

Etude expérimentale de l'action des acides fulviques sur les gels silico-magnésiens et les silicates magnésiens

Th. DUPUIS, P. JAMBU et J. DUPUIS

Laboratoire de Pédologie - E.R.A. 220 au C.N.R.S.
U.E.R. Sciences de l'Université de Poitiers
40, avenue du Recteur-Pineau, 86022 Poitiers Cedex

SOMMAIRE

On étudie l'action d'acides fulviques déminéralisés sur des gels silicomagnésiens, puis sur des silicates de magnésium synthétiques et naturels. On caractérise les produits issus de l'attaque par spectrographie infrarouge et analyse thermique différentielle.

Une fraction du magnésium libéré est complexée par les AF. Le reste du Mg et la silice forment des associations colloïdales stables avec les complexes AF-Mg.

Au total, en milieu naturel drainé, la présence d'AF accélère l'altération et augmente la mobilité des produits libérés. En milieu confiné, elle rend possible la formation de produits d'altération appauvris en magnésium.

I. — INTRODUCTION.

Au cours de l'altération pédologique, les minéraux sont progressivement hydrolysés et le lessivage entraîne une partie des éléments libérés. L'hydrolyse des silicates magnésiens a été étudiée expérimentalement par de nombreux auteurs, notamment par PEDRO et DELMAS (1971), LUCE et al. (1972), DECARREAU et PERRUCHOT (1980). La présence dans l'eau d'acides organiques (dissous ou en pseudosolution) accélère considérablement les phénomènes d'acidolyse et d'acido-complexolyse en déplaçant les équilibres physico-chimiques et en augmentant la mobilité des éléments libérés par formation de complexes (LEMOIGNE et TRICHET, 1976). Les composés organiques acides les plus simples ont un rôle essentiel, mais les composés organiques polymérisés interviennent également et à forte concentration. Ils ont une action intermédiaire entre celle des acides organiques simples complexants et non complexants (ROBERT et al., 1979).

Nous nous proposons ici de faire agir des acides fulviques déminéralisés mis en suspension dans l'eau, sur des gels silico-magnésiens, puis sur des silicates de magnésium synthétiques ou naturels.

II. — MATERIEL ET TECHNIQUES D'ETUDE.

Les acides fulviques (AF) sont isolés d'un anmoor calcaïque (Marais Poitevin) ou d'un horizon Bh de podzol (Landes du Médoc), puis déminéralisés par dialyse acide et lyophilisés. Les deux lots d'AF se différencient nettement par leur teneur en COOH qui est de 460 meq/100 g AF dans le cas de l'anmoor et de 550 meq/100 g AF dans le cas du podzol.

Nous avons préparé les gels silico-magnésiens par double décomposition en ajoutant une solution de silicate de sodium à froid dans une solution de sulfate de magnésium. Le précipité gélatineux formé est lavé à l'eau et séché à l'air. Nous avons préparé des gels pour lesquels le rapport $(\text{MgO})/(\text{SiO}_2)$ est égal à 1 et 2 en utilisant des solutions de silicate de sodium contenant soit Na_2SiO_3 , soit $\text{Na}_2\text{SiO}_3 + 2 \text{NaOH}$. Ces gels apparaissent amorphes aux rayons X. Cependant, leur spectre infrarouge montre qu'ils sont organisés (figure 1). Après chauffage de ces gels jusqu'à 900 °C, on obtient, selon la valeur du rapport $(\text{MgO})/(\text{SiO}_2)$ initial, soit de l'enstatite (MgSiO_3), soit de la forstérite (Mg_2SiO_4).

Comme il peut apparaître un gel de silice au cours des expériences d'altération, nous avons étudié les propriétés de celui-ci afin de l'identifier éventuellement par la suite dans les préparations. Nous avons obtenu des gels par lyophilisation d'une solution d'acide silicique ou par acidification d'une solution de silicate de sodium.

D'autre part, nous avons utilisé une olivine naturelle provenant de nodules de péridotites (Puy de Beaunit, Puy-de-Dôme). Après isolement, l'olivine a été broyée (inf. 200 μ) et purifiée par traitements électromagnétiques. Nous avons vérifié sa pureté par examen optique et spectre de rayons X. L'analyse totale en donne les résultats suivants :

	SiO_2	Al_2O_3	FeO	MnO	MgO	CaO	Na_2O	K_2O
p. cent	39,7	0,6	13,6	0,2	46,6	0,6	0,1	—

Pour étudier l'altération de ces divers produits, nous les avons placés dans des solutions d'AF de concentration constante (1 mg AF/ml) et nous avons fait varier le rapport pondéral entre les AF et la fraction minérale.

Les mélanges ont été agités en permanence jusqu'à l'équilibre du pH. Cet équilibre est atteint au bout de huit jours avec les gels, de quinze jours avec les minéraux synthétiques et d'environ un mois avec l'olivine. Nous avons aussitôt séparé la phase dispersée de la fraction insoluble (sauf dans le cas de l'olivine pour laquelle nous avons prolongé le contact jusqu'à sept semaines). Nous avons procédé par centrifugation, puis par filtration sur disque millipore 0,45 μ . Enfin, nous avons séché la fraction insoluble à l'air et la pseudosolution par lyophilisation.

Sur les poudres ainsi obtenues, nous avons caractérisé les produits formés par spectrographie d'absorption infrarouge en utilisant la technique des pastilles au KBr. Pour la région du spectre comprise entre 4.000 et 2.800 cm^{-1} , nous avons aussi enregistré les spectres des poudres diluées dans le nujol ou l'hexachlorobutadiène afin d'éliminer l'action éventuelle de l'eau liée au KBr. De plus, on a enregistré les courbes d'analyse thermique différentielle (ATD) sous courant d'oxygène. La comparaison de ces courbes constitue, en effet, un moyen commode pour identifier les complexes formés entre les AF et des ions minéraux (DUPUIS et al., 1975).

