

Détermination des constituants minéraux amorphes et crypto-cristallins d'andosols par l'analyse cinétique de leur dissolution par HCl et NaOH

P. QUANTIN et Mme A. BOULEAU
S.S.C. ORSTOM, 70, route d'Aulnay, 93140 BONDY.

O.R.S.T.O.M., Fonds Documentaire

N° : 29 188 ex 1

SOMMAIRE Cote ^{ad} B

Une mise au point de la méthode de SEGALIN, pour la détermination quantitative des produits minéraux amorphes dans les sols, a été faite sur trois cas d'andosols : un andosol désaturé et perhydraté, à imogolite et gibbsite ; un andosol saturé à allophane-ferrifère et opale — trois horizons d'un profil d'andosol perhydraté, rajeuni par des cendres volcaniques. Des conditions plus sélectives d'emploi des réactifs HCl et NaOH ont été recherchées, en variant la concentration et, ou, la température des réactifs. L'analyse différentielle de la cinétique de dissolution des éléments Al, Fe et Si a permis de déterminer différentes phases de produits dissous, puis d'en déduire la composition qualitative et quantitative.

INTRODUCTION

La détermination, qualitative et quantitative, des produits minéraux secondaires dans les andosols est difficile, faute de les séparer sans en altérer la composition. Sous le vocable « produits amorphes » sont souvent regroupés des états très divers, notamment : des ions adsorbés ; des complexes organo-métalliques ; des gels d'hydroxydes ; des silicates para-cristallins, allophane, hisingérite et imogolite ; de l'opale ; des minéraux ultra-fins ou très désordonnés d'halloysite glomérulaire, d'argiles interstratifiées irrégulières, de ferrihydrite et même de goéthite, de gibbsite, etc ; en bref, tous les produits difficiles à déterminer par diffraction de rayons X. Aucune méthode physique n'est jusqu'alors suffisante.

Pour déterminer les différents états de ces produits et en analyser la composition par une méthode chimique, deux voies principales ont été suivies. La première utilise la spécificité de certains réactifs pour extraire et quantifier divers constituants minéraux. La seconde est l'analyse différentielle de la cinétique de dissolution d'un mélange de minéraux par des réactifs acides et basiques.

La méthode des réactifs spécifiques est la plus utilisée. WADA (1977) propose pour l'analyse des andosols de comparer l'effet des cinq réactifs les plus usités [pyrophosphate 0,1 M, citrate-dithionite, oxalate-acide oxalique pH 3 — 3,5 à 0,15 — 0,2, 2 M, Na₂CO₃ 2 %, NaOH 0,5 N (100 ° C)]. Ceci lui permet de déterminer différents états, non cristallins et para-cristallins, de l'aluminium, du fer, de la silice et d'alumino-silicates. De même, pour analyser les différents états du fer dans les sols, JEANROY (1983) utilise une séquence de sept réactifs (fusion au métaborate, citrate-dithionite-bicarbonate, oxalate pH3, EDTA-Na₄ 0,1 M, pyrophosphate 0,1 M, tétraborate 0,1 N pH 9,7, bicarbonate-tampon HCO₃ 0,5 N) de plus en plus sélectifs. Par déduction, il est possible alors de quantifier les différents états ainsi sélectionnés.

Cependant, aucune de ces méthodes n'est strictement spécifique, et ne peut extraire la totalité des produits amorphes et para-cristallins, sans dissoudre sensiblement certains produits cristallisés (cf. WADA, 1977, tableau 16.3, p. 615). Même le réactif acide oxalique-oxalate (pH 3,5), considéré comme le meilleur pour les andosols, ne dissout pas la silice amorphe sous forme d'opale et par contre extrait le fer des argiles ferrifères, de la magnétite et de la lépidocrocite (JEANROY, 1983). En outre, la dissolution des minéraux appartenant à une même espèce minéralogique change fortement en fonction de leur état physique, taille des cristallites et cristallinité. De nombreux travaux l'ont montré. De même, à l'intérieur d'une même famille ou espèce minéralogique, une modification de la formule chimique influe considérablement.

C'est pourquoi, JEANROY lui-même (1983) convient que « l'interprétation cinétique est indispensable pour renseigner sur les différences de nature entre les produits constituant un échantillon de sol .../... ». WADA (1977) a utilisé parallèlement l'analyse de la cinétique de dissolution et la spectrographie Infra-Rouge différentielle, pour contrôler l'effet des réactifs spécifiques.

L'analyse de la cinétique de dissolution est efficace pour déterminer des constituants minéraux de solubilité très différente. Elle permet, par déduction, d'obtenir la formule chimique globale des différentes phases de produits dissous et de les quantifier. LANGSTON et JENNE (1964) ont d'abord utilisé cette méthode pour contrôler la purification des kaolins, puis FOLLETT et al. (1965) pour améliorer l'étude des argiles de sols. HERBILLON et TRAN-VIN-AN (1964) la proposent pour l'étude de la fraction colloïdale amorphe des sols tropicaux. Enfin, SEGALEN (1968) met au point une méthode d'analyse de la dissolution par les réactifs HCl (8 N) et NaOH (0,5 N à ébullition), pour déterminer quantitativement les produits amorphes des sols à sesquioxides tropicaux. SEGALEN et al. (1972) en contrôlent les effets, par diffraction de rayons X, sur quelques minéraux purs.

La méthode de SEGALEN a été très largement appliquée par les pédologues de l'ORSTOM, à un grand nombre de sols du monde entier, des pays tropicaux, méditerranéens et même de climat tempéré : sols andiques, brunifiés, ferralsitiques, ferrallitiques, podzolisés, etc. Même des géologues l'ont expérimentée sur des altérations supergènes. Mais les réactifs de SEGALEN sont trop « agressifs » et donc peu sélectifs. Cela ne permet pas de mettre en évidence certains minéraux bien cristallisés, mais très fins et très solubles (lépidocrocite, magnétite, gibbsite et goethite très fines, halloysite glomérulaire, etc.) ou des états intermédiaires de cristallinité. C'est le reproche que lui fait JEANROY (1983). Nous l'avions constaté nous-mêmes (QUANTIN et LAMOUREUX, 1974) et nous avons été conduits à modifier la méthode initiale, en variant les conditions d'emploi des réactifs, acide et basique, pour les rendre plus sélectifs (QUANTIN, 1975).

L'objet de cet exposé est de montrer, dans le cas d'andosols, comment, en variant les conditions d'emploi des réactifs, concentration de HCl, concentration et (ou) température de NaOH, emploi alterné ou séparé, il est possible de faire apparaître des seuils de solubilité, qui soient significatifs de certains constituants minéraux, relativement à des produits amorphes qui, eux, demeurent toujours très solubles. Nous verrons aussi comment il est possible de déterminer la nature des produits dissous, par la spectrographie différentielle de rayons X et par leur formule chimique, et également de les quantifier.

MÉTHODE PROCESSUS EXPÉRIMENTAL

1. Méthode initiale de SEGALEN (1968).

Le sol (< 2 mm) est soumis à une dissolution alternée par HCl 8 N (30 min) et NaOH 0,5 N (5 min, à ébullition). Les éléments Al, Fe et Si du mélange de deux extraits successifs, acide-base, sont dosés par colorimétrie à l'aide d'un appareil Technicon (automatisé). Cette opération alternée est répétée au moins 8 à 10 fois, pour obtenir une courbe de dissolution assez significative. Les résultats sont figurés par une courbe cumulative de chaque élément, exprimé en oxyde, en fonction du nombre d'extractions.

2. Autres interprétations graphiques.

Dans le cas exemplaire de sols riches en produits amorphes, andosols, horizon B spodique, une courbe cumulative montre deux phases de dissolution :

- la première, très rapide, correspond à des produits amorphes (et) ou mal cristallisés ;
- la seconde, lente et constante, figurée par une droite, correspond à des minéraux bien cristallisés.

Par déduction, il est facile de calculer la composition élémentaire globale de la première phase, dite « amorphe », exprimée en oxydes (Al_2O_3 , Fe_2O_3 , SiO_2).

Dans les cas plus complexes, de produits présentant plusieurs vitesses de dissolution, il est apparu que les courbes cumulatives sont difficiles à interpréter. C'est pourquoi d'autres expressions graphiques ont été recherchées. Ainsi les courbes de vitesse de dissolution de chaque élément révèlent mieux la limite de chacune des phases (LAMOUREUX-QUANTIN, 1973). La relation structurale probable entre 2 ou 3 éléments d'une même phase, peut être montrée de deux manières :

- par des courbes d'allométrie (LAMOUREUX-QUANTIN, 1973) ;
- ou par une corrélation linéaire entre les valeurs relatives (élément dissous en % de l'élément initial) de couples d'éléments, par exemple Al-Fe et Al-Si dans le cas de la dissolution d'une halloysite-ferrifère (QUANTIN, HERBILLON et al. 1983). En outre, les courbes des rapports moléculaires $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{SiO}_2/\text{R}_2\text{O}_3$, des produits dissous, expriment bien la variation dans la nature des minéraux dissous ; elles permettent d'estimer la formule d'une argile ou la composition d'un mélange argile-oxyhydroxyde (Al, Fe), etc..., dans une phase déterminée.

