

# Influence de la granulométrie et de la cristallinité sur la vitesse de dissolution de l'hématite dans l'acide chlorhydrique

R. GOUT\* et F. SOUBIES\*\*

avec la collaboration technique de

Mme A. BOULEAU\*\*\* et C. LURDE\*

\*Laboratoire de Minéralogie et Cristallographie associé au CNRS,  
Faculté des Sciences, 39 Allée Jules Guesde, 31400 Toulouse.

\*\*Pédologue de l'ORSTOM

\*\*\*S.S.C. de l'ORSTOM, 70-74 Route d'Aulnay, 93140 Bondy

## RÉSUMÉ

*La forme habituelle des courbes cumulatives de dissolution acide des oxydes de fer contenus dans les sols : branche rapidement ascendante suivie d'une partie rectiligne à plus faible pente, peut s'expliquer de deux façons :*

1. *Présence d'oxydes présentant des vitesses interfaciales spécifiques différentes soit par la coexistence d'espèces minéralogiques différentes, soit par la cristallinité inégale des grains d'un même oxyde.*

2. *Présence de particules de tailles différentes.*

*En conséquence l'utilisation des tests de dissolution pour caractériser la cristallinité des oxydes de fer contenus dans les sols ne peut être retenue sans séparation physique de ces oxydes.*

## ABSTRACT

*The usual form of cumulative curves of acid dissolution of iron oxides in soils (one part of the curve ascending rapidly followed by a linear part with a more moderate slope) may be explained in two ways :*

1. *Presence of oxides showing different specific interfacial speeds, either by the coexistence of different mineralogic species, or by the unequal crystalline amount in the grains of the same oxide.*

2. *Presence of particles of different sizes.*

*Consequently, using dissolution tests in order to set forth the crystalline character of iron oxides in soils cannot be admitted without physical separation of these oxides.*

## INTRODUCTION

Différents auteurs (SÉGALEN, 1968 ; SÉGALEN *et al.* 1972 ; LAMOUREUX et QUANTIN, 1973 ; NALOVIC et HUMBEL, 1971 ; QUANTIN et LAMOUREUX, 1974) ont essayé d'évaluer la cristallinité des oxydes de fer contenus dans les sols en s'appuyant sur la forme des courbes cumulatives de dissolution acide de ces oxydes.

L'influence de la granulométrie des produits attaqués sur la cinétique de dissolution n'a, à notre connaissance, été que très superficiellement abordée dans ces travaux. Dans cette note, nous nous attachons à distinguer l'effet de la taille des particules et celui de l'état cristallin sur la vitesse de dissolution de l'hématite. Nous examinons, ensuite, l'incidence de ces expériences sur l'interprétation des tests de dissolution.

## ÉTUDE THÉORIQUE

La cinétique de dissolution d'un solide de forme quelconque dans un liquide a été étudiée par B. DELMON (1961).

Dans le cas le plus simple, qui est celui de grains sphériques, homométriques et homogènes attaqués uniformément sur toute leur surface, le degré  $\rho$  d'avancement de la réaction (fraction de produit dissous à un instant donné) est relié à la durée de la réaction par l'équation :

$$\rho = \frac{t^3}{\theta^3} - 3 \frac{t^2}{\theta^2} + 3 \frac{t}{\theta}$$

où  $\theta = \frac{r_0}{k}$ ,  $r_0$  étant le *rayon initial* des particules et  $k$  la *vitesse interfaciale spécifique* (elle dépend de la nature du minéral, de son état cristallin et des conditions expérimentales). On voit que  $\rho = 1$  (la réaction est terminée) quand  $t = \theta$ . C'est pourquoi on appelle  $\theta$  : « temps de fin de réaction ».

