

DU RÔLE DE L'HYDROLYSE  
DES CATIONS FERRIQUES  
INDUITE PAR DES INTERFACES  
DANS DES PHÉNOMÈNES DE LATÉRISSATION

PAR

A. J. HERBILLON \* & W. E. E. STONE \*

RÉSUMÉ. — Cette communication discute du rôle des interfaces créées entre des solides comme les silicates et les solutions métastables de fer ferrique pendant deux étapes significatives du processus de latérisation : l'immobilisation des oxydes de fer et la corrosion des aluminosilicates concomitante de leur accumulation. Les interfaces, en catalysant l'hydrolyse secondaire des ions ferriques, provoquent leur polymérisation et accélèrent leur précipitation sous forme d'oxydes. Dans tout phénomène de ferruginisation, les interfaces participent donc activement à l'immobilisation des oxydes de fer. L'hydrolyse secondaire accompagnant la polymérisation des ions ferriques est une réaction qui, par les protons qu'elle libère, est potentiellement corrosive. D'ailleurs, si une telle réaction se déroule à l'interface créée par un aluminosilicate comme la kaolinite, une mise en solution des ions  $Al^{3+}$  contenu dans ce solide peut être observée. Cette expérience où l'immobilisation d'oxydes de fer et la corrosion du support sur lequel le fer se dépose sont concomitantes, mime l'étape essentielle du processus par lequel doit se réaliser l'épigénie de la kaolinite par les oxydes de fer.

SAMENVATTING. — *Over de rol van de hydrolyse der ferri-cationen geleid door scheidingsoppervlakten in laterisatieverschijnselen.* — Deze mededeling handelt over de rol van de scheidingsoppervlakten die ontstaan tussen de vaste lichamen, zoals bv. de silicaten en de metastabiele ijzerhoudende oplossingen gedurende twee kenmerkende fasen van het laterisatieproces : de immobilisatie van de ijzeroxyden en de corrosie van de aluminosilicaten die gelijktijdig plaatsvinden in hun accumulatie. Door de sekundaire hydrolyse van ijzerionen te catalyseren, veroorzaken de scheidingsoppervlakten hun polymerisatie en versnellen hun neerslag in de vorm van oxyden. In elk ferruginatieverschijnsel nemen de scheidingsoppervlakten dus actief deel aan de immobilisatie van de ijzeroxyden. De sekundaire hydrolyse, die gepaard gaat met de polymerisatie van de ijzerionen, is een reactie die potentieel korrosief is, door de protonen die zij bevrijdt. Trouwens, indien een dergelijke reactie plaatsheeft op het scheidingsoppervlak, ontstaan door een aluminosilicaat zoals kaolinitiet, kan een oplossing

\* Université Catholique de Louvain, Place Croix du Sud 1, B-1348 Louvain-la-Neuve (Belgique) & Section de Physico-chimie minérale, Musée royal de l'Afrique centrale, B-1980 Tervuren (Belgique).

waargenomen worden van  $Al^{3+}$ -ionen, die zich in dit vast lichaam bevinden. Deze proef, waarbij de immobilisatie van ijzeroxyden en de corrosie van de drager waarop het ijzer zich neerzet, gelijktijdig gebeuren, vertolkt de essentiële stap van het proces, waardoor de epigenie van het kaoliniet door ijzeroxyden moet gebeuren.

**SUMMARY.** — *About the role of hydrolysis of ferric cations induced by interfaces in lateritisation processes.* — The role of the interface developed between ferric ion metastable solutions and silicate solids is discussed in relation with two important steps of the lateritisation process: immobilization of iron oxides and the corrosion of the aluminosilicates which accompanies their accumulation. The secondary hydrolysis of ferric ions is catalyzed by the present interfaces, therefore, leading to an enhancement of the ion polymerization and final oxide precipitation. In all ferrugination phenomena, the interfaces play an active role in the immobilization of iron oxides. Moreover, the ferric ion polymerization is a potentially corrosive reaction by the protons which are released. When kaolinite acts as a catalyst to enhance such a ferric polymerization,  $Al^{3+}$  ions appear in the solution. This experiment during which the immobilization of iron oxides and the supporting solid corrosion are observed to take place simultaneously, provides an explanation to the naturally occurring epigeny of kaolinite by iron oxides.

