

Dispersion et étude des fractions fines de sols à allophane des Antilles et d'Amérique Latine

F. COLMET-DAAGE, J. et M. GAUTHEYROU

Centre ORSTOM des Antilles

C. de KIMPE

*Station de recherches du ministère de l'Agriculture
du Canada à Québec - Sainte-Foy*

G. FUSIL et G. SIEFFERMANN

Services Scientifiques Centraux, 93-Bondy (France)

2^e PARTIE

Modifications de la nature et de la composition de la fraction inférieure à 2 microns selon la taille des particules

PLAN DE LA DEUXIÈME PARTIE

MODIFICATIONS DE LA NATURE DU PRODUIT EXTRAIT SUIVANT LA TAILLE DES PARTICULES DANS L'INFÉRIEUR A 2 MICRONS

- | | |
|--|---|
| 1. INTRODUCTION | 5.3. Sols à allophanes hydratés avec gibbsite en quantité importante |
| 2. TECHNIQUE DE SÉPARATION DES PARTICULES DANS L'INFÉRIEUR A 2 μ . | 5.4. Sols à allophanes hydratés avec présence notable d'argiles à 7 Å |
| LES CLASSES DE PARTICULES | 5.5. Sols de transition allophane-halloysite |
| 3. OBSERVATIONS PRÉALABLES SUR LA KAOLINITE ET L'HALLOYSITE | 5.6. Sols brun-rouille argileux à halloysite |
| 4. RÉSULTATS D'ENSEMBLE | 6. REMARQUES CONCERNANT LA SIGNIFICATION DE DIMENSION DES PARTICULES |
| 4.1. Amorphes et minéraux primaires | 7. ESSAI DE DÉTERMINATION DE LA TAILLE APPROXIMATIVE DES PARTICULES |
| 4.2. Amorphes et produits néoformés | 7.1. Par des centrifugations successives |
| 4.3. Cas des minéraux à 14 Å | 7.2. Par examen au microscope électronique |
| 4.4. Gibbsite | |
| 4.5. Le fer | |
| 5. VARIANTES SUIVANT LES TYPES DE SOLS | 8. CONCLUSION |
| 5.1. Sols à allophanes hydratés | BIBLIOGRAPHIE |
| 5.2. Sols à allophanes hydratés avec un peu d'argiles cristallines | |

1. INTRODUCTION

Il est fréquent d'observer dans la fraction inférieure à deux microns des sols à allophanes, des particules dont l'origine primaire est évidente pour certaines d'entre elles : feldspaths, et probable pour d'autres : quartz et cristobalite, bien qu'une néoformation partielle ne soit pas à exclure. SIEFFERMANN a pu aussi montrer, en observant au microscope électronique de nombreux échantillons des Antilles, que des tests de diatomées, plus ou moins abîmés par la dissolution, étaient très fréquemment visibles et en quantité non négligeable.

L'existence de ces diverses particules, et en particulier des tests siliceux de diatomées, peut être un obstacle pour l'étude par voie chimique, des principaux éléments constitutifs des substances allophaniques ou des argiles cristallines en mélange.

Il est utile d'essayer de les isoler des fractions les plus fines dans l'inférieur à deux microns, comme le font d'ailleurs fréquemment les chercheurs japonais (WADA, AOMINE...). L'observation des divers produits résultant de ce fractionnement, au sein même de l'inférieur à deux microns, par les techniques usuelles d'examen des argiles, révèle des variations sensibles de la composition ou de la proportion des éléments en mélange.

2. TECHNIQUES UTILISÉES POUR LA SÉPARATION DES PARTICULES DANS L'INFÉRIEUR A 2 MICRONS. CLASSES DE PARTICULES

La suspension d'argile obtenue par dispersion en milieu acide chlorhydrique à pH voisin de 3, ou en milieu ammoniacal, est placée dans une centrifugeuse Sharpless à bol rotatif de 44 mm de diamètre intérieur et de 200 mm de hauteur, tournant à 35 000 tr/mn.

Un film polyester Invar Intégraph, recouvre la paroi cylindrique intérieure du bol de la centrifugeuse et les particules d'argile s'y déposent plaquées par la force centrifuge.

La suspension est introduite en continu à la base du pot, par une buse de 1 mm de diamètre. Avec une hauteur de charge de 75 cm, le débit est d'environ 9 litres à l'heure, permettant de passer à la suite, en moins d'une heure, la totalité des suspen-

sions recueillies au cours des 4 ou 5 décantations successives.

Après centrifugation, on laisse sécher l'argile sur le film plastique déplié à plat. En traçant, lorsque l'argile est encore humide, des traits parallèles écartés de 4 cm, on obtient une bonne séparation des particules en cinq zones. Les plus lourdes, du fait de leur taille ou de leur densité, se déposent les premières dans le bol, les plus légères continuent leur parcours et ne se déposent que plus tardivement.

La détermination, par le calcul, de la taille des particules déposées tout au long du film, dans l'intérieur du cylindre, s'avère très complexe. L'arrivée en continu de la suspension provoque une progression en spirale des particules.

Soixante à quatre-vingt-dix pour cent de l'argile correspondant aux particules les plus grosses ou les plus denses, se déposent, après moins de 4 cm de trajet, dans le bol. Il en résulte un dépôt d'une épaisseur de plusieurs millimètres qui diminue d'autant le rayon du cylindre, modifie la valeur de « g » et donc le calcul de la taille des particules. Dans les autres parties du cylindre, le dépôt conserve une faible épaisseur, en regard du rayon du cylindre et un calcul serait théoriquement possible. La température s'élève aussi sensiblement. Elle oscille suivant les jours, entre 24 et 30° en début de centrifugation et entre 33 et 38°, en fin de centrifugation, 45 minutes plus tard.

Il est donc difficile de déterminer par le calcul, la taille exacte des particules déposées, comme on le fait avec les centrifugeuses classiques horizontales à pots suspendus, en postulant d'ailleurs un certain intervalle de densités pour les particules et une forme supposée très arbitrairement sphérique.

On retiendra donc, dans ce qui suit, cinq classes de particules correspondant au classement successif de celles-ci dans le bol de la centrifugeuse de 4 cm en 4 cm.

Classe 1 : de 0 à 4 cm — près de l'orifice d'introduction de la suspension

Classe 2 : de 4 à 8 cm

Classe 3 : de 8 à 12 cm

Classe 4 : de 12 à 16 cm

Classe 5 : de 16 à 20 cm — près de l'orifice de sortie du liquide, celui-ci étant généralement clair ou faiblement trouble.

En fait, lorsque la quantité d'argile apparaît très faible dans une classe de particules, on effectue des

regroupements. On verra d'ailleurs que distinguer deux ou trois classes est le plus souvent suffisant.

3. OBSERVATIONS PRÉALABLES SUR LA KAOLINITE ET L'HALLOYSITE

Avant d'aborder l'étude des diverses fractions fines des produits inférieurs à deux microns des sols à allophane, il a paru utile de connaître les résultats de séparations analogues effectuées sur une kaolinite et une halloysite, blanches toutes deux, et renfermant moins de 1 % de fer extractible aux acides à froid.

Il s'agit d'une kaolinite de Georgie, due à l'obligeance de C. de KIMPE et d'une halloysite d'un niveau de profondeur enfoui sous des sols à allophane hydratés du Costa Rica.

La répartition des particules au sein des diverses fractions fines n'est pas la même pour ces deux échantillons. L'halloysite renfermerait une proportion beaucoup plus importante des particules fines ou moins denses que la kaolinite.

TABLEAU 1

*Répartition des particules dans les fractions fines
(des plus grosses vers les plus fines)
p. 100 argile < 2 μ extraite*

	Zone 1	Zone 2	Zone 3	Zone 4	Zone 5
Kaolinite	83,0	11,8	3,5	1,2	0,5
Halloysite	55,9	20,5	11,8	7,5	4,3

On s'est assuré de la fidélité de la séparation des particules en redispersant la fraction argileuse de la zone 1 obtenue après une première centrifugation de la kaolinite. Centrifugée à nouveau dans les mêmes conditions, toutes les particules se retrouvent intégralement dans cette même zone.

La comparaison des diagrammes de rayons X et d'absorption dans l'infrarouge de la kaolinite, montre clairement qu'aucune distinction vraiment sensible n'apparaît. Les diagrammes d'absorption dans l'infrarouge, entre 400 et 1 200 cm^{-1} , sont très exactement superposables pour les zones 2, 3, 4 et 5 et une seule figuration en a été faite. Ils diffèrent extrême-

ment peu de celui qui correspond à la classe de particules plus grosses (fig. 1-2).

Dans le cas de l'halloysite, les diagrammes de rayons X sont également très semblables. Les raies à 9,86 Å et 4,37 Å sont en tous points identiques pour les classes extrêmes 1 et 5. Un peu de cristobalite ou de feldspaths (raie à 4,04 Å) et également un peu de gibbsite (4,86 Å - 2,37) ne sont observés que dans la classe 1 des particules les plus grosses. Le diagramme dans l'infrarouge correspondant à la classe 1, indique une halloysite bien cristallisée avec les deux bandes d'absorption d'intensité sensiblement égales à 3 630 et 3 690 cm^{-1} .

4. RÉSULTATS D'ENSEMBLE

Avant l'examen détaillé, on donnera d'abord une synthèse des résultats.

On constate, d'une façon très générale, l'accroissement du caractère amorphe dans les fractions les plus fines et le rassemblement des particules cristallines primaires et parfois néoformées dans les fractions plus grosses. Il y a, cependant, quelques variantes et quelques exceptions que nous examinerons par la suite.

4.1. Amorphes et minéraux primaires

Les diagrammes de rayons X montrent tous une bande centrée autour de 3,33 Å très élargie à la base, dans les classes de particules les plus fines. Cette bande s'affine très nettement lorsqu'on passe aux particules plus grosses. Elle est surmontée parfois d'une raie plus effilée, attribuable au quartz.

La raie à 4,04 Å, attribuable à la cristobalite ou à des feldspaths et particules primaires, disparaît complètement ou s'affaiblit très fortement quand on passe des particules les plus grosses vers les plus fines. Il y a souvent apparition, dégagement ou renforcement d'une raie moins importante et étalée, centrée autour de 4,10 Å - 4,16 Å, dont la signification demeure incertaine.

Simultanément, à l'élargissement de la raie à 3,33 Å et à l'affaiblissement de la raie à 4,04 quand elle existe, l'absorption dans l'infrarouge montre, dans les fractions très fines, la disparition ou l'atténuation d'une bande à 800 cm^{-1} , bande d'autant plus étroite et nette que la raie à 4,04 Å est marquée. La dis-

Le passage de cette bande d'absorption à ces valeurs inférieures à $1\,000\text{ cm}^{-1}$ ne s'observe, cependant, que dans le cas des sols à allophanes les plus hydratés, pour lesquels l'évolution vers les minéraux argileux (argiles par ailleurs très peu représentées), est encore peu poussée. Dans le cas de sols à allophanes plus évolués, avec une proportion plus importante de minéraux argileux en mélange, cette bande se rapproche de $1\,000\text{ cm}^{-1}$, dans les fractions les plus fines, mais garde toujours une valeur supérieure ($1\,020$ à $1\,040\text{ cm}^{-1}$).

L'ensemble de ces résultats indique donc un accroissement dans les fractions fines par rapport aux fractions plus grosses, des particules renfermant davantage d'Al tétraédriques. La séparation et l'organisation des couches octaédriques et tétraédriques est moins bonne.

Lorsque les rayons X révèlent la présence des raies des minéraux argileux à 7 Å , mais avec une intensité modérée, il semble qu'une légère diminution soit constatée en passant des particules plus grosses vers les plus fines. Cette décroissance de l'intensité des raies reste modérée, souvent incertaine et irrégulière pour un ensemble de raies : 7 Å , $4,44$ ou $4,37\text{ Å}$, $3,55\text{ Å}$, bande vers $2,5\text{ Å}$ et $2,37\text{ Å}$, plus ou moins différenciées. Il est très difficile d'observer un sens de variation pour les bandes à $14\text{--}15\text{ Å}$ ou l'halloysite quand des modifications de l'intensité des raies interviennent.

En résumé, l'absorption dans l'infrarouge, dans le cas de sols à allophanes ne renfermant qu'une fraction modérée d'argile cristalline, reflète très nettement, une moins bonne organisation des réseaux, quand on passe des particules les plus grosses vers les plus fines.