Plusieurs courbes de dissolution  $\rho = f(t)$  correspondant à des valeurs différentes de  $\theta$  sont reproduites sur la figure 1. On voit que, même pour des grains homométriques et homogènes ( $k$  est le même pour tous les grains et reste constant au cours de l'attaque), la forme des courbes de dissolution varie considérablement avec la valeur de  $\theta$  et, par conséquent, avec celle de  $r_0$  rayon initial des grains ; c'est seulement pour des  $\theta$  élevés que les courbes sont sensiblement linéaires, tandis qu'elles s'incurvent pour des  $\theta$  plus faibles. *L'apparition de courbes cumulatives de dissolution curvilignes n'est donc pas nécessairement liée à des variations de cristallinité du produit attaqué.*

Si la poudre est composée de grains de différentes dimensions, la courbe de dissolution correspond nécessairement à la combinaison de plusieurs courbes de la figure 1 ; pour un mélange de gros grains et de petits grains, on aura une courbe présentant une branche fortement ascendante suivie d'une partie rectiligne à faible pente, par exemple. Il en sera de même si les grains sont recouverts d'aspérités. *Ainsi des changements brusques de pente dans les courbes cumulatives de dissolution ne correspondent pas nécessairement à la présence de phases de cristallinités différentes.*

Cah. ORSTOM, sér. Pédol., vol. XII, n° 3/4, 1974 : 289-295.

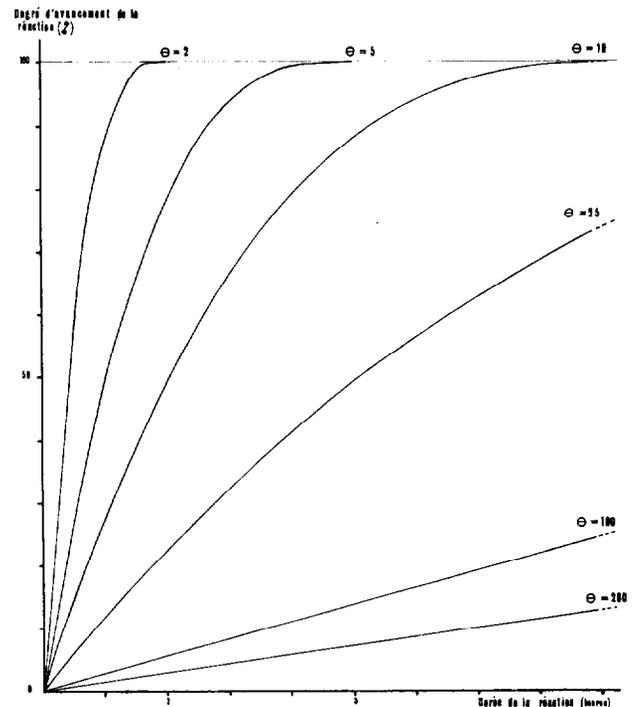


FIG. 1. — Courbes cumulatives théoriques de dissolution.

## VÉRIFICATION EXPÉRIMENTALE

Nous avons cherché à vérifier si la granulométrie avait bien l'influence prévue par la théorie précédente sur la cinétique de dissolution des minéraux. Nous nous sommes limité au cas de la dissolution de l'hématite dans l'acide chlorhydrique 8N à la température ambiante.

### 1. Produits étudiés

Les expériences ont été réalisées sur une hématite minéralogiquement pure provenant de Lassur (Ariège) qui a été pulvérisée à l'aide d'un broyeur vibrant à anneaux. Sur la poudre ainsi obtenue, des coupures granulométriques ont été effectuées à l'aide d'un élutriateur (type Bahco). Les différentes tranches granulométriques ont été contrôlées au microscope optique et au microscope électronique (JEOL, JEM 100 U des S.S.C. de l'ORSTOM à Bondy). Elles sont assez resserrées pour que les poudres correspondantes

puissent être assimilées à des poudres homométriques. Leur surface spécifique a été mesurée par adsorption d'azote suivant la méthode BET (à l'aide d'un sorptomètre Perkin Elmer).

Le tableau 1 donne, pour chaque tranche granulométrique, la taille moyenne des particules (moyenne harmonique des tailles extrêmes de la tranche), la surface spécifique et le diamètre moyen des grains (considérés comme sphériques) calculé à partir de cette surface.

TABLEAU 1

Tranche granulométrique ( $\mu$ )	Taille moyenne ( $\mu$ ) $d_m = \frac{D-d}{\text{Log } \frac{D}{d}}$	Surface spécifique ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	Diamètre moyen calculé ( $\mu$ )
1 à 3.....	2	1,2	1,0
2 à 4.....	3	1,0	1,2
3 à 7.....	5	0,48	2,5
7 à 10.....	8	0,30	4,0
10 à 16.....	13	0,19	6,3
16 à 19.....	18	0,15	8,0

Aux incertitudes expérimentales près, la taille des grains calculée à partir des surfaces spécifiques est sensiblement la moitié de celle qui découle des observations microscopiques.

