

# Rôle des composés amorphes dans le contrôle de la composition chimique des solutions du sol

Guilhem BOURRIÉ

(Laboratoire de Science du Sol, INRA, Rennes)

---

## SOMMAIRE

*Dans le cas des minéraux amorphes, la solubilité est modifiée par la taille des particules, la présence en solution de formes polynucléaires, l'influence des électrolytes. Lorsque leur composition varie, il faut utiliser le formalisme des solutions solides. Par contre, les études cinétiques montrent que le rôle protecteur des couches amorphisées de surface n'est pas significatif. Le rôle essentiel est donc de contrôler éventuellement un élément du milieu.*

## INTRODUCTION

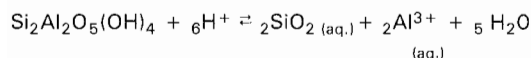
Les composés « amorphes », présents dans les andosols et les podzols et progressivement mis en évidence dans d'autres types de sol, posent le problème de leur définition et de leur rôle vis-à-vis des solutions. La notion d'amorphe est, par elle-même, une définition négative, qui regroupe des composés solides allant de l'état vitreux à des composés cryptocristallins. Cette catégorie regroupe d'autre part des composés à stoechiométrie bien définie, voire purs (par exemple, la silice amorphe,  $\text{Al}(\text{OH})_3$  amorphe,  $\text{Al}(\text{OH})_2 \text{H}_2\text{PO}_4$  amorphe, etc...) et des composés à stoechiométrie variable (opales, allophanes, hisingerites...). Pour les premiers, la notion de solubilité est bien définie, même si sa mesure est délicate, tandis que pour les seconds, il faut savoir, dans chaque cas, si on a affaire à des mélanges juxtaposant des minéraux différents avec éventuellement un ordre suffisant pour qu'on puisse les traiter comme des minéraux zonés ou s'il faut plutôt les considérer comme des solutions solides (idéales ou non idéales, régulières ou non...). Les amorphes peuvent adsorber des éléments étrangers à leur constitution, d'autant plus qu'ils présentent une grande surface d'échange et de nombreux groupements OH, ce qui leur permet de développer une charge électrique variable (BOWDEN et al. 1980). Je n'envisagerai pas ici ces phénomènes et me limiterai aux phénomènes de dissolution et de précipitation des minéraux amorphes envisagés sous l'angle de la formulation des équilibres hétérogènes amorphes-solution, en écartant en outre les composés organiques et l'aspect inhibition de croissance par des poisons. Il faut donc revenir à la règle des phases pour rappeler que :

1. Il ne peut pas y avoir plus de contraintes liant les concentrations des éléments en solution qu'il n'y a d'éléments, même si ces contraintes de solubilité n'obéissent pas toutes au formalisme classique des phases bien cristallisées.

2. Pour chaque phase solide, on peut définir le potentiel chimique de chaque pôle du mélange et appliquer l'équation de Gibbs-Duhem.

## I. COMPOSÉS AMORPHES A STOECHIMÉTRIE CONSTANTE

Lorsque la stoechiométrie du composé amorphe est constante, même si les coefficients stoechiométriques sont fractionnaires, on a affaire à un composé bien défini, c'est-à-dire qui se dissout ou se forme suivant une réaction connue, mais qui est susceptible de se former à la place d'un composé de même formule bien cristallisé, ou de coexister avec lui. On peut citer la silice amorphe, et les formes polymorphes de la silice par rapport au quartz  $\alpha$   $\text{SiO}_2$ , mais aussi les constituants kaoliniques, dont la solubilité varie selon l'origine du gisement, etc...



$$\log K = 7,02 \text{ à } 8,02 \text{ à } 25 \text{ }^\circ\text{C} \text{ (KITTRICK, 1980)}$$

Il est clair que la valeur prédictive des données de solubilité qui varient de plus de 1 unité logarithmique est faible. Alors que la solubilité de la gibbsite  $\text{Al}(\text{OH})_3$  est la même quelle que soit la taille des grains entre 0,05 et 50  $\mu\text{m}$  (HEMINGWAY et al., 1978), la solubilité de la kaolinite varie de  $\log K = 5,71$  pour une kaolinite bien cristallisée à  $\log K = 8,97$  pour la halloysite (ROBIE et al. 1978), à 25  $^\circ\text{C}$ , 1 atm., selon l'origine du minéral étudié.

### 1. INFLUENCE DE LA TAILLE DES PARTICULES

La différence de solubilité peut être reliée à l'énergie libre de surface du minéral et à la taille des particules (STUMM et MORGAN, 1970; PARKS, 1972) :

$$\Delta G = \frac{2 M \alpha \bar{\gamma}}{3} \left( \frac{1}{d_2} - \frac{1}{d_1} \right) \quad \text{où } M = \text{ poids moléculaire du solide}$$

$\rho = \text{ densité du solide}$   
 $\bar{\gamma} = \text{ énergie libre moyenne de surface}$   
 $d = \text{ dimension des particules}$   
 $\alpha = \text{ facteur de forme}$

Si bien que les valeurs de solubilité correspondent à  $d = \infty$ , alors que dans les sols il existe simultanément des particules de tailles différentes.

L'équation (1) permet de tenter de relier les distributions de taille des particules à des variations de solubilité, et de mesurer  $\bar{\gamma}$ , qui varie de 0,12  $\text{Jm}^{-2}$  pour un gel de silice hydraté à 0,89  $\text{Jm}^{-2} \pm 0,24 \text{Jm}^{-2}$  pour  $\text{CuO}$  (PARKS, 1972). ILLER (1979) donne de 0,05 à 0,10  $\text{Jm}^{-2}$  pour l'énergie interfaciale de la surface silice amorphe-eau.

