

Action des gaz provenant de la décomposition de minéraux sur des papiers indicateurs.

Application à la détermination des minéraux

(NOTE PRÉLIMINAIRE)

par L. DOYEN et G. PANOU,
Laboratoire de Géologie appliquée
de l'Université Libre de Bruxelles (1).

I. — INTRODUCTION.

Ces dernières années, de nombreuses techniques nouvelles ont été proposées pour faciliter la détermination des minéraux (fluorescence des rayons X, analyse thermique différentielle, chromatographie, etc.). Ces méthodes rendent actuellement de précieux services aux minéralogistes et géochimistes.

L'étude que nous avons entreprise n'a pas pour but la mise au point d'une méthode précise de détermination de minéraux, mais uniquement de rechercher un moyen rapide de distinguer entre eux certains minéraux pour lesquels les méthodes classiques de détermination laissent subsister un doute ou nécessitent des recherches de longue durée.

La méthode utilisée consiste à noter les variations de couleurs de papiers indicateurs (papiers pH, oxydo-réduction, etc.) sous l'action des gaz de décomposition thermique. Cette méthode n'est évidemment applicable qu'aux minéraux qui se décomposent par la chaleur, contiennent de l'eau de cristallisation ou renferment des inclusions volatiles. Elle se rattache aux méthodes classiques d'essais « par voie sèche ».

Il faut signaler que les mesures de pH et de potentiel d'oxydo-réduction de suspensions et de solutions saturées en certains miné-

(1) Les auteurs tiennent à remercier M. le Prof^r I. DE MAGNÉE, directeur du Laboratoire de Géologie appliquée, M. J. JEDWAB, professeur de Minéralogie et de Géochimie et M. I. ELSKENS, chef de travaux au Laboratoire de Chimie analytique de l'U.L.B., pour les conseils et l'aide constante qu'ils ont bien voulu apporter à la réalisation de cette étude.

raux ont été effectuées par de nombreux chercheurs; nous tenons également à préciser que notre but n'est pas de faire de la chromatographie en phase gazeuse. Notre méthode s'écarte fortement de ces techniques et est à la fois plus rapide et moins précise.

II. — CONDITIONS EXPÉRIMENTALES.

Pour réaliser des conditions expérimentales simples, nous avons, dans la mesure du possible, utilisé des papiers indicateurs que l'on trouve couramment dans le commerce. Nous avons complété cette gamme par les papiers à l'iodate-amidon et à la nickel-diméthylglyoxime, qui peuvent être très facilement préparés.

Les papiers utilisés sont les suivants :

A. Papiers pH (E. MERCK).

A 1. Papier pH 0,5-5,0.

A 2. Papier pH 5,5-9,0.

A 3. Papier pH 9,5-13,0 (les résultats expérimentaux ont montré que ce papier peut être supprimé).

B. Papiers d'oxydo-réduction.

B 1. Papier iodate-amidon.

B 2. Papier iodate-amidon humecté d'acide chlorhydrique (la réduction de l'iodate IO_3^- en iode I_0 est accélérée en milieu acide).

B 3. Papier iodure-amidon (E. MERCK).

B 4. Papier au curcuma (E. MERCK).

B 5. Papier au curcuma (E. MERCK) préalablement coloré en rouge sombre par des vapeurs d'ammoniaque.

C. Papiers divers.

C 1. Papier à la Ni-diméthylglyoxime.

Rappelons qu'en milieu acide ce papier se décolore par neutralisation de l'ammoniaque, mais qu'en milieu oxydant, il peut se recolorer par oxydation de Ni^{2+} en Ni^{4+} .

C 2. Papier à l'acétate de plomb (E. MERCK) (mise en évidence du soufre).

Pour certains minéraux, nous avons également utilisé les deux papiers suivants :

C 3. Papier pour arsenic (C. ERBA) humecté d'acide chlorhydrique.

