

NODULES POLYMETALLIQUES

Document 1 d'après document Ifremer

Morphologie

Les nodules polymétalliques se présentent sous la forme de petites boules de couleur brun-noir légèrement aplaties de 5 à 10 centimètres de diamètre reposant sur le fond entre 4.000 et 6.000 mètres de profondeur.

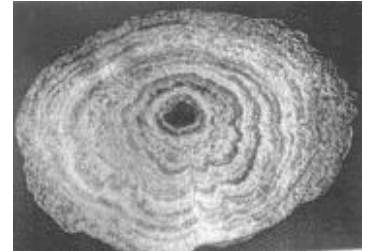
En section, la plupart des nodules apparaissent formés de couches plus ou moins concentriques appelées "cortex" autour d'un "noyau" souvent microscopique pouvant être un débris d'ancien nodule ou un débris rocheux (basalte, calcaire, etc...).

Les mieux cristallisées (todorokite, birnessite) sont les plus riches Ni et Cu. Diverses études ont montré que le Ni et le Cu sont, soit adsorbés aux oxydes de Mn, soit incorporés dans leur réseau cristallin, remplaçant ainsi les sites Mn^{2+} de la todorokite ou de la birnessite.

La vitesse de croissance des nodules est l'un des phénomènes les plus lents (de l'ordre du centimètre par quelques millions d'années). L'âge des nodules de l'océan Pacifique central est de l'ordre de 2 à 3 millions d'années.

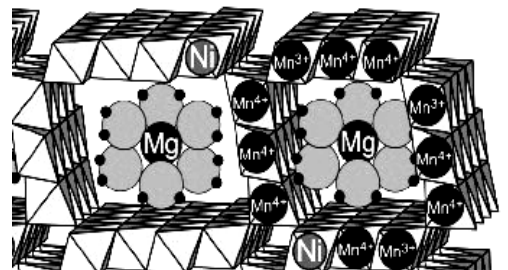
Composition chimique des nodules

Les analyses chimiques des nodules montrent qu'ils sont constitués de différents éléments chimiques, dont les principaux sont: manganèse (29,40 %) ; fer (6,00 %) ; nickel (1,34 %) ; cuivre (1,25 %) ; cobalt (0,25 %) ; titane (0,60 %) ; aluminium (2,90 %) ; sodium, magnésium, silice, zinc, oxygène et hydrogène (32,16 %).



Document 2

Todorokite is made up of (MnO_6) octahedra that share edges to form chains. These chains share corners to form roughly square tunnels. The tunnels accommodate water molecules and large cations such as potassium K^+ , barium Ba^{2+} , silver Ag^+ , lead Pb^{2+} , calcium Ca^{2+} and sodium Na^+ . The octahedra at the edges are larger than those in the middle and therefore are likely to accommodate the larger cations (magnesium Mg^{2+} , copper Cu^{2+} , cobalt Co^{2+} , nickel Ni^{2+} etc.).

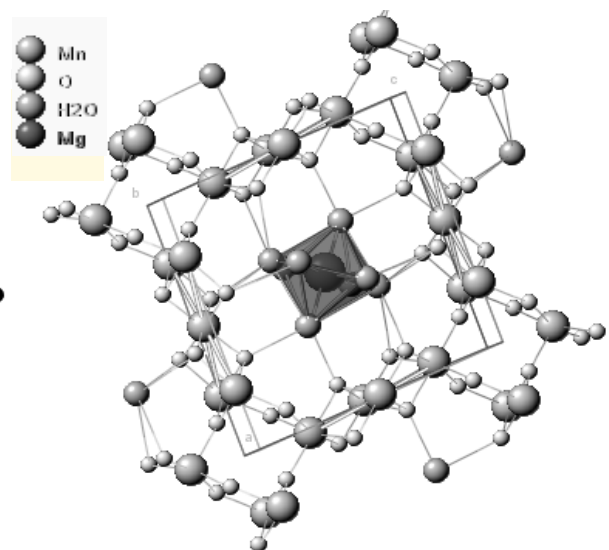
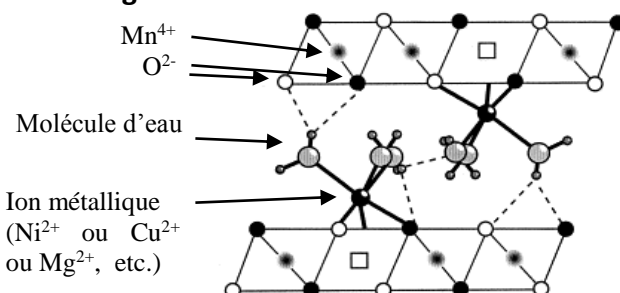


Document 3

Exemple de structure élémentaire de todorokite.