Bien en relation avec l'élargissement de la raie centrée autour de $3,33\text{ Å}$ et la disparition ou l'affaiblissement de la raie à $4,04\text{ Å}$ quand elle existe, cette constatation est plus difficile à relier aux variations d'intensité des raies caractéristiques des argiles cristallines aux rayons X, lorsque ces raies sont apparentes et suffisamment nettes, quoique très faibles.

En présence de faibles quantités de minéraux argileux, décelables aux rayons X dans toutes les fractions, quelles que soient les dimensions des particules, l'absorption dans l'infrarouge traduirait donc mieux que les rayons X, les variations d'organisation relative de la partie allophanique qui constitue l'essentiel du matériau examiné. On a montré, par ailleurs, en effet (COLMET-DAAGE, GAUTHEYROU, SÉGALEN, 1971), sur ces mêmes échantillons, que parfois plus

de 80 à 90% de ces substances sont dissoutes dans les acides à froid et la soude dilués.

Par contre, lorsque les raies des argiles cristallines sont nettes et importantes, indiquant par là même une proportion plus faible et une évolution plus poussée du matériau allophanique, les diagrammes dans l'infrarouge correspondent bien, quelle que soit la taille des particules, avec ceux donnés par les rayons X. Une diminution sensible d'intensité des raies des minéraux argileux aux rayons X s'accompagne d'une décroissance analogue, sans disparition des bandes d'absorption correspondantes dans l'infrarouge.

4.3. Cas des minéraux à 14 Å

Le cas des substances donnant des raies vers 14 Å et 15 Å est plus complexe. De nombreux auteurs signalent d'ailleurs l'existence de raies dans cette partie du spectre de rayons X, sans les attribuer à des minéraux argileux de type classique à 3 couches. Rappelons les travaux des chercheurs japonais sur l'« imogolite ».

Ces raies sont rarement prononcées et leur intensité peut être fort variable pour un même échantillon, d'une extraction à l'autre, ou par saturation avec divers cations. Dans tous les cas, qu'elles apparaissent nettes et bien différenciées, ou sous forme de simples renflements, on a cherché à voir, après saturation au magnésium, par examen en lame orientée, leur comportement avec le glycérol et au chauffage à 250° et 500°C . Le gonflement au glycérol, avec passage de ces raies vers des valeurs supérieures à 16 ou 17 Å , est difficile à déceler (1), à l'exception de quelques échantillons de surface de sols à allophane sur matériaux relativement récents. Le plus souvent, la raie s'estompe ou demeure inchangée. Le chauffage à 250° apporte peu de changements. A 500° , par contre, il y a dans tous les cas, disparition avec apparition fréquente d'une raie peu prononcée ou d'un renflement de 10 à 12 Å .

Effectués systématiquement sur les particules les plus grosses et les plus abondantes contenues dans la classe 1, ces examens ont aussi été étendus aux fractions très fines d'un certain nombre d'échantillons pour lesquels ces raies étaient particulièrement

(1) La pente de la ligne de bruit de fond retomberait trop lentement empêchant de déceler la présence d'un pic vers 17 Å qui demeure ainsi noyé dans ce bruit de fond.

nettes. WADA indique, en effet, que le gonflement de l'argile au glycérol, qui traduirait la présence de montmorillonite, n'est souvent observé que pour les fractions les plus fines dans l'inférieur à 2 μ . Dans le cas des sols tropicaux, ici examinés, il n'en est rien et aucune modification n'est suffisamment nette pour être signalée.

4.4. Hydratation - Eau de constitution

L'ampleur, de la bande H_2O vers 1 600-1 700 cm^{-1} , indique la forte hydratation des allophanes ou de certaines argiles. Cette bande peut présenter, soit un maximum d'absorption à 1 690 cm^{-1} , soit vers 1 640 cm^{-1} avec un plus faible à 1 720 cm^{-1} , soit encore deux maxima d'égale intensité. Cette bande d'absorption H_2O s'accroît sensiblement dans les fractions les plus fines, l'ordre des maxima restant inchangé. Si l'intensité d'ensemble de l'absorption ou du maximum est bien en relation avec le degré d'hydratation initial du sol à allophane que traduit l'humidité en place ou les mesures de pF sur sol frais, par contre, l'inversion fréquente du maximum entre 1 640 et 1 690 cm^{-1} demeure mal expliquée. Avec l'halloysite, le maximum semble toujours à 1 640 cm^{-1} .

4.5. La gibbsite

La raie à 4,82 Å, quand elle existe, est attribuable à la gibbsite dans la plupart des cas. Elle décroît, le plus souvent, ou disparaît parfois même complètement dans les fractions les plus fines. Cette diminution concerne aussi les autres raies, lorsque les teneurs en gibbsite sont suffisamment élevées pour qu'elles soient visibles.

Comme dans le cas des argiles cristallines, les diagrammes d'absorption dans l'infrarouge traduisent plus précocement que les rayons X, l'atténuation ou la disparition totale de la gibbsite dans les fractions fines. Les bandes à 3 440 et 3 585 cm^{-1} peuvent disparaître, alors même qu'une petite raie à 4,82 Å apparaît dans le diagramme aux rayons X. S'agit-il vraiment d'une raie de gibbsite ou de vermiculite ?

La gibbsite serait donc surtout présente et parfois exclusivement, semble-t-il, dans la classe des particules les plus grosses. La kaolinite, si elle se forme par fixation de la silice sur la gibbsite, devrait aussi se retrouver dans cette même classe de particules en proportion plus importante. Il est possible qu'elle

dérive aussi de ces minéraux à 14 Å qui s'organisent à partir des substances allophaniques.

Signalons le cas d'un sol (fig. 7) où on observe l'apparition dans les fractions fines d'une raie vers 6,2 Å, probablement attribuable à la boehmite ou à une pseudo-boehmite. La présence de cette raie a déjà été signalée dans certains sols sur cendres (COLMET-DAAGE, GAUTHEYROU *et al.*, 1967).

4.6. Le fer

Le fer ne se manifeste pas clairement et avec certitude dans les diagrammes de rayons X. Nous avons signalé l'apparition fréquente, ou le dégagement, par suite de la disparition de la raie à 4,04 Å, d'une raie très étalée de 4,10 à 4,16 Å. On ne peut, certes, affirmer qu'elle soit attribuable à la goëthite, les autres raies vers 2,69 et 2,45 - 2,19, n'étant pas toujours visibles ou leurs variations non parallèles. Il semble qu'il en soit ainsi, cependant, dans quelques cas.

5. EXEMPLES ET VARIANTES FOURNIS PAR DIVERS TYPES DE SOLS

5.1. Les sols à allophane hydratés (CR 8c - CR 10)

L'étalement de la raie à 3,33 Å dans les fractions très fines, est bien observé, avec probablement disparition d'un peu de quartz ou d'halloysite.

La raie à 4,04 de la cristobalite s'efface complètement, ainsi que les raies à 3,13, 2,95 et 2,72 Å, laissant une bande étalée vers 4,10 - 4,16 Å de signification indéterminée (fig. 3 et 4).

Les diagrammes d'absorption dans l'infrarouge présentent un maximum d'absorption pour la bande Si-O vers 940 - 960 cm^{-1} , qui indique l'abondance des Al tétraédriques, quelle que soit la taille des particules et le faible degré d'organisation des substances allophaniques. Il n'y a pas de bande à 800 cm^{-1} , même en présence d'une petite raie à 4,04 Å et le doublet 470 - 425 cm^{-1} est à peine sensible.

L'échantillon CR 8c renferme, dans la classe 1, un peu de gibbsite qui disparaît totalement dans les particules fines (raie à 4,82 Å, bande à 3 620 et 3 690 cm^{-1}). La bande d'absorption H_2O est prononcée entre 1 630 et 1 690 cm^{-1} .

Diagramme de Rayons X sur poudre désorientée

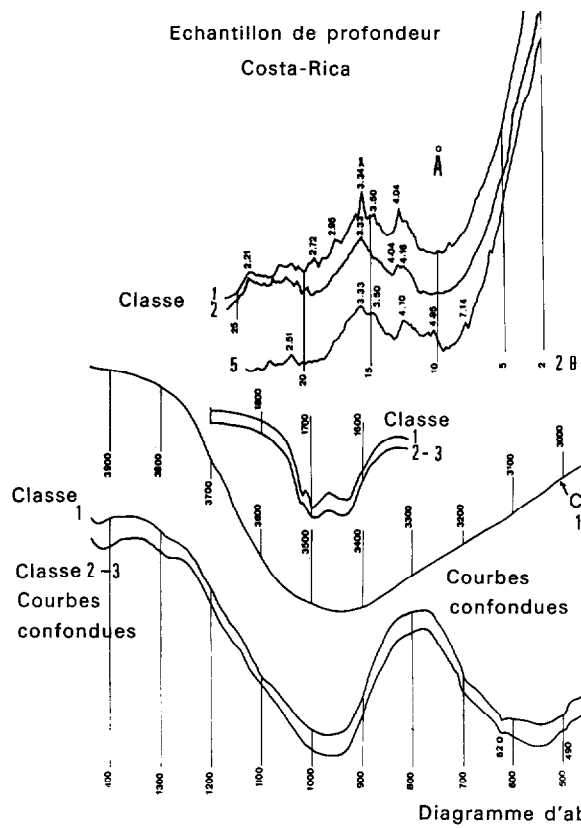


Figure 4 Sol à allophane hydraté C R 10

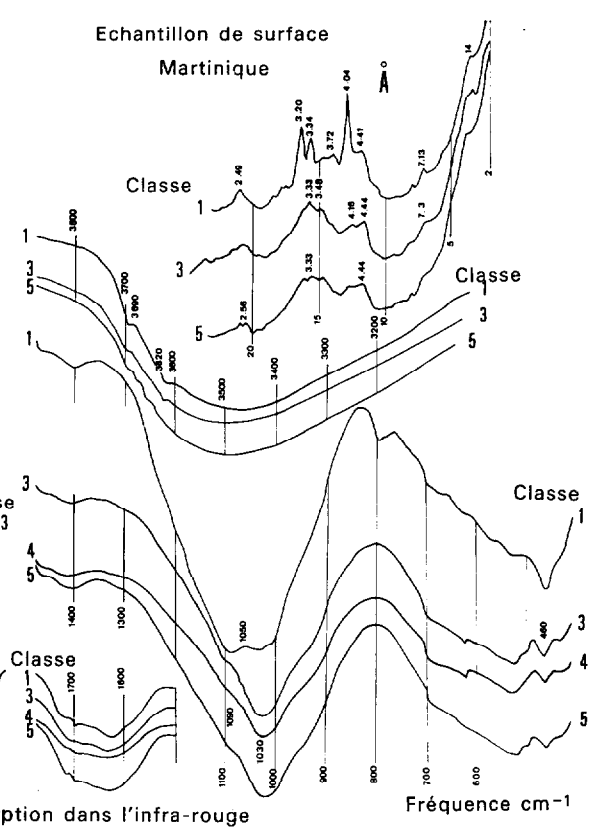


Figure 5 Sol à allophane hydraté MR 144 a
sur matériau grossier récent

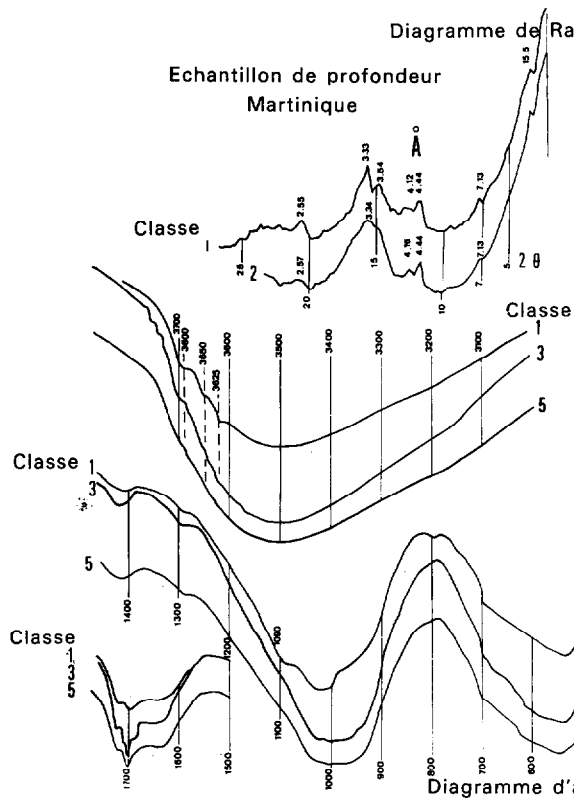


Figure 6 Sol à allophane hydraté MR 144b
sur matériaux grossiers assez jeunes

Inchangée au glycérol sur échantillon orienté et saturé en magnésium, la raie à 14,3 Å passe en partie à 10 Å à 250° et 500° (Classe 1)

