titration est arrêtée et une partie aliquote du système est prélevée. A la fin de la titration les prélèvements faits sont soumis successivement à des dilutions de 10 à 1.000 fois (C_M final = 10^{-3} à 10^{-5}); et à un repos de 24 à 48 heures entre elles. Les points du prélèvement sont choisis en fonction de ce qui a été dit dans le paragraphe précédent au sujet de la formation des ions H.H.P. (cf. chap. V.B); ils sont indiqués d'ailleurs sur la courbe que nous connaissons

comme appartenant au système binaire réel (cf. fig. 21 A). Nous présentons la partie de la courbe correspondante au système théorique; considérées ensemble, les différents domaines où les prélèvements ont été effectués sont ainsi bien délimités.

Les résultats obtenus peuvent être résumés comme suit :

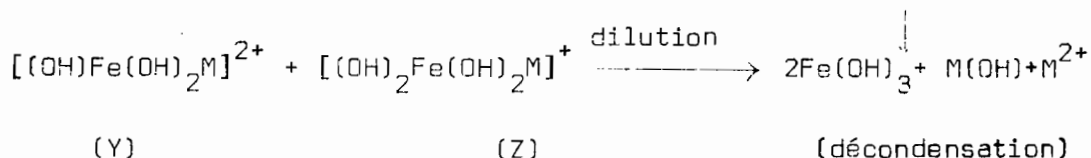
- Au cours d'une dilution du système binaire, effectuée au début du palier de la courbe $\text{pH}/C_{(\text{OH})}$ (X - cf. fig. 22), il ne se produit aucune modification. La dissociation des ions $[\text{Fe}(\text{OH})_2\text{M}]^{3+}$ (cas de M^{2+}) ou $[\text{Fe}(\text{OH})_2\text{M}]^{4+}$ (cas de M^{3+}), qui pourrait se produire pendant cette dilution, *réalisée en dessous du "mur mononucléaire"*, ne fait que libérer des ions $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$, $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$, $\text{M}(\text{OH})^{n-x}$ et M^{n+} sans qu'il puisse y avoir pour une telle concentration en ions $(\text{OH})^-$ formation spontanée d'hydroxyde.
- Effectuée immédiatement après le palier sur la courbe $\text{pH}/C_{(\text{OH})}$, la dilution du système binaire (Y - cf. fig. 22) composé à ce moment là comme nous l'avons vu dans le chapitre précédent (cf. chap. V.B.), d'ions $[(\text{OH})\text{Fe}^+(\text{OH})_2\text{M}^+]$ ou $[(\text{OH})\text{Fe}^+(\text{OH})_2\text{M}^+(\text{OH})]$, provoque en revanche une précipitation spontanée d'hydroxyde.
- Enfin, après le palier existant sur la courbe $\text{pH}/C_{(\text{OH})}$ (Z - cf. fig. 22), la dilution du système binaire, composé à ce pH d'ions $[(\text{OH})_2\text{Fe}(\text{OH})_2\text{M}^+]$ ou $[(\text{OH})_2\text{Fe}(\text{OH})_2\text{M}^+(\text{OH})]$, entraîne une précipitation encore plus aisée; elle est également plus abondante.

Ce comportement des ions H.H.P. confirme notre conclusion précédente (cf. chap. V.B.2); *en association avec un autre ion de transition au sein d'une solution concentrée, l'affinité de l'ion Fe^{3+} vis-à-vis de l'ion $(\text{OH})^-$ diminue*. Il faut qu'une dilution intervienne pour que se produise une **décondensation des ions** (complexes) polynucléaires, au cours de laquelle l'ion Fe^{3+} se sépare de l'ion M^{n+} et retrouve son pouvoir complexant; on observe alors une précipitation immédiate de $\text{Fe}(\text{OH})_3$ pour une concentration en ions $(\text{OH})^-$ constante.

Nous avons constaté également que les précipités formés au cours des dilutions ont un R mol M/Fe *inférieur* à celui des précipités obtenus par accroissement de la concentration en ions $(\text{OH})^-$ (cf. chap. V.B.2). Cette importante observation nous permet, d'une part de situer le point de rupture des ions H.H.P. au cours de la **décondensation** et d'autre part de comprendre la différence observée entre le comportement des ions des éléments étudiés, vis-à-vis de l'ion Fe^{3+} .

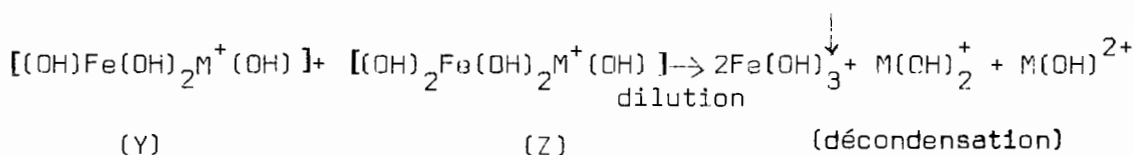
- Dans le cas des ions : Mn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} et Zn^{2+} , pour lesquels la constante de stabilité des complexes hydroxo est nettement *plus faible* que celle de l'ion Fe^{3+} , le système binaire est composé, pour les $C_{(\text{OH})^-}$ correspondant aux points Y ou Z (cf. fig. 22), d'un mélange d'ions H.H.P. et d'ions M^{2+} *hydratés*, dans une proportion qui varie d'un élément à l'autre (cf. chap. IV.C.2). Le comportement de ces ions H.H.P. au cours de

la dilution est indiqué par la réaction :



La proportion des ions $\text{M}(\text{OH})^+$ qui résultent de la décondensation et qui coprécipitent avec $\text{Fe}(\text{OH})_3$ est donc faible, ce qui explique la valeur *peu élevée* du R mol M/Fe du précipité.

- Dans le cas des ions V^{3+} , Cr^{3+} et Cu^{2+} , les constantes des complexes hydroxo sont *voisines* de celles de l'ion Fe^{3+} et le plus grand nombre des ions M^{n+} , après dilution et décondensation est à l'état *hydroxylé*, selon l'équation :



Le R mol M/Fe du précipité obtenu de cette manière est *plus élevé* que celui du précipité en présence d'ions M^{2+} pour un même R mol au départ. A l'opposé, il est plus faible que le R mol du précipité formé dans un système ayant une concentration en ions $[\text{OH}]^-$ croissante, sans qu'il y ait intervention de la dilution; dans ce cas, la précipitation stœchiométrique apparaît dès qu'est atteinte la constante de stabilité de l'hydroxyde $\text{M}(\text{OH})_n$, à partir d'ions $\text{M}(\text{OH})_{n-x}^{n-x}$ engagés dans les ions H.H.P.

Ce qui vient d'être exposé représente une différence fondamentale entre le système binaire et le système composé uniquement d'ions Fe^{3+} ; ce dernier par suite de la décondensation et de la formation d'ions $[\text{Fe}(\text{OH})_2\text{Fe}]^{4+}$, échappe au cours de la dilution à la précipitation immédiate.

2. ESTIMATION DU DOMAINE D'EXISTENCE DES IONS H.H.P. CAS DU Cu ET Cr.

Nous avons tenu à indiquer le comportement particulier des ions H.H.P. $[\text{Fe}(\text{OH})_2\text{Cu}]^{3+}$ et surtout $[\text{Fe}(\text{OH})_2\text{Cr}]^{4+}$, notamment du point de vue de leur résistance à la dissociation. Pour ces ions le "mur mononucléaire" se situe à une C_M nettement plus basse que celle des ions correspondants simples, non associés.

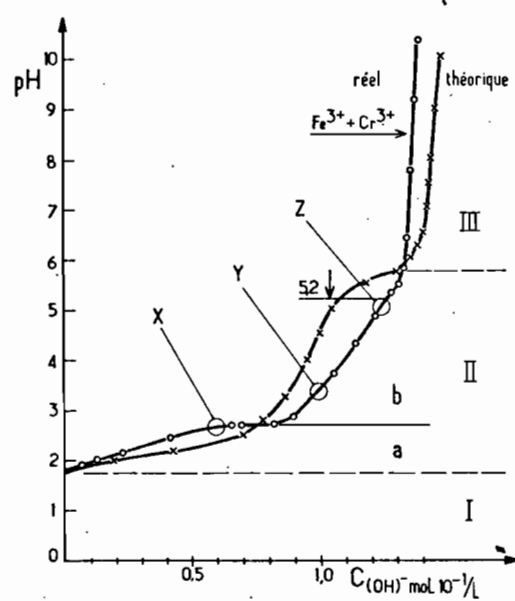


Fig. 22 - Situation des points d'arrêt au cours de la titration, auxquels la dilution est effectuée.

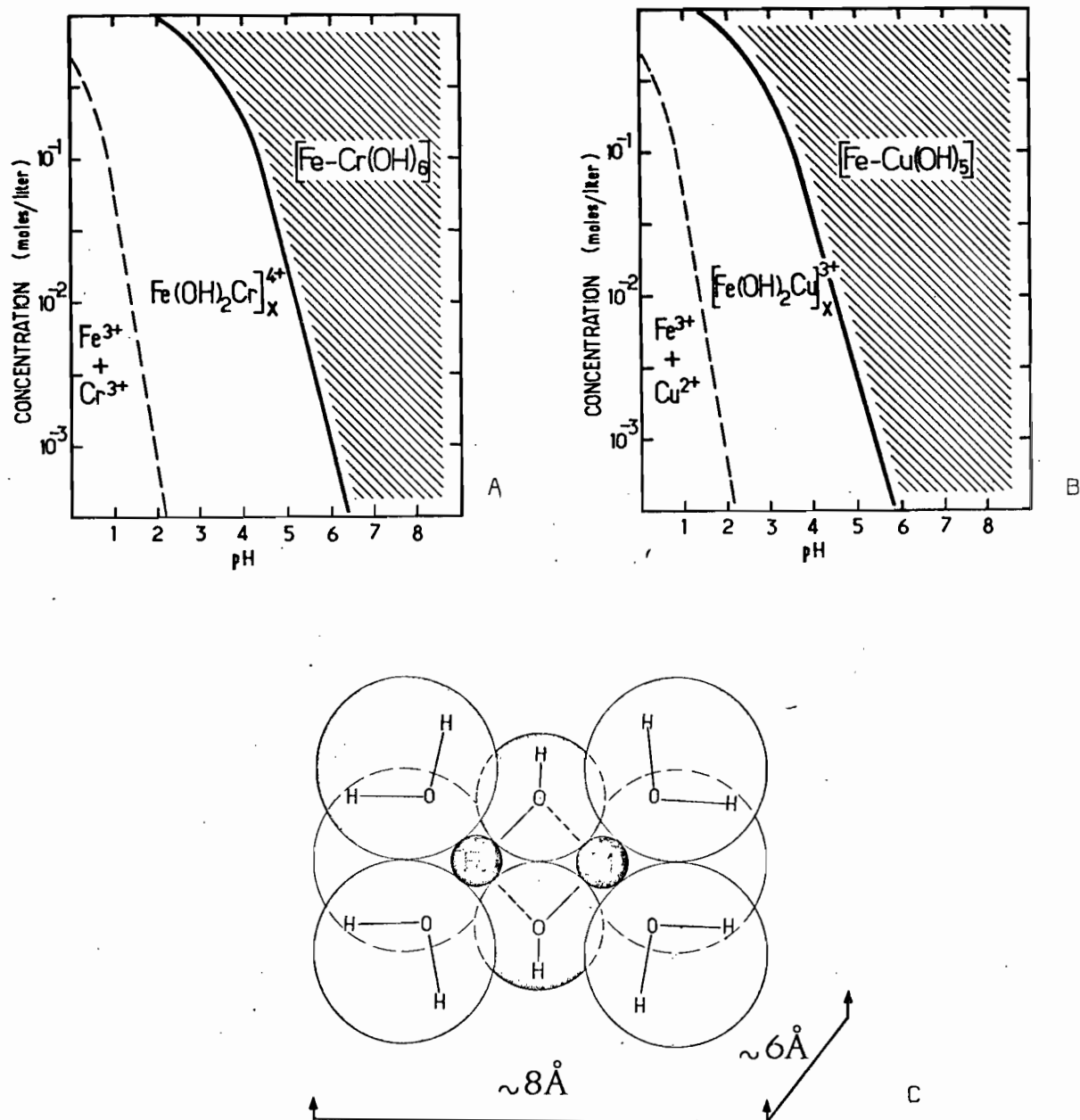


Fig. 23 - A et B : domaine d'existence des ions H.H.P.,
 C : taille approximative d'un ion hydroxo-
 hétéro-dinucléaire des éléments de transition.
 (Pour la clarté du schéma, les deux molécules
 d'eau localisées à l'aplomb des cations
 métalliques n'ont pas été représentés).

Les domaines d'existence de ces deux ions sont représentés sur les diagrammes C_M/pH , obtenus à partir des courbes $pH/C_{(OH)}$ en milieu perchlorique (cf. fig. 23 A). A l'examen de ces diagrammes on voit qu'à ces concentrations, *le domaine d'existence des ions H.H.P. est très étendu allant jusqu'à des pH très couramment rencontrés dans les solutions d'altération*. L'apparition de l'hydroxyde mixte se situe à un pH nettement plus élevé que celui de la précipitation de $Fe(OH)_3$ seul. A une dilution plus grande que $C_M = 10^{-5} - 10^{-6}$, le domaine d'existence de ces ions H.H.P. disparaît au profit de celui des ions hydroxo-mono-nucléaires et des hydroxydes. Ce comportement des ions H.H.P. semble confirmer *qu'en présence d'ions M^{n+} (et ceci concerne particulièrement l'ion Cr^{3+} de configuration électronique d^3), l'ion Fe^{3+} (de configuration d^5) devient électroniquement satisfait, c'est à dire qu'il ne réagit pas avec les éventuels donneurs d'électrons présents dans le système*.

3. PRECISIONS COMPLEMENTAIRES SUR LE COMPORTEMENT ET LES CARACTERISTIQUES DES IONS H.H.P. - CONSEQUENCES.

Nous avons calculé la taille approximative d'un ion hydroxo-hétéro-dinucléaire d'éléments de transition partiellement hydraté. Cette dimension est extrapolée à partir des distances connues existant entre les atomes d'hydrogène et d'oxygène dans la molécule d'eau, et entre les atomes d'oxygène appartenant à deux molécules voisines d'eau, aussi bien qu'à partir des rayons des ions M^{n+} , O^{2-} et de la molécule d'eau. Ces distances sont représentées sur le schéma de la figure 23 B; ce schéma ne tient pas compte des modifications survenues par suite des interactions orbitales, ainsi que de l'influence des dipôles et ne fait pas intervenir une enveloppe continue d'eau d'hydratation. Il s'agit d'un ion qui est, même sous sa forme la plus dépolymérisée (dimère), d'une taille relativement grande, comparée à celle d'autres ions minéraux couramment rencontrés dans les solutions d'altération. Si on tient compte de la polymérisation relativement aisée des ions H.H.P. ainsi que de la quantité de molécules d'eau d'hydratation fortement structurées qui les entourent, il faut bien admettre que leur grande dimension est un facteur que peut limiter leur migration.

- Un autre obstacle au comportement normal des ions H.H.P. concerne leur champ électro-positif provenant des ions des éléments de transition, dont l'origine a été largement évoquée précédemment (cf. chap. IV.A.). C'est la raison de leur adsorption relativement aisée sur chaque surface renfermant des sites électro-négatifs très abondants dans le milieu naturel (ex. plaquette d'argile kaolinique).
- Enfin, un dernier obstacle provient également des valences libres, susceptibles de réagir avec tout ion ou molécule donneur d'électrons, dont le milieu naturel est rarement dépourvu. Ainsi, la résistance de ces ions hétéro-polynucléaires à la dilution est encore plus marquée en présence d'un anion existant dans le

système (tel que Cl^- par exemple); un tel ion en effet est susceptible de neutraliser temporairement les valences libres de l'ion métallique, en remplaçant les molécules d'eau d'hydratation, et de rendre la **décondensation** encore plus difficile et plus lente. De même, la concentration élevée du système en tout autre ion, compétitif ou non avec l'ion métallique de transition pour fixer des électrons ou des molécules d'eau, est un facteur favorable au maintien des ions hétéro-polynucléaires formés du fait de l'encombrement du système.

L'interaction entre l'ion H.H.P. et certains de ces ions parmi les plus fréquemment rencontrés dans les solutions d'altération sera examinée dans le paragraphe suivant.

D- Rôle de la présence de quelques anions minéraux ou organiques sur le comportement des ions H.H.P. : *ETUDE PRELIMINAIRE DES PHENOMENES D'INTERACTION.*

L'abondance des ions de certains composés minéraux et organiques au sein des solutions d'altération, de même que leur réactivité vis-à-vis des ions métalliques, nous ont amené à examiner de plus près la formation, le comportement et le devenir des ions H.H.P. en leur présence. Parmi les nombreux composés possibles, notre choix s'est porté tout d'abord sur l'acide silicique ou plutôt sur un *anion silicaté*, plus ou moins polymérisé, qui est la forme plus fréquente de la silice au sein des solutions habituelles d'altération ; la source inépuisable de cet anion provient de l'abondance des minéraux silicatés primaires au sein de la lithosphère.

Nous envisagerons ensuite le rôle des acides organiques, qui sont des agents puissants de complexation des ions métalliques, en abordant l'étude du comportement des systèmes, simple et binaire, en présence d'*acide citrique*. Ceci nous conduira en même temps à examiner le mécanisme de deux processus géochimiques parmi les plus importants du milieu naturel, et qui sont relatifs aux phénomènes de complexation silico- et organo-métallique.

1. *INTERACTION AVEC L'ANION SILICATE.*

Avant d'aborder l'examen du comportement d'un système renfermant l'ion H.H.P. des éléments de transition et des anions silicatés à divers stades de leur évolution, il nous paraît nécessaire de rappeler, aussi brièvement que possible, les propriétés et le domaine d'existence de l'anion silicaté, comme nous l'avons fait précédemment dans le cas du fer (cf. chap. IV.A. et B).

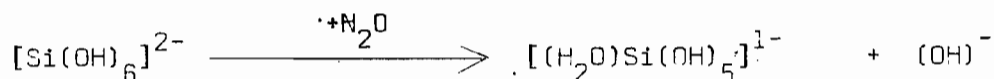
a. *Rappel du comportement des anions silicatés
(d'après la conception de WEYL).*

La chimie des silicates est si compliquée qu'il existe plusieurs façons d'envisager leur étude. Mais c'est celle de WEYL (1951) qui paraît la plus rationnelle dans l'état actuel de nos connaissances.

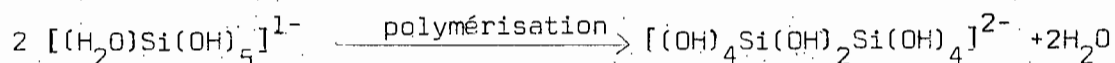
Bien que l'ion Si^{4+} , dans une structure cristalline, soit entouré de quatre ions d'oxygène, cette disposition n'est pas considérée par WEYL, et depuis par de nombreux chercheurs, comme obligatoire et vraisemblable en présence d'oxygène sous forme d'anion $(\text{OH})^-$. D'après WEYL, le proton H^+ pénètre dans le nuage électronique de l'ion O^{2-} et diminue, par effet de polarisation, le diamètre de l'ion $(\text{OH})^-$. De cette façon, l'ion $(\text{OH})^-$ devient très semblable du point de vue de sa taille à l'ion fluor F^- , qui se substitue d'ailleurs à l'ion $(\text{OH})^-$ très fréquemment dans le milieu naturel, notamment dans le réseau cristallin des micas. Par analogie avec la structure d'anion du fluorure de silicium, dont la formule est incontestablement $(\text{SiF}_6)^{2-}$, l'auteur propose comme structure pour l'ion silicate la formule $[\text{Si}(\text{OH})_6]^{2-}$. Cette formule a été par la suite, et souvent avec succès, utilisée lors de l'interprétation du comportement du système silice - eau en milieu relativement concentré. Nous allons en faire autant du fait que cette formule facilite la représentation du phénomène de polymérisation et surtout, *parce qu'elle permet d'expliquer que l'origine des ions $(\text{OH})^-$ peut résulter d'une dépolymérisation de l'anion polysilicate.*

La relation générale entre le pH et le comportement de l'anion silicate, en liaison avec la disponibilité de la forme mononucléaire "active" de l'acide silicique $\text{Si}(\text{OH})_4$ et de l'ion $(\text{OH})^-$ qui nous intéressent particulièrement, peut-être représentée à l'aide de graphique donné par ILER (1965) d'après le raisonnement de WEYL (cf. fig. 24).

On voit que pour des pH supérieurs à 7 la forme existant en solution est l'anion silicate $[\text{Si}(\text{OH})_6]^{2-}$ de plus en plus dépolymérisé au fur et à mesure de l'accroissement du pH, la silice étant hexacoordonnée. Cette dépolymérisation serait la conséquence d'une charge négative, due à l'excès d'ions $(\text{OH})^-$ liés, empêchant le rapprochement des particules. La perte d'une partie des ions $(\text{OH})^-$, en dessous de pH = 7 :



diminue la charge négative des particules, ce qui permet leur rapprochement et leur polymérisation :



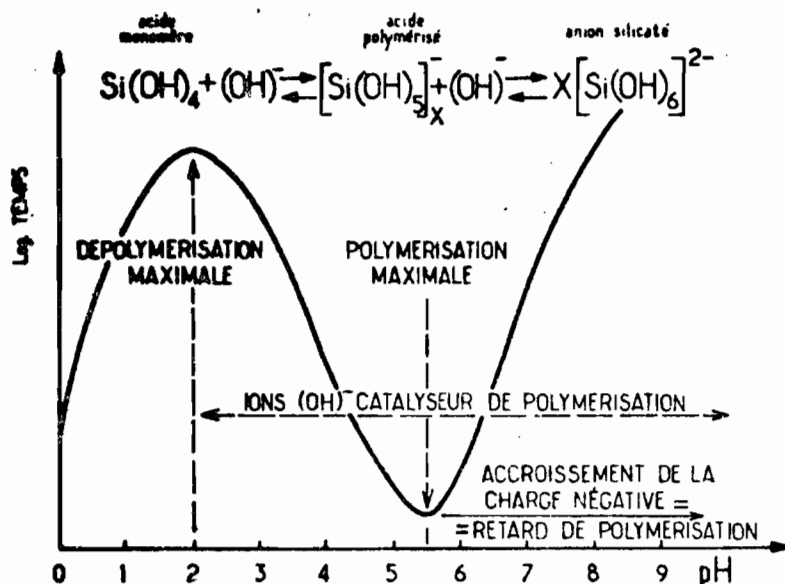
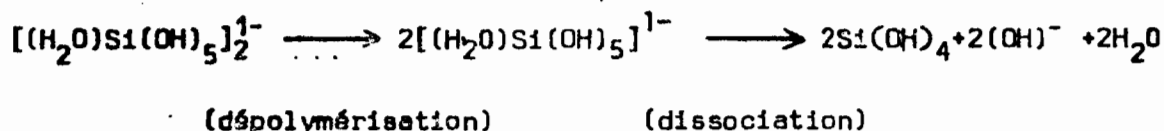


Figure 24 - Relation entre le pH d'une part et le degré et la vitesse de polymérisation d'autre part de l'anion silicate (d'après ILER - 1965).

La polymérisation est maximale pour un pH d'environ 5,5, ce qui conduit avec le temps à l'apparition d'un gel de silice. Elle s'effectue par la mise en commun de deux ions $(OH)^-$, ce qui a permis précisément à KILPATRICK et POKRAS (1953) de rapprocher ce type de polymérisation des silicates à celle des éléments métalliques du premier groupe de transition.

Si le pH tombe en-dessous de 4,5, sans laisser le temps au gel de silice d'apparaître, il se produit à nouveau une dépolymérisation des chaînes polysiliciques, suivie de la perte d'une autre partie des ions $(OH)^-$, celle-ci est d'ailleurs consécutive à la diminution de 6 à 4 du nombre de coordination :



Ainsi, à un pH d'environ 2, l'existence d'acide silicique sous la forme monomère $Si(OH)_4$ semble maximale. Cependant, les vitesses de dépolymérisation et de dissociation sont limitées par la faible solubilité de l'acide monosilicique, laquelle varie peu dans toute la gamme de pH. En revanche, la variation de la concentration en ions $(OH)^-$ est le facteur prédominant de la vitesse de cette réaction dans un système dont l'équilibre peut être représenté comme suit :

$$K_s = \frac{[(H_2O)_5Si(OH)_5]^{1-}}{[(OH)^-][Si(OH)_4]} = 1,85 \times 10^4 \quad (\text{ILER- 1965})$$

Ainsi, tout ce qui provoque une consommation des ions $(OH)^-$ libérés par la dissociation (par exemple l'addition d'ion métallique) déplace l'équilibre vers une plus grande dépolymérisation de l'ion silicate. Il résulte la présence, au sein du système considéré, d'une quantité accrue de molécules d'acide silicique $Si(OH)_4$ dont la réactivité vis-à-vis des différentes espèces ioniques des éléments de transition va faire l'objet de la présente étude. Le problème est d'ailleurs assez aisément réalisable du point de vue expérimental, puisqu'il suffit de remplacer la solution de soude utilisée jusqu'alors pour neutraliser les systèmes acides étudiés par une solution de silicate de sodium de titre connu à $pH = 10$.

L'aspect quantitatif du problème de la formation des complexes silico-ferriques, aurait débordé de loin le cadre de cette étude préliminaire; il a été de ce fait volontairement négligé. Ainsi au lieu de procéder à l'établissement des courbes $pH/C_{(OH)^-}$ de titration, nos observations ont été limitées à la détermination du pH d'apparition du précipité et, d'autre part, à l'évaluation du $R \text{ mol Si/Fe}$ dans le système, *avant* et *après* la titration. En pratique, le problème a été résolu de la façon suivante :

Le système renfermant *une* espèce ionique connue : Fe^{3+} , $[Fe(OH)_2Fe]^{4+}$ ou encore l'ion H.H.P., est titré, soit jusqu'à l'apparition du précipité, soit jusqu'à la neutralité. Le précipité formé après séparation sur filtre "Millipore" et le filtrat sont alors analysés du point de vue de leur composition chimique. Comme le sujet principal du travail concerne l'étude du comportement de l'ion Fe^{3+} en présence d'ions des autres éléments de transition, nous comparerons comme précédemment le comportement des systèmes renfermant différentes espèces ioniques de fer *seul*, avec celui des systèmes renfermant du fer et d'autres éléments de transition.

b. Système simple (Fe^{3+}) en présence de l'anion silicate.

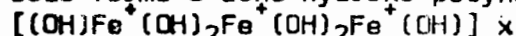
Nous allons tout d'abord examiner le comportement, au cours de leur neutralisation par une solution d'ortho-silicate de sodium Na_4SiO_4 à 0,5 M, de systèmes renfermant différentes espèces ioniques de fer à une concentration $C_{Fe} = 10^{-2} \text{ mol/l}$ en milieu perchlorique. Les observations principales concernant la titration, ainsi que les composés formés sont réunis dans le tableau 19.

TABLEAU 19

Caractéristiques du système simple (Fe^{3+}) en présence de l'anion silicate.

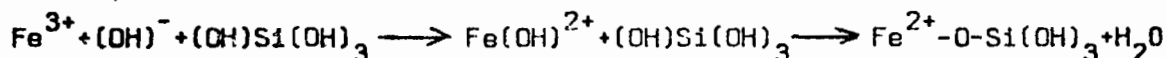
pH du système avant la titration	Formes ioniques présentes	Silicate ajouté jusqu'à pH =	Observations sur la précipitation des hydroxydes de fer	R mol Si/Fe	
				solution	précipité
0,3	Fe^{3+}	8,0	pas de précipitation	8,0	-
1,5	$\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$	8,0	pas de précipitation	6,0	-
2,5	Ions (*) polynucléaires	8,0	à pH = 3 faible précipitation 1/20 du fer	6,0	0,9

(*) sous forme d'ions hydroxo polynucléaires du type :



(**) rappelons que seul les complexes Si-Fe d'un R mol ≥ 3 sont solubles.

Il en résulte qu'il se forme dans les trois systèmes étudiés des complexes silico-ferriques *solubles* avec un R mol Si/Fe > 3 ce qui n'est concevable, surtout dans le cas du premier qu'en présence d'une complexation partielle préalable de l'ion Fe^{3+} avec un ion $(\text{OH})^-$ suivant l'équation :



Or, cet ion OH^- ne peut provenir dans un tel milieu (acide) que de la *dépolymérisation* de l'ion silicate.

Dans le cas d'un système, renfermant déjà, à pH = 2,5, une partie des ions sous forme de complexe hydroxo-polynucléaire $[(\text{OH})\text{Fe}(\text{OH})_2\text{Fe}(\text{OH})]^{2+}$, l'intervention des ions silicates n'arrive pas à prévenir la formation partielle d'un précipité, caractérisé par un R mol Si/Fe < 1 (cf. tabl. 19). Ceci semble indiquer que *les deux groupes (OH) faisant le pont entre les ions Fe^{3+} dans l'ion hydroxo-polynucléaire, ne sont pas en mesure de participer aisément à la réalisation d'une liaison avec l'acide silicique du système.* Bien que cette précipitation ne concerne qu'une faible fraction des ions Fe^{3+} , elle nous confirme toute l'importance du degré de complexation des ions Fe^{3+} , sur le plan de réactivité, au moment de l'arrivée des ions silicates.

Ces neutralisations nous montrent aussi avec quelle facilité la formation d'un complexe silico-ferrique *soluble* peut s'effectuer, à condition toutefois d'avoir :

- un excès d'ions silicate et pour un R mol Si/Fe ≥ 3 ,
- un système d'ions Fe^{3+} sous forme hydroxylée, peu polymérisée.

Il est bon de noter en outre que des résultats identiques ont été obtenus lors de la titration à la soude, d'un système renfermant les ions Fe^{3+} et silicate pour un rapport R mol Si/Fe >3. Toutefois, dans le cas de système à R mol Si/Fe <3, l'addition d'ions $(OH)^-$ entraîne une précipitation relativement importante.

c. Système binaire ($Fe^{3+} + M^{n+}$) en présence de l'anion silicate.

Le comportement d'un système binaire, au cours de sa titration par une solution de silicate, a été étudié en prenant comme exemple un système renfermant, du chrome en plus de l'ion Fe^{3+} , avec un $C_{Fe+Cr} = 10^{-2}$ mol/l et en milieu perchlorique. Parmi tous les systèmes binaires étudiés, celui-ci a été retenu en raison du comportement différent des ions Fe^{3+} et Cr^{3+} vis-à-vis de l'acide silicique. En effet, en opposition avec l'ion Fe^{3+} qui est très réactif, l'ion Cr^{3+} est celui qui de tous les ions étudiés, s'avère le moins réactif (SIFFERT et SANYAL-1968). Mais les observations et conclusions que nous allons faire tiendront compte du comportement des systèmes renfermant à côté de l'ion Fe^{3+} , les autres ions des éléments de transition étudiés. Les résultats obtenus sont réunis dans le tableau 20.

TABLEAU 20

Caractéristiques du système binaire ($Fe^{3+} + Cr^{3+}$) en présence de l'ancien silicate.

pH du système avant la titration	Formes ioniques présentes	Silicate ajouté jusqu'à pH =	Observations	Fe précipité en %	R mol (*)		
					Si/Fe		Cr/Fe
					Solution	Précipité	Précipité
0,3	$Fe^{3+} + Cr^{3+}$	6,5	à pH = 6 précipitation faible vert-jaune. à pH = 6,5 gel vert très abondant.	12	9,0	2,70	0,22
2,5	$[Fe(OH)_2Cr]^{4+}$	6,5	à pH = 6 précipitation abondante jaune-brun. à pH = 6,5 gel faible.	80	6,1	0,63	0,81
3,5	N.H.P. (**) ± polymérisé	8,0	à pH = 6 précipitation très abondante brune. Pas de gel.	98	5,3	0,23	0,95

(*) - R mol Cr/Fe de départ = 1 ;

(xx) - $[(OH)Fe(OH)_2Cr]_x^{3+}$.

Dans le cas de la neutralisation du système renfermant des ions Fe^{3+} et Cr^{3+} et ayant un pH de départ de 0,3, on observe une faible précipitation lorsque le pH arrive à une valeur proche de celle de la précipitation de $Cr(OH)_3$. Le précipité complexe formé est caractérisé par un R mol Cr/Fe faible, un R mol Si/Fe <3 et ne représente que 1/10ème du fer total (cf. tabl. 20).

La solution garde la plus grande partie du fer sous forme de complexe silico-ferrique avec un R mol Si/Fe très élevé ; elle a une couleur verte du fait de la présence des ions Cr^{3+} . Avec l'élévation du pH, par le silicate de sodium, ces ions Cr^{3+} consomment des ions $(\text{OH})^-$ sans pour autant réagir avec l'acide silicique simultanément libéré. L'acide silicique s'accumule alors et polymérise. Aux concentrations élevées en ions métalliques rapportées ici ($C_M = 10^{-1}$ à 10^{-2} mol/l), cette polymérisation se manifeste par l'apparition, en même temps que la précipitation de $\text{Cr}(\text{OH})_3$, d'un gel silicique qui fige le système entier. Il semble par conséquent que *les ions métalliques Fe^{3+} et M^{n+} non engagés dans l'ion H.H.P., bien qu'étant dans le même système, subissent lors de l'arrivée des ions silicates, une évolution indépendante selon leur propre affinité vis-à-vis de l'acide silicique.*

Ceci ne semble pas être le cas du système présentant un $\text{pH} > 2$, c'est-à-dire composé au départ d'ions H.H.P.. Nous constatons en effet sur le tableau 20, que la précipitation d'hydroxyde mixte affecte une fraction d'autant plus élevée de fer que les ions H.H.P. sont plus abondants dans le système et plus complexés par les ions $(\text{OH})^-$. Ainsi, à $\text{pH} = 3,5$ pour lequel le système est déjà composé d'ions H.H.P. plus ou moins polymérisés, l'addition d'un excès d'ions silicates ne peut empêcher la précipitation de la quasi totalité du fer sous forme d'hydroxyde mixte ayant un R mol Cr/Fe égal à celui du départ et un R mol Si/Fe très faible. Ceci nous permet de conclure que *l'ion Fe^{3+} , engagé dans l'ion H.H.P. avec un autre ion des éléments de transition, montre une réactivité réduite vis-à-vis de l'acide silicique.*

Le R mol Si/Fe des composés précipités, qui est plus faible lorsque les pH sont plus élevés au moment de l'addition dans le système des ions silicates, peut également traduire une moindre réactivité des formes polymérisées de l'acide silicique, prédominantes à $\text{pH} > 2$. En conséquence, la non-formation d'un complexe silico-ferrique soluble, qui aurait un R mol Si/Fe > 3 , ne peut pas être attribuée uniquement à l'existence d'une association entre les ions métalliques sous forme d'ion H.H.P. Toutefois, c'est cependant bien *grâce à l'engagement des ions Fe^{3+} dans l'ion H.H.P. que ceux-ci ont pu subsister jusqu'à un pH pour lequel l'acide silicique n'existe pratiquement plus sous forme monomère "active".*

Une preuve complémentaire de la préférence de l'ion Fe^{3+} pour une association avec un ion M^{n+} , est obtenue au cours d'une titration du système binaire, et renfermant, outre les ions métalliques, une quantité de silicate telle qu'on ait un R mol $\text{Si/Fe} + \text{M} = 6$ à un pH inférieur à celui de la formation des ions H.H.P., par de la soude. La précipitation de l'hydroxyde mixte, qui est dans ce cas toujours abondante, commence à des pH voisins de ceux observés auparavant en l'absence des ions silicates. Elle concerne la plus grande partie des ions M^{n+} et une quantité d'ions Fe^{3+} variable selon l'aptitude de l'ion M^{n+} à former des ions H.H.P. (cf. chap. IV. 3). Par contre, la quantité des ions silicates ajoutés au départ ne semble affecter que faiblement le R mol Si/Fe du précipité formé.

2. INTERACTION AVEC L'ACIDE CITRIQUE.

La réaction de complexation des ions de transition avec des acides organiques est assez bien connue. En revanche, la complexation de différentes formes de leurs ions hydroxylés n'a pas été très souvent étudiée. Aussi, pour vérifier le rôle de ces agents complexants que sont les acides oxalique, citrique etc ..., sur la formation, puis sur le comportement de tels ions, notamment sur l'ion H.H.P., nous avons procédé à une série de titrations du même type que celle réalisée précédemment : les ions des éléments de transition étudiés sont titrés, en présence de ces acides, à l'aide d'une solution de soude N. Au lieu de présenter les courbes $\text{pH}/C_{(\text{OH})}$ obtenues, nous allons, comme dans le cas de l'anion silicate, nous contenter de quelques observations concernant le pH de précipitation, et les valeurs du R mol M/Fe caractérisant les composés formés. Compte tenu de la similitude du comportement des ions M^{n+} étudiés les résultats obtenus seront résumés sur l'exemple de titration d'un système ($\text{Fe}^{3+} + \text{M}^{n+}$) en présence d'acide citrique avec une $C_{\text{Fe}} + \text{M} = 10^{-2}$ mol/l en milieu perchlorique. Mais, avant de passer l'examen du comportement du système binaire ainsi constitué, nous évoquerons les quelques résultats obtenus au cours de la neutralisation du système simple (Fe^{3+}) en présence d'acide nitrique.

a. Système simple (Fe^{3+}) en présence d'acide citrique.

L'acide citrique $\text{C}_3\text{H}_4(\text{OH})(\text{COOH})_3$ renferme quatre sites donneurs d'électrons ; par conséquent, il constitue un ligand (L) ou plutôt un chélatant remarquable (cf. chap. IV. A.2.). La stabilité de ses complexes avec l'ion Fe^{3+} diminue avec le nombre de valence d'ions métalliques engagés dans le complexe. C'est ainsi que le complexe Fe-L, dans lequel les trois valences de l'ion Fe^{3+} sont liées à la même molécule d'acide citrique, a une constante de stabilité très élevée [$\log K_{\text{stab.}} = 25$] alors que celle du complexe Fe-HL, pour deux valences engagées, est relativement faible [$\log K_{\text{stab.}} = 11$] (RINGBOM - 1967). Ceci explique pourquoi la titration de l'ion Fe^{3+} par de la soude, en présence d'un excès d'acide citrique, ne provoque pas de précipitations de $\text{Fe}(\text{OH})_3$ (cf. tabl. 21).

TABLEAU 21

Caractéristiques du système simple (Fe^{3+}) en présence d'acide citrique.

pH du système avant la titration	Formes ioniques présentes	R mol F/Fe au départ	Observations	NaOH ajouté jusqu'à pH =	Fe précipité en %
0,3	Fe^{3+}	3	complexe jaune-citron à partir de pH = 1,5	10,0	0
2,5	Ions (*) polynucléaires	3	complexe jaune-rouge, précipitation abondante commence vers pH = 8,0	10,0	30-40

Cependant l'addition d'un excès d'acide citrique dans un système ayant au départ un pH de 2,5 et renfermant déjà des ions hydroxo polynucléaire $[\text{Fe}(\text{OH})_2\text{Fe}]^{4+}$ ne semble pas provoquer une complexation totale des ions Fe^{3+} . En effet, lors de la titration d'un tel système par de la soude, il se produit une précipitation de $\text{Fe}(\text{OH})_3$ à partir de pH = 8,0. Cela montre encore une fois que la liaison réalisée entre deux ions Fe^{3+} par l'intermédiaire de deux ions $(\text{OH})^-$ est très solide. De même qu'elle a résisté à la dilution (cf. chap. IV. B. 4. b), elle ne permet pas à l'acide citrique de se lier avec la troisième valence des ions Fe^{3+} pour former un chélate. Ainsu, dans la compétition qui existe entre l'ion $(\text{OH})^-$ et l'acide citrique pour neutraliser les valences d'ions métalliques, c'est l'ion $(\text{OH})^-$ qui l'emporte lorsque sa concentration devient notable. Nous observons alors, à partir de pH = 8,0, qu'une fraction du fer précipite sous forme de $\text{Fe}(\text{OH})_3$, toutefois cela ne concerne pas plus de 30 - 40% de la totalité du fer au départ, représentant la fraction la plus polymérisée du système.

b. Système binaire ($\text{Fe}^{3+} + \text{M}^{n+}$) en présence d'acide citrique

Au cours de sa neutralisation par de l'acide citrique, le comportement d'un système binaire, composé d'ions Fe^{3+} et d'un autre ion M^{n+} (quelque soit l'élément de transition étudié) est très différent de celui observé dans le cas d'un système composé d'ions Fe^{3+} seuls. En effet, dans un système binaire, renfermant des ions métalliques $\text{Fe}^{3+} + \text{M}^{n+}$ (dans un R mol M/Fe = 1, dissociés et hydratés) en présence d'acide citrique en excès, une addition d'ions $(\text{OH})^-$ provoque la précipitation d'un hydroxyde mixte. La précipitation apparaît à un pH voisin de celui caractérisant l'apparition de $\text{M}(\text{OH})_n$; elle concerne surtout les ions M^{n+} , mais également une fraction des ions Fe^{3+} qui est d'ailleurs variable d'un M^{n+} à l'autre (cf. tabl. 22).

TABLEAU 22.

Caractéristiques du système binaire ($\text{Fe}^{3+} + \text{M}^{n+}$) en présence d'acide citrique.

pH du système avant la titration	Formes ioniques présentes	R mol L/Fe + M au départ	Observations	NaOH ajouté jusqu'à pH	Précipité en %	
					Fe	Cr
0,3	$\text{Fe}^{3+} + \text{Cr}^{3+}$	3	complexe jaune-citron à pH = 1,5 ; brun à 3,0. Précipitation à pH = 4,0	8,0	30-40	100
3,5	M.H.P. (*) polymérisé	3	complexe brun à pH = 3,5. Précipitation à pH = 6,7	8,0	95	100

(*) $[(\text{OH})\text{Fe}(\text{OH})_2\text{Cr}]^{3+}_x$

Cette précipitation peut s'expliquer ainsi : la constante de stabilité du complexe partiel M-HL que l'acide citrique peut donner à ce pH très acide, correspondant au domaine d'existence des ions M^{n+} hydratés (cf. chap. IV. C.3), est plus faible que celle correspondant aux ions hydroxylés $M(OH)^{n-x}$ formés au cours de la titration. La présence des ions Fe^{3+} dans le précipité est probablement en grande partie, due à une adsorption physique du complexe citrique du fer par des flocons d'hydroxyde $M(OH)_n$ formé.

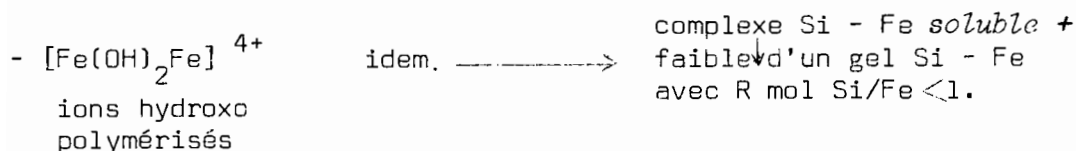
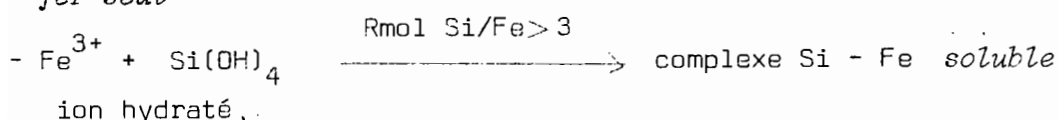
Dans le cas de la neutralisation d'un système composé des ions H.H.P. des éléments de transition et dans lequel est ajouté un excès d'acide citrique, on observe un comportement identique à celui du système sans agent chélatant. A un pH voisin de celui de l'apparition de $M(OH)_n$ il se produit une précipitation très abondante d'hydroxyde mixte, renfermant la totalité des ions M^{n+} et une quantité d'ions Fe^{3+} correspondant à celle qui a été engagée dans l'ion H.H.P. Ainsi, dans le cas d'ions $[Fe(OH)_2Cr]^{4+}$ et $[Fe(OH)_2V]^{4+}$, le précipité englobe la quasi totalité du fer (cf. tabl. 22) ; alors que, dans le cas des autres ions d'éléments de transition, la quantité de fer coprecipité est plus faible et varie dans le sens $Cu > Ni > Co > Mn$.

3. CONSEQUENCES GENERALES.

Les résultats obtenus au cours de cette série d'expériences peuvent être en définitive schématisés comme suit :

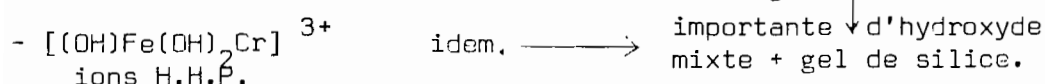
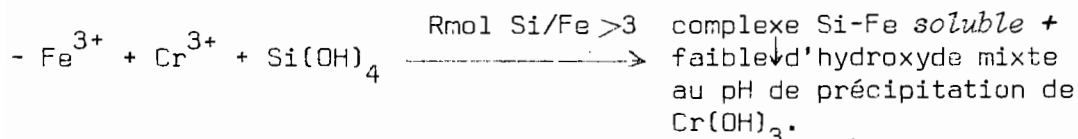
a. Anions minéraux (silicate).

- fer seul



- fer en présence d'un autre élément de transition.

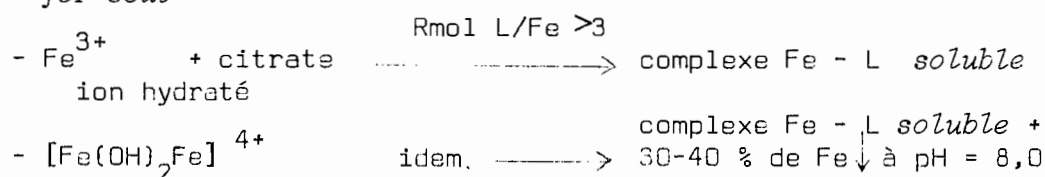
(sans tenir compte des précipitations ultérieures à pH plus élevé).



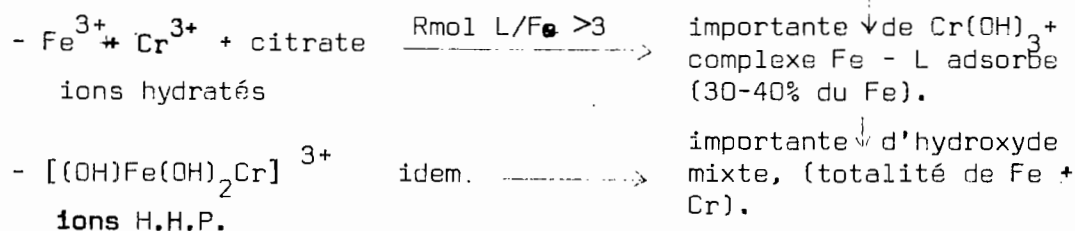
Sans aller trop loin dans l'interprétation de ces résultats préliminaires, on peut conclure qu'il existe une *inhibition à la formation d'un complexe silico-ferrique en présence d'ions M^{n+} des autres éléments de transition étudiés*. Etant donné la facilité avec laquelle le complexe silico-ferrique soluble se forme et sa stabilité une fois formé, on ne peut pas s'empêcher d'envisager le rôle des ions des *éléments traces dans le cycle géochimique du fer, notamment dans le processus d'accumulation des ions Fe^{3+} , en dépit de l'abondance des ions silicates provenant de l'altération des minéraux primaires*.

a. Anions organiques (citrate).

- fer seul



- fer en présence d'un autre élément de transition.



Ces résultats nous permettent de confirmer les observations précédentes relatives à la *stabilité exceptionnelle des ions H.H.P. des éléments de transition en milieu concentré*. En effet, même en présence d'un complexant énergique, il se forme un hydroxyde mixte à la place d'un complexe organo-métallique soluble. Il est donc vraisemblable que les *éléments traces* peuvent jouer un rôle important dans le cycle géochimique du fer notamment en présence d'acides organiques peu polymérisés caractérisant certains milieux d'évolution pédologique.

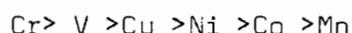
Bien que ces résultats demandent à être approfondis et confirmés par d'autres méthodes, leur transposition dans le contexte du milieu naturel paraît correspondre à un pas en avant vers une meilleure compréhension du comportement de l'ion Fe^{3+} en présence des anions minéraux et organiques.

E- Conclusion.

A la fin de ce chapitre consacré à l'étude du comportement du fer en présence des autres éléments de transition en solution aqueuse, nous allons essayer de résumer les principaux résultats obtenus en mettant l'accent plus particulièrement, sur ceux pouvant élucider des phénomènes naturels.

Ce travail expérimental a été effectué, comme il a été dit (cf. chap. IV. D), en respectant un certain nombre de conditions, dont l'existence dans le milieu naturel peut être postulée en première analyse, d'après un ensemble de résultats obtenus par ailleurs. Ces conditions admises, à savoir : *concentration élevée en ions métalliques au départ et simultanément concentration faible, puis croissante en ions $(OH)^-$* , nous nous trouvons dans le domaine d'existence des ions hydroxylés des éléments de transition étudiés.

- L'accroissement lent de la concentration du système en ions $(OH)^-$ stimule alors la formation d'*ions hydroxo-hétéro-polynucléaires*. La liaison entre deux ions métalliques dans les ions polynucléaires, comme l'étude de KOLACZOWSKI et PLANE (1964) à l'aide d'échange de $H_2^{18}O$ l'a démontré, se réalise par l'intermédiaire de ponts - $(OH)_2^-$. De ce fait, le nombre des ions H.H.P. au sein du système dépend de l'affinité des ions des éléments mineurs vis-à-vis de l'ion $(OH)^-$ dans les conditions données. Ainsi nous observons que les quantités d'ions H.H.P. de fer des autres éléments de transition formés, pour un R mol M/Fe identique, varient dans le même sens que le produit de solubilité l'hydroxyde d'élément trace.



- Les deux caractères principaux des ions H.H.P. des éléments de transition sont les suivants : Tout d'abord, ils ont *moins* besoin d'ions $(OH)^-$ au cours de leur formation.

D'autre part, une fois formés, ils tolèrent, sans entraîner d'agglomération ni de précipitation, une concentration en ions $(OH)^-$ nettement *supérieure* à celle qui est nécessaire à l'individualisation de l'hydroxyde de fer.

La faible réactivité apparente des ions H.H.P. peut être expliquée par l'existence, à chaque bout des chaînes d'ions polynucléaires, d'un ion M^{n+} incapable à cette concentration en ions $(OH)^-$ de réaliser une seconde liaison et d'assurer ainsi une plus grande polymérisation indispensable à l'apparition de l'hydroxyde. Les résultats de SOUCHAY (1948) ont démontré que les ions hydroxylés de fer, peuvent rester dans la solution transparente lors d'une polymérisation réunissant jusqu'à 50 ions métalliques. Par ailleurs, si on tient compte des résultats obtenus par SPIRO et al. (1966), les unités élémentaires d'un

hydroxyde au moment de sa précipitation ont un nombre d'ions métalliques élevé ($n \sim 900$). Il est donc facile de comprendre, pourquoi une quantité relativement faible d'ions des éléments traces de transition arrive à influencer fortement le comportement des ions Fe^{3+} en solution aqueuse.

La stabilité de certains ions polynucléaires de type $[\text{Fe}(\text{OH})_2\text{M}]^{n+}$ suggère la réalisation d'une liaison plus énergétique que celle qui existe pour les ions renfermant un seul élément. Bien que la liaison directe entre deux ions métalliques ne semble pas envisageable raisonnablement, comme cela est le cas pour certains éléments moins électropositifs tel que le carbone par exemple, nous admettrons comme MATHE et BAKK-MATHE (1966) l'ont fait pour l'ion $[\text{Fe}(\text{OH})_2\text{Fe}]^{4+}$, l'éventualité d'un "super-échange" par la mise en commun d'électrons non appariés de la sous-couche d de deux ions métalliques par-dessous des groupes (OH).

- Cet engagement du cation Fe^{3+} dans une association avec des autres ions de transition a pour conséquence un certain élargissement de son domaine de liberté. La formation et l'existence d'ions H.H.P. des éléments de transition doivent être considérées de ce fait comme un mécanisme géochimique bien déterminé intervenant dans la migration de l'ion Fe^{3+} tout au début de l'altération des roches. Bien que, dans cette étape de l'altération, les produits néoformés qui auraient pu jouer le rôle de barrière pour la migration des ions H.H.P. très volumineux, n'existent pas encore, d'autres facteurs tel que le "mur mononucléaire", limitent le fonctionnement de ce mécanisme. En effet, la *dilution* du système, même sans accroissement de la concentration en ions (OH)⁻, provoque la dissociation des ions H.H.P. et la précipitation d'un hydroxyde mixte.
- Lors du développement de l'altération, par suite de la dépolymérisation des silicates, le système s'enrichit en acide silicique et en même temps en ions (OH)⁻. D'après WEYL (1951) qui considère que l'ion silicate a une composition $[\text{Si}(\text{OH})_4(\text{OH})]^{2-}$, et compte tenu de nos résultats analytiques, il semble bien que la dépolymérisation des silicates soit effectivement une source d'ions (OH)⁻. Il se crée alors un certain nombre de conditions favorables à la formation, à partir d'ions Fe^{3+} , de complexes silico-ferriques solubles avec un R mol Si/Fe > 3. Il n'en est pas de même lorsque le fer est engagé dans un ion H.H.P. qui a une stabilité apparente supérieure à celle du complexe silico-ferrique. Quelle que soit la quantité d'acide silicique présente, ce complexe est toujours insoluble, avec un R mol Si/Fe < 3.

Même la dilution du système et la dissociation des ions H.H.P. en présence d'un excès d'acide silicique ne peuvent pas conduire aux complexe soluble. En effet, au moment de la dissociation, l'ion Fe^{3+} abandonné par l'ion M^{n+} se trouve en dehors de son domaine d'existence et en présence d'une concentration en ions (OH)⁻ nettement supérieure à celle correspondant à la formation des ions $[\text{Fe}(\text{OH})_2\text{Fe}]^{4+}$. Les ions Fe^{3+} ainsi "suractivés" restent, en

grande partie, liés à un autre ion Fe^{3+} par l'intermédiaire du pont $-(\text{OH})_2-$ qui lui, ne réagit pas avec l'acide silicique. Dans ces conditions, le complexe que l'acide silicique peut former avec l'ion hydroxo-polynucléaire de fer, est nécessairement caractérisé par un R mol Si/Fe ≤ 3 ; la plus grande partie du fer précipite alors.

- Il est de même si, à côté des ions H.H.P. d'éléments de transition, il existe des acides organiques. Quelle que soit la quantité d'acide présente, la formation du complexe organo-métallique ne semble concerner qu'une fraction des ions Fe^{3+} faible en comparaison avec celle qui se trouve complexée en l'absence d'ions H.H.P. La liaison $-(\text{OH})_2-$ réalisée entre deux ions d'éléments de transition différents, dont l'un est Fe^{3+} , semble plus solide que la liaison réalisée dans le cas de deux ions de même nature. A la place d'une chélation qui aurait abouti, même dans le cas d'ion $[\text{Fe}(\text{OH})_2\text{Fe}]^{4+}$, à la formation de produits solubles dans lesquels l'acide organique est très solidement lié à l'ion métallique par la totalité de ses valences, nous observons la formation de complexes imparfaits, comportant un nombre moins élevé de liaisons entre l'ion H.H.P. et l'acide organique. Ces complexes imparfaits ayant une constante de stabilité plus faible que celle de l'hydroxyde de fer, ne peuvent pas empêcher la précipitation de celui-ci lors de l'augmentation de la concentration du système en ions $(\text{OH})^-$.

x x
x

De ce qui précède, nous pouvons alors déduire deux conséquences principales, quant au comportement de l'ion Fe^{3+} en solution aqueuse en présence des ions du premier groupe de transition.

- La première consiste en la possibilité qu'à l'ion Fe^{3+} de pouvoir quitter sa position d'origine pour migrer sous forme d'un ion H.H.P., dont la taille et le degré de polymérisation sont inversement proportionnels au R mol M/Fe ; cette possibilité est pourtant limitée par suite de la vulnérabilité de l'ion H.H.P. à la dilution, qui provoque la dissociation et la précipitation instantanée de l'hydroxyde de fer.

La seconde conséquence est l'impossibilité qu'ont alors les ions Fe^{3+} de former des complexes solubles aussi bien silico-qu'organo-ferriques. Les ions des éléments traces de transition qui diffèrent par leurs propriétés chimiques de l'ion Fe^{3+} , sont apparemment situés à chaque extrémité des chaînes polynucléaires des ions hydroxylés de fer. Occupant ainsi les positions chimiques les plus réactives des ions H.H.P., ils arrivent à imposer au fer un comportement différent, qui explique sa relative inertie.

TROISIEME PARTIE

RECHERCHES EXPERIMENTALES SUR LE SYSTEME $[\text{Fe}^{\text{III}}-\text{M}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}]$:
ETUDE DE L'EVOLUTION CRISTALLOCHIMIQUE DES PRECIPITES ENGENDRES.

VI. FORMATION ET EVOLUTION CRISTALLOCHIMIQUE DES HYDROXYDES FERRIFERES.

Les travaux expérimentaux consacrés à l'étude du comportement du "gel brun" d'hydroxyde du fer (III) sont très nombreux. Mis à part quelques résultats, qui sont en rapport direct avec notre travail, il est impossible de les évoquer tous ici. La plupart des recherches évoquées essayent de résoudre les problèmes qui se posent en liaison avec le comportement du fer dans le milieu naturel ; mais d'une manière générale les conditions d'exécution au laboratoire sont loin d'être celles que l'on rencontre dans la nature. Ainsi, l'hydroxyde est préparé généralement à $\text{pH} = 7$, à partir d'une quantité stoechiométrique d'ions métalliques et d'ions $(\text{OH})^-$ (SCHELLMANN - 1959, SCHWERTMANN - 1965). Son évolution est ensuite étudiée au cours d'un vieillissement, soit, dans une suspension aqueuse bouillante, soit dans une solution très riche en ions $(\text{OH})^-$, à $\text{pH} = 10-12$ par exemple (SCHWERTMANN et FICHER - 1966), c'est à dire en conditions rencontrées exceptionnellement à la surface du globe. En revanche, les observations portant sur les propriétés et le comportement d'un hydroxyde obtenu en milieu acide ou dans un milieu déficient en ions $(\text{OH})^-$, conditions habituelles de l'altération météorique, n'existent pratiquement pas.

Précipité à un pH compris entre 4 et 7, l'ion Fe^{3+} donne une masse de produits amorphes. Ceux-ci n'évoluent que très lentement, en présence de la solution mère ou sous l'influence de températures basses, vers l'oxyde $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (hématite). L'étude directe de ces produits amorphes, comme nous l'avons déjà souligné au cours du paragraphe concernant les produits ferrugineux naturels (cf. chap. II), est pratiquement impossible. D'autre part, l'hydroxyde $\alpha\text{-FeOOH}$ (goethite), forme sous laquelle le fer apparaît de préférence dans les produits d'altération, n'a jamais pu être obtenue à de faibles valeurs de pH ou alors seulement en faibles proportions en comparaison de la masse de produits amorphes et à l'hématite obtenus à un pH immédiatement inférieur au point de neutralité. C'est seulement au cours du vieillissement d'une suspension d'hydroxyde fraîchement préparée, en présence d'un excès d'ions $(\text{OH})^-$ et à $\text{pH} = 10 - 12$, que la cristallisation en goethite s'opère spontanément, sans donner de produit amorphe.

Devant l'impossibilité d'expliquer la formation de goethite à l'état pur, dans la gamme des pH les plus fréquemment rencontrés dans le milieu naturel (entre 4 et 8), de nombreuses recherches ont été orientées vers l'étude de l'influence des différents ions sur la cristallogénèse d'un gel d'hydroxyde de fer (III). Là encore, les conditions expérimentales les plus souvent reproduites s'éloignent considérablement de celles qui caractérisent le milieu qui nous intéresse, à savoir : proportion de ces ions trop élevée, contact prolongé avec l'hydroxyde au sein d'un système fermé...

Ceci provient d'une mauvaise approche du problème et plus spécialement d'une méconnaissance des conditions *exactes* de l'altération dans le milieu naturel. Or, la considération des résultats expérimentaux rapportés dans le chapitre précédent nous permet maintenant d'entrevoir la cause des nombreux échecs et des contradictions rencontrées lors de l'interprétation générale des données.

Nous considérons qu'il existe un facteur dont l'intervention est déjà assez déterminante, au cours de la formation des ions hydroxo-polynucléaires, pour orienter aussi bien la nature des composés ultérieurement cristallisés que leurs proportions respectives. Si l'existence d'un tel facteur a été pressenti par certains auteurs (SCHWERTMANN - 1966), il n'a jamais été recherché dans l'étape qui *précède* l'apparition de l'hydroxyde ainsi que nous avons pu le constater précédemment. Il est de fait que, jusqu'ici, l'étude de la formation des polycations hydroxo en solution *concentrée* d'ions métalliques n'a pas soulevé de grand intérêt. Dans de telles conditions il devient nécessaire, avant de passer à l'étude proprement dite du comportement des hydroxydes mixtes des éléments de transition, de déterminer quel est le ou les facteurs prédominants, susceptibles *d'orienter* la nature et le comportement ultérieur du gel d'hydroxyde de fer *seul*. De la sorte, il nous sera plus facile par la suite d'aborder le sujet de l'interaction éventuelle entre le fer et les autres éléments de transition.

A- Méthode expérimentale.

Le raisonnement utilisé au cours du chapitre précédent, qui s'est avéré parfaitement justifié pour mettre en évidence une association entre les différents éléments de transition sous forme d'ions hydroxo-hétéro-polynucléaires (H.H.P.), nous servira de nouveau dans le choix de la méthode expérimentale qui apparaît comme la plus adéquate pour la préparation et le traitement des échantillons à étudier.

1. JUSTIFICATION DU MODE OPERATOIRE.

Nous avons estimé que tous les ions $(OH)^-$, pouvant être captés par l'ion Fe^{3+} dans le milieu naturel, ne provenaient pas uniquement de la dissociation hydrolytique, mais étaient susceptibles d'être libérés par d'autres composés présents dans la solution d'altération, par exemple au cours de la dépolymérisation des ions silicatés (cf. chap. V. D. l. a.). Il est donc fort probable que, par suite de ce captage par l'ion Fe^{3+} qui a un pouvoir de coordination élevé, certains groupes (OH) ne doivent à aucun moment prendre la forme d'anion libre et influencer le pH. Par conséquent, la concentration en ions $(OH)^-$

disponibles en vue de la complexation avec l'ion Fe^{3+} (*basicité virtuelle*) ne peut pas, dans le cas d'une solution d'altération très chargée en différentes substances, toujours être exprimée à l'aide de l'*acidité réelle*, notion qui repose sur l'équilibre de l'activité des ions H^+ et $(\text{OH})^-$. Cette relation peut être représentée comme suit :

$$C_{(\text{OH})} \text{ virtuelle} = \underbrace{(\text{OH})^- \text{ ions} + (\text{OH}) \text{ groupes non dissociés}}_{C_{(\text{OH})} \text{ réel}}$$

Un tel raisonnement nous amène à étudier expérimentalement les composés formés *en fonction de la richesse du système en ions $(\text{OH})^-$ par rapport aux ions métalliques* et non en fonction des valeurs du pH, observées le plus fréquemment au sein des solutions d'altération diluées, où l'équilibre $\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}^+ + (\text{OH})^-$ retrouve sa signification habituelle. Ainsi, nous admettons qu'il peut exister dans la nature aussi bien des micro-systèmes à C_M élevée relativement aux $C_{(\text{OH})}$, que d'autres systèmes où la situation est inversée avec large prédominance de $C_{(\text{OH})}$. Il nous paraît donc indispensable d'étudier parallèlement, l'hydroxyde obtenu à partir d'un système ayant une $C_{(\text{OH})}$ faible et celui engendré en présence d'un excès de ces ions par rapport aux ions métalliques. Ceci est d'ailleurs d'autant plus justifié que le milieu naturel n'est pas en général capable de produire des systèmes rigoureusement stoechiométriques, renfermant les $C_{(\text{OH})}$ et C_M équivalentes comme le font les chimistes lors de la préparation d'hydroxydes artificiels.

