



Mécanismes et cinétique de dissolution de matériaux phosphatés cristallisés et amorphes en milieux acides chlorhydrique et citrique.

Laurence Thirioux

► To cite this version:

Laurence Thirioux. Mécanismes et cinétique de dissolution de matériaux phosphatés cristallisés et amorphes en milieux acides chlorhydrique et citrique.. Interfaces continentales, environnement. Université d'Orléans, 1990. Français. NNT: . tel-00802315

HAL Id: tel-00802315

<https://theses.hal.science/tel-00802315>

Submitted on 19 Mar 2013

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.

Académie d'Orléans-Tours
Université d'Orléans
U.F.R. Faculté des sciences

THESE

Présentée le 15 novembre 1990, pour obtenir le grade de

DOCTEUR de l'Université d'Orléans

Sciences de la Terre

Matériaux et Environnement

par

Laurence THIRIOUX

MECANISMES ET CINETIQUE DE DISSOLUTION DE MATERIAUX
PHOSPHATES CRISTALLISES ET AMORPHES EN MILIEUX ACIDES
CHLORHYDRIQUE ET CITRIQUE

Membres du Jury

J. C. TOURAY	Président
J. H. THOMASSIN	Rapporteur
J. CHOISNET	Rapporteur
P. VIEILLARD	Examineur
M. ROBERT	Examineur
M. H. CHOPINET	Examineur

*A mes parents, sans qui
je n'aurai pu réaliser ce travail mettant
fin à huit années universitaires*

AVANT-PROPOS

Je remercie Monsieur TOURAY, Professeur à l'Université d'Orléans, de m'avoir accueillie dans son laboratoire. Ses nombreux conseils m'ont permis de mener à bien la réalisation de ce mémoire.

Que Monsieur THOMASSIN, Professeur à l'Université de Poitiers, soit ici remercié pour avoir suivi mes travaux au cours de ces trois années. Je n'oublierai pas l'équipe poitevine pour l'accueil chaleureux qu'elle m'a prodigué.

Je tiens à exprimer toute ma gratitude à Monsieur VIELLARD, directeur de recherche au CNRS, pour l'intérêt qu'il a porté à mes travaux.

Je remercie vivement StGOBAIN Recherche pour la synthèse des verres silicophosphatés sur lesquels ont porté mes travaux.

Je remercie Patrick BAILLIF pour les analyses XPS et surtout pour nos nombreuses discussions. Effectuées dans une ambiance décontractée, elles ont souvent porté leurs fruits. Mes remerciements iront également à Jean-Pierre ILDEFONSE pour sa disponibilité et les quelques soirs passés dans les pubs enfumés.

Je remercie Dominique PANIS qui, malgré mon mauvais oeil sur le MEB, a toujours gardé le sourire. Gabriel BADIN et Michel TALLET m'ont permis d'observer les sections polies de mes échantillons. Je tiens à les remercier pour leur gentillesse.

Que Jacky MARIE trouve ici toute ma gratitude pour m'avoir aidée dans mes manipulations souvent hasardeuses.

Je remercie Simone CASSEAU pour les analyses I.C.P. et les mesures par absorption atomique.

Messieurs B. GAUTIER et R. FABRIOL ont accepté de traiter quelques unes de mes données par les programmes de spéciation chimique EQ3 et EQ3CHV. Je tiens à leur exprimer toute ma gratitude pour m'avoir accordé de leur temps.

Je n'oublierai pas tous les "habitants" du bâtiment Lacroix qui ont égayé les pauses Café.

Enfin, je souhaite bon courage à mes amis thésards, Mimi, Pinpin, Christophe et Damien sans qui ces années auraient été moins croustillantes.

SOMMAIRE

Avant-propos

INTRODUCTION 7

CHAPITRE I: PROTOCOLE EXPERIMENTAL ET METHODOLOGIE ANALYTIQUE

I) PROTOCOLE EXPERIMENTAL 10

II) METHODOLOGIE ANALYTIQUE 11

A) Caractérisation des solides 11

- a) Diffraction des rayons X
- b) Spectrométrie XPS
- c) Microsonde électronique
- d) Spectrométrie Raman
- e) Microscopie électronique à balayage
- f) Spectrométrie infrarouge

B) Analyse des solutions 15

- a) Mesure du pH
- b) Dosage du phosphore par colorimétrie
- c) Dosage de la silice par colorimétrie
- d) Dosage du calcium par absorption atomique
- e) Dosage du fluor par électrode spécifique
- f) Analyses ICP

CHAPITRE II: ETUDE EXPERIMENTALE DE LA DISSOLUTION D'UN PHOSPHATE DE CALCIUM (FLUORAPATITE) EN MILIEUX ACIDES CITRIQUE ET CHLORHYDRIQUE

I) GENERALITES SUR LES APATITES	18
A) Vue d'ensemble sur la minéralogie des apatites	18
B) L'hydroxyapatite: milieu de genèse-solubilité	20
C) La fluorapatite: milieu de genèse-solubilité	24
II) CARACTERISATION DU MATERIAU ETUDIE (FLUORAPATITE DE DURANGO)	
A) Composition des cristaux	30
a) Analyse chimique par voie humide	
b) Analyse par microsonde électronique	
B) Diffraction des rayons X	32
C) Spectrométrie Raman	32
III) ETUDE EXPERIMENTALE DE LA DISSOLUTION DE MONOCRISTAUX DE FLUORAPATITE NON ENROBES	35
A) Etude préliminaire de la dissolution en milieu citrique ..	35
a) Analyse des solides	36
a-1) Microscope électronique à balayage	
a-2) Spectrométrie Raman	
a-3) Analyse XPS	
a-4) Microsonde électronique	
b) Composition des solutions	40
c) Conclusions	42
B) Influence de la nature de la solution d'attaque: Etude comparative en milieux acide citrique et acide chlorhydrique	44
a) Analyse des solides par microscope électronique à balayage ...	44
b) Analyse XPS des surfaces	49
c) Evolution de la perte de masse	55
d) Composition des solutions	55

**IV) ETUDE EXPERIMENTALE DE LA DISSOLUTION DE SECTIONS DE FAp
TAILLEES PERPENDICULAIREMENT ET PARALLELEMENT A L'AXE 6 ... 58**

A) Conditions expérimentales-Méthodologie analytique	59
B) Analyse des solides	60
a) Microscope électronique à balayage	
b) Analyse XPS	
C) Composition des solutions	66
D) Evolution des quantités d'éléments dissous	70

V) DISCUSSION DES RESULTATS 73

A) Produit de solubilité de la fluorapatite	73
B) Dissolution-recristallisation anisotrope de la fluorapatite	77
a) Aspect qualitatif	
b) Aspect quantitatif	
C) Mécanisme d'inhibition de la croissance cristalline	80
D) Mécanismes de dissolution: influence du milieu d'attaque	84
E) Cinétique de dissolution-recristallisation de la FAp	87
a) Rappels théoriques	
b) Détermination des ordres partiels de la réaction de dissolution- recristallisation de la FAp en milieu citrique	

CHAPITRE III: ETUDE EXPERIMENTALE DE LA DISSOLUTION DE VERRES SILICOPHOSPHATES EN MILIEUX ACIDES CITRIQUE ET CHLORHYDRIQUE

I) L'ALTERATION CHIMIQUE DES VERRES EN SOLUTIONS AQUEUSES . 93

A) La structure vitreuse 93

B) Durabilité chimique 94

a) Mécanismes de dissolution

b) Principaux types de surfaces

II) ETUDE EXPERIMENTALE DE LA DISSOLUTION D'UN VERRE (Si-P-Ca-Mg) HYPERSOLUBLE EN MILIEU ACIDE CITRIQUE 2% 99

A) Mécanismes de dissolution en milieu citrique à température et rapport S/V variables 99

a) Résultats expérimentaux 100

a-1) Evolution du pH

a-2) Phases néoformées, état de surface

b) Influence du rapport S/V 104

c) Influence de la température 105

d) Conclusions 107

B) Vitesse initiale de dissolution: analyse de l'effet citrique

a) Résultats expérimentaux 110

a-1) Evolution du pH

a-2) Evolution de la perte de masse relative

a-3) Evolution des pourcentages de perte d'oxydes en solution

a-4) Composition chimique des surfaces altérées

a-5) Influence du milieu sur la solubilité des cations

b) Conclusions 119

III) ETUDE EXPERIMENTALE DE LA DISSOLUTION D'AUTRES VERRES SILICOPHOSPHATES 123

A) Verre 120 bis-Bioverre de Hench 123

a) Comportement du verre 120 bis en milieux acides 124

b) Comportement du verre verre de Hench en milieux acides 124

b-1) Evolution des concentrations en solution

b-2) Perte relative d'oxydes en solution

b-3) Composition chimique et morphologie des surfaces altérées

c) Conclusions 132

B) Comportement en milieux citrique et chlorhydrique de deux verres de composition intermédiaire entre "verre hypersoluble" et "verre peu soluble" 134

- a) Conditions expérimentales-Méthodologie analytique 134
- b) Résultats expérimentaux 134
 - b-1) Morphologie des surfaces altérées
 - b-2) Composition chimique de surface: analyse XPS
 - b-3) Evolution des concentrations en solution
 - b-4) Evolution des pourcentages de perte d'oxydes en solution

IV) DISCUSSION GENERALE 147

A) Synthèse des résultats expérimentaux 147

B) Structure des verres étudiés 150

- a) Apport des méthodes spectrométriques
- b) Nombre d'oxygènes non-pontants
- c) Conclusions générales

C) Complexation de surface 159

a) Aspects théoriques 159

- a-1) Réactivité de surface: rappels
- a-2) Dissolution initiée par l'adsorption de protons
- a-3) Dissolution initiée par l'adsorption de ligands

b) Vitesse d'avancement du front réactionnel 162

- b-1) Modélisation géométrique
- b-2) Application aux résultats expérimentaux
- b-3) Influence de la concentration d'acide sur la vitesse d'avancement du front réactionnel
- b-4) Influence de la composition de la couche de surface

c) Cinétique de dissolution de la silice 168

- c-1) Modèle de BARKATT
- c-2) Détermination de la constante de vitesse de dissolution

d) Solubilité de la silice en présence de ligands organiques 172

e) Résumé et conclusions 174

CONCLUSIONS GENERALES 177

Annexe 1: Décomposition des pics XPS du calcium	180
Annexe 2 : Calcul de l'épaisseur de FAp lessivée en calcium	186
Annexe 3 : Calcul de la concentration surfacique en calcium Ca^*	187
Annexe 4 : SYNTHÈSE ET MÉCANISMES DE DISSOLUTION D'UN AGREGAT SILICOPHOSPHATE POLYCRISTALLIN: ÉTUDE PRÉLIMINAIRE	
I) LA FERTILISATION PHOSPHATÉE SUR SOLS ACIDES	
A) Les pétrofertilisants	188
B) Les Scories "THOMAS"	189
II) SYNTHÈSE DE LA SILICOCARNOTITE	
A) Protocole expérimental	191
B) Résultats	191
III) MÉCANISMES DE DISSOLUTION DE L'AGREGAT DE SILICOCARNOTITE EN MILIEUX ACIDES CITRIQUE ET CHLORHYDRIQUE	
A) Conditions expérimentales-Méthodologie analytique	195
B) Résultats expérimentaux	195
a) Influence du milieu d'attaque sur la perte de masse	
b) Analyse des solutions	
c) Morphologie et chimie des surfaces altérées	
C) CONCLUSIONS	201
BIBLIOGRAPHIE	202
Liste des figures	216
Liste des tableaux	224

INTRODUCTION

La fertilisation classique est peu adaptée aux sols acides où le lessivage est intense (milieux tropicaux et subtropicaux). Ainsi, l'altération poussée des minéraux secondaires (smectite-vermiculite) et la destruction du complexe organique, réduisent-ils considérablement la capacité d'échange de tels sols. Par conséquent, le phosphore, le potassium et l'azote, libérés lors de la solubilisation d'engrais de type NPK, transitent rapidement vers les horizons profonds.

Hypersolubles, les engrais NPK doivent être remplacés par des amendements "retards", peu solubles dans l'eau. Si l'on s'intéresse plus particulièrement à la fertilisation phosphatée sur sols acides, l'utilisation de roches phosphatées (KHASAWNEH, 1978), de verres phosphatés (WALTHALL, 1943; ROBERTS, 1978) peut être préconisée pour remédier à la carence en cet élément. La solubilité du phosphore de tels matériaux est quantifiée par des tests en milieu citrique 1 et 2%, ou dans du citrate d'ammonium (GERVY, 1970). La norme ainsi définie permet d'apprécier la fraction de phosphore directement assimilable par les plantes. Plus précisément, les tests en milieu acide citrique rendent compte de l'interaction des acides organiques contenus dans les exudats racinaires avec la source de phosphore (SPERBER, 1958).

Les acides organiques à faible poids moléculaire, produits de l'activité microbienne, interviennent pour une grande part dans divers processus géochimiques: diagenèse-altération supergène (SINGER *et al*, 1976) ou même concentration métallifère (KRUMBEIN, 1972).

Dans les sols et les eaux souterraines, ils sont principalement représentés par les acides oxalique, citrique, fumarique, tartrique, malique et succinique (BRUCKERT, 1970) à des concentrations variant de 10^{-3} à 10^{-5} M (MANLEY, 1986).

Ils interviennent de façon générale dans les mécanismes de dégradation des roches (LOUW *et al*, 1959; MOGHIMI *et al*, 1978; BANIK *et al*, 1981a, b et c; CABALA-ROSAND *et al*, 1982). Ainsi, leur présence peut provoquer l'augmentation de la vitesse de dissolution des feldspaths (CORRENS, 1963; MAST *et al*, 1987; AMRHEIN *et al*, 1988), des oxydes de fer et d'aluminium (STUMM *et al*, 1980, 1983, 1985; SCHINDLER, 1981).

Ces acides peuvent également induire l'inhibition de la croissance en solution aqueuse de minéraux comme l'aragonite (BERNER *et al*, 1978a) et l'hydroxyapatite (MORENO *et al*, 1985; INSKEEP et SILVERTOOTH, 1988), du fait de l'occupation de sites de croissance sur les germes cristallins par des ligands organiques.

Afin de déterminer l'incidence des acides carboxyliques sur les mécanismes de dissolution de matériaux phosphatés cristallisés et amorphes, des études en solution citrique et chlorhydrique de pH initial identique ont été menées parallèlement. L'analyse des solutions a permis de déterminer les cinétiques et, la nature de l'interaction entre solution et solide a pu être précisée par une caractérisation fine des surfaces ayant réagi par analyse XPS.

Le protocole expérimental et les méthodes analytiques mises en œuvre dans la caractérisation des solides altérés et des solutions font l'objet du premier chapitre.

Le second chapitre est consacré à l'étude expérimentale de la dissolution de la fluorapatite ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$ -FAP) en milieux acides ($\text{pH}_{\text{initial}}=2,1$). L'ensemble des résultats analytiques, relatifs aux expériences menées sur des monocristaux non-enrobés et sur des sections orientées de FAP, permet de mettre en évidence:

- la dissolution-recristallisation de la FAP en conditions acides,
- l'influence de l'orientation cristalline sur cette dissolution-recristallisation,
- le rôle des ligands organiques dans les mécanismes de dissolution-recristallisation,
- un modèle d'interaction à différentes échéances entre FAP et milieux acides non renouvelés.

Les résultats expérimentaux, concernant l'altération de cinq verres silicophosphatés effectuée dans les mêmes conditions que précédemment, sont présentés dans le troisième chapitre.

Le premier verre dont les mécanismes de dissolution ont été étudiés en détail, est un verre engrais (Si-P-Ca-Mg) utilisé au Brésil comme amendement phosphaté et commercialisé sous le nom de Yorin.

Nous analyserons successivement, pour ce verre, l'influence:

- de la température et du rapport S/V (S: surface de l'esquille de verre; V: volume de la solution) sur la solubilité en solutions citriques 0,2 et 2%;
- de la concentration d'acide citrique sur la vitesse initiale de dissolution.

Les mécanismes de dissolution, en milieux acides, de quatre autres verres silicophosphatés font l'objet de la seconde partie du chapitre III de ce mémoire. A l'issue de ces deux sous-chapitres, nous verrons comment interviennent la structure du verre et la nature de la solution d'attaque lors de la solubilisation de ces verres de compositions variables.

- 1: couvercle en téflon - 2: échantillon
a: monocristal de FAP - b: section de FAP - c: esquille de verre
d: plaquette de silicocarnotite
3: panier en téflon - 4: conteneur
5: solution d'attaque

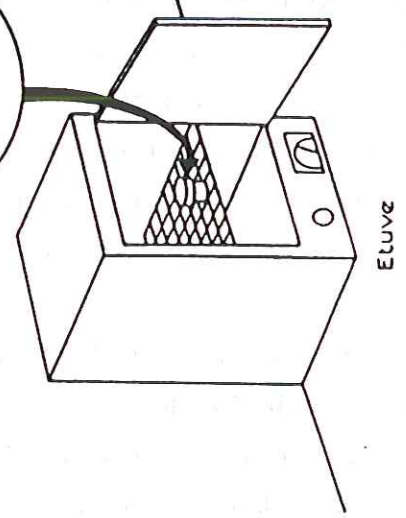
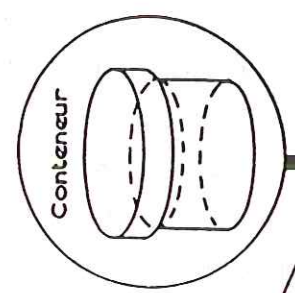
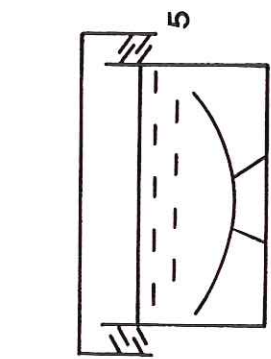
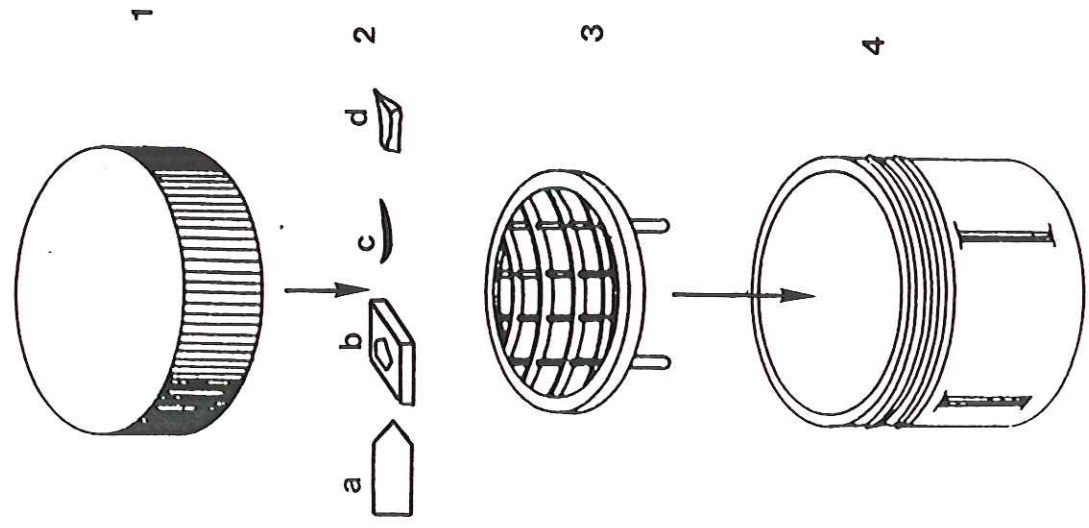


Figure 1 : Schématisation du dispositif expérimental.

CHAPITRE I

PROTOCOLE EXPERIMENTAL ET METHODOLOGIE ANALYTIQUE

I) PROTOCOLE EXPERIMENTAL

Le protocole expérimental décrit dans ce paragraphe s'adapte à toutes les expériences réalisées par la suite.

- Les échantillons, dont la surface apparente est mesurée pour chaque test, sont disposés sur un panier en téflon afin que le maximum de leur surface soit en contact avec la solution.
- La solution d'attaque (acide citrique ou chlorhydrique) est au préalable amenée à la température désirée (25, 40 ou 60°C).
- Les conteneurs en téflon de type savilex® renfermant l'échantillon et sa solution sont mis à l'étuve (25-40-60°C) durant des temps que nous aurons fixés au préalable (fig. 1).
- Le rapport S/V est constant (S: surface apparente de l'échantillon; V: volume de la solution d'attaque).
- Après altération, les échantillons sont abondamment rincés à l'eau déionisée puis séchés. Les solutions sont filtrées (filtre Millipore de diamètre des pores= 0,45 mm), puis stockées dans des flacons de polyéthylène au réfrigérateur afin d'éviter toute précipitation ou prolifération de moisissures se développant au détriment des ions de la solution (Ca, Mg, ...).

II) METHODOLOGIE ANALYTIQUE

A) Caractérisation des solides

a-Diffraction des rayons X

Tout corps cristallisé possède un arrangement atomique tridimensionnel décrit par des plans réticulaires (hkl).

Soumis à un rayonnement X de longueur d'onde λ , d'incidence θ , la distance entre les plans réticulaires (d_{hkl}) est donnée par:

$$d_{hkl} (\text{\AA}) = \lambda / 2 \sin \theta \text{ (Loi de Bragg)}$$

La méthode des poudres, utilisée dans ce travail, permet une mesure précise de l'intensité I des raies de diffraction. Broyées finement, les poudres à analyser sont déposées sur une lame de verre dépolie, et fixées après évaporation d'acétone.

Appareillage : Générateur Philips PW-1732/10
Tube au cuivre. $\lambda_{CuK\alpha 1} = 1,54051$
Enregistreur PM 8220 Pen Recorder Philips

b- Spectrométrie XPS

Lorsqu'un rayonnement X monochromatique irradie une substance, l'absorption d'un quantum énergétique $h\nu$ par les atomes de celle-ci conduit à la libération d'électrons issus des niveaux atomiques ionisés (photoélectrons). D'énergie très faible, seuls les électrons provenant d'atomes proches de la surface réussissent à quitter l'échantillon: la spectrométrie XPS (X-Ray photoelectron spectrometry) est donc une méthode d'analyse chimique des surfaces.

Fonction de l'énergie du rayonnement incident et de l'énergie cinétique des électrons émis, l'énergie de liaison des niveaux électroniques des atomes du matériau est donnée par la relation:

$$E_l = h\nu - E_c \text{ avec,}$$

E_l : énergie de liaison

E_c : énergie cinétique des photoélectrons émis

$h\nu$: énergie du rayonnement incident

Cette méthode d'analyse, essentiellement employée dans la caractérisation de phénomènes de surface (corrosion, oxydation, adsorption...), est appliquée à l'étude de l'altération superficielle des minéraux (THOMASSIN *et al*, 1977). Cependant, aujourd'hui encore, la plupart des études de solubilité, de cinétique de dissolution (précipitation) d'un minéral, négligent une caractérisation fine de la surface du solide altéré. Ainsi, de nombreuses hypothèses (ex: complexe de surface (KAUFMAN *et al*, 1979)) ont été émises (mais jamais vérifiées) pour expliquer la variabilité des produits de solubilité de l'hydroxyapatite.

Dans ce travail, un suivi systématique de la composition chimique des solides altérés (fluorapatite-verres-silicocarnotite) a été effectué.

Profondeur d'investigation : Pour des verres silicatés (THOMASSIN, 1984), elle est comprise entre 50 et 100 Å.

Limite de détection : D'une manière générale, un élément dont la concentration est inférieure à 0,1% ne peut être dosé.

Appareillage : Spectromètre AEI ES 200
Anticathode au magnésium $MgK_{\alpha}=1253,6$ eV

c-Microsonde électronique

La microanalyse élémentaire par sonde électronique mesure le rayonnement X émis par l'échantillon lors du bombardement électronique. Pour un élément donné Ei, l'intensité du rayonnement EiK_{α} émis par unité de masse et par électron incident est proportionnelle à sa concentration atomique.

Connaissant la concentration de Ei dans un témoin et l'intensité du rayonnement émis, la concentration de Ei cherchée dans l'échantillon est donnée par:

$$C_{Ei} = K \times (C_{Ei}^T) \times (I / I^T) \quad \text{avec,}$$

C_{Ei} : concentration de l'élément Ei dans l'échantillon

C_{Ei}^T : concentration de l'élément Ei dans le témoin

I: intensité du rayonnement émis par l'échantillon

I^T : intensité du rayonnement émis par le témoin

K: facteur de correction (n° atomique, adsorption, fluorescence)

Seuil de détection : Tous les éléments pour lesquels $I-BF \leq 3 \sqrt{BF}$ sont négligés
I: intensité du pic, BF: bruit de fond

Surface analysée : Domaines de $100 \mu m^2$

Appareillage : Microsonde CAMEBAX

d- Spectrométrie Raman

Lorsqu'on éclaire un milieu gazeux, liquide ou solide par une lumière monochromatique de fréquence ν , les photons peuvent être transmis, absorbés, réfléchis ou diffusés dans toutes les directions de l'espace.

L'effet Raman se traduit par un changement de fréquence des photons diffusés (diffusion inélastique). Ce changement de fréquence est dû à l'interaction rayonnement électromagnétique incident-molécules de l'échantillon. Lorsque l'énergie des photons incidents est très supérieure à l'écart énergétique entre deux niveaux vibrationnels, le phénomène de diffusion est prépondérant. Chaque raie d'un spectre Raman correspond à un mode de vibration des atomes. On notera principalement les vibrations d'élongation (ν) et de déformation angulaire (δ).

Bien adaptée à l'étude des minéraux et particulièrement à celle des inclusions fluides, cette méthode nous a été utile pour la caractérisation de l'apatite (initiale-recristallisée) mais s'est avérée peu concluante lors de l'étude des verres silicophosphatés.

L'explication étant probablement la trop grande complexité chimique de ces derniers (systèmes à x éléments; $x \gg 3$).

Appareillage : Spectromètre Raman de type U1000
Microscope Olympus
Laser Innova 90-S

e- Microscopie électronique à balayage

Morphologie: après métallisation à l'or, au platine ou au carbone, la surface des échantillons altérés est observée au microscope électronique à balayage. Cette étude réalisée pour chaque échéance permet une caractérisation des phénomènes de corrosion ainsi que d'éventuelles précipitations.

Sections polies: les sections polies, obtenues après enrobage de l'échantillon de verre dans de l'araldite, polissage et métallisation au carbone permettent une détermination précise de l'épaisseur de la zone altérée ainsi que la nature des

éléments s'y trouvant. Compte-tenu de l'épaisseur des zones altérées (5 à 100 μm), l'utilisation de cette technique nous a semblé la plus judicieuse.

Appareillage : Microscope électronique STEREOSCAN
Microscope électronique STEM JEOL CX
équipé d'une microanalyse X Tracor

f- Spectrométrie infrarouge

Les molécules d'un gaz, d'un liquide ou d'un solide sont en constante agitation thermique, excepté à la température absolue (-273°C). Lorsque la température augmente, il s'en suit un accroissement de l'amplitude des mouvements des atomes.

Les radiations infrarouge sont des radiations à énergie thermique élevée. Transférées au solide irradié, elles induisent l'augmentation du mouvement oscillatoire des molécules.

La spectroscopie d'absorption IR ne s'intéresse qu'aux excitations polaires qui correspondent à la non-coïncidence des centres de gravité des charges négatives et positives.

Les modes de vibration n'obéissant pas à cette loi sont susceptibles d'être actifs en Raman, ceci conférant à ces deux types de spectrométrie, un caractère de complémentarité.

Méthode : Spectres de réflexion obtenus sur les échantillons après réalisation d'un poli optique.

Appareillage : Spectromètre IR Bruker IFS113 à transformée de FOURIER.

B) Analyse des solutions

a- Mesure du pH

Le pH des solutions d'attaque est mesuré à 25°C après filtration de celles-ci sur des filtres Millipore de diamètre des pores égal à $0,45 \mu\text{m}$.

Appareillage : pH mètre Tacussel PHN 850

b- Dosage du phosphore par colorimétrie

La méthode utilisée est celle de Murphy et Riley (MURPHY *et al.*, 1962). Après réduction par l'acide L⁺ ascorbique du complexe phosphomolybdique obtenu par réaction des ions PO_4^{3-} et des ions molybdate, la densité optique de la solution (coloration bleue) est mesurée au spectrophotomètre à la longueur d'onde de 690 nm.

<i>Ion gênant</i>	: Arsenic
<i>Limite de détection</i>	: $2 \cdot 10^{-3}$ mg/l en P
<i>Précision entre 0 et 2 mg/l en P</i>	: $\pm 1,5 \cdot 10^{-3}$ mg/l en P
<i>Appareillage</i>	: Spectrophotomètre Perkin Elmer 551 Cuves de 10 mm

c- Dosage de la silice par colorimétrie

A pH acide (1,5-2,0), l'acide orthosilicique ($\text{Si}(\text{OH})_4$) réagit avec l'ion molybdate pour former un complexe silicomolybdique ($\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}^{4-}$). Ce complexe, instable, est réduit en une forme stable par l'acide amino-1 naphthol-2 sulfonique-4. La densité optique de la solution (coloration bleue) est mesurée à 810 nm.

<i>Ions gênants</i>	: Phosphore, arsenic et germanium.
<i>Limite de détection</i>	: 0,01 mg/l en Si
<i>Précision entre 0 et 5mg/l en Si</i>	: $\pm 0,01$ mg/l en Si
<i>Appareillage</i>	: Spectrophotomètre Perkin Elmer 551 Cuves de 10 mm

d- Dosage du calcium par absorption atomique

Afin d'éviter toute interférence avec d'autres ions (ex: PO_4^{3-}), une solution de chlorure de lanthane à 10% est ajoutée aux solutions d'attaque filtrées et diluées, dans les proportions 1 pour 100.

Appareillage : Spectromètre d'absorption atomique ILAA 200

e- Dosage du fluor

Après ajout d'une solution Tampon aux échantillons à analyser (ajustement de la force ionique et de la concentration en ions), la mesure de la concentration en ions fluorures libres est directe et rapide.

Appareillage : Electrode spécifique aux ions fluorure PF4-L (Tacussel)
Electrode de référence au calomel $\text{Hg/Hg}_2\text{Cl}_2$ /KCl saturé (Tacussel)

f- Analyses ICP

Soumis à l'excitation d'un plasma, les électrons d'un élément quittent leur couche électronique après absorption d'un quantum énergétique $h\nu$. Le retour à leur position initiale s'accompagne par l'émission d'un rayonnement électromagnétique de longueur d'onde propre à chacun des éléments.

Equipée d'un système optique dispersif, la spectrométrie ICP permet de séparer les longueurs d'onde caractéristiques de chaque élément à doser dans une solution.

Appareillage : Spectromètre ICP Jobin-Yvon

Précédent les résultats expérimentaux, un tableau récapitulatif rendra compte des conditions expérimentales (T° , S/V, nature de la solution d'attaque) et des méthodes analytiques utilisées lors de la caractérisation des solides et des solutions.

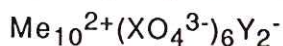
CHAPITRE II

ETUDE EXPERIMENTALE DE LA DISSOLUTION D'UN PHOSPHATE DE CALCIUM (FLUORAPATITE) EN MILIEUX ACIDES CITRIQUE ET CHLORHYDRIQUE

I) GENERALITES SUR LES APATITES

A) Vue d'ensemble sur la minéralogie des apatites

Du nom grec ($\alpha\pi\alpha\tau\alpha\nu$, décevoir), les apatites représentent la variété la plus abondante des phosphates calciques. Leur formule générale peut s'écrire:



avec Me: Ca, Pb, Sr, Ba, terres rares, ...

X: P, As, V, Si, ...

Y: F, Cl, Br, OH, ...

Suivant le cation dominant considéré, on distingue deux séries d'apatites: la série apatite sensu stricto si ce dernier est le calcium, et la série dite pyromorphite s'il s'agit du plomb (VIELLARD, 1978). On discerne cinq groupes principaux dans la série de l'apatite:

- la fluorapatite (Fap), de formule $(\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2)$, est la variété la plus abondante dans la nature.
- L'hydroxyapatite (HAp), de formule $(\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2)$, rencontrée très rarement à l'état naturel, est un constituant majeur des dents et des os des mammifères.
- La chlorapatite (ClAp), de formule $(\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{Cl}_2)$,
- la francolite de formule approchée $(\text{Ca},\text{Na},\text{Mg})_{10}(\text{PO}_4,\text{CO}_3)_6(\text{F},\text{OH})_2$,
- et la dahlite $(\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4,\text{CO}_3)_6(\text{OH})_2)$.

Leur symétrie, longtemps considérée comme hexagonale (groupe d'espace $P6_3/m$) peut être monoclinique (groupe d'espace $P2_1/b$) si la composition chimique est proche de la stœchiométrie (MONTEL, 1975). Les anions Y^- (F, OH, Cl) sont empilés suivant la direction d'allongement (Fig. 2a) et occupent partiellement ou totalement le centre de canaux (3 à 3,5 Å de diamètre) formés par les ions calcium (Fig.2b,c). Cette position particulière leur confère une très grande mobilité au sein de la structure cristalline. Enfin, de nombreuses substitutions peuvent intervenir sans

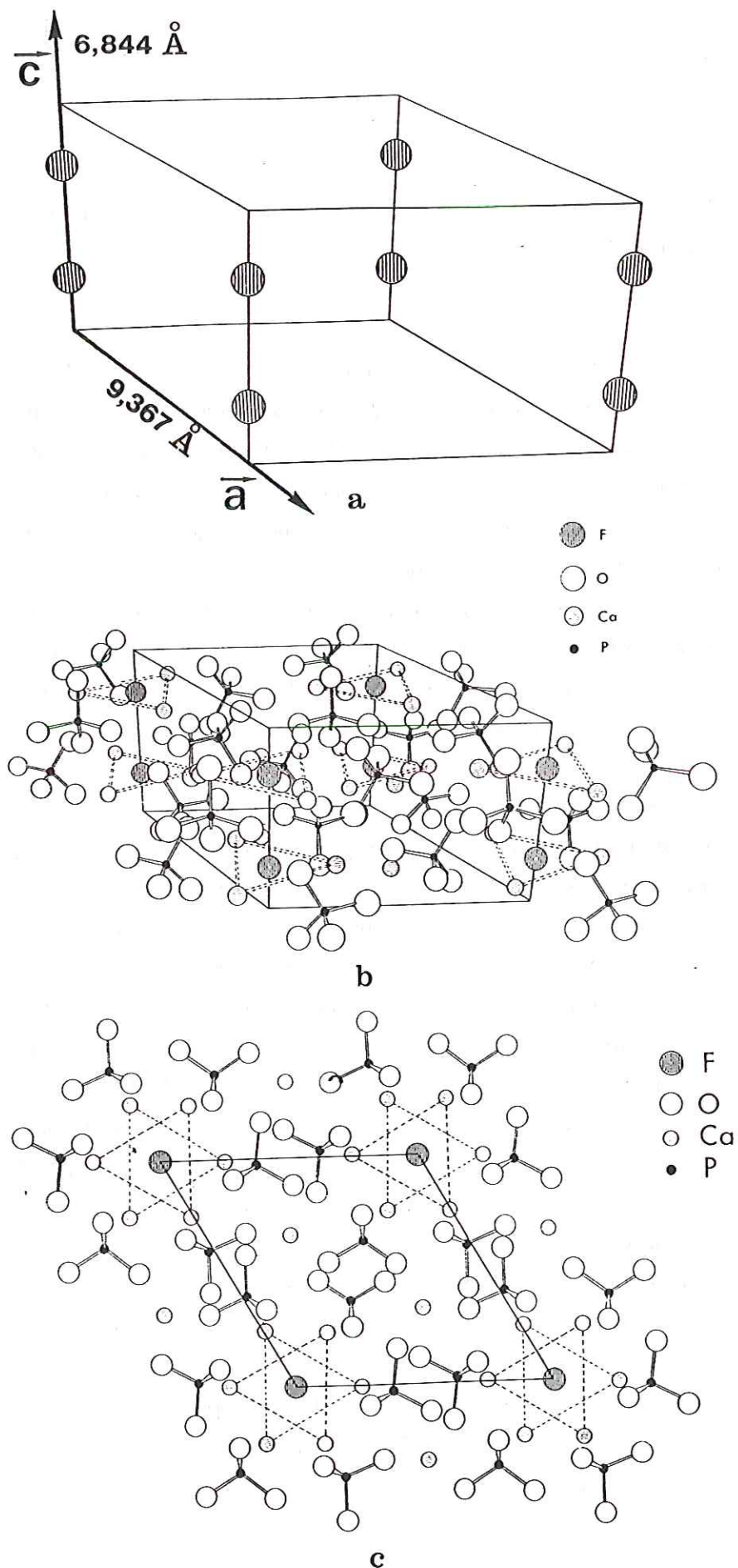


Figure 2

: Structure cristalline de la fluorapatite.(YOUNG, 1975)

a : Position des ions F^- .

b : Représentation 3D de la maille.

c : Projection de la maille sur le plan [001].

changement notable des paramètres cristallographiques de la maille (au plus quelques millièmes à centièmes d'Å-MONTEL, 1975).

B) L'hydroxyapatite: milieu de genèse, solubilité

Les tissus calcifiés des systèmes biologiques sont composés d'une matrice organique et d'une phase minérale. Chez les invertébrés (échinodermes, mollusques, arthropodes,...), il s'agit de carbonate de calcium CaCO_3 sous forme calcite ou aragonite. Chez les vertébrés, la phase inorganique consiste en un ou plusieurs types de phosphates, principalement calciques.

Le phosphate de calcium constituant majeur des os, tissus calcifiés et des dents est idéalisé comme une apatite hydroxylée de formule $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ (LEGEROS *et al*, 1984). Dans le système $\text{Ca}(\text{OH})_2\text{-H}_3\text{PO}_4\text{-H}_2\text{O}$, l'hydroxyapatite (Fig.3) est, à pH supérieur à 4,8, le moins soluble des phosphates calciques (BROWN, 1975).

L'hydroxyapatite est formée en milieu biologique, soit directement par précipitation, soit indirectement par l'intermédiaire d'un précurseur. Dans cette hypothèse, deux précurseurs possibles de la HAp sont proposés.

BOKSEY et POSNER (1973), montrent que dans la gamme de pH 6,8-10,0 et pour des concentrations totales en Ca et PO_4 supérieures à 10 mM, le précurseur amorphe de la HAp est un phosphate de calcium hydraté de type $(\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O})$. En présence d'eau, cette phase amorphe, distincte de la HAp par son rapport atomique Ca/P (3/2) se transforme en HAp microcristalline (CLARK *et al*, 1954). La durée de vie de cette forme métastable (BLUMENTHAL *et al*, 1975; POSNER *et al*, 1984) dépend du pH, de la force ionique, de la température et de la présence d'ions inhibiteurs de croissance (Fig.4). Le processus de transformation (précurseur-minéral) est dit autocatalytique (EANES *et al*, 1966) dans le sens où sa vitesse augmente avec la production de nouveaux germes. Dans des solutions diluées (concentrations totales en Ca et PO_4 inférieures à 10 mM), la HAp précipite directement, sans phase intermédiaire (BOKSEY *et al*, 1976).

Les similitudes structurales de l'octacalcium de phosphate $(\text{Ca}_8\text{H}_2(\text{PO}_4)_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O})$ et de l'hydroxyapatite font de ce dernier un précurseur idéal des apatites biologiques (MEYER *et al*, 1972 et LEGEROS *et al*, 1984)

Si les études concernant le mode de formation de la HAp en milieu biologique ne suscitent que peu de controverses, il n'en va pas de même lorsqu'on s'intéresse aux

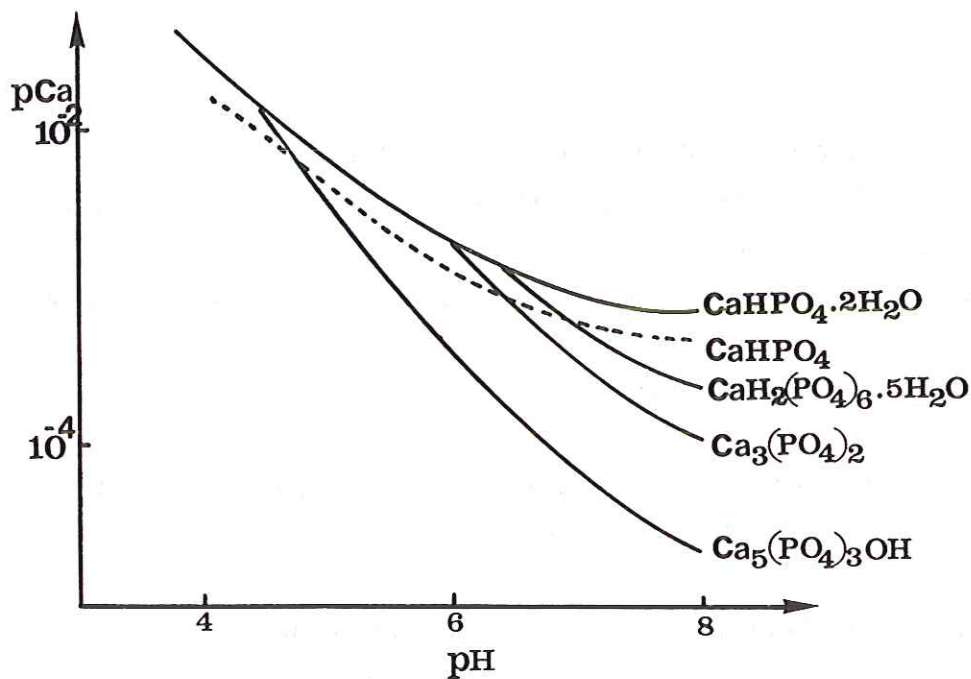


Figure 3 : Isothermes de solubilité à 25°C de phosphates calciques dans le système $\text{Ca}(\text{OH})_2$, H_3PO_4 , H_2O . (BROWN, 1975)

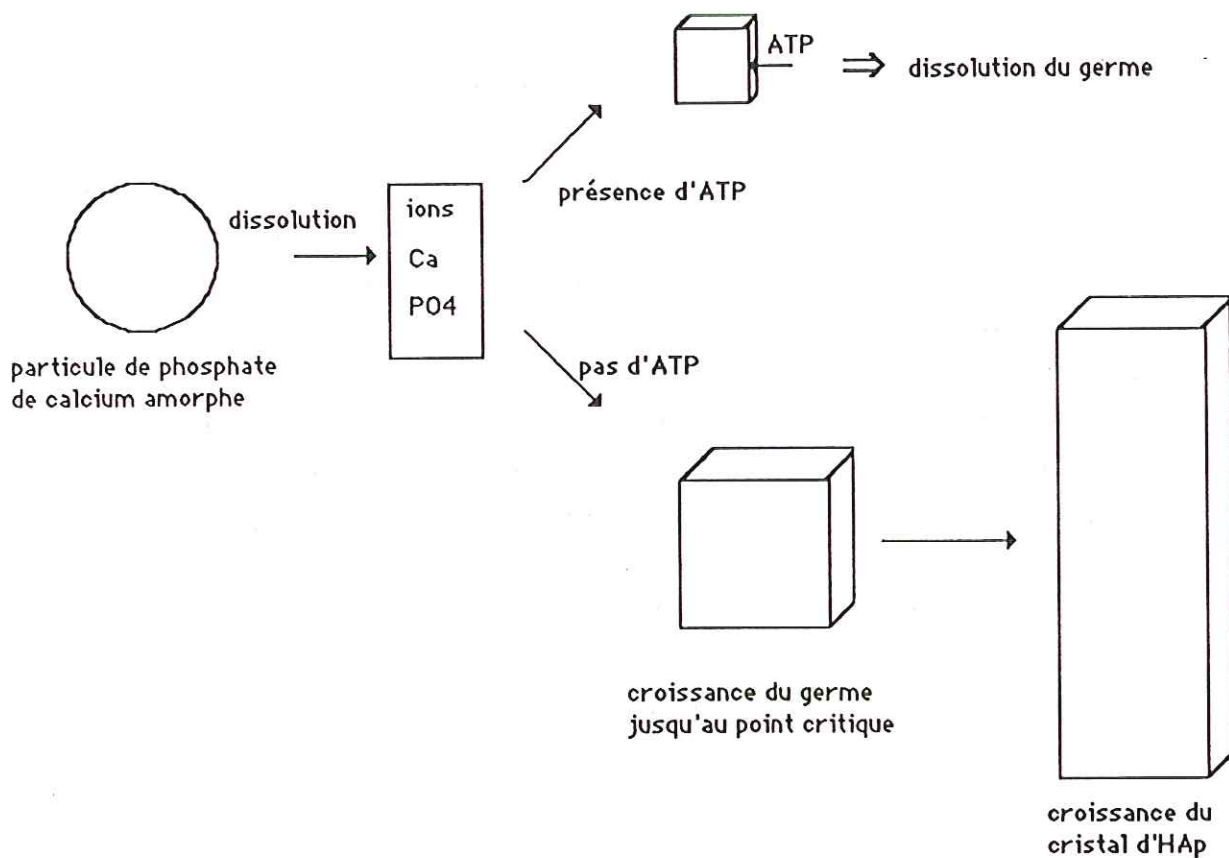


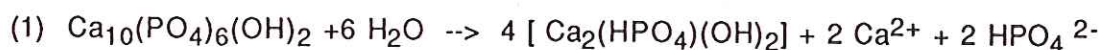
Figure 4 : Inhibition de la croissance d'hydroxyapatite en présence d'ATP (adénosine triphosphate) (POSNER *et al*, 1984).

mécanismes de dissolution de ce minéral. Plusieurs thèses s'opposent pour expliquer la grande variabilité des produits de solubilité calculés à partir des données expérimentales (Tab.1).

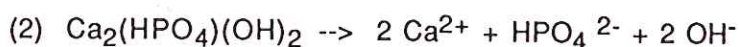
La première fait état du contrôle de la solubilité de la HAp par un complexe de surface de type

[Ca₂(HPO₄)(OH)₂](ROOTARE *et al*, 1962; LA MER, 1962 et KAUFMAN *et al*, 1979).

Lorsqu'un cristal de HAp est immergé en milieu aqueux, l'hydrolyse des groupements phosphates conduit à la formation d'un composé de surface selon:



Cette réaction est rapide et permet un recouvrement total de la surface soumise à altération. La dissociation du complexe, réaction beaucoup plus lente que sa formation est de la forme:

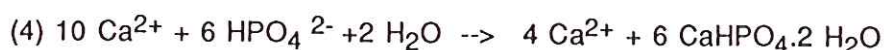


La solubilité de la HAp sous-jacente est alors dominée par cette équation de dissociation. Lorsque les réactions (1) et (2) interviennent en proportions égales, les concentrations en Ca et PO₄ solubilisés présentent un rapport identique à la stœchiométrie (Ca/P=1,67).

Si l'on accepte cette hypothèse, la solubilité de l'hydroxyapatite paraît dépendante du rapport masse du solide/ volume (g. cm⁻³) de solution puisque l'augmentation de ce rapport résulte en l'augmentation du taux de formation du complexe (réaction (2) dominante). CHUONG (1973) et SMITH *et al* (1974) pour lesquels l'existence du complexe de surface Ca₂(HPO₄)(OH)₂ n'a aucune réalité chimique envisagent la précipitation de brushite CaHPO₄.2 H₂O lorsque la solubilité de cette dernière est dépassée. La dissolution de la HAp est donc congruente dans les premiers temps de l'altération, l'équation de dissociation étant de la forme:



Lorsque les concentrations en Ca et PO₄ atteignent les valeurs critiques de précipitation de la brushite, celle-ci précipite selon:



Si la nature du composé de surface contrôlant la dissolution du minéral sous-jacent est différente [($\text{Ca}_2(\text{HPO}_4)(\text{OH})_2$) ou $\text{CaHPO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$], le mécanisme invoqué par les différents auteurs reste de nature identique. Par conséquent, l'élévation du rapport masse du solide/ volume de solution conduit à un écart à la stœchiométrie en solution plus important, la réaction de formation du composé de surface étant dominante.

auteur	Ca/P	gamme de pH	Masse/Vol solution	Ksp
Clark (1955)	?	5,04-8,91	?	$2,71 \pm 0,32 \cdot 10^{-58}$
Rootare et al (1962)	1,55-1,70	6,22-7,55	0,0025-125	$1,85 \pm 0,81 \cdot 10^{-55}$
Moreno et al (1968)	1,68	5,05-6,22	10,2	$3,73 \pm 0,50 \cdot 10^{-58}$
Moreno et al (1968)	1,68	5,77-7,32	10,2	$2,51 \pm 0,40 \cdot 10^{-55}$
Wier et al (1971)	1,65	4,36-6,65	0,25-25	$2,92 \pm 0,40 \cdot 10^{-59}$
Avnimelech et al (1973)	1,69	5,10-6,92	1,85	$6,30 \pm 2,10 \cdot 10^{-59}$
Chuong (1973)	1,69	4,80-5,98	0,5-2,0	$5,51 \pm 0,23 \cdot 10^{-59}$
Bell et al (1978)	1,66	4,56-9,67	0,0625-5,55	$2,91 \pm 0,33 \cdot 10^{-58}$

Le rapport Ca/P équivaut à celui du solide avant altération.

Tableau 1: Produits de solubilité de l'hydroxyapatite à 25°C (BELL *et al*, 1978).

En opposition à ces mécanismes de dissolution régis par une phase de surface de stœchiométrie différente de l'hydroxyapatite, beaucoup d'auteurs proposent l'argumentation suivante:

-la composition de surface de la HAp avant dissolution n'est pas forcément identique à la composition globale du solide (MORENO *et al*, 1968). Le mode de préparation de l'échantillon (synthèse hydrothermale-précipitation à l'ambiante) influencerait sur la composition de surface de la HAp, c'est à dire par la suite, sur le rapport atomique

Ca/P observé en solution et la durée requise pour atteindre l'équilibre thermodynamique entre solide et solution. MIKA *et al* (1976) montrent ainsi qu'après des mises à l'équilibre successives à un pH donné, le rapport Ca/P en solution approche la stœchiométrie.

Ceci suppose l'existence d'une couche modifiée en surface de la HAp créée lors de la préparation de cette dernière (BELL *et al*, 1978 et HIGUCHI *et al*, 1986), sensible à des expérimentations successives.

-Il est peu probable que la composition de la surface à l'équilibre avec la solution soit indépendante de la composition chimique de celle-ci (MORENO *et al*, 1968).

-En application au principe du produit de solubilité, le complexe de surface doit se comporter comme tout autre solide et la solution ne peut présenter d'aussi grandes variations dans sa composition chimique (MORENO *et al*, 1968).

-La nature impure des échantillons (contamination par $\text{CaCO}_3\text{-SO}_4\text{...}$) peut se traduire par de tels écarts entre les rapports atomiques Ca/P mesurés en solution (MORENO *et al*, 1968 et MIKA *et al*, 1976).

-La formation de l'hydroxyapatite étant un processus lent, les données thermodynamiques telles que la solubilité ne sont pas facilement accessibles et l'équilibre solide-solution doit être atteint impérativement (NANCOLLAS *et al*, 1974).

Les nombreuses ambiguïtés résultant des études de solubilité de la HAp proviennent d'une caractérisation unique de la chimie des solutions.

Les éventuelles phases de surface (formées soit pendant la préparation de l'échantillon, soit pendant la manipulation) n'ont jamais été identifiées chimiquement et structuralement. De ce fait, il paraît difficile de trancher entre les diverses théories proposées pour expliquer la variabilité des résultats obtenus.

C) La fluorapatite: conditions de genèse, solubilité

Si l'étude de sa solubilité a fait l'objet d'un nombre de travaux plus restreint que pour la HAp, la fluorapatite reste d'intérêt majeur dans les processus liés à la genèse

des phosphorites, à la pédogenèse, ainsi qu'aux mécanismes invoqués lors de la formation des caries.

Les phosphorites représentent dans le monde la source de phosphore la plus importante et sont constituées de carbonate fluor-apatite (LUCAS *et al*, 1984 c) dont les variations chimiques restent négligeables.

Cette constance laisse à penser que les mécanismes de genèse du minéral sont voisins, voire identiques. Le développement en milieu marin de l'apatite est favorisé par:

- un abaissement du pH,
- une augmentation de la température,
- un rapport Ca/P moyen. En effet, une trop grande abondance d'un de ces éléments dans le milieu a des effets néfastes sur la précipitation de l'apatite.
- La présence de fluor améliore le degré de cristallinité,
- une faible concentration en Magnésium (inhibiteur de croissance de l'apatite)(GULBRANDSEN *et al*, 1984 et LUCAS *et al*, 1984 c).

Si l'on s'attarde sur la composition chimique de l'eau de mer, on se rend compte immédiatement que les conditions nécessaires à la précipitation de l'apatite ne sont pas respectées. La concentration en phosphore minéral est trop faible pour satisfaire à la saturation vis à vis de l'apatite et la présence de magnésium en quantité trop importante (LUCAS *et al*, 1984 b). Le magnésium, malgré des propriétés chimiques identiques à celles du calcium possède un rayon ionique plus petit. Incorporé à la structure de l'apatite, il amène à des déformations structurales des nuclei de croissance, bloquant par la suite la cristallisation de l'apatite (MARTENS *et al*, 1970). Comme le montrent les expériences réalisées par cet auteur, en conditions océaniques simulées, la précipitation d'apatite ne peut avoir lieu que lorsque le rapport atomique Ca/Mg est supérieur à 4,5-5,2.

Or, en milieu océanique (salinité:35‰, pH=8,1, $p\text{CO}_2=3 \cdot 10^{-4}$ atm, $T^\circ=25^\circ\text{C}$), ce rapport est considérablement plus faible (Ca/Mg =0,20) (VIEILLARD *et al*, 1984). Comment, dans de telles conditions, peut-on observer des gisements tels que les phosphorites?

LUCAS *et al* (1984b), dont les travaux sont consacrés à la synthèse d'apatite par voie bactérienne en milieu eau douce ou eau de mer, apporte des réponses satisfaisantes à cette question. Les apports en calcium se font par les tests carbonatés des microorganismes et ceux en phosphore par l'ARN (acide ribonucléique) de

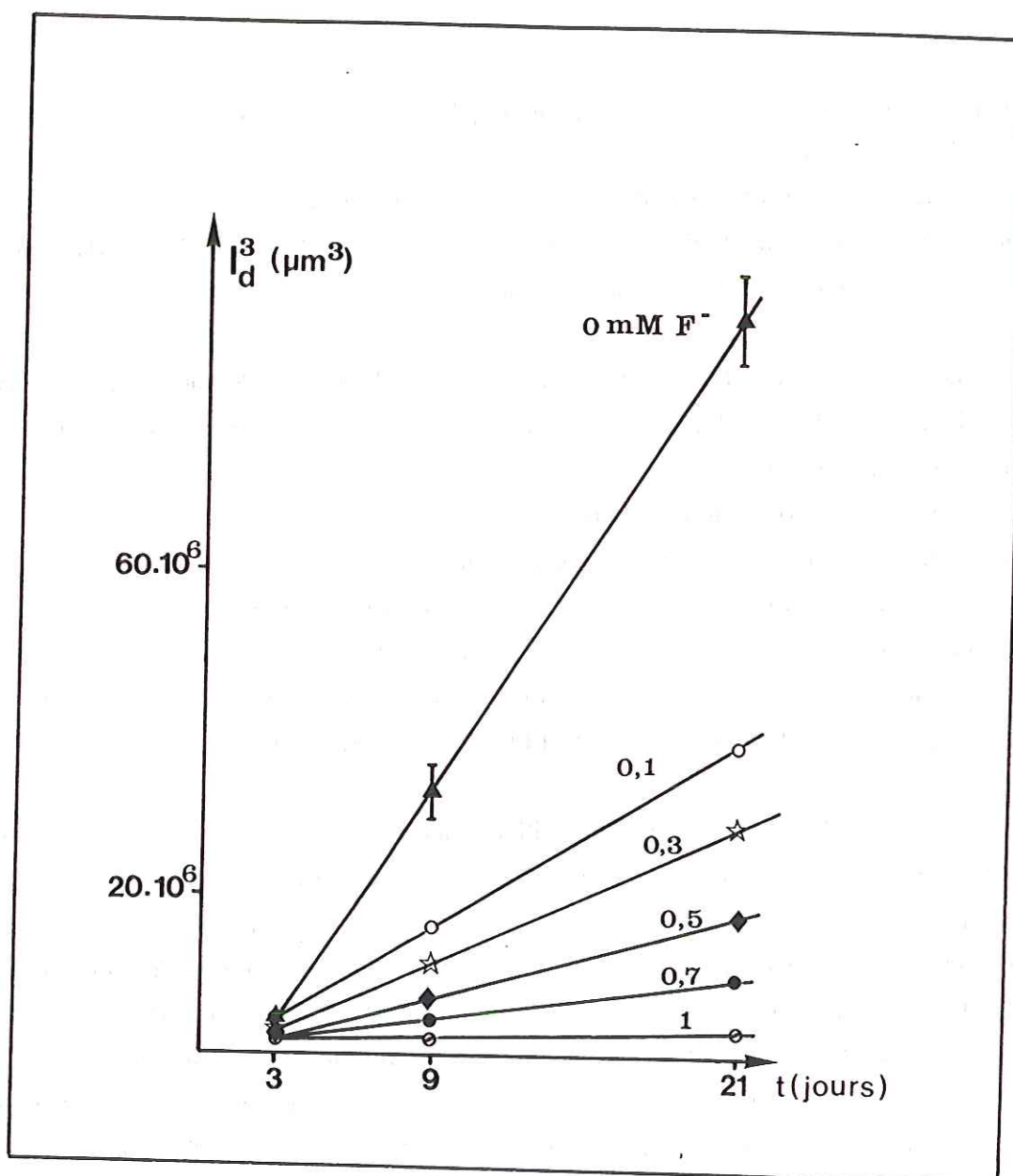


Figure 5 : Influence de l'ion fluor sur la progression du front d'altération de l'émail dentaire. (ARENDS *et al*, 1983)

matières organiques.

Ainsi, la formation d'apatite se déroule durant la diagenèse précoce, dans une boue enrichie en matière organique, ceci sous faible tranche d'eau. De ces expériences, il ressort également que le rapport Mg/Ca en solution peut être abaissé fortement par la présence de bactéries pour lesquelles Mg^{2+} est un élément nutritif.

La fluorapatite, moins soluble que l'hydroxyapatite ($K_{sp}HAp=3,7 \cdot 10^{-58}$ (BROWN, 1975); $K_{sp}FAp=8,61 \cdot 10^{-61}$ (McCANN, 1968)) intéresse directement les phénomènes biologiques.

L'émail dentaire est composé d'hydroxyapatite, d'une faible quantité de carbonates, de matière organique et de nombreux éléments en traces (FRANCIS, 1969). Les caries résultent de l'attaque de la HAp par les acides organiques, produits de l'activité bactérienne. En milieu dépourvu en fluor, le produit d'altération de la HAp est la brushite $CaHPO_4 \cdot 2H_2O$ (MARSHALL *et al*, 1969). En présence de fluor, et à pH supérieur à 3,7, DUFF (1971a, c et d) observe la transformation de la brushite en fluorapatite. L'hydroxyapatite, en milieu fluoré, peut évoluer sans phase intermédiaire vers le pôle fluoré après incorporation d'ions F^- dans la structure apatitique (TOMAZIC *et al*, 1975 et CHANDER *et al*, 1982). Cette incorporation se traduit par:

- l'augmentation de la taille des cristallites,
- l'augmentation de la stabilité chimique et thermique (LEGEROS *et al*, 1984),
- une diminution de l'épaisseur altérée (ARENDS *et al*, 1983).

Décrit par $I^3_d = at + t_0$ (Fig.5), avec t (temps) et (a, t_0) des constantes, le front d'altération observé sur des dents altérées dans une solution d'acide lactique (pH=4,7) devient d'épaisseur négligeable lorsqu'environ 1 mM en F^- a été ajoutée à la solution d'attaque. Cependant, la présence de fluor en quantité trop importante peut amener à la formation de figures d'attaque et de fissures, et finalement, au "pourrissement" des dents (MORENO *et al*, 1974). En référence aux travaux de MORENO *et al* (1974) réalisés sur des solutions solides de compositions intermédiaires entre le pôle fluoré et hydroxylé, la phase la moins soluble serait de la forme $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_{0.49}(F)_{0.41}$ avec un K_{sp} égal à $2,32 \cdot 10^{-62}$.

Très peu nombreuses, les études de la solubilité de la FAp montrent peu de variations sur les pK_s lorsque le pH, la force ionique et le rapport masse de l'échantillon/ Volume de solution varient (Tab.2).

Cette différence de comportement entre la HAp et la FAp en milieu acide provient du fait que les conditions de pH et températures requises lors de la précipitation et des tests de dissolution sont identiques (McCANN, 1968). De plus, l'équilibre thermodynamique entre le solide et la solution peut-être approché en milieu sous-saturé ou sursaturé.

Auteurs	pK

Lindsay et al (1960)	59,2
Valyashko et al (1968)	60,4
McCann (1968)	59,2

Tableau 2: Produits de solubilité de la fluorapatite à 25°C exprimés sous forme logK (Vieillard *et al*, 1984).

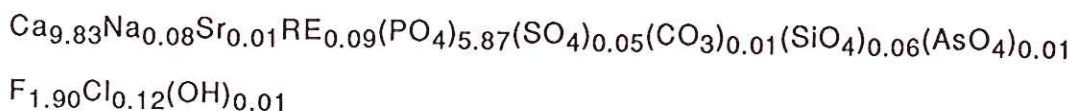
II) CARACTERISATION DU MATERIAU ETUDIE (FLUORAPATITE DE DURANGO)

A) Composition des cristaux

La fluorapatite de Durango (Mexique), associée à des gisements de fer liés à la mise en place de roches ignées, est utilisée comme standard dans de nombreuses méthodes d'analyses spectrométriques.

Etudiée par YOUNG *et al* (1969), elle se caractérise par:

-Sa formule chimique



-Sa couleur jaune-Certains specimens atteignant parfois une qualité gemme.

-Ses paramètres cristallographiques: $a=9,391\text{\AA}$; $c=6,878\text{\AA}$.

-Sa densité: $d=3,219$.

-Sa teneur en terres rares remarquable (1,34%). YOUNG *et al* (1969) fournissent une teneur de 1,20% pour le groupe du Cérium (Ce, La, Pr, Nd, Sm, Eu) et 0,14% pour celui de l'Yttrium (Y, Yb, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Lu). Soulignons enfin, d'après l'analyse chimique de ces auteurs, la présence de Thorium atteignant jusqu'à 0,02% en ThO_2 .

a) Analyse chimique par voie humide

En vue de l'analyse chimique par voie humide, dix cristaux de couleur homogène, dépourvus de leur gangue d'oxydes de fer, ont été broyés.

Le dosage des éléments majeurs (Ca-P-F) ainsi que celui de quelques mineurs (Cl-As-Sr-Mg-Al) a été effectué au laboratoire de chimie du Centre de Recherches Pétrographiques et Géochimiques de Nancy.

Ces données, comparées à celles de la littérature (Tab.3) montrent un déficit non négligeable en fluor. Cette très faible teneur ($F=2,9\%$) s'expliquant probablement par la volatilisation du fluor sous forme d'acide fluorhydrique (VERNET *et al*, 1987) lors de l'attaque chimique du matériau.

Les valeurs en calcium et phosphore apparaissent également faibles en référence aux valeurs données par YOUNG *et al* (1969).

	Fluorapatite Idéale	YOUNG <i>et al</i> (1969)*	Ce travail**
CaO	55,55	54,13	53,53
P ₂ O ₅	42,26	40,86	40,66
F	3,78	3,54	2,90
tot	101,59	98,53	96,89

* avec Na₂O: 0,23; CO₂: 0,05; Terres rares: 1,43 et SiO₂: 0,34

** avec Cl: 0,4; As: 0,09; Sr: 0,04 et MgO: 0,04

Tableau 3: Composition chimique de la fluorapatite de Durango en pourcentages pondéraux d'oxydes.

b) Analyse par microsonde électronique

Moyennées sur douze points d'analyses, les valeurs des rapports atomiques Ca/P et F/P (Tab.4) sont en bon accord avec une fluorapatite de formule Ca₁₀(PO₄)₆F₂. La teneur en silice apparaît plus élevée (Si/P=0,030) que celle analysée par YOUNG (Si/P=0,010). Fer, thorium et arsenic ont été détectés mais leurs concentrations ne sont pas significatives.

Points d'analyses	Ca/P at	F/P at	Si/P at
1	1,67	0,33	0,030
2	1,66	0,33	0,037
3	1,69	0,36	0,038
4	1,66	0,31	0,024
5	1,66	0,32	0,029
6	1,69	0,31	0,031
7	1,68	0,37	0,029
8	1,67	0,24	0,028
9	1,64	0,26	0,027
10	1,67	0,30	0,034
11	1,66	0,43	0,021
12	1,67	0,33	0,031
Moy	1,66	0,32	0,030
Ecart type	0,004	0,014	0,001

Tableau 4 : Rapports atomiques Ca/P, F/P et Si/P de la Fluorapatite de DURANGO.

L'analyse chimique effectuée dans ce travail étant partielle, il est impossible d'établir la formule cristallographique de l'apatite étudiée.

Nous remarquerons cependant que les rapports atomiques Ca/P et F/P du solide sont respectivement de 1,66 et 0,32 conformément aux rapports donnés par YOUNG *et al* (1969) et que la teneur en silice est plus élevée (Si/P atomique=0,030).

B) Diffraction des rayons X

Après dépouillement du diffractogramme de la FAp de Durango (Fig.6), positionnement et intensité des raies correspondent parfaitement au spectre d'une fluorapatite idéale (fiche ASTM n°15-876).

C) Spectrométrie Raman

Les spectres Raman de la FAp de Durango et d'une FAp idéale sont identiques (Tab.5), montrant la similitude structurale des deux minéraux. Enfin, un balayage des longueurs d'onde correspondant aux bandes de vibrations des groupements OH^- (3600-2900 cm^{-1}), SO_4^{2-} (1050-950 cm^{-1}) et CO_3^{2-} (1100-1050 cm^{-1}) n'a pas permis de déceler leur présence.

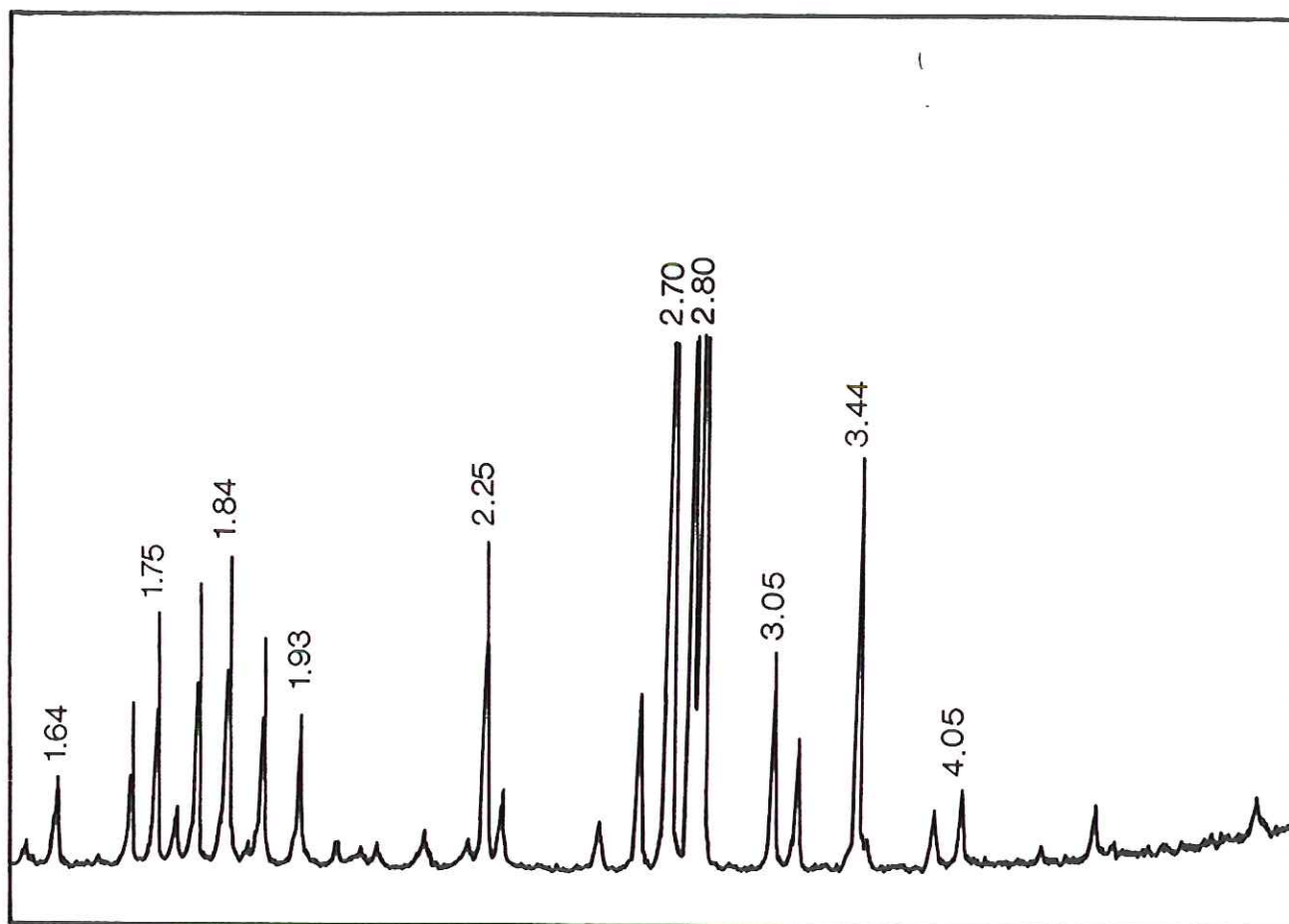


Figure 6 : Diffractogramme X de la fluorapatite de Durango.