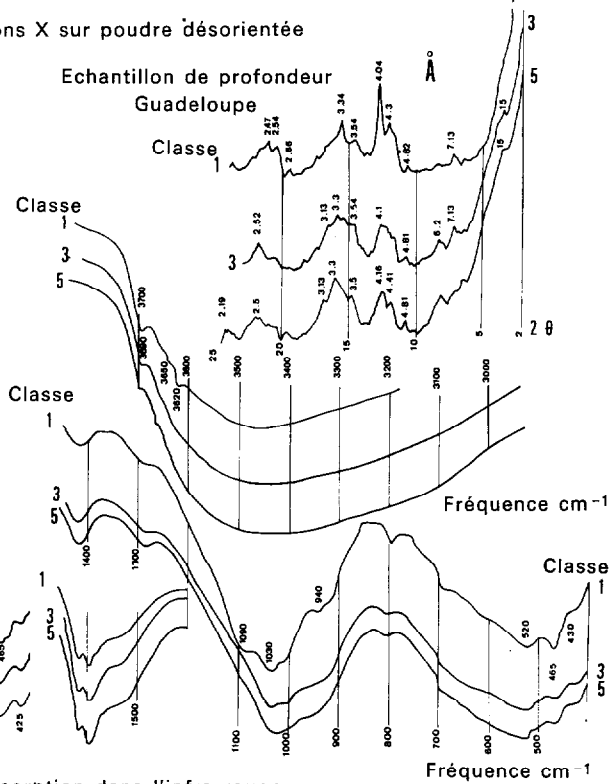
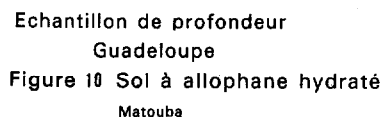
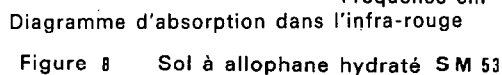


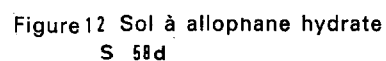
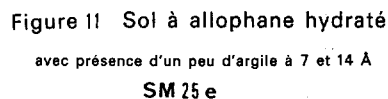
Figure 7 Sol à allophane hydraté

Sur échantillon orienté et saturé en Mg la raie à 14-15 Å est à peine visible et reste inchangée au glycérol et par chauffage à 250° et 500° (Classe I)

Diagramme de Rayons X sur poudre désorientée



Echantillon de profondeur
Martinique



Le caractère presque exclusivement allophanique de ces sols, entraîne donc peu de variations, suivant la taille des particules, dans les diagrammes observés, hormis la disparition d'un peu de quartz, de cristobalite et de gibbsite dans les fractions fines.

5.2. Sols à allophanes hydratés avec un peu de minéraux argileux (144a et b - 188b - 53 - 26d - 25d - 58d - AP)

L'apparition de petites raies vers 7 Å indique la présence, en faible quantité, de minéraux argileux. La néoformation de ces minéraux est-elle l'indice d'une modification, d'une évolution de l'ensemble des substances allophaniques présentes, évolution qui pourrait aboutir, en certains sites privilégiés, à la formation de ces argiles.

Comme précédemment, on constate un élargissement très sensible de la raie centrée à 3,33 Å dans les fractions fines et la disparition d'un prolongement effilé, attribuable au quartz (avec une raie à 4,23 Å fréquente). La raie à 4,04 Å attribuable à la cristobalite et parfois aux feldspaths (raie à 3,20 Å dans le niveau jeune de surface 144a) disparaît également dans les fractions fines, tandis qu'une plage à 4,10 - 4,16 Å subsiste avec peu de changement.

Par contre, les diagrammes dans l'infrarouge montrent un maximum d'absorption Si-O vers 1 000 - 1 020 cm^{-1} , avec une deuxième composante plus faible, soit vers 1 090 dans les fractions les plus grosses, soit vers 950 cm^{-1} dans les fractions fines. Il y a donc déplacement sensible vers des valeurs plus basses, et augmentation très importante de l'absorption à 950 cm^{-1} dans les classes de particules fines sans atteindre, toutefois, la même ampleur que dans les sols examinés précédemment. Il y aurait donc moins d'Al tétraédriques, même dans les fractions très fines, que dans ceux-ci et une meilleure organisation d'ensemble. Cette constatation est confirmée par les petites bandes d'absorption OH, quoique très faibles, à 3 625 et 3 690 cm^{-1} de la classe 1 qui deviennent à peine sensibles dans les fractions fines et le doublet à 425 - 470 cm^{-1} lui aussi affaibli. Un soupçon de crochet vers 3 650 indique d'ailleurs qu'il s'agirait de kaolinite, plutôt que d'halloysite. Ce crochet n'apparaît pas dans l'échantillon 53 où la raie à 14 Å est la plus intense.

Dans deux échantillons 144a et 53, la raie de la cristobalite est très nette dans la classe des grosses particules et disparaît totalement dans les classes de particules plus fines, entraînant simultanément celle

de la bande d'absorption à 800 cm^{-1} . Cette raie à 4,04 Å n'existe pas, par contre, dans l'échantillon 144b mais une très légère bande d'absorption existe, cependant, vers 800 cm^{-1} pour les grosses particules. De même, dans 188b, la disparition de la cristobalite dans les particules fines, laisse subsister une petite bande à 800 cm^{-1} , quoique très atténuée par rapport à celle de la fraction grossière.

La présence d'un peu de gibbsite dans l'échantillon 53 et sa disparition totale dans les classes de particules fines est très bien mise en évidence, tant par les rayons X que par les diagrammes dans l'infrarouge (4,82 Å - 3 525 et 3 460 cm^{-1}).

Le maximum d'absorption H_2O centré sur 1 690 cm^{-1} pour 188b et 144b, s'inverse, passant à 1 630 dans les échantillons 53 et 144a, sans que la raison apparaisse clairement.

En conclusion, le caractère amorphe est encore très fortement marqué, mais une ébauche d'organisation se dessine déjà. Cette ébauche d'organisation est plus sensible dans l'échantillon 144a de surface que dans le niveau enterré, plus profond et plus ancien 144b, plus riche en Al tétracoordonnés. C'est là un phénomène fort général que nous retrouverons fréquemment, au moins dans le premier mètre du sol. L'inversion du maximum d'absorption H_2O entre ces deux échantillons demeure inexplicable.

D'autres diagrammes de rayons X (fig. 9 à 12) se rapportant aux classes de particules de divers profils (58d - 25e - AP - 26d) confirment ces résultats. La diminution de la cristobalite est particulièrement spectaculaire dans 58d (4,04 - 3,13 - 2,85 - 2,49 Å). On remarque, également, que l'intensité des raies attribuables aux argiles cristallines à 7 ou 14 Å, sont dans l'ensemble, peu modifiées ou irrégulièrement.

5.3. Sols à Allophanes hydratés avec gibbsite en quantité importante

La présence de la gibbsite en quantité notable, est l'indice d'une évolution déjà poussée, d'une certaine ancienneté du dépôt, même sous climat très humide. Il est donc fréquent de voir simultanément apparaître quelques minéraux argileux à 7 Å ou 14 Å, avec les restrictions que nous avons déjà indiquées sur la signification des raies à 14 Å.

5.3.1. La disparition de la gibbsite peut être quasi totale dans les classes de particules fines. C'est ainsi que, dans l'échantillon 51b, les raies à 4,82 et 4,34 Å

