

Applications de la thermogravimétrie à l'étude des sols carbonates

R. Guennelon

► **To cite this version:**

R. Guennelon. Applications de la thermogravimétrie à l'étude des sols carbonates. 29. Congrès de Chimie Industrielle, 1956, Paris, France. hal-02859551

HAL Id: hal-02859551

<https://hal.inrae.fr/hal-02859551>

Submitted on 8 Jun 2020

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Applications de la thermogravimétrie à l'étude des sols carbonatés (*)

par R. GUENNELON

L'analyse thermogravimétrique appliquée à l'étude des sols doit permettre de différencier les différents sels (carbonates, sulfates, chlorures) présents, alors que l'analyse chimique ne permet de doser que les anions et les cations, sans pouvoir identifier les combinaisons.

Les carbonates (Ca et Mg) sont facilement dissociables, le carbonate de sodium l'est également en présence de catalyseurs ; le sulfate de calcium présente un début de dissociation au-dessous de 1.000° en présence de SiO₂. L'application semble possible, avec des déterminations quantitatives, pour des sols salés et carbonatés. L'utilisation de l'analyse thermique différentielle doit permettre d'obtenir des précisions.

I. — BUT DE L'ÉTUDE ENTREPRISE

Les techniques de l'analyse des sols donnent des renseignements sur leur composition globale. Il n'y a pas de réactifs appropriés permettant d'avoir une idée précise de la répartition des espèces minéralogiques et, en particulier, les carbonates ne peuvent être différenciés. De la même manière, les sulfates ne peuvent être déterminés que globalement sans qu'on puisse les relier aux cations Ca⁺⁺, K⁺ ou Na⁺.

Lorsque les quantités de carbonates ou de sulfates autres que CO₃Ca et SO₄Ca sont faibles, nous n'avons pas grand intérêt à tenter de les mettre en évidence ; au contraire, dans le cas de sols sur roches dolomitiques, sur marnes gypseuses, pour des sols salés ou à alcalis, on a en présence les anions CO₃[—], SO₄[—] et Cl[—] et les cations Ca⁺⁺, Mg⁺⁺, Na⁺, K⁺, en quantités importantes. Ces cations pouvant exister également à l'état d'ions échangeables, ou entrer dans des combinaisons chimiques telles que les silicates, les quantités dosées par voie chimique (attaque acide, fusion alcaline, attaque fluorhydrique) ne donnent pas une idée des combinaisons sous lesquelles ils sont présents dans les sols.

Le titrage de l'anion CO₃[—] par voie volumétrique n'est valable que lorsqu'un seul carbonate est présent.

On peut, à la rigueur, titrer l'acide carbonique de la somme CO₃Ca + CO₃M₂ (où M est un métal alcalin), sans savoir les proportions approximatives de ces carbonates, car le dosage de Ca ou de M ne serait valable que si d'autres combinaisons les renfermant n'existaient pas.

La présence de CO₃Mg complique également le problème puisque ce carbonate n'est pas décomposé dans les conditions de réalisation des dosages volumétriques de l'ion CO₃[—] (acide chlorhydrique dilué froid).

Par contre, le comportement thermique des carbonates alcalins et alcalino-terreux, a fait déjà l'objet de nombreux travaux, tant sur produits synthétiques que sur roches et sels minéraux. Des possibilités très grandes sont, en effet, offertes, si l'on envisage les pertes de poids subies au cours du chauffage par des échantillons contenant ces différents corps. Les températures de dissociation ou de volatilisation sont suffisamment séparées, dans certains cas, pour que l'identification et le dosage soient possibles.

II. — ÉTUDE DE LA DÉCOMPOSITION THERMIQUE DES CARBONATES ET CERTAINS AUTRES SELS

Les carbonates alcalins et alcalino-terreux sont dissociables par la chaleur avec dégagement de CO₂.

Pascal donne, comme températures de dissociation sous la pression atmosphérique, dans l'air, 817° et 230°, pour CO₃Ca et CO₃Mg.

Les carbonates alcalins ne peuvent être dissociés dans la limite des températures utilisées en thermogravimétrie et dans les conditions naturelles de pression.

(*) 29^e Congrès de Chimie Industrielle (Paris, 1956). Section de Chimie Agricole.

Communication de Roger Guennelon, Chargé de Recherches au Centre de Recherches Agronomiques du Sud-Est à Avignon (Vaucluse).

Le comportement thermique des différents carbonates et de quelques autres sels pouvant se trouver dans certains types de sols, sera donc rapidement passé en revue.