Fluorapatite idéale (DEVARAJAN <i>et al</i> , 1981) cm ⁻¹	FAp de Durango cm ⁻¹
Vibrations internes du groupement PO ₄ ³⁻	
1080	1078
1058	1058
1033	1032
617	614
591	590
581	580
445	445
431	429
Vibrations externes du groupement PO ₄ ³⁻	
306	306
266	266
160	156
139	136

Tableau 5: Spectres Raman d'une fluorapatite idéale et de la fluorapatite de Durango.

III) ETUDE EXPERIMENTALE DE LA DISSOLUTION DE MONOCRISTAUX DE FLUORAPATITE NON ENROBES

En cristaux de taille plurimillimétrique à centimétrique, la fluorapatite de Durango (FAP) paraît idéale pour mener une étude de dissolution mettant en parallèle évolution de la chimie des solutions et des surfaces des solides altérés (XPS-Raman-MEB). En effet, cette double approche (TOURAY, 1980) est indispensable dans la caractérisation des mécanismes mis en jeu lors de la dissolution minérale.

Dans cette troisième partie, nous présenterons successivement deux ensembles d'expériences. Le premier, qualifié d'étude préliminaire, rend compte des résultats expérimentaux obtenus lors de la dissolution de monocristaux de fluorapatite en milieu citrique. Il permet de dégager la notion de dissolution-recristallisation anisotrope du minéral dans ces conditions expérimentales. Afin d'apprécier le rôle des ligands organiques lors de l'altération du minéral, des études de la dissolution de la fluorapatite en solution citrique et chlorhydrique de pH initial identique ont été menées parallèlement dans le second.

Enfin, la quatrième partie permet de mieux cerner l'influence de l'orientation cristalline sur la dissolution du minéral. Pour se faire, les cristaux ont été enrobés dans de l'araldite puis sciés parallèlement ou perpendiculairement à l'axe 6 du cristal, laissant alors au contact de la solution les faces dont on désire apprécier la réactivité.

L'ensemble des résultats expérimentaux est synthétisé et discuté dans la dernière partie dont la conclusion propose un modèle de dissolution de la fluorapatite en milieux acides.

A) Etude préliminaire de la dissolution en milieu citrique

Cette étude préliminaire, dont les échéances varient de 1h à 70j avait pour objectifs:

- de vérifier la reproductibilité des résultats obtenus (analyse chimique des solutions et des solides),
- et de cerner les points nécessitant ultérieurement une étude plus fine.

Les conditions expérimentales et la méthodologie analytique sont données au tableau 6.

Conditions expérimentales	Méthodologie analytique
- $T=40^{\circ}\text{C}\pm 2^{\circ}\text{C}$, - $S/V=0,065\text{ cm}^{-1}$, - Solution d'acide citrique 2% ($\text{pH}_{\text{initial}}=2,10$), fluorures - Échéances: 1h, 4h, 16h, 2j, 4j, 7j, 21j, 31j, 63j et 70j.	- Solutions: Calcium: absorption atomique, Phosphore: colorimétrie, Fluor: électrode spécifique aux ions - Solides MEB, spectrométrie Raman, microsonde électronique Analyse XPS

Tableau 6: Conditions expérimentales et méthodologie analytique.

a) Analyse des solides

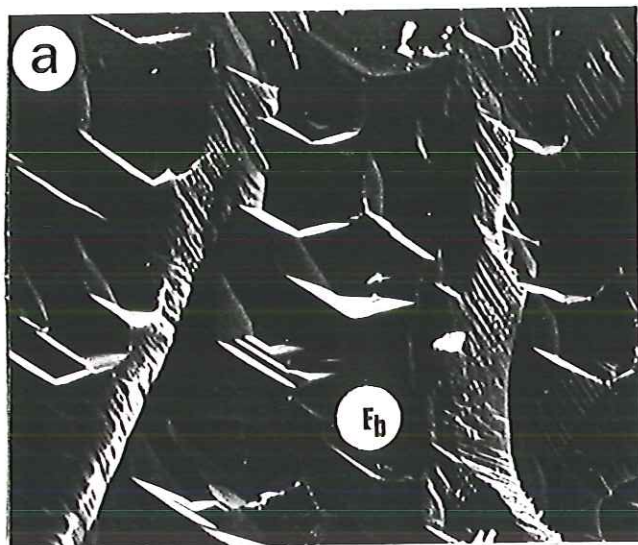
a-1) Microscope électronique à balayage (Fig.7)

A 4 heures (vue a), la face basale du cristal, et d'une manière plus générale, tous les plans parallèles au plan [001], présente de nombreuses piqûres de corrosion à symétrie hexagonale. Leurs côtés sont parallèles aux arêtes des faces du prisme.

JONGEBLOED *et al* (1973) montrent qu'environ 10% de ces piqûres de corrosion ont un fond tronqué. Cette morphologie particulière serait due, soit à un développement plus lent du phénomène de corrosion, soit à des dislocations vis. Observée dès 16 heures (vue b), une phase à symétrie hexagonale croît sur la face basale. Son orientation cristallographique paraît identique à celle du cristal initial.

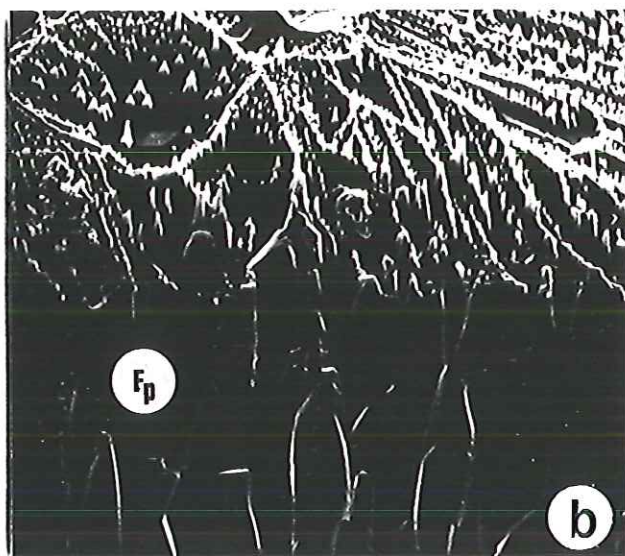
Une vue de détail (vue c) permet d'observer la croissance d'un cristal néoformé (échéance 1j) au sein d'une piqûre de corrosion. Pour des durées beaucoup plus longues (4j), le recouvrement du cristal sous-jacent est total et la distinction entre les figures de corrosion et de croissance devient peu aisée (TYLER, 1970). Comme nous le verrons dans les paragraphes III-B et IV, cette ambiguïté peut-être levée lorsque la surface basale du cristal primaire de fluorapatite demeure observable.

A plus long terme (70j), une apatite croît à partir de la solution (vue d), signalant que le système solide-solution est saturé vis à vis de cette dernière.



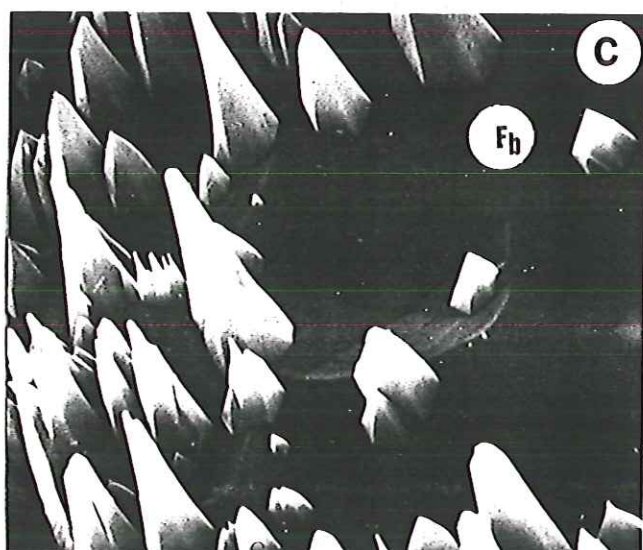
10 µm

t = 4h



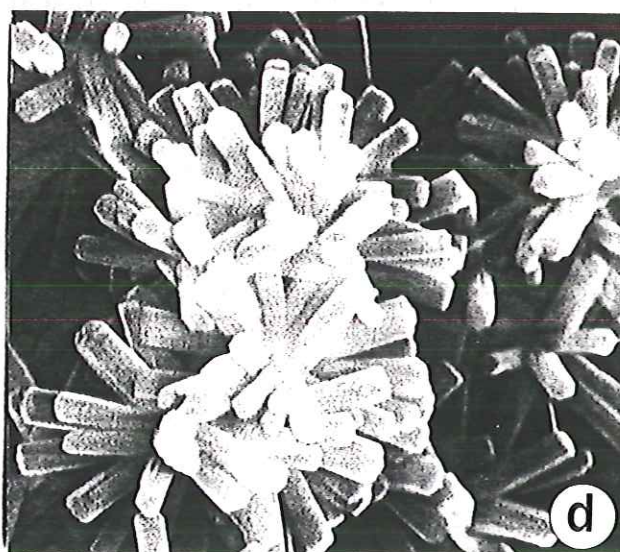
10 µm

t = 16h



10 µm

t = 1j



2,2 µm

t = 70j

Figure 7

: Altération de monocristaux de fluorapatite en solution citrique 2%.

a : Piqûres de corrosion à symétrie hexagonale observées sur la face basale du cristal (4 heures).

b : A partir de 16 heures, la face basale des cristaux altérés est partiellement couverte par les recrystallisations.

c : Cette vue présente la croissance d'un cristal de fluorapatite au sein d'une piqûre de corrosion.

d : Aux temps expérimentaux longs, une fluorapatite de 3^{ème} génération croît à partir de la solution.

F_p : face du prisme. F_b : face basale.

a-2) Spectrométrie Raman

Equipée d'un microscope optique, la sonde Raman permet un positionnement précis du laser sur l'objet à analyser. Le spectre Raman d'un cristal néoformé observé sur la face basale du cristal de FAp au bout d'un jour d'altération ne se distingue pas de celui de la FAp de Durango (Fig.8).

a-3) Analyse XPS

Les rapports atomiques Ca/P ont été mesurés exclusivement sur les faces basales des cristaux de FAp après altération (Tab.7). S'il est un peu élevé pour le cristal témoin (1,78), le rapport atomique Ca/P des faces basales après altération en milieu citrique correspond au rapport atomique théorique de 1,66. En faisant abstraction du point 4h (Ca/P=1,92), la valeur observée montre que la dissolution est congruente (échéance 1h) et que la phase croissant au contact du cristal de FAp de Durango présente un rapport Ca/P de 1,66 (échéances 4j, 21j, 31j). Le rapport atomique F/Ca est faible en regard de sa valeur théorique (0,20).

Echantillon	Ca/P at	F/Ca at
FAp initiale	1,78±0,17	0,15±0,03
FAp recristallisée		
1h	1,66±0,16	0,16±0,03
4h	1,92±0,19	0,12±0,02
4j	1,66±0,16	0,21±0,04
21j	1,66±0,16	0,13±0,02
31j	1,66±0,16	0,13±0,02

Les mesures ont été effectuées sur les faces basales des cristaux altérés

Tableau 7: Evolution des rapports atomiques Ca/P et F/P au cours du temps.
Données de l'analyse XPS.

a-4) Microsonde électronique

Après altération (31j), le cristal de FAp a été inclus dans de l'araldite puis scié parallèlement à son axe 6. La tranche ainsi obtenue a été polie puis métallisée au carbone. Les points d'analyse consignés dans le tableau 8 correspondent à l'analyse chimique des cristaux néoformés au contact de la face basale. Les rapports atomiques Ca/P et F/P moyens, calculés sur une base de 7 points d'analyses, sont identiques à ceux de la FAp de Durango (Ca/P=1,668; F/P=0,324). Le rapport Si/P présente une légère augmentation si on le compare à celui de la FAp de Durango (Si/P=0,030).

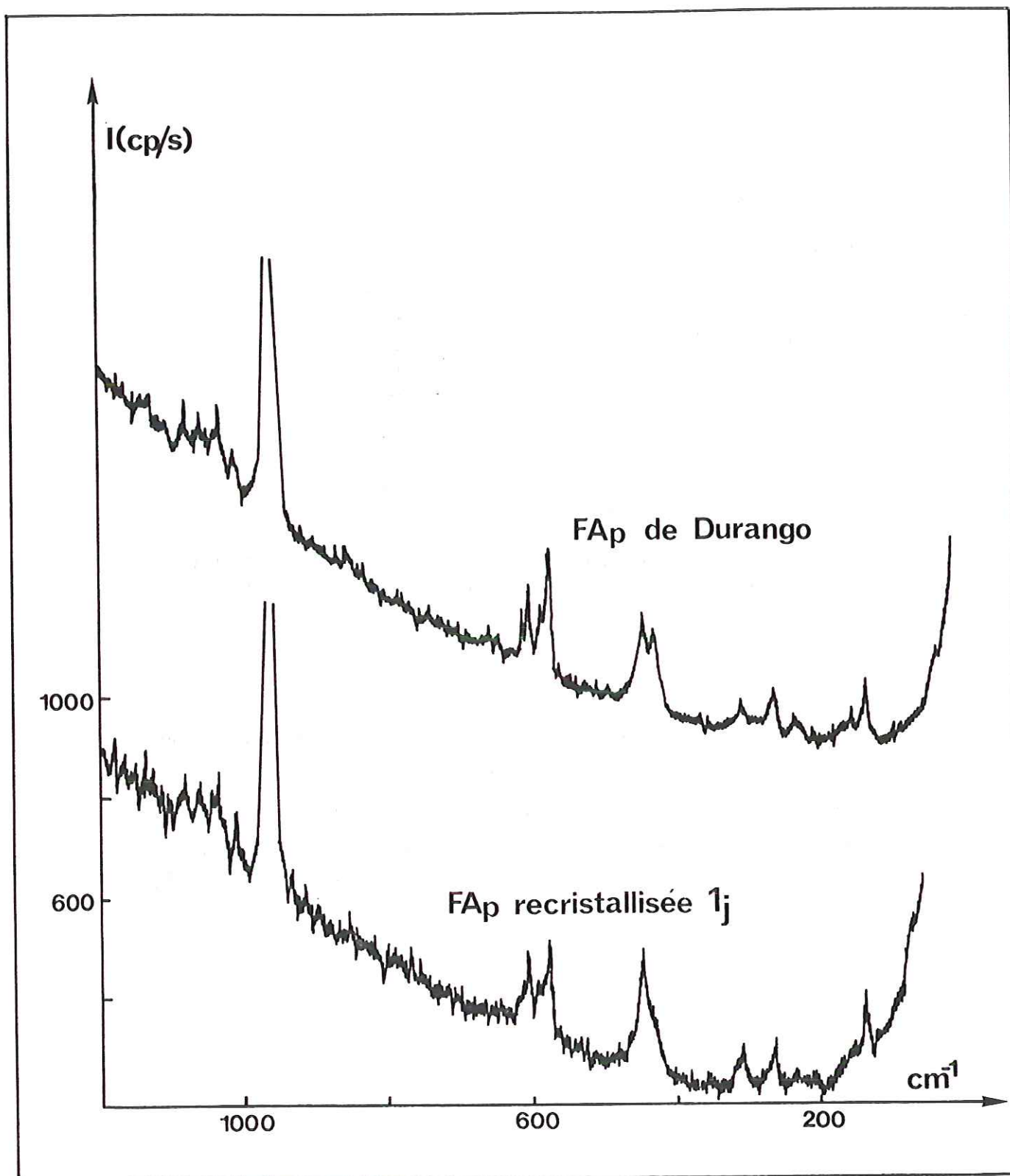


Figure 8 : Spectres Raman de la fluorapatite de Durango et de la fluorapatite recristallisée après un jour d'altération en milieu citrique 2%.

Points d'analyses	Ca/P at	F/P at	Si/P at
FAp de DURANGO	1,66	0,32	0,030
1	1,66	0,25	0,045
2	1,64	0,35	0,045
3	1,65	0,31	0,040
4	1,64	0,20	0,046
5	1,70	0,32	0,076
6	1,72	0,28	0,039
7	1,66	0,35	0,054
Moy	1,66	0,29	0,049
Ecart type	0,012	0,021	0,005

Tableau 8 : Rapports atomiques Ca/P, F/P et Si/P de la FAp recristallisée en milieu citrique à 31 jours. Données de la microsonde électronique.

b) Composition des solutions

Le pH évolue très peu (0,2 unités pH) entre l'instant $t=0$ et 70 jours d'altération en milieu citrique (Tab.9), en raison du pouvoir tampon du milieu.

Les concentrations totales en calcium et phosphore (Fig.9) augmentent rapidement en solution jusqu'à 16 heures, pour atteindre au bout de quatre jours des valeurs plateaux respectivement pour le calcium et le phosphore de $5,6 \cdot 10^{-3}$ M et $3,4 \cdot 10^{-3}$ M.

Echéance	pH	[Ca] _T 10 ⁻³ M	[P] _T 10 ⁻³ M	[F] _T 10 ⁻⁴ M
1h	2,13	0,25	0,16	0,65
4h	2,13	0,85	0,53	1,30
16h	2,20	3,20	2,10	4,60
2j	2,26	4,82	2,80	6,30
4j	2,27	5,70	3,40	6,90
7j	2,24	5,60	3,40	8,00
21j	2,28	6,00	3,80	9,40
31j	2,30	5,00	3,40	10,00
63j	2,30	5,60	3,40	10,00
70j	2,32	5,60	3,30	10,00

Tableau 9: Evolution au cours du temps du pH et des concentrations totales en calcium, phosphore et fluor des solutions.

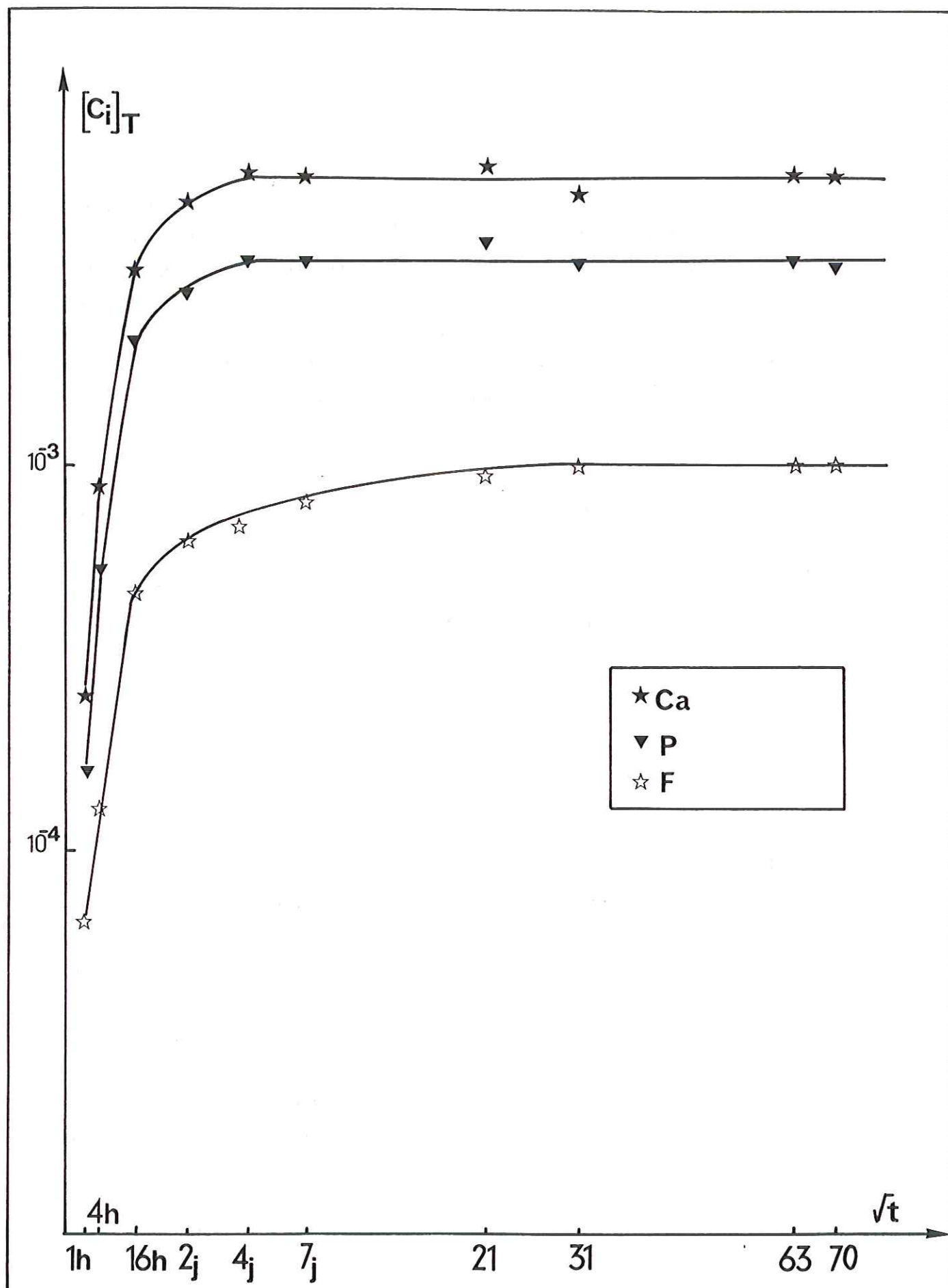


Figure 9

: Evolution des concentrations totales en calcium, phosphore et fluor en fonction de la racine carrée du temps.

Le fluor, qui avant 16 heures présente grossièrement la même évolution que le calcium et le phosphore, n'atteint sa valeur plateau de 1.10^{-3} M qu'à partir de 21 jours. Les rapports atomiques Ca/P et F/P en solution (Tab.10) sont globalement constants (Ca/P=1,66; F/P= 0,33). Compte-tenu des résultats obtenus après étude des solides, la dissolution de la fluorapatite de Durango est un phénomène unique jusqu'à 4 heures d'altération. Au-delà de cette échéance, les concentrations totales en Ca, P et F mesurées dans les solutions décrivent la différence [dissolution FAp de Durango-précipitation de FAp].

Echéance	1h	4h	16h	2j	4j	7j	21j	31j	63j	70j
Ca/P at	1,59	1,60	1,52	1,72	1,67	1,64	1,57	1,47	1,64	1,69
F/P at	0,40	0,25	0,22	0,22	0,20	0,23	0,25	0,29	0,29	0,30

Tableau 10 : Evolution des rapports atomiques Ca/P et F/P dans la solution au cours du temps.

c) Conclusions

De cette étude préliminaire de la dissolution de la fluorapatite en milieu citrique il ressort les points suivants:

1)A la dissolution anisotrope de la FAp de Durango succède la croissance orientée d'une FAp II.

Aucune méthode de caractérisation des solides n'a permis d'établir de différence chimique ou structurale entre FAp II et FAp de Durango. Toutefois, la dissolution de cette dernière est certainement facilitée par la présence de défauts ponctuels de nature chimique (terres rares...) et cristallographique (dislocations...). Nous ignorons l'importance de ces défauts au sein de la FAp recristallisée, faute de méthodes d'études appropriées.

La cristallisation ne s'effectue qu'au contact des faces parallèles au plan [001] ce qui montre que la dissolution-recristallisation de la fluorapatite est un phénomène hautement anisotrope (THIRIOUX *et al*, 1988).

2)Les anisotropies cristallographiques de dissolution et de précipitation seront décrites plus précisément au chapitre IV.

3)L'existence d'une recristallisation visible dès 16 heures d'altération, alors que les plateaux de concentrations en calcium, phosphore et fluor ne sont pas atteints, pose

des problèmes d'ordre thermodynamique et cinétique. Nous pouvons provisoirement retenir trois hypothèses:

- il existe un gradient de concentration au voisinage de la face basale de la FAp conduisant à une sursaturation locale.
- La solubilité de la FAp de Durango est plus forte que celle de la FAp recristallisée en raison de la présence de défauts ponctuels chimiques et cristallographiques.
- Le flux de dissolution est initialement élevé dans un milieu où le transport est dominé par la diffusion.

4) L'observation morphologique après 70 jours d'altération en milieu citrique montre la croissance d'une FAp dite de génération III. La cristallisation centripète en rosaces à partir de germes formés dans la solution signale la saturation globale du système solide-solution vis à vis de la FAp. Il sera donc nécessaire de confronter cette observation à des calculs thermodynamiques à l'équilibre.

Afin d'élucider ces questions et plus particulièrement de comprendre le rôle du ligand citrate, une étude parallèle en milieu chlorhydrique à même pH initial a été réalisée afin d'analyser les mécanismes de la dissolution de la FAp.

B) Influence de la nature de la solution d'attaque: Etude comparative en milieux acide citrique et acide chlorhydrique

Cette étude réalisée dans les mêmes conditions expérimentales que la précédente, vise à déterminer l'influence des ligands organiques dans les processus de dégradation des minéraux. Dans cette optique, le pH initial des solutions d'attaque (H_3Cit et HCl) a été fixé à 2,10.

Les conséquences des résultats obtenus s'appliquent alors aussi bien au domaine biologique (altération des apatites biologiques), qu'au domaine pédogénétique (dégradation des phosphates par les acides du sol: acidolyse, complexolyse).

Les conditions expérimentales et la méthodologie analytique sont données au tableau 11.

Conditions expérimentales	Méthodologie analytique
- $T=40^{\circ}C \pm 2^{\circ}C$, - $S/V=0,065 \text{ cm}^{-1}$, - Solution d'acide citrique 2% et chlorhydrique ($pH_{initial}=2,10$), - Echéances: 4h, 16h, 1j, 4j, 34j et 43j.	- Solutions: Calcium: absorption atomique, Phosphore: colorimétrie, Fluor: électrode spécifique aux ions fluorures - Solides: MEB, spectrométrie Raman, microsonde électronique, Analyse XPS

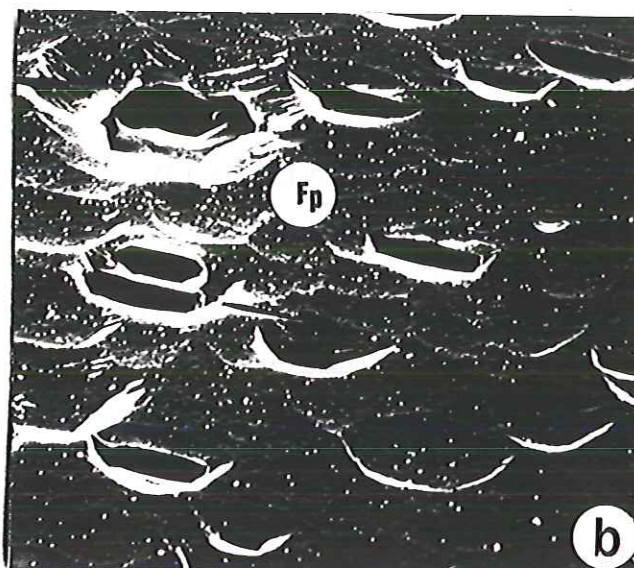
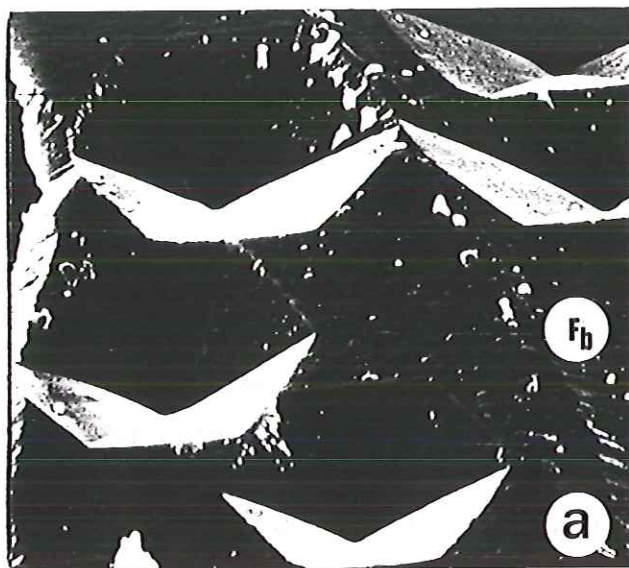
Tableau 11: Conditions expérimentales et méthodologie analytique.

a) Analyse des solides par microscopie électronique à balayage

Milieu ac. citrique

Les nouvelles observations effectuées complètent celles du paragraphe III-A. A 4h d'altération (Fig.10), la face basale (00.1) et la face du prisme (10.0) présentent des piquûres de corrosion à symétrie hexagonale (a) pour la première et trapézoïdale (b) pour la seconde. Cette morphologie particulière des figures d'attaque reflète la symétrie propre à chaque face. On sait déjà que pour des temps expérimentaux courts, la vitesse de dissolution d'une fluorapatite dans une solution d'acide citrique de pH:2 serait 20 à 30% supérieure à celle correspondant à la face du prisme (ARENDS *et al*, 1975 et JONGEBLOED, 1974). L'influence de l'orientation cristallographique par rapport à l'axe de symétrie 6 du cristal de FAp sur la vitesse

H₃Cit

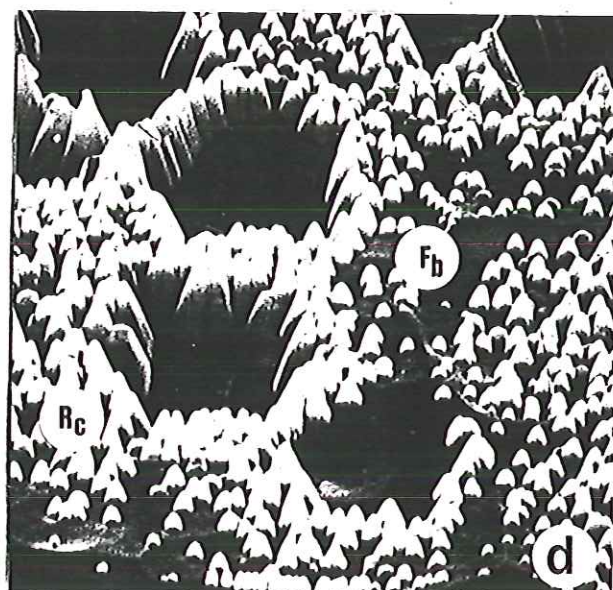
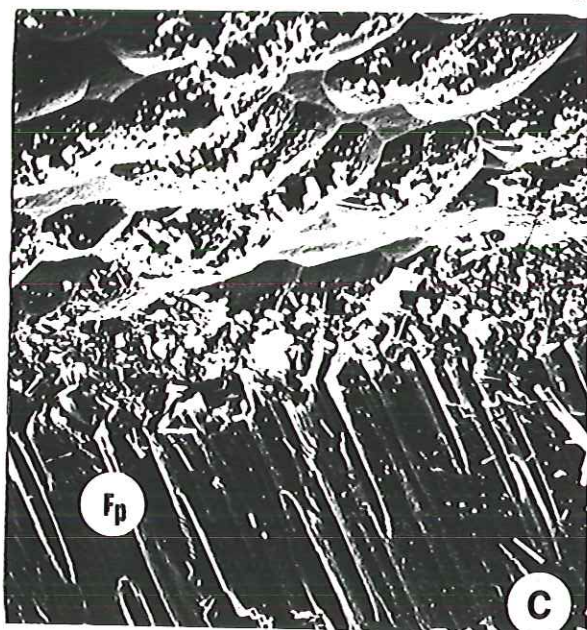


10 μm

t = 4h

10 μm

HCl



20 μm

t = 4h

5 μm

Figure 10

: Influence de la nature de la solution d'attaque sur la morphologie des cristaux altérés.

A 4 heures d'altération en solution citrique, la face basale et la face du prisme présentent respectivement des piqûres de corrosion de morphologie hexagonale (a) et trapézoïdale (b).

Piqûres de corrosion et recristallisation de la fluorapatite (c,d) sont observées simultanément dans HCl

F_b: face basale; F_p: face du prisme; R: recristallisations

de dissolution sera précisée au paragraphe IV. A 34j, l'accroissement du nombre de cristaux néoformés (Fig.11a,b) suggère un mécanisme macroscopique de formation d'une nouvelle face (00.1).

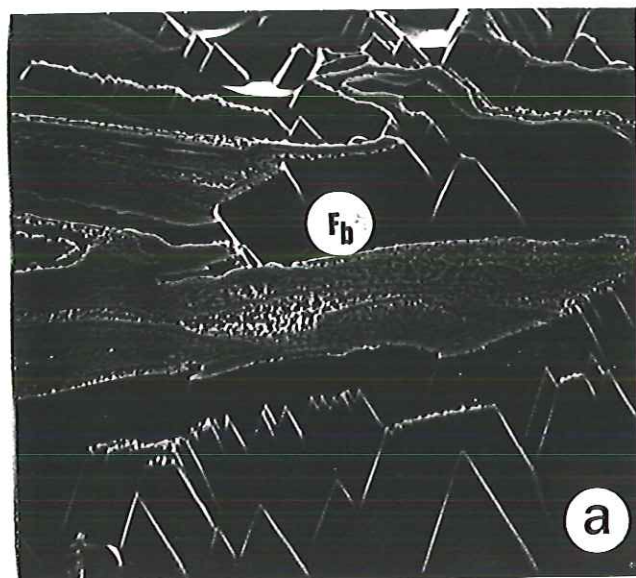
Milieu ac. chlorhydrique

A 4h, la face basale (Fig.10c,d) présente simultanément figures de corrosion et de croissance d'une phase secondaire. Les spectres Raman (Fig.12) des cristallisations observées en milieu HCl (4h-16h) ne diffèrent pas de ceux de la FAp recristallisée en milieu acide citrique (1j), ni du spectre de la FAp de Durango. De plus, les rapports atomiques Ca/P, F/P et Si/P (Tab.12) s'identifient parfaitement à ceux de la FAp témoin (Ca/P=1,66; F/P=0,32; Si/P=0,030). Pour de longues durées (43j), il devient peu aisé de différencier les figures de croissance des figures de dissolution (Fig.11c) en raison du masquage de la surface origine. Malgré cette morphologie complexe, qui, à première vue pourrait n'évoquer qu'un phénomène de dissolution, les observations à courte échéance montrent que le mécanisme de recristallisation intervient en milieu chlorhydrique, et qu'il est, à terme, dominé morphologiquement par les faces du prisme. Ainsi, de même que les figures de corrosion affectant les faces du prisme, les cristaux formés sont très allongés suivant l'axe 6 de la FAp de Durango (Fig.10c).

Points d'analyses	Ca/P at	F/P at	Si/P at
FAp de DURANGO	1,66	0,32	0,030
1	1,64	0,39	0,033
2	1,67	0,31	0,035
3	1,67	0,36	0,039
4	1,67	0,24	0,041
5	1,63	0,31	0,034
6	1,61	0,41	0,033
7	1,62	0,34	0,033
8	1,66	0,30	0,029
9	1,68	0,41	0,036
Moy	1,65	0,34	0,035
Ecart type	0,008	0,019	0,001

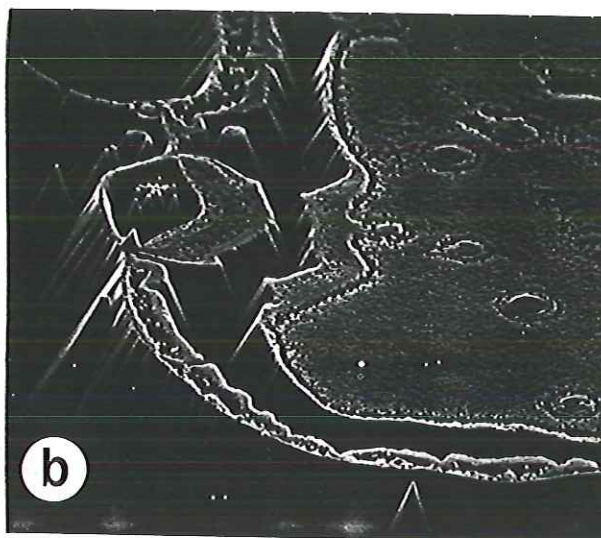
Tableau 12: Rapports atomiques moyens Ca/P, F/P et Si/P de la FAp recristallisée en milieu chlorhydrique à 16 heures. Données de la microsonde électronique.

H₃Cit



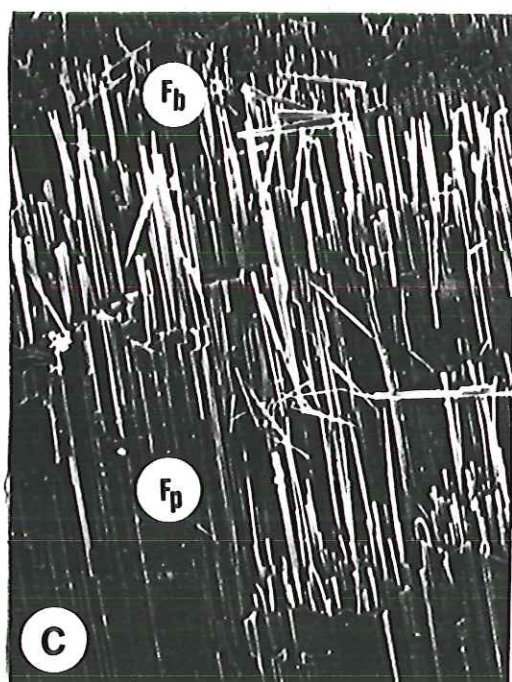
5 μm

t=34j



5 μm

HCl



t= 34j

20 μm

Figure 11

: Morphologie des cristaux altérés 34j en solution citrique et chlorhydrique

a,b : Recristallisation de fluorapatite sur la face basale.

c : vue d'ensemble d'un cristal altéré dans HCl.

F_b: face basale; F_p: face du prisme

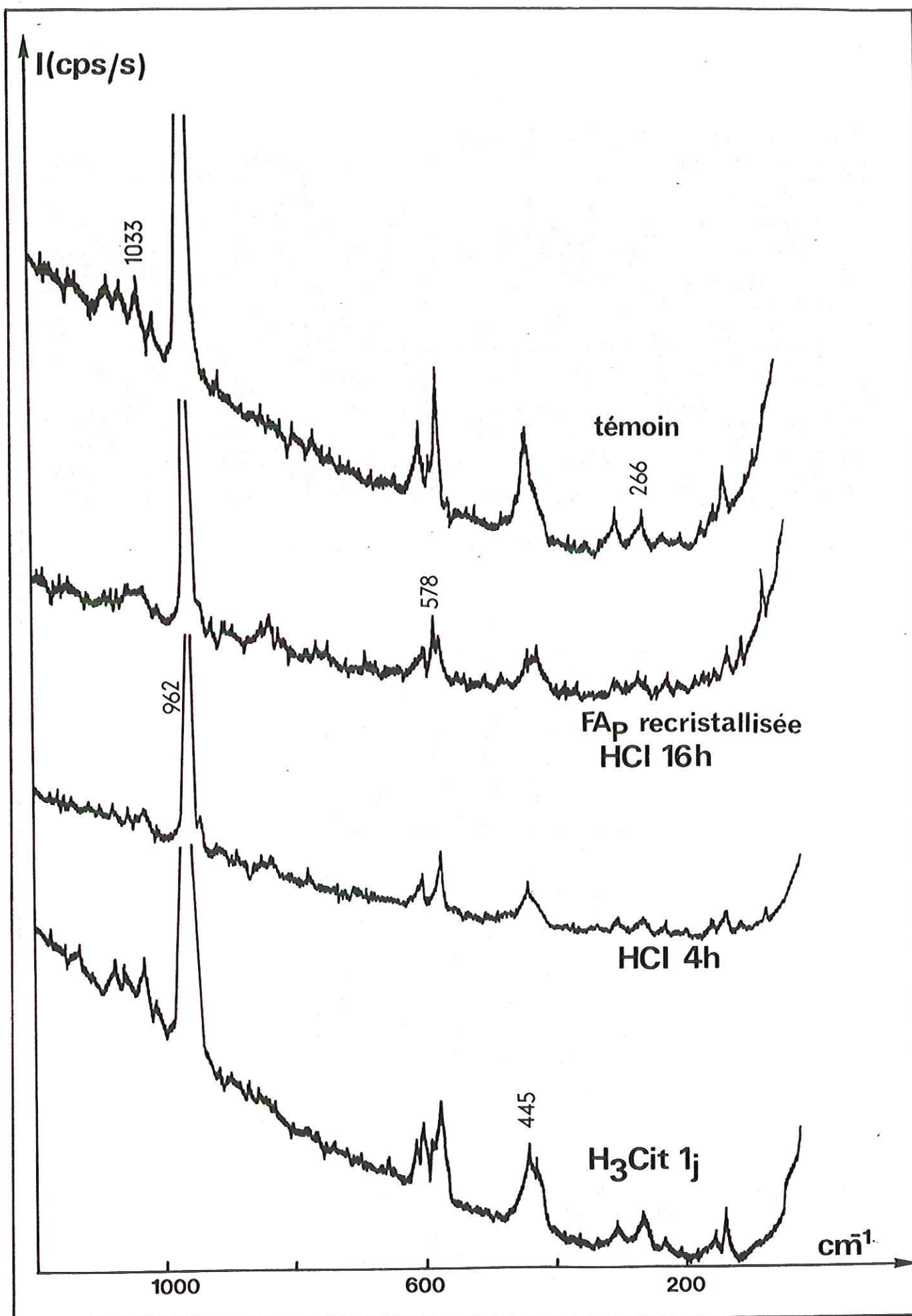


Figure 12

: Spectres Raman de la fluorapatite de Durango et des recrystallisations observées dans HCl (4 heures - 16 heures) et dans l'acide citrique (1 jour).

b) Analyse XPS des surfaces

Les pics du phosphore (P_{2p}), du calcium (Ca_{2p}) et du fluor (F_{1s}) dont les énergies de liaison sont respectivement $134,2 \pm 0,2$; $347,2 \pm 0,2$ et $683,9 \pm 0,2$ eV ont été collectés pour les échéances 1h,4h,16h,4j,34j et 43j. Les positions des pics ont été corrigées pour chacun des éléments par référence au pic du carbone de contamination (C_{1s}) situé à 284,6 eV (WAGNER *et al*, 1982).

Observé dans certains cas, un pic annexe de celui du calcium (noté Ca^*), témoigne d'une liaison d'énergie plus faible (344,8 eV) que celle du calcium engagé dans la structure cristalline du solide et noté (Ca_{st}) (Fig.13).

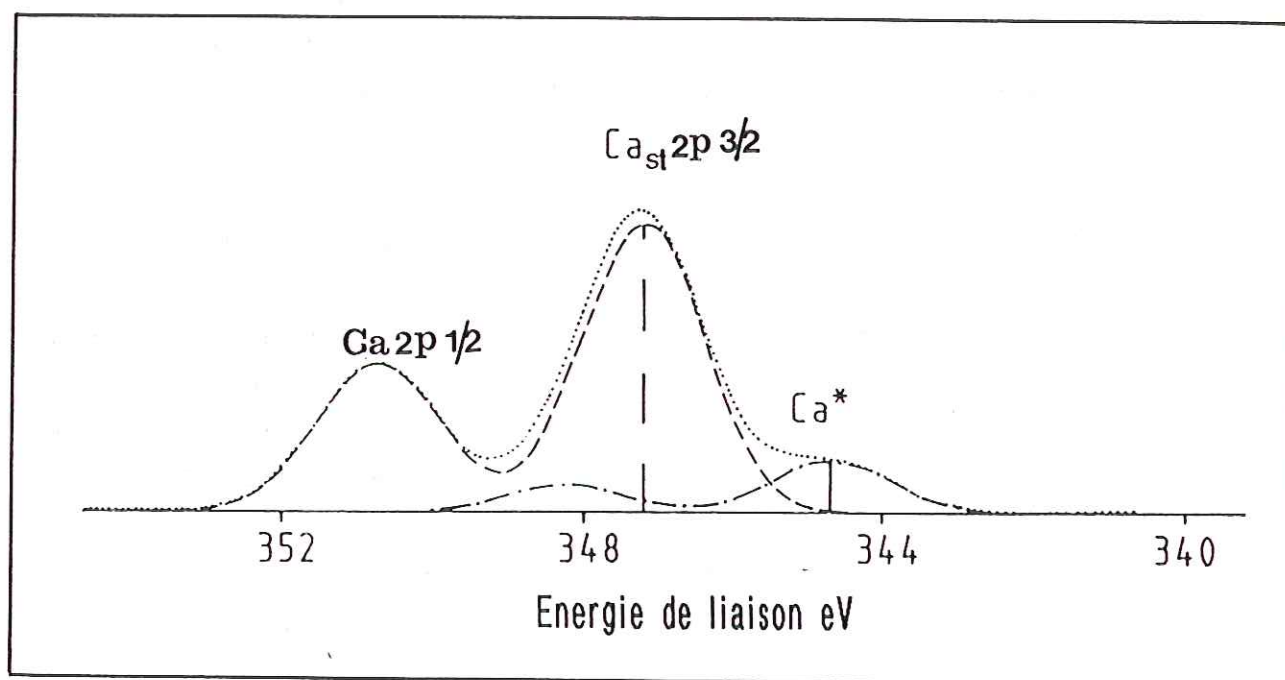


Figure 13 : Décomposition des pics XPS du calcium.
.... Spectre enregistré; --- Ca_{st} ; - . - . Ca^*

Le pic annexe Ca^* peut-être attribué:

- soit à du calcium se trouvant dans un environnement local différent de celui de la FAp de Durango,
- soit à un autre élément chimique présent à l'état de traces dans le minéral et reconcentré superficiellement après dissolution,
- soit aux deux à la fois.

Compte-tenu de la position du pic annexe Ca^* (344,8 eV), le seul élément chimique envisageable est le thorium dont les pics Th_{4f} et Th_{5d} sont respectivement localisés à 344 eV ($\text{Th}_{4f\ 5/2}$), 335 eV ($\text{Th}_{4f\ 7/2}$), 95 eV ($\text{Th}_{5d3/2}$) et 88 eV ($\text{Th}_{5d5/2}$). Etant donné le recouvrement du pic $\text{Th}_{4f\ 7/2}$ par le pic Auger du cuivre ($\text{CuL}_{3M_4M_4}$) situé à 335 eV, seuls les pics $\text{Th}_{5d3/2}$ et $\text{Th}_{5d5/2}$ sont déterminants quant à la présence de thorium adsorbé à la surface des cristaux altérés. Afin de déterminer la nature du pic annexe Ca^* , nous sommes tenus de présenter partiellement dans ce paragraphe les résultats XPS relatifs aux expériences du paragraphe IV.

La décomposition des pics XPS du calcium (annexe 1) relatifs aux expériences menées sur les sections orientées de FAp permet d'observer une augmentation significative de l'intensité du pic annexe, résultant de l'addition du pic du thorium $\text{Th}_{4f\ 5/2}$ au pic correspondant au calcium faiblement lié. Recherchés pour les sections basales altérées 4j et 34j dans HCl, et pour la section du prisme altérée 16h dans le même milieu, les pics du thorium $\text{Th}_{5d3/2}$ et $\text{Th}_{5d5/2}$ ont bien été détectés pour ces trois spectres.

Enfin, l'altération d'une section taillée parallèlement au plan [001] dans une solution HCl à 10 ppm en thorium conduit à l'augmentation significative du pic positionné à 344,8 eV (Fig.14), montrant la grande affinité de l'apatite pour cet élément chimique. Compte-tenu d'épaulements du pic Ca^* peu marqués pour les expériences réalisées sur les monocristaux, les pics $\text{Th}_{5d3/2}$ et $\text{Th}_{5d5/2}$ n'ont jamais été recherchés.

Défini figure A-4a (annexe 1), le rapport V/S (V: hauteur de la vallée entre les pics $\text{Ca}_{2p1/2}$ et $\text{Ca}_{2p3/2}$; S: hauteur du pic $\text{Ca}_{2p1/2}$), calculé pour des largeurs à mi-hauteur des pics constantes, est voisin de $0,35 \pm 0,05$ pour le cristal témoin de FAp. Dans l'hypothèse de thorium adsorbé à la surface des cristaux, le rapport V'/S' (Fig. A-4b) est identique à celui mesuré pour le témoin.

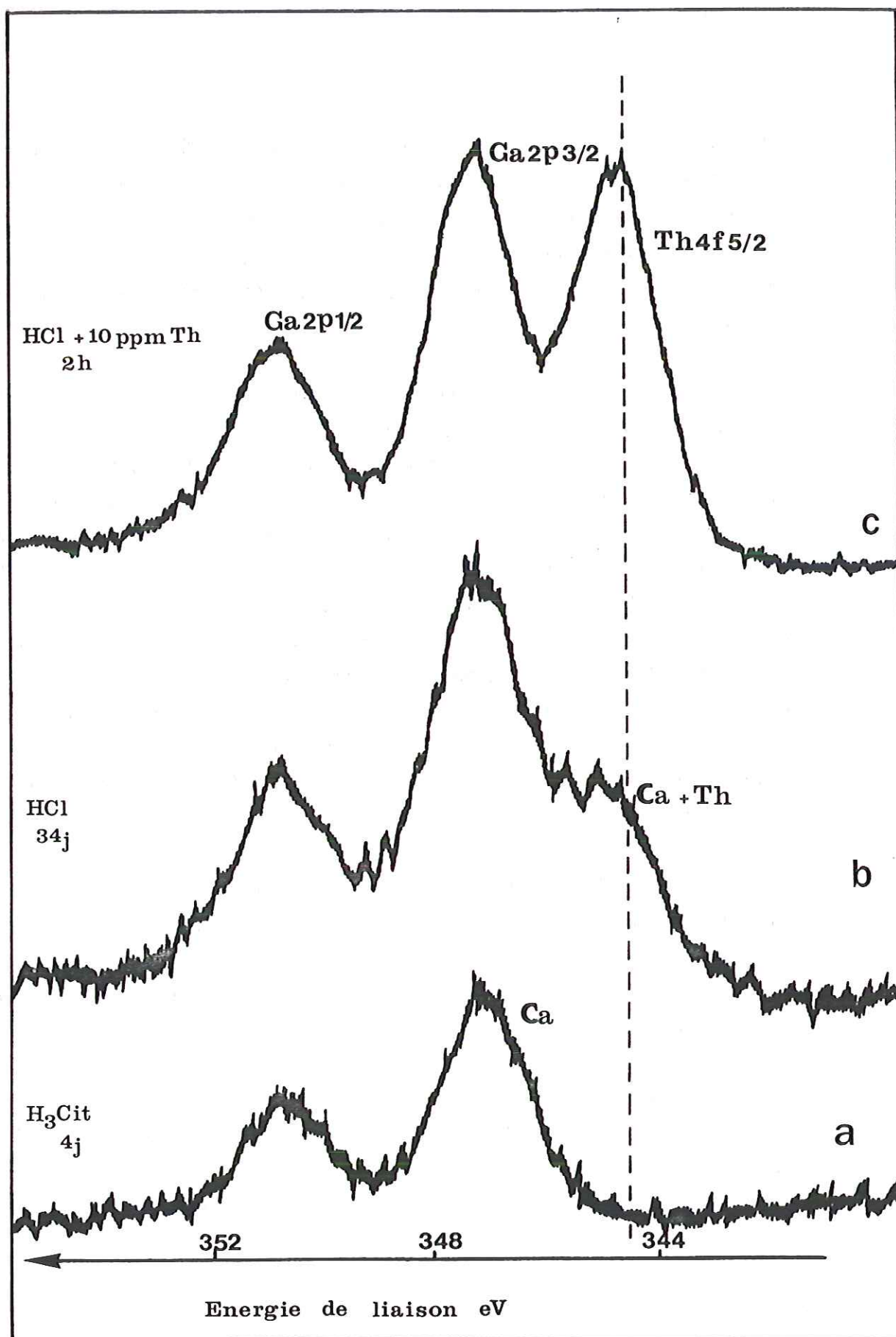


Figure 14

: Spectres XPS du pic du calcium
a: face basale altérée 34j dans H₃Cit
b: face basale altérée 34j dans HCl
c: face basale altérée 2h dans une solution à 10 ppm en Th

Par contre, le pic $\text{Ca}_{2p1/2}$ du calcium à faible énergie de liaison, augmente de manière significative la hauteur de la vallée (Fig. A-4c). Les largeurs des raies n'étant pas modifiées (1,9-2,0 eV) pour les différents essais, le rapport V/S a pu être représenté en fonction du pourcentage de Ca^* (Fig. A-5). Ce dernier a été déterminé à partir de la décomposition des pics Ca_{2p} en deux composantes (Fig. A-1, A-2 et A-3).

Le rapport V/S, mesure indépendante de la présence ou non de thorium, est corrélé avec le pourcentage de Ca^* et, par conséquent, avec le calcium peu lié. Il est à noter que cette courbe ne prend en compte que les cas où l'épaulement Ca^* était bien visible. Curieusement, la valeur de V/S pour différentes expériences où cet épaulement ne l'était pas est manifestement trop élevée et nous n'avons pas trouvé d'explication satisfaisante à ce fait, sinon l'imprécision des mesures. Cependant, la non coïncidence du rapport V/S, déterminé à partir de la droite de régression, avec celui du témoin, indique l'existence d'une autre composante dans ce que nous avons appelé Ca^* . Celle-ci peut-être attribuée au thorium dont les pics $\text{Th}_{5d3/2}$ et $\text{Th}_{5d5/2}$ ont été observés pour trois échéances. Comme le montre le croquis annexe, les résultats permettent, théoriquement, d'apprécier à la fois la contribution du thorium et du calcium peu lié, le premier étant peu dépendant du Ca^* et le second lui étant corrélé positivement.

En outre, si l'on tient compte des sections efficaces de photoionisation du thorium et du calcium, la raie du thorium $\text{Th}_{4f5/2}$ est environ 5 fois plus sensible que celle du calcium Ca_{2p} .

Ainsi, une faible concentration surfacique en thorium peut expliquer l'écart important à l'origine tel que nous l'avons observé figure A-5.

En conclusion, il apparaît que le calcium superficiel peut-être substitué en partie par du thorium dont l'effet est l'augmentation du pic annexe Ca^* . Par conséquent, nous convenons d'attribuer au terme Ca^* la contribution du calcium peu lié additionnée de celle du thorium dont nous avons observé la présence pour quelques conditions expérimentales.

Evolution du rapport F/P (Fig.15)

Quelle que soit la nature de la solution d'attaque, le rapport atomique F/P, compte-tenu des imprécisions sur la mesure du fluor, ne présente pas de variations notables comparativement au rapport F/P du témoin (0,32-0,25).

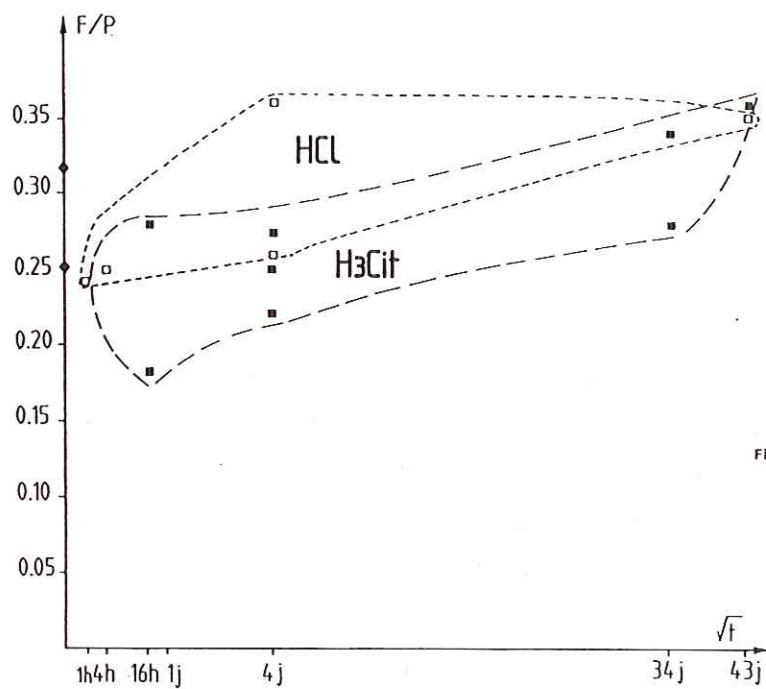


Figure 15

: Evolution du rapport atomique F/P des cristaux altérés dans HCl et H₃Cit en fonction de la racine carrée du temps. Données de l'analyse XPS.

♦ témoin
□ HCl ■ H₃Cit

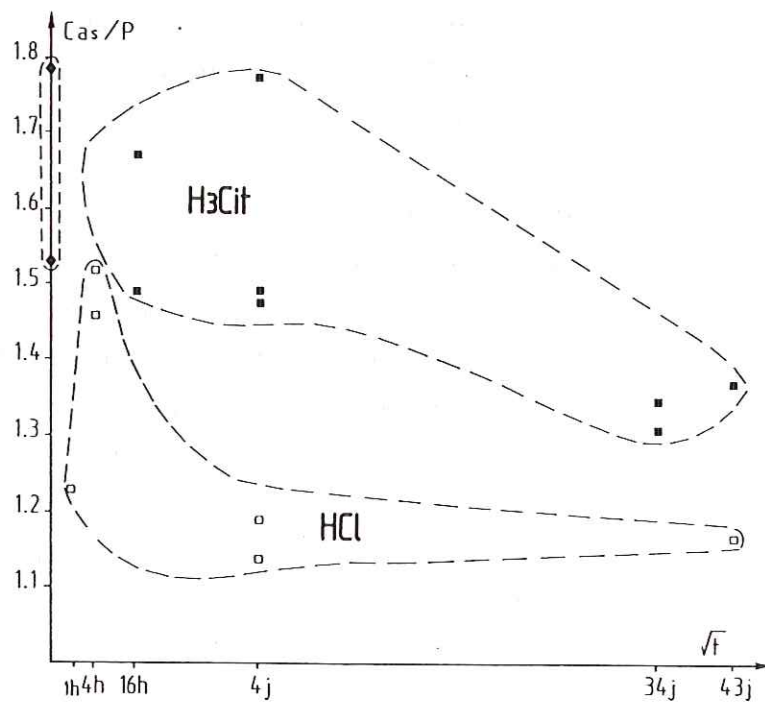


Figure 16

: Evolution du rapport atomique Ca₅/P des cristaux altérés dans HCl et H₃Cit en fonction de la racine carrée du temps. Données de l'analyse XPS.

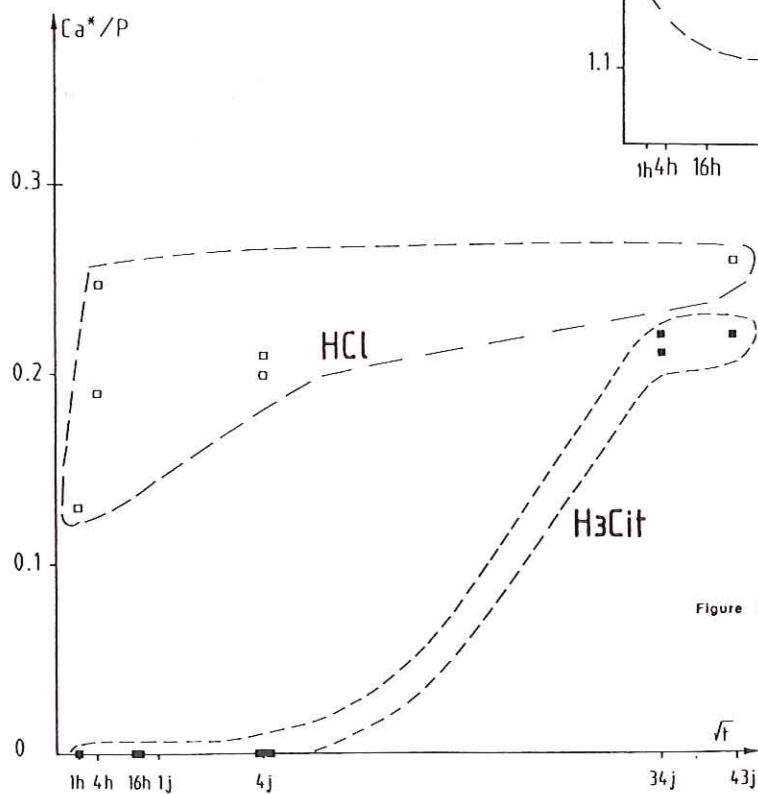


Figure 17

: Evolution du rapport atomique Ca*/P des cristaux altérés dans HCl et H₃Cit en fonction de la racine carrée du temps. Données de l'analyse XPS.

Evolution du rapport Ca_{Si}/P (Fig.16)

Milieu ac. citrique

Avant 4j d'altération, les rapports atomiques Ca_{Si}/P mesurés sont compris dans l'intervalle des valeurs correspondant au témoin ($1,53 \leq Ca/P \leq 1,78$). La dissolution est alors congruente dans les premiers temps de l'altération. Pour des temps longs (34j-43j), le rapport atomique Ca_{Si}/P moyen (1,34) correspond à un départ sélectif du calcium de la couche superficielle du cristal.

Milieu ac. chlorhydrique

A l'exception du point 1 heure pour lequel la valeur du rapport Ca_{Si}/P apparaît très faible (1,22), l'évolution vers une couche appauvrie en calcium ($Ca_{Si}/P=1,16$) se fait plus rapidement et brutalement dans ces conditions expérimentales.

Par extrapolation, c'est seulement au bout d'une centaine de jours que la FAp altérée en milieu H_3Cit présentera un rapport Ca_{Si}/P de 1,16.

Evolution du rapport Ca^*/P

L'apparition du pic annexe Ca^* est notée dès l'échéance 1h en milieu HCl (Fig.17). Après 16h, la valeur du rapport atomique (Ca^*/P) se stabilise aux environs de 0,22. Pour les expériences en solution H_3Cit , l'apparition de la composante Ca^* est beaucoup plus tardive (34j) qu'en milieu HCl. Pour ces échéances, la valeur Ca^*/P est voisine de la valeur moyenne limite attribuée dans HCl (0,22).

Nous noterons que l'apparition de l'espèce Ca^* est concomitante à la diminution du rapport Ca_{Si}/P . L'addition de la valeur du rapport atomique Ca_{Si}/P à celle du rapport Ca^*/P conduit dans tous les cas à un rapport moyen global voisin de 1,60.

c) Evolution de la perte de masse

Jusqu'à 16h, le pourcentage de perte de masse (Fig.18) des cristaux altérés est identique dans les deux solutions d'attaque. Après cette échéance, le ralentissement de la dissolution se fait plus marqué dans HCl, conduisant à une valeur plateau plus faible (1,5%) que celle observée dans H₃Cit (≅3%).

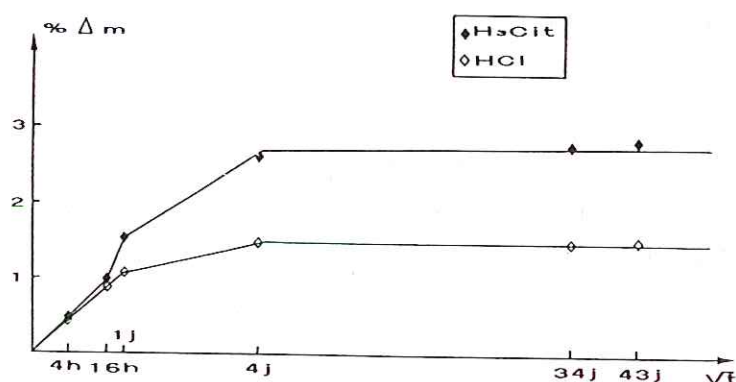


Figure 18 : Influence de la nature de la solution d'attaque sur la perte de masse relative de fluorapatite.

d) Composition des solutions

Le pH évolue très peu (Tab.13 et 14) et se situe, pour les deux milieux, dans une gamme 2,10 (pH initial)-2,30 (pH final). Cette faible variation entre valeur initiale et finale résulte de l'action tampon des espèces phosphatées (Milieu HCl) et citriques (Milieu H₃Cit).

Echéance	pH	[Ca] _T 10 ⁻³ M	[P] _T 10 ⁻³ M	[F] _T 10 ⁻⁴ M	Ca/P at	F/P at	F/Ca at
4h	2,15	0,701	0,400	0,794	1,75	0,20	0,11
16h	2,24	1,900	1,240	2,080	1,53	0,16	0,11
1j	2,21	3,400	2,080	3,160	1,63	0,15	0,10
4j	2,32	5,510	2,840	5,490	1,94	0,20	0,10
34j	2,30	6,210	3,320	6,600	1,87	0,20	0,11
43j	2,32	6,210	3,150	6,600	1,97	0,21	0,11

Tableau 13 : Données de l'analyse des solutions. Milieu citrique 2%

Echéance	pH	[Ca] _T 10 ⁻³ M	[P] _T 10 ⁻³ M	[F] _T 10 ⁻⁴ M	Ca/P at	F/P at	F/Ca at
4h	2,15	0,501	0,315	0,691	1,59	0,22	0,14
16h	2,28	1,630	0,863	2,080	1,88	0,24	0,13
1j	2,32	1,700	1,030	2,390	1,65	0,23	0,14
4j	2,30	2,300	1,450	4,000	1,58	0,27	0,17
34j	2,30	2,650	1,720	4,360	1,54	0,25	0,16
43j	2,30	2,650	1,680	4,360	1,57	0,26	0,16

Tableau 14 : Données de l'analyse des solutions. Milieu HCl

Les concentrations totales en calcium, phosphore et fluor (Fig.19) suivent une évolution parallèle jusqu'à 16 heures. Leur augmentation, significative jusqu'à 1 jour dans H₃Cit, devient négligeable dans HCl, conduisant, aux longues échéances, à des valeurs plateaux des concentrations notablement plus faibles dans ce dernier.

Les concentrations en Ca et P (Tab.13), comparées à celles mesurées lors de la première étude présentent respectivement une variation de 10 et 5%. La mesure du fluor est sujette à une erreur plus grande ($\approx 30\%$), ce qui implique une interprétation prudente des rapports F/P et F/Ca en solution (Tab.13 et 14). En milieu citrique (Tab.13) pour les échéances 4j, 34j et 43j, le rapport Ca/P est élevé (proche de 1,9), au contraire, dans HCl, il est inférieur à la valeur théorique de 1,67 (Tab.14).

La corrélation (Fig.20a, b) entre les pourcentages de perte de masse et les pourcentages de calcium et phosphore lessivés montre:

- que le rapport Ca/P élevé dans l'acide citrique est dû à une analyse par défaut du phosphore,
- et que la faiblesse de celui-ci dans HCl résulte d'une analyse par excès du phosphore en solution.

Quoi qu'il en soit, l'existence de plateaux de concentrations distincts, plus élevés en milieu citrique que chlorhydrique, ressort clairement de ces données.

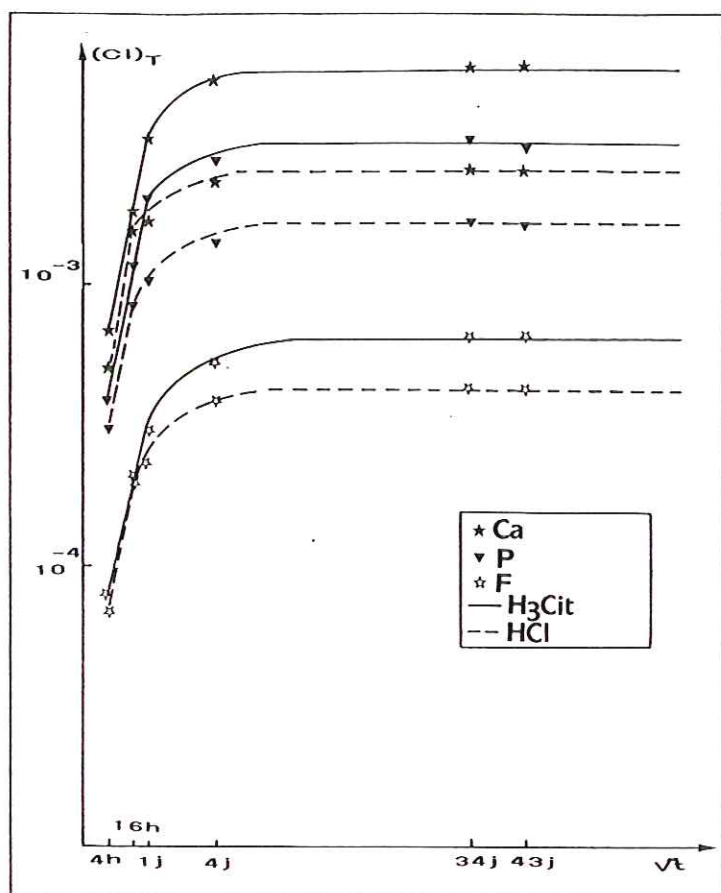


Figure 19 : Evolution des concentrations totales en calcium, phosphore et fluor en milieux citrique et chlorhydrique en fonction de la racine carrée du temps.

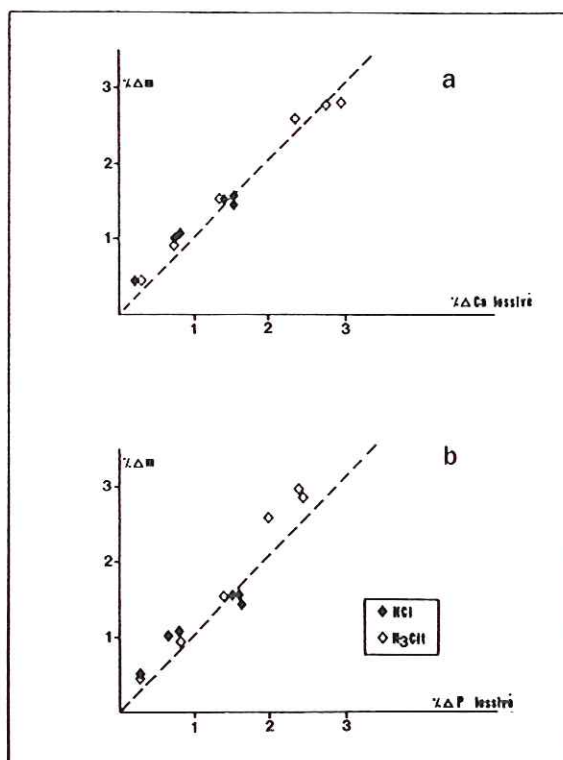


Figure 20 : Corrélation entre les pourcentages de perte de masse et les pourcentages d'éléments solubilisés en milieux citrique et chlorhydrique.
a: Calcium solubilisé; b: Phosphore solubilisé.