### Introduction

Les phénomènes de latérisation ont une durée telle qu'ils ne se prêtent guère à être reproduits *in vitro* dans leur globalité. Néanmoins, quelques étapes significatives des processus impliqués dans ces phénomènes complexes peuvent être isolées et examinées à la lumière d'informations en provenance soit d'études expérimentales proprement dites, soit encore de modèles théoriques faisant appel à des considérations d'équilibre et de stabilité. Cette dernière approche, largement utilisée par NAHON (1976) par exemple, suggère que les modifications minéralogiques accompagnant la latérisation sont le résultat de réactions chimiques survenant entre des solides, oxydes et silicates, et des solutions dans lesquelles l'ion ferreux,  $Fe^{2+}$  joue un rôle privilégié. Cependant la nature même des oxydes de fer, goethite et hématite, les plus fréquents dans les latérites, donne à penser que, même si l'ion  $Fe^{2+}$  est l'espèce soluble principalement responsable de la mobilité du fer pendant ces phénomènes, cet ion est oxydé en solution avant son incorporation dans les solides ferrifères caractéristiques des latérites. En effet, TAYLOR & SCHWERTMANN (1974) ont montré que l'oxydation ménagée de solutions ferreuses favorisent la formation d'oxydes comme la maghémite et la lépidocrocite qui ne sont pas vraiment des minéraux caractéristiques des latérites. Si l'ion ferreux est en effet oxydé en solution, il semble alors justifié de se préoccuper des interactions qui peuvent prendre place, au cours de la latérisation, entre les silicates et les espèces ferriques présentes soit en

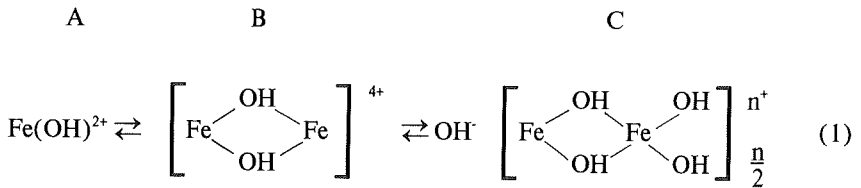
solutions vraies (comme les espèces monomériques par exemple) soit encore en suspensions colloïdales (dans le cas des ions polymériques).

La présente communication sera consacrée à l'examen de telles interactions et notre propos sera de discuter de deux aspects particuliers de ces phénomènes à savoir, primo, du rôle que jouent les interfaces (comme celles liées à la présence de silicates) pour accélérer la polymérisation de solutions ferriques métastables et provoquer l'immobilisation des oxydes de fer et secundo, du rôle que peuvent jouer les espèces ferriques pour corroder et solubiliser les silicates sur lesquels les oxydes de fer s'immobilisent.

