

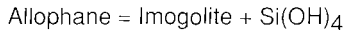
Altération expérimentale des cendres basaltiques dans l'oxalate d'ammonium $10^{-4}M$

GARCIA HERNANDEZ J.E. (*)
RODRIGUEZ RODRIGUEZ A. (*)

RÉSUMÉ

L'altération de cendres basaltiques vitreuses dans une solution d'oxalate d'ammonium $10^{-4}M$ a été étudiée expérimentalement à $25^{\circ}C$ grâce à un système de réacteurs à percolation.

Les phases néoformées sont l'imogolite, puis l'allophane si le temps de résidence de la solution s'accroît (régime de percolation cyclique). Les résultats soulignent le rôle important de la concentration en $Si(OH)_4$ de la solution d'altération ainsi que du temps de résidence dans la néogenèse de ces minéraux amorphes. De plus, nos résultats montrent la réversibilité de la réaction :



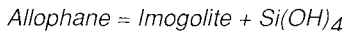
MOTS-CLÉS : cendre basaltique - allophane - imogolite - altération.

EXPERIMENTAL WEATHERING OF BASALTIC ASHES IN AMMONIUM OXALATE $10^{-4}M$

The experimental weathering of basaltic ashes almost entirely composed of volcanic glass has been studied in ammonium oxalate $10^{-4}M$ at $25^{\circ}C$ in a system of percolation reactors (Fig. 1).

Weathering has produced an amorphous gel since the first days of the experiment. Imogolite was identified in this gel by its morphology (Fig. 3), I.R. spectroscopy, D.T.A., X-microanalysis and X.P.S. spectroscopy (Fig. 4). It shows an excess of Fe ($Fe_2O_3 = 51\%$) and Al ($SiO_2/Al_2O_3 = 0,93$) in its composition ; this has been thought to be due to the development of Al-Fe oxide nuclei on which the imogolitic gel develops.

A complementary experiment has been conducted by cyclic percolation, in which the weathering solution is reinjected in the reactor (progressive saturation). In this case the secondary phase is exclusively allophanic (Fig. 5) ; this fact shows experimentally the influence of the residence time on the mineralogical nature of amorphous gels and the reversibility of the reaction :



KEY-WORDS : basaltic ash - allophane - imogolite - weathering.

INTRODUCTION

L'étude des minéraux amorphes associés à l'altération des matériaux volcaniques, et spécialement des cendres, a été largement discutée dans la bibliographie (WADA et INOVE, 1974 ; WADA, 1977). En revanche, la formation de ces minéraux amorphes a été peu étudiée en relation avec la dissolution du verre volcanique, qui est pourtant le composant majeur de ces cendres.

(*) Departamento de Edafología. Universidad de La Laguna. 38204 La Laguna, Tenerife, Espagne.

Pour nos expériences, nous avons utilisé le matériel cinétique en régime percolatif proposé par DELMAS (1979) pour des minéraux cristallins et notamment l'olivine, puis par GARCIA HERNANDEZ (1981) pour la cristobalite, ainsi que par GONZALEZ BONMATI *et al.* (1985) pour l'augite. Ce dispositif nous a permis d'apporter des données nouvelles, relatives au mécanisme d'altération des matériaux volcaniques vitreux et à la néogénèse des minéraux associés.

Le protocole expérimental choisi permet d'évaluer le rôle de la matière organique soluble et complexante, tant pour ce qui concerne la dissolution du verre que pour la néoformation des phases secondaires, responsables d'une grande partie des propriétés des sols associés et spécialement des andosols.

L'oxalate d'ammonium en milieu acide (pH = 3) a déjà été utilisé par SCHWERTMANN (1964) et WADA (1977) pour l'étude de la dissolution sélective des minéraux amorphes tels que l'allophane.

MATÉRIAUX ET MÉTHODES

Le matériau utilisé était une cendre basaltique extraite d'un cône volcanique (Montagne d'Izaña) dans l'île de Tenerife (Canaries). L'échantillon appartient à la série III basaltique décrite par FUSTER *et al.* (1968).