A) Dissociation thermique de CO_3Ca

La décomposition de CO_3Ca sous la pression atmosphérique intervient à 898° . La température de début de réaction se situe aux alentours de 790° , la fin de la

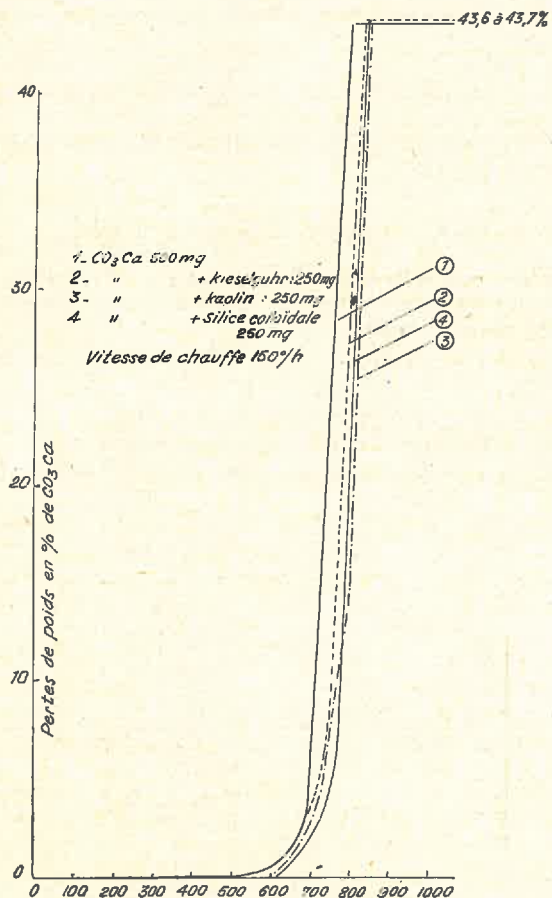


Fig. 1. — Pyrolyse de CO_3Ca seul et en présence d'autres substances.

réaction a lieu à une température très variable, bien qu'elle se détermine sur la courbe d'enregistrement d'une façon plus précise que la température de début.

Toutefois, en présence de certains corps tels que la silice, le gaz carbonique pourrait être déplacé avant dissociation thermique, ce qui expliquerait les différences observées pour des échantillons variés de matériaux calcaires :

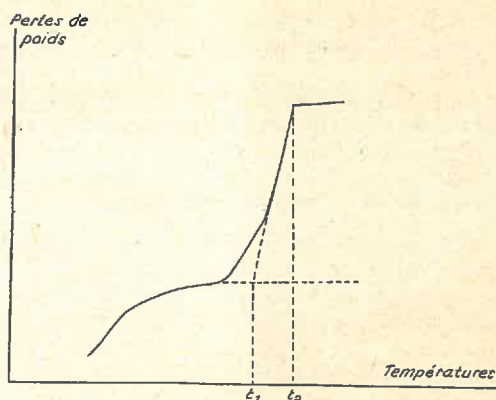
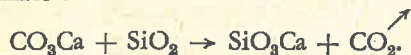


Fig. 1 bis. — Températures de début (t_1) et de fin (t_2) de dissociation.

On a donc examiné l'action de la silice calcinée (kieselguhr), du kaolin, de la silice colloïdale sur le thermogramme de CO_3Ca (fig. 1). La courbe de CO_3Ca pur a été effectuée avec 500 mg de matière, les autres couches avec 750 mg dont 500 de CO_3Ca ; ceci explique la différence de 30 à 50° que l'on observe pour la fin de la réaction (t_2). Les températures de début de dissociation sont de 670° - 680° pour CO_3Ca seul, de 600° à 650° pour CO_3Ca avec des éléments étrangers. La température de début de dissociation est définie par l'inter-

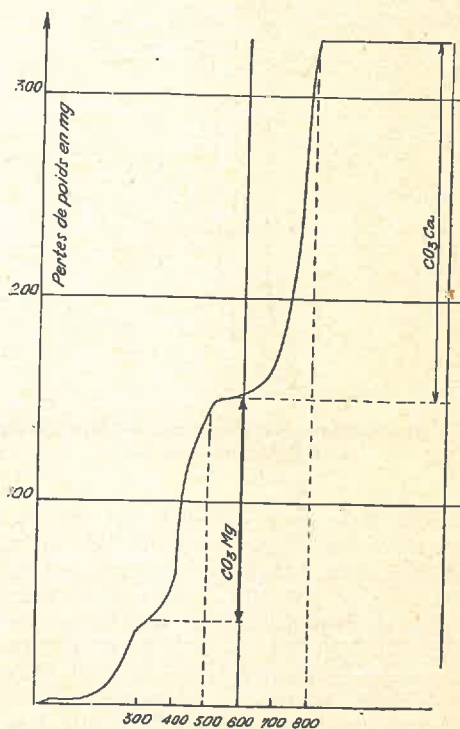


Fig. 2. — Décomposition d'un mélange de CO_3Ca (R.P. : 0,400) et $\text{CO}_3\text{Mg}, \text{H}_2\text{O}$ (R.P. : 0,272).