D'un autre côté nous considérons que la condition fondamentale de l'altération superficielle est l'existence de systèmes *ouverts*, quelle que soit d'ailleurs l'ampleur de la circulation de la solution d'altération. Ainsi, l'étude du vieillissement d'un hydroxyde en système fermé (récipient de laboratoire), caractérisé du début jusqu'à la fin de l'expérience par une concentration en ions pratiquement identique, ne peut en aucun cas traduire les conditions du milieu naturel. L'évolution de nos échantillons d'hydroxydes, formés dans différentes conditions de $C_{(\text{OH})}$ pour une C_{Fe} constante sera étudiée en système ouvert au cours d'un lessivage par de l'eau, à l'air libre.

Les échantillons d'hydroxyde que nous allons étudier seront préparés en général, comme cela a été réalisé dans le chapitre précédent (cf. chap.IV. B. 1.), c'est à dire à partir d'une solution perchlorique traitée à la soude. Les ions ClO_4^- et Na^+ ont été choisis par suite de leur faible aptitude à se complexer, ressemblant en cela aux ions de référence [RINGBOM-1967]. Nous allons parallèlement procéder à l'examen de l'influence de quelques autres ions sur la nature et le comportement des composés obtenus. Enfin indiquons que la plupart des essais ayant un caractère comparatif, nous respecterons, de la manière la plus rigoureuse possible, la constance des conditions expérimentales, notamment en ce qui concerne la tempé-

nature et la concentration des différents ions du système.

2. CONDITIONS EXPERIMENTALES ADOPTÉES.

Les échantillons d'hydroxyde de fer (III) sont préparés en utilisant le procédé schématisé sur la figure 25 A.

La solution de soude N est apportée goutte à goutte dans une solution perchlorique d'ions Fe^{3+} . Au cours d'une précipitation antérieure, à partir d'un système identique à celui servant à la préparation des échantillons à étudier, nous avons au préalable déterminé la $C_{(\text{OH})^-}$ nécessaire pour provoquer la précipitation complète des hydroxydes et établi la courbe $\text{pH}/C_{(\text{OH})^-}$, comme cela a été indiqué précédemment (cf. chap.IV. B.1. (OH)⁻). Ceci nous permet de déterminer le point d'équivalence (2,5 par exemple) et de prévoir ainsi la quantité exacte de soude à ajouter pour obtenir soit un système déficient, soit un système renfermant un excès d'ions $(\text{OH})^-$ par rapport aux cations métalliques. Après addition de soude, les systèmes sont deshydratés à une température inférieure à 60°C (considérée comme incapable de nuire à l'expérience (SCHELLMANN - 1959), soit après filtration, soit après simple évaporation. En effet, la filtration des composés obtenus pour un $R \text{ mol } \Delta (\text{OH})/\text{Fe} < 3$ s'avère souvent impossible. La plus grande partie des composés formés traverse tous les filtres jusqu'à 100 Å de diamètre des pores, ou bien les colmate immédiatement.

L'hydroxyde est ensuite débarrassé, par un lessivage artificiel à l'eau distillée, de l'excès des ions ClO_4^- et Na^+ . La technique retenue utilise un extracteur de type "soxhlet", préconisé par G.PEDRO et ayant déjà servi à plusieurs recherches (PEDRO-1964, TRICHET - 1969, PEDRO et MELFI-1970) et à nous-même pour des travaux précédents (NALOVIC-1971). L'hydroxyde séché est broyé à 50 - 100 μ de manière à augmenter sa surface et à rendre les échantillons plus accessibles à l'action des facteurs externes. La poudre est placée ensuite dans une cartouche de papier filtre et introduite dans un tube de verre renfermant dans sa partie inférieure du sable de quartz (cf.fig. 25 B). Le sable permet une percolation rapide, tout en ayant peu d'action sur la vitesse de cristallisation des composés du fer ainsi que nous l'ont montré des travaux préliminaires (NALOVIC et al.-1973). Le tube de verre empêche le passage latéral des gouttes de condensation, ce qui permet une évaluation plus juste du volume d'eau qui entre en contact avec l'échantillon au cours du lessivage et rend possible la comparaison des essais d'un échantillon à l'autre.

L'évolution des échantillons vers les formes cristallines est suivie tout au long du lessivage; leurs aspects, morphologie, ainsi que leurs compositions chimiques et minéralogique sont alors comparés à ceux d'échantillons identiques

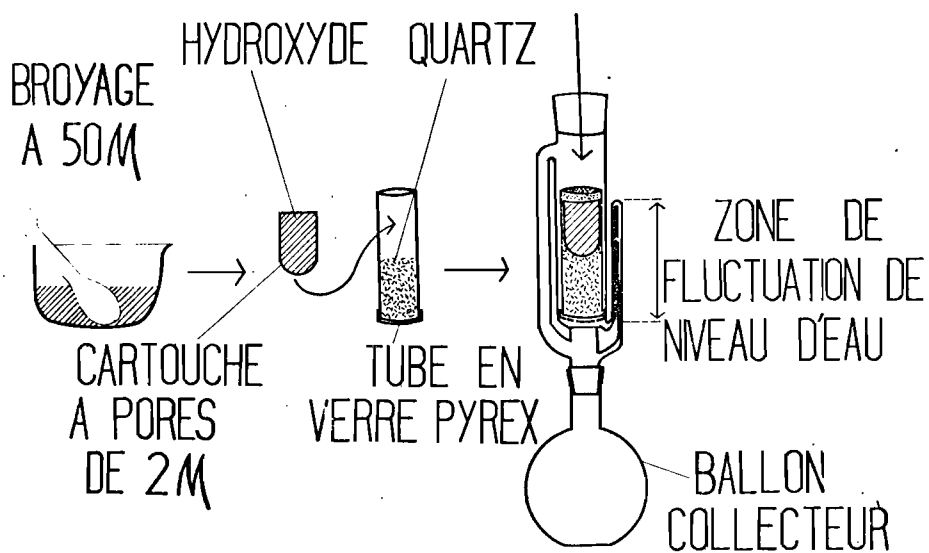
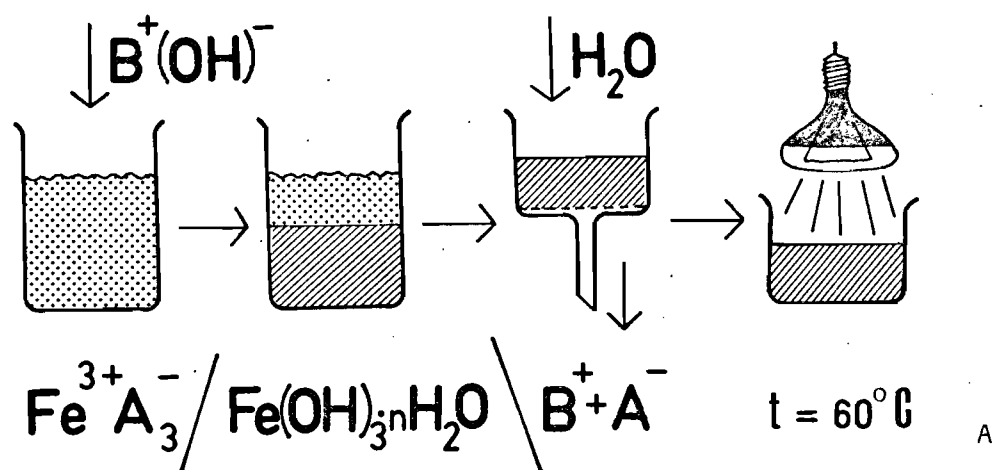


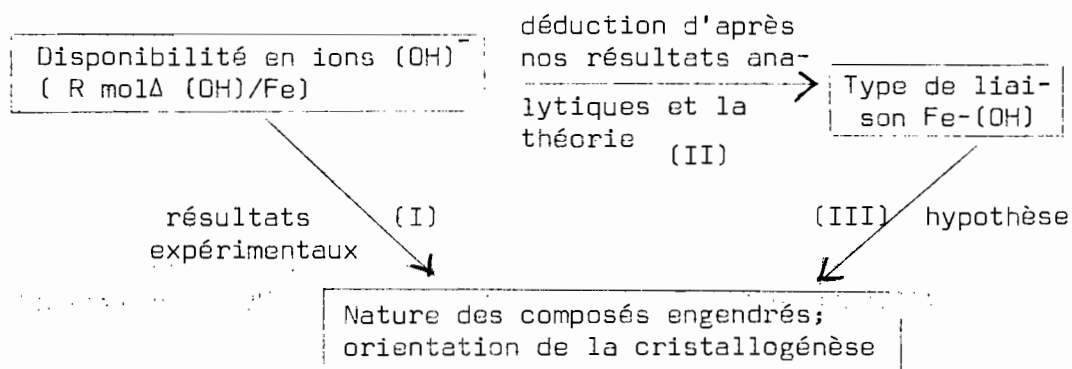
Fig. 25 - A : procédé utilisé lors de la préparation des échantillons étudiés,
 B : technique du lessivage à l'aide d'un extracteur "Soxhlet".

mais ayant évolué plusieurs années à l'air libre et à différentes températures.

B- Importance de la disponibilité en ions $(OH)^-$.

Les résultats exposés au cours des chapitres précédents (cf. chap. IV et V) ont montré que l'hydroxyde formé dans un *système concentré et possédant un $R \text{ mol } \Delta(OH)/Fe < 3$* renferme un certain nombre d'ions à la fois hydroxylés et partiellement hydratés. Au cours de l'évolution ultérieure, on peut imaginer que les sites de coordination d'un tel hydroxyde, qui sont liés autrement que par un double pont hydroxo, doivent se comporter d'une manière différente. Cette différence peut se manifester plus particulièrement au cours de l'étape intermédiaire de l'évolution, entre la solution et le réseau des polymères hydroxo, ce qui constituerait même un facteur important de la nature de l'hydroxyde orientant son évolution ultérieure.

Il s'agit là d'une hypothèse qui repose avant tout sur le type de liaison $Fe - (OH)$ réalisé et qui par voie de conséquence, rend la disponibilité en ions $(OH)^-$ responsable de l'orientation de la cristallogénèse des composés engendrés. La validité d'une telle hypothèse est difficile à établir de façon directe. En effet, l'évaluation de l'énergie des liaisons $Fe - (OH)$ en différentes positions est pratiquement impossible à réaliser en raison des difficultés inhérentes à la nature et aux propriétés du gel d'hydroxyde. Par contre, nous avons pensé qu'un travail expérimental pourrait donner une réponse à un tel problème, en suivant le raisonnement ainsi schématisé :



Par conséquent, si nous arrivons à démontrer l'existence des relations I et II, l'hypothèse que nous avons avancée (III) peut raisonnablement être considérée comme vraisemblable.

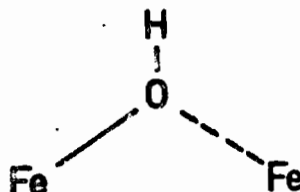
Toutefois, avant de passer à l'examen des résultats expérimentaux obtenus, il nous semble indispensable de rappeler quelques données essentielles sur la nature et la disposition des liaisons $Fe - (OH)$ au cours de la polymérisation et de la précipitation des hydroxydes.

1. CONSIDERATIONS THEORIQUES PRELIMINAIRES (RAPPEL BIBLIOGRAPHIQUE).

Bien que la nature de la liaison entre deux ions de transition par l'intermédiaire de l'oxygène ait fait l'objet de nombreuses études, il n'a pas été possible de démontrer dans tous les cas notamment en solution aqueuse si celle-ci est réalisée à l'aide d'un pont - $(OH)_2$ - ou - O -. Ce n'est que récemment, grâce à l'étude des propriétés magnétiques * des ions du fer et des autres éléments de transition, et par l'examen de leur comportement en spectrographie U.V., que des idées plus précises ont pu être formulées (DUNITZ et ORGEL - 1953, MILBURN et VOSEBURGH - 1955, MATHE et BAKK-MATHE - 1966).

Parmi les différents types de liaison possibles de l'ion Fe^{3+} avec l'oxygène, celui qui ne comporte qu'un seul pont hydroxo :

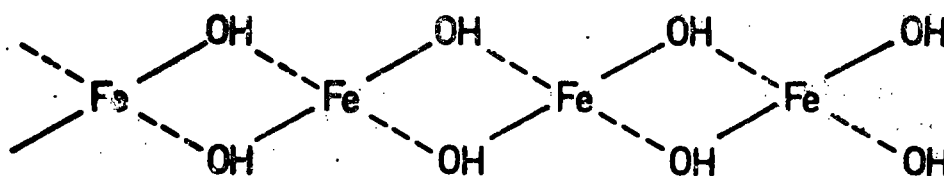
$(H_2O)_x Fe \cdots OH \cdots Fe(H_2O)_x$ ne semble faire aucun doute (SOUCHAY-1969)^x. La faible variation des propriétés magnétiques de l'ion ainsi constitué (par rapport à celles de l'ion Fe^{3+}) indique que dans ce cas, aucune orbitale moléculaire ne se forme. Les orbitales des ions Fe^{3+} d'une part et des ions $(OH)^-$ d'autre part ne se superposent pas; l'angle de liaison entre les trois atomes est de 120° :



En revanche, les ions hydroxo pour lesquels les ions métalliques sont liés par un pont double - $(OH)_2$ - se caractéri-

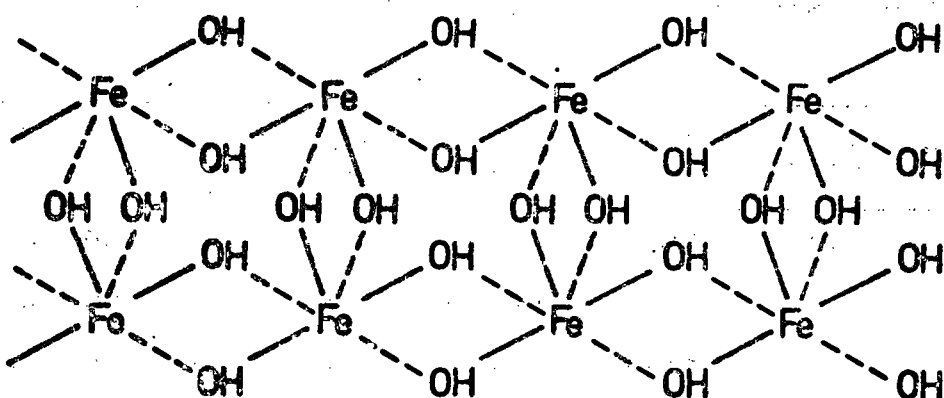
* - Le degré d'engagement d'un ion élément de transition dans une structure moléculaire peut être déduit de la valeur de son moment paramagnétique, dû à la présence d'électrons célibataires (non appariés).

sont par une forte diminution du moment magnétique global*, comparé à celui des ions Fe^{3+} non polymérisés. Ceci signifie qu'il y a alors formation d'orbitales moléculaires pour le groupement $[\text{Fe}(\text{OH})_2\text{Fe}]^{4+}$, ce qui traduit vraisemblablement la formation en solution de polycations en *chaînes* très longues, voire infinies, du type :



Cette structure a été confirmée d'ailleurs en utilisant un échange avec H_2^{18}O (KOLACZKOWSKI et PLANE - 1964).

Lors de l'accroissement de la concentration en coordina-
 $\text{C}_{(\text{OH})}$, il apparaît des liaisons transversales entre plusieurs chaînes existantes, conduisant à des structures de plus en plus volumineuses dont l'aboutissement est l'hydroxyde à structure *tridimensionnelle* :



Cependant, la répartition définitive des électrons sur les orbitales moléculaires, dans le sens de l'acquisition d'une configuration d'énergie minimale, ne semble être réalisée que lorsqu'il y a expulsion d'une molécule d'eau, à partir de deux groupes (OH) faisant le pont entre deux ions métalliques :

* - Le moment magnétique global d'un atome résulte de l'opposition de son moment paramagnétique au diamagnétisme fondamental dû au mouvement des électrons des orbitales atomiques les plus profondes. Les atomes diamagnétiques n'ont pas, ou n'ont plus, d'électrons célibataires (non appariés).

les liaisons Fe-O-Fe étant linéaires (angle de 180°). En effet, cette déshydratation entraîne une diminution du moment magnétique global encore plus importante que celle enregistrée précédemment; ceci signifie qu'il s'agit d'une liaison plus énergétique, impliquant l'appariage d'un plus grand nombre d'électrons célibataires, que dans le cas d'une liaison par un pont double hydroxo.

2. RESULTATS EXPERIMENTAUX.

L'expérience que nous allons effectuer ici a été conçue de manière à vérifier en quelque sorte l'hypothèse émise précédemment. A cet effet nous avons déterminé préalablement sur la courbe de titration $pH/C_{(OH)}$ d'un système ($Fe^{3+} + H^+$), à une $C_{Fe} = 0,1M$ en milieu perchlorique, quatre points : A, B, C et D, correspondant chacun à un R mol $\Delta(OH)/Fe$ différent (cf. tab.23 et fig. 26 a). Ceci étant quatre systèmes identiques ont ensuite été titrés *séparément* jusqu'à l'un de ces points de la courbe générale. A ce moment là les précipités formés ont alors été étudiés après avoir subi un traitement identique à celui décrit antérieurement (cf. chap. VI.A.2.).

TABEAU 23

Caractéristiques des hydroxydes obtenus pour différent R mol $\Delta(OH)/Fe$

Echantillons étudiés	R mol $\Delta(OH)/Fe$	Taille des polymères évalués (*)	Couleur hydroxyde humide	Volume en cm^3 C_{Fe} égal	Perte d'eau en % d'hydroxyde			
					60 à 100°C	100 à 300°C	300 à 600°C	Σ
A	1,5	$< 0,45 \mu$	jaune	15	1,05	14,45	1,80	17,30
B	2,5	$> 0,45 \mu$ $< 2,0 \mu$	jaune-brun	25	1,30	10,75	1,15	13,20
C	3,0	$< 2,0 \mu$	brun	50	2,05	3,90	0,75	6,70
D	$> 3,0$	$< 2,0 \mu$	brun-rouge	60	2,35	1,45	0,25	4,05

(*) la taille des polymères est évaluée d'après le diamètre des pores de filtre.

Une nette différence entre ces divers échantillons apparaît déjà au cours de la filtration. L'échantillon A, dont la complexation est arrêtée à un R mol $\Delta(OH)/Fe = 1,5$, est impossible à séparer de la solution mère sur un filtre en papier.

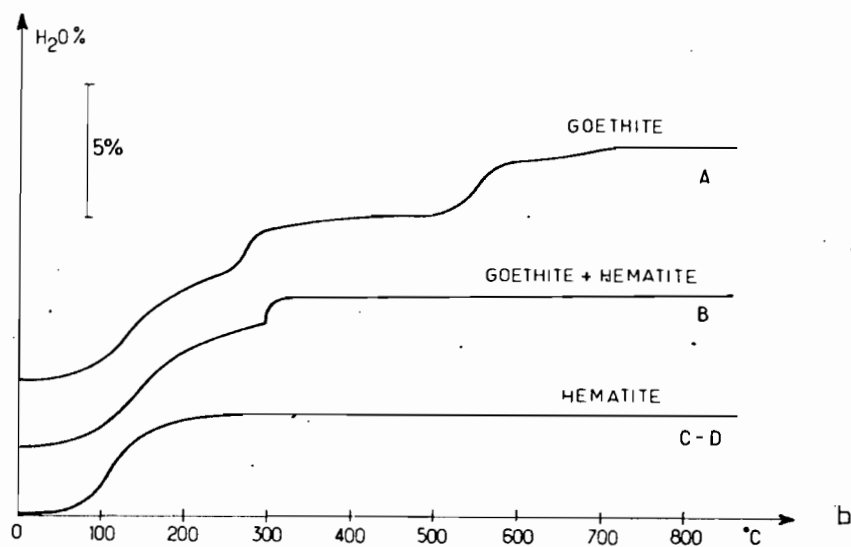
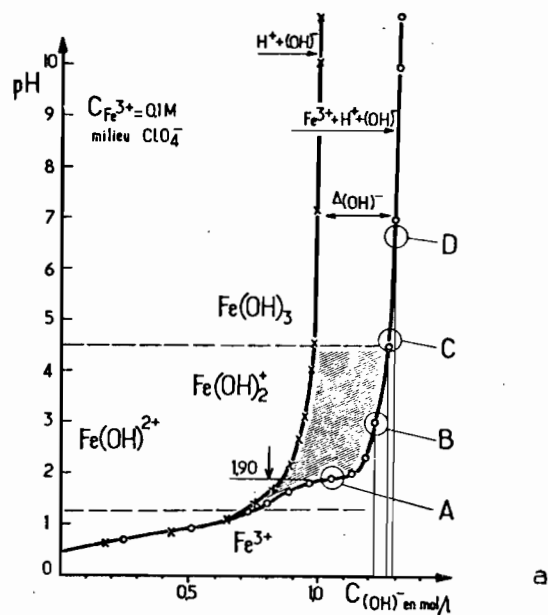


Fig. 26 - a : Situation des points d'arrêt de la titration des systèmes étudiés, correspondant à différents $R \text{ mol } \Delta (\text{OH})/\text{Fe}$,
 b : Courbes d'analyse thermogravimétrique des échantillons obtenus à différents $R \text{ mol } \Delta (\text{OH})/\text{Fe}$.

La texture de l'hydroxyde est extrêmement *fine* et les particules élémentaires traversent tous les filtres ayant des pores de diamètre supérieur à $0,45 \mu$: les pores inférieurs à 45μ sont immédiatement colmatés. L'échantillon A est donc obtenu par l'évaporation de la totalité du système à la température ambiante.

L'échantillon B obtenu à un $R \text{ mol } \Delta (\text{OH})/\text{Fe} = 2,5$ a une texture plus grossière ; la filtration devient plus aisée. D'après l'aspect du filtrat, la précipitation englobe la plus grande fraction des ions Fe^{3+} , ce qui n'est pas le cas pour l'échantillon précédent.

Enfin, dans le cas de deux échantillons C et D, la séparation des flocons volumineux obtenus en présence d'une quantité équivalente ou faiblement excédentaire d'ions $(\text{OH})^-$ par rapport aux ions métalliques, ne pose aucun problème.

Des différences apparaissent également si on compare la couleur des hydroxydes obtenus et leur volume sur filtre (cf. tabl. 23).

Bien que les différences importantes de volumes, qui existent entre les 4 échantillons étudiés, s'amenuisent au cours du chauffage, elles restent encore notables à 100°C ; elles ne semblent donc pas traduire des états d'hydratation différents, mais plutôt *des arrangements structuraux différents*. En effet, les échantillons C et D, qui ont des volumes apparents plus élevés, renferment globalement moins d'eau que les échantillons A et B (cf. tabl. 23 et fig. 26 B). Dans le cas des échantillons C et D, il s'agit bien d'eau d'hydratation, car le poids devient pratiquement constant avant d'atteindre 200°C ; alors que, pour les échantillons A et B, il s'agit plutôt d'eau de constitution, car il faut chauffer jusqu'à vers 300°C (pour B) et vers 550°C (pour A) avant d'atteindre un poids constant. Ainsi la perte de poids observée pour les températures supérieures à 100°C , qui donne naturellement une idée sur la teneur en eau de constitution, s'avère *inversement proportionnelle au $R \text{ mol } \Delta (\text{OH})/\text{Fe}$ de formation*.

Une certaine quantité de ces échantillons, séchée à 60°C a été alors désionisée, par un bref mais intense lessivage à l'eau distillée suivant la technique décrite précédemment (cf. fig. 25 B). Ces échantillons sont ensuite soumis, avant et après chauffage à 200°C , à un examen aux rayons X de même qu'une fraction de ces échantillons avant lessivage.

- Les spectres obtenus par diffraction des rayons X sont représentés sur la figure 27 et leur interprétation reportée dans le tableau 24. Ils font nettement apparaître que les hydroxydes obtenus à différents $R \text{ mol } \Delta (\text{OH})/\text{Fe}$ se comportent au cours de l'évolution d'une façon différente. L'hydroxyde A, formé à partir d'un système très déficient en ions $(\text{OH})^-$ par rapport aux ions métalliques, évolue relativement rapidement. Le diagramme aux rayons X

de la poudre séchée à 60°C montre déjà, au sein d'une masse de produits amorphes, des raies nettes de goethite (A_1 - fig.27). Pour les échantillons obtenus à un R mol Δ (OH)/Fe plus élevé (B_1 et C_1), les poudres ne sont composées que de produits amorphes aux rayons X ; ceux-ci sont particulièrement abondants dans l'échantillon C_1 .

TABLEAU 24

Nature minéralogique des composés obtenus au cours du lessivage à l'eau, des hydroxydes précipités à différents R mol Δ (OH)/Fe.

Echantillons étudiés	R mol Δ (OH)/Fe	Nature minéralogique			Qualité cristallographique de l'hématite
		chauffé à 60°C (1)	+ lessivé 72 h (2)	+ chauffé à 200°C (3)	
A	1,5	goethite	goethite	hématite	médiocre
B	2,5	amorphe	goethite + hématite	hématite	bonne
C	3,0	amorphe	hématite	hématite	très bonne
D	3,0	amorphe	hématite	hématite	excellente

- Les diagrammes aux rayons X de l'échantillon D n'ont pas été représentés ; ils sont identiques à ceux de l'échantillon C.

- La désionisation par lessivage à l'eau distillée provoque une évolution rapide des hydroxydes qui cristallisent *en totalité*, mais d'une manière *différente*. L'hydroxyde A cristallise exclusivement en *goethite* bien constituée, si l'on en juge d'après la hauteur et la disposition des raies (A_2 - fig.27). L'hydroxyde B, formé dans un système moins déficient en ions (OH)⁻ que le précédent, cristallise en un mélange de goethite et d'hématite (B_2 - fig. 27).; alors que l'hydroxyde C, formé à partir d'un système à R mol Δ (OH)/Fe = 3, cristallise en donnant seulement de l'hématite.

Il en est de même pour les échantillons obtenus en présence d'un excès, modéré ou élevé, d'ions (OH)⁻ par rapport aux ions métalliques, correspondant au milieu basique (échantillon D, cf. tabl. 24). Séchés à 60°C, ils sont totalement amorphes, puis au cours d'un lessivage prolongé par de l'eau, ils évoluent vers l'hématite.

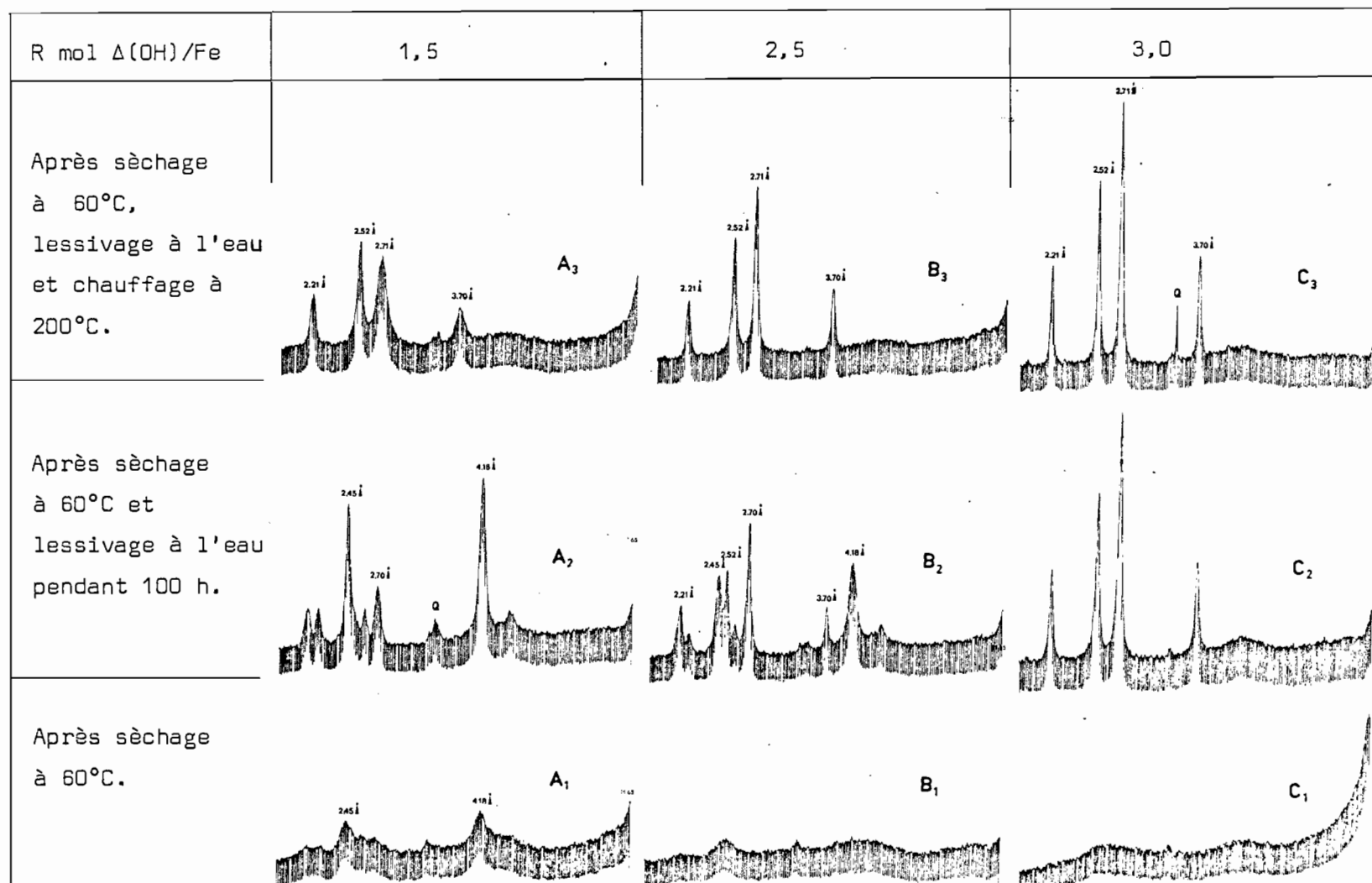


Fig. 27 - Diagrammes de rayons X des échantillons obtenus à différents R mol $\Delta(\text{OH})/\text{Fe}$.

- Dans le cas des échantillons A₂ et B₂ (fig. 27) renfermant après lessivage de la goethite². Celle-ci recristallise en hématite au cours d'un chauffage à 200°C. Cet *abaissement* de la température de recristallisation de l'hydroxyde en oxyde par rapport à la température théorique qui est située vers 340°C, est toujours observé pour les hydroxydes fraîchement préparés. Avec leur vieillissement, la recristallisation se déplace vers des températures plus élevées.

Si on compare la hauteur et la finesse des pics de l'hématite sur les diagrammes de rayons X correspondant, d'une part à A₃ et B₃ (fig. 27) et d'autre part à C₃ (l'hématite provient ici directement de l'hydroxyde amorphe), on peut admettre que l'hématite formée en passant par l'étape de la goethite est moins bien cristallisée. Cette différence entre deux hématites se manifeste en outre, par la disproportion entre les pics à 2,52 et 2,71 Å (A₃ - fig. 20), correspondant respectivement aux plans cristallins (110) et (104). En effet, dans le cas de l'hématite formée à partir de la goethite, le pic à 2,71 Å est court et élargi si on le compare à celui d'une hématite normalement constituée. Sans entrer dans toutes les considérations concernant le mode de transformation goethite $\longrightarrow$ hématite, qui peuvent être déduites de cette observation, nous retiendrons que cette anomalie correspond à une des caractéristiques propres à l'hématite néoformée à partir d'un stade intermédiaire goethite.

3. INTERPRETATION DES RESULTATS OBTENUS.

Les résultats exposés précédemment confirment l'hypothèse émise au départ du rôle joué par la disponibilité en ions (OH)⁻ sur la nature de l'hydroxyde et sur l'orientation de sa cristallogenèse. Cette hypothèse nécessite cependant une explication globale, qui coordonne simultanément les résultats expérimentaux et les considérations théoriques, en mettant l'accent en particulier sur l'existence des divers types de liaisons Fe - (OH). L'énergie de liaison différente qui en résulte, se reflétant sur la vitesse de transformation du pont hydroxo en pont oxo (-O-) est, suivant cette hypothèse, à l'origine des propriétés caractéristiques et du comportement ultérieur de l'hydroxyde.

A partir des résultats obtenus dans le chapitre précédent sur le comportement des ions en solution (chap. IV.B.3.), il est possible d'établir une relation générale entre les différents types de liaison qui s'offrent aux cations métalliques, d'une part, et la disponibilité en ions (OH)⁻ ou encore la valeur du rapport $R \text{ mol } \Delta \text{ (OH) / Fe}$ du système d'autre part. C'est ce qui est représenté schématiquement dans le tableau 25.

TABLEAU 25

Différents types de liaison Fe - (OH) réalisés en fonction du R mol $\Delta(OH)/Fe$ du système.

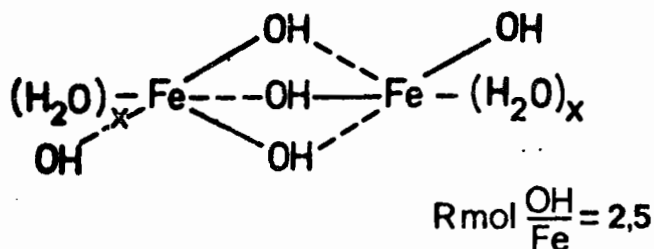
R mol $\Delta(OH)/Fe$	Type de liaison prépondérant	Domaine correspondant sur la courbe pH/C _(OH) sous-domaine/domaine	
≤ 1	Fe --- (OH) ... Fe	a	II
$> 1 < 2$	Fe -- (OH) ₂ -- Fe	a/b	II
$\geq 2 < 3$	(OH)-Fe-(OH) ₂ -Fe-(OH)	b	II
≥ 3	Fe (OH) ₃		III

- les sites de coordination libres d'ions Fe^{3+} sont occupés par des molécules d'eau polarisée (H - OH) ou par d'autres anions présents.

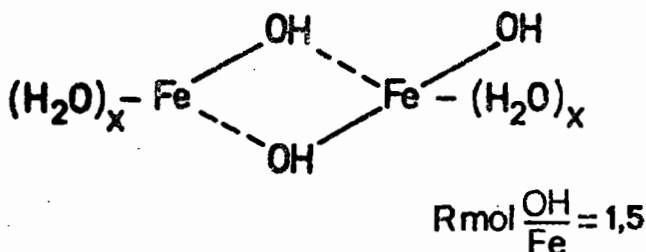
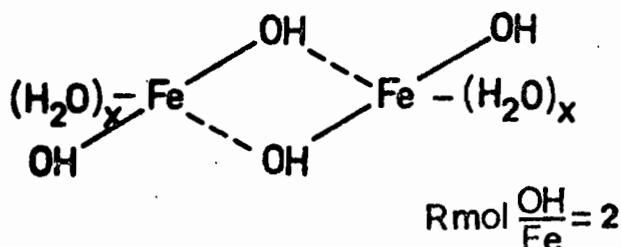
La réalité est beaucoup plus compliquée, surtout en solution concentrée ($C_M > 10^{-4}$). Les résultats précédents montrent en effet (cf. chap. IV. B.3 et 4) que la précipitation de l'hydroxyde apparaît bien avant que le R mol $\Delta(OH)/Fe = 2$ soit atteint. Par conséquent nous sommes amenés à compléter ce schéma et à considérer successivement les 4 situations suivantes :

- R mol $1 < \Delta(OH)/Fe < 2$

L'apparition du précipité à ce faible R mol implique naturellement la formation d'un système qui est *hétérogène*, composé de plusieurs structures à condensation plus ou moins limitée, à la place de chaînes infinies de polycations hydroxo solubles. Ceci ne peut s'expliquer dans un tel système de liaison que parce qu'un certain nombre d'ions Fe^{3+} sont en relation avec *plus* de deux groupes (OH) :



L'autre partie des atomes de fer serait de ce fait logiquement liée à un nombre de groupes (OH) inférieur à 2 et coexisterait alors sous forme hydroxylée partiellement hydratée et très polymérisée :



Ainsi, la précipitation de l'hydroxyde pour un $R \text{ mol } \Delta (\text{OH})/\text{Fe} = 2$, correspond probablement à la formation de polymères à chaînes courtes. A notre avis, la réalisation d'un petit nombre de structures privilégiées, sortes de motifs précristallins, à la suite d'une polymérisation s'effectuant dans une direction préférentielle d'énergie minimale, est seule en mesure d'expliquer l'apparition d'hydroxyde à ce faible $R \text{ mol } \Delta (\text{OH})/\text{Fe}$.

$R \text{ mol } 2 < \Delta (\text{OH})/\text{Fe} < 3$

Dans un tel système, en plus des possibilités déjà citées, s'ajoute celle de la réalisation de liaisons tridimensionnelles entre les motifs déjà existants, aboutissant à la formation d'hydroxydes plus volumineux et plus homogènes.

- $R \text{ mol } \Delta [\text{OH}]/\text{Fe} > 3$

Cependant, ce n'est que dans le cas d'un hydroxyde formé à partir d'un système ayant un *léger* excès d'ions $[\text{OH}]^-$, correspondant à un milieu faiblement acide ou neutre, ($\text{pH} = 6 \text{ à } 7$) que la polymérisation tridimensionnelle concerne la plus grande partie des ions métalliques. En effet il semblerait, soit pour une raison stérique (inaccessibilité) soit par suite de la tendance des atomes du fer à s'entourer d'un nombre de groupes (OH) supérieur à leur valence, que la formation d'un hydroxyde, polymérisé au maximum et dans lequel tous les ions métalliques sont liés de façon identique par des ponts hydroxo double $-(\text{OH})_2^-$, nécessite un excès d'ions $(\text{OH})^-$.

- $R \text{ mol } \Delta (\text{OH})/\text{Fe} >> 3$

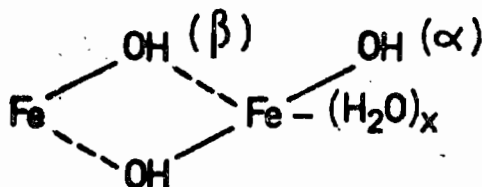
En revanche, dans le cas d'un hydroxyde formé au sein d'un système comportant un *large* excès d'ions $(\text{OH})^-$ correspondant à un milieu très basique ($\text{pH} > 8$) le nombre des groupes (OH) liés aux ions métalliques dépasse la valence de ceux-ci, leur conférant une charge globale *négative*, donc un caractère anionique. Il n'y a alors aucune nécessité de mise en commun du coordinaat, car tous les sites de coordination peuvent être liés à des ions (OH) indépendants. Ainsi, il n'y a aucune possibilité de polymérisation entre les ions métalliques ; celle-ci exige l'existence du pont hydroxo $-(\text{OH})_2^-$. Ceci nous permet de considérer la formation et l'existence de liaisons entre les ions métalliques, par l'intermédiaire des ponts hydroxo, comme l'expression d'un système ayant au départ un $R \text{ mol } (\text{OH})/\text{Fe}$ faible dans lequel la complexation s'opère par augmentation de la $C_{(\text{OH})}$ relativement au C_M .

x x

x

En partant des représentations des différentes structures des ions hydroxo de fer plus ou moins polymérisés, telles qu'elles ont été discutées précédemment (cf. également chap. VI.B.1), nous pouvons distinguer, d'après les résultats obtenus, différents types de groupes (OH) suivant leurs positions par rapport aux ions métalliques et aux molécules tout entières.

Tout d'abord, dans le cas de petites chaînes, caractérisant les *structures privilégiées* et formées dans un système à R mol Δ (OH)/Fe très faible (< 2) on est amené à reconnaître deux types de groupes (OH) :



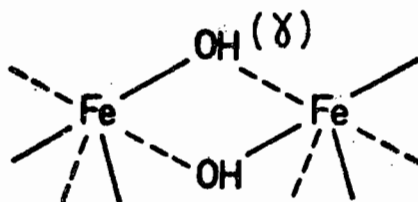
Le premier (α), situé à l'extrémité d'une courte chaîne et lié à un seul ion métallique est probablement différent du second (β), qui est situé entre deux ions métalliques, celui étant identique au second groupe (OH) qui fait partie du même pont $-(OH)_2$. Cette différence peut se manifester par :

- la longueur de la liaison Fe-O : la distance entre deux noyaux atomiques serait plus courte dans le cas de la position (α).
- la distance qui sépare le proton H^+ de l'atome d'oxygène dans le groupe (OH), cette distance serait plus faible dans le cas de la position (α).
- les nuages électroniques des orbitales moléculaires dont le centre de gravité serait situé plus près des ions métalliques dans le cas de la position (α).

Tout ceci nous amène à considérer le groupe (OH) de type (α) comme étant plus énergiquement lié aux ions métalliques que les groupes (OH) de type (β). Par conséquent, la transformation du pont $-(OH)_2$ en position β en pont $-O-$ avec élimination d'une molécule d'eau doit en général s'effectuer plus aisément que l'expulsion du proton du groupe (OH) de type (α).

Ceci concorde avec les résultats expérimentaux enregistrés, d'après ceux-ci en effet, l'apparition de la goethite, correspondant à la transformation des groupes (OH) en position (β) en pont $-O-$, s'effectue facilement à partir des petits polymères hydroxo. Le minéral ainsi obtenu, bien que peu volumineux, renferme beaucoup d'eau, difficile à éliminer et qui dépasse largement l'eau de constitution calculée (FERRIER - 1965).

Dans la structure à trois dimensions des polymères infinis d'ions de fer symétriques ^{*}, liés par l'intermédiaire de ponts hydroxo double :



Il semble évident que tous les groupes (OH) sont liés d'une façon identique. Les groupes de type (γ), qui constituent des ponts entre des ions métalliques *symétriques*, ne sont pas forcément liés par la même énergie que les groupes (OH) de type (β) de la structure précédente autour d'ions métalliques *asymétriques*.

Ainsi nous admettons, en nous référant à de nombreux exemples de la chimie organique, qu'il existe une énergie de liaison différente entre l'ion métallique et le groupe (OH) du pont $-(OH)_2$ - suivant les situations, cette énergie étant conditionnée par le nombre et la nature des autres coordinats qui entourent les ions métalliques. Par conséquent, la déshydratation du pont $-(OH)_2$ - entre des ions métalliques *asymétriques* se ferait plus aisément que la déshydratation du même pont reliant des ions métalliques *symétriques*.

Ceci expliquerait l'apparition *spontanée* de goethite à partir d'un hydroxyde formé à un R mol Δ (OH)/Fe < 3 renfermant des groupements OH^α et β que nous allons désormais intituler l'hydroxyde-H ^{**}, par rapport à l'apparition *tardive* de l'hématite à partir d'un hydroxyde formé à R mol Δ (OH)/Fe > 3 ne renfermant que le groupement (OH)^γ qui sera désigné désormais comme l'hydroxyde-O ^{**}.

* - Par analogie avec l'atome du carbone, l'ion métallique lié à des ligands identiques est appelé *symétrique*. En réalité, seules les molécules et non pas les atomes, qui possèdent un plan et un centre de symétrie, peuvent être *symétriques*.

** - Hydroxyde-H = prédestiné à engendrer un hydroxyde.
Hydroxyde-O = prédestiné à engendrer un oxyde.

La liaison par un double pont hydroxo se caractérise, en outre, par une certaine rigidité, qui doit conférer à l'hydroxyde une structure *aérée*, en particulier lorsqu'elle est réalisée dans trois dimensions. Cette structure ne s'effondre qu'après l'expulsion d'une molécule d'eau et le rapprochement éventuel des noyaux atomiques, ce qui est une conséquence de la contraction de la liaison Fe - O - par rapport à la liaison Fe-(OH). Ainsi s'explique le volume plus élevé de l'hydroxyde-O et qui pourtant renferme le moins d'eau pour des températures comprises entre 100 et 300°C. Cette structure aérée est susceptible également de retenir beaucoup d'ions étrangers hydratés, de même que des molécules d'eau adsorbée, qui font obstacle à la déshydratation totale et à l'évolution en hématite.

En résumé, les caractéristiques des différents types de groupes (OH) reconnus peuvent être schématisées ainsi :

(OH)	énergie de liaison :	(α)	»	(β)	<	(γ)
	type de liaison :	simple		pont double		
	lié à l'ion métallique :	asymétrique			symétrique	
R mol Δ (OH)/Fe de formation :		1	2	3		
structure réalisées :		structure privilégiée - peu polymérisée			structure tridimensionnelle	
cristallogènes vers le minéral :		HYDROXYDE-H → goethite			HYDROXYDE-O → hématite	

A l'appui de cette manière de voir on peut citer encore l'expérience complémentaire suivante : l'hydroxyde-H est encore obtenu en *acidifiant* légèrement le système renfermant l'hydroxyde-O (formé à un R mol Δ (OH)/Fe = 3). La faible quantité d'ions H^+ ajoutés, provoquant un abaissement du pH de 4,5 à 3,0, s'avère suffisante pour dissocier au sein de l'hydroxyde-O un certain nombre de liaisons Fe -(OH) facilement accessibles; or, dans ces conditions à la place de l'hématite, on obtient une cristallisation exclusive de goethite.

La validité de l'hypothèse exposée ci-dessus peut être également vérifiée par le fait qu'elle permet aussi de mieux expliquer certains résultats obtenus par d'autres chercheurs.

- C'est le cas notamment de la formation *spontanée* de goethite au cours de l'hydrolyse d'une solution de perchlorate ferrique à partir d'un pH = 1.5 qui se produit à partir de *structures privilégiées* de très petite taille, sans un intermédiaire de gel d'hydroxyde. Cette genèse a été alors attribuée par FAITKNECHT et MICHAELIS (1962) à la différence de solubilité des ions Fe^{3+} , existant entre le gel d'hydroxyde et la goethite.
- C'est le cas également de la formation de goethite au cours d'une dépolymérisation en milieu très basique d'hydroxyde de fer, caractérisé par un R mol Δ (OH)/Fe $\gg 3$. Ce phénomène a été attribué, une fois encore, au fait que la solubilité des ions Fe^{3+} , à partir d'hydroxyde, serait accrue en milieu basique (SCHWERTMANN et FISCHER -1966). Nos résultats montrent que l'hydroxyde-O de structure hautement polymérisée par l'intermédiaire de ponts hydroxo, avec des groupes (OH) de type (Y), subit une lente dépolymérisation en milieu riche en ions (OH)⁻, ce qui conduit à l'hydroxyde-H de structure plus simple, en chaîne courte, semblable sinon identique à celle obtenue précédemment en milieu très déficient en ions (OH)⁻; celle-ci est considérée donc comme la *structure privilégiée* conduisant vers la formation de goethite.
- Enfin, c'est le cas de la nature minéralogique du *ferrihydrite* (CHUKHROV et al. 1972), qui serait en réalité un hydroxyde-O. L'absence de son évolution en milieu naturel s'explique par la présence de la silice et par la présence vraisemblable des éléments traces.

De même, nous pouvons déjà prévoir que la formation de l'hydroxyde de fer en présence d'autres molécules d'ions compétitives, soit avec les ions Fe^{3+} pour les ions (OH)⁻, soit avec des ions (OH)⁻ pour les sites de coordination d'ions Fe^{3+} , pourrait influencer la polymérisation en favorisant l'existence des différentes structures qui évoluent préférentiellement vers l'un ou l'autre minéral. C'est ce que nous allons étudier dans le paragraphe suivant.

Il est évident que la formation de goethite à partir d'hydroxyde-O est favorisée par la présence d'ions compétitifs. En effet, nous avons vu que la formation de goethite est favorisée par la présence d'ions (OH)⁻ et que la formation de ferrihydrite est favorisée par la présence d'ions Fe^{3+} . Par conséquent, la formation de goethite est favorisée par la présence d'ions (OH)⁻ et la formation de ferrihydrite est favorisée par la présence d'ions Fe^{3+} . Cela signifie que la formation de goethite est favorisée par la présence d'ions (OH)⁻ et la formation de ferrihydrite est favorisée par la présence d'ions Fe^{3+} .

C- Conséquence de la présence et du type d'anions d'acides forts.

Les préparations artificielles de l'hydroxyde se font toujours à partir de sels solubles de fer; chlorures, perchlorates, nitrates etc..., qui sont des sels d'acides forts. Il ne peut en être autrement. Mais on peut se demander si ce type d'anions joue un rôle. C'est ce que nous allons voir, d'autant plus que peu de travaux y ont porté jusqu'ici attention.

Nous allons donc examiner expérimentalement le rôle éventuel des anions les plus couramment utilisés : ClO_4^- , Cl^- , NO_3^- et SO_4^{2-} . Ceci nous permettra de vérifier la validité de notre méthode expérimentale. En effet, nous avons étudié tout au long de notre travail des systèmes concentrés en ions métalliques et en anions d'acides minéraux, alors qu'ils étaient déficients en ions $(\text{OH})^-$. Dans ces conditions, il peut se produire (cf. chap. IV.B.2 et V.C.) une liaison entre les ions métalliques et les anions minéraux :



Il s'agit d'une liaison relativement faible, donc temporaire, qui est dissociée, soit par dilution, soit par suite de l'accroissement de $\text{C}_{(\text{OH})}$. Il nous appartient de vérifier dans quelle mesure la réalisation de cette liaison temporaire peut limiter la formation et la polymérisation des ions hydroxo, et par voie de conséquence, influencer sur les propriétés et la nature des hydroxydes. Ceci nous paraît d'autant plus important que nous aborderons dans une seconde phase l'étude de l'influence des éléments de transition sur la nature des hydroxydes précipités en présence de ces anions minéraux.

1. RESULTATS EXPERIMENTAUX.

Les hydroxydes obtenus à partir de systèmes renfermant des ions Cl^- et NO_3^- seront comparés au cours de leur évolution, à l'hydroxyde formé en présence d'ions ClO_4^- , qui servira de référence. La concentration en acide des systèmes au départ est d'environ 0,5 M, alors que la C_{Fe} est de 0,1 M.

En nous appuyant sur les résultats obtenus concernant l'importance de la disponibilité du coordinat sur la nature des composés formés, tels qu'ils ont été obtenus précédemment en milieu perchlorique (cf. chap. VI.B), nous allons séparer trois fractions identiques de chacun des systèmes caractérisé par un anion donné. Sur chacune de ces fractions la précipitation de l'hydroxyde sera alors effectuée

dans des conditions bien spécifiques (cf. tabl. 26).

a. Composés formés au cours de l'hydrolyse par l'ébullition (1° système).

La première fraction de chaque système (A_1 , B_1 et C_1) est amenée, à l'aide de soude, à un R mol Δ $(OH)/Fe = 1$. Il s'agit d'un système très déficient en ions $(OH)^-$, dans lequel, si on se réfère à la courbe de titration $pH/C_{(OH)}$ obtenue en milieu perchlorique (cf. chap. IV.B.3), il ne doit pas encore se former d'ions hydroxo-polynucléaires. Les fractions sont ensuite amenées à ébullition pour accélérer la dissociation hydrolytique et provoquer ainsi la précipitation des hydroxydes sans addition d'ions $(OH)^-$ supplémentaires.

- Dans le cas du système comportant l'anion ClO_4^- , le précipité jaune, formé déjà au cours des premières heures de l'ébullition, englobe la quasi totalité du fer. L'examen aux rayons X de la poudre montre qu'il s'agit de *goethite*, $\alpha-FeOOH$ (cf. fig. 28- A_1).
- Pour le système contenant l'anion Cl^- , un hydroxyde de couleur brun-rouge apparaît plus tardivement. En outre, la précipitation ne concerne, même après 24 h d'ébullition, que 2/10 èmes des ions Fe^{3+} ; l'autre fraction reste sous forme de polymères hydroxo, donnant à la solution mère une couleur brun et un aspect opalescent. L'hydroxyde formé, extrêmement fin, évolue déjà à 60°C vers un mélange d'*akagénéité*, $\beta-FeOOH$, et d'*hématite*, $\alpha-Fe_2O_3$, (cf. fig. 28 - E_1).
- Le système en présence d'anions NO_3^- donne, de la même façon mais très tardivement, un précipité extrêmement fin et de couleur rouge-brun. Ce précipité ne concerne, comme précédemment que 2/10èmes environ des ions Fe^{3+} , l'autre fraction étant sous forme de polymères hydroxo, si l'on en juge par la couleur et l'opalescence de la solution résiduelle après centrifugation à 6000 t/minute. Le précipité ainsi obtenue évolue exclusivement vers l'*hématite* (cf. fig. 28 - C_1).

Notons enfin que les *solutions résiduelles* des expériences réalisées en présence des anions Cl^- et NO_3^- , qui renferment environ 8/10èmes des ions Fe^{3+} , sont amenés à sec par évaporation à 60°C, puis le résidu est récupéré et désionisé par un lessivage à l'eau suivant la technique décrite précédemment (cf. chap. VI.A.2). L'examen au rayons X des poudres montre que ces résidus ont entièrement cristallisé en $FeOOH$ (soit *goethite*, soit *akaganeite*).

*b. Composés formés par addition de soude.
(2° et 3° Système)*

La seconde fraction de chaque système (A_2 , B_2 et C_2) est additionnée à température ambiante d'une quantité identique d'ions $(OH)^-$ correspondant, sur la courbe $pH/C_{(OH)}$ de référence (cf. chap. IV.B.3), au R mol Δ $(OH)/Fe \geq 2$.

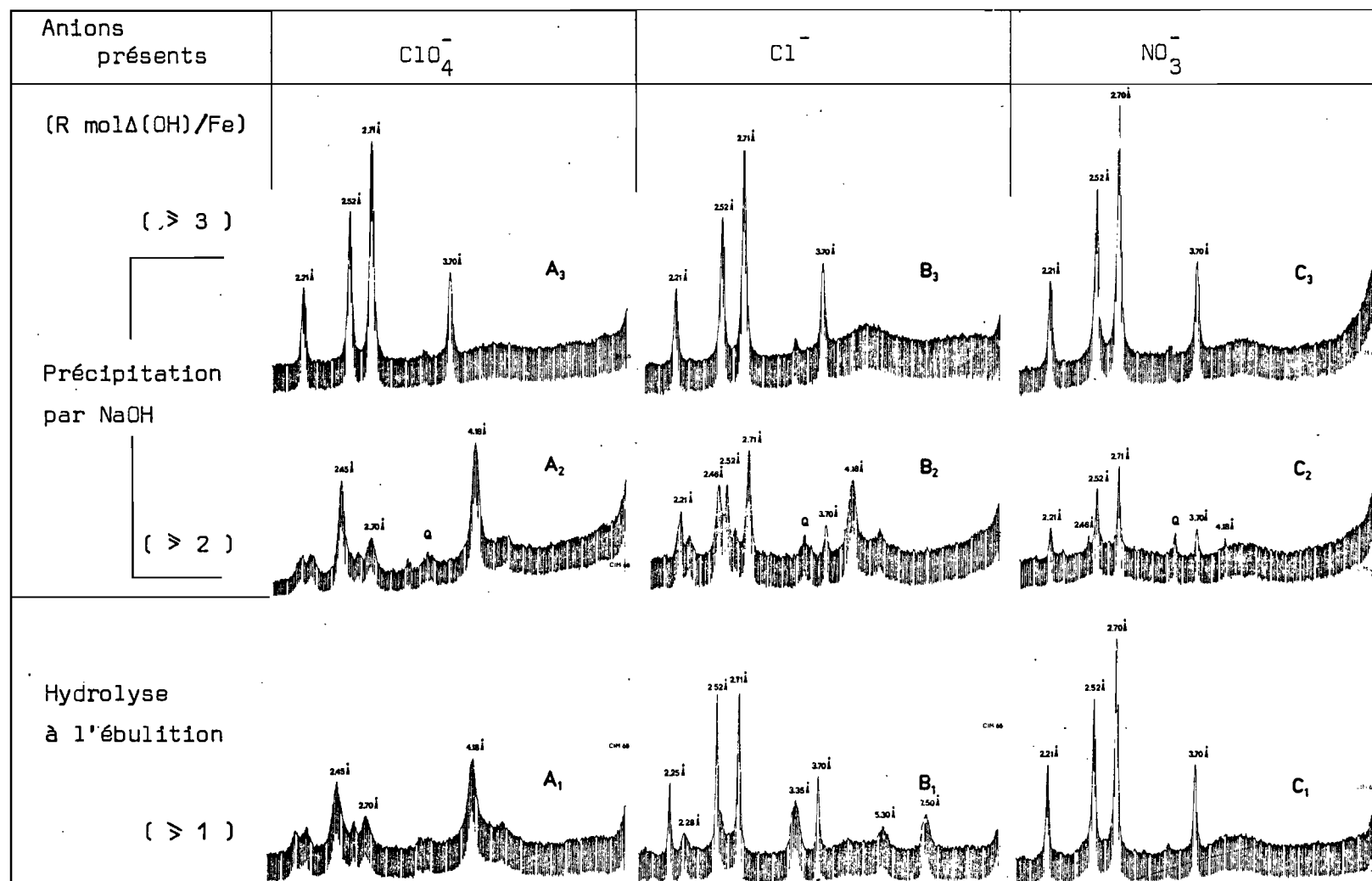


Fig. 28 - Diagrammes de rayons X des échantillons obtenus en présence de différents anions minéraux.

Bien que ces systèmes soient théoriquement déficients en ions $(OH)^-$ par rapport à l'ion métallique, la précipitation englobe la plus grande partie des ions Fe^{3+} .

Dans la troisième fraction de chaque système (A_3 , B_3 et C_3), on ajoute une quantité d'ions $(OH)^-$ qui permet d'atteindre $R \text{ mol } \Delta(OH)/Fe \geq 3$. Les hydroxydes formés en présence d'une quantité équivalente d'ions $(OH)^-$ englobent alors la *totalité* des ions Fe^{3+} .

Tous les hydroxydes engendrés par addition de soude sont recueillis par filtration, traités suivant le procédé décrit précédemment (cf. chap. VI.A.2) puis soumis, après un rapide lessivage à l'eau, à un examen aux rayons X. Les résultats obtenus à partir des diagrammes de la figure 28 sont réunis dans le tableau 26.

- Dans le cas du système de référence (anions ClO_4^-), les résultats sont identiques à ceux exposés dans le paragraphe précédent (cf. chap. VI.B.2); dans le cas d'une déficience en ions $(OH)^-$, c'est la goethite seule qui se forme (A_2 - fig.28 et tabl. 26), alors qu'en présence d'une quantité équivalente ou excédentaire, on observe la formation d'hématite seule (A_3 - fig.28).

TABLEAU 26

Nature minéralogique des précipités formés en présence de différents anions.

Echantillons	$R \text{ mol } \Delta(OH)/Fe$	Mode de précipitation	pH correspondant	Nature minéralogique des composés obtenus en différents milieux :		
				ClO_4^- (A)	Cl^- (B)	NO_3^- (C)
3	$> 3,0$	Addition de soude	4,5	hématite	hématite	hématite
2	$> 2,0$	Addition de soude	3,0	goethite	goethite + hématite	goethite + hématite
1	$> 1,0$	hydrolyse	1,5	goethite	akagénite + hématite (akagénite)	hématite (goethite)

- entre parenthèse sont les minéraux obtenus par évaporation de la solution résiduelle et lessivage de la poudre.

- En présence d'anions Cl^- et NO_3^- , même dans un système déficient en ions $(OH)^-$, on observe déjà la formation d'hématite à côté de la goethite (B_2 et C_2 - fig.28 et tabl.26). L'hématite seule se forme, comme dans le cas du système de référence, lorsque la quantité d'ions $(OH)^-$ est équivalente ou excédentaire (B_3 et C_3 - fig.28).

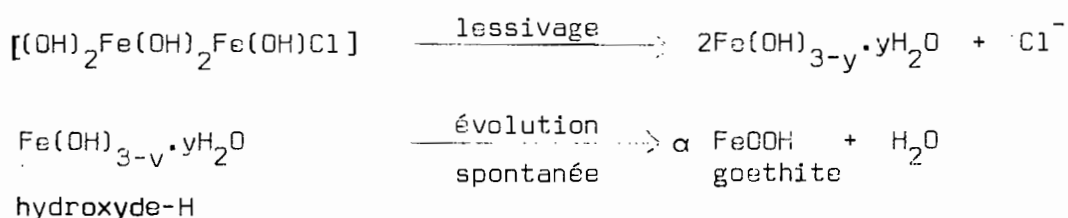
- Il faut noter que des résultats concordants ont été obtenus en présence d'anions d'acides minéraux bivalents. Ainsi, en présence de l'anion SO_4^{2-} , au cours de l'hydrolyse, on observe la formation de goethite dans des conditions identiques à celles décrites ci-dessus ; la précipitation est moins complète et moins rapide qu'en présence de l'anion ClO_4^- , mais l'est plus qu'en présence des anions Cl^- et NO_3^- . Dans un système à R mol Δ $(\text{OH})^-/\text{Fe}^{3+} \geq 2$, en présence de l'anion SO_4^{2-} , l'hydroxyde qui précipite évolue, au cours d'un lessivage, vers un mélange de goethite avec très peu d'hématite ; avec une équivalence d'ions $(\text{OH})^-$ et Fe^{3+} , c'est l'hydroxyde prédestiné à l'hématite seule qui se forme. Bien que ces données ne figurent pas sur le tableau 26 et la figure 28 elles seront prises en considération lors de l'interprétation finale des résultats.

2. INTERPRETATION DES RESULTATS OBTENUS.

Les résultats obtenus exposés ci-dessus nous permettent de comprendre le rôle des anions des acides minéraux sur les propriétés des hydroxydes et par conséquent sur la nature des composés cristallisés obtenus. En outre, ils nous amènent à confirmer le mécanisme proposé, relatif à l'orientation de la cristallogénèse des composés du fer, en fonction de la disponibilité du système en ions $(\text{OH})^-$. En effet, dans les expériences hydrolytiques, nous avons pu jouer sur cette disponibilité tout d'abord par élévation de la *température* qui accentue la dissociation. Au cours de l'ébullition, la constante d'équilibre est atteinte, le système s'enrichit en ions $(\text{OH})^-$ et H^+ et l'ion Fe^{3+} peut facilement être complexé, se polymériser et enfin précipiter. D'un autre côté, la dissociation hydrolytique est rétrogradée en présence d'*acides forts* et la concentration en ions $(\text{OH})^-$ en particulier diminuée du fait de l'action des protons sur l'équilibre : $\text{H}^+ + (\text{OH})^- \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}$. Il s'agit donc en fait de deux mécanismes de tendances opposées ; mais, dans le cas d'un acide fortement ionisé même pour une température élevée, la disponibilité des ions $(\text{OH})^-$ provenant de la dissociation hydrolytique reste très médiocre.

*.- L'étude du système $\text{Fe}^{3+} - \text{SO}_4^{2-}$ dépasse le cadre expérimental car dans la nature on rencontre souvent ces deux ions en présence ; ceci est le cas notamment au cours de l'altération des roches pyritiques et lors de l'assainissement du sol mangrove.

