

ÉTUDE EXPÉRIMENTALE DE L'ANALYSE AUX TROIS ACIDES

COMPORTEMENT DU QUARTZ PUR A L'ATTAQUE TRIACIDE

G. CLAISSE*

RÉSUMÉ

L'étude expérimentale de l'analyse triacide sur le quartz a été conduite pour déterminer la quantité de quartz solubilisée après attaque selon les données du protocole d'analyse et en fonction des variations de ces données.

L'échantillon consiste en une poudre de quartz divisée en 9 classes granulométriques qui se répartissent de 2 mm à 2 μ .

1° L'attaque triacide nous montre que la solubilité est très faible pour des échantillons de 2 mm à 0,5 mm (de l'ordre de 1 à 2 ‰) mais que la solubilité croît pour des échantillons de dimension inférieure suivant une loi logarithmique pour atteindre 22,5 ‰ à 2 μ .

2° Le lavage de la poudre de quartz sur filtre avec de la soude diluée et chaude entraîne une certaine quantité de silice par solubilisation. Cette silice se joint, lors d'une analyse d'échantillon de sol, à celle provenant des argiles et des minéraux assez altérés pour se désagréger.

La quantité de silice ainsi détachée du quartz est fonction :

- de la dimension des grains de quartz,*
- du temps de contact entre le quartz et la solution de soude,*
- de la concentration de la soude,*
- de la température de la solution de soude, avec un maximum au voisinage de 100°.*

* Maître de Recherches, SSC de l'ORSTOM, Bondy.

En conclusion, on peut dire que le grain de quartz dans un échantillon de sol fournit toujours une quantité de silice soluble qui peut atteindre 3 % de la proportion du quartz, dans les conditions de cette étude, et qui s'ajoute à la silice des minéraux silicatés. Cette solubilisation dépend en outre des différentes manipulations effectuées durant l'analyse de l'échantillon.

ZUSAMMENFASSUNG

Bestimmung der Quarzlöslichkeit mit Hilfe der 3 Säuren Analyse

In einem Becherglas werden Quarz von Korngrösse zwischen 2 mm und 2 μ mit einer Säuremischung von 4 Teilen H_2SO_4 , 2 Teilen HCl und 1 Teil HNO_3 erwärmt.

Nach volliger Eindampfung wird der Rückstand auf einem Filter gebracht und mit heisser (+ 80°) 2 % igen Natronlauge ($NaOH$) gewaschen.

Aus dem Gewichtsverlust lassen sich Rückschlüsse auf die Löslichkeit des Quarz ziehen. Während die Löslichkeit zwischen den Körngrössen von 2 mm bis 0,5 mm gering ist, nimmt sie für kleinere Korngrössen zu, wobei bis zu einer Korngrössen-fraktion von 2 μ ein Gewichtsverlust von 2,25 % auftritt. Diese Gewichtsveränderung lässt sich als eine logarithmische Funktion darstellen.

Beim Waschen mit Natronlauge wird ein Teil der löslichen Kieselsäure abgeführt.

Die im vorliegenden Bericht durchgeführten Untersuchungen zeigen, dass die Abgeführte Menge in ihrer Quantität von folgenden Faktoren abhängt :

von der Korngrösse der Quarzkörner

von der Waschdauer und Eintauchdauer in der Natronlauge

von der Konzentration der Natronlauge

von der Temperatur der Natronlauge : Die Löslichkeit ist maximal bei 100 °C

Abschliessend lässt sich sagen, dass der Quarz einen gewissen Anteil der Kieselsäure des Bodens liefert.

Quantitative Schwankungen bei Laboruntersuchungen haben ihre Ursache in unterschiedlicher technischer Form zu suchen.

PLAN

1. INTRODUCTION

2. LA MÉTHODE D'ANALYSE DES SOLS ET DES ARGILES PAR LE RÉACTIF AUX TROIS ACIDES

2.1. Historique

2.2. Limites de la méthode

2.3. Utilisation de la méthode triacide en pédologie

2.4. Présentation des travaux effectués

3. ETUDE DE L'ATTAQUE TRIACIDE SUR LE QUARTZ PUR

- 3.1. Matériel et méthodes
- 3.2. Etude de la solubilisation du quartz à l'attaque triacide, en fonction de la dimension des grains
- 3.3. Etude du lavage à la soude
 - 3.3.1. Influence du facteur temps de contact
 - 3.3.2. Influence du facteur concentration
 - a) concentration supérieure à 2 %
 - b) concentration inférieure à 1 %
 - 3.3.3. Influence du facteur température
 - 3.3.4. Influence de deux variables
 - a) granulométrie et température
 - b) granulométrie et concentration

4. CONCLUSION

- 4.1. Solubilisation en milieu sodique
- 4.2. Solubilisation en milieu acide
- 4.3. Solubilisation du quartz dans un profil pédologique

5. BIBLIOGRAPHIE

1 - INTRODUCTION

L'analyse aux 3 acides est une analyse chimique élémentaire totale souvent employée dans les laboratoires d'analyse des sols. Elle consiste en une attaque, avec un mélange d'acide sulfurique, chlorhydrique et nitrique, d'échantillons de terre.

Les résultats obtenus ont souvent été contestés. Il est, en effet, difficile de déterminer, dans le pourcentage des éléments analysés, la relation exacte de ces éléments avec l'échantillon initial. Le présent travail s'attache à déterminer, à partir d'un élément simple connu, la proportion réelle de cet élément passant en solution après l'attaque acide en fonction des différentes données du protocole d'analyse et en fonction des variations de ces données.

2 - LA MÉTHODE D'ANALYSE DES SOLS ET DES ARGILES PAR LE RÉACTIF AUX TROIS ACIDES

2.1 - HISTORIQUE

Il semble à peu près certain que l'analyse triacide a été employée pour la première fois par HARRISSON.

HARRISSON est né en 1857. Il est Professeur de Chimie à la Barbade (Indes occidentales anglaises)

en 1889 et Directeur du département d'Agriculture et de la Science du Sol en Guyane anglaise en 1905. Il meurt en février 1925 après avoir passé 42 ans outre-mer, dont 32 en Guyane.

Après sa mort un manuscrit « Field and laboratory notes of the katamorphism of igneous rocks under tropical and temperate conditions » fut retrouvé parmi les dossiers de son département. Certaines conclusions furent extraites de cette œuvre posthume par : F. HARDY et R.R.FOLLETT - SMITH en 1931. Le manuscrit d'HARRISSON comprend des passages écrits avant 1921. La date la plus ancienne mentionnée dans le texte est 1919. La mise par écrit dût être faite en 1919 et 1920, mais des analyses ont été menées entre 1890 et 1919 par HARRISSON lui-même. C'est dans ces documents que se trouve la description de la méthode aux 3 acides. HARRISSON indique que, dans ses premiers travaux, il a employé l'acide chlorhydrique de densité 1,2 à 95°. Il ne fut pas satisfait de ce procédé, car il ne pouvait contrôler la proportion d'éléments de sol apportée en solution. Il décide alors de décomposer les argiles à l'acide sulfurique. Finalement, il remarque que le réactif triacide décompose à peu près complètement latérites, bauxites et complexes latéritiques appartenant aux terres de Guyane. Il éliminait l'inconvénient de l'attaque totale au carbonate de soude, qui ne donne qu'une vue générale de la composition élémentaire.