section de la tangente à la courbe de dissociation et l'horizontale du palier précédant cette décomposition (voir schéma).

L'examen des courbes de la *fig. 3* montre que l'influence de ces corps est très faible et que l'intervalle $t_1 t_2$ se trouve à peine élargi.

B) Dissociation du carbonate de magnésium

La décomposition intervient à une température plus basse que pour CO_3Ca et, bien que les résultats varient beaucoup selon les auteurs, il n'en reste pas moins que dans le mélange CO_3Ca , CO_3Mg et dans l'air, la décomposition de CO_3Mg est terminée avant que commence celle de CO_3Ca (*fig. 2*).

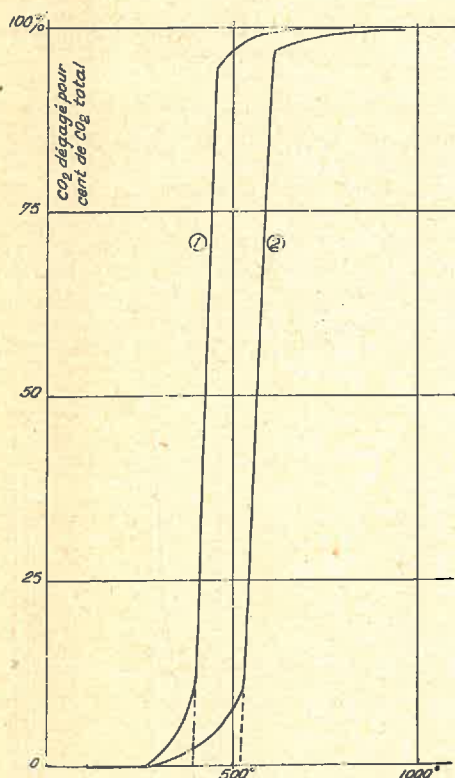


Fig. 3. — Dissociation thermique de CO_3Mg précipité (1) et CO_3Mg naturel (2).

La courbe de la *fig. 2* obtenue avec un mélange de carbonate de Ca et de carbonate de Mg, montre qu'il est possible de séparer les deux phases du mélange.

La présence de dolomie complique évidemment le problème, mais Mlle Gibaud et M. Geloso ont montré qu'il est possible d'identifier et de doser ces trois carbonates en combinant les pyrolyses dans l'air et dans CO_2 . Richer et Vallet ont prouvé également qu'à 800° dans CO_2 , seul CO_3Mg est décomposé, tandis que CO_3Ca ne se décompose que vers 900° .

Toutefois, la température de fin de dissociation, dans

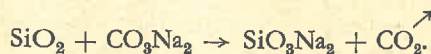
l'air de CO_3Mg , varie avec la nature du produit ; le carbonate pur précipité se dissocie entre 300° et 600° , un carbonate naturel (giobertite de La Réunion) entre 300° et 750° (*fig. 3*).

C) Dissociation de CO_3Na_2

Les carbonates alcalins sont, en principe, dissociés à haute température, au delà de leur point de fusion qui est voisin de 860° . Si, dans le vide, cette dissociation débute vers 700° , on ne peut pas l'observer facilement dans les conditions expérimentales réalisées lors de nos essais.

Toutefois la présence d'impuretés peut favoriser celle-là, en particulier les acides faibles fixes, tels que SiO_2 .

On a alors formation d'un silicate de soude et dégagement de CO_2 :



Etant donné la présence constante de SiO_2 dans les sols, on doit s'attendre à la possibilité d'une décomposition dans ce milieu.

On a pu, en effet, obtenir cette réaction facilement avec :

- 1° un mélange de CO_3Na_2 et de kaolin ;
- 2° un mélange de CO_3Na_2 et de kieselguhr ;
- 3° CO_3Na_2 pur dans une capsule de porcelaine.