Cette différence peut être attribuée, soit à la présence d'aspérités à la surface des grains, soit à la forme non sphérique de ces grains. Nous verrons plus loin que l'influence des aspérités est très faible. Le facteur constant de proportionnalité observé entre la dimension mesurée et la dimension calculée est donc le *facteur de forme* des grains. Dans la suite nous nous référerons à la dimension moyenne mesurée.

La même hématite a été soumise à un broyage très poussé (40 H dans un broyeur à percussion du type « Danguoumau »). Le produit ainsi obtenu a été débarrassé des très fines particules par lavages et décantations successifs, ce qui a laissé une poudre assez bien classée dont la plupart des grains sont compris entre 0,1 et 0,3  $\mu$  (mesures effectuées au microscope électronique). La surface spécifique BET est égale à 12,5  $\text{m}^2/\text{g}$ , ce qui donne comme diamètre moyen des grains considérés comme sphériques : 0,1  $\mu$ . On retrouve entre dimension mesurée et calculée un facteur de proportionnalité de l'ordre de 2, comme pour les grains plus gros.

## 2. Cinétique de dissolution

La figure 2 a reproduit les courbes cumulatives de dissolution des hématites de différentes granulométries et la figure 2b celle de l'hématite broyée pendant 40 heures.

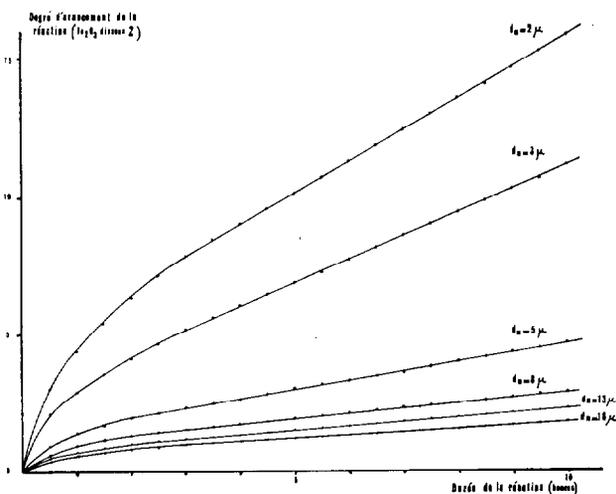


FIG. 2a. — Courbes cumulatives de dissolution d'hématites de différentes granulométries.

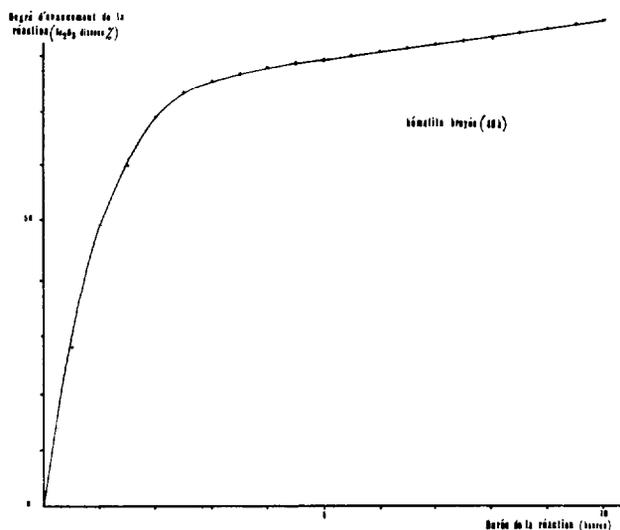


FIG. 2b. — Courbe cumulative de dissolution de l'hématite broyée pendant 40 heures.

## 2.1. HÉMATITES DE DIFFÉRENTES GRANULOMÉTRIES

Considérons, tout d'abord, les courbes se rapportant aux tranches granulométriques de 1 à 20  $\mu$ . Abstraction faite de l'existence au départ d'une branche ascendante plus ou moins importante, ces courbes sont assimilables à des droites à faible pente qui peuvent être considérées comme découlant par translation des courbes théoriques correspondant à des temps de fin de réaction élevés (fig. 1).