III. — EVOLUTION DE GELS SILICO-MAGNESIENS MIS EN PRESENCE D'ACIDES FULVIQUES.

A. — EXAMEN DES SPECTRES INFRAROUGES.

Après attaque, afin d'identifier les composés des différentes phases, nous avons comparé leur spectre à celui des substances initiales ou susceptibles d'apparaître lors de la réaction (gel de silice, fulvates) (figure 1), produits dont les spectres sont déjà connus par ailleurs. Le spectre du gel silico-magnésien a été examiné par COUTY et PERRUCHOT (1980). Notons que la bande à 668 cm^{-1} attribuée par ces auteurs à la liaisons Si-O-Mg n'a jamais été observée sur les spectres de gels fraîchement préparés. Le spectre du gel de silice a été décrit par FARMER (1974), et VAN DER MAREL et BEUTELSPACHER (1976). En plus des bandes d'absorption signalées par ces auteurs, nous avons relevé une bande fine et caractéristique à 3.740 cm^{-1} (OH très peu liés). Le spectre des acides fulviques et celui des fulvates ont été analysés par DUPUIS et JAMBU (1969).

Parmi les produits résultant de l'action des acides fulviques sur les gels silico-magnésiens $[(\text{Mg})/(\text{Si})] = 2$, les spectres des poudres issues de la **fraction insoluble** (figure 11) montrent surtout les bandes du gel de départ, mais une faible quantité de complexe AF-Mg est présente. La bande de valence νOH , vers 3.200 cm^{-1} , est plus forte que sur le spectre du complexe AF-Mg seul. Cette différence traduit la formation de liaisons hydrogène entre le complexe et le gel.

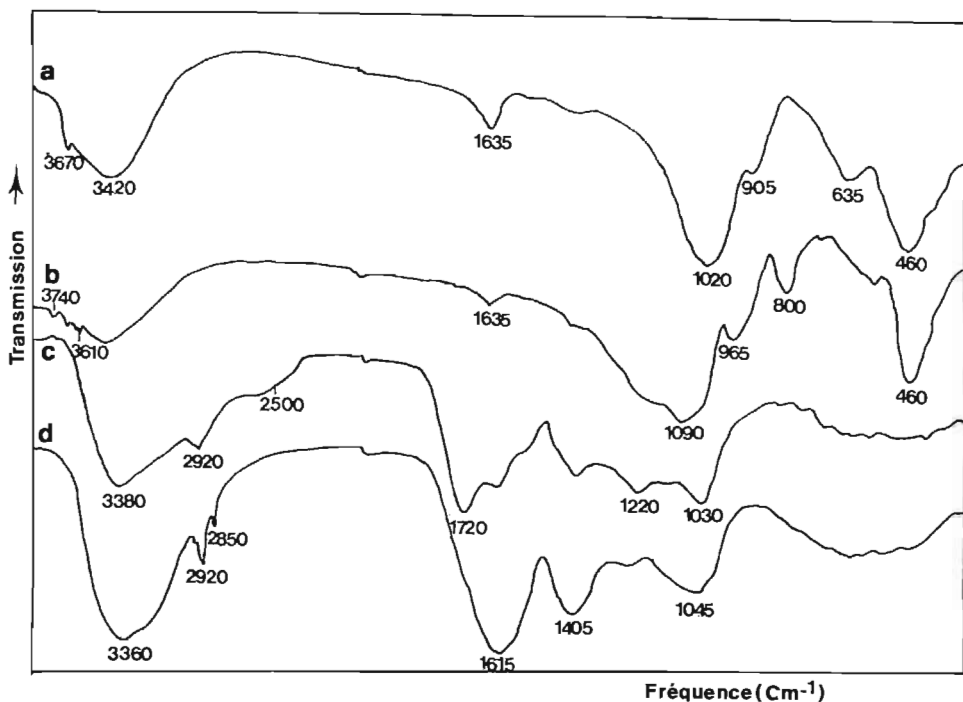


FIGURE I. — Spectres infrarouges/Infrared spectra of
 a - d'un gel silico-magnésien/a silicomagnésian gel
 b - d'un gel de silice/a silica gel
 c - des acides fulviques/fulvic acids
 d - du complexe acides fulviques-Mg/AF-Mg complex

La nature des produits identifiés dans les poudres issues de la **phase pseudosoluble** dépend du pH d'équilibre, c'est-à-dire, finalement, du rapport AF/gel de la préparation (figure II). A pH élevé (> 6,2), toute la matière organique est à l'état de complexe AF-Mg. A pH plus bas, on observe, à côté des bandes propres aux carboxylates, la bande de l'acide libre à 1.720 cm⁻¹. Son importance augmente à mesure que le pH décroît. Dans tous les cas, la bande de valence νOH vers 3.160-3.200 cm⁻¹ est présente comme dans le spectre du complexe AF-Mg, mais elle est beaucoup plus intense, même sur les spectres des poudres diluées dans le nujol. Ceci indique la formation de liaisons hydrogènes assez fortes entre les complexes et les gels obtenus par lyophilisation des pseudosolutions d'attaque. Les résultats obtenus par chauffage progressif des poudres le confirment. On constate, en effet, que la bande de 3.200 cm⁻¹ diminue fortement mais subsiste jusqu'à 400 °C au moins.

Dans les poudres lyophilisées, on a identifié deux sortes de gel. Les bandes dues au gel Si-Mg ne persistent que pour des préparations de pH élevé (> 6,2), mais les bandes caractéristiques du gel de silice apparaissent à tout pH. En fait, à pH élevé (> 6,2), leur présence n'est détectable qu'après un chauffage à 150 °C qui fait apparaître une bande O-Si-O caractéristique à 800 cm⁻¹. Entre pH 6,2 et 5,2, le gel de silice est toujours peu polymérisé car la bande Si-OH de 965 cm⁻¹ est assez forte tandis que la bande à 800 cm⁻¹ n'apparaît qu'après chauffage à 105 °C. Entre pH 5,2 et 4,1, contrairement à ce que l'on observe à ces pH en l'absence de matière organique, les bandes dues au gel de silice montrent une polymérisation beaucoup plus grande : bande assez forte à 800 cm⁻¹, disparition ou diminution de la bande à 965 cm⁻¹ et présence constante de la bande OH à 3.740 cm⁻¹.