Pour des particules non plus sphériques, mais hexagonales, telles que  $\text{Al}(\text{OH})_3$ , SMITH et HEM (1972) ont proposé des expressions reliant le taux de saturation de la solution à l'énergie interfaciale du bord  $\gamma_E$ , et obtiennent  $\gamma_E = 0,483 \pm 0,084 \text{Jm}^{-2}$  et  $\gamma_F = 0,140 \pm 0,024 \text{Jm}^{-2}$ . SARAZIN (1979) obtient ainsi, pour une microhalloysite, un contrôle de  $\text{Al}$  pour  $\log K = 7,34$  au lieu de  $\log K = 5,35$ , à 10  $^\circ\text{C}$  pour une halloysite bien cristallisée, avec  $\alpha = 10$ ,  $\bar{\gamma} = 0,2 \text{Jm}^{-2}$  et  $d = 0,006 \mu\text{m}$ .

### 2. RELATION AVEC LES FORMES MONOUCLÉAIRES ET POLYNUCLÉAIRES EN SOLUTION

Les minéraux amorphes sont le plus souvent associés à des formes solubles polynucléaires. C'est le cas des oxydes et hydroxydes de fer, d'aluminium, de la silice. C'est aussi le cas des sulfures. SMITH et HEM (1972) ont montré que, à partir d'une solution de perchlorate d'aluminium neutralisée par  $\text{NaOH}$ , initialement sursaturée par rapport à  $\text{Al}(\text{OH})_3$ , on obtient, à côté des formes mononucléaires de  $\text{Al}$  en solution, des formes polynucléaires formées d'arrangements d'hexagones d'ions  $\text{Al}$  en coordinence octaédrique comprenant 6  $\text{Al}$  puis 12, etc... jusqu'à des formes solides amorphes, puis la gibbsite microcristalline.

Dans les eaux de sources de Fougères, issues de sols bruns acides sur granite, l'aluminium est contrôlé par l'équilibre avec la gibbsite  $\text{Al}(\text{OH})_3$  compte tenu de l'existence en solution de formes polynucléaires telles que  $\text{Al}_{13}\text{O}_4(\text{OH})_{28}^{3+}$  (BOURRIÉ, 1981) en équilibre avec les formes monomères de Al. Le cas de la silice a été largement étudié (STUMM et MORGAN, 1970; ILER, 1979; RIMSTIDT et BARNES, 1980; MARSHALL, 1980 a, b; MARSHALL et WARAKOMSKI, 1980; GARCIA HERNANDEZ, 1981; CHEN et MARSHALL, 1982; MARSHALL et CHEN, 1982). Récemment, CARY et al., (1982) ont mis en évidence par spectroscopie RMN de  $^{29}\text{Si}$  qu'une partie de la silice peut être présente sous forme polynucléaire (dimère probablement  $\text{H}_6\text{Si}_2\text{O}_7$ ) bien en dessous de la limite de concentration admise jusqu'ici (« mur mononucléaire » de STUMM et MORGAN, 1970). Il est donc possible que  $\text{H}_4\text{SiO}_4$  (ou  $\text{SiO}_2$  aqueux, puisque le nombre de molécules d'eau d'hydratation n'est pas sûr, d'après WALTHER et HELGESON, 1977) ne soit pas la seule espèce à inclure dans les schémas réactionnels.

Si l'on tient compte seulement des espèces monomères classiques  $\text{H}_4\text{SiO}_4$  et  $\text{H}_3\text{SiO}_4^-$ , on peut être alors amené à surestimer l'activité de  $\text{H}_4\text{SiO}_4$ , donc les produits ioniques en solution.

Dans le cas des sulfures, qui présentent des minéraux amorphes et des composés à structure vitreuse (les verres de chalcogénures), il y a aussi en solution des espèces polysulfures, qui sont partiellement en équilibre et contrôlent le fer et le cuivre en solution dans les milieux réducteurs (BOULEGUE et al., 1982). D'après les règles de Zachariassen (1932) (PEYCHES, 1973) pour former un verre d'oxyde, il faut que les polyèdres partagent des oxygènes de sommet, mais pas d'arête ni de face commune et que l'oxygène ne soit pas lié à plus de deux cations (p.ex.  $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ ). Ceci correspond à l'existence en solution d'oxycations et d'oxyanions amphotériques tendant à se polymériser en solution et non pas à des ions secs ou hydratés tels que les alcalins ou alcalino-terreux s'incorporant directement dans des réseaux. Aussi bien sur le plan thermodynamique que cinétique, les espèces polynucléaires semblent donc un intermédiaire non négligeable entre amorphes et solution. DIBBLE et TILLER (1981) ont montré que la distribution des espèces aqueuses de la silice affecte la précipitation des zéolites.

A côté des complexes hydroxohomopolynucléaires, peuvent se former des complexes hydroxohétéropolynucléaires, comprenant des cations de nature différente, tels que les complexes aluminosiliciques, proposés par FARMER et FRASER (1979), WADA et WADA (1980), de formule  $(\text{Al}^{\text{VI}})_2 - \text{O} - \text{Si}(\text{OH}_3)^+$  considérés comme précurseurs des allophanes et de l'imogolite (FARMER et al., 1977; WADA, 1981). La stoechiométrie, la charge électrique et les conditions de stabilité de ces complexes ne sont pas encore sûres. On peut aussi citer les complexes du fer et des éléments de transition mis en évidence par NALOVIC et PEDRO (1979), CHAUVEL et al. (1976).

