

## METHODE AU DITHIONITE

Méthode mise au point vers la fin des années cinquante par Mehra et Jackson, puis améliorée par Waller et Hansen (Asselborn, 1985), la méthode au dithionite est utilisée pour décaper les échantillons de leurs enduits d'oxydes de fer. C'est une méthode particulièrement efficace, en tout les cas si l'on opère selon les règles de l'art .

Le principe repose sur la transformation des hydroxydes ferriques, peu solubles, en hydroxydes ferreux, beaucoup plus faciles à mettre en solution.

Le gros intérêt de cette méthode, surtout par rapport à celles qui utilisent des acides forts, est qu'elle peut être utilisée sur des minéraux généralement solubles dans ces mêmes acides (calcite, pyromorphite...) sans aucun risque. Elle est aussi intéressante pour la rapidité de son action puisqu'elle agit en quelques heures (au maximum en 24 h). La durée et l'importance du rinçage sont très raisonnables et les produits employés sont peu toxiques pour le préparateur, en tout les cas si celui-ci respecte bien les règles de manipulation. C'est certainement une des méthodes de nettoyage des cristaux la moins dangereuse tant pour les échantillons que pour le collectionneur.

Sur le registre des inconvénients, on notera surtout que le protocole avec solution tampon est un peu enquinant. Cela explique sans doute pourquoi il est rarement suivi et par voie de conséquence la déception de certains collectionneurs qui jugent la méthode peu convainquante. Signalons aussi, la conservation du produit et son stockage qui demande un minimum de précautions (voir la fiche technique, en encadré).

Le dithionite peut-être utilisé de deux manières: avec une solution tampon (très efficace) ou... sans solution tampon (peu efficace)!

Méthode avec solution tampon:

Matériel nécessaire:

- récipient conseillé: boîte plastique avec couvercle du genre "boîte alimentaire". A proscrire: récipient métallique type vieille casserole!

- balance du type pèse-lettre (inutile si vous vous procurez nos packs dans lesquels les produits sont déjà dosés)

- agitateur en verre ou baguette en plastique (de préférence).

Produits nécessaires:

- dithionite de soude dit encore dithionite de sodium ou hydrosulfite de soude ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ )

- citrate de sodium, dit encore citrate de soude ou, en toute rigueur, tri-sodium citrate dihydraté ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{Na}_3\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ )

- bicarbonate de soude dit encore bicarbonate de sodium ou carbonate acide de sodium ou, en toute rigueur, sodium hydrogénécarbonate ( $\text{CHNaO}_3$ ).

Tous ces produits sont en vente en différents conditionnements sur ce site (voir catalogue)

Mode opératoire.

1. Préparer d'abord la solution tampon en diluant complètement 28 g de bicarbonate de soude et 59 g de citrate de sodium par litre d'eau. Utiliser de préférence un agitateur en verre ou en

plastique pour bien homogénéiser la solution qui doit devenir transparente et limpide comme de l'eau pure. Si la dilution complète s'obtient difficilement, on peut très légèrement tiédir le bain et laisser refroidir à température ambiante avant usage. Petite remarque... de taille: le citrate de sodium et l'acide citrique ( $C_6H_8O_7 \cdot H_2O$ ) ne sont pas les mêmes produits. La confusion susceptible d'être faite provient du fait que le citrate de sodium est, curieusement, parfois appelé acide citrique, surtout chez nos collègues anglo-saxons. Contrairement à ce qui a été écrit notamment dans le n° 261 de la revue Minéraux et Fossiles, p 19, à propos de la solution Waller, on ne peut pas substituer ces deux produits. Il y a deux raisons à cela. D'abord parce qu'avec le citrate de sodium, on prépare une solution tampon alcaline (pH de 9 à 10) alors qu'avec l'acide citrique, la solution obtenue est franchement acide (pH environ 2). De là découlent des problèmes générés par le dithionite en milieu acide (voir plus loin). La deuxième raison est que l'acide citrique utilisé dans ces conditions précipite des sels jaunes, —un peu comme avec l'acide chlorhydrique— difficiles à nettoyer.