B. — COURBES ATD SOUS OXYGENE (figure III).

Etudions tout d'abord les **produits initiaux ou susceptibles d'apparaître** lors de la réaction. Les gels Si-Mg donnent une courbe ATD avec un fort accident endothermique

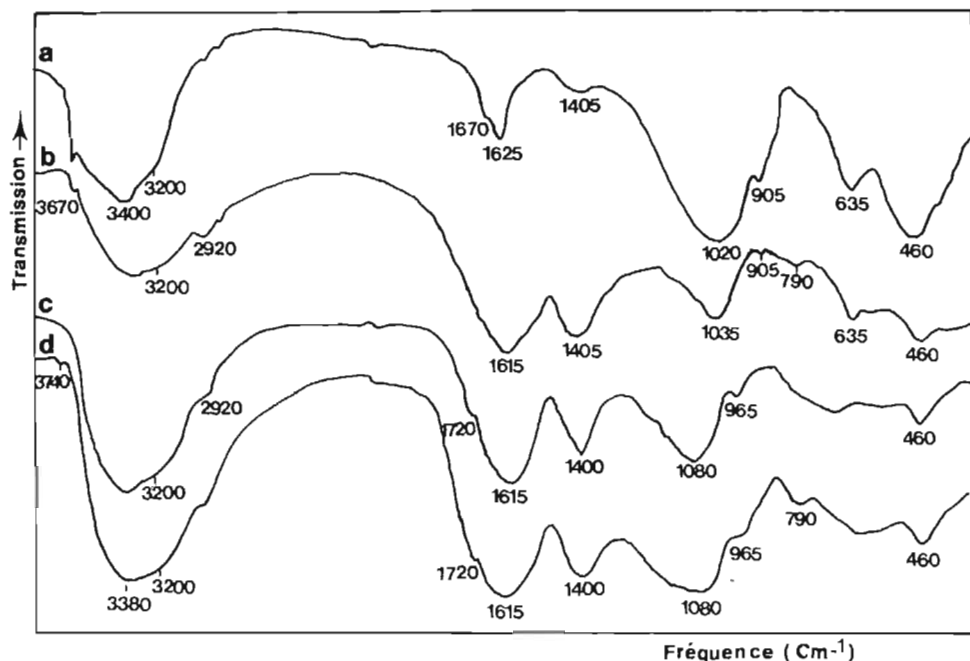


FIGURE II. — Spectres infrarouges des produits résultant de l'action des AF sur des gels silico-magnésiens/*Infrared spectra of products resulting from the attack of silicomagnesian gels by FA*

a - fraction insoluble/insoluble fraction

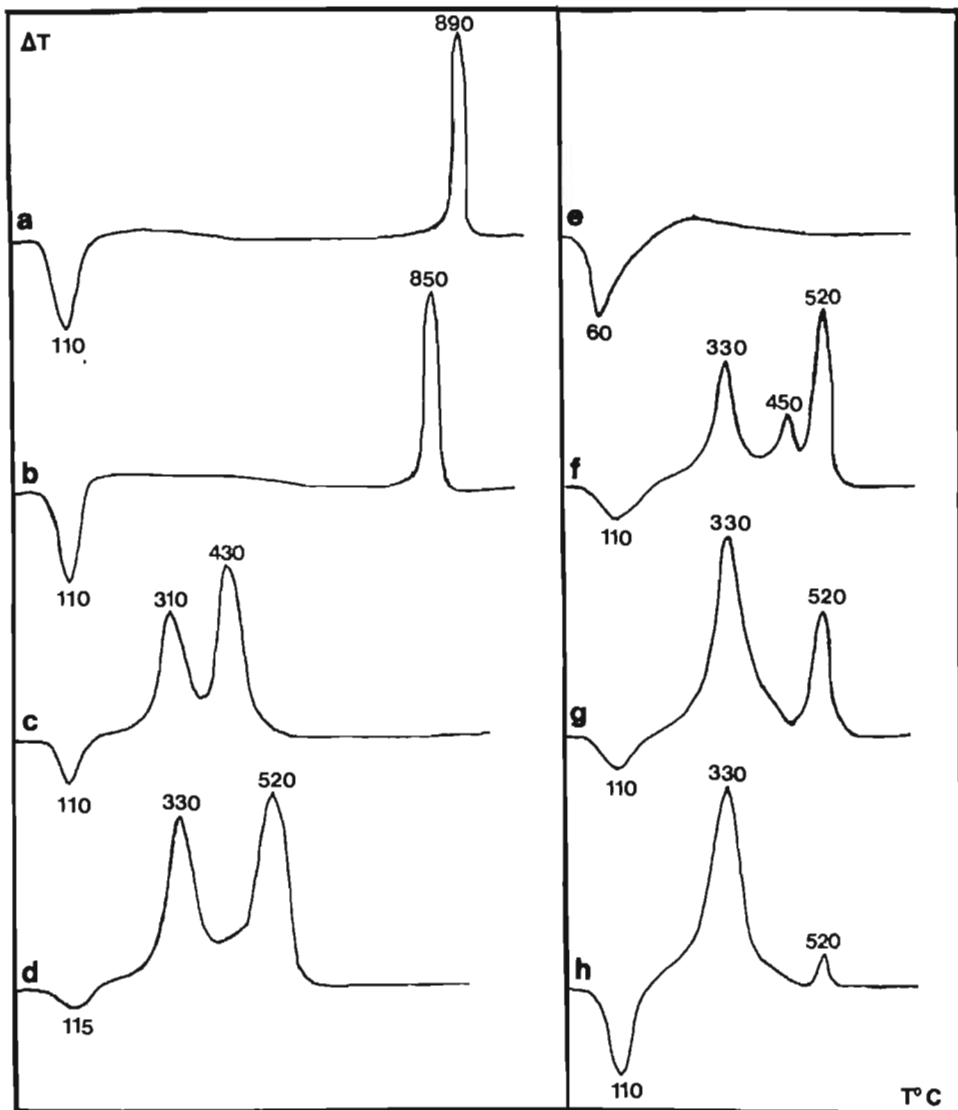
b - solution lyophilisée. pH d'équilibre entre 8,3 et 6,2. Chauffé 105 °C/lyophilized solution. pH at equilibrium between 8.3 and 6.2. Heated 105 °C