3. CONTRÔLE DES MINÉRAUX DISSOUS

En vue de vérifier la nature des minéraux dissous, il est utile de faire une spectrographie différentielle de rayons X sur le matériel initial et le produit résiduel de la dissolution. SEGALEN (et al. 1972), puis COLMET-DAAGE (et al. 1973), l'ont appliqué seulement au produit final. Nous avons suivi les effets de la dissolution à l'issue de chacune des phases (après l'interprétation de la courbe cumulative). En outre, nous avons contrôlé par microscopie électronique à transmission la nature des minéraux résiduels dans la fraction $< 2 \mu$ et les effets de la dissolution.

D'autres auteurs ont utilisé des méthodes différentes :

- spectrométrie d'Infra-rouge (WADA et TOKASHIKI, 1972) ;
- spectrométrie Mössbauer (YERSHOVA et al. 1981) ;
- propriétés de surface, surface spécifique et C.E.C. (COLMET-DAAGE et al. 1973).

4. VARIATION DES CONDITIONS D'UTILISATION DES RÉACTIFS HCl ET NaOH

Nos observations sur un grand nombre de sols, comportant une large variété d'argiles et d'oxydes, comme celles d'autres auteurs (GOUT et SOUBIES, 1972 ; HETIER, 1975 ; JEANROY, 1983 ; etc...), ont montré la limite essentielle de la méthode SEGALEN initiale (1968) : son manque de spécificité et de sensibilité.

C'est pourquoi nous avons d'abord réduit la concentration de l'acide, HCl de 8 à 4 N (QUANTIN et LAMOUREUX, 1974). Puis, nous avons testé sur des minéraux et des sols bien connus (tableau I) l'effet de la variation des conditions d'utilisation des réactifs HCl et NaOH (tableau II) : utilisation alternée, séparée ou successive - variation de la concentration de HCl et de NaOH, ou de la température de NaOH. Cela a fait apparaître des seuils de dissolution plus sélectifs et des phases intermédiaires (QUANTIN, 1975). Les effets ont été contrôlés par diffractométrie de rayons X différentielle et par microscopie électronique à transmission.

5. Interprétation qualitative et quantitative.

Prenons le cas de la dissolution d'un andosol à imogolite et gibbsite, dont un exemple sera exposé plus loin. Pour chaque élément, une courbe cumulative montre 2 ou 3 phases de dissolution. Si l'on varie les traitements, la comparaison des courbes montre une évolution qui révèle, entre le traitement le plus agressif et le moins agressif, des phases intermédiaires, dont on détermine l'origine minéralogique par spectrographie différentielle et d'après la formule chimique du produit dissous. Ainsi se précise la composition qualitative des phases.

Puis on procède à une détermination quantitative. L'interprétation des courbes fournit la part de chaque élément correspondant à chaque phase. On répartit ensuite ces quantités entre les différents minéraux qui composent chaque phase de la matière suivante :

1. Estimation quantitative des deux origines de la silice dissoute : halloysite pour la phase la moins soluble, imogolite pour la plus soluble ; puis évaluation de ces deux minéraux en fonction de la proportion de SiO_2 dans leur formule théorique.

2. Calcul des quantités correspondantes d'alumine constituant les deux aluminosilicates ; par déduction, estimation de la part d'alumine libre, à l'état de gels dans la phase très soluble, ou de gibbsite dans la phase la moins soluble ;

3. Pour le fer, calcul successif des 3 phases identifiées (en admettant que cet élément n'entre pas dans la composition de l'hallowysite ni de l'imogolite) : magnétique pour la moins soluble, goéthite mal cristallisée pour la phase intermédiaire, gels d'hydroxydes pour la plus soluble.

TABLEAU 1. *Echantillons de sols et minéraux testés.*

Samples of experimented soils and minerals.

Andosol riche en alumine, à imogolite + gibbsite (Vanoua-Lava, Vanuatu).
 Andosol riche en silice, à hisingérite + opale (Aoba, Vanuatu).
 Beidellite-ferrifère, altérite de basalte (Maewo, Vanuatu).
 Nontronite, altérite de serpentine (Nouvelle-Calédonie).
 Hallowysite-ferrifère blanche ; altérite de tuf andésitique (Vaté, Vanuatu).
 Méthallowysite blanche, pure, altérite d'anorthosite (Nouvelle-Calédonie).
 Kaolinite désordonnée, fine, altérite de basalte (Erromango, Vanuatu).
 Kaolinite blanche, pure, minéral (Bahia, Brésil).
 Bauxite-ferrifère meuble, sol ferrallitique riche en gibbsite (Espirito-Santo, Vanuatu).
 Goéthite-alumineuse fine, altérite de dünite (Nouvelle-Calédonie).
 Hématite pure, minéral.
 Magnétite pure, minéral.

TABLEAU 2. *Variations des conditions d'utilisation des réactifs HCl et NaOH.*

Changes in the conditions of use for HCl and NaOH reagents.

-
1. Réactifs utilisés séparément.
 - HCl (à 25 °C), concentration variée : 8 N, 4 N, 2 N, 1 N (parfois 0,5 et 0,1 N).
 - NaOH, à concentration 0,5 N, température variée : 100 °C (1), 50 °C (2), 25 °C (3).
 - NaOH, à concentration 0,1 N, température variée : 100 °C (1), 50 °C (2), 25 °C (3).
 2. Réactifs utilisés successivement.
 - HCl 4 N, à 25 °C, 8 extractions ; puis NaOH 0,5 N à 25 °C, 8 extractions.
 - NaOH 0,5 N à 25 °C, 8 extractions ; puis HCl 4 N à 25 °C, 8 extractions.
 3. Réactifs utilisés alternativement, HCl (30 min) puis NaOH (5 min) (4).
 - a) HCl 8 N (25 °C) — NaOH 0,5 N (100 °C) = méthode SEGALEN initiale (1968).
 - b) HCl 4 N (25 °C) — NaOH 0,5 N (100 °C) = diminution concentration HCl.
 - c) HCl 4 N (25 °C) — NaOH (100 °C), concentration variée : 0,5 N — 0,25 N — 0,1 N — 0,05 N.
 - d) HCl 4 N (25 °C) — NaOH 0,5 N, température variée : 100 °C — 50 °C — 25 °C.
 - e) HCl 4 N (25 °C) — NaOH 0,1 N, température variée : 100 °C — 50 °C — 25 °C.
-

(1) 100 °C le tube contenant sol + NaOH est plongé dans un bain-marie à ébullition, 5 mn.

(2) 50 °C le sol est introduit dans le tube contenant NaOH, maintenu à 50 °C dans un bain thermostaté, pendant 5 mn.

(3) 25 °C sol + NaOH à température ambiante (20-25 °C), pendant 5 mn.

(4) A la fin de chaque réaction, sol et réactif sont rapidement séparés par centrifugation.

ANDOSOLS ÉTUDIÉS

Pour cet exposé, deux exemples très différents d'andosols (*), venant du Vanuatu ont été retenus.

— *un andosol désaturé-perhydraté*, dérivé de cendres basaltiques : horizon (B), échantillon n° 2332, profil 233 de Vanoua-Lava (Iles Banks). La fraction altérée de ce sol est riche en imogolite. Elle contient en outre un peu d'halloysite glomérulaire, de gibbsite fine, de magnétite, de goëthite mal cristallisée ultra-fine, des gels d'hydroxydes (Al, Fe) et des traces d'opale (diatomées). La majeure partie du sol est à l'état de gel.

— *un andosol saturé*, dérivé de cendres basaltique, jeune (~ 1000 ans) : horizon (B), échantillon n° 2433, profil 243 d'Aoba.

La fraction altérée de ce sol est riche en silice secondaire (diatomées et disques d'opale très fine), et en une allophane-ferrifère, proche d'une hisingérite. L'échantillon n° 2431 de l'horizon Al du même profil, de composition semblable et dépourvu d'oxyde de fer libre, a servi d'exemple pour l'interprétation quantitative.

— en outre, *un andosol désaturé-perhydraté, rajeuni en surface* par des cendres volcaniques, sera brièvement évoqué.

Il s'agit de trois échantillons du profil 455 de Vanoua-Lava (Iles Banks) n° 4551 = horizon A₁₁ (rajeuni); n° 4552 = horizon (B) et 4554 = horizon II B. La fraction altérée de l'horizon A₁₁, encore peu abondante, est beaucoup plus riche en allophane et en opale que dans l'horizon (B) et se rapproche du cas de l'andosol saturé. L'horizon (B) est quasiment identique au cas de l'andosol perhydraté précédent. Dans l'horizon II B, la fraction altérée est plus abondante et surtout enrichie relativement en gibbsite et en goëthite très fine.

RÉSULTATS - INTERPRÉTATION

Pour abrégé l'exposé des deux cas types — andosol perhydraté à imogolite, andosol saturé à opale et hisingérite — quatre des traitements seulement ont été sélectionnés, dont les résultats ont paru les plus démonstratifs. De même, pour illustrer l'évolution du comportement à la dissolution dans un profil d'andosol perhydraté-rajeuni, seuls les deux traitements les plus différents ont été retenus.