- Ainsi, au cours de l'ébullition en présence d'acide perchlorique, qui est le plus fortement ionisé, la disponibilité des ions $(OH)^-$ est faible et ne permet que la formation de petites chaînes de polymères hydroxo qui aboutissent à des structures évoluant vers la goethite (A_1 - fig. 28) que nous considérons comme privilégiées. La faible aptitude à la complexation de l'anion ClO_4^- vis-à-vis de l'ion Fe^{3+} se confirme du fait que les polymères formés englobent la *totalité* des ions Fe^{3+} et évoluent spontanément vers une seule espèce minérale.
- En présence d'acide chlorhydrique (ou sulfurique), moins fortement ionisé, la dissociation hydrolytique est moins rétrogradée en cours d'ébullition, mais la disponibilité en ions $(OH)^-$ n'est pas encore suffisante pour que la polymérisation de toutes les structures existantes se réalise dans les trois dimensions. Nous assistons alors à la formation d'un hydroxyde *hétérogène* composé de polymères ayant des tailles différentes, qui précipitent partiellement et cristallisent en un mélange d'oxyde et d'hydroxyde (B_1 - fig. 28). La réalisation d'une liaison entre l'anion Cl^- (ou SO_4) et certains sites de coordination de l'ion Fe^{3+} peut également être incrimée au cours de la formation d'un tel hydroxyde hétérogène, qui n'englobe qu'une faible partie des ions Fe^{3+} présents. En effet, la plus grande partie des ions métalliques restent *en pseudo-solution* sous forme de polymères hydroxo pour lesquels certains sites de coordination sont occupés par l'anion Cl^- (ou SO_4). Si l'on en juge d'après leur facilité à évoluer vers la goethite au cours d'une désionisation en milieu lessivant, il s'agit de structures simples, semblables à celles considérées précédemment comme des structures privilégiées caractéristiques de l'hydroxyde-H. Cette évolution pourrait être schématisée comme suit :



- En revanche, en présence d'acide nitrique, plus faible que les acides étudiés précédemment, la disponibilité en ions $(OH)^-$ au cours d'ébullition semble être suffisante pour que la polymérisation tridimensionnelle d'une partie des ions Fe^{3+} soit assurée. L'hydroxyde formé est *homogène* et évolue vers une seule forme cristalline : l'hématite (C_1 - fig. 28). La précipitation incomplète de l'hydroxyde est vraisemblablement due, là encore, à l'existence d'une liaison entre l'ion NO_3^- et l'ion métallique, favorisée dans les conditions de nos expériences.

L'influence de ces anions sur la vitesse et le degré de complexation de l'ion métallique avec l'ion $(OH)^-$ est encore plus évidente dans les systèmes encore plus déficients en ions $(OH)^-$; c'est ce qu'on obtient par exemple à température

ambiante où la dissociation est moindre d'une façon générale. Ainsi, contrairement à ce qui se produit dans le système en présence d'ions ClO_4^- (A_2 - Fig.28) avec des anions SO_4^{2-} , Cl^- et NO_3^- , il se forme un hydroxyde hétérogène bien que la quantité d'ions $(\text{OH})^-$ ajoutés soit suffisante pour provoquer la précipitation de la plus grande partie des ions Fe^{3+} . Pour un $R \text{ mol } \Delta (\text{OH})/\text{Fe} \gg 2$ et en présence de l'anion SO_4^{2-} , dont le pouvoir complexant est plus faible vis-à-vis de l'ion Fe^{3+} , l'hydroxyde formé évolue vers un mélange de goethite et d'hématite avec prédominance de goethite ; en présence de l'anion Cl^- , qui a un pouvoir complexant plus énergique, il évolue vers un mélange de goethite et d'hématite en quantités équivalentes (B_2 - fig. 28); enfin en présence de l'anion NO_3^- , dont la liaison paraît très énergique en milieu concentrée, l'hydroxyde évolue vers un mélange à prédominance d'hématite (C_2 -fig. 28).

Nous avons constaté précédemment (cf. chap. IV.B.2.) que pour provoquer la complexation complète de l'ion Fe^{3+} en présence des anions Cl^- et NO_3^- , il était nécessaire d'avoir une $C_{(\text{OH})}$ plus élevée qu'en présence de l'anion ClO_4^- . Ceci provient du fait qu'il faut provoquer un véritable échange de ces anions par des ions $(\text{OH})^-$ sur les sites de coordination d'ions métalliques. Dans les solutions concentrées, cet échange est très lent et il se crée un système hétérogène ayant localement une $C_{(\text{OH})}$ plus élevée. Une partie des ions Fe^{3+} se trouve alors en présence d'un nombre d'ions $(\text{OH})^-$ supérieur à celui qui est nécessaire à la formation de petites structures privilégiées ce qui permet leur polymérisation tridimensionnelle ; d'où, l'apparition d'un hydroxyde polyphasé évoluant simultanément vers plusieurs espèces minéralogiques.

Il est également intéressant de remarquer que les hydroxydes formés dans des conditions différentes, avec une concentration identique en ions Cl^- , évoluent différemment : dans le premier cas vers l'hématite et l'akagénéité (β - FeOOH) et dans le second vers l'hématite et la goethite (α - FeOOH). Ceci met en doute l'hypothèse émise par certains auteurs (SCHELLMANN-1959), d'après laquelle l'orientation de la cristallogénèse tient à l'action spécifique des anions. Nous pensons, d'après les résultats exposés précédemment que l'orientation de la cristallogénèse est plutôt la conséquence d'une polymérisation dans une direction préférentielle, due à la fixation de ces anions sur les sites de coordination de l'ion métallique (cf. chap. VI. B.3.).

De ce qui précède, il faut retenir que les anions des acides minéraux à des concentrations élevées, jouent un rôle sur les propriétés et la nature de l'hydroxyde formé. Nous en tiendrons compte dans la suite de notre travail expérimental. Ces anions, par leur liaison directe sur les sites de coordination de l'ion Fe^{3+} , font obstacle à la complexation $\text{Fe} - (\text{OH})$, et dans le cas où la concentration en ions $(\text{OH})^-$ dans le système demeure relativement faible, ils peuvent limiter et empêcher la polymérisation nécessaire à la formation de l'hydroxyde tridimensionnel. Dans un système

où la concentration en ions $(OH)^-$ augmente, l'existence de la liaison $Fe - A^-$ ne permet pas à la complexation (OH) d'être progressive ; d'où l'apparition d'un système hétérogène et ce, d'autant plus que le pouvoir complexant de l'anion est plus grand. Dans ces conditions, des polymères caractérisés par des degrés d'agglomération différents coexistent et précipitent sous forme d'un hydroxyde polyphasé qui évolue simultanément vers plusieurs formes minéralogiques. *Ce rôle ne doit cependant pas être très important dans la nature, où les anions étudiés sont généralement en concentrations faibles au sein des solutions d'altération.*

Le rôle des anions étudiés semble évident, mais *reste dans tous les cas subordonné à la disponibilité en ions $(OH)^-$ du système*. En effet, lorsqu'on atteint un $R \text{ mol } \Delta [OH]/Fe > 3$, la polymérisation tridimensionnelle suivie d'une cristallisation en hématite est assurée, *quelque soit l'anion présent dans le système (A_3 , B_3 , C_3 - fig.28).*

D - Conclusion.

Dans ce chapitre, qui précède la partie de notre étude consacrée à l'interaction avec les éléments de transition, nous avons voulu procéder à une analyse du mode d'action des divers facteurs susceptibles de jouer un rôle sur les propriétés et la nature des hydroxydes de fer (III) engendrés expérimentalement.

Nous avons d'abord constaté que les géochimistes avaient porté assez peu d'intérêt jusqu'à présent au comportement des éléments de transition en solution aqueuse ; ce qui explique le fait que l'hydroxyde de fer (III) a été considéré comme un composé homogène caractérisé par un degré de complexation constant au moment de sa précipitation. Les nombreuses études expérimentales réalisées à propos du rôle de facteurs tels que : pH, concentration en différents ions, température etc..., ont été effectuées au cours du vieillissement d'un hydroxyde préalablement précipité en conditions *stoechiométriques*.

Or, nos résultats ont montré qu'au cours du processus de vieillissement d'un tel hydroxyde formé à R mol $\Delta \cdot (\text{OH})/\text{Fe} \gg 3$, le passage de la liaison type pont hydroxo - $(\text{OH})_2^-$ à des liaisons type pont oxygène - O - est relativement facile. La condensation croissante conduit rapidement le système à un stade qui ne permet plus, dans les conditions d'évolution normale, ni la dépolymérisation, ni les modifications structurales pouvant aboutir à un changement des propriétés et de la nature de l'hydroxyde. Ceci explique pourquoi certaines conceptions actuelles, établies sur la base des travaux expérimentaux antérieurs, ne permettent pas de comprendre parfaitement le cycle géochimique du fer. Aussi avons-nous été amené à attacher beaucoup d'importance au stade *qui précède la précipitation de l'hydroxyde*, c'est-à-dire à la formation des complexes hydroxo et à leur polymérisation.

L'étude du comportement de l'ion Fe^{3+} en solution aqueuse (cf. chap. IV et V) nous a permis tout d'abord de montrer que l'hydroxyde peut avoir une composition différente en fonction de la disponibilité en ions $(\text{OH})^-$ du milieu. Cette différence se traduit aussi sur le plan de la constitution, notamment en ce qui concerne la longueur des chaînes de polymères hydroxo et la manière dont elles se disposent les unes par rapport aux autres.

Le comportement ultérieur de l'hydroxyde est étroitement lié au type de liaison Fe - (OH) . Ce dernier qui diffère selon la position de l'ion métallique au sein de la molécule polynucléaire, représente donc la caractéristique principale des différents hydroxydes. Il s'agit là d'une hypothèse qui trouve aisément une explication théorique et semble d'ailleurs entièrement justifiée si on se reporte à nos résultats expérimentaux, tels qu'ils sont résumés dans le graphique de la figure 29. La validité de cette

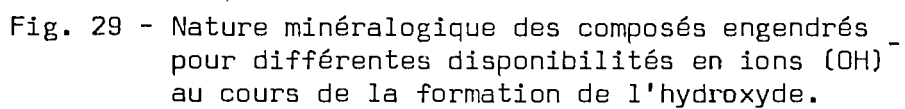


Fig. 29 - Nature minéralogique des composés engendrés pour différentes disponibilités en ions (OH^-) au cours de la formation de l'hydroxyde.

hypothèse peut être également jugée sur le fait qu'elle permet de mieux comprendre la cristallogénèse des composés du fer en même temps qu'elle corrobore la plupart des résultats obtenus par différents auteurs.

La disponibilité en ions $(OH)^-$ par rapport aux ions Fe^{3+} au moment de la précipitation, est en définitive le facteur fondamental qui oriente les propriétés de l'hydroxyde et la nature des composés cristallisés.

En ce qui concerne l'influence des différents ions présents dans le système au cours de la complexation $Fe - (OH)$, nous pouvons diviser ceux-ci en deux catégories d'après le mécanisme de leur action :

- Le premier groupe comprend les ions et les molécules qui sont compétitifs avec l'ion Fe^{3+} vis à vis du coordinaat $(OH)^-$. Il s'agit, dans la nature principalement, des *cations métalliques*. Leur pouvoir de complexation avec les ions $(OH)^-$ est minimum dans le cas des ions alcalins et alcalino-terreux et maximum dans le cas des ions des éléments de transition ; leurs interactions avec l'ion Fe^{3+} seront étudiées dans le chapitre suivant.
- Le second groupe est constitué des ions et molécules dont la réactivité vis-à-vis de l'ion Fe^{3+} provient de leurs charges électro-négatives. Il s'agit ici des anions minéraux des acides forts, dont la présence est inévitable au cours d'un travail expérimental.* Leur rôle sur les propriétés et la nature de l'hydroxyde semble indéniable.

L'action des anions minéraux est due à la possibilité plus ou moins grande qu'ils ont de se lier avec l'ion Fe^{3+} . Lorsque la concentration de ces anions est élevée, elle peut ralentir la complexation $Fe - OH$ et même orienter la cristallogénèse. En outre, les protons H^+ , qui accompagnent ces anions dans les conditions expérimentales, agissent sur l'équilibre hydrolytique en diminuant la disponibilité des ions $(OH)^-$ qui détermine, comme on l'a vu, la nature de l'hydroxyde.

* L'étude de l'influence des autres anions, type acide silicique et acides organiques, n'a pas été abordé ici, car c'est un domaine si important de la géochimie du fer qu'il exige un développement expérimental particulier.

VII. FORMATION ET EVOLUTION DES HYDROXYDES MIXTES DE FER ET DES ELEMENTS TRACES DE TRANSITION.

Au cours de l'étude sur le comportement des éléments de transition en solution aqueuse (cf. chap. IV et V), la mise en évidence des ions H.H.P. a permis de rendre compte de l'existence d'une interaction entre le fer et les éléments traces de transition. Ces ions H.H.P. ont d'ailleurs des propriétés différentes suivant la nature de l'ion de l'élément trace associé à l'ion fer et aussi du rapport M/Fe du polymère formé.

Le destin des ions des éléments traces, engagés ou non dans des polycations avec les ions du fer, *au cours de la précipitation de l'hydroxyde* a été également étudié en effectuant une analyse fractionnée des précipités et de la solution résiduelle, obtenus pour différents R mol (OH)/Fe + M. Il apparaît alors, que suivant le type d'ion étudié et en fonction de la disponibilité en ions (OH)⁻ une partie plus ou moins importante de ces ions d'éléments traces coprécipitent avec l'ion du fer ; l'autre partie, présente à l'état d'ions hydroxylés ou hydratés, peut être adsorbée à la surface des flocons de l'hydroxyde néoformé et entraînée par ceux-ci lors de la précipitation.

L'étude expérimentale, qui a fait l'objet de ce chapitre, a pour premier objectif *de vérifier dans quelle mesure la présence d'éléments traces de transition peut influencer les propriétés de l'hydroxyde de fer, ainsi que sa vitesse de cristallisation.*

Le second objectif, qui découle d'ailleurs du premier, est *de déterminer si, et dans quelle mesure, les éléments traces de transition peuvent orienter la cristallisation des hydroxydes de fer.*

La démarche que nous allons suivre au cours de ce travail expérimental repose sur les résultats qui ont été exposés précédemment. Dans le milieu naturel, le fer se trouve en général accompagné de *plusieurs* éléments traces du premier groupe de transition (cf. Chap. I et II) ; ainsi nous allons, en premier lieu, étudier l'influence de la *somme* des éléments traces (Σ M) sur les propriétés de l'hydroxyde de fer ; d'abord lorsque la disponibilité en ions (OH)⁻ dans le système est limitée, puis lorsque elle est suffisante et suivant les modalités indiquées dans le schéma suivant :

étude envisagée	R mol Σ M/Fe	R mol (OH)/Fe + Σ M	C _{Fe + Σ M} (milieu)	paragraphe
comportement global (Σ M)	-	constant (0,1)	0,1 M (ClO ₄ ⁻)	A
comportement spécifique (M)	variable (0,0025-0,25)	suffisant (=3)	0,1 M (Cl ⁻)	B et C.1
		suffisant (>3) et constant	0,1 M (Cl ⁻)	C.2

En second lieu, nous vérifierons l'influence spécifique des éléments traces (*pris un à un*) sur les propriétés de l'hydroxyde de fer. Une telle recherche s'est imposée, d'une part à la suite de l'étude statistique réalisée dans la première partie (cf. chap. III), qui a permis de déceler l'existence d'un comportement spécifique des éléments traces vis-à-vis du fer, et d'autre part, à la suite de l'étude expérimentale en solution aqueuse qui l'a confirmée (cf. chap. IV et V).

A. Influence globale des éléments traces sur les propriétés de l'hydroxyde de fer, lorsque la disponibilité du milieu en ions $(OH)^-$ est limitée.

Nous avons constaté précédemment (cf. chap. V. 1 et 2) que, dans le cas des éléments de transition, la quantité d'ions $(OH)^-$ consommée dans un système simple et dans un système binaire était *différente* pour un pH identique et pour une même concentration $C_{Fe} = C_{Fe} + M$. Etant donné l'importance jouée par la disponibilité en ions $(OH)^-$ (cf. chap. VI.B), il apparaît nécessaire, si nous voulons comparer valablement deux systèmes ayant au départ une composition différente, de prendre en compte cette consommation (qui est donnée par le R mol $\Delta (OH)/Fe + M$ et non par leur pH).

En ce qui concerne la somme des éléments traces (ΣM) que nous allons considérer, elle sera constituée par une quantité *égale* de chaque éléments trace au départ. Toutefois, la valeur de ΣM rapportée au fer sera voisine de celle observée dans le milieu naturel (cf. chap. I. D et II. B).

Résultats expérimentaux.

En nous référant à la courbe de titration $pH/C_{(OH)}$ des systèmes $(Fe^{3+} + H^+)$ et $(Fe^{3+} + M^{n+} + H^+)$, nous avons choisi tout d'abord trois points correspondant chacun à un R mol $\Delta (OH)/Fe$ *différent et inférieur à 3*. On a donc au départ six systèmes expérimentaux, trois identiques renfermant uniquement des ions Fe^{3+} et trois autres identiques renfermant à la fois des ions Fe^{3+} et M^{n+} . Ces différents systèmes, présentés sur le schéma suivant :

Caractéristiques / Fe seul / Fe + ΣM / Titration jusqu'à
R mol $\Delta (OH)/Fe + \Sigma M$

Systèmes étudiés	A	D	2,0
	B	E	2,7
	C	F	2,9

sont alors titrés séparément jusqu'à l'un des trois points choisis sur les courbes de référence. Ces systèmes sont caractérisés en outre par la présence d'ions ClO_4^- , par une $C_{\text{Fe}} + 2M = 10^{-1}$ mol/l et par un $R \text{ mol } \Sigma M/\text{Fe} \sim 0,1$ au départ.

Les précipités, formés sont ensuite séparés de la solution résiduelle par filtration, déshydratés à 60°C , puis désionisés pendant 100 heures par lessivage à l'eau (cf. chap. VI.A.2). Les échantillons obtenus, avant et après lessivage, sont soumis à diverses déterminations analytiques.

a. Analyses chimiques.

a) Les résultats concernant les échantillons A, B et C, obtenus à partir du fer pur (*) et qui serviront de référence, sont rassemblés dans le tableau 27. Les teneurs en eau totale de ces échantillons, obtenues par analyse thermo-pondérale, sont également incluses dans ce tableau.

TABLEAU 27.

Composition chimique des échantillons obtenus à partir du système simple (Fe^{3+}) avec une disponibilité limitée en ions (OH^-).

Echantillons	R mol $\Delta (\text{OH})/\text{Fe}$	Traitement	Fe_2O_3	Perte (H_2O) à 1000°C	Total	$\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$
A	2,6 (2,5)	NL	59,35	34,0	93,35	5,08 H_2O
		L	78,43	17,0	95,43	1,92 H_2O
B	2,7 (3,2)	NL	65,78	29,9	95,68	3,91 H_2O
		L	86,18	9,9	96,05	1,02 H_2O
C	2,9 (4,5)	NL	73,85	23,9	97,75	2,87 H_2O
		L	92,49	6,2	98,69	0,60 H_2O

- entre parenthèses est donné le pH correspondant à la précipitation ; NL = non lessivé, L = lessivé ; les résultats sont en g%.

N'étant pas en mesure de connaître la proportion exacte des minéraux constituant les échantillons composites, nous sommes amenés à utiliser une formule empirique $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Cette formule ne

(*) Il faut noter que l'hydroxyde de fer pur, lui-même obtenu à partir de réactifs courants de qualité RP (MERCK), renferme une quantité faible d'éléments traces de transition dans un $R \text{ mol } \Sigma M/\text{Fe} = 0,003 - 0,006$.

tient pas compte de la présence de goethite (FeOOH) qui est plus hydraté, si on la compare à l'hématite, ce qui explique les teneurs faibles calculés pour les échantillons A et B (cf. tab.27). Toutefois, elle facilite les comparaisons du point de vue de la composition chimique globale.

A l'examen de ces résultats, deux remarques s'imposent :

- Les échantillons sont d'autant plus riches en fer et plus pauvres en eau que le R mol $\Delta(\text{OH})/\text{Fe}$ de formation est plus élevé. Ceci rejoint nos observations du chapitre précédent (cf. chap. VI.B.2).
- Le lessivage à l'eau provoque une déshydratation importante des composés ferrugineux, qui semble s'effectuer à une vitesse similaire pour les trois échantillons. Il en résulte une accumulation relative du fer plus ou moins égale à la quantité d'eau perdue.

β) En ce qui concerne les échantillons D, E et F, précipités en présence d'éléments traces (ΣM), leur composition chimique est indiquée dans le tableau 28. Les remarques formulées précédemment à l'examen du tableau 27 sont valables également ici. Ainsi, les variations des teneurs en fer et en eau totale, en fonction du R mol $\Delta(\text{OH})/\text{Fe} + \Sigma M$ retenu et au cours du lessivage, vont dans le même sens, les éléments traces étant absents ou présents (cf. tab.28).

TABLEAU 28

Composition chimique des échantillons obtenus à partir du système ($\text{Fe}^{3+} + \Sigma M^{n+}$) avec une disponibilité limitée en ions (OH^-).

Echantillons	R mol $\Delta(\text{OH})/\text{Fe} + \Sigma M$	Traitement	Fe_2O_3	ΣM	Perte (H_2O) à 1000°C	Total (%)	$(\text{Fe}_{1-x}\text{M}_x)_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$
D	2,6 (2,1)	NL	55,56	1,22	37,3	94,08	5,78 H_2O
		L	76,82	1,45	16,1	94,38	1,79 H_2O
E	2,7 (2,7)	NL	58,70	1,89	35,1	95,69	5,08 H_2O
		L	78,67	1,68	15,8	96,15	1,73 H_2O
F	2,9 (2,1)	NL	59,77	3,18	32,6	95,55	4,60 H_2O
		L	80,11	1,89	14,6	96,60	1,58 H_2O

- entre parenthèses est donné le pH correspondant de formation :
NL = non lessivé, L = lessivé ; les résultats sont en g %.

(x) les résultats sont inférieurs à 100 à cause de la présence de la goethite.

On note cependant une différence fondamentale par rapport aux échantillons de fer pur, obtenus dans les mêmes conditions; *en présence d'éléments traces, les produits sont plus pauvres en éléments métalliques et plus riches en eau totale.* Cette différence, exprimée à l'aide de la formule empirique, varie entre 0,7 et 1,7 mol H₂O par molécule (Fe_{1-x} M_x)₂O₃. Elle est plus grande pour les échantillons formés à un R mol Δ (OH)/Fe + ΣM élevé et elle est maximale entre les échantillons C et F, précisément là où la teneur ΣM est maximale. Nous pouvons alors penser que *les éléments traces sont donc responsables de la présence d'une quantité supplémentaire d'eau, donc d'une composition différente de l'hydroxyde de fer engendré.*

D'un autre côté, du fait que le lessivage provoque très rapidement la cristallisation des composés du fer (cf. chap. VI.B.2), nous pouvons prévoir dès maintenant, c'est à dire avant l'examen de la composition minéralogique des échantillons obtenus, que *la quantité d'eau observée dans les échantillons lessivés en présence des éléments traces représente vraisemblablement de l'eau de constitution.*

Quant à la composition précise des échantillons D, E et F du point de vue des éléments traces constituant ΣM, elle est donnée dans le tableau 29.

TABLEAU 29

Teneur en éléments traces des échantillons obtenus à partir du système binaire (Fe³⁺ + ΣMⁿ⁺) avec une disponibilité limitée en ions (OH)⁻

Echantillons	R mol $\Delta(\text{OH})$ / Fe + Σ M	g/mmoles %							T (%)
		V	Cr	Mn	Co	Ni	Cu	Σ M	
D	2,0	(NL) 0,550 10,78	0,540 10,37	0,085 1,55	0,010 0,17	0,016 0,27	0,014 0,22	1,215 23,36	4,20
		(L) 0,700 13,72	0,700 13,44	0,031 0,57	0,002 0,03	0,002 0,03	0,010 0,16	1,445 27,95	3,64
E	2,7	(NL) 0,500 9,80	0,600 11,52	0,143 2,59	0,027 0,45	0,053 0,90	0,570 8,95	1,893 34,21	5,83
		(L) 0,675 13,23	0,760 14,59	0,043 0,77	0,003 0,06	0,004 0,07	0,199 3,12	1,684 31,84	4,05
F	2,9	(NL) 0,525 10,29	0,620 11,90	0,358 6,51	0,533 9,07	0,560 9,52	0,580 9,12	3,176 56,41	9,44
		(L) 0,710 13,72	0,800 15,36	0,016 0,29	0,026 0,44	0,022 0,37	0,315 4,95	1,889 35,13	4,39
Composition du système au départ en % Fe ₂ O ₃		1,156 22,7	1,181 22,7	1,247 22,7	1,338 22,7	1,331 22,7	1,442 22,7	7,696 136,2	13,62

(*) T = ΣM x 10/Fe₂O₃,

(L) = lessivé ; (NL) = non lessivé.

Sans vouloir discuter ici le comportement spécifique des éléments constituant ΣM au cours de la précipitation, puis sous l'influence du lessivage, quelques observations très générales nous semblent toutefois opportunes :

- Bien que la *même* quantité (en millimoles) de chaque élément trace ait été ajoutée dans les systèmes expérimentaux (cf. tab.29), la proportion de ces éléments, au sein des hydroxydes néoformés, est plus faible que celle ajoutée au départ et bien différente dans les trois cas considérés.
- La somme des éléments traces piégés dans les hydroxydes après la précipitation et le lessivage varie *dans le même sens* que le $R \text{ mol } \Delta(OH)/Fe + \Sigma M$ de formation.
- Rapportée au fer et exprimée sous forme du paramètre T ($\Sigma M \times 10 / Fe_2O_3$), cette somme d'éléments traces est semblable à celle observée précédemment au sein des minéraux primaires ferrifères (cf. chap. I. 0) et des composés ferrugineux du sol (cf. chap.II.B).
- Nous n'avons pas encore de preuve directe de la substitution du fer aux noeuds du réseau de l'hydroxyde ou de l'oxyde de fer, par les éléments traces étudiés; nous admettons cependant provisoirement qu'il s'agit de composés mixtes du type $[Fe_{1-x}M_x](OH)_3$, $(Fe_{1-x}M_x)OOH$ ou $(Fe_{1-x}M_x)_2O_3$.

b. Caractères morphologiques.

Bien que l'on observe l'apparition des hydroxydes en présence d'éléments traces pour des $R \text{ mol } \Delta(OH)/Fe + \Sigma M$ plus élevés que ceux des hydroxydes formés en l'absence des éléments traces on peut dire néanmoins que globalement *tous les systèmes expérimentaux (A à F) se comportent d'une manière plus ou moins semblable* au cours de la précipitation. L'apparition des flocons, de couleur jaune-clair extrêmement fins et difficiles à filtrer s'observe aux environs de $R \text{ mol } \Delta(OH)/Fe + \Sigma M \approx 1,5$. Au fur et à mesure de l'accroissement de la disponibilité en ions $(OH)^-$, ces petits flocons semblent s'organiser en particules plus volumineuses de couleur brune, englobant des fractions de plus en plus importantes des ions métalliques du système.

Déjà, à ce stade de la précipitation, les hydroxydes de fer obtenus en présence des éléments traces commencent à manifester certaines différences par rapport à ceux formés en leur absence. Ils ont un volume total plus grand pour un $R \text{ mol } \Delta(OH)/Fe + \Sigma M = \Delta(OH)/Fe$ et leur filtration est plus aisée. Ce volume reste plus élevé, même après une déshydratation à $105^\circ C$ et un lessivage; il semble proportionnel à la quantité d'éléments traces présents.

Puisqu'on admet généralement que tout accroissement en volume est lié, et souvent se ramène, à un accroissement de la taille des pores et inversement, il aurait été très intéressant

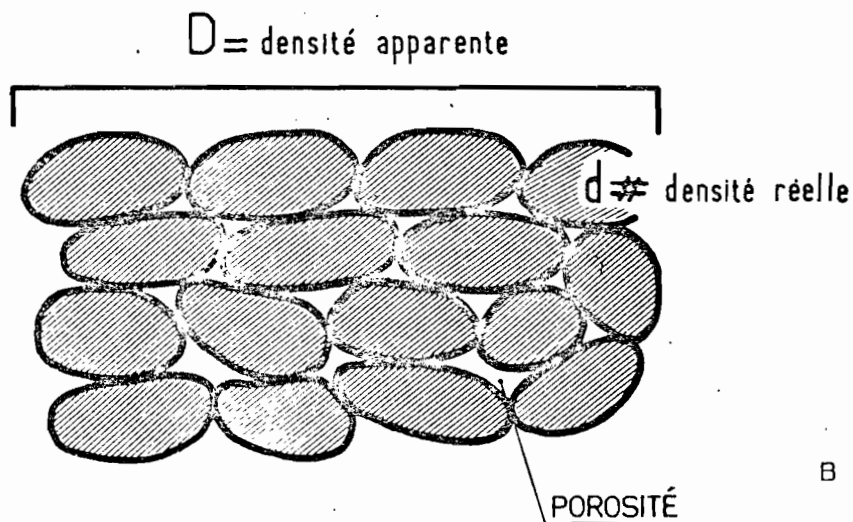
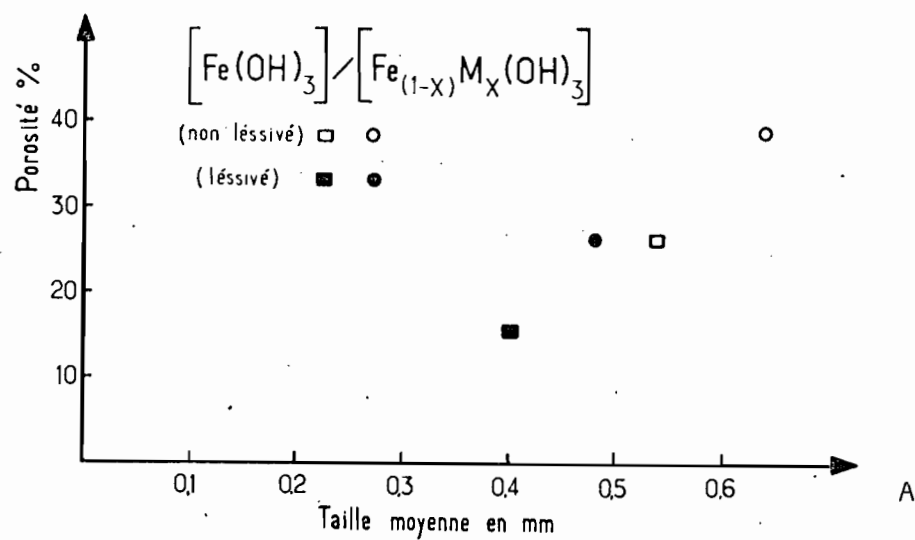


Fig. 30 - A : Variation de la taille moyenne des pores et de la porosité totale en cours du lessivage, B : Schéma de la macro-structure de l'hydroxyde de fer.

de pouvoir étudier ici en détail les questions relatives à la distribution et à la forme des pores au sein de l'hydroxyde de fer, en l'absence et en présence des éléments traces. Comme cela n'a pas été possible, il nous reste à signaler les quelques résultats d'un travail inédit sur ce problème, effectué au compteur de points sous le microscope à partir de lames minces d'hydroxyde de fer (NALOVIC et GAVAUD 1971).

Les deux facteurs étudiés : présence des éléments traces et lessivage à l'eau, ont des effets opposés sur le nombre et la taille des pores et par conséquent, sur le volume de l'hydroxyde. *La présence des éléments traces en effet accroît fortement la taille des pores, donc le volume de l'hydroxyde*, alors que le lessivage entraîne un effondrement de la porosité la plus grossière.

Le lessivage de l'hydroxyde renfermant les éléments traces, ramène pratiquement sa porosité au niveau de celle de l'hydroxyde de fer pur, *non lessivé* (cf. fig.30.A), ce qui indique *qu'une partie de l'accroissement des pores dû aux éléments traces est maintenue*.

D'autre part, nous avons observés que *la densité apparente, ainsi que la densité réelle, de l'hydroxyde mixte diminuent proportionnellement à l'accroissement de sa teneur en éléments traces*.

La diminution, en présence des éléments traces, de la densité apparente peut s'expliquer par l'augmentation du volume de l'hydroxyde résultant de l'accroissement de la porosité (cf. fig.30.B). En revanche l'abaissement, en présence des éléments traces, de la densité réelle implique obligatoirement l'existence, soit d'une porosité *close*, donc inaccessible à la mesure, soit aussi d'une quantité d'eau structurale au sein des particules élémentaires constituant l'hydroxyde (cf. fig.30.B). En effet, les composés des éléments de transition (Fe et ΣM) ont un poids moléculaire voisin et la simple présence d'éléments traces ne peut pas expliquer le fait que la densité réelle de l'hydroxyde mixte soit plus faible que celle de l'hydroxyde de fer pur.

Quant à la couleur des échantillons humides, elle est plus brune en présence des éléments traces et comme nous l'avons constaté ci-dessus, au fur et à mesure de l'augmentation du paramètre $R \text{ mol } (OH)/Fe + M$. Notons d'ailleurs, que les couleurs des échantillons séchés à 60°C et broyés à 100 μ , avant et après lessivage à l'eau sont visibles sur les photographies rassemblées dans la planche V.

Dans le cas des échantillons non lessivés, la couleur est brune. Cependant elle est plus foncée pour le fer pur et plus particulièrement pour l'échantillon obtenu à R mol Δ (OH)/Fe = 2.9. Par contre, les trois échantillons obtenus en présence de ΣM ont une couleur plus jaune comme celle qui a été déjà observée dans le cas de la goethite, obtenue dans des conditions semblables (cf. chap.VI.B.2).

Après un lessivage de 100 h (cette durée est suffisante, comme nous avons pu le constater précédemment, pour provoquer la cristallisation visible aux rayons X) les échantillons ont radicalement changé de couleur. Dans le cas du fer pur, on observe une couleur *beige-jaune* seulement pour l'échantillon obtenu à un R mol Δ (OH)/Fe = 2 ; alors que les deux autres échantillons ont une couleur *rouge* intense. En revanche, les échantillons en présence des éléments traces ont une couleur prédominante *brune*, sauf l'échantillon obtenu à R mol Δ (OH)/Fe + ΣM = 2.9, qui est d'une couleur *brun-rouge*.

Bien que nous n'ayons pas encore examiné la composition minéralogique des échantillons en question, ces différences, aussi bien du point de vue de la composition chimique que de l'aspect de la constitution morphologique, témoignent déjà en faveur de la nature très différente des produits engendrés.

c. Caractérisation minéralogique.

Les échantillons ont été caractérisés du point de vue de leur nature minéralogique à l'aide des rayons X. Ils ont été également soumis à l'analyse thermique différentielle et à l'analyse thermopondérale; en même temps, leur surface a été mesurée.

Les diagrammes obtenus aux rayons X pour les échantillons A à F (cf. tab.27 et 28), séchés à 60°C et broyés à 100 μ , avant et après lessivage à l'eau, sont présentés dans la figure 31 et les résultats rassemblés dans le tableau 30.

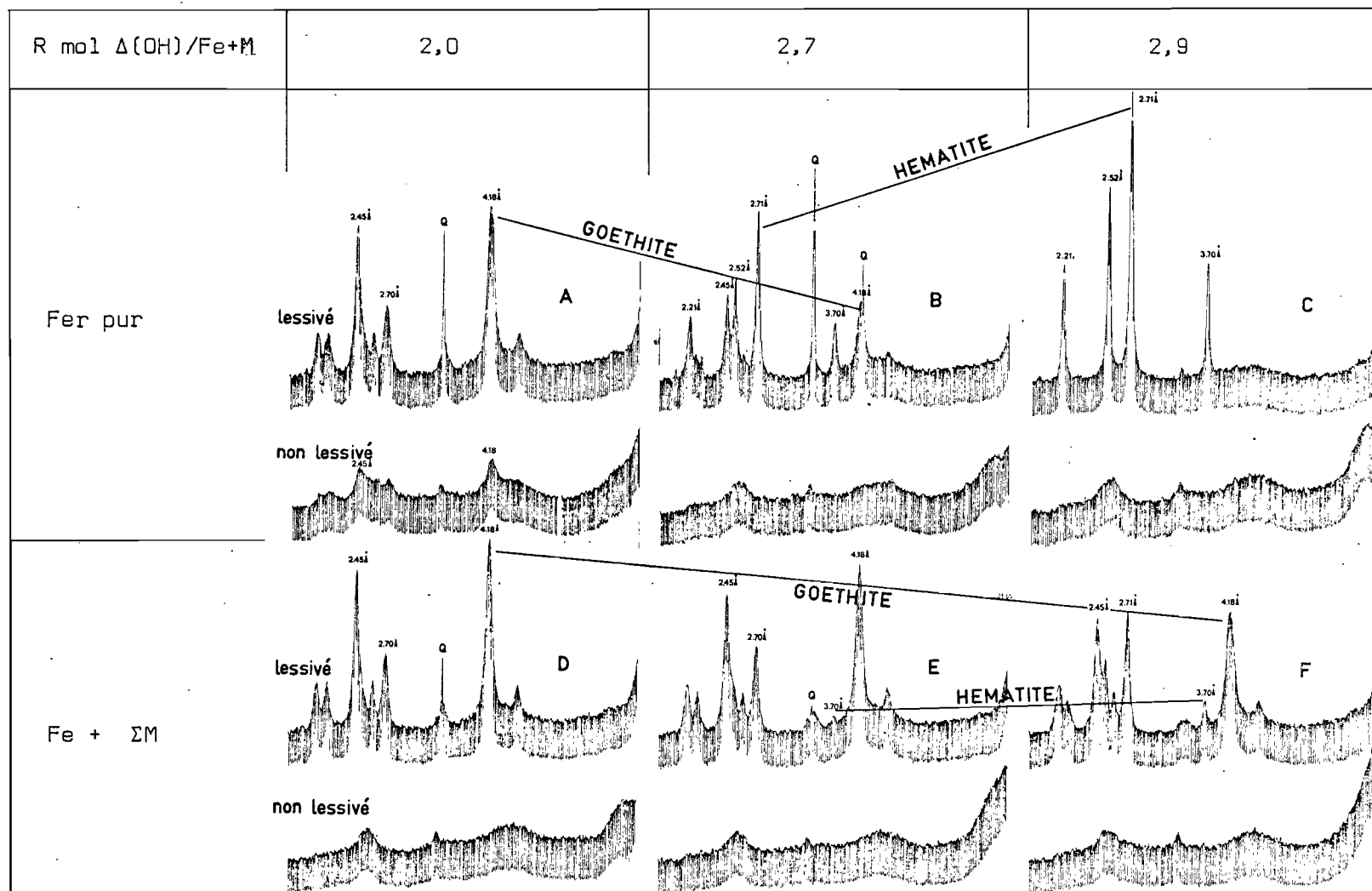


Fig. 31 - Diagrammes de rayons X des échantillons obtenus pour une disponibilité en ions $(OH)^-$ limitée, puis lessivés pendant 100 h.

TABEAU 30

Nature minéralogique et surfaces spécifiques des composés obtenus à un $R \text{ mol } \Delta (\text{OH})/\text{Fe} + \Sigma M < 3$.

Echantillons	Traitement	R mol $\Delta (\text{OH})/\text{Fe} + \Sigma M$		
		[Surface spécifique en m^2/g]		
		2,0	2,7	2,9
$\text{Fe} (\text{OH})_3$	L	(A) goethite 99	(B) goethite + hématite 88	(C) hématite 55
	ML	goethite 11	amorphe 48	amorphe 198
$\text{Fe}_{1-x} \text{M}_x (\text{OH})_3$	L	(D) goethite 120	(E) goethite (*) 105	(F) goethite + hématite 92
	ML	amorphe 25	amorphe 20	amorphe 37

(*) présence de traces d'hématite.

On observe que tous les produits non lessivés apparaissent amorphes aux rayons X, exception faite de l'échantillon obtenu à partir du fer pur, à un $R \text{ mol } \Delta (\text{OH})/\text{Fe} = 2,0$ et qui montre les raies caractéristiques de la goethite (pics à 4,18 et 2,45 Å).

En ce qui concerne les échantillons lessivés, les observations suivantes peuvent être formulées :

- Les échantillons obtenus à des $R \text{ mol } \Delta (\text{OH})/\text{Fe} + \Sigma M$ différents, cristallisent tous au cours du traitement à l'eau.
- En l'absence d'éléments traces, l'hydroxyde de fer formé à un $R \text{ mol } \Delta (\text{OH})/\text{Fe} = 2$ (A - cf. tab. 30 et fig. 31) cristallise en goethite ; à un $R \text{ mol } = 2,7$ (B), il donne un mélange de goethite et d'hématite avec prédominance de cette dernière ; alors que l'hydroxyde formé à un $R \text{ mol } = 2,9$ cristallise exclusivement en hématite (C).
- En présence des éléments traces, les hydroxydes formés pour les trois différents $R \text{ mol } \Delta (\text{OH})/\text{Fe} + \Sigma M$ cristallisent en goethite, l'importance de ce minéral semblant toutefois diminuer avec l'accroissement de la disponibilité en ions $(\text{OH})^-$. Ainsi, pour un $R \text{ mol } = 2,0$ la goethite apparaît seule (D - cf. tab. 30 et fig. 31), alors que dans le cas d'un $R \text{ mol } = 2,7$ on observe la présence de traces d'hématite (E). La proportion de celle-ci s'accroît encore, par rapport à la goethite, pour un $R \text{ mol } = 2,9$ (F).

Ces faits apportent une confirmation à ce qui a été dit dans les chapitres V et VI : *la présence des éléments traces empêche la polymérisation tridimensionnelle des ions hydroxo du fer et favorise la formation d'un hydroxyde composé de très petits polymères, prédestinés à engendrer la goethite.*

La valeur des surfaces spécifiques des poudres (cf. tab.30) nous permettent d'avoir une idée sur certaines propriétés des matériaux présents. Ainsi, si on se rappelle la petite taille des flecons de l'hydroxyde obtenu pour de faibles valeurs du $R \text{ mol } \Delta (\text{OH})/\text{Fe}$, il est difficile de comprendre la petite surface spécifique enregistrée par adsorption d'azote liquide de certains échantillons non lessivés, prédestinés à devenir de la goethite. Cette surface, comprise entre des valeurs de 11 à 20 m^2/g , est particulièrement faible pour échantillons A, D et E (cf. tab.30).

Signalons toutefois qu'au cours du lessivage donc au fur et à mesure de la désionisation deshydratation et de la cristallisation de l'hydroxyde, on observe un accroissement important de la surface spécifique de ces échantillons (de 5 à 10 fois).

Dans le cas des échantillons obtenus à partir du fer pur, prédestinés à devenir de l'hématite (C - cf. tab.30), on observe un comportement différent de la surface spécifique, à savoir : une valeur très élevée pour l'échantillon non lessivé, amorphe, et une importante diminution de la surface au cours du lessivage, par suite de l'accroissement des micro-cristaux élémentaires consécutivement à la désionisation de leur surface.

Il est à noter d'autre part, que *la surface spécifique demeure toujours plus grande en présence d'éléments traces (sauf pour les échantillons E et F non lessivés), bien que ces échantillons renferment plus d'eau d'hydratation. Ceci signifie vraisemblablement qu'en présence des éléments traces, la taille des cristaux élémentaires est plus petite.*

L'examen des résultats des études thermo-pondérales et des analyses thermiques différentielles apporte un certain nombre de renseignements supplémentaires. Les résultats provenant de l'analyse thermopondérale sont présentés dans le tableau 31; les courbes de deux échantillons B et E pris comme exemple sont reportés dans la figure 32.A.

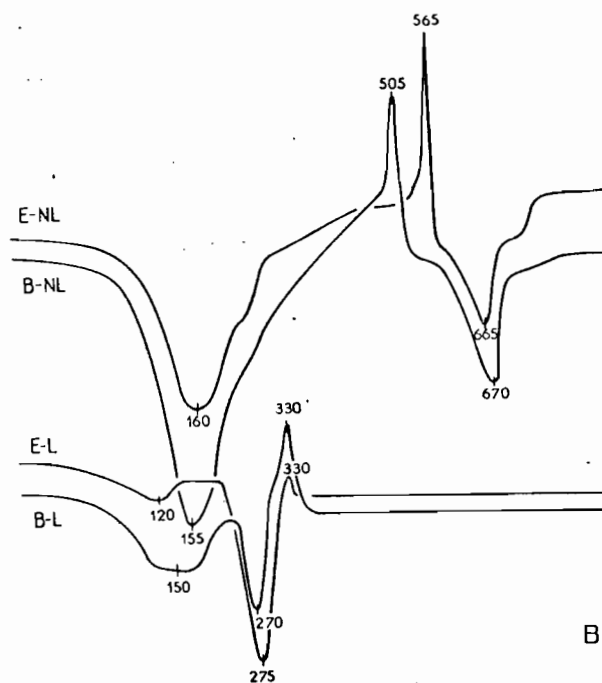
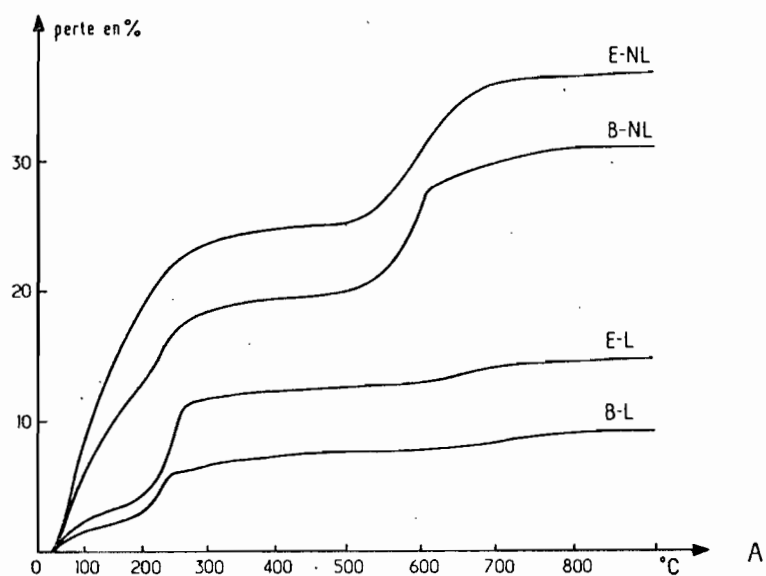


Fig. 32 - Résultats des échantillons obtenus pour une disponibilité en ions $(OH)^-$ limitée, puis lessivés pendant 100h,
 A : courbes thermo-pondérales,
 B : courbes d'analyse thermique différentielle.

TABLEAU 31

Résultats de l'analyse therme-pondérale des échantillons obtenus à un R mol Δ (OH)/Fe + Σ M < 3.

R mol $\Delta(\text{OH})/\text{Fe}$ + ΣM	Traitement	Echantillons	$\text{Fe}(\text{OH})_3$		Echantillons	$\text{Fe}_{1-x}\text{M}_x(\text{OH})_3$		Différence en eau g % ≤ 300°C
			Perte d'eau g %			Perte d'eau g %		
			≤ 300°C	total		≤ 300°C	total	
2,6	NL	A	21,0	34,0	D	23,0	37,3	+ 1,4
	L		13,9	16,9		14,4	16,1	+ 1,0
2,7	NL	B	13,1	29,9	E	23,4	35,1	+ 4,3
	L		7,6	9,9		13,4	15,8	+ 5,8
2,9	NL	C	18,8	23,9	F	24,5	32,6	+ 5,7
	L		4,2	6,2		11,0	14,6	+ 6,8

Plusieurs faits sont à signaler :

- La perte d'eau à 300°C ainsi que la perte totale sont plus importantes pour les échantillons contenant des éléments traces, qu'il s'agisse des échantillons *lessivés* ou *non*. Ceci est particulièrement net pour les échantillons obtenus à des R mol Δ (OH)/Fe + Σ M élevés.
- L'eau, qui est à l'origine de cette différence dans le cas des échantillons non lessivés, est surtout de l'eau d'hydratation, car la plus grande partie s'élimine avant 200°C (B-NL et E-NL, cf.fig.32.A).
- Après lessivage, la différence entre les échantillons reste pratiquement identique ; de l'eau semble donc être incluse dans le réseau cristallin, puisqu'il faut chauffer les échantillons à plus de 240°C pour B et à plus de 265°C pour E avant de parvenir à un poids constant (palier sur la courbe, cf. fig.32.A).
- La température à laquelle les échantillons présentent un poids plus ou moins constant est toujours plus élevée en présence d'éléments traces.

En résumé, la présence d'éléments traces au sein des composés du fer se traduit par l'existence d'une quantité supplémentaire d'eau, qu'il s'agisse d'eau d'hydratation ou d'eau de constitution (échantillon non lessivés ou lessivés) et par une énergie plus élevée de liaison de cette eau, comparativement à l'eau des composés du fer pur.

Ces résultats sont confirmés par les courbes d'analyse thermique différentielle (cf. fig. 32.B). Dans le cas des deux échantillons *non lessivés*, pris précédemment à titre d'exemples, les diagrammes obtenus se caractérisent plus particulièrement par :

- un pic endothermique très élargi, correspondant à la perte en eau d'hydratation (à 155°C pour l'échantillon B-NL et à 160°C pour l'échantillon E-NL).
- un pic exothermique correspondant à la formation de l'hématite à partir des hydrates mal cristallisés (à 505°C pour B-NL et à 565°C pour l'échantillon E-NL, cf. fig. 32.B), ce qui ressort des études en diffraction X.

Les diagrammes des échantillons *lessivés* (B-L et E-L) confirment de nouveau la nature différente des composés engendrés, mise en évidence précédemment par les rayons X. En l'absence des éléments traces (échantillons E-L) le diagramme se caractérise par :

- une bosse endothermique à 120 - 160°C (attribuée généralement à la déshydratation de l'hématite crypto-cristalline),
- un pic endothermique à 270°C (déshydratation de la goethite).

Par contre, en présence des éléments traces, les diagrammes des échantillons obtenus dans les mêmes conditions que précédemment (E-L), se caractérisent pratiquement par le pic endothermique qui se situe à une température de 275°C appartenant à la goethite. Ceci montre, en outre, qu'après lessivage de l'échantillon obtenu en présence d'éléments traces (E-L), l'eau excédentaire n'est plus de l'eau d'hydratation mais, comme nous avons supposé d'après les courbes d'analyse thermopondérale, de l'eau structurale.

Il s'avère donc à l'examen des résultats exposés ci-dessus, que la déshydratation des composés du fer renfermant des éléments-traces s'opère plus difficilement, et à des températures plus élevées que la déshydratation des composés de fer pur. La transformation des composés hydratés ou hydroxylés, vers des composés thermodynamiquement plus stables, serait par conséquent ralentie par la présence des éléments traces.

2. INTERPRETATION DES RESULTATS OBTENUS.

Les expériences de laboratoire, dont nous allons essayer d'interpréter les résultats ici, ont été conçues de manière à étudier l'influence de la présence des éléments traces sur les propriétés des composés de fer et à établir le rôle que jouent ces éléments dans l'orientation de leur cristallogénèse, pour une disponibilité limitée en ions $(OH)^-$. A cet effet, les échantillons ont été préparés à partir de systèmes ayant des teneurs égales en ions métalliques ($C_{Fe} = C_{Fe} + \Sigma M$) et une disponibilité en ions $(OH)^-$ identique ($R \text{ mol } \Delta(OH)/Fe = \Delta(OH)/Fe + \Sigma M$). L'étude de ces échantillons, préparés à différents $R \text{ mol } \Delta(OH)/Fe + \Sigma M$, mais toujours inférieur à 3, doit nous permettre de confirmer le rôle de la disponibilité des ions $(OH)^-$ sur l'interaction $Fe - \Sigma M$.

De l'ensemble des résultats obtenus, on peut tirer les conséquences suivantes :

Teneurs en éléments traces des produits obtenus.

On observe que la proportion d'éléments traces qu'un hydroxyde de fer englobe au cours de sa formation, dépend surtout de la disponibilité en ions $(OH)^-$ du système au moment de cette formation. Sans entrer dans un exposé détaillé sur le comportement spécifique des éléments traces constituant ΣM , que nous étudierons dans un paragraphe suivant, nous constatons que cette proportion est d'autant plus grande que le $R \text{ mol } \Delta(OH)/Fe + \Sigma M$ de formation est plus élevé.

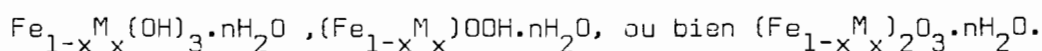
Constitution générale des précipités mixtes.

Nous ne savons pas encore, quel est l'emplacement exact des éléments traces vis à vis du réseau cristallin des composés du fer, c'est à dire s'il s'agit d'un remplacement isomorphe, d'une adsorption à la surface des minéraux ou des deux à la fois. Cependant, les résultats obtenus au cours de l'étude quantitative des précipités engendrés en solution aqueuse (cf. chap.V.A.2) et surtout l'analyse des composés du fer, formés en présence ou non des éléments de ΣM , avant et après lessivage, nous conduisent à envisager différentes possibilités.

Tout d'abord, on constate une élimination au cours du lessivage d'une partie importante des éléments traces, en particulier de ceux appartenant au type M^{2+} . Ceci laisse penser qu'il s'agit de l'entraînement, au cours de ce lessivage, d'ions libres, hydratés et hydroxylés, adsorbés à la surface des flocons d'hydroxyde, donc facilement accessibles à l'eau percolante. L'apparition d'une suspension extrêmement fine d'hydroxyde de ΣM a été d'ailleurs observée plus tard, au cours du lessivage, dans le ballon collecteur (cf. fig.25.B).

En revanche, on observe qu'une autre partie des éléments traces, composée principalement de *cations du type M^{3+}* , se comporte au cours de la précipitation et du lessivage, *de la même manière que le fer*. Elle précipite complètement, puis s'accumule d'une façon relative au cours du lessivage et cela proportionnellement au fer. Nous sommes alors amenés à envisager *la possibilité d'une localisation isomorphe* des éléments traces constituant cette seconde fraction.

A défaut de résultats directs sur ces différentes possibilités et leur importance respective, nous considérerons en première analyse et à titre provisoire que les échantillons concernés sont des composés *mixtes* de formule.



Par la suite, nous consacrerons un paragraphe à l'étude de ce problème de localisation, à l'aide de l'effet Mössbauer.

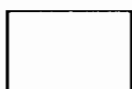
Caractéristiques comparés des produits ferrugineux obtenus en présence ou l'absence d'éléments traces.

Les résultats des analyses physico-chimiques ainsi que l'examen macro-morphologique, nous permettent de tirer quelques conclusions relatives aux propriétés des composés engendrés. Les composés du fer renfermant une quantité d'éléments traces voisine de celle qui est habituelle dans les composés ferrugineux naturels, sont très différents des composés formés, dans des conditions identiques, à partir du fer *pur*. Par rapport à ces derniers, la différence porte notamment sur :

- *une quantité d'eau plus élevée*, qu'il s'agisse d'eau d'hydratation (échantillons non lessivés - amorphes) ou d'eau de constitution (échantillons lessivés - cristallisés); *par voie de conséquence, une moindre teneur en fer*.
- *un volume plus élevé et incidemment une densité apparente et réelle plus faible* pour la même quantité d'ions métalliques considérés.
- *une surface spécifique plus grande, donc une taille des unités élémentaires (flocons ou microcristaux) plus petite* pour la même espèce minérale (les échantillons renfermant de l'hématite se caractérisent par une surface spécifique plus grande que ceux composés de goethite).

Les résultats obtenus indiquent en outre que l'énergie qui lie cette eau (que nous tenons pour responsable des propriétés énumérées ci-dessus) est nettement plus élevée dans le cas des échantillons formés en présence des éléments traces. Ceci nous permet déjà de considérer *les éléments traces comme de véritables inhibiteurs dans le processus de cristallogénèse des composés de fer*.

2,0	2,7	2,9	$R_{mol} \Delta(OH) / Fe + M$
5YR (6/10)	5YR (6/10)	2,5 YR (4/8)	non lessivé $Fe_2(OH)_3 \cdot nH_2O$
5YR (7/10)	7,5 R (4/10)	5 R (4/10)	lessivé
A	B	C	
7,5 YR (7/10)	7,5 YR (6/10)	7,5 YR (6/10)	non lessivé $Fe_{1-x}M_x(OH)_3 \cdot nH_2O$
5YR (6/10)	2,5 YR (5/10)	10 R (4/6)	lessivé
D	E	F	



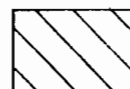
amorphe aux
rayons X



goëthite



goëthite
+ hématite



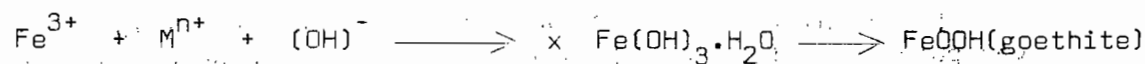
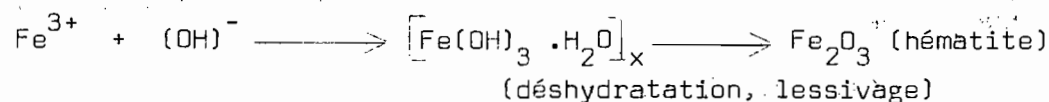
hématite

Fig. 33 - Couleur (code Münsel) et minéralogie (rayons X).

- Couleur.

La couleur des composés obtenus varie beaucoup avec la composition des échantillons (T) et avec leur degré de cristallinité (cf. fig.33). Elle est *toujours jaune à brune dans le cas des échantillons amorphes aux rayons X* et jaune à brun-rouge pour les échantillons cristallisés. *La couleur rouge-vif n'est observée que dans le cas des composés cristallisés obtenus à partir du fer pur.*

En définitive, la nature minéralogique des différents échantillons obtenus au cours de l'expérience au laboratoire confirme ce qui a été avancé à la suite des résultats exposés précédemment : *les éléments traces, par leur action sur le degré de polymérisation des ions hydroxo, peuvent orienter la cristallo-génèse des composés du fer lorsque la disponibilité du système en ions $(OH)^-$ est limitée.* Cette action des éléments traces peut être schématisée comme suit :



action de ΣM
sur le degré de
polymérisation

B- Influence globale des éléments traces sur les propriétés de l'hydroxyde de fer quand la disponibilité en ions $(OH)^-$ est suffisante.

Dans les expériences dont on a fait état au cours du paragraphe antérieur, les systèmes étudiés étaient caractérisés par un R mol $\Sigma M/Fe$ constant et un R mol $\Delta(OH)/Fe + \Sigma M$ variable et *inférieur à 3*. A l'opposé dans les essais que nous allons décrire maintenant, les systèmes sont caractérisés par un R mol $\Sigma M/Fe$ *variable* et un R mol $\Delta(OH)/Fe + \Sigma M$ *constant et égal à 3*.

Comme dans le cas précédent (chap. VII.A), les deux aspects qui nous intéressent plus particulièrement sont :

- la conséquence de la présence d'éléments traces sur la vitesse et le sens de la cristallo-génèse;
- la modification des propriétés des composés engendrés sous l'influence des éléments traces.

1. RESULTATS EXPERIMENTAUX.

En pratique, en se rapportant à la courbe de titration pH/C(OH) des systèmes ($\text{Fe}^{3+} + \text{H}^+$) et ($\text{Fe}^{3+} + \Sigma \text{M}^{n+} + \text{H}^+$), nous avons déterminé le volume de soude à ajouter pour atteindre un R mola (OH)/Fe + $\Sigma \text{M} = 3$ (correspondant pour les systèmes étudiés à un pH compris entre 4,5 et 7). Le système renfermant des ions Fe^{3+} (qui servira de référence) et les systèmes contenant des ions Fe^{3+} et M^{n+} en proportions variables (R mol $\Sigma \text{M}/\text{Fe}$ de 0,0025 à 0,25 au départ) sont ensuite titrés séparément jusqu'à R mola (OH)/Fe + $\Sigma \text{M} = 3$. Les systèmes étudiés sont caractérisés en outre par une concentration $\text{C}_{\text{Fe}} = \text{C}_{\text{Fe} + \Sigma \text{M}} = 10^{-1}$ Mol/l et par la présence d'ions Cl^- .

Les précipités formés sont séparés de la solution résiduelle par filtration et déshydratés à 60°C. Ils sont enfin lessivés à l'eau pendant 100^h, comme dans le cas précédent; en outre, une fraction a été ultérieurement vieillie à la température de 105°C pendant 24 mois. Les échantillons, avant et après lessivage ainsi qu'après vieillissement, sont soumis à diverses déterminations analytiques.

a. Analyses chimiques.

Les résultats des analyses chimiques des échantillons, lessivés puis vieillis, que nous avons choisis de présenter ici parmi tous les échantillons étudiés, sont réunis dans le tableau 32. Au cours de l'interprétation des résultats, il sera toutefois tenu compte de l'ensemble des résultats. Dans ce tableau, nous avons inclus, à côté des analyses chimiques, les teneurs en eau totale des échantillons déterminés d'après l'étude thermopondérale. Nous avons, comme dans le paragraphe précédent, volontairement mis de présenter le détail des résultats concernant le comportement spécifique des éléments ΣM ; cet aspect du problème sera abordé dans le paragraphe suivant.

TABLEAU 32

Composition des échantillons obtenus à un R mola (OH)/Fe + $\Sigma \text{M} = 3$ après 100^h de lessivage.

Echantillons	Milieu de départ		Constitution du précipité				Taux d'éléments retenus (TER) Σ M réel/théorique
	Σ M	T	Fe_2O_3 g %	H_2O totale g %	Σ M	T	
	Théorique				Réal		
	mmoles %				mmoles %		
G	-	-	94,52	4,8	-	-	-
H	2,00	0,30	91,23	6,2	1,75	0,20	58,20
I	30,00	2,00	86,52	9,9	10,74	1,28	35,81
J	150,00	15,00	83,59	13,5	50,96	6,59	33,97

- Au départ ΣM est composé de la même quantité de chaque élément étudié, par exemple pour l'échantillon B : 6 éléments à raison de $5,0 = 30,0$ mmoles.
- $\text{T} = \Sigma \text{M} \times 10/\text{Fe}_2\text{O}_3$.

L'examen de ce tableau permet de constater que *la teneur en fer diminue et la teneur en eau totale augmente avec l'accroissement des teneurs en éléments traces*. La composition varie cependant beaucoup moins d'un échantillon à l'autre, si l'on se réfère à celle observée pour les échantillons étudiés dans le paragraphe précédent (cf. tab.27 et 28).

Les teneurs en éléments traces contenus dans les échantillons après lessivage (ΣM réel) sont nettement plus faibles que les quantités de ces éléments ajoutées dans les systèmes au départ (ΣM théorique) (cf. tab.32). La partie de ΣM retenue par l'hydroxyde néoformé varie dans le même sens que le R mol $\Sigma M/Fe$ de départ (T théorique), mais non d'une façon proportionnelle. Ceci devient particulièrement évident à l'examen du *taux d'éléments retenus* (TER = ΣM réel/théorique %) qui varie entre 75 et 33 (cf. tab. 32 - résultats partiels). C'est donc qu'une partie importante des éléments de ΣM est éliminée au cours du lessivage *et ceci d'autant plus que le R mol $\Sigma M/Fe$ de départ est plus élevé*.

L'analyse des variations du TER, alors que la presque totalité des éléments traces a été englobée par le précipité avant le lessivage, mérite évidemment une attention particulière ; cependant, ces résultats ne peuvent pas être expliqués sans prendre en considération le comportement spécifique de chaque élément trace qui constitue ΣM .

Enfin, il est important de noter que *les teneurs réelles en éléments traces rapportées au fer (T) pour les échantillons H, I et J* (cf. tab.32), qui vont être étudiés ici du point de vue de leurs propriétés et de leur composition minéralogique, *sont du même ordre de grandeur que celles observées dans le milieu naturel*, par exemple au sein des composés ferrugineux d'accumulation absolue et d'accumulation relatif ainsi que dans les minéraux ferri-fères (cf. chap.I.D et II.B).

b. Examen macro-morphologique et caractérisation minéralogique.

Les hydroxydes formés à R mol $\Delta (OH)/Fe + \Sigma M = 3$ ont tous ici une couleur *brune* et sont très volumineux, et ce d'autant plus que leur teneur en ΣM est plus grande. Ils sont nettement plus volumineux que les hydroxydes obtenus précédemment à R mol $\Delta (OH)/Fe + \Sigma M < 3$. Ils conservent, même après déshydratation, un volume important, donc une densité apparente et réelle faible (cf. chap. VII.A.I.b); ceci toujours proportionnellement à leur teneur en ΣM .

La couleur brune passe au rouge, au cours du lessivage, lorsque les teneurs en ΣM sont faibles, alors qu'à partir d'un taux en éléments traces d'environ 1% (T $\sim$ 1.3, échantillon I - cf. tab.32) la couleur devient brun-rouge, puis brun-foncé lorsque les échantillons ont un taux encore plus élevé en éléments traces (J).