### **Influence des interfaces sur la polymérisation de solutions ferriques et leur immobilisation par précipitation**

Lors de toute étude expérimentale concernant les interactions entre une interface (silicatée ou non) et des solutions ferriques, il est indispensable d'établir aussi précisément que possible dans quelles conditions initiales se trouvent les solutions (ou suspensions) ferriques utilisées. On sait en effet, qu'en réponse aux phénomènes spontanés d'hydrolyse et de polymérisation, les solutions ferriques peuvent contenir différentes espèces dont la proportion variera non seulement avec leur concentration, leur pH, et la température, mais aussi avec l'âge de ces solutions. Afin d'explicitier l'état particulier des solutions mises en œuvre dans les expériences qui seront résumées brièvement ci-dessous, référence particulière peut être faite aux travaux de DOUSMA & DE BRUYN (1976, 1978). Ces auteurs montrent que pendant la neutralisation de solutions ferriques acidifiées et fraîchement préparées, trois domaines au moins doivent être identifiés. Dans le premier, situé à bas pH (par exemple à un pH inférieur à 2.7 pour une solution  $10^{-3}$  M de nitrate ferrique), la solution ne contient que des espèces monomériques «stables» : même si une telle solution devait être sursaturée par rapport à l'hydroxyde de fer, aucune polymérisation n'y serait observable. A une valeur de pH légèrement supérieure par contre (par exemple, dès pH 3, dans le cas d'une solution  $10^{-3}$  M de nitrate ferrique), une polymérisation spontanée prend place après une période d'induction dont l'importance varie avec le pH initial et la concentration de la solution. Enfin, dans un domaine de pH plus proche de la neutralité, prend place la croissance des micelles colloïdales de polymères hydroxyferriques dont résulte finalement la précipitation.

Le domaine de la courbe de titration des solutions ferriques qui retiendra ici notre attention est celui correspondant à la présence d'espèces monomériques métastables (second domaine décrit ci-dessus). Cette étape peut être schématisée par les réactions (DOUSMA & DE BRUYN 1976) :



où A et B représentent certaines des espèces monomériques et dimériques présentes initialement et où C exemplifie les espèces polymériques qui se forment progressivement pendant le vieillissement de la solution. C'est en comparant l'évolution spontanée de telles solutions métastables en l'absence et en présence d'une interface comme celle créée par la présence d'une kaolinite (TORRES SANCHEZ 1983) ou de particules de silice (GENNEN 1984) que s'observent le plus aisément les effets d'induction de polymérisation et l'accélération de la précipitation d'oxydes de fer dus à la présence d'interfaces.

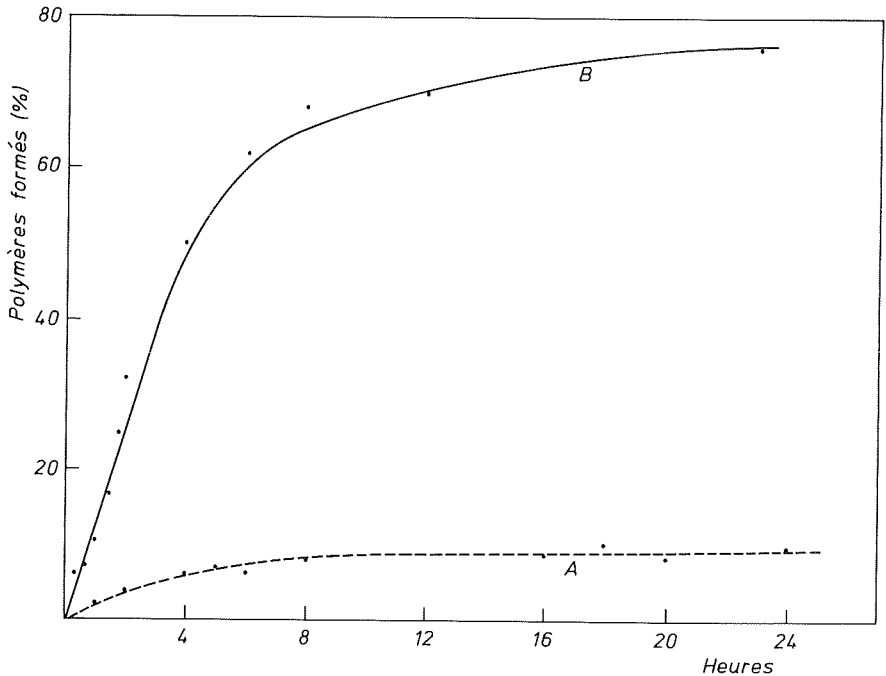


Fig. 1. — Évolution en fonction du temps de la quantité de polymères formés aux dépens d'une solution  $0.710^{-3}\text{M}$  de nitrate ferrique.