A. ANDOSOL PERHYDRATÉ À IMOGOLITE.

Les quatre essais choisis, ont pour but de mettre en évidence la spécificité et l'interaction des deux réactifs, HCl — NaOH, puis des seuils de réactivité en fonction de leur concentration ou de la température du réactif soude, seuils caractéristiques de certains minéraux. Enfin, il s'agit de montrer l'interprétation qualitative et quantitative que l'on peut déduire de la comparaison des effets de ces traitements, pour préciser les composants minéraux néoformés dans l'andosol.

(*) Les données concernant ces andosols du Vanuatu peuvent être recherchées dans deux publications : QUANTIN, 1972-79; QUANTIN et al., 1975.

a) RÉSULTATS.

1. Dissolution par HCl 4 N - NaOH 0,5 (50 °C) alternés, fig. 1.

Le traitement est proche de la méthode SEGALEN initiale; cependant il présente une légère modification pour obtenir un effet plus sélectif.

Nous utilisons HCl à la concentration 4 N au lieu de 8 N, pour éviter de dissoudre trop rapidement certains oxydes de fer (magnétite, goéthite ou hématite de petite taille - QUANTIN et LAMOUREUX, 1974). NaOH 0,5 N est employé à 50 °C au lieu de l'être à ébullition, car l'effet est peu différent; la température est ainsi moins éloignée de l'ambiante plus constante et plus facile à contrôler (QUANTIN, 1975), ce qui réduit les aléas de la réaction. Les résultats les plus remarquables sont les suivants :

α) L'aluminium est l'élément majeur des produits d'altération d'un andosol perhydraté. La courbe de l'alumine (Al.1) montre que près de 98 % de cet élément est dissous. La phase rapidement soluble prédomine presque exclusivement. *A priori*, presque toute l'alumine semble à l'état de gel ou para-cristallin.

β) Mais la courbe de la silice (Si.1) est différente, puisque seulement 55 % de cet élément est dissous, dont 40 % dans la première phase est à l'état amorphe ou para-cristallin et 15 % provient d'un minéral argileux.

γ) Le rapport molaire $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ est de 0,6 au cours de la première phase, puis décroît à 0,4. Donc les produits de la première phase ne sont pas seulement de l'imogolite (rapport ~ 1), mais ils comportent aussi des hydroxydes d'alumine. En outre, pendant la deuxième phase, la dissolution, après disparition de l'imogolite, attaque aussi des minéraux finement cristallisés, en l'occurrence un peu de gibbsite et d'halloysite, comme le montrent les diffractogrammes de rayons X (fig. 2).

δ) La courbe de fer (Fe.1) montre que près de 68 % du total est dissous, dont 58 % au cours de la première phase sont des hydroxydes amorphes et 10 % au cours de la seconde seraient sous une forme para-cristalline. Celle-ci n'a pu être déterminée par diffraction de rayons X; mais la spectrométrie Mössbauer indique un oxy-hydroxyde de type goéthite de taille $< 80 \text{ \AA}$, (QUANTIN et JANOT, 1978).

2. Dissolution par HCl 4 N et NaOH 0,5 N, utilisés séparément fig. 1.

Cet essai montre les effets particuliers de chaque réactif, utilisé isolément.

α) Le réactif HCl 4 N seul, dissout le fer de la même manière que le traitement alterné précédent (courbes Fe_1 et Fe_2).

β) Les courbes de dissolution de l'alumine et de la silice (Al.2 et Si.2), ne montrent quasiment qu'une seule phase, de dissolution très rapide. La comparaison avec les courbes précédentes (Al.1 et Si.1) est très claire : le réactif acide employé seul ne dissout plus que très lentement la gibbsite et l'halloysite. Un diffractogramme de rayons X (fig.2) sur le produit ainsi traité l'a confirmé. Ainsi sont extraits sélectivement la quasi-totalité des produits amorphes (gels) et para-cristallins (imogolite).

γ) Le réactif NaOH 0,5 N (50 °C) seul, dissout l'alumine (Al.3) et la silice (Si.3) en deux phases clairement distinctes, l'une rapidement soluble et l'autre lentement soluble. La comparaison avec le traitement HCl 4 N seul (courbe Al.2 et Si.2) révèle que la soude est responsable de la dissolution de l'halloysite et de la gibbsite (dans la 2e phase).

δ) En outre, la différence entre les courbes Al.1 et Al.3, Si.1 et Si.3, montre qu'il y a synergie des effets des deux réactifs, HCl et NaOH, quand ils sont employés alternativement; de sorte que l'interprétation des courbes devient ambiguë et ne permet plus de distinguer nettement la phase amorphe ou para-cristalline de la phase finement cristallisée.

3. Dissolution par HCl et NaOH alternés, HCl à concentration 4 N constante, NaOH à concentration ou température variable.

La variation de la concentration ou de la température de la soude avait pour but de déterminer le seuil le plus spécifique pour restreindre nettement la vitesse de dissolution des argiles fines (halloysite glomérulaire), ou de la gibbsite de petite taille ($< 1 \mu$).

A concentration constante de NaOH 0,5 N, l'effet température a été testé à ébullition (100 °C), 50° et 25 °C. La figure 4 présente les courbes obtenues à 50° et 25 °C, (le résultat étant semblable à ébullition ou à 50 °C). A température égale de NaOH (100 °C), la concentration a été réduite de 0,5 à 0,25, 0,1 et 0,05 N. La figure 3 montre les effets extrêmes obtenus à 0,5 et 0,05 N, (noter que le résultat obtenu à 0,1 N est très semblable de celui à 0,5 N).

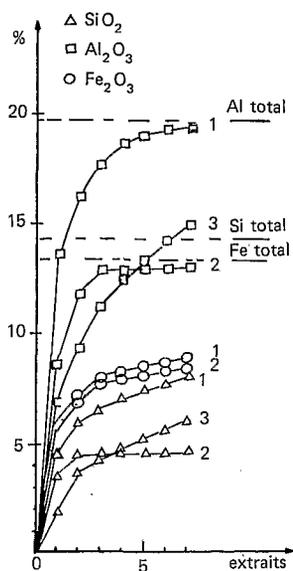


Fig. 1.

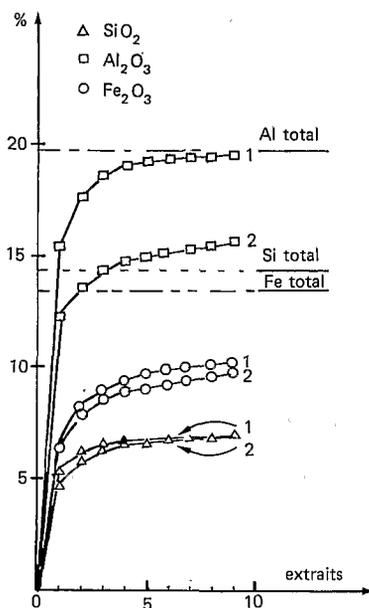


Fig. 3.

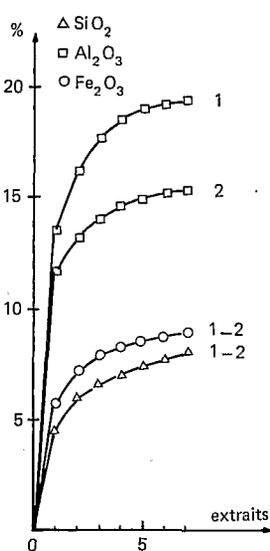


Fig. 4.

PLANCHE I. Dissolution d'andosol perhydraté (hor. B).

Dissolution of a perhydrated andosol (B horiz.).

Fig. 1. 1 : HCl 4 N/NaOH 0,5 N (50 °C) - 2 : HCl 4 N - 3 : NaOH 0,5 N (50 °C).
1 : 4 N HCl/0,5 N NaOH (50 °C) - 2 : 4 N HCl - 3 : 0,5 N NaOH (50 °C).

Fig. 3. HCl 4 N/NaOH (100 °C) - 1 : à 0,5 N - 2 : à 0,05 N.
4 N HCl/NaOH (100 °C) - at 1 : 0,5 N or 2 : 0,05 N.

Fig. 4. HCl 4 N/NaOH 0,5 N - 1 : à 50 °C - 2 à 25 °C.
4 N HCl/0,5 N NaOH - at 1 : 50 °C or 2 : 25 °C.

Les courbes de dissolution montrent que la dissolution de l'alumine est sensiblement réduite, et de la même manière, soit par abaissement de la température à 25 °C pour NaOH 0,5 N, soit par réduction de la concentration à 0,05 N pour NaOH à ébullition. Dans les deux cas, la gibbsite n'est plus dissoute que très lentement, comme l'a confirmé le diffractogramme de rayons X. Ce résultat confirme l'observation précédente (paragraphe 2 b). Ceci conduit à proposer d'utiliser NaOH 0,5 N à 25 °C seulement, ou sinon (à 50 °C, ou à ébullition) de réduire sa concentration à 0,1 N. Ainsi sera-t-il possible de ne dissoudre rapidement et sélectivement que les états amorphes ou paracristallins de l'alumine (gels d'hydroxydes, allophanes, imogolite).

4. Dissolution par HCl seul, à concentration variable de 8 à 0,1 N, fig. 5 et 6.

Cet essai avait pour but de révéler des seuils de comportement des oxydes et hydroxydes de fer.