Tous les échantillons non lessivés apparaissent amorphes aux rayons X (G_1 à J_1 - cf. fig.34). Au cours du lessivage, l'échantillon de référence obtenu à partir du fer pur et ceux ayant une faible teneur en éléments traces, cristallisent entièrement en hématite (G_2 et H_2 - cf. fig.34). Le vieillissement à la température de 105°C ne semble pas provoquer un changement notable (G_3 et H_3). Les échantillons ayant une teneur en éléments traces plus élevée (I_2 - cf. fig.34) cristallisent partiellement en hématite au cours du lessivage et la proportion s'accroît lors du vieillissement à 105°C (I_3). En revanche, *les échantillons ayant des teneurs encore plus élevées en ces éléments* (ces teneurs sont d'ailleurs du même ordre que celles fréquemment observées au sein des composés ferrugineux amorphes du milieu naturel) *restent amorphes aux rayons X après 100^h de percolation à l'eau* (J_2 - cf. fig.34) *et même après 24 mois de vieillissement* (J_3).

A l'examen de ces résultats, il apparaît de plus que tous les échantillons obtenus à $R \text{ mol } \Delta (\text{OH})/\text{Fe} + \Sigma M = 3$, quel que soit leur $R \text{ mol } \Sigma M/\text{Fe}$ (T réel), évoluent comme l'hydroxyde de fer pur, vers l'hématite. En effet, même les échantillons ayant des teneurs très élevées en ΣM cristallisent partiellement en hématite après un lessivage prolongé (cas de l'échantillon J après 700^h de lessivage).

Le comportement au cours du chauffage des échantillons ayant une teneur croissante en éléments traces après lessivage peut être déduit de l'examen des diagrammes d'analyse thermopondérales (cf. fig.35.A.). On constate que :

- la perte totale en eau est plus grande lorsque les teneurs en éléments traces sont plus élevées ;
- l'eau qui constitue cette différence est plutôt de l'eau d'hydratation, car elle part en grande partie avant 300°C ;
- toutefois, le palier à poids constant n'est atteint qu'à une température d'autant plus élevée que la teneur de l'échantillon en éléments traces est plus grande.

La présence des éléments traces au sein des composés du fer obtenus à $R \text{ mol } \Delta (\text{OH})/\text{Fe} + \Sigma M = 3$, se traduit par la présence d'une quantité plus élevée d'eau d'hydratation, si on la compare à celle des composés du fer pur.

Ces résultats sont confirmés par l'analyse thermique différentielle : En effet, à l'examen des diagrammes des échantillons G, I et J non lessivés (fig.35.B), on remarque la présence :

- d'une importante quantité d'eau d'hydratation, dont le départ se situe pour tous les échantillons entre 110 et 120°C ,

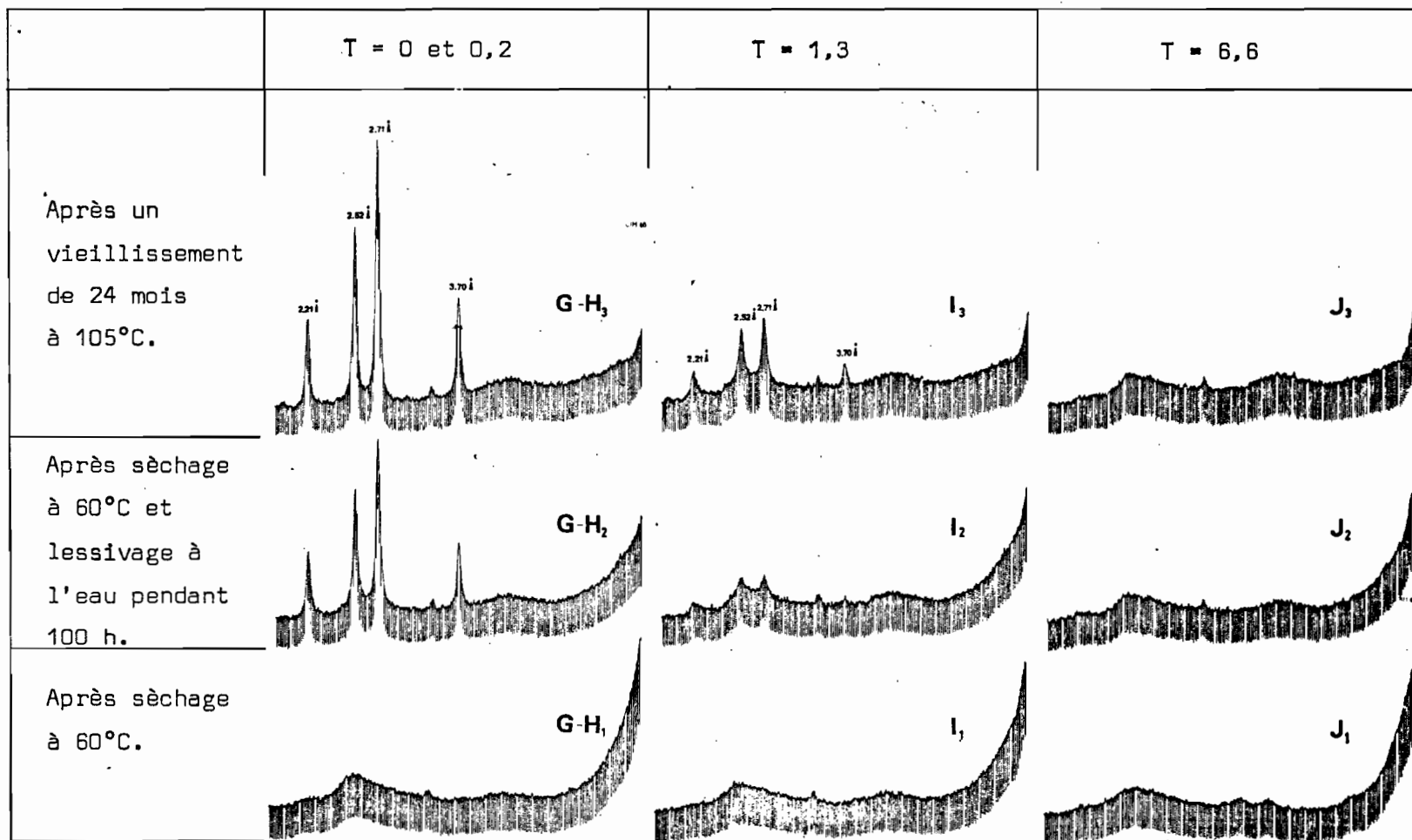


Fig. 34 - Diagrammes de rayons X des échantillons ayant un taux différent en éléments de ΣM obtenus pour une disponibilité en ions $(OH)^-$ suffisante.

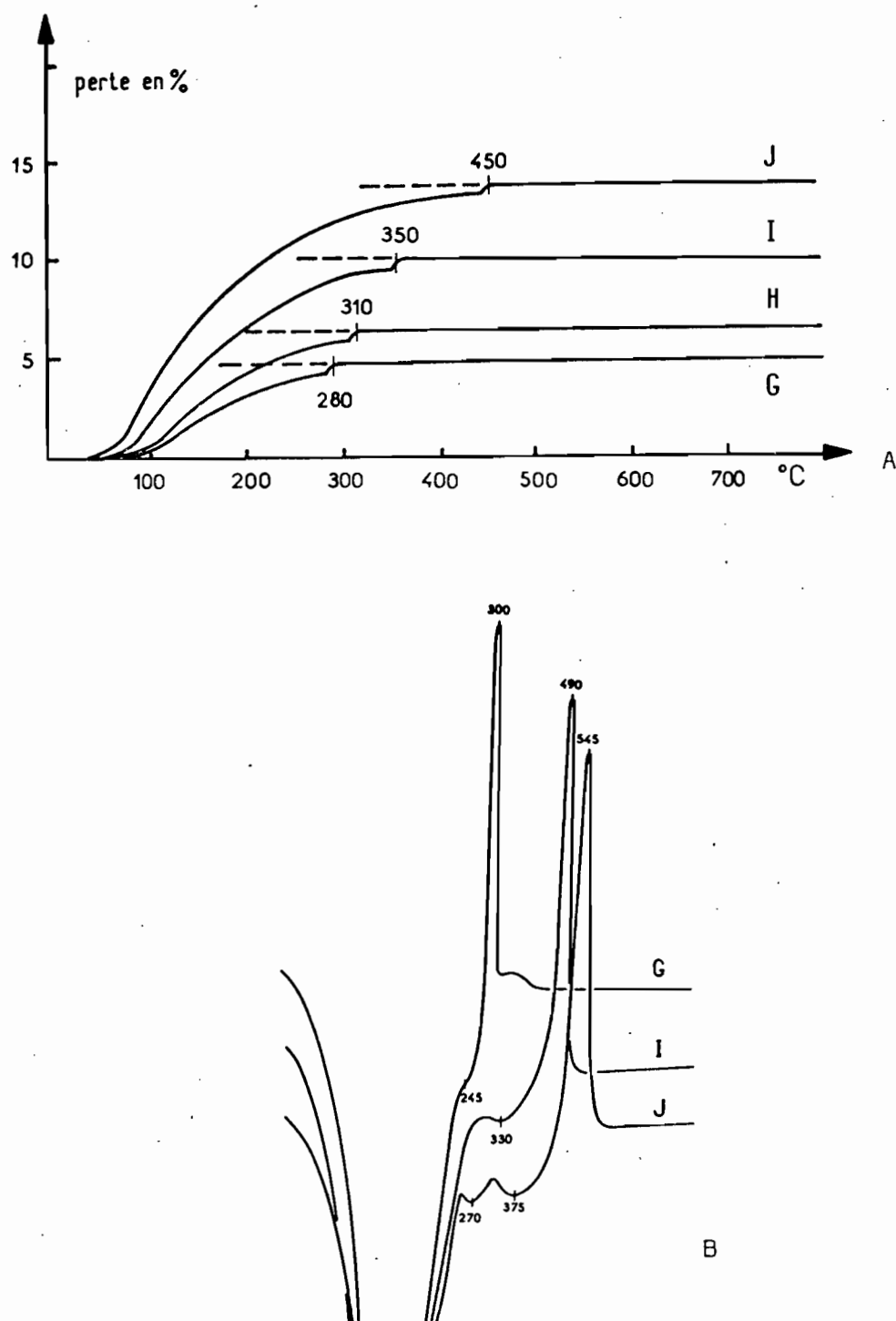


Fig. 35 - Résultats des échantillons obtenus pour une disponibilité en ions $(OH)^-$ suffisante, puis lessivés pendant $100h$,
 A : courbes thermo-pondérales des échantillons *lessivés*
 B : courbes d'analyse thermique différentielle des matériaux *non lessivés*.

- d'une plus faible quantité d'eau, qui serait plutôt de l'eau de constitution puisqu'elle part à une température relativement élevée et cela d'autant plus que la teneur en éléments traces de ces échantillons est grande. Dans le cas de l'échantillon J, riche en ces éléments, on observe même deux crochets endothermiques (à 270 et à 375°C - cf. fig.35.B), bien que le diagramme de rayons X correspondant (J₁ - cf. fig.34) n'indique pas la présence de composés cristallisés.

Les courbes représentées ici se distinguent en outre par la température de transformation de l'hydrate ferrique en hématite. Celle-ci est indiquée par le pic exothermique qui se situe, dans le cas de l'échantillon du fer pur à une température de 300°C (MACKENZIE et MELDAU-1959), alors que dans le cas des échantillons renfermant les éléments traces il se place à 490 et 545°C.

En définitive, on peut dire que *les échantillons engendrés à R mol Δ(OH)/Fe + ΣM = 3, renfermant d'autant plus d'eau (hydratation et constitution) que la teneur en éléments de ΣM est plus grande. Cette eau semble être liée très énergiquement en présence des éléments traces, ce qui rend très difficile la transformation des composés hydratés du fer au cours du chauffage.* Ceci a déjà été observé précédemment pour les composés engendrés à des R mol Δ(OH)/Fe + ΣM plus faibles.

2. INTERPRETATION DES RESULTATS OBTENUS.

Les échantillons que nous avons étudiés dans ce paragraphe, ont été préparés en présence d'une teneur équivalente entre les ions métalliques et les ions (OH)⁻, c'est-à-dire à R mol Δ(OH)/Fe + ΣM = 3, et en se référant à la courbe de titration pH/C^(OH) pour chaque système pris à part. Dans ces conditions, la quantité d'ions (OH)⁻ que nous avons dû ajouter à chaque système a été différente, et donc plus élevée en présence des éléments traces (cf. chap.V.B.1).

Les expériences réalisées de cette manière avait pour but de montrer quelle est la conséquence de la présence des éléments traces sur les propriétés et le sens de la cristallogénèse de l'hydroxyde de fer, lorsque tous les ions métalliques sont liés aux ions (OH)⁻ par une liaison identique : le double pont hydroxo (cf. chap/ VI.B.1 et 3).

Les résultats obtenus montrent que les composés du fer, renfermant des éléments traces dans des proportions semblables à celles observées dans les composés ferrugineux naturels, sont très différents des composés du fer pur. Cette différence concerne, en premier lieu, l'aspect, la couleur, le volume et par conséquent la densité apparente et réelle.

La composition des échantillons renfermant des éléments traces est également différente. Ces échantillons renferment des quantités plus élevées d'eau d'hydratation et d'eau de constitution, comparativement à celles des composés du fer pur, et ceci d'autant plus que leur teneur en éléments traces est plus élevée.

Les éléments traces influent donc sur les propriétés des hydroxydes de fer, même quand la disponibilité en ions $(OH)^-$ lors de leur formation est suffisante.

Si l'on considère seulement le départ d'eau à température élevée, que nous avons appelée eau de constitution son interprétation, s'avère délicate du fait que les rayons X ne montrent aucune réflexion, On peut soit soupçonner l'inefficacité des rayons X s'il s'agit d'une faible quantité de composés cristallisés de type $FeOOH$ associée aux composés amorphes; soit envisager comme il l'on fait TOWE et BRADLEY (1967) pour l'hématite, la présence, au sein des composés du fer renfermant des éléments traces, d'un certain nombre de molécules d'eau liées directement aux ions métalliques, faisant donc partie des motifs précristallins (en voie d'organisation).

Quelle que soit la réalité, cette eau fortement liée est incontestablement en relation avec les éléments traces. En effet plus la teneur en éléments traces des composés du fer est grande, plus le départ de cette eau se produit à des températures élevées. *Ainsi se confirme le rôle des éléments constituant ΣM comme inhibiteurs de la cristallogénèse des composés du fer.*

Enfin, il faut souligner que lorsqu'il existe une disponibilité suffisante en ions $(OH)^-$ tous les échantillons engendrés quelle que soit leur teneur en éléments traces, évoluent vers l'hématite en présence d'un lessivage suffisamment long. Ceci confirme notre hypothèse au sujet du rôle de la disponibilité en ions $(OH)^-$ sur l'orientation de la cristallogénèse des composés du fer. En même temps, ceci nous montre que *les éléments traces ne sont pas en mesure de changer le sens de la cristallogénèse des composés du fer comme cela a été le cas lorsque la disponibilité en ions $(OH)^-$ était limitée.*

C- Etude du rôle spécifique des éléments traces sur les propriétés de l'hydroxyde de fer.

L'étude du rôle spécifique des éléments traces constituant ΣM , lors de la formation de l'hydroxyde de fer, sera envisagée sous deux aspects différents :

- influence d'un élément bien déterminé *en présence* d'une somme d'éléments traces ;
- le rôle d'un élément donné *en l'absence* des autres éléments traces.

La confrontation des résultats obtenus ici avec ceux acquis précédemment en solution aqueuse (cf. chap.V) doit permettre de nous faire une idée sur le comportement de chaque élément étudié, aussi bien que sur l'existence éventuelle d'une interaction entre eux.

En revanche, l'influence propre de chaque élément trace sur les propriétés d'hydroxyde de fer ne pourrait être étudiée valablement que dans le cas où *un seul* élément trace est présent à la fois.

1. COMPORTEMENT SPECIFIQUE D'UN ELEMENT M EN PRESENCE DES AUTRES ELEMENTS DE ΣM .

Nous allons examiner ici les résultats des analyses détaillées se rapportant aux échantillons, qui viennent d'être étudiés du point de vue du comportement *global* des éléments (cf. tab.32). Ces échantillons ont été obtenus, rappelons le, avec une disponibilité *suffisante* en ions $(OH)^-$, c'est à dire en présence d'un $R \text{ mol } \Delta(OH)/Fe + \Sigma M = 3$.

Les résultats chimiques des échantillons précipités en présence d'une somme croissante d'éléments traces, puis lessivés pendant 100 h, sont réunis dans le tableau 33 et représentés sur la figure 36.A. On constate immédiatement que la quantité absolue de tous les éléments traces retenus par les composés engendrés, varie dans le même sens que le $R \text{ mol } \Sigma M/Fe$ de départ. Toutefois, cette variation n'est pas proportionnelle à la variation de la quantité de ΣM présente au départ, ni identique pour tous les éléments constituant ΣM . En effet, le *taux des éléments retenus* ($TER = M \text{ réel}/\text{théorique } \%$) *est différent d'un élément à l'autre* (cf. tab.33). Ceci nous permet de distinguer deux groupes parmi les éléments étudiés :

TABLEAU 33

Teneur en éléments constituant ΣM des hydroxydes de fer précipités à un R mol $\Delta(OH)/Fe + \Sigma M = 3$ et pour des R mol $\Sigma M/Fe$ différents, puis lessivés.

Echantillons	Milieu de départ			Constitution des précipités					
	R mol	M	Fe_2O_3 g %	millimoles %/TER (M)					
	$\Sigma M/Fe$	mmoles %		Mn	V	Cr	Co	Ni	Cu
1	0,0005	0,10 (6 x)	92,65	0,045 44,7	0,088 87,7	0,091 91,5	0,068 68,4	0,076 75,6	0,081 80,6
2 (10)	0,0025	0,50 (6 x)	91,23	0,08 15,9	0,44 88,5	0,46 92,7	0,14 28,8	0,29 58,2	0,33 65,1
3	0,005	1,00 (6 x)	89,27	0,11 11,1	0,80 80,1	0,97 97,0	0,23 22,9	0,31 30,9	0,41 41,0
4 (1)	0,025	5,00 (6 x)	86,52	0,21 4,2	3,81 76,2	4,75 95,0	0,44 8,7	0,75 15,0	0,79 15,8
5 (1)	0,125	25,00 (6 x)	83,59	0,50 2,0	19,43 77,7	24,65 98,6	1,26 4,8	1,25 5,0	4,56 18,2
6	0,25	50,00 (6 x)	75,52	0,72 1,4	37,57 75,1	48,30 96,6	2,25 4,5	2,60 5,2	13,14 26,3

- les résultats concernant les éléments traces sont indiqués par rapport au Fe_2O_3 ;
- les échantillons 2, 4 et 5 sont les mêmes que ceux qui ont été représentés dans le tableau 32.

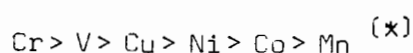
- les éléments du type M^{3+} (V et Cr), dont le TER est élevé et peu dépendant du R mol $\Sigma M/Fe$ de départ;
- les éléments du type M^{2+} (Mn, Co, Ni et Cu), dont le TER est plus faible et *inversement* proportionnel au R mol $\Sigma M/Fe$ de départ.

Une telle division des éléments constituant ΣM était prévisible d'après les résultats obtenus au cours de l'étude du comportement de leurs ions en milieu aqueux (cf. chap. V). Cependant, les résultats obtenus précédemment ne nous permettaient pas de donner des conclusions sur le devenir des éléments traces au cours du lessivage de l'hydroxyde et de son évolution cristalline éventuelle. En revanche, les résultats présentés ci-dessus (cf. tab. 33) nous donnent une indication précieuse sur la localisation probable des éléments étudiés au sein des composés de fer engendrés.

Ainsi, pour une valeur de TER élevée et constante, ce qui est le cas des éléments de type M^{3+} , on assiste à leur coprécipitation avec le fer sous forme de composés *mixtes* : l'ion M^{3+} occupe donc une *position isomorphique* du réseau. Ceci est d'autant plus vraisemblable que les diagrammes de rayons X des échantillons lessivés ne font pas apparaître la présence de composés propres aux éléments traces en question.

La diminution de la valeur du TER dans le cas des éléments de type M^{2+} lors de l'accroissement du R mol $\Sigma M/Fe$ de départ indique par contre que, il s'agit d'une *adsorption* de leurs ions hydroxylés et hydratés à la surface des composés ferrugineux néoformés. Ceci concorde avec le fait que le produit de solubilité de l'hydroxyde $Ks_{M(OH)_2}$ de ces éléments n'a pas pu être théoriquement atteinte aux pH de précipitation des systèmes expérimentaux (cf. chap.VII.B.1 et fig. 17).

La présentation graphique du TER pour différentes valeurs du R mol $\Sigma M/Fe$ théorique (cf.fig.36.A) met encore mieux en évidence la nature et le comportement spécifique des éléments constituant ΣM . Les diagrammes obtenus, pour $3+$ différents éléments étudiés, sont à comparer à celui du Fe^{3+} pour lequel la précipitation est quantitative, donc caractérisée par une valeur de $TER_{Fe} = 100$. L'ordre des éléments, d'après la position de leur diagramme par rapport à celui du fer, nous donne une idée assez précise de leur aptitude à précipiter en même temps que l'hydroxyde de fer. Cette aptitude est donc propre à chaque élément et, dans les conditions de notre expérience, elle décroît dans le sens :



Il est intéressant de noter la forme des diagrammes représentatifs du TER pour les éléments du type M^{2+} , et en particulier celle correspondant au cuivre. On observe en effet un fléchissement de la valeur du TER pour des T élevés.

(*) - L'ordre identique est obtenu si l'on classe ces éléments d'après leur *énergie d'ionisation* (EI) dont la valeur dépend, outre la charge et rayon ionique, de l'effet d'écran jouée par des électrons non appariés de sous-couche d.

Il semble alors que les composés du fer mixtes, qui ont une teneur élevée en éléments du type M^{3+} , et de ce fait une taille extrêmement fine offrent relativement une plus grande possibilité d'adsorption des ions M^{2+} que les composés pauvres en éléments M^{3+} . Ceci représente un bel exemple d'interaction entre les éléments traces étudiés.

On remarque également que l'aptitude du chrome à s'engager avec le fer au sein d'un hydroxyde mixte est plus grande que celle du vanadium, bien que le pH de précipitation de ce dernier élément soit plus bas (cf. fig. 17 et 36 B.). Nous pensons que cela résulte de la nature spécifique de l'ion Cr^{3+} , qui permet la réalisation d'une liaison particulièrement stable avec l'ion Fe^{3+} par l'intermédiaire du pont hydroxo (cf. chap. V.C.2).

2. COMPORTEMENT SPECIFIQUE D'UN ELEMENT M EN L'ABSENCE DES AUTRES ELEMENTS DE ΣM ; SON INFLUENCE SUR LES PROPRIETES DE L'HYDROXYDE DE FER.

Pour pouvoir valablement apprécier le comportement de chaque élément trace constituant ΣM ainsi que son influence spécifique sur l'hydroxyde de fer engendré, nous avons été amenés à préparer des échantillons en présence d'un seul élément à la fois. Les conditions expérimentales sont identiques à celles décrites précédemment (cf. chap. VII.B.1), notamment en ce qui concerne le $R \text{ mol } \Delta(OH)/Fe + M = 3$. D'un autre côté une teneur élevée en éléments traces au départ (correspondant environ à 15% du Fe_2O_3) a été choisie pour faciliter les observations, car nous avons constaté précédemment (cf. tab. 32 et 33) qu'une grande partie des éléments traces était éliminée au cours du lessivage, notamment ceux de type M^{2+} . Les échantillons ont ainsi été précipité en présence d'une somme d'éléments traces, avec un $R \text{ mol } \Sigma M/Fe = 0.25$, c'est-à-dire qu'ils sont comparables à l'échantillon 6 du tableau 33.

Les résultats des analyses chimiques effectuées sur les échantillons précipités chacun en présence d'une quantité identique d'un seul élément trace, après un lessivage de 100^h , sont rassemblés dans le tableau 34. Les teneurs en eau totale, obtenues par l'analyse thermo-pondérale, et la composition minéralogique d'après les diagrammes de rayons X, sont également indiquées dans ce tableau.

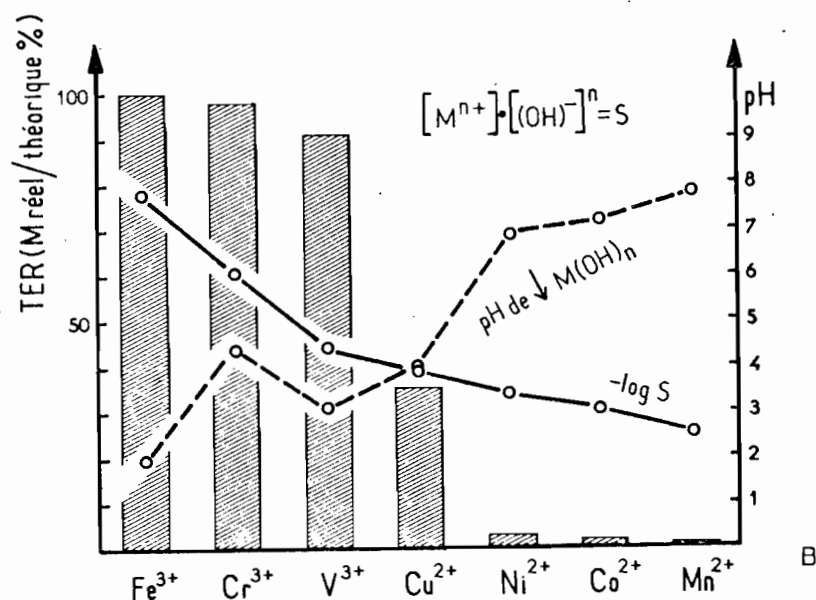
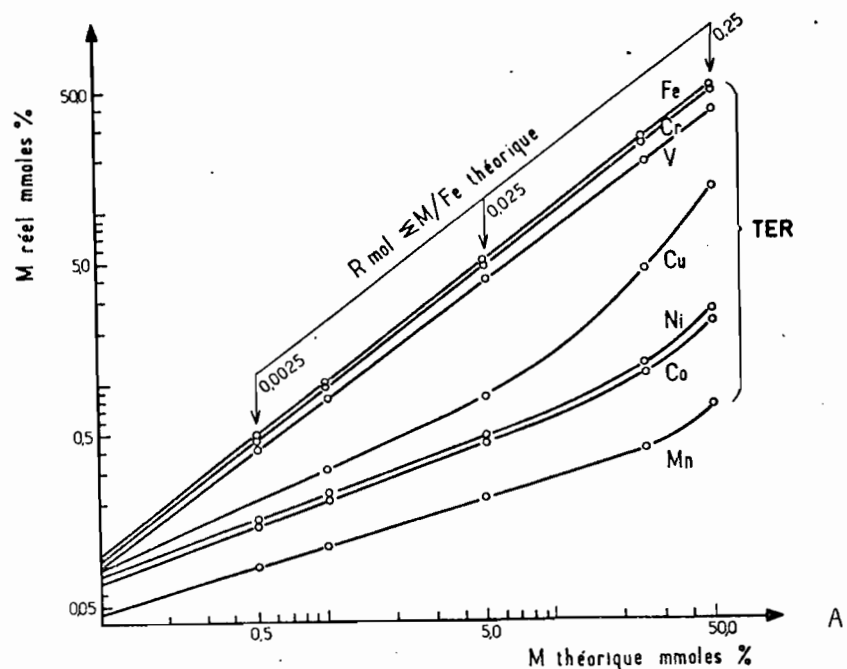


Fig. 36 - A : Variation du taux des éléments retenus (TER) à différents $R \text{ mol } \Sigma M/Fe$ au départ.
 B : Corrélation entre TER, le produit de solubilité et le pH de l'apparition du précipité de l'hydroxyde des éléments de transition pour 10^{-2} M en milieu chlorhydrique.

A l'examen des résultats, on observe que la composition chimique des échantillons est très différente : la teneur en fer est d'autant plus faible et la teneur en eau d'autant plus élevée que l'échantillon renferme plus d'éléments traces (T réel - cf. tab.34). Les mêmes résultats ont déjà été obtenus, lorsque les échantillons renfermaient la somme de ces éléments.

Bien que les systèmes expérimentaux aient au départ un R mol M/Fe *identique*, les composés engendrés ont un T réel bien différent après lessivage. Donc la quantité absolue d'un élément trace retenu par l'hydroxyde de fer (M réel - cf. tab.34) ne dépend pas tellement du R mol M/Fe de départ, comme cela était le cas lorsqu'il s'agissait de la somme des éléments traces (cf. chap. VII.C.1); cette quantité dépend plutôt de la *nature* propre de chacun des éléments en question.

TABLEAU 34

Composition chimique et nature minéralogique des composés du fer formés à un R mol $\Delta(\text{OH})/\text{Fe} + \text{M} = 3$ en présence d'un seul élément trace, puis lessivés.

Echantillons	Fe_2O_3 g %	H_2O g %	M réel mmoles %	T réel	M mmol en % de Fe_2O_3	TER	Composition minéralogique après lessivage
1. Fe	94,52	4,8	-	-	-	100,0 (Fe)	hématite
2. Fe + Mn	90,68	6,5	1,49	0,16	1,64	0,55 (Mn)	hématite
3. Fe + Co	89,20	7,9	4,03	0,45	4,52	1,51 (Co)	hématite + amorphe
4. Fe + Ni	87,09	8,7	7,39	0,85	8,49	2,83 (Ni)	hématite + amorphe
5. Fe + Cu	78,65	15,2	83,1	10,56	105,6	35,2 (Cu)	amorphe
6. Fe + V	68,04	18,5	185,7	27,29	273,0	90,9 (V)	amorphe
7. Fe + Cr	64,90	19,4	191,6	29,52	295,2	98,3 (Cr)	amorphe

- Un R mol M/Fe = 0.25 au départ correspond à un T théorique=30.0

La différence de comportement entre les éléments étudiés est encore plus évidente, si on rapporte la quantité d'éléments traces retenue à la teneur en fer de l'hydroxyde (cf. tab.34) ou bien si on l'exprime à l'aide de *taux des éléments retenus* - TER (=M réel/théorique %)(cf. tab.34 et fig.36.B). Les valeurs du TER obtenues ici pour les différents éléments étudiés sont du même ordre de grandeur que celles qui avaient été observées en présence

de la somme des éléments (cf. échantillon 6 - tab.33). Ces valeurs permettent de confirmer l'ordre des éléments traces, d'après leur aptitude à précipiter avec l'hydroxyde de fer, qui a été indiqué dans le paragraphe précédent. *Cette aptitude apparaît inversement proportionnelle au pH de précipitation de l'hydroxyde $M(OH)$, et au produit de solubilité des complexes hydroxo formés* (cf.fig.36.B).

Il faut remarquer cependant que les éléments de type M^{2+} (sauf le cuivre) ont un TER *plus élevé* lorsqu'ils interviennent en présence de la *somme* d'éléments traces. Ceci apporte une confirmation supplémentaire à l'existence d'une *interaction* entre les éléments traces, dont le mécanisme probable, en relation avec la surface des composés mixtes engendrés, a été déjà discuté au cours du paragraphe précédent.

A l'opposé, les éléments chrome, vanadium et cuivre ont un TER *plus élevé* lorsqu'ils sont *seuls* avec le fer lors de la précipitation. L'explication d'un tel comportement est à rechercher, à notre avis, dans l'existence d'une compétition entre les éléments en question pour occuper un emplacement isomorphe au sein des composés du fer. Les différences observées sur les valeurs du TER, dans les deux cas étudiés, indiquent que cette compétition affecte particulièrement le vanadium, alors que le chrome et le cuivre ne sont que faiblement gênés par la présence des autres éléments traces.

Il faut noter, également que pour de faibles R mol M/Fe du départ, semblables au rapport T souvent observé pour les composés ferrugineux naturels, la plus grande partie des éléments traces, qu'ils soient de type M^{3+} ou de type M^{2+} , est retenue par les composés cristallisés au cours du lessivage. Ceci soulève encore une fois le problème de la substitution $Fe^{3+} - M^{2+}$ qui doit être possible jusqu'à un certain degré et dans certaines conditions.

Enfin, les propriétés des composés engendrés en présence d'un seul élément trace ne sont pas très différentes de celles décrites pour les composés renfermant plusieurs éléments à la fois. Ceci est valable aussi bien pour la couleur, l'aspect et le volume que sur le plan de la quantité d'eau totale et de la température provoquant son départ. Les variations de ces propriétés sont plutôt fonction de la *quantité* d'éléments que renferme l'hydroxyde (T réel), quel que soit l'élément trace en question. Ainsi, à l'examen des diagrammes de rayons X (cf. tab.34), on observe un retard de l'évolution vers l'hématite seulement à partir d'un T supérieur à 0,5. Les échantillons ayant un T inférieur à 0,5 cristallisent presque aussi rapidement que l'échantillon du fer pur, alors que les échantillons ayant un T supérieur à 1,0 restent entièrement amorphes aux rayons X après 100 heures de lessivage.

D- Conclusion.

Les résultats reportés antérieurement (cf. chap.V.E.) ont montré que la proportion d'éléments traces retenus par l'hydroxyde de fer, au cours de sa précipitation, était différente d'un élément à l'autre; celle-ci varie, en effet, dans le même sens que le produit de solubilité des hydroxydes $M(OH)_n$, à savoir : $Cr > V > Cu > Ni > Co > Mn$. Les résultats obtenus ici permettent d'aller plus loin, d'une part en indiquant les facteurs qui déterminent le taux d'éléments traces retenus par l'hydroxyde hydraté de fer, et d'autre part en précisant l'emplacement de ces éléments par rapport au réseau cristallin des composés engendrés.

Ces facteurs sont, outre *la nature propre* des éléments traces en question, la *disponibilité en ions $(OH)^-$* du système $(R \text{ mol } \Delta(OH)/Fe + M)$ et *la quantité totale d'ions métalliques* présents au départ $(R \text{ mol } \Sigma M/Fe)$.

La nature propre détermine par l'intermédiaire de l'affinité vis-à-vis des ions $(OH)^-$, la participation de chaque élément trace dans la formation de l'hydroxyde mixte. Ainsi, les éléments du type M^{3+} (chrome et vanadium, ayant une affinité élevée et semblable à celle du fer, coprécipitent proportionnellement avec Fe^{3+} . En revanche, les éléments du type M^{2+} (manganèse, cobalt, nickel et cuivre) coprécipitent en proportion moindre et ce, d'autant plus que leur affinité vis-à-vis d'ion $(OH)^-$ est plus faible que celle de Fe^{3+} .

Du fait que le mécanisme de la coprécipitation implique la mise en commun des anions $(OH)^-$, ce qui résulte d'une compétition entre les ions métalliques pour les électrons, *la disponibilité en ions $(OH)^-$ constitue un facteur* qui joue un rôle important quant à la *composition de l'hydroxyde mixte formé*. Pour une disponibilité en ion $(OH)^-$ limitée $(R \text{ mol } \Delta(OH)/Fe + M < 3)$, l'hydroxyde mixte renferme une grande partie d'éléments traces du type M^{3+} et relativement peu d'éléments du type M^{2+} (ceci toujours selon leur aptitude à réaliser dans ces conditions la liaison $M-OH$). Lorsque la disponibilité en ions $(OH)^-$ augmente $(R \text{ mol } \Delta(OH)/Fe + M = 3)$, la totalité des éléments du type M^{3+} et une proportion plus importante d'éléments du type M^{2+} entrent dans la composition de l'hydroxyde mixte. Or, le produit de solubilité de l'hydroxyde $M(OH)_2$ n'est pas atteint à cette $C_{(OH)}$ alors qu'une grande partie des éléments du type M^{2+} est englobée dans l'hydroxyde mixte. *Il s'agirait donc d'une adsorption des ions hydroxylés de ces éléments à la surface des flocons de l'hydroxyde mixte.*

Il faut noter également, que le comportement des éléments traces étudiés au cours de la précipitation de l'hydroxyde mixte est analogue qu'il s'agisse d'un seul ou de plusieurs éléments.

Au cours de la cristallisation de l'hydroxyde mixte, sous l'effet d'une eau percolante, une partie des éléments traces, notamment ceux du type M^{2+} , est éliminée en même temps que l'eau d'hydratation, ce qui confirme que leur distribution est en relation avec la surface des composés engendrés. L'autre partie des éléments traces (M^{3+} et M^{2+}) reste dans l'échantillon lessivé et cristallisé. Nous pouvons, donc, dès maintenant, distinguer deux formes d'existence des éléments traces :

- *intracristallins* : les éléments sont en substitution isomorphe au sein du réseau des composés cristallisés,
- *extracristallins* : les éléments sont apparemment en dehors du réseau constituant ainsi une fraction amorphe qui est associée à la précédente.

Alors que la forme intracristalline semble exclusive pour les éléments du type M^{3+} , dans le cas des éléments du type M^{2+} au contraire, les deux formes semblent possibles. Nous sommes alors amené à envisager l'existence de composés présentant une formule générale du type $(Fe_{1-x} M^{II}_x)_2 O_{3-x} \cdot (OH)_x$.

La proportion relative de ces deux formes d'existence des éléments du type M^{2+} dans les composés lessivés dépend des facteurs cités précédemment qui sont responsables du *taux d'éléments retenus* lors de la précipitation; également du degré et du mode d'évolution de l'hydroxyde mixte.

x x
x

Les conséquences de la présence d'éléments traces au sein des composés du fer sont morphologiques, cristallographiques et génétiques. L'hydroxyde hydraté mixte est très différent de l'hydroxyde de fer pur, formé à un R mol $\Delta(OH)/Fe + M$ identique. Les différences qu'on peut attribuer à la présence d'éléments traces sont :

- une couleur plus brune (cas de l'hydroxyde prédestiné à engendrer l'hématite);
- un volume et une porosité plus élevés;
- une densité apparente et réelle plus faible.

Dans le cas des faibles teneurs en éléments traces ($T < 0,5$), la couleur brune de l'hydroxyde ne passe pas au rouge qu'après déshydratation et désionisation, au cours du lessivage. Pour un taux plus élevé ($T > 1,0$), les composés restent bruns après lessivage. Compte tenu de ces résultats et d'autres obtenus pour l'hydroxyde prédestiné à engendrer la goethite, on peut conclure que *l'hydroxyde, amorphe aux rayons X, est jaune ou brun, mais jamais rouge.*

L'hydroxyde mixte renferme une importante quantité d'eau d'hydratation (pour une température $< 100^{\circ}\text{C}$) qui semble en relation avec la surface mais également avec une porosité importante. Cette porosité explique le volume plus grand et la densité apparente plus faible de l'hydroxyde mixte. Cependant, la diminution de la densité réelle avec l'augmentation du rapport T , ne peut pas s'expliquer *sans que l'on envisage l'engagement, en présence des éléments traces, d'une certaine quantité d'eau dans la structure de l'hydroxyde mixte.* En effet, nous avons toujours observé, au sein des composés mixtes, une quantité d'eau structurale, qui est vraisemblablement sous la forme de groupes (OH) en position α (cf. chap. VI.B) si l'on se réfère à l'énergie de leur liaison (déshydratation à une température $> 450^{\circ}\text{C}$). La présence de cette eau s'explique aisément si l'on fait appel aux substitutions $\text{Fe} - \text{M}$, dont la réalisation nous semble très probable.

Il apparaît donc qu'une proportion relativement faible d'éléments traces arrive à modifier les propriétés cristallographiques des composés du fer. Ceci sera vérifié, dans le chapitre suivant, d'une manière directe en utilisant l'effet Mössbauer.

Les résultats exposés, ci-dessus, permettent également de tirer des conclusions sur la conséquence de la présence d'éléments traces dans l'orientation de la cristallogénèse des composés de fer engendrés.

Dans le cas d'une disponibilité limitée en ions $(\text{OH})^-$ *les éléments traces empêchent la polymérisation tridimensionnelle des ions H.H.P. en favorisant la précipitation de l'hydroxyde prédestiné à devenir de la goethite.* Dans ces conditions, les éléments traces sont principalement intracristallins et la substitution isomorphe concerne surtout les éléments du type M^{3+} . *Dans le cas d'une disponibilité suffisante en ions $(\text{OH})^-$, les éléments traces ne peuvent pas empêcher la polymérisation tridimensionnelle conduisant à la précipitation d'un hydroxyde prédestiné à devenir l'hématite.* Il semble toutefois que leur présence limite la polymérisation en sorte que les composés mixtes en résultant sont constitués de particules extrêmement fines, ayant une surface spécifique très élevée.

VIII- CONSTITUTION ET MORPHOLOGIE DES HYDROXYDES DES ELEMENTS DE TRANSITION.

Les résultats obtenus dans le chapitre précédent (cf. chap.VII) nous ont montré que les composés du fer renfermant des éléments traces étaient très différents du point de vue de leurs propriétés, si on les compare aux composés formés à partir du fer pur. Ceci est valable aussi bien lorsqu'un ensemble d'éléments est présent simultanément (ΣM) que lorsqu'il y a un *seul* élément trace, et ce, quelle que soit la disponibilité en ions $(OH)^-$ de départ, c'est à dire $R \text{ mol } \Delta (OH)/Fe + M$. Ces différences, qui concernant, outre la composition chimique, les propriétés telles qu'aspect, couleur, porosité et volume ont été relevées à l'examen à l'oeil nu, à la loupe binoculaire ou au microscope optique classique, donc à un grossissement relativement faible ($G \text{ max.} = 100$).

Il nous paraît maintenant indispensable de voir comment se manifeste la présence des éléments traces à une échelle plus fine, celle du réseau cristallin des composés ferri-fères engendrés. Ainsi allons nous présenter dans ce chapitre quelques résultats d'études comparatives (hydroxyde de fer *pur* - hydroxyde mixte), réalisées tout d'abord à l'aide du microscope électronique, puis en spectroscopie Mössbauer.

A- Examen au microscope électronique des composés engendrés.

Dans ce paragraphe, nous allons faire état de quelques clichés obtenus à l'aide du microscope électronique à balayage (*) sur deux échantillons d'hydroxydes K (Fe pur) et L (Fe + ΣM), qui ressemblent d'après la composition chimique à ceux qui ont été étudiés antérieurement (G et I - cf. tab.32 et 33). Ces clichés, réalisés à différentes échelles ($G = 2 \times 10^2$ à 10^4), ont pour but d'observer l'aspect général des composés engendrés, l'allure de leur surface, ainsi que leur constitution.

Ensuite, nous présenterons quelques clichés obtenus à l'aide d'un microscope électronique à transmission (*) sur des échantillons (Fe et Fe + ΣM), engendrés pour différentes disponibilités

(*)- Les clichés de microscope à balayage ont été réalisés dans le laboratoire de Géologie de la Faculté des Sciences de Dijon. Les clichés de microscope à transmission ont été réalisés au CNRS d'Orléans et à l'Ecole Normale Supérieure de Paris.

en ions $(OH)^-$. Ces observations, effectuées à une échelle encore plus fine ($G = 10^4$ à 10^6) ont pour but essentiel de nous donner des informations concernant aussi bien la taille et la forme des constituants individualisés d'hydroxyde que la façon, dont ceux-ci sont disposés les uns par rapport aux autres.

1. EXAMEN A L'AIDE DU MICROSCOPE A BALAYAGE (STEREOSCAN).

a. Echantillons non-lessivés.

Les échantillons K et L non-lessivés, constitués d'après les diagrammes aux rayons X d'*hydroxyde amorphe*, ont été déshydratés à $105^\circ C$ sans broyage préalable, puis soumis à un examen sous le microscope.

Dans le cas de l'hydroxyde de fer *pur* (photo a_1 - cf. Planche I) on observe que la surface exposée à l'air est fissurée; elle apparaît toutefois à faible grossissement ($G=200$), compacte et unie. L'examen à un grossissement supérieur (photo a_2 - $G = 10.000$) nous permet de constater que l'hydroxyde est constitué aussi bien en surface qu'à l'intérieur de petites particules, sorte de globules, de diamètre variable, compris entre 200 et 1000 Å. L'aspect des plus gros de ces globules permet de prévoir qu'ils ont une nature composite. Il est intéressant de faire remarquer l'aspect régulier des bords de la fissure (cf. photo a_2 , pl. I). La formation de telles discontinuités au cours de la déshydratation est l'indication d'une faible cohésion entre les globules constituant l'hydroxyde de fer pur.

En ce qui concerne l'hydroxyde *renfermant les éléments traces* (cf. photos b_1 et c_1 - pl. I) la surface exposée à l'air apparaît, même à faible grossissement, différente de celle examinée précédemment. Elle est plus lisse et plus compacte et ne présente pas de fissures. En revanche, on observe de fréquents défauts et même de véritables cratères de forme très variée. L'examen de ces défauts à différents grossissements nous permet d'avoir une idée de la structure interne de l'hydroxyde. Ainsi, on constate (cf. photo b_2 - pl. I, $G = 5.000$) que la surface exposée à l'air est composée de globules apparemment plus petits qu'à l'intérieur de l'hydroxyde. Ces globules internes ont, si l'on en juge d'après le grossissement qui est deux fois plus faible que celui utilisé pour l'hydroxyde de fer pur, une taille nettement plus grande que les globules observés précédemment. Cette taille semble plus homogène et comprise entre 2.000 et 4.000 Å.

L'examen d'un autre de ces cratères nous montre un aspect tout à fait différent (cf. photo c_1 - pl. I, $G = 200$). En effet, à faible grossissement, l'intérieur de l'hydroxyde apparaît très fissuré, alors que sa surface ne l'est pas, même après déshydratation. A un grossissement supérieur (cf. photo c_2 , pl. I, $G = 2.000$), on observe la constitution interne de l'hydroxyde, qui

se présente sous l'aspect de lambeaux à formes torturées et plissées, mais plus ou moins orientées et donnant à l'hydroxyde une structure très aérée.

b. Échantillons lessivés.

Avant de passer à l'examen des clichés appartenant aux échantillons K et L lessivés (cf. tab.32), il faut préciser que ceux-ci ont subi un lessivage à l'état compact *non broyé*. Or, la vitesse d'évolution d'un hydroxyde de fer lors du lessivage, quelle que soit sa composition, est fonction de son état de division : l'hydroxyde à l'état compact évolue plus lentement sous l'influence de l'eau percolante que l'hydroxyde préalablement broyé. De ce fait, bien que les échantillons lessivés que nous allons examiner ici aient une composition chimique semblable à celle des échantillons G et I (cf. tab.32), leur état cristallographique n'est pas encore, après 100^h de lessivage, celle des échantillons G_2 et I_2 (cf. fig.34). Les échantillons que nous allons examiner sont, pour leur plus grande part *amorphes* aux rayons X.

Les différences observées précédemment entre les échantillons, en présence ou non d'éléments traces, sont maintenues, sinon accentuées par le lessivage. En effet, l'hydroxyde de fer pur, lessivé à l'état compact, présente une surface *très différente*, même à un faible grossissement (cf. photo a_1 , pl.II, $G = 500$), de celle de l'hydroxyde formé en présence d'éléments traces (cf. photo b_1 , $G = 200$). Dans le premier cas, on a l'impression qu'il s'agit d'une structure en plaquettes, alors que dans le second on voit bien que la structure est en globules.

L'examen d'une fissure à grossissement plus élevé (cf. photo a_2 , pl.II, $G = 10^4$) nous montre que l'hydroxyde de fer pur après lessivage est constitué principalement de globules ayant une taille plus homogène qu'avant lessivage. C'est qu'une partie des très petits globules a alors évolué, au cours du lessivage, vers des globules plus gros, sans que leur taille moyenne ne dépasse toutefois 1.000 à 2.000 Å.

Dans le cas de l'hydroxyde renfermant des éléments traces (cf. photo b_2 , pl.II, $G = 10^4$), l'examen de la surface après lessivage fait apparaître une structure tout à fait semblable à celle de l'hydroxyde de fer pur. La différence concerne la taille des globules, qui est très homogène mais plus grande, comprise entre 1.500 et 3.000 Å. Les différences qui existent entre l'homogénéité et la taille des globules de ces deux hydroxydes sont encore plus évidentes à un grossissement supérieur (cf. photos a_3 et b_3 , pl. II, $G = 2 \times 10^4$). On remarque en outre, que la plupart des globules sont associés entre eux, formant ainsi des glomérules de plus grande taille.

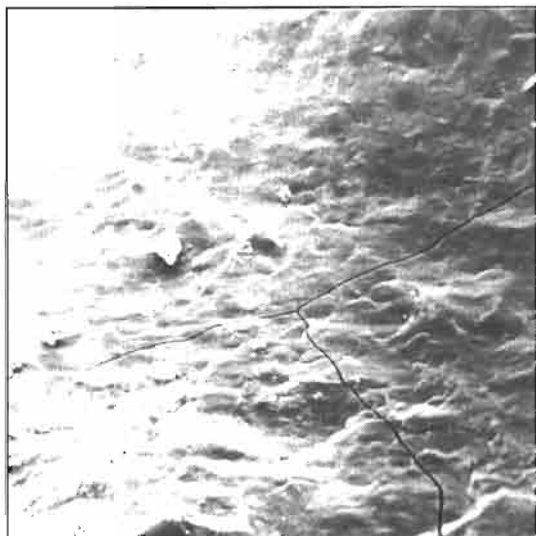
Sans aller ici plus loin dans l'interprétation de ces différentes formes observées et de leur évolution au cours du

Planche I.

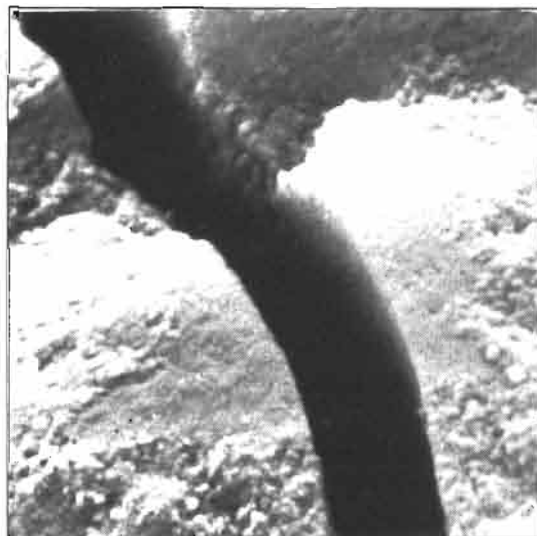
Echantillons obtenus à un R mol Δ (OH)/Fe + $\Sigma M = 3$, au cours d'une précipitations par NaOH ; NON-LESSIVES.

<i>Photo</i>	<i>Correspondance</i>	<i>Grossissement</i>
a ₁	Echantillon K (fer pur).	200 x
a ₂	idem.	10.000 x
b ₁	Echantillon L (Fe + ΣM ; T = 3.0)	500 x
b ₂	idem.	5.000 x
c ₁	idem.	200 x
c ₂	idem.	2.000 x

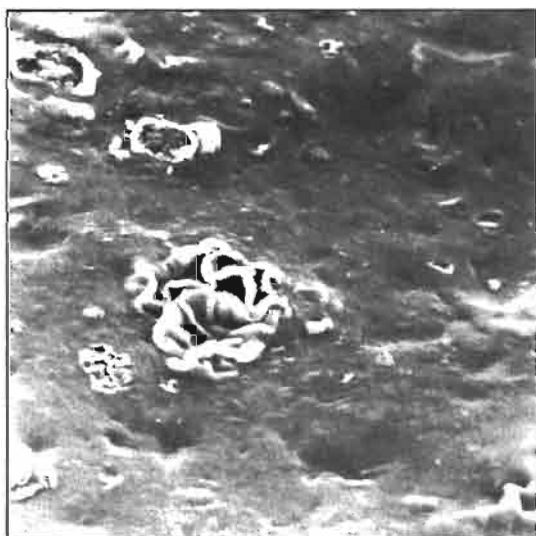
PLANCHE I



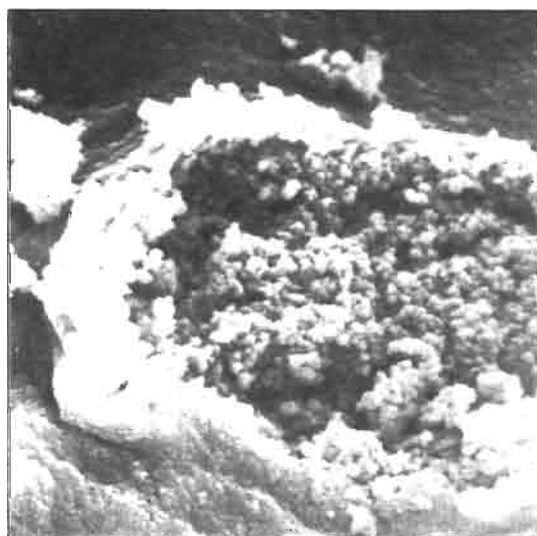
a₁



a₂



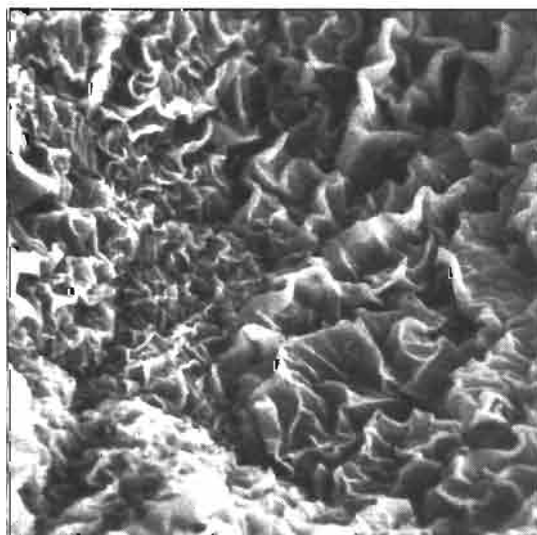
b₁



b₂



c₁

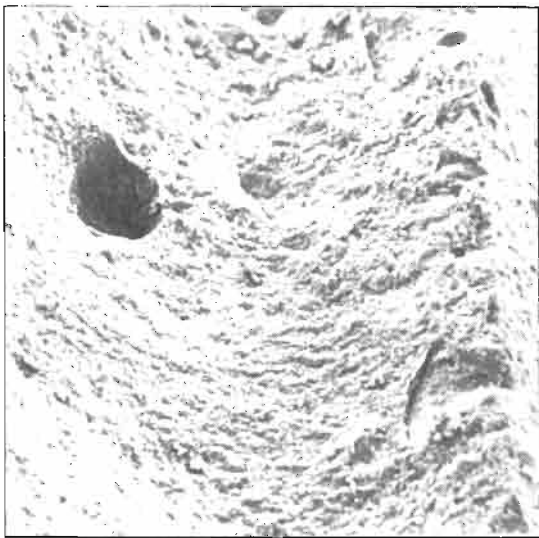


c₂

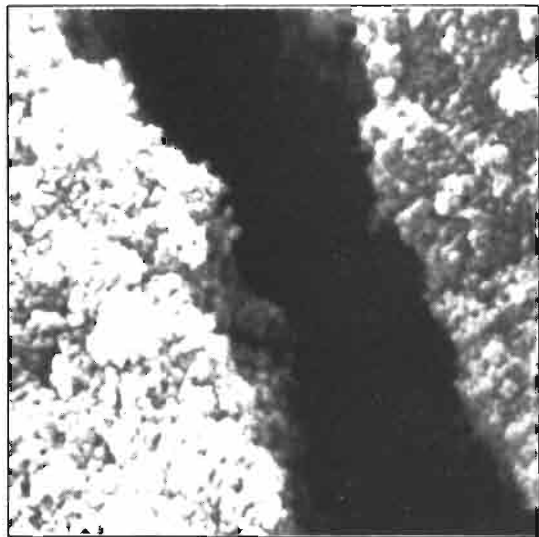
PLANCHE II



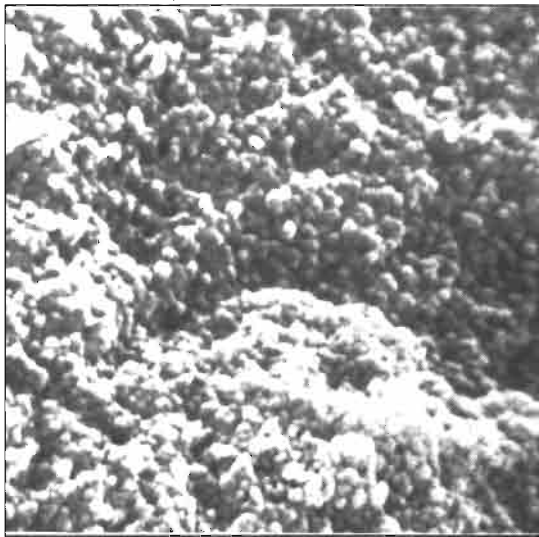
a₁



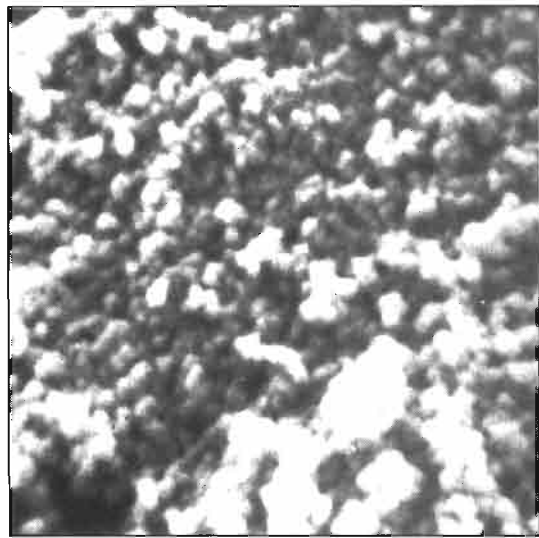
b₁



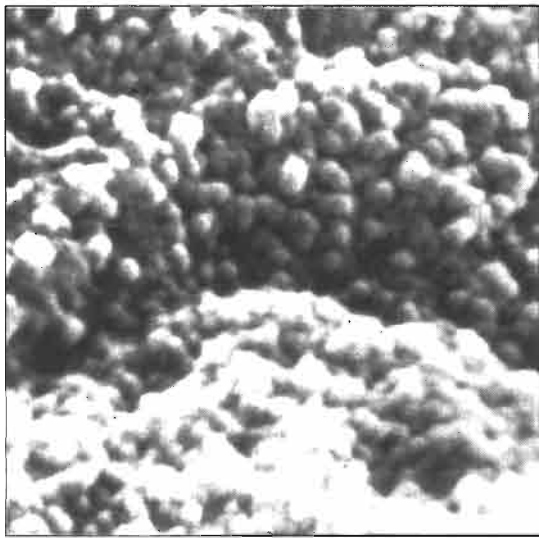
a₂



b₂



a₃



b₃

Planche II.

Echantillons obtenus à un R mol Δ (OH)/Fe + ΣM = 3, au cours d'une précipitations par NaOH, puis LESSIVES.

<i>Photo</i>	<i>Correspondance</i>	<i>Grossissement</i>
a ₁	Echantillon K (fer pur), semblable à l'échantillon G (cf. tabl. 32, chap.VII).	500 x
a ₂	idem.	10.000 x
a ₃	idem.	20.000 x
b ₁	Echantillon L (Fe + ΣM ; T = 1,28) semblable à l'échantillon I (cf. tabl. 32 et 33).	200 x
b ₂	idem.	10.000 x
b ₃	idem.	20.000 x

lessivage, nous constatons que :

- le globule, qui représente en réalité la brique élémentaire constituant l'hydroxyde, est nettement plus volumineux en présence des éléments traces qu'en leur absence.
- la manière avec laquelle ces globules se disposent les uns par rapport aux autres est également différente dans les deux cas.
- Par conséquent, la structure interne de l'hydroxyde de fer amorphe (et de celui qui est en voie de cristallisation) renfermant des éléments traces est différente de celle de l'hydroxyde de fer pur.

Les observations effectuées laissent également supposer que les globules sont composés de particules encore plus petites. Ces micro-constituants n'ont pas pu être vus au microscope à balayage, bien que l'échelle d'observation soit relativement fine. Nous avons donc essayé de les appréhender et de les caractériser à une échelle encore plus fine, à l'aide du microscope électronique à transmission.

2. EXAMEN A L'AIDE DU MICROSCOPE A TRANSMISSION.

Les échantillons qui vont être étudiés maintenant au microscope électronique ont été obtenus dans les conditions suivantes :

TABLEAU 34 bis.

Disponibilité en ions $(OH)^-$, R mol $(OH)^-/Fe$	Traitement	Composition		Milieu	Correspondance avec les échantillons étudiés déjà	
		Chimique	Minéralogique		échantillons	chapters
(1,5 - 2,0) DISPONIBILITE LIMITEE	Hydrolyse	Fe	Goethite	ClO_4^-	A ₁	tableau 26 chapitre VI
		Fe + IM	Amorphe	ClO_4^-	A ₁	-
	à la soude puis lessivage.	(NL) Fe	Goethite + Amorphe	ClO_4^-	A	tableau 27 chapitre VII
		(L) (NL) (L)	Goethite	ClO_4^-	D'	tableau 28 chapitre VII
DISPONIBILITE SUFFISANTE (= 3,0)	à la soude puis lessivage.	(NL) (L)	Amorphe Hématite	Cl^-	M	tableau 35 chapitre VIII
		(NL) (L)	Amorphe Hématite + Amorphe	Cl^-	N	

L'échantillon A₁ n'a pas été examiné antérieurement du point de vue de sa composition chimique, ni de sa nature minéralogique. Son contenu en éléments traces est relativement élevé ($T = 3.24$) et son diagramme aux rayons X ne fait apparaître aucune reflexion discrète.

L'échantillon D', que nous allons examiner ici, a été obtenu dans les conditions identiques à celle de l'échantillon D (cf. chap. VII. A. 1,), mais en présence d'une quantité nettement inférieure d'éléments traces ($T = 0.76$). Le diagramme de rayons X indique cependant que l'échantillon non-lessivé est amorphe, alors qu'après le lessivage il s'agit d'une goethite.

Enfin, les deux échantillons M et N sont comparables, du point de vue des conditions de formation et par leur rapport T , à ceux étudiés précédemment (G et J - cf. tab. 32). L'échantillon N se différencie cependant de l'échantillon J par leur composition du point de vue ΣM ; celle-ci sera présentée dans le paragraphe suivant (cf. tab. 35).

Une fraction de ces échantillons M et N non-lessivés, a été *vieillie 24 mois* à l'air libre. Leur examen aux rayons X montre qu'ils sont entièrement amorphes. Une autre partie de ces échantillons a été soumise, après broyage à 50 μ , à un *lessivage à l'eau pendant un mois*. Les diagrammes aux rayons X montrent que dans le cas de l'échantillon du fer pur (M) il s'agit, après lessivage, d'hématite seule alors que dans le cas de l'échantillon renfermant des éléments traces (N), les composés amorphes sont toujours abondants à côté de l'hématite.

Il faut encore noter la différence, bien que les deux ont un rapport T voisin, entre l'échantillon J lessivé 100^h, étudié précédemment qui est entièrement amorphe aux rayons X (cf. diagramme J₂ - fig. 34) et l'échantillon N que nous allons examiner ici. Elle provient du fait que ce dernier a subi un lessivage pendant un mois (700^h).

Tous les échantillons ont été broyés à 50 μ , dispersés à l'eau distillée à l'aide des ultrasons, avant d'être examinés au microscope.

a. Échantillons engendrés en condition d'une disponibilité limitée en ions (OH)⁻.

a. Au cours de l'hydrolyse

L'échantillon obtenu au cours d'une hydrolyse de la solution perchlorique de fer pur se présente sous forme des cristaux de goethite, d'une taille comprise entre 500 et 800 Å et d'une forme aciculaire classique, facile à identifier (cf. photo a₁ - planche III). Ces cristaux sont constitués de bâtonnets, dont l'empilement est relativement reconnaissable; ils sont associés à une autre fraction, en faible proportion et apparemment moins bien organisée.

Planche III.

Echantillons obtenus à un $R \text{ mol } \Delta (\text{OH})/\text{Fe} + \Sigma \text{M} < 3$.