A) En l'absence d'interface ;

B) En présence de l'interface créée par des particules de silice (GENNEN 1984).

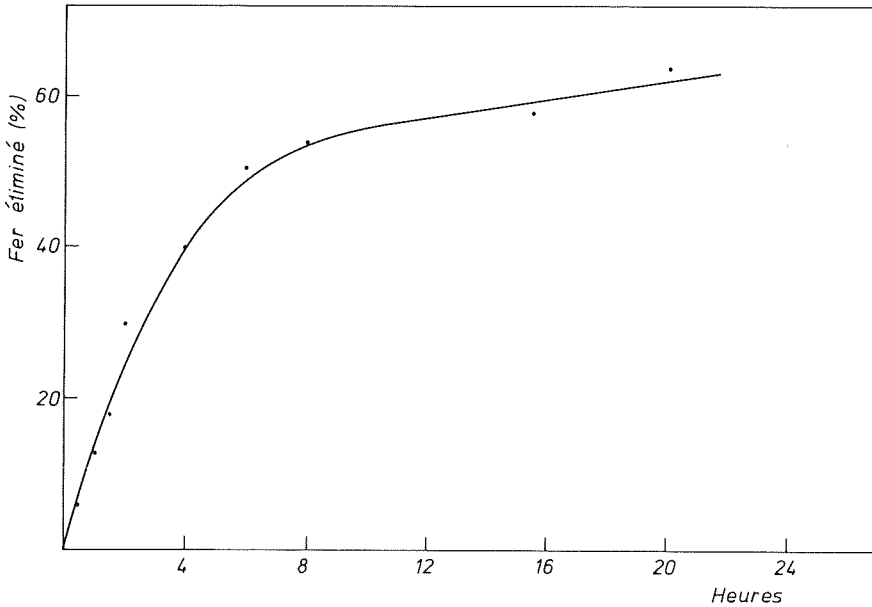


Fig. 2. — Évolution en fonction du temps de la fraction de fer éliminée de la solution et retenue sur l'interface (solution initiale  $0.710^{-3}M$  ; interface créé par la présence de particules de silice, GENNEN 1984).

Les résultats d'une expérience type peuvent être résumés par les figures 1 et 2. A la figure 1 (courbe A), on observe que le vieillissement pendant 24 heures d'une solution ferrique métastable en l'absence d'interfaces n'est accompagné que par une polymérisation très limitée. Après ce délai, les espèces solubles dominantes sont encore les espèces monomériques (A équation 1) et dimériques (B, équation 1) qui constituaient initialement la totalité des espèces en solution. D'ailleurs, une telle solution vieillie reste limpide et ne libère aucun précipité. En présence de kaolinite ou de particules de silice par contre, la polymérisation des espèces ferriques a lieu beaucoup plus rapidement (figure 1, courbe B). En outre, cette polymérisation est accompagnée par une précipitation d'hydroxyde ferrique (figure 2), précipité qui vient enrober le solide dont la surface avait déclenché la polymérisation. TORRES SANCHEZ (1983) et GENNEN (1984) ont aussi observé que si, après un temps de contact donné (1 heure par exemple) entre une solution ferrique métastable et un solide comme la kaolinite, la solution métastable vieillie était éliminée et remplacée par une autre solution métastable fraîchement préparée, le pouvoir inductif de l'interface pour déclencher une nouvelle polyméri-

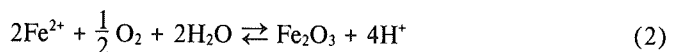
sation et provoquer une nouvelle précipitation est parfaitement conservé. Dans ces expériences, il a aussi été observé que si les effets explicités ci-dessus sont bien dus à l'existence d'une interface entre un solide et une solution métastable, la nature et la grandeur (l'aire de la surface spécifique du solide) de l'interface créée n'avait qu'une importance secondaire sur le rendement en précipité obtenu.