α) L'abaissement de la concentration de HCl a permis de montrer des limites de vitesse de dissolution entre différents états du fer (fig. 5). Ainsi, la diminution sensible de la phase très soluble, entre les deux concentrations de HCl à 8 et 4 N, correspond de la magnétite fine (environ 2,7 %), comme le montre la diffraction de rayons X. Ce pourrait être aussi le cas d'une goéthite fine, comme nous l'avons observé précédemment (QUANTIN et LAMOUREUX, 1974).

Entre les concentrations 4 N et 2 N de HCl, une nouvelle différence très faible (~ 1 %) correspond probablement à de la goéthite très fine (déterminée par Spectrométrie Mössbauer, QUANTIN et JANOT, 1978). Il y a peu de différence entre 2 N et 1 N. A de plus faibles concentrations, les modifications des courbes semblent difficiles à interpréter.

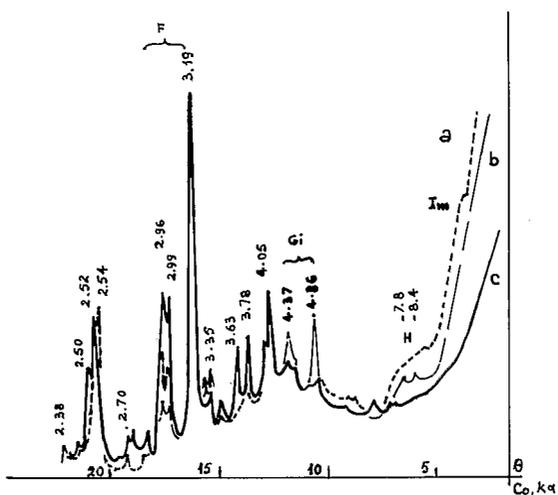


Fig. 2.

PLANCHE II. Dissolution d'andosol perhydraté (hor. B).

Dissolution of a perhydrated andosol (B horiz.).

Fig. 2. Diffraction de rayon X - a : naturel - b : traité HCl 4 N/NaOH 0,1 N (25 °C) - c : traité HCl 4 N/NaOH 0,5 N (50 °C) - Im : imogolite - H : halloysite - Gi : gibbsite - F : feldspath.
X Ray diffraction - a : naturel - b : traité by 4 N HCl/0.1N NaOH (25 °C) - c : traité by 4N HCl/0.5 N NaOH (50 °C) - Im : imogolite - H : halloysite - Gi : gibbsite - F : Feldspar.

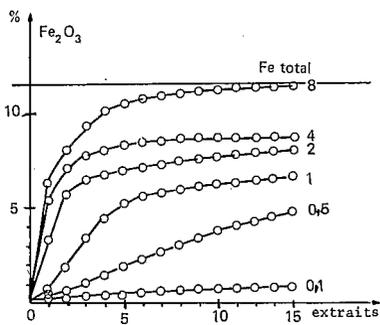


Fig. 5.

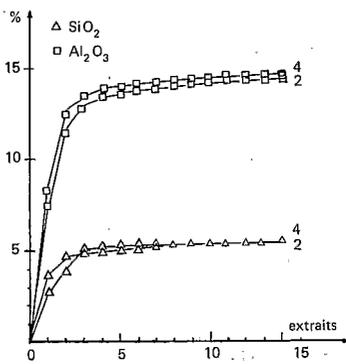


Fig. 6.

PLANCHE III. Dissolution d'andosol perhydraté (hor. B).

Dissolution of a perhydrated andosol (B. horiz.).

Fig. 5. Dissolution de Fe par HCl seul à 8, 4, 2, 1, 0,5 et 0,1 N.
Fe dissolution by HCl only at 8, 4, 2, 1, 0.5 and 0.1N.

Fig. 6. Dissolution de Al et Si par HCl seul, 1 : à 4 N, 2 : à 2 N.
Al and Si dissolution by HCl only, 1 : at 4 N, 2 : 2 N.

β) Pour l'alumine et la silice (fig. 6), les courbes se modifient peu entre les concentrations de HCl à 8, 4 et 2 N. En deçà (de 1 à 0,1 N), les courbes paraissent difficilement interprétables. Les diffractogrammes de rayons X sur le sol et la microscopie électronique sur la fraction $< 2 \mu$ ont confirmé la dissolution négligeable des minéraux argileux et de la gibbsite par HCl à 2 ou 4 N.

γ) Ces résultats et les observations précédentes (paragraphe 2a, fig. 1) indiquent que HCl à la concentration 2 N pourrait suffire pour dissoudre sélectivement les phases amorphes et para-cristallines de Al, Fe et Si dans l'andosol étudié, en ménageant les minéraux cristallisés, même les plus solubles.

b) INTERPRÉTATION.

La synthèse des résultats précédents conduit à une interprétation qualitative et semi-quantitative des constituants minéraux dissous dans l'andosol.

1. Produits amorphes et para-cristallins.

L'analyse des courbes fournies par les traitements les plus sélectifs permet de calculer la valeur minimum des oxydes Al_2O_3 , Fe_2O_3 et SiO_2 , qui proviennent probablement de produits amorphes (gels d'hydroxydes) et para-cristallins (imogolite). Les résultats suivants sont approximatifs :

- Fe_2O_3 , d'après la courbe 1 (HCl 1 N) de la figure 5 : $\sim 5 \%$.
- Al_2O_3 , d'après les courbes 2 (HCl 4 N) de la figure 1 et 2 (HCl 4 N, NaOH 0,05 N à 100 °C) de la figure 3 : ~ 12 à 14% .
- SiO_2 , d'après les mêmes courbes que pour Al_2O_3 : ~ 5 à 6% .

On en déduit que la phase « amorphe » ou para-cristalline contient environ 5 à 6 % d'hydroxydes de fer, 5 % d'hydroxydes d'alumine, et 15 % d'imogolite.

2. Produits cristallisés facilement solubles.

La comparaison des traitements et l'analyse minéralogique différentielle ont fourni une analyse qualitative des quelques minéraux plus ou moins facilement solubles selon les réactifs utilisés. L'analyse comparée des courbes permet l'évaluation quantitative suivante des minéraux dissous. Les résultats sont approximatifs.

— Fe_2O_3 , par différence entre les courbes 8 (HCl 8 N), 4 (HCl 4 N) et 1 (HCl 1 N) de la figure 5 : magnétite ~ 2 à 3% — goethite très fine ~ 2 à 3% .

— Al_2O_3 et SiO_2 , par différence entre les courbes 1 (HCl 4 N — NaOH 0,5 N à 50 °C alternés) et 2 (HCl 4 N seul) : $Al_2O_3 \sim 7$ à 8% — $SiO_2 \sim 4 \%$ d'où on déduit : halloysite ~ 7 à 8% et gibbsite ~ 5 à 6% .

B. ANDOSOL SATURÉ A ALLOPHANE-FERRIFÈRE ET OPALE.

Quatre essais ont été sélectionnés suivant le même principe que dans le cas précédent. Seuls seront exposés les résultats qui paraissent les plus intéressants pour l'interprétation.

a) RÉSULTATS.

1. Dissolution par HCl 8 N — NaOH 0,5 N (100 °C), alternés et par HCl 4 N — NaOH 0,5 N (100 °C), alternés, fig. 7, 8 et 9.

α) Les courbes (fig. 7) sont très différentes de celles obtenues sur l'andosol perhydraté à imogolite (fig. 1). Elles montrent une faible dissolution de l'alumine et du fer, au cours de la première phase, et au contraire une énorme quantité de silice facilement soluble, qui provient sans doute de l'opale, abondante dans ce sol.

β) Le rapport moléculaire SiO_2/Al_2O_3 des produits extraits à chaque cycle de dissolution HCl — NaOH (fig. 8) révèle trois phases principales, que nous interprétons ainsi : la première plus alumineuse ($K_i \sim 2$), comme allophane. La seconde plus siliceuse ($K_i \sim 5$), mais également riche en alumine et en fer, comme allophane-ferrifère (formule de beidellite). La troisième presque totalement siliceuse, comme opale lentement soluble, provenant des tests de diatomées, accompagnée de traces d'argiles et d'oxydes.

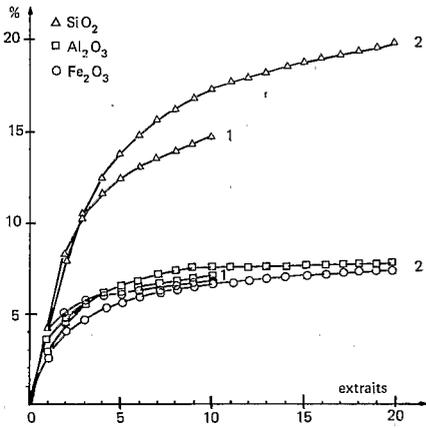


Fig. 7.

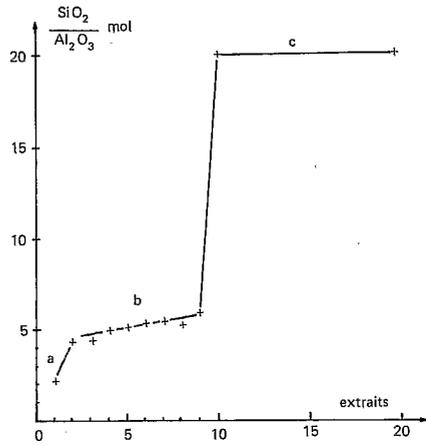


Fig. 8

PLANCHE IV. Dissolution d'andosol saturé (hor. B).
Dissolution of a saturated andosol (B horiz.).