IV) ETUDE EXPERIMENTALE DE LA DISSOLUTION DE SECTIONS DE FAP TAILLEES PERPENDICULAIREMENT ET PARALLELEMENT A L'AXE 6

Le protocole expérimental suivi dans ce chapitre a été conçu pour déterminer l'influence de l'orientation des cristaux sur les phénomènes de dissolution-recristallisation et en préciser l'anisotropie.

A) Conditions expérimentales-Méthodologie analytique

Quatre monocristaux de fluorapatite, de taille centimétrique, ont été inclus dans de l'araldite puis sciés parallèlement et perpendiculairement à l'axe A6 du cristal en tranches de 1 mm d'épaisseur (Fig.21). Provenant d'un même cristal pour éviter toute variation de la composition chimique, les sections ainsi obtenues permettent de maintenir en contact avec les solutions d'attaques, les faces (00.1) ou (10.0). Imposée par le protocole expérimental, l'épaisseur des sections n'a pas permis d'effectuer un polissage en raison de la fragilité de l'ensemble (minéral-araldite).

L'état de surface des sections de fluorapatite diffère donc de celui des faces de croissance des monocristaux non enrobés ayant fait l'objet de l'étude au paragraphe III. Les conditions expérimentales et la méthodologie analytique sont données au tableau 15.

Conditions expérimentales	Méthodologie analytique
- $T=40^{\circ}\text{C}\pm 2^{\circ}\text{C}$, - $S/V=0,014\text{ cm}^{-1}$, -Solution d'acide citrique 2% et d'acide chlorhydrique ($\text{pH}_{\text{initial}}=2,10$), -Echéances: 4h, 16h, 1j, 4j, 34j, et 124j.	-Solutions: Calcium: absorption atomique, Phosphore: colorimétrie, Fluor: électrode spécifique aux ions fluorures -Solides: MEB, Analyse XPS

Tableau 15: Conditions expérimentales et méthodologie analytique.

Des phénomènes de décollement ont été observés pour les sections perpendiculaires à A6, altérées 34j et 124j dans l'acide citrique et l'acide chlorhydrique. Les valeurs des concentrations en solution sont alors augmentées par la dissolution des faces du prisme dégagées de leur enveloppe d'araldite.

B) Analyse des solides

a) Microscope électronique à balayage

-Face basale (00.1) (Fig.22)

Comme nous l'avons vu dans le paragraphe III-B, la recristallisation de la fluorapatite est un phénomène immédiat en milieu HCl (vue b), alors qu'elle est considérablement retardée en milieu citrique (vue a), n'apparaissant qu'au bout d'un jour d'altération. La croissance de la FAp est différée dans ces conditions expérimentales (1j) comparativement aux observations relatées dans le paragraphe III-B où elle croît dès 16h au contact des faces basales. Cette différence s'explique probablement par l'augmentation du volume de solution citrique par unité de surface du solide. En effet, un calcul simple montre qu'à l'échéance 16h (& III-B), $1,50 \cdot 10^{-3}$ moles d'espèce citrique ($H_3Cit-H_2Cit^-$) sont disponibles par unité de surface.

Cette quantité, multipliée par un facteur 5 pour les expériences menées sur les sections orientées de FAp, contribue à l'inhibition prolongée de la recristallisation de FAp jusqu'à l'échéance 1j.

Les vues (c) et (d) témoignent de la grande différence morphologique des recristallisations. Dans l'acide citrique, la FAp néoformée est pyramidale alors qu'elle est très aciculaire dans HCl (épaisseur voisine de $100 \mu m$). Au bout de 124j, la morphologie générale, dans les deux milieux, est conservée (vues e et f). On peut cependant noter une légère incurvation des pyramides de FAp recristallisée en milieu citrique. La croissance semble ne plus évoluer dans l'intervalle de temps 34j-124j, ceci quel que soit le milieu d'attaque.

-Face du prisme (10.0) (Fig.23)

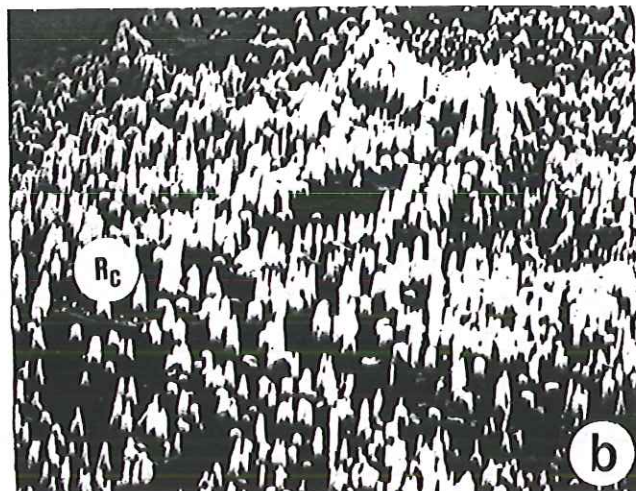
Ici encore, l'influence du milieu de corrosion sur la géométrie des figures d'attaque est nette. Aux formes trapézoïdales et arrondies dans le milieu H_3Cit (vues a et c), s'opposent des formes aciculaires très allongées dans HCl (vues b et d). De ce fait, la surface spécifique après altération dans HCl devient plus importante que celle observée dans H_3Cit . Des mesures précises de ces données n'ont pas été possibles. Les figures de dissolution et de croissance dépendent, aux vues de l'observation MEB, du milieu dans lequel ont été corrodés les cristaux de FAp de Durango.

H₃Cit



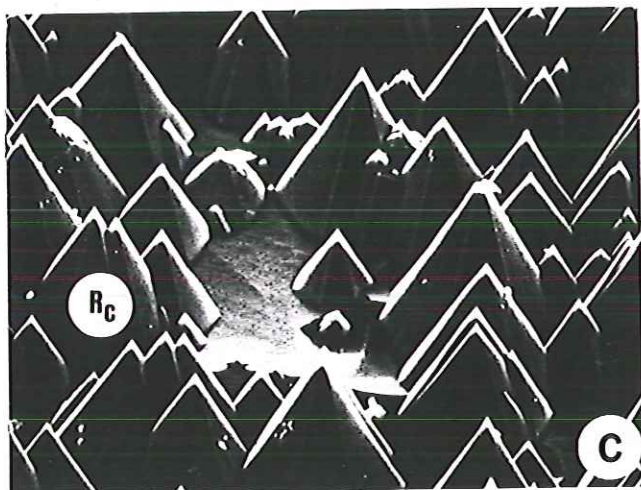
5 μm

HCl



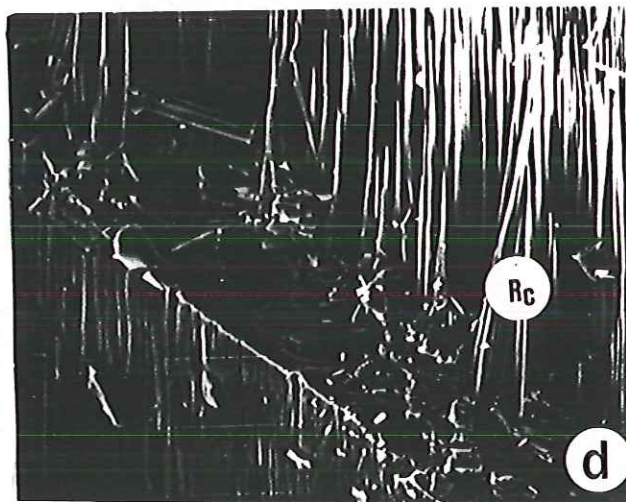
5 μm

t = 4h

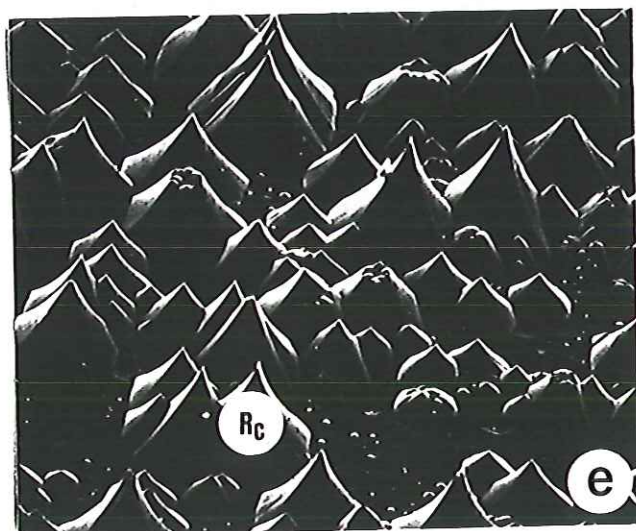


20 μm

t = 34j

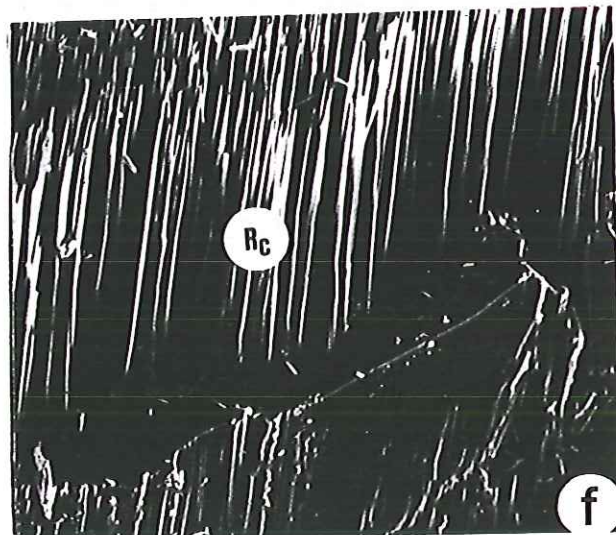


20 μm



60 μm

t = 124j



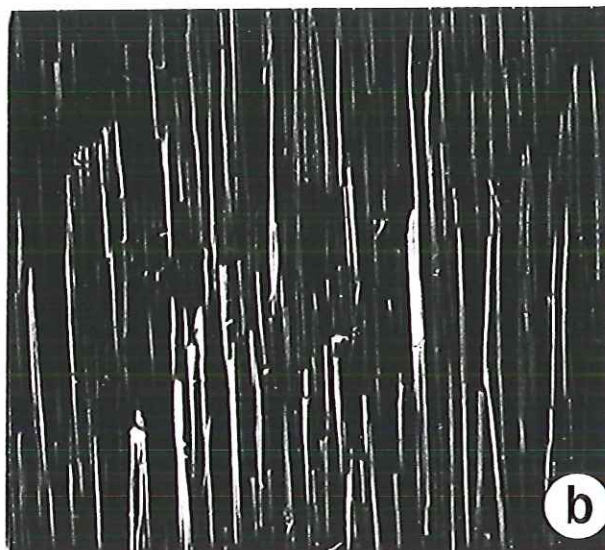
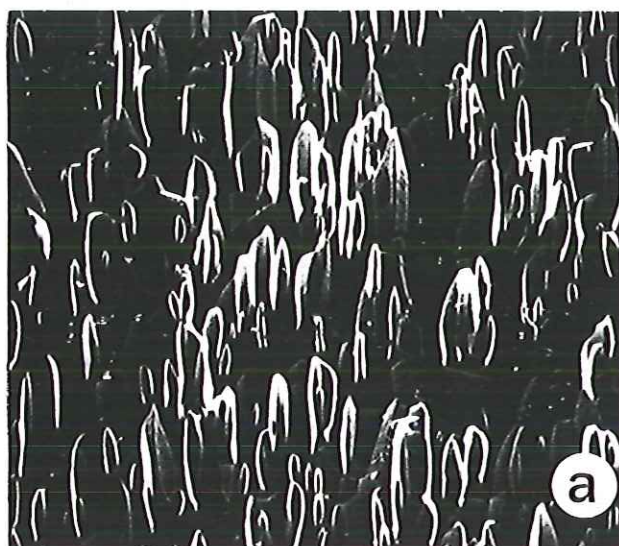
60 μm

Figure 22

: Comparaison de la morphologie de la face basale des sections d'apatite altérées en solution citrique 2% et chlorhydrique.
R_c: Recristallisations

H₃Cit

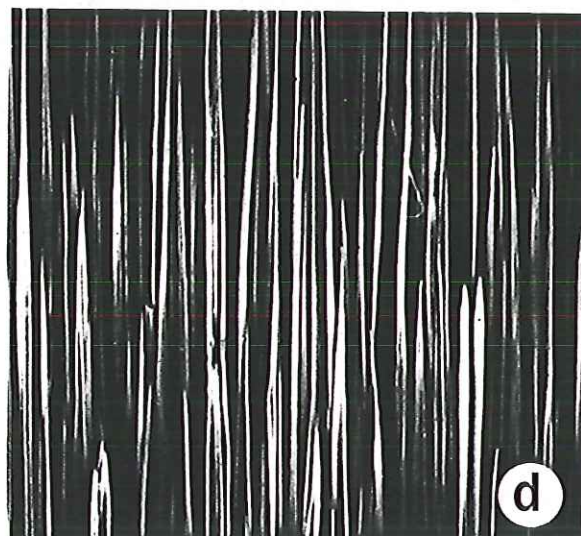
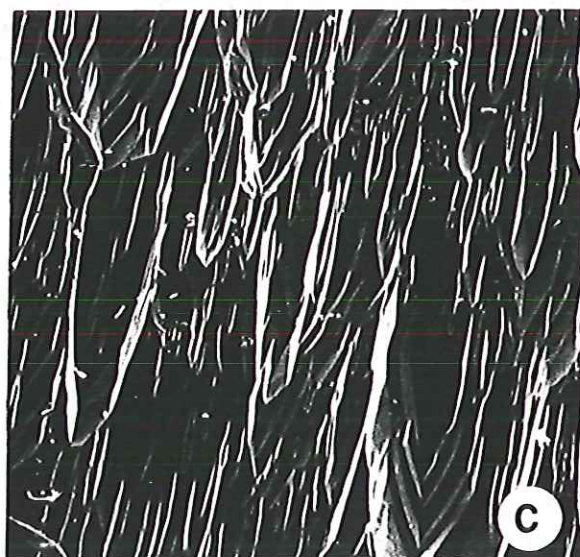
HCl



40 μm

t = 4j

40 μm



50 μm

t = 34j

50 μm

Figure 23

: Comparaison de la morphologie de la face du prisme des sections d'apatite altérées en solution citrique 2% et chlorhydrique.

Comme nous l'avons vu au paragraphe I I I-B, la morphologie des piqures de corrosion contrôle, à terme, la morphologie des formes de croissance de la FAp.

b) Analyse XPS

- Ac. citrique (Tab.16)

Face basale : Moyennés sur quatre points d'analyses (4h-4j-34j et 124j), les rapports atomiques $\text{Ca}_{\text{St}}/\text{P}$ et F/P , respectivement égaux à 1,62 et 0,33 sont voisins des rapports en éléments du solide non altéré (1,67-0,33). Quelle que soit l'échéance, la présence du pic annexe Ca^* , représentant une espèce peu liée à la structure (344,8 eV), n'est pas détectée.

Face du prisme : A 34j d'altération, la décroissance du rapport atomique $\text{Ca}_{\text{St}}/\text{P}$ (1,33) s'accompagne de l'apparition du pic Ca^* ($\text{Ca}^*/\text{P}=0,15$). Le rapport F/P moyen ne subit pas de variations (Echéances 4h-4j et 34j) comparativement à sa valeur initiale (0,33).

SECTIONS PERPENDICULAIRES A A6			
Echéance	$\text{Ca}_{\text{St}}/\text{P}$	Ca^*/P	F/P
4h	1,55	0	0,31
4j	1,82	0	0,27
34j	1,45	0	nd
124j	1,68	0	0,42
SECTIONS PARALLELES A A6			
Echéance	$\text{Ca}_{\text{St}}/\text{P}$	Ca^*/P	F/P
4h	1,47	0	0,31
4j	1,67	0	0,33
34j	1,33	0,14	0,38
124j	1,33	0,15	0,24

Tableau 16 : Evolution des rapports atomiques $\text{Ca}_{\text{St}}/\text{P}$, Ca^*/P et F/P des sections perpendiculaires et parallèles à A6 altérées en milieu citrique. Données de l'analyse XPS.

- Ac. chlorhydrique (Tab.17)

Face basale : Le comportement de la face (00.1) en milieu chlorhydrique est à l'opposé de celui noté dans la solution citrique 2%. La diminution du rapport $\text{Ca}_{\text{S}}/\text{P}$ est rapide (4j). A cette décroissance s'additionne la présence du pic annexe Ca^* . Les fortes valeurs des rapports Ca^*/P (Ca^*/P moy=0,45) peuvent avoir comme origine la superposition au pic du calcium, faiblement lié à la structure, de celui attribué au pic du thorium (&III-B).

Cette adsorption de thorium peut être attribuée à la zonation du cristal en cet élément, celui-ci étant libéré lors de la dissolution de la FAp. Quoiqu'il en soit, la substitution de calcium peu lié, par du thorium, a été démontrée par l'observation des pics du thorium ($\text{Th}_{5d3/2}$ et $\text{Th}_{5d5/2}$) positionnés à 95 eV et 88 eV pour les échéances 4j et 124j.

Le rapport F/P paraît un peu élevé pour l'échéance 124j.

Face du prisme : La diminution du rapport $\text{Ca}_{\text{S}}/\text{P}$ se fait graduellement jusqu'à 1j. Au-delà de cette échéance, il prend une valeur moyenne de 1,30. Comme pour la face (00.1), l'apparition de la composante Ca^* est quasi-instantanée (4h). Sa forte valeur moyenne ($\text{Ca}^*/\text{P}=0,38$) après 1j peut provenir de la substitution partielle du calcium faiblement lié par du thorium, les pics $\text{Th}_{5d3/2}$ et $\text{Th}_{5d5/2}$ ayant été observés pour l'échéance 16 heures.

Enfin, le rapport F/P moyenné pour les six échéances est en bon accord avec celui du témoin.

SECTIONS PERPENDICULAIRES A A6			
Echéance	Ca _{St} /P	Ca*/P	F/P
4j*	1,15	0,47	nd
34j*	0,96	0,52	0,38
124j°	0,91	0,38	0,50
SECTIONS PARALLELES A A6			
Echéance	Ca _{St} /P	Ca*/P	F/P
4h	1,42	0,13	0,28
16h*	1,44	0,29	0,29
1j	1,19	0,37	0,33
4j	1,29	0,33	0,34
34j	1,36	0,44	0,38
124j	1,23	0,38	0,38

Tableau 17 : Evolution des rapports atomiques Ca_{St}/P, Ca*/P et F/P des sections perpendiculaires et parallèles à A6 altérées en milieu chlorhydrique.

Données de l'analyse XPS.

* : pics Th_{5d3/2} et Th_{5d5/2} détectés

° : pics Th_{5d3/2} et Th_{5d5/2} recherchés mais non détectés.

Si l'on se réfère aux résultats XPS présentés au paragraphe III-B, l'évolution du rapport Ca*/P des faces basales et des faces du prisme altérées en milieux acides citrique et chlorhydrique (Fig. 24) est globalement identique.

L'apparition de l'espèce peu liée, que nous avons assimilée à du calcium et/ ou du thorium adsorbé est immédiate en milieu chlorhydrique alors qu'elle est différée jusqu'à 34 jours dans l'acide citrique. Alors qu'elle est observée de manière égale en milieu chlorhydrique sur les deux orientations cristallines, l'espèce peu liée Ca* n'apparaît pas sur les faces basales altérées en milieu citrique.

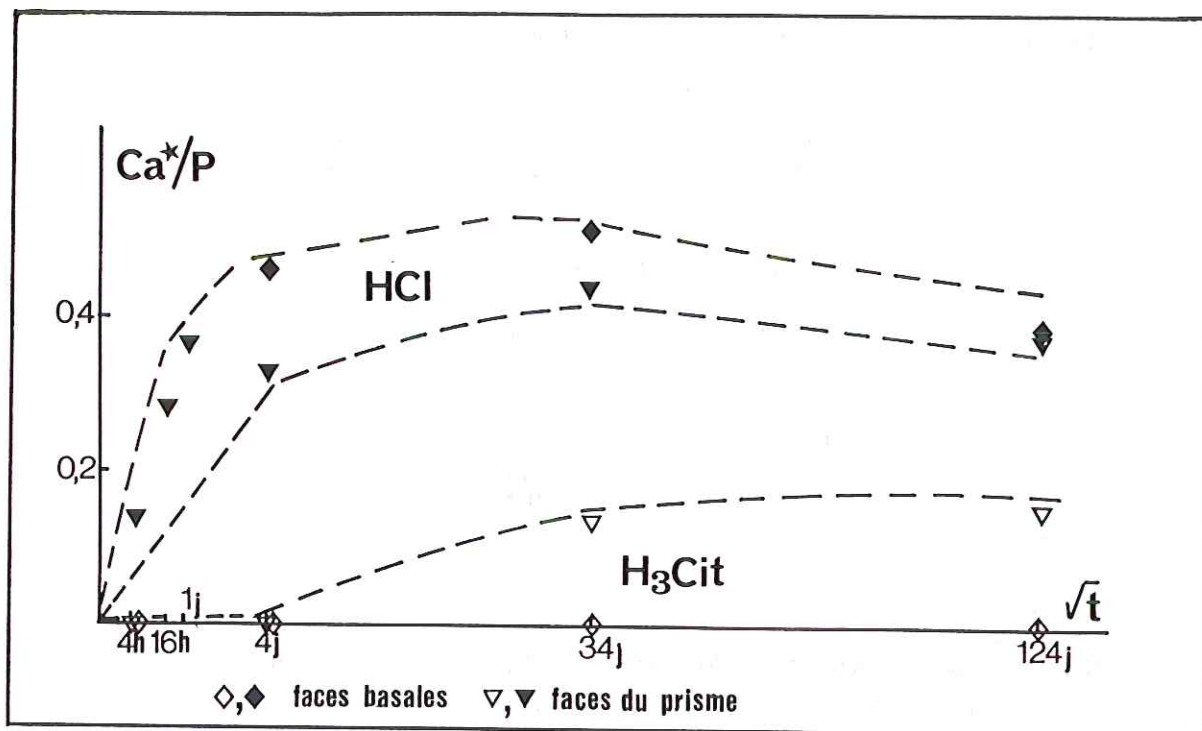


Figure 24 : Evolution du rapport atomique Ca^*/P des faces basales et des faces du prisme altérées dans HCl et dans H_3Cit en fonction de la racine carrée du temps. Données de l'analyse XPS.

C) Composition des solutions

Milieu H_3Cit

Le pH des solutions d'attaque (Tab.18 et 19) ne présente pas de gros écarts entre valeur initiale (pH:2,10) et valeur finale (pH:2,4). L'évolution globale des concentrations totales en solution est semblable au cours du temps (Fig.25 et 26). Les valeurs anormales des concentrations mesurées en solution sont distinguées, sur les figures 25 et 26, par un point d'interrogation.

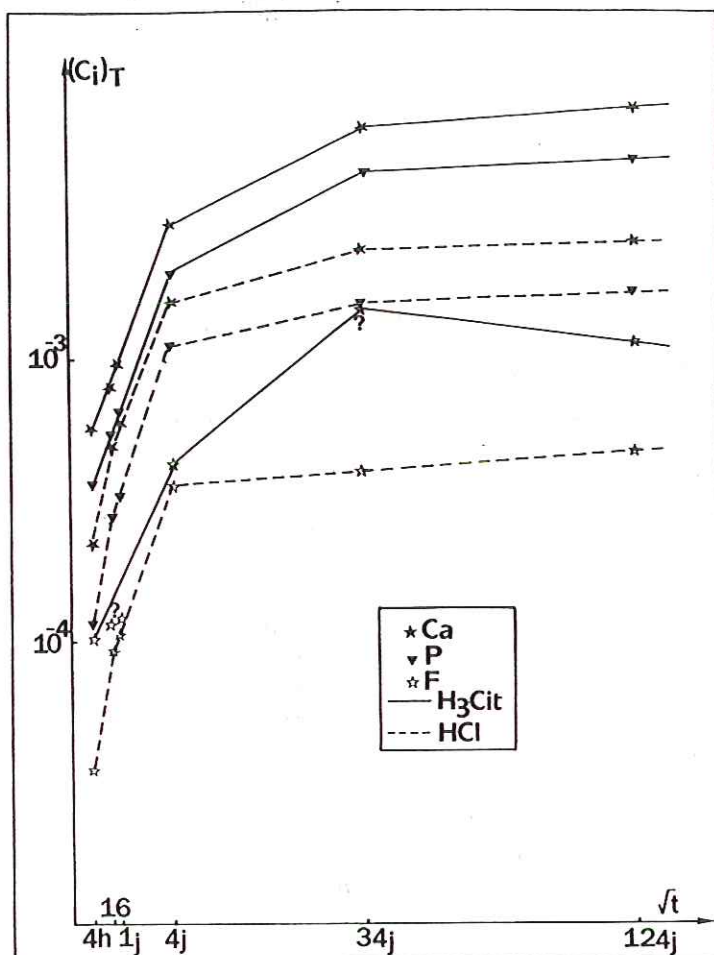


Figure 25 : Evolution des concentrations totales en calcium, phosphore et fluor en solution HCl et H₃Cit. Sections perpendiculaires à A6.

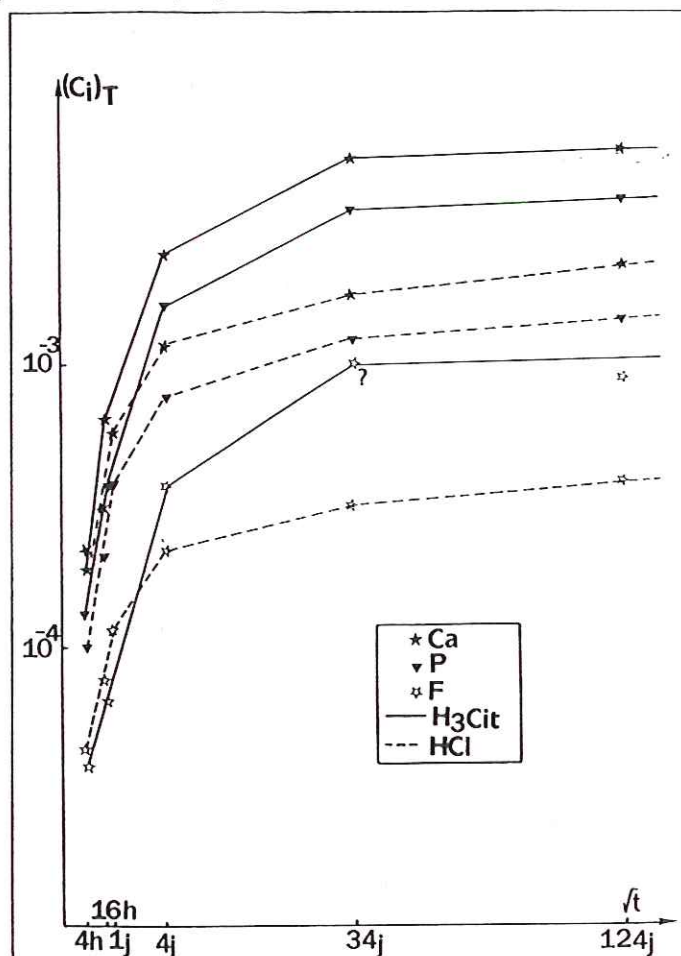


Figure 26 : Evolution des concentrations totales en calcium, phosphore et fluor en solution HCl et H₃Cit. Sections parallèles à A6.

Les valeurs moyennes des rapports atomiques Ca/P et F/P pour les deux orientations (Tab. 20 et 21) apparaissent plus faibles que les valeurs calculées pour le témoin. Elles sont respectivement de 1,54 et (0,24-0,15) pour les faces (00.1) et (10.0).

Echéance	pH	[Ca] _T 10 ⁻³ M	[P] _T 10 ⁻³ M	[F] _T 10 ⁻³ M
4h	2,18	0,550	0,342	0,100
16h	2,23	0,787	0,486	0,115
1j	2,25	0,950	0,592	0,115
4j	2,23	3,070	2,090	0,417
34j	2,44	6,600	4,540	1,500
124j	2,40	7,700	5,050	1,140

Tableau 18: Evolution au cours du temps du pH et des concentrations totales en calcium, phosphore et fluor. Sections perpendiculaires à A6 altérées en milieu H₃Cit.

Echéance	pH	[Ca] _T 10 ⁻³ M	[P] _T 10 ⁻³ M	[F] _T 10 ⁻³ M
4h	2,18	0,187	0,131	0,038
16h	2,23	0,650	0,368	0,066
4j	2,21	2,500	1,650	0,380
34j	2,35	5,500	3,570	1,000
124j	2,40	5,810	3,850	0,870

Tableau 19: Evolution au cours du temps du pH et des concentrations totales en calcium, phosphore et fluor. Sections parallèles à A6 altérées en milieu H₃Cit.

Echéance	4h	16h	1j	4j	34j	124j
Ca/P at	1,60	1,61	1,60	1,46	1,45	1,53
F/P at	0,29	0,24	0,19	0,19	0,33	0,22

Tableau 20: Evolution des rapports atomiques Ca/P et F/P en solution. Sections perpendiculaires à A6 altérées en milieu H₃Cit.

Echéance	4h	16h	4j	34j	124j
Ca/P at	1,42	1,76	1,51	1,54	1,51
F/P at	0,29	0,17	0,23	0,28	0,23

Tableau 21: Evolution des rapports atomiques Ca/P et F/P en solution. Sections parallèles à A6 altérées en milieu H₃Cit.

Milieu HCl

L'écart du pH final à sa valeur initiale (2,10) est légèrement plus grand que dans l'acide citrique (Tab. 22 et 23). Les remarques effectuées précédemment pour l'évolution des concentrations totales en solution dans H₃Cit restent valides dans HCl. Le rapport atomique Ca/P (Tab.24 et 25) est élevé dans les premiers temps de l'altération ($\neq 2$). Cette valeur décroît jusqu'à une valeur moyenne de 1,5 après 1j pour les faces (00.1) et dès 16h pour les faces (10.0). Les rapports F/P moyens, pour les deux orientations, sont proches du rapport du témoin.

Echéance	pH	[Ca] _T 10 ⁻³ M	[P] _T 10 ⁻³ M	[F] _T 10 ⁻³ M
4h	2,29	0,218	0,115	0,0340
16h	2,32	0,531	0,273	0,0912
1j	2,32	0,562	0,326	0,1090
4j	2,40	1,625	1,160	0,3460
34j	2,38	2,450	1,580	0,3980
124j	2,47	2,630	1,740	0,4570

Tableau 22: Evolution au cours du temps du pH et des concentrations totales en calcium, phosphore et fluor. Sections perpendiculaires à A6 altérées en milieu HCl.

Echéance	pH	[Ca] _T 10 ⁻³ M	[P] _T 10 ⁻³ M	[F] _T 10 ⁻³ M
4h	2,28	0,218	0,105	0,0420
16h	2,29	0,312	0,210	0,0758
1j	2,29	0,577	0,378	0,1140
4j	2,35	1,187	0,768	0,2180
34j	2,37	1,812	1,260	0,3160
124j	2,44	2,250	1,440	0,3800

Tableau 23: Evolution au cours du temps du pH et des concentrations totales en calcium, phosphore et fluor. Sections parallèles à A6 altérées en milieu HCl.

Echéance	4h	16h	1j	4j	34j	124j
Ca/P at	1,90	1,94	1,72	1,40	1,55	1,51
F/P at	0,29	0,33	0,33	0,30	0,25	0,26

Tableau 24: Evolution des rapports atomiques Ca/P et F/P en solution. Sections perpendiculaires à A6 altérées en milieu HCl.

Echéance	4h	16h	1j	4j	34j	124j
Ca/P at	2,10	1,50	1,52	1,54	1,43	1,56
F/P at	0,40	0,36	0,30	0,28	0,25	0,26

Tableau 25: Evolution des rapports atomiques Ca/P et F/P en solution. Sections parallèles à A6 altérées en milieu HCl.

L'orientation des cristaux joue sur la concentration totale mesurée en solution citrique et chlorhydrique. La valeur la plus élevée s'enregistre pour la face (00.1) quelle que soit l'échéance considérée en milieu citrique et pour des durées supérieures à 1j en milieu chlorhydrique.

Les figures 27 (a, b) et 28 (a, b) où sont représentées, pour chaque milieu d'attaque, la concentration en éléments (Ca et P) libérée par la face basale en fonction de celle libérée par la face du prisme, illustrent cette observation.

Remarque : Les concentrations totales présentées dans ces expériences atteignent des valeurs proches de celles consignées dans le paragraphe I I I-B. Le rapport S/V initial (Surface de l'échantillon/volume de solution) plus faible (0,014) que celui imposé dans les expériences précédentes (0,065) explique la durée plus longue (124j) nécessaire à l'obtention de concentrations voisines.

D) Evolution des quantités d'éléments dissous

Aux vues des résultats présentés dans les tableaux 26 et 27, il apparaît:

- qu'en solution citrique 2%, après 4 heures d'altération, la quantité d'éléments solubilisés est trois fois plus forte selon la face basale que selon la face du prisme. A partir de 16 heures d'altération, cette différence s'estompe considérablement pour atteindre une valeur de 1,2-1,3 environ. La recristallisation de FAp à partir d'un jour d'altération, ne permet pas d'expliquer, comme nous le verrons au paragraphe (V-B), la diminution du rapport entre la quantité d'éléments solubilisés selon les faces basales et les faces du prisme.
- Dans l'acide chlorhydrique, le rapport des quantités solubilisées pour les deux orientations équivaut dès 4h au rapport de 1,2-1,3 calculé pour des durées d'altération en milieu citrique supérieures à 16h.

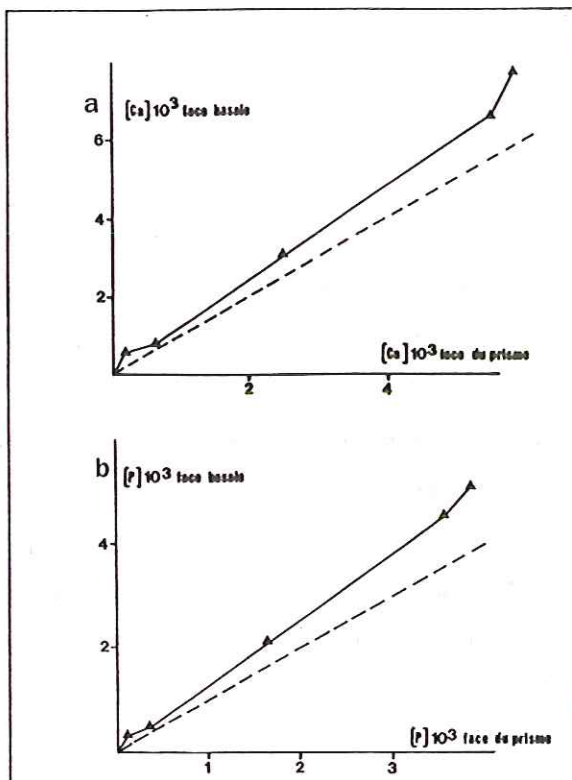


Figure 27 : Evolution des concentrations solubilisées selon les faces (00.1) en fonction de celles solubilisées selon les faces (10.0)- Milieu citrique.
a: concentration en calcium; b: concentration en phosphore.

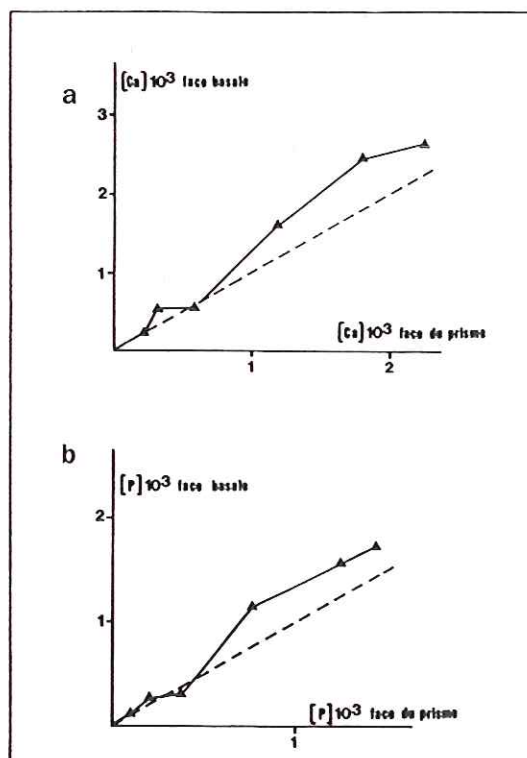


Figure 28 : Evolution des concentrations solubilisées selon les faces (00.1) en fonction de celles solubilisées selon les faces (10.0)- Milieu chlorhydrique.
a: concentration en calcium; b: concentration en phosphore.

Si l'on excepte le point 4h en solution citrique où le rapport des quantités solubilisées est voisin de 3, il apparaît, indépendamment du milieu d'attaque, que la quantité d'éléments solubilisés lors de l'altération des faces (00.1) est toujours supérieure à celle libérée selon les faces (10.0). Il est important de rappeler que la quantité de calcium, phosphore et fluor mesurée en solution, décrit la différence entre la quantité d'élément solubilisé et la quantité du même élément précipité sous forme de fluorapatite. Par conséquent, la réactivité des faces basales comparativement à celle des faces du prisme, dépourvues de recristallisation, a été appréciée par défaut. On verra cependant au paragraphe V-B, que la fraction précipitée reste faible par rapport à la quantité dissoute.

Echéance	4h	16h	4j	34j	124j
$Q_{Ca}^{(00.1)}/Q_{Ca}^{(10.0)}$	3,02	1,20	1,22	1,20	1,33
$Q_P^{(00.1)}/Q_P^{(10.0)}$	2,60	1,32	1,26	1,30	1,30
$Q_F^{(00.1)}/Q_F^{(10.0)}$	2,54	1,70	1,10	1,50	1,32

(00.1) : Faces basales

(10.0) : Faces du prisme

Qi : quantité de l'élément i passé en solution (mg/cm²)

Tableau 26 : Milieu citrique. Rapports entre les quantités d'éléments i solubilisés à partir des faces perpendiculaires et parallèles à A6.

Echéance	4h	16h	4j	34j	124j
$Q_{Ca}^{(00.1)}/Q_{Ca}^{(10.0)}$	1,00	1,70	1,36	1,35	1,17
$Q_P^{(00.1)}/Q_P^{(10.0)}$	1,15	1,26	1,50	1,25	1,20
$Q_F^{(00.1)}/Q_F^{(10.0)}$	0,82	1,20	1,60	1,25	1,20

(00.1) : Faces basales

(10.0) : Faces du prisme

Qi : quantité de l'élément i passé en solution (mg/cm²)

Tableau 27 : Milieu HCl. Rapports entre les quantités d'éléments i solubilisés à partir des faces perpendiculaires et parallèles à A6.

v) DISCUSSION DES RESULTATS

A) Produit de solubilité de la Fluorapatite

Lorsqu'un cristal de fluorapatite est immergé dans une solution aqueuse d'acide citrique de pH compris entre 2 et 3, les espèces chimiques consignées dans le tableau 28 sont majoritaires.

Equations de dissociations	Ks 25°C	
$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2 + 12 \text{H}^+ \rightleftharpoons 10 \text{Ca}^{2+} + 6 \text{H}_2\text{PO}_4^- + 2\text{F}^-$?	
$\text{H}_3\text{PO}_4^\circ \rightleftharpoons \text{H}_2\text{PO}_4^- + \text{H}^+$	$K_1=7,1 \cdot 10^{-3}$	BELL <i>et al</i> , 1978
$\text{Ca}^{2+} + \text{H}_2\text{PO}_4^- \rightleftharpoons \text{CaH}_2\text{PO}_4^+$	$K_2=8,20$	BELL <i>et al</i> , 1978
$\text{HF}^\circ \rightleftharpoons \text{F}^- + \text{H}^+$	$K_3=6,3 \cdot 10^{-4}$	CHARLOT, 1978
$\text{H}_3\text{Cit} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{Cit}^- + \text{H}^+$	$K_4=1,28 \cdot 10^{-3}$	PEARCE, 1980
$\text{Ca}^{2+} + \text{H}_2\text{Cit}^- \rightleftharpoons \text{CaH}_2\text{Cit}^+$	$K_5=10$	PEARCE, 1980

Tableau 28 : Equations de dissociations des espèces majoritaires à pH:2-3.

Les concentrations totales en calcium, phosphore et fluor, conformément à la loi de conservation des espèces, sont respectivement égales à:

$$[\text{Ca}]_T = (\text{Ca}^{2+})/\gamma_{\text{Ca}^{2+}} + (\text{CaH}_2\text{PO}_4^+)/\gamma_{\text{CaH}_2\text{PO}_4^+} + (\text{CaH}_2\text{Cit}^+)/\gamma_{\text{CaH}_2\text{Cit}^+}$$

$$[\text{P}]_T = (\text{H}_3\text{PO}_4^\circ)/\gamma_{\text{H}_3\text{PO}_4^\circ} + (\text{H}_2\text{PO}_4^-)/\gamma_{\text{H}_2\text{PO}_4^-} + (\text{CaH}_2\text{PO}_4^+)/\gamma_{\text{CaH}_2\text{PO}_4^+}$$

et,

$$[\text{F}]_T = (\text{HF}^\circ)/\gamma_{\text{HF}^\circ} + (\text{F}^-)/\gamma_{\text{F}^-}$$

avec [i], (i) et γ_i la concentration, l'activité et le coefficient d'activité de l'espèce ionique i.

La théorie de Debye-Hückel permet, pour des solutions peu concentrées, le calcul des coefficients d'activité des espèces ioniques dissociées selon la relation:

$$-\log \gamma_i = (A Z(i) \sqrt{I}) / (1 + a^\circ(i) B \sqrt{I})$$

avec:

$Z(i)$: charge de l'ion i,

I : force ionique de la solution égale à $(1/2)\sum C_i(Z_i)^2$ avec C_i , concentration molaire de l'ion i.

A et B fonction de la température (Tab.29),

$a^\circ(i)$: paramètre fonction du diamètre de l'ion hydraté (Tab.30).

T=25°C	
A	0,5095
B	0,3284

Tableau 29: Coefficients A et B à 25°C (VIELLARD, 1978)

Espèce ionique	a° (Å)
H ₂ PO ₄ ⁻	4,0
Ca ²⁺	6,0
F ⁻	3,0
H ⁺	9,0
CaH ₂ PO ₄ ⁺	5,0
H ₂ Cit ⁻	3,0
CaH ₂ Cit ⁺	3,0

Tableau 30: Valeurs du paramètre a° des espèces ioniques majoritaires (BUTLER, 1964)

L'expression finale des concentrations totales est:

$$[Ca]_T = (Ca^{2+}) \left[\frac{1}{\gamma Ca^{2+}} + K_2 \frac{(H_2PO_4^-)}{\gamma CaH_2PO_4^+} + \right. \\ \left. K_5 [Cit] / [(H^+)/K_4 + 1/\gamma H_2Cit^-] \gamma CaH_2Cit^+ \right]$$

$$[P]_T = (H_2PO_4^-) \left[\frac{1}{\gamma H_2PO_4^-} + (H^+)/K_1 + K_2 \frac{(Ca^{2+})}{\gamma CaH_2PO_4^+} \right]$$

et,

$$[F]_T = (F^-) \left[\frac{1}{\gamma F^-} + (H^+)/K_3 \right]$$

Négligeant l'influence des complexes CaH₂Cit⁺ et CaH₂PO₄⁺ sur la force ionique, celle-ci correspond à:

$$I = 0,5 ([H^+] + 4 [Ca^{2+}]_I + [H_2PO_4^-]_I + [H_2Cit^-]_I + [F^-]_I)$$

Les valeurs utilisées correspondant aux plateaux de concentrations sont répertoriées dans le tableau 31.

Espèce ionique	H ₃ Cit 2% Etude préliminaire	H ₃ Cit 0,2%
[H ₃ O ⁺] 10 ⁻³ M	4,80	1,28
[Ca] _T 10 ⁻³ M	5,60	1,81
[P] _T 10 ⁻³ M	3,40	1,07
[F] _T 10 ⁻⁴ M	10,00	3,46
[Cit] _T 10 ⁻² M	9,51	0,95

Tableau 31 : Concentrations aux valeurs plateaux

La force ionique calculée pour une solution d'acide citrique 2% et 0,2% est respectivement de 0,023 et 0,0064.

Le calcul du logK de la fluorapatite est effectué selon:

$$\log K_{FAp} = 10\log(Ca^{2+}) + 6\log(H_2PO_4^-) + 2\log(F^-) + 12pH$$

Pour les solutions H₃Cit 2% et 0,2%, sa valeur est respectivement de -21,12 et -20,46, résultat dont l'extrapolation linéaire à $I=0$ est en bon accord (Fig.29) avec la valeur thermodynamique calculée pour une force ionique égale à zéro (VIEILLARD *et al*, 1984).

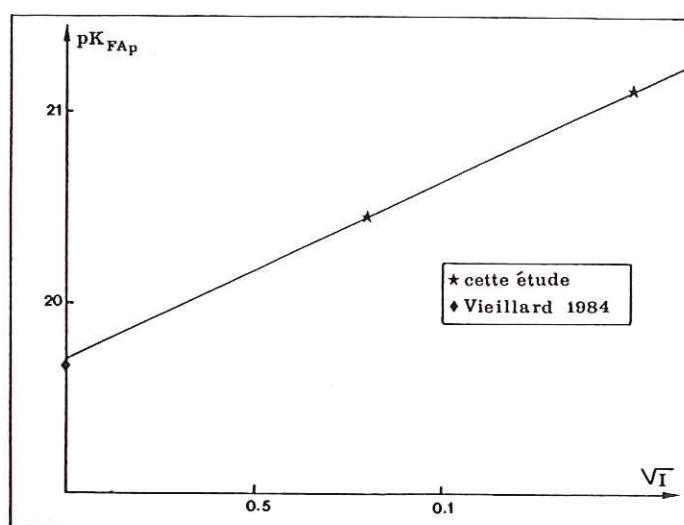


Figure 29 : Corrélation entre le pK_{FAp} et la racine carrée de la force ionique (I).

En milieu chlorhydrique, les concentrations totales en éléments correspondant aux valeurs plateaux (34 et 43j) ne peuvent correspondre à l'équilibre avec la FAp puisqu'elles sont significativement inférieures à celles obtenues en milieu citrique. Afin de préciser l'écart à l'équilibre des solutions avec différents solides, les compositions chimiques ont été traitées par les programmes de spéciation chimique EQ3 et EQ3 CHV. L'accès à ces programmes a été possible grâce à Messieurs B. GAUTIER et R. FABRIOL. La base de données de ce dernier renferme, outre les espèces cristallisées rencontrées dans EQ3, les espèces amorphes. Des calculs, il résulte que le système FAp-HCl n'est à l'équilibre avec aucune phase solide. Le minéral (Tab.32) le plus proche de la saturation s'avère être:

- la fluorine, si les données sont traitées par EQ3 CHV,
- et la fluorapatite, s'il s'agit d'EQ3.

La diversité des résultats provient en particulier de l'absence du complexe CaHPO_4^+ , pourtant prépondérant à pH:2-3, dans les données fournies par EQ3. En conséquence, EQ3 CHV répond de manière plus satisfaisante à nos conditions expérimentales et permet de calculer les activités du complexe (CaHPO_4^+) et de l'ion calcium (Ca^{2+}), respectivement égales à $8 \cdot 10^{-5}\text{M}$ et $2,6 \cdot 10^{-3}\text{M}$.

Minéraux	I (EQ3)	I (EQ3 CHV)
Fluorine (CaF_2)	-1,624	-0,856
Whitlockite $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	-8,971	-9,900
Fluorapatite $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$	-1,348	-10,815
Brushite $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	-4,161	-4,200
Chlorapatite $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{Cl}_2$	/	-4,050

$I = \log(Q/K)$ avec Q: produit ionique et K: produit de solubilité

$I < 0$: sousaturation de la solution; $I = 0$: saturation; $I > 0$: sursaturation vis à vis d'une phase minérale.

Tableau 32 : Indices de saturation

B) Dissolution-recristallisation anisotrope de la fluorapatite

a) Aspect qualitatif

La vitesse de dissolution (cristallisation) d'un minéral en solution aqueuse est contrôlée soit par des réactions de transport, soit de surface, ou encore par un type de réactions intermédiaires (BERNER, 1978b). Lorsque le premier mécanisme domine, le détachement rapide des ions ou molécules du cristal conduit à l'observation de surfaces émoussées, dépourvues de piqûres de corrosion. Par contre, et c'est principalement le cas pour les minéraux peu solubles, la formation de piqûres de corrosion, reflets de la symétrie du cristal, témoigne d'un contrôle de la dissolution par des réactions de surface. L'attaque se produit alors préférentiellement sur les sites à haute énergie, comme par exemple, les dislocations, ou les arêtes du cristal. Comme nous le verrons plus en détail, l'altération de monocristaux et de sections orientées de fluorapatite en milieux acides citrique et chlorhydrique illustre parfaitement ce dernier cas.

Acide citrique

Très rapidement (Fig.30 a1), les faces basales ainsi que les faces du prisme, présentent des figures d'attaque à symétrie hexagonale (*habitus pyramidal* {10.2}) pour les premières, et trapézoïdales, pour les secondes. Cette morphologie, caractéristique d'un contrôle de la dissolution par des réactions chimiques de surface (BERNER, 1978b), reflète la symétrie propre à chaque orientation cristalline. A 4 heures (& IV), la quantité de fluorapatite solubilisée selon les faces basales est trois fois supérieure à celle mesurée selon les faces du prisme. Comme l'ont montré JONGEBLOED *et al* (1973) et ARENDS *et al* (1975), la dissolution de la FAp en milieu citrique (pH=2), est hautement anisotrope: elle est rapide le long de l'axe 6 et lente perpendiculairement à cette orientation. Au-delà de cette échéance, le rapport des quantités d'éléments solubilisés parallèlement et perpendiculairement à l'axe de symétrie 6 décroît pour se stabiliser à une valeur proche de 1,3.

En milieu statique non-renouvelé, la vitesse de corrosion des faces basales est supérieure à la vitesse de migration des éléments dissous de l'interface solide-solution vers la solution (coefficients de diffusion des éléments en solution de l'ordre de $10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$).

Leur accumulation au voisinage des plans [001] permet la création de surconcentrations locales favorables à la croissance épitaxiale de fluorapatite. A habitus pyramidal ($\{h0.1\}$; $2 \leq h \leq 4$), cette dernière croît au-delà de 4 heures d'altération alors que la solution après homogénéisation est sous-saturée (Fig. 30b1)

L'absence de recristallisations sur les faces du prisme fait de la recristallisation un phénomène également anisotrope.

Acide chlorhydrique:

Dans ces conditions expérimentales, dissolution et recristallisation se déroulent simultanément dès 4 heures (Fig.30a2). La précocité du phénomène de précipitation est attribuable, comme nous le verrons ultérieurement, à l'absence d'inhibiteurs de croissance. A partir de 4 heures, et encore plus nettement sur les sections du minéral, la morphologie des figures de corrosion et de croissance est aciculaire (Fig.30b2, c2), l'axe d'allongement étant parallèle à A6. La morphologie des piqûres de corrosion observées sur les faces du prisme, semble, à court terme, dominer celle des recristallisations. Le phénomène de dissolution-recristallisation est, de la même manière qu'en milieu citrique, hautement anisotrope en milieu chlorhydrique.

Les méthodes d'études des solides mises en œuvre au cours de cette étude ne permettent pas de différencier chimiquement et structuralement les deux générations d'apatites.

La présence de défauts ponctuels tels que des dislocations ou des impuretés chimiques paraissent les seuls arguments à invoquer pour expliquer le phénomène de dissolution-recristallisation tel que nous l'avons observé.

b) Aspect quantitatif

Le bilan de dissolution-recristallisation de la fluorapatite en milieux acides citrique et chlorhydrique n'a pu être établi en raison de la complexité des figures d'attaque observées sur les faces du prisme. Cependant, la géométrie simple des recristallisations en milieu citrique, permet de calculer la masse de FAp précipitée au contact des faces basales des cristaux.

H_3Cit

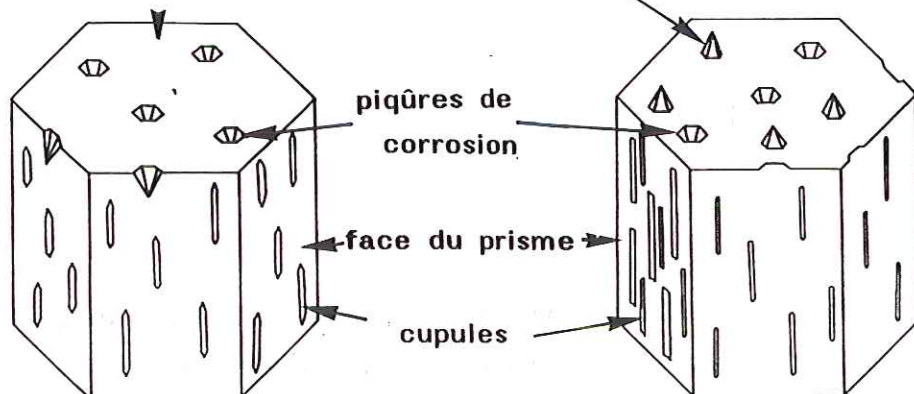
HCl

face basale

FAp recrystallisée

a₁

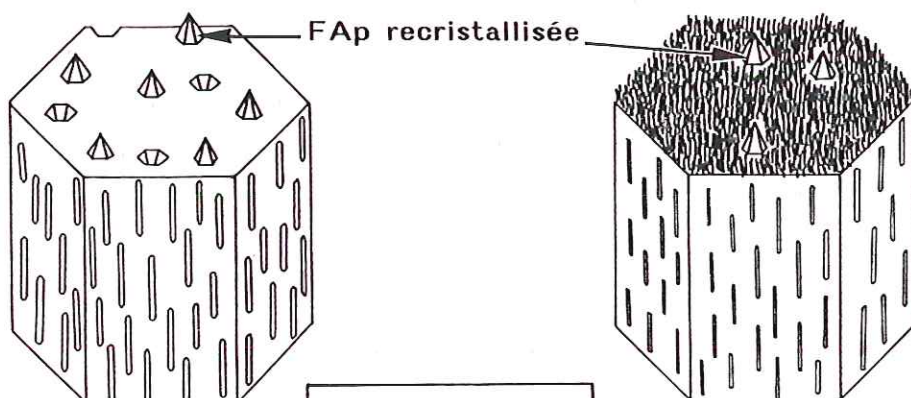
a₂



$t=4h$

b₁

b₂



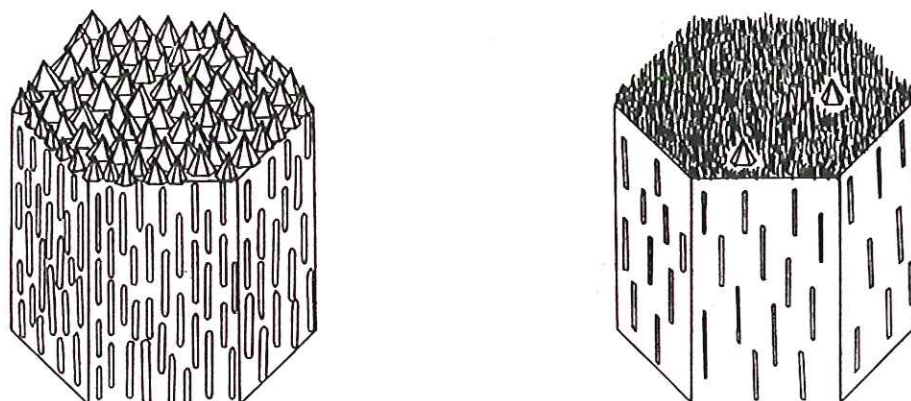
$4h < t < 4j$

Figure 30

: Schématisation des figures de dissolution- recristallisation de la fluorapatite en milieux citrique et chlorhydrique.

c₁

c₂



$t > 4j$

Pyramides parfaites, leur volume est défini simplement par la relation:

$$V=1,5 \sum a_i^3$$

avec a_i : arête de la $i^{\text{ème}}$ pyramide.

Compte-tenu de l'homogénéité du recouvrement des faces basales (&iv) par les recristallisations, la mesure du volume des cristaux pour une surface de $100 \mu\text{m}^2$ a permis d'approcher la quantité totale de FAp précipitée à 34 jours. De l'ordre de 0,80 mg, cette valeur ne modifie que de 0,1 unité le rapport des quantités d'éléments solubilisés parallèlement et perpendiculairement à l'axe 6.

A l'exception du point 4 heures en milieu citrique, où le rapport $Q_i(00.1)/Q_i(10.0)$ atteint une valeur de 3, la réactivité de la face basale est, indépendamment du milieu d'attaque, toujours supérieure à celle de la face du prisme [$Q_i(00.1)/Q_i(10.0) \geq 1,3$; $i=\text{Ca, P et F}$]. L'anisotropie de dissolution est accentuée (échéance 4h) en milieu citrique par la pénétration rapide de celui-ci parallèlement à l'axe 6 (JONGEBLOED *et al*, 1974).

C) Mécanisme d'inhibition de la croissance cristalline

La dissolution ou précipitation de solides ioniques se fait par détachement ou fixation d'ions au niveau des défauts du cristal (BERNER *et al*, 1974). L'occupation de ces sites à haute énergie par des impuretés ou des ions, conduit par exemple, dans le cas des carbonates, à l'inhibition de la dissolution s'il s'agit de phosphates (MORSE, 1974 et BERNER *et al*, 1974) ou de la précipitation s'il s'agit de ligands organiques (SUESS, 1970; CHAVE *et al*, 1970; BERNER *et al*, 1978a; INSKEEP *et al*, 1986).

Inhibition de la croissance de l'hydroxyapatite (données bibliographiques):

La formation de l'hydroxyapatite dans les sédiments, les sols, les eaux naturelles et les tissus biologiques est un processus lent (INSKEEP et SILVERTOOTH, 1988). L'activité des ions PO_4^{3-} dans ces conditions est alors contrôlée par la vitesse de précipitation du minéral qui dépend de la présence ou non d'inhibiteurs de croissance. Durant la formation des dents et des os, les acides organiques, les amino-acides, les protéines et les polyphosphonates peuvent bloquer la croissance cristalline de la HAp

en faveur de phosphates calciques plus solubles (FRANCIS, 1969; MEYER et NANCOLLAS, 1973 et INSKEEP et SILVERTOOTH, 1988).

Ainsi, dans la salive humaine, alors que le milieu est saturé vis à vis de l'apatite, MORENO *et al* (1979,1981, 1982) n'observent pas la précipitation spontanée du minéral. Comme le montrent également KRESAK *et al* (1977) et AOBA *et al* (1985), ce phénomène provient du blocage des sites de croissance des cristaux préexistants, par l'adsorption de ligands organiques sur ces derniers.

L'affinité des ligands organiques pour la surface est décrite par l'équation de Langmuir:

$$C_{eq} C^{-1}_{ads} = a b^{-1} + b^{-1} C_{eq} \text{ (INSKEEP et SILVERTOOTH, 1988)}$$

avec C_{eq} : concentration des groupements carboxyls à l'équilibre [mol L⁻¹]

C^{-1}_{ads} : " " " " " adsorbés [mol m⁻²]

a: paramètre d'affinité; b: paramètre de capacité

Enfin, l'interaction (molécule organique-minéral) intéresse directement les procédés de flottation visant à séparer un minéral (calcite, baryte, fluorite et apatite) de sa gangue (BEEBE *et al*, 1980; HANUMANTHA RAO *et al*, 1988; CASES *et al*, 1989). Les "collecteurs", composés d'acides gras et de leurs sels (ac. stéarique, ac. oléique), par adsorption en surface du minéral, permettent son extraction.

Inhibition de la croissance de la fluorapatite (cette étude):

Selon les observations présentées dans ce mémoire, la recristallisation de FAp se fait plus tardivement en milieu citrique qu'en milieu chlorhydrique. Le spectre XPS (Fig.31), correspondant au pic du carbone C_{1s}, présente des épaulements positionnés à 288 eV. Attribués aux fonctions COOH et COH, ils témoignent de l'adsorption d'une espèce citrique en surface du cristal altéré, bloquant momentanément la recristallisation de la fluorapatite.

En référence aux travaux d'INSKEEP *et al* (1988) et AMJAD (1984), l'adsorption est de nature chimique et se fait, dans la gamme de pH:2-3, par pontage entre les ions H₂Cit⁻ de la solution et les ions Ca²⁺ du cristal.

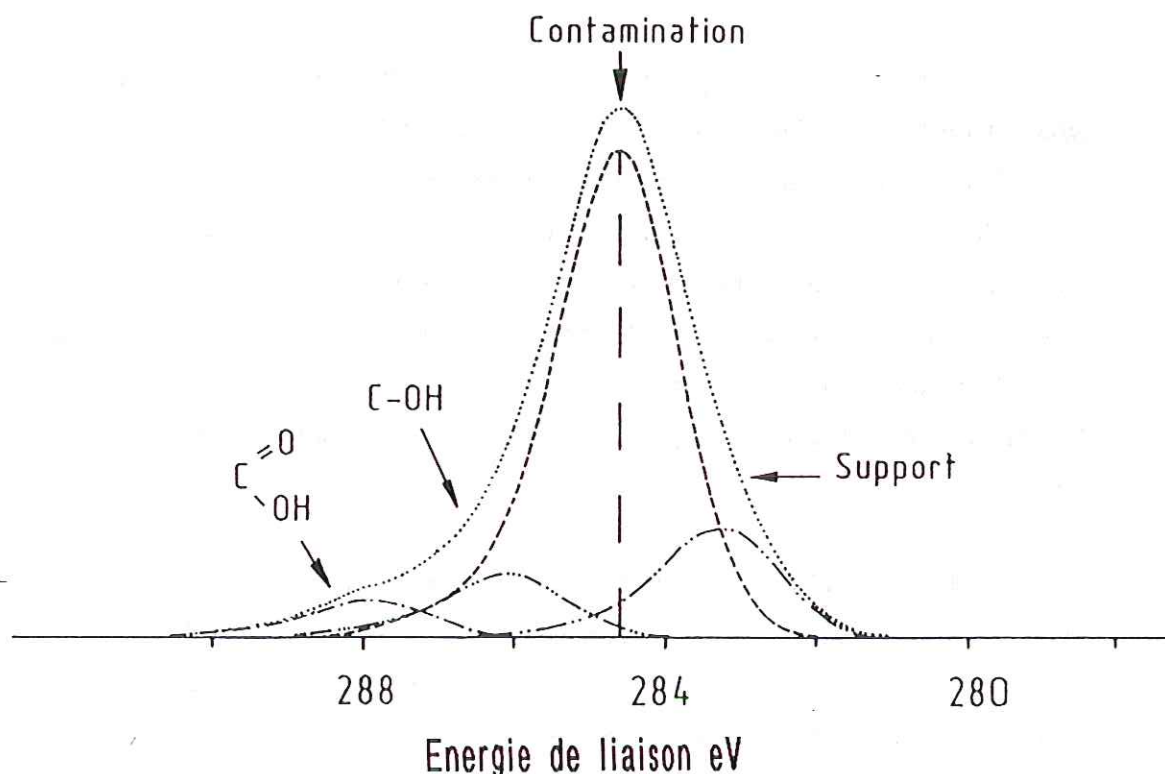
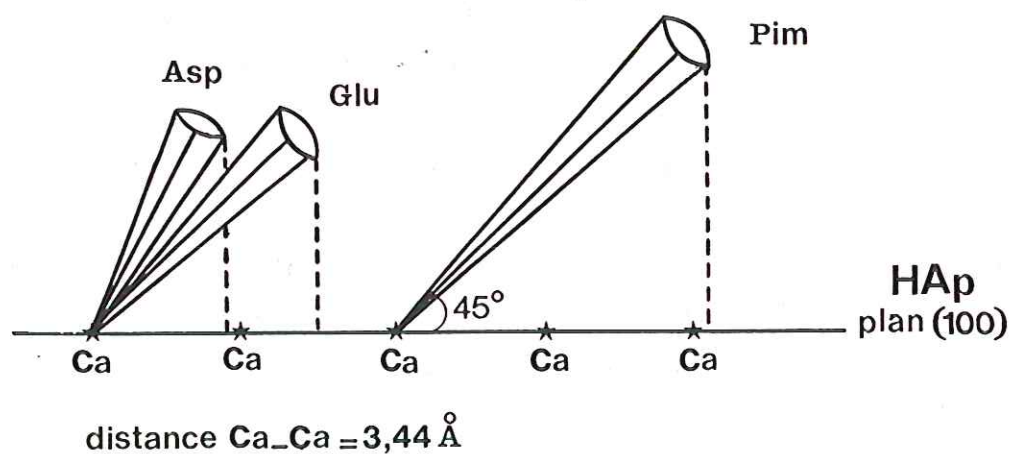


Figure 31 : Spectres XPS du pic de Carbone C_{1s} . Cristal de FAp (face basale) altéré 16h en solution citrique.

Adsorbées par leur groupement terminal sur les plans [100] d'un cristal d'hydroxyapatite (KRESAK *et al*, 1977), les molécules organiques possèdent un degré de liberté dans leur mouvement rotationnel. Seuls les atomes de calcium situés en dehors du domaine couvert par la projection du cône de rotation sur le plan [100] sont des sites dits "actifs" pour l'adsorption (Fig.32). L'occupation des sites n'est donc pas nécessairement totale pour amener à l'annulation temporaire de la précipitation. En supposant que l'angle entre le plan [100] de la FAp et la molécule H_2Cit^- adsorbée, varie dans l'intervalle $[40^\circ-70^\circ]$, la longueur de celle-ci (environ 8 Å) induit une occupation de 24,4 % des sites Ca^{2+} du cristal.

La dissolution, processus simultané au phénomène d'adsorption, résulte de la solubilisation du Ca, P et F de la couche atomique située à l'interface solide-solution, ainsi que celle du complexe de surface $Ca-H_2Cit^+$. Au-delà de 16h, le nombre de groupes actifs H_2Cit^- pour l'adsorption, ne permet plus le blocage des sites de croissance du cristal, compte-tenu de l'augmentation en solution des concentrations en Ca^{2+} et des espèces phosphatées.



espèce adsorbée	longueur de la molécule (Å)	% de sites occupés
ac. aspartique	5,78	53,5
ac. glutamique	6,83	24,4
ac. pimelique	9,36	7,9

Figure 32 : Influence de la longueur de la molécule organique, adsorbée sur le plan [100] de l'hydroxyapatite, sur le nombre de sites d'adsorption occupés. (KRESAK *et al*, 1977)

D) Mécanismes de dissolution: influence du milieu d'attaque

Les processus biologiques, trop longtemps négligés, jouent un rôle important dans les mécanismes de solubilisation (concentration) des métaux, dans la formation des sols et leur fertilité, et lors de la dégradation des roches. Les microorganismes hétérotrophes, représentants majoritaires de la microflore, sont responsables de la production d'acides organiques (MOGHIMI *et al* , 1978), lors de l'assimilation de leur source d'énergie (matière organique). Cette activité microbienne intervient alors directement ou indirectement dans les processus de solubilisation de minéraux peu solubles tels que les phosphates (SPERBER, 1958; JOHNSTON *et al* , 1972; LOPEZ-HERNANDEZ *et al* , 1979), les sulphates et les oxydes (BARDIYA *et al*, 1972).

La solubilisation inclue les processus d'acidolyse, complexolyse et d'alcalinolyse relatifs à la formation d'acides, agents complexants et bases. L'acidolyse peut-être représentée par la réaction:



avec $\text{R}^- = \text{NO}_3^-$, XCOO^- , HCO_3^- , SO_4^{2-} ...

Elle est fortement dépendante de l'activité en ions H^+ , c'est à dire du pH (BERTHELIN, 1982). La complexolyse augmente la solubilité des ions métalliques et des alcalinoterreux par la formation de complexes ou chélates dont la stabilité couvre des domaines de pH-eH larges (BERTHELIN, 1982). Les acides organiques produits lors de la dégradation de la matière organique sont principalement (BRUCKERT, 1970; BERTHELIN, 1982):

- des acides aliphatiques: ac. citrique, oxalique, 2 kéto-gluconique, tartrique;
- et des phénols: ac. salicylique, 2-3 dihydroxybenzoïque.

L'acide 2 kéto-gluconique augmente considérablement la solubilisation de l'hydroxyapatite (LOUW *et al*, 1959). L'acide citrique, acide carboxylique de formule $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$, est, quant à lui, un complexant fort de l'aluminium et du fer (BRUCKERT, 1970).

Afin de mieux comprendre l'influence des ligands citrates ($\text{H}_3\text{Cit}-\text{H}_2\text{Cit}^-$) dans les mécanismes de dissolution de la fluorapatite, des études ont été menées parallèlement en milieux acides citrique et chlorhydrique.

De l'analyse XPS des surfaces altérées, il ressort:

-que la dissolution est sélective, à l'échelle du cristal, en solution chlorhydrique. Les faibles valeurs des rapports atomiques Ca_{st}/P (1,4 jusqu'à 16h-1,2 dès 4j) sont attribuables à l'échange $Ca^{2+}(\text{cristal})-2H^{+}(\text{solution})$. L'épaisseur de la couche lessivée en calcium, calculée pour un rapport atomique Ca_{st}/P égal à 1,2, est approximativement de 0,7 nm (annexe 2). Enfin, il est important de noter que le chlore n'a jamais été détecté en surface après altération dans l'acide chlorhydrique.