En critiquant et en perfectionnant sa méthode appliquée à l'étude de sols latéritiques, il a abouti à l'attaque triacide, que l'on connaît et pour laquelle il donne la formule du mélange, et le principe

	<i>densité</i>	<i>volume</i>
— acide sulfurique	1,84	40 cc
— acide chlorhydrique	1,19	20 cc
— acide nitrique	1,40	10 cc

Après porphyrisation de l'échantillon, attaque jusqu'à sec et resolubilisation à l'acide chlorhydrique, il obtient sur filtre un résidu de quartz, silice, et parfois ilménite, et un filtrat contenant les cations. Le résidu est lavé avec une solution de soude à 2 % qui solubilise la silice combinée.

Fer, alumine, titane, phosphore sont déterminés dans la solution acide par les procédés classiques. Pour le dosage des alcalins et alcalino-terreux, HARRISSON prend une partie aliquote du filtrat, évapore, porte légèrement au rouge, ce qui insolubilise les métaux du groupe III, tandis que magnésium, calcium, potassium, sodium restent sous forme de sulfates solubles. Cette analyse a été étendue à tous les échantillons de sols et aux produits d'altération. Elle s'est imposée en faisant concurrence à la méthode d'analyse totale au carbonate de soude. Elle donne les proportions élémentaires des différents constituants de l'échantillon, c'est-à-dire fer, alumine, manganèse, calcium, potassium, sodium, magnésium et phosphore, auxquels il faut ajouter un résidu qui est composé en principe de quartz et d'éléments résistant à l'attaque.

Ces vues peuvent justifier l'application de cette méthode aux sols des régions tropicales. En effet, ces sols sont caractérisés dans leur grande majorité, par leur degré d'évolution très poussé, c'est-à-dire :

- Absence presque totale de minéraux primaires, hormis le quartz.
- Partie attaquable (au sens chimique du mot) constituée essentiellement de minéraux de néoformation : minéraux argileux, oxydes plus ou moins cristallisés, et éléments amorphes ou allophanes.

Il semble, d'après l'usage que l'on en fait, que l'application de cette méthode à des échantillons trop riches en éléments primaires, non ou peu altérés, ne puisse donner que des résultats partiels, qui alors peuvent fausser les données chimiques attendues, ceci par suite de notre ignorance de la résistance de ces éléments à l'attaque triacide.

2.2 - LIMITES DE LA MÉTHODE

Les objections d'ordre chimique que l'on peut faire à l'attaque au triacide sont les suivantes (elles sont empruntées en grande partie à la notice d'analyse triacide en usage dans les laboratoires de Pédologie de l'ORSTOM)*

1 — *Echantillons grossiers et peu altérés*

L'attaque triacide solubilise les éléments en voie d'altération, d'hydrolyse ou d'oxydation à partir des éléments intacts, alors que le résidu doit en principe contenir les éléments intacts.

2 — *Echantillons riches en matière organique*

La matière organique est détruite et des éléments complexés iront s'ajouter aux éléments solubilisés normalement.

3 — *Echantillons à concrétions, croûtes, débris calcaires*

Il y a une interférence avec les éléments de néoformation. La partie non calcaire est plus facilement analysée après une attaque par un acide dilué.

4 — *L'acide phosphorique est déplacé par l'acide sulfurique et des pertes se produisent lors de la venue à sec.*

D'autre part, comme le phosphore est précipité avec Al et Fe, sa détermination sert uniquement à déduire le phosphore des sesquioxydes et sa valeur est souvent inférieure à celle du phosphore obtenu après attaque nitrique.

5 — *Parmi les 4 bases classiquement dosées, les résultats obtenus pour le calcium et le sodium sont généralement comparables à ceux fournis par l'attaque nitrique (Bases totales). Par contre, le magnésium et le potassium sont souvent supérieurs aux teneurs obtenues par attaque nitrique ; ceci tient au fait, surtout en ce qui concerne la magnésium, que ces ions peuvent être fermement inclus dans le réseau des divers aluminosilicates.*

La présence de grandes quantités de calcium (cas des sols calcaires) peut être gênante pour deux raisons :

a. Lors de l'attaque, alors que la présence d'un excès d'ions sulfate facilite la précipitation du sulfate de calcium, ce dernier peut, en se déposant sur les particules de sol, entraver la destruction des silicates.

b. lors de la reprise, la faible solubilité du sulfate de calcium risque de surcharger le résidu et de donner une erreur par défaut de la proportion de calcium.

6 — *La silice des silicates, libérée par l'attaque, floccule très difficilement dans le milieu acide : il faut procéder au frittage des traces non flocculées qui tendent à passer dans le filtrat. Il faut, après reprise chlor-*

* Laboratoire de Chimie des Sols SSC ORSTOM (P. PELLOUX). Protocole de la méthode de détermination des éléments totaux.

hydrique, un certain temps de chauffage. Dans quelques cas, cette opération est nécessaire, car il reste beaucoup de silice en suspension et la quantité en est suffisante pour fausser l'établissement des rapports caractéristiques.

2.3 - UTILISATION DE LA MÉTHODE TRIACIDE EN PÉDOLOGIE

A partir des données chimiques, on peut tirer un certain nombre de rapports intéressants tels $\text{SiO}_2/\text{R}_2\text{O}_3$, $\text{SiO}_2/\text{M}_2\text{O}_3$ ($\text{R}_2\text{O}_3 = \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$, $\text{M}_2\text{O}_3 = \text{Bases alcalines et alcalino-terreuses}$).

Ces rapports ont déjà été étudiés, en fonction des résultats obtenus, par de nombreux auteurs, sur des sols latéritiques, soit par une attaque au carbonate de soude, soit par une attaque à l'acide sulfurique.

SiO_2 , il y a peu de chose dans la littérature.

$\text{SiO}_2/\text{R}_2\text{O}_3$, ce rapport a été utilisé par VAN BEMMELEN (1904) qui remarque la valeur faible du rapport. Il indique aussi que l'alumine est le produit final de l'altération.

BENNET (1926) situe le rapport pour les latérites à la valeur moyenne de 1,25 (compris entre 0,15 et 1,96) et il met en parallèle le rapport avec des propriétés physiques du profil. Il se sert de la valeur 2 comme valeur limite pour les sols latéritiques.

MATTSON (1932) explique la valeur de $\text{SiO}_2/\text{R}_2\text{O}_3$ par le phénomène de précipitation isoélectrique. Le fer et l'alumine ne possèdent pas de fortes liaisons avec l'acide silicique, à cause de leur haut pH isoélectrique.

$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$: VAN BEMMELEN examine ce rapport dès 1888, il considère que le complexe d'altération des sols se divise en 2 fractions : un complexe A, soluble dans l'acide chlorhydrique avec rapport $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ variant de 3 à 6, et un complexe B, soluble dans l'acide sulfurique, avec rapport variant de 2 à 3. Le complexe A est considéré comme un complexe d'absorption colloïdal, et le complexe B essentiellement assimilé à du kaolin. Ce rapport est utilisé également par HARRASSOWITZ (1926) et par MARBUT (1935). Il est connu sous le nom de : Rapport Ki d'HARRASSOWITZ ou de rapport Sa de MARBUT. Une des raisons de l'abandon du fer dans le rapport $\text{SiO}_2/\text{R}_2\text{O}_3$ est qu'il en existe sous forme ferreuse dans la magnétite — et qu'il existe des formations latéritiques à fortes teneur en fer et à faible teneur en Al.