### 3. INFLUENCE DE LA COMPOSITION DE LA SOLUTION SUR LA SOLUBILITÉ

Si l'on définit simplement la solubilité par la quantité de matière dissoute à l'équilibre, la composition de la solution en électrolytes intervient en modifiant les activités des ions, et en formant des complexes ioniques. Ceci tend à augmenter la solubilité des minéraux hydrolysés. Ceci n'est pas spécifique des amorphes et peut être corrigé par des calculs d'équilibres homogènes classiques (FRITZ, 1975; BOURRIÉ, 1976). Mais dans le cas de la silice, MARSHALL et al. (1980), CHEN et MARSHALL (1982) ont montré que la concentration en électrolytes *abaisse* la solubilité de la silice amorphe, selon la loi classique de SETCHENOW (1892) :  $\log S/S^\circ = -Dm$  où D est caractéristique de l'électrolyte et dépend de la température. Ces auteurs ont donné des valeurs pour des sels de Na, K, Li, Mg, Ca,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  et  $\text{NO}_3^-$ , de 25 à 300 °C, pour m variant de l'eau pure jusqu'à la saturation en sel. Cet effet est classique pour les molécules neutres (« salting-out ») et bien relié au nombre d'hydratation des cations (fig. 1 et 2).

### 4. LA COEXISTENCE DE FORMES AMORPHES ET DE FORMES BIEN CRISTALLISÉES DE MÊME COMPOSITION

Cette coexistence est en soi en contradiction avec l'équilibre. Dans certains cas, la solution est contrôlée par les formes stables; par exemple, en milieu ferrallitique, SARAZIN et al. (1982) montrent que Fe et Al sont contrôlés par  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  et la kaolinite bien cristallisés. Dans ces conditions, les amorphes sont instables et alimentent la solution ou recristallisent. Dans d'autres cas, la forme stable se forme trop lentement et la concentration en solution continue à augmenter jusqu'à la saturation avec la forme amorphe (GARCIA HERNANDEZ, 1982).

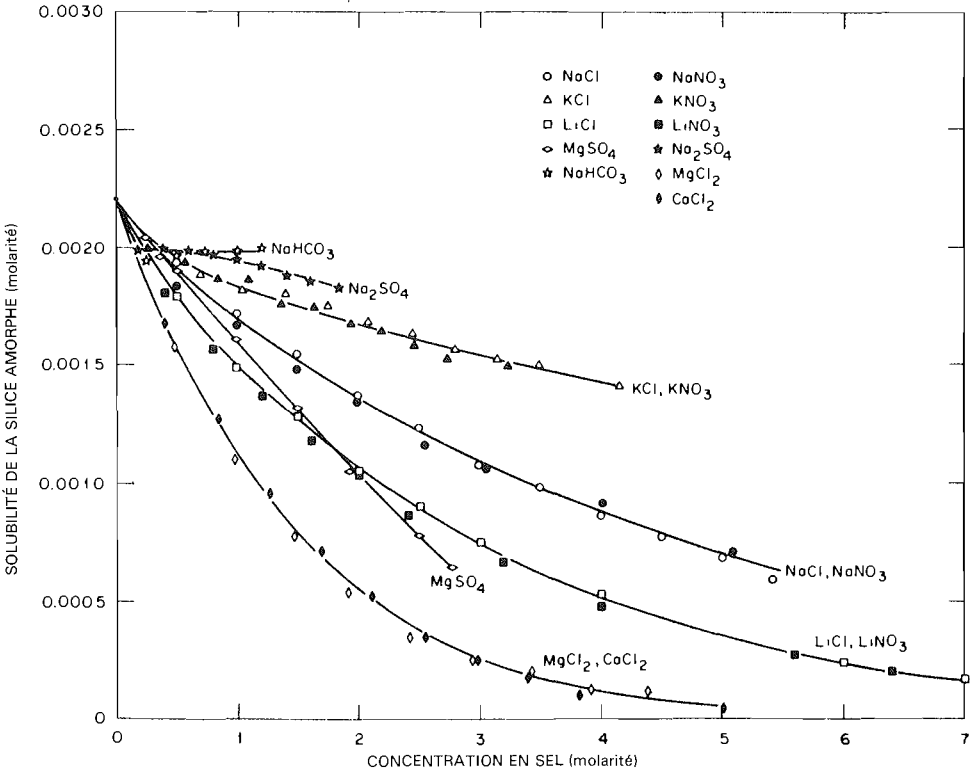


FIGURE I. — Solubilité de la silice amorphe dans les solutions aqueuses de sels à 25 °C, d'après Marshall et Warakomski (1980).

FIGURE I. — Amorphous silica solubility in aqueous salt solutions at 25 °C, from Marshall and Warakomski (1980).

II. COMPOSÉS AMORPHES A STOECHIOMÉTRIE VARIABLE

Les composés minéraux tels que les allophanes, l'imogolite, les composés « de type allophane » avec des rapports SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> variant de 0 à 2, les hisingerites, et aussi les opales qui admettent jusqu'à 5 % d'Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et 2 % de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, sont des minéraux dont la composition varie largement (WADA, 1980, 1981). La formulation de la solubilité de tels minéraux n'est pas aisée.

PACES (1983) a considéré l'équilibre entre un aluminosilicate et la solution, selon l'équation :

$$(Al(OH)_3)_{1-x} (SiO_2)_x + (3 - 3x) H^+ \rightleftharpoons (1 - x) Al^{3+} + x H_4SiO_4 + (3 - 5x) H_2O$$

aluminosilicate amorphe

et à l'équilibre :  $\log K = (1 - x) \log a_{Al^{3+}} + x \log a_{H_4SiO_4} + (3 - 3x) pH$

en supposant que de x = 1 (silice pure) à x = 0 (Al(OH)<sub>3</sub> pur), log K variait linéairement de la valeur de la silice amorphe (- 2,7) à celle de Al(OH)<sub>3</sub> (9,7), et d'autre part que x est relié au pH de la solution, c'est-à-dire que celui-ci est identique au pH de point de charge nulle (pH ZPC) défini par PARKS (1967) et tel que  $x = 1,24 + 0,135 pH$ . Ceci permet de calculer x à partir du pH de la solution et de tester l'équilibre.