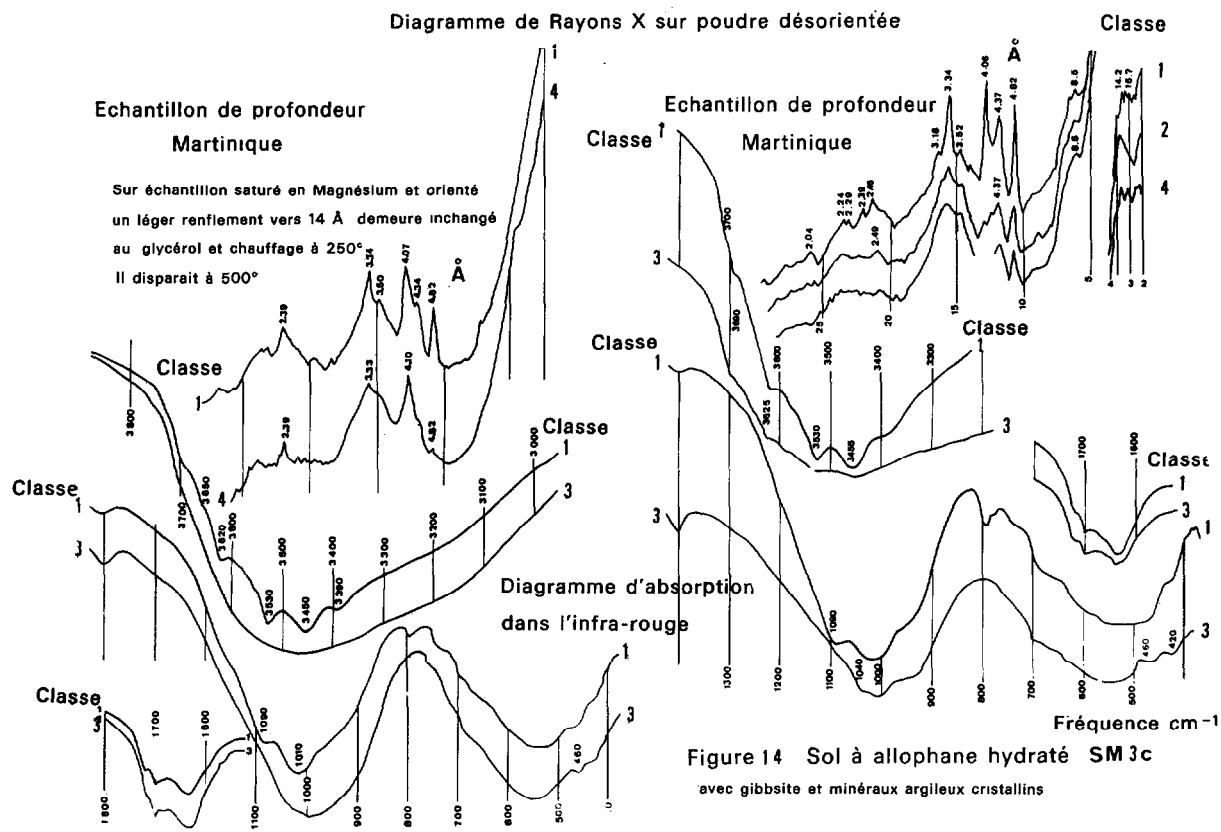


Figure 13 Sol à allophane hydraté à gibbsite SM 51b

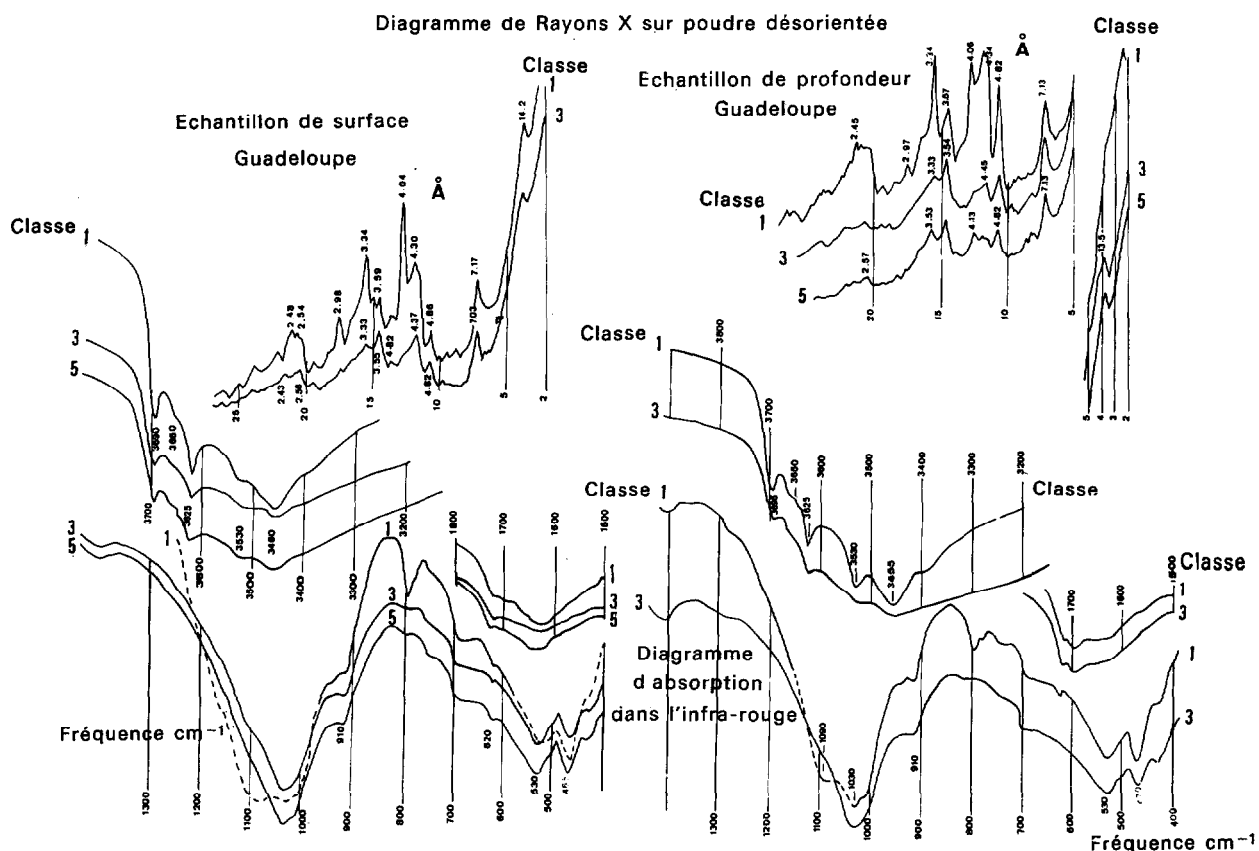


Figure 15 Sol à allophane hydraté M 191a

avec un peu de gibbsite et minéraux argileux à 14 Å et 7 Å
 Sur échantillon saturé en magnésium et orienté la raie vers 13,9 Å demeure inchangée après traitement au glycérol et par chauffage à 250° Elle disparaît à 500° avec renflement à 10,2 Å.

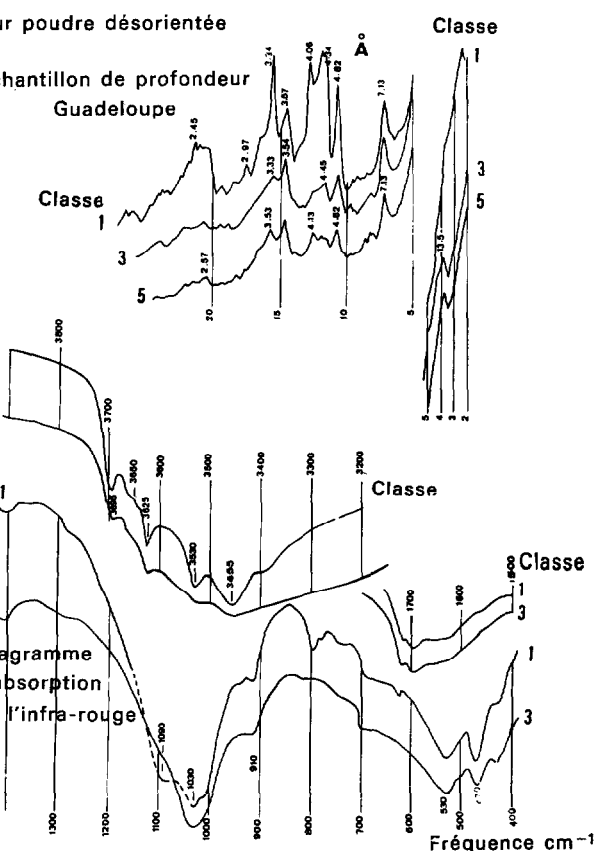


Figure 16 Sol à allophane hydraté CA 10b

avec gibbsite et minéraux argileux à 7 Å et 14 Å
 Sur échantillon saturé en Magnésium et orienté les raies vers 7 - 14 Å demeurent inchangées au glycérol et s'atténuent par chauffage à 250° et 500° La raie à 7 Å persiste.

sont très fortement diminuées, mais la raie à 2,39 Å, de façon cependant moins sensible. Simultanément, les bandes d'absorption à 3 450 - 3 530 - 3 620 et 3 690 cm^{-1} disparaissent complètement. L'affaiblissement d'une raie vers 4,07 Å, en dépit du maintien d'une raie nette à 4,10 Å, entraîne la disparition totale de la bande d'absorption à 800 cm^{-1} . C'est un sol fortement allophanique et le passage dans les fractions fines du maximum d'absorption Si-O de 1 020 à 980 cm^{-1} le confirme. Cette bande va osciller en fonction de la teneur en Al^{IV} ou Al^{VI} dans des mailles de type Si-O-Al, l'influence de l'ion Al modifiant la position de la bande de silice. Il s'agit donc bien d'Al fixé au réseau silicique et celui de la gibbsite n'intervient pas pour cette portion de bande (fig. 13).

5.3.2. La disparition de la gibbsite peut être très forte mais non totale dans les fractions fines. C'est le cas de l'échantillon 3c, très semblable au précédent, mais dans lequel un peu de gibbsite persiste nettement dans la fraction fine et reste perceptible, tant par l'examen aux rayons X que dans l'infrarouge. On peut remarquer la présence de raies à 8,5 et 14 - 16 Å qui demeurent inchangées dans les diverses fractions. Correspondent-elles à un faciès d'« imogolite » ? (fig. 14).

5.4. Sols à Allophanes hydratés avec présence notable d'argile à 7 Å (191a - CA 10b - 188a)

Si la signification des raies vers 14 Å est incertaine, puisqu'elles peuvent refléter des constituants de type « imogolite » que l'on hésite à ranger encore parmi les minéraux argileux, la présence de raie importante à 7 Å entraîne des modifications très nettes dans les diagrammes.

L'absorption vers 950 cm^{-1} est à peine marquée, indiquant la présence de fort peu d'Al tétraédriques et déjà une bonne organisation des couches octaédriques et tétraédriques. La bande 910 cm^{-1} d' $\text{Al}^{\text{VI}}\text{OH}$, apparaît pour la première fois avec netteté, ainsi que le doublet 425 - 470 cm^{-1} SiO, confirmant ainsi une meilleure organisation de l'ensemble.

Aussi bien les diagrammes de rayons X que ceux d'infrarouge montrent une très sensible diminution de la gibbsite et de la kaolinite dans les fractions les plus fines (raies à 7,13 - 4,44 ou 4,37 - 3,56 - 2,4 à 2,55 Å aux rayons X et bandes d'absorption infrarouge à 3 695 - 3 650 - 3 625 et 3 530 - 3 455 cm^{-1}) avec affaiblissement du doublet SiO à 425 -

470 cm^{-1} . La bande à 910 est cependant peu modifiée ?

La disparition de la raie à 4,04 Å dans les fractions fines, entraîne la disparition presque complète de l'absorption à 800 cm^{-1} .

Il y a disparition, également dans les fractions fines, de la bande à 1 090 cm^{-1} , mais le maximum d'absorption reste inchangé vers 1 030 cm^{-1} .

L'absorption très importante dans les OH, l'élargissement de la raie centrée à 3,33 Å, l'absorption dans la bande H_2O , rappellent le caractère, malgré tout, encore peu organisé de l'ensemble, malgré une amélioration certaine.

La comparaison des échantillons 188a de surface, avec le niveau plus profond 188b du même profil, montre bien, comme pour le profil 144, la meilleure organisation du niveau superficiel, sans doute sous l'effet d'une certaine dessiccation relative et peut-être aussi de la matière organique (fig. 7 et 17).

5.5. Sols de transition allophane-halloysite (52b)

Situés en régions moins humides que tous les sols précédemment examinés, la présence de l'halloysite est déjà importante, bien que le sol paraisse sur le terrain encore peu argileux. La raie à 10 Å est bien nette, de même que les raies à 4,34 Å, 3,53 ou 3,33 Å, 2,42 Å. La raie à 10 Å passe à 7 Å après chauffage à 100° et à 11 Å sur échantillon orienté, traité au glycérol (fig. 20).

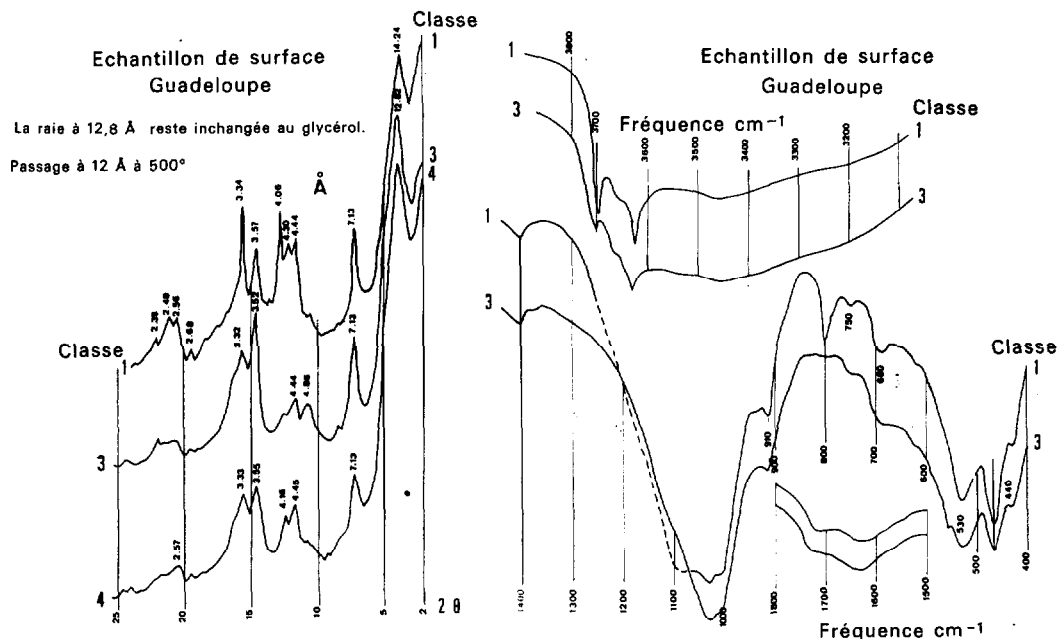
La très forte diminution de la gibbsite et de la cristobalite dans les fractions fines est très bien mise en évidence par les rayons X et l'absorption infrarouge, mais il y a fort peu de modifications dans les spectres qui peuvent être attribuées à l'halloysite. Les bandes d'absorption à 1 030 cm^{-1} , 910, 460, 420 cm^{-1} demeurent inchangées. Celles dues à H_2O également dans la bande 1 600 - 1 700 cm^{-1} . La dissymétrie des bandes à 3 620 et 3 700 cm^{-1} indique une halloysite imparfaitement cristallisée. Il n'y a pas trace de l'absorption à 3 650 de la kaolinite et la diminution d'intensité de la bande à 3 620 est sans doute liée à celle de la gibbsite. L'apparition d'une petite raie à 4,13 Å (et 2,66) est-elle attribuable à la goéthite ? Il est bien difficile de l'affirmer.

La bande d'absorption à 1 090 cm^{-1} est relativement plus faible, contrairement à la kaolinite. Cette partie du diagramme correspondant aux SiO, s'apparente tout à fait aux courbes trouvées pour les fractions les plus fines des sols à allophanes précédemment examinés. Rappelons que dans ces sols qui,

Modification des diagrammes de rayons X et d'absorption dans l'Infra-Rouge en fonction de la dimension des particules.