Puisqu'il peut être raisonnablement admis que pendant la latérisation, le milieu poreux constitué par l'association de silicates primaires (le quartz par exemple) et secondaires (la kaolinite par exemple) est visité par des solutions véhiculant des espèces ferriques en voie de polymérisation, la leçon qui se dégage des observations brièvement résumées ci-dessus est claire. Lors de tout processus de ferruginisation (pris ici dans le sens de l'addition d'oxydes de fer dans un squelette silicaté), le réseau poreux que constitue ce squelette ne joue pas le rôle passif de réceptacle dans lequel se déposeraient les précipités libérés par des solutions sursaturées. En fait, les parois du réseau poreux, en accélérant leur polymérisation, peuvent, elles aussi, participer activement à la nucléation du précipité et donc à l'immobilisation des espèces ferriques initialement en solution.

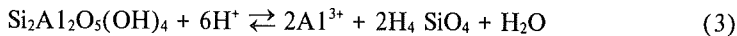
#### **Libération de protons et effets corrosifs associés à la polymérisation et à la précipitation d'espèces ferriques sur un support**

On sait que la latérisation ne se limite pas à une simple ferruginisation (c.-à-d. à l'accumulation d'oxydes de fer dans un milieu poreux silicaté), mais que dans les cuirasses et les carapaces surtout, l'enrichissement en oxydes de fer peut être accompagné par la corrosion et même par la mise en solution complète de la matrice silicatée dans laquelle les oxydes de fer se déposent. A l'échelle microscopique, on peut observer alors (NAHON 1976) l'épigénie totale des silicates (quartz et kaolinite principalement) par les oxydes de fer.

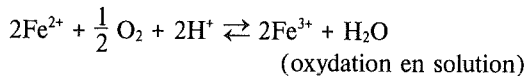
Si la solubilisation du quartz n'exige que de l'eau pure et du temps, la mise en solution d'un aluminosilicate aussi stable que la kaolinite pose, aussi, la question de l'origine des protons indispensables pour générer des ions  $Al^{3+}$  solubles. Considérant à nouveau ici que la forme première la plus probable du fer mobile alimentant carapaces et cuirasses est l'ion ferreux, expliciter les grands traits du mécanisme de l'épigénie d'aluminosilicates par les oxydes de fer revient aussi à discuter comment et pourquoi les deux équations chimiques suivantes peuvent être couplées. La première de ces équations est l'équation d'oxydation de l'ion ferreux et de précipitation d'oxyde ferrique, elle s'écrit schématiquement :



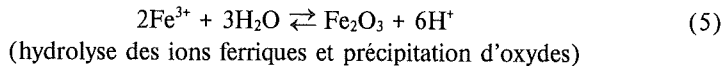
La seconde décrit la mise en solution de la kaolinite ; elle s'écrit :



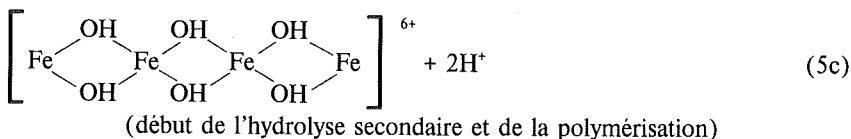
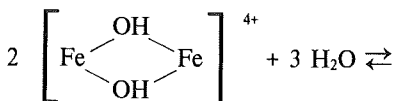
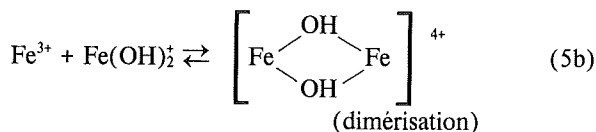
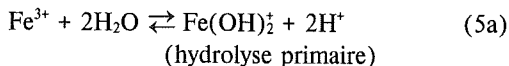
L'équation (2) n'est aussi rien d'autre que l'équation décrivant une des étapes essentielles du processus pédologique que BRINKMAN (1970, 1979) a appelé la ferrollyse. De plus, l'action corrosive vis-à-vis des aluminosilicates des protons libérés pendant la ferrollyse a été observée tant sur le terrain (BRINKMANN *et al.* 1973, CAILLER *et al.* 1984), qu'*in vitro* (GERSTL & BANIN 1980, ESPIAU & PÉDRO 1983). Néanmoins, en vue de son application aux phénomènes de latérisation, il paraît intéressant de décomposer cette équation (2) en ses principales étapes en distinguant l'oxydation de l'ion ferreux de la précipitation de l'oxyde de fer. On peut écrire alors :