C 4. Papier pour antimoine (C. ERBA) humecté d'acide chlorhydrique.

Au moyen de ces différents papiers, nous avons constitué des « carnets » en prenant soin d'isoler les uns des autres les indicateurs à l'aide de bandes de papier non mouillable interdisant toute interaction. Avant utilisation, les papiers indicateurs sont mouillés par de l'eau tridistillée (de pH 5,6).

Une certaine quantité ⁽¹⁾ (3 à 5 g) du minéral à tester est placée dans un tube à essais (20 × 200 mm). Un carnet est introduit à la partie supérieure du tube qui est ensuite soumis à un chauffage prolongé.

Pour chaque échantillon, on a effectué trois expériences dans des conditions différentes :

- minéral simplement chauffé dans le tube à essais (minéral « tel quel » T.Q.);
- minéral chauffé en présence de charbon de bois (atmosphère réductrice Réd.);
- minéral chauffé en présence d'un mélange de peroxyde de Na et de persulfate de K (atmosphère oxydante Ox.).

Remarquons, que notre dispositif expérimental constituant un tube fermé, les résultats donnés par celui-ci, s'ajoutent aux indications des papiers et permettent dans certains cas de mieux préciser la nature des minéraux.

Pour un grand nombre de minéraux, nous avons testé des échantillons provenant de lieux et gisements différents, afin de nous rendre compte de la reproductibilité des résultats.

III. — RÉSULTATS ET COMMENTAIRES.

Nous avons résumé en un tableau ⁽²⁾ les résultats des divers essais effectués. Pour les papiers d'oxydo-réduction, nous avons indiqué la position de la coloration sur le papier indicateur, bien que cette position puisse dépendre d'un grand nombre de facteurs.

Les sulfures se distinguent nettement des autres catégories de minéraux par les pH systématiquement faibles dans les trois types d'essais.

Une remarque particulière doit être faite concernant les papiers As et Sb.

(1) Nous n'avons pas déterminé la quantité minimum de minéral nécessaire pour effectuer les tests décrits. Étant donné la netteté de coloration obtenue, elle doit être inférieure à 3 g.

(2) Ce tableau a été fortement simplifié pour en faciliter l'impression. Il est forcément incomplet.

Ces papiers sont prévus pour la détection de l'arsenic et de l'antimoine en milieu aqueux et ne sont pas efficaces en phase gazeuse :

- le papier pour As n'a, à de rares exceptions près, pas réagi, même en présence d'arsenic;
- le papier indicateur d'antimoine semble se colorer en bleu en présence de soufre (cf. colorations de ce papier et du papier à l'acétate de plomb). Par contre, avec la stibine, en milieu réducteur, aucune coloration n'a été observée.

Dans la majorité des cas, des échantillons différents de la même espèce minéralogique ont donné des colorations comparables. Il existe, toutefois, des exceptions qui concernent principalement des minéraux contenant des inclusions volatiles, la fluorine par exemple.

Les bauxites constituent un cas particulier; le comportement différent des échantillons testés peut être attribué à leur hétérogénéité. Il serait cependant intéressant d'examiner, si les minéraux constituant les bauxites (diaspore, gibbsite, böhmite) donnent des colorations différentes, ce qui fournirait une méthode extrêmement simple pour les distinguer.

Il faut encore signaler que les valeurs de pH, obtenues par la méthode que nous venons de décrire, sont généralement différentes, et le plus souvent beaucoup plus faibles que celles mesurées par divers auteurs en suspension ou en solution aqueuse (¹).

Parmi les minéraux qui présentent des analogies rendant difficile leur distinction, certains peuvent être aisément identifiés grâce à notre technique. Citons :

- la barytine se distingue de la strontianite et de la withérite par les pH des gaz;
- l'anhydrite se distingue du gypse par les colorations différentes de certains papiers d'oxydo-réduction (curcuma, curcuma + NH_3 , iodure-amidon);
- la calcite et la dolomie donnent des pH nettement différents.