c - solution lyophilisée. pH d'équilibre 6,2 et 5,2. Non chauffé/ lyophilized solution. pH at equilibrium between 6.2 and 5.2. No heated

d - solution lyophilisée. pH d'équilibre 5,2 et 4,1. Non chauffé/ lyophilized solution. pH at equilibrium between 5.2 and 4.1. No heated

à 110 °C pour le départ de l'eau. Un pic exothermique fin et intense traduit la cristallisation des oxydes soit en forstérite à 890 °C (Mg_2SiO_4), soit en enstatite à 850 °C ($MgSiO_3$). La courbe ATD du gel de silice montre seulement un départ progressif de l'eau au cours du chauffage. Le complexe AF-Mg se décompose en deux étapes dont les maximums d'oxydation sont d'égale intensité et culminent à 330 et 520 °C. Pour l'acide seul, ces étapes sont maximums à 310 et 430 °C, la seconde étant plus intense que la première.

Après réaction des AF sur les gels, l'examen des spectres infrarouges des poudres issues de la phase insoluble nous a montré que la fraction minérale est surtout constituée du gel initial Si-Mg. Un fort pic endothermique, maximum à 110 °C, marque le départ de l'eau de ces produits. Au-dessus, on observe les pics d'oxydation maximums à 330 et 520 °C du complexe AF-Mg associé à la fraction minérale. Le rapport des intensités pic à 330 °C/pic à 520 °C, qui était voisin de 1 pour le complexe seul, est devenu très grand en présence de gel silico-magnésien. Au moyen de prélèvements effectués au cours du chauffage, on peut voir par spectrographie infrarouge que la rupture des liaisons OH reliant le gel au complexe organique se produit durant l'oxydation maximum à 330 °C. Cette rupture s'accompagne d'une décarboxylation partielle du complexe. En conséquence, le pic de 520 °C, étape où se produit normalement cette décarboxylation en l'absence de gel, devient très faible ou même nul.

FIGURE III. — *Courbes ATD/DTA curves*

— Produits initiaux/Initial products

a - gel silico-magnésien (Mg)/(Si) = 2/silicomagnesian gel (Mg)/(Si) = 2

b - gel silico-magnésien (Mg)/(Si) = 1/silicomagnesian gel (Mg)/(Si) = 1

c - acides fulviques/fulvic acids

d - complexe AF-Mg/AF-Mg complex

e - gel de silice/silica gel

— Produits résultant de l'action des AF sur un gel silico-magnésien/Products resulting from the attack of silicomagnesian gels by FA

f - solution lyophilisée (pH 6,2)/lyophilized solution (pH 6.2)

g - solution lyophilisée (pH 4,5)/lyophilized solution (pH 4.5)

h - fraction insoluble/insoluble fraction

Au total, l'existence de liaisons hydrogène entre le gel silico-magnésien et le complexe AF-Mg ne fait pas apparaître de pics nouveaux sur la courbe ATD du complexe. Seul le rapport d'intensité entre les deux étapes d'oxydation est modifié.

Par ailleurs, les spectres infrarouges nous ont montré que la fraction minérale du **lyophilisat issu de la phase soluble** se compose de gel Si-Mg et/ou de gel de silice selon le pH atteint. Quand le gel Si-Mg domine nettement (cas des solutions de pH voisin de 8), les courbes ATD sont assez semblables à celles des résidus insolubles de l'attaque. Mais, à pH plus bas, la silice se trouve libérée par fixation du magnésium sur les AF ; on observe alors sur les courbes ATD un pic supplémentaire maximum vers 450 °C.

Les spectres infrarouges des prélèvements effectués au cours du chauffage montrent que les liaisons hydrogène caractérisées par des bandes OH assez fortes vers 3.160 cm^{-1} subsistent jusqu'à 400 °C, mais qu'elles disparaissent après le pic exothermique maximum à 450 °C. Là encore, la rupture de ces liaisons entraîne une décarboxylation partielle des substances humiques. A pH encore plus bas, lorsque le gel de silice est en proportion très faible par rapport à la matière organique, on constate sur les courbes ATD que le pic à 450 °C s'affaiblit, puis disparaît (pH < 4,5). En effet, l'examen des spectres infrarouges nous a montré qu'à ce pH, le gel de silice est moins riche en groupements Si-OH (diminution de la bande à 965 cm^{-1}), ce qui limite les phénomènes d'adsorption.

IV. — ATTAQUE DES SILICATES MAGNÉSIENS PAR LES ACIDES FULVIQUES.

Après avoir examiné l'action des acides fulviques sur des gels silico-magnésiens, nous avons étudié l'influence de ces mêmes acides sur des minéraux cristallisés.

A. — FORSTERITE ET ENSTATITE SYNTHÉTIQUES.

Nous avons ajouté une quantité importante de minéral par rapport à la matière organique, soit 1.200 meq Mg/100 g AF.