<i>Photo</i>	<i>Correspondance</i>	<i>Grossissement</i>
--------------	-----------------------	----------------------

Au cours d'une hydrolyse à l'ébullition.

a_1	Echantillon A_1 (fer pur), (cf. tabl. 26, chap. VI).	60.000 x
b_1	Echantillon A'_1 (Fe + ΣM , T = 3.0).	120.000 x

Au cours d'une précipitation par NaOH.

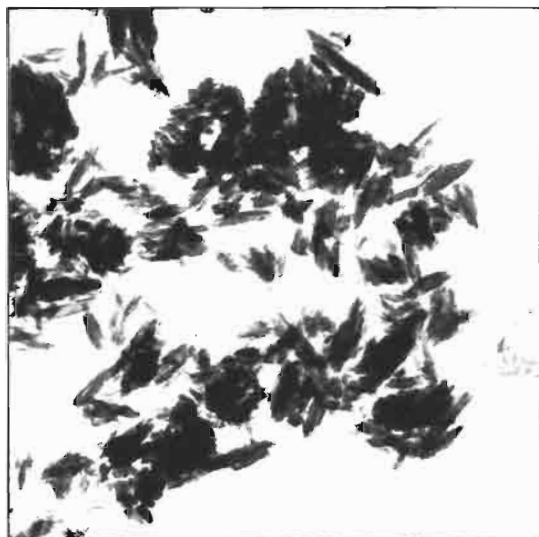
(NON-LESSIVES)

a_2	Echantillon A (fer pur).	120.000 x
b_2	Echantillon D' (Fe + ΣM , T = 0.76).	120.000 x

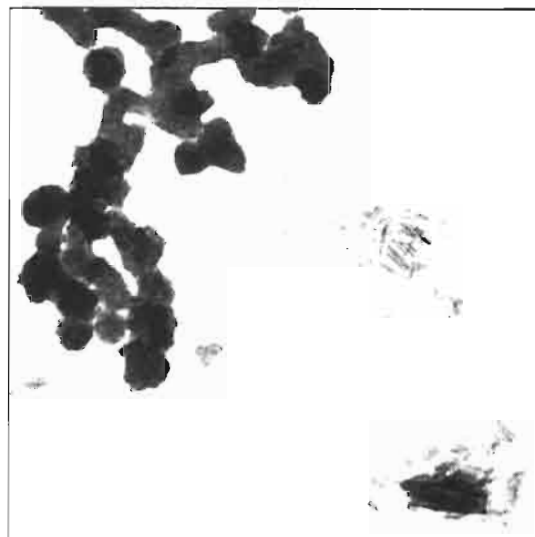
(LESSIVES)

a_3	Echantillon A (fer pur), (cf. tabl. 27, chap. VII).	185.000 x
b_3	Echantillon D' (Fe + ΣM , T = 0.71), (cf. tabl. 28, chap. VII).	185.000 x

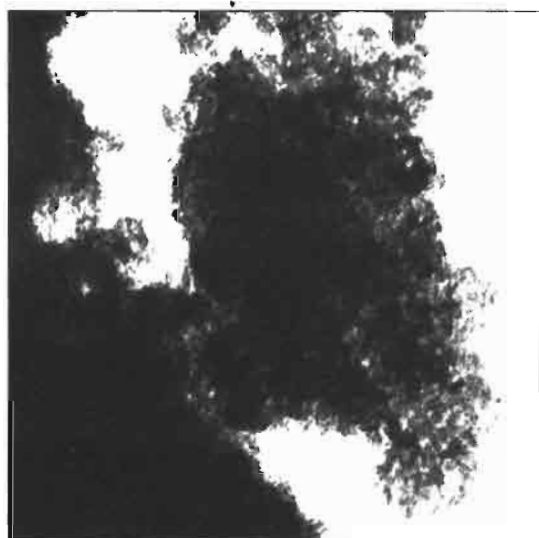
PLANCHE III



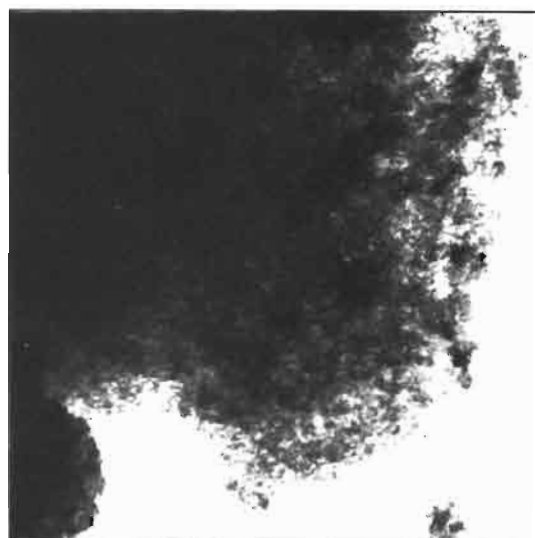
a₁



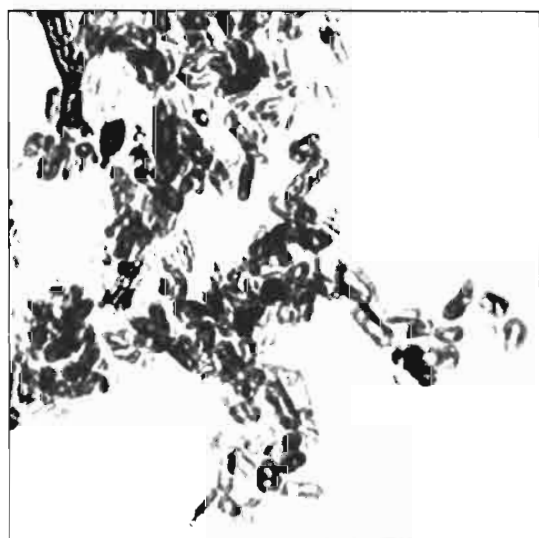
b₁



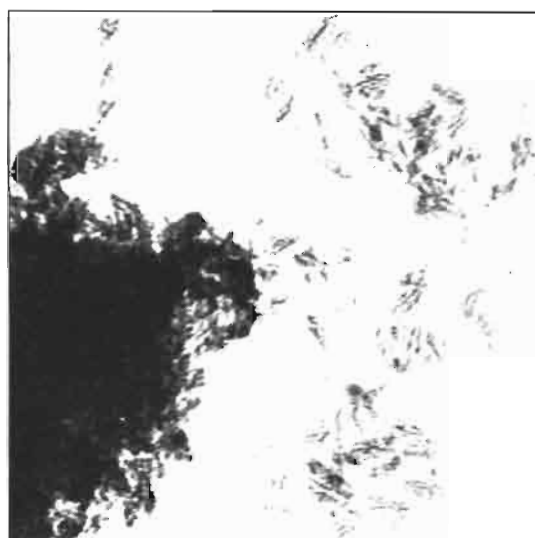
a₂



b₂

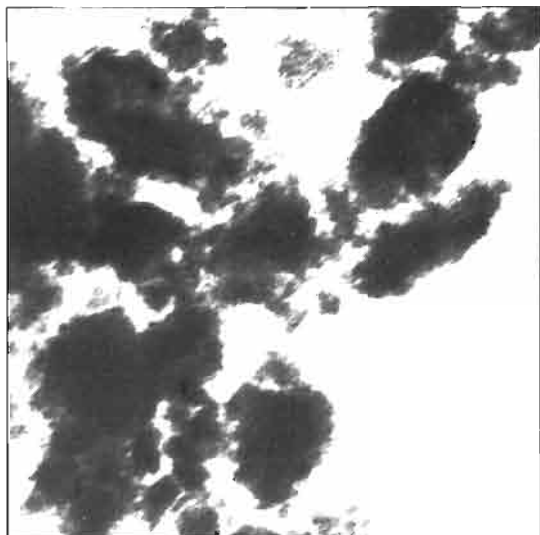


a₃

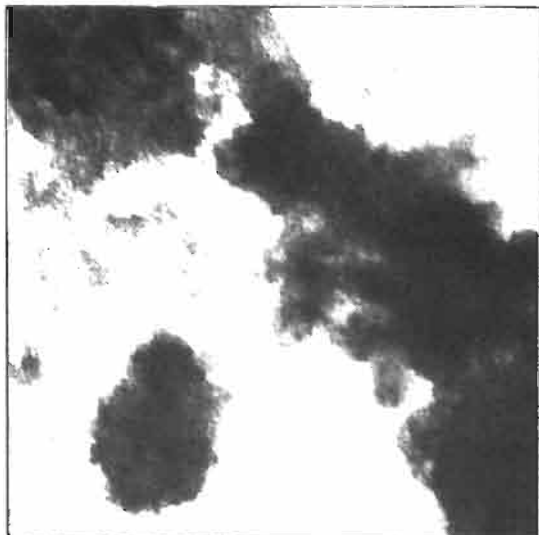


b₃

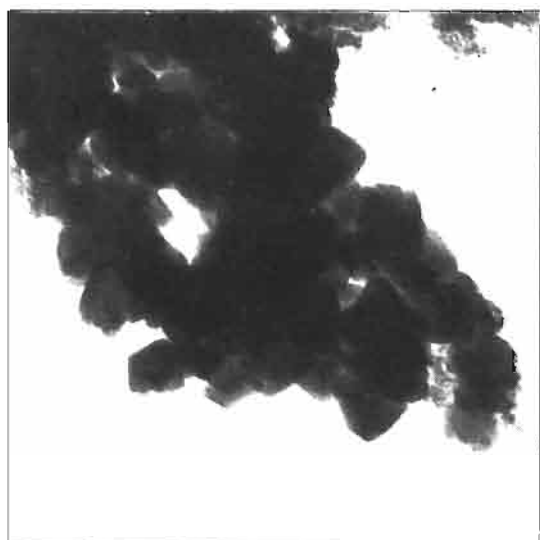
PLANCHE IV



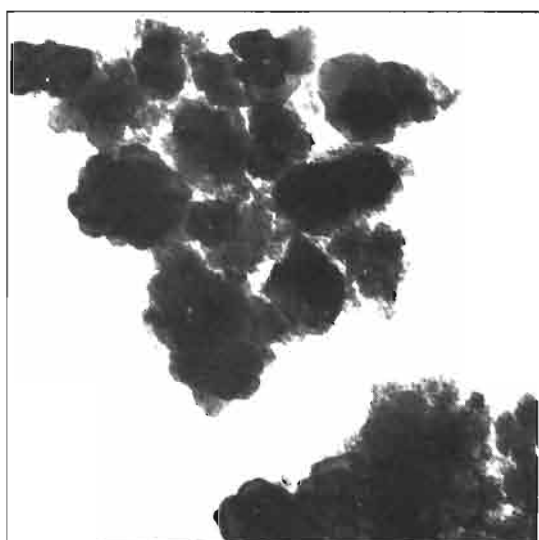
a₁



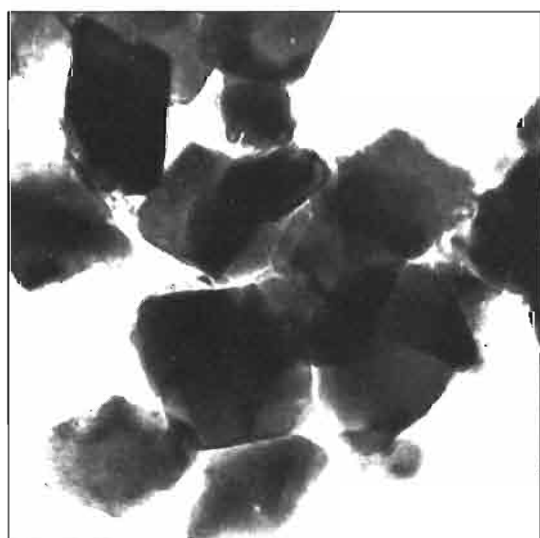
b₁



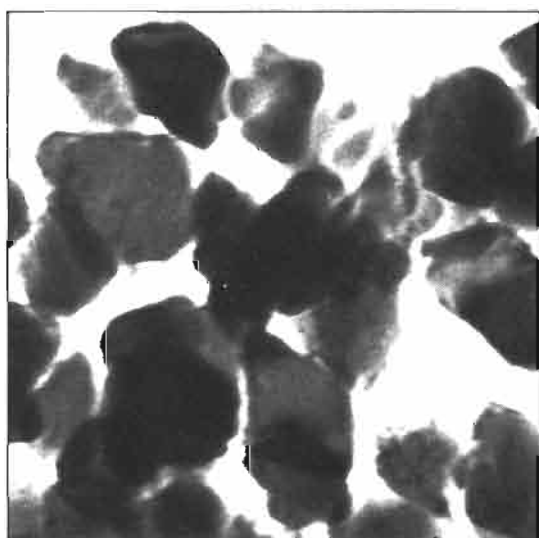
a₂



b₂



a₃



b₃

Planche IV.

Echantillons obtenus à un R mol Δ (OH)/Fe + $\Sigma M > 3$, au cours d'une précipitation par NaOH (cf. tabl. 35, chap. VIII. B).

<i>Photo</i>	<i>Correspondance</i>	<i>Grossissement</i>
--------------	-----------------------	----------------------

(NON-LESSIVES)

<i>a</i> ₁	Echantillon M-NL (fer pur).	100.000 x
-----------------------	-----------------------------	-----------

<i>b</i> ₁	Echantillon N-NL (Fe + ΣM ; T = 8.23)	100.000 x
-----------------------	---	-----------

(LESSIVES)

<i>a</i> ₂	Echantillon M-L (fer pur), semblable à l'échantillon G (cf. tabl. 32, chap. VII).	100.000 x
-----------------------	---	-----------

<i>a</i> ₃	idem.	250.000 x
-----------------------	-------	-----------

<i>b</i> ₂	Echantillon N-L (Fe + ΣM ; T = 6.21) , semblable à l'échantillon J (cf. tabl. 32).	100.000 x
-----------------------	--	-----------

<i>b</i> ₃	idem,	250.000 x
-----------------------	-------	-----------

L'échantillon obtenu en présence des éléments traces (amorphe aux rayons X) est surtout constitué d'une masse de produits peu différenciés, apparemment non organisés. La faible proportion d'échantillons se présente sous la forme des microcristaux très fins ressemblant aux bâtonnets précédents mais dont l'empilement n'est pas ou est mal réalisé (cf. photo b_1 - planche III).

β - Par addition de soude (non-lessivés).

Les deux échantillons obtenus au cours d'une précipitation à partir de solution perchlorique dont l'un en présence d'éléments traces, sont également différents. Celui composé de fer pur, donnant déjà les réflexions de la goethite aux rayons X, est manifestement organisé en domaines s'étendant entre 150 et 200 Å. (cf. photo a_2 - planche III).

Ces domaines sont nettement plus petits (< 100 Å - cf. photo b_2 - planche III), pour l'échantillon engendré en présence d'une relativement faible quantité des éléments traces, qui lui est encore amorphe aux rayons X.

γ - Par addition de soude, puis lessivés.

L'échantillon de fer pur est constitué d'une goethite extrêmement bien cristallisée et homogène, aussi bien du point de vue de la forme que de la taille. Ceci est confirmé par la qualité de la diffraction obtenue aux rayons X pour cet échantillon. En effet, si la longueur des microcristaux varie de 200 à 500 Å, leur largeur est très uniforme et se situe sensiblement aux alentours de 80 Å. Il faut noter la nature particulière de l'échantillon (non agglomération des microcristaux) ainsi que l'absence apparent d'empilement caractéristique des bâtonnets (cf. photo a_3 - planche III).

L'échantillon engendré en présence des éléments traces est constitué d'un goethite mal formée. Les microcristaux individualisés sont d'une longueur qui est de même ordre de grandeur que celle obtenue dans l'échantillon de fer pur, mais la largeur est très irrégulière et nettement plus élevée (entre 100 et 150 Å, cf. photo b_3 - planche III). De plus, on reconnaît facilement ici, la structure caractéristique consécutive à l'empilement des bâtonnets.

b. Echantillons engendrés en conditions d'une disponibilité suffisante en ions $(OH)^-$.

α - Par addition de soude (non-lessivés).

Les deux échantillons non-lessivés et amorphes (cf. photo a_1 et b_1 - planche IV, $G = 10^5$) se présentent sous forme d'une masse de produits extrêmement fins et apparemment peu différents. Dans le cas de l'échantillon du fer pur (cf. photo a_1), la masse de l'hydroxyde est, pour la plus grande partie, fragmentée en flocons

dont la taille, située entre 1.000 et 2.000 Å, nous rappelle celle des globules observées précédemment au sein de l'hydroxyde compact, non-lessivé (cf. photo a₂-pl.II). Dans le cas de l'hydroxyde renfermant des éléments traces, ces flocons sont apparemment plus volumineux (> 2.000 Å), mais ils sont beaucoup moins nombreux du fait des accolements mutuels. Ceci met en évidence la possibilité d'une dispersion plus facile pour l'hydroxyde de fer pur.

β- Par addition de soude, puis lessivés.

L'hématite obtenue sous l'effet de la percolation à l'eau à partir de l'hydroxyde de fer pur (cf. photo a₂-pl.IV, G=10⁵) est constituée de cristaux élémentaires ayant une forme de *losanges* plus ou moins réguliers et présentant une taille relativement constante (entre 600 et 1.000 Å). Ces cristaux coexistent, sans être véritablement associés, avec une fraction de particules très petites (cristallites) dont la taille est bien inférieure à 50 Å. En effet, à un grossissement encore plus élevé (cf. photo a₃-G = 2.5x10⁵), on observe que la surface de la plupart des gros cristaux d'hématite est nette, sans être surchargée de ces petites particules.

Dans le cas de l'échantillon renfermant des éléments traces, on observe que l'effet prolongé de la percolation à l'eau se traduit par l'individualisation d'une hématite dont les cristaux élémentaires ont une forme *irrégulière*, plus ou moins arrondie. Leur taille est variable, mais nettement plus petite (cf. photo b₂ - G = 10⁵) que celle observée pour l'hématite en l'absence des éléments traces. Ces cristaux sont, pour une grande partie, réunis dans des assemblages au sein desquels ils sont associés à une masse de produits extrêmement fins. La forme et la taille de ces assemblages nous rappellent les globules observés précédemment, ainsi que les flocons individualisés lors de la dispersion des hydroxydes non-lessivés. L'examen des quelques rares cristaux isolés (cf. photo b₃ - G = 2.5x10⁵) permet de voir d'une part qu'ils ont effectivement une forme assez irrégulière, et d'autre part que leur surface est surchargée de très petites particules qui sont probablement, soit des composés réellement amorphes, soit des crypto-cristaux d'hématite.

3. INTERPRETATION DES RESULTATS.

Les observations que nous sommes amenés à faire à la suite des résultats obtenus à l'aide du microscope électronique, portent tout d'abord sur les différences existant entre les composés du fer engendrés en l'absence ou non des éléments traces ; ensuite, elles concernent les relations éventuelles pouvant exister entre les formes observées pour les différents stades d'évolution.

Comme précédemment, nous allons volontairement limiter ici la discussion de la signification génétique de ces différentes formes, en mettant l'accent sur l'influence de la présence des éléments traces.

Nous avons observé que la surface exposée à l'air de même que la structure interne de l'hydroxyde de fer amorphe renfermant des éléments traces étaient très différentes de celles de l'hydroxyde de fer pur. Les différences concernent le globule, qui est le volume élémentaire constituant ces hydroxydes; il est plus volumineux en présence des éléments traces. La manière dont ces globules se disposent les uns par rapport aux autres est également différente : ainsi, en présence des éléments traces on observe diverses formes d'assemblage, qui donnent à l'hydroxyde un aspect aéré et très volumineux. Ceci explique que la densité apparente observée en présence des éléments traces soit plus faible (cf. chap. VII. A. 1. b).

Les observations effectuées sur les échantillons broyés et lessivés nous permettent de mettre en évidence des différences portant sur la forme et la taille des composés engendrés en présence des éléments traces ou non. *En présence des éléments traces, les cristaux élémentaires sont déformés à un point tel que, ni l'aspect, ni la forme ne peuvent servir de critère à leur identification minéralogique.* En même temps, leur taille est nettement plus faible et plus hétérogène que celle observée pour les cristaux dépourvus d'éléments traces.

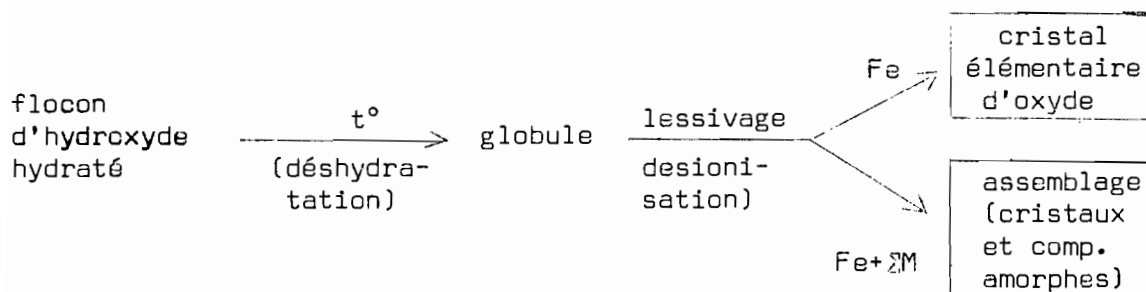
Si nous admettons que le sens normal de l'évolution des composés du fer est :

hydroxyde amorphe $\longrightarrow$ composés cristallisés,

la conséquence majeure de la présence des éléments traces est comme cela a été constaté précédemment, une *inhibition à la cristallogénèse*. En effet, l'échantillon renfermant des éléments traces est constitué, même après lessivage prolongé, d'un mélange soit de goethite soit d'hématite et de composés amorphes aux rayons X.

Il est intéressant de remarquer que, la présence des éléments traces semble être préjudiciable au grossissement des cristaux élémentaires de goethite par accollement latérale des bâtonnets, alors que leur longueur ne semble pas avoir subi de modification. Il est également intéressant de noter l'existence, dans le cas de l'échantillon formé en présence d'éléments traces, d'assemblages composés de cristaux d'hématite cimentés par des composés apparemment amorphes, extrêmement fins et très abondants. Ces assemblages sont rares au sein de l'échantillon du fer pur et sont composés de gros cristaux coexistant avec des formes crypto-cristallines en faible proportion. La taille de ces assemblages est voisine de celle observée, d'une part pour les flocons individualisés au cours de la dispersion de l'hydroxyde non lessivé et d'autre part pour les globules constituant l'hydroxyde lessivé à l'état compact. Ainsi nous pouvons

envisager, au cours de la cristallogénèse, les transformations *in situ* suivantes, impliquant les formes reconnues au microscope :



x x

x

Dans le cas des composés du fer, il faut ajouter qu'il est souvent impossible de distinguer, à l'aide des seuls rayons X, l'état réellement amorphe de l'état micro-cristallin. Ceci provient essentiellement de la petitesse des cristaux élémentaires, qui est inférieure au pouvoir de résolution des rayons X; cela provient également du fait que de cristaux bien constitués sont recouverts par une masse de composés extrêmement fins qui empêche la réflexion des rayons. Il est donc impossible d'affirmer, dans le cas d'un hydroxyde de fer se présentant au microscope électronique sous forme de globules et ayant un diagramme aux rayons X sans réflexion, qu'il s'agit d'un composé réellement amorphe.

D'autre part, la composition hétérogène des échantillons en présence des éléments traces (cristaux et fraction amorphe) met en doute un certain nombre des interprétations précédentes, notamment sur l'existence même des hydroxydes *mixtes*. Ces interprétations reposaient sur l'hypothèse qui confère aux éléments traces, au moins partiellement, un emplacement intra-cristallin (substitution isomorphique); or, jusqu'à présent, nous n'avons pas eu la preuve directe de cet état de choses.

Par conséquent, il nous reste à résoudre les deux problèmes suivants :

- d'une part, établir la limite entre les états amorphe et cristallisé des composés du fer;
- d'autre part, préciser l'emplacement exact des éléments traces par rapport au réseau cristallin des composés du fer (évaluation du taux de substitution et d'adsorption).

La solution de ces deux problèmes, qui semblent d'une importance capitale au niveau actuel des recherches, peut actuellement être obtenue à l'aide de l'effet Mössbauer; nous allons consacrer le paragraphe suivant à l'étude des résultats obtenus par l'intermédiaire de cette méthode.

B- Etude en spectroscopie Mössbauer des hydroxydes mixtes.

Au cours de l'étude du comportement spécifique des éléments traces de transition lors de la précipitation et de la cristallisation des composés mixtes (cf. chap. VII.C) il a été possible de dégager quelques idées concernant les différents emplacements des éléments traces par rapport au réseau cristallin.

Cependant, du fait de la présence d'une importante fraction, amorphe aux rayons X, à côté des formes cristallisées du fer, que l'on observe toujours en présence d'éléments traces, les interprétations envisagées peuvent prêter à discussion. En effet, on peut concevoir non pas d'une substitution du fer par des éléments traces, mais l'existence d'hydroxyde hydraté (et d'ions hydroxylés) d'éléments traces à côté des composés cristallisés du fer. Ces formes réellement amorphes pourraient effectivement entraver la cristallogénèse des composés du fer, notamment la croissance des cristaux élémentaires. Ceci paraît d'autant plus plausible que, lors du lessivage à l'eau, une grande partie de ces éléments traces est éliminée.

Quant à l'existence de substitution isomorphique, nous n'avons pas eu jusqu'à présent de preuve *directe* de la formation de composés mixtes du type $\text{Fe}_{1-x}\text{M}_x(\text{OH})_3$ ou $(\text{Fe}_{1-x}\text{M}_x)_2\text{O}_3$, où M représente l'élément trace de transition (*). Les faits positifs, dont nous disposons jusqu'ici, sont toujours indirects; d'autres, basés sur la dissolution concomitante par des réactifs chimiques des éléments Fe et ΣM , sont plus discutables, du fait qu'il y a attaque simultanée de toutes les fractions de l'échantillon.

(*) - La substitution Fe - Rh au sein des cristaux d'hématite a été déjà étudié par MORRISH et EATON (1971).

C'est ainsi que nous avons été amené à faire appel à la technique Mössbauer (*), qui est la seule actuellement en mesure de nous apporter des preuves directes de l'emplacement intracristallin des éléments traces au sein des constituants ferrifères. Cette méthode peut fournir également d'autres renseignements sur le plan de la taille des microcristaux, de leur qualité cristallographique et du nombre des phases cristallines en présence. Elle apporte aussi des données sur le type et l'énergie des liaisons inter-atomiques à l'échelle d'un atome et de son entourage immédiat ; enfin, elle peut aider à préciser le moment de passage entre les états réellement amorphes et cristallisés que nous avons situés, en nous basant sur les résultats des rayons X, à la période de désionisation et de déshydratation provoquées lors du lessivage à l'eau.

Les résultats que nous allons présenter ici font partie d'un travail plus systématique sur la caractérisation des composés ferrugineux engendrés en présence d'éléments traces de transition (NALOVIC, PEDRO et JANOT -1975).

1. ECHANTILLONS ETUDIES.

Les échantillons M et N que nous allons étudier ici ont été obtenus à partir de systèmes $(Fe^{3+} + H^+)$ et $(Fe^{3+} + \Sigma M^{n+} + H^+)$, à une $C_{Fe} = C_{Fe} + \Sigma M = 10^{-1}$ mol/l, en milieu chlorhydrique et pour un $R \text{ mol } \Delta(OH)/Fe + \Sigma M \gg 3$ (correspondant à une acidité réelle $pH = 7 - 8$). Dans le cas de l'échantillon renfermant des éléments traces, le $R \text{ mol } \Sigma M/Fe$ de départ a été choisi de façon que la valeur du rapport $T (\Sigma M \times 10/Fe_2O_3)$ des composés formés soit du même ordre que ceux des composés ferrifères observés dans la nature (cf. chap. I.D et II.B). Il en est de même pour la composition détaillée de ΣM . Celle-ci est constituée ici d'éléments traces *en proportions différentes*, avec une prédominance en manganèse, comme cela est le plus souvent le cas dans le milieu naturel.

(*) - Rappelons ce qu'a écrit à ce sujet JANOT (1972) :

L'émission d'une onde électromagnétique par un système de particules indique que ces particules effectuent une transition, en passant d'un niveau d'énergie à un autre situé plus bas. En principe, cette onde peut être absorbée, de façon résonnante, par un système identique qui se trouve initialement dans cet état d'énergie inférieure (état fondamental). Avant 1957, les ondes électromagnétiques accompagnant certaines transitions nucléaires (radioactivité γ) semblent échapper à cette règle: c'est le recul du noyau, à l'émission ou à l'absorption, qui est responsable de cette anomalie et R.L. Mössbauer montre qu'il suffit d'opérer avec des noyaux liés à un réseau solide pour mettre en évidence une certaine fraction d'émission ou d'absorption résonnante sans recul. Du fait d'un pouvoir de résolution très grand de l'effet Mössbauer, il a été possible de constater que le noyau est sensible à des perturbations électroniques locales et que le déplacement de la résonance, qui en résulte, peut renseigner sur les modifications des propriétés de l'état solide.

La réalisation d'une telle ΣM justifie d'ailleurs le R mol Δ (OH)/Fe + $\Sigma M \geq 3$ utilisé (*). Du fait de l'influence similaire, qu'exercent les éléments traces étudiés sur les propriétés des composés du fer (cf. chap.VII.C), les échantillons étudiés ici sont comparables à ceux qui ont été étudiés précédemment et qui avaient une ΣM constituée au départ de quantités *identiques* d'éléments traces.

Les hydroxydes précipités sont séparés de la solution résiduelle par filtration, déshydratation à 60°C, puis abandonnés à l'air libre pendant deux ans. Une partie de ces échantillons vieillie est ensuite soumise à un lessivage à l'eau pendant un mois ($\sim 700^h$).

Ainsi, nous disposons des échantillons suivants :

- M-NL = obtenu à partir de Fe^{3+} seul vieilli et *non-lessivé*,
- M-L = échantillon identique *lessivé*,
- N-NL = obtenu à partir de $Fe^{3+} + \Sigma M^{n+}$ vieilli et *non-lessivé*,
- N-L = échantillon identique *lessivé*.

Les résultats des analyses chimiques de ces échantillons sont réunis dans le tableau 35.

TABLEAU 35

Composition en éléments métalliques des échantillons étudiés par effet Mössbauer.

Echantillons	Fe^{3+}	en g % d'échantillon						en % du Fe^{3+}		T
		Mn^{2+}	V^{3+}	Cr^{3+}	Co^{2+}	Ni^{2+}	Cu^{2+}	M^{2+}	M^{3+}	
M-NL	88,80	0,003	0,012	0,017	0,001	0,008	0,002	0,024	0,049	0,08
M-L	64,80	0,002	0,009	0,020	0,001	0,008	0,001	0,016	0,044	0,07
N-NL	82,40	2,510	0,422	0,055	0,096	0,498	0,102	6,811	0,911	8,23
N-L	57,60	2,440	0,452	0,060	0,047	0,276	0,098	4,966	0,989	6,21

(*) - A un R mol Δ (OH)/Fe + $\Sigma M < 3$, les éléments de type M^{2+} ne précipitent que partiellement (cf. chap.VII.A et C).

L'examen macro-morphologique de ces échantillons confirme les observations effectuées précédemment relatives aux propriétés différentes des échantillons renfermant des éléments traces par rapport à ceux du fer pur concernant la couleur, l'aspect, le volume et la densité (cf.chap.VII. D).

L'examen aux rayons X suggère que dans le cas des échantillons non lessivés il s'agit de composés complètement amorphes. En revanche, dans les échantillons lessivés, l'hématite apparaît: l'échantillon composé du fer pur (*) est entièrement cristallisé, alors que celui qui renferme des éléments traces contient de l'hématite à côté d'une importante fraction amorphe.

Examinés au microscope électronique à transmission, les échantillons non lessivés se présentent sous la forme d'une masse de produits extrêmement fins et apparemment peu différents les uns des autres (cf.photos a₁ et b₁ - planche IV). Par contre, entre les échantillons lessivés, on observe une différence significative aussi bien du point de vue de la taille et de la forme des cristaux élémentaires que de leur homogénéité (cf.photos a₂ et b₂ - pl.IV). Il faut noter la présence, dans les deux échantillons lessivés, d'une fraction nettement plus fine que les cristaux individualisés. Dans le cas de l'échantillon contenant des éléments traces, cette fraction fine semble plus intimement associée aux gros cristaux, dont elle recouvre la surface.

2. RESULTATS OBTENUS A L'AIDE DE L'EFFET MOSSBAUER.

Les résultats de la spectroscopie Mössbauer se représentent, d'un part sous forme de spectres nucléaires comportant un ou plusieurs pics dont les positions et les amplitudes relatives dépendent du noyau et de son environnement physique, et d'autre part sous forme de paramètres numériques calculés à partir de ces spectres. Pour faciliter l'exposé des résultats obtenus ainsi que leur interprétation, nous allons d'abord faire un bref rappel de la signification de ces paramètres (**).

(*) - L'échantillon M renferme une très faible quantité d'éléments traces, introduite par les réactifs utilisés, ce qui nous permet de le considérer ici comme "l'échantillon de fer pur".

(**)- Pour plus de détail, se rapporter à la littérature (JANOT-1972).

a. Considérations préliminaires.

Les spectres Mössbauer d'oxydes ou d'hydroxydes de fer du type α Fe₂O₃ ou α FeOOH, pur ou contenant les impuretés, peuvent être :

- à 6 pics $\longrightarrow$ les produits sont magnétiquement ordonnés et *bien cristallisés* (ferro, antiferro ou ferrimagnétiques).
- à 2 pics $\longrightarrow$ les produits sont *finement cristallisés* (superparamagnétiques) ou *réellement amorphes*.

Les spectres sont d'abord réalisés à la température ambiante (25°C ~ 300°K). Lorsque l'échantillon présente un spectre à 2 pics, une seconde analyse est effectuée à une température plus basse (ici 85°K, dans l'azote liquide). L'abaissement de la température rend le champ magnétique interne des composés superparamagnétiques visible, ce qui se traduit par l'apparition d'un spectre à six pics. La température de transformation du spectre à 2 pics en spectre à 6 pics permet d'estimer *la taille des domaines d'organisation cristalline* (micro-cristaux). Lorsque le champ magnétique interne n'est pas visible sous l'effet Mössbauer, même après l'abaissement de la température (persistance du spectre à 2 pics), c'est qu'on se trouve en présence de composés ultra-finement cristallisés ou réellement amorphes.

La forme des pics et leur intensité peuvent donner des informations sur la *proportion des différents constituants de l'échantillon et sur la qualité de la cristallisation*. Des pics fins sont caractéristiques d'un composé bien défini tant de point de vue de la stoechiométrie que de son homogénéité ou de sa cristallisation.

La valeur du champ magnétique interne, qui est obtenue à partir de l'écart entre les pics extrêmes du spectre, constitue un paramètre caractéristique de l'espèce minérale étudiée (ex : goethite $H_i = 290$ à 330 kOE ; hématite $H_i \sim 515$ kOE). La valeur du champ magnétique interne d'un composé change lorsque l'atome d'un autre élément occupe un emplacement isomorphique. Comme la variation engendrée est grossièrement linéaire, on a là un moyen commode pour évaluer le *taux de substitution du minéral étudié*.

Enfin, le déplacement isomère et l'effet quadripolaire sont deux paramètres qui dépendent de l'environnement de l'atome, principalement de la densité et de la symétrie de son environnement électronique.

b. Présentation des résultats.

Les spectres Mössbauer des quatre échantillons décrits précédemment et les paramètres numériques correspondants sont reportés sur la figure 37 et le tableau 36 (*). A l'examen de ces résultats, les observations suivantes peuvent être formulées :

(*)- Les spectres présentés et l'analyse des paramètres numériques correspondants ont été effectués par M. le Professeur C. JANOT du laboratoire de Physique du Solide, Faculté des Sciences Nancy.

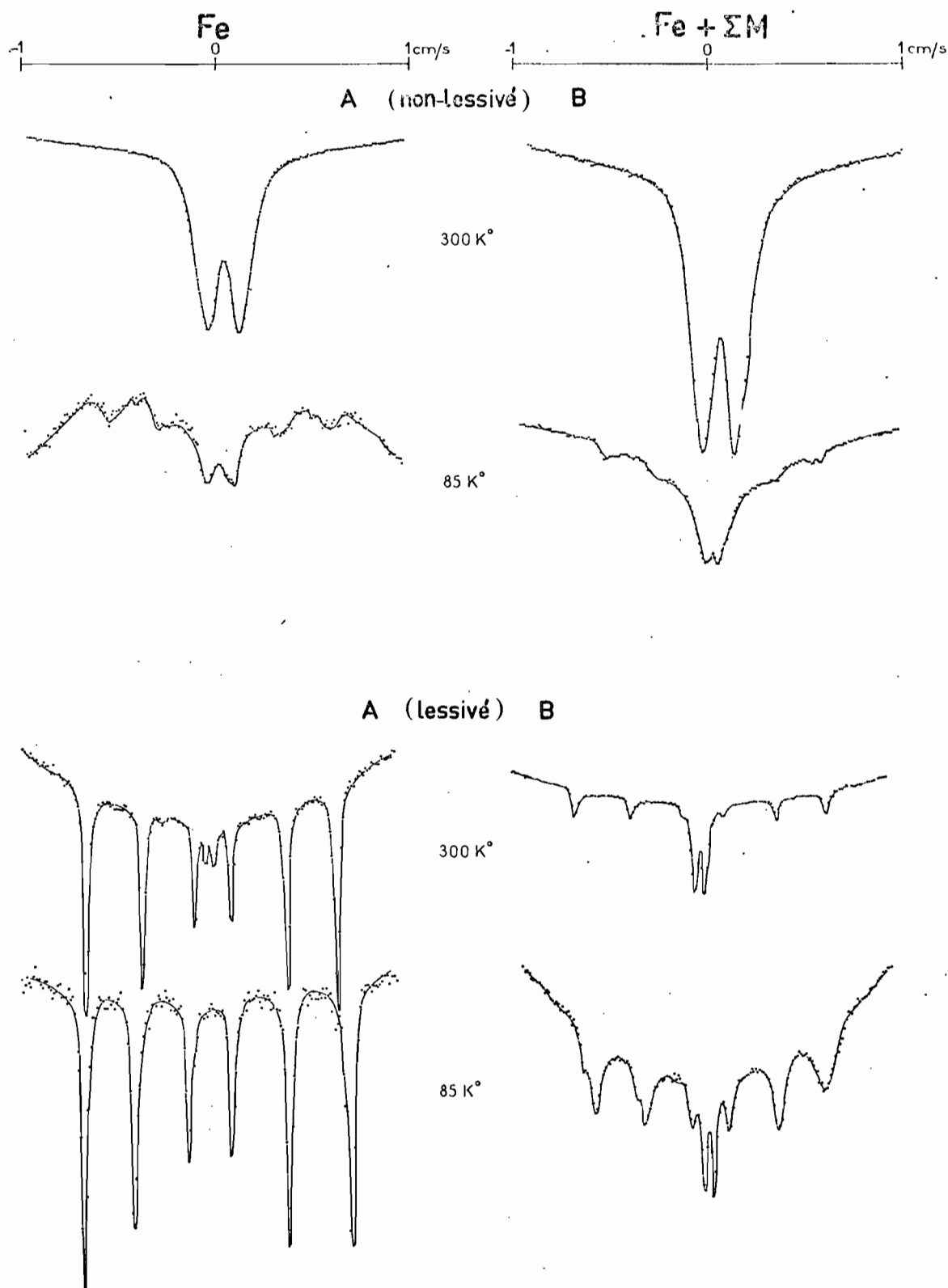


Fig. 37 - Spectres Mössbauer des échantillons obtenus pour une disponibilité en ions $(OH)^-$ suffisante.

Echantillon M-NL :

300°K - Spectre à deux pics (cf.fig.37).

85°K - Le comportement superparamagnétique montre qu'une partie importante de l'échantillon (45%) se présente sous forme amorphe ou ultra-finement cristallisée. L'autre partie de l'échantillon (55%) est constituée de plusieurs composants à 6 pics. Pour ces composants magnétiques, les pics restent très élargis et mal résolus, alors que la valeur faible de leur champ interne (cf. tab.36) les rapproche d'un composé du type hydroxyde.

Echantillon M-L :

300°K - Le composant majoritaire (92%) est à 6 pics, assez fins, pour l'observation à la température ambiante. La valeur du champ interne (cf.tab.36) indique qu'il s'agit d'une hématite très légèrement substituée (<1%) (cf.tab.35). Une fraction faible de l'échantillon (8%) est à deux pics (para ou superparamagnétique).

TABEAU 36

Paramètres Mössbauer des échantillons obtenus à un R mol $\Delta(\text{OH})/\text{Fe} + \Sigma \text{M} \geq 3$.

Echantillons	Température d'observation K°	Nombre de pics du spectre	% de Fe dans les composants	Γ (mm/s) largeur des pics	$2\mathcal{E}$ (mm/s) effet quadripolaire	δ (mm/s) déplacement isomère	H _i (K OE) champ interne
M-NL	300	2	-	0,25	0,59	0,34	-
	85	2	45	très élargis	0,67	0,59	-
		nx 6	55	très élargis non résolus	-	0,57	440
[Fe per]							
M-L	300	2	8	0,20	0,74	0,30	-
		6	92	0,17	0,17	0,42	510
	85	6	-	0,21	0,46	0,53	535
N-NL	300	2	-	0,27	0,59	0,34	-
	85	2	-	élargis	0,68	0,46	-
		Trace de 6 pics non résolus - impossible à caractériser					
[Fe + Σ M]							
N-L	300	2	61	0,27	0,62	0,36	-
		6	39	0,20	0,16	0,47	507
	85	2	21	élargis	0,80	0,46	-
		2x 6	79	0,19	0,12	0,53	523

85°K - L'échantillon présente un seul spectre à 6 pics, ce qui indique la nature superparamagnétique de la fraction non-magnétique à la température ambiante; 8% du fer total existe donc sous forme d'un composé finement cristallisé (taille des particules inférieure à 100 Å). Le reste de 92% est de l'hématite normalement cristallisée (> 250 Å).

Echantillon N-NL :

300°K - Spectre à deux pics analogue à celui de l'échantillon M-NL; mais la largeur des pics est ici un peu plus grande (cf.tab.36).

85°K - La fraction magnétique est encore moins nette que dans le cas de l'échantillon M-NL. Le produit est entièrement constitué de composés amorphes ou ultra-finement cristallisés (taille des particules inférieure à 25 Å).

Echantillon N-L :

300°K - Le composant majoritaire est ici à 2 pics (61%)

85°K - Il reste 21% du fer dans un spectre à 2 pics, correspond à un composé amorphe ou ultra-finement cristallisé (taille < 25 Å); 40% du fer correspond à un composé non-magnétique à l'ambiante mais magnétique à 85°K, il s'agit d'hématite finement cristallisé (taille comprise entre 25 et 100 Å); le reste (39%), magnétique même à l'ambiante, est une hématite de taille > 250 Å. L'oxyde est substitué à environ 4% et présente au moins deux champs internes très voisins, visibles uniquement à 85°K, correspondant à l'existence d'au moins deux phases au sein de la fraction amorphe ou ultra-finement cristallisé.

Il faut noter que les valeurs de *l'effet quadripolaire* sont nettement plus élevées pour les composants à deux pics que pour les composants à six pics (cf.tab.36). L'augmentation de la valeur de ce paramètre traduirait la distorsion du réseau, consécutive à l'accroissement du taux de substitution. On pourrait ainsi envisager la possibilité d'un taux de substitution *plus élevé* pour les composants à deux pics.

La valeur du *déplacement isomère* observé pour les composants à deux pics est nettement plus faible que celui des composants à six pics (cf.tab.36). Si l'on se réfère aux résultats obtenus pour les composés $(\text{Fe}_{1-x}\text{Al}_x)_2\text{O}_3$ (JANOT et GIBERT (1970), ceci correspondrait à une diminution du caractère ionique pour les atomes de fer, ce qui pourrait s'expliquer si on fait intervenir l'existence d'une interaction Fe - M par la mise en commun d'électrons, comme cela est le cas dans les ions hydroxo-hétéro-polynucléaires (cf.chap. V.B.1).

3. INTERPRETATION DES RESULTATS OBTENUS.

L'interprétation des données Mössbauer sera effectuée ici dans deux directions principales :

- préciser l'emplacement des éléments traces au sein des composés du fer ;
- montrer la conséquence de leur présence à une échelle très fine, celle du domaine élémentaire et de l'organisation cristalline.

x x

x

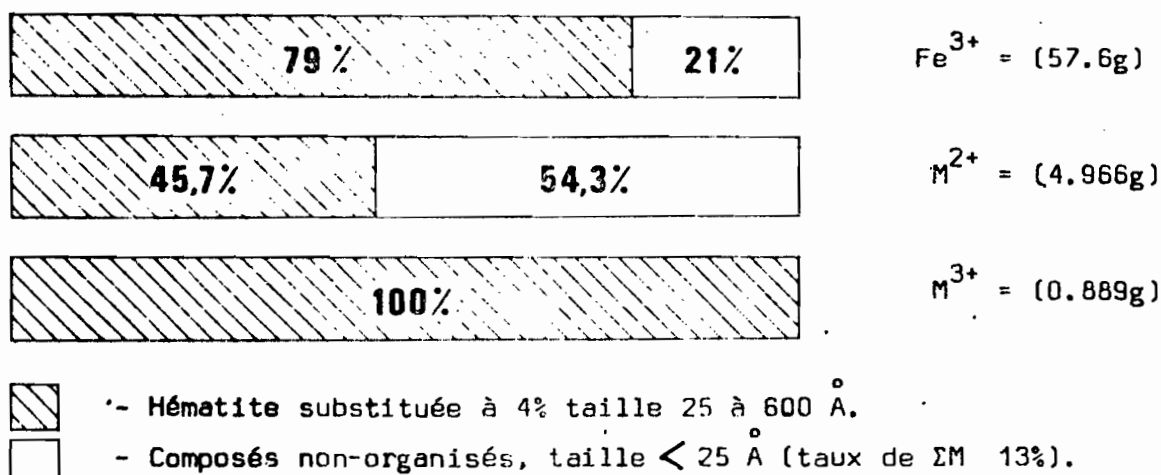
Les résultats qui viennent d'être exposés nous permettent de conclure immédiatement que *l'emplacement des éléments traces de transition est bien situé au sein du réseau des composés du fer*. Dans les conditions de notre expérience, qui se caractérise par une disponibilité élevée en ions $(OH)^-$ ($R \text{ mol } \Delta (OH)/Fe + M \gg 3$),

une grande partie des éléments traces présents au départ entrent dans la structure de l'édifice cristallin par substitution avec les atomes de fer. Le calcul effectué à partir des données des tableaux 35 et 36 montre en effet qu'une substitution à 4% des 79% du fer nécessite 54% de la totalité des éléments traces (M^{3+} et M^{2+}) (cf. calculs p. suivante).

- Les éléments du type M^{3+} (chrome et vanadium) réalisent facilement cette substitution du fait que leurs paramètres cristallochimiques sont semblables à ceux de fer III. Ceci explique que la *totalité* de ces éléments présents dans le système au moment de la formation de l'hydroxyde, se retrouve dans les composés cristallins après lessivage, *quelle que soit la disponibilité en ions $(OH)^-$ au départ* (cf. tab. 29 et 33). Un tel comportement nous permet de considérer *la localisation des éléments du type M^{3+} comme exclusivement isomorphique au sein des composés du type*
 $(Fe_{1-x} M^{III}_x)_2 O_3$.

- Bien que cela paraisse au départ moins évident d'après les règles élémentaires de la cristallogénie, les résultats obtenus montrent que *les éléments de transition du type M^{2+}* (manganèse, cobalt, nickel et cuivre) *peuvent également se substituer aux atomes de fer III*. En effet, compte tenu de la quantité totale des éléments au départ (Fe et ΣM - cf. tab. 35), le taux de substitution à 4%, observé pour l'hématite qui constitue 79% de l'échantillon N-L (cf. tab. 36), ne peut pas s'expliquer sans faire intervenir les éléments du type M^{2+} . Mais du fait de la différence de charge électrique entre les deux atomes métalliques constituant le réseau, la formule empirique du composé mixte engendré peut être la suivante : $(Fe_{1-x} M^{II}_x)_2 O_{3-x}$. Si on se réfère aux résultats obtenus par ailleurs (cf. chap. V.A et B et VII.A et B),

la formation de tels composés n'est réalisable que pour un R mol Δ (OH)/Fe + ΣM élevé. Dans les conditions de notre expérience effectuée à un pH de 7 à 8, la substitution $Fe^{3+} - M^{2+}$ concerne une importante partie des éléments traces. Celle-ci a été calculée pour l'échantillon N-L à partir des données présentées dans les tableaux 35 et 36 et schématisées ci-dessous, en admettant que la totalité des éléments du type M^{3+} fasse partie du réseau :



En définitive, il apparaît que 21% du fer et 54% des éléments du type M^{2+} se trouvent associés, dans un rapport élevé (correspondant au taux de substitution d'environ 13%); ceci pourrait expliquer la forte valeur de l'effet quadripolaire observé précédemment. Ces éléments occupent, sous forme de particules amorphes ou ultra-finement cristallisés (taille inférieure à 25 Å), un emplacement extra-cristallin. Un tel comportement n'est pas observé pour l'échantillon du fer pur (M-L) qui se présente, après un traitement identique, intégralement sous forme de composés cristallisés. Nous avons donc maintenant de bonnes raisons d'incriminer la présence des éléments traces pour expliquer la moins bonne organisation cristalline visible des composés du fer.

Pour les échantillons vieillis pendant deux années, l'influence d'un taux élevé d'éléments traces (N-NL - cf.tab.35) se manifeste également par l'absence totale de structures magnétiques, alors que l'échantillon de référence (M-NL) renferme 55% d'un composé cristallisé. La substitution au sein d'une hématite formée au cours du lessivage, d'atomes du fer par des atomes d'éléments traces de transition dans un moindre taux (4%), entraîne également des modifications se traduisant par la déformation de l'édifice cristallin et par la diminution de son champ interne (cf. tab.36).

Bien que nous n'ayons pas examiné par effet Mössbauer l'influence de chaque élément trace pris un à un, il est vraisemblable que ces modifications sont différentes, selon la nature spécifique de l'élément en question. Ainsi, *outre la quantité totale d'éléments traces, la composition de ΣM jouerait un facteur important sur les propriétés magnétiques des composés mixtes.* Ceci expliquerait par exemple la présence, au sein de l'échantillon N-L de plusieurs phases cristallisées, qui sont en réalité des oxydes ayant un taux de substitution *voisin*, mais pour lesquels les éléments traces de substitution sont de nature *différente*.

Notons par ailleurs que la formation de l'hématite, à partir d'un hydroxyde de fer pur précipité à $R \text{ mol } \Delta(\text{OH})/\text{Fe} \gg 3$, impliquant donc d'après nos résultats antérieurs une liaison Fe - (OH) tridimensionnelle par des groupes (OH) du type γ (cf. chap. VI. B. 3), passe par l'intermédiaire d'un composé cristallisé de type hydroxyde.

Bien que ce composé cristallisé constitue 55% de l'échantillon M-NL, les rayons X ne font pas apparaître de réflexion. Il semble donc que, pour une étude fine des composés du fer, la diffraction aux rayons X ne soit pas toujours une méthode particulièrement appropriée.

Calcul relatif au taux de substitution de l'échantillon M-L.

Composition global de l'échantillon N-L :

$$\text{Fe}^{3+} \begin{cases} 79\% \text{ de } 57.60\text{g} = 45.5 \text{ g} & (> 25 \overset{\circ}{\text{Å}} \text{ substitué à } 4\%) \\ 21\% \text{ de } " = 12.1 \text{ g} & (< 25 \overset{\circ}{\text{Å}}) \end{cases}$$

$$\Sigma M \begin{cases} 0.889\text{g } M^{3+} + 4.966\text{g } M^{2+} & \text{pour } 100\text{g } \text{Fe}^{3+} \quad (\Sigma M = 5.855) \\ 0.512\text{g } M^{3+} + 2.860\text{g } M^{2+} & \text{pour } 57.6\text{g } \text{Fe}^{3+} \quad (\Sigma M = 3.372) \end{cases}$$

a. Dans la composante $> 25 \overset{\circ}{\text{Å}}$:

$$\begin{array}{rcl} 45.5\text{g } \text{Fe}^{3+} \text{ substitué à } 4\% & = & 1.820\text{g } (M^{3+} + M^{2+}) \quad (\text{ou } 53.9\%) \\ & - & 0.512\text{g } M^{3+} \quad (\text{ou } 100.0\%) \\ \hline & & 1.308\text{g } M^{2+} \quad (\text{ou } 45.7\%) \end{array}$$

b. Dans la composante $< 25 \overset{\circ}{\text{Å}}$:

$$12.1\text{g } \text{Fe}^{3+} \text{ et } (2.860 - 1.308\text{g} =) 1.552\text{g } M^{2+} \quad (\text{ou } 54.3\%)$$

$R \text{ mol } \frac{\Sigma M}{\text{Fe}} = 0.128$

C- Conclusion.

Les résultats obtenus à l'aide de la microscopie électronique et de l'effet Mössbauer et exposés au cours de ce chapitre présentent une *confirmation globale*, de ce qui a été avancé antérieurement à la suite des études chimiques et minéralogiques (cf. chap. VII.D). Ceci est valable aussi bien pour l'emplacement isomorphe des éléments traces au sein des composés ferri-fères que pour la conséquence de cette substitution. De plus, ces résultats obtenus à une échelle très fine nous permettent quelques observations complémentaires qui présentent un intérêt tout particulier.

L'hydroxyde mixte se caractérise par une structure interne différente comparée à celle caractérisant l'hydroxyde de fer pur. Bien que, dans les deux cas, l'hydroxyde soit constitué de particules polyphasées se présentant sous forme de *globules*, leur taille est plus grande et leur disposition, les unes par rapport aux autres, est différente dans le cas de l'hydroxyde mixte.

Au cours de l'évolution, sous l'action d'eau de percolation, dans le cas du fer pur, le globule donne naissance à un cristal élémentaire d'oxyde, alors que dans le cas de l'hydroxyde mixte le globule reste un assemblage de cristaux élémentaires d'hématite associés à une fraction amorphe ou ultra-finement cristallisée.

Les cristaux élémentaires des composés du fer pur ont une taille moyenne et une forme homogène, alors que l'échantillon renfermant des éléments traces est constitué d'une suite de particules de taille et de forme différentes. *La diminution de la taille des cristaux d'oxyde et leur déformation semblent proportionnelles au taux de substitution par des éléments traces de transition.* Ainsi, on observe une association d'hématite substituée (à 4%) ayant des cristaux élémentaires arrondis et plus petits que précédemment (taille de 25 à 600 Å) avec une fraction, ultra-finement cristallisée ou réellement amorphe (taille <25 Å) ayant pour composition approximative : 1 atome M pour 8 atomes Fe ($R_{mol} \Sigma M/Fe \sim 0.13$).

Compte tenu de ces résultats et de la taille des ions hydroxo-hétéro-dinucéaires (cf. fig.23), il est possible de déduire que le nombre moyen d'atomes métalliques faisant partie des particules de cette fraction non-magnétique (à 85°K effet Mössbauer) est compris entre $9 < n < 90$ environ.

La croissance des particules élémentaires de la phase cristallisée, par accolement de micro-cristaux, est retardée dans le cas d'un composé mixte d'une part par suite de la déformation des faces cristallines, et d'autre part du fait de la présence de la fraction ultra-finement cristallisée ou amorphe. L'engagement avec les éléments traces d'une certaine quantité d'eau dans la structure cristalline est un autre facteur propre à accentuer la distorsion de l'édifice cristallin des composés mixtes et à retarder la croissance des particules élémentaires.

L'évolution des composés mixtes vers les formes plus équilibrées, thermodynamiquement plus stables, ne peut pas être envisagée sans que la plus grande partie des éléments traces soit éliminée. Cette élimination est possible dans certaines conditions d'évolution oxydante (par exemple au cours d'un lessivage à l'eau, en ce qui concerne des éléments traces extracristallins (cf. chap.VII.D), en revanche pour les éléments intracristallins, elle ne pourrait se produire sans destruction préalable de l'édifice cristallin. *Le taux de substitution des composés du fer par des éléments traces de transition devient alors un caractère hérité du système au départ.*

Par conséquent, en considérant à la fois la proportion des formes intra et extracristallines des éléments traces et la composition de M, on pourrait avoir une idée assez précise sur les conditions de la formation des composés mixtes et sur la durée de la période de lessivage. *Ainsi, l'étude systématique de ces paramètres pourrait aboutir à la caractérisation des composés ferrugineux naturels, du point de vue de leur nature et du type de leur évolution géochimique éventuelle.*

QUATRIEME PARTIE

INTERPRÉTATION GÉNÉRALE : *LES ELEMENTS TRACES DE
TRANSITION ET LE CYCLE GEOCHIMIQUE DU FER AU COURS DE LA
PEDOGENESE.*

Le travail expérimental, dont les résultats ont été exposés au cours de la deuxième et troisième partie, a été conçu de façon à vérifier un certain nombre d'hypothèses relatives au comportement du fer dans le milieu naturel, notamment en présence des autres éléments de transition à l'état de traces. Cependant, les résultats obtenus nous ont conduit à aller au-delà du but envisagé au départ et ont abouti ainsi à des conclusions qui permettent d'améliorer nos connaissances relatives au cycle géochimique des éléments de transition dans le milieu superficiel.

La quatrième partie de ce travail sera donc consacrée à une sorte de synthèse basée à la fois sur les résultats expérimentaux et des observations réalisées dans le milieu naturel, et comportera plus particulièrement des considérations géochimiques, minéralogiques et pédologiques. A cet effet, parmi l'ensemble des points qui pourraient être développés, nous retiendrons les trois aspects suivants :

- Problème de l'engagement du fer dans les ions hydroxo-hétéro-polynucléaires avec un autre élément de transition, et ses conséquences;
- Orientation et inhibition de la cristallogénèse des constituants ferifères néoformés, en présence des éléments traces de transition,
- Signification du rapport $T (\sum M \times 10 / Fe_2O_3)$ et son évolution au cours de la pédogénèse.

IX- FORMATION DES IONS H.H.P. ET CONSÉQUENCES DE LEUR EXISTENCE DANS LE MILIEU NATUREL.

L'étude du milieu naturel, dont les résultats ont été exposés dans la première partie de ce travail (cf.chap.I, II et III); nous a permis de faire apparaître une similitude de comportement entre le fer et les éléments traces de transition (ΣM) au cours de l'altération; celle-ci se traduit en particulier par une localisation de même type au sein du matériau du sol, sans cependant nous apporter une preuve directe de l'existence d'une liaison entre eux. Cette preuve a été obtenue par ailleurs au cours de l'étude expérimentale, notamment par la mise en évidence de la formation des ions H.H.P. des éléments de transition. Il s'agit donc d'une *liaison véritable entre les éléments étudiés (Fe et ΣM) et non d'une simple coexistence*. Ainsi, se trouve justifiée l'utilisation des paramètres ΣM et T ($\Sigma M \times 10 / Fe_2O_3$), qui nous ont servi dans le milieu naturel pour caractériser les roches et les sols (cf.chap.I.D. et II.B).

D'un autre côté, l'étude expérimentale nous a montré que les ions H.H.P. ont des propriétés particulières, dont la transposition dans le contexte du milieu naturel peut conduire à un certain nombre de *conséquences pédogénétiques*. En réalité, l'importance des ions H.H.P. des éléments de transition repose principalement sur le fait que leurs propriétés physico-chimiques sont différentes de celles des ions polynucléaires composés d'un *seul* type d'ions métalliques. Ainsi, allons nous tenter d'envisager les conséquences pédogénétiques éventuelles de la formation des ions H.H.P. du fer et des autres éléments de transition.

Toutefois, avant de présenter ce bilan, il nous semble important de préciser les conditions de leur formation.

A- Conditions de formation des ions H.H.P. des éléments de transition.

Le travail expérimental, qui nous a conduit à mettre en évidence l'existence des ions H.H.P., a été réalisé en respectant un certain nombre de conditions qui semblent exister indéniablement dans le milieu naturel. Il s'agit des valeurs de *deux* paramètres élémentaires de la complexation $M - (OH)$ en milieu ouvert (lessivant - oxydant) : *concentration en ions métalliques* $[C_M]$ et *concentration en OH* $[C_{(OH)}]$ auxquels s'ajoute la proportion des éléments traces par rapport au fer (R mol $\Sigma M/Fe$).

1. CONCENTRATION EN IONS METALLIQUES.

L'importance du facteur concentration d'un ion métallique au sein de la solution d'altération quant à sa mise en solution et à sa précipitation constitue un fait classique; ainsi dans une solution riche en ions, la dissolution est ralentie et la précipitation favorisée. Dans le cas des éléments de transition, qui donnent des espèces ioniques polynucléaires (cf. chap.V.A 1 et 2), la concentration détermine de plus leur nature. On sait en effet que, pour des $C_M < 10^{-4}$ mol/l, les ions existants sont principalement *mononucléaires*, alors que pour des $C_M > 10^{-3}$, ils sont plutôt de type *polynucléaire*.

Etant donné que les propriétés des ions hydroxo (notamment ceux des éléments de transition) varient avec le degré de complexation et de polymérisation et que leur transformation, une fois formés, est très lente, il est d'une importance capitale de pouvoir évaluer la C_M au moment de la formation de ces ions hydroxo.

En nous basant sur un ensemble de résultats exposés précédemment, concernant :

- les propriétés physico-chimiques des éléments de transition (RINGBOM-1967, CHARLOT-1969, SOUCHAY-1969);
- la localisation des éléments de transition au sein des minéraux ferro-magnésiens et des roches ignées non-altérées (SHAW-1964, GONI-1966, NALOVIC et SEGALIN-1973);
- les teneurs des éléments de transition au sein des matériaux du sol, notamment leurs proportions respectives ($\Sigma M/Fe$) (NALOVIC-1971), nous avons été amenés à assimiler les espaces intracristallins, par suite de leur contenu élevé en ions métalliques relativement au volume accessible à la solution d'altération, à des systèmes expérimentaux en milieu concentré.

Ainsi, la première condition indispensable à la formation des ions H.H.P. est une $C_{Fe + M}$ élevée.

Il faut noter toutefois que la formation des ions H.H.P. a lieu quelle que soit la quantité des éléments traces au départ (cf. chap.V). Le R mol $\Sigma M/Fe$ influence seulement le degré de condensation d'ions H.H.P. réalisé. Par conséquent, on peut considérer que la première condition de la formation des ions H.H.P. est toujours réalisée au début de l'altération des minéraux ferro-magnésiens et peut-être même tout au long de l'altération.

2. CONCENTRATION EN IONS $(OH)^-$.

Si l'en en juge d'après la constante de stabilité des complexes hydroxo, les ions $(OH)^-$ sont les partenaires préférés des éléments de transition. Cependant, on a d'une façon générale porté assez peu d'intérêt au comportement propre des ions $(OH)^-$ et à leur rôle géochimique et pédogénétique. Leur concentration, au sein de la solution d'altération, est même habituellement déterminée *indirectement*, par la mesure de la concentration en ions H^+ , en admettant l'existence d'un équilibre permanent : $H^+ + (OH)^- \rightleftharpoons H_2O$.

Bien que cela puisse paraître en contradiction avec le fait que le *pH d'abrasion* des minéraux primaires est très basique (STEVENS et CARRON-1948)- et nous reviendrons sur la signification de cette mesure conventionnelle dans un chapitre suivant - nous considérons que la $C_{(OH)}$ est très faible tout au début de l'altération. En effet, du fait que la source principale des ions $(OH)^-$ dans la solution d'altération se trouve dans la dissociation hydrolytique, la concentration de ces ions ne peut être que proportionnelle à la quantité d'eau qui peut accéder aux espaces intercrystallins.