Fig. 7. 1 : HCl 8 N/NaOH 0,5 N (100 °C) - 2 : HCl 4 N/NaOH 0,5 N (100 °C).
1 : 8N HCl/0.5 N NaOH (100 °C) - 2 : 4 N HCl/0.5 NaOH (100 °C).

Fig. 8 HCl 4/ NaOH 0,5 N (100 °C) - rapport SiO₂/Al₂O₃ mol. des extraits - a : allophane-Al - b : allophane Fe + silice ultra-fine - c : opale.
4 N HCl/0.5 N NaOH (100 °C) - mol. SiO₂/Al₂O₃ ratio of the extracts - a : Al-allophane - b : Fe-allophane + ultra-fine silica - c : opal.

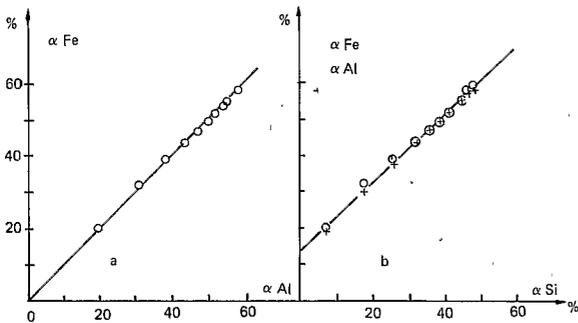


Fig. 9.

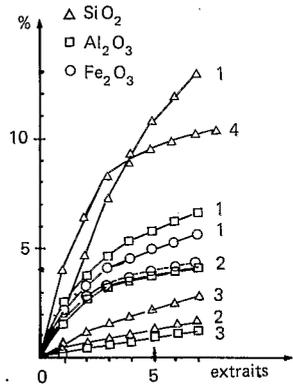


Fig. 10.

PLANCHE V. Dissolution d'andosol saturé (hor. B).
Dissolution of a saturated andosol (B horiz.).

Fig. 9. HCl 4 N/NaOH 0,5 N (50 °C) - a : relation Fe/Al - b : relation Al et Fe/Si - (valeur alpha = % d'élément dissous/élément total).
4 N HCl/0.5 N NaOH (50 °C) - a : Fe/Al relationship - b : Al and Fe/Si relationship - (alpha value = % dissolved element/whole element).

Fig. 10. 1 : HCl 4 N/NaOH 0,5 N (50 °C) - 2 : HCl 4N - 3 : NaOH 0,5 N (50 °C) - 4 : SiO₂ extrait par NaOH 0,5 N (50 °C), après 7 extraits par HCl 4 N.
1 : 4N HCl/0.5 N NaOH (50 °C) - 2 : 4 N HCl - 3 : 0.5 N NaOH (50 °C) - 4 : SiO₂ extracted by 0.5 NaOH (50 °C), following 7 extractions by 4 N HCl.

γ) La relation constante entre fer et aluminium dissous, entre eux deux et relativement au silicium (courbes α Fe/ α Al et α Fe, Al/ α Si, fig. 9), suggèrent que ces deux éléments sont en majeure partie liés à la même structure minérale. Il s'agit probablement d'alumino-silicate ferrifère de type hisingérite, comme l'a indiqué l'analyse minéralogique et notamment la spectrométrie d'Infrarouge.

δ) La variation de concentration de HCl de 8 à 4 N (fig. 7) a modifié très peu les courbes de dissolution de l'alumine ou du fer; ce qui confirme la quasi-absence d'oxydes libres facilement solubles. Par contre la solubilité de la silice augmente sensiblement au cours de la deuxième phase, lorsque la concentration de HCl est réduite à 4 N. Cet effet a été souvent constaté sur des sols semblables, riches en opale. On pourrait interpréter la moindre solubilité de la silice par un acide plus concentré comme un effet de frittage sur de la silice à l'état amorphe.

2. Dissolution par HCl 4 N et NaOH 0,5 N (50 °C), utilisés séparément. Comparaison avec HCl 4 N – NaOH 0,5 N (50 °C), utilisés alternativement ou successivement, fig. 10.

Cet essai teste les effets propres et l'interaction des deux réactifs.

α) La silice est beaucoup moins soluble au cours de la deuxième phase dans l'acide seul (Si.2) et même la soude seule (Si.3) que par les réactifs utilisés alternativement (Si.3). La dissolution de l'aluminium par l'un (Al.2) et par l'autre (Al.3) est également réduite, et même celle du fer (Fe.2), mais plus légèrement.

β) Si l'on fait agir la soude après une série d'attaque-acide, la dissolution de la silice est quintuplée (Si.4). Le comportement de l'andosol riche en silice et hisingérite est donc bien différent de celui de l'andosol riche en alumine et imogolite (fig. 1). Ce comportement à la dissolution acide-soude est analogue à celui d'une beidellite-ferrifère, que nous avons testée par ailleurs. Dans ce cas l'interaction des effets acide-soude s'explique ainsi : l'attaque acide en dissolvant Al et Fe de la couche octaédrique de l'argile facilite ensuite l'extraction de Si de la couche tétraédrique. Mais on ne comprend pas quel effet cela pourrait avoir sur le comportement de l'opale. En conclusion, il semble nécessaire d'employer HCl et NaOH alternativement pour bien dissoudre un andosol à allophane-ferrifère et opale.

3. Dissolution par HCl et NaOH alternés, HCl à concentration 4 N constante, NaOH à concentration ou température variable, fig. 11 et 12.

Les variantes du réactif soude (soit NaOH 0,5 N à température de 100 °C, 50 °C ou 25 °C soit NaOH à 100 °C et concentration de 0,5 N, 0,25 N, 0,1 N ou 0,05 N) avaient pour but de rechercher des seuils de dissolution des argiles fines ou de la silice crypto-cristalline.

α) La réduction de température de la soude n'a pas modifié les courbes de dissolution, ni de la silice ni de l'alumine.

β) La baisse de concentration de la soude à 0,05 N (fig. 11) provoque une réduction progressive de la vitesse de dissolution de la silice. Le comportement des deux autres éléments, Al et Fe, restant inchangé, il s'agit sans doute d'une diminution de solubilité de l'opale, indépendamment de l'allophane-ferrifère.

γ) La comparaison des valeurs du rapport moléculaire des extraits obtenus par les deux traitements (courbes 1 et 2, fig. 12), suggère que la différence provient d'une fraction de la silice plus rapidement soluble dans NaOH 0,5 N que dans NaOH 0,05 N. Cette fraction pourrait correspondre aux fins granules d'opale observés en microscopie électronique, dont la taille est bien inférieure ($\leq 500 \text{ \AA}$) à celles des tests de diatomée ($> 1 \mu$). Ce résultat permet d'apprécier qualitativement et quantitativement deux états de la silice : amorphe ultra-fine et opale plus grossière (phytolites, diatomites).

4. Dissolution par HCl seul, variation de concentration de 4 N à 2 N

α) Ayant vu (fig. 7) que la diminution de concentration de l'acide de 8 N à 4 N a peu modifié la dissolution de l'aluminium et du fer, il paraissait intéressant de tester l'effet d'une diminution de concentration de 4 N à 2 N. Aucune différence sensible n'est obtenue, les courbes demeurant semblables pour les trois éléments, Al, Fe et Si.

β) Il se confirme que l'acide employé seul ne dissout que très peu l'opale et n'extraît qu'une partie de la silice de l'allophane-ferrifère. En effet, le rapport moléculaire $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ des produits rapidement solubles varie de 0,5 à 1,3. Contrairement au cas précédent de l'imogolite ou d'une allophane-alumineuse, il semble nécessaire d'utiliser la soude pour bien dissoudre un allophane ferrifère de type hisingérite.

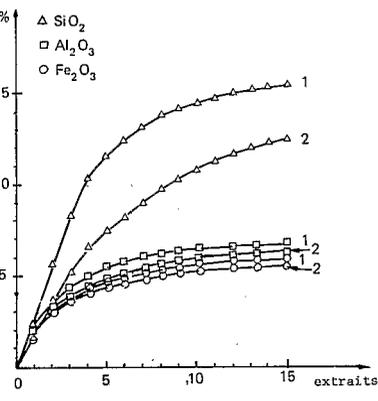


Fig. 11.

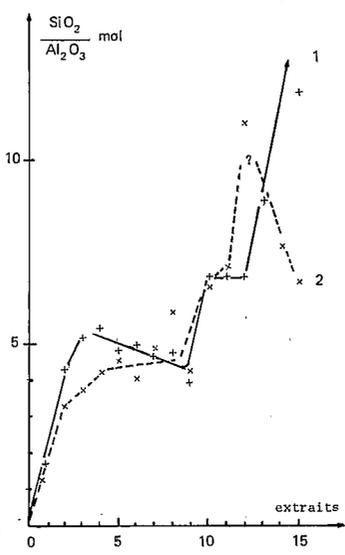


Fig. 12.