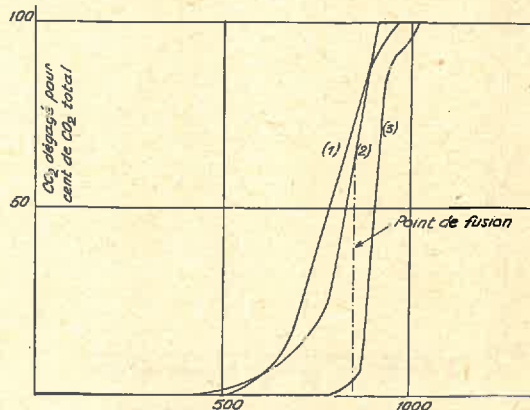


Fig. 4. — Dissociation de CO_3Na_2 en présence de certains corps.

Dans le dernier cas (*fig. 4*), la réaction n'a lieu qu'après fusion de CO_3Na_2 soit à 860° environ. Dans les deux premiers cas, la température de début de dissociation est voisine de 500° - 550° ; la fin de la réaction intervient également plus rapidement (900° - 950°).

Quel que soit le mécanisme invoqué, on peut réaliser une dissociation à température assez faible, bien en dessous de la température théorique prévue.

Par contre, dans des creusets de platine, les résul-

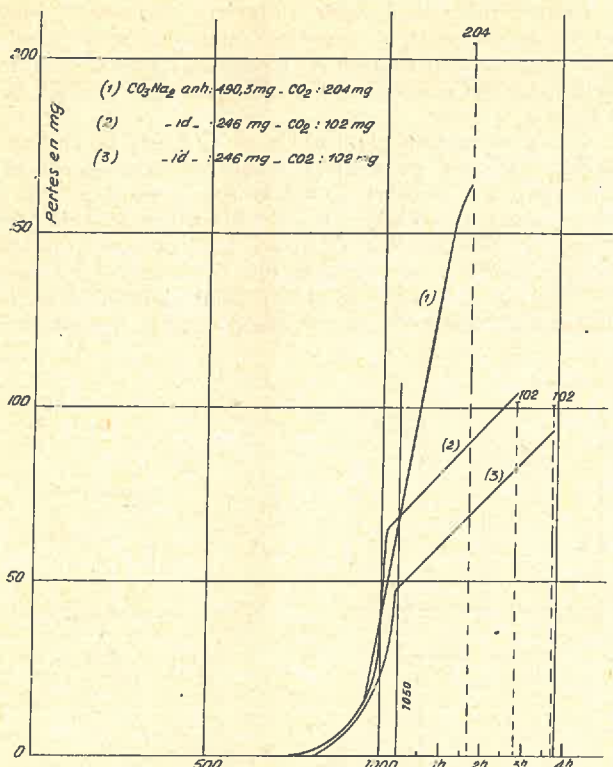


Fig. 5. — Pertes de poids de CO_2Na_2 chauffé dans le platine.

la présence des impuretés (dont l'action a été étudiée ci-dessus) suffit à assurer la dissociation, à température accessible.

D) Dissociation de SO_4Ca

La décomposition thermique de SO_4Ca se produirait dès 960° avec production de chaux, d'oxygène et de gaz sulfureux. En fait, en opérant sur du produit chimiquement pur et en chauffant pendant 1,20 h environ à 1.050° , nous n'avons pas obtenu la moindre dissociation. Ceci rejoint les travaux de West et Sutton, qui, par l'analyse thermique différentielle, ont observé un léger pic endothermique à 1.325° ; ce phénomène, qui a lieu à la température de transformation de l'anhydride- β en α , révèle également le premier palier de décomposition partielle avec production de CaO et SO_3 .

Par contre, l'addition de silice colloïdale ou de kaolin, par exemple (fig. 6), permet le début, vers $950^\circ-1.000^\circ$, d'une réaction lente qui aboutit, après 1,30-2 heures de chauffe à 1.050° , à 4,4 à 6,5 % de perte de poids par rapport au poids de SO_4Ca anhydre mis en jeu. C'est la réaction utilisée industriellement pour la fabrication de SO_4H_2 à partir du gypse.

Les pertes d'eau de $\text{SO}_4\text{Ca} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ et $\text{SO}_4\text{Ca} \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$, interviennent à des températures telles qu'elles ne peuvent, dans un mélange, servir à caractériser le gypse, car elles se produisent en même temps que les phénomènes de départ d'eau hygroscopique des colloïdes, ou d'eau de cristallisation du carbonate de sodium.