-Que la dissolution est congruente en solution citrique jusqu'à 4 jours d'altération (Fig.33B' et C'). Le mécanisme amenant à cette observation provient certainement de la destruction de la couche atomique de surface (Ca-P-F) lors de la solubilisation du complexe ($-Ca-H_2Cit^{+}$). Après 34j, la diminution du rapport atomique Ca_{st}/P atteste qu'à la dissolution congruente de la FAp, succède un mécanisme identique à celui décrit en solution chlorhydrique.

La diminution du rapport Ca_{st}/P s'accompagne, indépendamment du milieu d'attaque, par l'apparition de calcium et/ ou de thorium faiblement liés à la structure cristalline. Soulignons, dans ce dernier cas, que le thorium n'a été détecté (pics $Th_{5d3/2}$ et $Th_{5d5/2}$) que sur les sections orientées de FAp. De plus, rappelons que, du fait de la section efficace élevée de Th, des contributions égales de cet élément et de Ca sur le pic annexe Ca^{*} correspondent à seulement 20% de Th. Un des postulats envisagé pour expliquer l'apparition de thorium serait l'enrichissement en cet élément au cœur des cristaux. L'espèce de surface Ca^{*} , résultant de la présence de Ca et/ ou de Th adsorbé (Fig.33B), apparaît précocement en milieu chlorhydrique (1h) et représente une concentration surfacique de 1,4 atomes/nm² (annexe 3) après 16h. En revanche, celle-ci n'est observable qu'à partir de 34j d'altération en solution citrique (Fig.33D').

Plusieurs hypothèses peuvent être suggérées quant à la nature de l'espèce Ca^{*} (THIRIOUX *et al*,1990):

-Concomittante à la diminution du rapport atomique Ca_{st}/P , l'espèce calcique peut résulter d'un déplacement atomique du calcium vers un site à énergie de liaison plus faible.

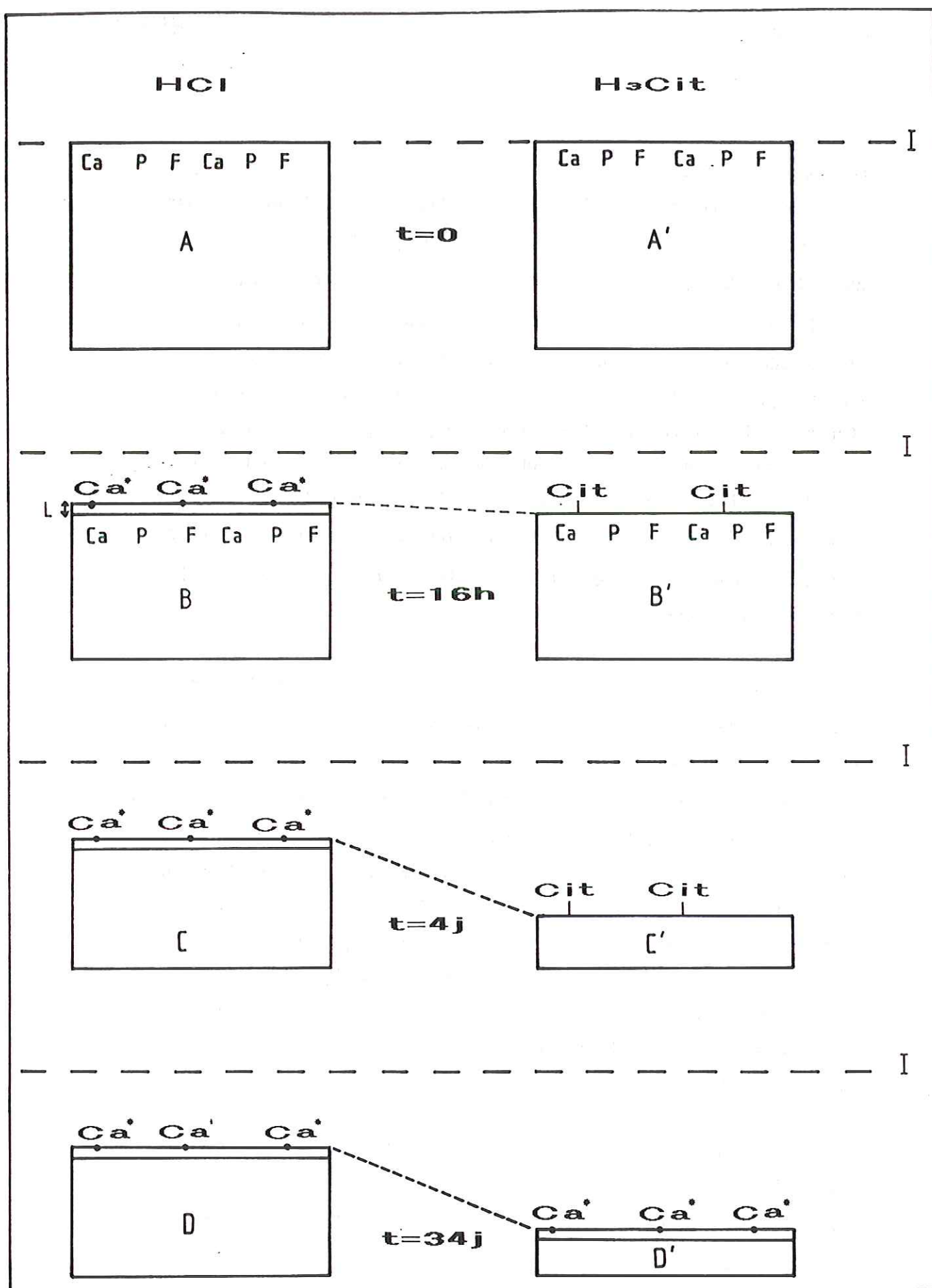


Figure 33

: Schématisation des mécanismes de dissolution de la fluorapatite en milieux acide citrique et chlorhydrique.

I: Interface initial solide-solution, Ca*: Ca peu lié et/ ou Th adsorbé.

-Le calcium, ou comme nous l'avons observé, le thorium (en substitution partielle du calcium), peuvent être dissous puis reconcentrés à l'interface solide-solution, le mécanisme invoqué étant l'adsorption. Dans cette dernière hypothèse, l'apparition retardée du calcium Ca^* en milieu citrique est déterminée, soit par une dualité entre Ca^{2+} et H_2Cit^- pour les mêmes sites d'adsorption, soit par la complexation du calcium, libéré en solution, par les espèces citriques.

A l'échelle de la solution, les plateaux de concentrations observés à des valeurs très différentes en solution chlorhydrique et citrique proviennent:

- de l'équilibre couche modifiée-HCl, c'est à dire du blocage de la dissolution de la FAp avant les conditions d'équilibre réel (milieu sous-saturé vis à vis de la FAp).
- de l'équilibre FAp- H_3Cit .

Enfin, la perte de masse relative, identique jusqu'à 16 heures dans les deux milieux d'attaque, augmente significativement dans l'acide citrique au-delà de cette échéance. Sa très faible variation en solution chlorhydrique est consécutive à la modification de la structure et de la chimie à l'interface solide-solution. Par conséquent, l'acide citrique ne peut être considéré comme un facteur influençant directement la vitesse de dissolution de la FAp mais permet de retarder la formation de la couche modifiée de surface qui se comporte alors comme une barrière à la dissolution.

E) Cinétique de dissolution-recristallisation de la FAp

a) Rappels théoriques

-Vitesse de dissolution de l'hydroxyapatite

La vitesse de dissolution d'un minéral est contrôlée, comme nous l'avons vu au paragraphe (V-B), soit par des réactions de surface, soit par des réactions de transport, ou encore par les deux mécanismes. Dans l'hypothèse d'un contrôle de la dissolution par la diffusion des espèces dissoutes, la vitesse de dissolution (J) d'un ensemble de cristaux polyédriques peut-être approchée, à l'état stationnaire, par la relation:

$$J = d[\text{HAp}]/dt = k'_J m_0 (m/m_0)^q (1-C/C_s)^p \quad (\text{CHRISTOFFERSEN, 1980; 1984})$$

avec m_0 : masse initiale des cristaux

m : masse des cristaux au temps t

C_s : solubilité molaire de la HAp

C: concentration stœchiométrique de la HAp dans la solution

k'_j : constante de vitesse fonction de l'activité en ions H^+

Dans la gamme de pH de 5-7,2, la vitesse de dissolution est proportionnelle à $(1-C/C_s)^p$ avec p compris entre 3 et 6. Les coefficients de diffusion d'ions inorganiques dans l'eau étant de l'ordre de $10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$, la vitesse de dissolution est supérieure à la vitesse de diffusion d'un facteur 10^4 . Par conséquent, dans le domaine de pH étudié par CHRISTOFFERSEN (1980,1984), la vitesse de dissolution d'HAp microcristalline est dominée par des réactions de surface.

SMITH *et al* (1977) appliquent à la dissolution de l'hydroxyapatite des modèles du premier, second et troisième ordre dont les formes intégrées sont respectivement du type:

$$-\ln(w_\infty - w_n) = -kt + \ln w_\infty$$

$$-1/(w_\infty - w_n) = kt + (1/w_\infty)$$

$$-1/(w_\infty - w_n)^2 = kt + (1/w_\infty)$$

w_∞ , w_n et k représentent, la concentration de la solution à la saturation, la concentration de la solution au temps (t) et la constante de vitesse de la réaction de dissolution.

Aucun des modèles utilisés par l'auteur ne décrit correctement la cinétique de dissolution de la HAp. La réactivité différentielle des faces basales et des faces du prisme (JONGEBLOED, 1974) montre que la cinétique de dissolution de l'hydroxyapatite résulte de la somme de deux vitesses différentes selon l'orientation cristalline. La dissolution anisotrope de la FAp permet d'expliquer que des modèles simples soient peu adaptés à décrire la cinétique de dissolution de la HAp (SMITH *et al*, 1977).

-Vitesse de précipitation de l'hydroxyapatite

De nombreux modèles empiriques ont été proposés pour décrire la précipitation de minéraux peu solubles dans des solutions enrichies en germes de même nature.

MORENO et VARUGHESE (1981) définissent la vitesse de précipitation de

l'hydroxyapatite comme étant directement proportionnelle au degré de sursaturation

(S) de la solution:

$$(1) \quad R = k s S^n$$

avec R: vitesse de précipitation de la HAp exprimée en $\text{mol L}^{-1} \text{s}^{-1}$

k: constante de vitesse

s: surface spécifique des germes

$S = (IAP/K_{sp})^{1/9}$, avec IAP: produit d'activité ionique; K_{sp} : produit de solubilité de la HAp

n: ordre global de la réaction

NANCOLLAS (1979) et KOUTSOUKOS *et al* (1980) proposent, quant à eux, une équation du type:

$$(2) \quad R = d[\text{HAp}]/dt = -k_s [((\text{Ca}^{2+})^5 (\text{PO}_4^{3-})^3 (\text{OH}^-))^{1/9} - K_{sp}^{1/9}]^n$$

où les parenthèses représentent les activités des espèces en solution. k, s et n, ont été définis au préalable.

INSKEEP *et al* (1988) établissent, d'après leurs expériences où sont fixées tour à tour chacune des concentrations à une valeur constante, l'équation de cinétique de précipitation de la HAp. Les ordres partiels vis à vis de chacun des constituants sont égaux à l'unité.

$$(3) \quad R = d[\text{HAp}]/dt = k_f S \gamma_2 \gamma_3 [\text{Ca}^{2+}][\text{PO}_4^{3-}]$$

avec k_f : constante de vitesse en $\text{mol}^{-1} \text{L}^2 \text{m}^{-2} \text{s}^{-1}$

$\gamma_2 \gamma_3$: coefficients d'activité des espèces phosphatées di et trivalentes

S: surface en $\text{m}^2 \text{L}^{-1}$

Ce type de modèle, ne prenant en compte que la cinétique de précipitation, n'intègre pas la réciproque concernant la dissolution. Tant que la dissolution reste négligeable en regard de la cristallisation, les équations (1), (2) et (3) restent valables.

b) Détermination des ordres partiels de la réaction de
dissolution-recristallisation de la FAp en milieu citrique.

Ne disposant pas des valeurs des activités en Ca^{2+} , H_2PO_4^- et F^- pour toutes les échéances, il est impossible d'appliquer les modes de représentation décrits ci-dessus. En conséquence, la vitesse de dissolution-recristallisation de la FAp en milieu citrique, exprimée en $\text{mol L}^{-1} \text{s}^{-1}$, a été représentée en fonction du log de la concentration en calcium et en phosphore. Seules les échéances, pour lesquelles une variation de la concentration est observable, ont été retenues.

La pente des courbes $\log R = f(\log[E_i])$ correspond à l'ordre partiel de la réaction par rapport au constituant E_i . Proches de l'unité, les pentes des deux droites (Fig.34a,b) déterminent les ordres partiels, par rapport au calcium et au phosphore libéré en solution. L'hypothèse la plus vraisemblable est donc que la dissolution, comme la précipitation de la FAp, aient une cinétique d'ordre 1 par rapport au calcium et au phosphore.

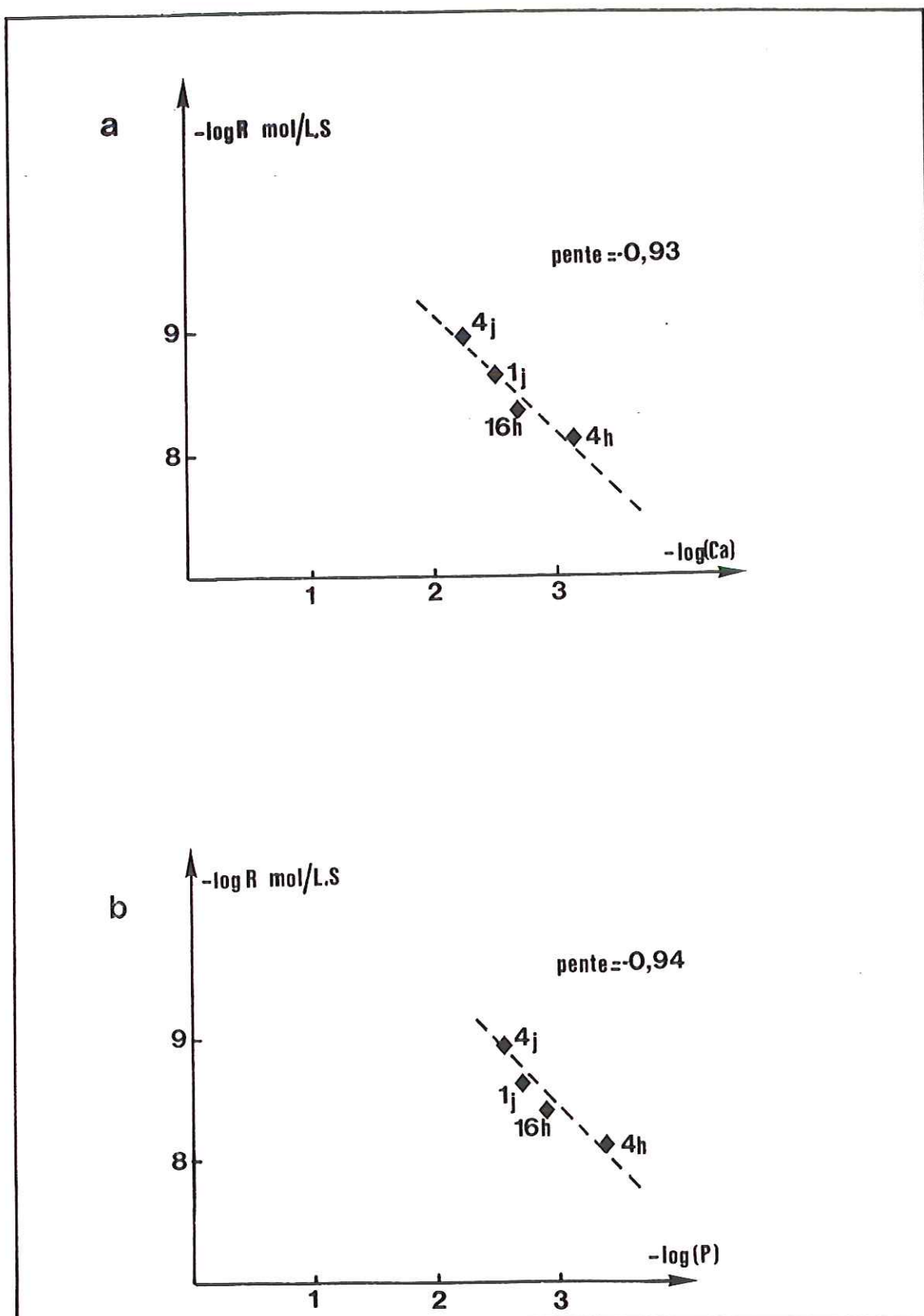


Figure 34 : Représentation du $\log R$ ($\text{mol L}^{-1} \text{s}^{-1}$) en fonction du \log de la concentration- Milieu citrique.
a: $\log R = f(\log[Ca])$; b: $\log R = f(\log[P])$. La droite en tiretés représente une pente négative de -1. Les droites , de pente -0,93 et -0,94 calculées à partir des droites de régression, ne figurent pas.

CHAPITRE III

ETUDE EXPERIMENTALE DE LA DISSOLUTION DE
VERRES SILICOPHOSPHATES EN MILIEUX ACIDES CITRIQUE ET
CHLORHYDRIQUE

I) L'ALTERATION CHIMIQUE DES VERRES EN SOLUTIONS AQUEUSES

A) La structure vitreuse

La notion de "verre" fait référence aux produits de la fusion de matériaux inorganiques ou organiques. Le refroidissement rapide des masses en fusion appelé communément "figeage" conduit à un état solide non cristallisé (MACKENZIE, 1960; PAUL, 1982). Si les formes vitreuse et cristallisée d'un oxyde possèdent des propriétés mécaniques et une densité identiques, la première diffère de la seconde par l'absence de symétrie et de périodicité atomique (Fig.35).

Les règles de ZACHARIASEN (1932), énoncées ci-dessous, doivent être satisfaites pour qu'un oxyde A_mO_n soit formateur de réseau, c'est à dire soit l'entité constitutive de l'édifice vitreux:

- 1- Un atome d'oxygène ne peut être lié à plus de deux atomes A,
- 2- le nombre d'atomes d'oxygène voisins de A est petit (3 ou 4),
- 3- l'assemblage des polyèdres d'oxydes formateurs se fait uniquement par les sommets.

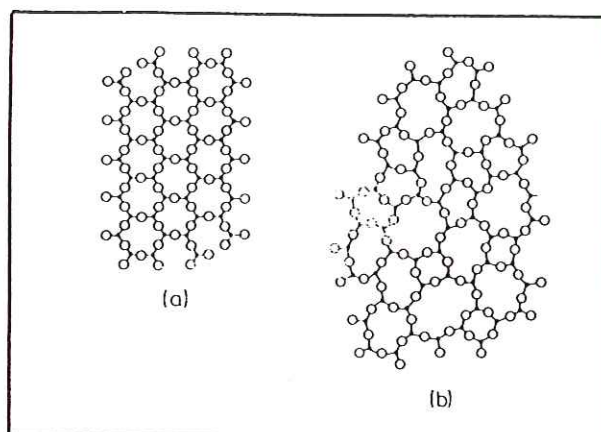


Figure 35

: Représentation schématique bidimensionnelle de la structure d'un oxyde cristallisé A_2O_3 (a) et du verre de même composition (b) (PAUL, 1982).

Découlant de ces lois, ZACHARIASEN classe les oxydes en trois catégories distinctes:

- les oxydes formateurs (SiO_2 , GeO_2 , B_2O_3 , P_2O_5 , As_2O_3 , V_2O_5) constituent la charpente de l'édifice vitreux.
- les oxydes modificateurs (Li_2O , Na_2O , K_2O , CaO) occupent les cavités du réseau tout en assurant la neutralité électrique.
- les oxydes intermédiaires (Al_2O_3 , Fe_2O_3 , PbO , ZnO , CdO) se comportent, selon leur concentration dans la matrice vitreuse comme formateurs ou modificateurs.

B) Durabilité chimique

La durabilité chimique d'un verre (NEWTON, 1980 et 1985) rend compte de sa résistance aux attaques de solutions aqueuses et d'agents atmosphériques. La modélisation (MELLING et ALLNATT, 1980, 1983; SULLIVAN et MACHIELS, 1983) ou prédiction à long terme du devenir d'un verre s'avère impérative, par exemple si l'on envisage d'y stocker des déchets nucléaires.

a) Mécanismes de dissolution

Lorsqu'un verre silicoalcalin est immergé dans une solution aqueuse, l'extraction des alcalins se fait préférentiellement à celle de la silice (DOUGLAS et ISARD, 1949; BOKSAY *et al*, 1967; DAS, 1969; EL SHAMY et DOUGLAS, 1972; DOREMUS, 1975, 1983; ISARD *et al*, 1982; BUNKER *et al*, 1983). Pour de courtes durées d'altération et une faible température, l'évolution de la quantité d'alcalins extraits (Q) est linéaire en \sqrt{t} . Le lessivage des cations monovalents est, dans cet intervalle de temps, contrôlé par la diffusion au travers de la trame siliceuse résiduelle (SMIT *et al*, 1979).

La structure de cette dernière, étudiée par diffraction X, est probablement de type silice vitreuse (PAUL, 1977). Pour des temps d'expérimentation plus longs, la quantité d'alcalins lessivés devient linéaire en fonction du temps. La dissolution de la couche résiduelle silicatée est alors un phénomène dominant. L'extraction des alcalins par diffusion puis par libération lors de la désagrégation du réseau vitreux est paramétrée par l'équation empirique:

$$Q = a\sqrt{t} + bt \quad (\text{DOUGLAS et ISARD, 1949})$$

avec, Q: la quantité d'alcalins lessivés ; t: temps et (a,b) les constantes empiriques déterminées expérimentalement.

Trois réactions chimiques (PAUL, 1977; BASU *et al*, 1979) décrivent les processus de diffusion et de dissolution du réseau vitreux:

1)Echange cation (verre)-proton(solution)



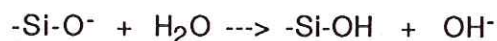
La contre-diffusion d'un proton de la solution vers le verre assure la neutralité électrique du milieu (DOUGLAS et ISARD, 1949). Comme nous le verrons plus en détail, la nature de l'espèce diffusante (H_3O^+ ; $\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})$) reste mal connue.

2)Rupture des liaisons siloxanes



La rupture des liaisons Si-O-Si se fait par attaque électrophile du silicium par des ions hydroxyles, agents nucléophiles forts (BUDD, 1961; DAS, 1969). En milieu basique ($\text{pH} > 9$), cette réaction est majoritaire et provoque une désagrégation rapide de l'édifice vitreux (EL SHAMY et DOUGLAS, 1972).

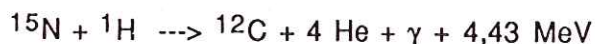
3)Réaction de l'oxygène non-pontant avec une molécule d'eau



Cette réaction amène intrinséquement à la répétition de la réaction (2).

Nature de l'espèce contre-diffusante dans le verre

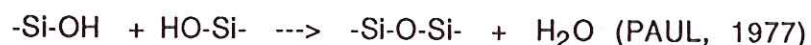
La pénétration d'un proton (BOKSAY *et al*, 1968; DOREMUS, 1975) dans le réseau vitreux est énergétiquement improbable (PAUL, 1977) en raison de l'énergie d'hydratation du $\text{H}^+(\text{H}_3\text{O}^+)$ élevée et très fortement négative ($\approx -367 \text{ kcal.mol}^{-1}$). Cependant, des études utilisant des techniques de résonance nucléaire (LANDFORD *et al*, 1979; HOUSER *et al*, 1980; TSONG *et al*, 1981; WASSICK *et al*, 1983) mettent en évidence la diffusion d'ions H_3O^+ ($\text{H}/\text{Na}=3$). Bombardés par de l'azote ^{15}N , les échantillons à analyser émettent un rayonnement γ lors de la réaction:



L'intensité du rayonnement émis est alors directement proportionnelle à la concentration en H_3O^+ dans le verre.

Enfin, SMETS *et al* (1983,1984, 1985a,b), pour qui le moteur de la dissolution est la diffusion de molécules d'eau, montrent que l'épaisseur de la couche lessivée en alcalins est différente de celle correspondant à la profondeur de pénétration des ions H_3O^+ . Cette observation est incompatible, selon l'auteur, avec la théorie d'un échange ionique simple alcalins (verre)-protons hydratés (solution).

Par ailleurs, la formation possible in situ de molécules d'eau au sein du verre par auto-condensation selon:



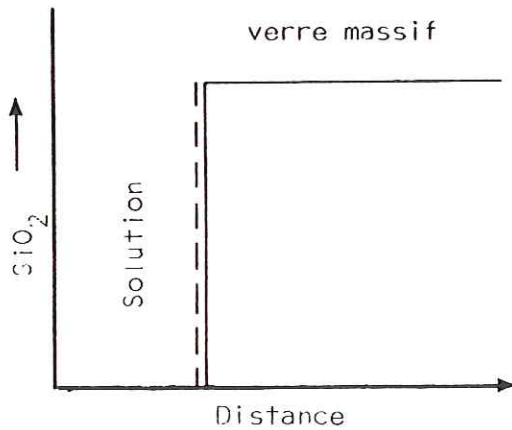
augmente la complexité quant à la détermination de l'espèce contre-diffusante.

b) Principaux types de surfaces

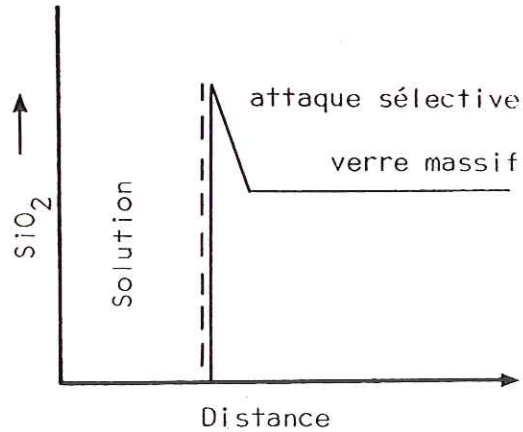
Les travaux de HENCH (1977) ont permis de décrire cinq types de surfaces (Fig.36) caractéristiques du degré d'altérabilité d'un verre.

- La surface de type I présente une couche altérée très peu épaisse (moins de 5 nm) de composition voisine de celle du verre sain. Ce comportement est celui d'un verre extrêmement durable à pH neutre.
- Le modèle de type II montre une couche enrichie en silice par suite du lessivage des alcalins. Le verre a alors une bonne résistance chimique due à l'action protectrice de la couche superficielle.
- La surface de type III possède un double film protecteur, constitué d'une couche siliceuse surmontée par des silicates alumineux (verre Si-Ca-Al) ou des phosphates calciques (Verre Si-Ca-P). La résistance chimique est excellente en milieu acide ou basique.
- Dans le modèle IV, l'épaisseur de la couche de silice est insuffisante pour freiner l'extraction des alcalins et, par suite, la destruction du réseau.
- Enfin, le dernier modèle (V) s'applique aux verres dits "solubles". Leur composition de surface, identique à celle du verre sain, témoigne d'une dissolution congruente.

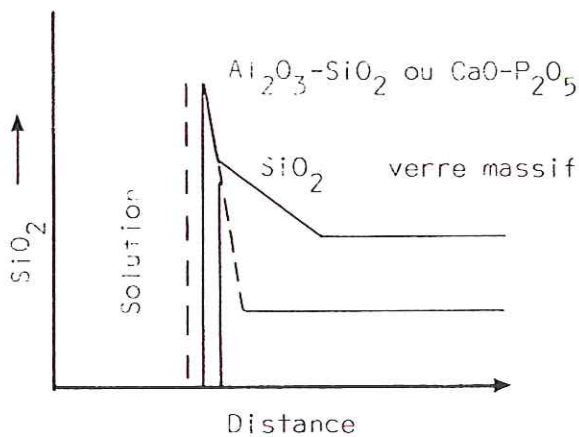
Modèle I : verre inerte



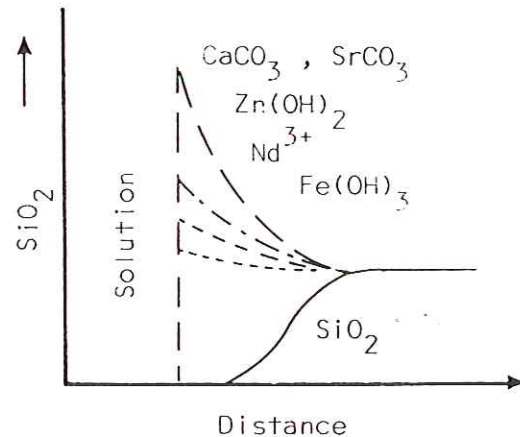
Modèle II : verre recouvert d'une couche protectrice



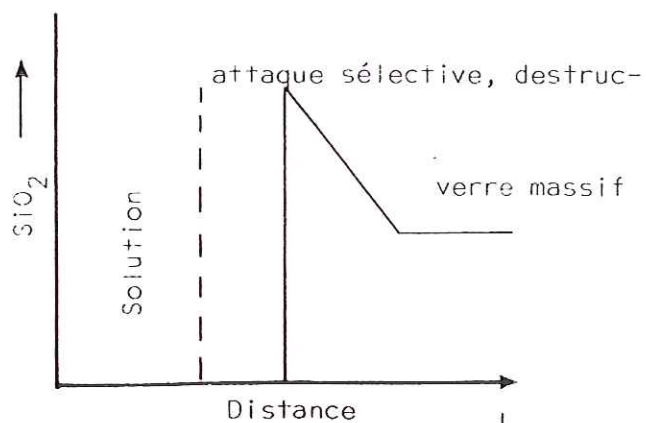
Modèle III_a : double couche protectrice



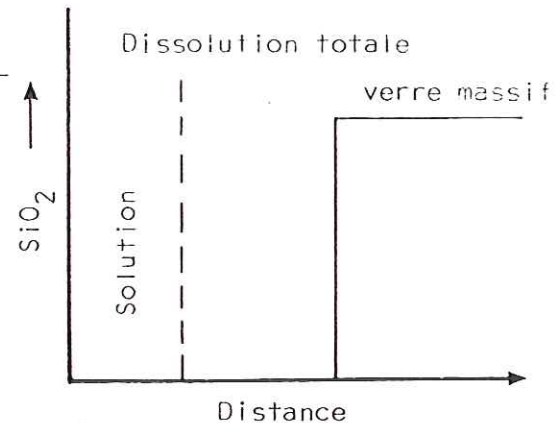
Modèle III_b : couches protectrices multiples



Modèle IV : couche non protectrice



Modèle V : verre soluble



--- : interface initial solide-solution

Figure 36

: Les cinq principaux types de surfaces pouvant se développer lors de la corrosion d'un verre silicaté. (HENCH, 1977)

II) ETUDE EXPERIMENTALE DE LA DISSOLUTION D'UN VERRE (Si-P-Ca-Mg) HYPERSOLUBLE EN MILIEU ACIDE CITRIQUE 2% .

Le verre dont les mécanismes de dissolution ont été étudiés dans ce paragraphe est un verre silicophosphaté riche en magnésie (20% MgO). Employé au Brésil comme amendement phosphaté et apport de chaux sur sols acides, ce dernier résulte de la fusion à 1350°C d'un minerai apatitique, de serpentine et de quartz. Le "figeage" de la structure vitreuse s'obtient par une trempe à l'eau. La brusque variation de température conduit alors à un refroidissement rapide, et en conséquence, à l'éclatement du matériau en grains millimétriques.

La taille et la géométrie des grains ne se prêtant pas à une étude complète des surfaces après altération, un verre de composition identique à celle du verre VF3 (Tab.33) a été synthétisé par St GOBAIN Recherche. Celui-ci se présente sous forme de plaques de 250 g obtenues après une trempe à l'air. Les esquilles détachées du bloc de verre sont centimétriques, d'épaisseur moyenne de 1 mm.

La structure et la composition chimique étant fixes dans cette étude, l'influence de la nature de la solution d'attaque sur la cinétique de dissolution pourra être appréciée. Pour se faire, des expériences en milieu chlorhydrique et citrique (0,2-0,5-1,0 et 2%) seront menées en parallèle.

Oxydes	SiO ₂	MgO	CaO	P ₂ O ₅	Na ₂ O	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	F
VF3	30,0	20,0	23,0	18,0	1,2	5,5	1,1	1,2

Tableau 33: Composition chimique du verre VF3 exprimée en pourcentages pondéraux d'oxydes.

A) Mécanismes de dissolution en milieu citrique à température et rapport S/V variables

Avant de qualifier et quantifier l'interaction ligand organique-surface du verre, il nous a paru intéressant, en première approche, de déterminer l'influence des paramètres température et rapport S/V (S: surface apparente de l'esquille, V: volume de lixiviat). Dans cette optique, douze conditions expérimentales provenant de la combinaison de trois températures, deux rapports S/V et deux concentrations en acide

citrique seront étudiées. Les conditions expérimentales et la méthodologie analytique sont présentées dans le tableau 34.

Conditions expérimentales	Méthodologie analytique
-T=25,40 et 60°C±2°C, -S/V=0,0165 et 0,1 cm ⁻¹ , -Solution d'acide citrique 0,2% et 2%. -Echéances: 1h, 2h, 4h, 16h et 3j.	-Solutions: Suivi du pH -Solides: perte de masse MEB, diffraction des rayons X

Tableau 34: Conditions expérimentales et méthodologie analytique.

a) Résultats expérimentaux

a-1) Evolution du pH (Fig.37)

Comme on pouvait l'attendre, l'augmentation du pH, de 0 à 16 h, est la plus significative pour les expériences où le rapport S/V est le plus élevé. Lorsque le volume de la solution est grand par rapport à la surface réactante (0,1 cm⁻¹), l'augmentation du pH de la solution citrique 2% est négligeable. Enfin, pour les deux rapports S/V, l'évolution du pH de la solution 0,2% est similaire.

a-2) Phases néoformées, état de surface

Phases néoformées

La précipitation d'un gel de silice ainsi que celle d'un composé organique calcique se produit pour des pH supérieurs à 4,0. La phase organique (Fig. 38a), dont les raies principales de diffraction sont à 16,0; 8,10; 4,64 et 6,03 Å cristallise dès 40°C, pour un rapport S/V de 0,1cm⁻¹ et une solution à 2% en acide citrique. Son degré de cristallinité est amélioré à 60°C (Fig.37b). Par manque de données sur les spectres de diffraction des solides organiques, la nature exacte du précipité n'a pu être définie et c'est pourquoi nous ne présenterons pas ici son diffractogramme.

Etat de surface du verre

Jusqu'à 16h de dissolution, la surface du verre est nette et présente des cupules de morphologie ovoïde (Fig.39a,b) ou très allongée (Fig.39c). Cet aspect rend compte d'une dissolution congruente. A 3j, des "pavés de silice", résultant de la formation d'un gel siliceux, recouvrent en partie la surface altérée (Fig.39d).

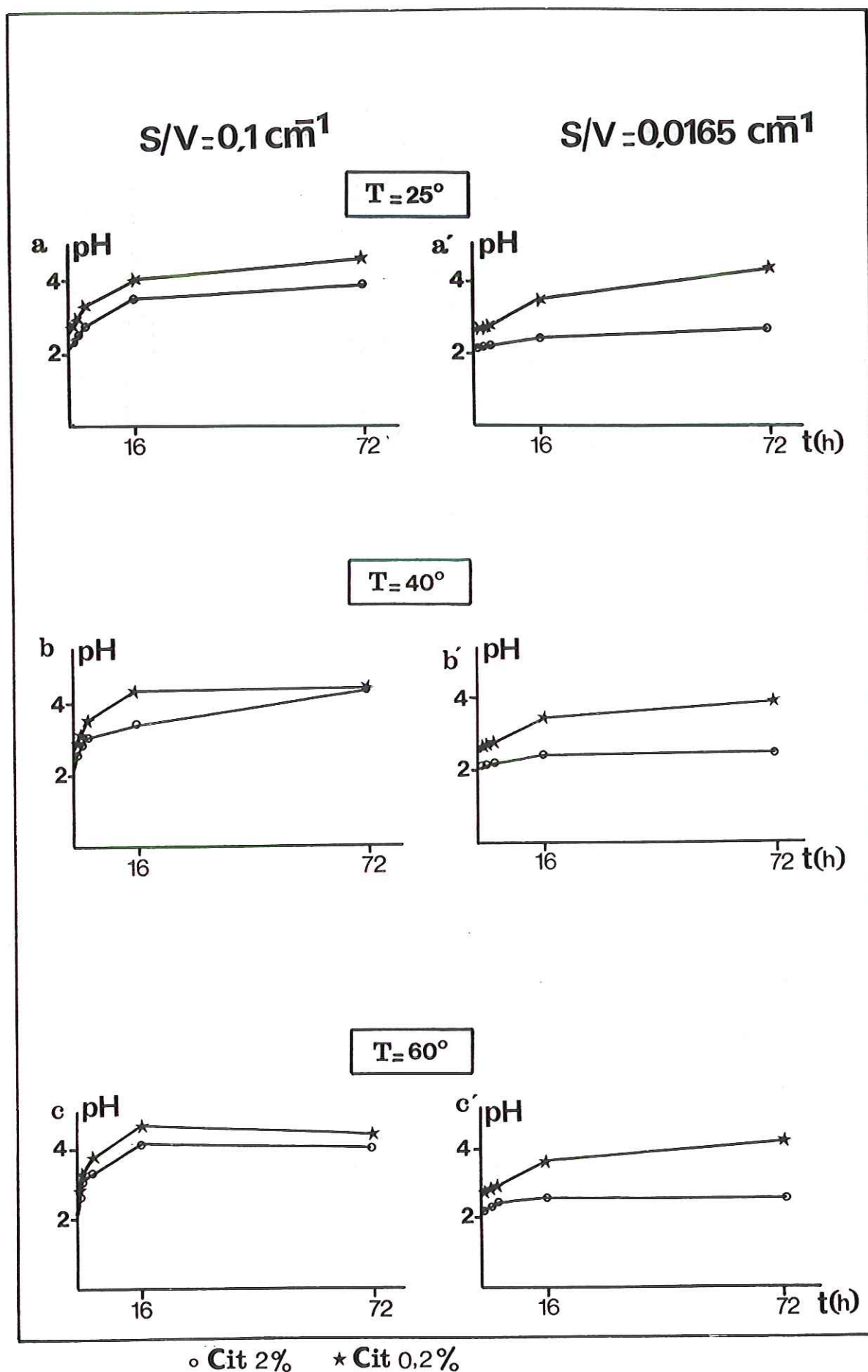


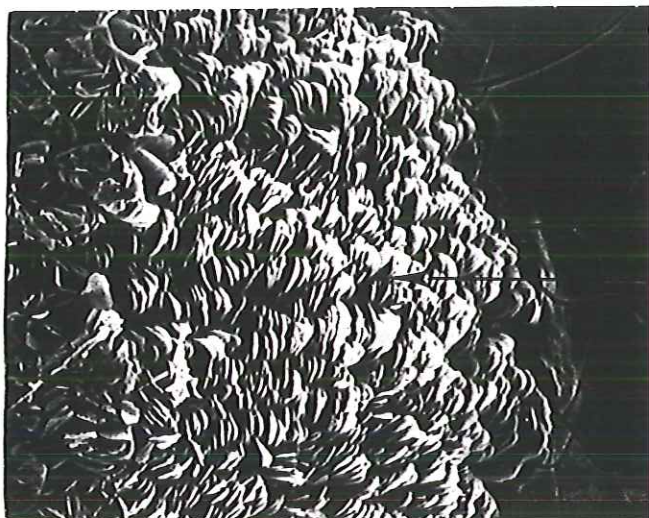
Figure 37

: Evolution du pH au cours du temps pour les trois températures d'expérimentation.

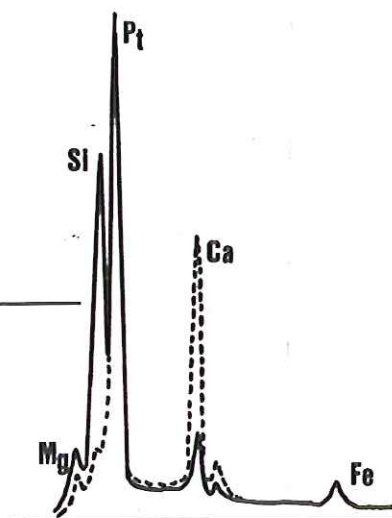
a,b,c : rapport S/V = 0,1 cm⁻¹

a',b',c' : rapport S/V = 0,0165 cm⁻¹

$T=40^{\circ}\text{C}$ $S/V=0,1\text{ cm}^{-1}$



$t=3j$ $\text{—} 50\text{ }\mu\text{m}$



$T=60^{\circ}\text{C}$ $S/V=0,1\text{ cm}^{-1}$



$t=3j$ $\text{—} 50\text{ }\mu\text{m}$

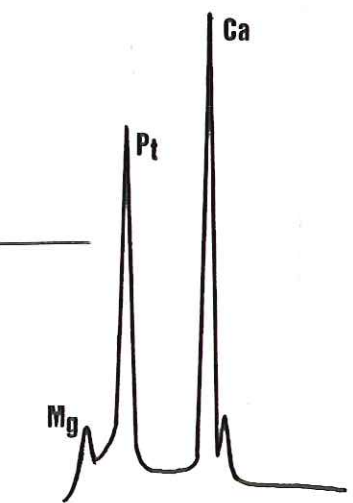


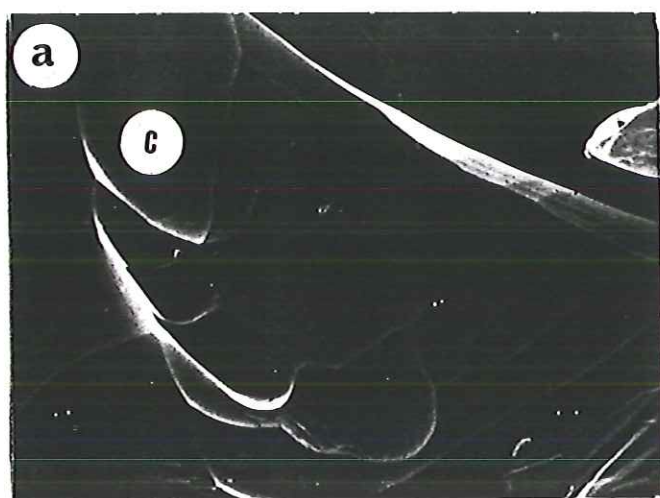
Figure 38

: Espèce organique calcique, observée après métallisation au platine, pour un rapport $S/V=0,1\text{ cm}^{-1}$ et $[\text{Cit}]=2\%$.

a : $T^{\circ}=40^{\circ}\text{C}$

b : $T^{\circ}=60^{\circ}\text{C}$

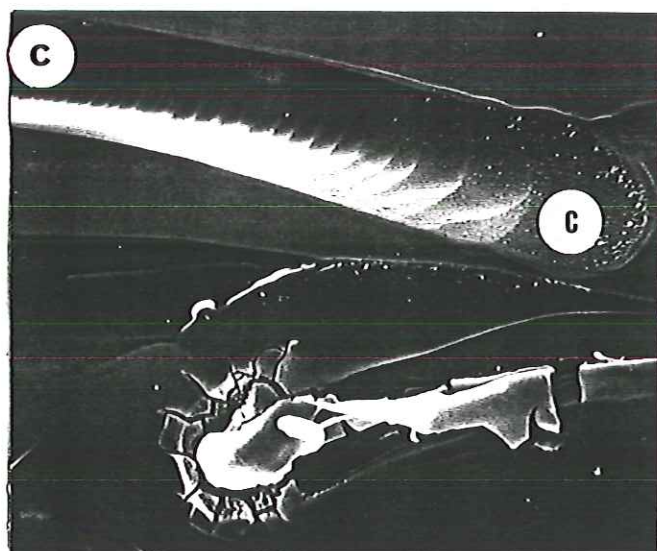
..... analyse EDS de la phase organocalcique; — gel de silice



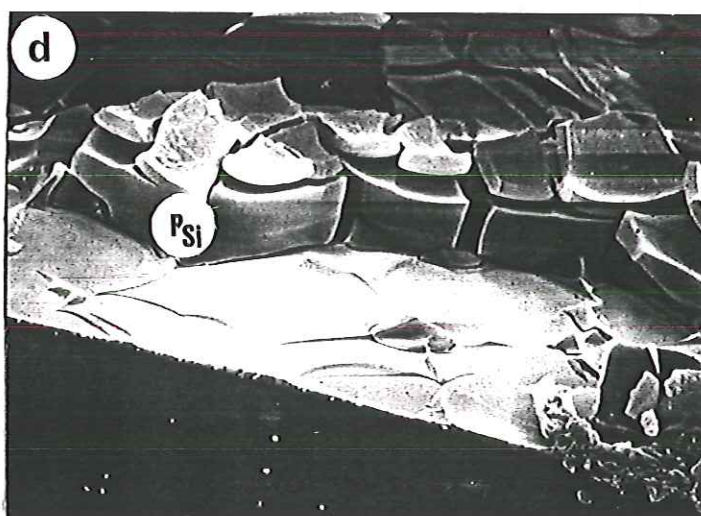
t=2h 5 μm



t=4h 5 μm



t=16h 5 μm



t=3j 5 μm

Figure 39 : Morphologie de la surface du verre VF3 altéré en solution citrique.
c: cupules de dissolution; P_{Si}: pavés de silice.

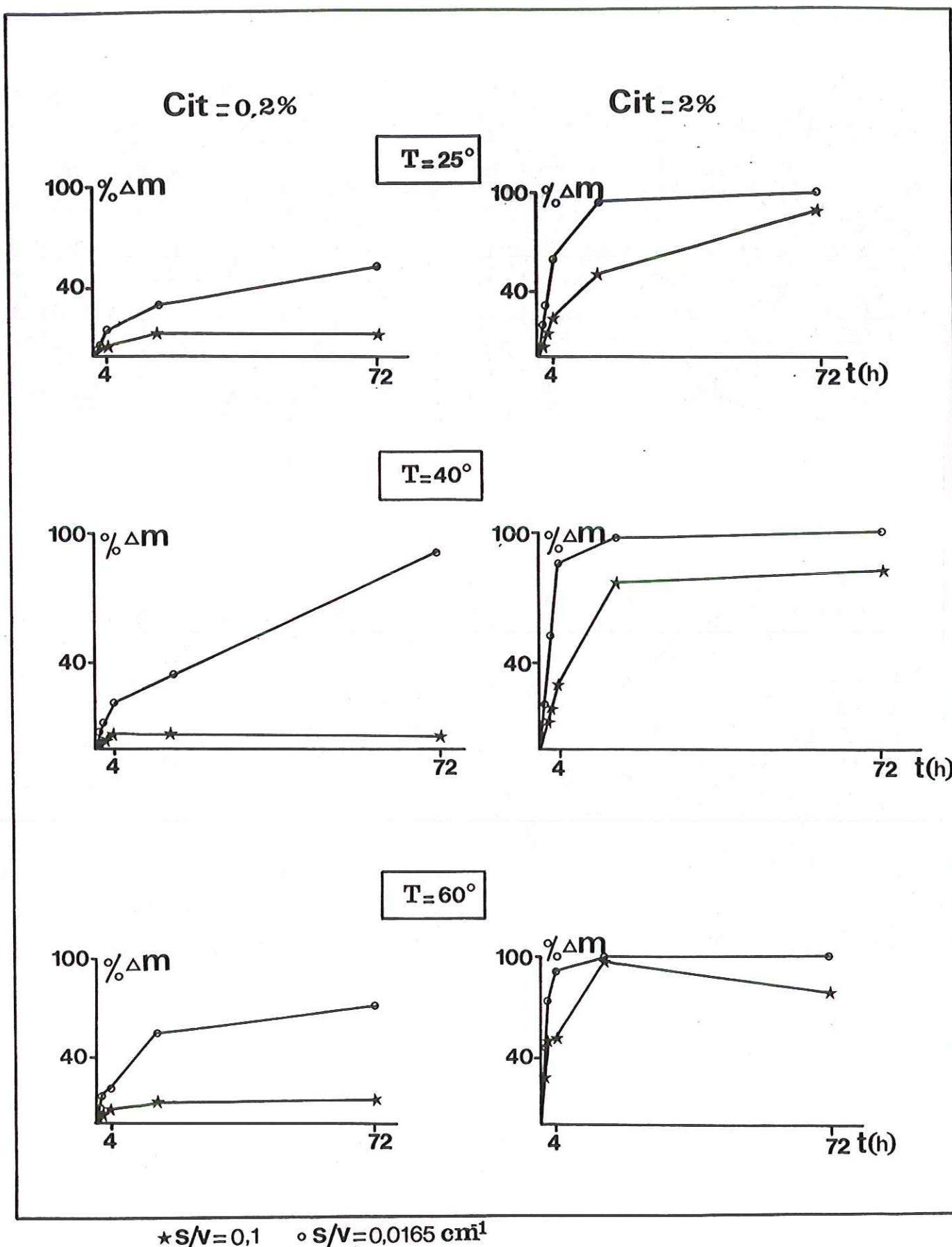


Figure 40

: Influence du rapport surface/ volume de solution sur la solubilité du verre VF3 en solution citrique 0,2 et 2%.

b) Influence du rapport S/V

L'influence du rapport S/V est d'autant plus marquée que la concentration d'acide citrique est faible. Pour une solution à 0,2%, le pourcentage de perte de masse n'excède pas 15% lorsque le rapport S/V initial est fixé à $0,1\text{cm}^{-1}$.

Les plateaux observés dans ces conditions (Fig.40) témoignent du blocage de la dissolution dès 4h ou 16h. La diminution du rapport surface sur volume correspond à une perte de masse relative supérieure d'un facteur 4 à 7 de la précédente.

En solution citrique plus concentrée, l'impact du rapport S/V sur la solubilité du verre est atténué: l'écart entre les pertes de masses relatives ne dépassant pas 20% pour les études à $S/V=0,0165$ et $0,1\text{cm}^{-1}$.

Le point anormal observé à 16h pour une température de 60°C et pour une concentration d'acide citrique 2% s'explique probablement par le choix d'une esquille de masse plus faible que celle des autres esquilles utilisées pour les échéances 1h, 2h, 4h et 3j.

c) Influence de la température

Les esquilles de verre au temps $t=0$, de masse variable, imposent un calcul des vitesses initiales relatives de dissolution. Regroupées dans les tableaux 35 a, b et c, elles sont exprimées en g/h pour une masse unitaire de 1g. A l'exception des conditions expérimentales ($S/V=0,0165\text{cm}^{-1}$ et $[\text{Cit}]=0,2\%$), l'augmentation de la température se traduit par l'augmentation de la vitesse initiale de dissolution (V) pour les autres groupes d'expériences. L'équation d'Arrhénius, liant les mécanismes de dissolution à la température, est exprimée par la relation:

$$V = A \exp(-E_a/RT)$$

avec: V, la vitesse initiale de dissolution du verre VF3

A, facteur de fréquence

E_a , énergie d'activation en kJ. mol^{-1}

R, constante des gaz parfaits; $R= 8,3149\text{ kJ. mol}^{-1}\text{K}^{-1}$

T, température absolue en $^{\circ}\text{K}$

Le diagramme d'Arrhénius où $\ln(V)$ est représenté en fonction du paramètre $1/T$ donne une droite de pente (a), égale à $-E_a/R$. Son intersection avec l'axe des ordonnées définit la variable $\ln(A)$.

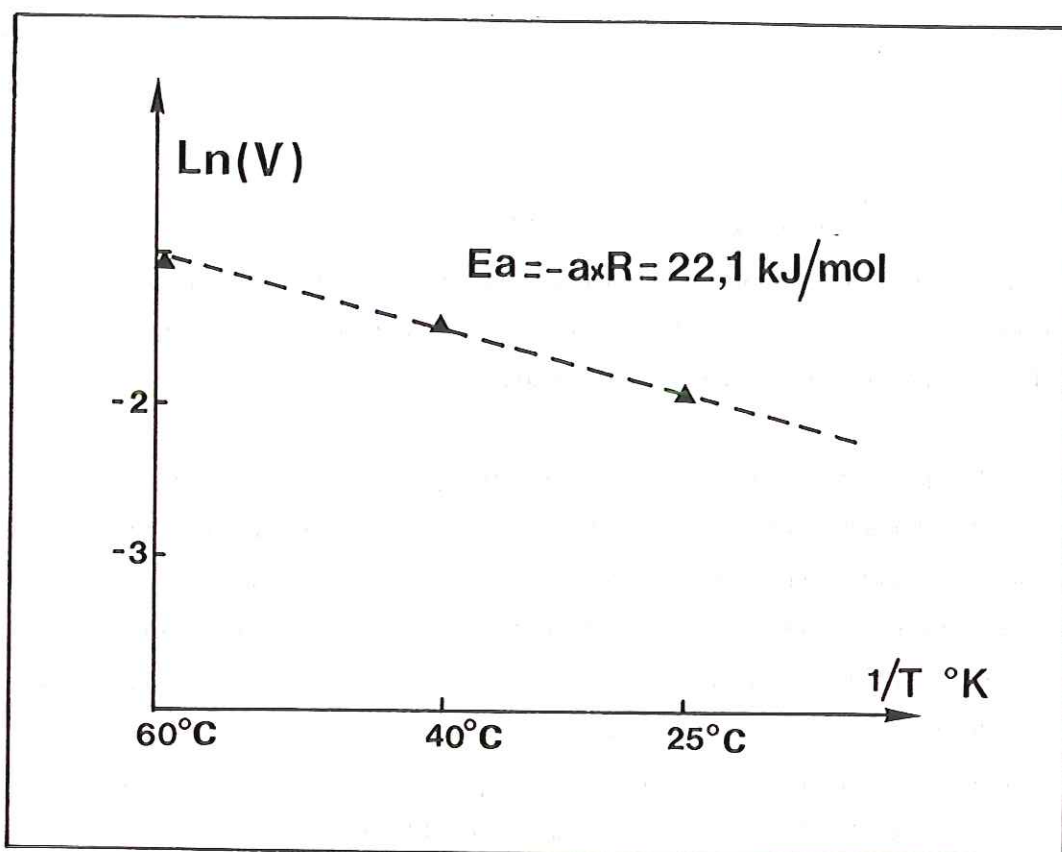


Figure 41 : Diagramme d'Arrhénius. Détermination de l'énergie d'activation de la réaction de dissolution du verre VF3 en solution citrique 2% ($S/V = 0,0165 \text{ cm}^{-1}$).

	[Cit]=0,2%	[Cit]=2%
$S/V=0,1 \text{ cm}^{-1}$	$1,42 \cdot 10^{-2} \text{ g/h}$	$6,10 \cdot 10^{-2} \text{ g/h}$
$S/V=0,0165 \text{ cm}^{-1}$	$3,94 \cdot 10^{-2} \text{ g/h}$	$14,53 \cdot 10^{-2} \text{ g/h}$

Tableau 35a: Vitesses initiales de dissolution du verre VF3 à 25°C (298°K).

	[Cit]=0,2%	[Cit]=2%
$S/V=0,1 \text{ cm}^{-1}$	$1,89 \cdot 10^{-2} \text{ g/h}$	$7,70 \cdot 10^{-2} \text{ g/h}$
$S/V=0,0165 \text{ cm}^{-1}$	$5,38 \cdot 10^{-2} \text{ g/h}$	$21,83 \cdot 10^{-2} \text{ g/h}$

Tableau 35b: Vitesses initiales de dissolution du verre VF3 à 40°C (313°K).

	[Cit]=0,2%	[Cit]=2%
$S/V=0,1 \text{ cm}^{-1}$	$2,16 \cdot 10^{-2} \text{ g/h}$	$25,50 \cdot 10^{-2} \text{ g/h}$
$S/V=0,0165 \text{ cm}^{-1}$	$5,30 \cdot 10^{-2} \text{ g/h}$	$36,90 \cdot 10^{-2} \text{ g/h}$

Tableau 35c: Vitesses initiales de dissolution du verre VF3 à 60°C (333°K).

L'énergie d'activation E_a (Fig.41) de la réaction, pour un rapport initial S/V de $0,0165 \text{ cm}^{-1}$, est de $22,10 \text{ kJ. mol}^{-1}$. Cette énergie d'activation est en bon accord avec les valeurs fournies par GUY (1989) dans la gamme de pH 2-2,5. Comprises entre 10 et 30 kJ. mol^{-1} , de telles énergies d'activation sont caractéristiques d'un contrôle de la dissolution par des réactions de surface et par le transfert des espèces solubilisées hors de l'interface solide-solution.

L'influence de la température sur la vitesse initiale de dissolution étant plus ou moins marquée pour les autres conditions expérimentales (Tab.35), la détermination des énergies d'activation n'a pu être possible. L'apparition de phases néoformées telles que le gel de silice et le composé organique calcique peuvent justifier de la non-linéarité des points expérimentaux reportés sur diagramme d'Arrhénius. Ces diagrammes ne seront pas présentés dans ce mémoire.

d) Conclusions

L'étude effectuée dans ce paragraphe pour douze conditions expérimentales différentes montre que l'augmentation de la concentration d'acide citrique avec un rapport initial S/V fixe amène à une augmentation significative de la vitesse initiale de dissolution du verre (Tab.35). Ainsi, la vitesse initiale de dissolution en solution citrique 2% est supérieure d'un facteur 4 à celle déterminée pour une concentration dix fois moindre. A 60°C , l'influence de la concentration d'acide citrique sur la vitesse initiale de dissolution est accrue. Le rapport des vitesses calculées pour les solutions citrique 2% et 0,2% atteint alors un facteur 10.

Ces tests préliminaires nous ont conduit à rejeter des conditions expérimentales défavorables à une étude de cinétique de dissolution. Ainsi, l'apparition de gel de silice ou de composés organiques dans le système, s'oppose à une modélisation aisée des mécanismes mis en jeu. En conséquence, les expériences du paragraphe (B) seront faites à une température de 40°C et avec un rapport S/V de $0,0165 \text{ cm}^{-1}$, conditions pour lesquelles aucune phase néoformée ne s'ajoute au système verre-solution.

Mis en évidence lors de cette étude, le rôle de l'acide citrique dans les mécanismes de dissolution du verre silicophosphaté VF3 sera précisé au paragraphe (B):
-par une étude parallèle en solutions citriques et chlorhydrique de pH initial

identique à celui de la solution 2%.

-Par une approche plus complète réalisée à l'échelle des solutions (suivi des concentrations en éléments) et à l'échelle de la surface du solide (analyse XPS).

B) Vitesse initiale de dissolution: analyse de l'effet citrique

Afin de déterminer l'influence de la concentration en espèces citriques sur la vitesse initiale de dissolution du verre VF3 et ultérieurement sur celle de progression du front d'altération (&IV), des expériences de dissolution ont été menées parallèlement en milieu chlorhydrique (pH=2,30) et citrique (0,2-0,5-1 et 2%). La mise en solution de chacun des constituants du verre VF3 a été suivie au cours du temps dans chacune des solutions d'attaque. Les conditions expérimentales et la méthodologie analytique sont consignées dans le tableau 36.

Conditions expérimentales	Méthodologie analytique
<ul style="list-style-type: none"> -T=40°C±2°C, -S/V=0,0165 cm⁻¹, -Solutions d'acide citrique 0,2-0,5 1 et 2% et d'ac. chlorhydrique (pHi=2,30). -Echéances: 1h, 2h, 4h, 16h et 3j. 	<ul style="list-style-type: none"> -Solutions: Suivi du pH dosage par ICP des éléments en solution (P-Fe-Mg-Al-Ca-Si) -Solides: perte de masse MEB, sections polies, analyse XPS

Tableau 36: Conditions expérimentales et méthodologie analytique.

a) Résultats expérimentaux

a-1) Evolution du pH

La figure 42 présente l'évolution du pH pour les cinq solutions d'attaque en fonction de la racine carrée du temps. La diminution de la concentration initiale en espèce citrique se traduit par un pH final d'autant plus élevé. On constate ainsi un écart entre le pH initial et le pH final passant graduellement de 0,7 upH pour la solution 2%, à 0,73 upH pour 1%, 1,24 upH pour 0,5% et 1,88 upH pour 0,2%. L'évolution du pH de la solution chlorhydrique est identique à celle de la solution citrique la plus concentrée.

a-2) Evolution de la perte de masse relative

A un temps donné, la perte de masse relative augmente conjointement à l'élévation de la concentration en acide citrique (Fig.43). Après 3j de dissolution en milieu chlorhydrique, 31,5% de la masse initiale sont passés en solution alors qu'en milieu citrique à 2%, la solubilisation est totale dès 16h.

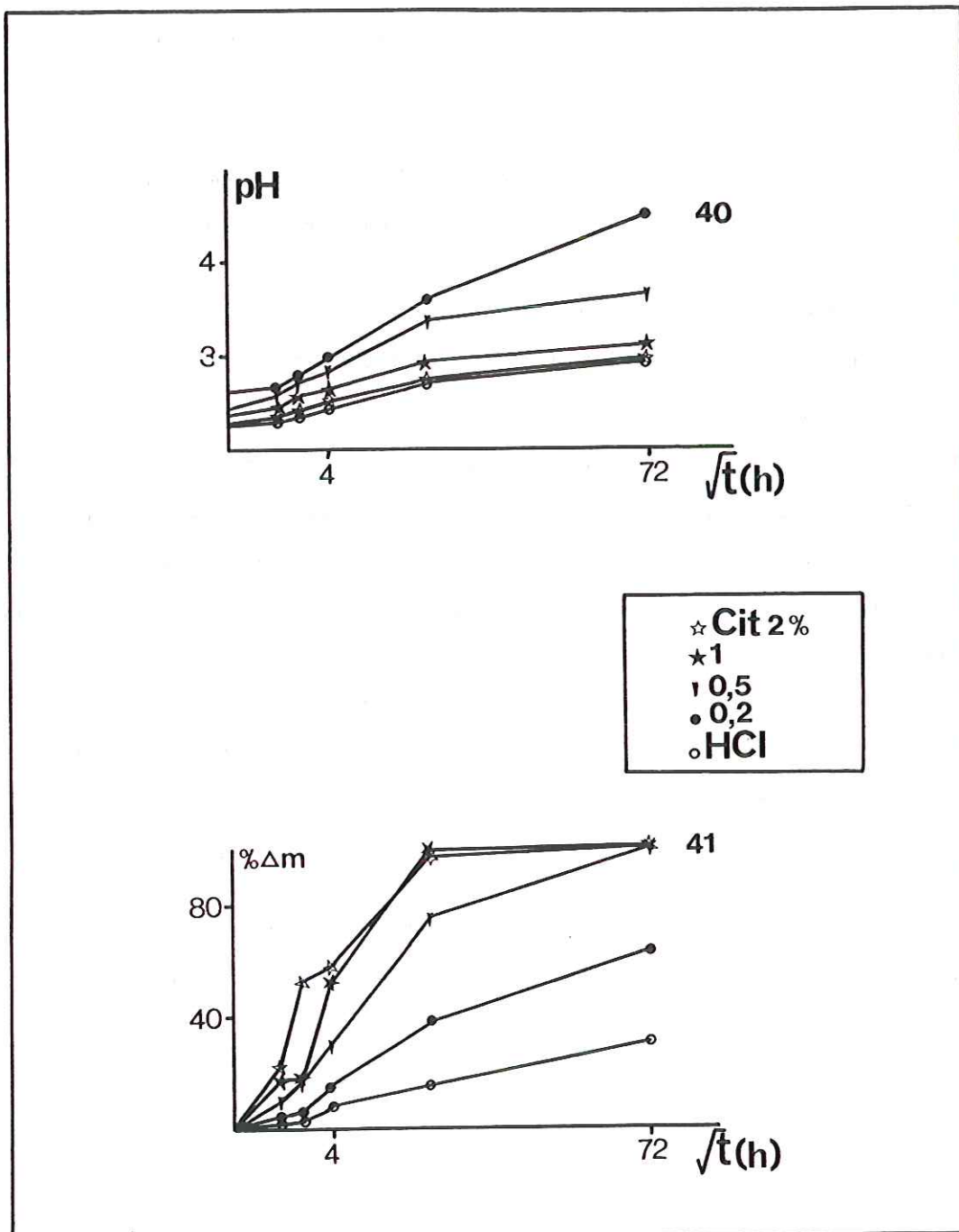


Figure 42 : Evolution des pH des cinq solutions d'attaque (HCl- Cit 0,2-0,5-1 et 2%) en fonction de la racine carrée du temps.

Figure 43 : Evolution du pourcentage de perte de masse du verre VF3 en milieu HCl et citrique (0,2-0,5-1 et 2%) en fonction de la racine carrée du temps.

a-3) Evolution des pourcentages de perte d'oxydes en solution

Les pourcentages de perte d'oxydes du verre VF3 altéré dans les différents milieux d'attaque ont été calculés à partir des données ICP. Les valeurs supérieures à 100% ont été maintenues dans les tableaux 38b, c et d, afin d'apprécier l'incertitude sur ces mesures.

Solution chlorhydrique (Tab.37)

Les pourcentages d'oxydes (P_2O_5 , MgO, CaO et SiO_2) passés en solution pour chacune des échéances sont assez bien corrélés à la perte de masse relative. La dissolution, à l'échelle de la solution, paraît non sélective pour ces éléments. Par ailleurs, comme on le montrera ci-dessous, la faible teneur en Fe_2O_3 de la solution résulte probablement de l'accumulation massive de fer à la surface du verre et peut-être sur les parois du réacteur. Malheureusement, Al n'a pas été dosé pour cette série de manipulations.

Solution citrique 0,2-0,5-1 et 2% (Tab.38 a,b,c et d)

L'erreur sur les dosages ICP, comprise entre 5 et 10%, ne permet pas de mettre en évidence des différences de solubilité des éléments. En moyenne, les pourcentages de perte d'oxydes sont voisins de la perte de masse relative (Fig. 44). A priori, cette congruence laisse penser à une dissolution non sélective du verre. Comme nous le verrons, ce résultat ne caractérise qu'un bilan global de dissolution mais ne définit pas le véritable mécanisme qui ne peut être cerné qu'à l'échelle différentielle.

	% ΔM	% ΔP_2O_5	% ΔFe_2O_3	% ΔMgO	% ΔCaO	% ΔSiO_2
1h	2,10	2,40	0,72	2,62	2,80	2,00
2h	3,20	3,20	1,54	3,40	3,60	2,31
4h	8,30	10,14	5,27	10,30	11,42	9,72
16h	16,45	18,53	6,82	20,28	21,62	15,00
72h	31,55	35,41	7,34	38,53	40,08	29,25

Tableau 37: Pourcentages de perte d'oxydes en solution chlorhydrique.

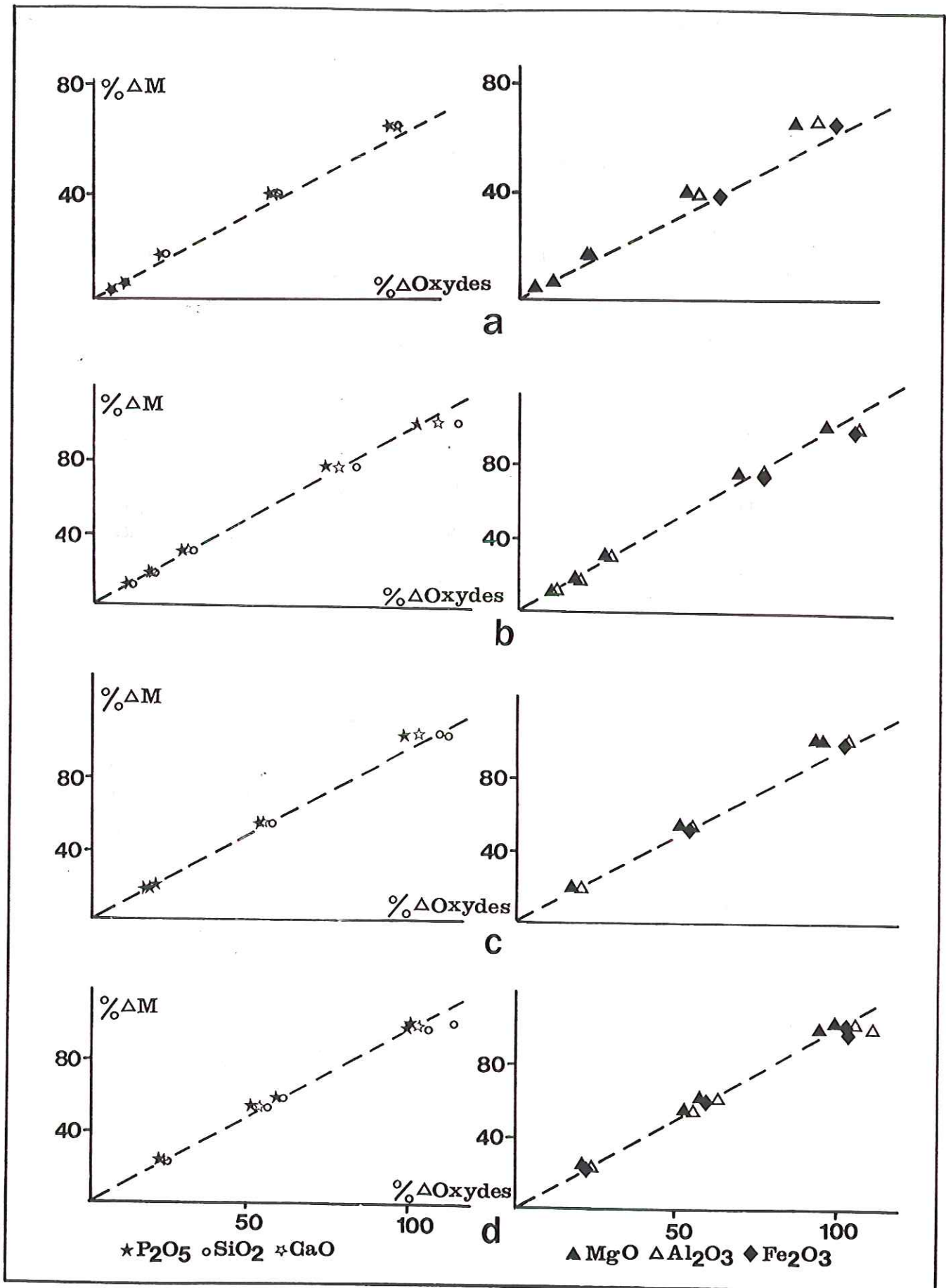


Figure 44

: Corrélation entre la perte de masse relative et les pourcentages d'oxydes solubilisés.

a: [Cit]=0,2%; b: [Cit]=0,5%; c: [Cit]=1%; d: [Cit]=2%

La droite en tiretés correspond à une dissolution congruente.