L'ion Mg^{2+} , complexé par les molécules d'eau, est inséré dans la structure des octaèdres d'oxyde de manganèse (ions Mn^{4+} et O^{2-}).

Autre exemple dans une structure en feuillets d'oxyde de manganèse :



Séparations

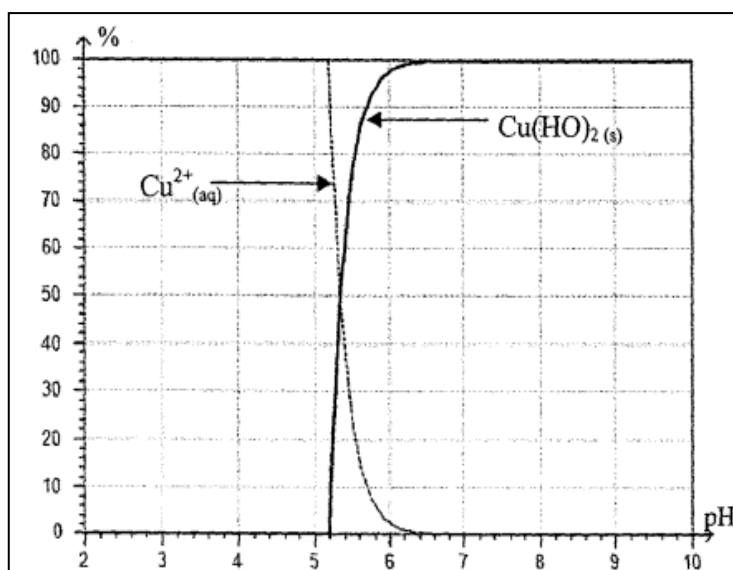
Après broyage et traitements chimiques appropriés on souhaite séparer et identifier les composants ioniques d'un nodule correspondants à des métaux. La séparation est effectuée par précipitation fractionnée. **Le principe sera interprété à partir de l'exemple simple de la séparation des ions Cu^{2+} et Mg^{2+} .**

Données :

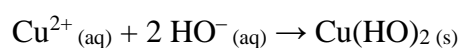
Produit ionique de l'eau : $K_e = [\text{H}_3\text{O}^+] \times [\text{HO}^-] = 1 \times 10^{-14}$

Définition du pH : $\text{pH} = -\log[\text{H}_3\text{O}^+]$

Courbes représentant les pourcentages respectifs des espèces $\text{Cu}^{2+}_{(\text{aq})}$ et $\text{Cu}(\text{HO})_{2(\text{s})}$ présentes en fonction du pH de la solution aqueuse pour une concentration initiale en Cu^{2+} égale à $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$.



Réaction de précipitation :



Constante d'équilibre associée :

$$K = \frac{1}{[\text{Cu}^{2+}_{(\text{aq})}]_{\text{éq}} \cdot [\text{HO}^{-}_{(\text{aq})}]_{\text{éq}}^2} = 4,0 \cdot 10^{18}$$

Pour l'ion Mg^{2+} , dans les mêmes conditions, la précipitation de l'hydroxyde s'effectue à partir de $\text{pH} = 8,9$.

Dosage

Les nodules intéressants contiennent au moins en moyenne 1,25 à 1,5 % de nickel, 1 à 1,4 % de cuivre ainsi que 27 à 30 % de manganèse, 0,2 à 0,25 % de cobalt... On souhaite déterminer la teneur en ion Cu^{2+} d'un nodule. On prépare en fiole jaugée une solution aqueuse de 1 litre des ions Cu^{2+} obtenus à partir d'un échantillon de nodule de 50 g.

D'autre part on réalise des solutions étalons diluées, notées S_{di} , à partir d'une solution mère de sulfate de cuivre (II) de concentration $C_m = 0,5 \text{ mol.L}^{-1}$. On mesure ensuite l'absorbance de ces solutions, et de la solution correspondant au nodule, à la longueur d'onde $\lambda = 800 \text{ nm}$. Les résultats sont portés en **ANNEXE**.

ANNEXE

Solution	S _{nodule}	S _{d1}	S _{d2}	S _{d3}	S _{d4}	S _{d5}
[Cu ²⁺] mol.L ⁻¹	?	0,250	0,200	0,100	0,050	0,010
A	0,26	1,58	1,24	0,63	0,29	0,06