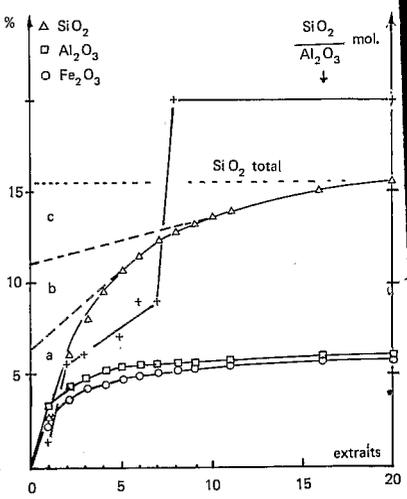


Fig. 13.

PLANCHE VI. Dissolution d'andosol saturé.
Dissolution of a saturated andosol.

- Fig. 11. *HCl 4 N/NaOH (100 °C)* - 1 : à 0,5 N - 2 : à 0,05 N - hor. B.
4 N HCl/NaOH (100 °C) - 1 : at 0.5 N - 2 : at 0.05 N - B horiz.
- Fig. 12. *Idem fig. 11, rapport SiO₂/Al₂O₃ mol.* - hor. B.
Idem fig. 11, SiO₂/Al₂O₃ ratio. - B horiz.
- Fig. 13. *HCl 4 N/NaOH 0,5 N (100 °C), hor. A₁ riche en silice - phases de dissolution de SiO₂ - a : allophane - b : argile-Fe + silice ultra-fine - c : opale peu soluble.*
4 N HCl/0.5 N NaOH (100 °C), A₁ silica-rich horiz - phases of SiO₂ dissolution - a : allophane - b : Fe-clay mineral + ultrafine silica - c : slightly soluble opal.

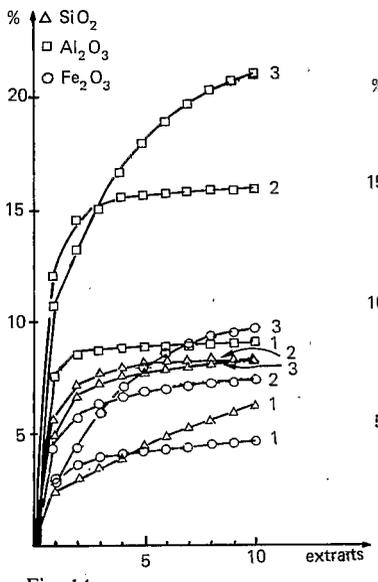


Fig. 14.

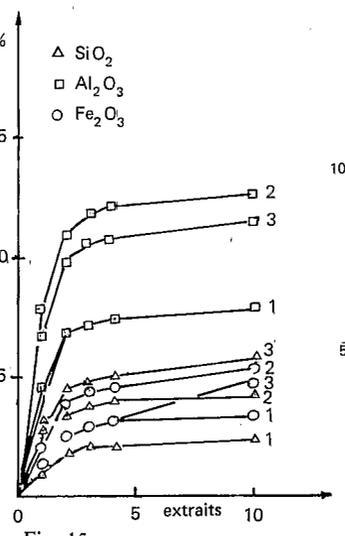


Fig. 15.

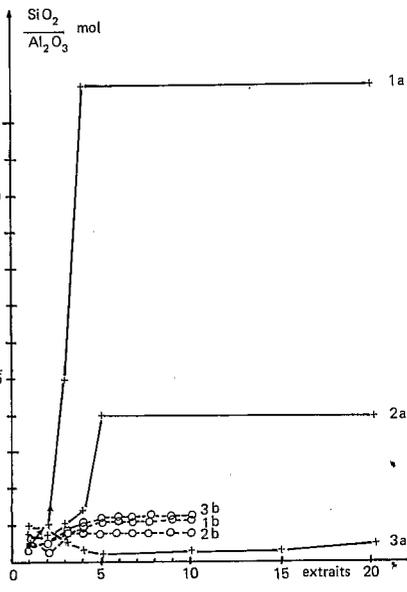


Fig. 16.

PLANCHE VII. Dissolution d'andosol perhydraté rajeuni.
Dissolution of a rejuvenated perhydrated andosol.

- Fig. 14. *HCl 4 N/NaOH 0,5 N (100 °C)* - 1 : hor. A₁ - 2 : hor. (B) - 3 : hor. II B.
4 N HCl/0.5 N NaOH (100 °C) - 1 : A₁ horiz. - 2 : (B) horiz. - 3 : II B horiz.
- Fig. 15. *HCl 2 N seul* - 1 : hor. A₁ - 2 : hor. (B) - 3 : hor II B.
2 N HCl only - 1 : A₁ horiz. - 2 : (B) horiz. - 3 : II B horiz.
- Fig. 16. *a : HCl 4 N/NaOH 0,5 N (100 °C) - b : HCl 2 N; rapport SiO₂/Al₂O₃ mol.* - 1 : hor. A₁ - 2 : hor. (B) - 3 : hor. II B.
a : 4 N HCl/0.5 N NaOH (100 °C) - b : N HCl; mol. SiO₂/Al₂O₃ ratio - 1 : A₁ horiz. - 2 : (B) horiz. - 3 : II B horiz.

b) INTERPRÉTATION

Les résultats précédents montrent que l'interprétation des courbes de dissolution est toujours délicate dans le cas d'un andosol riche en silice, à allophane-ferrifère et opale. Car il est difficile de déterminer la nature des minéraux dissous. L'effet de variantes dans l'utilisation des réactifs HCl et NaOH n'a pas été clairement élucidé. Cependant, il est évident que l'emploi alterné des deux réactifs a permis d'obtenir plus distinctement une dissolution différentielle de l'allophane et de la silice « libre », non cristalline ou para-cristalline. Il s'est avéré que la concentration de HCl doit être inférieure à 8 N, pour éviter l'isolubilisation partielle de la silice amorphe; les concentrations de 4 N et de 2 N se sont montrées également efficaces. Les conditions d'utilisation de la soude (température et concentration) semblent peu importantes; cependant une baisse de la concentration de NaOH de 0,5 à 0,05 N a diminué la vitesse de dissolution de la silice « libre » sans modifier celle de l'allophane.

Comme exemple, nous proposons d'interpréter un diagramme de dissolution d'andosol saturé riche en opale, par les réactifs alternés HCl 4 N et NaOH 0,5 N, 100 °C (fig. 13). D'un point de vue qualitatif, les courbes révèlent trois phases principales :

- la première (extraits 1 et 2), est constituée de silice, d'alumine et de fer facilement solubles. Etant donné la relation étroite entre Al, Fe et Si (fig. 9) et la quasi absence de fer « libre » (spectrométrie Mössbauer, QUANTIN et JANOT, 1978), le produit dissous est apparenté à une allophane-ferrifère de type hisingérite (formule de beidellite-ferrifère).

- la deuxième phase (extraits 3 à 8) comporte beaucoup de silice rapidement soluble et seulement un peu de fer et d'alumine. Le produit dissous est interprété comme un mélange de silice amorphe de petite taille, prédominante, et d'un peu d'argile ferrifère résiduelle (de type beidellite).

- la troisième phase (extraits 9 à 20) est quasi-exclusivement de la silice, lentement soluble, attribuée à de l'opale (diatomites, phytolites).

Par un procédé graphique (fig. 13) il est possible d'estimer les quantités de silice correspondant aux trois phases de solubilité : $a = 6,5\%$ — $b = 4,5\%$ et $c = 4,2\%$. En outre les quantités d'oxydes d'alumine et de fer constituant l'hisingérite sont évaluées à : $Al_2O_3 \sim 5\%$ et $Fe_2O_3 \sim 4,5\%$. On en déduit la composition approximative suivante des produits dissous : hisingérite ~ 17 à 18% — silice amorphe ultra-fine $\sim 4\%$ et opale (diatomites, phytolites) $\sim 4\%$.

c) ANDOSOL PERHYDRATE RAJEUNI

Ce troisième cas est choisi pour montrer comment la comparaison des courbes de dissolution peut illustrer une évolution minérale dans un profil d'andosol perhydraté, entre l'horizon A_{11} rajeuni par des cendres volcaniques, encore riche en silice, à opale et allophane, et l'horizon II B, très enrichi relativement en fer et en aluminium, à imogolite, gibbsite et goéthite fine. La comparaison des deux traitements les plus significatifs, HCl 4 N et NaOH 0,5 N alternés d'une part, HCl 2 N seul d'autre part, a permis d'obtenir une analyse fine des produits solubles et d'en déduire la composition de la fraction altérée du sol.

1. Dissolution par HCl 4 N — NaOH 0,5 N (100 °C), fig. 14 et 16.

La figure 14 montre une évolution caractéristique des courbes de dissolution de Al, Fe et Si, dans les trois horizons dans le sens $A_1 \rightarrow (B) \rightarrow II B$:

α) L'alumine est toujours prédominante. Mais l'alumine facilement soluble double de A à (B). Puis en II B (courbe 3), apparaît une troisième phase, plus lentement soluble, qui correspond à la gibbsite.

β) Les courbes de Fe_2O_3 sont analogues à celles de l'alumine. La courbe 3 montre aussi une phase plus lentement soluble qui correspondrait à des oxyhydroxydes mieux cristallisés (goéthite fine).

γ) La silice facilement soluble triple de A à (B), puis reste constante en II B. Ceci montre l'accroissement de l'imogolite. Mais, la courbe 1 (Si. 1) est semblable à celle d'un andosol riche en silice. Dans ce cas, la phase lentement soluble correspond aussi à de l'opale.