Par conséquent, la *seconde condition de la formation des ions H.H.P. exige une faible $C_{(OH)}$ relativement à C_M au départ.*

Au cours du développement de l'altération des minéraux ferromagnésiens, les deux paramètres : C_M et $C_{(OH)}$, vont avoir des évolutions opposées. En effet, quels que soient le type d'altération et la vitesse de sa progression, la C_M décroît, soit de façon absolue (épuisement), soit de façon relative (par rapport au $C_{(OH)}$). En revanche, d'une part la quantité d'eau qui entre au contact de la surface du minéral en voie d'altération ne fait qu'augmenter avec la progression de l'altération, et d'autre part l'hydrolyse des silicates constitue elle-même une réserve potentielle d'ions $(OH)^-$.

La troisième condition de la formation des ions H.H.P. repose donc sur un accroissement du $C_{(OH)}$ relativement à C_M au cours de l'altération.

L'ensemble des conditions indispensables à la formation des ions H.H.P. est réuni dans le tableau synoptique 37.

TABLEAU 37

Paramètres élémentaires de la complexation M-(OH)	$C_{Fe + M}$	R mol $\Sigma M/Fe$	$C_{(OH)}$	R mol $\Delta(OH)/Fe + M$
Au départ	élevée 10^{-3} mol/l	> 0.01	faible	< 1
Tendances générales au cours de l'altération	décroissante	décroissante	croissante	entre et ≥ 1

Etant donné qu'il n'est pas possible, au cours des expériences de laboratoire, de reproduire exactement les conditions qui existent dans le milieu naturel, à savoir : système riche en ions métalliques d'un côté, déficient en ions $(OH)^-$ et pauvre en ions H^+ d'un autre, nous avons été amené à opérer à partir de solutions acides, les protons ne présentant aucun pouvoir complexant vis-à-vis des ions métalliques étudiés (RINGBOM - 1967).

B- Comportement des ions H.H.P. : Possibilité de migration du fer dans le milieu naturel.

L'ion Fe^{2+} , forme prédominante du fer au sein des minéraux primaires, a des propriétés physico-chimiques qui lui permettent une certaine liberté, notamment en milieu anaérobie. Cet ion s'oxyde rapidement au contact de la solution d'altération circulante, ce qui entraîne aussitôt l'individualisation de l'hydroxyde à partir de l'ion Fe^{3+} . En effet, si l'on en juge par l'absence de $Fe(OH)_2$ et des minéraux de type magnétite et lépidocrocite qui en découlent (SCHEFFER et al - 1967) dans la plupart des altérations tropicales, il semble que l'oxydation $Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+}$ s'opère plus facilement que la complexation $Fe^{2+} - (OH)$.

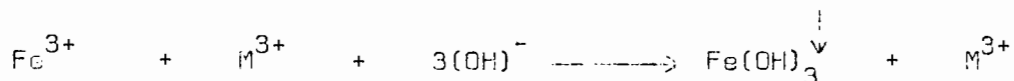
Par suite des propriétés physico-chimiques de l'ion Fe^{3+} , il est généralement admis que la migration du fer en milieu ouvert (oxydant) n'est pas possible sans l'intervention d'agents complexants. L'ion Fe^{3+} donne facilement des complexes solubles avec les acides organiques ; ce mécanisme est le plus souvent évoqué pour expliquer la mobilisation du fer, notamment dans le domaine podzolique.

Cependant, la complexation organo-métallique ne peut pas expliquer toutes les formes de mobilisation du fer, précisément celles souvent observées à petite distance en milieu tropical lessivant : *zonation, concrétionnement* etc. En effet, la minéralisation des matières organiques est très rapide sous climat tropical et la solution d'altération baignant la roche en voie de décomposition, loin de la surface du sol, en est le plus souvent totalement dépourvue.

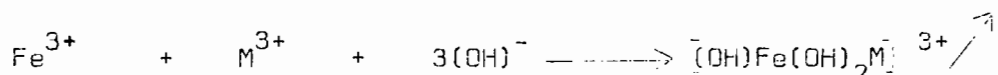
1. MECANISME DE LA MISE EN SOLUTION DE L'ION Fe^{3+} .

Les résultats expérimentaux, que nous avons obtenus et exposés précédemment (cf. chap. V.B.), montrent que la formation et l'existence des ions H.H.P. des éléments de transition reposent sur le fait qu'ils ont moins besoin d'ions $(OH)^-$, comparés aux ions polynucléaires de fer *seul*, par suite de la mise en commun d'un plus grand nombre d'électrons entre deux atomes métalliques différents. Une des caractéristiques des ions H.H.P. qui nous intéresse ici particulièrement, est qu'ils tolèrent, sans polymérisation, agglomération, ni précipitation, une concentration en

ions $(OH)^-$ nettement *supérieure* à celle qui est nécessaire pour provoquer l'individualisation de l'hydroxyde de fer. En conséquence, au lieu d'une *précipitation* de l'hydroxyde au dépens des ions Fe^{3+} (quelle qu'en soit l'origine : réseau minéral ou oxydation des ions Fe^{2+}) selon la réaction :



qui se serait produite pour une faible $C_{(OH)}$, dans un milieu concentré en ions métalliques et en l'absence d'interaction $Fe - M$, nous assistons à la formation H.H.P. *solubles* :



L'apparition de l'hydroxyde de fer nécessite une certaine polymérisation qui, d'après différents auteurs (SOUCHAY-1948, SPIRO et al.-1968), doit réunir un nombre relativement grand de cations métalliques (entre 50 et 900). Or, par suite de la faible réactivité des ions H.H.P. que nous avons expliquée par l'existence à chaque bout des chaînes polynucléaires d'un ion M^{n+} incapable à cette $C_{(OH)}$ de réaliser une seconde liaison, ce degré de polymérisation indispensable pour provoquer l'apparition de l'hydroxyde, ne peut pas être assuré. Par conséquent, l'engagement en association avec une quantité relativement faible d'un autre ion de transition offre à l'ion Fe^{3+} une certaine liberté de mouvement dans la solution d'altération oxydante, sans qu'il soit nécessaire de faire intervenir des agents complexants organiques et malgré une $C_{(OH)}$ qui aurait normalement provoqué la formation d'un hydroxyde insoluble (pH expérimental = 4 à 6).

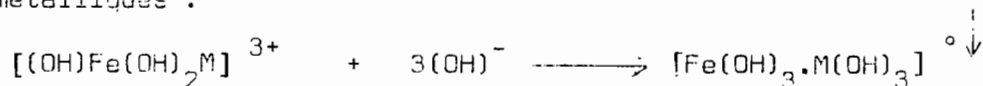
Ainsi, la formation et l'existence des ions H.H.P. des éléments de transition doivent être considérées comme un mécanisme géochimique majeur de la migration de l'ion Fe^{3+} dans certaines conditions.

2. FACTEURS LIMITANTS.

Les résultats expérimentaux obtenus montrent que certains facteurs physico-chimiques limitent toutefois la réalisation et le fonctionnement de ce mécanisme.

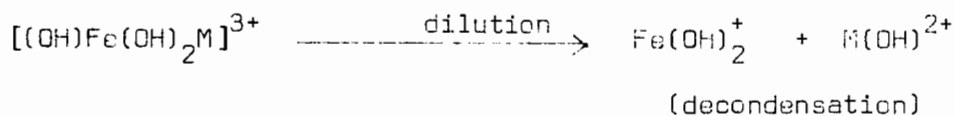
- Tout d'abord, la condition suivante : C_M élevée relativement à $C_{(OH)}$, indispensable à la polymérisation et nécessaire à la formation d'ions H.H.P., n'existe vraisemblablement que dans les espaces inter et intra-cristallins; et peut-être, comme nos résultats le suggèrent (NALOVIC et QUANTIN - 1972), au sein des édifices structuraux de certains sols (agrégats et pseudo-particules...).

- Ensuite, l'accroissement brutal de $C_{(OH)}$ pour une C_M constante ou décroissante (jusqu'à 8 mol $(OH)/Fe + M \sim 3$) provoque la précipitation d'un hydroxyde qui englobe la totalité des ions métalliques :

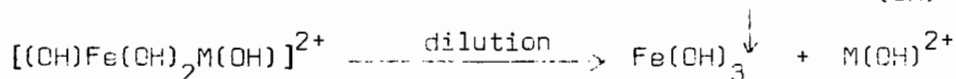


Par conséquent, la disponibilité en ions $(OH)^-$ de la solution d'altération-terme qui convient mieux que le pH lorsqu'il s'agit de la complexation hydroxo des éléments de transition (cf. chap. VI. A. 1) - représente le facteur qui détermine la longueur du parcours des ions H.H.P. et qui à la limite peut empêcher tout mouvement des éléments de transition.

- Enfin, une diminution rapide de la C_M par dilution provoque la dissociation des ions H.H.P. Si la dilution survient pour une faible disponibilité en ions $(OH)^-$, on assiste à la décondensation en formes mononucléaires des ions hydroxo qui peuvent ultérieurement précipiter séparément :



En revanche, si la dilution survient lorsque la disponibilité en ions $(OH)^-$ est plus élevée, il se produit une précipitation spontanée d'un hydroxyde de fer qui englobe moins d'éléments traces que celui formé précédemment par accroissement de $C_{(OH)}$:



- Nous avons constaté que la taille ainsi qu'un champ électro-positif élevé sont également de nature à limiter le mouvement des ions H.H.P. (cf. chap. V. C. 3).

Il est donc raisonnable de considérer la migration des ions Fe^{3+} sous forme H.H.P. comme un mécanisme fonctionnant de préférence au début de l'altération des minéraux primaires et sur des distances relativement faibles.

3. CONSEQUENCES GENERALES SUR LES PREMIERES PHASES DE L'ALTERATION DES ROCHES.

Les résultats obtenus sont réunis dans le tableau synoptique 38.

TABLEAU 38

$C_{Fe + M}$	$C_{(OH)}$	R mol (OH)/Fe + M	Conséquence pédogénétique
$> 10^{-3}$ puis décroissante	faible puis croissante	1 à 3	ions H.H.P. - MIGRATION
Constante ou décroissante	croissante	> 3	$[Fe(OH)_3 \cdot M(OH)_3] \downarrow$ - PRECIPITATION (lente)
Décroissante par dilution	constante ou croissante	> 3	$Fe(OH)_3 + M(OH)^+ \downarrow$ - PRECIPITATION (brutale)

Envisagée à l'échelle d'une roche ou d'un ensemble de minéraux, la mise en mouvement du fer sous forme d'ions H.H.P. peut se traduire par la succession de deux types de zones :

- un de formation des ions H.H.P. et de mobilisation du fer,
- un où il y a changement des conditions physico-chimiques avec précipitation de l'hydroxyde de fer.

L'importance de la première zone dépend surtout des caractéristiques *péetrographiques* de la roche, qui déterminent le degré de pénétration de la solution d'altération et le taux de décomposition des minéraux constitutifs (PEDRO - 1964); alors que l'existence de la seconde zone dépend en plus des caractéristiques *physico-chimiques de la solution d'altération* citées ci-dessus. Ainsi, nous pouvons prévoir, par exemple, que la précipitation lente d'un hydroxyde mixte à partir des ions H.H.P. par accroissement de $C_{(OH)}$ se traduira par l'apparition d'une zone de réception du fer relativement large et à limites diffusées. En revanche, dans le cas de la dissociation des ions H.H.P., lors d'une dilution subite suivie de la précipitation d'un hydroxyde, la zone de réception sera alors étroite et aura en outre des limites tranchées.

La meilleure preuve de l'existence de ce mécanisme de migration du fer sous forme H.H.P. est, par exemple, l'apparition de croûtes d'altération dites "en pain d'épice", ainsi que la formation de certaines concrétions dans les horizons profonds des sols ferrallitiques.

A l'échelle d'un minéral ferro-magnésien, la formation des ions H.H.P. a pour résultat la mise en mouvement d'une quantité importante d'ions Fe^{3+} , dès le premier contact avec la solution d'altération. Le minéral lui-même, et parfois les minéraux voisins, sont en effet recouverts d'une couche d'hydroxyde, dont l'importance dépend principalement des caractéristiques de la solution d'altération et de la nature du minéral en question.

Par sa position externe, cette couche d'hydroxyde joue vraisemblablement un rôle important dans la progression de l'altération, notamment dans les échanges minéral - solution d'altération. Par conséquent, la constitution et les propriétés physico-chimiques de l'hydroxyde ainsi engendré, lesquelles varient beaucoup en fonction de son bagage d'éléments de transition (cf. chap. VII.D.), sont d'un intérêt particulier.

Les conséquences pédogénétiques de la présence d'éléments traces au sein des composés du fer sera discutée plus longuement dans un chapitre ultérieur. Ici, nous tenons simplement à souligner l'intérêt qu'il peut y avoir à relier les variations de la teneur en éléments traces des composés ferrugineux secondaires à des paramètres physico-chimiques simples tels que C_M et $C_{(OH)}$, si l'on veut comprendre les conditions qui ont présidé à leur individualisation et à leur mise en place.

C. Comportement des ions H.H.P. en présence des constituants majeurs de la solution d'altération (silice - composés organiques).

Nous avons vu précédemment que la formation des ions H.H.P. se produit à une C_M élevée par la mise en commun, entre deux ions métalliques différents de deux groupes (OH), à une faible $C_{(OH)}$. Nous avons rapproché ces conditions de celles qui existent au début de l'altération des minéraux primaires. La constante de stabilité des ions H.H.P. ainsi engendrés semble plus grande que celle des complexes hydroxo correspondants du fer seul, ce qui explique d'ailleurs la facilité de leur formation. Cette stabilité s'explique aisément si on admet, comme l'ont fait DUNITZ et ORGEL (1953) pour certains composés polynucléaires de fer et MATHE et BAKK-MATHE (1966) pour l'ion $[Fe(OH)_2Fe]^{4+}$, la réalisation d'un "super-échange" des électrons des orbitales les plus profondes entre deux atomes métalliques.

Dans le chapitre précédent, nous avons examiné le comportement des ions Fe^{3+} engagés dans l'ion H.H.P., lors de l'accroissement du $C_{(OH)}$ au cours de l'altération, ainsi que les conséquences pédogénétiques d'un tel comportement. Nous allons maintenant envisager le problème relatif à la dynamique des ions Fe^{3+} engagés au sein de l'ion H.H.P., vis-à-vis des autres composants majeurs de la solution d'altération et au cours d'une dilution au-dessous du "mur mononucléaire".

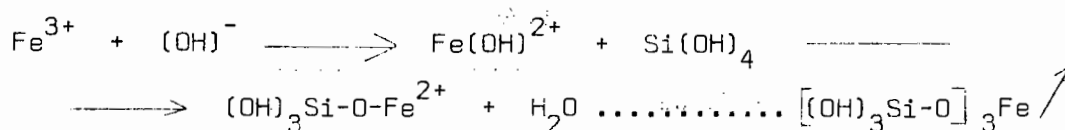
1. INHIBITION DE LA COMPLEXATION FER - SILICE.

Si on considère d'une part que la silice dans la lithosphère est au moins cinq fois plus abondante que le fer (CLARKE - 1911, VINOGRADOV - 1962) et d'autre part que la dissolution de la silice et son engagement dans les complexes solubles avec le fer (dès

que R mol Si/Fe ~ 3) sont relativement aisés, on pourrait penser que la complexation silico-ferrique représente un mécanisme majeur, conduisant à une élimination progressive du fer au cours de l'altération. De nombreux travaux expérimentaux ont en effet démontré la possibilité d'un tel mécanisme (REINFENBERG - 1938, DEMOLON et BASTISSE - 1938, TRICHET - 1963); mais dans le milieu naturel celui-ci n'a pas l'air de devoir se développer normalement.

Au cours de notre travail expérimental, nous avons noté la facilité avec laquelle se forment des complexes silico-ferriques solubles à partir de toutes les espèces ioniques du fer : Fe^{3+} , $Fe(OH)_2^+$, chaque fois que la quantité d'acide silicique était suffisante pour atteindre R mol Si/Fe > 3. Toutefois, une autre condition est indispensable, c'est celle liée à la présence de formes ioniques peu polymérisées du fer, car les groupes (OH) faisant le pont entre les atomes métalliques ne peuvent pas assurer la réalisation des liaisons Fe-O-Si. Ceci explique d'ailleurs l'absence de formation de complexes solubles à partir de l'hydroxyde de fer et de l'acide silicique, constatée par TRAN-VINH-AN et HERBILLON (1966) et G. PEDRO (communication personnelle).

Le complexe silico-ferrique soluble, formé suivant la réaction :



est très stable et l'accroissement subséquent du $C_{(OH)}$ n'a pas d'effet sur l'ion Fe^{3+} ainsi complexé.

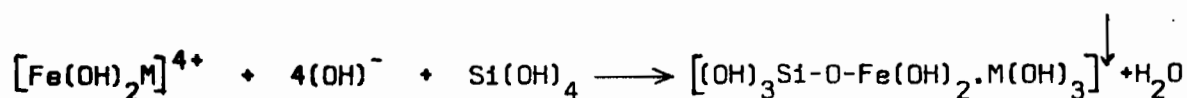
En revanche, nos résultats expérimentaux montrent que lorsque l'ion Fe^{3+} fait partie de l'ion H.H.P., il échappe aisément à la formation des complexes silico-ferriques solubles. En effet, les composés engendrés en présence des ions H.H.P. sont insolubles, quel que soit le R mol Si/Fe de la solution au départ.

x x
x

Le mécanisme de cette interaction implique d'une part, la faible réactivité des ions métalliques sous la forme H.H.P. et, d'autre part l'abondance de l'acide silicique dans la solution en fonction de la disponibilité en ions $(OH)^-$. Pour une $C_{(OH)}$ faible par rapport aux ions métalliques (pH expérimental compris entre 2 et 4), qui à notre avis se rapproche de celui caractérisant le début de l'altération des minéraux primaires, la liaison Si-O-Fe ne se réalise pas, bien que l'acide silicique soit alors le plus dépolymérisé, donc le plus actif (cf. chap.V.D.1.a). Ceci ne peut se

comprendre que si les cations Fe^{3+} sont engagés au sein d'ions H.H.P. par l'intermédiaire des groupes (OH), et qu'ils sont alors entièrement satisfaits du point de vue électronique (cf. chap. V.B.2).

X L'accroissement du $C_{(OH)}$ au cours de l'altération est une condition favorable à la réalisation de la liaison Fe-O-Si, qui s'effectue également par l'intermédiaire d'un pont hydroxo (KILPATRICK et POKRAS - 1953). Cependant, lorsque l'ion Fe^{3+} faisant partie de l'ion H.H.P. est en mesure de réaliser la seconde ou la troisième liaison avec le groupe (OH) (pH *expérimental* compris entre 4 et 6), l'activité de l'acide silicique a déjà fortement diminué par polymérisation. Nous assistons alors à la formation de composés mixtes *insolubles* avec un R mol Si/Fe toujours inférieur à 1 :



De l'ensemble des résultats obtenus, réunis dans le tableau synoptique 39 on peut tirer quelques renseignements concernant le milieu naturel.

TABLEAU 39

Disponibilité en ions $(OH)^-$ croissante (pH expérimental de 2 à 6)		
Ions métalliques présents	Fe^{3+}	H.H.P.
Interaction avec $Si(OH)_4$	élevée	faible
Conséquence	complexes solubles	complexes insolubles
Comportement au cours de la pédogenèse	MIGRATION	PRECIPITATION
	MIGRATION	PRECIPITATION

Lors du développement de l'altération, la solution enrichie simultanément en acide silicique et en ions $(OH)^-$, par dépolymérisation des anions silicatés (WEYL - 1951), imprègne les minéraux non encore altérés. *Il existe alors théoriquement des conditions favorables à la formation, à partir des ions Fe^{3+} , de complexes silico-ferriques solubles*, dont la présence aura pour résultat une exportation massive de fer vers l'extérieur. Or, un tel

phénomène ne se présente pas, car *l'engagement du fer* dans les espèces ioniques polynucléaires et surtout *dans les ions H.H.P. avec les autres éléments de transition, rend la complexation silico-ferrique difficile ; les complexes formés sont donc insolubles*, avec un R mol Si/Fe <3.

Bien qu'il s'agisse ici d'une étude, que nous n'avons pas eu le loisir d'approfondir autant que le sujet le mériterait, les résultats obtenus permettent de mesurer toute importance qu'il y aurait à connaître, dans la reconstitution du comportement des éléments chimiques au cours de l'altération, la *forme réelle* sous laquelle ils se trouvent, de même que les *interactions* éventuelles avec d'autres constituants en présence, et en particules avec certains éléments trace.

2. INHIBITION DE LA COMPLEXATION ORGANO-METALLIQUE.

Parmi les cations électropositifs ayant un petit rayon ionique et une charge électro-positive élevée, l'ion Fe^{3+} est celui qui a le plus d'aptitude à la complexation. Celle-ci, rappelons le, s'effectue par la mise en commun d'électrons entre l'ion métallique et le donneur d'électrons : oxygène, azote, soufre etc. Des composants très fréquents dans la solution de certains sols tels que les acides organiques provenant de la décomposition des matières végétales, comportent souvent plusieurs sites donneurs d'électrons. Si on se réfère aux nombreux travaux sur la complexation organo-métallique (MANDL et al. - 1953, SMYTHE et SCHMIDT - 1930, ALEXANDROVA - 1954, SCHNITZER et SKINNER - 1963), on voit que les composés réalisés sont d'autant plus stables que le nombre d'électrons mise en commun entre le même donneur (molécule d'acide organique) et l'ion métallique est grand.

Le problème qui se pose alors, est celui de la compétition entre les deux donneurs d'électrons : (OH) et anion organique, pour occuper les sites de coordination de l'ion métallique.

Les résultats obtenus au cours de notre travail expérimental, réalisé en prenant comme exemple l'acide citrique ayant quatre sites donneurs d'électrons (cf. chap.V.D.2), montrent que la formation des complexes organo-métalliques solubles est d'autant plus facile et complète que l'engagement préalable des ions Fe^{3+} dans les complexes hydroxo est moindre. Pour une faible disponibilité en ions $(\text{OH})^-$, en présence d'ions Fe^{3+} , la formation de complexes solubles concerne la totalité du fer, alors que pour une disponibilité en ions $(\text{OH})^-$ plus élevée, en présence d'ions $[\text{Fe}(\text{OH})_2\text{Fe}]^{4+}$, elle ne concerne qu'une partie seulement. Ceci traduit le fait que les liaisons entre les ions métalliques, réalisées par l'intermédiaire du pont hydroxo $-(\text{OH})_2-$, ne permettent pas une complexation qui devrait aboutir à des chélates. Les complexes imparfaits formés sont moins stables que l'hydroxyde de fer et si un accroissement de $\text{C}_{(\text{OH})}$ survient (pH expérimental ~ 8.0), on assiste à la précipitation lente d'une partie du fer, quelle que soit la concentration en acide organique.

En revanche, lorsque l'ion Fe^{3+} est engagé dans une association avec un autre élément de transition, la complexation organo-métallique ne semble pas se produire, même en présence d'un excès d'acide organique. Le comportement des ions H.H.P. au cours de l'accroissement ultérieur de $C_{(OH)}$ est celui que nous avons observé en l'absence des acides organiques (cf. chap. V.D.2) et la totalité du fer précipite spontanément sous forme d'un hydroxyde mixte au voisinage du pH de précipitation de $M(OH)_n$ (pH expérimental compris entre 5 et 7).

Les résultats réunis dans le tableau synoptique 40 nous permettent de nous faire une idée sur les possibilités de migration qu'offre aux ions Fe^{3+} la complexation organo-métallique.

TABLEAU 40

Disponibilité en ions $(OH)^-$	Faible		Accroissement de $C_{(OH)}$	
		Conséquence	(pH expérimental)	Conséquence
$Fe^{3+} + Ac. Org.$	complexes solubles (chélates)	MIGRATION	absence de précipitation (10,0)	MIGRATION
$[Fe(OH)_2Fe]^{4+} + Ac. Org.$	complexes solubles (imparfaits)	MIGRATION	précipitation partielle (8,0)	MIGRATION + PRÉCIPITATION
H.H.P. + Ac. Org.	absence complexes organo-métalliques	MIGRATION (*)	précipitation complète (<7,0)	PRÉCIPITATION

(*) sous forme H.H.P.

On voit que ces diverses possibilités dépendent, outre l'abondance des acides organiques, de la disponibilité en ions $(OH)^-$ et de la teneur en éléments traces de transition. En associant l'abondance en ions $(OH)^-$ à la dépolymérisation des ions silicatés, comme l'a fait WEYL (1951), et en rattachant la formation des ions H.H.P. à la présence de minéraux ferro-magnésiens, on pourrait prévoir, quel est le matériau originel et éventuellement le type d'évolution pédogénétique qui offrent les meilleures conditions pour qu'une migration du fer se réalise sous forme de complexes organo-métalliques. Nous ne sommes pas encore en mesure de le faire avec suffisamment de certitude. En revanche, les résultats obtenus nous ont permis de démontrer que l'interaction $Fe - EM$ et la disponibilité en ions $(OH)^-$ étaient particulièrement importantes pour expliquer certains phénomènes fondamentaux de la pédogénèse. En conséquence, l'étude du mécanisme de la complexation organo-métallique dans le milieu naturel ne peut avoir de réelle signification, si on ne tient pas compte de la forme véritable sous laquelle existe l'ion Fe^{3+} au sein des solutions d'altération.

D- Conclusion.

L'association entre le fer et les autres éléments de transition, réalisée principalement au contact des minéraux primaires et de la solution d'altération a, à première vue, plusieurs conséquences pédogénétiques bien distinctes :

- En ce qui concerne le fer, elle se traduit par le fait que l'ion Fe^{3+} peut quitter un minéral et migrer alors sous forme d'ions H.H.P. Il s'agit d'un mécanisme purement géochimique, dont la réalisation dépend principalement des caractéristiques physico-chimiques induites au sein de la solution d'altération, comme par exemple son degré de dissociation élevé résultant de la présence au départ d'ions métalliques à l'état "sec" $\text{M}^{\text{n}+}$. Par suite des propriétés des ions H.H.P., le fonctionnement de ce mécanisme est limité à la phase du début de l'altération et ne se produit donc que sur une distance relativement faible.
- D'un autre côté, l'engagement au sein d'un ion H.H.P. permet à l'ion Fe^{3+} d'échapper aisément à la complexation silico et organo-métallique. Ces deux mécanismes, s'ils se réalisent tout au début de l'altération (présence d'ions Fe^{3+} et hydroxo peu polymérisés), donnent des produits très stables et solubles, qui pourront provoquer une exportation très importante du fer. Quand, par suite de changement des conditions physico-chimiques le fer est contraint, à quitter l'ion H.H.P., il se trouve toujours en présence d'un excès d'ions $(\text{OH})^-$. Les complexes hydroxo de fer, qui en résultent obligatoirement, ne réagissent que partiellement avec l'acide silicique et les acides organiques, donnant des complexes mixtes, insolubles ou très peu stables.

Considérées *séparément*, les conséquences résultant de l'engagement du fer dans l'ion H.H.P. paraissent paradoxales : possibilité de migration, en même temps qu'un empêchement à la formation de complexes solubles susceptibles de migrer. En revanche, considérées *ensemble*, elles font apparaître *l'existence d'un seul mécanisme dont la conséquence globale est l'inhibition, en présence des éléments traces de transition, de la réactivité de l'ion Fe^{3+} vis-à-vis des autres constituants majeurs de la solution d'altération, et sa stabilisation sous forme d'hydroxyde.*

En ce qui concerne les éléments traces, leur engagement dans l'ion H.H.P. a pour conséquence qu'on ne les retrouve pas sous forme de minéraux secondaires autonomes dans les altérations, en milieu lessivant-oxydant. Ils précipitent avec le fer sous forme d'hydroxyde mixte, ou bien ils sont éluviés sous forme d'ions hydroxylés lors de la dissociation des ions H.H.P.

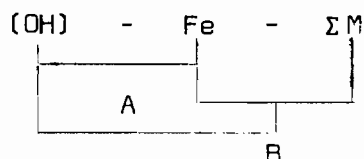
X. ETUDE DE L'INDIVIDUALISATION DES CONSTITUANTS FERRIFERES DANS LE MILIEU SUPERFICIEL.

Le travail expérimental effectué précédemment (cf. deuxième et troisième partie) a été conduit en respectant un certain nombre de conditions, qui correspondent sensiblement à celles qui existent dans le milieu naturel. La démarche expérimentale utilisée a conduit à mettre en évidence une *interaction entre les éléments de transition*, se traduisant par la formation d'ions H.H.P.. Les conséquences pédogénétiques de cette interaction viennent d'être exposées dans le chapitre IX.

L'étude expérimentale sur l'hydroxyde pur, réalisée dans les mêmes conditions que précédemment, nous a également montré que la *disponibilité en ions $(OH)^-$* joue un rôle fondamental sur les propriétés et la nature des composés engendrés et est même responsable de leur comportement ultérieur. Quand il est question du fer en présence des autres éléments de transition (cas de la lithosphère), c'est la disponibilité en ions $(OH)^-$ qui, en outre, détermine *l'importance de l'interaction Fe - ΣM et la composition de l'hydroxyde mixte*.

Or, nous avons constaté que d'autres conséquences de l'interaction Fe - ΣM , que celles étudiées dans le chapitre précédent, peuvent apparaître au cours de la formation et de l'évolution de l'hydroxyde mixte. Elles concernent, d'un part les propriétés de celui-ci et d'autre part la vitesse et le sens de sa cristallogenèse. On peut donc attribuer également aux éléments traces de transition un rôle fondamental dans *la cristallogenèse des composés du fer*.

Dans le milieu superficiel, ces deux facteurs : disponibilité en ions $(OH)^-$ et influence des éléments traces, font partie d'un mécanisme global, celui relatif à l'individualisation des composés ferrifères. Cependant, il s'avère indispensable de les étudier successivement et séparément, si l'on veut pouvoir faire la part de leur action spécifique. C'est ce que nous allons effectuer dans ce chapitre en suivant le raisonnement schématisé ainsi :



A. Mécanisme de la cristallo-genèse des hydroxydes de fer ; Rôle de la disponibilité en ions $(OH)^-$.

Les différents résultats obtenus, qui nous ont permis de comprendre le mécanisme de l'orientation de la cristallo-genèse des composés du fer, nous ont permis de porter un intérêt tout particulier au paramètre "disponibilité en ions $(OH)^-$ " et à essayer d'évaluer son comportement au cours de l'altération.

Ce paragraphe sera donc consacré à la relation entre la disponibilité en ions $(OH)^-$ et la nature des composés de fer, ainsi qu'à la conséquence pédogénétique de cette relation.

1. LA DISPONIBILITE EN IONS $(OH)^-$ DANS LES MILIEUX D'ALTERATION.

En fait que nous avons pu, à l'aide des résultats expérimentaux, aboutir à des conclusions nouvelles pouvant intéresser le milieu naturel, il est indispensable de savoir si les conditions de l'expérience que nous avons retenues se rapprochent réellement de celle existant dans la nature. Il s'agit plus particulièrement de la *disponibilité en ions $(OH)^-$* , dont le rôle sur les propriétés de l'hydroxyde de fer est envisagé ici.

Si la présence d'une quantité élevée d'ions métalliques dans les espaces intercrystallins des roches au tout début d'altération, et en particulier d'ions des éléments de transition, peut être considérée comme une donnée acquise, il n'en est pas de même quant à l'origine et à la disponibilité en ions $(OH)^-$ au sein de la solution d'altération. L'hypothèse, qui est généralement acceptée, fait état des résultats de STEINER et CARRON (1848) et suggère une abondance d'ions $(OH)^-$ dès le début de l'altération (*). Ces résultats ont été souvent évoqués pour expliquer le comportement des éléments chimiques au cours de l'altération, par exemple la mise en solution de l'aluminium à partir de certains minéraux (DELVIGNE - 1965). Or, notre point de vue sur cette question, qui a orienté la démarche expérimentale adoptée, est différent du fait du caractère tout à fait *artificiel* que l'on est amené à attribuer à ces résultats.

Ceci étant, il nous faut examiner maintenant de plus près les rapports entre le pH et la disponibilité en groupes (OH) dans les milieux d'altération. Le raisonnement thermodynamique sur lequel se base la mesure potentiométrique du pH, en admettant un équilibre constant entre les ions H^+ et $(OH)^-$, ne peut-être appliqué à des solutions de concentration élevée dans

(*) - Ces auteurs ont pulvérisé des minéraux primaires en présence d'un faible volume d'eau et ont mesuré, par potentiométrie, un *pH d'abrasion* supérieur à 10 pour la plupart des minéraux ferro-magnésiens.

lesquelles les différents ions interfèrent entre eux. Par conséquent, la valeur du pH ne peut dans tous les cas, et plus particulièrement dans celui de solutions inter et intracristalline, être utilisée pour évaluer convenablement la concentration en ions $(OH)^-$. En second lieu, il est raisonnable de penser que la dissociation des premières molécules d'eau au sein de la solution d'altération imprégnant les minéraux, ne suffit pas à pourvoir au besoin en ions $(OH)^-$ de tous les ions métalliques "secs" disponibles pendant cette étape de l'altération. La complexation spontanée $M - (OH)$ aurait plutôt la tendance à appauvrir le système en ions $(OH)^-$ et à l'enrichir en protons, en accélérant la dissociation hydrolytique.

Nous considérons donc que la *caractéristique fondamentale du début de l'altération des minéraux primaires se trouve dans l'existence d'une faible $C_{(OH)}$ relativement au C_M* .

En revanche la quantité d'ions $(OH)^-$ s'accroît lors du développement de l'altération, aussi bien d'une façon absolue que d'une manière relative. En effet, le volume d'eau qui entre au contact du minéral augmente à mesure que l'altération progresse. En même temps, la solution d'altération s'enrichit en d'autres composants susceptibles de libérer des ions $(OH)^-$. Ainsi, si l'on tient compte de la conception de WEYL (1951) sur la structure de l'ion silicaté, l'altération des silicates primaires peut être considérée comme un véritable réservoir d'ions $(OH)^-$ libérés lors de la dépolymérisation des anions silicatés. L'ion Fe^{3+} , ayant un pouvoir de coordination élevé, est alors capable de capter directement un certain nombre de ces groupes (OH) , qui ne proviennent pas directement de la solution.

Par conséquent, dans le cas d'une solution d'altération, la quantité d'ions $(OH)^-$ disponibles pour la complexation avec l'ion Fe^{3+} ne peut pas être évaluée à l'aide de la seule valeur du pH.

Ce raisonnement nous permet de voir que la *caractéristique principale d'une solution d'altération*, en ce qui concerne les éléments étudiés, est sa *disponibilité en ions $(OH)^-$ et non sa concentration en protons*. Dans ces conditions, le mérite principal d'un tel raisonnement est de nous avoir obligé à étudier les composés engendrés en fonction de la richesse du système en ions $(OH)^-$ par rapport aux ions métalliques ($R \text{ mol } (OH)/M$), et ce *indépendamment du pH*. Nous avons ainsi évité l'erreur commise par la plupart des chercheurs, qui consiste à limiter l'étude de l'hydroxyde de fer aux valeurs de pH observées le plus fréquemment au sein de la solution d'altération.

2. FACTEURS DETERMINANT LA PRECIPITATION DES DIFFERENTS TYPES D'HYDROXYDES DE FER : PRESENTATION DES GRANDES TENDANCES CRISTALLOGENETIQUES.

Au cours de notre travail expérimental, qui avait pour but de vérifier le comportement du fer en solution aqueuse pour une C_M élevée (cf. chap. IV. B. 3.), la formation de l'hydroxyde de fer a été observée pour un R mol (OH)/Fe *nettement inférieur* à 3. La signification de cette observation capitale qui a orienté la suite de nos recherches dans ce domaine (*), est la suivante: une partie des ions Fe^{3+} , *faisant partie du précipité*, n'est pas complètement complexée par les groupes (OH), mais elle reste, soit partiellement hydratée, soit liée aux autres donneurs d'électrons présents. Un tel hydroxyde continue à consommer des ions (OH)⁻, lors de l'accroissement ultérieur de la disponibilité du milieu, pour aboutir à une complexation plus complète des ions métalliques.

Ceci nous permet de conclure à la possibilité *d'existence d'une série d'hydroxydes de fer (III) différents par leur degré de complexation OH*, celle-ci est jugée d'après la quantité d'ions (OH)⁻ consommés au cours de la formation (R mol Δ (OH)/Fe - cf. chap. IV. B. 1).

Nous avons alors abordé l'étude détaillée des propriétés et du comportement des hydroxydes de fer ayant un R mol (OH)/Fe différent. Une telle démarche rapproche notre travail expérimental des conditions du milieu naturel où les ions en présence ne sont pas toujours en proportions stœchiométriques (R mol (OH)/Fe = 3). D'un autre côté, cette démarche nous éloigne de la conception actuelle voulant que l'hydroxyde de fer soit considéré comme étant un produit ayant une composition donnée et constante.

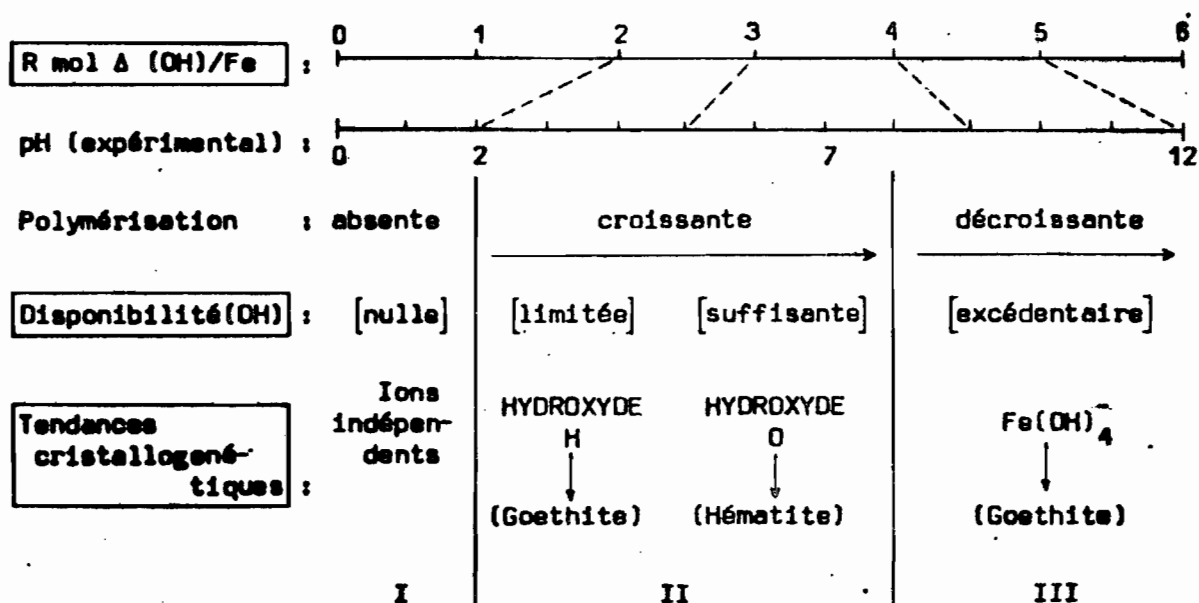
Nous avons constaté que les hydroxydes engendrés pour des disponibilités en ions (OH)⁻ *différentes* ont des propriétés *très différentes* (cf. chap. VI. B. 2). Il s'agit aussi bien de la couleur, du volume, de la densité, de la teneur en eau, que de la taille des particules élémentaires et vraisemblablement encore d'autres propriétés que nous n'avons pas étudiées dans ce travail, orienté plus particulièrement vers l'interaction entre le fer et les autres éléments de transition.

Le comportement des hydroxydes, caractérisés par un R mol (OH)/Fe différent au cours de la cristallisation est également différent, aussi bien du point de vue de la vitesse de cristalli-

(*) - Ceci n'aurait pas pu être réalisé si nous n'avions tenu compte que du pH de précipitation de l'hydroxyde.

sation que de la qualité de celle-ci. De plus, nous avons constaté l'existence d'une corrélation entre la *disponibilité en ions $(OH)^-$* dans le système initial, conditionnant le R mol $(OH)/Fe$ de l'hydroxyde, et la *direction de la cristallogénèse*. Il s'agit là d'une constatation essentielle du fait que le mécanisme de l'orientation de la cristallogénèse des composés du fer, dans le milieu naturel, n'a pas encore reçu d'explication.

Les principaux points des résultats expérimentaux relatifs à la corrélation entre la disponibilité en ions $(OH)^-$ et la nature minéralogique des composés néoformés ont été repris synthétiquement et présenté sous la forme de schéma :



On distingue trois domaines :

Domaine I - pour un R mol $(OH)/Fe \leq 1$, se caractérisant par l'absence de polymérisation des ions présents. Cet état est fugace, car il concerne seulement le tout début de l'altération.

Domaine II - pour des valeurs comprises entre $1 < R \text{ mol}(OH)/Fe \leq 3$ (4 par ex), se caractérisant par une polymérisation proportionnelle à la disponibilité en ions $(OH)^-$. Les hydroxydes engendrés évoluent aussi bien vers les minéraux purs du type $FeOOH$ et Fe_2O_3 que vers leur mélange. Ce domaine concerne le cas général de l'altération en milieu oxydant-lessivant.

Domaine III - Pour des R mol (OH)/Fe $\gg$ 3, caractérisé par l'existence d'une dépolymérisation proportionnelle à la disponibilité en ions (OH)⁻ et par l'apparition de monomères Fe(OH)₄⁻. Les hydroxydes engendrés évoluent, en fonction du degré de la dépolymérisation, soit comme précédemment vers deux formes minérales, soit vers la goethite seule. Cependant, ce domaine ne doit à notre avis concerner qu'exceptionnellement le milieu naturel et son intérêt est plutôt théorique (confrontation de nos résultats avec ceux des autres auteurs).

3. LEUR EVOLUTION CRISTALLOGENETIQUE.

Quelques observations sont nécessaires pour une meilleure compréhension de la corrélation constatée et schématiquement présentée ci-dessus. Tout d'abord un tel diagramme ne permet pas de conclure quant à la relation qui peut exister entre les hydroxydes engendrés et les minéraux qui en résultent. Or, nous avons constaté qu'une relation existe comme cela a été schématisé (cf. fig. 38.A).

L'équilibre B $\rightleftharpoons$ C, se situant dans le domaine II qui concerne précisément le cas général de l'altération en milieu oxydant-lessivant, est d'un intérêt tout particulier. En effet, le passage d'un hydroxyde-H vers un hydroxyde-D et vice-versa est possible tant que la déshydratation n'a pas eu lieu. D'autres facteurs, dont le plus important est le temps, influencent également cet équilibre. Avec le temps, même sans l'intervention de la déshydratation, le passage d'un type d'hydroxyde à l'autre devient de plus en plus lent et incomplet, surtout dans le sens B $\rightarrow$ C, par suite de la condensation très rapide de certains groupes (OH) de l'hydroxyde-H peu polymérisé. Il en est de même pour la transformation C $\rightarrow$ D qui ralentit considérablement avec le temps; celle-ci serait conditionnée par la présence d'un excès d'ions (OH)⁻ et facilitée par l'accroissement de la température (SCHWERTMANN - 1955).

Tout autre équilibre entre les différents composés du fer figurant sur le schéma de la figure 33 A, par transformation directe (topotactique), paraît difficilement réalisable au cours d'une évolution en milieu oxydant-lessivant, vu les conditions expérimentales nécessaires. A cet effet, il est bon de préciser que la méthode expérimentale utilisée, notamment le lessivage à l'eau pure (cf. chap. VI.A.2), n'a aucun effet sur les équilibres discutés ici. Quelles que soient la vitesse de percolation et la durée du contact échantillon - eau, l'hydroxyde préalablement formé cristallise sous la forme à laquelle il est prédestiné.

Quant à la proportion respective des différentes espèces minérales en fonction de la disponibilité en ions (OH)⁻ nous avons essayé de la présenter graphiquement (cf. fig. 38 B).

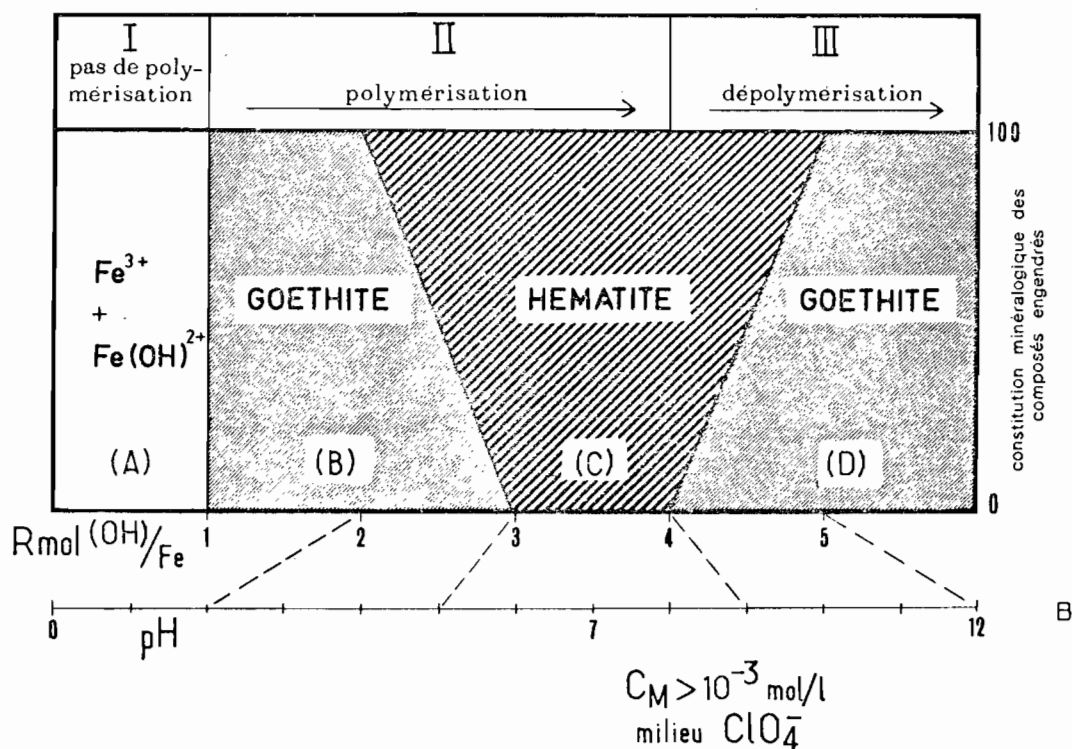
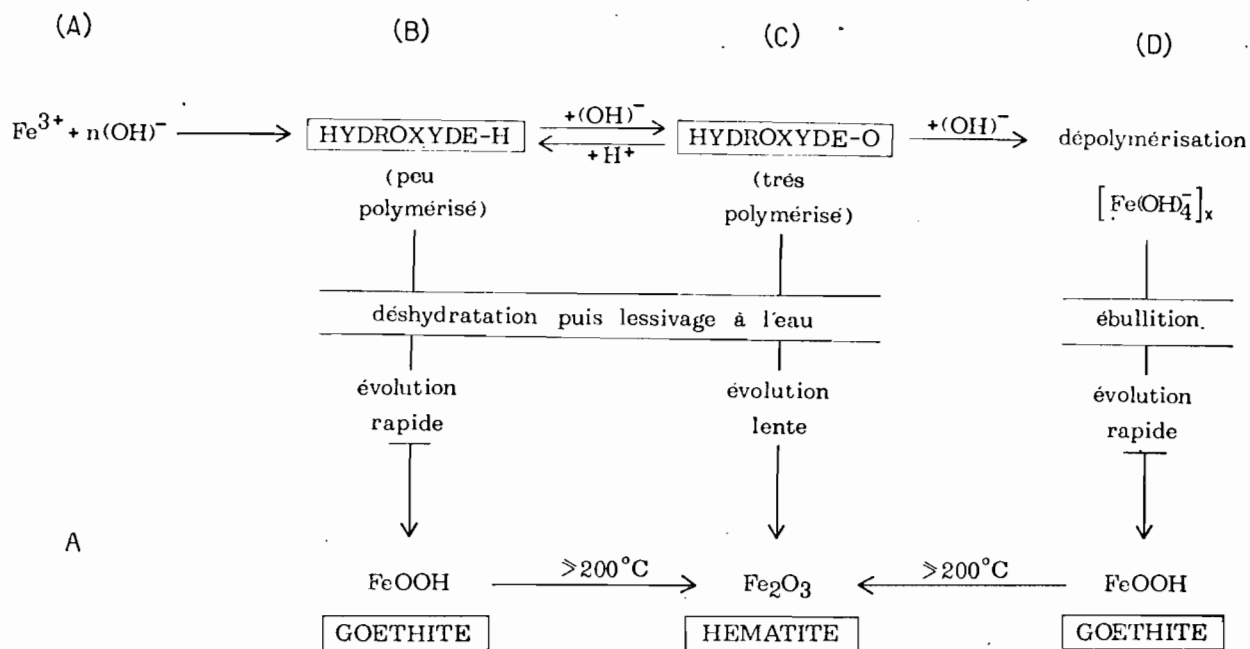


Fig. 38 - A : Equilibre entre les hydroxydes et les minéraux qui en résultent.
 B : Relation entre la composition minéralogique et la disponibilité en ions (OH)⁻ du milieu.

mais les limites entre ces différentes formes minérales sont approximatives du fait qu'elles varient en fonction de C_M dont nous n'avons pas tenu compte dans ce graphique.

Nous avons constaté également que bien d'autres facteurs sont susceptibles de déplacer ces limites, notamment celles correspondant à A — B et B — C (cf.fig.38). Il s'agit d'interaction avec d'autres ions présents dans le système (cf.chap. VI.C et VII.A), dont nous discuterons plus loin le rôle sur la cristallogenèse de l'hydroxyde de fer.

4. ESSAI SUR LE MECANISME DE L'ORIENTATION DE LA CRISTALLOGENESE.

De nombreux travaux ont été consacrés ces dernières années au problème du comportement de l'hydroxyde de fer au cours du vieillissement. Cependant, aucune explication cohérente n'a été proposée concernant le mécanisme de l'orientation de sa cristallogenèse dans le milieu naturel. Nous n'allons pas revenir sur les causes d'un tel état de choses, car elles ont été exposées précédemment (cf.chap.VI).

En revanche, le travail expérimental que nous avons réalisé, en suivant la conception originale de l'altération en milieu oxydant-lessivant concernant notamment les paramètres principaux de la complexation Fe - (OH), C_M et $C_{(OH)}$ (cf.chap. VI.A.1 et VIII.A), a permis de proposer une hypothèse sur le mécanisme en cause. Cette hypothèse coordonne parfaitement les résultats expérimentaux et les considérations théoriques, et sa valeur peut être valablement jugée d'après ce qu'elle apporte dans la compréhension des phénomènes naturels. A cet effet, nous allons exposer succinctement cette hypothèse et chercher sa place dans le contexte naturel.

x x
x

Le rôle de l'environnement d'un atome métallique engagé dans une structure sur le type de sa liaison n'est pas une idée nouvelle. En effet, NEWNHAM et DE HAAN (1962) ont déjà suggéré, en étudiant les oxydes purs des éléments de transition, l'importance de la disposition des atomes métalliques, donc de leur interaction, sur la distance et l'énergie de la liaison M - O.

Pour expliquer nos résultats expérimentaux et plus précisément la corrélation observée entre la disponibilité en ions $(OH)^-$ au cours de la formation de l'hydroxyde et la nature minéralogique des composés engendrés, nous avons de même été amené à faire intervenir *le rôle de l'environnement de l'atome de fer sur la réalisation des divers types de liaison Fe - $(OH)^-$* . D'après notre hypothèse, *l'énergie de la liaison qui en résulte, se reflétant sur la vitesse de déshydratation, serait à l'origine du comportement ultérieur de l'hydroxyde et de l'orientation de la cristallogénèse.*

Les éléments essentiels de cette hypothèse que nous avons exposée précédemment en détail (cf. chap. VI.B.3.), de même que les observations expérimentales qui la motivent, sont réunis dans le tableau synoptique 41.

A l'appui de notre hypothèse, on peut citer les données de TOWE et BRADLEY (1967), qui ont déjà insisté sur l'inégalité de certaines orbitales électroniques au sein d'un hydroxyde prédestiné à engendrer l'hématite, pour expliquer l'engagement de l'eau dans la structure cristalline. D'après ces auteurs, même la valeur du moment magnétique global de l'hématite ne peut s'expliquer si l'on ne fait pas intervenir la nature partiellement ionique et partiellement covalente des liaisons Fe - O. Nous avons donc de bonnes raisons de penser que *le comportement des groupes $(OH)^-$ en différentes positions provient de la nature de leur liaison avec l'atome métallique*; Celle-ci serait plus ionique dans le cas de la liaison de type α et plus covalente dans le cas de liaisons de types β et γ .

Notons enfin que dans le milieu naturel, les ions $(OH)^-$ sont en compétition permanente avec d'autres donneurs d'électrons, pour occuper les sites de coordination de l'atome métallique. L'absence du double pont hydroxo (liaison de type γ), caractérisant l'hydroxyde tridimensionnel, peut venir de l'engagement préalable et partiel du fer dans un autre complexe, et non obligatoirement de la faible disponibilité en ions $(OH)^-$. Par conséquent, au cours de l'estimation du rôle de la disponibilité en ions $(OH)^-$ sur la cristallogénèse des composés du fer en milieu naturel, il faut tenir compte nécessairement de la présence des *autres* composants de la solution d'altération.

5. APPLICATION AUX PHENOMENES NATURELS ET EN PARTICULIER A LA PEDOLOGIE.

Pour être en mesure de vérifier la valeur de l'hypothèse que nous avons proposée, il faut rechercher dans la nature des exemples pour lesquels :

- les conditions du milieu nous permettent d'évaluer avec certitude la disponibilité en ions $(OH)^-$,

TABLEAU 41

OBSERVATIONS (Travail expérimental)	INTERPRETATION	
	(Signification)	(Conséquences - Hypothèse)
DISPONIBILITÉ EN IONS (OH) ⁻ LIMITÉ		
Formation de l'hydroxyde à un R mol (OH)/Fe > 1 et < 3.	Atomes Fe sont asymétriques, liaisons possibles : -OH, -(OH) ₂ ⁻ , (H-OH), anions.	Réalisation de structures privilégiées avec degré de polymérisation très faible : HYDROXYDE-H
Cristallisation spontanée de l'HYDROXYDE-H en FeOOH sous l'effet de l'eau percolante.	Condensation facile pour certains groupes (OH).	Existence au sein de l'HYDROXYDE-H de liaisons Fe - (OH) avec une énergie différente : - avec une énergie élevée, liaison à un seul atome métallique (type α). - avec une énergie faible, faisant partie du pont entre deux atomes Fe asymétriques (type β).
Cristallisation de l'HYDROXYDE-H en Fe ₂ O ₃ sous l'effet de la température > 200°C seulement.	Condensation très difficile pour certains groupes (OH), ceux-ci entrent dans le minéral FeOOH.	
DISPONIBILITÉ SUFFISANTE EN (OH) ⁻		
HYDROXYDE-H continue de consommer les ions (OH)	Complexation plus complète, atomes Fe sont symétriques, liaison possible : -(OH) ₂ ⁻ .	Réalisation de structures tridimensionnelles à partir des structures privilégiées : HYDROXYDE-O
Cristallisation très lente de l'HYDROXYDE-O en Fe ₂ O ₃ sous l'effet de l'eau percolante.	Condensation relativement difficile pour les groupes (OH) entre deux atomes de Fe symétriques.	Existence au sein de l'HYDROXYDE-O de liaisons Fe - (OH) ayant toutes une énergie égale (type γ). Valeur de l'énergie impliquée : α > γ > β
Transformation topotactique : HYDROXYDE-O → HYDROXYDE-H par l'addition de protons.	Dépolymérisation des structures tridimensionnelles par dissociation de certains ponts -(OH) ₂ ⁻ .	La structure privilégiée est la maille élémentaire de deux hydroxydes ; l'HYDROXYDE-H a bien deux types de groupes (OH) : -(OH) ₂ ⁻ et -OH.

TABLEAU 42

TYPES DE SOLS		CONDITIONS GÉNÉRALES	CONSÉQUENCES	DISPONIBILITÉ en ions (OH) ⁻
SOLS DES RÉGIONS TEMPÉRÉES		Température faible	Dissociation hydrolytique lente	faible
		Altération des silicates faible	Absence de réserve en groupes (OH)	faible
		Acides organiques abondants	Dissociation hydrolytique rétrogradée, complexation organo-métallique	faible
		Tendance évolutive vers : FeOOH (goethite)		
SOLS TROPICAUX	Sommet de colline et horizons de surface	Température élevée	Dissociation hydrolytique rapide	élevée
		Percolation rapide	Solution peu chargées, hydrolyse puissante	élevée
		Altération des silicates très poussée	Réserve en groupes (OH) abondante	élevée
		Minéralisation rapide des acides organiques	Complexation Fe - (OH) n'est pas gênée	suffisante
		Tendance évolutive vers : $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (stilpnosidérite) et Fe_2O_3 (hématite)		
	Bas de pente (et horizons profonds*)	Température plus basse ^(*)	Dissociation hydrolytique plus lente	plus faible
		Percolation ralentie	Solution enrichie, hydrolyse rétrogradée	faible
		Altération des silicates plus lente	Réserve en groupes (OH) moindre	plus faible
		Tendance évolutive vers : FeOOH (goethite)		

(*) La température basse ne concerne ici que le cas des horizons profonds.

- les formes plus fréquentes d'existence des composés du fer sont bien connues.

Ces exemples sont nombreux et on en trouve aussi bien à l'échelle d'un continent ou d'un paysage qu'à l'échelle d'un profil ou d'un horizon de sol. Nous présenterons des éléments de comparaison entre les sols des régions tempérées et ceux des régions tropicales sous forme d'un tableau synoptique (42).

Ces résultats, concernant les cas généraux des évolutions pédologiques ainsi que les situations les plus courantes, représentent incontestablement une confirmation de la valeur de notre hypothèse. Il en est de même pour un certain nombre de cas spécifiques que nous allons citer ici rapidement :

- Un de ces cas est l'évolution podzolique dont la caractéristique principale est la faible disponibilité en ions $(OH)^-$, due à la présence d'une quantité élevée d'acides organiques peu polymérisés (pH très acide). Les composés de fer qui en résultent cristallisent essentiellement sous forme de goethite.

- Un autre cas est celui de l'évolution du fer dans les sols ferrallitiques-ferritiques (*) de Nouvelle-Calédonie, où il représente 60 à 90% du total, vers un mélange de composés "amorphes" et de goethite (NALGVIC et QUANTIN - 1972). Il s'agit, à notre avis, d'un hydroxyde-H, puisqu'il évolue vers la goethite comme on peut le constater par exemple entre le moment du prélèvement et l'analyse au laboratoire (LAMOURLOUX et QUANTIN - 1973). Dans ce sol formé sur matériau exceptionnellement riche en ions métalliques et pauvre en silicates, il est probable que la dissociation hydrolytique ne puisse assurer une disponibilité en ions $(OH)^-$ suffisante pour aboutir à une polymérisation tridimensionnelle, donc à un hydroxyde-O et à l'hématite. Or, ces sols sont particulièrement riches en éléments traces de transition, qui justement empêchent cette polymérisation et favorisent par la même la formation de goethite, lorsque la disponibilité en ions $(OH)^-$ est limitée (cf. chap. VII.A).

- Un autre cas est celui de l'individualisation, dans des sols tropicaux contenant de la goethite et de l'hématite, d'une zone de goethite pure au niveau des racines des plantes. La cause serait, encore une fois, une disponibilité limitée en ions $(OH)^-$ comme conséquence d'une dissociation hydrolytique particulièrement rétrogradée en présence des excréments racinaires acides.

(*) - Il a été proposé par LATHAM, et al. (1972) de désigner ainsi des sols constitués essentiellement d'hydroxydes ferriques, pauvres en aluminium et dépourvus de minéraux argileux.

Enfin, l'hypothèse proposée permet de constater que la formation de la goethite n'exige pas la présence d'ions Fe^{3+} et ne s'effectue pas en deux temps par dissolution de l'hydroxyde de fer comme l'ont prétendu FEITKNECHT et MICHAELIS (1962) et comme cela a été admis par SCHWERTMANN (1966) et SCHWERTMANN et FISCHER (1973). La goethite se forme *directement* à partir d'un hydroxyde très peu polymérisé, qui apparaît généralement au cours d'une complexation incomplète des ions Fe^{3+} . La taille de la micelle élémentaire d'hydroxyde ainsi formé est très faible (quelques à une dizaines d'Å) et sa cristallisation très rapide ; elle échappe alors aisément à l'observation. Dans des conditions particulières, cet hydroxyde semble pouvoir se former aux dépens d'un hydroxyde tridimensionnel, prédestiné à engendrer l'hématite, soit par dépolymérisation soit par modification structurale intervenant sous l'effet des ions Fe^{2+} (CHUKHROV et al. 1972).

B- Evolution des hydroxydes mixtes ; Influence des éléments traces sur les processus de cristallogénèse.

Le rôle des éléments traces de transition dans les mécanismes intéressant la géochimie et la minéralogie a déjà fait l'objet d'études expérimentales. Paradoxalement, leur influence a le plus souvent été étudiée dans la néoformation des silico-aluminates (CAILLERE et HENIN - 1962, HENIN et CAILLERE - 1963, SIFFERT et WOLFF - 1967, WILLIAMSON - 1970), que dans la cristallogénèse des composés du fer (*). Or, les résultats que nous avons obtenus, d'une part en étudiant les altérations et les sols tropicaux (cf. chap. I à III) et d'autre part au cours des travaux expérimentaux (cf. chap. V à VII,) montrent que le rôle le plus important des éléments traces de transition, en ce qui concerne la pédogénèse, est précisément leur possibilité *d'interaction avec le fer*.

Il s'agit, en effet, d'un mécanisme géochimique qui attribue aux éléments traces de transition un rôle fondamental dans la cristallogénèse des composés du fer et dont le fonctionnement dans le milieu naturel permet de mieux comprendre le comportement du fer au cours de l'altération.

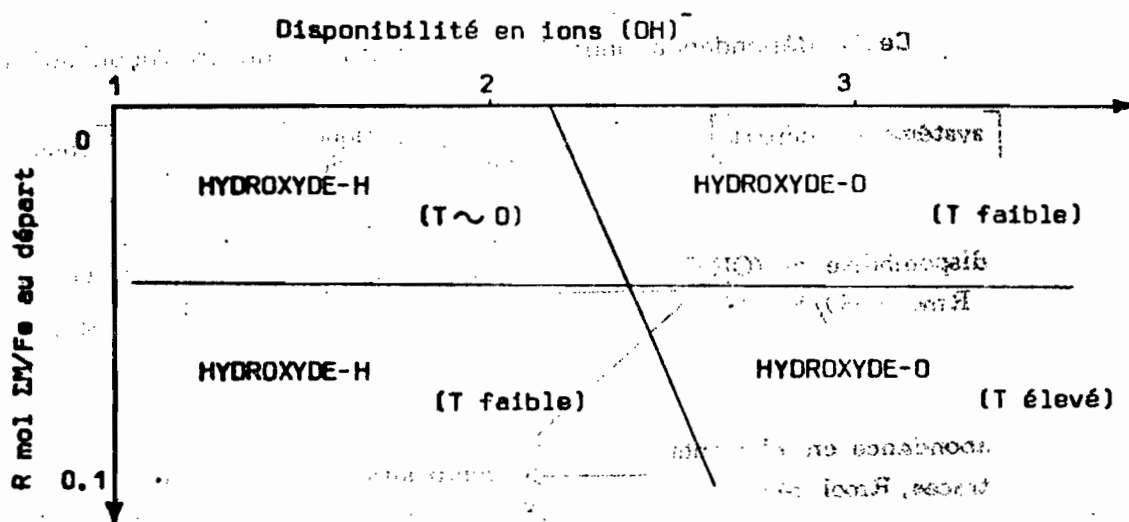
Le paragraphe présent sera consacré à un examen du rôle des éléments traces dans la cristallogénèse des composés ferrugineux, ainsi qu'à la signification pédogénétique des résultats obtenus.

(*) Seuls quelques travaux, ayant trait à la métallurgie, ont été consacrés aux conséquences de la présence des éléments traces au sein des composés du fer (FURUICHI et al. - 1969, INOUE et al. - 1971 et 1972).