Diagramme de Rayons X sur poudre désorientée

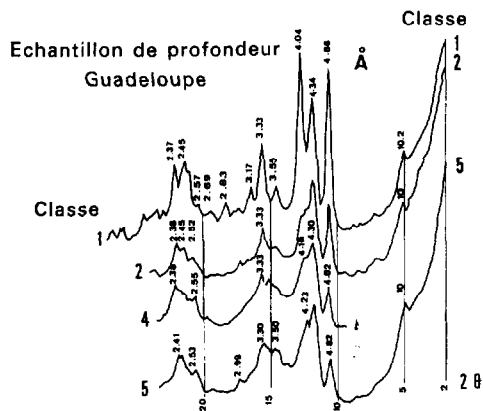
Diagramme d'absorption dans l'infra-rouge



Sol à allophane hydraté
avec argile à 7 Å et 14 Å
M 188 a

Diagramme de Rayons X sur poudre désorientée

Par chauffage à 100° la raie à 10 Å passe à 7,3 Å



Sol à allophane hydraté
avec gibbsite et un peu d'halloysite
NEUFCHATEAU

Diagramme de Rayons X sur poudre désorientée

La raie à 10 Å passe à 7,4 Å par chauffage à 100° et 11 Å par traitement au glycérol. Tout disparaît à 500°

Echantillon de profondeur
Martinique
SM 52b

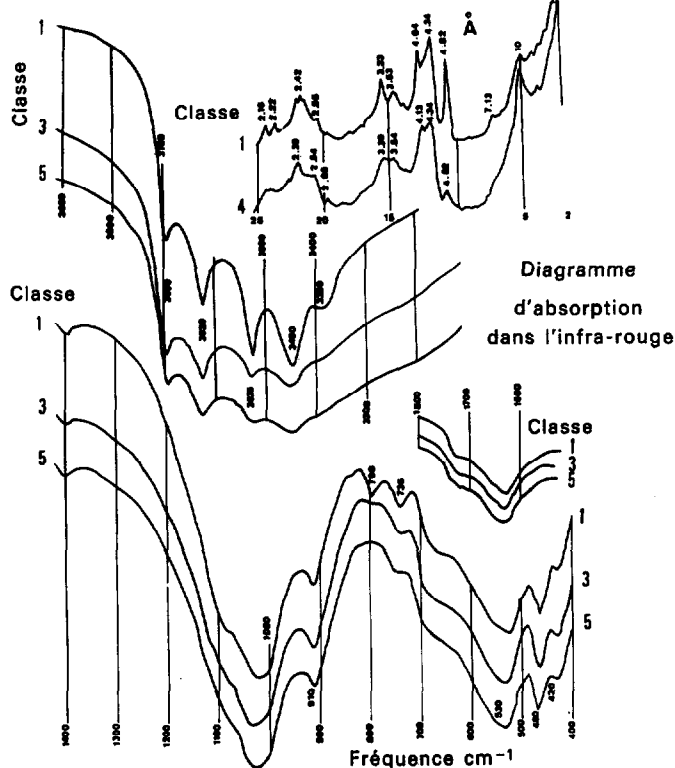


Figure 20 Sol de transition allophane-halloysite

Diagramme de Rayons X sur poudre désorientée

Figure 21 Echantillon de profondeur
Costa-Rica
CR 13c

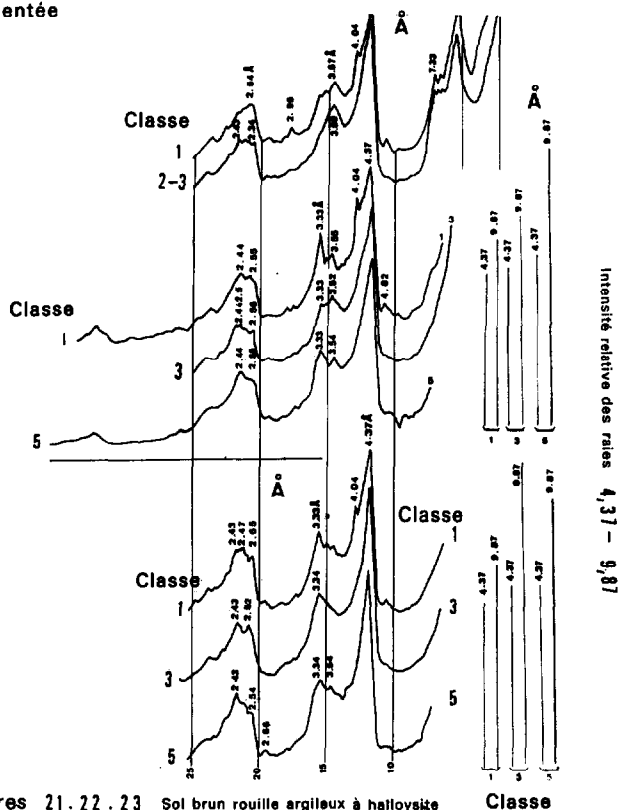


Figure 22 Echantillon de profondeur
Martinique
TE 5b

Figure 23 Echantillon de profondeur
Martinique
SM 11b

Figures 21. 22. 23 Sol brun rouille argileux à halloysite

La raie à 8,9 Å passe intégralement à 7,33 Å par dessiccation à 100°

outre la kaolinite, ne renfermaient, pour certains, guère plus de cristobalite, l'absorption à $1\,090\text{ cm}^{-1}$ était souvent plus marquée pour les particules les plus grosses.

5.6. Les sols argileux brun-rouille à halloysite

Les diagrammes de rayons X n'indiquent pas de différence pour les diverses classes de particules, mis à part la disparition totale d'une raie à $4,04\text{ Å}$, qui n'était d'ailleurs pas très importante dans la classe des plus grosses particules. Cela tient à la petitesse des tubes d'halloysite de ces sols.

Les figures 21, 22 et 23 indiquent l'intensité respective des raies à $4,37$ et $9,87\text{ Å}$ pour chacune des classes de particules. Il y a peu de variations significatives.

6. REMARQUES CONCERNANT LA SIGNIFICATION DE LA DIMENSION DES PARTICULES

La dimension des particules de kaolinite bien cristallisée, en suspension, a un sens bien précis. Si, par exemple, on remet en suspension les particules de kaolinite de la classe 1, séparées par centrifugation, on retrouve, par une nouvelle centrifugation, presque toutes ces particules dans la même classe.

Il en va autrement avec les allophanes et l'aspect d'amas informes ou de fines fibrilles qu'ils présentent au microscope électronique, expliquent d'ailleurs, que les lois de Stokes sur la sédimentation, soient difficilement applicables. En remettant en suspension les particules de la classe 1 (particules les plus grosses dans l'inférieur à deux microns), séparées par centrifugation, on constate, lors d'une nouvelle centrifugation, menée dans des conditions identiques, qu'une large partie de ces particules passe dans les classes de particules plus fines, comme s'il y avait eu bris de particules, en éléments plus petits. Le liquide ou égout qui sort de la centrifugeuse (à $40\,000\text{ tr/mn}$) est trouble et l'importance relative des matières en suspension s'accroît avec cette remise en suspension pouvant atteindre 30 à 50 % de l'argile totale (cf. tableau 2). Dans le cas de kaolinite blanche, le liquide sortant de la centrifugeuse est parfaitement clair. Dans le cas de sols ferrallitiques, il y a un léger trouble, mais les matières en suspension ne représentent que 5 % de l'argile inférieure à $2\text{ }\mu$.

TABLEAU 2

Fractionnement des particules d'allophane par des sédimentations successives

Argile totale	Fractions en p. 100 de l'argile			
	Classe 1 et 2	Classe 2 à 5	Egout	
100	53	9	38	1 ^{re} centrifugation 35 000 tr/mn
100	35	14	51	2 ^e centrifugation après remise en suspension des classes 1 et 2

Si il y a modification de l'importance des particules dans les différentes classes de particules, le principe de la méthode de séparation que nous utilisons, n'est pas en cause, car en centrifugeant deux aliquotes d'une même suspension, dans les mêmes conditions, on trouve des résultats identiques pour chacune des classes de particules.

7. ESSAI DE DÉTERMINATION DE LA TAILLE APPROXIMATIVE DES PARTICULES

7.1. Par des centrifugations successives

Le calcul permet très difficilement d'estimer la taille des particules qui sont réparties en cinq classes, le long du bol de la centrifugeuse SHARPLESS, lorsqu'on opère à $35\,000\text{ tr/mn}$, puisque même les plus fines particules sont, en théorie, plaquées sur les parois du bol. En opérant avec des vitesses de rotation plus réduites, seules les particules de taille relativement importante se déposeront, les particules plus fines se retrouvant dans les égouts. Le calcul permet alors une estimation de la dimension des particules qui se déposeront dans la totalité du bol et de celles qui en sortiront. L'égout peut à nouveau être repris dans la centrifugeuse, soit avec des vitesses croissantes de rotation, soit en conservant une même vitesse et en faisant varier le temps de centrifugation, c'est-à-dire le diamètre de la buse d'injection de la suspension en continu. Ces deux méthodes ont été utilisées. Les produits extraits par ces techniques,

qui se prêtent, dans une mesure relative au calcul de la dimension des particules, sont comparés à ceux extraits par notre méthode en une seule centrifugation à vitesse rapide et étalement des produits en plusieurs classes dans le bol.

A. Dans la figure 24 sont représentés les diagrammes de diffractométrie aux rayons X des produits extraits :

(1) par centrifugation à 21 000 tr/mn avec une buse de 2 mm, ce qui correspondrait à des particules de 2 à 0,65 μ pour toute l'argile du bol recueillie sans distinction de classe ;

(2) par centrifugation et à 35 000 tr/mn avec une buse de 1 mm et séparation dans la longueur du bol de la fraction argile définie comme classe 1.

La comparaison des diagrammes montre que les produits sont très semblables. L'intensité plus atténuée des pics dus à la cristobalite et au quartz, pour les particules de la classe 1, indiquerait que la proportion de particules fines y est plus importante, ce qui est normal puisque la vitesse est plus rapide et le temps de centrifugation plus long.

En conclusion, la classe 1 déborderait un peu au-delà de 0,65 μ , vers les particules plus fines.

B. Dans la figure 25 on a représenté les diagrammes X des produits extraits :

(1) par centrifugation à 25 000 tr/mn de l'égout sortant de la centrifugeuse après la première extraction à 21 000 tr/mn avec le même débit. Les particules plus grosses que 0,65 μ , auraient donc, en majorité, été éliminées. Le diagramme correspondrait à celles comprises entre 0,65 et 0,25 μ :

(2) par centrifugation à 21 000 tr/mn de l'égout sortant de la centrifugeuse, après la première centrifugation à 21 000 tr/mn, mais en prenant cette fois un débit plus lent, donc une durée de centrifugation plus longue (buse de 1,5 mm au lieu de 2 mm). Les particules plus grosses que 0,7 μ , auraient été éliminées et il resterait celles entre 0,5 et 0,7 ;

(3) par centrifugation à 35 000 tr/mn avec buse de 1 mm, mais en isolant dans le bol la fraction d'argile définie comme classe 2.

On voit immédiatement que les raies de la cristobalite (4,06 Å) de la kaolinite (7,2) et du quartz (3,34) sont moins prononcées ou effilées dans le diagramme correspondant à la classe 2, ce qui indique que les particules de cette classe sont nettement, dans l'ensemble, inférieures à 0,5 ou 0,3 μ .

C. Dans la figure 26 sont représentés les diagrammes X des produits rejetés en suspension après une centrifugation à 40 000 tr/mn, qui fait suite à 4 précédentes à vitesse constante et débit variable ou à vitesse croissante et débit constant. Il s'agit donc de très très fines particules, toutes inférieures à 0,2 μ .

La comparaison de ces diagrammes, très voisins tous deux, avec ceux des fractions définies comme classe 2 et 4, par centrifugation à 35 000 tr/mn et séparation dans le bol de la centrifugeuse, est plus délicate que précédemment. Les points communs sont la large raie étalée vers 3,34 Å, l'absence de cristobalite, la raie vers 13,5, 14,2 Å. Les différences portent sur l'apparition d'une bande vers 8,15 Å dans les égouts de centrifugation qui est très estompée dans les classes 2 et 4 et le renforcement de la bande vers 2,2-2,3 Å. Par contre, la raie vers 4,40 Å est plus réduite dans les égouts de centrifugation que dans la classe 4 et surtout la classe 2.

Par certains aspects donc, les particules des classes 4 et dans une moindre mesure 2, paraissent s'apparenter à ces égouts de centrifugation et correspondraient à des particules très fines, inférieures à 0,2 μ . Par d'autres aspects raies à 8,15 et 2,24, il semble que les égouts renferment un produit un peu différent, peut-être parce que davantage purifié par l'élimination d'autres produits au cours des centrifugations successives, et plus probablement, par concentration d'une substance soluble non identifiée au cours de l'évaporation du grand volume de liquide dans lequel cet égout était en suspension.