Cette constatation doit cependant être assortie d'un certain nombre de restrictions :

1° Le nombre d'échantillons de dolomie testés nous semble insuffisant.

(¹) STEVENS, R. E., Studies on the alkalinity of some silicate minerals. (*U.S. Geol. Surv. Prof. Paper*, 185 A, pp. 1-13, 1934-1935.)

STEVENS, R. E. and CARRON, M. K., Simple field test for distinguishing minerals by abrasion pH (*Amer. Min.*, vol. 33, n° 1, 2, p. 31, 1948.)

2° Nous n'avons pas testé des échantillons de calcite et de dolomie ayant même origine.

3° On trouve dans la nature des mélanges intimes des deux minéraux.

Une étude systématique s'impose avant de tirer des conclusions définitives.

Les pH permettent de distinguer également la calcite de la giobertite et de l'aragonite (du moins pour l'unique essai effectué sur ce minéral).

La cérusite et la smithsonite donnent des pH notablement différents et se distinguent également par les colorations des papiers au curcuma.

La dialogite donne des pH nettement supérieurs à ceux des autres carbonates étudiés.

L'analcime ⁽¹⁾ et la chabasite ⁽²⁾ ont des comportements très différents et nous comptons étudier systématiquement les zéolites, dont la distinction n'est pas toujours facile.

La stibine se distingue de la galène par des colorations des papiers au curcuma et par les pH (plus élevés pour la stibine).

Signalons, enfin, les pH différents observés pour la halite et la sylvite; cependant, le nombre d'essais effectués est insuffisant pour tirer des conclusions définitives.

IV. — CONCLUSIONS.

L'ensemble des résultats que nous venons de décrire semble indiquer que la comparaison des colorations des papiers indicateurs peut aider à l'identification de certaines espèces minérales, spécialement dans les cas où un examen rapide peut conduire à des confusions.

Cette étude n'a pas la prétention d'épuiser le sujet et sera prochainement complétée par des essais systématiques sur d'autres espèces minéralogiques, ainsi que sur les interactions possibles entre divers minéraux.

(¹) Localité : Sondage « Poggio Ruffo » (Sud-Est de Sicile).

Pour détermination, cf. C. STURIALE, Rivenimento di alcune zeolite in ialoclastite presso Palagonia (distretto eruttivo Ibleo, Sicile). (*R.C. Soc. Min. It.*, t. 19, p. 209.)

(²) Localité : Monte Sernavalle.

Pour détermination, cf. J. HONNOREZ, Thèse de doctorat U.L.B., non publiée.

PAPIERS	PAPIERS REDOX					PAPIERS DIVERS				
	pH	Iodate amidon	Iodate amidon + H Cl	Iodure amidon	Curcuma	Curcuma + N H ₃	Ni-diméthyl-glyoxime	Acétate de Pb	As + H Cl	Sb + H Cl
		COULEURS NATURELLES DES PAPIERS MOUILLÉS								
5,6	Blanc violacé	Blanc	Blanc	Jaune foncé	Rouge foncé	Rouge	Blanc	Blanc	Blanc jaunâtre	

SANS MINÉRAL.

T.Q.	4,8-5,1	Blanc	—	—	—	Jaune foncé rougeâtre	—	—	—	—
Réd.	4,8-5,1	Blanc	—	—	—	Jaune foncé rougeâtre	—	—	—	—
Ox.	2,6-3,0	Blanc	—	—	Jaune foncé orangé	Jaune foncé rougeâtre	—	—	—	—