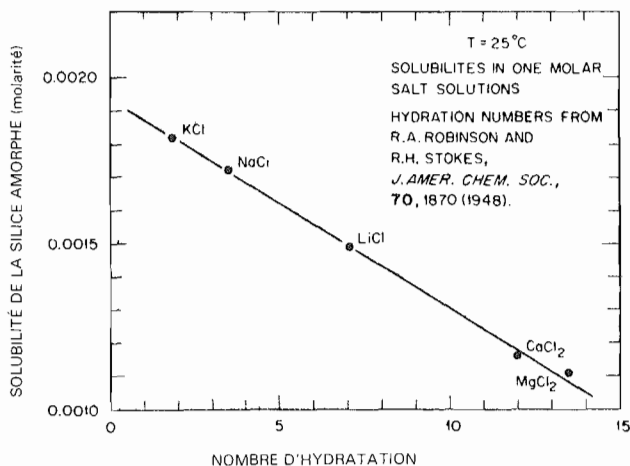
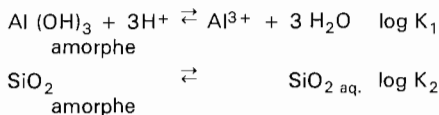


FIGURE II. — Solubilité de la silice amorphe dans une solution molaire de sel à 25 °C, en fonction du nombre d'hydratation des cations, d'après Marshall et Warakowski (1980).

FIGURE II. — Solubility of amorphous silica in one molar salt solution at 25 °C compared with some hydration numbers for cations, from Marshall and Warakowski (1980).

En réalité, il n'y a pas de raison de supposer que le pH d'une solution en présence d'un amorphe est justement égal au pH ZPC, ce qui a été souligné par WADA (1977) pour l'alophane et l'imogolite, et d'autre part, dans le cas d'une solution idéale, le log K ne varie pas linéairement entre les valeurs extrêmes. Si on considère une solution solide à deux pôles, il faut écrire une équation séparée pour chaque pôle :



avec, classiquement :

$$\begin{aligned} \log a_{\text{Al}^{3+}} + 3 \text{pH} &= \log K_1 + \log a_1 \\ \log a_{\text{SiO}_2 \text{ aq.}} &= \log K_2 + \log a_2 \end{aligned}$$

en supposant l'activité de l'eau égale à 1. Mais ici les activités des pôles solides  $a_1$  et  $a_2$  sont différentes de 1, car les minéraux précipitent dans une solution solide :  $a_1$  et  $a_2 < 1$ .

On a donc deux équations simultanées, et il faut exprimer  $a_1$  et  $a_2$  en fonction de la composition de la solution solide, c'est-à-dire des fractions molaires  $X_1$  et  $X_2$ , telles que  $X_1 + X_2 = 1$ , avec les conditions

$$\begin{aligned} a_1 &\rightarrow 1 \text{ quand } X_1 \rightarrow 1 \\ a_1 &\rightarrow 0 \text{ quand } X_1 \rightarrow 0 \end{aligned}$$

Les valeurs de  $K_1$  et  $K_2$  sont celles des pôles purs, donc connues. On a, de plus, en appliquant l'équation de Gibbs-Duhem :

$$X_1 d\mu_1 + X_2 d\mu_2 = 0 \quad (\text{STEINBERG et al., 1978})$$

$$\begin{aligned} \text{avec } \mu_1 &= \mu_1^0 + RT \ln a_1 \\ \mu_2 &= \mu_2^0 + RT \ln a_2 \end{aligned}$$

Si on suppose la solution solide idéale, on obtient :

$$a_1 = X_1 \quad a_2 = X_2 = 1 - X_1, \text{ d'où}$$

$$\log a_{\text{Al}^{3+}} + 3 \text{pH} = \log K_1 + \log \left( 1 - \frac{a_{\text{SiO}_2}}{K_2} \right)$$

et la solubilité de la solution idéale, c'est-à-dire de l'amorphe « parfait » (noté « gel ») est représentée par une courbe asymptotique aux deux valeurs  $\log K_1$  et  $\log K_2$ , dans le plan ( $\log a_{\text{Al}^{3+}} + 3 \text{pH}$ ,  $\log a_{\text{SiO}_2(\text{aq})}$ ) et peut donc être comparée directement aux solubilités des minéraux bien cristallisés

du même système (gibbsite, kaolinite, quartz) ou mal cristallisés mais de stoechiométrie constante ( $\text{Al}(\text{OH})_3$  amorphe, imogolite, silice amorphe) (Fig. 3) (Tableau I). Ce formalisme est cohérent avec la définition des solutions idéales et ne nécessite aucune hypothèse supplémentaire. D'autre part, ceci évite d'ajuster arbitrairement une « constante d'équilibre » à chaque « minéral » tel que  $\text{Al}(\text{OH})_3 \cdot 0,95 \cdot \text{SiO}_2 \cdot 0,05$ ;  $\text{Al}(\text{OH})_3 \cdot 0,99 \cdot \text{SiO}_2 \cdot 0,01$ , etc... En effet, on n'a le droit d'écrire une équation d'équilibre que si on peut définir le potentiel chimique du solide,  $\mu = \left( \frac{\delta G}{\delta m \text{ solide}} \right) P, T$ , solution