1. Spectres infrarouges (figure IV) :

Les observations faites sont tout à fait comparables à celles qu'on relève lors de l'attaque des gels aux mêmes pH d'équilibre. Avec la forstérite, le pH atteint à l'équilibre des valeurs élevées (8,2-8,4) : la teneur en magnésium de la solution est alors de 580 meq/100 g AF. Avec l'enstatite, le pH reste acide et s'équilibre à 4,5 : dans ce cas, la quantité de magnésium libéré dans la solution ne correspond qu'à 230 meq Mg/100 g AF.

Pour les **résidus insolubles**, on identifie donc, à côté des bandes des minéraux non attaqués, les bandes caractéristiques du gel de silice, seul en présence d'enstatite, et accompagné d'un gel Si-Mg en présence de forstérite.

Dans le cas des **lyophilisats** issus des solutions d'attaque de la forstérite, la matière organique s'est entièrement saturée en magnésium tandis que la silice libérée passe à l'état de gel. Les dosages montrent que la quantité de magnésium libéré est supérieure au pouvoir complexant des AF (460 meq/100 g AF). Au cours du séchage de la pseudosolution, les cations en excès se lient à la silice pour donner un gel Si-Mg. Enfin, les divers gels apparus s'associent à la matière organique par des liaisons hydrogène. En présence d'enstatite, tout le magnésium libéré est complexé par la matière organique, tandis qu'il apparaît un gel de silice partiellement polymérisé qui, de ce fait, forme très peu de liaisons hydrogène avec la matière organique.

2. Courbes ATD (figure V) :

Elles sont comparables à celles obtenues en faisant réagir des AF sur des gels Si-Mg dans des conditions donnant le même pH d'équilibre.

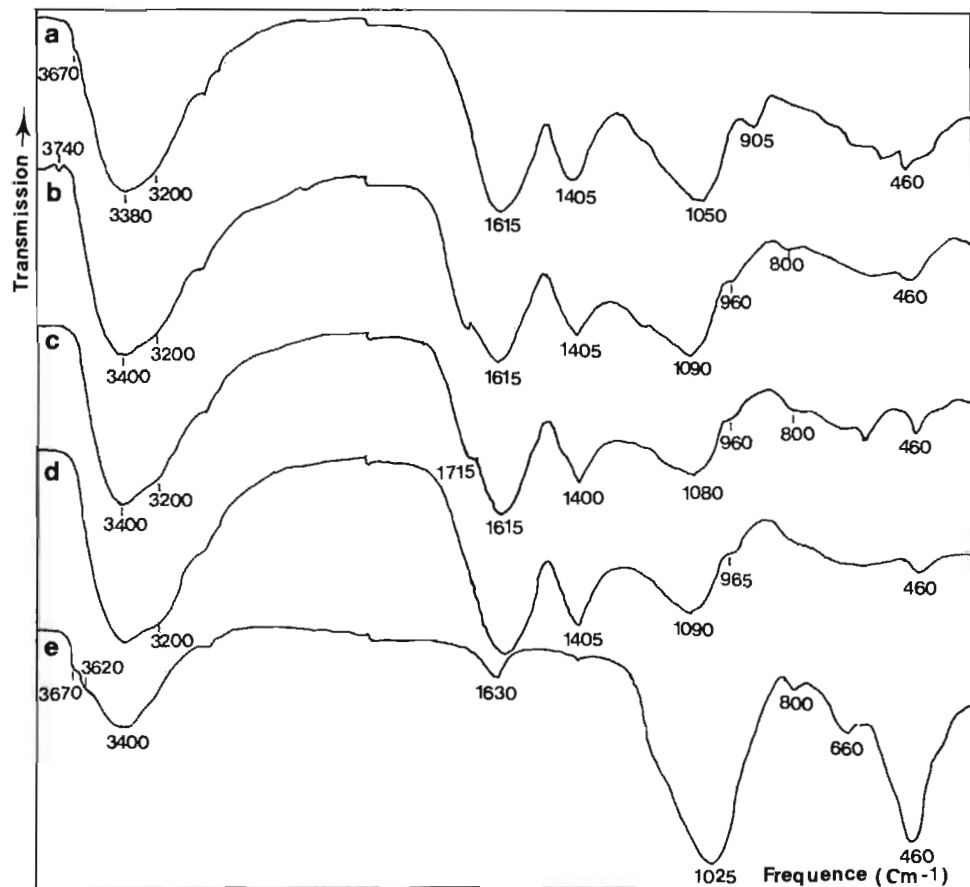


FIGURE IV. — Spectres infrarouges de solutions lyophilisées résultant de l'attaque par les AF/Infrared spectra of lyophilized solutions resulting from the attack by FA of

- a - forstérite (pH 8,2)/forsterite (pH 8.2)
- b - enstatite (pH 4,5)/enstatite (pH 4.5)
- c - olivine naturelle (pH 4,1)/natural olivine (pH 4.1)
- d - olivine naturelle (pH 5,3) natural olivine (pH 5.3)
- e - olivine naturelle (pH 5,8) après attaque H_2O_2 /natural olivine (pH 5.8) after H_2O_2 attack

B. — OLIVINE NATURELLE.

Alors que toutes les expériences précédentes ont été réalisées à partir d'acides fulviques d'anmoor calcaire, dans ce dernier cas, nous avons également testé l'influence d'acides fulviques d'horizon Bh de podzol. Ces derniers ont une acidité carboxylique plus forte et sont plus agressifs vis-à-vis des minéraux ; ils complexent plus de fer que ceux d'anmoor (tableau I).