A. — BARYTINE — STRONTIANITE — WITHÉRITE.

BARYTINE.										
T.Q.	4,8-6,3	Blanc + T.S. violet	—	Violacé	Jaune foncé rougeâtre	Jaune foncé rougeâtre	Partiellement décoloré	—	?	?
Réd.	5,0-4,7	Blanc + T.C. violet	— + B.I. violet	Violet	Jaune foncé rougeâtre	Jaune foncé rougeâtre	Légèrement décoloré	—	?	?
Ox.	5,3-7,4	Blanc	—	Violet	Rouge jaunâtre	Rouge jaunâtre	Partiellement décoloré	—	?	?
STRONTIANITE.										
T.Q.	2,4-2,7	Blanc	—	Brun violacé	—	Décoloré	Légèrement décoloré	—	?	?
Réd.	2,9-3,8	Blanc	—	Violet	—	Décoloré	—	—	?	?
Ox.	2,8-3,8	Blanc	—	Violet brunâtre	Jaune foncé orangé	Jaune foncé orangé	Légèrement décoloré	—	?	?
WITHÉRITE.										
T.Q.	2,9-3,2	Violacé	Violacé —	Violet	—	Décoloré	Décoloré	—	?	?
Réd.	4,3-4,5	Blanc	— + T.I. violacé	Violet	Jaune foncé rougeâtre	Jaune foncé rougeâtre	Partiellement décoloré	—	?	?
Ox.	4,4-4,7	Violacé	—	Violacé	—	Jaune foncé rougeâtre	Décoloré	—	?	?

T.S. : Tache dans la partie supérieure.
 T.C. : Tache dans la partie centrale.
 T.I. : Tache dans la partie inférieure.
 B.S. : Bande dans la partie supérieure.
 B.C. : Bande dans la partie centrale.

B.I. : Bande dans la partie inférieure.
 B.L. : Bande latérale.
 ? : Essai non effectué.
 — : Couleur naturelle conservée.
 (*) : Dépôt de sublimé.

PAPIERS	PAPIERS REDOX					PAPIERS DIVERS				
	pH	Iodate amidon	Iodate amidon + H Cl	Iodure amidon	Curcuma	Curcuma + N H ₃	Ni-diméthyl-glyoxime	Acétate de Pb	As + H Cl	Sb + H Cl
		COULEURS NATURELLES DES PAPIERS MOUILLÉS								
5,6		Blanc violacé	Blanc	Blanc	Jaune foncé	Rouge foncé	Rouge	Blanc	Blanc	Blanc jaunâtre

B. — ANHYDRITE — GYPSE.

ANHYDRITE.										
T.Q.	3,4-3,7	Blanc	—	— + B.I. violet	Jaune foncé orangé	Jaune foncé orangé	—	—	?	?
Réd.	2,8-3,7	Blanc	—	—	Jaune foncé rougeâtre	Jaune foncé rougeâtre	Partiellement décoloré	—	?	?
Ox.	1,8-2,6	Blanc	—	Violet	Jaune foncé orangé	Jaune foncé orangé	Partiellement décoloré	—	?	?
GYPSE.										
T.Q.	2,0-3,1	Blanc	— + T.I. violet	—	—	Décoloré	Partiellement décoloré	—	?	?
Réd.	1,1-1,7	Blanc	—	—	Jaune foncé rougeâtre	Jaune foncé rougeâtre	Décoloré	—	?	?
Ox.	3,0-4,2	Blanc	Partiellement violacé	— + T.I. violet	—	Décoloré	Décoloré	—	?	?

C. — ARAGONITE — CALCITE — DIALOGITE — DOLOMIE — GIOBERTITE.

ARAGONITE.										
T.Q.	3,2-3,5	Blanc	—	— + T.I. violet	—	Décoloré	Légèrement décoloré	—	?	?
Réd.	3,5-3,7	Blanc	—	Crème brunâtre	—	Jaune foncé orangé	Légèrement décoloré	—	?	?
Ox.	1,9-2,2	Blanc	—	Violet	—	Décoloré	Légèrement décoloré	—	?	?
CALCITE.										
T.Q.	4,2-4,6	Blanc	—	Violacé	—	Jaune foncé rougeâtre	Partiellement décoloré	—	—	Jaune
Réd.	4,4-5,2	Blanc	—	Violet	—	Décoloré	Partiellement décoloré	—	—	Jaune
Ox.	4,1-4,6	Blanc	—	Violacé	Jaune foncé rougeâtre	Jaune foncé rougeâtre	Partiellement décoloré	—	—	Jaune