E) Comportement thermique de ClNa

La température de fusion de ClNa est de 801° , la température d'ébullition de 1.440° ; mais, même à cette

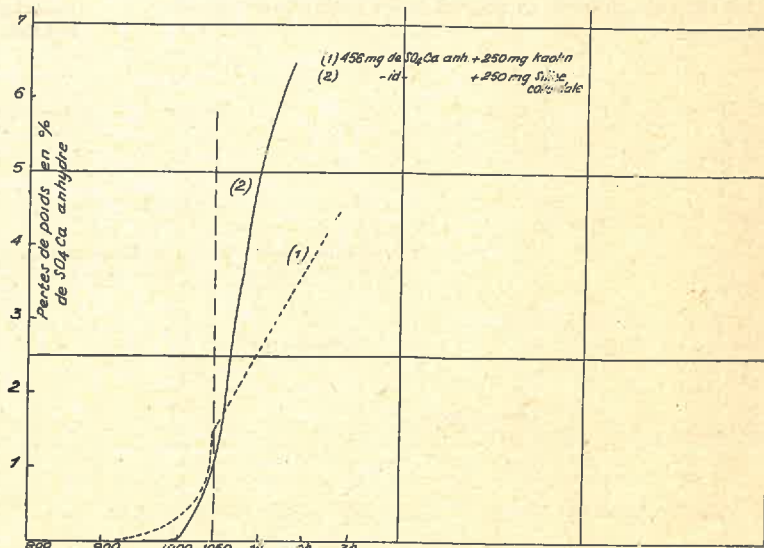


Fig. 6. — Décomposition de SO_4Ca .

tats obtenus, sans apport de substances silicatées, ont été variables.

Dans un tout petit creuset, long et étroit, on n'a obtenu qu'une perte de poids de 5,3 mg pour 87,7 mg de produit anhydre mis en jeu, au bout de 3,10 h de chauffe à 1.050° .

En effectuant la réaction dans des creusets plus larges, le départ de matière est progressivement croissant à partir de 850° jusqu'à 1.050° et se maintient linéairement constant lorsqu'on conserve cette température.

Les courbes obtenues sont reportées sur la fig. 5, où sont représentées :

1^o en ordonnées, la perte de poids en milligrammes,

2^o en abscisses, la température est au delà de 1.050° , la durée de chauffage à température constante.

On observe là, d'une part, le début d'une dissociation du carbonate (réaction lente), mais également, après fusion du sel, une migration de celui-ci le long des récipients et sa dissociation au contact des supports de coupelle en silice.

Cette étude n'a pas été poursuivie dans ce sens, car dans les conditions naturelles,

température, la dissociation de ClNa (vapeur) est très faible :

$$\frac{(\text{Cl}) \cdot (\text{Na})}{(\text{ClNa})} = 4 \cdot 10^{-12}$$

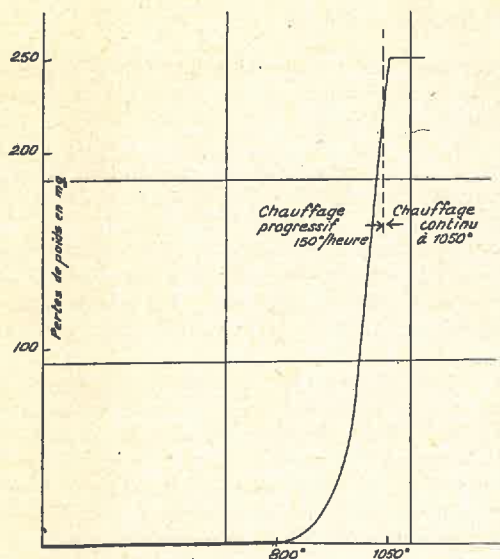


Fig. 7. — Pyrolyse de 250 mg de ClNa .

On devrait donc s'attendre à ce que ce corps ne puisse être décelé par l'analyse gravimétrique. En fait, dans les conditions normales de température et de pression, la volatilisation intervient dès la température de fusion et tout le ClNa disparaît (fig. 7).

III. — POSSIBILITÉS D'APPLICATIONS

Le tableau de la fig. 8 schématise les résultats exposés ci-dessus.