	% Δ M	% Δ P ₂ O ₅	% Δ Fe ₂ O ₃	% Δ MgO	% Δ Al ₂ O ₃	% Δ CaO	% Δ SiO ₂
1h	3,70	3,22	3,84	3,42	3,89	3,64	3,43
2h	6,30	5,78	6,56	5,82	6,54	6,20	6,18
4h	16,30	13,53	15,12	14,00	14,45	14,84	14,70
16h	38,25	36,24	41,33	35,05	37,15	38,84	37,87
72h	63,55	61,10	65,64	57,65	61,72	63,93	63,18

Tableau 38a: Pourcentages de perte d'oxydes en solution citrique 0,2%.

	% Δ M	% Δ P ₂ O ₅	% Δ Fe ₂ O ₃	% Δ MgO	% Δ Al ₂ O ₃	% Δ CaO	% Δ SiO ₂
1h	10,50	9,10	11,41	10,47	11,22	11,15	11,55
2h	17,30	16,40	18,09	17,00	18,26	17,87	18,54
4h	29,25	26,82	29,16	27,24	28,85	28,74	30,85
16h	75,65	70,90	76,50	68,10	75,92	75,88	80,93
72h	100,00	99,64	106,00	95,20	105,70	105,65	112,40

Tableau 38b: Pourcentages de perte d'oxydes en solution citrique 0,5%.

	% Δ M	% Δ P ₂ O ₅	% Δ Fe ₂ O ₃	% Δ MgO	% Δ Al ₂ O ₃	% Δ CaO	% Δ SiO ₂
1h	17,80	15,60	16,93	15,70	17,26	16,62	16,93
2h	18,20	17,82	19,57	18,00	19,80	18,53	19,61
4h	52,70	51,64	54,43	50,40	54,54	52,80	55,90
16h	99,30	97,17	104,80	93,92	104,25	101,40	110,20
72h	100,00	97,00	103,09	92,84	103,08	100,94	108,04

Tableau 38c: Pourcentages de perte d'oxydes en solution citrique 1%.

	% Δ M	% Δ P ₂ O ₅	% Δ Fe ₂ O ₃	% Δ MgO	% Δ Al ₂ O ₃	% Δ CaO	% Δ SiO ₂
1h	23,00	22,34	23,64	22,93	20,86	23,75	24,25
2h	52,80	50,38	55,00	52,33	52,33	53,15	55,33
4h	58,70	58,00	59,80	57,07	63,08	58,54	60,32
16h	97,20	98,77	103,00	95,25	111,00	102,15	105,40
72h	100,00	99,80	102,80	99,00	105,00	101,00	112,20

Tableau 38d: Pourcentages de perte d'oxydes en solution citrique 2%.

a-4) Composition chimique des surfaces altérées

A partir des données XPS, les concentrations atomiques en calcium, phosphore, aluminium, fer et magnésium sont rapportées au silicium dont l'oxyde constitue le formateur principal de l'édifice vitreux.

Après altération en milieu chlorhydrique (Tab.39a), la surface du verre est enrichie en aluminium et fer respectivement d'un facteur 4 et 2. Cette observation confirme, pour le fer, les données de l'analyse des solutions.

L'extraction du magnésium dans ces conditions expérimentales est la plus remarquable: un facteur 10 distingue la valeur initiale de la valeur finale.

L'observation MEB (Fig.45a) du verre VF3 altéré en solution HCl permet de visualiser un pavé de verre modifié, d'épaisseur moyenne 5 μm .

Située au-dessous du pavé, une zone ovoïde atteste de la position d'un autre pavé avant son arrachement de la surface. A 3j (Fig.45b), la pellicule récupérée après filtration est constituée de silice et fer. Son aspect stratifié suggère l'accumulation successive de ces deux éléments.

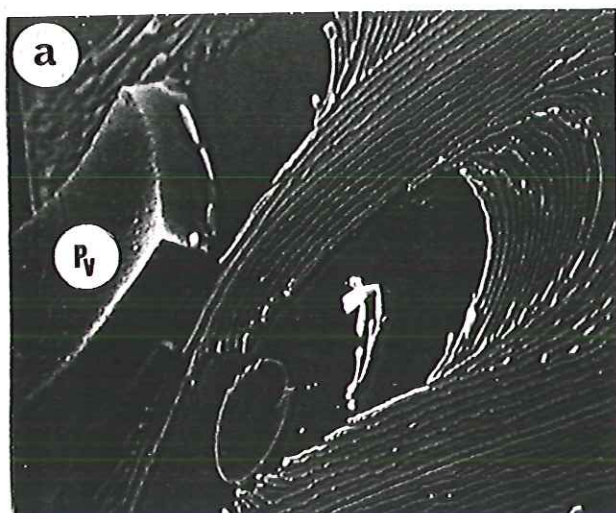
L'analyse EDS (Fig.46), réalisée sur les sections polies des échantillons de verre altérés 1h et 2h montre simultanément:

- l'augmentation de l'épaisseur du verre modifié (3 à 10 μm),
- le lessivage total du magnésium ainsi que l'enrichissement notable en fer de la couche altérée.

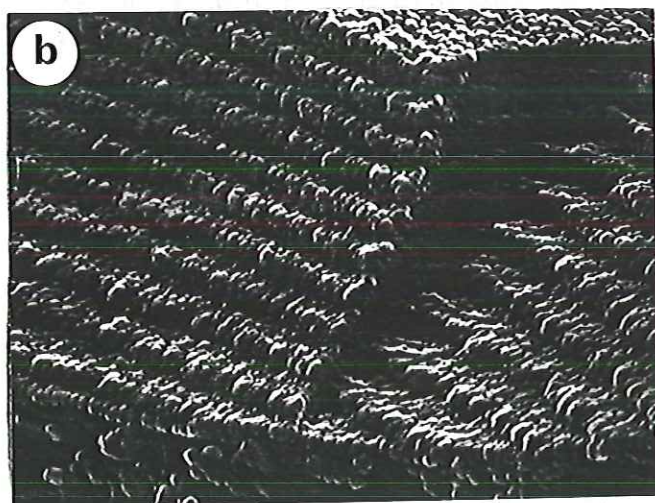
La morphologie de la surface altérée (épaisseur de verre modifié non négligeable) couplée à la mesure de la perte de masse (environ 32% à 3j) identifie le verre VF3 à un verre de durabilité chimique faible en conditions de pH acide.

Rapportée au silicium, la teneur en calcium à la surface du verre mesurée par XPS est globalement identique quelle que soit la solution d'attaque (Tab.39a, b, c, d et e). Elle est, en moyenne, quatre fois moindre que la concentration au temps $t=0$. Pour les solutions citriques, la diminution du rapport P/Si est maximale quand la concentration est supérieure ou égale à 0,5%. En solutions HCl et citrique 0,2%, ce rapport est compris en moyenne pour les deux milieux d'attaque entre 0,25 et 0,16. L'accumulation d'aluminium à la surface du verre altéré est significative pour les tests effectués en milieu HCl et citrique à 0,2%. Dans les autres cas, Al/Si ainsi que Fe/Si sont proches des rapports attribués au verre sain.

Le magnésium, fortement lessivé en milieu HCl, est moins sensible à ce phénomène en milieu citrique. Cependant, du pôle 0,2 à 2%, on peut noter la diminution sensible du rapport atomique Mg/Si d'une valeur de 0,40 à 0,20.



$t = 1h$ — 5 μm



$t = 3j$ — 5 μm

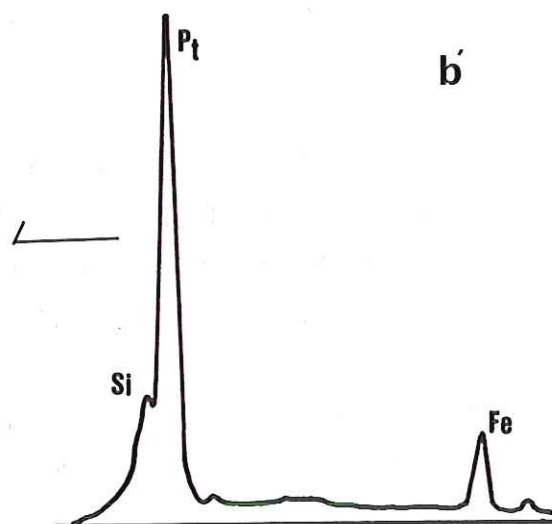


Figure 45

: Morphologie de la surface du verre VF3 altéré en milieu chlorhydrique, observée après métallisation au platine.

a : Echéance 1h.

b : Pellicule d'altération récupérée après 3j d'altération.

b' : Analyse EDS.

P_v: pavé de verre modifié

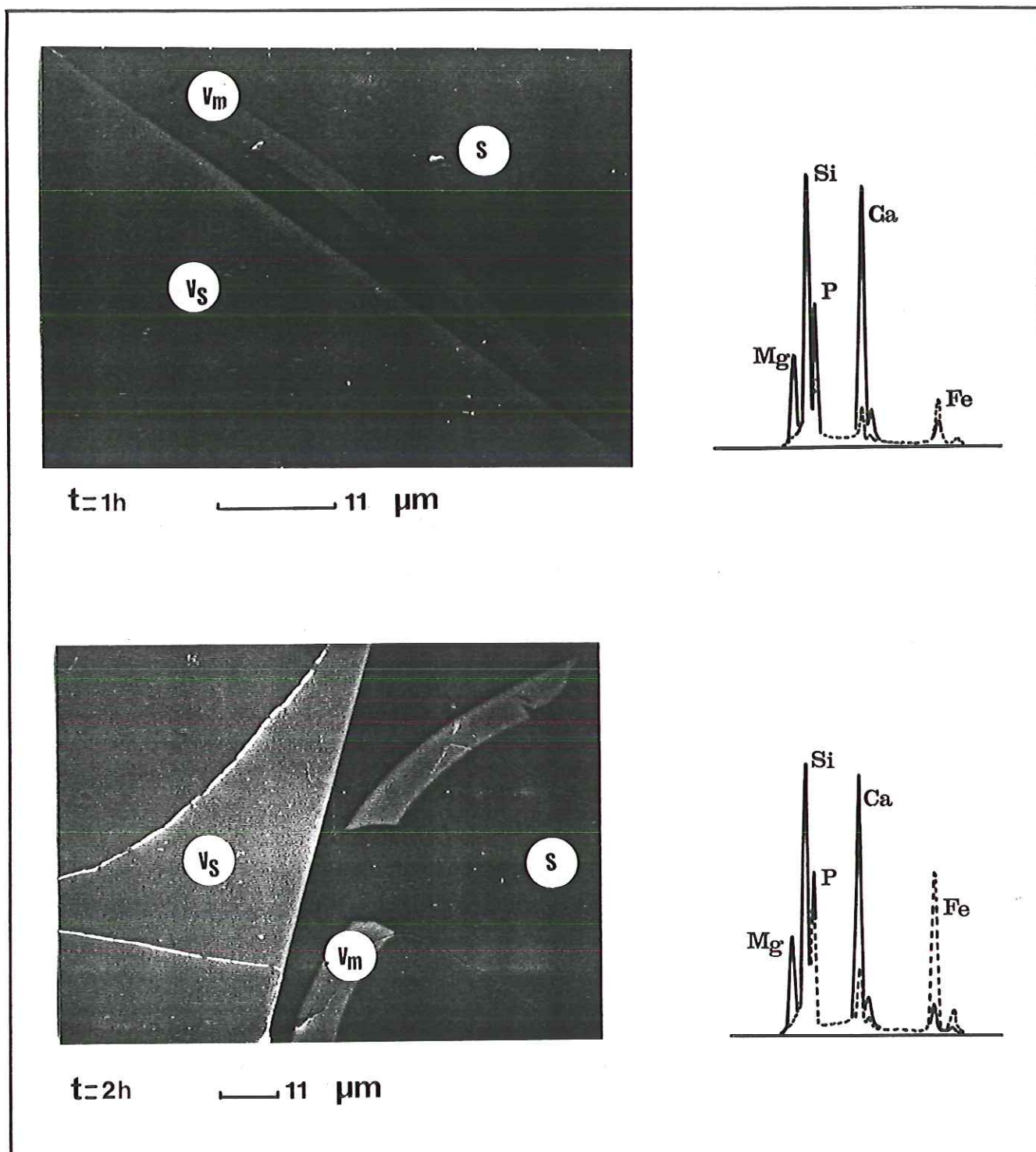


Figure 46 : Sections polies réalisées sur le verre VF3 altéré 1h et 2h en solution HCl, observées après métallisation au carbone.
 V_s : Verre sain (Si, Mg, P, Ca, Fe); V_m : Verre modifié (Si, P, Ca, Fe);
 S: solution
 analyse EDS du verre modifié; _____ analyse EDS du verre sain

	Ca/Si	P/Si	Al/Si	Fe/Si	Mg/Si
Témoin	0,82	0,50	0,04	0,13	0,99
1h	0,16	0,17	0,19	0,29	0,09
4h	0,19	0,28	0,16	0,33	≤0,1
16h	0,20	0,31	0,21	0,28	≤0,1

Tableau 39a : Evolution au cours du temps des rapports atomiques Ca/Si, P/Si, Al/Si, Fe/Si et Mg/Si en surface du verre VF3 altéré en solution chlorhydrique. (Données XPS).

	Ca/Si	P/Si	Al/Si	Fe/Si	Mg/Si
Témoin	0,82	0,50	0,04	0,13	0,99
1h	0,23	0,12	0,11	0,00	0,29
4h	0,30	0,19	0,13	≤0,1	0,44
16h	0,37	0,21	0,17	≠0,1	0,42
3j	0,31	0,15	0,15	≤0,1	0,42

Tableau 39b : Evolution au cours du temps des rapports atomiques Ca/Si, P/Si, Al/Si, Fe/Si et Mg/Si en surface du verre VF3 altéré en solution citrique 0,2%. (Données XPS).

	Ca/Si	P/Si	Al/Si	Fe/Si	Mg/Si
Témoin	0,82	0,50	0,04	0,13	0,99
1h	0,20	0,04	0,09	0,16	0,25
4h	0,19	0,05	0,08	0,12	0,16

Tableau 39c : Evolution au cours du temps des rapports atomiques Ca/Si, P/Si, Al/Si, Fe/Si et Mg/Si en surface du verre VF3 altéré en solution citrique 0,5%. (Données XPS).

	Ca/Si	P/Si	Al/Si	Fe/Si	Mg/Si
Témoin	0,82	0,50	0,04	0,13	0,99
1h	0,18	0,04	0,09	0,10	0,17
4h	0,23	0,10	0,12	0,13	0,16

Tableau 39d : Evolution au cours du temps des rapports atomiques Ca/Si, P/Si, Al/Si, Fe/Si et Mg/Si en surface du verre VF3 altéré en solution citrique 1%. (Données XPS).

	Ca/Si	P/Si	Al/Si	Fe/Si	Mg/Si
Témoin	0,82	0,50	0,04	0,13	0,99
1h	0,22	0,06	0,07	0,12	0,20
4h	0,34	0,12	-	-	-

Tableau 39e: Evolution au cours du temps des rapports atomiques Ca/Si, P/Si, Al/Si, Fe/Si et Mg/Si en surface du verre VF3 altéré en solution citrique 2%. (Données XPS).

a-5) Influence du milieu sur la solubilité des cations

Pour tous les éléments dosés en solution, la solubilité croît avec la séquence HCl < Cit 0,2% < Cit 0,5% < Cit 1% < Cit 2% (Fig.47). Plus précisément, le rapport des concentrations mesurées en solution fait apparaître trois groupes de cations de degré d'extraction croissant avec la teneur en acide citrique. Ces rapports ont été calculés pour l'échéance 3j.

-Calcium, magnésium et phosphore ont une solubilité six fois supérieure en solution citrique 2% qu'en solution HCl.

-La silice, en solution citrique 2%, atteint une solubilité de 8 fois celle attribuée à la silice amorphe dans l'eau, soit 880 mg/l au lieu de 100-150 mg/l (ILER, 1979)

-Enfin, le fer (et l'aluminium pour lequel il nous manque les données relatives aux expériences dans HCl) est le plus sensible à l'effet citrique. Sa concentration en solution HCl est multipliée par un facteur 32 en milieu citrique 2%, par référence aux essais dans HCl à même pH initial.

b) Conclusions

L'étude de la dissolution du verre silicophosphaté VF3 en solutions chlorhydrique (pH initial=2,3) et citrique de concentrations variables (0,2-0,5-1 et 2% pondéral), grâce à une double approche (l'analyse des solutions, la détermination de la composition chimique des surfaces altérées), a permis de préciser plus nettement le rôle du ligand citrate dans les mécanismes de dissolution.

1) A l'échelle de la solution, la corrélation entre la perte de masse relative et les pourcentages d'oxydes solubilisés indique une dissolution congruente du verre en solution citrique. En solution chlorhydrique, les faibles valeurs de Fe_2O_3 dissous permettent de suspecter la reconcentration de fer à l'interface solide-solution ainsi

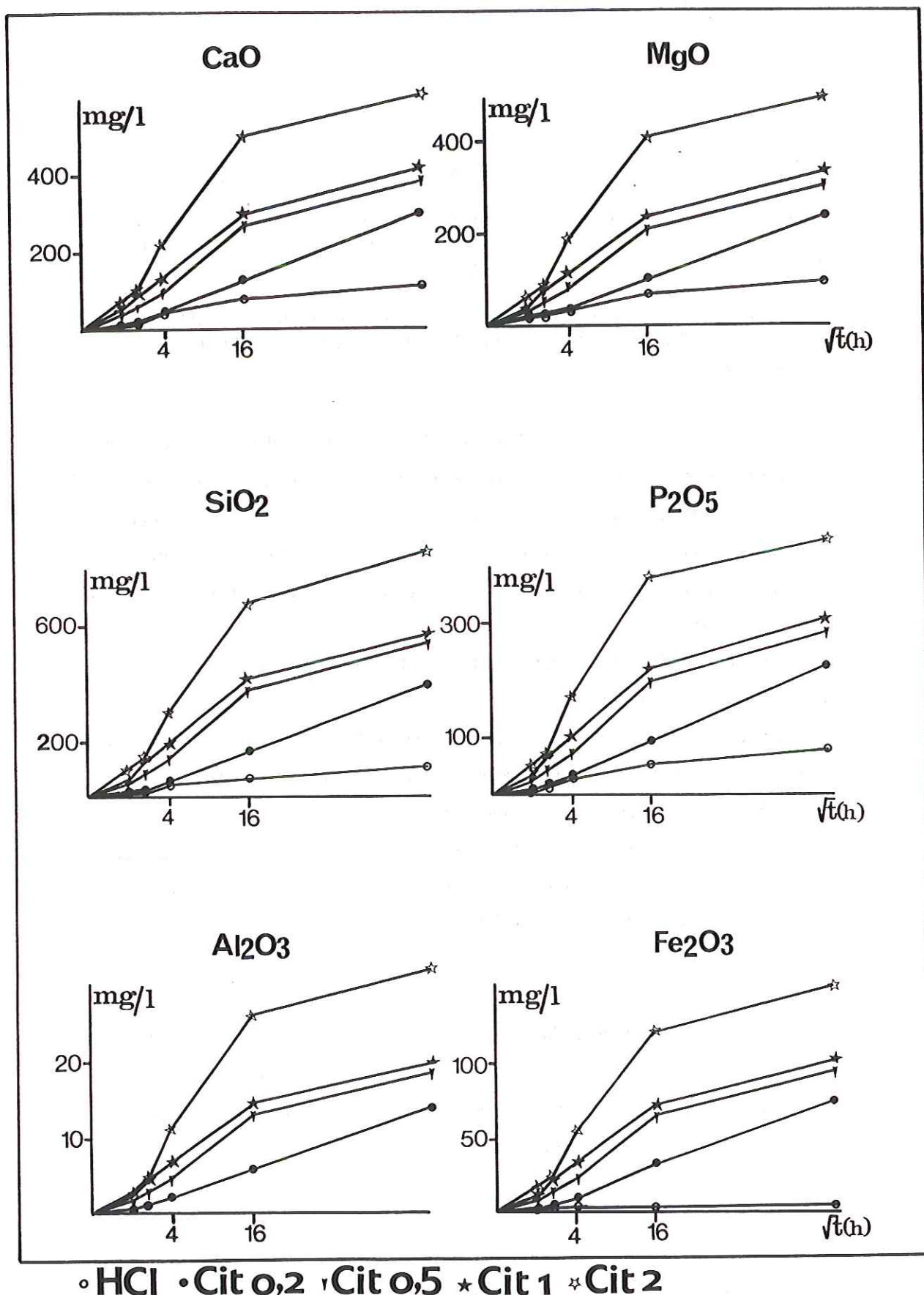


Figure 47

: Evolution des concentrations en CaO, MgO, SiO₂, P₂O₅, Al₂O₃ et Fe₂O₃ en fonction de la racine carrée du temps.

que sa précipitation probable sur les parois des conteneurs. Il en est probablement de même pour Al, qui, par suite de problèmes n'a pu être dosé en solution.

2) A l'échelle de la surface du solide (analyses XPS et EDS), le mécanisme de dissolution apparaît sélectif:

-En milieu chlorhydrique, le magnésium est extrait rapidement du profil d'altération. L'épaisseur lessivée en cet élément, déterminée à partir de l'étude de sections polies, varie de 3 μm à 10 μm dans l'intervalle de temps [1h à 2h]. Ce comportement particulier du magnésium n'est observable qu'en milieu chlorhydrique. Le calcium est beaucoup moins sensible au lessivage que le magnésium. Sa teneur est, pour les échéances 1h, 4h et 16h, quatre fois moindre que celle de l'esquille du verre initial. L'accumulation de fer et d'aluminium en surface est rapide (1h), amenant à des concentrations surfaciques en ces éléments supérieures d'un facteur 4 et 2 à celles du verre sain.

-En solution citrique, l'extraction du magnésium est comparable à celle du calcium. Peu lessivés en milieu citrique 0,2%, ces éléments le sont plus pour les solutions citriques de concentrations supérieures ou égales à 0,5%. Ces observations s'appliquent également au phosphore pour lequel le lessivage en milieu citrique faiblement concentré (0,2%) est peu marqué. Le fer et l'aluminium sont présents en surface à des teneurs proches de celles du verre sain pour des concentrations d'acide citrique supérieures ou égales à 0,5%.

La composition à l'interface solide-solution, propre à chacune des cinq conditions expérimentales, est fixe dès la première échéance (moins d'1h), conférant à l'interaction verre modifié-solution un caractère invariable quasi-instantané.

4) Prenant en compte l'évolution du pH (§a-1), l'activité en ions hydronium (H_3O^+) ne constitue pas le seul moteur de la dissolution du verre. En effet, si le pH des solutions chlorhydrique et citrique 2% est voisin quelle que soit l'échéance considérée, la solubilité du solide est maximale en milieu le plus concentré en espèce organique et minimale en milieu chlorhydrique.

La vitesse initiale de dissolution du verre dans chacun des milieux d'attaque a été calculée pour une masse unitaire de 1g. L'augmentation de cette dernière (Fig.48), parfaitement linéaire avec l'augmentation de la concentration en acide citrique, montre l'influence directe du ligand citrate sur le mécanisme initiateur de la dissolution.

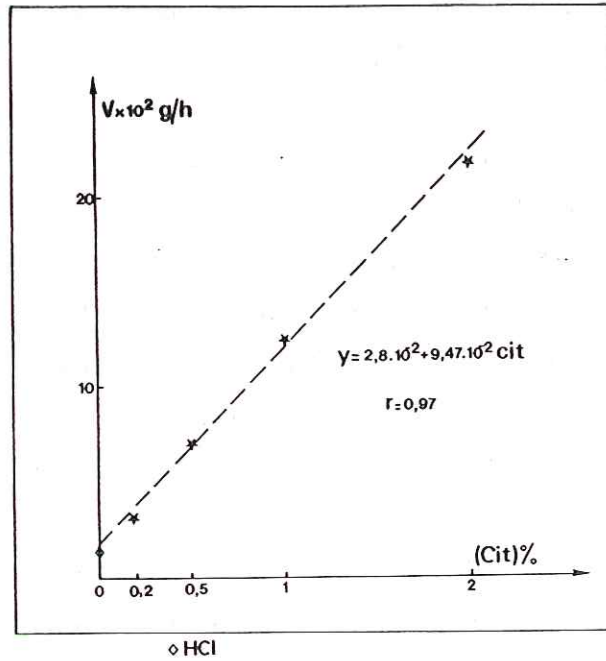


Figure 48

: Corrélation entre la vitesse initiale de dissolution du verre VF3 et le pourcentage d'acide citrique en solution.

III) ETUDE EXPERIMENTALE DE LA DISSOLUTION D'AUTRES VERRES SILICOPHOSPHATES

Les résultats expérimentaux présentés dans ce paragraphe concernent l'étude de la dissolution en milieux acides citrique et chlorhydrique de quatre verres silicophosphatés. Les verres V2 et V4 sont de composition chimique intermédiaire entre le pôle peu soluble (120 bis) et le pôle hypersoluble (VF3) en solution citrique (&II). Le bioverre de Hench se distingue des précédents dans le sens où c'est un verre quaternaire (Si-P-Ca-Na) simple.

L'objectif de ce paragraphe est d'apprécier l'influence de la composition chimique des verres, et par conséquent, de leur structure sur leur dissolution en conditions acides (pH:2-3).

A) Verre 120 bis-Bioverre de Hench

Deux verres (120bis-Hench) dont les compositions chimiques figurent dans le tableau 40 ont été altérés en solution chlorhydrique (pHi=2,30) et citrique 2%. Ils présentent conjointement une teneur en SiO₂ plus élevée que VF3, ainsi qu'un pourcentage pondéral en P₂O₅ trois fois moindre.

	SiO ₂	CaO	MgO	P ₂ O ₅	K ₂ O	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	Na ₂ O
120bis	45,00	15,35	5,00	6,95	17,60	4,65	4,90	0,07
Hench	45,00	24,50		6,00				24,50

Tableau 40: Composition chimique des verres 120bis et Hench en pourcentages pondéraux d'oxydes.

Le verre 120bis a été synthétisé par St Gobain dans le cadre d'essais de cultures hors sol. Le bioverre de Hench, ainsi que des verres quaternaires de compositions chimiques voisines, a fait l'objet de nombreuses études in vitro et in vivo (CARBONNEL, 1982). L'intérêt de ces travaux étant la connaissance des phénomènes induisant le rejet ou l'assimilation d'implants de matériaux étrangers dans les tissus osseux (PANTANO *et al*, 1974; CLARK *et al*, 1976; OGINO *et al*, 1980 et HENCH *et al*, 1980). La dissolution en pH neutres (pH:7,2-7,4) de tels verres est marquée par la succession de quatre phases (TRANQUILLI-LEALI *et al*, 1983):

- désagrégation du réseau vitreux,

- lessivage préférentiel des alcalins,
- précipitation d'un gel siliceux, le cas échéant, enrichi en aluminium,
- croissance d'un phosphate calcique de composition carbonate-apatite ou fluorapatite si le bioverre contient du fluor (KIM *et al*, 1989).

Ce résumé succinct des travaux menés sur la dissolution des bioverres en milieu biologique est donné à titre indicatif puisque nos conditions expérimentales sont fort différentes (pH_#2!).

Les conditions expérimentales et la méthodologie analytique sont présentées dans le tableau 41.

Conditions expérimentales	Méthodologie analytique
-T=40°C±2°C, -S/V=0,0165 cm ⁻¹ , -Solutions d'acide citrique 2% et d'ac. chlorhydrique (pH _i =2,30). -Echéances: 1h, 4h et 3j.	-Solutions: Suivi du pH dosage par ICP des éléments en solution (P-Na-Ca-Si) -Solides: perte de masse MEB, sections polies, analyse XPS

Tableau 41: Conditions expérimentales et méthodologie analytique.

a) Comportement du verre 120bis en milieux acides

Quel que soit le milieu d'attaque et la durée du test, la perte de masse du verre est inférieure à 0,05%, c'est à dire aux erreurs de mesure près, peut-être considérée comme négligeable. Une couche d'épaisseur comprise entre 1 et 2 µm (Fig.49) , de nature exclusivement siliceuse (XPS), couvre le verre. Limitée à ces remarques, l'étude de la dissolution du verre 120bis en milieux acides montre que celui-ci est insensible à la nature de la solution.

b) Comportement du verre de Hench en milieux acides

b-1) Evolution des concentrations en solution

L'évolution des concentrations en CaO, P₂O₅ et Na₂O est linéaire en \sqrt{t} en solution citrique ou chlorhydrique (Fig.50a,b).

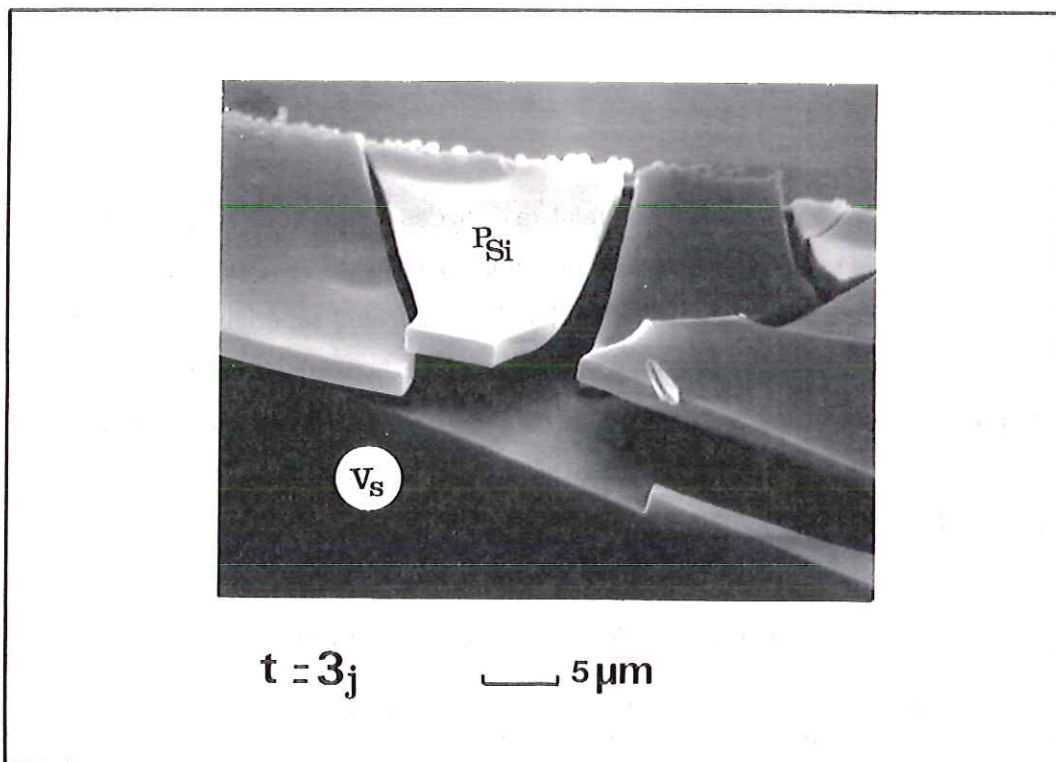


Figure 49 : Morphologie du verre 120bis altéré 3 jours en solution citrique 2%.
 V_S : Verre sain; P_{Si} : pavés de silice

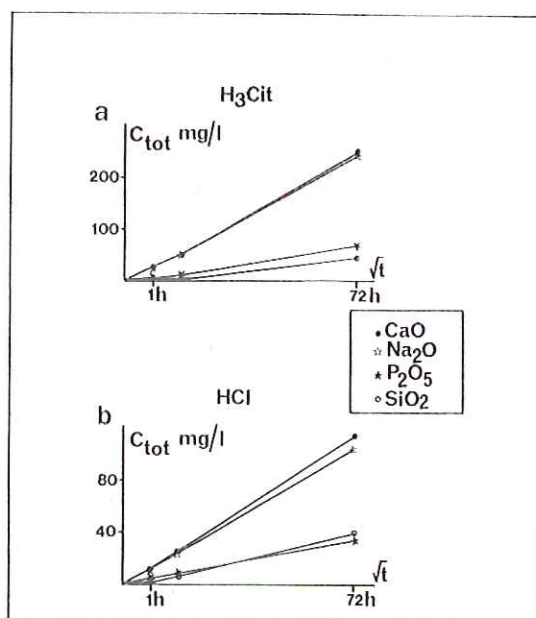


Figure 50 : Evolution des concentrations en CaO, Na₂O, P₂O₅ et SiO₂ en fonction de la racine carrée du temps. Dissolution du verre de Hench :
 a : en solution citrique 2%.
 b : en solution chlorhydrique.

b-2) Perte relative d'oxydes en solution (Tab.42 et 43)

La nature de la solution d'attaque influe sur la solubilité du verre en ce sens que la perte de masse relative, à l'exception du point 4h, est toujours supérieure en milieu citrique. La forte valeur mesurée à 4h en conditions HCl demeure inexpliquée. Indépendamment du milieu, le pourcentage de silice extrait est au maximum de 7%, attestant d'un comportement résiduel de la silice. Le phosphore, le sodium et le calcium sont lessivés de manière significative du verre.

	% Δ M	% Δ P ₂ O ₅	% Δ CaO	% Δ Na ₂ O	% Δ SiO ₂
1h	4,00	5,00	8,10	6,70	0,07
4h	6,70	12,40	13,20	13,80	0,25
3j	31,15	77,20	70,00	68,30	6,95

Tableau 42: Pourcentages de perte d'oxydes après altération du verre de Hench en solution citrique 2%

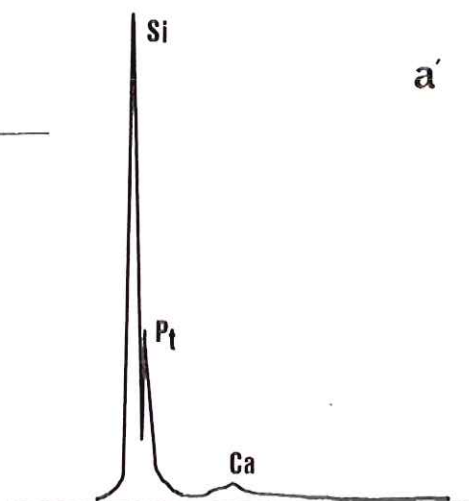
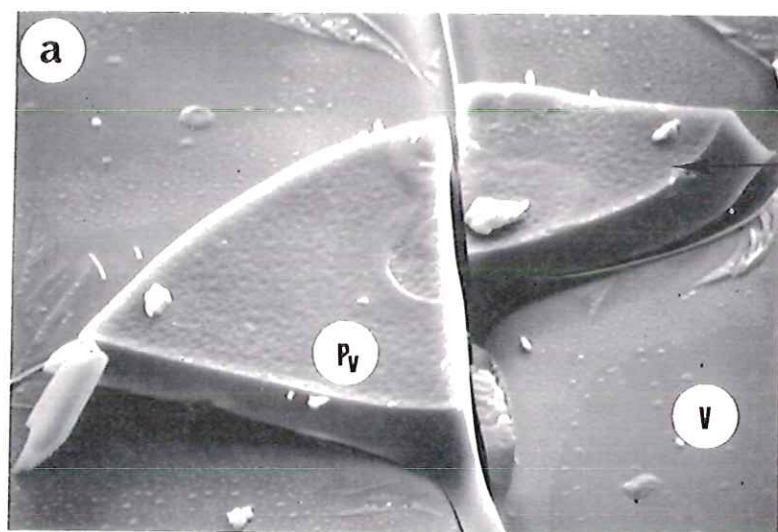
	% Δ M	% Δ P ₂ O ₅	% Δ CaO	% Δ Na ₂ O	% Δ SiO ₂
1h	0,65	2,14	1,70	1,60	0,05
4h	15,25	27,70	22,50	20,90	2,60
3j	17,40	48,60	38,65	35,40	7,20

Tableau 43: Pourcentages de perte d'oxydes après altération du verre de Hench en solution chlorhydrique

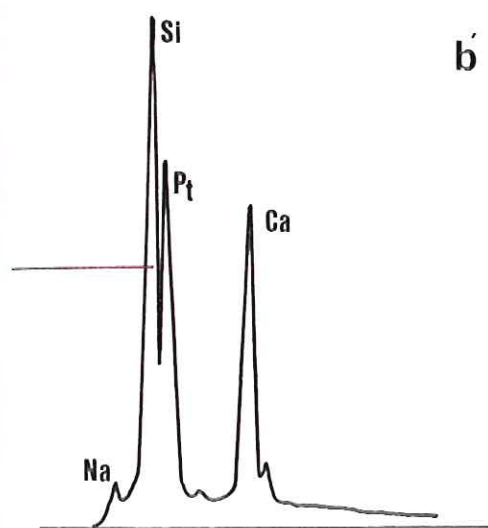
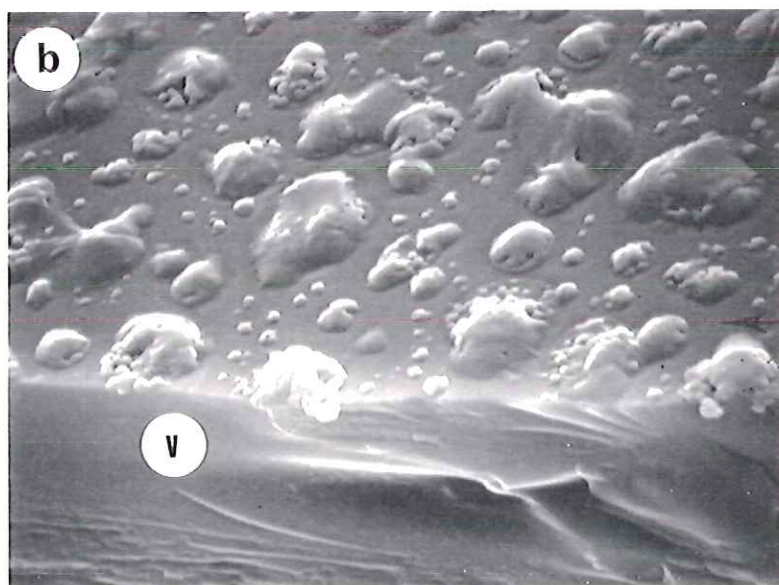
b-3) Composition chimique et morphologie des surfaces altérées

Milieu citrique

Dès 1h d'altération (Fig.51a), le verre de Hench est recouvert par des pavés de silice d'épaisseur moyenne 11 μ m, comme estimé sur la section polie correspondante (Fig. 52a). L'analyse EDS effectuée sur la section polie de l'échantillon montre que le lessivage du phosphore, calcium et sodium est total dans la couche modifiée (Fig.52a). L'analyse XPS (échéance 1h) montre des rapports atomiques Ca/Si, P/Si et Na/Si proches du verre sain. Les pavés de silice étant sensibles au séchage (décollement), la surface analysée semble avoir été dans ce cas le verre sous-jacent peu modifié. En revanche, à 4h, les rapports atomiques déterminés par analyse XPS (Tab.44)



$t = 1h$ $\text{—} 10 \mu m$



$t = 3j$ $\text{—} 5 \mu m$

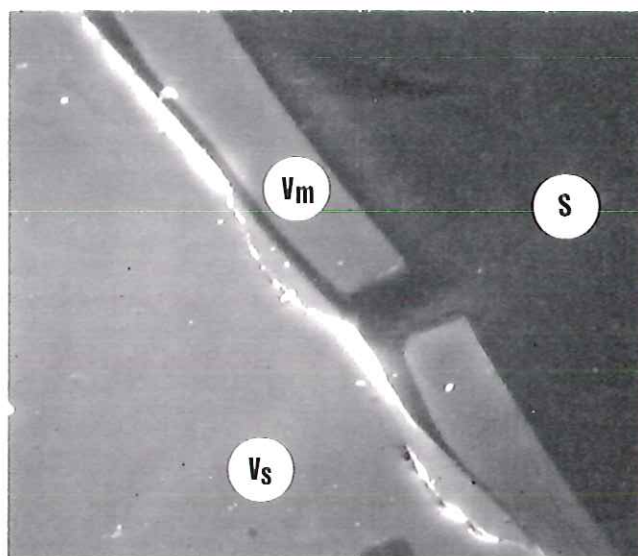
Figure 51

: Morphologie du verre de Hench altéré en solution citrique 2%, observée après métallisation au platine.

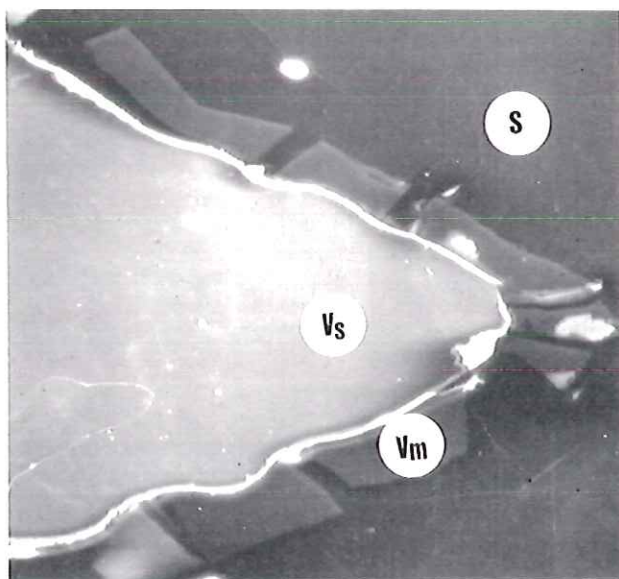
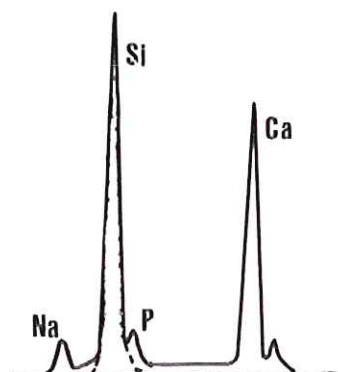
a: échéance 1h

b: échéance 3j

pV: Pavé de verre modifié; V: Verre



t = 1h 33 μ m



t = 4h 33 μ m

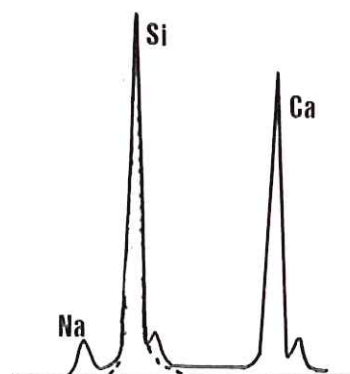


Figure 52

: Sections polies réalisées sur le verre de Hench altéré en solution citrique 2%, observées après métallisation au carbone.

a: échéance 1h

b: échéance 4h

V_S: Verre sain (Si, Na, P, Ca); V_m: Verre modifié (Si); S: solution

--- analyse du verre modifié; ____ analyse du verre sain

correspondent à une couche résiduelle siliceuse légèrement calcique qui, d'après les sections polies, atteint une épaisseur (Fig.51b) de 35 μm . A 3j (Fig.51b), la surface du verre altéré présente de nombreuses boursoflures, témoins probables d'un début d'hydratation du verre. La surface de l'esquille à cette échéance ne permet pas d'effectuer une analyse XPS cohérente.

	Ca/Si	P/Si	Na/Si
Témoin	0,58	0,11	1,05
1h	0,56	0,16	0,91
4h	0,12	0,00	0,12

Tableau 44: Evolution des rapports atomiques Ca/Si, P/Si et Na/Si en surface du verre de Hench altéré en solution citrique 2%.

Milieu HCl

L'altération du verre de Hench en solution chlorhydrique se caractérise à 4 heures sur les sections polies par la succession (Fig.53 a, b et c):

-verre sain

-couche siliceuse Ca-P

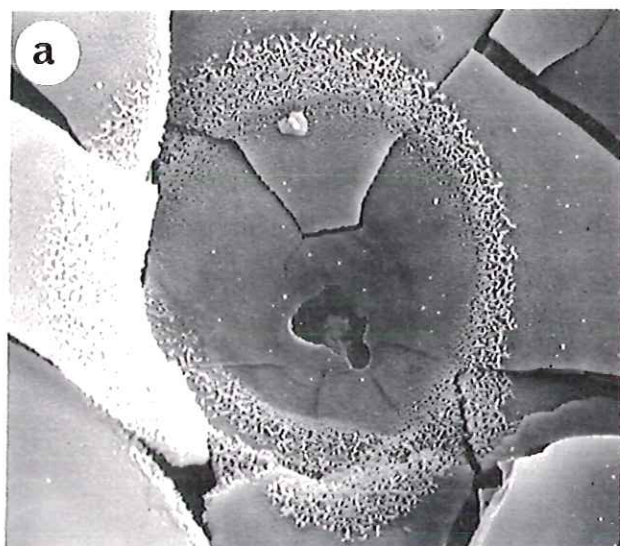
La croissance de cristaux lamellaires en "ronds" (Fig.53a) est un artéfact résultant d'un rinçage insuffisant de l'esquille, et par suite, cristallisation lors de la phase de séchage. Les résultats de l'analyse XPS (Tab.45) modulent la séquence observée précédemment.

Le gel Si-Ca-P observé sur la figure 53c n'apparaît qu'à l'échéance 4h. Pour les points 1h et 3j, les faibles teneurs en Ca, P et Na rendent compte d'une couche siliceuse où le calcium et le phosphore (analyse EDS, Fig.54a, b) ne sont cependant pas entièrement lessivés.

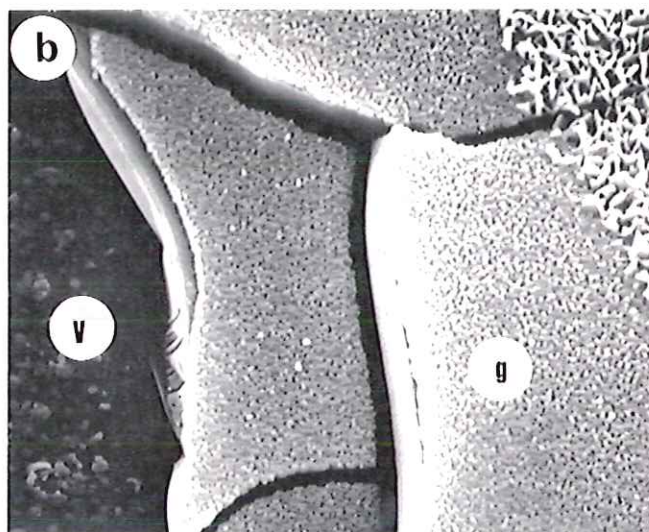
Enfin, comme le montrent les sections polies (Fig.54), l'épaisseur de verre modifié augmente rapidement de 4 μm à 30 μm en l'espace de 3h.

	Ca/Si	P/Si	Na/Si
Témoin	0,58	0,11	1,05
1h	0,22	0,07	0,12
4h	1,39	0,80	0,71?
3j	0,16	0,07	0,10

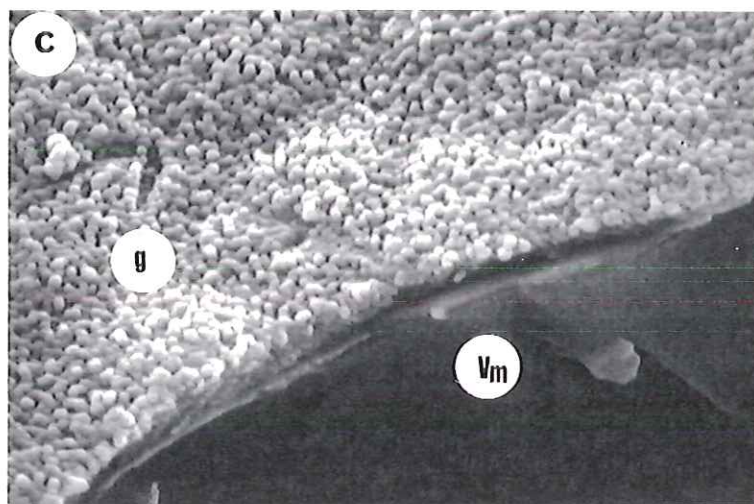
Tableau 45 : Evolution des rapports atomiques Ca/Si, P/Si et Na/Si en surface du verre de Hench altéré en solution chlorhydrique.



— 20 μm



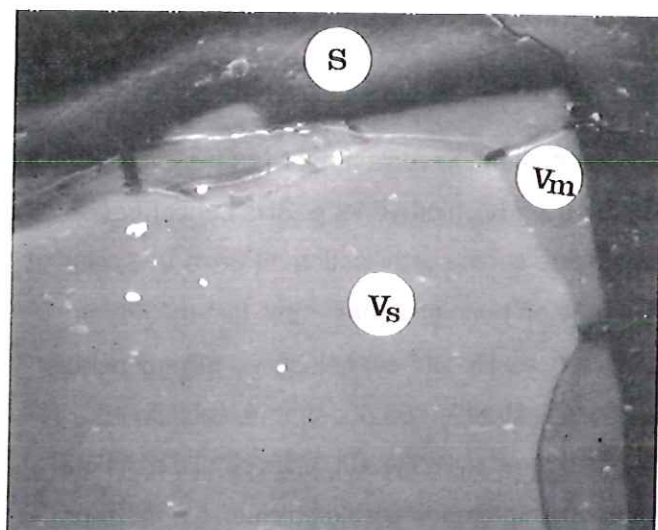
— 5 μm



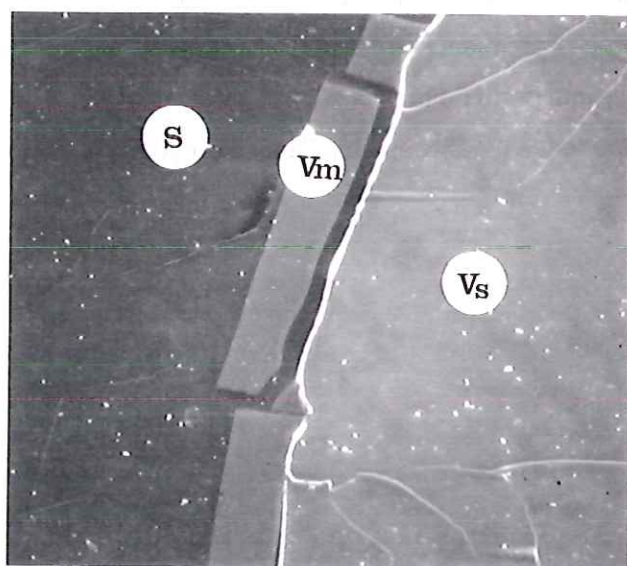
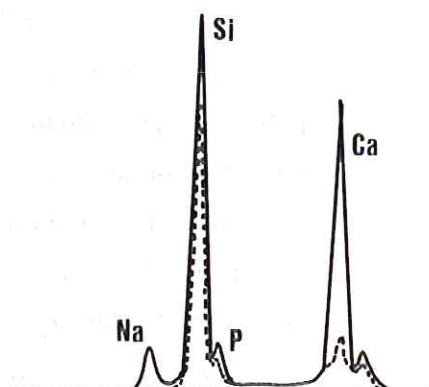
— 2,5 μm

Figure 53

: Morphologie du verre de Hench altéré 4h en milieu chlorhydrique, observée après métallisation au platine.
V: Verre; V_m: Verre modifié; g: gel Si, Ca et P



$t = 1h$ 18 μm



$t = 4h$ 18 μm

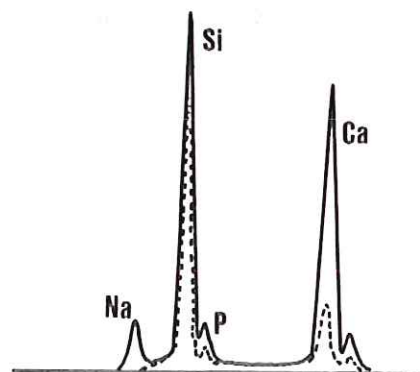


Figure 54

: Sections polies réalisées sur le verre de Hensch altéré en solution chlorhydrique, observées après métallisation au carbone.

a: échéance 1h

b: échéance 4h

V_s : Verre sain (Si, Na, P, Ca); V_m : Verre modifié (Si, P, Ca); S: solution

--- analyse du verre modifié; — analyse du verre sain

c) Conclusions

Comme nous l'avons souligné précédemment, le verre nutritif 120 bis est très peu soluble, ceci en milieu acide citrique ou acide chlorhydrique. Si la concentration en ligands organiques a une influence directe sur la solubilisation du verre VF3, elle n'a aucun effet sur le verre 120 bis. Comme en témoigne l'ensemble des méthodes analytiques, le mode de dissolution du "verre de Hench" est sélectif en milieux acides citrique et chlorhydrique. On peut noter que l'extraction du phosphore, calcium et sodium est totale du profil d'altération observé en milieu H3Cit, alors qu'elle n'est que partielle en milieu HCl (sections polies) pour le phosphore et le calcium. L'épaisseur de verre modifié atteint une épaisseur notable dès 4h d'altération en milieux citrique (35 μm) et chlorhydrique (30 μm). L'évolution des concentrations en solution en CaO , P_2O_5 et Na_2O , linéaire en \sqrt{t} pour les deux milieux d'attaque suggère une extraction contrôlée par la diffusion au travers de la couche résiduelle siliceuse (SMIT *et al*, 1979). Si l'on fait abstraction des premiers points expérimentaux (1h-4h), l'effet citrique se traduit, à 3j, par une perte de masse relative équivalant au double de celle mesurée pour les expériences réalisées en milieu chlorhydrique.

B) COMPORTEMENT EN MILIEUX CITRIQUE ET CHLORHYDRIQUE DE DEUX VERRES DE COMPOSITION INTERMEDIAIRE ENTRE "VERRE HYPERSOLUBLE" ET "VERRE PEU SOLUBLE"

Deux verres de compositions chimiques intermédiaires entre le pôle hypersoluble (VF3) et le pôle peu soluble (120bis) ont été altérés en solution chlorhydrique et citrique. Synthétisés par StGobain Recherche, leur composition chimique est consignée dans le tableau ci-dessous.

	SiO ₂	CaO	MgO	P ₂ O ₅	K ₂ O	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	Na ₂ O	F
V2	35,00	21,00	15,00	14,00	6,00	5,00	2,40	0,80	0,80
V4	40,00	18,00	10,00	11,00	11,60	5,00	3,60	0,40	0,40

Tableau 46 : Composition chimique des verres V2 et V4 en pourcentages pondéraux d'oxydes.

a) Conditions expérimentales-Méthodologie analytique

Les conditions expérimentales et la méthodologie analytique sont consignées dans le tableau 47.

Conditions expérimentales	Méthodologie analytique
-T=40°C±2°C, -S/V=0,0165 cm ⁻¹ , -Solutions d'acide citrique 2% et d'ac. chlorhydrique (pHi=2,30). -Echéances: 1h, 2h, 4h, 16h et 3j.	-Solutions: dosage par ICP des éléments en solution (P-Fe-Mg-Al-Ca-Si-K) -Solides: perte de masse MEB, analyse XPS

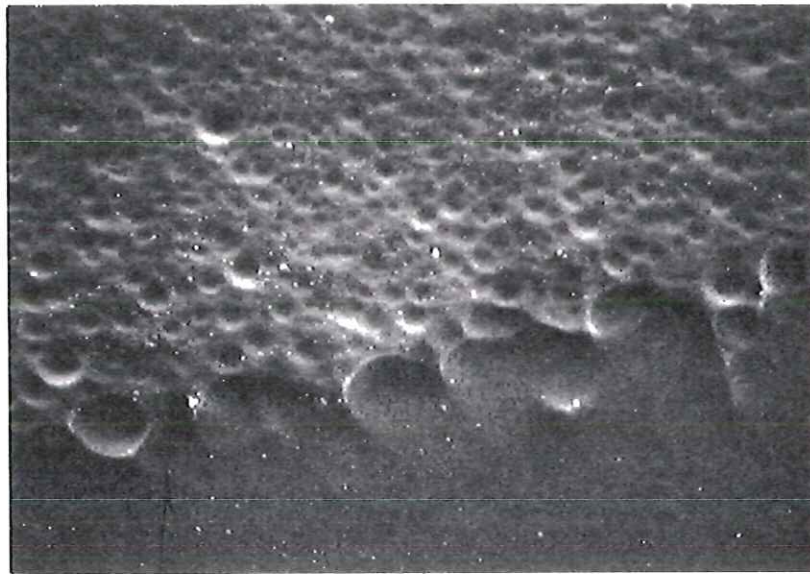
Tableau 47: Conditions expérimentales et méthodologie analytique.

b) Résultats expérimentaux

b-1) Morphologie des surfaces altérées

Verre V2

En solution citrique, le comportement du verre V2 est semblable à celui de VF3. La surface altérée (Fig.55) est nette, parsemée de cupules de dissolution témoignant de la corrosion. L'analyse EDS ne permet pas dans ce cas de mettre en évidence l'extraction préférentielle d'éléments au dépend de la silice, le spectre présentant tous



$t = 1h$ 25 μm

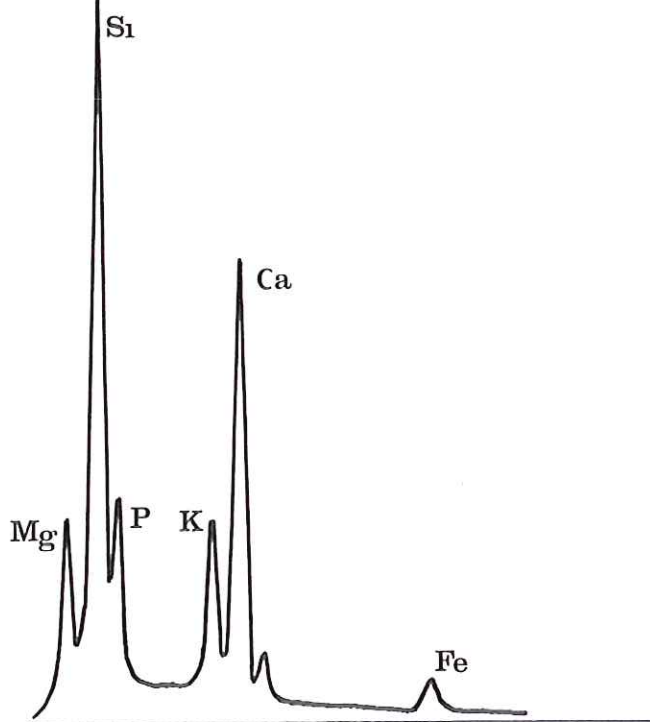
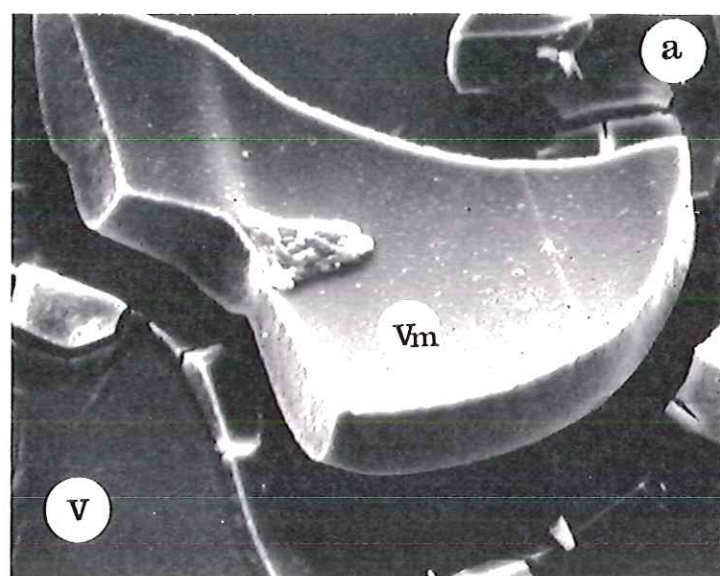
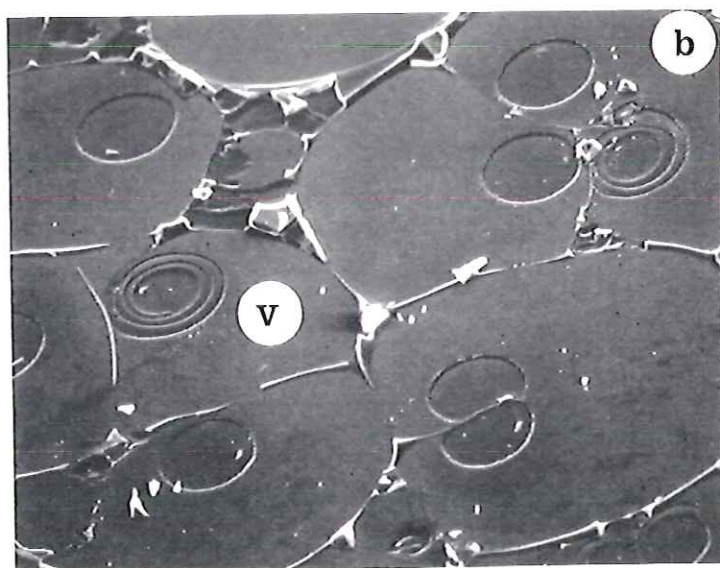
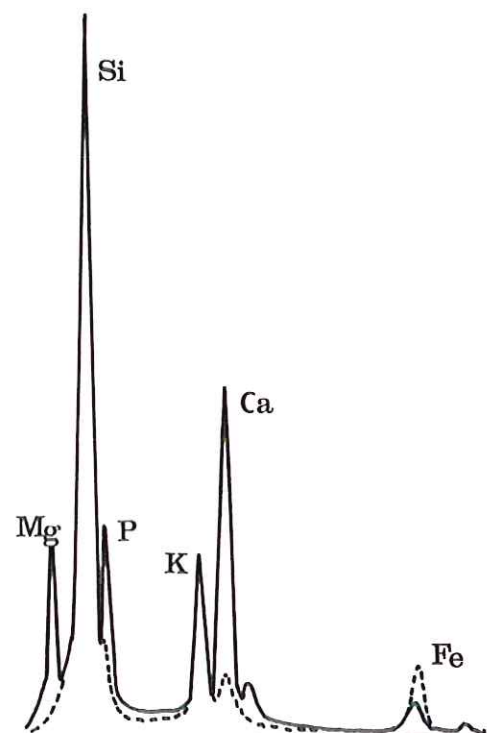


Figure 55 : Morphologie et composition du verre V2 altéré 1h en milieu citrique 2%, observée après métallisation au carbone. On notera les cupules de dissolution .



$t = 4h$ ————— 25 μm



$t = 3j$ ————— 25 μm

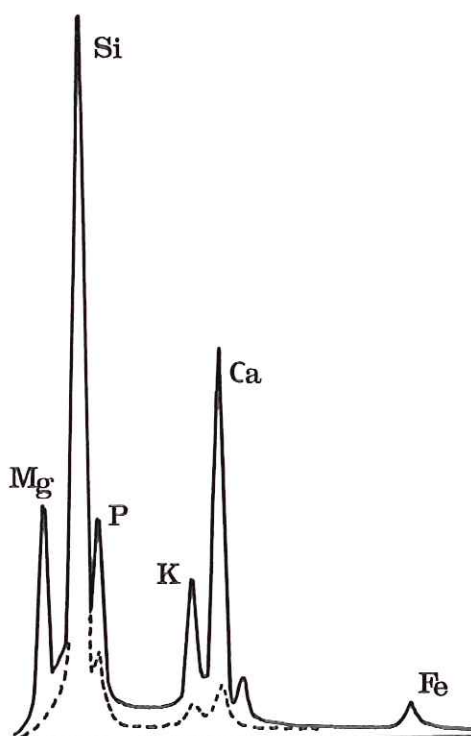


Figure 56

: Morphologie du verre V2 altéré en milieu chlorhydrique, observée après métallisation au carbone.

a: échéance 4h

b: échéance 3j

pV: pavé de verre modifié (Si, K, Ca, Fe); sV: surface du verre après arrachement des pavés (Si, Mg, P, K, Ca, Fe).

--- analyse du verre modifié; — analyse du verre sain

les éléments du verre non altéré. En milieu HCl, des pavés de verre modifié (Fig.56), d'épaisseur moyenne de 10 μm , recouvrent le verre sain. L'analyse EDS montre le lessivage des éléments mobiles tels que magnésium, phosphore et calcium ainsi qu'un enrichissement de la couche modifiée en fer (Fig. 56a). A 3j (Fig.56b), l'ensemble des pavés a été arraché de la surface, laissant apparaître des figures circulaires, d'origine indéterminée. La surface analysée présente alors tous les éléments constitutifs du verre V2.

Verre V4

De composition proche du verre 120bis, le verre V4 montre cependant un comportement bien distinct et très spectaculaire. Dès l'échéance 1h en milieu citrique (Fig.57a), la transformation in situ de la matrice vitreuse conduit à la création d'une couche siliceuse d'épaisseur considérable (100 μm). La figure 57 présente en détail la morphologie de la couche où la silice apparaît sous des formes vermiculaires voire sphériques. La porosité que nous n'avons pu mesurer semble élevée au vu des photos. La géométrie de l'esquille primitive est conservée (Fig.58a et b) identifiant le phénomène à une pseudomorphose. Au-delà de 3j d'altération, la couche siliceuse atteint une épaisseur de 400 μm . Les indentations blanchâtres se différenciant de la partie plus sombre par une porosité apparente plus grande (Fig.58 c et d). Dans la solution chlorhydrique, l'épaisseur de verre modifié est, pour un temps donné, beaucoup moindre qu'en solution citrique. Le processus de transformation conserve ici encore la géométrie de l'esquille initiale (Fig.59a et b). Au bout de 3j, l'épaisseur maximale de la couche siliceuse est de 100 μm (Fig.59c).

b-2) Composition chimique de surface: analyse XPS

Verre V2

En solution citrique 2%, seuls les verres altérés 1h et 2h ont pu être étudiés (Tab.48), la surface des esquilles étant trop faible, au-delà de ces échéances, pour permettre une analyse XPS cohérente. Le calcium et le magnésium suivent une évolution similaire au cours du temps. Le potassium est totalement lessivé en surface du verre dès 2 heures d'altération. L'aluminium présente une concentration surfacique identique à celle du verre sain. Enfin, le fer est absent de la surface du verre altéré dès la première échéance.