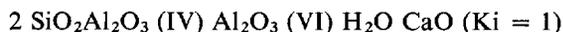
Très tôt des auteurs suggèrent que toute la silice, le fer, l'alumine de la fraction argile ne se trouvent pas dans les proportions nécessaires pour former des produits silicatés comme la kaolinite ou la nontronite. ROBINSON pense déjà que le premier résultat de l'altération est un mélange à prédominance de kaolinite, avec d'autres produits silicatés.

Ces vues sont confirmées avec le développement des moyens modernes d'investigation qui permettent de différencier les constituants micro-cristallisés ou amorphes des formations pédologiques.

HARDY et FOLLET-SMITH (1931) définissent le procédé analytique en se servant de la méthode HARRISON et affirment la nécessité de séparer le quartz minéral de la silice des minéraux primaires et de la silice des minéraux de néoformation.

Au terme d'une synthèse des vues sur la minéralogie des argiles et sur le rapport $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, PEDRO (1966) estime normal de ne faire intervenir le rapport $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ que si la silice appartient à la silice combinée des minéraux secondaires et non à celle qui se trouve libre, ou qui appartient à des minéraux primaires. Il en est de même pour l'alumine qui doit appartenir aux argiles ou aux hydroxydes. Il s'explique

ainsi : un rapport moléculaire égal à 2 ne conduit pas nécessairement à la kaolinite pure, et les structures moléculaires Al^{IV} ou Al^{VI} sont assez difficiles à séparer. Le rapport K_i n'est pas nécessairement lié à l'existence d'hydrate d'alumine libre s'il est inférieur à 2. Ex : MARGARITE :



Inversement le rapport moléculaire n'indique pas nécessairement l'absence d'alumine libre s'il est supérieur à 2. Ex :



Enfin ce rapport peut être faussé par la présence d'allophanes ou gels aluminosiliciques, à composition variable, qui existent dans la formation latéritique :



Ce rapport SiO_2/Al_2O_3 prend encore plus d'importance lorsqu'il est considéré en valeur absolue et qu'il sert à l'établissement de coupures dans une classification pédologique.

Par exemple la classification d'AUBERT (1954) divisait les sols tropicaux appartenant à la classe des sols à sesquioxydes, en sols ferrugineux et en sols ferrallitiques. La distinction analytique entre ces 2 formations se définit par le rapport $SiO_2/Al_2O_3 = 2$. Les rapports supérieurs appartiennent le plus souvent à des formations qui rentrent dans la classe des sols ferrugineux tropicaux.

Ainsi l'étude des rapports obtenus en considérant les résultats des analyses permet de critiquer et d'interpréter les différentes analyses chimiques employées sur les échantillons pédologiques.

Il apparaît enfin que la distinction entre minéraux sains et minéraux altérés, si elle existe réellement dans l'échantillon de sol, perd de sa valeur vis-à-vis de l'attaque aux 3 acides, chaque minéral devant présenter dans les conditions de l'expérience une réaction propre, qui dépend elle-même de l'état d'altération du minéral. Un certain minéral en voie d'altération peut être plus résistant à l'attaque qu'un minéral sain, et des minéraux inattaquables à certaines dimensions peuvent devenir très attaquables à des dimensions plus fines.

En conséquence, l'étude de minéraux principaux des roches, pris isolément, pouvait se révéler utile pour préciser la valeur de l'analyse aux trois acides après essais de la solubilisation à cette attaque.

2.4 - PRÉSENTATION DES TRAVAUX EFFECTUÉS

Le quartz, un des minéraux les plus courants et des moins altérables, se trouve en diverses proportions dans les échantillons de sols. Il n'était pas question de l'isoler sélectivement dans un échantillon pour procéder à une analyse. On s'est donc adressé à des filons de quartz pur que l'on a soumis au protocole d'analyse couramment employé dans les laboratoires des SSC. Chaque partie du protocole d'attaque est examinée à part et critiquée sur le plan analytique afin d'en faire ressortir la valeur.

a. *le quartz* : il se présente dans un échantillon sous différentes dimensions. Différentes séries de dimensions connues ont donc été constituées afin de subir l'attaque triacide.

b. *méthode d'attaque* : on a conservé sans la modifier la méthode d'attaque.

c. *le passage de l'insoluble à la soude* : c'est l'opération qui présente le plus de variations dans son exécution. La solubilisation de la silice à la soude dépend en effet, de la concentration, du temps de contact avec la solution, et de la température de la solution. Ces facteurs ont été étudiés séparément, les uns après les autres ou couplés de manière à définir leur influence sur les résultats analytiques.

Le quartz choisi, étant un quartz pur et traité de telle sorte que les séries granulométriques soient propres, ne contient pas de formes dites « silice colloïdale ». Les résultats analytiques nous montrent que le quartz présente une solubilité relativement grande à l'attaque triacide pour certains échantillons.

3 - ETUDE DE L'ATTAQUE TRIACIDE SUR LE QUARTZ PUR

3.1 - MATÉRIEL ET MÉTHODES

La méthode d'analyse est appliquée à de la poudre calibrée de quartz, afin d'étudier la valeur de l'analyse triacide en fonction des échantillons à analyser. L'insoluble obtenu correspond à la silice du quartz et des silicates des échantillons de sol. La perte de poids correspond à la silice passée en solution après les manipulations indiquées par la méthode.

Les courbes obtenues en fonction de la dimension des grains de quartz indiquent les variations de solubilité de l'échantillon selon le traitement auquel il a été soumis. Le matériel utilisé est le matériel propre à l'analyse aux trois acides.

Le quartz provient d'une plage de galets de quartz de la sablière de Mereville sur la Moselle en amont de Toul ; il est issu d'éléments filoniens quartzitiques usés et déposés à cet endroit. Les éléments « sales » soit ferrugineux, soit associés à des feldspaths indiquant une origine pegmatique, ont été éliminés.

Les quartz sont cassés en morceaux de 1 cm³ environ ; les morceaux convenables sont choisis, puis broyés au mortier d'Abiche et passés au tamis, pour délimiter des classes de dimensions déterminées.

Chaque classe est passée à l'électro-aimant de manière à éliminer les particules d'acier provenant du marteau ou du mortier, puis lavée de manière à éliminer les impuretés, les éclats très fins et la poussière de quartz, puis enfin mise à bouillir dans une solution d'acide chlorhydrique dilué pour éliminer les oxydes. Les poudres sont ensuite lavées une dernière fois à l'eau distillée.