2. Préparer une dose de dithionite à raison de 33 g par litre de solution tampon utilisée. Verser environ toutes les unes ou deux minutes une fraction de la dose préparée de dithionite. A ce sujet, la littérature parle d'1 g toutes les cinq minutes. Dans la pratique, on peut verser à chaque fois, c'est à dire à peu près toutes les unes ou deux minutes, environ un dixième à un cinquième de la dose préparée. Pour rythmer la fréquence des ajouts de dithionite, on peut se baser sur le temps nécessaire pour avoir, après chaque apport, une dilution complète du dithionite. Celle-ci se traduit par l'obtention d'une solution parfaitement limpide. L'objectif de cette opération fractionnée est de limiter l'échauffement, par exothermie, de la solution et éviter la décomposition du dithionite. Cette dernière se traduit surtout par la formation de soufre et de sulfures insolubles et par le dégagement d'un gaz toxique: le dioxyde de soufre.

3. Agiter doucement le bain quelques instants pour bien homogénéiser la solution, immerger l'échantillon à traiter et laisser agir 24h après avoir fermé le récipient avec son couvercle. Cette dernière recommandation à une nouvelle fois pour but d'éviter la décomposition du dithionite et, accessoirement, de limiter la mauvaise odeur de chou-fleur pourri qui se dégage. Cette odeur est normale. Toujours à cause du risque de décomposition du dithionite, éviter aussi d'exposer le récipient contenant le bain à une source de chaleur (au soleil l'été, près d'un radiateur l'hiver) et ne pas laisser l'échantillon à traiter plus de 24 h dans le bain, ledit bain n'étant plus réutilisable passé ce délai. Signalons aussi que si une solution de dithionite craint le chaud (à partir de  $25^{\circ}C$ , il peut commencer à se décomposer), il est complètement inefficace en dessous de  $15^{\circ}C$ . Autrement dit pour tirer le meilleur parti du produit il est conseillé de maintenir le bain à une température proche de  $20^{\circ}C$ . Cela dit, on peut aussi légèrement tiédir le bain au alentour de  $30^{\circ}C$ . On accélère ainsi considérablement la vitesse de décapage (quelques minutes à une heure) mais, attention, il faudra être très vigilant pour éviter la précipitation de sels noirs.

4. Retirer l'échantillon et rincer rapidement d'abord avec un peu de solution tampon (c'est ce qui est recommandé mais cela ne semble pas vraiment utile) puis à l'eau courante du robinet (si elle n'est pas trop calcaire). L'immerger ensuite quelques heures dans un récipient contenant de l'eau du robinet, eau que l'on changera 2 ou 3 fois.

5. En principe, l'échantillon doit ressortir impeccable. Si cela n'était pas le cas, on peut renouveler le traitement au dithionite avant l'étape du rinçage.

Récapitulatif en images des différentes étapes dans la préparation d'un bain de dithionite  
Méthode sans solution tampon:

Chez les amateurs, c'est la méthode la plus couramment employée, pour ne pas dire la seule! Il faut dire, qu'avant la mise en place de notre service de diffusion de produits chimiques, il était difficile de se procurer du citrate de sodium à moindre frais (et encore un petit coup de pub!).

La méthode consiste à diluer une cuillerée à soupe, soit environ 10 à 15 g de dithionite pour 3 ou 4 litres d'eau. On plonge le spécimen à nettoyer 12 à 24 h. On rince et hop! c'est terminé! Si la préparation est réduite à sa plus simple expression, le résultat est loin d'être à la hauteur de ce que l'on attend avec la solution tampon. Bien entendu, compte tenu de cet usage "adapté" du produit, on ne s'étonnera pas si beaucoup de collectionneurs sont déçus et concluent par ce fait à l'inefficacité de la méthode. A cela, il faut aussi ajouter que bien souvent le dithionite employé a perdu une partie de ses capacités réductrices faute d'avoir été conservé dans des conditions ad hoc, notamment à l'abri de l'humidité et de l'air (stockage dans un récipient étanche en présence d'un dessiccant). Aussi, soulignons que les règles et les quantités de produits à employer ne sont pas proposées de manière fantaisiste. Elles ont leurs raisons! Vouloir les ignorer conduit forcément à des désillusions. Celles-ci sont d'autant plus amères que non seulement l'efficacité en souffre mais les conséquences sur l'échantillon et la sécurité du préparateur peuvent être mises à mal. En voici résumés les principaux risques:

Risques pour l'échantillon:

Dans le cas où la quantité de dithionite est trop élevée (c'est à dire du point de vue pratique plus d'une cuillerée à soupe pour 3 ou 4 litres d'eau) ou si la solution s'acidifie pour une des mille raisons exposées dans notre principe de base (voir la fiche principes généraux), il peut se former dans le bain des sulfures de fer ou du soufre par décomposition du dithionite. Ces dépôts sont une véritable plaie pour l'échantillon surtout dans le cas où il y a formation de sulfures de fer. Ceux-ci se manifestent au départ en donnant un léger voile noir dans l'eau qui peut progressivement s'épaissir jusqu'à troubler et assombrir l'eau du bain (voir image ci-contre montrant la formation de sulfure de fer dans un bain de dithionite). Il va s'en dire qu'aux moindres signes de ce phénomène, il faut enlever rapidement l'échantillon car ces sulfures se déposent rapidement au fond du récipient et donc, au passage, sur l'échantillon. Ils forment alors des enduits noirs ou noirâtres quasiment impossibles à enlever sans l'utilisation hasardeuse d'acides forts. Pour limiter ce genre de risques, certains préparateurs préconisent, hormis un dosage modéré du dithionite, d'alcaliniser la solution par ajout de quelques centimètres cubes d'ammoniaque ou de soude (soit une à deux cuillerées à soupe pour nos 3 ou 4 litres de bain). C'est un procédé qui reste malgré tout peu efficace.

Cela étant dit, attirons l'attention sur le fait qu'il ne faut cependant pas confondre la formation de sulfate de fer de couleur noire avec l'assombrissement en brun foncé d'un bain de dithionite "fonctionnant" normalement

Risques pour le préparateur:

En milieu acide ou en état de décomposition, le dithionite dégage un gaz toxique: le dioxyde de soufre (voir la fiche technique du produit). Comme il ne sert à rien de s'exposer à ce risque inutile, on ne peut que conseiller de préférer l'utilisation de la solution tampon qui a pour principe de stabiliser le pH à un niveau optimum d'efficacité et de sécurité.

Traitement des "produits" jaunes après acide:

Fréquemment après un bain de plusieurs jours dans l'acide chlorhydrique, les échantillons ressortent imprégnés de "produits" jaunes difficiles à faire disparaître. Certains petits malins ont découvert qu'en traitant l'échantillon récalcitrant au dithionite, on pouvait s'en débarrasser facilement (pour traiter ces produits jaunes nous recommandons plutôt l'acide tartrique).

Comme en général, ils utilisent la méthode sans solution tampon, ils s'exposent aux risques évoqués plus haut concernant les bains acides. Faut de mieux, voici un protocole que nous pouvons recommander:

1. à la sortie du bain acide, laver abondamment à l'eau courante du robinet l'échantillon à traiter, puis le laisser tremper quelques jours en renouvelant de temps en temps l'eau. Il y a de grandes chances pour que les "produits" jaunes, au départ invisibles dans l'eau, s'oxydent et se transforment en enduits couleur rouille (c'est bon signe mais si cette réaction ne se fait pas, ça marche quand même!)

2. préparer un bain avec 30 à 50 g de bicarbonate de soude par litre (tiédir légèrement le bain si vous avez du mal à dissoudre le bicarbonate). Laisser tremper l'échantillon à traiter 24 h minimum. Rincer à l'eau courante du robinet.

3. faire un traitement classique au dithionite avec solution tampon.  
Voilà! Vous nous en direz des nouvelles!...