La roche a d'abord été broyée puis tamisée pour retenir la fraction sableuse dont la granulométrie est comprise entre 2 et 0,05 mm. Les résultats de l'analyse minéralogique effectuée sous le microscope pétrographique, ainsi que les caractéristiques physiques et chimiques, sont donnés dans le tableau I. Le diffractogramme de poudre obtenu par les rayons X confirme la composition minéralogique établie sous le microscope. On peut constater la très haute teneur de la roche en verre, ce qui en fait un matériel idéal pour l'étude que nous nous proposons.

Les cendres étudiées sont des cendres basaltiques (mafiques) si l'on se réfère aux critères de composition proposés par MIDDLEMOST (1973) et SHOJI *et al.* (1975) pour la classification des matériaux pyroclastiques.

Le dispositif expérimental utilisé est un ensemble de 11 réacteurs en téflon, thermostatés à $25 \pm 0,01^\circ\text{C}$ (Fig. 1). La solution d'attaque était l'oxalate d'ammonium 10^{-4}M ; le pH était de 5,70.

Le principe consiste à tracer une courbe cinétique à partir des concentrations mesurées en solution. La concentration et le temps sont liés par la relation :

$$t = V/Q = \int_0^c \frac{dc}{f(c)} \quad (1)$$

La relation entre le volume poral et les densités apparente et réelle est exprimée par l'équation :

$$V = V_{ap} - V_r = m (1/d_{ap} - 1/d_r) \quad (2)$$

où : t = temps de résidence V = volume poral Q = débit de solution
 c = concentration f(c) = fonction cinétique de dissolution
 m = masse d = densité V_{ap} = volume apparent V_r = volume réel

Tableau I : Caractéristiques des cendres basaltiques.

Chemical and mineralogical composition of basaltic ashes.

ANALYSE CHIMIQUE	
SiO ₂	45,97
Al ₂ O ₃	15,31
TiO ₂	2,68
Fe ₂ O ₃	11,52
CaO	14,76
MgO	5,73
MnO	0,24
K ₂ O	1,80
Na ₂ O	4,06
	<u>102,07%</u>

Densité apparente (B.E.T.) = 0,844 g.cm⁻³
 Densité réelle = 2,357 g.cm⁻³
 Masse de matériel = 56 g

ANALYSE MINÉRALOGIQUE (microscope pétrographique)				
Fraction dense (d>2,9)				
Taille (mm)	Verres %	Olivines %	Pyroxènes %	G.D.I. %
2 - 1	100	—	—	—
1 - 0,2	97,8	0,6	0,6	—
0,2 - 0,1	98,0	0,5	1,0	0,5
Fraction légère (d<2,9)				
Taille (mm)	Verres %	Feldspaths %	Carbonates %	G.D.I. %
2 - 1	100	—	—	—
1 - 0,2	99,5	—	—	0,5
0,2 - 0,1	98,4	0,6	—	1,0
0,1 - 0,05	88,56	1,64	0,3	9,5

(G.D.I. = grains d'identification difficile)

A partir des valeurs de densité et de masse indiquées dans le tableau I, on obtient :

$$t \text{ (heures)} = 42,55/Q(\text{cm}^3/\text{h}) \quad (3)$$

L'état limite de la dissolution (solubilité) a été obtenu en système fermé sans agitation et thermostaté à 25±0,01°C, avec une relation solide/solution 1/10.

Le fer a été analysé par spectroscopie d'absorption atomique et la silice par colorimétrie.

Les valeurs indiquées représentent la moyenne d'au moins quinze valeurs différentes mesurées sur des prises journalières. L'écart-type était inférieur à 4%, une fois atteint le régime stationnaire, environ 75 jours après le début de l'expérience.

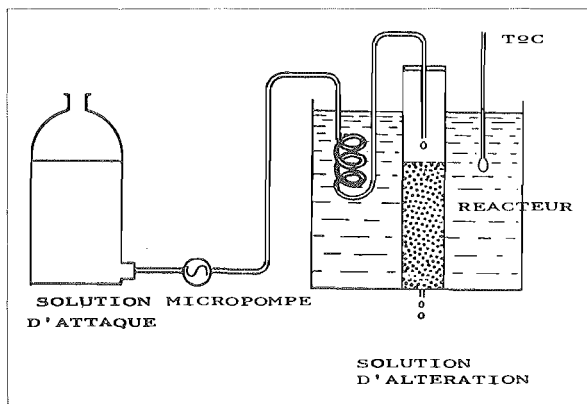


Figure 1 :
Schéma du dispositif
Sketch of experimental
device

RÉSULTATS ET DISCUSSION

Dans le tableau II sont reportés les résultats obtenus pour la dissolution dans les réacteurs de percolation.