Les courbes du rapport molaire $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ des produits dissous (fig. 16, courbes a), sont très expressives de la nature des produits dissous :

α) La courbe a montre deux phases principales : 1^{re} = allophane + traces d'argiles; 2^e = opale + traces d'argiles.

β) La courbe 3a, à l'extrême, montre deux phases principales : 1^{re} = imogolite, 2^e = gibbsite + traces d'argiles.

λ) La courbe 2a est intermédiaire; elle montre la dissolution d'imogolite, mais encore la présence d'un peu d'opale.

L'évolution des courbes de dissolution dans les trois horizons caractérise donc bien celle de la composition minérale dans le profil : d'un horizon A_1 à allophane, opale et gels d'hydroxydes, à un sol de plus en plus enrichi, en imogolite d'abord, puis en gibbsite et en oxy-hydroxydes de fer.

2. Dissolution par HCl 2 N, fig. 15 et 16.

α) Les courbes (fig. 15) précisent la phase plus soluble, obtenue par la méthode précédente. Certains minéraux étant peu solubles par HCl 2 N, la phase rapidement soluble diminue et la pente de la courbe, au cours de la deuxième phase, diminue. En effet, comme nous l'avons montré précédemment; l'allophane et l'imogolite demeurent très solubles, mais pas l'opale ni les minéraux argileux finement cristallisés; de même la gibbsite et la goéthite fine deviennent peu solubles.

β) Les courbes du rapport molaire $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ des produits dissous (fig. 16, courbe b) confirment bien la dissolution tout d'abord de gels riches en alumine (allophane-like, $K_i < 1$), puis d'un alumino-silicate proche de l'imogolite ($K_i \sim 1$). Elles ne montrent plus, comme dans le traitement précédent, soit une élévation brusque consécutive d'une dissolution d'opale (courbe 1 a), soit une diminution sensible due à l'attaque de la gibbsite (courbe 3 a).

3. Détermination quantitative.

L'interprétation et la comparaison des courbes obtenues par les deux méthodes ci-dessus a permis, par déduction successive, de faire une estimation approximative de la composition minérale des produits dissous. Cette composition, rassemblée dans le tableau 3, représente la majeure partie des produits d'altération, qui caractérisent les horizons de l'andosol.

TABLEAU 3. *Composition minérale approximative des produits dissous d'un andosol perhydraté rajeuni.*

Approximate mineral composition of dissolved products from a rejuvenated perhydrated andosol.

Minéraux Horizon	SiO ₂ Op	Agiles		Alumine		Fer			Total dissous
		Im	Ha	Am	Gi	Am	Go	Ox	
A ₁	3,5	8	3,5	4	< 1	3	2	0,5	25
(B)	< 1	18	5	3	3	4	2-3	2	40
II B	0	17	7-8	2	9-10	2-3	7-8	3	50

Op = opale (diatomés, phytolites) - Im = imogolite + allophane - Ha = halloysite (+ kaolinite, smectites en traces) - Am = hydroxydes amorphes - Gi = gibbsite (+ boémite en traces) - Go = goéthite très fine (+ lépidocrocite en traces) - Ox = oxydes et oxy-hydroxydes de fer mieux cristallisés (magnétite, goéthite).

CONCLUSIONS

En conclusion, il est certain que l'analyse différentielle de la cinétique de dissolution par les réactifs HCl et NaOH apporte d'utiles informations sur la composition minérale, qualitative et quantitative des produits d'altération des andosols. Cette méthode pourrait être appliquée à d'autres sols riches en minéraux mal cristallisés ou amorphes (certains sols bruns-andiques, ferrallitiques-oxiques, podzoliques, etc.). Cependant c'est une méthode de recherche, non stéréotypée, qui nécessite d'être adaptée aux différents cas étudiés. En outre, d'autres réactifs plus spécifiques pourraient être testés de manière à obtenir une information plus détaillée sur la composition de la phase amorphe et para-cristalline.

Bien que les observations précédentes ne concernent que deux andosols très différents, plusieurs enseignements généraux s'en dégagent, du point de vue, soit de la méthodologie, soit aussi de la caractérisation des andosols et de la pédogenèse.

1. Méthodologie.

α) La méthode initiale de SEGALEN (1968) s'est montrée insuffisamment précise et spécifique pour deux raisons : d'une part l'agressivité trop forte des réactifs, HCl à 8 N, NaOH à 0,5 N et ébullition ; d'autre part l'effet de synergie des deux réactifs sur les minéraux argileux. De sorte qu'une partie des minéraux cristallisés, des oxydes et argiles particulièrement solubles, sont dissous presque aussi vite que les produits amorphes ou para-cristallins. D'où l'ambiguïté et l'imprécision des résultats.

β) La variation dans les conditions d'emploi des réactifs a permis de préciser des limites spécifiques de certains constituants, notamment : la réduction de concentration de HCl à 2 N, voir 1 N, pour mieux séparer les hydroxydes de fer amorphes d'oxy-hydroxydes finement cristallisés ; la basse de concentration de NaOH à 0,1 N (T maintenu à ébullition ou 50 °C), ou alternativement la réduction de température à 25 °C (c de NaOH maintenu à 0,5 N), pour mieux séparer gibbsite et halloysite fines de gels d'hydroxydes d'alumine ou d'alumino-silicates para-cristallins (allophanes). Ainsi parvient-on à une quantification non ambiguë de la phase amorphe et para-cristalline.

γ) Si l'on s'en tenait à ce seul but : quantifier globalement les produits amorphes rapidement solubles, une méthode utilisant les réactifs dans les conditions minima d'agressivité serait suffisante. Cependant, les observations précédentes ont montré que la comparaison des effets des réactifs dans des conditions variées a un autre intérêt. Elle a permis de faire apparaître, entre les conditions les plus drastiques préconisées par SEGALEN et les conditions minima, des phases intermédiaires de solubilité de certains minéraux, plus fragiles que d'autres. Ainsi il est possible de les reconnaître et de les doser par différence. Cette méthode conduit donc à une détermination qualitative et quantitative de certains constituants minéraux (particulièrement difficiles à doser dans les andosols). On parvient ainsi à une analyse plus fine de la composition minérale de la partie altérée du sol.

δ) L'emploi séparé des deux réactifs, HCl et NaOH, n'a pas toujours été suffisant pour extraire sélectivement l'ensemble des produits amorphes et paracristallins, car l'action de chacun est en partie complémentaire de l'autre. La méthode HCl 2 N pourrait suffire pour extraire sélectivement de l'allophane, de l'imogolite et des gels d'hydroxydes d'aluminium ou de fer, d'un andosol riche en alumine, d'un horizon B spodique ou d'un oxisol riche en sesquioxydes mal cristallisés. Mais cette méthode ne permet pas de dissoudre assez rapidement de la silice libre, même à l'état amorphe le plus fin, ni les allophanes ferrifères. Par ailleurs, la soude seule a une action incomplète. En outre, les effets séparés de chaque réactif ne peuvent être additionnés. De sorte qu'il convient de préconiser dans le cas général des sols, contenant un mélange de silice, d'alumino-silicates et d'oxy-hydroxydes, l'emploi des deux réactifs alternés.

2. Application aux andosols.

α) Andosols désaturés-perhydratés riches en alumine, à imogolite et gibbsite : La méthode SEGALEN initiale surestimait la fraction amorphe du sol, car des argiles fines comme l'halloysite glomérulaire, ou certaines formes d'hydroxydes d'alumine, d'oxydes et d'oxy-hydroxydes de fer, finement cristallisées, sont rapidement solubles par les réactifs employés.

Une méthode minimum, utilisant HCl 2 N seul, pourrait permettre de distinguer et quantifier la phase amorphe et para-cristalline du sol. Cependant, dans le cas où certains horizons du sol présentent de la silice amorphe et des allophanes moins solubles, il semble préférable de préconiser l'emploi alterné des deux réactifs HCl 2 N et NaOH 0,5 N à 25 °C.

β) Andosols saturés riches en silice, à hisingérite et opale : la concentration de HCl à 8 N, dans la méthode SEGALÉN, était trop élevée pour permettre une bonne dissolution de la silice « amorphe ». Cette concentration doit être réduite à 4 N ou même à 2 N. De même la concentration de la soude peut être diminuée à 0,1 N (T à ébullition ou à 50 °C), ou la température réduite à 25 °C (et c maintenu à 0,5 N). Mais ni HCl, ni NaOH, utilisés séparément ne donnent un résultat suffisant. L'emploi alterné des deux réactifs doit toujours être préconisé, pour obtenir une dissolution assez rapide et de la silice amorphe et de l'allophane-ferrifère.

3. Caractérisation des andosols, pédogenèse.

α) La comparaison de deux cas extrêmes d'andosols montre des courbes de dissolution bien différentes, qui révèlent les caractères spécifiques de chacun. L'andosol désaturé-perhydraté se distingue par l'abondance de produits minéraux très solubles (même par HCl 2 N seul), où l'aluminium prédomine largement sur la silice et même le fer. L'andosol saturé, plus jeune, est caractérisé par l'abondance de silice facilement soluble, la quasi-absence d'oxy-hydroxydes libres d'aluminium et de fer et la présence importante d'une allophane-ferrifère de type hisingérite. La détermination des produits amorphes et para-cristallins permet donc aussi de caractériser la pédogenèse.