	PAPIERS		PAPIERS				REDOX	PAPIERS DIVERS			
	pH	Iodate amidon	Iodate amidon + H Cl	Iodure amidon	Curcuma	Curcuma + N H ₃	Ni-diméthyl-glyoxime	Acétate de Pb	As + H Cl	Sb + H Cl	
		COULEURS				NATURELLES DES PAPIERS MOUILLÉS					
	5,6	Blanc violacé	Blanc	Blanc	Jaune foncé	Rouge foncé	Rouge	Blanc	Blanc	Blanc jaunâtre	
DIALOGITE.											
T.Q.	7,0-7,5	Blanc	—	—	Jaune foncé orangé	Jaune foncé rougeâtre	Légèrement décoloré	—	?	?	
Réd.	6,4-7,3	Blanc	—	—	—	Jaune foncé orangé	Légèrement décoloré	—	?	?	
Ox.	7,4-8,3	Blanc	—	—	Jaune foncé rougeâtre	Rouge	Légèrement décoloré	—	?	?	
DOLOMIE.											
T.Q.	3,9-5,5	Blanc	—	—	Jaune foncé rougeâtre	Jaune foncé rougeâtre	Légèrement décoloré	—	?	?	
Réd.	5,9-6,6	Blanc	—	—	—	Jaune foncé rougeâtre	Partiellement décoloré	—	?	?	
Ox.	1,6-2,0	Blanc	—	Violet	Jaune foncé rougeâtre	Jaune foncé rougeâtre	Partiellement décoloré	—	?	?	
GIOBERTITE.											
T.Q.	3,6-4,2	Blanc	—	—	Jaune foncé orangé	Jaune foncé orangé	Décoloré	—	?	?	
Réd.	3,0-4,2	Blanc	—	T.C. violet	Jaune foncé orangé	Jaune foncé orangé	Partiellement décoloré	—	?	?	
Ox.	2,8-4,1	Blanc	—	Violet	Jaune foncé rougeâtre	Jaune foncé rougeâtre	Partiellement décoloré	—	?	?	
D. — CÉRUSITE — SMITHSONITE.											
CÉRUSITE.											
T.Q.	2,8-4,1	Blanc	—	—	Jaune foncé rougeâtre	Jaune foncé orangé	Décoloré	—	?	?	
Réd.	2,0-4,1	Blanc	—	—	—	Jaune foncé orangé	Décoloré	—	?	?	
Ox.	1,3-1,8	Violet	Violet	Brunâtre	—	Jaune foncé orangé	Légèrement décoloré	—	?	?	
SMITHSONITE.											
T.Q.	5,7-6,4	Blanc	—	—	Jaune foncé rougeâtre	Jaune foncé rougeâtre	Décoloré	—	?	?	
Réd.	5,6-6,0	Blanc	—	— + B.S. violet	—	Jaune foncé rougeâtre	Décoloré	—	?	?	
Ox.	5,2-5,6	Blanc	— + T.I. violet	— + B.S. violet	Jaune foncé orangé	Jaune foncé rougeâtre	Décoloré	—	?	?	