Dès les premiers stades de l'interaction, on peut observer la formation d'un gel floconneux qui traverse le filtre placé à la base des réacteurs (0,80 microns). Cette précipitation se produit à partir du réacteur 8, correspondant au point F dans la courbe des concentrations en silice (Tabl. II et Fig. 2) et coïncide avec la précipitation du fer. Ce gel se disperse seulement en milieu HCl et sous l'action des ultrasons.

Tableau II : Résultats de la dissolution des cendres basaltiques dans l'oxalate d'ammonium $10^{-4}M$ (concentrations ppm).

Composition of the solution obtained by weathering of basaltic ashes in ammonium oxalate $10^{-4}M$ at $25^{\circ}C$.

Réacteur	t (h)	SiO ₂	Fe	pH
1	0,93	0,36	0,19	7,43
2	1,17	0,19	0,12	7,36
3	1,37	0,45	0,21	7,45
4	1,56	0,20	0,14	7,38
5	2,53	0,44	0,23	7,35
6	4,31	0,89	0,43	7,47
7	6,30	1,37	0,37	7,50
8	16,93	2,62	0	7,62
9	23,88	3,82	0	7,69
10	46,35	6,32	0	7,89
11	158,50	11,86	0	7,97

Sous le microscope électronique à transmission (MET), ce gel présente les caractéristiques morphologiques des fibres d'imogolite (Fig. 3). On observe également de petites particules de verre altéré. La taille des fibres entre aussi dans les limites communément acceptées (100-300 Angströms - YOSHINAGA *et al.* (1968) ; WADA et YOSHINAGA (1969) ; WADA *et al.* (1970) ; CRADWICK *et al.* (1972)).

Le spectre IR du produit, préalablement séché dans P_2O_5 , montre les bandes caractéristiques de l'imogolite, particulièrement celle à 348 cm^{-1} selon FARMER *et al.* (1977).

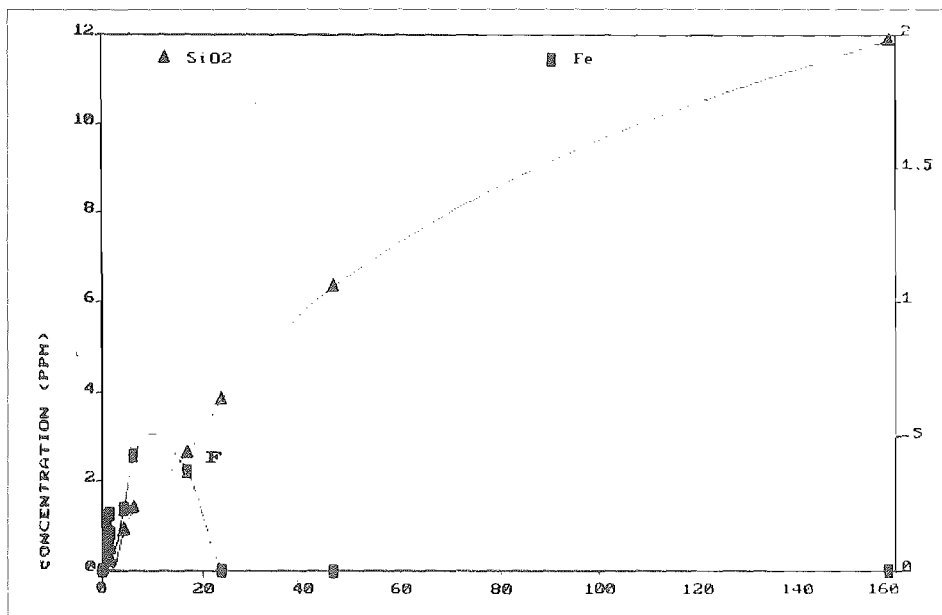


Figure 2 : Variation de la concentration de SiO_2 et Fe en fonction du temps pendant la dissolution des cendres basaltiques dans l'oxalate d'ammonium.

Variation of SiO_2 and Fe concentration vs. time during the dissolution of basaltic ashes in ammonium oxalate 10^{-4}M at 25°C .