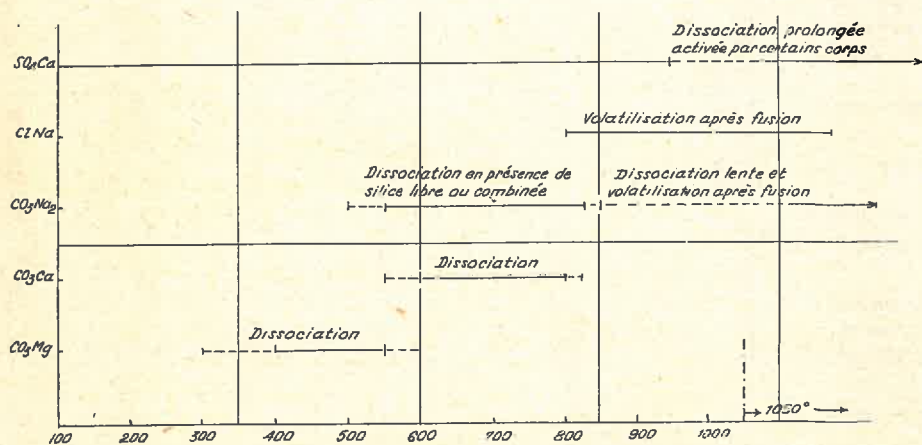


Fig. 8. — Intervalles de dissociation des corps étudiés.

APPLICATIONS DE LA THERMOGRAVIMÉTRIE

La présence de CO_3Mg doit être facilement mise en évidence, puisque, pour des quantités importantes (500 mg), la dissociation se termine avant que débute celle de CO_3Ca et tout au commencement de celle de CO_3Na_2 .

Les dissociations de CO_3Ca et CO_3Na_2 se chevauchent, mais on peut discriminer ces deux corps en opérant sur le produit initial et sur le produit lavé à l'eau, puisque le carbonate de sodium est soluble. De plus, en l'absence de CO_3Na_2 , la décomposition de CO_3Ca s'achève par un palier net, alors qu'en présence de CO_3Na_2 , la courbe s'infléchit pour aborder le palier horizontal, vers 850°, par un angle arrondi, lorsque l'on

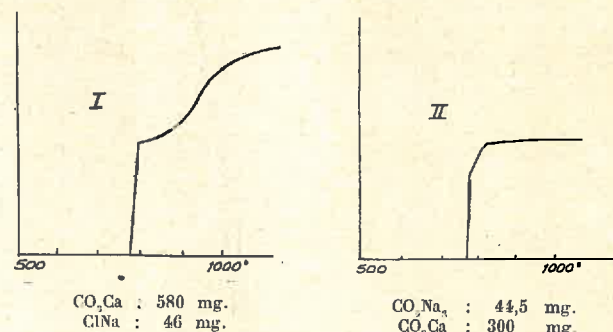
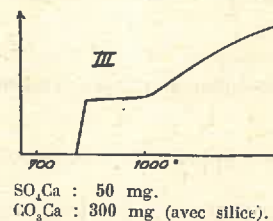


Fig. 9. — Aspects des courbes thermogravimétriques, après la dissociation de CO_3Ca en présence de différents corps, par chauffage progressif jusqu'à 1.050°, puis chauffage continu à 1.050°.



opère en présence d'argile ou de silice combinée (cas des sols).

De même la volatilisation de ClNa se distingue aisément, car elle marque un point d'inflexion net au milieu de la courbe ; de plus à 1.050°, la réaction n'est pas entièrement terminée et le palier final est légèrement ascendant. Quant à SO_4Ca , sa dissociation, qui débute vers 950°, se prolonge, et une montée a lieu par chauffage continu à 1.050°, mais elle est surtout nette en présence de poudres catalysantes (kaolin, silice, etc.).

La fig. 9 montre l'aspect des courbes dans nos conditions opératoires (vitesse de chauffe : 150°/heure ; vitesse d'enregistrement : 1 tour/24 heures, creuset en platine, léger courant d'air dans le four), après la fin de

représente CO₂ de CO₃Ca et CO₃Na₂. On voit d'ailleurs, sur le petit accident en bas de la montée, le changement de régime dans la vitesse de la réaction, dû à la simultanéité des deux dissociations. Enfin, on a la volatilisation de ClNa qui se termine environ une heure après 1.050°, alors que se poursuit la dissociation de SO₄Ca. On peut établir le tableau suivant :

a) Composition analytique théorique		b) Composition déduite de la thermogravimétrie
H ₂ O de CO ₃ Na ₂	1,7 mg	1,7 mg
H ₂ O de SO ₄ Ca, 2H ₂ O	41,8 "	41,5 "
CO ₂ de CO ₃ Ca	88 "	124 à 130 mg
CO ₂ de CO ₃ Na ₂	40,8 "	
ClNa	50 "	49 à 50 "
SO ₄ Ca	158,2 "	Identifiable, mais non calculé