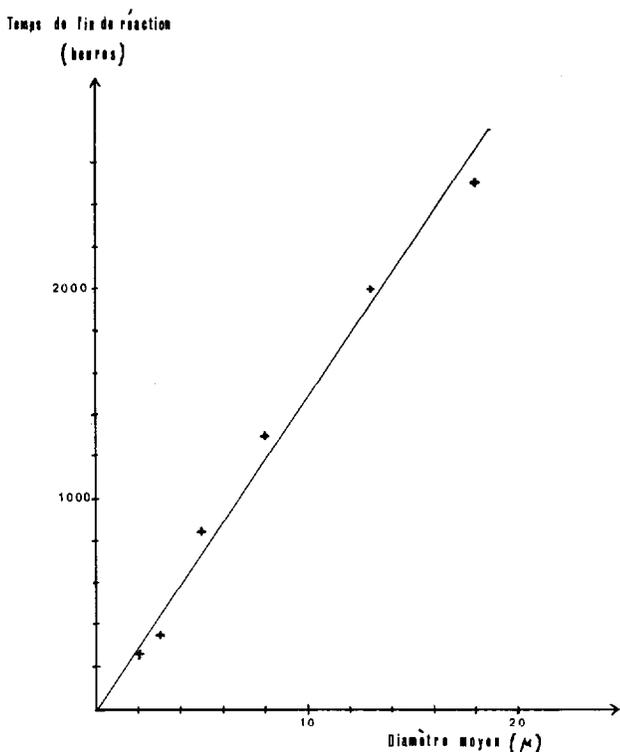


FIG. 3. — Courbe de variation de  $\theta$  en fonction de la taille moyenne des particules.

En comparant les pentes des droites expérimentales et des droites théoriques, on peut déterminer la valeur du temps de fin de réaction ( $\theta$ ) pour chaque tranche granulométrique. La figure 3 représente les variations de  $\theta$ , ainsi déterminées, en fonction de la taille moyenne des particules. Les points étant sensiblement alignés, les valeurs de  $\theta$  trouvées sont donc proportionnelles aux dimensions des particules ce qui confirme la relation  $\theta = \frac{r_0}{k}$  déduite de la théorie. Les mesures

réalisées sur le graphique montrent que l'on a ici la relation :

$$\theta(h) = \frac{d_m(\mu)}{6,7 \cdot 10^{-3}}$$

Il reste à expliquer l'existence de la partie curviligne située au début des courbes. Pour toutes ces courbes la pente à l'origine montre que la vitesse de dissolution initiale est environ 6 fois plus grande que suivant la partie rectiligne. Cette anomalie, qui ne peut être la conséquence d'une hétérogénéité granulométrique, ne peut avoir que deux causes :

(1) existence à la périphérie des grains d'une couche dont le réseau cristallin est perturbé, d'où une vitesse interfaciale spécifique ( $k$ ) 6 fois plus grande à ce niveau.

(2) existence à la surface des grains de très nombreuses et très petites aspérités, d'où une surface d'attaque 6 fois plus grande (en supposant que la diffusion n'est pas freinée).

Or, nous avons vu que les surfaces spécifiques mesurées sont seulement deux fois plus grandes que celles que présenteraient des grains sphériques de même dimension et que cela pouvait s'expliquer par le facteur de forme des grains, sans intervention particulière d'aspérités. Cela est, d'ailleurs, confirmé par le fait que la surface spécifique de la tranche granulométrique 1-3  $\mu$  n'est pas sensiblement modifiée après un temps d'attaque de 2 h 30, temps suffisant pour faire disparaître la zone à haute solubilité ( $S_s = 1,1 \pm 0,1 \text{ m}^2/\text{g}$  après attaque au lieu de  $1,2 \pm 0,1$  avant attaque).

La vitesse initiale de mise en solution est donc commandée par l'existence à la périphérie des grains d'une zone dans laquelle le réseau cristallin est perturbé.

Le volume de cette couche perturbée peut être déduit de la courbe de dissolution obtenue, mais deux interprétations sont possibles (fig. 4) :

(1) La partie AB correspond à la seule dissolution de la couche perturbée (de moins en moins perturbée à mesure que l'on se rapproche de la zone normale) ; dans ce cas cette couche aura pour volume  $b$  %.