On obtient ainsi les classes suivantes : 2 à 1 mm, 1 à 0,5 mm, 0,5 à 0,2 mm, 0,2 à 0,1 mm et 0,1 à 0,05 mm. Une partie des éléments quartzeux obtenus par le tamisage est dirigée vers le mortier à boule en agathe — après un broyage d'une heure environ, on obtient une poudre quartzreuse à partir de laquelle on extrait par sédimentation les classes fines : de 50 à 20 μ , de 20 à 10 μ , de 10 à 5 μ , de 5 à 2 μ . C'est sur les 9 classes granulométriques allant de 2 mm à 2 μ , que les expériences d'attaque ont été conduites. En voici les différentes phases :

- attaque aux 3 acides,
- insolubilisation à l'acide chlorhydrique,
- filtration,
- passage à la soude chaude : environ 150 cm³ à 80 °C et à 2 %, sur le filtre,

- calcination du filtre mis dans un creuset,
- pesée du creuset avec résidu.

La différence de poids entre l'échantillon et le produit de la calcination donne la perte de poids au cours de l'analyse ; elle correspond, puisque l'échantillon est du quartz pur, à la quantité de silice solubilisée.

3.2 - ÉTUDE DE LA SOLUBILISATION DU QUARTZ A L'ATTAQUE TRIACIDE EN FONCTION DE LA DIMENSION DES GRAINS

TABLEAU I

Perte de poids du quartz donnée en milligrammes pour 1 gr après l'attaque aux 3 acides, et le lavage à la soude à 2 % et à température de 80 °C, en fonction de la dimension des particules (fig. 1).

Classes granulométriques	Quartz solubilisé (‰)
de 2 mm à 1 mm	1
de 1 mm à 0,5 mm	2,3
de 0,5 mm à 0,2 mm	2,3
de 0,2 mm à 0,1 mm	4,2
de 100 μ à 50 μ	7,2
de 50 μ à 20 μ	12
de 20 μ à 10 μ	16,6
de 10 μ à 5 μ	18,6
de 5 μ à 2 μ	22,5

A l'observation de ce tableau, on peut faire les remarques suivantes :

1. L'attaque du quartz aux 3 acides, solubilise toujours une certaine quantité de silice, qui va se retrouver avec la silice provenant des argiles et des minéraux altérés ; cette quantité de silice entrera dans le rapport $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$.

2. Cette quantité de silice solubilisée est variable suivant les dimensions des grains de quartz. Elle varie de 0,1 à plus de 2 %.

3. La quantité de silice solubilisée semble constante et faible pour les classes allant de 2 mm à 0,5 mm. Pour les classes granulométriques de plus faible dimension, la quantité croît régulièrement et n'est plus négligeable.

4. Si on représente les résultats sur papier semi-logarithmique avec, en abscisse logarithmique les classes granulométriques, et en ordonnées arithmétiques le pourcentage de silice solubilisée, on observe une figure constituée par 2 droites (fig. 1) :

- l'une sensiblement parallèle aux abscisses pour les classes granulométriques grossières,
- l'autre avec une pente forte pour les classes de granulométrie inférieures à 0,5 mm.

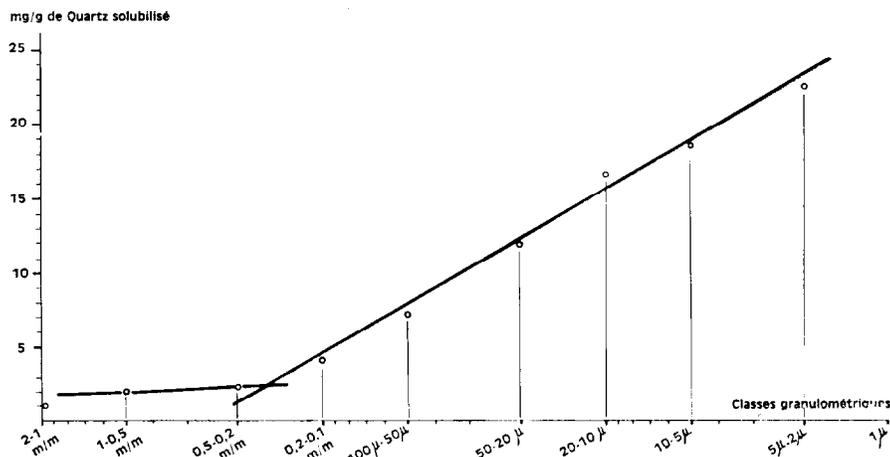


FIG. 1. — Attaque du quartz aux 3 acides. Les classes granulométriques sont inscrites sur échelle logarithmique en abscisse, la quantité de quartz solubilisée est inscrite sur échelle décimale en ordonnée. Jusqu'à la dimension 0,5/0,2 mm, la solubilisation reste faible. Pour des dimensions inférieures, la solubilisation croît fortement suivant une droite.

5. Plusieurs éléments importants sont donc à dégager de cette courbe :

a. la solubilisation moyenne des éléments grossiers et la pente de la droite. Cette solubilisation moyenne peut se situer au centre de l'ensemble des points se rapportant aux éléments peu solubles, soit environ 1,7 %.

b. le point d'inflexion de la courbe : il se situe pour des dimensions comprises entre 0,5 et 0,2 mm ce qui correspond déjà à des dimensions assez importantes. Ce point d'inflexion correspond à une solubilisation de 2,5 % sur le graphique.

c. la valeur maximale obtenue pour les éléments égaux ou voisins de 2 μ .

d. l'accélération de la solubilisation en fonction de la diminution des dimensions. On voit que cette accélération semble être exponentielle, puisque dans cette expérience, en échelle logarithmique, la courbe de solubilisation est pratiquement une droite.

3.3 - ÉTUDE DU LAVAGE A LA SOUDE

Pour dissocier l'influence de l'attaque aux 3 acides de celle de la soude chaude diluée à 2 %, l'expérience a été répétée sur de la poudre de quartz, uniquement à la soude sans faire agir auparavant le mélange des 3 acides.

Dans 100 cm³ de soude maintenue à une température constante de 80 °C, la poudre de quartz est immergée pendant des temps différents : 5 mn, 10 mn, 20 mn. Après avoir constaté que le temps de filtration de la soude à 2 %, lors du passage sur filtre, était différent suivant la classe granulométrique, on

peut penser que ceci peut influencer sur la dissolution du quartz, les éléments les plus fins entraînant une percolation prolongée. Dans la nouvelle expérience ainsi conduite, chaque classe granulométrique se trouve être dans les mêmes conditions de dissolution, quant aux facteurs température, temps et concentration.

3.3.1 - Influence du facteur temps de contact

TABLEAU II

Perte de poids du quartz, donnée en milligrammes pour 1 gr, après passage à la soude à une concentration de 2 % et à une température de 80 °C, pendant des durées de 5, 10, 20 mn, en fonction de la dimension des particules (fig. 2).