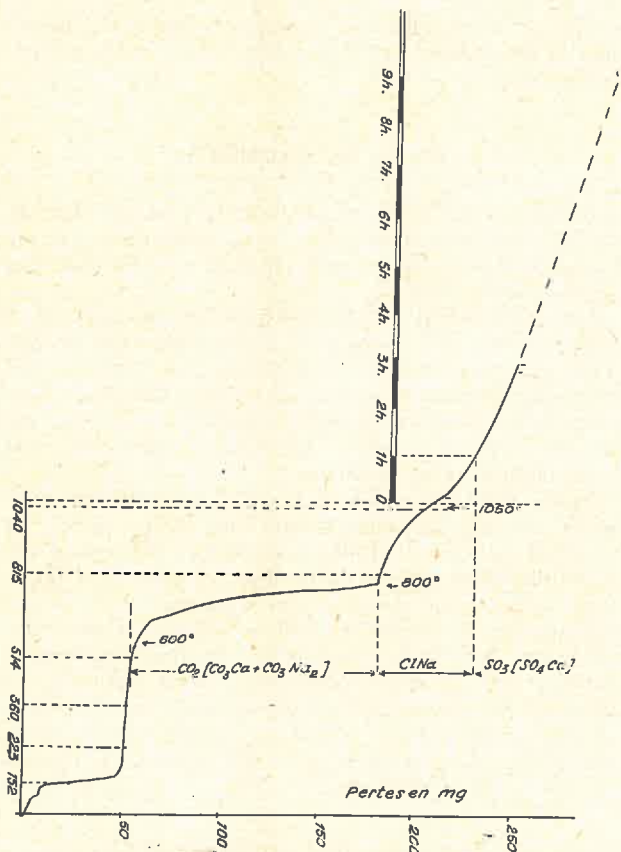


Fig. 10. — Pyrolyse d'un mélange complexe.

La concordance est satisfaisante et la méthode intéressante, si l'on songe que l'on peut déterminer la composition moléculaire et non pas seulement la présence de tel ou tel ion.

Dans l'exemple ci-dessus, il suffirait de déterminer CO₂ après lavage à l'eau (en ayant soin de faire les déterminations sur des produits étuvés, au préalable, à la même température), pour distinguer CO₃Ca de CO₃Na₂.

En poursuivant le chauffage pendant 9-10 heures environ, pour atteindre le palier, on estime la proportion de SO₄Ca. On peut également se proposer, dans ce but, d'étudier, à la température constante de 1.050°, la vitesse de réaction de dissociation de SO₄Ca dans diverses conditions.

La première tentative d'application a porté sur un horizon noir de sol salé de Camargue, situé de 5 à 14 cm de profondeur.

la réaction de dissociation de CO₃Ca pour un échantillon de sol salé.

Quant à la fig. 10, elle représente la courbe de pyrolyse d'un mélange de produits R. P., en présence de kieselguhr :

- CO₃Ca anhydre 0,200 g
- CO₃Na₂ à peu près anhydre 0,100 g
- ClNa 0,050 g
- SO₄Ca, 2H₂O 0,200 g
- Kieselguhr calciné. 2,000 g

Le premier palier correspond à l'hygroscopicité du mélange ; le second, à l'eau de CO₃Na₂, le troisième, à l'eau de SO₄Ca, 2H₂O. La grande perte de poids

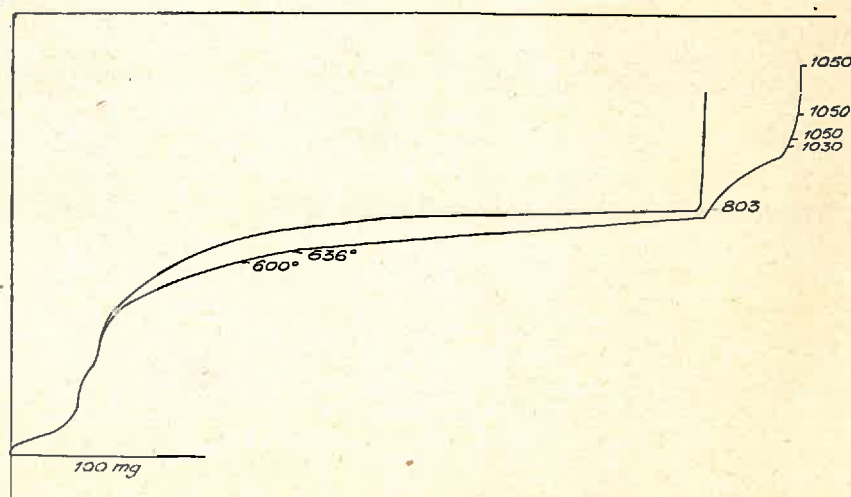


Fig. 11. — Pyrolyse d'un horizon de sol salé avec et sans lavage à l'eau.