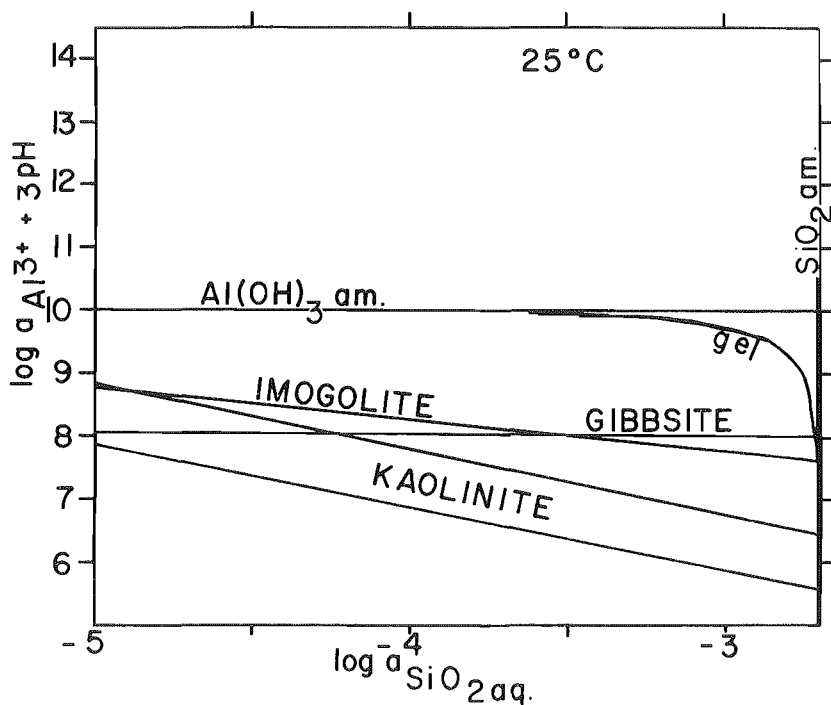


FIGURE III. — Diagramme d'équilibre dans le système  $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{H}_2\text{O}$ . Solubilité d'une solution solide idéale (« gel »), de l'imogolite, de  $\text{Al}(\text{OH})_3$  amorphe, de la gibbsite et de deux kaolinites (cf. tableau 1), à  $25^\circ\text{C}$ , 1 bar.

FIGURE III. — Phase diagram of the  $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{H}_2\text{O}$  system including gibbsite, kaolinite, imogolite, amorphous  $\text{Al}(\text{OH})_3$  and an ideal solid solution, (« gel »), at  $25^\circ\text{C}$  and 1 bar. Data from Table 1.

TABLEAU 1. — Produits de solubilité de quelques minéraux amorphes et bien cristallisés dans le système  $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{H}_2\text{O}$ .

TABLE 1. — Solubility products of some amorphous and well crystallized: minerals of the  $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{H}_2\text{O}$  system.

		0 °C	10 °C	25 °C	Réf.
$\text{Al}(\text{OH})_3$	gibbsite	9,615	8,947	8,047	1
$\text{Al}(\text{OH})_3$	amorphe		11 <sup>a</sup>	10,0	2
$\text{SiO}_2$	quartz	- 4,502	- 4,28 <sup>b</sup>	- 3,999	3
$\text{SiO}_2$	amorphe	- 2,994	- 2,88 <sup>b</sup>	- 2,714	3
$\text{Si}_2\text{Al}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$	kaolinite	8,16	7,11	5,71	1
$\text{Si}_2\text{Al}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$	kaolinite	9,73	8,8 <sup>c</sup>	7,43	4
$\text{SiAl}_2\text{O}_3(\text{OH})_4$	imogolite	-	-	12,53	5

dérivée partielle qui n'est définie que si la composition du solide est fixée.

Ce formalisme a été étendu aux solutions solides à plusieurs pôles (FRITZ, 1975; FRITZ, 1981; TARDY et FRITZ, 1981).

Dans de faibles limites, les solutions solides peuvent être considérées comme idéales et ceci a peu de conséquences sur l'élément majeur, *mais beaucoup sur l'élément mineur* qui s'incorpore déjà dans un solide alors que la solution est largement soussaturée par rapport au pôle mineur pur. Les amorphes jouent donc là un rôle important puisqu'ils sont plus tolérants que les minéraux bien cristallisés aux impuretés qui précisément empêchent ceux-ci de se former. Mais au fur et à mesure que la précipitation se poursuit, la non-idéalité de la solution solide entraîne un coût énergétique croissant. On a donc là le moyen, à partir de l'analyse de la solution en équilibre, de tester l'idéalité de la solution solide et de mesurer les coefficients d'activité des pôles, c'est-à-dire les rapports  $\lambda_1 = a_1/X_1$  et  $\lambda_2 = a_2/X_2$ , qui peuvent généralement s'écrire :

$$\ln \lambda_1 = - \frac{1}{RT} (\alpha_1 \frac{X_2^2}{2!} + 2 \beta_1 \frac{X_2^3}{3!} \dots) \text{ et l'analogie pour } \lambda_2. \text{ Si } \alpha = \beta = 0,$$

on a la solution solide idéale; si  $\beta = 0$  on a une solution solide régulière symétrique,  $\alpha_1$  et  $\beta_1$  ayant physiquement le sens des dérivées successives de l'énergie d'excès de mélange de la solution par rapport à la fraction molaire de  $X_2$  (FRITZ, 1975), mais actuellement on ne dispose pas de données expérimentales concernant ces énergies. Il faut donc des données supplémentaires quant à la continuité des compositions chimiques. On sait seulement qu'une concentration en silice élevée et un pH élevé favorisent la formation d'allophane, alors qu'une concentration basse et un pH < 5 favorisent l'imogolite (FARMER et al., 1977), qu'une activité de Al élevée favorise la formation d'allophane et d'imogolite (WADA, 1977).