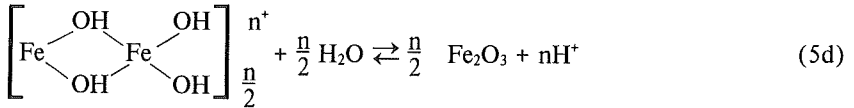
et



La distinction entre les étapes schématisées par les équations (4) et (5) fait déjà apparaître qu'aucun effet corrosif particulier ne peut résulter de la réaction d'oxydation de l'ion ferreux : au contraire, cette réaction consomme des protons. L'équation (5) quant à elle nous ramène directement aux phénomènes de polymérisation, d'hydrolyse et de précipitation discutés dans la première partie de cette communication. En outre, ces phénomènes se prêtent bien à être décrits par une séquence de réactions particulières que l'on peut schématiser comme suit :



et enfin



(fin de l'hydrolyse secondaire et précipitation).

L'écriture de la séquence, hydrolyse primaire, hydrolyse secondaire et précipitation (équations 5a à 5d) présente l'avantage de faire apparaître clairement que c'est par étapes successives que des protons sont libérés lorsqu'une solution sursaturée en espèces ferriques évolue spontanément vers son état d'équilibre.

Il convient aussi de remarquer qu'alors que l'hydrolyse primaire (équation 5a) est un phénomène pratiquement instantané, l'hydrolyse secondaire (équation 5c et d) est un processus beaucoup plus lent. En conditions soigneusement contrôlées, DOUSMA & DE BRUYN (1978) ont mesuré que la libération de protons caractéristique de cette seconde étape pouvait se manifester pendant plusieurs semaines, voire même plusieurs mois.

Pour des solutions ferriques naturelles métastables en transit dans un milieu poreux, la distinction entre une étape rapide et une étape lente dans le phénomène d'hydrolyse présente encore un autre intérêt. Cette distinction permet d'émettre l'hypothèse que la production de protons associée à ces deux étapes n'aura pas nécessairement lieu sur le même site.

Considérant ce qu'il a été dit précédemment concernant le rôle joué par les interfaces solides-solutions pour accélérer la polymérisation des ions ferriques (équations 5c et 5d), il peut être attendu que ces interfaces seront donc aussi des sites particulièrement acides. De même, les solides créant ces interfaces pourront devenir la cible privilégiée des protons libérés pendant la polymérisation des ions ferriques. En bon accord avec ces prédictions, TORRES SANCHEZ (1983) a observé que lorsque la polymérisation de solutions ferriques était induite par la présence de kaolinite, précipitation d'oxydes à l'interface kaolinite-solution et libération d' $\text{Al}^{3+}$  soluble en provenance du solide créant l'interface étaient deux phénomènes concomitants. Dans cette simple expérience est donc bien réalisé, tant dans l'espace que dans le temps, le couplage entre immobilisation d'oxydes de fer et destruction du silicate sur le site même où le fer s'immobilise, qu'exige le phénomène d'épigénie.