Classes granulométriques	Quartz solubilisé (‰)		
	5 mn	10 mn	20 mn
de 2 mm à 1 mm	1	2	1,5
de 1 mm à 0,5 mm	2	2,7	3
de 0,5 mm à 0,2 mm	2,3	3	3,4
de 0,2 mm à 0,1 mm	2,2	3	3
de 100 μ à 50 μ	3	2,2	2,6
de 50 μ à 20 μ	3,5	4	4,8
de 20 μ à 10 μ	9,2	8,9	9,5
de 10 μ à 5 μ	13	14,5	15,2
de 5 μ à 2 μ	17,2	21,7	22,7

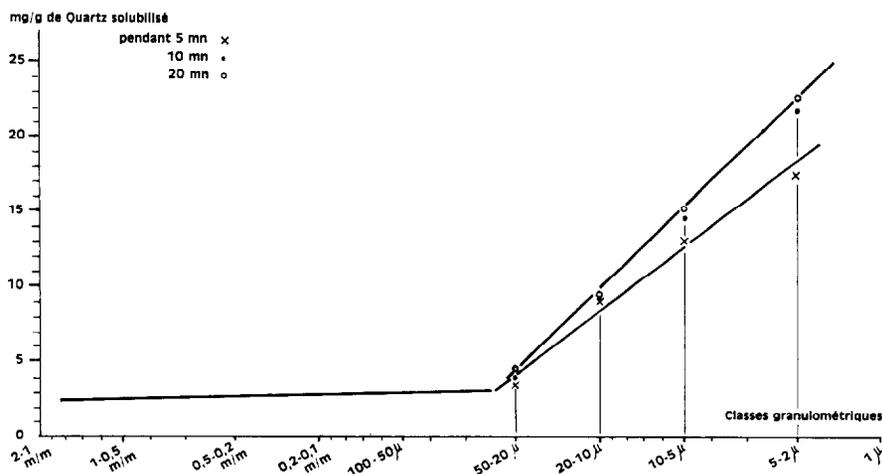


FIG. 2. — Solubilisation du quartz à la soude à 2 % pendant des durées de 5 mn, 10 mn et 20 mn. La solubilisation est faible pour des dimensions supérieures à 50/20 μ, elle est forte pour des dimensions inférieures. Elle est d'autant plus forte que la durée de contact avec la soude est plus grande.

TABLEAU III

En prenant la durée de 5 mn comme durée de référence de passage du quartz à la soude à une concentration de 2 % et à une température de 80°, le tableau donne le rapport d'augmentation de la solubilisation du quartz en fonction de la dimension des particules.

Classes granulométriques	Rapport d'augmentation	
	entre 10 et 5 mn	entre 20 et 5 mn
de 2 mm à 1 mm	2	1,5
de 1 mm à 0,5 mm	1,35	1,5
de 0,5 mm à 0,2 mm	1,30	1,48
de 0,2 mm à 0,1 mm	1,36	1,36
de 100 μ à 50 μ	0,74	0,87
de 50 μ à 20 μ	1,14	1,37
de 20 μ à 10 μ	0,97	1,03
de 10 μ à 5 μ	1,11	1,17
de 5 μ à 2 μ	1,18	1,34

De l'étude de ces résultats et de la courbe obtenue on peut déduire les conclusions suivantes :

1. Le traitement à la soude solubilise toujours une certaine quantité de silice des quartz. Cette silice va s'ajouter à celle provenant des argiles et des minéraux en voie d'altération.

2. La quantité de silice solubilisée est variable suivant les dimensions des grains de quartz : elle se situe entre 0,1 % et plus de 2 %.

3. La quantité de silice solubilisée est faible pour des dimensions supérieures à 50 μ , elle augmente pour des dimensions inférieures à 50 μ .

4. La quantité de silice solubilisée augmente avec le temps d'immersion dans la soude. Le rapport d'augmentation est naturellement positif. Après la comparaison des solubilisations pendant 10 mn et 20 mn, et lorsque l'on fait une moyenne de solubilisation pour les éléments grossiers et pour les éléments fins, on s'aperçoit que la sensibilité à l'action de la soude est plus forte pour ces derniers.

de 50 μ à 2 mm — 1,39 }
de 50 μ à 2 μ — 1,10 } Moyenne de variation pour 10 mn de solubilisation

de 50 μ à 2 mm — 1,34 }
de 50 μ à 2 μ — 1,48 } Moyenne de variation pour 20 mn de solubilisation.

5. L'étude du graphique fait ressortir les éléments suivants :

a. la moyenne de solubilisation des sables grossiers supérieurs à 50 μ se situe autour de 3 ‰,

b. le point d'inflexion de la courbe se situe autour de 50 μ ,

c. la valeur maximum moyenne pour les éléments de diamètre 2 μ oscille autour de 20 ‰,

d. la variation de solubilisation pour des classes granulométriques à partir de 50 μ prend la forme d'une exponentielle.

Par conséquent, la quantité de silice solubilisée augmente légèrement avec le temps de contact, mais cette augmentation n'est sensible que lorsqu'on atteint les éléments fins au-dessous de 50 μ .

La comparaison avec l'analyse aux 3 acides permet les remarques suivantes :

- a. pour les sables grossiers, la quantité de silice solubilisée est du même ordre.
- b. la forte solubilisation débute beaucoup plus tôt avec l'attaque au triacide, à partir de 500 μ au lieu de 50 μ ,
- c. les solubilisations pour les dimensions 2 μ tendent à être comparables, bien qu'elles soient plus fortes avec l'attaque acide pour des dimensions plus importantes. A la dimension argile, la solubilisation du quartz est identique pour les deux agents, acide et basique.
- d. la solubilité du quartz est proportionnelle au logarithme des dimensions, et diffère par un facteur constant pour les agents de solubilisation.

3.3.2 - Influence du facteur concentration

a. CONCENTRATION SUPÉRIEURE 2 %.

Pour un temps d'immersion de la poudre de quartz égal à 10 mn, on fait varier la concentration de la soude dans la liqueur de solubilisation.

TABLEAU IV

Perte de poids du quartz, donnée en milligrammes pour 1 gr après passage à la soude dont on a fait varier la concentration, (1 %, 2 %, 4 %, 8 %) pendant une durée de 10 mn et par une température de 80 °C (fig. 3).

Classes granulométriques	Quartz solubilisé (‰)			
	1 %	2 %	4 %	8 %
de 2 mm à 1 mm	1,5	2	1	1,5 t
de 1 mm à 0,5 mm	1,5	2,7	2	2,6
de 0,5 mm à 0,2 mm	3,5	3	2,3	3,2
de 0,2 mm à 0,1 mm	1,5	3	2,6	3
de 100 μ à 50 μ	2,7	2,6	2	3,2
de 50 μ à 20 μ	4,7	3,9	4,4	3,6
de 20 μ à 10 μ	9,6	9	9	8,5
de 10 μ à 5 μ	13,2	14	12,8	12
de 5 μ à 2 μ	15,6	21,8	20,3	14,9

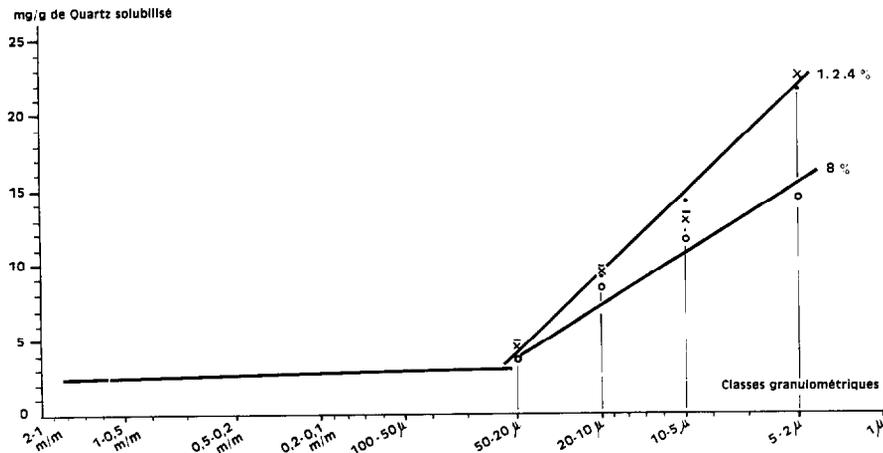


FIG. 3. — Solubilisation du quartz dans une solution de soude de concentration variable 1 %, 2 %, 4 %, 8 %. La solubilisation croît pour des dimensions inférieures à 50/20 μ . Les solubilités pour des concentrations de 1 %, 2 %, 4 % sont groupées. La solubilisation pour une concentration de 8 % est moins importante.