**Comparaison avec les résultats naturels en milieu tempéré acide sur granite :** L'étude des eaux de sources de Fougères, où l'activité de l'aluminium a été calculée en tenant compte du complexe polynucléaire (BOURRIÉ, 1981), montre que les eaux issues de sols bruns acides sont soussaturées par rapport au gel, et que la limite supérieure de solubilité de l'aluminium est fixée par la gibbsite (fig. 4). Dans ce cas précis, les gels sont donc instables, comme en milieu ferrallitique (SARAZIN et al., 1982).

### III. ROLE PROTECTEUR DES AMORPHES ET DES COUCHES AMORPHISÉES

Le rôle protecteur des revêtements d'amorphes a été invoqué, par exemple dans les podzols pour expliquer la persistance des orthochlorites (ROSS, 1980). D'autre part, WOLLAST (1967) a invoqué l'amorphisation de la surface des feldspaths en voie d'altération pour rendre compte d'une cinétique de dissolution parabolique, par un contrôle de la vitesse par la diffusion en phase solide. Ce modèle a été étendu par HELGESON (1971, 1972) et PACES (1973).

L'étude de la surface de grains de feldspath en dissolution ou issus de sols (PETROVIC et al., 1976; PETROVIC, 1976; BERNER et HOLDREN, 1979; HOLDREN et BERNER, 1979; BERNER, 1981) montre cependant que la surface du grain n'est pas modifiée sur plus de  $15 \text{ \AA}$ , que le coefficient de diffusion des ions dans les revêtements argileux est de l'ordre de  $10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ sec}^{-1}$ , alors que selon le modèle de WOLLAST (1967), il faudrait une couche amorphisée de plusieurs centaines d'angströms et un coefficient de diffusion de l'ordre de  $10^{-15}$  à  $10^{-20} \text{ cm}^2 \text{ sec}^{-1}$ . D'autre part, si on élimine les particules les plus fines par HF, on observe une cinétique linéaire. BERNER (1981) conclut donc que c'est le broyage des grains qui crée une distribution de particules de tailles différentes et des zones à plus haute énergie qui se dissolvent plus rapidement, mais que la dissolution par elle-même ne procède pas par une première étape d'amorphisation de l'ensemble de la surface du grain. On peut remarquer cependant que, dans les sols, les grains sont toujours distribués selon des tailles différentes et qu'on peut donc s'attendre à ce que le processus soit globalement parabolique, même si le mécanisme élémentaire est linéaire.

1. BOURRIÉ (1981); 2. SARAZIN (1979); 3. HELGESON et al. (1978); 4. FRITZ (1981); 5. FARMER et al. (1979); a. extrapolé en supposant la même variation avec la température que pour la gibbsite; b. interpolé graphiquement d'après les valeurs à 0, 25, 60, 100 et 150 °C (réf. 3); c. interpolé linéairement entre 0 et 25 °C car la courbe obtenue pour la kaolinite entre 0 et 25 °C est peu différente d'une droite (réf. 1).

La précipitation d'amorphes sur des surfaces minérales sous forme de sphérules ou de formes tubulaires a d'autre part peu de chance de bloquer tout échange entre la solution et le minéral, notamment l'attaque du réseau par les protons, mais modifie les conditions d'agression par le contrôle d'un élément, Si, Al, Fe ou le pH.

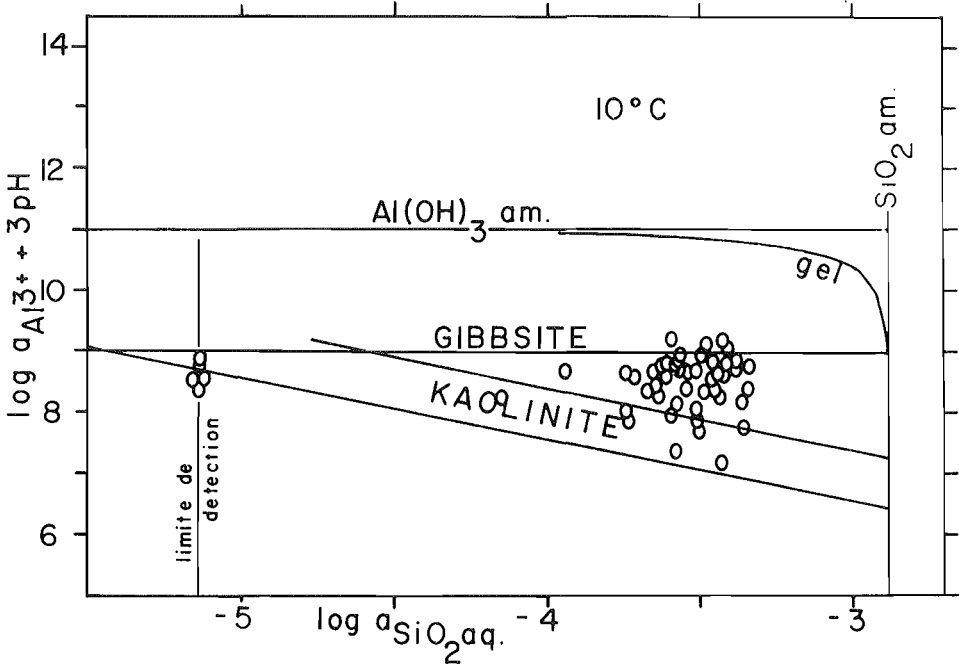


FIGURE IV. — Diagramme d'équilibre dans le système  $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{H}_2\text{O}$ . Solubilité d'une solution solide idéale (« gel ») entre  $\text{Al}(\text{OH})_3$  amorphe et  $\text{SiO}_2$  amorphe, de la gibbsite et de kaolinites, à  $10^\circ\text{C}$ , 1 bar (cf. tableau 1). Les points représentent la composition chimique des eaux de sources de Fougères (Bourrié, 1981), compte tenu de l'existence d'un complexe polynucléaire.