1. FACTEURS DETERMINANT LA NATURE ET LA COMPOSITION DE L'HYDROXYDE MIXTE.

Le mécanisme de l'interaction entre le fer et les autres éléments de transition dépend d'un certain nombre de facteurs, notamment de $C_{(OH)^-}$, $R \text{ mol M/Fe}$ et C_{Fe+M} (cf. chap. V.B et VII.A). Il nous semble indispensable de rappeler ici quelle est la relation d'une part entre ces facteurs et la composition de l'hydroxyde mixte et d'autre part entre celle-ci et les propriétés et la nature des composés engendrés. De cette manière, il sera par la suite plus facile d'évaluer, sur les exemples du milieu naturel, le rôle des éléments traces dans la cristalllogénèse des composés du fer.

Nous avons vu précédemment qu'en milieu purifié, la disponibilité en ions $(OH)^-$ était le facteur fondamental, qui détermine la nature de l'hydroxyde engendré (cf. chap. IX.A). Cependant, l'hydroxyde de fer naturel renferme toujours une quantité d'éléments étrangers et, le plus souvent, d'éléments de transition (cf. chap. I et II). Il est donc important de s'assurer que le rôle de la disponibilité en ions $(OH)^-$ est effectif, même quand il s'agit de milieux mixtes. Les résultats que nous avons obtenus sur la nature de l'hydroxyde mixte en fonction de la disponibilité en ions $(OH)^-$, et pour les différentes teneurs en éléments traces au départ sont réunis dans le schéma suivant :



On constate donc que la présence des éléments traces ne change pas fondamentalement la nature de l'hydroxyde précipité. Dans le cas d'une disponibilité en ions $(OH)^-$ limitée, c'est l'hydroxyde-H, prédestiné à évoluer vers des composés de type $FeOOH$, qui se forme; alors que dans le cas d'une disponibilité en ions $(OH)^-$ élevée, c'est l'hydroxyde-O, prédestiné à engendrer les composés de type Fe_2O_3 , qui est obtenu. Toutefois, pour une disponibilité limitée en ions $(OH)^-$ et en présence d'une quantité élevée d'éléments traces, on observe que le domaine de formation de l'hydroxyde-H est élargi aux dépens de celui de l'hydroxyde-O.

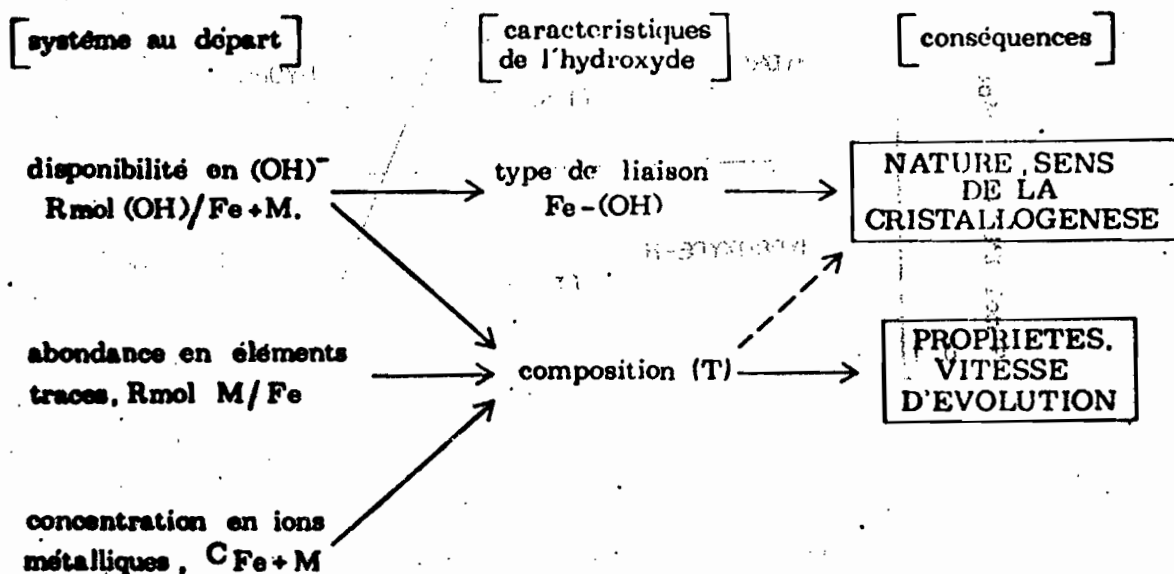
La différence entre les hydroxydes obtenus pour une disponibilité différente en ions $(OH)^-$, et en présence d'une quantité identique d'éléments traces, porte sur le taux d'éléments traces renfermés par l'hydroxyde. Pour une disponibilité limitée en ions $(OH)^-$, une partie seulement des éléments traces est admise dans la composition de l'hydroxyde; alors que pour une disponibilité suffisante, c'est la totalité des éléments traces qui fait partie de l'hydroxyde. La disponibilité en ions $(OH)^-$ est un facteur limitant de l'engagement des éléments traces dans la structure de l'hydroxyde. Ceci permet de prévoir que l'hydroxyde-H renferme, en général, moins d'éléments traces que l'hydroxyde-O.

En plus de l'influence de la disponibilité en ions $(OH)^-$, la teneur d'un hydroxyde mixte en éléments traces dépend de l'abondance de ces éléments au départ ($R \text{ mol M/Fe}$)^(*). Pour une disponibilité égale en ions $(OH)^-$, c'est l'abondance des éléments traces du système qui détermine la composition de l'hydroxyde mixte ($T = \sum Mx10/Fe_2O_3$).

En fonction de ces deux paramètres toute une série de composés intermédiaires est possible, constitués d'un mélange de ces deux hydroxydes (-H et -O) et ayant une composition différente (T).

Nous avons constaté que les propriétés d'un hydroxyde dépendent beaucoup de sa composition, notamment de son contenu en éléments traces de transition. On peut donc considérer que les propriétés d'un hydroxyde mixte dépendent des caractéristiques du système au départ : disponibilité en ions $(OH)^-$, concentration en ions métalliques et abondance en éléments traces de transition.

Cette dépendance peut être schématisée de la façon suivante :



(*) - Rappelons que la concentration en ions métalliques au départ est également un facteur susceptible d'influencer la composition de l'hydroxyde mixte. Pour une concentration élevée ($C_{Fe+M} > 10^{-3} \text{ mol/l}$) et en présence d'une quantité élevée d'éléments traces (à partir de $R \text{ mol M/Fe} > 0,1$), il se forme des ions H.H.P. (cf.chap.IX.A). La formation d'un hydroxyde, quelle que soit la disponibilité en ions $(OH)^-$, se produit avec ou sans intervention de la dilution et de la dissociation de ces ions. Or, dans ces deux cas, la composition de l'hydroxyde mixte est très différente (cf.chap.V.C.1).

2. EVOLUTION CRISTALLOCHIMIQUE DES HYDROXYDES MIXTES.

Nous avons constaté précédemment que la présence d'éléments traces au sein des composés mixtes se manifeste d'une façon proportionnelle au rapport T, quel que soit le mode d'existence des éléments traces : substitution ou adsorption (cf. chap.VII.D). Ceci est également valable pour la vitesse d'évolution des composés mixtes sous l'effet d'une eau percolante. En effet, les résultats obtenus et schématisés dans le tableau synoptique 43 montrent que les hydroxydes ayant un rapport T faible apparaissent plus ou moins facilement aux rayons X, sous la forme des minéraux auxquels ils sont prédestinés ; alors que l'hydroxyde ayant un rapport T élevé se présente, même après une évolution plus longue, sous une forme amorphe aux rayons X.

TABLEAU 43.

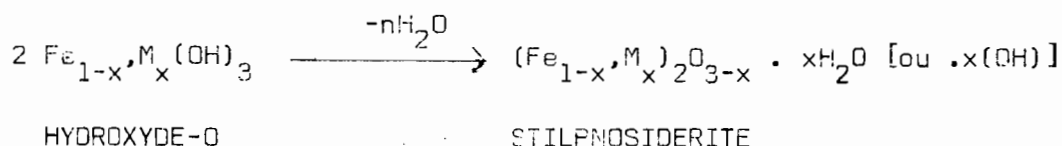
R mol M/Fe au départ	Disponibilité en ions $(OH)^-$ $3 > [R \text{ mol } (OH)/Fe + M] > 3$	
faible	HYDROXYDE-H (T très faible)	HYDROXYDE-O (T faible)
	GOETHITE	HEMATITE
élevé	HYDROXYDE-H (T faible)	HYDROXYDE-O (T élevé)
	GOETHITE	STILPNOSIDERITE

- les valeurs de T considérées sont celles fréquemment observées dans les composés naturels.
- la STILPNOSIDERITE ne donne pas de diagramme X.

Ceci concerne plus souvent l'hydroxyde-O, dont les conditions de formation sont favorables à la réalisation d'un T élevé.

Nous avons cherché à déterminer par l'intermédiaire de méthodes plus fines (microscopie électronique, effet Mössbauer), quels sont les propriétés, la nature et l'état cristallographique de ces composés mixtes, en particulier des constituants amorphes, aux rayons X. Les résultats obtenus suggèrent que même un hydroxyde-O mixte possède une certaine organisation cristalline qui, soit devient visible aux rayons X au cours de l'évolution, si T n'est pas trop élevé (hématite substituée); soit reste indécélable lorsque T est élevé (stilpnosidérîte). Ainsi, tout paraît concorder pour dire que ce composé amorphe aux rayons X a une structure voisine de celle de l'hématite, avec un certain nombre d'atome de Fe remplacés par

des atomes des éléments de transition M. L'évolution de l'hydroxyde-O mixte peut être schématisée ainsi :



Dans le cas d'un hydroxyde-H, le rapport T est en général plus faible du fait des conditions de sa formation. Cependant, si les éléments traces sont très abondants au départ, ce rapport peut être élevé. Bien que la vitesse d'évolution d'un tel composé soit alors notablement ralentie par rapport à celle du composé correspondant de fer pur, les cristaux élémentaires sont toujours d'une taille qui permet leur identification aux rayons X. Il apparaît ainsi que le ralentissement de l'évolution, consécutif à la présence des éléments traces, est moindre dans le cas des structures de type FeOOH que dans le cas de celles de type Fe₂O₃.

On peut conclure que, par leur action sur la vitesse d'évolution, les éléments traces de transition jouent le rôle d'inhibiteur de l'évolution cristallogénétique des composés du fer. Ce rôle se manifeste déjà d'une façon évidente en présence d'une quantité relativement faible d'éléments traces, mais surtout pour une disponibilité suffisante en ions (OH)⁻. Le mécanisme de cette inhibition sera discuté plus loin.

La formation de stilpnosidérîte à partir d'un hydroxyde-O mixte, à la place d'hématite, ne peut pas être considérée comme un changement du sens de la cristallogénèse ; ces deux composés ont une structure de base identique. En revanche, l'élargissement du domaine d'existence de la goethite aux dépens de celui de l'hématite, observé en présence des éléments traces et pour une disponibilité limitée en ions (OH)⁻, représente un changement dans le sens de la cristallogénèse.

L'ensemble des conséquences de la présence des éléments traces sur le domaine d'existence des différentes formes des composés mixtes peut être représenté à l'aide du graphique de la figure 39 A.

Il s'agit d'un fragment de la figure 38 B (cf. chap. IX. A. 3) notamment du domaine II, qui concerne le cas général de l'altération en milieu oxydant-lessivant. Les limites entre les différentes formes des composés mixtes sont indiquées, comme précédemment, à l'aide de leur R mol (OH)/Fe + M de formation et sont valables pour une C_{Fe} + M et un R mol M/Fe donné.

On observe qu'avec la diminution du taux d'éléments traces, la proportion des ions H.H.P. décroît rapidement au profit de l'hydroxyde-H; la limite B—C tend vers celle observée précédemment entre la goethite et l'hématite (ligne interrompue, cf. fig. 39 A), en même temps que la stilpnosidérîte se rapproche

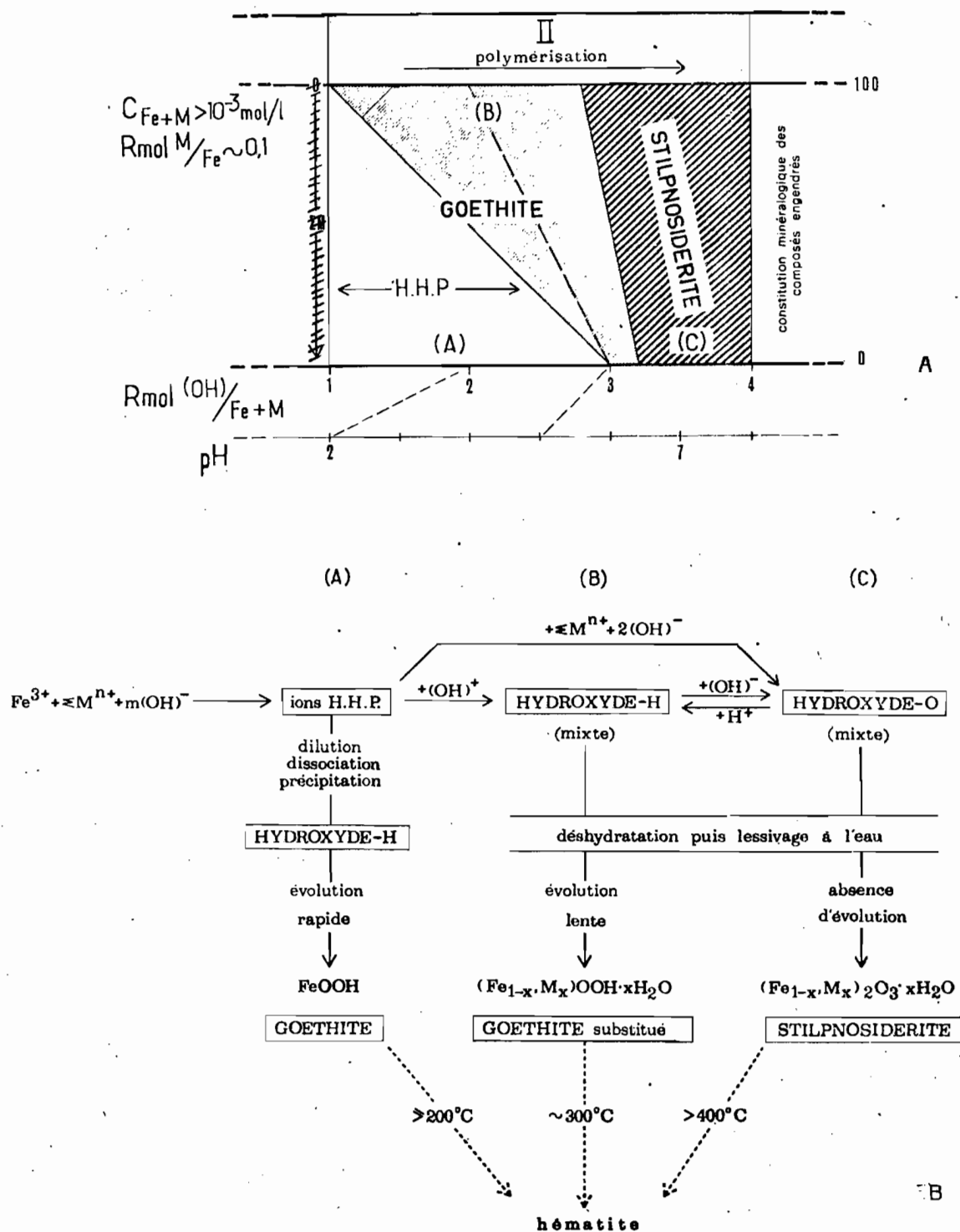


Fig. 39 - A : Domaine d'existence des différentes formes de composés mixtes en fonction de la disponibilité en ions $(OH)^-$ du milieu.
 B : Relation entre les différentes formes sous lesquelles les composés mixtes se présentent.

Cas de fer pur (cf. fig. 38 B)

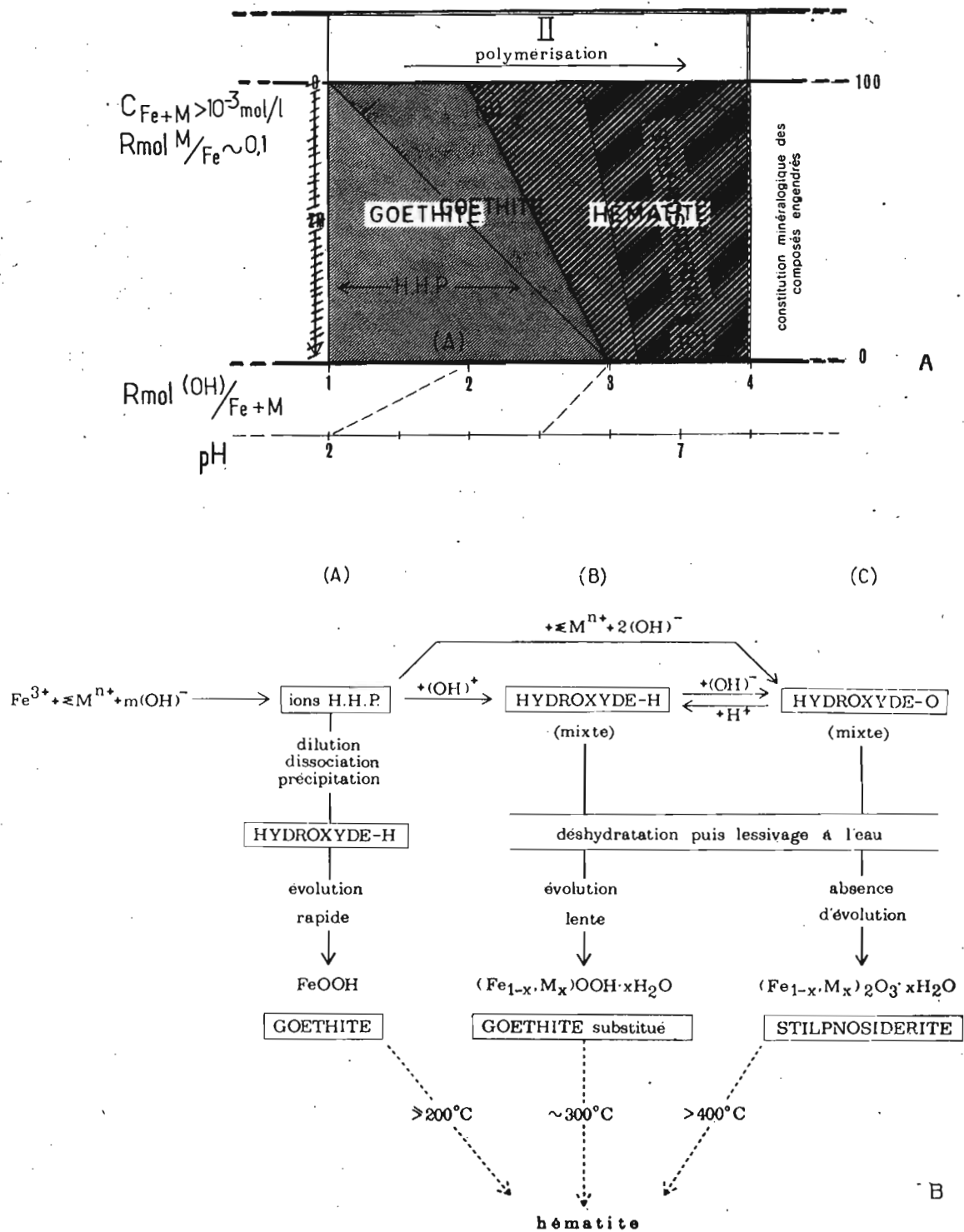


Fig. 39 - A : Domaine d'existence des différentes formes de composés mixtes en fonction de la disponibilité en ions $(OH)^-$ du milieu.
B : Relation entre les différentes formes sous lesquelles les composés mixtes se présentent.

de plus en plus de l'hématite.

Notons que ces limites peuvent être également modifiées en présence d'autres ions, soit réagissant avec les ions métalliques de transition, soit entrant en compétition avec ceux-ci pour capter les ions $(OH)^-$.

La relation qui existe entre les différentes formes sous lesquelles les composés mixtes, cristallisés ou non, peuvent se présenter, est schématisée sur la figure 39 B.

Rappelons une fois encore que l'équilibre $B \rightleftharpoons C$ est possible, tant que la déshydratation n'a pas eu lieu et que son ralentissement avec le temps est moindre pour les hydroxydes mixtes que pour les hydroxydes du fer pur (cf. chap. IX. A. 3).

En outre, l'évolution des hydroxydes mixtes, ainsi que la transformation topotactique des composés engendrés, nécessitent des moyens beaucoup plus énergiques qu'en l'absence des éléments traces. Ceci concerne aussi bien la durée du lessivage que la température de transformation.

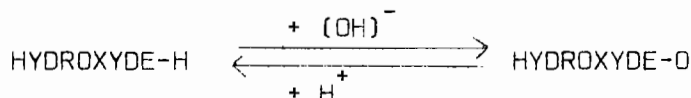
3. DONNEES SUR LE MECANISME D'INHIBITION DE LA CRISTALLOGENESE.

Pour être en mesure d'attribuer à l'action des éléments traces de transition, au cours de l'évolution des composés de fer, une signification correspondante à un véritable phénomène géochimique, il fallait en connaître le mécanisme, de façon à pouvoir en vérifier le fonctionnement au sein du milieu naturel. A cet effet, avant de discuter l'intérêt des résultats obtenus pour la compréhension du comportement du fer au cours de la pédogenèse, nous allons présenter l'essentiel du mécanisme en cause.



Les résultats expérimentaux obtenus précédemment nous permettent de distinguer deux phases dans la cristallogénèse des composés du fer :

- La première phase résulte de la condensation d'un certain nombre de ponts d'hydroxo en pont oxo. Cette condensation s'effectue très vite, étant donné que la réversibilité de l'équilibre :



est relativement de courte durée. Ainsi s'achève l'apparition des premières organisations cristallines. Cette première phase

correspond, de toute évidence, à l'altération des minéraux primaires et occupe, particulièrement en climat tropical, une petite place dans la cristallogénèse des composés du fer. La vitesse de cette organisation à petite distance, qu'on peut appelé *precrystallisation* au sens propre du terme, est relativement élevée, même en présence des éléments traces; ceci étant tout particulièrement vrai pour l'hydroxyde-H. Notons immédiatement que les résultats obtenus mettent complètement en doute l'existence, en milieu lessivant, de composés de fer *réellement amorphes*.

Rappelons que c'est au cours de cette phase de cristallogénèse que les conditions du milieu déterminent aussi bien la *nature* que la *composition* de l'hydroxyde mixte.

- La seconde phase concerne le processus de *grossissement des organisations cristallines réalisées précédemment* (accroissement des cristaux élémentaires) au cours duquel elles peuvent atteindre une taille suffisante vis-à-vis des rayons X ou de toute autre technique analytique. Ici il n'est plus question d'organisation pré cristalline, mais plutôt de *vitesse d'évolution cristalline*. Cette phase qui, est la plus longue, représente la plus grande partie de la cristallogénèse et se poursuit plus ou moins tout au long de la pédogénèse. C'est relativement à cette phase que se situe la plus grande partie des observations réalisées dans les études de sols.

La conséquence de la présence des éléments traces de transition, qui nous intéresse ici se manifeste principalement au cours de la seconde phase de la cristallogénèse des composés du fer. En effet, en présence de ces éléments, l'évolution est plus lente, et si le rapport T est très élevé, l'évolution est pratiquement inexistante. Le mécanisme de cette inhibition implique :

- la *déformation du réseau cristallin* consécutive à la substitution Fe - M, ce qui entraîne aussi l'engagement, au sein de la structure des composés mixtes, d'une quantité d'eau sous forme de groupes (OH) (probablement des ponts hydroxo résiduels.).
- l'existence d'une partie des éléments traces (sous forme de complexes hydroxo) *en position extracristalline*, en liaison avec la surface des structures cristallines élémentaires.

La conséquence de cet état de choses se manifeste par l'impossibilité de l'accroissement de ces structures élémentaires par accollement mutuel; la vitesse d'évolution cristallogénétique est faible ou nulle. L'évolution des composés mixtes ne peut donc être envisagée sans une élimination de la plus grande partie des éléments traces. Pour la fraction extracristalline de ces éléments, l'élimination est possible au cours d'un lessivage prolongé. En revanche, l'élimination des éléments traces intracristallins, en substitution isomorphe avec le fer, exige la destruction des organisations cristallines, ce qui est difficile même au cours d'un lessivage.

Ainsi, pour un rapport T élevé et voisin de celui des composés ferrugineux naturels "amorphes" aux rayons X, la taille des structures élémentaires est de l'ordre de quelques dizaines d'Å (par ex. 25 Å -effet Mössbauer) et se confond, même en utilisant les méthodes les plus précises avec l'état réellement amorphe. Un tel composé demeure *ultra-finement divisé (cristallisé)*, même au cours d'une pédogénèse de longue durée ; celle-ci peut être assimilée, dans le cas que nous étudions, à la seule action de l'eau percolante.

Rappelons encore que le fer et les éléments traces de transition ont les propriétés cristallo-chimiques très semblables, et occupent des situations identiques au sein des minéraux ferromagnésiens (cf. chap. I.B.). Au cours de l'altération, ces éléments sont libérés et précipitent simultanément, ce qui explique la présence permanente des éléments traces au sein des composés ferrugineux naturels (cf. chap. I.C et II.B). De ce fait, *l'inhibition de la cristallogénèse des composés du fer, et plus particulièrement la diminution de la vitesse d'évolution cristallogénétique, en présence des éléments traces de transition doivent être considérées comme un mécanisme géochimique très banal.*

4. DISCUSSION SUR LA NATURE ET LA SIGNIFICATION DES COMPOSÉS FERRUGINEUX AMORPHES DE LA PEDOGENESE.

Sous la dénomination de fer "amorphe", on considère actuellement en pédologie tous les composés ferrugineux ne donnant pas de diagramme par diffraction des rayons X et d'autre part aisément solubles dans des réactifs chimiques appropriés. Beaucoup de travaux ont été consacrés à l'étude de ces composés qui constituent une fraction importante de certains sols tropicaux. Cependant, le problème de leur formation et de leur persistance dans le milieu tropical lessivant, n'a pas encore reçu d'explications satisfaisantes. En effet, les travaux expérimentaux récents ont montré que certains constituants fréquents du sol, notamment les matières organiques (KATAOKA - 1959, SCHWERTMANN et al. 1968), peuvent entraver la cristallogénèse des composés du fer. D'autres auteurs ont suggéré que la réalisation d'une liaison avec les argiles peut également retarder la cristallisation (LAMOUROUX - 1971). Cependant, les mécanismes proposés cadrent mal avec les conditions dans lesquelles les composés du fer "amorphes" sont le plus souvent observés : les horizons B des sols ferrallitiques rouges sont généralement pauvres en matières organiques ; les arènes d'altération et certains horizons des sols jeunes contiennent encore peu de minéraux argileux.

Les résultats que nous avons obtenus permettent de tirer un certain nombre d'enseignements sur le comportement du fer au cours de la pédogénèse en milieu oxydant-lessivant, et plus particulièrement d'apporter quelques précisions sur la nature des formes amorphes (aux rayons X). Ainsi, nous avons constaté que la vitesse d'apparition des organisations cristallines au sein d'un hydroxyde

de fer est telle que la persistance de formes réellement amorphes au cours de la pédogénèse semble peu probable en dehors des minéraux en cours d'altération. Dans un matériau évolué, il s'agit déjà de composés ferrugineux organisés, avec un degré d'évolution différent et une taille des organisations élémentaires variable, comme l'est leur qualité cristallographique.

La caractéristique principale des composés ferrugineux, celle qui se révèle responsable de l'état ultra-finement cristallisé (crypto-cristallin), est bien leur contenu en éléments traces (T). La confrontation des résultats obtenus par différentes méthodes montre (cf.tab.44) que plus le rapport T est élevé, plus la taille des organisations cristallines élémentaires est petite, donc difficilement visible.

TABEAU 44

Produits d'évo- lution de L'HY- DROXYDE-O	T ($\Sigma Mx10/Fe_2O_3$)	Taille des microcristaux en A(*)	Rayons X	Effet Mössbauer (température) ambiante N ₂ liqui- de	
	> 8	< 25	-	-	+ -
STILPNOSIDERITE	4 - 8	25 - 100	-	+	+
HEMATITE	1 - 4	> 100	+	+	+

(+)= présence d'un diagramme caractéristique d'un composé cristallisé.

(*) D'après la spectroscopie Mössbauer.

Le rapport T est, comme nous l'avons vu ci-dessus, une caractéristique acquise au cours de la formation de l'hydroxyde, en fonction des facteurs, qui sont la richesse du système en éléments traces et la disponibilité en ions (OH)⁻. En milieu naturel, la richesse en éléments traces

résulte exclusivement de la nature de la roche mère, alors que la disponibilité en ions (OH)⁻ dépend en outre des conditions physico-chimiques qui caractérisent un type d'évolution pédologique : quantité de solution d'altération percolante, intensité de l'hydrolyse etc. Ainsi, en comparant deux sols présentant le même type d'évolution, donc avec une C_(OH) semblable, on constate (cf.tab.45) que le taux des composés crypto-cristallins est plus élevé pour celui qui est développé sur la roche la plus riche en éléments traces.

TABEAU 45

Roche mère		Sol ferrallitique rouge		
Type	T ($\Sigma M \times 10 / Fe_2O_3$)	C _(OH)	Taux des formes amorphes aux Rx	amorphe Fer $\frac{\text{total}}$
granite	3 - 5	élevé	abondant	30-50%
basalte	5 - 10	élevé	très abondant	60-90%

D'un autre côté, on constate que deux pédogénèses différentes, à partir d'une roche mère identique, aboutissent à des taux différents de composés crypto-cristallins ; plus élevé dans le cas de celle qui est caractérisée par une hydrolyse plus rapide et plus poussée (cf. tab. 46).

TABEAU 46

Evolution pédologique		Roche mère <i>granite</i>		
Sol	C _(OH)	T ($\Sigma M \times 10 / Fe_2O_3$)	Taux des formes amorphes aux Rx	amorphe Fer $\frac{\text{total}}$
ferrugineux tropical	médiocre	identique	faible	10-20%
ferrallitique	élevé	identique	abondant	30-50%

Ainsi l'abondance des composés ultra-finement cristallisés, dans un sol, est déterminée simultanément par la nature de la roche mère et par l'intensité du processus géochimique impliqué, qui caractérise le type de pédogénèse.

En ce qui concerne l'évolution ultérieure des composés ferrugineux en milieu oxydant, l'effet des différents facteurs pédogénétiques est le même que celui que nous avons constaté pour la seule action de l'eau percolante : elle se traduit par la *diminution du rapport T* consécutive à l'élimination d'une partie des éléments traces (cf. chap. I.D.). Il s'ensuit une amélioration aussi bien de la taille que de la qualité cristallographique des micro-cristaux. Cependant, une telle évolution ne peut pas aller au-delà de l'élimination (par lessivage ou lixiviation) d'une certaine fraction des éléments traces, car le composé conserve plus ou moins indéfiniment le reste, notamment ceux des éléments qui sont en positions isomorphiques. Ceci nous permet de considérer *l'état ultra-finement cristallisé (amorphe aux rayons X)*, qu'on rencontre dans certains sols, *comme un aboutissement de la cristallogénèse des composés de fer mixtes dans ce type de milieu (oxydant)*.

D'autres mécanismes se superposent à l'action des éléments traces pour contribuer au maintien de l'état ultra-finement cristallisé des composés ferrugineux durant la pédogénèse. Il s'agit tout d'abord de l'apparition, sous l'effet de la solution d'altération percolante, de composés mieux cristallisés, plus résistants à l'altération à la surface des microagrégats renfermant des composés moins bien organisés (NALOVIC - 1971, NALOVIC et QUANTIN - 1972). Il s'agit ensuite, d'après les premiers résultats d'études en cours, de l'association des composés cryptocristallins avec les minéraux argileux ; la conséquence serait une diminution de la surface accessible à la solution d'altération, donc un ralentissement de l'évolution par accroissement des micro-cristaux ferrugineux.

Nous avons également constaté que les composés ayant un rapport T élevé ont des propriétés physico-chimiques particulières (cf. chap. VII.A et B) dont la conséquence pédogénétique est totalement inconnue. Toutefois, l'ensemble des résultats obtenus nous amène à supposer que ces propriétés peuvent précisément être mises en relation avec certains mécanismes pédologiques, notamment dans la réalisation de la liaison fer-argile, ainsi que dans la formation de certains pseudo-particules.

Tout ceci confirme le rôle des éléments traces comme un facteur fondamental de la cristallogénèse des composés du fer en milieu naturel ; ils sont essentiellement responsables de l'existence d'un état ultra-finement cristallisé (amorphe aux rayons X).

C- Conclusion.

L'hypothèse que nous avons été amenés à proposer pour expliquer le mécanisme de l'orientation de la cristallogénèse des composés de fer semble justifiée, car elle cadre parfaitement avec les phénomènes naturels. Nous avons alors le droit de considérer que cette conception de l'altération en milieu oxydant-lessivant, et notamment le comportement des paramètres C_M et $C_{(OH)}$, est parfaitement plausible.

Les ouvertures principales de cette conception dans la compréhension des facteurs de la pédogénèse sont les suivantes :

- la nature de l'hydroxyde de fer, celle qui détermine la direction de son évolution au cours de la pédogénèse, est fixée *lors du premier contact des ions avec la solution d'altération* ; elle dépend principalement des proportions d'ions en présence $R \text{ mol } (OH)/Fe$.
- le changement de la nature de l'hydroxyde, réalisable peu de temps après sa formation, devient rapidement impossible dans les conditions normales d'une évolution oxydante. Les structures engendrées évoluent inéluctablement, sous l'influence des facteurs pédogénétiques (lessivage, dessiccation), *vers le minéral auquel elles sont prédestinées, et suivant une vitesse propre.*
- la transformation topotactique d'une espèce minérale en une autre ne semble pas devoir être envisagée en conditions d'évolution superficielles. La proportion des différentes formes de composés du fer ($FeOH/Fe_2O_3$) ne devrait donc pas changer notablement au cours de la pédogénèse en milieu oxydant et pourrait, de ce fait, renseigner sur les caractéristiques physico-chimiques de la solution au moment de l'altération des minéraux ferro-magnésiens. Cependant, d'autres mécanismes sont en mesure de modifier cette proportion originelle, par exemple une vulnérabilité de certaines formes de composés de fer vis-à-vis des agents complexants (SCHWERTMANN - 1971) ou une migration préférentielle d'autres formes par la mise en suspension (NALOVIC et al.-1973).

La caractéristique principale de notre conception de l'altération est l'existence d'une compétition permanente entre les ions métalliques vis-à-vis des donneurs d'électrons et entre ces derniers pour les sites de coordination. Vu de cette manière, le comportement du fer au cours de la pédogénèse devient plus compréhensible, précisément à cause de la présence des éléments traces de transition. Par ailleurs, il est possible que l'application de cette notion de compétition pour des ions $(OH)^-$ à d'autres cas du milieu naturel, notamment en ce qui concerne le système binaire ($Fe^{3+} + Al^{3+}$), pourrait aider à comprendre le mécanisme des paragénèses gibbsite - goethite et bohemite - stilpnosidérite (HARRISON - 1933, MAIGNIEN - 1958, PEDRO-1964), comme d'ailleurs à expliquer la mise en solution de l'aluminium au cours de l'altération des minéraux ferro-magnésiens, et ce sans qu'il soit nécessaire de faire intervenir le pH d'abrasion (DELVIGNE - 1965).

Parmi les diverses conséquences de la possibilité d'une inter-action entre le fer et les autres éléments de transition, que nous avons relevées au cours de ce travail, la formation et l'existence des composés ferrugineux sous forme amorphe aux rayons X, sont celles qui intéressent peut-être le plus la pédologie.

Les résultats expérimentaux nous permettent d'affirmer que les composés ferrugineux du sol ne sont très probablement pas dans un état réellement amorphe, mais plutôt *ultra-finement cristallisés* et indécrochables par l'intermédiaire des rayons X. Bien que certains constituants habituels du sol influencent également la cristallogénèse des composés du fer, *la réalisation de l'état de division extrêmement fine, ainsi que son maintien au cours de la pédogénèse, sont dus principalement à l'action des éléments traces de transition. Il s'agit, donc, d'une inhibition en présence des éléments traces de l'évolution cristallogénétique des composés ferrugineux et non d'un empêchement de la formation de leur organisation cristalline.*

Le mécanisme de cette inhibition implique, d'une part la déformation géométrique du réseau consécutif à une substitution Fe - M et à la présence d'eau structurale, et d'autre part l'adsorption d'éléments traces à la surface des micro-cristaux. Ces deux phénomènes aboutissent à une impossibilité de l'accroissement des micro-cristaux par accollement mutuel.

La teneur totale, et surtout la proportion des éléments traces en différentes situations relativement au réseau cristallin ferrugineux (substitution - adsorption), reflètent les conditions physico-chimiques du milieu au moment de la précipitation de l'hydroxyde. Il est donc probable, qu'en étudiant systématiquement la localisation des éléments traces au sein des composés ferrugineux, on arrive à reconnaître le processus géochimique qui a présidé à leur formation et, du même coup, à caractériser le type d'évolution pédologique en cause.

La déformation du réseau et la diminution de la taille des micro-cristaux des composés ferrugineux sont, plus ou moins, proportionnelles à leur taux en éléments traces (T). Ainsi, les composés ayant un rapport T élevé, semblable à celui observé dans les minéraux ferro-magnésiens (cf. chap. I.D), sont d'une forme et d'une taille qui ne permettent pas leur caractérisation à l'aide des méthodes minéralogiques courantes.

Au cours de la pédogénèse, en milieu oxydant-lessivant, le rapport T des composés ferrugineux diminue par suite de l'élimination d'une partie des éléments traces, notamment de ceux en position extracristalline. Cela se traduit par une amélioration de la taille des micro-cristaux et de leur qualité cristallographique, ce qui recouvre en fait l'évolution des composés ferrugineux. Cependant, l'élimination de la totalité des éléments traces, et plus particulièrement de ceux en substitution isomorphe, n'est pas possible sans la destruction du réseau cristallin.

De ce fait, *l'état ultra-finement cristallisé des composés ferrugineux, renfermant une quantité élevée d'éléments traces, représente une sorte d'aboutissement de la cristallogenèse en milieu oxydant.* Pour la même raison, le rapport T constitue un paramètre précieux pour l'estimation de l'état cristallographique des composés ferrugineux.

La diminution, au cours d'évolution en milieu oxydant, de la valeur du rapport T, relativement à celle du T de la roche-mère, pourrait nous renseigner également *sur la durée et l'intensité de l'action des facteurs pédogénétiques.* Elle serait, donc, une sorte d'indice du degré d'évolution du matériau du sol, constituant même un critère de caractérisation des différents types d'évolution pédologique . C'est ce que nous allons vérifier dans le chapitre suivant.

XI- COMPORTEMENT GENERAL DU FER ET DES ELEMENTS TRACES DE TRANSITION AU COURS DE LA PEDOGENESE EN MILIEU OXYDANT-LESSIVANT - ESSAI D'INTERPRETATION.

Les résultats obtenus précédemment nous ont laissé pressentir que la teneur du sol en éléments de transition, exprimée sous forme du rapport T ($\Sigma M \times 10 / Fe_2O_3$), pouvait avoir une signification ~~(pouvait avoir une signification profonde)~~, plus ou moins en relation avec le degré et, peut-être même, avec le type de l'évolution pédologique. Cependant, avant d'avoir le droit d'attribuer au rapport T une signification génétique définitive, il fallait en premier lieu démontrer l'existence d'une interaction entre le fer et les éléments traces et expliquer ensuite son origine ainsi que son mécanisme. De même, pour être en mesure de comprendre la signification de la variation du rapport T, il était nécessaire de connaître le comportement de l'association Fe - ΣM (composé mixtes) au cours de l'évolution.

Ceci ayant été réalisé au cours des chapitres précédents (cf. 1ère à 3ème parties), il nous reste à rappeler ici l'essentiel des résultats expérimentaux obtenus et des observations effectuées dans le milieu naturel. Ainsi, nous allons pouvoir juger comment d'une manière générale l'évolution pédogénétique se traduit sur le plan de la valeur du rapport T des composés mixtes. En second lieu, nous allons essayer de dégager un certain nombre d'idées relatives à la signification pédogénétique du rapport T dans les sols tropicaux.

A- Présentation des données de référence.

1. SIGNIFICATION EXPERIMENTALE DU LESSIVAGE.

Le comportement du rapport T d'un mélange des hydroxydes des éléments de transition sous l'action d'une eau percolante, pourrait être déduit en tenant compte de leur solubilité théorique. Cette solubilité croît de l'hydroxyde de fer à l'hydroxyde de manganèse:

$Fe(OH)_3$	$Cr(OH)_3$	$V(OH)_3$	$Cu(OH)_2$	$Ni(OH)_2$	$Co(OH)_2$	$Mn(OH)_2$
pS = 38,6	31,0	22,0	19,7	17,2	15,7	12,7

ce qui entraîne obligatoirement, au cours de l'évolution d'un tel mélange en milieu oxydant, une diminution du rapport T = $\Sigma M \times 10 / Fe_2O_3$.

Cependant, nous avons démontré (cf. chap. VII.E) que les composés engendrés à partir d'un mélange des éléments de transition sont principalement constitués d'un hydroxyde mixte et non d'un mélange des hydroxydes de différents éléments. Cet hydroxyde mixte, constitué essentiellement de fer, renferme une plus ou moins importante fraction des éléments traces en localisation isomorphe (substitution $\text{Fe} - \Sigma \text{M}$) et une autre fraction en position extra-cristalline (adsorption). Le comportement de tels composés, sous l'action de l'eau percolante pouvant difficilement être prévu, il se devait d'être étudié par voie expérimentale.

Les résultats obtenus montrent que la position des éléments traces par rapport aux réseaux ferrugineux constitue le facteur principal, déterminant la vitesse de leur élimination au cours de la percolation.

Les éléments en position extra-cristalline sont toujours aisément éliminés, alors que les éléments en substitution isomorphe, quelle que soit leur nature, semblent peu sensibles à l'action de l'eau percolante, au même titre que le fer.

Notons que l'état de division de l'hydroxyde mixte, soumis à l'action de l'eau percolante, est un facteur de nature à accélérer l'élimination des éléments traces. Nous disons "élimination", car en plus d'une lixiviation des éléments traces en situation extra-cristalline, sous forme d'ions hydratés ou hydroxylés, il peut se produire un lessivage de particules ultrafines de l'hydroxyde mixte (cf. chap. VII.).

Le bilan global de l'action de l'eau percolante est alors le suivant :

- *élimination des éléments traces* en position extra-cristalline, et ce d'une façon qui est grosso modo *proportionnelle à la quantité d'eau*.
- *diminution du rapport T proportionnellement à la quantité de M éliminés* ; la teneur en fer étant grossièrement constante en milieu lessivant.
- *évolution des composés mixtes vers les formes mieux organisées*, donc décelables aux rayons X.

2. RELATION GENERALE ENTRE L'EVOLUTION DU RAPPORT T ET LA PEDOGENESE.

Le fer et les éléments traces de transition occupent des situations *de même type* au sein des minéraux primaires; ils sont donc libérés *en même temps* et conduisent, dès le début de l'altération, à des hydroxydes mixtes ayant un rapport T *élevé* et du même ordre de grandeur que celui des minéraux ferro-magnésiens.

Dans le sol, la situation semble plus complexe que celle existant dans un système expérimental, par suite de la présence de constituants autres que les composés ferrugineux. En outre, le milieu naturel dispose probablement, à côté de l'action de l'eau lessivante, de divers autres mécanismes susceptibles d'influencer le rapport T, mais dont la durée et l'intensité d'action sont très difficiles à évaluer.

Pour suivre la variation du rapport T au cours de la pédogénèse, nous avons été amené à analyser, du point de vue de leurs contenus en éléments de transition, tous les constituants des différents horizons dans des sols d'un degré d'évolution variable (cf.chap.II.A.).

Les résultats obtenus permettent de tirer des enseignements sur l'emplacement et la dynamique des éléments étudiés (Fe et ΣM), sur la variation de leur teneur totale, et incidemment sur la variation de la valeur du rapport T au fur et à mesure du développement de la pédogénèse. Les résultats obtenus peuvent être résumés à l'aide du graphique de la figure 40.

Il apparaît ainsi qu'au cours de l'altération, les éléments de transition quittent leur localisation d'origine (réseau et surface des minéraux) et forment immédiatement un amas de composés ferrugineux mixtes, amorphes aux rayons X. Dans les sols peu évolués, cet amas est intimement associé aux minéraux résiduels, alors que dans les sols évolués, il est plus ou moins lié aux silicates secondaires néoformés.

C'est précisément au cours de ce changement de localisation des éléments de transition, entre les minéraux primaires et secondaires, que le type de pédogénèse détermine, par l'intermédiaire de la disponibilité en ions $(OH)^-$, aussi bien la valeur globale du rapport T obtenu que le mode d'emplacement des éléments traces au sein des composés néoformés.

Sur le plan de la valeur globale de T, nous avons constaté que, dans tous les cas en milieu oxydant-lessivant, la disponibilité en ions $(OH)^-$ au début de l'altération semble suffisante pour que la plus grande partie des éléments de transition soit immédiatement précipitée ; d'où, T (roche altérée) $\sim T$ (roche-saine).

En ce qui concerne la localisation de ΣM , nous n'avons malheureusement pas encore de données suffisantes sur la répartition en formes *intra* et *extra-cristalline* au sein des composés ferrugineux caractérisant les différents types d'évolution pédogénétique.

La poursuite de la pédogénèse se traduit par l'élimination, au cours du lessivage, d'une partie des éléments traces, notamment de ceux existant en position extracristalline, et par l'apparition de composés ferrugineux mieux organisés, décelables aux rayons X. Cependant, cette élimination ne peut pas aller au delà d'une valeur minimale, correspondant à la fraction des éléments traces localisés en situation intracristalline (substitution Fe - M), représentant ainsi le T (final théorique) = ΣM intra/Fe.

Du fait qu'en milieu oxydant-lessivant, la quantité de fer est plus ou moins constante (accumulation relative), *cette élimination des éléments traces se traduit par une diminution proportionnelle du rapport T*. Ceci a été déjà constaté expérimentalement.

Au sein d'un profil de sol, cette diminution du T est maximal dans un des horizons B qui est caractérisé, entre autres, par un taux maximum du fer, et très souvent, de fraction fine. Nous l'avons intitulé horizon "caractéristique", car les composés ferrugineux qu'il renferme sont les plus évolués; le rapport T_C (caractéristique) est alors plus proche du T (final) qui, si l'on se réfère aux sols tropicaux évolués, est rarement inférieur à 0.5.

L'ensemble des résultats concernant le mécanisme de l'évolution au cours d'une pédogénèse en milieu oxydant-lessivant, du rapport T_C entre ses valeurs extrêmes qui sont T_R (roche) et T_{Cf} (final), peut être schématisé ainsi :

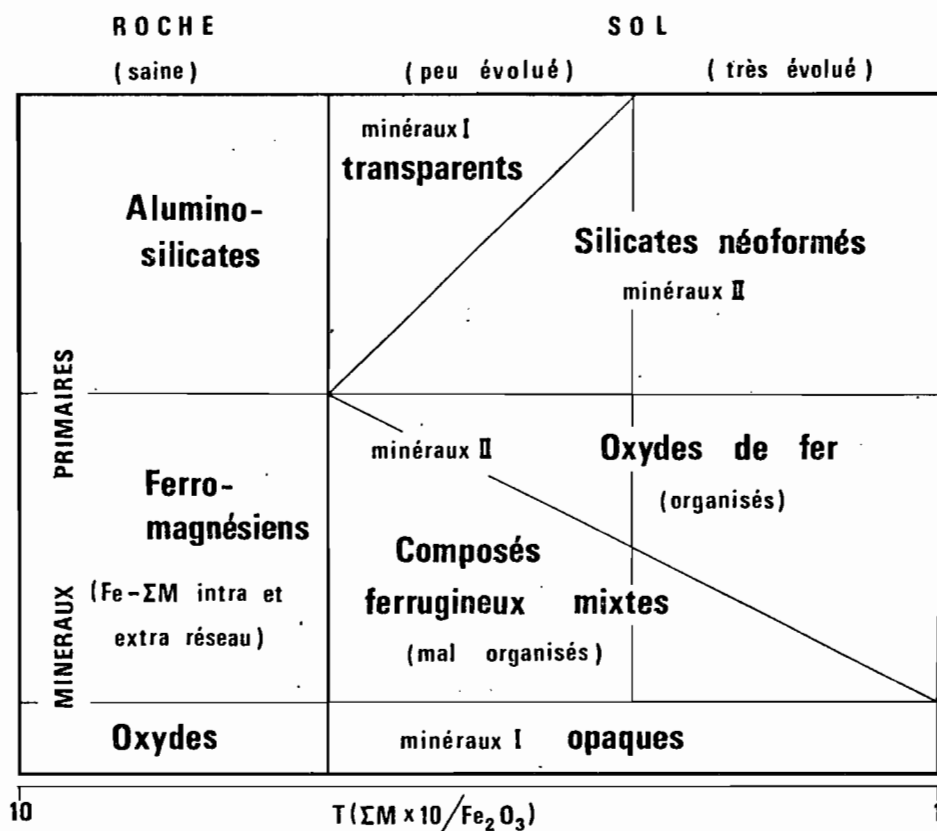
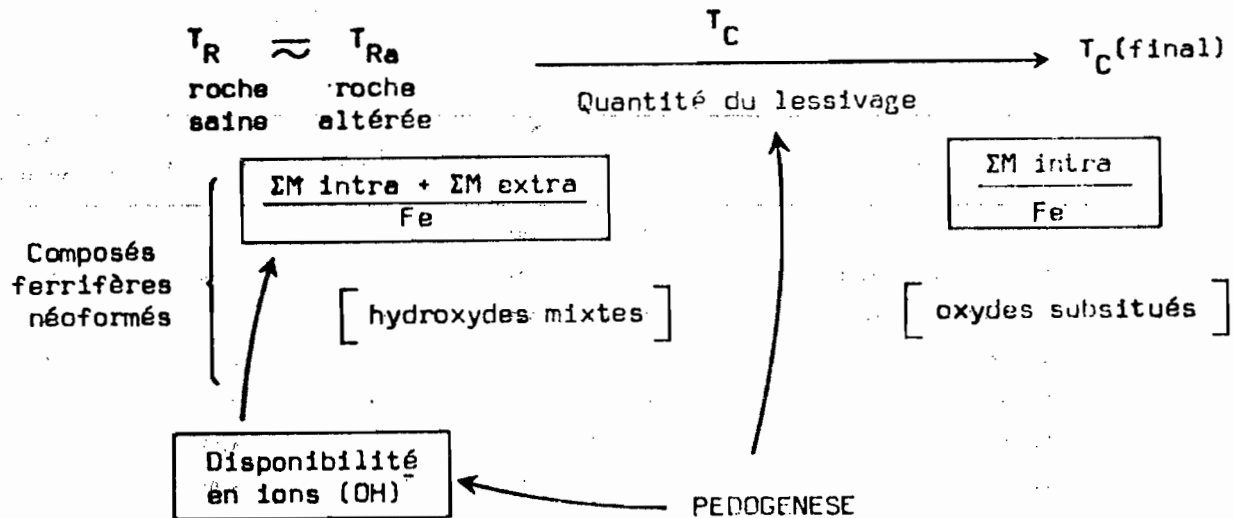


Fig. 40 - L'emplacement et la dynamique des éléments de transition au cours de la pédogenèse ; incidence sur la valeur du rapport T.



En définitive, il semble que la *pédogénèse* intervienne sur la valeur du rapport T par l'intermédiaire de deux facteurs et à deux moments de l'évolution : par la disponibilité en ions (OH^-) au cours de l'altération des roches et par la quantité du lessivage tout au long de l'évolution pédologique.

3. ESTIMATION PAR VOIE STATISTIQUE DES VALEURS CARACTÉRISTIQUES DU RAPPORT T POUR DIFFÉRENTS TYPES DE SOLS.

Avant de tenter une interprétation de la variation de valeur du rapport T en fonction des différents facteurs de la *pédogénèse*, il nous semble judicieux de chercher, par voie statistique, ainsi que cela a été envisagé au début de ce travail, à préciser les valeurs du T_C caractérisant différents types de sols.

La répartition graphique des valeurs du rapport T de l'horizon "caractéristique" prend, dans la plupart des types de sols étudiés, l'allure d'un véritable alignement de points (cf. fig. 6 et 7, chap. II.B. 2). Leur expression statistique la plus appropriée, même sans qu'il soit nécessaire d'effectuer le test de linéarité, se présente sous la forme d'une *droite de régression*. Les équations des droites de régression appartenant aux différents types de sols examinés, que nous avons obtenus, ainsi que d'autres paramètres caractéristiques telles que les valeurs moyennes de Fe_{23} et ΣM sont réunis dans le tableau 47.

TABLEAU 47

Type de sol	$Y = bX + c$	$\bar{X} = \overline{Fe_2O_3}$	$\bar{Y} = \overline{\Sigma M}$	Nombre d'observations (n)
1. Ferrallitiques jaunes	$0,035 X + 0,203$	7,39	0,45	73
2. Ferrallitiques ocre (SYR)	$0,071 X + 0,276$	10,95	1,06	74
3. Ferrallitiques rouges (C.T.)	$0,119 X + 0,053$	2,92	0,40	26
4. Ferrallitiques rouges	$0,154 X - 0,085$	15,92	2,37	80
5. Ferrugineux tropicaux	$0,254 X + 0,152$	3,14	0,82	38
6. Bruns eutrophes	$0,256 X - 0,020$	18,06	4,62	23
7. Rouges tropicaux	$0,406 X - 1,314$	13,32	4,05	32
8. Peu évolués	$0,412 X - 0,031$	13,34	4,64	23
9. Ferrallitiques méditerranéens	$0,538 X + 0,060$	5,81	3,98	14

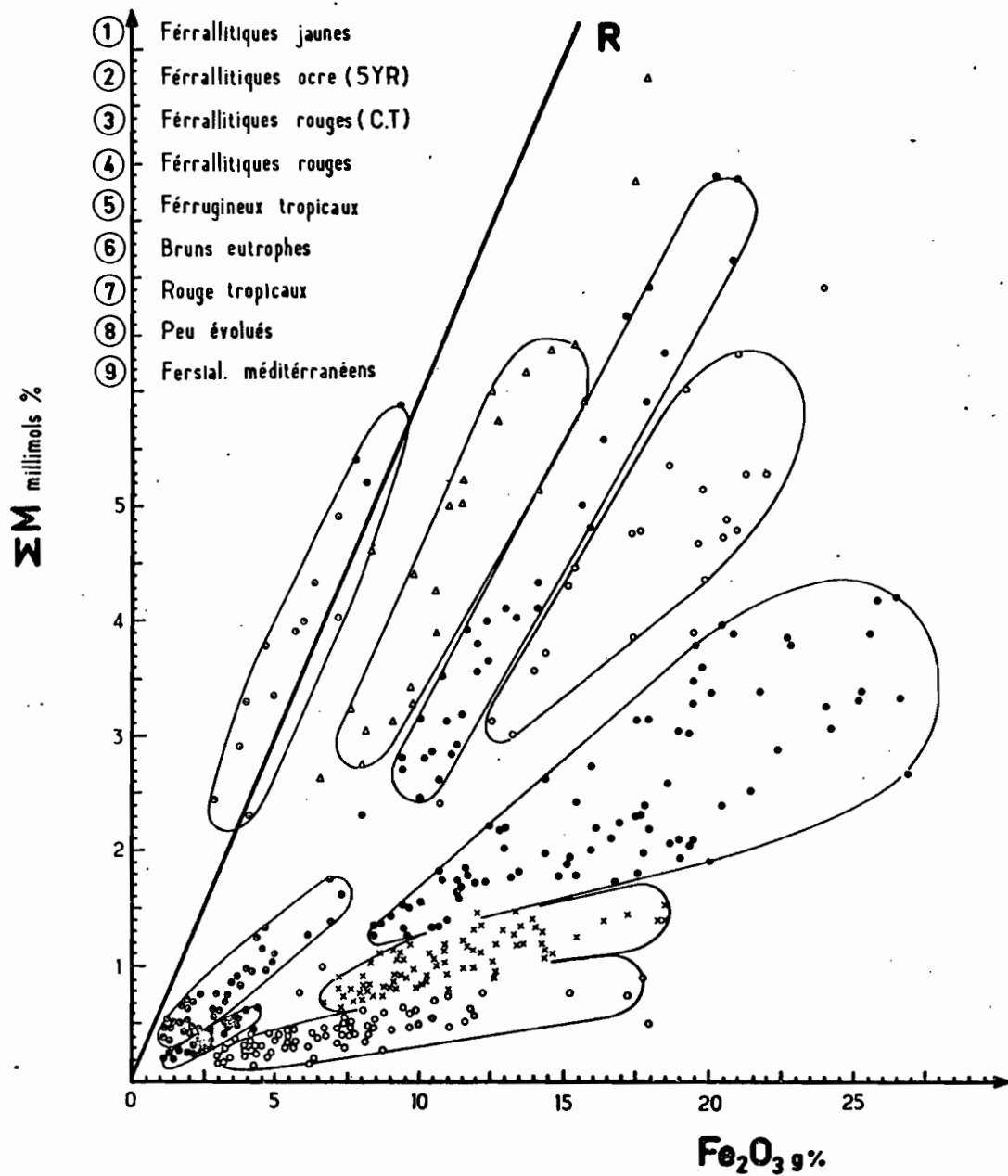
Les droites elles-mêmes sont représentées sur le graphique de la figure 40/1 qui est superposé au graphique réunissant les valeurs du T_c des sols évoluant sous différents types de climats, mais principalement en conditions oxydantes. De cette manière, il est aisé d'établir la relation qui existe entre la droite de régression et le nuage de points correspondant.

Pour s'assurer que la distance entre les points à l'intérieur du nuage appartenant à un type de sol, et la droite de régression correspondante est inférieure à la demi-distance entre la même droite de régression et la droite de régression la plus proche appartenant à un autre type de sol, il est nécessaire de tracer les *droites bissectrices*. Nous avons ainsi constaté que les droites bissectrices, se situant à une distance égale de deux droites de régression suivant l'axe Y (ΣM), séparent dans la plupart des cas la quasi totalité des points appartenant à deux types de sols différents. Seuls font exception quelques sols ferrallitiques situés dans la même séquence topographique (cf. fig. 41 - 1 à 4) et certains sols évoluant sous les climats différents, leur nuage des points se superposent partiellement (cf. fig. 41 - 6 à 8).

La valeur de T_c , indépendamment de celle de T_p , apparaît ainsi comme une caractéristique de l'évolution pédologique.

x x

x



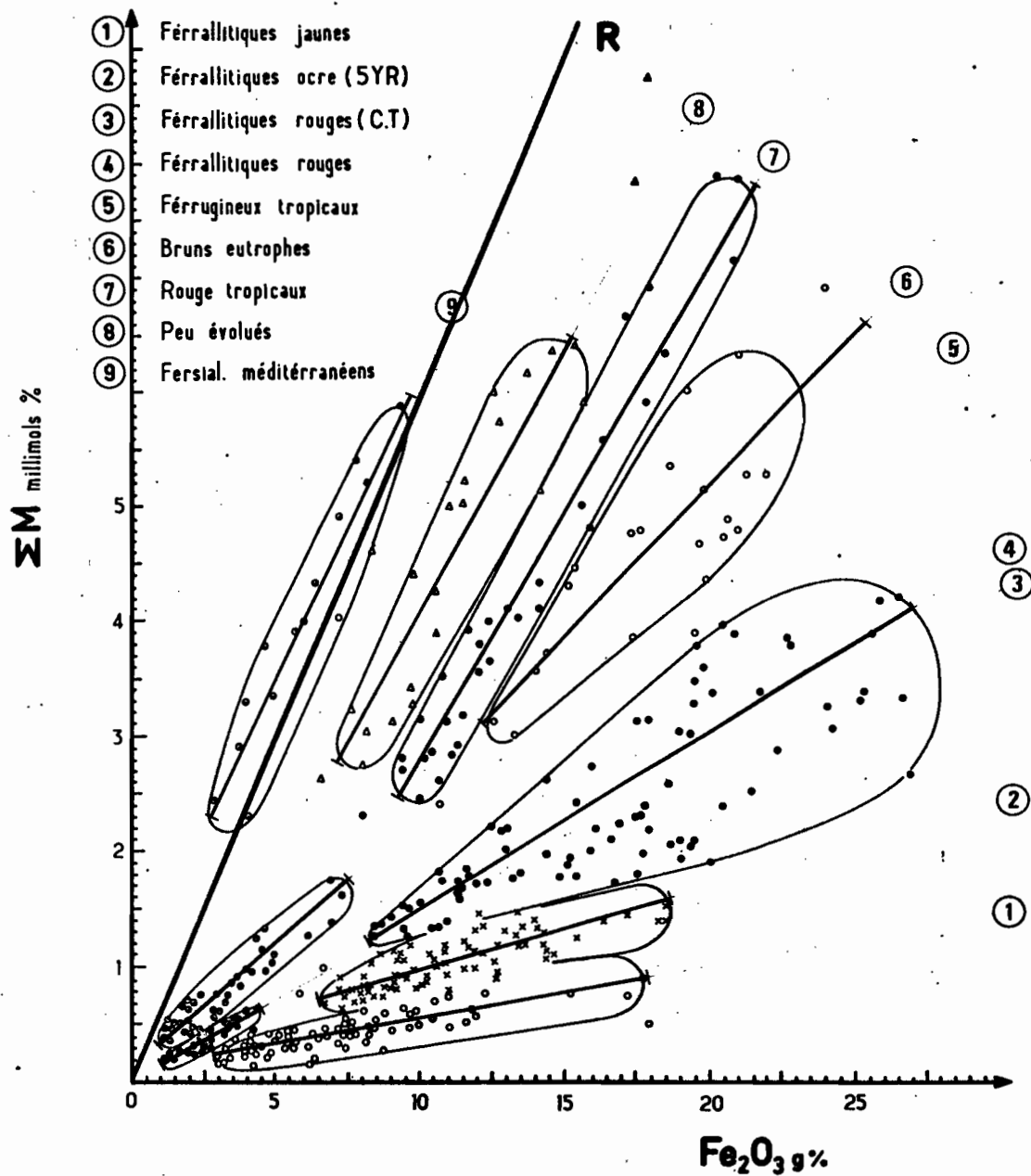


Fig. 41 - Les droites de régression de sols étudiés et les nuages des points correspondants.

Du fait que nous connaissons maintenant mieux le comportement des éléments de transition au cours de l'altération, la considération des caractéristiques des droites de régression, telles que :

- la distance et l'angle avec la droite R (ou avec l'axe des X),
- la longueur, en relation avec l'étendue du nuage des points,
- la position relativement au point zéro du système de coordonnées,

peuvent nous donner un certain nombre de renseignements sur les conditions physico-chimiques du milieu d'évolution pédologique, sur la qualité cristallographique des composés ferrugineux et peut-être même sur le degré d'évolution du sol global.

A titre d'exemple nous allons considérer ici une seule de ces caractéristiques, celle qui est relative à *la distance entre la droite de régression et l'axe des X* ($\text{Fe}_2\text{O}_3\%$).

Les sols que nous présentons ici (cf.fig.41) évoluent principalement en milieu oxydant-lessivant. Or, nous avons constaté précédemment, que dans ces conditions l'action de la pédogénèse se traduit par l'élimination des éléments traces relativement au fer, ce qui correspond au déplacement de la droite de régression vers l'axe des X. Par ailleurs, nous avons démontré expérimentalement que l'élimination des éléments traces constitue le mécanisme indispensable à l'évolution des composés ferrugineux. Ainsi, plus la teneur en éléments traces est faible, plus les composés ferrugineux seront évolués et mieux organisés, et plus la droite de régression sera proche de l'axe des X.