TABLEAU V

Ce tableau donne le rapport de variation de la solubilité du quartz quand on prend comme solubilité de référence la solubilité dans la soude à 2 ‰, avec la solubilité du quartz pour différentes concentrations de soude.

Classes granulométriques	Variation de la solubilisation		
	1 %	4 %	8 %
Concentration de la soude			
de 2 mm à 1 mm	0,75	0,50	0,75
de 1 mm à 0,5 mm	0,56	0,74	0,96
de 0,5 mm à 0,2 mm	1,16	0,76	1,06
de 0,2 mm à 0,1 mm	2	0,86	1
de 100 μ à 50 μ	1,04	0,77	1,23
de 50 μ à 20 μ	1,36	1,13	0,92
de 20 μ à 10 μ	1,06	1	0,94
de 10 μ à 5 μ	0,95	0,90	0,92
de 5 μ à 2 μ	0,71	0,95	0,69

A partir de ces 2 résultats, les observations suivantes peuvent être faites :

1. La dimension 50 μ est toujours remarquable. C'est à partir de cette dimension que la courbe s'incurve fortement, alors que, pour des dimensions plus grandes, la variation prend l'allure d'une droite presque horizontale. La moyenne de la solubilisation se situe autour de 2,5 ‰ et la variation de solubilité est de l'ordre de 1 ‰ entre les différentes concentrations pour une même classe granulométrique.

2. Au dessous de 50μ , la solubilisation augmente. Elle augmente différemment pour les différentes concentrations, et il est à remarquer qu'elle atteint son maximum pour des concentrations de 2 à 4 %. On assiste à une chute pour la concentration 8 % de soude. Cette chute est manifeste quand on fait le rapport solubilisation à 2 % sur solubilisation à 8 % : l'ensemble des chiffres trouvés est inférieur à 1.

3. En ce qui concerne l'ensemble des courbes, on constate qu'elles suivent une variation comparable jusqu'à 50μ , et que pour les diamètres plus petits, une différence de solubilisation se manifeste.

b. CONCENTRATION INFÉRIEURE A 1 %.

TABLEAU VI

Perte de poids du quartz, donnée en milligrammes pour 1 g après passage à la soude de concentration variable (0,5 %, 0,25 %, 0,12 %, 0,06 %) pendant une durée de 10 mn et par une température de 80°C (fig. 4).

Classes granulométriques	Quartz solubilisé (‰)			
	0,5 %	0,25 %	0,12 %	0,06 %
de 2 mm à 1 mm	2,5	1,2	1	0,8
de 1 mm à 0,5 mm	2	1,2	1	0,9
de 0,5 mm à 0,2 mm	3,3	1,5	1,1	1
de 0,2 mm à 0,1 mm	2,5	1,8	1,2	1,6
de 100μ à 50μ	3,3	2,5	1,8	2,1
de 50μ à 20μ	5,2	3,6	3,4	3,5
de 20μ à 10μ	13	5,4	6	5,8
de 10μ à 5μ	17	9,8	8,6	10
de 5μ à 2μ	25,3	13,8	12,2	13

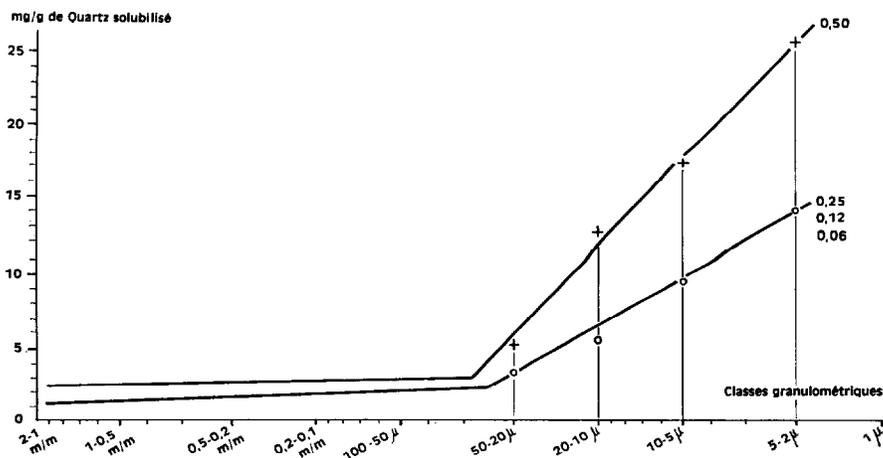


FIG. 4. — Solubilisation du quartz dans une solution de soude de concentration variable 0,5 %, 0,25 %, 0,12 %, 0,06 %. La solubilisation pour une concentration de 0,5 % est forte. Les solubilisations pour des concentrations de 0,25 %, 0,12 %, 0,06 % sont plus faibles et restent groupées.

L'étude des résultats obtenus et des courbes conduit aux constatations suivantes :

1. Comme pour les solubilisations par la soude à 1 % et plus, les solubilisations deviennent importantes pour les classes inférieures à 50 μ .
2. On obtient les valeurs maxima de solubilisation pour une concentration de 0,5 %. Cette solubilisation à 2 μ qui atteint 25 ‰ est supérieure à la solubilisation obtenue avec de la soude à 2 %.
3. Les valeurs de solubilisation avec de la soude à 0,06 ; 0,12 ; 0,25 % sont voisines et sont les plus basses.

3.3.3 - Influence du facteur température

La poudre de quartz est immergée dans une solution de soude à 2 % pendant 10 mn. On fait plusieurs expériences à des températures différentes : 95 °C - 80 °C - 65 °C - 50 °C - 35 °C.

TABLEAU VII

Perte de poids du quartz, donnée en milligrammes pour 1 gr après passage à la soude à 2 % pendant une durée de 10 mn pour des températures variables (fig. 5).

Classes granulométriques	Quartz solubilisé (‰)				
	Températures °C				
	95 °C	80 °C	65 °C	50 °C	35 °C
de 2 mm à 1 mm.....	3	2	1,8	1,2	
de 1 mm à 0,5 mm.....	2,5	2,7	2,7	1	
de 0,5 mm à 0,2 mm.....	3,5	3	2,8	1,9	
de 0,2 mm à 0,1 mm.....	3,5	3	2,1	2,5	0,2
de 100 μ à 50 μ	3,2	2,6	2,7	2,6	0,6
de 50 μ à 20 μ	4,9	3,9	3,2	2,5	1,5
de 20 μ à 10 μ	11,5	9	9	5	2,2
de 10 μ à 5 μ	16,4	14	12,4	5,7	3,2
de 5 μ à 2 μ	27,3	21,8	19	7	4

L'examen de ces résultats permet de faire les remarques suivantes :

1. Les courbes obtenues présentent les caractéristiques déjà connues. Elles subissent une inflexion pour le point correspondant à la série granulométrique 50/20 μ .
2. La solubilité pour des granulométries supérieures à 50 μ est comparable et la variation de la solubilisation est faible entre 95° et 50°, tant pour les différentes granulométries que pour les différentes températures. La moyenne de solubilisation varie de 2 ‰ à 3 ‰ à 50 μ . A partir de ce point, les solubilisations varient rapidement.