FIGURE IV. — Phase diagram of the  $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{H}_2$  system at  $10^\circ\text{C}$ , 1 bar. Dots indicate the chemical composition of spring waters from Fougères (Armorican Massif) (Bourrié, 1981), computed with provision for the existence of a polynuclear complex.

## CONCLUSION

Le contrôle de la composition chimique des solutions par les amorphes est encore mal établi; pour progresser, il est nécessaire de prendre un certain nombre de précautions concernant :

### 1. Le prélèvement des solutions et l'analyse :

Les analyses de solutions sont rares et le plus souvent incomplètes : Al non dosé (COEN et ARNOLD, 1972), ou dosé après filtration sur papier filtre ordinaire (méthode extrait de pâte saturée utilisée par WILKE et SCHWERTMANN, 1977), ou même après filtration à  $0,45 \mu\text{m}$  (WELLS et al., 1977). Compte tenu de la finesse des suspensions, si on veut doser l'aluminium dissous sans le surestimer, il faut filtrer le plus fin possible ( $0,025 \mu\text{m}$ , BOURRIÉ, 1981; GRIMALDI, 1981), ou même dialyser ( $1 \text{ nm}$ , SARAZIN, 1979), ce, dès le prélèvement, et acidifier immédiatement après filtration.



## 2. La nature des espèces dissoutes considérées :

La solubilité des amorphes Si, Al, Fe dépend du pH et ces trois éléments interagissent fortement, en présentant des formes polynucléaires, à côté des formes monomères. De plus,  $Al^{3+}$  et  $Fe^{3+}$ , compte tenu de leur charge électrique, ont des coefficients d'activité très inférieurs à 1, même dans des solutions diluées. Le fait d'assimiler les coefficients d'activité à 1 (WILKE et SCHWERTMANN, 1977) va aussi dans le sens de la surestimation des produits de solubilité. En tenant compte des formes polynucléaires, la sursaturation par rapport à la gibbsite passe de + 4,2 unité log à + 0,36, c'est-à-dire une valeur proche du seuil d'incertitude expérimentale sur le produit de solubilité (0,2 à 0,3) (BOURRIE, 1981).

Il faut tenir compte de l'influence des électrolytes présents tant sur les coefficients d'activité des ions, monomères ou polymères, que sur les molécules neutres (loi de Setchenow) comme la silice.

## 3. Le formalisme de la solubilité des minéraux à composition variable :

Le formalisme de la solubilité d'une phase pure ne s'applique pas aux minéraux dont la composition varie. Il faut donc utiliser un formalisme adapté aux solutions solides et ne pas tenter d'ajuster une valeur de solubilité à des solides non caractérisés comme espèces minérales distinctes sur le plan minéralogique.

## SUMMARY

### AMORPHOUS MINERALS AND CONTROL OF THE CHEMICAL COMPOSITION OF SOIL SOLUTIONS

*In order to assess if amorphous minerals — water interaction can be accounted for by solubility equilibria it is necessary: 1) to distinguish between constant or variable composition minerals; for the latter, solid solution formalism implies to write a particular equilibrium relationship for each end-member of the solid solution, which allows to use the independently determined data for the pure amorphous end members, altogether with ideal or regular solid solution hypotheses; 2) to take into account the influence of grain size upon the solubility; 3) to compute accurate activities of aqueous species, for which in addition to classical ion pair and activity coefficient calculation for monomeric species, polynuclear aqueous species must be considered. Those species are generally associated with amorphous minerals such as Si, Al, Fe oxides and hydroxides and sulphides. Moreover at high concentration present electrolytes were shown by Marshall et al. to decrease the solubility of amorphous silica according to Setchenow's law (fig. I and II). This allows to plot natural data of the chemical composition of spring waters in the classical equilibrium diagrams (fig. III and IV). Spring waters from Fougères (acidic brown soils on granite) appear to be undersaturated with respect to amorphous ideal solid solution in the Al-Si-H<sub>2</sub>O system and aluminium is more likely to be controlled by gibbsite.*

*In addition to their own new formation a possible geochemical role of amorphous minerals is a protective role of coatings on dissolving primary minerals or of amorphised surface layers of those minerals themselves. Kinetic studies show that this mechanism is not significant and that amorphous mineral coatings are not likely to limit proton or ion transfer. Moreover amorphous layers resulting from the collapse of the surface layers of the primary minerals are not thick enough to play a role. The essential geochemical role of amorphous minerals is thus to modify the chemical conditions in the milieu by controlling Si, Al, Fe or the pH, more than to constitute a physical barrier to diffusion processes.*