7.2. Par examen au microscope électronique

A l'exception des très petites particules, pour lesquelles certaines aberrations faussent les observations, le microscope électronique devrait donner une idée relativement précise de la taille des particules. En fait, l'excellente dispersion des particules sur la grille d'observation, qu'il serait nécessaire d'obtenir pour faire de bonnes mensurations, n'est pas toujours réalisable. On observe donc, en général, des particules d'argile isolées, en mélange avec des amas, plus ou moins opaques, qui ont pu se former lors de la dessiccation de la suspension sur grille par agglomération de petites particules. Ces agglomérats sont souvent difficiles à distinguer des véritables grosses particules unitaires : verres, minéraux primaires, grosses plaquettes d'argile... Suivant donc le site choisi pour l'observation sur la grille, les conclu-

Diagramme de Rayons X sur poudre désorientée

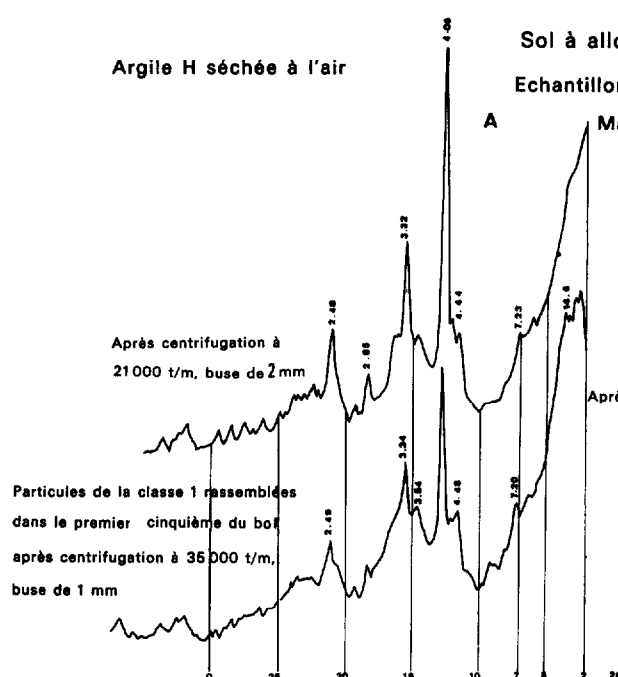


Figure 24

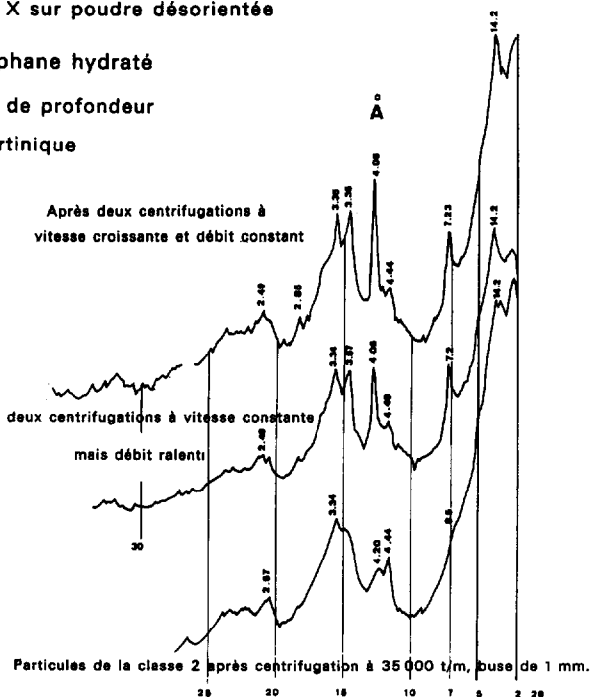


Figure 25

Fig.24 -

Comparaison des particules de la classe 1 séparées dans le bol après centrifugation à 35.000 t/m avec les produits obtenus par centrifugation à vitesse réduite à 21.000 t/m, buse de 2 mm. Pour ces particules le calcul donne environ : 0,7 à 2 microns.

Fig.25 -

Comparaison des particules de la classe 2 recueillies dans les parties correspondantes du bol après centrifugation à 35.000 t/m, buse de 1mm, avec :

- Les produits obtenus par centrifugation à 25.000 t/m, buse de 2mm, après élimination par centrifugation à 21.000 t/m et avec le même débit, des particules supérieures à 0,7 microns. Pour ces particules examinées le calcul indique : 0,5 à 0,7 microns.
- Les produits obtenus par centrifugation à 21.000 t/m, buse de 2mm, après élimination par centrifugation à la même vitesse mais avec un débit plus lent (buse de 1,5 mm) des particules supérieures à 0,7 microns. Pour les particules examinées le calcul indique : 0,5 à 0,7 microns.

Fig.26 -

Comparaison des particules des classes 2 et 4 recueillies dans les parties correspondantes du bol après centrifugation à 35.000 t/m, buse de 1mm, avec l'égout sortant :

- après cinq centrifugations à débit constant et vitesse croissante à 21.000, 25.000, 30.000, 35.000 et 40.000 t/m.
- après cinq centrifugations à débit décroissant: deux à 21.000 t/m et trois à 40.000 t/m (la dernière: buse de 1mm).

L'égout sortant de la première centrifugation est recentrifugé à nouveau, etc...

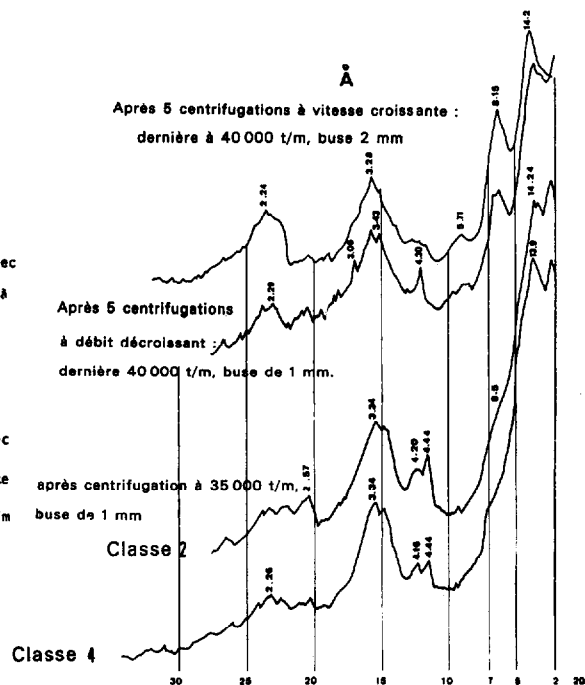


Figure 26

sions peuvent sensiblement différer et demeurent entachées d'un certain doute.

Plutôt que d'opérer sur des sols à allophane, dont l'aspect en masses informes ou en fines fibrilles se prête mal aux mensurations, on a préféré, pour déterminer les dimensions des particules de chaque classe, partir de substances donnant des images bien définies et aux contours précis.

1. L'échantillon de kaolinite de Georgie donne des spectres X et infrarouge identiques pour chacune des classes de particules. Les clichés de la planche 1 montrent que les dimensions observées s'accordent bien avec celles précédemment trouvées par le calcul. Dans la classe 1, les plaquettes hexagonales ont, en général, 0,8 à 1 μ , mais leur taille s'échelonne entre 0,5 et 2 μ . Dans la classe 2, les particules sont voisines de 0,3 à 0,4 μ . Dans l'égout sortant de la centrifugeuse, les plaquettes visibles ne dépassent pas 0,2 μ ou même 0,1 μ .

La très grande majorité des particules est, cependant, rassemblée dans la classe 1, les particules fines étant très peu nombreuses. L'égout sortant de la centrifugeuse paraît parfaitement limpide. La probabilité pour que des particules de dimension relativement importante viennent s'égayer dans les régions du bol de la centrifugeuse où l'on ne devrait plus, théoriquement, trouver que de très petites particules, est certes la même qu'avec les autres sols, mais ces grosses particules y sont donc relativement plus abondantes. Cette kaolinite ne peut donc qu'imparfaitement rendre compte du classement qui s'opère avec des sols à allophane ou des sols à halloysite, constitués d'un mélange plus homogène de fines et de grosses particules.

2. Pour remédier à cet inconvénient, on est parti d'un sol ferrallitique à kaolinite et goéthite. Les images des particules, comme le montrent les clichés de la planche 2, sont beaucoup moins régulières dans l'ensemble. Dans la classe 1, des particules fines sont mélangées à des particules de 0,5 à 1 μ , dont les contours irréguliers, mais aux arêtes nettes de certaines, font penser à des minéraux primaires (quartz, etc.) ou néoformés (concrétions ferromanganiques...) autres que les argiles prises dans le sens minéralogique du mot.

Dans la classe 2, la dimension des particules ne paraît pas dépasser 0,3 μ . Quelques plaquettes hexagonales sont visibles, mais la plupart des particules ont des contours mal définis. L'égout ne renferme que de très très petites particules d'apparence plutôt allongées et déchiquetées, ne dépassant guère 0,2 μ en longueur et 0,05 ou 0,1 en largeur.

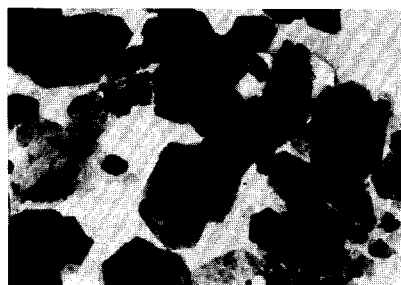
3. Avec un échantillon de sol jeune à halloysite hydratée du Nicaragua, les clichés de la planche 3 soulignent l'opposition assez nette d'une part, entre les particules de la classe 1, constituées de petits glomérules de 0,2 à 0,3 μ avec quelques bâtonnets, associés à de grosses particules informes, et d'autre part, les très très petits bâtonnets de l'égout sortant de la centrifugeuse, la largeur de ces tubes n'excédant pas 0,05 μ et leur longueur 0,2 μ .

4. Il semble que dans bien des sols à halloysite, déjà argileux, donc relativement évolués, ne renfermant plus de fines particules primaires, l'halloysite n'existe que sous forme de petits tubes qui se répartissent alors naturellement dans toutes les classes. Les clichés de la planche 4 montrent ainsi la présence, dans les classes de particules 1 - 3 - 4 et l'égout, de très fins bâtonnets (et peut-être parfois glomérules) de 0,05 μ de largeur environ, et à peine 0,2 à 0,3 μ de longueur. A l'exception, dans la classe 1, de quelques rares grosses particules unitaires de 0,5 à 0,8 μ , il semble qu'il y ait surtout des agglomérats de très petits tubes. Il est donc normal que les spectres X ou infrarouge soient quasi identiques pour toutes les classes.

5. Avec les sols à allophane, il n'est guère possible d'apprécier la dimension des particules. Les plus fines particules, comme les plus grosses, n'ont pas de contours définis. Seules les particules primaires ont des formes caractéristiques, qu'il s'agisse d'esquilles de verre (cliché 1, planche 5), de tests de diatomées plus ou moins brisés ou abîmés par la dissolution (cliché 2, planche 5) ou d'autres particules fréquemment rencontrées, mais non identifiées (clichés 3-4). Les plaquettes de kaolinite sont rares, mais certaines sont très belles (cliché 5, planche 5). La cristobalite se présenterait sous forme de très petites billes transparentes de diamètre (cliché 6, planche 5) un peu inférieur à 0,1 μ .

En observant le réseau finement fibrillaire de certains sols à allophane (cliché 7, planche 5), on peut se demander ce que signifie véritablement la dimension d'une particule. On conçoit que par des dispersions, puis des centrifugations successives, on arrive à accroître la quantité de très très fines particules au détriment de ce que l'on considérerait, au début, comme des particules de dimensions plus importantes. La particule élémentaire d'allophane est vraisemblablement si petite, qu'elle échappe à l'observation au microscope électronique qui ne nous révèle que des assemblages de fibres ou sans formes définies.