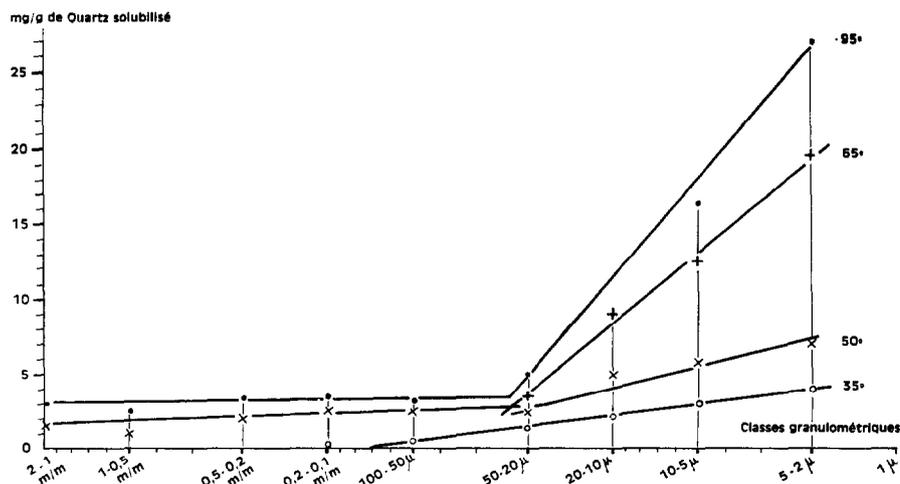


FIG. 5. — Solubilisation du quartz en fonction de la température 95°, 65°, 50°, 35°. Pour des dimensions inférieures à 50/20 μ, la solubilité reste faible à 35°. Elle est nulle pour une dimension supérieure à 100/50 μ. La solubilité croît lorsque les températures croissent.

On remarque que les courbes de solubilisation pour les températures 65°, 80°, 95° forment un ensemble peu dispersé. Dans la zone voisine de 80°, il existe donc une solubilisation moyenne.

3. La courbe pour 35° est peu inclinée. On assiste à une chute de la solubilisation pour cette température.

4. Les droites définies sont logarithmiques et pivotent autour du point de solubilisation de 50 μ.

3.3.4 - Influence de 2 variables

a. Granulométrie et température (fig. 6).

b. Granulométrie et concentration (fig. 7).

En reprenant les données numériques, on établit les 2 graphiques indiqués, en portant en ordonnée la perte de silice par solubilisation et en abscisse soit les températures de solubilisation, soit les concentrations de soude. On obtient une série de courbes correspondant à chaque classe granulométrique.

Le tableau de la température montre un ensemble remarquable de courbes qui convergent toutes vers des températures voisines de 0°.

La solubilisation décroissante marque un léger palier entre 80 et 65°, et diminue rapidement en dessous de 65° pour ralentir en dessous de 50°.

Il est probable qu'on aurait une augmentation très rapide entre 95 et 100° et qu'au-delà, dans des conditions de pression et de température, elle s'accélérait encore.

La solubilisation est forte pour 2 à 20 μ, beaucoup moins pour 20 à 100 μ.

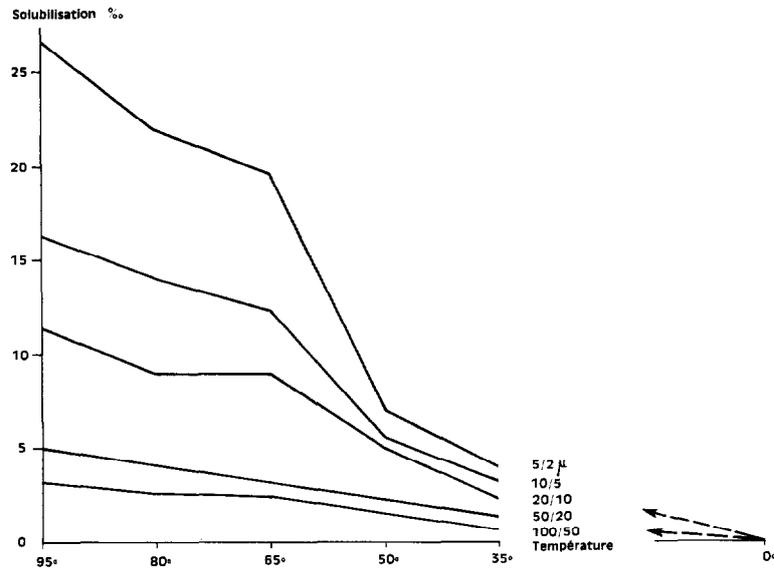


FIG. 6. — Solubilisation du quartz en fonction de la température et en fonction de la granulométrie. Les solubilisations décroissent lorsque la température décroît et tendent à être nulles vers 0°.

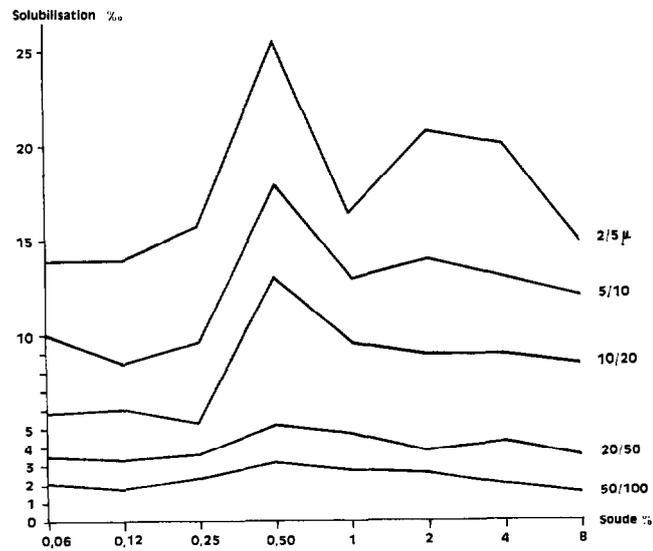


FIG. 7. — Solubilisation du quartz en fonction de la concentration en soude et en fonction de la granulométrie. La solubilité maximum est atteinte pour une concentration de 0,5 %.

Le tableau des concentrations appelle les remarques suivantes :

a. de 2 à 20 μ , 1^{er} maximum de solubilisation pour 0,5 % de soude. 2^e maximum à 2 % et 4 %.
Chute à 8 %.

b. entre 20 et 100 μ : variation de solubilisation très faible.

Toutefois les variations sont assez anarchiques et ne semblent pas être une fonction régulière de la concentration.

La solubilisation paraît plus nettement varier en fonction de la température.