## Bibliographie

- BERNER R.-A., 1981. — In LASAGA (ed). Kinetics of geochemical processes, 111-134.
- BERNER R.-A. et HOLDREN G.-R.-Jr., 1979. — *Geochim. Cosmochim. Acta*, 43, 1173-1186.
- BOTTERO J.-Y., CASES J.-M., FIESSINGER F. et POIRIER J.-E., 1980. — *J. Phys. Chem.*, 84, 2933-2939.
- BOULEGUE J., LORD C.-J. III et CHURCH T.-M., 1982, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 46, 453-464.
- BOURRIÉ G., 1976. — *Sci. Géol. Mém.*, 52, 1978, 174 p.
- BOURRIÉ G., 1981. — In VAN OLPHEN et VENIALE (ed.). *Dev. in Sedimentology*, 35, ELSEVIER, 459-473.
- BOWDEN J.-W., POSNER A.-M. et QUIRK J.-P., 1980. — In THENG (ed). *Soils with variable charge*, 147-194, New Zealand Soc. Soil Sci.
- CARY L.-W., de JONG B.-H.-W.-S et DIBBLE W.-E. Jr., 1982. - *Geochim. Cosmochim. Acta*, 46, 1317-1320.
- CHAUVÉL A., PEDRO G. et TESSIER D., 1976. — *Science du Sol*, 2, 101-113.
- CHEN C.-T.-A. et MARSHALL W.-L., 1982. — *Geochim. Cosmochim. Acta*, 46, 279-287.
- COEN G.-M. et ARNOLD R.-W, 1972. — *Soil Sci. Soc. Am Proc.*, 36, 342-350.
- DIBBLE W.-E. et TILLER W.-A., 1981. — *Clays and Clay Min.*, 29, 323-331.
- FARMER V.-C. et FRASER A.-R., 1979. — In MORTLAND et FARMER (ed). 6<sup>th</sup> Int. Clay Conf., 1978, ELSEVIER, Amsterdam, 545-553.
- FARMER V.-C., FRASER A.-R. et TAIT J.-M., 1977. — *J. Chem. Soc. Comm.*, 13, 462-463.
- FRITZ B., 1975. — *Sci. Géol. Mém.*, 41, 1975, 152 p.
- FRITZ B., 1981. — *Sci. Géol. Mém.*, 65, 197 p.
- GARCIA HERNANDEZ J.-E., 1981. — INRA, Versailles, 213 p.
- GRIMALDI C., 1981. — Thèse ENSA, Rennes, 171 p.
- HELGESON H.-C., 1971. — *Geochim. Cosmochim. Acta*, 35, 421-469.
- HELGESON H.-C., 1972. — In MAC KENZIE et ZUSSMANN. *The feldspars*. Univ. Press, New York, 184-217.
- HEMINGWAY B.-S., ROBIE R.-A. et KITTRICK J.-A., 1978. — *Geochim. Cosmochim. Acta*, 42, 1533-1544.
- HOLDREN G.-R. Jr. et BERNER R.-A., 1979. — *Geochim. Cosmochim. Acta*, 43, 1161-1171.
- ILER R.-K., 1979. — *Wiley Interscience*, 866 p.
- KITTRICK J.-A., 1980. — *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 44, 139-142.
- MARSHALL W.-L., 1980. — *Geochim. Cosmochim. Acta*, 44, 907-913.
- MARSHALL W.-L., 1980. — *Geochim. Cosmochim. Acta*, 44, 925-931.
- MARSHALL W.-L. et CHEN C.-T.-A., 1982. — *Geochim. Cosmochim. Acta*, 46, 289-291.
- MARSHALL W.-L. et WARAKOMSKI J.-M., 1980. — *Geochim. Cosmochim. Acta*, 44, 915-924.
- NALOVIC L. et PEDRO G., 1979. — *Science du Sol*, 2-3, 195-207.
- PACES T., 1973. — *Geochim. Cosmochim. Acta*, 37, 2641-2663.
- PARKS G.-A., 1967. — In STÜMM (ed.). *Adv. Chem. Ser.*, 67, 121-160.
- PARKS G.-A., 1972. — *Amer. Miner.*, 57, 1163-1189.
- PETROVIC R., 1976. — *Geochim. Cosmochim. Acta*, 40, 1509-1522.
- PETROVIC R., BERNER R.-A. et GOLDHABER M.-B., 1976. — *Geochim. Cosmochim. Acta*, 40, 537-548.
- PEYCHES I., 1973. — In *Encyclopaedia Universalis*, T. 16, 906-907.
- RIMSTIDT J.-D. et BARNES H.-L., 1980. — *Geochim. Cosmochim. Acta*, 44, 1683-1699.
- ROBIE R.-A., HEMINGWAY B.-S. et FISHER J.-R., 1978. — *US Geol. Surv. Bull.*, 1452, 456 p.
- ROSS G.-J., 1980. — In THENG B.K.G. (ed). *Soils With variable charge*, 127-143, New Zealand Soc. Soil Sci.
- SARAZIN G., 1979. — Thèse, Paris, 169 p.
- SETCHENOW M., 1892. — *Ann. Chim. Phys.*, 6, 25, 225-270.
- SMITH R.-W. et HEM J.-D., 1972. — *US Geol. Surv. Water Supply Paper*, 1827 D.
- STEINBERG M., TOURRAY J.-C., TREUIL M. et MASSARD P., 1978. — *Géochimie I*, Doin, Paris, 275 p.
- STÜMM W. et MORGAN J.-J., 1970. — *Aquatic Chemistry* Wiley, New York, 583 p.
- TARDY Y. et FRITZ B., 1981. — *Clay Min.*, 16, 361-373.
- WADA K., 1977. — In DIXON et WEED (ed). *Minerals in Soil Environments*, 603-638, *Soil Sci. Soc. Am.*
- WADA K., 1980. — In THENG B.K.G. (ed). *Soils with variable charge*, 87-107, *New Zealand Soc. Soil Sci.*
- WADA K., 1981. — In VAN OLPHEN et VENIALE (ed). *Dev. in Sedimentology*, 35, 385-398.
- WADA S.-I. et WADA K., 1980. — *The J. of Soil Sci.*, 31, 457-467.
- WALTHER J.-V. et HELGESON H.-C., 1977. — *Am. J. of Sci.*, 277, 1315-1351.
- WELLS N., CHILDS C.-W. et DOWNES C.-J., 1977. — *Geochim. Cosmochim. Acta*, 41, 1497-1506.
- WILKE B.-M. et SCHWERTMANN U., 1977. — *Geoderma*, 19, 51-61.
- WOLLAST R., 1967. — *Geochim. Cosmochim. Acta*, 31, 4, 635-648.