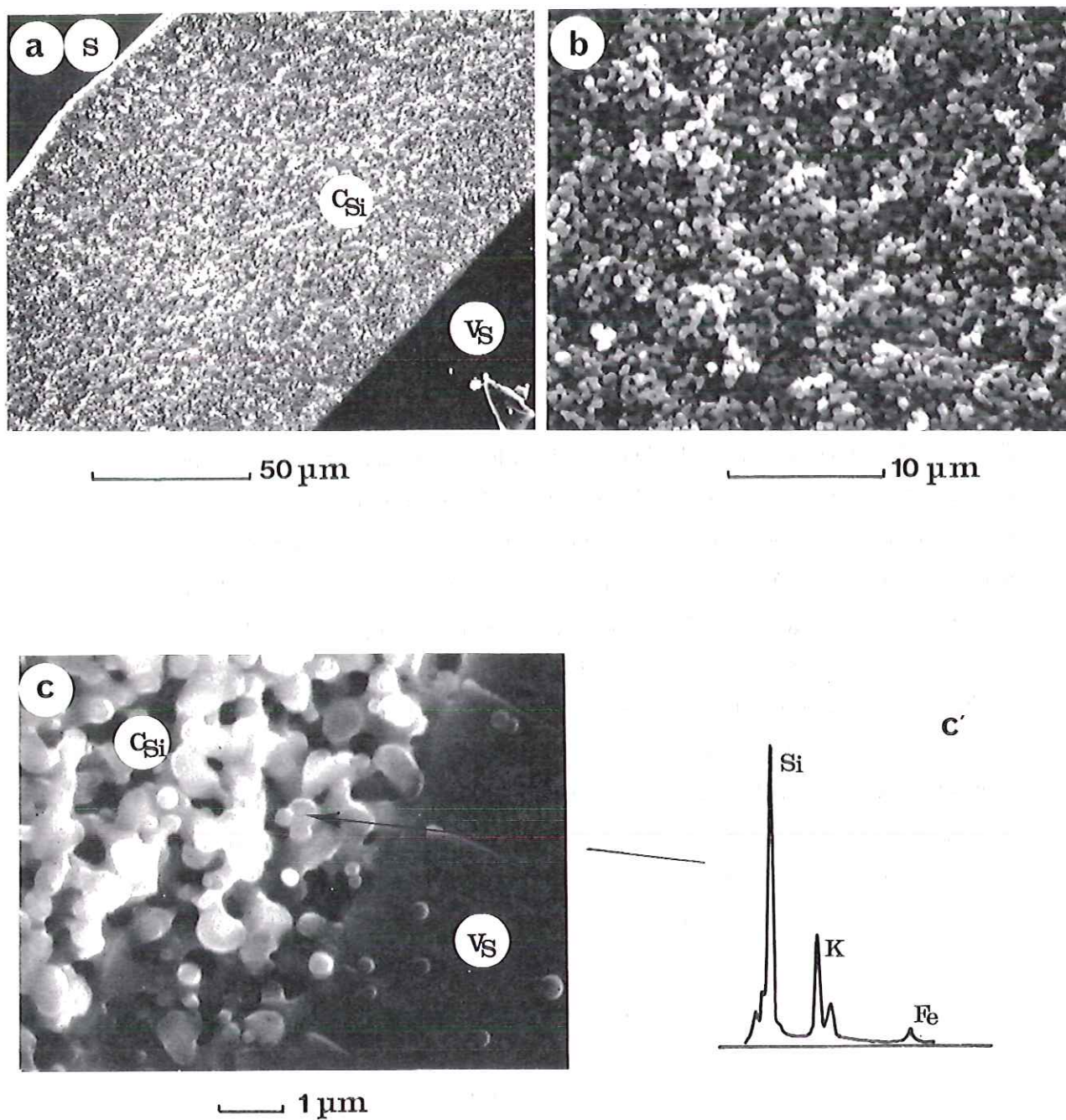


Figure 57

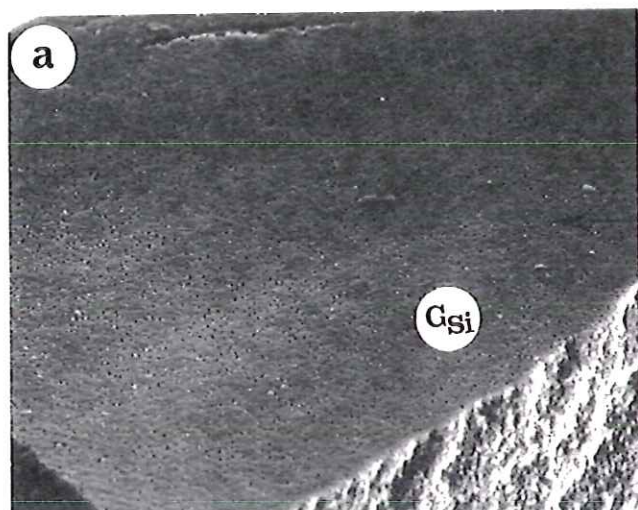
: Morphologie du verre V4 altéré 1h en milieu citrique 2%, observée après métallisation au carbone.

a: succession verre-couche siliceuse

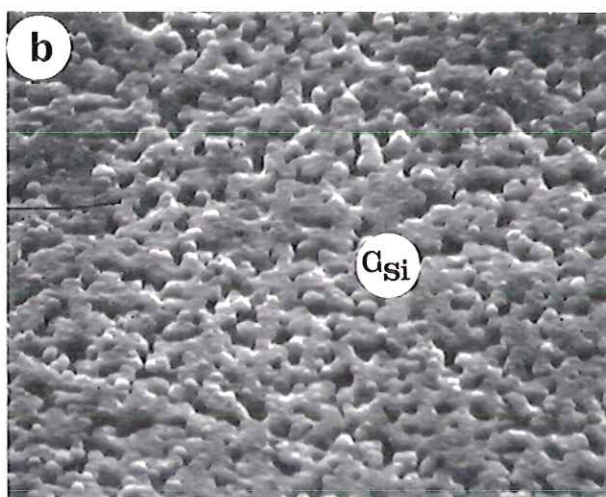
b: vue détaillée de la structure de la couche résiduelle siliceuse

c: sphérules de silice

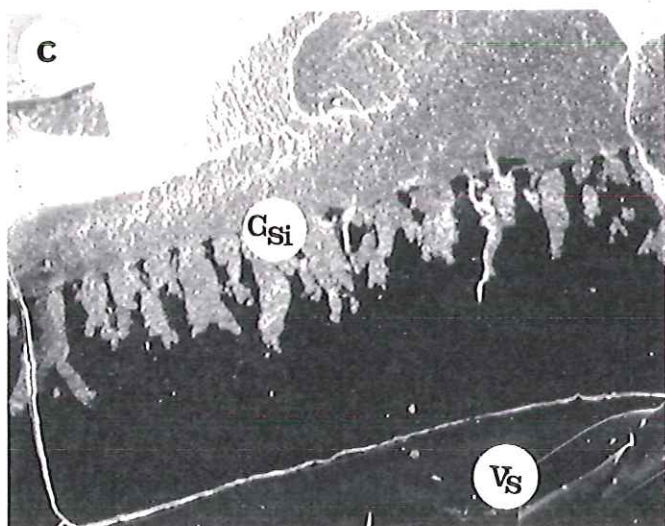
VS: Verre sain; CSi: Couche siliceuse (Si, K, Fe); S: solution



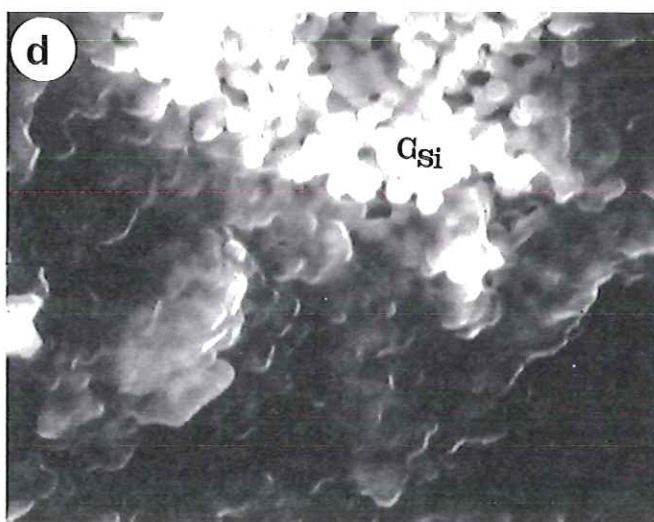
$t = 4h$ ——— 25 μm



————— 5 μm

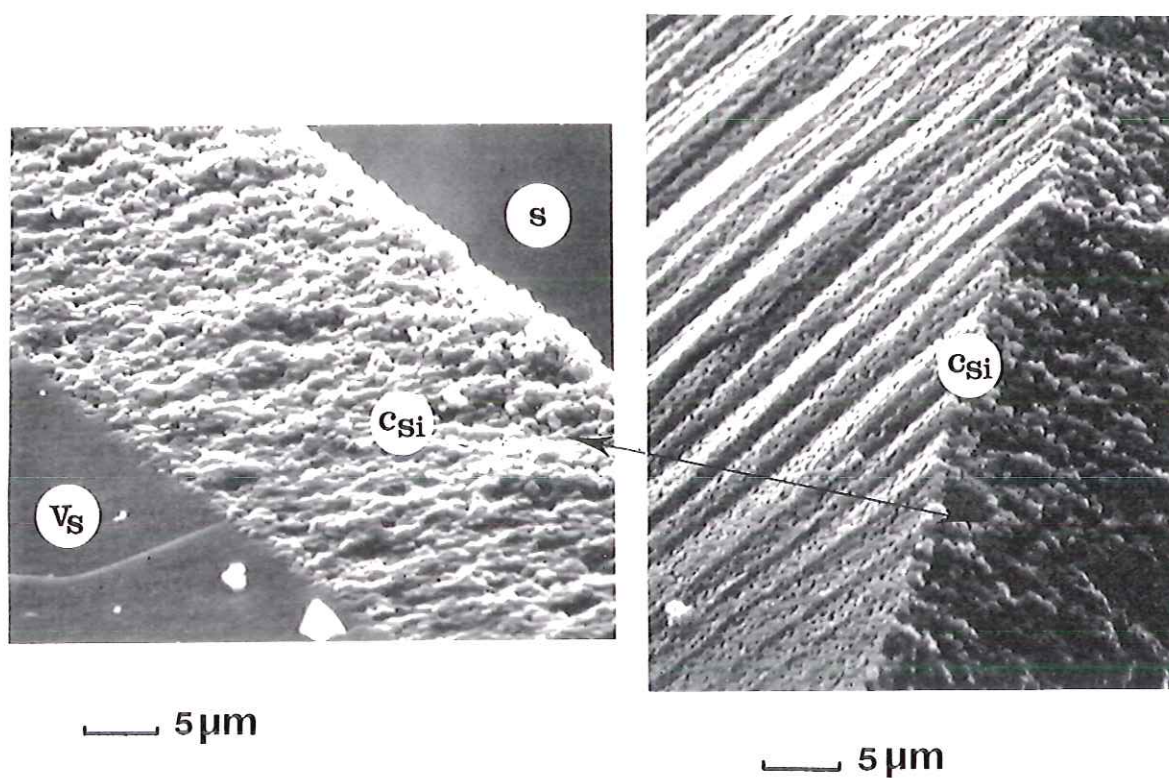


$t = 3j$ ——— 100 μm

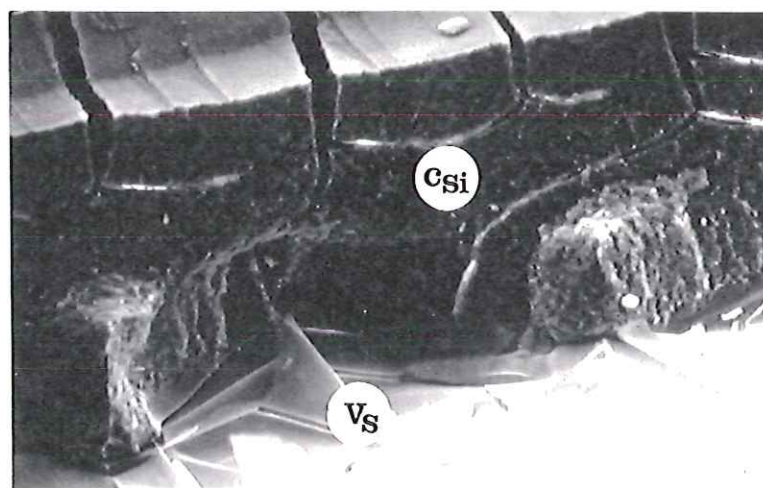


————— 2,5 μm

Figure 58 : Morphologie du verre V4 altéré en milieu citrique 2%
a, b: échéance 4h
c, d: échéance 3j
V: verre sain; C_{Si}: couche siliceuse résiduelle



$t = 4\text{ h}$



$t = 3\text{ j}$

$20\ \mu\text{m}$

Figure 59

: Morphologie du verre V4 altéré en milieu chlorhydrique

a, b: échéance 4h

c: échéance 3j

V_S : Verre sain; C_{Si} : Couche siliceuse; S : solution

	Ca/Si	P/Si	Fe/Si	Al/Si	Mg/Si	K/Si
Témoin	0,64	0,34	0,107	0,08	0,64	0,220
1h	0,32	0,15	0,0	0,10	0,42	0,06
2h	0,50	0,18	0,0	0,10	0,53	0,0

Tableau 48 : Evolution des rapports atomiques Ca/Si, P/Si, Fe/Si, Al/Si, Mg/Si et K/Si du verre V2 altéré en solution citrique 2%.

L'analyse des surfaces altérées en milieu HCl (Tab.49) révèle une forte teneur en fer et

phosphore ($P/Fe=1,0$) suggérant un composé de type $FePO_4 \cdot nH_2O$ (le composé $FePO_4 \cdot 2H_2O$ étant connu).

Potassium et magnésium sont éliminés du profil dès 1h. L'aluminium disparaît à partir de 4h. Enfin, la teneur en calcium décroît régulièrement de 1h à 3j pour atteindre une valeur négligeable ($Ca/Si=0,08$).

	Ca/Si	P/Si	Fe/Si	Al/Si	Mg/Si	K/Si	P/Fe
Témoin	0,64	0,34	0,107	0,080	0,64	0,22	
1h	0,25	0,44	0,42	0,09	0,0	0,0	1,05
4h	0,20	0,68	0,84	0,0	0,0	0,0	0,80
16h	0,17	2,38	2,20	0,0	0,0	0,0	1,08
3j	0,08	1,17	1,09	0,0	0,0	0,0	1,07

Tableau 49 : Evolution des rapports atomiques Ca/Si, P/Si, Fe/Si, Al/Si, Mg/Si et K/Si en surface du verre V2 altéré en solution chlorhydrique

Verre V4

Le lessivage de tous les cations est immédiat en solution citrique de la couche de surface (Tab.50). Le Calcium, l'aluminium, le magnésium et le potassium sont absents de la surface analysée dès l'échéance 1h en milieu HCl (Tab.51). Comme pour le verre V2, l'altération en solution HCl conduit à un enrichissement superficiel notable en fer et phosphore ($P/Fe \neq 1,0$).

	Ca/Si	P/Si	Fe/Si	Al/Si	Mg/Si	K/Si	P/Fe
Témoin	0,48	0,23	0,09	0,11	0,37	0,37	
1h	0,02	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	-
4h	0,02	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	-
16h	0,013	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	-
3j	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	-

Tableau 50 : Evolution des rapports atomiques Ca/Si, P/Si, Fe/Si, Al/Si, Mg/Si et K/Si en surface du verre V4 altéré en solution citrique 2%.

	Ca/Si	P/Si	Fe/Si	Al/Si	Mg/Si	K/Si	P/Fe
Témoin	0,48	0,23	0,09	0,11	0,37	0,37	
1h	0,17	0,59	0,60	0,0	0,0	0,0	1
4h	0,067	0,78	0,86	0,0	0,0	0,0	0,90
16h	0,16	1,42	1,24	0,0	0,0	0,08	1,15
3j	0	1,37	1,17	0,0	0,0	0,0	1,17

Tableau 51 : Evolution des rapports atomiques Ca/Si, P/Si, Fe/Si, Al/Si, Mg/Si et K/Si en surface du verre V4 altéré en solution chlorhydrique

b-3) Evolution des concentrations en solution

Verre V2 (Tab.52 et 53)

Suite à des problèmes analytiques intervenus lors des dosages ICP, nous ne présenterons pas les résultats relatifs aux concentrations en silice, potassium et aluminium mesurées dans les deux solutions d'attaque. Si l'on se réfère aux valeurs des concentrations consignées dans les tableaux 52 et 53, l'élément le plus sensible à la nature de la solution d'attaque est le fer qui atteint au maximum 4 mg/l après 3j d'altération en milieu chlorhydrique.

	P ₂ O ₅	CaO	MgO	Fe ₂ O ₃
1h	78,30	12,45	8,70	25,15
2h	111,60	171,65	121,20	40,11
4h	149,00	229,70	163,60	53,00
16h	180,20	313,50	215,80	70,40
3j	216,20	337,70	234,00	75,00

Tableau 52 : Evolution des concentrations en solution (mg/l) en fonction du temps. Verre V2 altéré en solution citrique 2%.

	P ₂ O ₅	CaO	MgO	Fe ₂ O ₃
1h	7,80	15,80	9,90	1,50
2h	14,40	26,30	17,00	2,40
4h	17,80	33,00	22,00	2,70
16h	28,70	58,60	38,30	3,40
3j	46,80	96,00	67,15	3,90

Tableau 53 : Evolution des concentrations en solution (mg/l) en fonction du temps. Verre V2 altéré en solution chlorhydrique.

Verre V4 (Tab. 54 et 55)

Le dosage ICP de l'aluminium en solution chlorhydrique n'a pu être effectué dans des conditions favorables et c'est pourquoi nous ne présenterons pas ces résultats dans le tableau 55. Comme nous le remarquons précédemment pour le verre V2, le fer est l'élément dont la mobilité est la plus accrue en solution complexante.

	SiO ₂	P ₂ O ₅	CaO	MgO	K ₂ O	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃
1h	66,10	35,60	67,00	30,20	10,50	7,80	2,85
2h	117,00	69,30	122,45	57,45	23,20	15,30	5,80
4h	156,00	96,44	162,30	78,00	34,55	20,40	8,20
16h	160,80	112,00	192,80	93,65	51,65	28,75	14,40
3j	184,60	152,20	265,30	140,55	110,30	53,90	34,70

Tableau 54 : Evolution des concentrations en solution (mg/l) en fonction du temps. Verre V4 altéré en solution citrique 2%.

	SiO ₂	P ₂ O ₅	CaO	MgO	K ₂ O	Fe ₂ O ₃
1h	15,30	6,70	15,40	6,30	11,60	0,62
2h	17,40	8,70	19,60	8,70	12,80	0,90
4h	19,10	10,90	24,90	11,20	13,60	1,07
16h	19,90	19,20	41,80	20,00	15,30	1,70
3j	26,60	26,80	61,50	31,40	28,75	2,70

Tableau 55 : Evolution des concentrations en solution (mg/l) en fonction du temps. Verre V4 altéré en solution chlorhydrique.

b-4) Evolution des pourcentages de perte d'oxydes en solution

Verre V2 (Tab.56 et 57)-Fig.59

La dissolution du verre est totale dès 4h en solution citrique. Les faibles valeurs des pourcentages de SiO_2 , Al_2O_3 et K_2O solubilisés proviennent d'erreurs sur les mesures ICP et ne seront, par conséquent, pas présentés dans ce mémoire. Le changement de milieu se traduit par une perte de masse relative extrêmement faible en solution HCl. Cette dernière atteignant une valeur plateau de 15% à partir de 16h (Tab.57). Confirmant l'étude XPS, le magnésium et le calcium possèdent une mobilité supérieure aux autres éléments. L'aluminium, dans ces conditions, ne présente pas, comme c'est le cas pour le fer, un comportement résiduel.

	% ΔM	% $\Delta\text{P}_2\text{O}_5$	% $\Delta\text{Fe}_2\text{O}_3$	% ΔMgO	% ΔCaO
1h	37,45	32,45	29,20	33,65	34,40
2h	81,20	76,35	76,80	77,40	78,30
4h	100,00	99,00	98,60	101,40	101,70
16h	100,00	98,00	95,70	98,00	101,50
72h	100,00	101,00	98,00	102,00	105,00

Tableau 56 : Pourcentages de perte de masse et d'oxydes du verre V2 altéré en solution citrique 2%

	% ΔM	% $\Delta\text{P}_2\text{O}_5$	% $\Delta\text{Fe}_2\text{O}_3$	% ΔMgO	% ΔCaO
1h	3,50	3,60	1,90	4,20	4,80
2h	4,00	4,60	2,12	5,00	5,55
4h	8,00	9,60	4,10	11,00	11,90
16h	15,30	21,50	4,10	26,00	29,20
72h	14,45	17,00	4,00	22,00	23,20

Tableau 57 : Pourcentages de perte de masse et d'oxydes du verre V2 altéré en solution chlorhydrique

Verre V4 (Tab.58 et 59)-Fig.60

Le comportement du verre V4 soumis à une altération en solution citrique 2% est remarquable en ce sens que le lessivage du phosphore, magnésium et calcium (Tab.58) n'est en rien freiné par l'épaisseur de la couche siliceuse résiduelle. Celle-ci, après observation au microscope électronique à balayage varie de 100 à 400 μm dans l'intervalle 1h-3j.

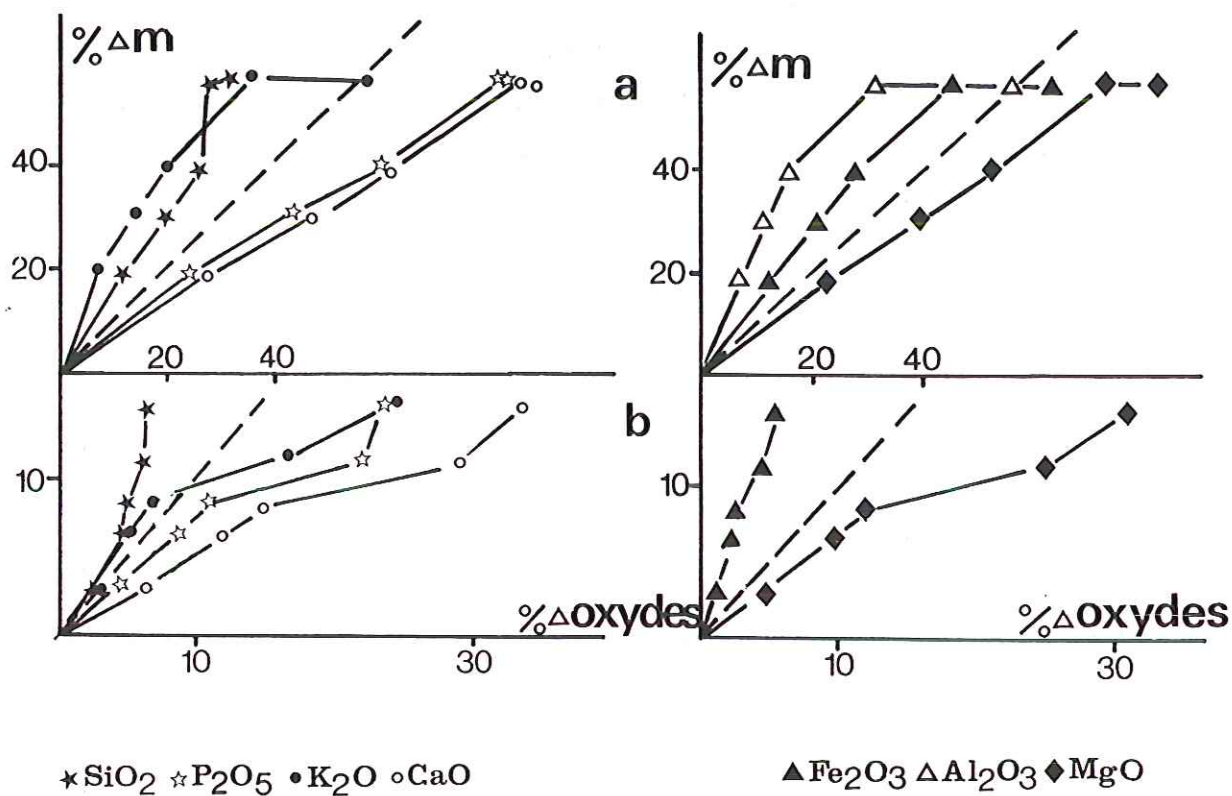


Figure 60 : Corrélation entre la perte de masse relative et les pourcentages d'oxydes solubilisés. Verre V4.
a: Milieu citrique 2%; b: Milieu chlorhydrique

Le potassium, l'aluminium et le fer, beaucoup moins mobiles que les précédents sont cependant extraits de manière significative du verre.

De même que pour le verre V2, la solubilité du verre V4 en solution HCl chute à une valeur de 15% environ (Tab.59). Le ralentissement de la dissolution, comme en témoigne l'analyse XPS, étant concomitant à l'apparition d'un gel P-Fe à la surface de la couche siliceuse.

	% Δ M	% Δ P ₂ O ₅	% Δ Fe ₂ O ₃	% Δ MgO	% Δ CaO	% Δ SiO ₂	% Δ Al ₂ O ₃	% Δ K ₂ O
1h	19,10	23,70	11,40	22,10	27,20	12,10	5,80	6,60
2h	29,95	42,40	20,60	38,70	45,80	19,70	10,85	13,45
4h	39,05	58,22	27,10	51,80	59,90	25,90	15,10	19,80
16h	56,20	79,50	44,90	73,15	83,60	31,40	31,20	34,80
72h	55,40	80,90	63,00	82,20	86,20	27,00	56,40	55,60

Tableau 58 : Pourcentages de perte de masse et d'oxydes du verre V4 altéré en solution citrique 2% .

	% Δ M	% Δ P ₂ O ₅	% Δ Fe ₂ O ₃	% Δ MgO	% Δ CaO	% Δ SiO ₂	% Δ K ₂ O
1h	3,00	4,40	0,90	4,60	6,15	2,70	7,20
2h	6,45	8,60	2,00	9,50	11,80	4,70	5,20
4h	8,25	10,60	2,30	11,90	14,75	5,00	6,90
16h	11,15	21,80	4,20	25,00	29,00	6,20	16,50
72h	14,55	23,70	5,30	30,80	33,50	6,50	24,30

Tableau 59: Pourcentages de perte de masse et d'oxydes du verre V4 altéré en solution chlorhydrique

IV) DISCUSSION GENERALE

A) SYNTHESE DES RESULTATS EXPERIMENTAUX

L'ensemble des données expérimentales exposées dans les paragraphes II, III-A et B permet de schématiser figure 61 les profils d'altération des cinq verres étudiés.

1) Les verres V2 et VF3 se dissolvent selon le mode congruent en solution citrique 2%, les nombreuses cupules de dissolution observées à leur surface attestant d'un contrôle de la dissolution par des réactions de surface (BERNER, 1978b).

L'étude préliminaire de la dissolution du verre VF3 à température et rapport S/V variables a permis, pour les conditions expérimentales ($S/V=0,0165 \text{ cm}^{-1}$; $[Cit]=2\%$) de calculer l'énergie d'activation de la réaction. Egale à $22,1 \text{ kJ. mol}^{-1}$, elle est, dans la gamme de pH 2-2,5, caractéristique d'un contrôle de la dissolution par des réactions de surface ainsi que par le transfert des espèces solubilisées hors de l'interface (GUY, 1989).

L'influence du ligand citrate sur la vitesse initiale de solubilisation du verre VF3 a pu être appréciée par l'étude des mécanismes de dissolution en milieu citrique de concentrations variables (0-0,2-0,5-1 et 2%). Reportée en fonction de la concentration de la solution en acide citrique, la vitesse augmente linéairement du pôle 0% (HCl-pH initial=2,3) au pôle 2%.

A l'échelle de la surface du solide (analyse XPS), la dissolution est sélective vis à vis du calcium, du magnésium et du phosphore. Ce dernier est significativement extrait du profil d'altération pour des concentrations en acide citrique supérieures ou égales à 0,5%. La teneur en fer et aluminium de la surface altérée est identique à celle du verre initial à l'exception des essais réalisés en milieu citrique 0,2% où l'aluminium est reconcentré superficiellement.

Le verre V2, de composition intermédiaire entre le pôle peu soluble (120 bis) et le pôle hypersoluble (VF3), présente une vitesse initiale de dissolution ($40,60 \cdot 10^{-2} \text{ g/h}$) en milieu citrique 2%, supérieure d'un facteur 2 à celle calculée pour le verre VF3 dans les mêmes conditions expérimentales.

Altérés en milieu chlorhydrique, les verres VF3 et V2 développent au contact de la solution une couche résiduelle siliceuse d'épaisseur moyenne de $10 \mu\text{m}$ surmontée

par une zone enrichie en Fe-Al pour le verre VF3 et P-Fe pour le verre V2. Cette dernière, de rapport P/Fe voisin de 1 (composé de type $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), amène au blocage précoce de la dissolution du verre V2. La dissolution, à l'échelle de l'analyse XPS est sélective. Pour le verre VF3, le magnésium est entièrement lessivé de la couche siliceuse résiduelle. Calcium et phosphore sont extraits plus modérément.

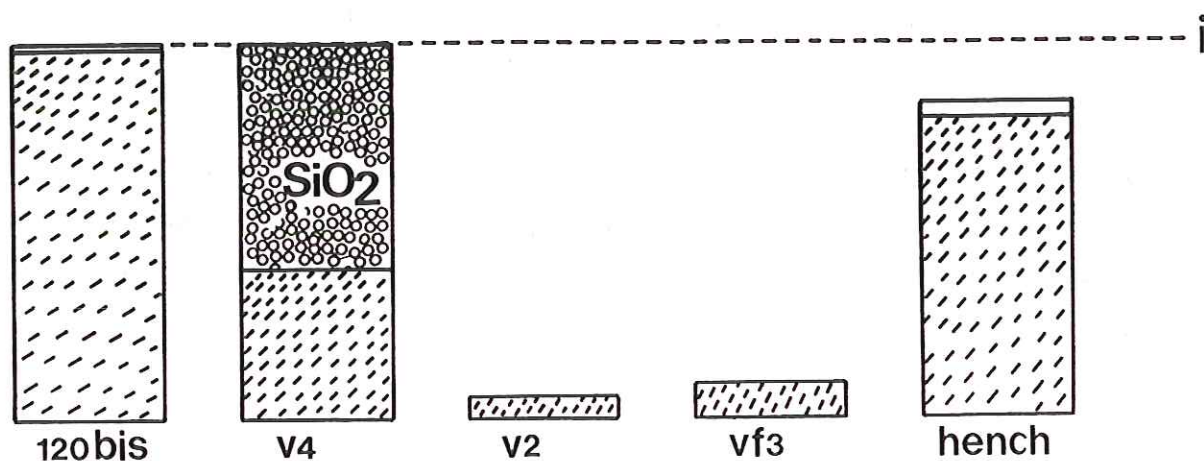
Le magnésium, le potassium et l'aluminium sont éliminés précocement (au plus 1h) du profil d'altération du verre V2. Le calcium, est dans l'intervalle de temps [1h-3j], lessivé progressivement pour atteindre une valeur négligeable.

2) La solubilité du verre 120Bis est très limitée quel que soit le milieu d'attaque. La couche altérée, siliceuse, varie de 1 à 2 μm d'épaisseur entre 1h et 3j d'altération. La dissolution s'effectue selon le mode sélectif.

3) La dissolution du verre de Hench est sélective pour les deux milieux étudiés. Il faut cependant moduler cette observation puisqu'en milieu citrique, le lessivage du calcium, phosphore et sodium est total alors qu'il n'est que partiel en milieu HCl pour les deux premiers cations. Les épaisseurs de verre lessivé sont respectivement de 35 μm et 30 μm au-delà de 4h d'altération dans les solutions H_3Cit et HCl. L'évolution des concentrations en solution des éléments solubilisés, parfaitement linéaire en \sqrt{t} , suggère un mécanisme de dissolution contrôlé par la diffusion du calcium, phosphore et du sodium au travers de la couche siliceuse résiduelle. Le recouvrement de la couche siliceuse par un gel Ca-P-Si amène également à un ralentissement de la cinétique de dissolution du verre de Hench en conditions minérales.

4) Le verre V4, proche par sa composition du verre 120 bis, perd 50% de sa masse initiale après 3j d'altération en solution citrique 2% tout en conservant un volume global identique à celui de l'esquille originelle. La migration de tous les éléments constitutifs du verre (Ca, P, Fe, Al, Mg, K) s'effectue du verre sain vers la solution au travers d'une couche siliceuse de porosité élevée. Celle-ci atteint aux temps les plus longs (3j), une épaisseur de 400 μm . Comme pour le verre V2, l'altération en solution HCl est considérablement ralentie, voire bloquée, par un enrichissement superficiel en fer et phosphore (P/Fe=1).

SOLUTION CITRIQUE 2%



SOLUTION CHLORHYDRIQUE

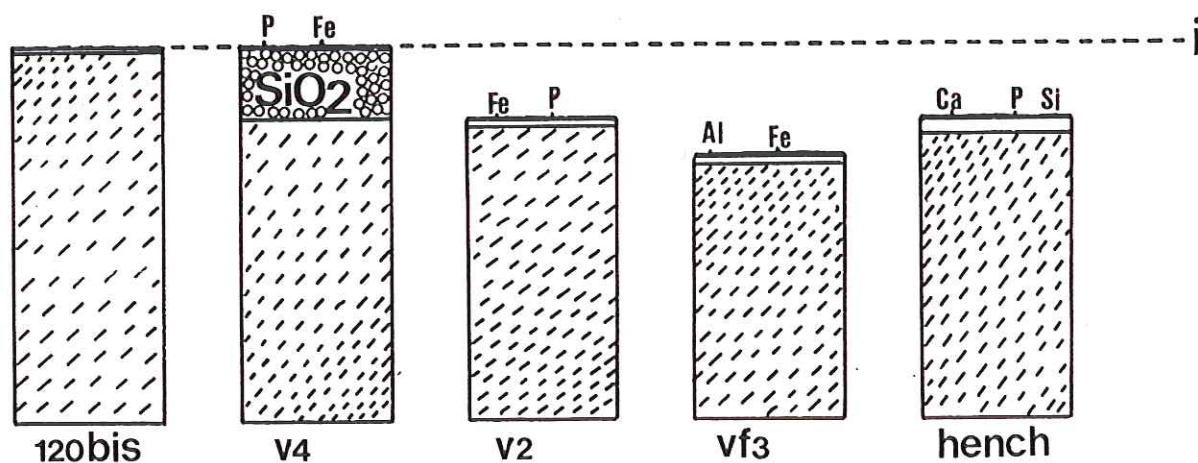


Figure 61

: Schématisation des profils d'altération des cinq verres étudiés (solution citrique 2%- HCl)

i: interface initial verre-solution; ____ : verre modifié.

Les tiretés en diagonale figurent le verre sain.

Les accumulations en (Fe-P), (Fe-Al) et (Si-P-Ca) sont représentées par un trait renforcé.

En conclusion, à l'exception du verre 120bis, la diminution de solubilité des verres étudiés avec le temps, paraît concomitante à l'accumulation en surface d'une couche probablement amorphe de composition (P-Fe), (Fe-Al) ou encore (Ca-P-Si) selon la composition chimique et la structure du verre (OKA, 1980). Ces remarques posent alors le double problème de l'influence de la structure du réseau vitreux ainsi que celle de la présence de ligands organiques dans le milieu d'attaque sur le développement de cette couche. Ce sont ces deux aspects que nous allons maintenant développer.

B) STRUCTURE DES VERRES ETUDIES

a) Apport des méthodes spectrométriques

Cherchant à visualiser l'organisation de l'édifice silicophosphaté relatif à chacun des verres, nous avons, dans ce paragraphe, précisé les compositions selon une terminologie indiquant rapidement les teneurs en silice et phosphore:

VF3: Si30P18; V2: Si35P14; V4: Si40P11; 120bis: Si45P7 et Hench: Si45P6.

Spectrométrie Raman (Fig.62)

Peu appliquée à des verres d'oxydes aussi complexes, cette technique d'étude, effectuée au GIS Minéraux (CNRS Orléans), a été limitée à quatre verres.

Les bandes de fréquence 850-950, 950-1000 et 1000-1100 cm^{-1} définissent respectivement des entités SiO_4 à zéro, deux, et trois oxygènes pontants. D'une manière plus générale, une montée vers les hautes fréquences, traduit l'augmentation de polymérisation de la silice. Présente pour les verres 120 bis (Si45P7) et V4 (Si40P11), la bande 1000-1100 cm^{-1} n'est plus discernable sur les spectres des verres V2 (Si35P14) et VF3 (Si40P11). La disparition des entités fortement polymérisées est conjointe à l'apparition d'une raie à plus basse fréquence (870-878 cm^{-1}), attribuable aux entités SiO_4 isolées. Ces deux observations corroborent le passage continu d'un squelette siliceux très polymérisé (120 bis), à un édifice fragilisé en raison de la présence de groupements SiO_4 isolés (VF3). Cette observation est en bon accord avec les différences de solubilité enregistrées pour ces deux compositions extrêmes. Cependant, l'observation des spectres Raman ne permet pas de

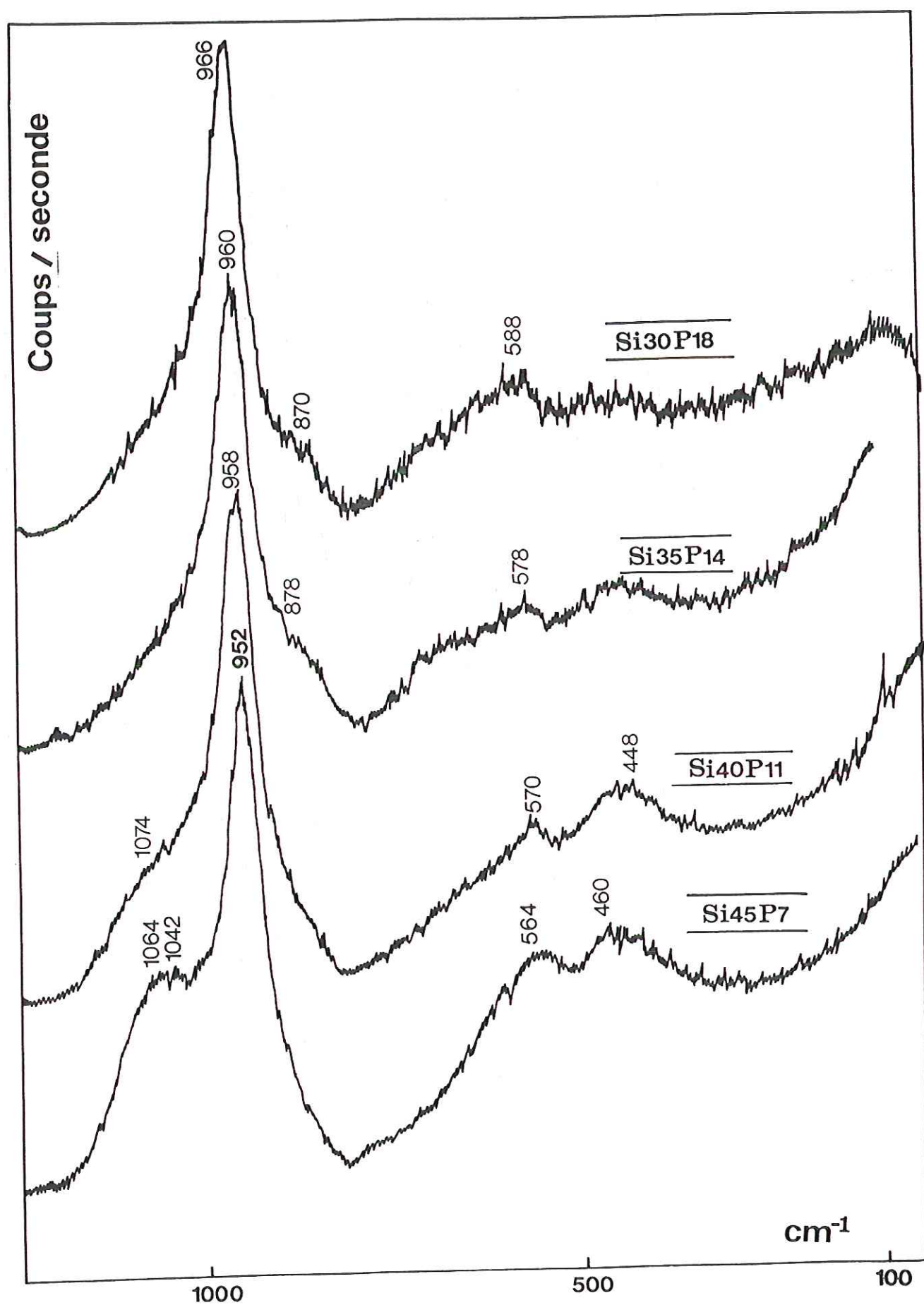


Figure 62 : Spectres Raman des verres 120bis, V4, V2 et VF3

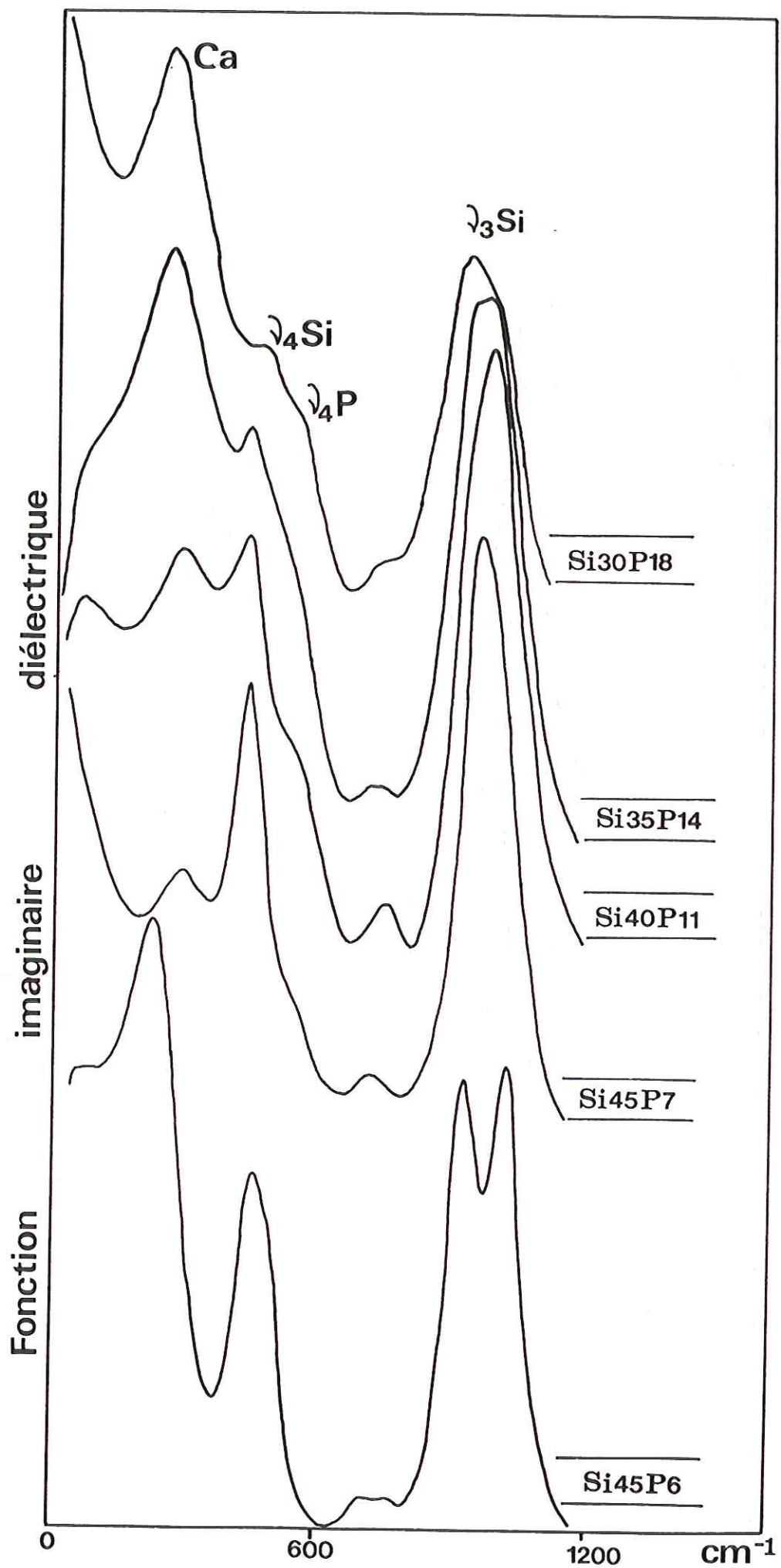


Figure 63

: Fonction imaginaire diélectrique des cinq verres étudiés

différencier la structure des verres V2 et VF3, et par conséquent d'expliquer la plus grande solubilité du verre V2 comparativement à celle du verre VF3.

Spectrométrie infrarouge (Fig.63)

Les spectres de réflexion infrarouge des cinq verres ont été traités au CRPHT d'Orléans.

-Bandes de vibrations de la silice

La position de la bande γ_4 attribuée à la silice se situe dans une gamme de longueurs d'onde comprises entre 410 et 490 cm^{-1} .

La position de la γ_3 de la silice varie de 905 à 1067 cm^{-1} . L'élargissement de cette bande pour le verre Si30P18 pourrait être lié à une participation équivalente du phosphore et de la silice dans le réseau vitreux. Pour le verre Si45P6, le dédoublement de la bande provient du couplage du mode Si-O en deux composants (GERVAIS *et al*, 1987).

Plus précisément, il caractérise la vibration de tétraèdres SiO_4 contenant des oxygènes non-pontants liés à des ions sodium.

-Bandes de vibration du phosphore

La γ_4 du phosphore est absente du spectre du verre Si45P6 (Hench). Positionnée à 560 cm^{-1} , elle se distingue pour les autres compositions par un épaulement plus ou moins net sur la bande γ_4 de la silice.

-Effet du magnésium

L'incorporation massive de magnésium dans un verre est marquée par l'élargissement des bandes situées dans la gamme de longueur d'onde 0 à 600 cm^{-1} .

En conséquence, les élargissements ou les diminutions d'intensité des bandes situées dans ce domaine sont à considérer prudemment.

RPE du fer (Fig.64)

La RPE du fer des verres VF3, V2, V4 et 120 bis, effectuée au CRPHT d'Orléans, permet de rendre compte de la symétrie des atomes proches voisins de l'atome du fer. L'amortissement du spectre RPE du fer de la composition Si45P6 à Si30P18 correspond à la transition d'un état plus ordonné vers un état moins ordonné de l'environnement des atomes voisins de cet élément.

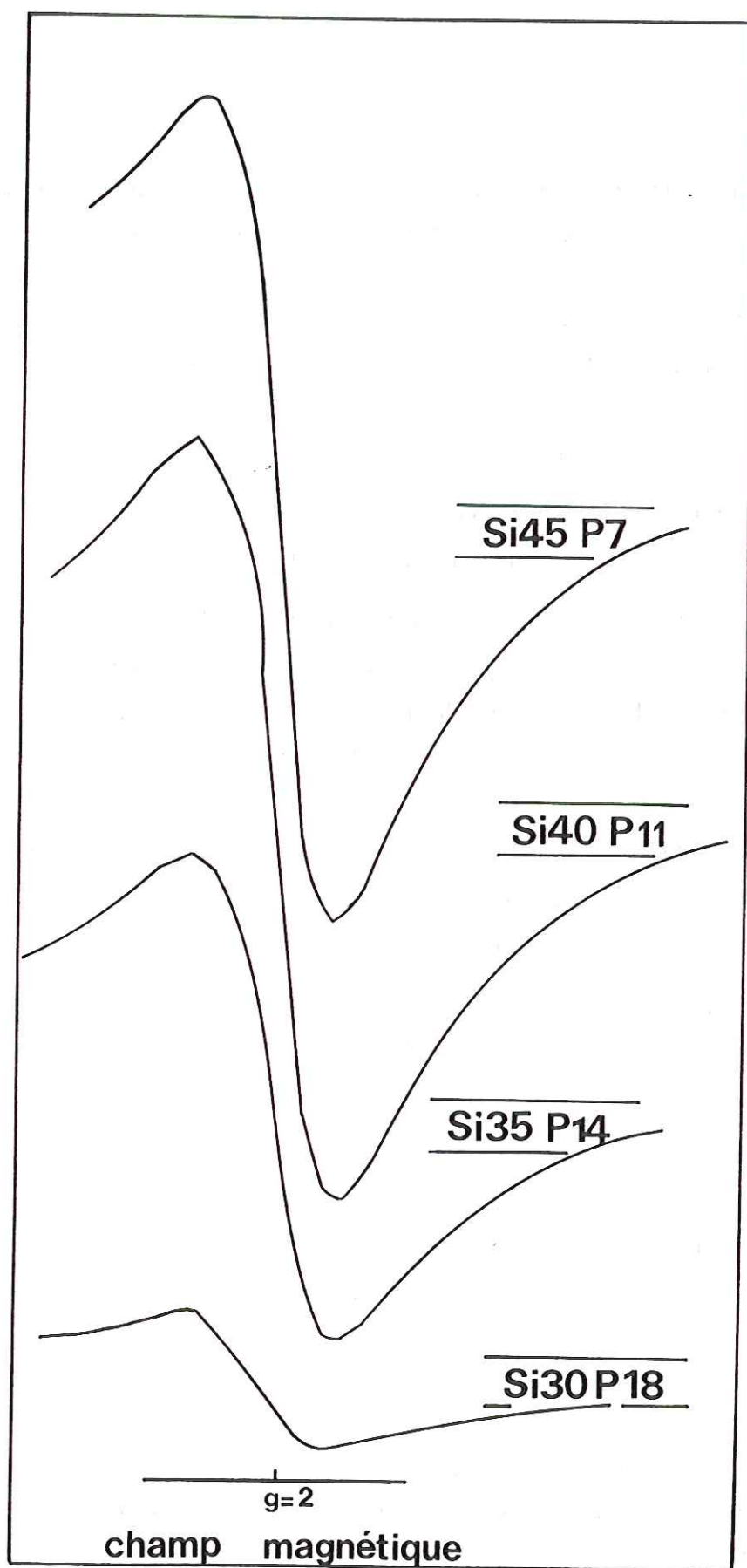


Figure 64 : Spectres RPE des verres 120bis, V4, V2 et VF3

RMN du phosphore (Fig.65)

Les spectres RMN du phosphore, enregistrés au CRPHT d'Orléans pour les verres 120 bis (Si₄₅P₇), V4 (Si₄₀P₁₁), V2 (Si₃₅P₁₄) et VF3 (Si₃₀P₁₈) montrent une parfaite continuité entre les deux pôles extrêmes. Pour les spectres des verres V2, V4 et 120 bis, le système est décrit par un tenseur unique. Le spectre du verre VF3 provient de la somme de deux tenseurs dont le premier est celui défini pour le verre 120 bis.

Au vu des résultats de la spectrométrie RMN, il apparaît sans équivoque un passage graduel et continu du verre 120 bis au verre VF3 d'un environnement isotrope du phosphore, vers un environnement anisotrope.

La très grande asymétrie du tétraèdre PO₄ peut alors résulter:

- d'oxygènes engagés dans des liaisons autres que P-O-P,
- de la présence plus ou moins massive de fer qui conduit à l'élargissement et au déplacement des raies.

Essai d'interprétation

1) Les méthodes spectrométriques appliquées à chacun des verres indiquent le passage d'une structure moins polymérisée du pôle 120bis au pôle VF3. Dans cette optique, la structure du verre peu soluble 120 bis peut-être décrite par un réseau de tétraèdres SiO₄, englobant des chaînes disséminées de tétraèdres PO₄. A faibles teneurs, les groupements phosphatés ne peuvent participer à la formation de la charpente vitreuse et augmentent le degré de polymérisation de la silice par leur association avec des cations modificateurs (DUPREE *et al*, 1988).

2) Couplée aux données Raman, la RMN du phosphore du verre VF3 (Si₃₀P₁₈) suggère l'existence de liaisons autres que Si-O-Si.

La faible durabilité chimique de ce verre, dans nos conditions expérimentales, peut alors résulter de la désagrégation rapide de l'édifice vitreux due à la rupture de liaisons Si-O-P, plus facilement hydrolysables que des liaisons Si-O-Si.

3) La parfaite continuité des spectres IR, RMN et RPE du pôle peu soluble au pôle hypersoluble pose le problème de la solubilité plus grande du verre V2 par rapport aux verres VF3 et V4, malgré une composition et vraisemblablement une structure intermédiaire.

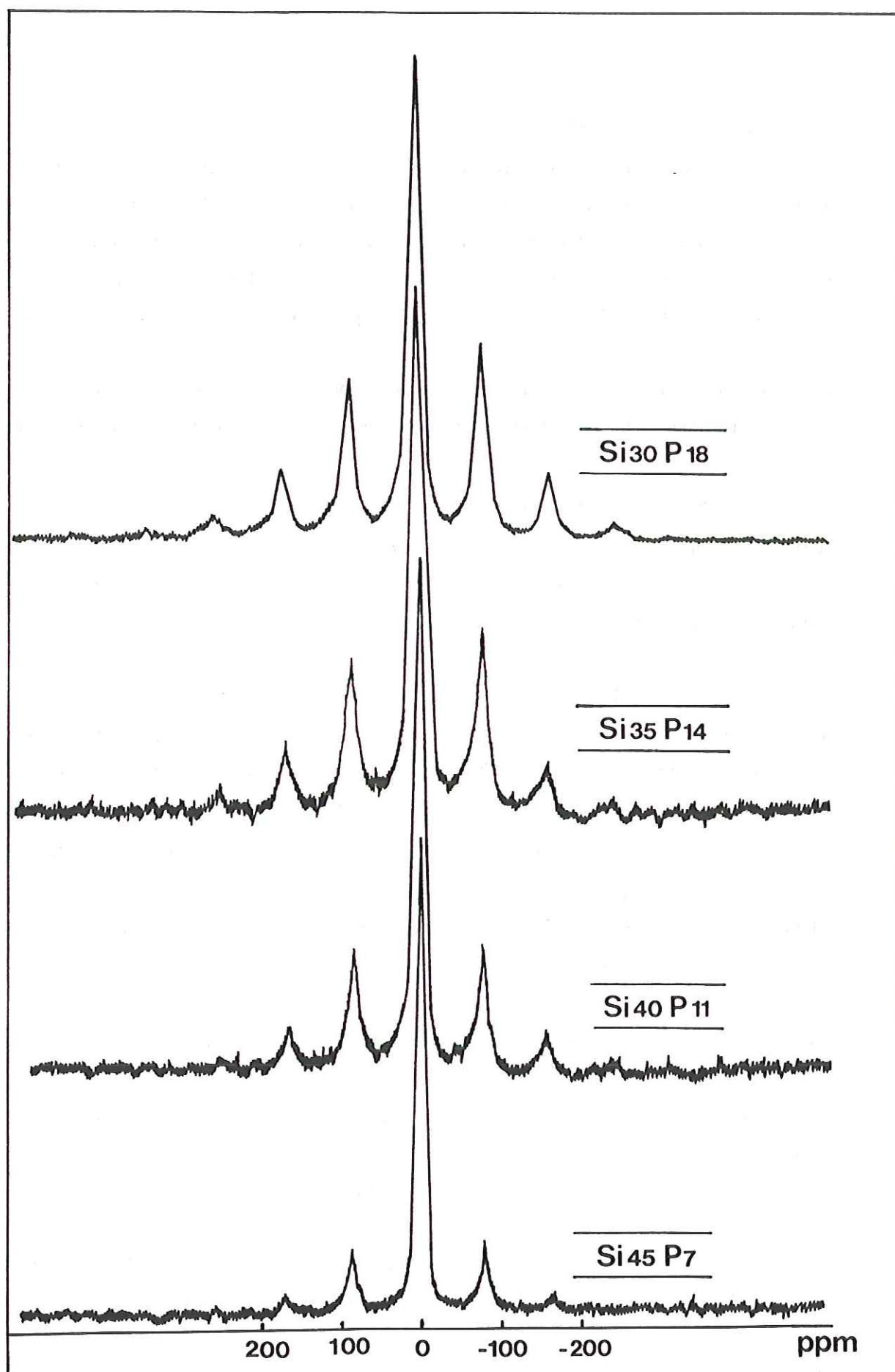


Figure 65 : Spectres RMN du phosphore des verres 120bis, V4, V2 et VF3.

b) Nombre d'oxygènes non-pontants

Dans un verre binaire d'oxydes ($\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O}$), les atomes d'oxygène ont deux statuts possibles:

-oxygènes pontants, lorsque chacun d'eux est engagé dans une liaison covalente avec deux atomes de silicium.

-oxygènes non-pontants lorsqu'ils participent à une liaison covalente avec un atome de silicium et à une liaison ionique avec un atome de sodium.

En considérant que l'atome de silicium peut-être substitué par le fer, l'aluminium et le phosphore (WESTMAN, 1960), le nombre d'oxygènes non-pontants sera calculé par tétraèdre de formateur selon l'expression:

$$\text{NOnp/T} = 1/T \sum n M_i^{n+} \quad (\text{MYSEN, 1988})$$

avec n: charge du cation modificateur

M_i^{n+} : pourcentage molaire de cations modificateurs

T: pourcentage molaire de tétraèdres de formateurs

Dans l'hypothèse du transport au sein de la matrice vitreuse de protons par la diffusion de molécules d'eau, ces derniers réagissent préférentiellement avec les oxygènes non-pontants selon la réaction:



En conséquence, un verre sera d'autant plus réactif à la solution d'attaque que sa teneur en oxygènes non-pontants sera élevée (ERNSBERGER, 1980).

Les compositions chimiques des cinq verres étudiés, exprimées en pourcentages molaires d'oxydes sont présentées dans le tableau 60.

	SiO ₂	CaO	MgO	P ₂ O ₅	K ₂ O	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	Na ₂ O
120 bis	51,30	18,74	8,48	3,35	12,78	2,00	3,30	0,075
V4	44,16	21,30	16,42	5,13	8,20	2,05	2,33	0,42
V2	37,84	24,14	24,14	5,87	3,91	1,95	1,30	0,84
VF3	31,30	25,70	31,05	7,92	-	2,14	0,66	1,20
Hench	46,16	26,92	-	2,60	-	-	-	24,31

Tableau 60 : Composition chimique des verres 120 bis, V4, V2, VF3 et Hench exprimée en pourcentages molaires.

Le calcul du nombre d'oxygènes non-pontants a été effectué, à partir des compositions chimiques des cinq verres groupées dans le tableau 60, selon la formule proposée par MYSEN (1988).

Le rapport NONp/T augmente du pôle 120bis au pôle VF3 (Tab.61). Couplée aux méthodes spectrométriques, cette observation confirme la diminution du degré de polymérisation de la silice du verre 120bis au verre VF3.

	120bis	V4	V2	VF3	Hench
NONp/T	1,17	1,46	1,90	2,20	2,00

Tableau 61 : nombre d'oxygènes non-pontants calculé pour les cinq types de verres

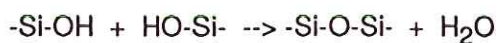
La corrélation entre le pourcentage de perte de masse et le rapport NONp/T est raisonnable. Toutefois, le verre de Hench a une solubilité qui ne dépasse pas 30% en solution citrique 2%. En outre, V2 est plus soluble que V4 et VF3.

c) Conclusions générales

L'ensemble des méthodes d'études spectrométriques, couplé au calcul du nombre d'oxygènes non-pontants, amène à distinguer quatre types de structure vitreuse correspondant à des réactivités distinctes:

1) Le verre 120bis se caractérise par un réseau silicaté pur qui inclut des chaînes phosphatées. Le degré de polymérisation de la silice est élevé, comme en atteste le rapport NONp/T faible et la présence d'entités fortement polymérisées (Raman). La durabilité chimique d'un tel édifice est renforcée par l'incorporation de Fe_2O_3 et Al_2O_3 . L'ajout de ligands organiques dans le milieu d'attaque n'influe pas sur la solubilité du verre qui demeure très limitée en solution citrique 2%.

2) Le verre de Hench est constitué par un assemblage continu de tétraèdres SiO_4 dont le degré de polymérisation est abaissé par une forte teneur en cations modificateurs et dans lequel les tétraèdres PO_4 sont disséminés. Après extraction du phosphore, du calcium et du sodium, la condensation de la silice selon la réaction:



nous paraît constituer le facteur limitant de la dissolution du verre dans les deux solutions d'attaque.

3) Le squelette du verre VF3 est probablement silicophosphaté. Plus facilement polarisables que les liaisons Si-O-Si, les liaisons Si-O-P fragilisent le réseau en conditions acides. A l'effet du phosphore s'ajoute probablement une contribution du magnésium qui entre dans la composition avec une teneur de 30% molaires, et dont le rôle partiel de formateur peut-être suspecté en l'état actuel des connaissances (C. Orale F. GERVAIS).

4) Enfin, les verres V2 et V4, au vu des données spectrométriques, auraient une structure proche de celle du verre VF3 pour le premier, et de celle du verre 120bis pour le second.

En définitive, si la solubilité modérée du verre de Hench paraît explicable au vu d'un raisonnement structural, l'existence d'un maximum de solubilité (Verre V2) dans la série de mélanges allant du pôle VF3 (Si30P18) au pôle 120 bis (Si45P7) reste mystérieuse.

C) COMPLEXATION DE SURFACE

a) Aspects théoriques

Pour des oxydes ou des silicates peu solubles, la vitesse de dissolution est contrôlée par des réactions de surface et par conséquent, dépend de son état chimique. Des études menées sur l'altération du corindon (STUMM *et al*, 1980; 1983; 1985-ZUTIC *et al*, 1984 et FURRER *et al*, 1983, 1986; SCHINDLER *et al*, 1976 a,b), de l'hématite (ZINDER *et al*, 1986) et de l'anorthite (AMRHEIN *et al*, 1988) s'accordent pour définir la vitesse de dissolution d'un minéral (R_T) comme étant la somme des vitesses de dissolution liées au taux de protonation (R_H) et à la complexation anionique de surface (R_L).

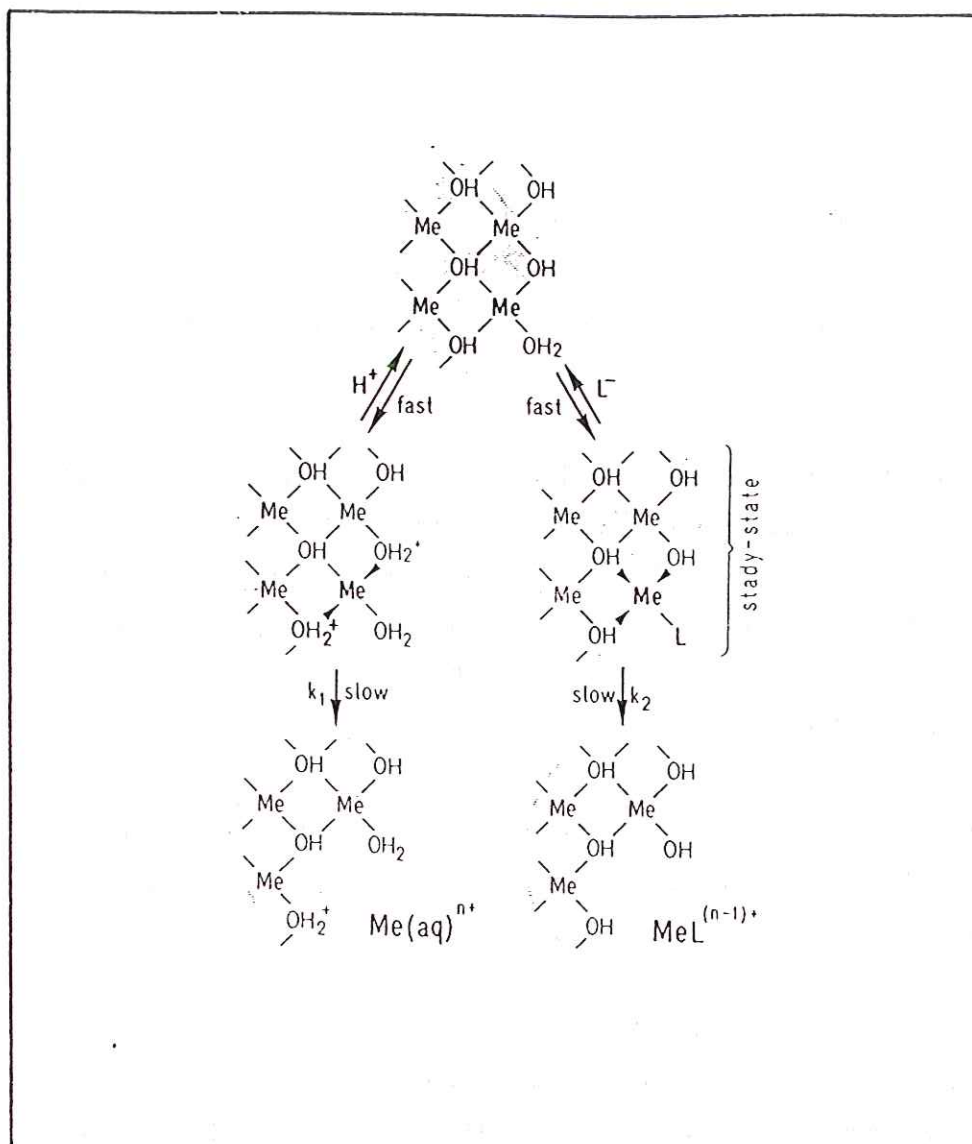
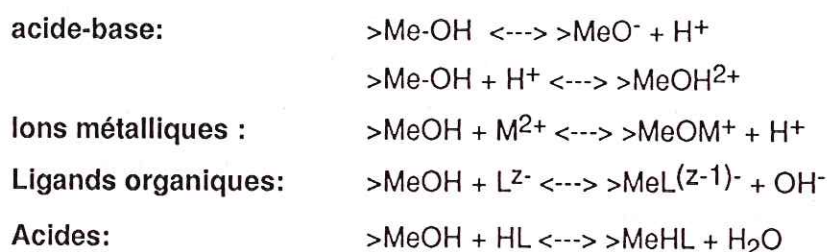


Figure 66

: Réactions de surface contrôlant la vitesse de dissolution d'un oxyde. Réactions de protonation (à gauche) et d'adsorption de ligands (à droite) déterminant la vitesse d'extraction d'un ion métallique (STUMM *et al*, 1983).

a-1) Réactivité de la surface: rappels

Mis au contact d'une solution aqueuse, la surface d'un oxyde adsorbe des molécules d'eau. Ce phénomène est rapide pour les oxydes de fer et d'aluminium, et lent pour la silice (SCHINDLER, 1981). La dissociation des molécules d'eau amène au recouvrement de la surface par des groupements hydroxylés. Ces derniers peuvent être considérés comme des composés amphotères susceptibles de réagir avec des ions H^+ , OH^- , métalliques ou des ligands organiques selon les réactions :



a-2) Dissolution initiée par l'adsorption de protons

En l'absence de ligands organiques complexants, la vitesse de dissolution d'un oxyde est proportionnelle au taux de protonation de sa surface. L'adsorption de protons sur les sites hydroxyles (Fig. 66), ou les atomes d'oxygène proches de la surface, induit la polarisation de la liaison métal-oxygène. Sa rupture, entraînant l'extraction de l'ion métallique, est alors facilitée. La vitesse de dissolution, contrôlée par la vitesse d'extraction des ions métalliques est directement proportionnelle à la concentration de protons adsorbés à la surface:

$$R_H = k_H (C_H^S)^n$$

avec R_H : vitesse de dissolution liée au taux de protonation

k_H : constante de dissolution

$(C_H^S)^n$: concentration de protons adsorbés

Les travaux de STUMM et collaborateurs (1983, 1985) montrent que le coefficient n , représentant l'ordre de la réaction par rapport à la concentration en protons adsorbés, est égal au degré d'oxydation de l'ion métallique.

a-3) Dissolution initiée par l'adsorption de ligands

L'altération des minéraux primaires dans les sols par des eaux chargées en matière

organique est un phénomène lié à l'interaction minéral-acides organiques de faible poids moléculaire (MANLEY *et al*, 1986).

Réciproquement, la cristallisation de certains minéraux peut-être inhibée par la présence d'acides organiques (NG KEE KWONG *et al*, 1977, 1979; WEIR *et al*, 1953). Présents dans les solutions du sol, les acides citrique, oxalique, tartrique et salicylique (RAZZAGHE *et al*, 1975, 1979 ; BRUCKERT, 1970; TIPPING, 1980; EARL *et al*, 1979), sont des chélatants forts de l'aluminium et du fer. De même que les oxydes de fer et d'aluminium, les minéraux tels que les feldspaths (MAST *et al*, 1987; BERNER *et al*, 1979; HUANG *et al*, 1970, 1972; CORRENS *et al*, 1963; ANTWEILER *et al*, 1983) voient leur vitesse de dissolution accélérée en présence d'acides organiques.

Le mécanisme de dissolution, initié par les ligands organiques (Fig. 66), diffère de celui présenté pour les protons en ce sens que la cinétique est d'ordre 1 par rapport à la concentration de surface C_L^S . La substitution du groupe hydroxyle de surface par un ligand produit une augmentation des charges négatives dans la sphère de coordination des cations. Induisant la polarisation de la liaison Me-O, l'extraction du métal est alors favorisée.

$$R_L = k_L (C_L^S)$$

La vitesse de dissolution, dans l'hypothèse d'adsorption de protons et de ligands sur des sites différents, résulte en l'addition des composants R_H et R_L (ZINDER *et al*, 1986).

$$R_T = R_H + R_L$$

b) Vitesse d'avancement du front réactionnel

Dans cette partie, ayant déterminé la vitesse d'avancement du front réactionnel, nous estimerons R_H et nous montrerons la dépendance d'ordre 1 de R_L par rapport au ligand citrate.

La vitesse d'avancement du front réactionnel, c'est à dire le recul de l'interface initial au cours du temps, ne peut-être convenablement déterminée que pour les verres dont la dissolution n'est pas sélective. En conséquence, seuls les verres VF3 et V2 feront l'objet de la modélisation dont nous présentons le développement ci-dessous.

b-1) Modélisation géométrique

Le modèle, très simple, consiste à exprimer la perte de masse relative d'un solide en fonction du temps pour une vitesse constante de recul de l'interface initial.

L'adéquation des résultats expérimentaux à ce modèle montre sa validité et permet le calcul de cette vitesse. Cette dernière ne pouvait être obtenue simplement à partir des courbes cinétiques du fait de l'importante variation de surface des esquilles.

Naturellement, elle est égale à la vitesse initiale définie par la tangente à l'origine.

Compte-tenu de la géométrie des esquilles de verre, la vitesse d'avancement du front réactionnel a été admise comme étant celle d'un parallélépipède soumis à une dissolution isotrope et régulière au cours du temps.

Calcul de la surface au temps (t)

La surface d'un parallélépipède d'arêtes $2x_0$, $2y_0$, $2z_0$ est:

$$S_0 = 8 \cdot B \cdot x_0^2$$

en posant, $y_0 = Kx_0$, $z_0 = K'x_0$ et $B = K + K' + KK'$.

Au temps (t), la surface du parallélépipède est exprimée par:

$$S(t) = 2[2x^2y + 2x^2z + 2y^2z]$$

Pour une dissolution isotrope et régulière, les arêtes vaudront au temps t:

$$x = x_0 - vt, \quad y = y_0 - vt \quad \text{et} \quad z = z_0 - vt$$

avec v, vitesse d'avancement du front réactionnel.