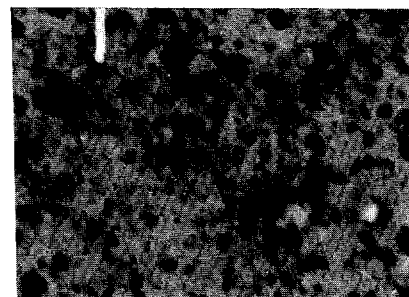
PLANCHE 1



Classe 1



Classe 2



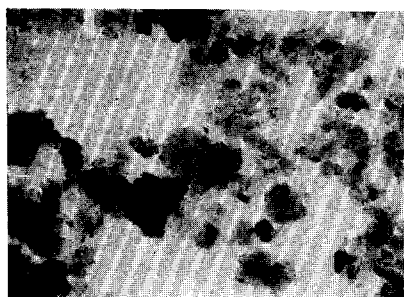
Egout

Kaolinite de Géorgie

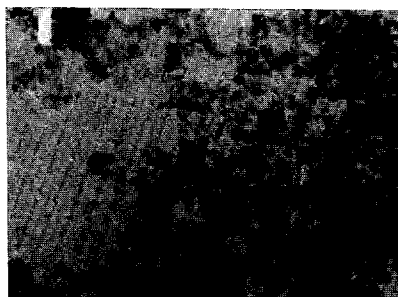
40 000 tours/mn

buse 1 mm

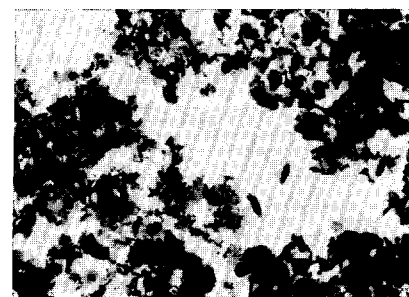
PLANCHE 2



Classe 1



Classe 2



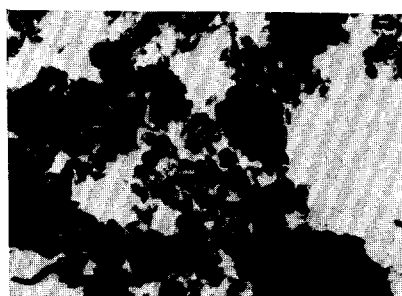
Egout

Sols ferrallitiques

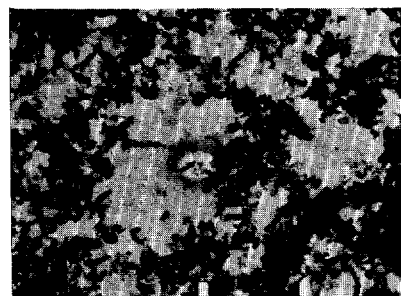
40 000 tours/mn

buse 1 mm

PLANCHE 3



Classe 1



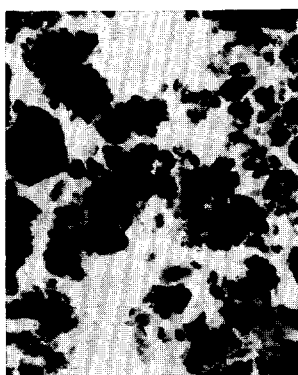
Egout

Sol jeune à halloysite

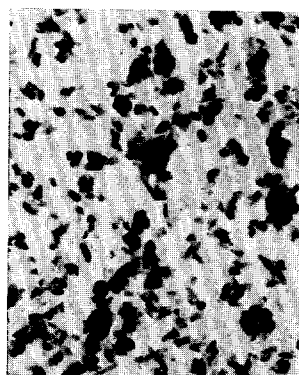
40 000 tours/mn

buse 1 mm

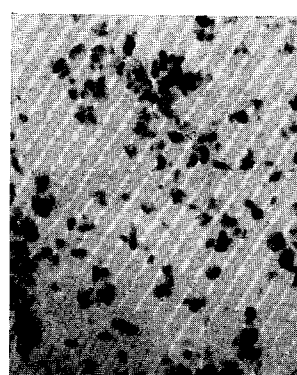
PLANCHE 4



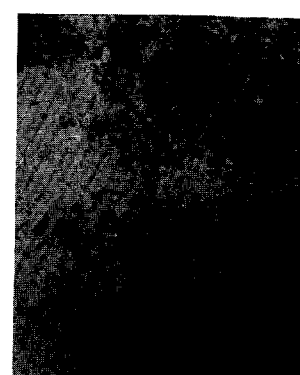
Classe 1



Classe 2



Classe 3



Egout

Sol brun-rouille à halloysite

40 000 tours/mn

buse 1 mm

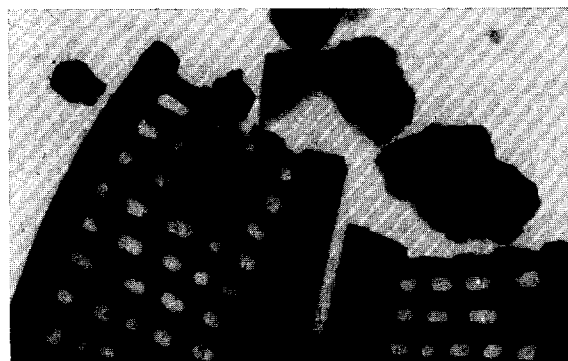
Microscopie électronique

1 μ

PLANCHE 5



Cliché 1



Cliché 2

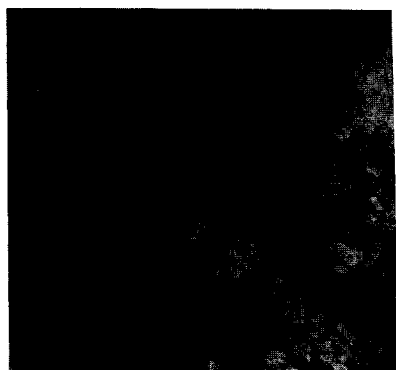
Verres et diatomées



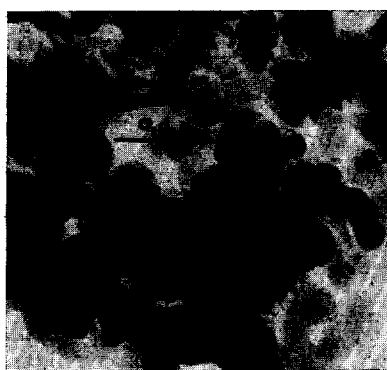
Cliché 3



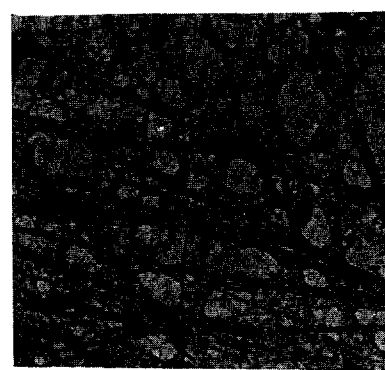
Cliché 4



Cliché 5
Kaolinite



Cliché 6
Cristobalite



Cliché 7
Allophane

Clichés TRICHET

8. CONCLUSION

71 — Plusieurs observations se retrouvent de façon très constante et fidèle.

— Il y a ségrégation très nette de la gibbsite, de la cristobalite, du quartz, des feldspaths, suivant la taille des particules. Ces substances se localisent toujours dans la classe des particules les plus grosses.

Une liaison très étroite existe entre l'intensité de la raie à 4,04 Å de la cristobalite et la bande d'adsorption à 800 cm^{-1} . Il n'est donc pas possible d'attacher à cette bande à 800 cm^{-1} , la signification précise que certains auteurs lui ont attribuée. Son importance, voire son existence, peut dépendre des modalités de la dispersion (plus ou moins complète) ou de l'extraction de l'argile par siphonage.

La bande à 800 cm^{-1} peut cependant exister en l'absence de cristobalite. Elle est alors le plus souvent peu marquée et indiquerait une meilleure organisation de la couche tétraédrique et la structure en anneau de celle-ci.

La bande à 800 cm^{-1} peut aussi être absente, bien que les rayons X indiquent la présence en quantité modérée de cristobalite. Peut-être y a-t-il alors simple masquage du fait de l'abondance des constituants allophaniques et de leur forte absorption.

Une liaison similaire existerait entre la raie à 4,04 Å et la bande d'absorption à 1 090 cm^{-1} . D'après LAUNER (1952), l'absorption de l' α -cristobalite serait beaucoup plus intense à 1 090 cm^{-1} qu'à 1 190 ou 795 cm^{-1} . De même que la bande à 800 cm^{-1} , cette bande à 1 090 peut refléter, outre la cristobalite, un meilleur agencement des couches tétraédriques et octaédriques, et est accompagnée, en ce cas, d'autres bandes d'absorption à 910 cm^{-1} , 470, 425 cm^{-1} , etc. Elle persiste ainsi, même dans les fractions les plus fines de la kaolinite (fig. 1), mais elle est rarement prononcée avec l'halloysite.

La bande à 1 190 cm^{-1} de la cristobalite n'apparaît, par contre, pas nettement, bien qu'un renflement soit parfois décelable. Il y aurait interférence avec l'absorption à 1 120 cm^{-1} de la kaolinite et elle serait aussi noyée dans l'élargissement du complexe de bande SiO que provoque la présence d'allophane.

Les sols fortement hydratés à allophane sont caractérisés par l'abondance des Al tétraédriques ce qui indique un état d'évolution et d'organisation encore faible si on admet en effet que dans la plupart des minéraux primaires, l'aluminium est tétracoor-

donné et que lorsqu'il y a altération on doit d'abord observer la libération d'éléments avec Al IV ainsi que de KIMPE et TARDY (1968) l'ont montré dans les premiers stades d'altération d'une biotite. Avec l'accroissement de la teneur en kaolinite ces auteurs montrent qu'il y a déplacement de la bande d'absorption vers des fréquences plus élevées supérieures à 1 000 cm^{-1} .

Doit-on attribuer la présence de ces Al tétraédriques à la présence de très fines particules primaires, comme le suggèrent certains auteurs, ou plutôt aux tous premiers stades d'apparition des produits allophaniques, à partir sans doute de certains mailons, disloqués, arrachés à des minéraux primaires, mais que les transformations déjà subies, ne permettent plus de les y rattacher.

L'abondance des Al tétraédriques correspond aux sols à allophane les moins évolués et les plus hydratés, dans lesquels les constituants, amorphes aux rayons X dominent très largement. Il est donc vraisemblable que les Al IV caractérisent les formes les plus jeunes et très fines de l'allophane et que l'évolution vers d'autres formes d'allophane mieux organisées du genre imogolite ou halloysite hydratée, etc. entraîne leur diminution progressive. Dans certains sols à allophane il n'y a pas en effet de différences dans l'abondance des Al IV pour les diverses classes de particules, ce qui indiquerait que toutes les particules sont extrêmement fines. Avec d'autres sols à allophane il y a un très net accroissement des Al IV dans les fractions fines de l'argile. Simultanément on constate la disparition des particules primaires ou néoformées (cristobalite, quartz surtout...) dans les fractions fines par examen aux rayons X, mais on ne peut dire s'il y a relation de cause à effet. On a montré déjà, qu'il y a peu de relation entre l'abondance de la cristobalite et du quartz dans la fraction la plus grosse et le degré d'évolution du sol à allophane que reflète la présence de gibbsite ou d'argiles de néoformation en mélange. Dans certains échantillons riches en gibbsite la raie à 4,04 Å est même particulièrement intense.

Il n'est donc pas indispensable de subdiviser la fraction inférieure à 2 μ pour tous les sols à allophane, certains ne semblant constitués que de très fines particules riches en Al IV. Dans beaucoup de cas cependant le fractionnement permet de séparer le constituant riche en Al IV et peut aider ainsi à avoir une idée quantitative de l'abondance de celui-ci dans le mélange. Une faible proportion d'Al IV dans les fractions très fines serait l'indice de sols à allophane relativement déjà évolués et mieux orga-

nisés, mais il est nécessaire d'isoler cette fraction très fine car l'abondance des Al VI dans les fractions plus grosses masque les résultats qui seraient obtenus en opérant sur la seule fraction inférieure à 2 μ .

7.2. Les variations de la proportion ou de la nature des argiles cristallines en mélange avec les substances allophaniques, sont plus difficiles à saisir que pour la cristobalite, le quartz ou même la gibbsite. La mauvaise cristallinité relative de ces argiles en est, sans doute, la cause. La correspondance entre les informations fournies par l'absorption dans l'infrarouge ou les rayons X est moins satisfaisante. Il est probable que les rayons X sont surtout sensibles aux substances les mieux cristallisées même si elles n'existent pourtant qu'en faibles quantités. Les infrarouge fourniraient davantage d'explications sur l'ensemble du produit examiné, donc essentiellement sur les produits allophaniques, lorsque ceux-ci dominent largement dans le mélange.

Bien que des études plus précises soient nécessaires, il semble que les faits suivants se dégagent déjà :

— Dans les régions modérément arrosées, où l'halloysite prend naissance, qu'il s'agisse des sols de transition allophane-halloysite limoneux et encore riches en substances allophaniques ou des sols brun-rouille à halloysite, déjà nettement argileux au toucher, il y a peu de variations dans les diagrammes de rayons X ou d'infrarouge, suivant la taille des particules. Les seules modifications importantes sont relatives à la cristobalite et, lorsqu'elle est présente, à la gibbsite.

L'halloysite serait très fine et donc présente dans toutes les fractions.