(2) Dès le début de la réaction, il y a attaque simultanée de la couche perturbée et de la zone normale ; dans ce cas la couche perturbée aura pour volume  $c$  %.

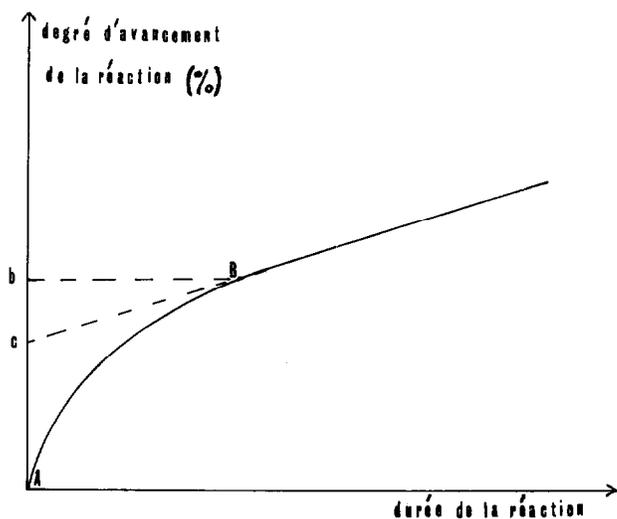


FIG. 4. — Détermination du volume de la couche perturbée.

Pour chaque tranche granulométrique, nous avons déterminé le volume maximum perturbé en adoptant la première interprétation. A partir de ce volume, nous avons calculé l'épaisseur de la couche perturbée en considérant les grains comme sphériques (les incertitudes sur la forme des grains et leurs dimensions font qu'il ne s'agit que d'une approximation grossière). Le tableau 2 donne les résultats obtenus.

TABLEAU 2

Diamètre moyen ( $\mu$ )	Volume perturbé (%)	Épaisseur de la couche perturbée (Å)
2	8	250
3	5	250
5	2,1	180
8	1,4	200
13	1,1	240
18	0,9	270

En première approximation, l'épaisseur de la couche perturbée est pratiquement constante quelle que soit la taille des particules.

## 2.2. HÉMATITE BROYÉE PENDANT 40 HEURES

La courbe de dissolution (fig. 2b) met en évidence une dissolution rapide d'environ 75 % de la poudre,

Cah. ORSTOM, sér. Pédol., vol. XII, n° 3/4, 1974 : 289-295.

suivie d'une réaction plus lente. Par analogie avec les poudres étudiées précédemment, on peut penser que les grains présentent à leur périphérie une couche perturbée. En prenant pour diamètre moyen des particules  $0,2 \mu$ , on peut attribuer à cette couche une épaisseur de  $350 \text{ \AA}$ . Si on détermine  $\theta$  pour le début et pour la fin de la réaction (comparaison de la courbe de dissolution aux courbes théoriques), on s'aperçoit que, ici aussi, la vitesse de dissolution est 6 fois plus rapide en début de réaction :  $\theta = 5 \text{ h}$  en début de réaction et  $30 \text{ h}$  en fin de réaction. La valeur  $\theta = 30 \text{ h}$  correspondrait, d'après la relation précédemment établie pour des hématites à plus gros grains  $\left( \theta = \frac{d_m(\mu)}{6,7 \cdot 10^{-3}} \right)$ ,

à des grains de  $0,2 \mu$  ; c'est précisément la dimension moyenne mesurée. On voit donc que la relation  $\theta = \frac{r_0}{k}$  entre granulométrie et vitesse de dissolution est encore vérifiée pour des poudres d'hématites très fines.

## 3. Etude par diffractométrie X

Nous avons cherché à mettre en évidence par les rayons X l'existence de la couche perturbée. On sait en effet que les raies de diffraction X s'élargissent sous l'effet de la taille des particules et sous l'effet des déformations du réseau.

Nous ne reprendrons pas les calculs concernant l'élargissement lié à la finesse des cristallites (GUINIER, 1964) qui conduisent à la relation suivante :

$$\beta_1 = \frac{0,9 \lambda}{\varepsilon \cos \theta}$$

où  $\beta_1$  est l'élargissement à mi-hauteur  
 $\lambda$  la longueur d'onde du rayonnement utilisé  
 $\theta$  l'angle de diffraction  
 $\varepsilon$  la taille des cristallites.