β) Dans un même profil d'andosol, complexe par suite d'apports renouvelés de cendres volcaniques (comme cela est fréquent), la comparaison des courbes de dissolution et leur interprétation permettent de préciser le sens d'une évolution géochimique et minéralogique.

SUMMARY

THE DETERMINATION OF AMORPHOUS AND CRYPTO-CRYSTALLINE MINERALS OF ANDOSOLS BY A KINETIC ANALYSIS OF THEIR DISSOLUTION BY HCl AND NaOH

The aim of this study is the qualitative and quantitative determination of the secondary minerals of andosols, in an amorphous or crypto-crystalline state.

The Segalen's method, the differential kinetics of dissolution by alternated HCl and NaOH reagents, has been used. But, the conditions of use for each reagent have been diversified (table 2) in order to reveal some more selective steps of dissolution than by the initial method. Twelve types of soils and minerals (table 1) have been tested, among these two very different types of andosol :

— an unsaturated and perhydrated andosol (hydrandept) containing imogolite and gibbsite — a saturated andosol (eutrandept), rich in hisingerite and opal. In addition, three horizons of a rejuvenated-perhydrated andosol have been compared.

A. On the perhydrated andosol, rich in imogolite, four experiments have been noteworthy.

a) The dissolution by alternated 4 N HCl and 0.5 N — 50 °C NaOH (fig. 1), is very strong and fast for about 90 % of Al, of Fe and 40 % of Si. But the X ray diffraction shows that gibbsite and some halloysite are dissolved (fig. 2), in the same way as the amorphous products.

b) The separate dissolution by 4 N HCl or 0.5 N — 50 °C NaOH, (fig. 1), shows that only NaOH dissolves gibbsite and fine halloysite. Moreover, this effect is emphasized by the interaction of the two reagents.

c) In the case of alternated reagents, the decrease of soda temperature (to 25 °C) or concentration (to 0,1 N), can significantly reduce the solubility of gibbsite and halloysite, (fig. 3 and 4).

d) The variation in the concentration of HCl shows two significant steps of the dissolution rate for magnetite (8 N to 4 N), and for fine goethite (4 N to 2 N).

By inference the results have allowed to determine the approximate amount of the amorphous (Al, Fe hydroxides), para-crystalline (imogolite) and very soluble minerals (gibbsite, goethite, halloysite).

B. On the saturated andosol, rich in hisingerite and opal, four experiments have been noteworthy.

a) The treatment by alternated 8 N or 4 N HCl and 0.5 N — 100 °C NaOH gives three phases of dissolved products (fig. 7 and 8) which can be interpreted as allophane-like, iron-rich aluminosilicate (fig. 9) and free (amorphous and para-crystalline) silica. In addition, the lesser the HCl concentration the greater the silica dissolution (fig. 7).

b) The separate dissolution (fig. 10), as much by 4 N HCl as by 0.5 N — 50 °C NaOH, is not effective enough to dissolve either all the free silica or the iron-rich allophane. On the contrary, there is a strong synergetic effect of the two reagents, when they are used alternatively or successively.

c) In the case of alternated reagents, the decrease of soda temperature is ineffective, while the decrease of soda concentration (to 0.05 N, fig. 11 and 12) only reduces a little the solubility of the free silica (probably in the amorphous state).

d) The decrease of HCl-concentration (from 4 N to 2 N) is ineffective.

Finally, the inferable interpretation of a dissolution diagram (fig. 13) has allowed to determine the approximate amount of hisingerite, fine amorphous silica and opal.

C. On three horizons of the rejuvenated perhydrated andosol, the effects of two experiments, by alternated 4N HCl — 0.5 N, 100 °C NaOH (fig. 14 and 16) and by 2 N HCl only (fig. 15), have been compared. An inferable interpretation of the dissolution diagrams has given the mineral composition (tableau 3). In addition, the comparison of the dissolution curves for the three soil horizons shows the evolution of the weathering products along the soil profile.

In conclusion, the differential kinetics of dissolution by HCl and NaOH reagents can get a fairly good determination of weathering product in an andosol. However, this method needs to be adjusted by some variations in the conditions of use for the reagents, in order to be sufficiently specific.

The better way, in any case of andosol, to obtain only the amount of the whole amorphous and paracrystalline products, is the use of the alternated 2 N HCl and 0,5 N — 25 °C NaOH reagents. However, the variation in the conditions of each reagent can give a determination of intermediate phases of crystallized but fairly soluble minerals.

Finally the dissolution curves are meaningful for different types of andosols and could be more or less specific. Moreover, the comparison of the curves obtained on the various horizons of the same soil profile, can show the evolution of weathering products in the profile and therefore pedogenesis.

Bibliographie

- COLMET-DAAGE F., GAUTHEYROU J. et M., SEGALEN P., 1973. — Etude des sols à allophane dérivés de matériaux volcaniques des Antilles et d'Amérique Latine, à l'aide d'une technique de dissolution différentielle. Cah. ORSTOM, sér. Pédol., XI, 2 : 97-120.
- FOLLET E., A., C., et al., 1965. — Chemical dissolution techniques in the study of soil clays : Part. A. Clay Miner., 6 : 23-34.
- GOUT R., SOUBIES F., 1972. — Sur le problème de la reconnaissance des hydroxydes de fer amorphes dans les sols.
- HERBILLON A., TRAN VINH AN J., 1964. — Etude de la fraction amorphe colloïdale de quelques sols tropicaux. Cong. Int. Sci. Sol, Bucarest 1964, III : 1191-1201.
- HETIER J.-M., 1975. — Formation et évolution des andosols en climat tempéré. Thèse Université Nancy I, 194 multigr.
- JEANROY E., 1983. — Diagnostic des formes du fer dans les pédogénèses tempérées. Evaluation par les réactifs chimiques d'extraction et apports de la spectrométrie Mössbauer. Thèse Université Nancy I, 168 p.
- LAMOUREUX M., et QUANTIN P., 1973. — Utilisation de courbes de vitesse de dissolution dans la méthode cinétique de SEGALEN. Cah. ORSTOM, sér. Pédol., XI, 1 : 3-14.
- LANGSTON R.-B., JENNE E.-A., 1964. — NaOH dissolution of some impurities from kaolin. Clays Cl. Miner. 12 : 633-647.
- QUANTIN P., 1972-79. — Atlas de l'Archipel des Nouvelles-Hébrides (Vanuatu). Sols et quelques données du milieu naturel. ORSTOM, Paris.
- QUANTIN P., 1975. — Problème de la détermination des substances minérales amorphes. Communication Semaine Pédologique ORSTOM, septembre 1975. Résumé 5 p. multigr. Centre ORSTOM, Bondy.
- QUANTIN P., BADAUT-TRAUTH D., WEBER F., 1975. — Mise en évidence de minéraux secondaires, argiles et hydroxydes, dans les andosols des Nouvelles-Hébrides, après déferrification par la méthode de Entredy. Bull. Gr. Fr. Argiles, XXVII, 1 : 51-87.
- QUANTIN P., HERBILLON A., et al., 1983. — L'« halloysite » blanche riche en fer de Vaté (Vanuatu). Hypothèse d'un édifice interstratifié halloysite-hisingérite. Clay Minerals, sous-presse.
- QUANTIN P., JANOT Ch., 1978. — Evolution de la localisation du fer dans les sols volcaniques des Nouvelles-Hébrides. Comm. 11e Congrès Int. Sci. Edmonton, 1978. Abstr. vol. I, p. 179.
- QUANTIN P., LAMOUREUX M., 1974. — Adaptation de la méthode cinétique de SEGALEN à la détermination des constituants minéraux de sols variés. Cah. ORSTOM, sér. Pédol., XII, 1 : 13-46.
- SEGALEN P., 1968. — Note sur une méthode de détermination des produits minéraux amorphes dans certains sols à hydroxydes tropicaux. Cah. ORSTOM, sér. Pédol., VI, 1 : 105-126.
- SEGALEN P., et al., 1972. — Effet des méthodes d'extraction cinétique utilisées pour la détermination des produits ferrugineux sur quelques minéraux purs. Cah. ORSTOM, sér. Pédol., X, 3 : 251-271.
- WADA K., 1977. — Allophane and Imogolite. In Minerals in Soil Environments, p. 603-638, Ed. Dixon et Weed, Soil Sci. Soc. America, Madison.
- WADA K., TOKASHIKI Y., 1972. — Selective dissolution and difference Infrared spectroscopy in quantitative mineralogical analysis of volcanic ash soil clays. Geoderma, 7 : 199-213.
- YERSHOVA L., S., et al., 1981. — Changes in iron oxide at the surface of montmorillonite and their extraction with Tamm and Mehra-Jackson reagents. Soviet Soil Sci., 13, 5 : 89-98.

Détermination des constituants minéraux amorphes et crypto-cristallins d'andosols par l'analyse cinétique de leur dissolution par HCl et NaOH

P. QUANTIN et Mme A. BOULEAU
S.S.C. ORSTOM, 70, route d'Aulnay, 93140 BONDY.

O.R.S.T.O.M. Fonds Documentaire

N° : 29 188 ex 1

Cote : B