La fraction insoluble isolée après attaque contient très peu de matière organique ; elle est surtout constituée d'olivine non attaquée. Dans le lyophilisat de la pseudosolution, nous avons cherché à voir comment la fraction minérale solubilisée (tableau 2) se lie à la fraction humique. Les rapports Fe/Si et Fe/Mg sont toujours supérieurs à ceux

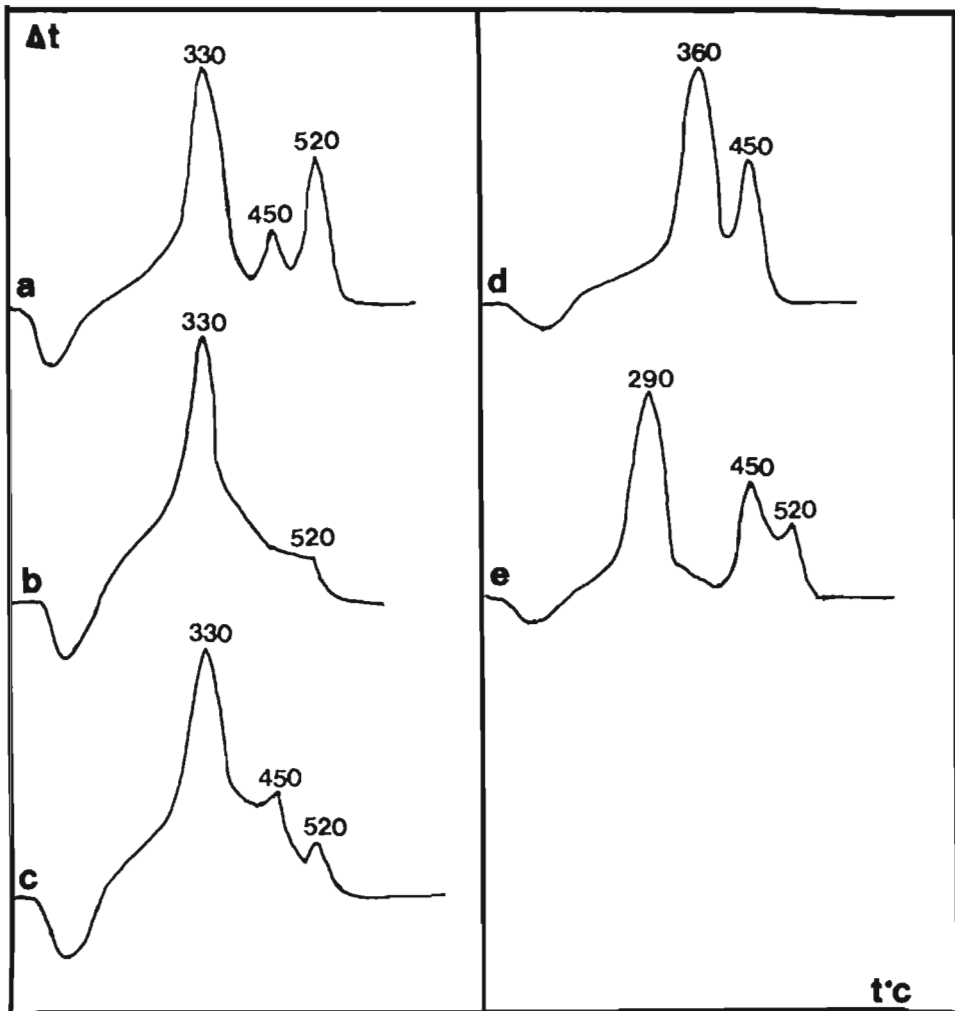


FIGURE V. — Courbes ATD des produits résultant de l'attaque par les FA de/DTA curves of the products resulting from the attack by FA of:

- a - torstérite (fraction soluble pH 8,2)/forsterite (soluble fraction pH 8.2)
- b - forstérite fraction insoluble)/forsterite (insoluble fraction)
- c - enstatite (fraction soluble pH 4,5)/enstatite (soluble fraction pH 4.5)
- d - olivine naturelle (fraction soluble pH 3,5)/natural olivine (soluble fraction pH 3.5)
- e - olivine naturelle (fraction soluble pH 4,8)/natural olivine (soluble fraction pH 4.8)

de l'olivine de départ : parmi les métaux présents, les AF complexent donc préférentiellement le fer.

1. Spectres Infrarouges du lyophilisat de la fraction dispersée (figure IV) :

Sur les spectres, on relève les bandes fortes des carboxylates, ce qui indique la formation de complexes entre les métaux libérés (Fe, Mg) et les AF. Mais, lorsque le pH d'équilibre des pseudosolutions reste acide (< 5), la saturation des fonctions

Echantillons	Cations métalliques introduits (meq) sous forme de minéral/100 g AF	% minéral attaqué (en poids)	Eléments dispersés (mg/l de solutions d'attaque)		
			Fe	Mg	Si
AF d'anmoor calcaire	200	n.d.	2,46	6,20	4,10
	400	65,6	4,57	11,60	7,50
	600	58,3	6,03	14,80	10,00
	800	55,3	7,03	17,80	11,93
	1000	46,3	7,41	19,00	12,58
	1200	46,3	7,35	19,00	13,23
AF d'horizon Bh de podzol	200	73,8	2,51	6,20	3,80
	400	71,8	6,47	13,80	9,37
	600	67,9	7,18	18,00	11,61
	800	62,5	8,26	20,00	13,55
	1000	56,8	7,65	19,00	12,26
	1200	41,9	7,26	18,40	13,23

TABLEAU 1. — Variation du taux d'attaque de l'olivine et du taux d'éléments dispersés en fonction de la quantité d'AF en pseudo-solution

Variation of the attack rate of olivine and of the dispersion rate of elements according to the quantity of FA in pseudo-solution

Echantillons	Cations métalliques introduits (meq) sous forme de minéral/100 g AF	pH à l'équilibre	[Mg]/[Si]	[Fe]/[Si]	[Fe]/[Mg]
Olivine saine			0,85	0,14	0,17
Olivine + AF d'anmoor calcaire	200	3,4	0,83	0,21	0,26
	400	4,1	0,89	0,22	0,25
	600	4,8	0,85	0,22	0,26
	800	5,3	0,86	0,22	0,26
	1000	5,5	0,87	0,22	0,25
	1200	5,6	0,83	0,21	0,25
Olivine + AF d'horizon Bh de podzol	200	3,5	0,94	0,19	0,20
	400	4,1	0,85	0,25	0,30
	600	5,0	0,89	0,23	0,26
	800	5,4	0,85	0,23	0,27
	1000	5,7	0,86	0,22	0,25
	1200	5,8	0,83	0,21	0,26

TABLEAU 2. — pH d'équilibre et rapports entre les éléments libérés

Equilibrium pH and ratio between released elements

carboxyliques n'est pas complète et les bandes caractéristiques des acides libres subsistent. Tout le magnésium libéré lors de l'attaque n'est donc pas lié aux fonctions COOH.