L'analyse thermique différentielle révèle des réactions endothermiques à 200 et 400°C et exothermiques à 800°C , caractéristiques de l'imogolite (YOSHINAGA et AOMINE, 1962).

La valeur obtenue en pot fermé pour la solubilité, soit $11,4$ ppm de SiO_2 est en parfait accord avec la limite de $11-12$ ppm de SiO_2 donnée par WADA et AOMINE (1973) pour les produits amorphes avec des relations $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ proches de l'unité.

La composition du gel, obtenue par la microsonde X au STEM, donne un rapport $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 0,93$, légèrement inférieur à celui d'une imogolite idéale, égal à 1. Par ailleurs, il contient une proportion importante de fer ($\text{Fe}_2\text{O}_3 = 51\%$) qui pourrait être sous forme de goëthite fibreuse, ainsi que le signalent NAKAI et YOSHINAGA (1980) pour les andosols japonais et écossais. Une goëthite alumineuse a également été mise en évidence par THOMASSIN (1984), grâce à l'analyse ESCA (XPS) et à la sonde ionique (SIMS), à la surface d'un verre altéré expérimentalement. Ceci suggère que l'aluminium en excès, par rapport à l'imogolite, est associé au fer dans une phase amorphe ou très mal cristallisée, puisque la microdiffraction d'électrons ne montre aucune organisation cristalline.

Par ailleurs, l'analyse ESCA effectuée sur la surface révèle une accumulation externe de silice (Fig. 4) et l'absence de fer en surface.

WADA et MATSUBARA (1968) et WADA et AOMINE (1973) signalent que la formation d'imogolite se produit par la désilicification de l'allophane. Il est intéressant de constater, selon nos résultats, que l'apparition de l'imogolite, à partir du point F, n'est pas précédée de l'apparition d'une phase intermédiaire allophanique.



Figure 3 : Imogolite obtenue par altération.
SEM photograph of newly formed imogolite.

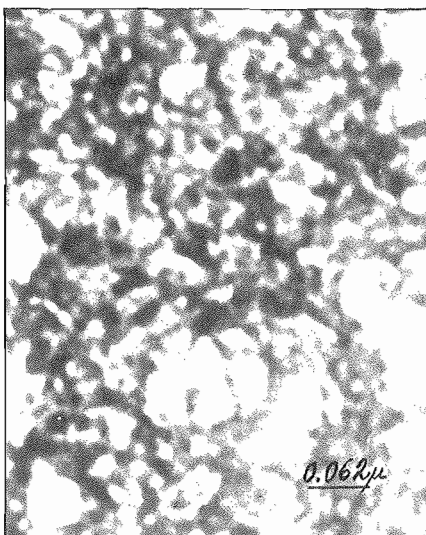


Figure 5 : Allophane obtenue par percolation cyclique.
SEM photograph of allophane obtained by cyclic percolation

Il a été montré qu'il existe une relation entre le flux et la genèse d'imogolite et d'allophane (YOSHINAGA et YAMAGUCHI, 1970) ; GENSE, 1973 ; QUANTIN, 1974). L'imogolite se formerait pour les flux les plus forts, alors que l'allophane se formerait lorsque le régime est plus faible.

Nous nous sommes alors demandés s'il serait possible d'obtenir la formation d'allophane ou de mélanges d'allophane et d'imogolite, en augmentant le temps de résidence de la

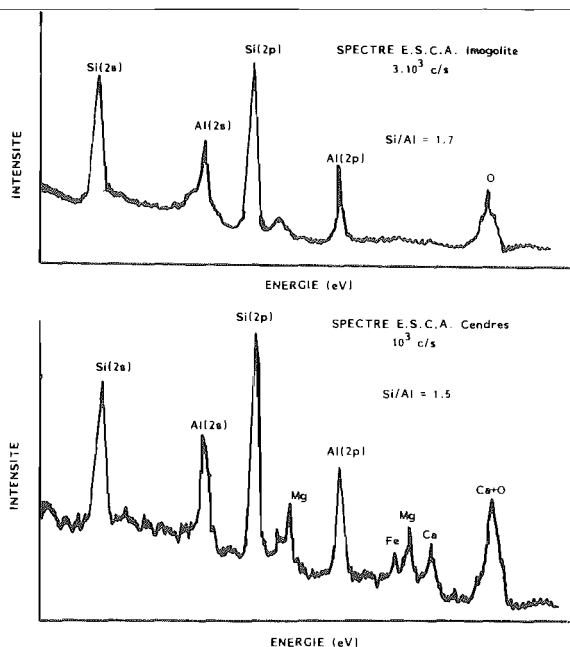


Figure 4 : Spectres ESCA de l'imogolite et des cendres de référence.
 ESCA spectra of imogolite and of its parental basaltic ashes.