— Dans les régions très arrosées, la kaolinite et les minéraux à 14 Å n'existent souvent qu'en très faibles quantités et il est difficile de savoir quand la raie à 7 Å est faible, si elle n'est pas attribuable à certaines chlorites. Quand elle est cependant, bien marquée, sa disparition à 500° indique qu'il s'agit de la kaolinite, ce qui confirme l'absorption à 3 650 cm^{-1} dans l'infrarouge.

La proportion de kaolinite, lorsque les quantités apparaissent suffisamment importantes, semble nettement diminuer dans les fractions fines, bien que toutes les raies ne donnent pas des indications de sens ou d'ampleur identiques. Certaines d'entre elles sont communes à des argiles à 14 Å ou à d'autres minéraux. Par contre, aucune variation ne semble affecter les raies vers 13-15 Å.

Comme on l'a indiqué précédemment, la gibbsite se retrouve aussi essentiellement dans les fractions les plus grosses. On peut donc songer à une association étroite entre les deux minéraux. Et, puisque généralement la gibbsite précède la kaolinite, celle-ci pourrait être formée par aggradation de silice sur la gibbsite et serait donc en épitaxie sur celle-ci. Il serait, dès lors, normal que les proportions de gibbsite et de kaolinite varient parallèlement suivant les classes de particules de dimensions différentes.

Par contre, dans le cas de l'halloysite, on peut émettre deux hypothèses devant sa constance dans toutes les classes de particules, simultanément d'ailleurs avec les minéraux à 14 Å :

(a) Le processus de formation serait comparable à celui de la kaolinite, mais le phénomène d'enroulement typique de l'halloysite provoquerait une sorte de desquamation de l'hydroxyde. Ce seraient alors des éléments plus rudimentaires qui seraient libérés et se réorganiseraient indépendamment, d'où cette répartition générale des particules. Mais alors, il reste à expliquer pourquoi la gibbsite serait d'une qualité telle qu'elle favoriserait cette libération « couche par couche ».

(b) L'halloysite se formerait peut-être, plus exclusivement, à partir des substances allophaniques qui sont aussi uniformément représentées dans toutes les classes de particules. Une telle transformation se ferait alors, non par fixation d'une couche silicique sur une couche aluminique ou vice-versa, mais peut-être par libération d'éléments Al IV-O-Si, d'une façon semblable à celle décrite par de KIMPE et FRIPIAT (1968) pour la formation des kaolins à partir des zéolites.

Une telle hypothèse semble encore très hasardeuse, mais non improbable. La difficulté essentielle réside dans l'identification de ces substances à 14 Å, pour lesquelles les infrarouge donnent d'ailleurs assez peu d'indications. Les vermiculites, comme les allophanes, présentent une forte absorption (VAN DER MAREL) très élargie dans la bande OH, jusqu'à 3 400 cm^{-1} , très prononcée à 1 630 pour H_2O , étalée avec maximum vers 990 cm^{-1} pour la bande SiO et d'autres bandes très peu marquées. Un diagramme de cette nature ressemble beaucoup à ceux qui présentent bien des substances allophaniques. La raie à 14 Å est pourtant, dans certains cas, très intense (éch. 53) et des études plus poussées avec tentative d'élimination des Al inter-feuillets par les traitements, souvent conseillés pour ces types d'argiles, sont à essayer. On a montré, par ailleurs (COLMET DAAGE

et al., 1968) que ces traitements mettent souvent davantage en évidence des dissolutions que des modifications.

7.3. Un certain nombre de faits, pourtant bien apparents, demeurent, pour le moment, sans explications.

— La bande d'absorption double H_2O à 1 600-1 700 cm^{-1} est bien marquée surtout quand il s'agit des allophanes fortement hydratés, que ceux-ci renferment d'ailleurs ou non des argiles à 7 ou 14 Å. Elle s'atténue très nettement lorsqu'on passe aux sols moins hydratés à proportion déjà sensible ou importante d'halloysite.

L'inversion fréquemment constatée du maximum d'absorption, soit à 1 630 cm^{-1} soit à 1 690 cm^{-1} et, en ce cas très prononcé, effilé, reste sans explication.

— De même, beaucoup d'inconnues subsistent en ce qui concerne le fer. Il est vraisemblable que la plus grande partie du fer est sous forme amorphe. Une association partielle avec des argiles cristallines à 14 Å - chlorites, vermiculites, montmorillonites, etc. ou des substances allophaniques en voie d'organisation, n'est pas à exclure. Aucune raie bien précise ne permet d'identifier la goethite ou d'autres formes du fer. Il y a souvent présomption, mais pas certitude.

L'apparition beaucoup plus tardive de la goethite que la gibbsite, au cours de l'évolution des sols dérivés de cendres volcaniques, a été signalée par bien des auteurs et, en particulier, sur les sols des Antilles (COLMET DAAGE *et al.*, 1965). Avec des teneurs de 6 à 7 % de Fe_2O_3 extraits par la méthode DEB, il n'y a souvent pas trace de goethite aux rayons X dans les sols brun-rouille à halloysite déjà nettement argileux au toucher, alors que dans les sols ferrallitiques ou les ferrisols, de telles teneurs donnent d'importantes raies de goethite.

La présence dans les sols à allophanes étudiés, d'une raie très étalée, mais nette et fréquente à 4,10-4,16 Å dans la fraction fine (avec une raie à 4,04 généralement très faible ou absente et peu gênante), ne permet pas d'affirmer, avec certitude, qu'il s'agit de goethite, pas plus qu'il n'est possible de dire que la large raie à 3,33 Å est attribuable au quartz. Une petite raie à 2,66 est parfois présente. L'intensité de la raie à 2,43 Å est variable et commune à d'autres substances également présentes.

La coloration rouille caractéristique de certaines fractions très fines s'oppose pourtant nettement à la

couleur jaune ou beige clair de la classe de particules les plus grosses dans l'inférieur à 2 μ . On pouvait donc penser que cette coloration était due à une accumulation de fer dans les fractions fines. L'attaque par fusion alcaline et reprise à l'eau régale de deux classes de particules (tableau 3) montre qu'il n'en est rien et que c'est même, contrairement aux apparences, la fraction la plus grosse qui en contient davantage. Il y a peu de variations pour la silice et l'alumine pour les sols à allophane où une diminution nette du rapport SiO_2/Al_2O_3 est observée des fractions les plus grosses vers les plus fines. L'importance de la perte au feu, 30 à 40 %, enlève un peu de précision aux analyses.

TABLEAU 3

Teneurs en Fe_2O_3 dans différentes classes de particules en g p. 100 d'argile séchée à l'air

Type de sols	Classe 1	Classe 2	Classe 3	Classe 4
Allophane jeune	5,0	3,5		
Allophane hydraté				
— Antilles	6,1			4,8
— Costa Rica	14,7		9,5	
Halloysite du Nicaragua	15,7			10,3

— La distinction de classes de particules de taille variable dans la fraction considérée comme inférieure à 2 μ permet donc dans certains cas d'isoler des constituants de composition différente. Certaines substances, comme la gibbsite et la cristobalite, se regroupent dans les classes correspondant aux particules les plus grosses. Comparer donc la teneur en ces substances dans plusieurs sols n'a donc de sens que si l'on suit un mode d'extraction par sédimentation rigoureusement identique.

Le concept de la dimension des particules est en défaut, dans une certaine mesure, avec les substances allophaniques considérées en elles-mêmes puisque la taille des particules semble modifiée par des sédimentations et des centrifugations successives suite à des fragmentations d'assemblage de particules. Une proportion très importante de substance allophanique demeure donc en suspension, par la technique utilisée, dans l'égout de centrifugation. Il est possible qu'une séparation plus poussée, au sein même de cet égout, puisse être riche d'enseignements.

Manuscrit reçu au S.C.D. le 31 octobre 1972.

BIBLIOGRAPHIE

- AOMINE (S.), MIYAUCHI (N.), 1965. — Imogolite of imogolayers in Kyushu. *Soil Sci. Plant. Nutrit.*, vol. IX, n° 5 : 28-35.
- COLMET-DAAGE (F.), LAGACHE (J.), 1965. — Caractéristiques de quelques groupes de sols dérivés de roches volcaniques aux Antilles Françaises. *Cah. ORSTOM, sér. Pédol.*, vol. III, n° 2 : 91-121.
- COLMET-DAAGE (F.), CUCALON (F.), DELAUNE (M.), GAUTHEYROU (J. et M.), MOREAU (B.), 1967. — Caractéristiques de quelques sols d'Equateur dérivés de cendres volcaniques — 1^{re} partie : Essai de caractérisation des sols. *Cah. ORSTOM, sér. Pédol.*, vol. IV, n° 1 : 1-38. 2^e partie : Conditions de formation et d'évolution. *Cah. ORSTOM, sér. Pédol.*, vol. V, n° 4 : 353-392 (1968).
- COLMET-DAAGE (F.), GAUTHEYROU (J. et M.), FUSIL (G.) et al., 1969. — Caractéristiques et nature de la fraction argileuse de quelques sols rouges d'HAÏTI situés sur calcaires durs. *Cah. ORSTOM, sér. Pédol.*, vol. VII, n° 3 : 345-416.
- COLMET-DAAGE (F.), GAUTHEYROU (J. et M.), de KIMPE (C.), SIEFFERMANN (G.), DELAUNE (M.), FUSIL (G.), 1970. — Caractéristiques de quelques sols dérivés de cendres volcaniques de la côte pacifique du Nicaragua. *Cah. ORSTOM, sér. Pédol.*, vol. 8, n° 2 : 113-172.
- COLMET-DAAGE (F.), GAUTHEYROU (J. et M.), SÉGALEN (P.), 1971. — Etude des sols à allophane dérivés de matériaux volcaniques des Antilles et d'Amérique Latine, à l'aide d'une technique de dissolution différentielle — à paraître.
- COLMET-DAAGE (F.), de KIMPE (C.), DELAUNE (M.), SIEFFERMANN (G.), GAUTHEYROU (J. et M.), FUSIL (G.), KOKOUI (M.), 1969. — Caractéristiques de quelques sols d'Equateur dérivés de cendres volcaniques — 3^e partie : Comparaison de l'évolution des sols des régions chaudes tropicales et tempérées froides d'altitude. *Cah. ORSTOM, sér. Pédol.*, vol. VII, n° 4 : 495-559.
- FRIPIAT (J.), LÉONARD (A.), BARAKE (N.), 1963. — Relation entre la structure et la texture des gels de silice. *Bull. Soc. chim.* : 122-140.
- KIMPE (C. de), COLMET-DAAGE (F.), 1966. — Caractérisation des minéraux argileux par diverses techniques. *Bull. Gr. fr. Argiles*, XVIII, 14 : 59-66.
- KIMPE (C. de), FRIPIAT (J.), 1968. — Kaolinite crystallisation from H-exchanged zeolites. *Amer. Mineralogist*, vol. 53 : 216-230.
- KIMPE (C. de), TARDY (Y.), 1968. — Etude de l'altération d'une biotite en kaolinite par spectroscopie infrarouge. *Bull. Gr. Argiles*, XIX, n° 2 : 81-85.
- LAUNER (P.J.), 1952. — Regularities in infra-red absorption of silicate minerals. *Amer. Mineralogist*, vol. 37 : 764-784.
- MATSUI (T.), 1969. — Clay mineralogy of the volcanic ash soil profile on the southern foot of the Zao volcanoes. *Misc. Rep. Res. Inst. nat. ressources*, n° 71 : 22-31.
- MIYAUCHI (N.), AOMINE (S.), 1966. — Effects of exchangeable cations on high temperature exothermic peak of allophane. *Soil Sci. Plant Nutrit.*, vol. XII, n° 1 : 13-17.
- SHOJI (S.), MASUI (J.), 1969. — Amorphous clay minerals of recent volcanic ash soils in Hokkaido. *Soil Sci. Plant Nutrit.*, vol. XV : 161-168 et 191-201.
- UCHIYAMA (N.), MASUI (J.), SHOJI (S.), 1967. — Crystalline clay minerals of the soils derived from recent volcanic ashes in Hokkaido. *Soil Sci. Plant. Nutrit.*, vol. XIV, n° 4 : 125-140.
- VAN DER MAREL (H.W.), 1966. — Quantitative analysis of clay minerals in their admixtures. *Contrib. Mineral. Petrol.*, vol. XII, n° 1 : 96-138.
- YOSHINAGA (N.), 1966. — Chemical composition and some thermal data of eighteen allophane from ando soils and weathered pumices. *Soil Sci. Plant. Nutrit.*, vol. XII, n° 2 : 1-8.