Sur les spectres obtenus au cours de stades successifs de chauffe échelonnés de 100 °C en 100 °C, on voit que les bandes d'absorption de la fraction minérale sont principalement celles d'un gel de silice. Celui-ci est peu polymérisé (bande Si-O-Si très faible à 800 cm^{-1}). Il peut donc facilement se lier aux AF par des liaisons hydrogène (bande large à 3.200 cm^{-1}). Après destruction de la matière organique par l'eau oxygénée à 100 °C, on obtient des spectres qui diffèrent avec le pH d'équilibre de la réaction d'attaque. Lorsque ce pH est inférieur à 5,5, le spectre présente les bandes caractéristiques d'un gel de silice. Quand le pH d'équilibre est supérieur à 5,5, on observe à la fois les bandes propres du gel de silice et celles du gel silico-magnésien. Cependant, la bande du gel Si-Mg de 635 cm^{-1} est remplacée par une bande d'égale intensité à 665 cm^{-1} . Cette bande, attribuée à la liaison $\text{SiO}_2\text{-Mg}$ par COUTY et PERRUCHOT (1980), pourrait indiquer un début d'évolution du gel vers l'état cristallisé.

2. Courbes ATD du lyophilisat de la fraction dispersée (figure V) :

On sait qu'au cours de l'ATD sous oxygène les complexes ferreux des AF s'oxydent à 360 °C (JAMBU *et al.*, 1981). De même, les associations par liaison hydrogène entre l'hydroxyde de fer et les AF donnent lieu à un effet exothermique maximum à 280-290 °C en présence de cations mono- ou divalents.

L'allure des courbes ATD obtenues à partir des poudres issues de la phase initialement dispersée varie avec le pH d'équilibre des préparations. Aux très bas pH (< 4,5), on relève les pics d'oxydation du complexe ferreux (360 °C) et de l'association matière organique-silice colloïdale (450 °C). A pH plus élevé, le fer passe à l'état d'hydroxyde ferrique colloïdal qui s'associe à la matière organique (à l'ATD, pic à 290 °C). Ce pic est toujours suivi d'un effet exothermique assez fort à 450 °C. Le pic de 520 °C, indice du complexe carboxylique AF-Mg, est faible ou nul.

Au total, les colloïdes minéraux associés à la matière organique par des liaisons hydrogène (gels de silice ou silico-magnésiens, hydroxydes de fer ou d'aluminium) (DUPUIS *et al.*, 1979 ; JAMBU *et al.*, 1981) provoquent une avance de la décarboxylation des complexes humiques lors du chauffage. Cette décarboxylation se produit lors de la rupture des liaisons hydrogène, à une température qui dépend de la nature du colloïde minéral.

V. — CONCLUSION.

Dans le milieu naturel, les minéraux magnésiens sont facilement attaqués par l'eau avec lessivage préférentiel du magnésium. Parmi les produits d'altération, il apparaît donc des phases de plus en plus riches en silice. Ainsi, selon LOUGHNAN (1969), l'olivine s'altère d'abord en serpentine qui évolue ensuite en saponite, puis en silice.

L'évolution peut être différente quand l'eau est chargée de substances humiques dispersées. Ainsi, lorsque l'on met un gel silico-magnésien, susceptible d'apparaître lors de l'altération, en présence d'une pseudosolution d'AF déminéralisés, ceux-ci extraient le magnésium et le fixent à l'état de complexes facilement mobilisables. Dans le même temps, la silice libérée passe en pseudosolution en quantité d'autant plus importante que le pH du milieu est plus bas, alors que le taux d'AF dissous est plus élevé.

La silice dispersée s'associe aux colloïdes organiques par des liaisons hydrogène. L'ensemble est thermiquement stable jusqu'à 450 °C. Cette association des deux colloïdes doit rendre la silice plus mobile et faciliter son élimination par lessivage.

Le degré de polymérisation de la silice libérée varie également avec le pH du milieu. Nulle en milieu très acide, la condensation débute vers pH 4, mais reste peu marquée. Dès que l'on approche de la neutralité, les AF présents en proportion réduite

ne peuvent plus complexer tout le magnésium libéré. L'excès, faiblement lié à la matière organique (sous une forme échangeable par exemple), se lie à la silice dès que l'on sèche les solutions d'attaque. On obtient alors, à côté du gel de silice, un gel silico-magnésien qui s'associe également avec la matière organique par des liaisons hydrogène. Mais, dans ce dernier cas, les liaisons sont thermiquement moins stables et se rompent vers 330 °C.

En présence de minéraux cristallisés synthétiques, l'attaque par les AF est beaucoup plus lente qu'en présence de gels amorphes. A teneur en AF égale, la forstérite est attaquée plus facilement que l'enstatite. C'est déjà vrai en présence d'eau pure du fait de l'énergie de liaison moindre qu'elle présente (LOUGHNAN, 1969). Le pH d'équilibre est beaucoup plus faible en présence d'enstatite qu'en présence de forstérite. Les produits issus de l'altération sont donc différents. Ainsi, après attaque de la forstérite par des AF, on identifie dans la poudre issue de la pseudosolution un gel de silice et un gel silico-magnésien. Après attaque de l'enstatite dans les mêmes conditions, il n'apparaît que du gel de silice, tout le magnésium libéré étant complexé par les AF.