L'examen de la courbe thermogravimétrique (fig. 11) permet les constatations suivantes, d'après les conclusions ci-dessus :

- 1° De 20° à 200°, départ d'eau hygroscopique.
- 2° A partir de 260°, départ d'eau des colloïdes. Ce départ atteint 4 % du poids des colloïdes à 900°.
- 3° Jusqu'à 850° environ, on note la décomposition de CO_3Ca , avec une perte de poids de 12,5 % environ à partir de 600°.
- 4° Une inflexion correspondant à 2,9 % environ attribuable à la volatilisation de ClNa .
- 5° En poursuivant le chauffage à 1.050°, la courbe reste légèrement ascendante après un petit crochet à 1.030°. Cette partie de la courbe correspondant avec la fin du départ de ClNa , il est difficile d'affirmer la présence de sulfate de calcium en quantités notables.
- 6° Après un lavage à l'eau d'un échantillon et superposition des deux courbes, on obtient, entre les deux points anguleux, précédant, d'une part, la volatilisation de ClNa , d'autre part, le palier terminal, une différence de perte de poids correspondant peut-être à une petite quantité de CO_3Na_2 . La dissociation n'apparaît pas visiblement sur la courbe I de la fig. 11, mais le phénomène est déjà très visible avec 45 mg de CO_3Na_2 pour 2 g de produit (fig. 9, croquis II) ; la possibilité d'application minima est donc atteinte pour une teneur en CO_3Na_2 de l'ordre de 1 %.

Par cette méthode rapide et totalement automatique, on peut estimer que l'échantillon étudié contient approximativement :

CO_3Ca	28 à 29 %
ClNa	2,3 %
CO_3Na_2	1 % environ
SO_4Ca	traces

L'analyse chimique donne, par contre :

CO_2	13 %
Ca + soluble en HCl 1/2.	11,8 %
Carbonates solubles dans l'eau	2,5 % en CO_2
Cl	1,4 %
SO_4	0,04 %

De cette analyse, on peut déduire sans grande rigueur :

CO_3Ca	28,4 %
ClNa	2,3 %
CO_3Na_2	1,2 %
SO_4Ca	0,05-0,06 %

car il faut alors admettre certaines hypothèses concernant la répartition du Ca et du Na entre les anions Cl , CO_3 et SO_4 .

IV. — CONCLUSIONS

Il semble que la thermogravimétrie puisse, dans le cas de mélanges assez complexes, présenter certains avantages, au point de vue rapidité et sélectivité des déterminations.

Sur des échantillons pédologiques, soumis tels quels à cette méthode d'investigation, elle permet l'élaboration d'une première série d'hypothèses sur les combinaisons chimiques présentes et même l'obtention d'un ordre de grandeur au point de vue dosage. Elle n'est pas, bien sûr, absolue, et l'analyse thermique différentielle peut venir compléter ses résultats.

Mais, sur un grand nombre d'échantillons similaires, ou sur les échantillons d'un même profil, les variations morphologiques des courbes permettent des dépouillements rapides de résultats, acquis d'une façon tout automatique, limitant au maximum les erreurs opérationnelles, lorsqu'on évite le danger d'une interprétation par trop rigoureuse. On peut également prévoir des modes opératoires variés (atmosphère gazeuse de débit et de composition contrôlés, substances catalysantes, lois de chauffe appropriées), permettant d'augmenter, pour les études de sols, la sélectivité de la méthode.

TRAVAUX ET OUVRAGES CONSULTÉS

- (1) PASCAL, « Traité de Chimie Minérale » Paris, 1934.
- (2) RICHER et VALLET, Etude de pyrolyse de la dolomie dans l'azote et le CO_2 en t_0 linéairement croissante. *Rev. Métall.*, 1953, 50, n° 9.
- (3) MINE GIBAUD et GELOS, Application de la thermobalance au dosage d'un mélange de CaO , MgO , CO_3Ca et de dolomie. *Chim. Analyt.*, 1954, 36, n° 6.
- (4) WEST et SUTTON, Thermography of gypsum. *J. Amer. Ceram. Soc.*, 1954, 37, n° 5.
- (5) ROWLAND et BECK, Determination of small quantities of dolomite by differential thermal analysis. *Amer. Mineralogist*, 1952, 37, n° 3-4.