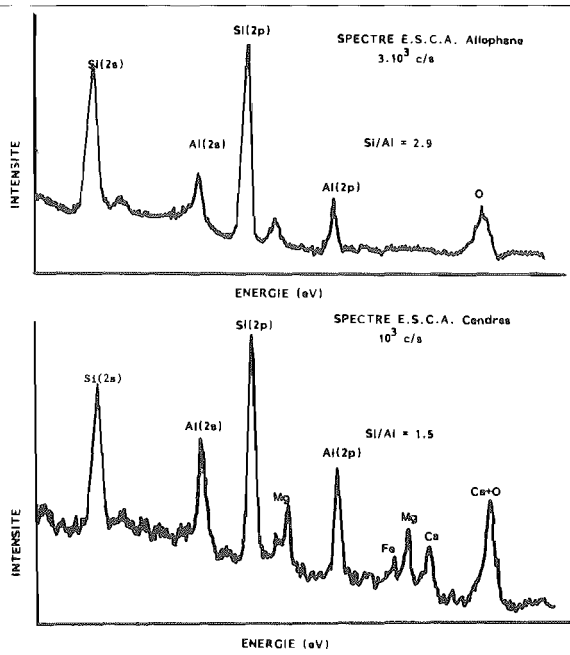


Figure 6 : Spectres ESCA de l'allophane et des cendres de référence.
 ESCA spectra of allophane and of its parental basaltic ashes.

solution. Pour ce faire, nous avons réalisé une nouvelle expérience en régime de percolation cyclique. Au cours de cette expérience, réalisée avec un seul réacteur, le débit était de 5 cm³/h et la solution d'altération, contenant de l'imogolite, était réinjectée dans le réacteur de façon continue pendant 3 mois.

Dans ce cas, l'étude au MET a permis d'observer la formation exclusive d'allophane (Fig. 5). Par ailleurs, la concentration en silice de la solution (2,4 ppm SiO₂) est inférieure à celle qui a été mesurée pour l'expérience en système fermé, sans agitation (11,4 ppm de SiO₂). Ce fait est interprété comme le résultat de l'absorption de Si(OH)₄ dans la structure de l'allophane (WADA et INOUE, 1974). En effet, le spectre ESCA obtenu pour l'allophane (Fig. 6) indique un rapport Si/Al plus élevé (2,9) que pour l'imogolite (1,7) (Fig. 4).

CONCLUSIONS

L'altération d'un verre volcanique de composition basaltique en présence d'oxalate d'ammonium dans un système de réacteurs de percolation conduit à la formation d'imogolite. Ceci nous permet de conclure que l'allophane ne constitue pas nécessairement une phase intermédiaire précédant la formation de l'imogolite au cours du processus d'altération du verre.

La réaction : Allophane = Imogolite + Si(OH)₄

a un caractère réversible du fait que les fibres d'imogolite peuvent se transformer en globules d'allophane dans un système à percolation cyclique (resilicification progressive).

REMERCIEMENTS. – Nous remercions le docteur P. BAILLIF (Département des Sciences de la Terre de l'Université d'Orléans) pour la réalisation des spectres ESCA et le docteur J.-L. CROVIER (CNRS, Strasbourg) pour ses suggestions et l'aide apportée à l'amélioration du français.