L'attaque de l'olivine naturelle est plus difficile que celle des minéraux synthétisés au laboratoire qui sont peut-être moins bien cristallisés. Le taux d'altération augmente avec la teneur en fonctions acide carboxylique des AF utilisés et avec la valeur du rapport AF/minéral de l'essai. Lorsque la proportion d'AF par rapport au minéral est importante, tout le magnésium libéré est complexé tandis qu'il se forme un gel de silice. Lorsque la quantité d'AF présente est très réduite, ceux-ci sont rapidement saturés. L'excès de magnésium libéré se lie à la silice et donne un gel silico-magnésien au séchage.

Enfin, notons que les divers gels obtenus après altération rapide des minéraux sous l'influence des AF évolueront au cours du temps vers des formes cristallisées. La nature des produits formés variera certainement avec le pH du milieu et le rapport (Mg)/(Si) du gel initial.

Au total, la présence d'acides fulviques dans l'eau augmente la mobilité de la silice et accélère la libération du magnésium. En milieu naturel drainé et en présence de matière organique acide, l'altération sera très rapide. En milieu confiné, la présence d'AF conduit à des produits d'altération appauvris en Mg et Fe (comme en milieu lessivant), les ions métalliques libérés se trouvant séquestrés sous forme de complexes. Cependant, l'altération est restreinte et dépend de l'abondance des matières organiques présentes. La biodégradation des anions organiques peut la limiter.

SUMMARY

ACTION OF FULVIC ACIDS ON SILICOMAGNESIAN GELS
AND MAGNESIAN SILICATES

The effect of demineralized fulvic acids (FA) on silicomagnesian gels and on natural or synthetic magnesian silicates was studied. For that we used infrared spectroscopy and Differential Thermal Analysis (DTA).

With silicomagnesian gels, magnesium is released and complexed by FA. These complexes are characterized by DTA (peak at 520 °C). Their formation increases the mobility of magnesium. In the same time, silica pass into solution and is able to form associations by hydrogen bonding with organic colloids; that makes the silica more stable in pseudosolution. This colloidal association is thermically stable up to 450 °C (Fig. III).

With cristalline minerals the attack by FA is slower than with gel. Among magnesian silicates synthetized in the laboratory, forsterite is weathered easier than enstatite, as it happens with pure water. For the same initial FA/minerals ratio, pH at equilibrium is lower in presence of enstatite than in presence of forsterite; so the weathing products are not the same. After the attack of enstatite by FA, silica gel is formed and the whole magnesium released in the solution is complexed by FA. With forsterite, silicomagnesian gels is also formed beside silica gel. As this last gel, silicomagnesium gel forms associations by hydrogen bonding with FA. These bonds are broken down at about 300 °C during the heating by DTA and that break induce the oxydation of a large part of organic matter.

With natural olivine, which also contains Fe-II, FA complex iron preferentially to magnesium. The nature of the weathering products depends on the FA/mineral ratio. When this ratio is high (low pH), the weathering products are the same that those formed with enstatite. When this ratio is low, the weathering products are the same that those formed with forsterite.

In conclusion, in a well-drained environment, FA accelerate the weathering of magnesian minerals and increase the mobility of the products of alteration. In a confined environment, the complexation of magnesium by FA makes possible the formation of alteration products poorer in magnesium than the initial minerals.

Bibliographie

- COUTY R. et PERRUCHOT A. (1960) — Etude par spectroscopie infrarouge de quelques gels silico-magnésiens. *C.R. Acad. Sciences, Paris*, 290, série D, 551-553.
- DECARREAU A. et PERRUCHOT A. (1980). — Néof ormation argileuse au cours d'altérations expérimentales de forstérites en système ouvert. *Bull. Mineral*, 103, 344-347.
- DUPUIS T. et JAMBU P. (1969). — Etude par spectrographie infrarouge des produits de l'humification en milieu humifomorphe calcique. *Science du Sol*, 1, 23-35.
- IDUPUIS T., JAMBU P. et GARAI S M. (1975). — Caractérisation par ATD des complexes métalliques fulviques et humiques. *Journ. of Thermal Analysis*, 8, 1, 87-97.
- DUPUIS T., JAMBU P. et RIGHI D. (1979). — Réaction des acides fulviques avec des hydroxydes métalliques : cas des hydroxydes d'aluminium. *Pedologie*, XXIX, 2, 191-207.
- FARMER V. (1974) — The infrared spectra of minerals. Mineralogical Society, London, 539 p.
- JAMBU P., DUPUIS T. et RIGHI D. (1981). — Réaction des acides fulviques avec des hydroxydes métalliques : cas des hydroxydes de fer. C.R. Colloque international n° 303 du C.N.R.S. « Migrations organo-minérales dans les sols tempérés », Nancy, 1979, 297-304.
- LEMOIGNE F et TRICHET J. (1976). — Comparaison de la dissolution par l'eau et par des solutions contenant un composé organique (acétylacétone). Rôle de la dissociation des protons et de la complexation des cations. *Bull. Soc. Géol. France*, 18, 1, 81-90.
- LOUGHNAN F. (1969). — Chemical weathering of the silicate minerals. Elsevier, New-York Ed., 154 p.
- LUCE R., BARTLETT R. et PARK G. (1972). — Dissolution kinetics of magnesium silicates. *Geochim. et Cosmochem. Acta*, 36, 35-50.
- PEDRO G. et DELMAS A.-B. (1971). — Altération de l'olivine par lessivage à l'eau et la mise en évidence de trois grands domaines d'évolution géochimique. *C.R. Acad. Sciences, Paris*, 273, D, 1543-1546.
- ROBERT M., RAZZAGHE M., VICENTE M. et VENEAU G. (1979). — Rôle du facteur biochimique dans l'altération des minéraux silicatés. *Science du Sol*, 2-3, 153-174.
- VAN DER MAREL H.-W. et BEUTELSPACHER H. (1976). — Atlas of Infrared spectroscopy of clay minerals and their admixtures. Elsevier, Amsterdam, 386 p.