En différenciant la loi de Bragg, on peut calculer l'élargissement  $\beta_2$  dû aux déformations du réseau :

$$\delta\theta = \left| \frac{\delta d}{d} \right| \operatorname{tg} \theta$$

$\beta_2$  (élargissement à mi-hauteur) est proportionnel à  $\delta\theta$  :

$$\beta_2 = K \cdot \delta\theta$$

Les variations de distances réticulaires  $\frac{\delta d}{d}$  peuvent se relier aux modules de Young et aux contraintes, mais nous n'avons pas jugé utile de compliquer la formule de calcul de  $\beta_2$ .

Si on admet que l'élargissement  $\beta$  observé est la somme de  $\beta_1$  et  $\beta_2$ , on a :

$$\beta = \frac{0,9 \lambda}{\varepsilon \cos \theta} + K \left| \frac{\delta d}{d} \right| \operatorname{tg} \theta$$

$$\text{d'où } \beta \cos \theta = \frac{0,9 \lambda}{\varepsilon} + K \left| \frac{\delta d}{d} \right| \sin \theta.$$

Ainsi,  $\beta \cos \theta = f(\sin \theta)$  doit être une droite si  $\frac{\delta d}{d}$  a même valeur pour tous les plans réticulaires c'est-à-dire si les déformations sont isotropes. L'ordonnée à l'origine de cette droite,  $\frac{0,9 \lambda}{\varepsilon}$ , permet de calculer la taille des cristallites et sa pente caractérise l'état de déformation du réseau.

*Calcul de  $\beta$ .* L'élargissement  $\beta$  se détermine à partir de la largeur de raie observée (B) et de la largeur « instrumentale » (b). Cette dernière est la largeur observée dans le cas d'un corps parfaitement cristallisé et à grains plus gros que  $10 \mu$  (elle dépend des conditions expérimentales). La relation reliant  $\beta$  à B et b dépend de la nature du profil des raies. Si on ne désire effectuer que des déterminations semi-quantitatives, on peut utiliser la relation la plus simple  $\beta = B - b$ .

Notre étude a été effectuée avec un diffractomètre CGR (Crystallobloc 50) à monochromateur, avec le rayonnement  $K\alpha_1 \text{ Co}$ . Sur la figure 5 nous avons tracé deux courbes  $\beta \cos \theta = f(\sin \theta)$ , l'une correspondant à la tranche granulométrique 1-3  $\mu$  et l'autre à l'hématite broyée pendant 40 heures. Dans le premier cas, on obtient une droite de pente nulle ; les déformations du réseau ne sont pas visibles (cela peut s'expliquer par le faible volume relatif de la couche perturbée. D'après l'ordonnée à l'origine de la droite, on trouve que la taille des cristallites est de l'ordre du micron. Dans le cas de l'hématite broyée pendant 40 heures, par contre, on a une droite à forte pente montrant que le réseau est déformé. D'après la valeur de l'ordonnée à l'origine, la dimension des cristallites est de l'ordre du dixième de micron. Ainsi dans le cas de l'hématite finement broyée les rayons X mettent en évidence l'existence d'un important désordre cristallin dans les grains. Dans une précédente note

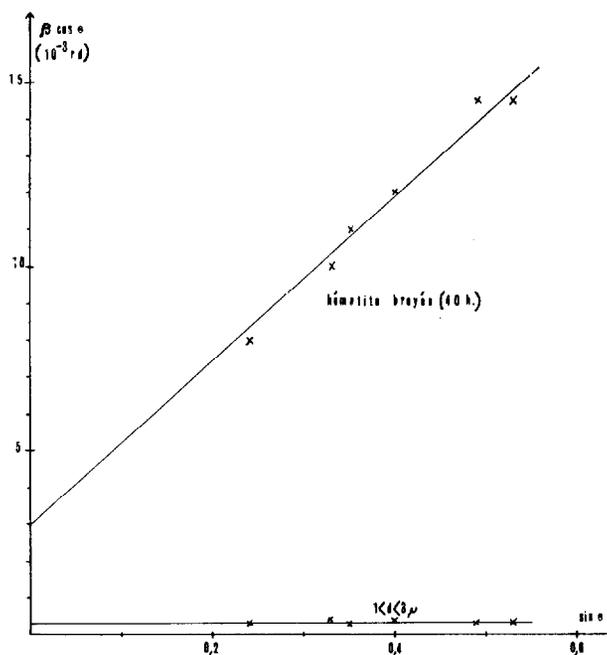


FIG. 5. — Appréciation de la cristallinité et de la taille des cristallites à l'aide des rayons X.