Remplaçant x, y et z par leurs valeurs respectives, l'expression finale de la surface au temps (t) s'écrit:

$$S(t) = S_0 [1 - 2A(vt)/B x_0 + 3(vt)^2/B x_0^2]$$

On voit que la surface réactionnelle évolue selon une équation de type parabolique. avec $A = 1 + K + K'$ (Cette expression sera utilisée au paragraphe b-2)

Calcul de la perte de masse au temps (t)

On la détermine à partir de la perte de volume, c'est à dire la différence entre le volume final et le volume initial du parallélépipède.

$$d(pV) = V_f - V_i = [(2x - 2dx)(2y - 2dy)(2z - 2dz)] - 8KK'x^3$$

Pour une dissolution isotrope et régulière, $dx=dy=dz=-vdt$. Ainsi, après simplification, l'expression de la perte de volume devient:

$$d(pV) = 8 v (xy + yz + xz) dt$$

ou encore

$$d(pV) = 8 v [3(vt)^2 - 2A x_0 (vt) + x_0^2 B] dt$$

La densité d'un corps de volume (V) et de masse (M) étant $r=M/V$, la perte de masse $d(pm)$ vaut donc:

$$d(pm) = 8 r v [3(vt)^2 - 2A x_0 (vt) + x_0^2 B] dt$$

La perte de masse au temps (t) provient de l'intégration de l'équation précédente

$$pm(t) = 8 r v [v^2 t^3 - A x_0 v t^2 + x_0^2 B t]$$

Expression approchée de la perte de masse relative

La perte de masse rapportée à la masse initiale équivaut à la perte de masse relative:

$$pmr(t) = pm(t)/m_0 = (1/KK') \cdot [(vt/x_0)^3 - A (vt/x_0)^2 + B (vt/x_0)]$$

$$pmr(t) = (A^3/27KK') \cdot (3B/A^2)[3(3vt/A x_0) - 3(A^2/3B)(9/A^2)(vt/x_0)^2 + (A^2/3B)(27/A^3)(vt/x_0)^3]$$

Avec $(A^2/3B)$ voisin de 1, l'expression se simplifie en:

$$pmr(t) \approx (AB/9KK')[3(3vt/A x_0) - 3(3vt/A x_0)^2 + (3vt/A x_0)^3]$$

Ceci équivaut encore à:

$$pmr(t) \approx (AB/9KK')[1 - (1 - 3vt/A x_0)^3]$$

b-2) Application aux résultats expérimentaux

Hypothèses:

- L'épaisseur moyenne des esquilles ($2x_0$) est estimée à 1 mm.
- Les dimensions de l'esquille $2y_0$ et $2z_0$ sont considérées comme équivalentes.

Déoulant de ces deux hypothèses, A, B et KK' ont pour valeurs respectives:

$$A = 1 + 4y_0, B = A - 1 + 4y_0^2, KK' = K^2 = (2y_0)^2$$

avec $y_0 = \sqrt{S}/2$

S: surface de l'esquille en mm^2 .

Le tracé des courbes $y = (1 - 9 K^2 \text{pmr}(t)/AB)^{1/3}$ en fonction du temps donne des droites dont les pentes sont directement liées à la vitesse (v) d'avancement du front réactionnel par:

$$v = a (A x_0 / 3) \quad \text{en mm/h}$$

Les cinq droites correspondant à chacune des solutions d'attaque et leurs équations respectives sont regroupées figure 67 pour le verre VF3 et figure 68 pour le verre V2.

b-3) Influence de la concentration d'acide sur la vitesse d'avancement du front réactionnel

La vitesse d'avancement du front réactionnel est systématiquement plus élevée pour le verre V2 que pour le verre VF3, quel que soit le milieu d'attaque. Représentée figures 69 et 70, elle augmente régulièrement en fonction de la concentration en acide citrique. Les valeurs des vitesses initiales de dissolution du verre VF3 ont été reportées sur la figure 69. Comme nous le remarquons au paragraphe (b), elles sont proches des vitesses d'avancement du front réactionnel.

La relation entre (v) et $[\text{Cit}]$ est de la forme:

$$v = v_{\text{HCl}} + k [\text{Cit}] \quad (\text{mm/h})$$

avec v_{HCl} : vitesse d'avancement du front réactionnel en milieu HCl (pH initial=2,1)

k: constante en $\text{mm} \cdot [\text{Cit}]^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$; $[\text{Cit}]$: % d'acide citrique

La cinétique de la réaction de dissolution pour les deux verres est donc d'ordre 1 par rapport à la concentration d'acide citrique en solution pour les deux verres étudiés.

b-4) Influence de la composition de la couche de surface

L'enrichissement de la surface en fer et aluminium est un facteur limitant de la cinétique de dissolution du verre VF3 en milieu chlorhydrique. En solution citrique, la vitesse d'avancement du front réactionnel est multipliée par un facteur 5 entre 0,2% et 2% alors que les rapports de surface Fe/Si et Al/Si sont pratiquement constants. La dissolution du verre dans ces conditions n'est donc pas sous le contrôle des concentrations surfaciques en fer et aluminium (Fig.71a,b).

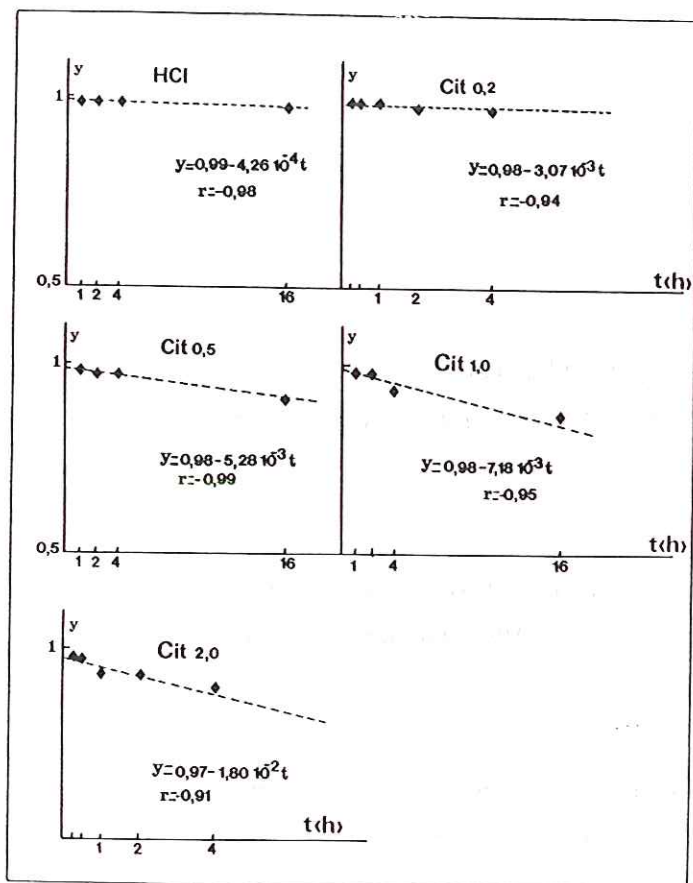


Figure 67 : Représentation graphique de l'expression $y = (1 - 9KK'p_{mr}(t)/AB)^{1/3}$ en fonction du temps. Détermination de la vitesse d'avancement du front réactionnel dans les cinq solutions d'attaque. Verre VF3.

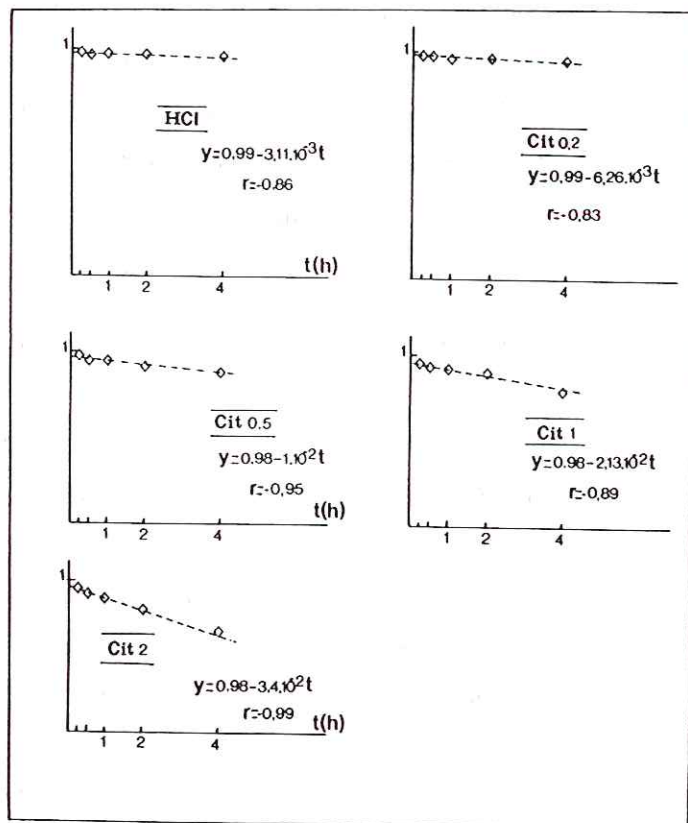


Figure 68 : Représentation graphique de l'expression $y = (1 - 9KK'p_{mr}(t)/AB)^{1/3}$ en fonction du temps. Détermination de la vitesse d'avancement du front réactionnel dans les cinq solutions d'attaque. Verre V2.

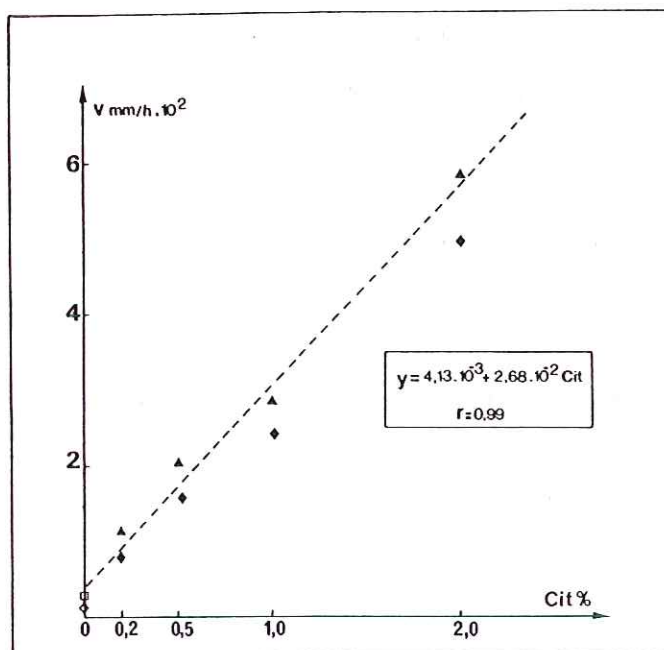


Figure 69

: Corrélation entre la vitesse d'avancement du front réactionnel et la concentration d'acide citrique. Verre VF3. Le point HCl est figuré par un carré. Les vitesses initiales de dissolution sont représentées par des losanges.

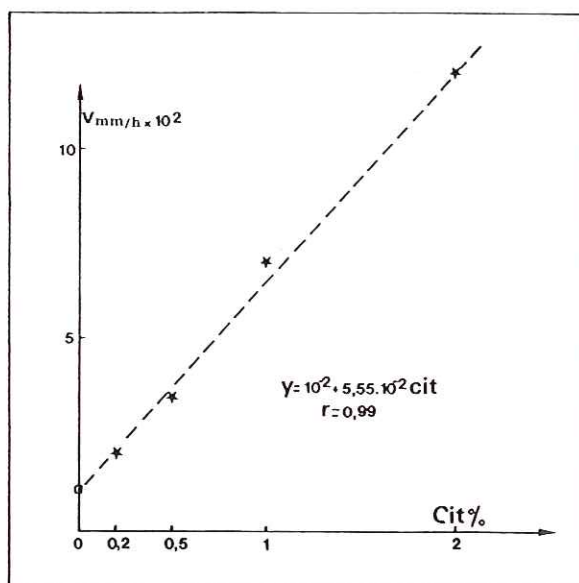


Figure 70

: Corrélation entre la vitesse d'avancement du front réactionnel et la concentration d'acide citrique. Verre V2. Le point HCl est figuré par un carré.

En milieu chlorhydrique, la dissolution du verre V2 est fortement ralentie, voire bloquée par un gel de surface de composition (P-Fe).

La vitesse d'avancement du front réactionnel du verre V2 est, en milieu citrique, supérieure d'un facteur 5 à celle du verre VF3. Compte-tenu d'une structure comparable des verres VF3 et V2, seule une variation de composition de surface peut expliquer la différence de comportement des deux verres dans les mêmes conditions expérimentales. Les concentrations surfaciques en fer et aluminium du verre V2 après altération en milieux citriques 0,2, 0,5, 1 et 2% ont été déterminées par analyse XPS. Les valeurs sont reportées dans les tableaux 62 et 63.

	Témoin	Cit 0,2%	Cit 0,5%	Cit 1%	Cit 2%
Al/Si	0,08	0,08	0,11	0,08	0,10
Fe/Si	0,10	0,0	0,0	0,0	0,0

Tableau 62 : Evolution des rapports atomiques Al/Si et Fe/Si en surface du verre V2 altéré 1h en solutions citriques.

	Témoin	Cit 0,2%	Cit 0,5%	Cit 1%
Al/Si	0,08	0,08	0,07	0,03
Fe/Si	0,10	0,0	0,0	0,0

Tableau 63 : Evolution des rapports atomiques Al/Si et Fe/Si en surface du verre V2 altéré 4h en solutions citriques.

Si l'on compare la composition de surface des verres VF3 (Fig. 71a et b) et V2 (Tab. 62 et 63) altérés en milieux citriques, il apparaît que les concentrations surfaciques en aluminium et fer sont supérieures pour le premier. L'absence du fer en surface du verre V2 peut expliquer la plus grande solubilité de celui-ci comparativement à celle de VF3.

c) Cinétique de dissolution de la silice

c-1) Modèle de BARKATT (1985)

En mode statique, pour la dissolution d'un verre en solution aqueuse non renouvelée, la variation de la concentration de silice dans le lixiviat s'écrit:

$$d(C_{Si})/dt = [k_1 S(t)/V - k_3 C_{Si}(t) S(t)/V] \quad (1)$$

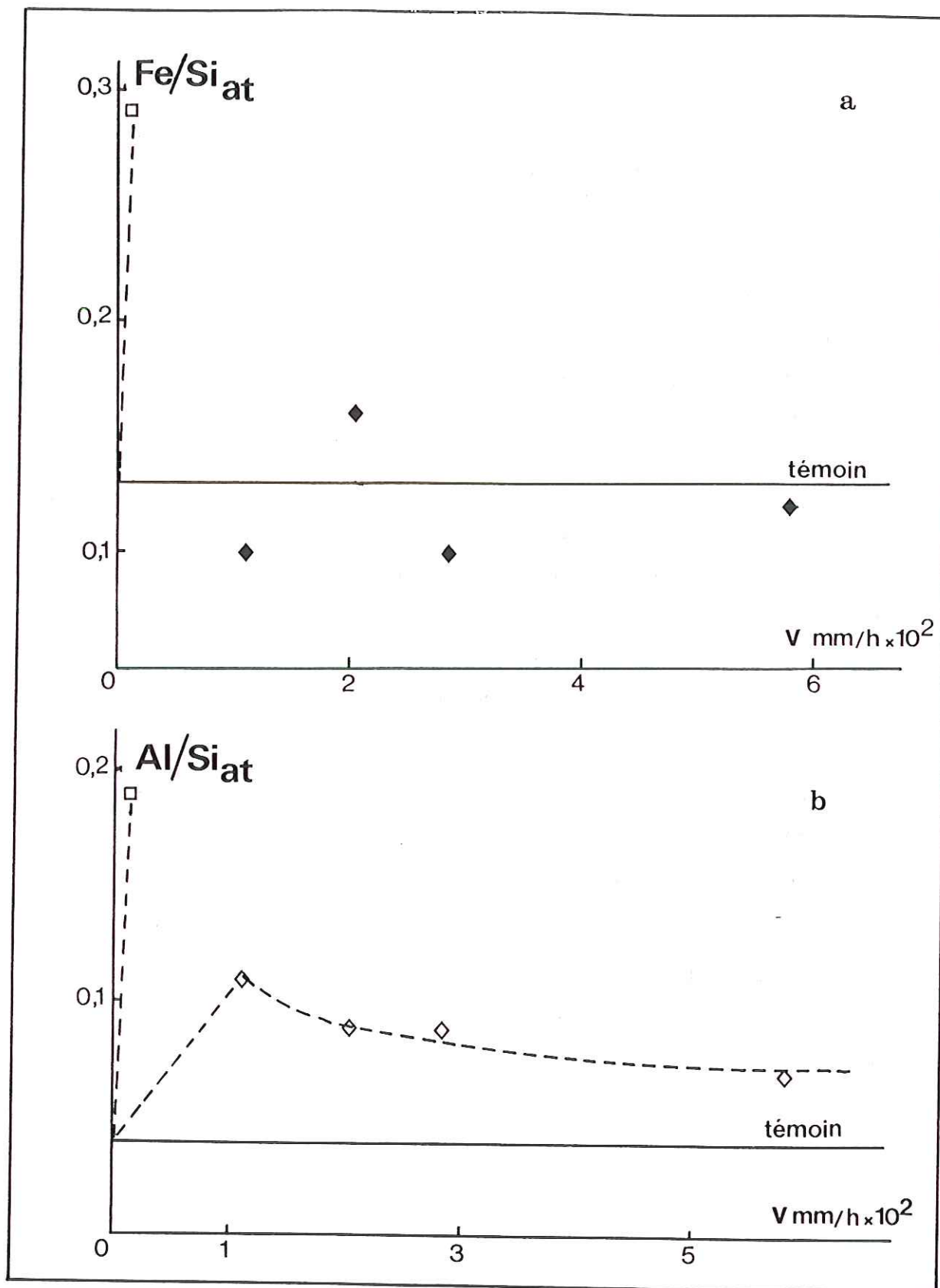


Figure 71

a: Corrélation entre le rapport atomique Fe/Si et la vitesse d'avancement du front réactionnel

b: Corrélation entre le rapport atomique Al/Si et la vitesse d'avancement du front réactionnel

Verre VF3.

Le point HCl est représenté par un carré.

avec, S : surface du verre en (m^2)

V : volume de la solution d'attaque (m^3)

k_1 : constante de vitesse de dissolution de la silice en $g. m^{-2}. s^{-1}$

k_3 : constante de vitesse de précipitation de la silice à partir de la solution en $m. s^{-1}$.

Cette expression suppose explicitement constante la concentration surfacique de silice au cours du temps.

c-2) Détermination de la constante de vitesse de dissolution

En l'absence de précipitation de silice, la relation (1) s'écrit :

$$d(C_{Si})/dt = [k_1 S(t)/V] \quad (2)$$

Par ailleurs, la concentration en silice de la solution, dans l'hypothèse d'une dissolution congruente, est proportionnelle à la perte de masse du verre:

$$C_{Si}(t) = (q^{\circ}_{Si}/V) \text{ pmr}(t) \quad \text{en } (g/l)$$

avec, q°_{Si} : masse de silice contenue dans l'esquille de verre au temps $t=0$

La variation de la concentration de silice dans la solution est donc:

$$d(C_{Si})/dt = (q^{\circ}_{Si}/V) (d\text{pmr}(t)/dt) \quad (3)$$

Après identification des relations (2) et (3), la constante de vitesse k_1 est égale à:

$$k_1 = (q^{\circ}_{Si})(d\text{pmr}(t)/dt) / S(t)$$

En remplaçant $d\text{pmr}(t)/dt$ et $S(t)$ par leurs valeurs (paragraphe b-1), la constante de vitesse

de dissolution de la silice est directement proportionnelle à la vitesse d'avancement du front réactionnel.

$$k_1 = q^{\circ}_{Si} B v / K^2 x_0 S_0$$

Expression simple de k_1

La quantité de silice initiale dans le verre est liée au pourcentage pondéral de l'oxyde par:

$$q_{Si}^0 = m_0 P_{Si} = V_0 P_{Si} d = 8 K^2 x_0^3 d P_{Si}$$

avec m_0 : masse initiale de verre

P_{Si} : pourcentage pondéral de silice dans le verre

V_0 : volume initial de l'esquille

d : densité du verre ($d=2,5$)

L'expression finale de k_1 est:

$$k_1 = d P_{Si} v \quad \text{en } g. m^{-2}.h^{-1}$$

La constante de vitesse (k_1) étant directement proportionnelle à (v), sa variation est par conséquent linéaire entre 0 et 2% (Tab.64 et 65).

[Cit] %	v (mm/h) $\times 10^3$	k_1 (g. $m^{-2}.h^{-1}$) $\times 10^4$
0	1,63	1,22
0,2	11,30	8,47
0,5	20,40	15,30
1,0	28,40	21,13
2,0	58,30	43,50

Tableau 64 : Constantes de vitesse (v) et (k_1) du verre VF3 en solutions citriques de concentrations variant de 0 à 2%.

[Cit] %	v (mm/h) $\times 10^2$	k_1 (g. $m^{-2}.h^{-1}$) $\times 10^4$
0	1,12	9,80
0,2	2,03	17,76
0,5	3,50	30,62
1,0	7,05	61,68
2,0	12,00	105,00

Tableau 65: Constantes de vitesse (v) et (k_1) du verre V2 en solutions citriques de concentrations variant de 0 à 2%.

Conclusion:

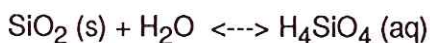
Les courbes (fig.67 et 68), parfaitement linéaires de 0 à 72h lorsque la dissolution est partielle et dans l'intervalle 0-16h lorsque cette dernière est totale, indiquent que la vitesse d'avancement du front réactionnel (v), et par conséquent k_1 , sont constantes au cours du temps.

Pour chaque condition expérimentale, (v) décrit le recul de l'interface (couche modifiée-solution). De plus, comme l'ont montré les résultats de l'analyse XPS, la formation de la couche modifiée de verre est immédiate et invariable au cours du temps.

Ces observations induisent la limitation de l'équation de BARKATT au terme en k_1 .

d) Solubilité de la silice en présence de ligands organiques

En milieux acides ou neutres, la forme soluble de la silice est représentée par l'acide orthosilicique $\text{Si}(\text{OH})_4$ résultant de l'hydrolyse de la silice selon la réaction:

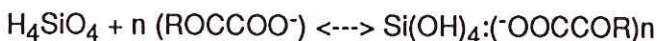


Dans la gamme de pH 1-9, la solubilité de la silice amorphe dans l'eau à température ambiante n'excède pas 100 à 150 ppm (ILER, 1979).

En solution chlorhydrique, les concentrations de SiO_2 ne dépassent jamais la limite de solubilité de la silice amorphe dans l'eau. Par contre, en solution citrique 2%, celle-ci atteint 880 mg/l, valeur dépassant d'environ 8 fois la solubilité de la silice amorphe. Les études de BENETT *et al* (1987, 1988), consacrées à l'altération de grains de quartz au contact d'eaux minérales et d'eaux enrichies en matière organique, montrent qu'à pH voisin de 7, la solubilité du quartz augmente selon la séquence citrate > oxalate > salicylate > eau.

De plus, les grains altérés en solutions organiques sont piqués par la corrosion alors qu'en solutions aqueuses, leurs surfaces ne sont pas attaquées visiblement.

Les acides organiques à multifonction étant des chélatants forts de l'aluminium, BENETT *et al* (1988) suggèrent le même processus avec l'acide orthosilicique:



Trois modèles (Fig. 72) expliquant l'augmentation de la solubilité du quartz en solution organique sont discutés par BENETT *et al* (1988).

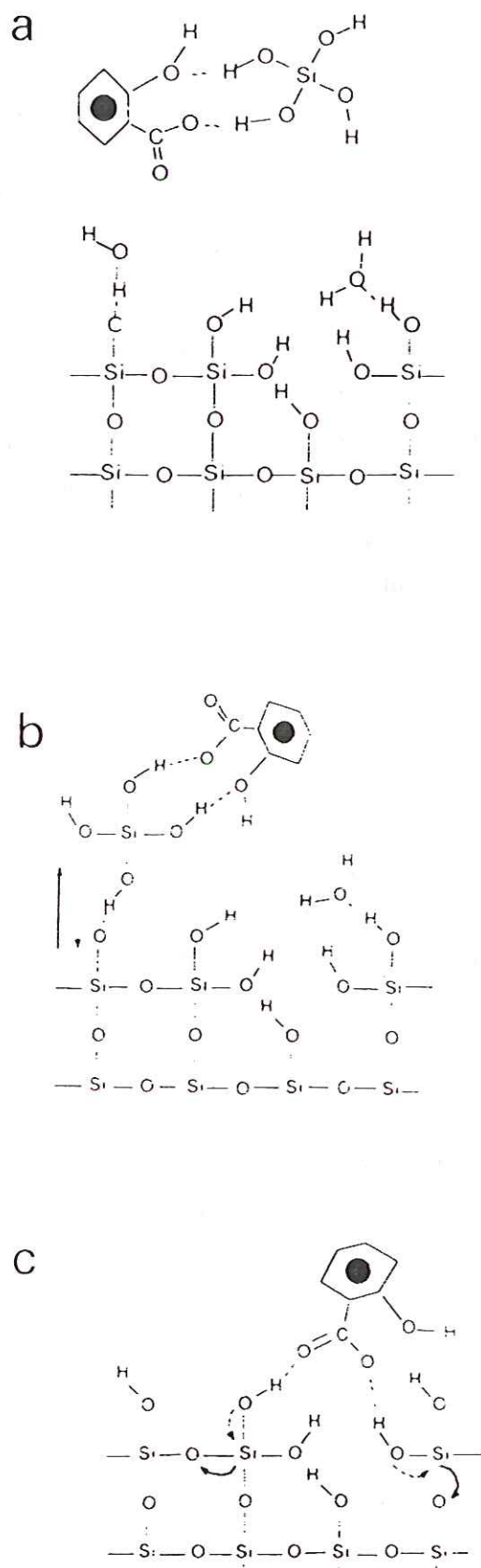


Figure 72

: Modèles de BENETT (1988). Interaction silice-acide salicylique.
a: Complexe organosilicique formé en solution
b: Interaction du complexe organosilicique avec la surface du quartz
c: Interaction directe de l'acide salicylique avec les OH superficiels.

Le premier suppose la complexation en solution de l'acide orthosilicique par l'acide salicylique, qui induit à une diminution de l'activité en H_4SiO_4 et amène à l'augmentation de la solubilité du quartz.

Le second modèle envisage l'adsorption à la surface des grains de quartz de ce complexe organo-silicilique. Sa désorption permet la rupture des liaisons Si-O-Si. Aucun de ces deux modèles n'a été retenu par l'auteur qui considère une interaction de l'anion organique directe avec les groupes hydroxyles de surface. L'anion organique, donneur d'électrons, augmente la densité électronique des liaisons Si-OH. Par effet d'induction, les ponts Si-O-Si de la structure sont rompus. La surface étant à nouveau hydrolysée, le processus peut se répéter.

e) Résumé et conclusions

1) L'ensemble des résultats relatifs à la dissolution du verre silicophosphaté VF3 en conditions acides peut être résumé comme suit:

- Le verre VF3, comme le montre l'ensemble des méthodes spectrométriques et le calcul du nombre d'oxygènes non-pontants ($Nonp=2,2$), est le moins polymérisé des cinq verres étudiés. Le spectre Raman révèle la présence d'entités SiO_4 libres, fragilisant la structure de l'édifice vitreux.

- A pH initial identique ($pH=2,3$), la vitesse de dissolution du verre est augmentée d'un facteur 50 en présence de ligands organiques. La solubilisation du verre en solution HCl est alors fortement diminuée par la formation d'un gel Fe-Al agissant comme une barrière diffusionnelle ralentissant les échanges entre protons de la solution et cations modificateurs du verre.

- L'augmentation de la vitesse d'avancement du front réactionnel, linéaire avec celle de la concentration en acide citrique, témoigne d'une cinétique d'ordre 1 par rapport à cet acide.

- Comme le suggèrent les travaux de GUY (1989), un verre silicaté se comporte comme le mélange de ses oxydes formateurs simples. En accord avec les travaux de STUMM et collaborateurs (1983, 1986), seuls les sites Si, Fe et Al de l'édifice

vitreux sont alors susceptibles d'adsorber des ions H^+ , OH^- , métalliques ou organiques. En milieu acide, les espèces prédominantes à la surface d'un verre basaltique sont $SiOH$, $AlOH^{2+}$ et $FeOH^{2+}$ (GUY et SCHOTT, 1989). A l'échelle de l'analyse XPS, la vitesse d'avancement du front réactionnel en solution citrique ne paraît pas dépendante des concentrations de surface en fer et aluminium. Ces derniers, après libération du réseau vitreux par adsorption de protons, sont complexés par l'acide citrique, empêchant par la même toute accumulation en surface. De plus, compte-tenu de concentrations de silice en solution dépassant d'un facteur 8 la limite de solubilité de la silice amorphe en solution, l'hypothèse d'un complexe organosilicique (BENETT *et al*, 1988) peut-être envisagée comme moteur de la dissolution du verre VF3.

L'initiation de la dissolution se ferait majoritairement par adsorption d'une espèce citrique (H_3Cit ou H_2Cit^-) sur les sites Si et peut être Al et Fe. Des études complémentaires de l'interface solide-solution citrique par spectrométrie UV ou IR sont nécessaires pour permettre une caractérisation du complexe métal. ligand.

2) Le verre V2, pourtant de composition et de structure proches du pôle hypersoluble (VF3) est, en milieu citrique, plus rapidement solubilisé que le verre VF3. A l'échelle de l'analyse XPS, la composition de surface du verre V2 permet d'expliquer la différence de solubilité des deux verres. Ainsi, le fer est absent de la surface du verre V2 après altération alors que sa concentration est voisine de celle du témoin dans le cas du verre VF3. De plus, la concentration surfacique en aluminium est plus faible pour le verre V2 que pour le verre VF3.

La vitesse d'avancement du front réactionnel suit une loi d'ordre 1 par rapport à la concentration d'acide citrique en solution. L'aluminium ne présente pas, contrairement au fer, de comportement résiduel en milieu HCl. Ainsi, dans ces conditions expérimentales, la solubilisation du verre V2 est fortement ralentie, voire bloquée, par la formation, qui reste inexpliquée, d'un composé de type $FePO_4 \cdot 2H_2O$ à l'interface verre-solution.

3) Le verre V4, proche du pôle peu soluble (120bis) par sa structure, présente cependant un comportement spectaculaire en solution citrique 2%. Sa perte de masse relative atteint 50% aux temps les plus longs (3j) alors que le volume initial de l'esquille est conservé. Tous les éléments mobiles du verre sont extraits rapidement, laissant une trame siliceuse résiduelle de forte porosité. Il est important de souligner

que la solubilité de la silice dépasse ici encore sa limite de solubilité dans l'eau. Enfin, la phase de surface apparaissant en solution chlorhydrique est de même nature que celle observée en recouvrement du verre V2 altéré dans le même milieu.

4) Le verre 120 bis, le plus polymérisé des cinq verres étudiés (Nonp=1,17), est insensible à la présence de complexants organiques. Sa solubilité reste, indépendamment du milieu, négligeable.

5) Enfin, le verre de Hench, dont la dissolution est sélective quel que soit le milieu d'attaque, est sensible à l'ajout d'une espèce complexante. En effet, le lessivage du calcium, du phosphore et du sodium est total en milieu citrique 2%.

La condensation du réseau silicaté après lessivage des éléments mobiles (Na, P et Ca) étant rapide, la concentration de la silice en milieu citrique ne dépasse pas ici sa limite de solubilité. Ainsi, pour les deux milieux d'attaque, l'extraction du phosphore, du calcium et du sodium se fait par diffusion au travers de la couche siliceuse résiduelle.

CONCLUSIONS GENERALES

L'ensemble des études expérimentales présenté dans ce mémoire a fourni des résultats significatifs quant à l'incidence des acides carboxyliques sur la vitesse de dissolution en milieux acides de matériaux phosphatés cristallisés et amorphes. De plus, la double approche que nous avons adoptée a permis d'analyser les mécanismes mis en jeu à l'échelle des solides (MEB-XPS) et des solutions.

L'acide citrique, comme nous le verrons plus en détail, n'influe pas sur la vitesse de dissolution de la fluorapatite alors qu'il a une incidence directe sur celle de certains verres silicophosphatés.

Ainsi, les pertes de masse relatives de la FAp en solutions citrique et chlorhydrique sont identiques jusqu'à 16h d'altération. Au-delà de cette échéance, la dissolution de la FAp en milieu HCl est fortement ralentie alors qu'elle se poursuit de manière significative jusqu'à 4j en solution H₃Cit. L'analyse XPS, appliquée à l'étude de la composition chimique de surface, a permis d'expliquer le blocage de la dissolution de la FAp tel que nous l'avons observé en milieu chlorhydrique. L'appauvrissement en calcium à la surface du cristal, concomitant à l'apparition d'une espèce adsorbée (Ca et/ou Th), conduit à la formation d'une couche de composition chimique et de structure différentes de celle du cristal sain. Le blocage précoce de la dissolution dû à une modification texturale et chimique de surface explique, par conséquent, les valeurs plateaux des concentrations inférieures à celles observées en solution H₃Cit.

L'ajout de ligands organiques diffère les processus observés en milieu chlorhydrique et se traduit, à l'échelle du solide, par une dissolution congruente jusqu'à 4j. L'adsorption d'une espèce citrique sur les sites Ca²⁺ du cristal, se fait préférentiellement au mécanisme d'échange 2H⁺ (solution)- Ca²⁺ (cristal) tel que nous l'avons observé en solution chlorhydrique. La solubilisation du complexe de

surface Ca-ligand amène à la destruction de la couche atomique superficielle, la dissolution à l'échelle de l'analyse XPS étant alors congruente.

La vitesse de dissolution de la FAp est indépendante de la concentration en acide citrique. Par contre, pour des verres silicophosphatés, ce paramètre est directement fonction de la présence de ligands organiques dans le milieu d'attaque. Les verres V2 et VF3, proches par leur structure et leur composition chimique, sont hypersolubles en solution citrique.

La modélisation de leur cinétique de dissolution permet d'établir la corrélation entre la concentration d'acide citrique et la vitesse d'avancement du front réactionnel. L'équation cinétique, d'ordre 1 par rapport à la concentration d'acide citrique est de la forme:

$$v = v_{\text{HCl}} + k [\text{Cit}] \quad (\text{mm/h})$$

avec: v : vitesse d'avancement du front réactionnel

v_{HCl} : vitesse d'avancement du front réactionnel dans l'acide chlorhydrique

k : constante

$[\text{Cit}]$: concentration d'acide citrique

Les autres verres étudiés (Hench-120bis-V4), se dissolvent de manière sélective en milieu citrique. De ce fait, la modélisation géométrique relative aux verres V2 et VF3 ne s'applique pas aux autres.

Le facteur limitant la solubilité d'un verre silicophosphaté nous apparaît principalement structural.

-le verre 120bis a un squelette vitreux silicaté pur (PO_4 isolés), renforcé par l'incorporation d'oxydes formateurs Fe_2O_3 et Al_2O_3 connus pour augmenter la durabilité chimique des verres. Quelle que soit la nature de la solution d'attaque, sa solubilité est négligeable.

-Le verre de Hench présente également un réseau sans liaisons Si-O-P, mais le nombre d'oxygènes non-pontants est supérieur à celui des autres verres étudiés, lui conférant une solubilité non négligeable en solution citrique 2%.

-Les verres V2 et VF3, hypersolubles en solution citrique 2%, présentent, au vu des données de la spectrométrie Raman, des entités SiO_4 libres. Une hypothèse envisagée pour expliquer la grande solubilité de ces verres est l'existence de liaisons Si-O-P, plus facilement polarisables que les liaisons siloxanes Si-O-Si.

Enfin, la teneur en silice des solutions citriques dépasse d'un facteur 8 la limite de solubilité de la silice amorphe dans l'eau. L'initiation de la dissolution par adsorption des ligands organiques sur les sites silicium du verre peut-être suspectée, le départ en solution du complexe organo-silicique (BENETT, 1988) expliquant alors de telles concentrations en solution sans formation d'un gel de silice.

Le verre V2, de composition chimique intermédiaire entre le pôle peu soluble (120bis) et le pôle hypersoluble (VF3) présente une vitesse de dissolution supérieure d'un facteur 2 à celle du verre VF3. Proche de ce dernier par sa structure, le verre V2 après attaque présente une composition de surface différente. Ainsi, la surface du verre V2 est, comparativement à celle de VF3, appauvrie en aluminium et totalement lessivée en fer, deux éléments connus pour renforcer la durabilité chimique d'un verre.

Décomposition des pics XPS du calcium

Les figures A-1, A-2 et A-3 représentent respectivement les décompositions des pics XPS du calcium relatifs aux expériences réalisées:

- sur les monocristaux,
- sur les sections de FAp (faces du prisme) altérées en milieux citrique et chlorhydrique,
- et les sections de FAp (faces basales) altérées en milieu chlorhydrique.

Compte-tenu de la position identique du pic du thorium $\text{Th}_{4f5/2}$ localisé à 344 eV et du pic du calcium faiblement lié à la structure apatitique, thorium et calcium ne peuvent figurer simultanément sur les figures. L'ambiguïté résultant du recouvrement possible des pics de ces deux éléments a pu être partiellement levée par l'observation des pics $\text{Th}_{5d3/2}$ et $\text{Th}_{5d5/2}$ positionnés à 95 et 88 eV. Ces derniers ont été détectés pour les expériences réalisées sur la face (10.0) altérée 16h en milieu HCl (Fig. A-2) et sur les faces (00.1) altérées 4j et 34j dans le même milieu (Fig. A-3). Recherchés pour l'échéance 124j (Fig. A-3), ces pics n'ont pas été observés.

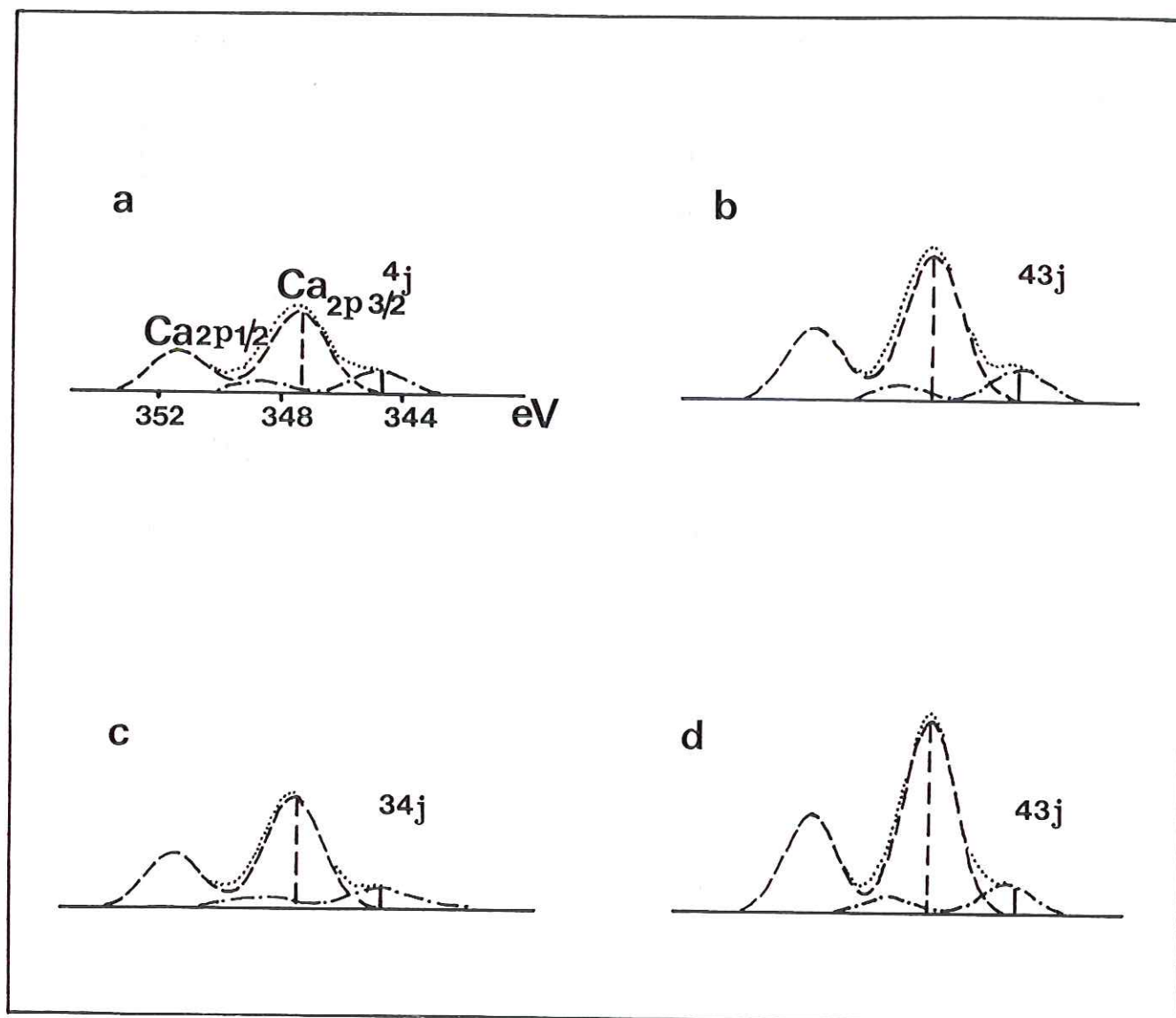


Figure A-1 : Décomposition des pics XPS du calcium. Monocristaux.
 a: milieu HCl, face (00.1).
 b: milieu HCl, face (10.0).
 c, d: milieu H3Cit, faces (10.0)
 Spectre enregistré; --- CaS ; - . - . Ca^+

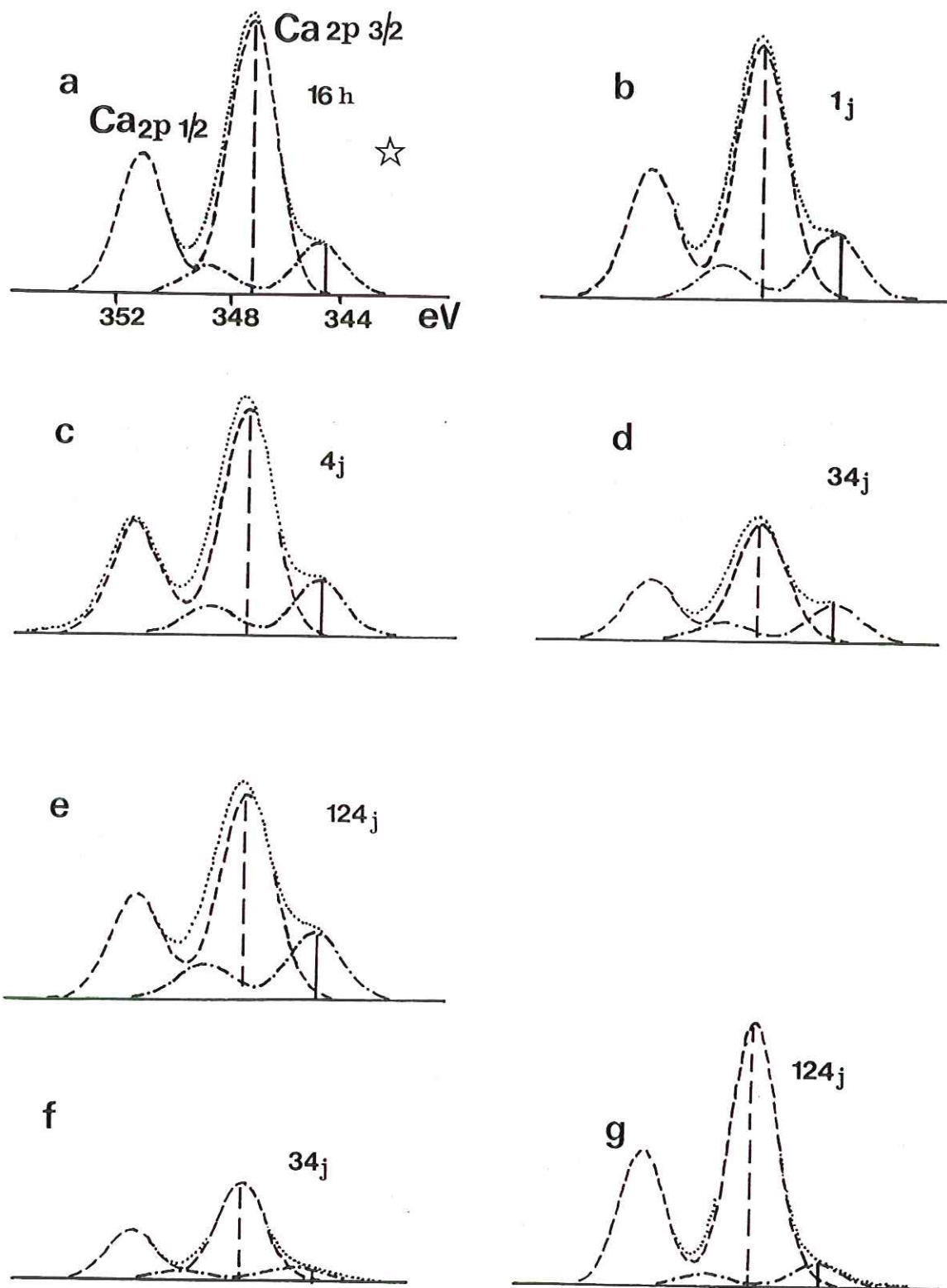


Figure A-2 : Décomposition des pics XPS du calcium. Sections de FAp taillées parallèlement à A6.
a, b, c, d et e: milieu HCl
f et g: milieu H3Cit
.... Spectre enregistré; _ _ _ CaS ; - . - Ca^*
L'étoile blanche signale la présence des pics $\text{Th}_{5d3/2}$ et $\text{Th}_{5d5/2}$ sur le spectre enregistré.

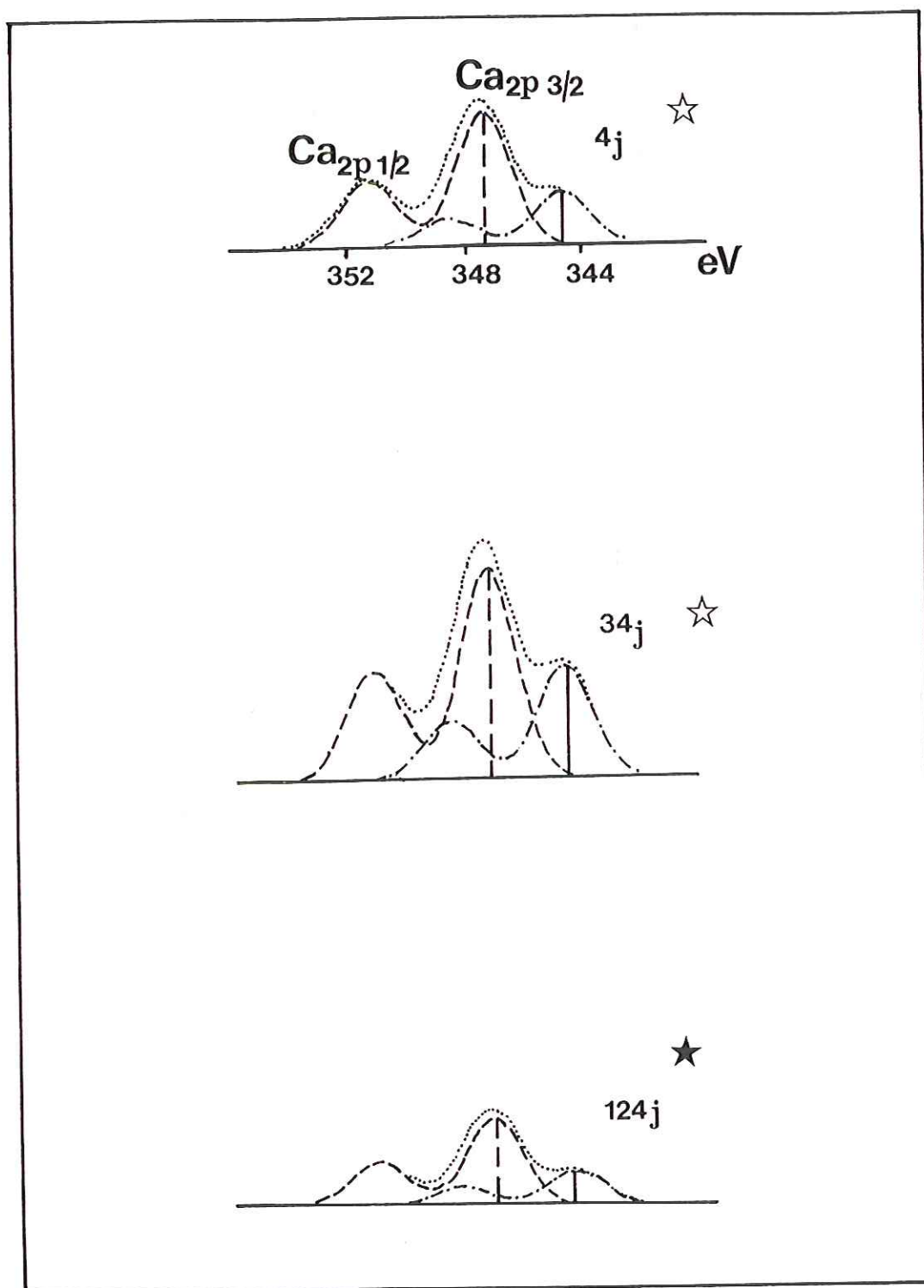


Figure A-3

: Décomposition des pics XPS du calcium. Sections de FAP taillées perpendiculairement à A6. Milieu HCl.

.... Spectre enregistré; --- Ca_S ; - . - . Ca^*

L'étoile blanche signale la présence des pics $\text{Th}_{5d3/2}$ et $\text{Th}_{5d5/2}$ sur le spectre enregistré.

L'étoile noire signifie qu'ils ont été recherchés mais non trouvés.

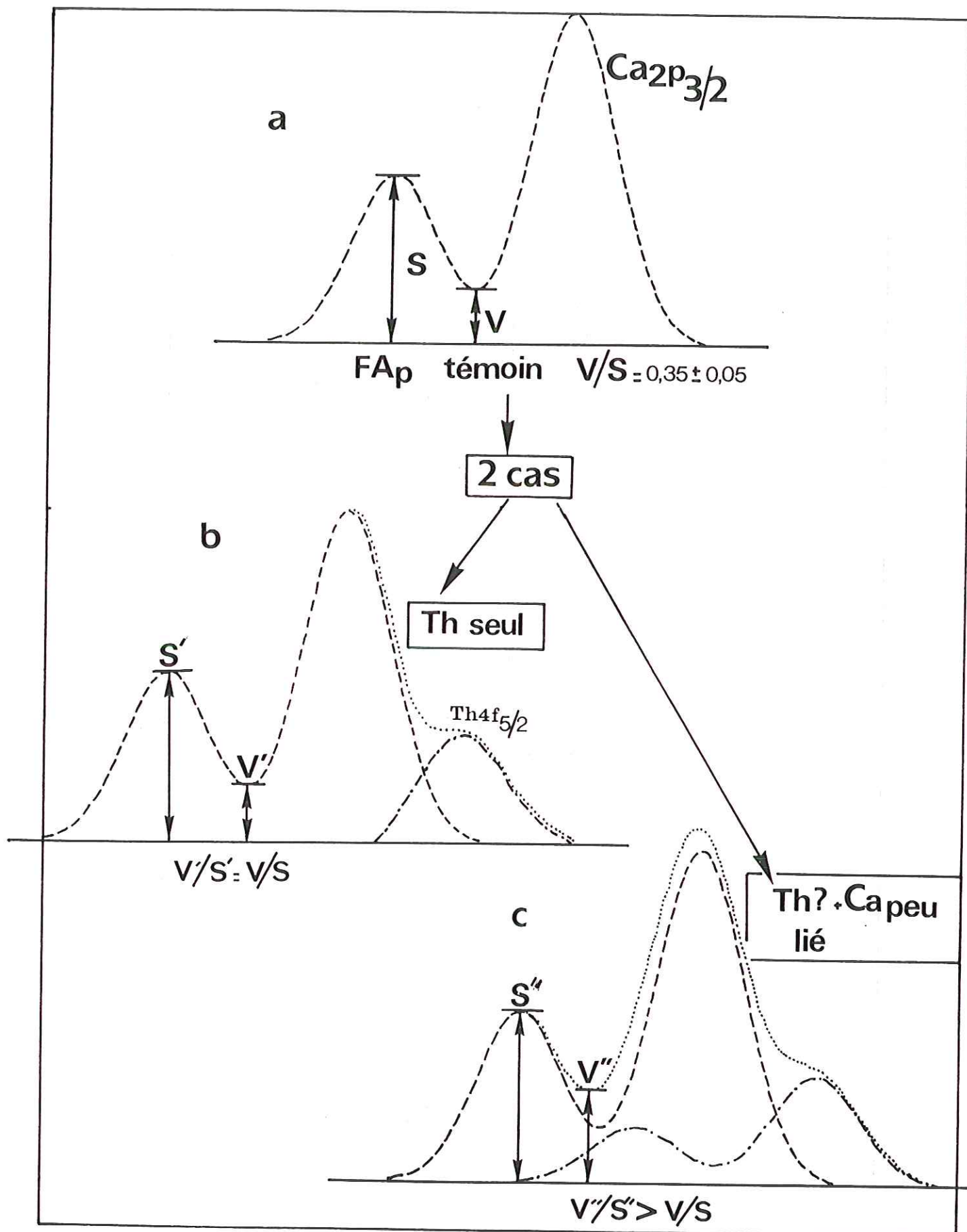


Figure A-4

: Décomposition du pic XPS du calcium.

a: témoin; b: épaulement Th; c: épaulement Th? + Ca adsorbé

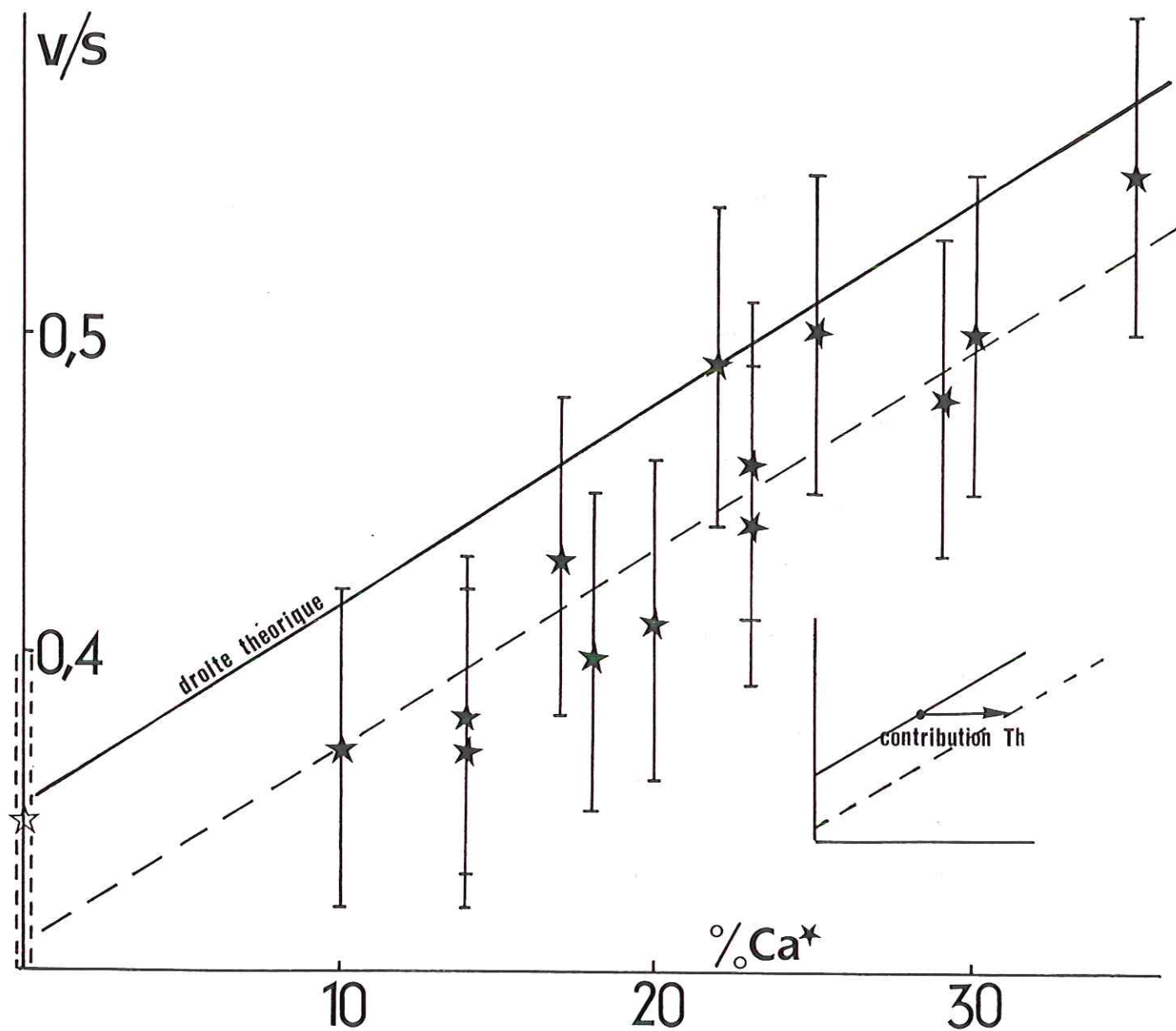


Figure A-5 : Corrélation entre le rapport V/S et le pourcentage de Ca^* . Les mesures ont été faites à partir des décompositions XPS du pic du calcium en deux composantes (Fig. A-1, A-2 et A-3).

ANNEXE 2

Calcul de l'épaisseur de FAp lessivée en calcium

L'intensité d'un pic XPS est donnée par :

$$I = K \sigma S C \int_0^\infty \text{Exp}(-z/\lambda) dz$$

avec,

K : constante

σ : section efficace de photoionisation.

S : facteur de transmission du spectrophotomètre.

C : concentration volumique atomique.

z : profondeur.

λ : libre parcours moyen des électrons.

Pour la fluorapatite, nous avons :

$$I_{Ca} = \int_0^\infty K \sigma_{Ca} S_{Ca} C_{Ca} \text{Exp}(-z/\lambda_{Ca}) dz$$

$$I_P = \int_0^\infty K \sigma_P S_P C_P \text{Exp}(-z/\lambda_P) dz$$

En supposant le lessivage du calcium sur une épaisseur (L), les données XPS permettent d'accéder au rapport R'/R , où $R = I_{Ca} / I_P$ et $R' = I'_{Ca} / I_P$. R et R' désignent respectivement la couche non-lessivée et lessivée du minéral.

Il s'en suit que:

$$I'_{Ca} = \int_0^L K \sigma_{Ca} S_{Ca} C_{Ca} \text{Exp}(-z/\lambda) dz$$

avec λ , le libre parcours moyen des électrons dans la fluorapatite estimé à 2 nm.

Après intégration, le rapport R'/R équivaut à:

$$R'/R = \text{Exp}(-L/\lambda)$$

Dans HCl, le rapport (Ca_m/P) est en moyenne de 1.20, ce qui correspond à une épaisseur lessivée en calcium de 0,66 nm obtenue par:

$$\text{Exp}(-L/\lambda) = 0.72$$

ANNEXE 3

Calcul de la concentration surfacique en calcium Ca^*

Dans l'hypothèse de l'adsorption d'une espèce calcique à la surface de la fluorapatite, l'intensité du pic est alors de:

$$I_{Ca^*} = K \sigma_{Ca} S_{Ca} N_{Ca} \quad (1)$$

avec

N : concentration atomique superficielle.

$$I_{Ca} = K \sigma_{Ca} S_{Ca} C_{Ca} \lambda_{Ca} \quad (2)$$

$$I_P = K \sigma_P S_P C_P \lambda_P \quad (3)$$

où I_{Ca} et I_P représentent respectivement l'intensité du pic du calcium et du pic du phosphore de la fluorapatite.

Des équations (1), (2) et (3), il résulte que le nombre d'atomes de calcium adsorbés par unité de surface est donné par:

$$N_{Ca} = (I_{Ca^*} / I_P) * (\sigma_P S_P C_P \lambda_P / \sigma_{Ca} S_{Ca})$$

$$N_{Ca} = 7 * (I_{Ca^*} / I_P) \text{ at/nm}^2$$

SYNTHESE ET MECANISMES DE DISSOLUTION D'UN AGREGAT SILICOPHOSPHATE POLYCRISTALLIN: ETUDE PRELIMINAIRE

Il nous avait paru intéressant de compléter l'étude de la dissolution de verres Si-P par celle de silicophosphates cristallisés, et notre choix s'était porté sur la silicocarnotite $[\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_2\text{SiO}_4]$, du fait de la simplicité de sa composition et de son intérêt pratique (constituant majeur des scories Thomas). Faute de temps, une étude assez complète pour permettre des comparaisons avec la dissolution des verres n'a pu être effectuée et les résultats obtenus, ainsi que la bibliographie afférente, sont reportés dans cette annexe.

I) LA FERTILISATION PHOSPHATEE SUR SOLS ACIDES

A) LES PETROFERTILISANTS

La formation des sols résulte de la succession de trois phases d'altération des débris rocheux accumulés (LEONARDOS *et al*, 1985). Le premier stade consiste en la dissolution sélective des minéraux primaires conduisant à la formation d'argiles du groupe de la smectite ou de la vermiculite. Ces minéraux et le complexe organique du sol constituent, en raison de leur forte capacité d'échange, le réservoir en éléments nutritifs des plantes. Le degré d'altération augmentant, les minéraux argileux et le complexe organique sont acidifiés, oxydés puis lessivés.

Les produits résiduels sont représentés par les argiles du groupe de la Kandite (kaolinite-Halloysite) et les oxydes de fer. La dernière étape, ou latéritisation, consiste en l'hydrolisation de la kaolinite en gibbsite $\text{Al}(\text{OH})_3$ (KRONBERG *et al*, 1979).

La capacité d'échange des minéraux résiduels (MIYAKE, 1987) est nulle, rendant impropre l'emploi d'engrais classiques NPK (azote, phosphore, potassium) sur sols latéritiques (ARNDT *et al*, 1963; ATANASIU, 1971; KRONBERG *et al*, 1981; FYFE *et al*, 1983). En conditions de lessivage intense, le phosphore solubilisé est soit combiné aux oxydes de fer et d'aluminium pour former des phosphates insolubles

(CHANG *et al*, 1957; HAYNES, 1982), soit lessivé du profil d'altération vers les nappes phréatiques sous-jacentes.

Afin de remédier à la carence en phosphore des sols acides sans encourir à une pollution, l'utilisation d'engrais solubles en solution citrique 1%, 2% ou dans le citrate d'ammonium (MACKAY *et al*, 1984) sont préconisés (GERVY, 1970).

Les amendements phosphatés ou engrais "retards" peuvent-être:

- des roches phosphatées dont la solubilisation est accrue par les microorganismes (LINDSAY *et al*, 1960; KHASAWNEH *et al*, 1978; RAJAN, 1982; TAZAKI *et al*, 1986, 1987).
- Des verres phosphatés enrichis en oligoéléments (WALTHALL *et al*, 1943; ROBERTS, 1975; FYFE *et al*, 1978).
- Des scories phosphatées ou scories THOMAS.

Le phosphore de tels composés est alors directement assimilable par les plantes.

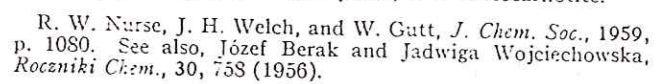
B) LES SCORIES "THOMAS"

Les scories THOMAS ou scories de déphosphoration représentent un des sous-produits de l'industrie sidérurgique. Conditionnées sous la forme d'une poudre noirâtre très dense, elles titrent entre 12 et 17% en P_2O_5 combiné dans des phosphates calciques ou des silicophosphates (GROS, 1979).

Outre leur apport en acide phosphorique assimilable par les plantes, elles neutralisent les sols acides par leur teneur élevée en chaux (45 à 50% CaO- GROS, 1979). Leur composition minéralogique est essentiellement représentée par:

- la silicocarnotite $[Ca_5(PO_4)_2SiO_4]$
- la whitlockite $[Ca_3(PO_4)_2]$
- la fluorapatite et l'hydroxyapatite
- des carbonates de fer
- du fer métal.

Ce dernier, dont nous ne pouvons donner la teneur, est le défaut majeur du produit. Le diagramme X de scories THOMAS titrant 15% en P_2O_5 indique que la silicocarnotite est la phase phosphatée cristallisée prépondérante. De solubilité élevée dans l'acide citrique et le citrate d'ammonium, son champ de stabilité thermodynamique dans le



— 190 —

système $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot 3\text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ est décrit figure A-6 .

La norme AFNOR d'extraction du phosphore d'engrais retards (insolubles dans l'eau) étant basée sur l'utilisation d'acide citrique 2%, des études identiques à celles effectuées sur la fluorapatite et sur les verres silicophosphatés ont été menées sur la silicocarnotite.

II) SYNTHÈSE DE LA SILICOCARNOTITE

A) PROTOCOLE EXPERIMENTAL

Les synthèses ont été réalisées à partir de produits purs (MERCK) mélangés dans les proportions stoechiométriques de la silicocarnotite. Avant homogénéisation, puis pastillage, 1% de verre $75\%\text{SiO}_2 \cdot 15\%\text{K}_2\text{O}$ a été incorporé aux mélanges afin d'initier la fusion. Les tests ont porté sur un mélange (HAp-Quartz-Calcite) et (FAP-Quartz-Calcite) afin de déterminer:

- la température minimale requise pour observer la cristallisation du silicophosphate.

- L'influence d'une source de phosphore fluorée.

Les temps de chauffe à 1500°C , 1200°C et 1100°C ont été fixés à 1 heure.

B) RESULTATS

Des quatre essais de synthèse, on remarque les faits suivants:

- A partir d'un mélange HAp-Quartz-Calcite, la température de formation de la silicocarnotite peut-être abaissée de 1500°C à 1200°C (Fig.A-7). Toutefois, le produit final est inhomogène (Fig.A-9), constitué par l'assemblage du minéral recherché et de silicate de calcium. Au-dessous de 1200°C (Fig.A-8), la structure cristalline de l'hydroxyapatite, qui n'a pas réagi, est conservée.

- Lorsque la source de phosphore est fluorée, la cristallisation de fluorapatite est observée au détriment du silicophosphate.

La carbonate-fluorapatite étant le minéral majoritaire des phosphorites, la synthèse d'un engrais retard phosphaté de type silicocarnotite à partir des produits naturels testés dans le cadre de cette étude paraît difficile.

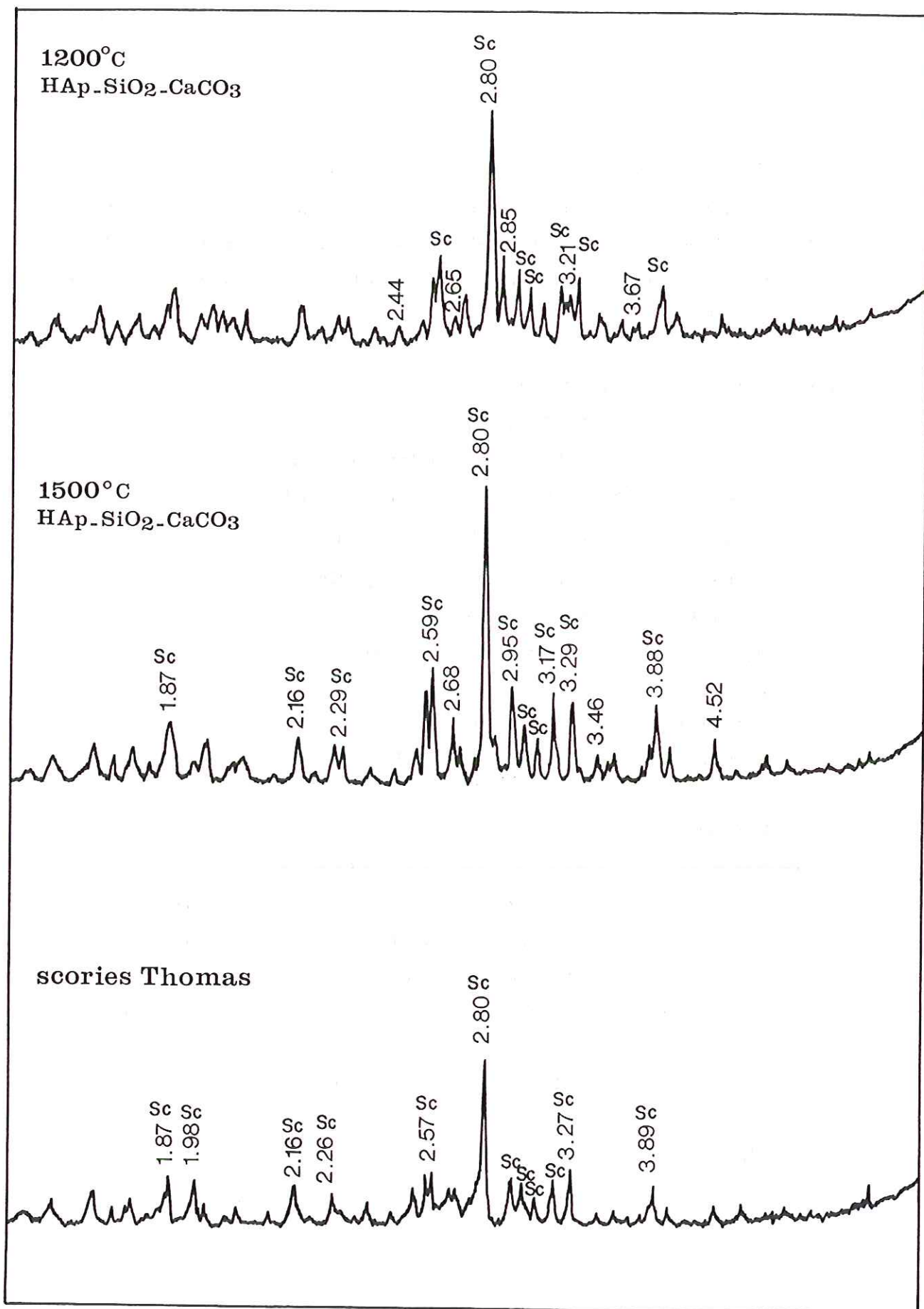


Figure A-7

: Diffractogrammes X des scories "THOMAS", des produits de fusion à 1200°C et 1500°C des mélanges HAp-SiO₂-CaCO₃.