PAPIERS	PAPIERS				REDOX	PAPIERS DIVERS				
	pH	Iodate amidon	Iodate amidon + H Cl	Iodure amidon	Curcuma	Curcuma + N H ₃	Ni-diméthyl-glyoxime	Acétate de Pb	As + H Cl	Sb + H Cl
		COULEURS				NATURELLES DES PAPIERS MOUILLÉS				
5,6	Blanc violacé	Blanc	Blanc	Jaune foncé	Rouge foncé	Rouge	Blanc	Blanc	Blanc jaunâtre	

E. — ANALCIME — CHABASITE.

ANALCIME.										
T.Q.	6,0-6,2	Blanc + T.S. violet	—	Crème brunâtre	Jaune foncé orangé	Jaune foncé rougeâtre	Décoloré	—	—	— + B.I. vert
Réd.	5,8-6,0	Blanc	Violacé	Violacé	Jaune foncé orangé	Jaune foncé rougeâtre	Légèrement décoloré	Crème brunâtre	—	Jaune
Ox.	1,7-1,9	Violacé	Violet	Violet	—	Jaune foncé orangé	Décoloré	—	?	?
CHABASITE.										
T.Q.	2,4-2,7	Blanc	— + T.S. violet	Violacé	—	Décoloré	Décoloré	—	—	Jaune verdâtre
Réd.	1,6-1,7	Blanc	Violacé	Violacé	—	Décoloré	Partiellement décoloré	—	—	Jaune verdâtre
Ox.	2,3-2,6	Blanc + T.S.violacé	—	—	—	Décoloré	Décoloré	—	?	?

F. — GALÈNE — STIBINE.

GALÈNE.										
T.Q.	1,5-2,0	Blanc + T.S. violet	— + B.S. violet	—	—	Décoloré	—	Crème	—	Bleu verdâtre
Réd.	1,7-2,2	Blanc + B.L. violet	— + B.C. violet	—	—	Décoloré	—	Crème	—	Jaune
Ox.	1,3-2,8	Blanc + T.C. violet	— + T.C. violet	—	—	Décoloré	Légèrement décoloré	—	—	Jaune
STIBINE.										
T.Q.	2,0-2,1	Blanc + B.S. violet	Blanc + T.S. violet	—	—	Jaune foncé rougeâtre	—	—	—	Bleu
Réd.	2,2-2,7	Blanc + B.I. violet	Blanc + B.C. violet	—	—	Jaune foncé rougeâtre	—	—	—	—
Ox.	1,7-2,2	Blanc	Violacé	—	—	Jaune foncé rougeâtre	Légèrement décoloré	—	—	Jaune verdâtre

	PAPIERS		PAPIERS				REDOX	PAPIERS DIVERS			
	pH	Iodate amidon	Iodate amidon + H Cl	Iodure amidon	Curcuma	Curcuma + N H ₃	Ni-diméthyl-glyoxime	Acétate de Pb	As + H Cl	Sb + H Cl	
		COULEURS				NATURELLES DES PAPIERS MOUILLÉS					
5,6		Blanc violacé	Blanc	Blanc	Jaune foncé	Rouge foncé	Rouge	Blanc	Blanc	Blanc jaunâtre	

G. — HALITE —

SYLVITE.

HALITE.										
T.Q.	4,4-4,7	Blanc	—	Violet	—	Jaune foncé rougeâtre	Décoloré	—	?	?
Réd.	4,1-4,4	Blanc + B.L. violet	Blanc + B.I. violet	Violet	Jaune foncé rougeâtre	Jaune foncé rougeâtre	Décoloré	—	?	?
Ox.	3,6-3,9	Blanc	—	Violacé	Jaune foncé rougeâtre	Jaune foncé rougeâtre	Partiellement décoloré	—	?	?
SYLVITE.										
T.Q.	6,4-6,6	Blanc	—	—	Jaune foncé rougeâtre	Jaune foncé rougeâtre	—	—	?	?
Réd.	5,6-5,9	Blanc	— + B.C. violet	—	Jaune foncé orangé	Jaune foncé orangé	Légèrement décoloré	—	?	?
Ox.	1,7-1,9	Blanc	—	Brunâtre + B.S. violet	Jaune foncé rougeâtre	Jaune foncé rougeâtre	Partiellement décoloré	—	?	?