Enfin, si, comme nous l'avons souligné déjà, le schéma du mécanisme proposé ici pour éclairer le phénomène d'épigénie, présente une analogie certaine avec le processus de ferrolyse, une distinction importante doit être notée. Le ferrolyse est en effet décrite par BRINKMANN (1979) comme un



processus cyclique où alternent réduction et oxydation et qui fonctionne dans le cadre d'un bilan isofer. Pendant les processus de latérisation, et singulièrement pendant l'épigénie, il y a par contre apport net de fer initialement soluble. Or l'apport de fer soluble dans un milieu où les oxydes de fer s'accumulent signifie aussi un apport net de protons.

### REMERCIEMENTS

Les auteurs remercient vivement le Professeur P. G. Rouxhet ainsi que le Dr M. Gennen et le Dr R. Torres du Groupe de Physico-Chimie minérale et de Catalyse (Louvain-la-Neuve) pour de nombreuses discussions ainsi que pour la permission d'utiliser certains de leurs résultats expérimentaux.

### BIBLIOGRAPHIE

- BRINKMAN, R. 1970. Ferrollysis, a hydromorphic soil forming process. — *Geoderma*, **3** : 199-206.
- BRINKMAN, R. 1979. Ferrollysis, a soil forming process in hydromorphic conditions. — *Agricultural Research Reports*, n° 887, Center for Agricultural Publishing and Documentation, Wageningen.
- BRINKMAN, R., JONGMANS, A. C., MIEDEMA, R. & MAASKANT, P. 1973. Clay decomposition in seasonally wet, acid soils : micromorphological, chemical and mineralogical evidence from individual argillans. — *Geoderma*, **10** : 250-270.
- CAILLER, M., GURY, M. & GUILLET, B. 1984. Dissolution d'oxyhydroxydes de fer et altération différentielle de minéraux phylliteux en milieu hydromorphe. — *Pédologie*, **34** : 43-66.
- DOUSMA, J. & DE BRUYN, P. L. 1976. Hydrolysis precipitation studies of iron solutions - I. Model for hydrolysis and precipitations from Fe (III) nitrate solutions. — *J. Colloid Interface Sci.*, **56** : 527.
- DOUSMA, J. & DE BRUYN, P. L. 1978. Hydrolysis precipitations studies of iron solutions - I. Aging studies and the model for precipitation from Fe (III) nitrate solutions. — *J. Colloid Interface Sci.*, **64** : 154.
- ESPIAU, P. & PÉDRO, G. 1983. Étude du phénomène de ferrollyse par voie expérimentale, production d'acidité d'échange et mise en évidence du rôle catalytique des minéraux argileux. — *Science du Sol*, **3** (4) : 173-184.
- GENNEN, M. 1984. Rétention d'ions ferriques et d'oxy-hydroxydes ferriques par la silice. — Thèse de doctorat, Faculté des Sciences agronomiques, Université Catholique de Louvain, Louvain-la-Neuve.
- GERSTL, Z. & BANIN, A. 1980. Fe<sup>2+</sup> - Fe<sup>3+</sup> Transformation in clay and resin ion-exchange systems. — *Clays and Clay Miner.*, **28** : 335-344.

- NAHON, D. 1976. Cuirasses ferrugineuses et encroutement calcaires au Sénégal oriental et en Mauritanie. Systèmes évolutifs : Géochimie, structure, relais et coexistence. — *Sci. Géol. Mém.*, **44**, 232 pp.
- TAYLOR, R. M. & SCHWERTMANN, U. 1974. Maghemite in soils and its origin. II. Maghemite synthesis at ambient temperature and pH 7. — *Clays and Clay Miner.*, **10** : 299-310.
- TORRES SANCHEZ, R. M. 1983. Étude de l'association entre la kaolinite et les oxydes de fer. — Thèse de doctorat, Faculté des Sciences, Université Catholique de Louvain, Louvain-la-Neuve.