Par conséquent, la distance entre une droite de régression quelconque et l'axe des X pourrait donner une idée sur le degré d'évolution des composés ferrugineux et peut-être même du sol global. De ce fait, on peut prendre cette distance comme *terme de comparaison* entre les sols d'évolution pédologique *différents*. En effet, en remplaçant la valeur de X dans l'équation de la droite de régression (cf.tab.47), par une teneur en Fe_2O_3 , donnée et égale, on obtient pour chaque type de sol une valeur de Y (ΣM) qui symbolise en quelque sorte ce degré d'évolution. Nous présentons, dans le tableau 48, les valeurs de Y pour une teneur en $\text{Fe}_2\text{O}_3 = 10\%$ (commune à la plupart des droites de régression) et le classement des sols qui en résulte, dans un ordre de degré d'évolution décroissant, qui est en réalité celui indiqué déjà sur le graphique de la figure 41.

TABLEAU 48

Type d'évolution pédologique	Valeur de Y (pour X = 10 %)	
	P < 1000	P > 1000
1. Ferrallitiques jaunes	-	0,552
2. Ferrallitiques ocre (5YR)	-	0,987
3. Ferrallitiques rouges (C.T.)	-	1,247
4. Ferrallitiques rouges	-	1,459
5. Ferrugineux tropicaux	2,406 (*)	-
6. Bruns eutrophes	-	2,541
7. Rouges tropicaux	3,745	-
8. Peu évolués	-	4,090
9. Fersial. méditerranéens	6,235	-

(*) - Ralentissement temporaire de percolation.

Il faut noter que, pour une autre valeur de X, les valeurs de Y ainsi que leurs écarts mutuels sont différents, car les droites de régression obtenues ne sont pas parallèles. Toutefois, le classement des différents types de sols est *maintenu* pour toutes les valeurs de X correspondant aux teneurs en Fe_2O_3 effectivement observées. Ceci montre que les sols tropicaux appartenant à divers types d'évolution pédologique sont bien différents d'après le degré d'évolution de leurs composés ferrugineux, *ce qui permet effectivement de considérer le rapport T_C comme un indice à la fois du type et de la durée de l'évolution pédologique.*

Nous avons présenté sur la figure 41 et le tableau 48 les résultats concernant les sols fersiallitiques méditerranéens. On constate que le rapport T_C a une valeur très élevée et que le nuage des points du rapport T_C se confond pratiquement avec la droite théorique des roches ignées (R). Ceci s'explique par le fait que les composés ferrugineux mixtes engendrés dans un milieu plus alcalin correspondant à l'altération du calcaire sont très différents, du point de vue de l'emplacement des éléments traces, si on les compare aux composés engendrés dans un milieu moins riche en ions $(\text{OH})^-$; dans ces conditions, leur évolution, sous l'action de l'eau de percolation, s'effectuera différemment.

Le rapport T_C ne doit donc être utilisé que pour comparer les sols développés sur des séquences pétrographiques similaires (roches alumino-silicatés, roches calcaires, etc...).

B- Essai d'interprétation de la variation du rapport T en fonction des facteurs de la pédogénèse.

Bien que la signification du rapport T ait déjà été pressentie lors de l'étude de la répartition graphique des différents types des sols tropicaux en fonction de leur teneur en éléments de transition (cf. chap. II.B.2), celle-ci ne pouvait être convenablement étayée qu'après qu'une étude expérimentale sur le comportement du rapport T au cours de l'évolution des composés ferrugineux mixtes ait été réalisée. Cette phase étant terminée, nous pouvons maintenant tenter de mieux comprendre la signification de ce paramètre en fonction de l'ensemble des résultats obtenus.

En se référant aux résultats expérimentaux, nous avons été amenés à admettre que le type de pédogénèse détermine, par l'intermédiaire de la disponibilité en ions $(OH)^-$ au moment de la précipitation des composés mixtes, aussi bien la valeur globale du rapport T que les valeurs respectives des paramètres $\Sigma M_{intra}/Fe$ et $\Sigma M_{extra}/Fe$. Cette disponibilité en ions $(OH)^-$ semble d'ailleurs suffisante au début des altérations en milieu oxydant-lessivant, puisqu'on observe en général que la totalité des éléments de transition (Fe et ΣM) précipite : $T_R \approx T_{Ra}$.

Cependant, ceci ne signifie pas pour autant que la proportion d'éléments traces localisés en *différentes* situations (extra et intra) soit identique pour les composés ferrugineux engendrés au cours de pédogénèses de types différents. De même, les résultats des calculs statistiques, montrant que le rapport T_C a une valeur bien différente pour chaque type de pédogénèse en milieu oxydant, ne constitue pas obligatoirement un argument en faveur d'une répartition spécifique des éléments-traces.

En l'absence des données précisées sur ce point (*), nous allons envisager deux hypothèses extrêmes et tranchées, quant à la constitution du rapport T_C , ainsi que les conséquences que ces hypothèses entraînent d'une part sur la conception générale de l'évolution du rapport T et d'autre part sur la signification du rapport T_C .

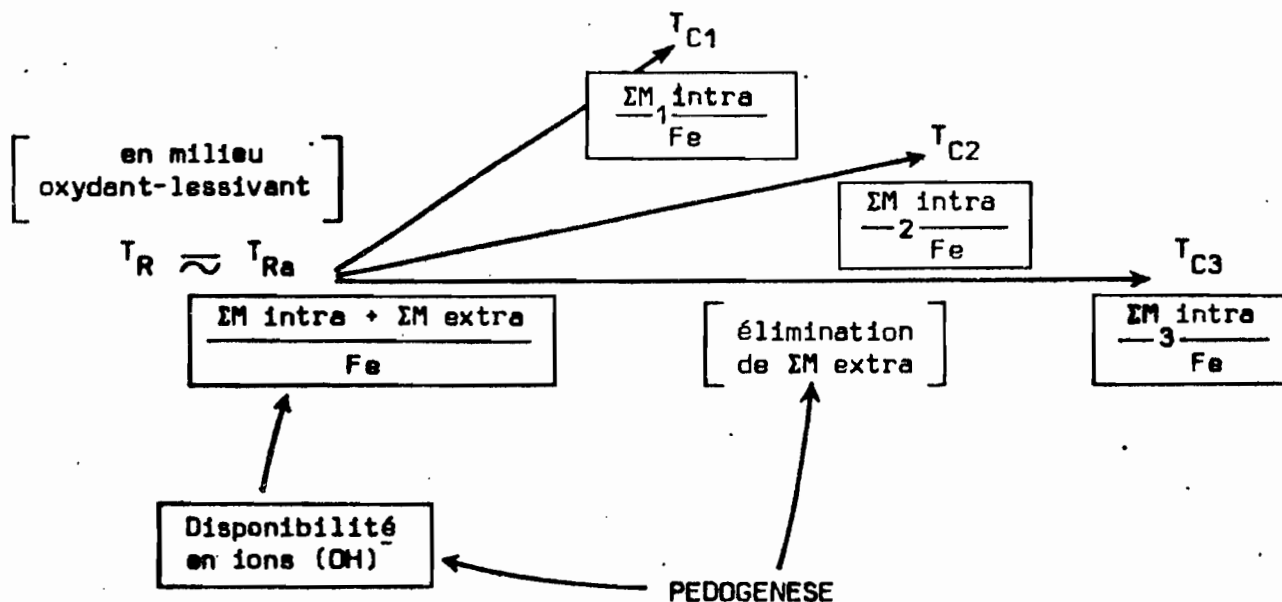
(*) - Ces données peuvent être obtenues en étudiant les composés ferrugineux de l'horizon "caractéristique", appartenant aux différents sols tropicaux à l'aide de la spectroscopie Mössbauer.

1. INTERPRETATION DE LA VALEUR DE RAPPORT T_C EN FONCTION DU TYPE DE PEDOGENESE (1ère hypothèse $T_C = \Sigma M \text{ intra/Fe}$).

Dans la première hypothèse, le rapport T_C serait constitué essentiellement des éléments traces sous forme intra-cristalline. Un tel raisonnement entraîne les conséquences suivantes :

- le paramètre $\Sigma M \text{ intra/Fe}$ (ainsi que $\Sigma M \text{ extra/Fe}$) doit avoir au départ une valeur caractéristique pour chaque type de pédogénèse. Notons ici que les composés ferrifères ayant au départ un rapport $\Sigma M \text{ intra/Fe}$ plus grand (et consécutivement $\Sigma M \text{ extra/Fe}$ plus faible) ont une faible aptitude à évoluer vers un état cristallin en milieu oxydant-lessivant; ceci a d'ailleurs été constaté expérimentalement.
- chaque rapport T_C représente le T_C (final) d'un type donné de l'évolution pédologique. Ceci implique que les sols tropicaux étudiés sont dès le départ sur des itinéraires d'évolution différents (*).

Le schéma général, qui corrobore les résultats expérimentaux et les observations réalisés dans le milieu naturel, doit être alors complété de la manière suivante :



Cette hypothèse attribue ainsi à la disponibilité en ions $(OH)^-$ au cours de l'altération des minéraux primaires un rôle majeur ; en conséquent le rapport T_C devient alors essentiellement un témoin des conditions, qui ont présidé à la phase d'altération initiale et qui ont abouti à un type de pédogénèse donnée.

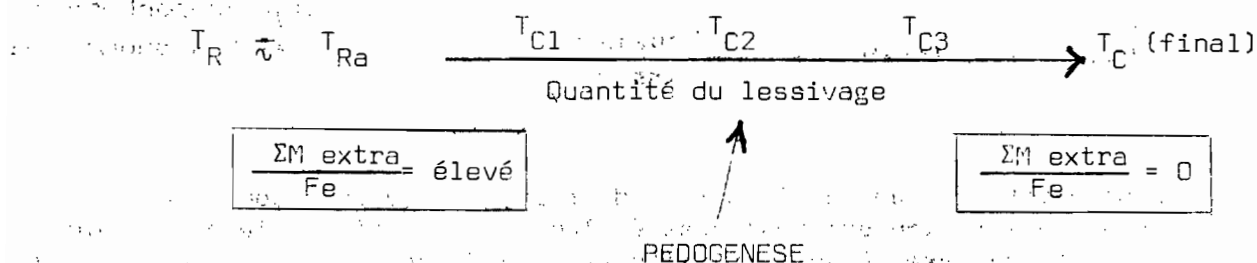
(*) - Ceci n'exclut pas la possibilité, sous l'influence d'un changement des conditions pédogénétiques, du passage d'un type d'évolution à un autre, mais ceci veut dire qu'on aura toujours la possibilité analytique de reconnaître le type *primaire* de pédogénèse.

2. INTERPRETATION DE LA VALEUR DE RAPPORT T_C EN FONCTION DE QUANTITE DU LESSIVAGE (2ème HYPOTHESE $T_C = \Sigma M \text{ INTRA} + \Sigma M \text{ EXTRA/Fe}$).

D'après la seconde hypothèse, le rapport T_C serait constitué à la fois des éléments en situation intra et extra-cristallin. Ceci entraîne les conséquences suivantes :

- les paramètres $\Sigma M \text{ intra/Fe}$ et $\Sigma M \text{ extra/Fe}$ ne sont pas fondamentalement différents pour divers types d'évolution pédogénétique en milieu oxydant-lessivant.
- la différence capitale entre les composés ferrugineux des différents types de sols (T_C) serait constitué essentiellement par leur paramètre $\Sigma M \text{ extra/Fe}$, qui est de plus en plus faible au fur et à mesure de l'avancement de l'évolution.
- chaque rapport T_C ne représente pas le paramètre T_C (final) d'un type donné de l'évolution pédologique, ce qui implique que les sols tropicaux étudiés seraient sur un itinéraire d'évolution identique.

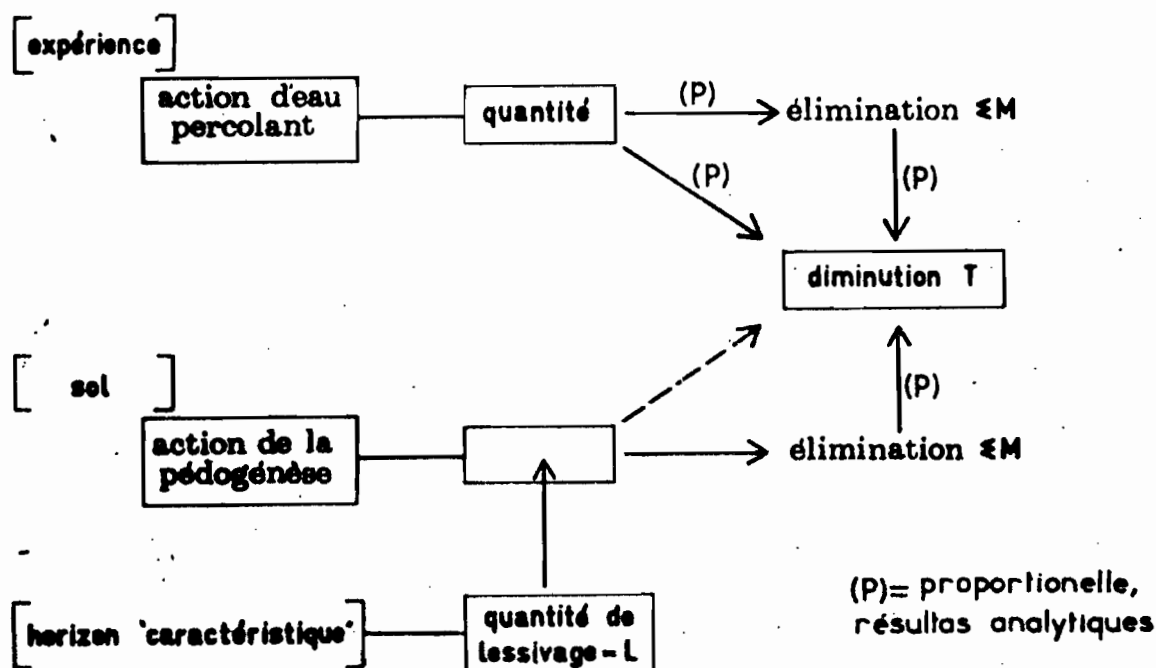
Ceci permet de simplifier le premier schéma général et de le présenter de la façon suivante :



Dans ces conditions, la quantité du lessivage deviendrait le mécanisme d'action principal, en ce qui concerne les composés de fer. C'est ce que nous allons essayer d'envisager ici.

Les résultats obtenus montrent que l'action de la pédogénèse sur les composés mixtes des éléments de transition se traduit, en milieu oxydant-lessivant, de la même façon que l'action de l'eau percolante seule au cours du lessivage expérimental, c'est-à-dire *par l'élimination des éléments traces et par la diminution proportionnelle du rapport T*. Ceci nous permet d'attacher plus d'importance aux résultats expérimentaux, et de tenir compte des proportions observées entre la quantité d'eau percolante et la diminution du rapport T.

Si à la suite de l'analogie qui apparaît à l'examen du schéma suivant :



nous admettons que la diminution du rapport T du sol, comparée à celui du matériel originel, est également proportionnelle à l'action de la pédogénèse, à son intensité et à sa durée, la valeur du rapport $T(\text{sol}) / T(\text{roche})$ devient alors un indice du degré d'évolution des composés ferrugineux et par voie de conséquence de l'âge du sol dans son ensemble.

Du fait que l'action de la pédogénèse est impossible à exprimer quantitativement, la signification du rapport T semble, à première vue, difficile à vérifier. Cependant, dans un horizon "caractéristique" du sol, tel que nous l'avons défini précédemment (cf. chap. II. B 1), le facteur prépondérant, en ce qui concerne les composés ferrugineux, est constitué par le lessivage de l'eau. Dans ces conditions, l'action de la pédogénèse peut être exprimée, du point de vue quantitatif, à l'aide de la QUANTITE DE LESSIVAGE ($= L$) que nous formulons ainsi :

$$L = I \text{ (volume/année)} \times D \text{ (nombre d'années)}$$

intensité

durée

Il s'agit d'un paramètre, qui tient principalement compte de la quantité totale d'eau entrant en contact avec le matériau du sol et qui attribue un poids d'égale valeur à *l'intensité du lessivage* (propre au type d'évolution pédologique) et à la *durée du lessivage* relevant de l'âge du sol.

Par l'intermédiaire du paramètre L , il est donc possible d'établir une *relation grossièrement quantitative* entre l'action de la pédogénèse et la diminution du rapport T . Comme cette diminution du rapport T est donnée par l'expression T ("caractéristique")/ T (roche), on peut en déduire la relation suivante :

$$T_C / T_R = f (I \times D)$$

La relation ainsi établie permet :

- de reconnaître, parmi les sols évoluant pendant un temps donné (D semblable), celui ayant subi un lessivage plus intense.
- d'évaluer, pour les sols d'un type d'évolution identique (I semblable), la durée d'action du lessivage (âge du sol).

Notons que la valeur de I varie, pour les sols étudiés, entre 1 et 20, alors que la valeur de D peut être nettement plus différente (1 à 10^4). Ceci signifie que *l'âge de sol, sera, en définitive, le facteur prépondérant sur le plan de la valeur du rapport T_C .*

Pour les sols tropicaux, il est souvent difficile de prélever la roche-mère et de connaître la teneur au départ en éléments étudiés. Cependant, nous avons pu vérifier, sur un grand nombre de sols tropicaux, que la valeur du rapport T_C , indépendamment de celle du rapport T_R , peut également renseigner sur la durée de l'évolution pédologique.

Il faut noter toutefois que le raisonnement sur lequel repose l'évolution du rapport T , notamment la proportion existant entre l'action de la pédogénèse et la diminution du rapport T , est valable tant que le milieu évolutif est de type oxydant-lessivant. Cette proportionnalité disparaît lorsque le ralentissement, même temporaire, de la percolation provoque une réduction du fer, une mobilisation d'ion Fe^{2+} et une augmentation du rapport T . Il est de même impossible d'envisager ce genre de relation lorsque les conditions topographiques ou climatiques changent radicalement, au cours de la pédogénèse, entraînant la formation des sols polyphasés.

C- Conclusion.

L'intérêt porté par des géologues ces dernières années aux éléments traces de transition, du fait de leur importance économique, a conduit à reprendre le problème du point de vue de leur signification génétique. En effet, les éléments traces de transition ont été déjà utilisés aussi bien pour estimer l'âge de minerais polymétalliques (TUROVSKIY et al. - 1967) ou vérifier la possibilité d'une source commune pour des roches géographiquement éloignées (MUKHERJEE - 1968) que pour confirmer la nature métamorphique de différents types de roches (PATWARDHAN - 1968, BANERJI et al. - 1969).

En ce qui concerne la pédologie, la signification génétique des éléments de transition n'est pas suffisamment connue (cas du fer) ou encore est totalement inconnue (cas des éléments traces). Ceci tient au fait que le comportement de ces éléments au cours de l'altération des roches et la formation des sols n'a pas été suffisamment étudié. C'est la raison pour laquelle précisément nous avons été amené à consacrer une partie de ce travail à l'étude des matériaux du sol, puis une autre à des recherches expérimentales.

Les résultats obtenus nous ont permis de comprendre le comportement des éléments de transition au cours de la pédogénèse; de plus, ils nous permettent maintenant de préciser leur signification pédogénétique. Celle-ci est fondée, en premier lieu sur la *localisation identique* des éléments de transition (Fe et ΣM) au sein des minéraux primaires, sur leur *libération et précipitation simultanées* au cours des premières phases de l'altération, et enfin sur leur *différence de comportement sous l'action de l'eau en conditions de type oxydant-lessivant*.

En milieu lessivant, l'action de la pédogénèse se traduit par une élimination des éléments traces, ce qui entraîne une diminution du rapport T (sol) relativement au T (roche). Dans un horizon "caractéristique" du sol, la diminution du rapport T est maximale et sa valeur T_C constitue une des caractéristiques de l'évolution pédologique. En effet, les calculs statistiques montrent qu'en dehors des sols soumis au même type d'évolution pédologique, il n'existe pas d'horizons "caractéristiques" renfermant le fer et les éléments traces (ΣM) en quantité égale et en proportion identique.

Cependant, les résultats expérimentaux suggèrent que la pédogénèse intervient sur la valeur du rapport T par l'intermédiaire de deux facteurs et à deux moments : *par la disponibilité en ions $(OH)^-$ au cours de l'altération des minéraux primaires et par la quantité du lessivage tout au long de l'évolution pédologique.* Pour pouvoir évaluer l'importance respective de ces deux facteurs sur la valeur du rapport T_C , en l'absence de données sur la répartition des différentes formes (intra et extra-cristalline) des éléments traces, nous avons été amenés à envisager deux éventualités différentes :

- D'après la première, *le paramètre ΣM intra/Fe a une valeur propre pour chaque type de pédogénèse* et constitue une sorte de témoin des conditions qui ont dominées la phase initiale de l'altération ; nous le trouvons alors exprimé sous forme du rapport T dans un horizon "caractéristique" du sol (T_C).
- D'après la seconde, *le paramètre ΣM intra/Fe est caractérisé par une valeur similaire pour toutes les pédogénèses en milieu oxydant-lessivant.* La valeur du rapport T_C observé proviendrait, dans ce cas, du paramètre ΣM extra/Fe, dont la valeur diminue avec la quantité du lessivage et pourrait de ce fait donner une indication sur la durée de l'évolution pédologique (âge du sol).

Il n'est pas dans nos possibilités de choisir actuellement entre ces deux hypothèses mais, quelle que soit la réalité sur la constitution exacte du rapport T, il est certain que la *valeur du T_C peut servir de terme de comparaison entre des sols de différent type d'évolution.*

Ceci représente, à notre avis une des plus belles confirmations de la classification française des sols tropicaux élaborée par AUBERT et al. (1967). Toutefois, l'utilisation du rapport T_C comme indicateur du type et du l'âge du sol ne doit être envisagée *que dans le cas des sols évoluant en conditions oxydantes-lessivantes*, ainsi que pour les sols développés sur des séquences similaires.

CONCLUSIONS GENERALES

Cette étude, qui a été réalisée au départ sur des matériaux du milieu naturel, a permis de mettre en évidence un certain nombre de points, quant au comportement des éléments du premier groupe de transition : V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni et Cu. Elle nous a conduit de ce fait à émettre une hypothèse concernant l'existence d'une interaction entre le fer et les autres éléments à l'état de traces au cours de la pédogénèse.

Le travail expérimental, qui a suivi, a été logiquement consacré à l'explication du mécanisme de cette interaction. Cependant, les résultats obtenus nous ont amenés bien au delà du but envisagé initialement. Ils nous permettent ainsi, non seulement d'expliquer en grande partie le cycle géochimique du fer et des éléments qui l'accompagnent en milieu oxydant-lessivant, mais aussi d'envisager une nouvelle conception de l'altération en milieu ouvert.

C'est à l'examen de ces divers problèmes que nous allons consacrer cette conclusion d'ensemble.

CONCEPTION GENERALE DE L'ALTERATION METEORIQUE.

Les conditions physico-chimiques précises caractérisant l'altération météorique sont relativement peu connues et les considérations servant de base à tout raisonnement reposent le plus souvent sur des axiomes ayant une portée très générale. Ceci est notamment le cas du milieu " oxydant-lessivant ", qui prédomine au sein des couches superficielles de la lithosphère et dont la caractéristique principale est constituée par une forte dilution résultant d'un renouvellement rapide et permanent de la solution d'altération.

Constitution générale du milieu "oxydant-lessivant".

En réalité, nous avons aujourd'hui suffisamment d'arguments qui nous permettent, de distinguer au sein d'un système général en milieu lessivant, deux types de "micro-systèmes", plus ou moins indépendants et qui sont d'ailleurs très différents du point de vue de leurs caractéristiques physico-chimiques et de leur composition.

Le *premier type* est constitué par les domaines localisés au contact des minéraux primaires et dans leurs discontinuités : fissures, clivages ... ; il concerne alors la *phase d'altération*. Les caractéristiques principales de ce type de système sont les suivantes : concentration élevée en différents ions et sorte de semi-confinement par suite d'une accessibilité réduite, mais constante de la solution d'altération.

Le *second type* concerne les systèmes plus ouverts, dans lesquels la phase solide est composée principalement de résidus d'altération et de produits de néoformation ; il caractérise donc, à proprement parler, la *phase d'évolution pédologique*. La tendance à la dilution, à la lixiviation et au lessivage, sous l'action de l'eau qui percole, représente l'élément essentiel de ce type de système. C'est l'étude du premier type du système qui constitue l'aspect nouveau de ce travail.

Caractéristiques de l'évolution en milieu semi-confiné.

Le facteur dominant, en ce qui concerne les conditions physico-chimiques du premier type de système, repose sur la richesse des fissures et autres discontinuités en ions métalliques à l'état "sec" M^{n+} . Il s'agit ici principalement d'ions de transition, dont le pouvoir de coordination très élevé induit, dès l'arrivée de la solution d'altération, un déséquilibre hydrolytique important qui résulte de

la capture par les ions métalliques des ions $(OH)^-$.

C'est au sein de tels systèmes appauvris en ions $(OH)^-$ et enrichis en protons, que la néogénèse des hydroxydes ferrifères prend naissance. Elle se poursuit lorsque l'ouverture progressive du système accroît le flux de la solution d'altération, donc la disponibilité en ions $(OH)^-$. Tout se passe donc, pour les éléments de transition, comme s'il s'effectuait une "neutralisation" à partir des solutions, concentrées en ions métalliques et pauvres en ions $(OH)^-$.

Un tel point de vue apparaît tout à fait raisonnable, car il nous permet de comprendre que le phénomène de polymérisation, indispensable à l'individualisation des composés ferrifères, est une conséquence de la *mise en commun* d'ions $(OH)^-$ entre atomes métalliques. Il nous permet également de mieux expliquer l'abondance, dès le début de l'altération, des protons, qui constituent un facteur actif de la destruction des minéraux primaires.

Enfin, l'évolution rapide de ces premiers types de systèmes, notamment en milieu tropical lessivé, nous conduit à exclure la réalisation de véritables équilibres chimiques. Les composés ferrifères engendrés dans de telles conditions sont non-stoechiométriques, composés à la fois des différents ions hydroxydes et des diverses sortes d'hydroxydes.

Notion de disponibilité en (OH) et orientation de la cristallogénèse des hydroxydes de fer.

Les ions de transition ont ainsi la possibilité de capturer des groupes (OH) , même ceux qui n'existent pas dans le milieu sous forme d'ions libres. C'est ce qui se produit par exemple au contact des minéraux primaires, qui libèrent des ions de transition et de la solution d'altération, qui transporte des molécules et des substances susceptibles de céder des donneurs d'électrons tels que le groupement (OH) (ex. ions polysilicates, molécules d'acides organiques).

Dans ces conditions, il devient alors évident que la valeur du pH de la solution d'altération ne peut pas renseigner sur les possibilités réelles de coordination qui s'offrent aux ions de transition libérés. Or, de ces possibilités dépendent précisément la composition et la constitution de l'hydroxyde engendré, notamment en ce qui concerne la longueur des chaînes hydroxo et la manière dont elles se disposent les unes par rapport aux autres. De même, le comportement ultérieur de l'hydroxyde dépend étroitement du type de liaison Fe - (OH) formé, ce dernier étant différent selon la position de l'atome métallique au sein de la molécule polynucléaire.

Ceci nous amène à proposer la notion de "disponibilité en (OH)", du milieu, c'est à dire à envisager un paramètre qui tienne compte de *tous* les groupes (OH) susceptibles d'être captés par les ions métalliques ; elle seule en effet est valable quand il est question du cycle géochimique des éléments métalliques et plus spécialement des éléments de transition.

Du fait de la complexité de la solution d'altération, il est clair que sa disponibilité en (OH) ne peut qu'être évaluée grossièrement. En revanche, en conditions expérimentales, la disponibilité en (OH) est donnée par la proportion des ions en présence, soit $R \text{ mol (OH)/Fe}$, au moment de la précipitation. Nous avons ainsi constaté que l'hydroxyde formé à une disponibilité en (OH) limitée ($R \text{ mol (OH)/Fe} \gg 2$), évolue vers un hydroxyde du type FeOOH , alors que l'hydroxyde engendré a une disponibilité en (OH) suffisante ($R \text{ mol (OH)/Fe} \gg 3$), évolue vers un oxyde du type Fe_2O_3 .

En définitive, la disponibilité en (OH), au moment de la formation de l'hydroxyde, constitue le facteur fondamental qui détermine les propriétés et oriente la direction de la cristallogénèse des composés ferri-fères.

x
x x

En conclusion, le premier type de système concernant la phase de l'altération des minéraux primaires apparaît comme essentiel en ce qui concerne l'avenir des éléments de transition. Il imprime en effet, par l'intermédiaire de la disponibilité en (OH), le type de processus géochimique et détermine les modalités de la néoformation des composés ferrifères. Au demeurant, il faut noter qu'il n'influence pas l'organisation à petite distance, et que c'est seulement au cours d'une évolution de l'hydroxyde sous l'effet de l'eau de percolation (second type du système) qu'apparaît l'organisation à grande distance (visible aux rayons X), qui traduit à proprement parler l'évolution cristallogénétique des composés ferrifères.

INTERACTION ENTRE LE FER ET LES ELEMENTS TRACES DE TRANSITION.

Les résultats de ce travail nous ont permis de démontrer que l'interaction entre le fer et les éléments traces de transition constitue un fait incontestable. Les conséquences de cette interaction se manifestent aussi bien au cours de l'altération des minéraux primaires que lors de l'évolution pédologique des matériaux néoformés ; en pratique, elles affectent donc toutes les formes sous lesquelles se présente le fer en milieu oxydant.

Aspect physico-chimique de l'interaction Fe- $\Sigma M^{()}$ (en milieu aqueux).*

Au contact des minéraux d'origine endogène et de la solution d'altération à caractère oxydant, les éléments de transition (Fe et ΣM) s'engagent inévitablement dans des ions hydroxo-hétéro-polynucléaires (H.H.P.) du type $[\text{Fe}(\text{OH})_2\text{M}]^{n+}$. Cela résulte de la compétition des différents atomes métalliques pour les mêmes donneurs d'électrons, ce qui se traduit nécessairement par une mise en commun du plus grand nombre de groupes (OH) disponibles.

(*) $\Sigma M = \text{V} + \text{Cr} + \text{Mn} + \text{Co} + \text{Ni} + \text{Cu}$.

La caractéristique fondamentale des ions H.H.P. ainsi constitués réside dans leur non-réactivité. Ces ions tolèrent, sans que cela entraîne une polymérisation conduisant à la précipitation, une concentration en (OH) nettement supérieure à celle qui est nécessaire à l'apparition de l'hydroxyde de fer. Ceci suggère la réalisation d'orbitales moléculaires, par la mise en jeu d'électrons appartenant à la sous-couche d de deux atomes métalliques différents.

D'un autre côté, du fait de leur moindre besoin en électrons, les éléments traces de transition se trouvent toujours à des *extrémités* de chaînes polynucléaires de fer, c'est à dire dans la position chimique la plus active. Ainsi, même en relativement faibles proportions, de tels éléments arrivent à modifier le comportement des ions ferriques (III), qui peuvent alors, sous la forme H.H.P., exister *en dehors* de leur domaine théorique (à un pH expérimental de 5 à 6 par exemple). C'est ainsi que le fer a la possibilité de quitter son milieu d'origine, même en milieu oxydant.

Cependant, sous l'influence de conditions physico-chimiques diverses et notamment d'une forte dilution, les ions H.H.P. se décondensent rapidement avec libération des ions fer. Etant en dehors de leur domaine d'existence, ces derniers se comportent comme des éléments "suractivés" et réagissent aisément avec les donneurs d'électrons disponibles ; d'où, la précipitation instantanée d'un hydroxyde.

La migration du fer (III) sous forme d'ions H.H.P. constitue un mécanisme géochimique, dont le fonctionnement permet de mieux comprendre les phénomènes de *zonation* si caractéristique des matériaux en voie d'altération, ainsi que celui de certains processus de *concrétionnements* observés en milieu oxydant-lessivant et en dehors de la zone d'action des matières organiques.

Enfin, le fait le plus important à signaler, est que ce mécanisme de migration du fer (III) à petite distance fonctionne même en présence d'autres molécules complexantes (comme l'acide silicique par exemple) qui étant généralement abondant dans les solutions d'altération pourrait provoquer une migration du fer beaucoup plus notable.

Aspect cristallochimique de l'interaction Fe- Σ M (en milieu solide).

La teneur des composés ferrifères en éléments traces de transition ($T = \Sigma M/Fe$) dépend des modalités de leur individualisation. Ainsi les composés engendrés à partir des ions H.H.P., par accroissement de la disponibilité en (OH) au contact des minéraux primaires, gardent la quasi-totalité des éléments traces hérités du matériau originel. En revanche, les composés individualisés après migration et destruction des ions H.H.P. sous l'effet d'une dilution, ne conservent qu'une partie des éléments traces.

La composition chimique des produits ferrifères change également au cours de l'évolution en milieu oxydant-lessivant ; c'est ainsi qu'une partie des éléments traces est éliminée sous l'action de l'eau qui percole, avec diminution du rapport T.

Or, la teneur en éléments traces de transition est d'une importance capitale par suite de l'influence de ces éléments, aussi bien sur les propriétés que sur la vitesse de cristallogénèse des composés ferrifères. En effet, bien que l'état complètement désorganisé (réellement amorphe) ne semble pas devoir exister dans un matériau de sol évolué, il n'en reste pas moins vrai que les composés ferrifères ayant un rapport T élevé (semblable à celui des minéraux primaires) sont extrêmement fins, cristallographiquement déformés et de ce fait, difficiles à déceler et à identifier.

Il s'agit donc d'une véritable inhibition de l'évolution cristalline des composés ferrifères. Cet aspect cristallochimique de l'interaction Fe- Σ M concerne à proprement parler la phase de l'évolution pédologique.

Le mécanisme de cette inhibition implique, d'une part la déformation géométrique du réseau des composés mixtes consécutifs à une substitution Fe-M (éléments *intra*-cristallins) et à la présence d'eau structurale résultant de cette substitution, d'autre part à l'adsorption d'éléments traces à la surface de micro-cristaux (éléments *extra*-cristallins). Ces facteurs ralentissent ou même empêchent

totale de l'évolution cristallogénétique qui s'opère au cours de la pédogénèse en contrariant l'accroissement mutuel des micro-cristaux.

Enfin, si les éléments traces localisés en situation extra-cristalline peuvent être éliminés au cours de la pédogénèse sous l'action d'une eau percolante, il est clair que les éléments en situation intra-cristalline sont emprisonnés d'une manière définitive en milieu oxydant-lessivant. Dans ces conditions, les composés ferri-fères renfermant une quantité élevée d'éléments traces en position intra-cristalline (amorphes aux rayons X) doivent être considérés comme des constituants à peu près immuables de l'évolution pédogénétique.

x

x x

Quant à la signification génétique des éléments traces de transition, elle paraît évidente à la suite du travail expérimental et de l'étude statistique réalisée sur les sols tropicaux. En effet, les sols tropicaux de différents types d'évolution pédogénétique ont un rapport T_C (horizon "caractéristique") différent et bien spécifique.

Deux facteurs de la pédogénèse semblent être responsables de la valeur prise par le rapport T_C : le processus géochimique qui est l'élément dominant la phase d'altération (propre au type de pédogénèse) et la quantité du lessivage (traduisant la durée de l'évolution pédologique).

Notons toutefois que seule une étude précise de la répartition des éléments traces sous les différentes formes (intra et extra-cristalline) pourrait nous permettre à l'avenir d'utiliser le rapport T_C comme un témoin du type d'évolution pédologique initiale ou/et comme un indicateur de l'âge du sol.

ROLE FONDAMENTAL DES ELEMENTS DE TRANSITION EXISTANT A L'ETAT DE TRACES.

Du fait que la somme de tous les éléments traces constitue moins que 1 % de la lithosphère, il était difficile à priori de leur assigner un quelconque rôle dans les processus fondamentaux de l'évolution superficielle. De ce fait, il était admis en général que les éléments traces accompagnent simplement les éléments majeurs au cours de leur cycle géochimique, à titre d'impuretés et sans avoir de rôle actif.

Modification du comportement du fer au cours de la pédogénèse.

En fait, lorsqu'il s'agit des éléments traces tels que : V, Cr, Mn, Co, Ni et Cu, il n'en est pas de même. En effet, ces éléments *ayant une configuration électronique semblable* à celle du fer, qui est un élément majeur de la lithosphère, arrivent à influencer et même à modifier totalement le comportement de ce dernier au cours de la pédogénèse. Il s'agit d'une véritable interaction, dont le mécanisme et les conséquences géochimiques et pédologiques ont été exposées précédemment.

Du point de vue de la conception générale de l'évolution superficielle, les résultats obtenus font apparaître toute l'importance du mécanisme que constitue sur le plan géochimique l'*interaction entre les éléments*, majeurs ou traces, lors de la compétition qui se développe afin d'acquérir une configuration d'énergie minimale, qui est thermodynamiquement la plus stable.

Une telle conception implique donc la nécessité à l'avenir de l'étude, aussi bien expérimentale que théorique, des systèmes *mixtes*, car les systèmes *purs* sont en réalité des systèmes idéaux qui ont une importance relativement limitée dans le milieu naturel.

Conséquences de la diminution de réactivité du fer (III).

Une des principales conséquences de l'interaction Fe-ΣM réside dans la diminution de la réactivité du fer (III). La transposition de cette interaction dans le contexte naturel, notamment en milieu tropical, permet d'envisager le rôle fondamental des éléments traces de transition, par l'intermédiaire du fer, sur les modalités de l'évolution en milieu superficiel tant sur son déroulement que sur son résultat final.

Sous les climats hydrolysants, l'altération des minéraux primaires, aussi bien ferro-magnésiens qu'alumino-silicatés, se déroule simultanément. Toutes les conditions existent donc en théorie pour conduire à la formation de complexes silico-ferriques solubles et extrêmement stables ; en conséquence, le seul élément maintenu in situ ne pourrait être alors que l'aluminium, ce qui permettrait de concevoir l'individualisation en surface d'une dalle bauxitique véritable et continue.

En fait, en dehors de cas très précis, où le fer réagit avec la silice pour aboutir à des complexes *insolubles* (type argiles ferrifères), la liaison fer-silice ne se produit pas en raison de la présence des éléments traces de transition et de la formation des ions H.H.P. La silice est alors disponible pour réagir avec un élément métallique moins complexant que le fer, tel l'aluminium et engendrer ainsi des silicates d'aluminium secondaires (argiles).

Quant au fer, il précipite de son côté sous forme d'hydroxydes. En l'absence d'éléments traces, l'évolution cristalline serait très rapide en sorte que l'on aboutirait inévitablement à des composés ferrifères bien cristallisés pouvant cimenter les horizons en voie d'altération, qui se présenteraient alors comme des niveaux durcis. En réalité, la présence des éléments traces conduit à des composés ferrifères mal cristallisés et extrêmement fins, dont les propriétés ne sont pas compatibles avec la cimentation des horizons altérés.

Ainsi, c'est aux éléments traces de transition que reviendrait le mérite d'assurer la mise en oeuvre d'un certain nombre de processus spécifiques intervenant au cours de l'altération des minéraux primaires et la formation des sols.

x
x x

En conclusion, tout semble concorder pour montrer que les éléments traces de transition, grâce à leur interaction avec le fer, jouent un rôle fondamental en milieu superficiel. Nous l'avons mis en évidence au cours de l'altération des minéraux primaires et la formation des sols. Il est également possible que ces éléments aient aussi un rôle au cours de la cristallisation fractionnée du magma et qu'ils soient de ce fait responsables de la mauvaise cristallisation des minéraux ferro-magnésiens. Ceci nous ramène à notre point de départ, puisque les nombreux défauts naturels présents dans ces minéraux : fissures, clivages, sont généralement remplis des ions de transition

ANNEXES

I - Les noms des Pédologues et des Géologues de l'O.R.S.T.O.M. ,
qui ont prélevé les échantillons pour ce travail.

AUDRY Pierre
BARBERY Jean
BOCQUIER Gérard
BOULET René
BRABANT Pierre
CHEVERRY Claude
De BOISSEZON Paul
DELVIGNE Jean
FAUCK Roger
GRAS Francis
HERVIEU Jean
HUMBEL Felix-Xavier
LAMOUREUX Maurice
LATHAM Marc
LENEUF Noël
LEPRUN Jean-Claude
LEROUX Hyanthe
MAIGNIEN Roger
MARTIN Dominique
MULLER Jean-Pierre
PERRAUD Alain
QUANTIN Paul
RICHE Gilles
RIEFFEL Jean-Michel
ROSE Eric
SEGALEN Pierre
STAIMESSE Jean-Pierre
TOBIAS Charles
VALLERIE Michel.

2,0	2,7	2,9	$R_{mol} \Delta(OH) / Fe + M$
5YR (6/10)	5YR (6/10)	2,5 YR (4/8)	non lessivé $Fe_2(OH)_3 \cdot nH_2O$
5YR (7/10)	7,5 R (4/10)	5 R (4/10)	lessivé
A	B	C	
7,5 YR (7/10)	7,5 YR (6/10)	7,5 YR (6/10)	non lessivé $Fe_{1-x} M_x(OH)_3 \cdot nH_2O$
5YR (6/10)	2,5 YR (5/10)	10 R (4/6)	lessivé
D	E	F	

BIBLIOGRAPHIE

- ALEXANDROVA (L.A.), 1954. - Nature et propriétés des produits de la réaction des acides humiques et des humates avec les sesquioxides. *Pochvoved.*, n°1, pp. 14-29.
- AUBERT (G.) et al., 1967. - Classification des sols tropicaux. C.P.C.S.- E.N.S.P., Grignon, 87 p. multigr.
- BANERJI (A.K.), TALAPATRA (A.K.), SANKARAN (A.V.), BHATTACHARYYA (T.K.) 1969. - On the genetic significance of trace element characteristics of the soda-granite suite of rocks, Singhbhum district Bihar. *Géol. Soc. India-Bull.* vol. 6, pp. 120-122.
- BASTISSE (E.M.), 1967. - Dispersion du fer sous l'action de la silice agissant comme vecteur. *C.R. Ac. Sci.*, Paris, t. 264, pp. 894-896.
- BRUGGENWERT (T.), GASTUCHE (M.C.), MORTLAND (M.M.), 1964. - Crystallisation of mixed iron and aluminium gels. *Soil Sci.*, vol. 98, n°5, pp. 281-289.
- CAILLERE (S.), HENIN (S.), 1962. - Vues d'ensemble sur le problème de la synthèse des minéraux phylliteux à basse température. Dans "Genèse et synthèse des argiles" *Col. Int. C.N.R.S.* pp 31-40.
- CHARLOT (G.), 1969. - Les réactions chimiques en solution. L'analyse qualitative minérale. Masson et Cie., Paris, 468 p.
- CHUKHROV (F.V.), ZVYAGIN (B.B.), ERMILOVA (L.P.), GORSHKOV (A.I.), 1972. - New data on iron oxides in the weathering zone. *Proc. Inter. Clay Conf.*, Madrid, vol. 1, pp. 397-404.
- CLARKE (F.W.), 1911. - The data of geochemistry. *Geol. Surv. Bull.*, U.S.A., 491 p.
- DAVIDTZ (J.C.), SUMNER (M.E.), 1965. - Bröcked charges on clay minerals in subtropical soils. *J. Soil Sci.*, vol. 16, n° 2, pp. 270-274.
- DEMOLON (A.), BASTISSE (E.M.), 1938. - Sur quelques complexes colloïdaux du fer et de l'aluminium. *Ann. Agron.*, I, pp. 6-33.
- DESHPANDE (T.L.), GREENLAND (D.J.), QUIRK (J.P.), 1968. - Change in soil properties associated with the removal of iron and aluminium oxides. *J. Soil Sci.*, vol. 19, n° 1, pp. 109-122.
- DE VORE (G.), 1963. - Composition of silicate surfaces and surface phenomena. *Univ. Wyoming Contrib. Geol.*, 2, pp. 21-37.
- D'HOORE (J.), 1954. - L'accumulation des sesquioxides libres dans les sols tropicaux. *I.N.E.A.C.*, Publ. ser. sci., n° 62, Bruxelles, 132 p.

- DOYLE (R.W.), 1968. - The origin of the ferrous ion-ferric oxide Nernst potential in environments containing dissolved ferrous iron. *Am. J. Sci.*, vol. 266, pp. 840-859.
- DUNITZ (J.D.), ORGEL (L.E.), 1953. - Application of molecular-orbital theory to some binuclear co-ordination compounds. I. *Sci. Food Agric.*, II, pp. 133-136.
- FEITKNECHT (W.), MICHAELIS (W.), 1962. - Über die hydrolyse von eisen (III)-perchlorat lösungen. *Helv. Chim. Acta*, 45, pp. 212-224.
- FERRIER (A.), 1965. - Etude calorimétrique de la deshydratation de la goethite. Thèse Ing., Paris, 68 p.
- FOLLETT (E.A.), 1965. - The retention of amorphous colloidal ferric hydroxide by kaolinites. *J. Soil Sci.*, vol. 16, n°2, pp. 334-341.
- FORDHAM (A.W.), 1969. - Sorption and precipitation of iron on kaolinite. *Aust. J. Soil Res.*, 7, pp. 185-197.
- FRANK (H.S.), WEN (W.Y.), 1957. - Structural aspects of ion-solvent interaction in aqueous solutions : A suggested picture of water structure. *Disc. of the Faraday Soc.*, n° 24, pp. 132-140.
- FURUICHI (R.), SATO (N.), OKAMOTO (G.), 1969. - Reactivity of hydrous ferric oxide containing metallic cations. *Chimie*, n° 23, pp. 455-465.
- GARRELS (R.M.), CHRIST (C.L.), 1965. - Solutions, minerals and equilibria. Harper and Row, New-York, 450 p.
- GARRELS (R.M.), CHRIST (C.L.), 1967. - Equilibre des minéraux et de leurs solutions aqueuses. Gauthier-Villars, Paris, 336 p.
- GASTOUCHE (M.C.), 1963. - Kinetics of acid dissolution of biotite. I et II, *Int. Clay Conf.*, Stockholm, pp. 67-83.
- GOLDSCHMIDT (V.M.), 1937. - The principles of distributions of chemical elements in minerals and rocks. *J. Chem. Soc.*, London, March, pp. 655-673.
- GOLDSCHMIDT (V.M.), 1945. - The geochemical background of minor elements distribution. *Soil Sci.*, U.S.A., 60, pp. 1-7.
- GONI (J.), GUILLEMIN (C.), 1964. - Sur la localisation des éléments en traces dans les minéraux et les roches. *Bull. Soc. fr. Minéral. Cristallogr.*, 87, pp. 149-156.
- GONI (J.), 1966. - Contribution à l'étude de la localisation et de la distribution des éléments traces dans les minéraux et les roches granitiques. *Mémoires B.R.G.M.*, n° 45, 68 p.
- GREENLAND (D.J.), OADES (J.M.), SHERWIN (T.W.), 1965. - Electron-microscope observation of iron oxides in some red soils. *J. Soil Sci.*, vol. 19, n° 1, pp. 123-125.

- HARRISON (J.B.), 1933. - The katamorphism of igneous rocks under humid tropical conditions. Imperial Bureau of Soil Sci., Harpenden, 79 p.
- HENIN (S.), CAILLERE (S.), 1963. - Synthèse des minéraux à basse température : Essai de mise au point. Clay Min. Bull., n° 30, Vol. 5, pp. 265-271.
- HERBILLON (A.I.), FRANKART (R.), VIELVOYE (L.), 1966. - Evolution des fractions argileuses dans une toposéquence du Burundi. Pédologie, XVI, 2, pp. 167-182.
- HERBILLON (A.J.), TRAN VINH AN (J.), 1969. - Heterogeneity of silicon-iron mixed hydroxides. J. Soil Sci., vol. 20, n° 2. pp. 223-235.
- ILER (R.K.), 1965. - The colloid chemistry of silice and silicates. Cornell Univ. Press., Ithaca, New York, 322 p.
- INOUE (K.), MURATA (K.), ISHIKAWA (T.), 1971. - The effect of copper (II) on the formation of magnetite from colloidal iron (II) hydroxyde. Z. anorg. allg. Chem. n° 386, pp. 340-344.
- INOUE (K.), ISHIL (S.), KANEKO (K.), ISHIKAWA (T.), 1972. - The effect of copper (II) on the crystallization of α -FeOOH. Z. anorg. allg. Chem., n° 391, pp. 86-96.
- JAEGER, (J.L.), 1957. - La géochimie. Presses Univ. de France.
- JANOT (C.), GIBERT (H.), 1970. - Les constituants du fer dans certains bauxites naturelles étudiées par effet Mössbauer. Bull. Soc. fr. Minéral. Cristallogr., 93, pp. 213-223.
- JANOT (C.), 1972. - L'effet Mössbauer et ses applications à la physique du solide et à la métallurgie physique. Masson et Cie., Paris, 234 p.
- KAMOSHITA (Y.), YAMADA (Y.), 1965. - The effect of free iron on soil colour. J. Sci. Soil manure, Tokyo, vol. 27, pp. 77-78.
- KATAOKA (I.), 1959. - Studies on free ferric oxide in view of soil science. Mem. Fac. Agric. Kochi Univ. n° 5.
- KILPATRICK (M.), POKRAS (L.), 1953. - Acid dissociation of the aquo-scandium ions. J. of the Electrochem. Soc., vol. 100 pp. 85-92.
- KOJIMA (M.), 1962. - Relationship between soil colour and iron minerals contained in the soil. J. Sci. Soil nature, Tokyo, vol. 33, n° 6, pp. 311-316. (Abstr. Soil Sci. Pl; Nutrit., 1962, vol. 8, pp. 254-255.
- KOJIMA (M.), KAWAGUCHI (K.), 1968. - Identification of free iron minerals in rusty mottles in paddy soils in Japan. J. Sci. Soil manure, vol. 39, n° 7, pp. 349-353. (Abstr. in Soil Sci. Pl. Nutr., 1969, vol. 15, p. 48).

- KOLACZKOWSKI (R.), PLANE (R.), 1964. - The characterisation of $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4\text{OH}]^{4+}$ and its formation by oxygen oxidation of chromous solutions. Inorganic Chemistry, vol. 3, pp.322-324.
- LAMOUREUX (M.), 1971. - Etude de sols formés sur roches carbonatées ; Pedogenèse fersiallitique au Liban. Thèse Sci., Strasbourg, 260 p.
- LAMOUREUX (M.), QUANTIN (P.), 1973. - Utilisation de courbes de vitesses de dissolution dans la méthode cinétique de Ségalen. Cah. ORSTOM, sér. Pédol., vol. XI, n° 1, pp. 3-14.
- LATHAM (M.), QUANTIN (P.), AUBERT (G.), 1972. - Mise au point sur la classification de sols de Nouvelle-Calédonie. ORSTOM, Noumea, 44 p. dactyl.
- LEWIS (G.N.), RANDALL (M.), 1923. - Thermodynamics. McGraw - Hill Book Co., N.Y.
- LUNAR SCIENTIFIQUE CONFERENCE, 1970, Geochimica Cosmochimica Acta, vol. II.
- MACKENZIE (R.C.), MELDAU (R.), 1959. - The aging of sesquioxide gels. I. Mineral. Mag., vol. 32, n° 245, pp. 153-165.
- MAGAT (M.), 1970. - Hydratation des cations métalliques. Ecole d'Eté de Roscoff, C.N.R.S., Paris, pp. 15-19.
- MAIGNIEN (R.), 1958. - Le cuirassement des sols en Guinée. Mém. Serv. Géol. Alsace-Lorraine, Strasbourg, n° 16, 240 p.
- MANOL (I.), GRAUER (A.), NEUBERG (C.), 1953. - Solubilisation of insoluble matter in nature. Biochim. Biophys. Acte, n° 10, pp. 540-569.
- MATHE (J.), BAKK-MATHE (E.), 1966. - Magnetic properties of the binuclear ion $[\text{Fe}(\text{OH})_2]^{4+}$. Revue Roumaine de chimie, 11, pp. 225-231.
- MILBURN (R.M.), VOSBURGH (W.C.), 1955. - A spectrophotometric study of the hydrolysis of iron (III) ion. II. Polynuclear species. I. Amer. Chem. Soc., 77, pp. 1352-1355.
- MILLOT (G.), BONIFAS (M.), 1955. - Transformation iso-volumétriques dans les phénomènes de latéritisation et de bauxitisation. Bull. Serv. Géol. Alsace-Lorraine, 8, pp. 1-20.
- MORROSH (A.H.), EATON (J.A.), 1971. - Magnetic transition in rhodium-doped hematite single crystals. Journal of applied physics, vol. 42, n° 4, pp. 1495-1496.
- MUKHERJEE (B.), 1968. - Genetic significance of trace elements in certain rocks of Singhbhum, India. Mineral. Mag., G.B., Vol. 36, pp. 661-670.
- NALOVIC (Lj.), 1970. - Comportement du fer en présence des éléments traces. ORSTOM, Yaoundé, n° 183, 85 p. multigr.

- NALOVIC (Lj.), 1971. - Comportement du fer en présence des éléments de transition dans la nature. C. R. Ac. Sci., Paris, t. 273, pp. 1664-1667.
- NALOVIC (Lj.), HUMBEL (F.X.), 1971. - Contribution à l'étude de la localisation des différentes formes de composés du fer au sein de quelques sols du Cameroun. Cah. ORSTOM, sér. Pédol., vol. IX, n° 3, pp. 271-306.
- NALOVIC (Lj.), GAVAUD (M.), 1971. - Influence de la présence des éléments traces de transition sur la morphologie de l'hydroxyde du fer. (non publié).
- NALOVIC (Lj.), PINTA (M.), 1972 a. - Comportement du fer en présence des éléments de transition . Etude expérimentale : précipitations, déshydratation, dissolution. C. R. Ac. Sci., Paris, t. 274, pp. 628-631.
- NALOVIC (Lj.), PINTA (M.), 1972 b. - Comportement du fer en présence des éléments de transition . Etude expérimentale : lessivage des hydroxydes hydratés par de l'eau, à l'air libre. C. R. Ac. Sci., Paris, t. 275, pp. 153-156.
- NALOVIC (Lj.), QUANTIN (P.), 1972. - Evolution géochimique de quelques éléments majeurs et traces dans un sol ferrallitique ferri-tique de Nouvelle-Calédonie issus de péridotites. Cah. ORSTOM, sér. Pédol., vol. X, n° 4, pp. 389-410.
- NALOVIC (Lj.), SEGALIN (F.), 1973. - Relation entre le fer et les éléments traces de transition dans un certain nombre de minéraux ferrifères. Cah. ORSTOM, sér. Pédol., vol. XI, n° 2, pp. 181-191.
- NALOVIC (Lj.), HENIN (S.), TRICHET (J.), 1973. - Le système fer-silice et son comportement . C.R. Ac. Sci., Paris, t. 276, pp. 3005-3008.
- NELSEN (F.M.), EGGERTSEN (F.T.), 1958. - Determination of surface area. Adsorption measurements by a continuous flow method. Chem. and Ind., 30, 8. pp. 138-196.
- NEUNHAM (R.E.), DE HAAN (Y.M.), 1962. - Refinement of the Al_2O_3 , Ti_2O_3 , V_2O_3 and Cr_2O_3 structures. Zeitsch. für Kristallog., Bd. 117, pp. 235-237.
- NICKOLDS (S.R.), ALLEN (R.), 1956. - The geochemistry of some igneous rock series. G.C.A., 4, n°9, pp. 34-77.
- ORGEL (L.E.), 1964. - Chimie des métaux de transition. Dunod, Paris, 209 p.
- PATWARDHAN (A.M.), 1969. - Trace elements as indicators of the para nature of the amphibolites. Res. Bull. Panjab Univ., vol. 19, Parts III-IV, pp. 463-464.

- PEDRO (G.), 1964. - Contribution à l'étude expérimentale de l'altération géochimique des roches cristallines. Thèse Sci., Paris, 345 p.
- PEDRO (G.), MELFI (A.J.), 1970. - Recherches expérimentales sur le comportement des hydrates ferriques et des constituants silico-ferriques amorphes en milieu lessivé. Pédologie, XX, 1, pp. 5-33.
- POLDERVAART (A.V.), HESS (H.H.), 1967. - Basalts : The Poldervaart treatise on rocks of basaltic composition. Vol. 1 and 2 , 684 p.
- RANKAMA (K.), SAHAMA (Th.G.), 1950. - Geochemistry, Chicago.
- REIFENBERG (A.), 1947. - The soils of Palestine, Murby & Co, London.
- RINGBOM (A.), 1967. - Les complexes en chimie analytique. Dunod, Paris, 369 p.
- SCHEFFER (F.), WELTE (E.), LUDWIG (F.), 1957. - A propos du problème des hydroxydes de fer dans le sol. Chemie der Erde, XIX, pp. 51-64.
- SHELLMAN (W.), 1959. - Recherches expérimentales sur la formation sédimentaire de la goethite et de l'hématite. Chemie der Erde, XX, pp. 104-155.
- SCHNITZER (M.), SKINNER (S.I.M.), 1963. - Organo-metallic interaction in soils. 1. Reactions between a number of metal ions and the organic matter of a Podzol Bh horizon. Soil Sci. n° 96, 2 , pp. 86-93.
- SCHWARZENBACH (G.), SCHNEIDER (W.), 1955. - Dielektrische wirkung der hydrathüllen des wasserstoffions und verschiedener metallkationen in wässriger lösung. Helv. Chim. Acta, vol. 38 , pp. 1931-1940.
- SCHWERTMANN (U.), 1965. - A propos de la formation de la goethite et de l'hématite à partir de l'hydroxyde de fer (III) amorphe. 2ème Communication, Zeitschrift für Pflanzenernährung, Düngung, Bodenkunde, 106 (1), pp. 38-45.
- SCHWERTMANN (U.), 1966 a. - La formation de la goethite et de l'hématite dans les sols et les sédiments. Proc. Intern. Clay Conf., vol. 1, pp. 159-165.
- SCHWERTMANN (U.), 1966 b. - Inhibitory effect of soil organic matter on the crystallisation of amorphous ferric hydroxide. Nature , vol. 212, pp. 645-646.
- SCHWERTMANN (U.), FISCHER (W.R.), 1968. - A propos de la formation de α -FeOOH et α -Fe₂O₃ à partir de l'hydroxyde de fer (III) amorphe. Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie, 346 (3-4), pp. 137-142.

- SCHWERTMANN (U.), FISCHER (W.R.), PAPENDORF (H.), 1968. - The influence of organic compounds on the formation of iron oxides. 9th Intern. Congress of Soil Sci. trans., vol. I, 66, pp. 645-655.
- SCHWERTMANN (U.), 1971. - transformation of hématite to goethite in soils. Nature, vol. 232, pp. 624-625.
- SCHWERTMANN (U.), FISCHER (W.R.), 1973. - Natural "amorphous" ferric hydroxide. Geoderma, n° 10, pp. 237-247.
- SEGALEN (P.), 1968. - Note sur une méthode de détermination des produits minéraux amorphes dans certains sols à hydroxydes tropicaux. Cah. ORSTOM, Sér. Pédol., vol. VI, n° 1, pp. 105-126.
- SEGALEN (P.), 1969. - Contribution à la connaissance de la couleur de sols à sesquioxides de la zone intertropicale : sols jaunes et sols rouges. Cah. ORSTOM, sér. Pédol., vol. VII, n° 2, pp. 225-236.
- SHAW (D.M.), 1964. - Interprétation géochimique des éléments traces dans les roches cristallines. Masson - Paris, 237 p.
- SHURYGINA (E.A.), 1958. - Recherche sur le vieillissement des gels d'hydroxydes de Fe et Al par la méthode thermique. Trudy Poch. Inst. Dokuch., n° 43, pp. 104-112.
- SIFFERT (B.), WOLFF (A.), 1967. - Sur le comportement différent des ions Mg^{++} , Ni^{++} et Cu^{++} vis-à-vis de la silice en solution. C.R. Congr. Soc. Savantes, Strasbourg, t. II, pp. 509-525.
- SIFFERT (B.), SANYAL (P.), 1968. - Comportement anormal des ions chromes (III) vis-à-vis de la silice d'une solution monomoléculaire. Bull. Gr. Fr. Argiles, 20, pp. 99-107.
- SMYTHE (C.V.), SCHMIDT (C.L.A.), 1930. - Studies on the mode of combination of Iron with certain proteins, amino-acids and related compounds. J. Biol. Chem., n° 88, pp. 241-269.
- SOILEAU (J.M.), Mc CRACKEN (R.J.), 1967. - Free iron and coloration in certain well-drained coastal plain soils in relation to their properties and classification. Soil Sci. Soc. Amer. Proc., 31, 2, pp. 248-255.
- SOUCHAY (P.), 1948. - Contribution à l'étude des phénomènes de condensation en chimie minérale. II - Utilisation de la cryoscopie en milieu salin. Bull. Soc. Chim. Fr., pp. 143-156.
- SOUCHAY (P.), 1969. - Ions minéraux condensés. Masson et Cie., Paris, 497 p.
- SPEARMAN (C.), 1904. - The proof and measurement of association between two things. Am. J. Psych., 14. pp. 72-101.

- SPIRO (T.G.), ALLERTON (S.E.), RENNER (J.), TERZIS (A.), BILS (R.), SALTMAN (P.), 1966. - The hydrolytic polymerization of iron III; I. Amer. Chem. Soc., pp. 2721-2726.
- STEVENS (R.E), CARRON (M.K.), 1948. - A simple field test for distinguishing minerals by abrasion pH. Amer. Mineral., 33, pp. 31-49.
- STUMM (W.), 1966. - Redox potential as an environmental parameter ; conceptual significance and operational limitation. Third Intl. Conf. on Water Pollution Research , Paper n° 13, 1.
- STUMM (W.), MORGAN (J.J.), 1970. - Aquatic chemistry. Wiley-Intersci., New-York, 583 p.
- SYS (C.), 1961. - La cartographie des sols du Congo. I.N.E.A.C., Publ. sér. tech., n° 66, Bruxelles, 149 p.
- TARDY (Y.), 1969. - Géochimie des altérations , étude des arènes et des eaux de quelques massifs cristallins d'Europe et d'Afrique. Thèse Sci., Strasbourg, 272 p. multigr.
- TAYLOR (R.M.), GRALEY (A.M.), 1967. - The influence of ionic environment on the nature of iron oxides in soils, J. Soil Sci., vol. 18, n°2, pp. 341-348.
- TRAN-VINH-AN (J.), HERBILLON (A.J.), 1966. - Etude expérimentale du système $\text{SiO}_2 - \text{Fe}_2\text{O}_3$. Application à la pédogenèse. C.R. Conf. sur sols Médit., Madrid, pp. 255-263.
- TOWE (K.M.), BRADLEY (W.F.), 1967. - Mineralogical constitution of colloidal "Hydrous Ferric Oxides". J. of coll. interface sci., n° 24, pp. 384-392.
- TRICHET (J.), 1963. - Première étude de quelques complexes du fer et de la silice. Rev. Géogr. Phys. et Géol. Dynam., V , pp. 327-332.
- TRICHET (J.), 1969. - Contribution à l'étude de l'altération expérimentale des verres volcaniques. Thèse Sci. , Paris, 245 p.
- TUROVSKIY (S.D.), KIM (V.F.), GROSHEV (A.K.), 1967. - trace elements as indicators of differences in age of polymetal mineralisation in northern Tien Shan. Geochemistry, Doklady Akad. Nauk SSSR, vol. 175, pp. 183-185.
- VINOGRADOV (A.), 1962. - Average contents of chemical elements in the principal types of igneous rocks of the earth crust. Geokhimiya S.S.S.R., n° 7, pp. 641-664.
- WAGER (L.R.), MITCHELL (R.L.), 1951. - The distribution of trace elements during strong fractionation of basic magma ; a further study of the Skaergaard intrusion, East Greenland. G.C.A., n° 1, pp. 129-208.

WEYL (W.A.), 1951. - A new approach to surface chemistry and to heterogeneous catalysis. Min. Ind. Exp. Sta. Bull., n° 57. State College, Pa, p 447.

WILLIAMSON (J.), 1970. - The kinetics of crystal growth in an aluminosilicate glass containing small amount of transition-metal ions. Mineral. Mag., vol. 37, n° 291, pp. 759-770.