4 - CONCLUSION

De cette étude expérimentale on peut tirer les conclusions suivantes :

4.1 - SOLUBILISATION EN MILIEU SODIQUE

1. Pour des éléments granulométriques supérieurs à 50 μ , la solubilité du quartz reste faible en milieu sodique, quelle que soit la concentration, de 0,06 à 8 %, et le temps de contact de 5 à 20 mn.

2. Pour des éléments granulométriques inférieurs à 50 μ , la solubilisation du quartz n'est pas négligeable, et s'accroît avec l'amenuisement des dimensions.

3. Les fractions « argile » et « limon » sont sensibles à toutes les variations des agents qui influencent l'attaque sodique.

4. En faisant varier les facteurs temps, concentration, température, granulométrie, on obtient des variations considérables de la solubilisation de la silice. Aussi est-il indispensable, pour doser la silice des échantillons de terre, de s'en tenir à des facteurs d'attaque rigoureusement constants afin d'obtenir des résultats comparables entre eux.

On peut conclure que la solubilisation de la silice dans l'analyse aux 3 acides n'a qu'une valeur chimique et non point une valeur minéralogique, alors que cette dernière est très importante pour calculer les rapports intéressant les argiles.

Le quartz a été choisi pour cette étude, entre autres, pour la raison qu'il est supposé insoluble. L'expérience montre que cette affirmation ne doit pas être retenue. Que dire alors des éléments en voie d'altération et des divers silicates ? Quelle est leur solubilité dans une analyse qui est régulièrement pratiquée ? On ne peut en avoir une idée qu'après avoir étudié, comme cela a été fait pour le quartz, leur comportement dans les mêmes conditions d'expérience.

4.2 - SOLUBILISATION EN MILIEU ACIDE

1. L'attaque triacide amorce le début de la solubilisation du quartz à partir de 500 μ . La solubilisation se poursuit et s'amplifie pour des dimensions inférieures.

2. La solubilisation est une fonction logarithmique des dimensions. Ce fait est particulièrement remarquable, car l'attaque n'agit pas en fonction des surfaces de contact. Aucune courbe obtenue n'a une allure de parabole. S'il en était ainsi, la solubilisation des éléments de 1 mm serait 4 fois plus importante, celle de 0,5 16 fois plus importante, etc. Ce n'est pas le cas.

3. On peut émettre l'hypothèse que l'attaque triacide sensibilise le quartz au niveau de la maille cristalline vis-à-vis de l'attaque à la soude, et pourrait agir dans ce cas comme agent d'altération ; il y aurait un seuil de sensibilité. Aussi est-il préférable de ne pas extrapoler ces résultats à tous les quartz. On ne peut présumer du comportement des quartz provenant de profils pédologiques des pays tropicaux et équatoriaux. Il se pourrait que les facteurs climatiques locaux aient déjà très fortement travaillé les quartz, déplaçant ainsi le seuil et la résistance à la solubilisation d'une attaque triacide.

4. Comme il semble que les résultats concernant la silice solubilisable soient extrêmement variables, on ne peut plus porter un crédit au rapport $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, car on a la certitude d'un excès de silice provenant des quartz et probablement des minéraux sains.

D'autre part, le fait de broyer les sols et de les tamiser à 200 μ en vue de l'analyse triacide augmente le nombre d'éclats de quartz. Ceux-ci seront très fins et leur solubilisation sera d'autant plus grande. Le pourcentage total de solubilisation est la somme des solubilisations partielles de chaque classe granulométrique dans un échantillon. L'ensemble est donc cumulatif et en rapport avec la répartition argile/limon/sable.

4.3 - SOLUBILISATION DU QUARTZ DANS UN PROFIL PÉDOLOGIQUE

L'étude des variations de la courbe de solubilisation peut apporter quelques enseignements sur l'évolution du quartz en milieu naturel. Cette courbe est caractérisée par diverses propriétés :

a. la partie peu soluble est presque parallèle à l'axe des abscisses et très proche de celui-ci.

b. son point d'inflexion, qui marque le maximum de la faible solubilisation, correspond à une granulométrie bien déterminée.

c. le point de solubilisation maximum pour 2 μ .

Cet ensemble d'observations pourrait expliquer pourquoi, dans les analyses granulométriques, à partir d'une certaine dimension, on ne trouve plus de grains de quartz quand on s'adresse à des profils ferrallitiques et ferrugineux.

Le quartz grossier résiste très bien aux agents de pédogenèse, il s'amenuise très lentement jusqu'à atteindre un seuil granulométrique, puis la solubilisation s'accélère rapidement selon une loi exponentielle jusqu'à ce qu'il se confonde avec les éléments argileux, ou qu'il participe à la formation de minéraux de synthèse.

BIBLIOGRAPHIE

- AUBERT (G.), 1954. — Les sols latéritiques. *Congr. Int. Sci. Sol.* 5. 1954. Léopoldville, vol. I, pp. 103-118.
- AUBERT (G.), 1965. — Classification des sols. Tableaux des classes, sous-classes, groupes et sous-groupes de sols utilisés par la Section de Pédologie de l'ORSTOM (1965). *Cah. ORSTOM, sér. Pédol.*, III, 3, pp. 269-288.
- BENNET (H.), 1926. — Some comparison of properties of humid tropical and humid temperate am. soils. *Soil Sci.*, 21, pp. 349-374.
- DUCHAUFOUR (Ph.), 1965. — Précis de pédologie, 2^e éd., Masson, Paris, 482 p.
- HARDY (F.), FOLLETT-SMITH (R.R.), 1931. — Studies in tropical soils : II. Some characteristic igneous rock soil profiles in British Guiana, South America. *J. agric. Sci.*, 739 p.
- HARRASSOWITZ (.), 1926. — Laterit. *Fortschr. Geol. Paleont.*, t. 4, pp. 253-566.
- HARRISSON (J.B.), 1933. — The katamorphism of igneous rocks under humid tropical conditions. Imperial Bureau of Soil Science, Harpenden, 79 p.
- JOFFE (J.S.), 1949. — Pedology. 2nd ed. Pedology publ., New-Brunswick, New-Jersey, XV, 662 p.
- MARBUT (C.F.), 1935. — Soils of the United States. Atlas of American Agriculture. Part. III US Government printing Office, Washington DC.
- MATTSON (S.), 1931. — The laws of soils colloidad behaviour. *Soil Sci.*, 32, pp. 343-365.
- ORSTOM SSC Chimie des Sols (Laboratoire). — Analyse « Triacide ». Protocole de la Méthode de Détermination des « Eléments totaux » (Méthode réduite à la détermination des rapports caractéristiques). ORSTOM, Paris, 22 p. multigr.
- PEDRO (G.), 1966. — Intérêt géochimique et signification minéralogique du paramètre moléculaire $K_i = \text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ dans l'étude des latérites et bauxites. *Bull. Gr. fr. Argiles*, XVIII, fasc. 13, pp. 19-31.
- ROBINSON (G.W.), 1951. — Soils, their origin, constitution and classification. T. Murby, London, XXI, 573 p.
- VAN BEMMELEN (J.M.), 1888. — Die Absorptionsverbindungen und das Absorptionsvermögen der Ackererde. *Landw. versuchung Stat.*, 35, pp. 67-136.
Beitrag zur kenntnis der Verwitterungsprodukt der anorganich und allgemeine. *Chemie*, 42, pp. 265-314.