Reçu pour publication : Mars 1989

Accepté pour publication : Mai 1990

BIBLIOGRAPHIE

- CRADWICK P.D.G., FARMER V.C., RUSSELL J.D., MASSON C.R., WADA K., YOSHINAGA N., 1972. – Imogolite, a hydrated aluminium silicate of tubular structure. *Nature Phys. Sci.*, **240**, 187-189.
- DELMAS A.B., 1979. – *Etude expérimentale du phénomène de dissolution des sels simples et des silicates. Approche cinétique*. Thèse Doctorat d'Etat, Univ. Paris VI, INRA Versailles, 260 p.
- ESWARAN H., 1972. – Morphology of allophane, imogolite and halloysite. *Clay Min.*, **9**, 281-285.
- FARMER V.C., FRASER A.R., RUSSELL J.D., YOSHINAGA N., 1977. – Recognition of imogolite structures in allophanic clays by infrared spectroscopy. *Clay Min.*, **12**, 55-57.
- FUSTER J.M., ARANA V., BRANDLE J.L., NAVARRO M., ALONSO V., APARICIO A., 1968. – *Geología y vulcanología de las islas Canarias*. Tenerife, Instituto Lucas Mallada, C.S.I.C., Madrid.

- GARCIA HERNANDEZ J.E., 1981. – *Interprétation cinétique de la géochimie d'altération de la silice à basse température (25°C)*. Thèse, INRA Versailles, 213 p.
- GENSE C., 1973. – Conditions de formation de l'imogolite dans les produits d'altération de roches volcaniques basiques de l'île de la Réunion. *Bull. Groupe Fr. Argiles*, T. XXV, 79-83.
- GONZALEZ BONMATI J., VERA GOMEZ M.P., GARCIA HERNANDEZ J.E., 1985. – Kinetic study of the experimental weathering of augite at different temperatures. *In : Volcanic Soils. Catena Supplement*, 7, 47-61.
- MIDDLEMOST E.A.K., 1973. – A simple classification of volcanic rocks. *Bull. Volcan., Serie II*, 36, 382-397.
- NAKAI M., YOSHINAGA N., 1980. – Fibrous gæthite in some soils from Japan and Scotland. *Geoderma*, 24, 143-158.
- QUANTIN P., 1974. – Genèse et évolution des substances minérales amorphes et cristallisées dans les andosols des Nouvelles Hébrides. *Trans. 10th. Int. Cong. Soil Sci.*, Moscow, VII, 37-43.
- SCHWERTMANN U., 1964. – The differentiation of iron oxides in soil by extraction with ammonium oxalate solution. *Z. Pflanzenernähr. Bodenkd*, 105, 192-202.
- SHOJI S., KOBAYASHI S., YAMADA I., MASUI J., 1975. – Relationships between the geochemistry of ferromagnetic component and the chemical properties of airborne pyroclastic materials. *J. Japan Assoc. Min. Econ. Geol.*, 70, 12-24.
- THOMASSIN J.H., 1984. – *Etude expérimentale de l'altération des verres silicatés dans l'eau douce et en milieu océanique. Apport des méthodes d'analyse de surface des solides*. Thèse Univ. Orléans, 215 p.
- WADA K., 1977. – Allophane and Imogolite. *In : J.B. Dixon & S.B. Weed Eds. Minerals in Soil Environments*, 603-638. Soil Sci. Soc. Amer., Madison (USA).
- WADA K., MATSUBARA I., 1968. – Differential formation of allophane, imogolite and gibbsite in the Katami pumice-bed. *Trans. 9th. Int. Congr. Soil Sci.*, Adelaïde, III, 123-131.
- WADA K., YOSHINAGA N., 1969. – The structure of imogolite. *Am. Mineral.*, 54, 50-71.
- WADA K., YOSHINAGA N., YOTSUMOTO H., IBE K., AIDA S., 1970. – High resolution electron micrograph of imogolite. *Clay Min.*, 8, 487-489.
- WADA K., AOMINE S., 1973. – Soil development on volcanic materials during the Quaternary. *Soil Sci.*, 116 (3), 170-177.
- WADA K., INOUE A., 1974. – Adsorption of monomeric silica by volcanic ash soils. *Soil Sci. Plant. Nutr.*, 20 (1), 5-15.
- YOSHINAGA K., AOMINE S., 1962. – Imogolite in some Ando soils. *Soil Sci. Plant. Nutr.*, 8 (3), 22-29.
- YOSHINAGA K., YOTSUMOTO H., IBE K., 1968. – An electron microscopic study of soil allophane with an ordered structure. *Am. Mineral.*, 53, 319-323.
- YOSHINAGA K., YAMAGUCHI M., 1970. – Occurrence of imogolite as gel film in the pumice and scoria beds of western and central Honshu and Hokkaido. *Soil Sci. Plant. Nutr.*, 16, 215-223.