(GOUT et SOUBIÉS, 1972), nous avons montré que ce désordre n'est pas accompagné de la présence de phases « amorphes ».

#### CONCLUSION : CONSÉQUENCES SUR L'INTERPRÉTATION DES TESTS DE DISSOLUTION

Les courbes cumulatives de dissolution des oxydes de fer contenus dans les sols (test SÉGALEN), se présentent fréquemment comme des courbes constituées par une branche rapidement ascendante suivie d'une partie rectiligne à plus faible pente.

En s'appuyant sur les résultats des expériences qui précèdent, il semble que deux hypothèses au moins (hypothèses extrêmes) doivent être systématiquement prises en considération lorsqu'on cherche à interpréter ces courbes :

1. Présence d'oxydes présentant des vitesses interfaciales spécifiques différentes, soit par la *coexistence d'espèces minéralogiques différentes*, soit par la *cristallinité inégale des grains d'un même oxyde*. Dans ce dernier cas, on pourra avoir des *variations de cristallinité au sein des grains*, comme c'était le cas dans nos expériences, ou des *mélanges de grains de cristallinités différentes*.

2. Présence de particules de tailles différentes : il pourra s'agir soit d'un mélange de *particules lisses de différentes tailles*, soit de *particules de même taille recouvertes d'aspérités*.

Il n'est pas interdit de penser que *différences de vitesses interfaciales et différences de taille puissent mêler leurs effets*.

En conséquence *l'utilisation des tests de dissolution pour caractériser la cristallinité des oxydes de fer contenus dans les sols ne peut être retenue sans opérations supplémentaires* :

- (a) séparation physique des oxydes de fer ;
- (b) étude de leur répartition granulométrique ;
- (c) contrôle (par microscopie électronique et mesure de surfaces spécifiques) de l'absence d'aspérités et de porosité.

Ces précautions prises, il sera toujours souhaitable de confirmer les résultats des tests de dissolution par diffractométrie X ou microdiffraction électronique.

*Manuscrit reçu au S.C.D. le 30 septembre 1974*

#### BIBLIOGRAPHIE

- DELMON (B.), 1961. — L'allure cinétique des réactions hétérogènes. Attaque uniforme de toute la surface de l'échantillon. *Rev. Inst. fr. Pétrole*, XVI, 12 : 1477-1509.
- GUINIER (A.), 1964. — Théorie et technique de la radiocristallographie. 3<sup>e</sup> éd. Dunod, Paris, XVI, 740 p.
- GOUT (R.), SOUBIES (F.), 1972. — Sur le problème de la reconnaissance des oxydes de fer amorphes dans les sols. Centre ORSTOM d'Adiopodoumé (Côte d'Ivoire), 4 p. *multigr.*
- LAMOUREUX (M.), QUANTIN (P.), 1973. — Utilisation de courbes de vitesses de dissolution dans la méthode cinétique de SÉGALEN. *Cah. ORSTOM, sér. Pédol.*, XI, 1 : 3-14.
- NALOVIC (Lj.), HUMBEL (F.X.), 1971. — Contribution à l'étude de la localisation des différentes formes des composés du fer au sein de quelques sols du Cameroun. *Cah. ORSTOM, sér. Pédol.*, XI, 3 : 271-306.
- QUANTIN (P.), LAMOUREUX (M.), 1974. — Adaptation de la méthode cinétique de SÉGALEN à la détermination des constituants minéraux de sols variés. *Cah. ORSTOM, sér. Pédol.*, XII, 1 : 13-46.
- SÉGALEN (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.
- SÉGALEN (P.), PARROT (J.F.), ICHTERZ (M.N.), VERDONI (P.), 1972. — Essai de méthodes d'extraction cinétique utilisées pour la détermination des produits ferrugineux sur quelques minéraux purs. *Cah. ORSTOM, sér. Pédol.*, X, 3 : 251-271.