Sc : silicocarnotite

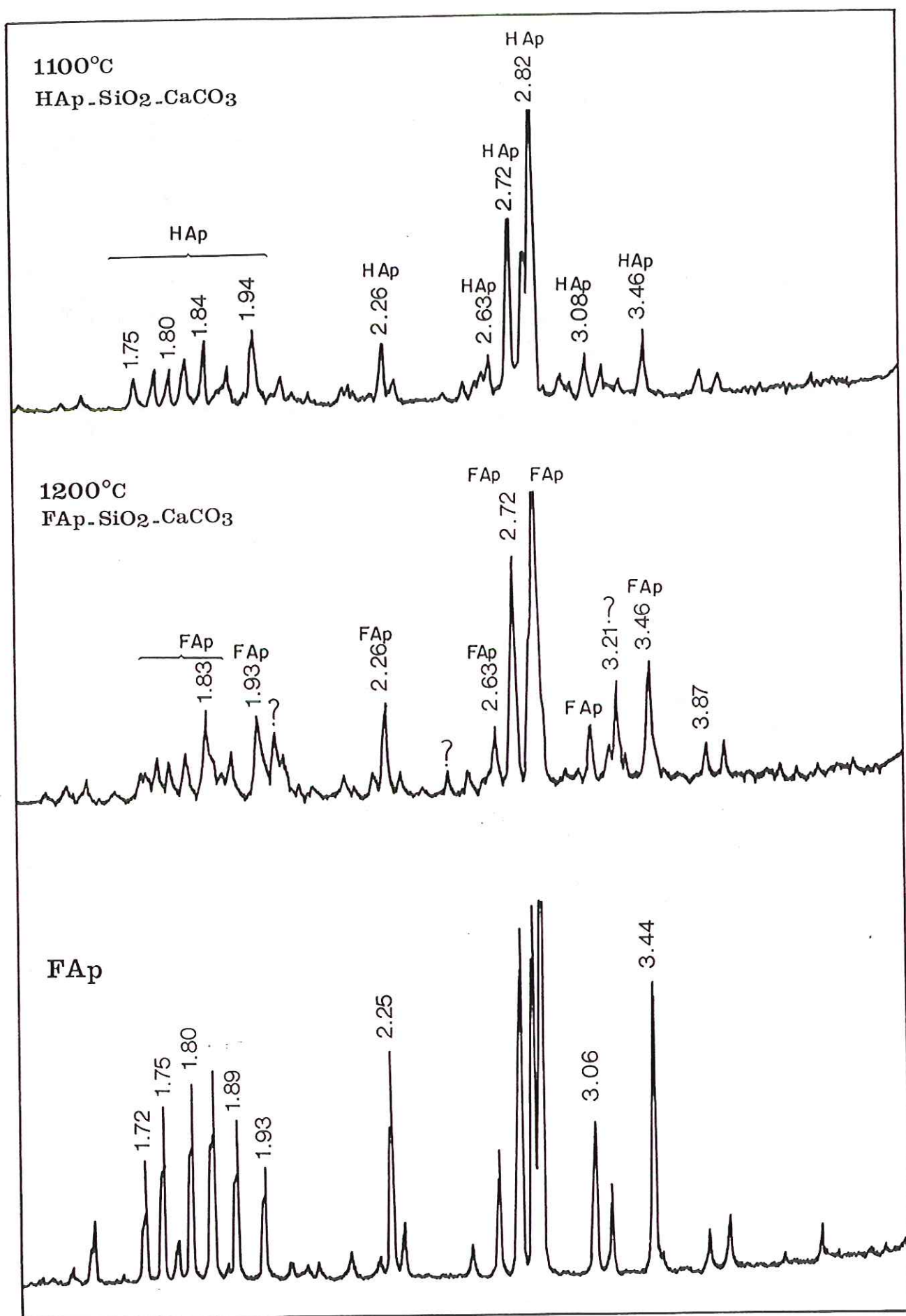
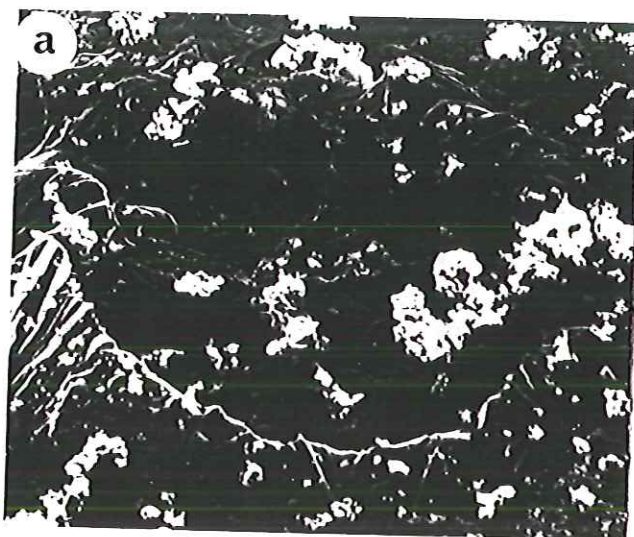
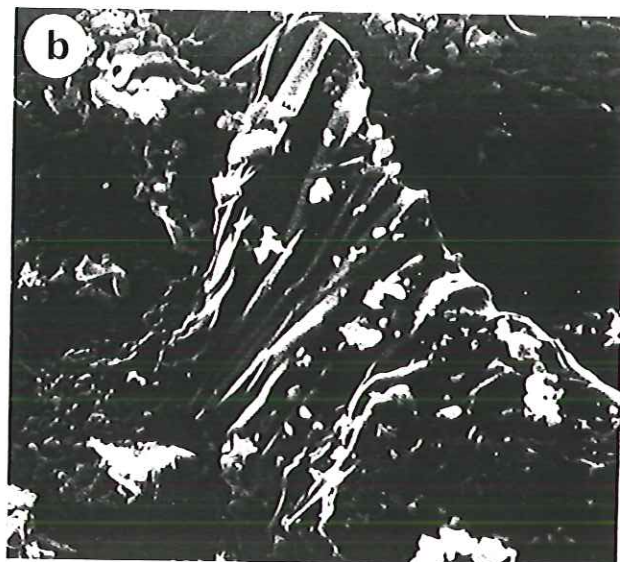


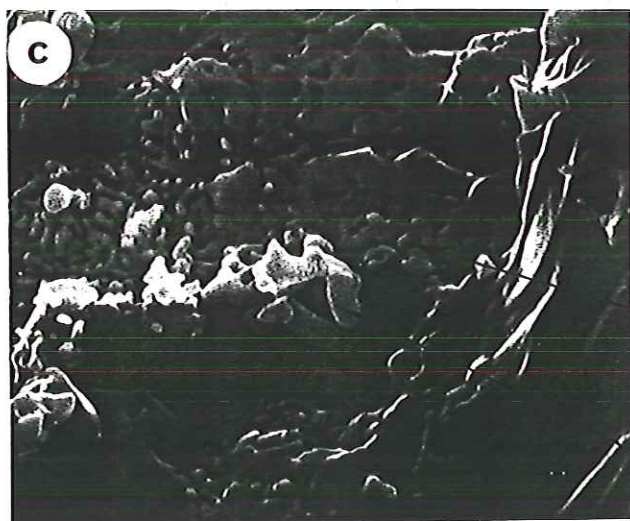
Figure A-8 : Diffractogrammes X de la FAp et des mélanges HAp-SiO₂-CaCO₃ (1100°C) et FAp-SiO₂-CaCO₃ (1200°C).
HAp : hydroxyapatite FAp : fluorapatite



— 33,3 μm



— 12,5 μm



— 6 μm

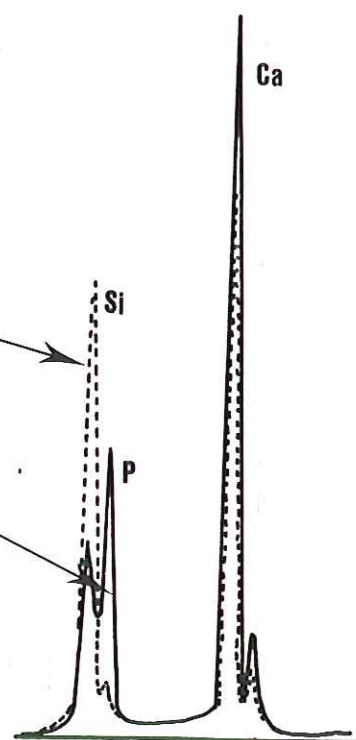


Figure A-9

: Morphologie du produit de la fusion à 1200°C du mélange HAp-SiO₂-CaCO₃.

III) MECANISMES DE DISSOLUTION DE L'AGREGAT DE SILICOCARNOTITE EN MILIEUX ACIDES CITRIQUE ET CHLORHYDRIQUE.

A) CONDITIONS EXPERIMENTALES-METHODOLOGIE ANALYTIQUE

Les conditions expérimentales et la méthodologie analytique sont données au tableau A-1.

Conditions expérimentales	Méthodologie analytique
-T=40 °C±2°C, -S/V=0,0165 cm ⁻¹ , -Solution d'acide citrique 2% et chlorhydrique -Echéances: 1h, 2h, 4h, 16h et 11j.	-Solutions: Suivi du pH Dosage ICP du calcium, phosphore et de la silice -Solides: perte de masse MEB, analyse XPS

Tableau A-1: Conditions expérimentales et méthodologie analytique.

B) RESULTATS EXPERIMENTAUX

a) Influence du milieu d'attaque sur la perte de masse

La solubilisation du solide en milieu citrique est totale dès 16h, alors que seulement 20% de celui-ci ont été dissous après 11j d'attaque chlorhydrique (Fig.A-10).

b) Analyse des solutions

Evolution du PH (Tab.A-2):

L'évolution du pH en solution citrique 2%, très peu marquée entre le pH initial et final témoigne de l'effet tampon des espèces citriques sur le milieu. Dans l'acide chlorhydrique, la valeur finale du pH est de 3,0 à l'échéance 11 jours.

L'analyse des solutions, tentée par analyse ICP au moment de la mise en route de l'appareil, a fourni des résultats incompatibles avec les pertes de masse, et ne seront donc pas rapportés dans ce mémoire.

Echéance	1h	2h	4h	16h	11j
pH Solution citrique	2,38	2,29	2,45	2,32	2,41
pH Solution HCl	2,19	2,28	2,36	2,64	3,21

Tableau A-2: Evolution du pH des solutions citrique et chlorhydrique au cours du temps.

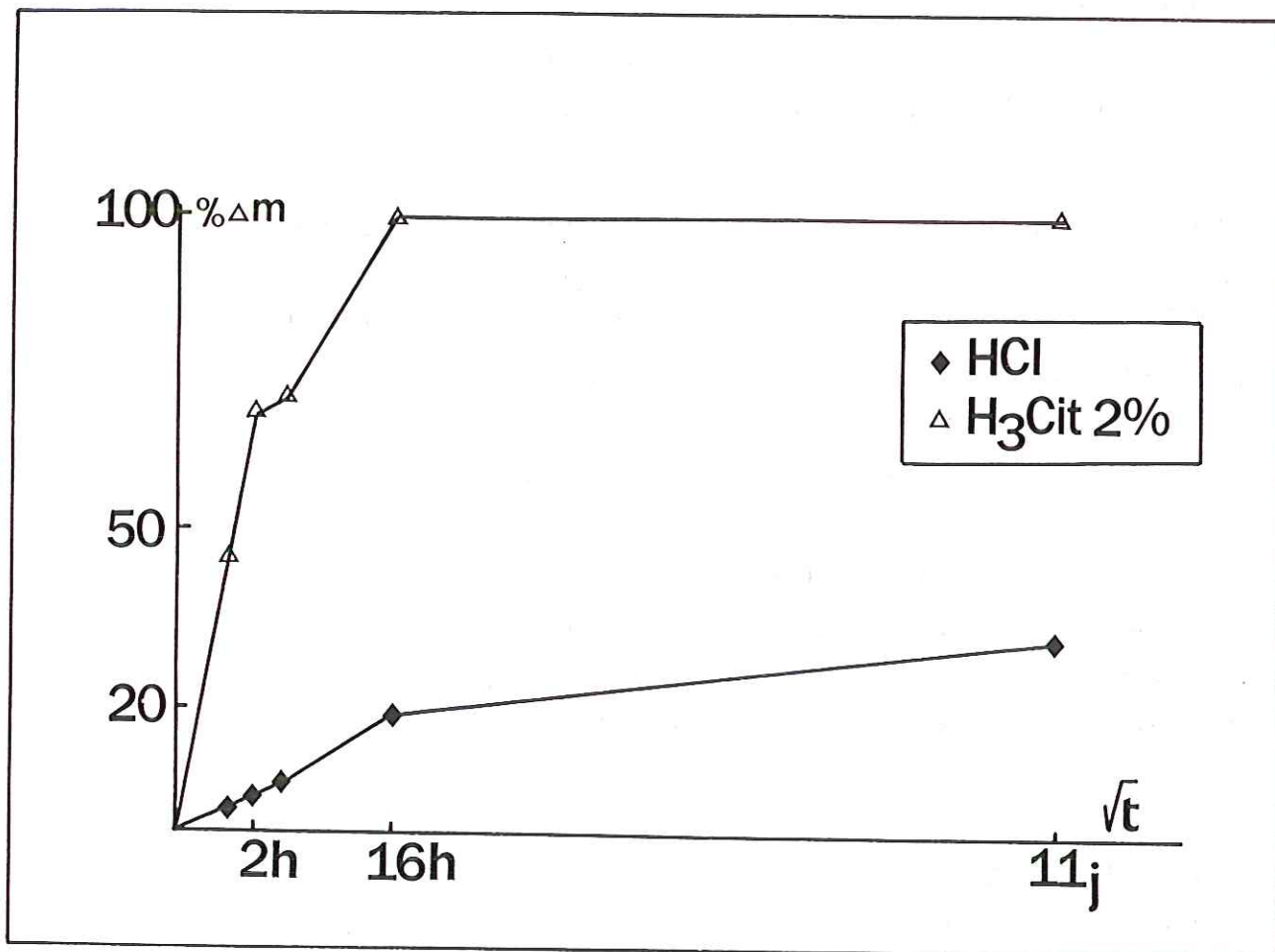


Figure A-10 : Influence du milieu d'attaque sur l'évolution du pourcentage de perte de masse en fonction du temps

c) Morphologie et chimie des surfaces altérées

Solution citrique 2%

Très poreuses après attaque, les surfaces altérées présentent une morphologie contrastée (Fig.A-11), associée à une différence de composition. Les zones ovoïdes sont caractérisées par l'absence de la silice. L'analyse XPS (Tab. A-3) correspond à la somme de chacun des microdomaines (Ca-P-Si) et (Ca-P). Le rapport atomique Ca/P, élevé à 1h, se stabilise à la valeur initiale de 2,50 dès 4h. Ces résultats sont difficilement interprétables en raison de l'hétérogénéité de surface de l'échantillon; la silice semble malgré tout être extraite rapidement du microprofil d'altération.

Solution chlorhydrique

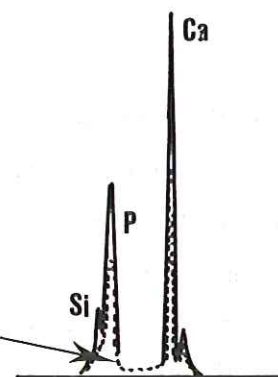
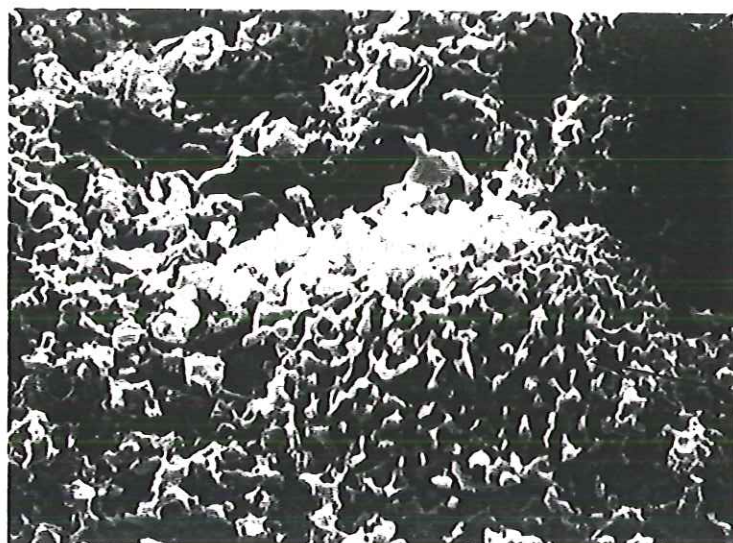
De 1h à 2h, la croissance d'un minéral phosphatocalcique lamellaire et la précipitation de gel de silice s'observent au contact des surfaces altérées (Fig.A-12). A 4h (Fig. A-13), ces phases sont solubilisées. Comme en solution citrique, l'altération donne naissance à la juxtaposition de domaines Ca-P et Ca-P-Si. A partir de 16h, la silice a disparu du profil d'altération. Exprimé sous forme vermiculaire (Fig.A-13), un phosphate calcique de rapport atomique Ca/P (Tab.A-4) proche de celui de la whitlockite (1,33) constitue la phase résiduelle à 11 jours.

	Témoin	1h	2h
P/Si	5,00	0,45	0,41
Ca/Si	2,00	1,53	1,05
Ca/P	2,50	3,40	2,53

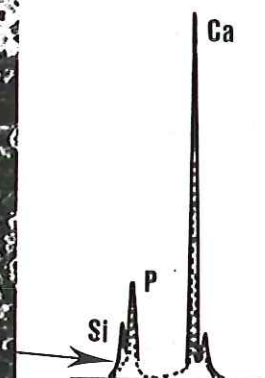
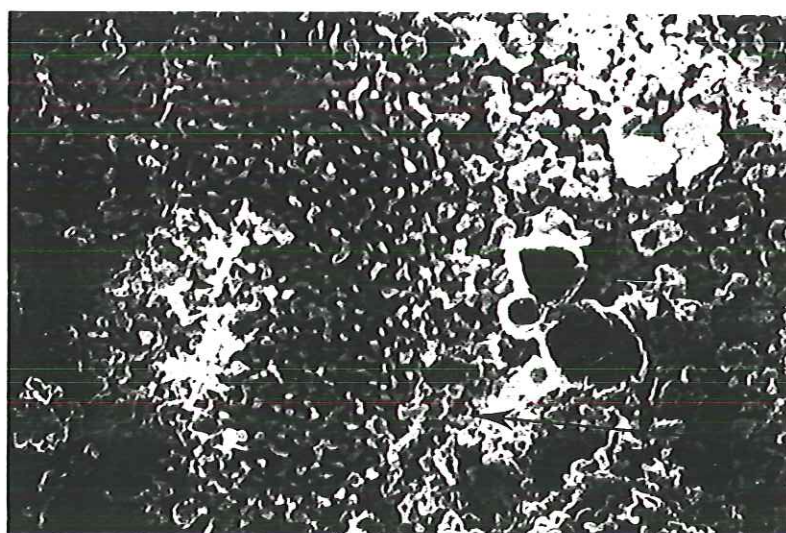
Tableau A-3: Evolution des rapports P/Si, Ca/Si et Ca/P de la silicocarnotite altérée en solution citrique 2%.

	Témoin	1h	2h	4h	16h	11j
P/Si	5,00	0,53	0,54	0,51	0,66	3,70
Ca/Si	2,00	0,97	1,05	0,87	1,14	5,35
Ca/P	2,50	1,83	1,94	1,70	1,72	1,44

Tableau A-4: Evolution des rapports P/Si, Ca/Si et Ca/P de la silicocarnotite altérée en solution chlorhydrique.

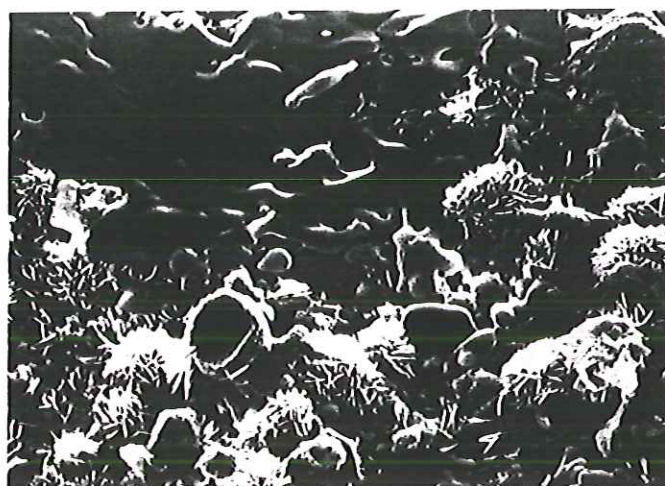


$t = 1h$ $\text{—} 10 \mu m$



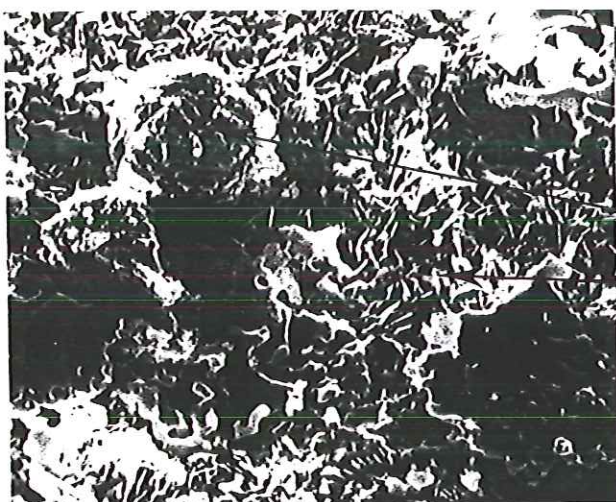
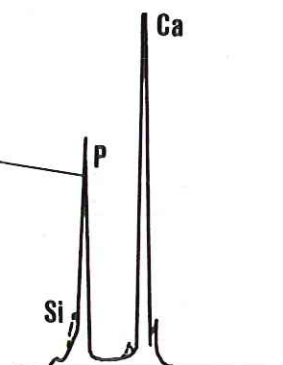
$t = 4h$ $\text{—} 10 \mu m$

Figure A-11 : Morphologie de l'agrégat cristallin altéré en solution citrique 2%, observée après métallisation au carbone.
a: échéance 1h
b: échéance 4h



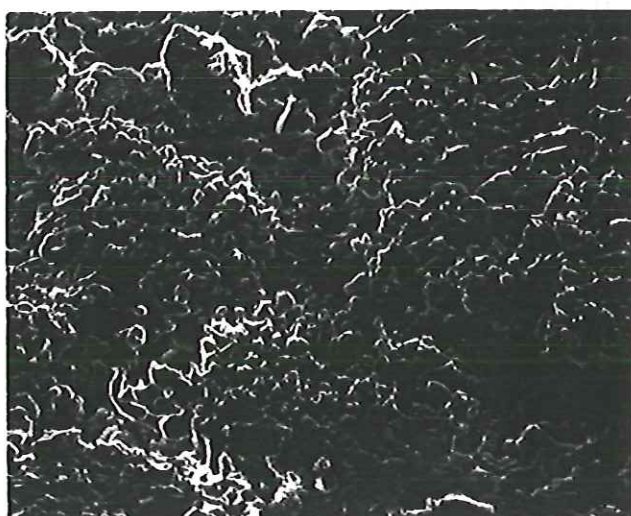
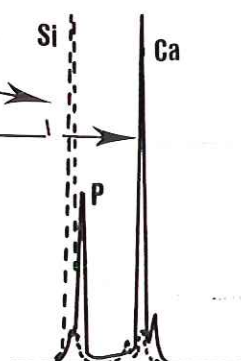
$t = 1h$

14 μm



$t = 2h$

14 μm



$t = 4h$

14 μm

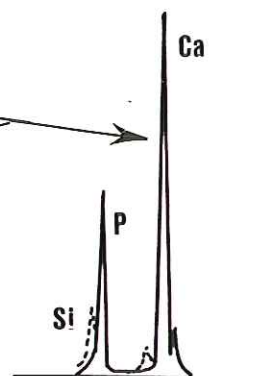
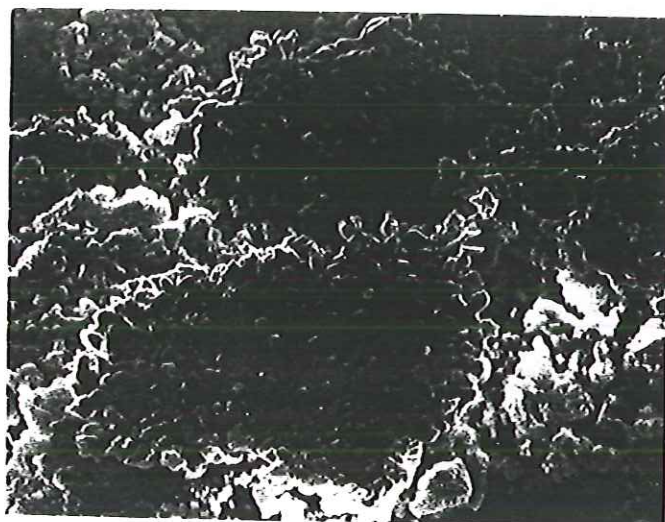
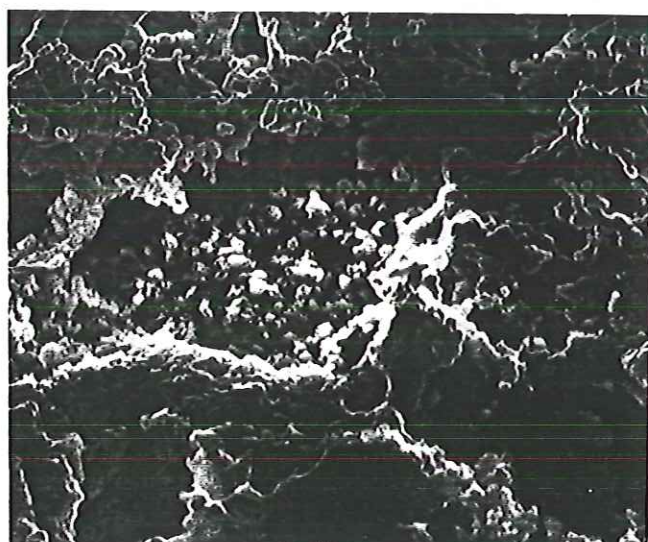
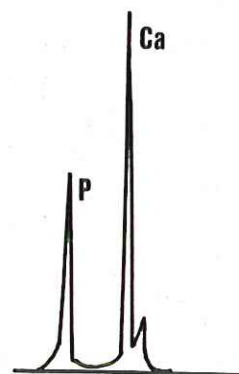


Figure A-12 : Morphologie de l'agrégat cristallin altéré en solution chlorhydrique, observée après métallisation au carbone.
a: échéance 1h
b: échéance 2h
c: échéance 4h



$t = 16h$

15 μm



$t = 11j$

15 μm

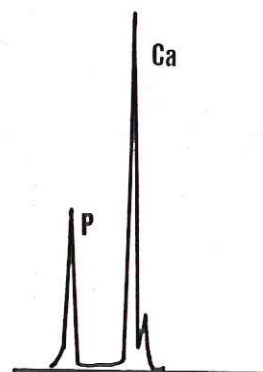


Figure A-13 : Morphologie de l'agrégat cristallin altéré en solution chlorhydrique, observée après métallisation au carbone.
 a: échéance 16h
 b: échéance 11j

C) CONCLUSIONS

En dépit des problèmes analytiques rencontrés lors de cette étude, on fait apparaître les points suivants:

- L'agrégat silicophosphaté est rapidement solubilisé en solution citrique, alors qu'en milieu HCl la dissolution reste limitée.
- Le blocage de la dissolution dans HCl résulte de la formation d'un phosphate de calcium insoluble en milieu minéral.
- La silice est extraite préférentiellement dès les premiers temps de la dissolution en solution citrique. L'initiation de la dissolution de la silicocarnotite par l'adsorption des ligands organiques sur les sites silicium et calcium peut-être suspectée. L'hétérogénéité de surface de l'échantillon étudié a cependant rendu toute interprétation difficile.

- AMJAD Z. (1984) - The influence of mellitic acid on the crystal growth of hydroxyapatite.
In Adsorption on and surface chemistry of hydroxyapatite. (Ed. D. N. MISRA). Plenum Press, New York, 1-11.
- AMRHEIN C. and SUAREZ D. L. (1988) - The use of a surface complexation model to describe the kinetics of ligand-promoted dissolution of anorthite. *Geochim. Cosmochim. Acta* 52, 2785-2793.
- ANTWEILER R. C. and DREVER J. I. (1983) - The weathering of a late tertiary volcanic ash: importance of organic solutes. *Geochim. Cosmochim. Acta* 47, 623-629.
- AOBA T. and MORENO E. C. (1985) - Adsorption of phosphoserine onto hydroxyapatite and its inhibitory activity on crystal growth. *J. Colloid Interface Sci.* 106, 1, 110-121.
- ARENDS J., BERG P. J. and JONGEBLOED W. L. (1975) - Dissolution of hydroxyapatite and fluorapatite single crystals. *Physicochimie et cristallographie des apatites d'intérêt biologique*. Colloque C.N.R.S. n°230, 389-395.
- ARENDS J., CHRISTOFFERSEN J., CHRISTOFFERSEN M. R. and SCHUTHOF J. (1983) - Influence of fluoride concentration on the progress of demineralization in bovine enamel at pH 4.5. *Caries. Res.* 17, 455-457.
- ARNDT W. and McINTYRE G. A. (1963) - The initial and residual effects of superphosphate and rock phosphate for sorghum on a lateritic red earth. *Aust. J. Agric. Res.* 14, 785-795.
- ATANASIU N. (1971) - A comparative study of the effect of water and citrate soluble phosphatic fertilizers on yield and P-uptake on tropical and subtropical soils. *J. Indian Soc. Soil Sci.* 19 (2), 119-127.
- BANIK S. and DEY B.K. (1981a) - Phosphate-solubilizing microorganisms of lateritic soil. I. Solubilization of inorganic phosphates and production of organic acids by microorganisms isolated in sucrose calcium phosphate agar plates. *Zbl. Bakt.* 113, 478-486.
- BANIK S. and DEY B. K. (1981b) - Phosphate-solubilizing microorganisms of a lateritic soil. II. Effect of inoculation of some tricalcium phosphate solubilizing microorganisms on available phosphorus content of soil. *Zbl. Bakt.* 113, 487-492.
- BANIK S. and DEY B. K. (1981c) - Phosphate-solubilizing microorganisms of a lateritic soil. III. Effect of inoculation of some tricalcium phosphate solubilizing microorganisms on available phosphorus content of rhizosphere soils of rice plants and their uptake of phosphorus. *Zbl. Bakt.* 113, 493-501.

- BARDIYA M. C. and GAUR A. C. (1972)** - Rock phosphate dissolution by bacteria. *J. Indian Microbiol.* 12, 269-271.
- BARKATT A., GIBSON B. C. and BRANDYS M. (1985)** - A kinetic model of nuclear waste glass dissolution in flowing water environments. *Sci. Basis for nuclear waste management. VIII. MRS. Vol 44*, (Eds. C. M. JANTZEN, J. A. STONE and R.C. EWING)- Sweden. 229-236.
- BASU S., DAS D. and CHAKRABORTY M. (1979)** - Microprobe analysis of the corroded surface of a silicate glass. *J. Mat. Sci.* 14, 2303-2308.
- BEEBE R. A and POSNER A. S. (1975)** - Surface studies on bone mineral and related calcium phosphates. *Physicochim. Cristallogr. apatites d'intérêt biologique. Colloque CNRS.* 230, 275-281.
- BELL L. C., MIKA H. and KRUGER B. J. (1978)** - Synthetic hydroxyapatite-Solubility product and stoichiometry of dissolution. *Archs. Oral. Biol.* 3, 329-336.
- BENNETT P. and SIEGEL D. I. (1987)** - Increased solubility of quartz in water due to complexing by organic compounds. *Nature* 326, 684-686.
- BENNETT P., MELCER M. E., SIEGEL D. I. and HASSETT J. P. (1988)** - The dissolution of quartz in dilute aqueous solutions of organic acids at 25°C. *Geochim. Cosmochim. Acta* 52, 1521-1530.
- BERNER R. A. and MORSE J. W. (1974)** - Dissolution kinetics of calcium carbonate in sea water. IV. Theory of calcite dissolution. *Am. Jour. Sci.* 274, 108-134.
- BERNER R. A., WESTRICH J. T., GRABER R., SMITH J. and MARTENS C. S. (1978a)** - Inhibition of aragonite precipitation from supersaturated seawater: a laboratory and field study. *Am. Jour. Sci.* 278, 816-837.
- BERNER R. A. (1978b)** - Rate control of mineral dissolution under earth surface conditions. *Am. Jour. Sci.* 278, 1235-1252.
- BERNER R. A. and HOLDREN G. R. (1979)** - Mechanism of feldspar weathering-II. Observations of feldspars from soils. *Geochim. Cosmochim. Acta* 43, 1173-1186.
- BERTHELIN J. (1982)** - Microbial weathering processes. In *Microbial Geochemistry* (Ed. W. E. KRUMBEIN) Chap 8, pp 223-262.
- BLUMENTHAL N. C., BETTS F. and POSNER A. S. (1975)** - Effect of carbonate and biological macromolecules on formation and properties of hydroxyapatite. *Calcif. Tissue Res.* 18, 81-90.
- BOKSAY Z., BOUQUET G. and DOBOS S. (1967)** - Diffusion processes in the surface layer of glass. *Physics Chem. Glasses* 8 (4), 140-144.

- BOKSAY Z., BOUQUET G. and DOBOS S. (1968) - The kinetics of the formation of leached layers on glass surfaces. *Physics Chem. Glasses* 9 (2), 69-71.
- BOKSEY A. L. and POSNER A. S. (1973) - Conversion of amorphous calcium phosphate to microcrystalline hydroxyapatite: A pH dependent, solution-mediated, solid-solid conversion. *J. Phys. Chem.* 77, 2313-2317.
- BOKSEY A. L. and POSNER A. S. (1976) - Formation of hydroxyapatite at low supersaturation. *J. Phys. Chem.* 80, 40-45.
- BROWN W. E. (1975) - Physicochemistry of apatite dissolution. Physicochim. Cristallogr. apatites d'intérêt biologique. *Colloque CNRS*. 230, 365-368.
- BRUCKERT S. (1970) - Influence des composés organiques solubles sur la pédogenèse en milieu acide. *Ann. Agron.* 21 (4), 421-452.
- BUDD S. M. (1961) - The mechanisms of chemical reaction between silicate glass and attacking agents. I. Electrophilic and nucleophilic mechanisms of attack. *Phys. Chem. Glasses* 2 (4), 111-114.
- BUNKER B. C., ARNOLD G. W. and BEAUCHAMP E. K. (1983) - Mechanisms for alkali leaching in mixed Na-K silicate glasses. *J. Non-Crystalline Solids* 58, 295-322.
- BUTLER J. N. (1964) - Ionic equilibrium- A mathematical approach. Addison-Wesley Publishing Company, Inc, London, 547p.
- CABALA-ROSAND P. and WILD A. (1982) - Direct use of low grade phosphate rock from Brazil as fertilizer. I. Effect of reaction time in soil. *Plant and Soil* 65, 351-362.
- CARBONNEL VADALA P. (1982) - Cinétique de dissolution de bioverres du système (SiO₂-Na₂O-CaO-P₂O₅). Données de l'analyse des solutions et de la spectrométrie de photoélectrons (XPS)- Thèse. Sci. Univ. Orléans, 115 p.
- CASES J. M., JACQUIER P., SMANI S. M., POIRIER J. E. and BOTTERO J. Y. (1989) - Propriétés électrochimiques superficielles des apatites sédimentaires et flottabilité. *Indust. Minéral. Mines Carr. Tech.* 71, 122-133.
- CHANDER S. and FUERSTENAU D. W. (1982) - On the dissolution and interfacial properties of hydroxyapatite. *Colloide and surfaces*, 4, 101-120.
- CHANG S. C. and JACKSON M. L. (1957) - Solubility product of iron phosphate. *Soil Sci. Soc. Proc.* 265-269.
- CHARLOT G. (1978) - Dosages absorptiométriques des éléments minéraux (Ed. MASSON), 571p.
- CHAVE K. E. and SUESS E. (1970) - Calcium carbonate saturation in seawater: effect of dissolved organic matter. *Limnol. Oceanogr.* 15, 633-637.

- CHRISTOFFERSEN J. (1980) - Kinetics of dissolution of calcium hydroxyapatite. *J. Cryst. Growth* 49, 29-44.
- CHRISTOFFERSEN J. and CHRISTOFFERSEN M. (1984) - Kinetics of dissolution of calcium hydroxyapatite. *Faraday. Discuss. Chem. Soc.* 77, 235-242.
- CHUONG R. (1973) - Experimental study of surface and lattice effects on the solubility of hydroxyapatite. *J. Dent. Res. Supplement to n°5*, 52, 911-914.
- CLARK A. E., PANTANO C. G. and HENCH L. L. (1976) - Auger spectroscopic analysis of bioglass corrosion films. *J. Amer. Ceram. Soc.* 59 (1-2), 37-39.
- CLARK J. S. and TURNER R. C. (1954) - Reactions between solid calcium carbonate and orthophosphate solutions. *J. Canadian Chem.* 33, 665-671.
- CORRENS C. W. (1963) - Experiments on the decomposition of silicates and a discussion of chemical weathering. *Clays Clay Miner.* 12, 443-460.
- DAS C. R. (1969) - Theoretical aspects of the corrosion of glass. *The Glass Industry* 422-427.
- DEVARAJAN V. and KLEE W. E. (1981) - A potential model for fluorapatite. *Phys. Chem. Minerals* 7, 35-42.
- DOREMUS R. H. (1975) - Interdiffusion of hydrogen and alkali ions in a glass surface. *J. Non-Crystalline Solids* 19, 137-144.
- DOREMUS R. H. (1983) - Diffusion-controlled reaction of water with glass. *J. Non-Crystalline Solids* 55, 1437-147.
- DOUGLAS R. W. and ISARD J. O. (1949) - The action of water and of sulphur dioxide on glass surfaces. *J. Soc. Glass tech.* 33, 289-335.
- DUFFE. (1971a) - Orthophosphates. II. The transformations brushite/fluorapatite and monetite/fluorapatite in aqueous potassium fluoride solution. *J. Chem. Soc.(A)*, 33-38.
- DUFF E. (1971c) - Orthophosphates. IV. Stability relationships of orthophosphates within the systems $\text{CaO-P}_2\text{O}_5\text{-H}_2\text{O}$ and $\text{CaF}_2\text{-P}_2\text{O}_5\text{-H}_2\text{O}$ under aqueous conditions. *J. Chem. Soc.(A)*, 921-926.
- DUFF E. (1971d) - Orthophosphates. V. Phase equilibria in the system calcium oxide-phosphorus pentoxide-calcium fluoride-water along the fluorapatite-hydroxyapatite join under aqueous conditions. *J. Chem. Soc.(A)*, 1895-1898.
- DUPREE R., HOLLAND D. and MORTUZA M. G. (1988) - The role of small amounts of P_2O_5 in the structure of alkali disilicate glasses. *Phys. Chem. Glasses* 29 (1), 18-21.

- ✂ **EANES E. D., GILLESSEN I. H. and POSNER A. S. (1966)** - Mechanism of conversion of non-crystalline calcium phosphate to crystalline hydroxyapatite. In *Crystal growth*. (Ed. H.S. PEISER), Pergamon, Oxford, 373-376.
- EARL K. D., SYERS J. K. and McLAUGHLIN J. R. (1979)** - Origin of the effects of citrate, tartrate, and acetate on phosphate sorption by soils and synthetic gels. *Soil Sci. Soc. Am. J.* **43**, 674-678.
- EL-SHAMY T. M. and DOUGLAS R. W. (1972)** - Kinetics of the reaction of water with glass. *Glass Technology* **13** (3), 77-87.
- ERNSBERGER F. M. (1980)** - The role of molecular water in the diffusive transport of protons in glasses. *Phys. Chem. Glasses* **21** (4), 146-149.
- ✂ **FRANCIS M. D. (1969)** - The inhibition of calcium hydroxyapatite crystal growth by polyphosphonates and polyphosphates. *Calc. Tiss. Res.* **3**, 151-162.
- FURRER G. and STUMM W. (1983)** - The role of surface coordination in the dissolution of $d\text{-Al}_2\text{O}_3$ in dilute acids. *Chimia* **37**, 338-341.
- FURRER G. and STUMM W. (1986)** - The coordination chemistry of weathering: I. Dissolution kinetics of $d\text{-Al}_2\text{O}_3$ and BeO . *Geochim. Cosmochim. Acta* **50**, 1847-1860.
- FYFE W. S., KRONBERG B. I. and LEONARDOS O. H. (1978)** - Phosphate release from synthetic glasses and inhibition of phosphate fixation on ferric hydroxide. *Soil Sci. Plant Nutr.* **24** (4), 455-464.
- FYFE W. S., KRONBERG B. I., LEONARDOS O. H. and OLORUNFEMI N. (1983)** - Global tectonics and agriculture: a geochemical perspective. *Agriculture, Ecosystems and Environment*, 383-399.
- GERVAIS F., BLIN A., MASSIOT D., COUTURES J. P., CHOPINET M. H. and NAUDIN F. (1987)** - Infrared reflectivity spectroscopy of silicate glasses. *J. Non-Crystalline solids* **89**, 384-401.
- GERVY R. (1970)** - Les phosphates et l'agriculture. (Ed. DUNOD), 298p.
- GROS A. (1979)** - ENGRAIS. Guide pratique de la fertilisation. La maison rustique. Librairie de l'Académie d'Agriculture. 382p.
- GULBRANDSEN R. A., ROBERSON C. E. and NEIL S. T. (1984)** - Time and the crystallization of apatite in seawater. *Geochim. Cosmochim. Acta* **48**, 213-218.
- GUY C. (1989)** - Mécanismes de dissolution des solides dans les solutions hydrothermales déduits du comportement de verres basaltiques et de calcite déformées. Thèse Uni.P. Sabatier, Toulouse, 188p.

- GUY C. and SCHOTT J. (1989) - Multisite surface versus transport control during the hydrolysis of a complex oxide. *Chem. Geol.* **78**, 181-204.
- HANUMANTHA RAO K., ANTTI B. M., CASES J. M. and FORSSBERG K. S. E. (1988) - Studies on the adsorption of oleate from aqueous solution onto apatite. Proc. Congress (Ed. E. FORSSBERG), Elsevier, Amsterdam, 625-636.
- HAYNES R. J. (1982) - Effects of liming on phosphate availability in acid soils. *Plant and Soil* **68**, 289-308.
- HENCH L. L. (1977) - Physical chemistry of glass surfaces. XIth International Congress on glass. Prague 4-8 juillet, glass'1979-T1, 343-369.
- HENCH L. L., OGINO M. and OKUCHI F. (1980) - Compositional dependance of the formation of calcium phosphate films on bioglass. *J. Biomed. Mat. Res.* **14**, 55-64.
- HIGUCHI W. I., CHO P. W., FOX J. L. and YAMAMOTO K. (1986) - Unifying criteria for dissolution kinetics of various hydroxyapatite. *J. Colloid and Inter. Sci.* **110**(2), 453-458.
- HOUSER C. A., HERMAN J. S., TSONG I. S. T., WHITE W. B. and LANFORD W. A. (1980) - Sodium-hydrogen interdiffusion in sodium silicate glasses. *J. Non-Crystalline solids* **41**, 89-98.
- HUANG W. H. and KELLER W. D. (1970) - Dissolution of rock-forming silicate minerals in organic acids : simulated first-stage weathering of fresh mineral surfaces. *Amer. Mineral.* **55**, 2076-2094.
- HUANG W. H. and KIANG W. C. (1972) - Laboratory dissolution of plagioclase feldspars in water and organic acids at room temperature. *Amer. Mineral.* **57**, 1849-1859.
- ILER R.K. (1979) - The chemistry of silica. A. WILEY Interscience Publication. (Eds. J.WILEY and sons). New-York, 866p.
- INSKEEP W. P. and BLOOM P. R. (1986) - Kinetics of calcite precipitation in the presence of water-soluble organic ligands. *Soil Sci. Soc. Am. J.* **50**, 1167-1172.
- INSKEEP W. P. and SILVERTOOTH J. C. (1988) - Inhibition of hydroxyapatite precipitation in the presence of fulvic, humic, and tannic acids. *Soil Sci. Soc. Am. J.* **52**, 941-946.
- ISARD J. O., ALLNATT A. R. and MELLING P. J. (1982) - An improved model of glass dissolution. *Phys. Chem. Glasses* **23** (6), 185-189.
- JOHNSTON W. B. and OLSEN R. A. (1972) - Dissolution of fluorapatite by plant roots. *Soil Sci.* **114** (1), 29-36.

- JONGEBLOED W. L., MOLENAAR I. and ARENDS J. (1973) - Orientation dependent etchpit penetration and dissolution of fluorapatite. *Caries. Res.* 7, 154-165.
- JONGEBLOED W. L. (1974) - The dissolution of single crystals of hydroxyapatite in citric and lactic acids. *Calc. Tiss. Res.* 15, 1-9.
- KAUFMAN H. W. and KLEINBERG I. (1979) - Studies on the incongruent solubility of hydroxyapatite. *Calcif. Tiss. Intl.* 27, 143-151.
- KHASAWNEH F. E. and DOLL E. C. (1978) - The use of phosphate rock for direct application to soils. *Advances in Agronomy* 30, 159-206.
- KIM C. Y., CLARK A. E. and HENCH L. L. (1989) - Early stages of calcium-phosphate layer formation in bioglass. *J. Non-Crystalline Solids* (113), 195-202.
- KNOTT P. (1989) - Glasses- Agricultural applications. *Glastech. Ber.* 62, 29-34.
- KOUTSOUKOS P., AMJAD Z., TOMSON M. B. and NANCOLLAS G. H. (1980) - Crystallization of calcium phosphates. A constant composition study. *J. Am. Chem. Soc.* 102 (5), 1553-1557.
- KRESAK M., MORENO E. C., ZAHRADNIK R. T. and HAY D. I. (1977) - Adsorption of amino acids onto hydroxyapatite. *J. Colloid Interface Sci.* 59 (2), 283-292.
- KRONBERG B. I., FYFE W. S. and LEONARDOS O. H. (1979) - The chemistry of some brazilian soils: element mobility during intense weathering. *Chem. Geol.* 24, 211-229.
- KRONBERG B. I. and NESBITT H. W. (1981) - Quantification of weathering, soil geochemistry and soil fertility. *J. Soil Sci.* 32, 453-459.
- KRUMBEIN W. E. (1972) - Rôle des microorganismes dans la genèse, la diagenèse et la dégradation des roches en place. *Rev. Ecol. Biol. Sol.* 9, 283-319.
- LANDFORD W. A., DAVIS K., LAMARCHE P., LAURSEN T., GROLEAU R. and DOREMUS R. H. (1979) - Hydration of soda-lime glass. *J. Non-Crystalline Solids* 33, 249-266.
- LA MER V. K. (1962) - The solubility behavior of hydroxylapatite. *J. Phys. Chem.* 66, 973-978.
- LEGEROS R. Z. and LEGEROS J. P. (1984) - Phosphate minerals in human tissues. In Phosphate minerals (Eds. J. O. NRIAGU and P. B. MOORE), Chap 12.
- LEONARDOS O. H., FYFE W. S. and KRONBERG B. I. (1987) - The use of ground rocks in laterite systems : an improvement to the use of

conventional soluble fertilizers? *Chem. Geol.* **60**, 361-370.

LINDSAY W. L. and MORENO E. C. (1960) - Phosphate phase equilibria in soils. *Soil Sci. Soc. Proc.* 177-182.

LOPEZ-HERNANDEZ D., FLORES D., SIEGERT G. and RODRIGUEZ J. V. (1979) - The effect of some organic anions on phosphate removal from acid and calcareous soils. *Soil Sci.* **128** (6), 321-326.

LOUW H. A. and WEBLEY D. M. (1959) - A study of soil bacteria dissolving certain mineral phosphate fertilizers and related compounds. *J. Appl. Bact.* **22** (2), 227-233.

LUCAS J. and PREVOT L. (1984b) - Synthèse de l'apatite par voie bactérienne à partir de matière organique phosphatée et de divers carbonates de calcium dans des eaux douce et marine naturelles. *Chem. Geol.* **42**, 101-118.

LUCAS J. and PREVOT L. (1984c) - Les synthèses de l'apatite, données nouvelles pour un modèle de genèse des phosphorites sédimentaires. In *Non-Metallic Mineral ores. Proc. 27 th Int. Geol. Congress, VNU Science Press*, vol 15, 173-186.

MACKAY A. D., SYERS J. K. and GREGG P. E. H. (1984) - Ability of chemical extraction procedures to assess the agronomic effectiveness of phosphate rock materials. *New Zealand Journal of Agricultural Research* **27**, 219-230.

MacKENZIE J. D. (1960) - Modern aspects of the vitreous state I, 1-10. (Ed. BUTTERWORTHS). London, 188p.

MANLEY E. P. and EVANS L. J. (1986) - Dissolution of feldspars by low molecular-weight aliphatic and aromatic acids. *Soil Sci.* **141** (2), 106-112.

MARSHALL R. W. and NANCOLLAS G. H. (1969) - The kinetics of crystal growth of dicalcium phosphate dihydrate. *J. Phys. Chem.* **73** (11), 3838-3844.

MARTENS C. S. and HARRISS R. C. (1970) - Inhibition of apatite precipitation in the marine environment by magnesium ions. *Geochim. Cosmochim. Acta* **34**, 621-625.

MAST M. A. and DREVER J. I. (1987) - The effect of oxalate on the dissolution rates of oligoclase and tremolite. *Geochim. Cosmochim. Acta* **51**, 2559-2568.

McCANN H. G. (1968) - The solubility of fluorapatite and its relationship to that of calcium fluoride. *Archs. Oral. Biol.* **13**, 987-1001.

- MELLING P. J. and ALLNATT A. R. (1980) - Modelling of leaching and corrosion of glass.
J. Non-Crystalline solids 42, 553-560.
- MELLING P. J., KARKHANIS S. N., FYFE W. S. and BANCROFT G. M. (1983) - The hydrothermal leaching behaviour and properties of sodium-calcium aluminophosphosilicate glasses.
Glass Tech. 24 (4), 192-197.
- MEYER J. L., EICK J. D., NANCOLLAS G. H. and JOHNSON L. N. (1972) - A scanning electron microscopic study of the growth of hydroxyapatite crystals.
Calc. Tiss. Res. 10, 91-102.
- MEYER J. L. and NANCOLLAS G. H. (1973) - The influence of multidentate organic phosphonates on the crystal growth of hydroxyapatite.
Calc. Tiss. Res. 13, 295-303.
- MIKA H., BELL L. C. and KRUGER B. J. (1976) - The role surface reactions in the dissolution of stoichiometric hydroxyapatite.
Archs. Oral. Biol. 21, 697-701.
- MIYAKE M. (1987) - Considerations on the evaluation of the fertility of oxisols in Brazil.
Chem. Geol. 60, 351-359.
- MOGHIMI A., LEWIS D. G. and OADES J. M. (1978) - Release of phosphate from calcium phosphates by rhizosphere products.
Soil Biol. Biochem. 10, 277-281.
- MONTEL G. (1975) - Conceptions actuelles sur la structure et la constitution des apatites synthétiques comparables aux apatites biologiques. .
Physicochim. Cristallogr. apatites d'intérêt biologique. *Colloque CNRS.* 230, 13-18.
- MORENO E. C., GREGORY T. M. and BROWN W. E. (1968) - Preparation and solubility of hydroxyapatite.
J. Res. NBS. Physics and chemistry. 72A, 773-782.
- MORENO E. C., KRESAK M. and ZAHRADNIK R. (1974) - Fluoridated hydroxyapatite-solubility and caries formation.
Nature 247, 64-65.
- MORENO E. C., VARUGHESE K. and HAY D. I. (1979) - Effect of human salivary proteins on the precipitation kinetics of calcium phosphate.
Calcif. Tissue Int. 28, 7-16.
- MORENO E. C. and VARUGHESE K. (1981) - Crystal growth of calcium apatites from dilute solutions.
J. Crystal Growth 53, 20-30.
- MORENO E. C., KRESAK M. and HAY D. I. (1982) - Adsorption thermodynamics of acidic proline-rich human salivary proteins onto calcium apatites.
J. Bio. Chem. 257 (6), 2981-2989.

- MORSE J. W. (1974) - Dissolution kinetics of calcium carbonate in sea water. v. Effect of natural inhibitors and the position of the chemical lysocline. *Am. J. Sci.* (274), 638-647.
- MURPHY J. and RILEY J. P. (1962) - A modified single solution method for the determination of phosphate in natural waters. *Anal. Chim. Acta.* 27, 31-36.
- MYSEN B. O. (1988) - Structure and properties of silicate melts. In *Developments in Geochemistry 4*. Elsevier, Amsterdam, 354p.
- NANCOLLAS G. H. and TOMAZIC B. (1974) - Growth of calcium phosphate on hydroxyapatite crystals. Effect of supersaturation and ionic medium. *J. Phys. Chem.* 78 (22), 2218-2225.
- NANCOLLAS G. H. (1979) - The growth of crystals in solution. *Advances in colloïd and interface Sci.* 10, 215-252.
- NEWTON R. G. and PAUL A. (1980) - A new approach to predicting the durability of glasses from their chemical composition glass. *Glass Tech.* 21, 301-309.
- NEWTON R. G. (1985) - The durability of glass- a review. *Glass Tech.* 26 (1), 21-38.
- NG KEE KWONG K. F. and HUANG P. M. (1977) - Influence of citric acid on the hydrolytic reactions of aluminum. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 41, 692-697.
- NG KEE KWONG K. F. and HUANG P. M. (1979) - The relative influence of low-molecular-weight, complexing organic acids on the hydrolysis and precipitation of aluminum. *Soil Sci.* 128 (6), 337-342.
- OGINO M., OHUCHI F. and HENCH L. L. (1980) - Compositional dependence of the formation of calcium phosphate films on bioglass. *J. Biomedic. Mat. Res.* 14, 55-64.
- OKA Y. and TOMAZAWA M. (1980) - Effect of alkaline earth ion as an inhibitor to alkaline attack on silica glass. *J. Non-Crystalline Solids* (42), 535-544.
- PANTANO C. G., CLARK A. E. and HENCH L. L. (1974) - Multilayer corrosion films on bioglass surfaces. *J. Amer. Ceram. Soc.* 57 (9), 412-413.
- PAUL A. (1977) - Chemical durability of glasses, a thermodynamic approach. *J. Material Sci.* 12, 2246-2266.
- PAUL A. (1980) - Chemistry of glasses. (Eds. CHAPMAN AND HALL)-London, 293p.
- PEARCE K. N. (1980) - Formation constants for magnesium and calcium citrate complexes. *Aust. J. Chem.* 33, 1511-1517.

- POSNER A. S., BLUMENTHAL N. C. and BETTS F. (1984) - Chemistry and structure of precipitated hydroxyapatites. In Phosphates minerals (eds. J. O. NRIAGU and P. B. MOORE), Chap. 11, 330-347.
- RAJAN S. S. S. (1982) - Availability to plants of phosphate from "biosupers" and partially acidulated phosphate rock. *New Zealand J. Agric. Res.* 25, 355-361.
- RAZZAGHE M. K. and ROBERT M. (1975) - Altération des micas et géochimie de l'aluminium; Rôle de la configuration de la molécule organique sur l'aptitude à la complexation. *C. R. Acad. Sci. Ser. D280*, 2645-2648.
- RAZZAGHE M. K. and ROBERT M. (1979) -Géochimie des éléments majeurs des micas en milieu organique : mécanismes de l'altération des silicates. *Ann. Agron.* 30(6), 493-512.
- ROBERTS G. J. (1975) - $\text{FeO-K}_2\text{O-P}_2\text{O}_5$ glasses as source of micronutrient iron in soil. *Ceramic bulletin* 54 (12), 1069-1071.
- ROOTARE H.M., DEITZ V.R. and CARPENTER F.K. (1962) - Solubility product phenomena in hydroxyapatite-water systems. *J. Colloid Sci.* 17, 179-206.
- SCHINDLER P.W., WÄLTI E. and FÜRST B. (1976a) - The role of surface hydroxyl groups in the surface chemistry of metal oxides. *Chimia*, 30 (2), 107-109.
- SCHINDLER P.W., FÜRST B., DICK R. and WOLF P.U. (1976b) - Ligand properties of surface silanol groups. I. Surface complex formation with Fe^{3+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} , and Pb^{2+} . *J. Colloid Interface Sci.* 55 (2), 469-475.
- SCHINDLER P.W. (1981) - Surfaces complexes at oxide-water interfaces. In Adsorption at the solid-liquid interface (Eds. M. A. ANDERSON and A. RUBINA), Ann Arbor Press, 1-49.
- SINGER A. and NAVROT J. (1976) - Extraction of metals from basalt by humic acids. *Nature*. 262, 479-481.
- SINGH G. and GUPTA S. K. (1981) - Studies on the role of coal-acids on the mobility and retention of nutrients and the solubilisation of rock phosphate and basic slag in soil. *Fertilizer tech.* 18 (1-2), 75-80.
- SMETS B. M. J. and LOMMEN T. P. A. (1983) - The role of molecular water in the leaching of glass. *Phys. Chem. Glasses* 24 (1), 35-36.
- SMETS B. M. J., THOLEN M. G. W. and LOMMEN T. P. A. (1984) - The effect of divalent cations on the leaching kinetics of glass. *J. Non-Crystalline Solids* 65, 319-332.

- SMETS B. M. J. (1985a) - On the mechanism of the corrosion of glass by water. *Philips Tech. Rev.* 42 (2), 59-64.
- SMETS B. J. M. and THOLEN M. G. W. (1985b) - The pH dependence of the aqueous corrosion of glass. *Phys. Chem. Glasses* 26 (3), 60-63.
- SMIT W. and STEIN H. N. (1979) - Interdiffusion of hydrogen and alkali ions in glass surfaces. *J. Non-Crystalline Solids* 34, 357-370.
- SMITH A. N., POSNER A. M. and QUIRK J. P. (1974) - Incongruent dissolution and surface complexes of hydroxyapatite. *J. Colloid Interface Sci.* 48 (3), 442-449.
- SMITH A. N., POSNER A. M. and QUIRK J. P. (1977) - A model describing the kinetics of dissolution of hydroxyapatite. *J. Colloid Interface Sci.* 62 (3), 475-494.
- SPERBER J. I. (1958) - The incidence of apatite-solubilizing organisms in the rhizosphere and soil. *Austr. J. Agric. Res.* 9, 778-787.
- STUMM W., KUMMERT R. and SIGG L. (1980) - A ligand exchange model for the adsorption of inorganic and organic ligands at hydrous oxide interfaces. *Croat. chem. acta* 53 (2), 291-312.
- STUMM W., FURRER G. and KUNZ B. (1983) - The role of surface coordination in precipitation and dissolution of mineral phases. *Croat. Chem. Acta* 56, 593-611.
- STUMM W., FURRER G., WIELAND E. and ZINDER B. (1985) - The effects of complex-forming ligands on the dissolution of oxides and aluminosilicates.
In *The chemistry of weathering* (ed. J. I. DREVER) pp 55-74.
- SUESS E. (1970) - Interaction of organic compounds with calcium carbonate-I. Association phenomena and geochemical implications. *Geochim. Cosmochim. Acta* 34, 157-168.
- SULLIVAN T. M. and MACHIELS A. J. (1983) - Influence of the electric double layer on glass leaching. *J. Non-Crystalline Solids*, 55, 269-282.
- TAZAKI K. and FYFE W. S. (1986) - Weathering of phosphatic marble to exploitable apatite deposit, Sri Lanka. *App. Geochem.* 1, 287-300.
- TAZAKI K., FYFE W. S. and DISSANAYAKE C. B. (1987) - Weathering of apatite under extreme conditions of leaching. *Chem. Geol.* 60, 151-162.
- THIRIOUX L., ILDEFONSE J. P., BAILLIF P. and THOMASSIN J. H. (1988) - Etude expérimentale de la dissolution-recristallisation d'une fluorapatite en milieu acide citrique. *C. R. Acad. Sci. Paris*, 307, Série II, 1617-1623.

- THIRIOUX L., BAILLIF P., TOURAY J. C. and ILDEFONSE J. P. (1990) - Surface reactions during fluorapatite dissolution-recrystallization in acid media (hydrochloric and citric acids). *Geochim. Cosmochim. Acta* 54, 1969-1977.
- THOMASSIN J. H., GONI J., BAILLIF P., TOURAY J. C. and JAURAND M. C. (1977) -An XPS study of the dissolution kinetics of chrysotile in 0.1 N oxalic acid at different temperatures. *Phys. Chem. Minerals* 1, 385-398.
- 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. Sci. Univ. Orléans*, 215p.
- TIPPING E. (1980) - The adsorption of aquatic humic substances by iron oxides. *Geochim. Cosmochim. Acta* 45, 191-199.
- TOMAZIC B. and NANCOLLAS G. H. (1975) - The seeded growth of calcium phosphates. Surface characterization and the effect of seed material. *J. Colloid Interface Sci.* 50 (3), 451-461.
- TOURAY J. C. (1980) - La dissolution des minéraux- Aspects cinétiques (Ed. MASSON), 109 p.
- TRANQUILLI-LEALI P., LORINI G., LOCARDI B. and VERITA M. (1983) - Bioglass: chemiophysical characteristics and biocompatibility. In *Ceramics in Surgery*. (Ed. P. VINCENZINI). ELSEVIER, Amsterdam, 319-330.
- TSONG I. S. T., HOUSER C. A. and WHITE W. B. (1981) - Evidence for interdiffusion of hydronium and alkali ions in leached glasses. *Appl. Phys. Lett.* 39 (8), 669-670.
- TYLER J. E. (1970) - Comparative dissolution studies on human enamel and fluorapatite. *Caries Res.* 4, 23-30.
- VALYASHKO V. M. (1968) - Stability of fluorapatite, chlorapatite and hydroxyapatite in aqueous solutions at different temperatures. *Trans. from Geokhimiya* 1, 26-36.
- VERNET M., MARIN L., BOULMIER S., LHOMME J. and DEMANGE J. C. (1987)- Dosage du fluor et du chlore dans les matériaux géologiques y compris les échantillons hyperalumineux. *Analusis*, 15 (9), 490-498.
- VIEILLARD P. (1978) - Géochimie des phosphates- Etude thermodynamique- Application à la genèse et à l'altération des apatites. *Sciences géologiques* - Mémoire n°51, 181p.
- VIEILLARD P. and TARDY Y. (1984) - Thermochemical properties of phosphates. In *Phosphates minerals* (eds. J. O. NRIAGU and P. B. MOORE), Chap. 4, 171-193.

- WAGNER C. D., PASSOJA D. E., HILLERY H. F., KINISKY T. G., SIX H. A., JANSEN W. T. and TAYLOR J. A. (1982) - Auger and photoelectron line energy relationships in aluminum-oxygen silicon-oxygen compounds. *J. Vac. Sci. Tech.* **21**, 933-944.
- WALTHALL J. H. and BRIDGER G. L. (1943) - Fertilizer by fusion of rock phosphate with olivine.
Industrial and engineering chemistry, **35** (7), 774-777.
- WASSICK T. A., DOREMUS R. H., LANFORD W. A. and BURMAN C. (1983) - Hydration of soda-lime silicate glass, effect of alumina.
J. Non-Crystalline Solids **54**, 139-151.
- WEIR C.C. and SOPER R.J. (1953) - Interaction of phosphates with ferric organic complexes. *Can. J. Soil Sci.* **43**, 393-399.
- WESTMAN R. (1960) - Modern aspects of the vitreous state. I. Ed. BUTTER WORTHS-London, 63-91.
- WIER D. R., CHIEN S. H. and BLACK C. A. (1971) - Solubility of hydroxyapatite. *Soil Science* **111**, 107-112.
- YOUNG E. J., MYERS A. T. and MUNSON E. L. (1969) - Mineralogy and geochemistry of fluoroapatite from Cerro de Mercado, Durango, Mexico. *US. Geol. Survey Prof.* **650D**, D84-D93.
- YOUNG R. A. (1975) - Some aspects of crystal structural modeling of biological apatites.
Physicochim. Cristallogr. apatites d'intérêt biologique. *Colloque CNRS*. **230**, 21-40.
- ZACHARIAZEN W. H. (1932) - The atomic arrangement in glass.
J. Amer. Chem. Soc. **54**, 3841-3851.
- ZINDER B., FURRER G. and STUMM W. (1986) - The coordination chemistry of weathering: II. Dissolution of Fe(III) oxides.
Geochim. Cosmochim. Acta **50**, 1861-1869.
- ZUTIC V. and STUMM W. (1984) - Effect of organic acids and fluoride on the dissolution kinetics of hydrous alumina. A model study using the rotating disc electrode.
Geochim. Cosmochim. Acta **48**, 1493-1503.

LISTE DES FIGURES

- Figure 1** : Schématisation du dispositif expérimental.
- Figure 2** : Structure cristalline de la fluorapatite.(YOUNG, 1975)
a : Position des ions F^- .
b : Représentation 3D de la maille.
c : Projection de la maille sur le plan [001].
- Figure 3** : Isothermes de solubilité à 25°C de phosphates calciques dans le système $Ca(OH)_2$, H_3PO_4 , H_2O . (BROWN, 1975)
- Figure 4** : Inhibition de la croissance d'hydroxyapatite en présence d'ATP (adénosine triphosphate)(POSNER *et al*, 1984).
- Figure 5** : Influence de l'ion fluor sur la progression du front d'altération de l'émail dentaire. (ARENDS *et al*, 1983)
- Figure 6** : Diffractogramme X de la fluorapatite de Durango.
- Figure 7** : Altération de monocristaux de fluorapatite en solution citrique 2%.
a : Piquûres de corrosion à symétrie hexagonale observées sur la face basale du cristal (4 heures).
b: A partir de 16 heures, la face basale des cristaux altérés est partiellement couverte par les recristallisations.
c : Cette vue présente la croissance d'un cristal de fluorapatite au sein d'une piquûre de corrosion.
d : Aux temps expérimentaux longs, une fluorapatite de 3ème génération croît à partir de la solution.
 F_p : face du prisme. F_b : face basale.
- Figure 8** : Spectres Raman de la fluorapatite de Durango et de la fluorapatite recristallisée après un jour d'altération en milieu citrique 2%.
- Figure 9** : Evolution des concentrations totales en calcium, phosphore et fluor en fonction de la racine carrée du temps.
- Figure 10** : Influence de la nature de la solution d'attaque sur la morphologie des cristaux altérés.
A 4 heures d'altération en solution citrique, la face basale et la face du prisme présentent respectivement des piquûres de corrosion de morphologie hexagonale (a) et trapézoïdale (b).
Piquûres de corrosion et recristallisation de la fluorapatite (c,d) sont observées simultanément dans HCl
 F_b : face basale; F_p : face du prisme; R: recristallisations

- Figure 11** : Morphologie des cristaux altérés 34j en solution citrique et chlorhydrique
a,b : Recristallisation de fluorapatite sur la face basale.
c : vue d'ensemble d'un cristal altéré dans HCl.
 F_B : face basale; F_P : face du prisme
- Figure 12** : Spectres Raman de la fluorapatite de Durango et des recristallisations observées dans HCl (4 heures - 16 heures) et dans l'acide citrique (1 jour).
- Figure 13** : Décomposition des pics XPS du calcium.
.... Spectre enregistré; — — — Ca_{st} ; — . — . Ca^*
- Figure 14** : Spectres XPS du pic du calcium
a: face basale altérée 34j dans H_3Cit
b: face basale altérée 34j dans HCl
c: face basale altérée 2h dans une solution à 10 ppm en Th
- Figure 15** : Evolution du rapport atomique F/P des cristaux altérés dans HCl et H_3Cit en fonction de la racine carrée du temps. Données de l'analyse XPS.
- Figure 16** : Evolution du rapport atomique Ca_S/P des cristaux altérés dans HCl et H_3Cit en fonction de la racine carrée du temps. Données de l'analyse XPS.
- Figure 17** : Evolution du rapport atomique Ca^*/P des cristaux altérés dans HCl et H_3Cit en fonction de la racine carrée du temps. Données de l'analyse XPS.
- Figure 18** : Influence de la nature de la solution d'attaque sur la perte de masse relative de fluorapatite.
- Figure 19** : Evolution des concentrations totales en calcium, phosphore et fluor en milieux citrique et chlorhydrique en fonction de la racine carrée du temps.
- Figure 20** : Corrélation entre les pourcentages de perte de masse et les pourcentages d'éléments solubilisés en milieux citrique et chlorhydrique.
a: Calcium solubilisé; b: Phosphore solubilisé.
- Figure 21** : Préparation des sections ($ep=1$ mm) de fluorapatite.
- Figure 22** : Comparaison de la morphologie de la face basale des sections d'apatite altérées en solution citrique 2% et chlorhydrique.
 R_C : Recristallisations
- Figure 23** : Comparaison de la morphologie de la face du prisme des sections d'apatite altérées en solution citrique 2% et chlorhydrique.

- Figure 24** : Evolution du rapport atomique Ca^*/P des faces basales et des faces du prisme altérées dans HCl et dans H_3Cit en fonction de la racine carrée du temps. Données de l'analyse XPS.
- Figure 25** : Evolution des concentrations totales en calcium, phosphore et fluor en solution HCl et H_3Cit . Sections perpendiculaires à A6.
- Figure 26** : Evolution des concentrations totales en calcium, phosphore et fluor en solution HCl et H_3Cit . Sections parallèles à A6.
- Figure 27** : Evolution des concentrations solubilisées selon les faces (00.1) en fonction de celles solubilisées selon les faces (10.0)- Milieu citrique. a: concentration en calcium; b: concentration en phosphore.
- Figure 28** : Evolution des concentrations solubilisées selon les faces (00.1) en fonction de celles solubilisées selon les faces (10.0)- Milieu chlorhydrique. a: concentration en calcium; b: concentration en phosphore.
- Figure 29** : Corrélation entre le pK_{FAP} et la racine carrée de la force ionique (I).
- Figure 30** : Schématisation des figures de dissolution- recristallisation de la fluorapatite en milieux citrique et chlorhydrique.
- Figure 31** : Spectres XPS du pic de Carbone $\text{C}_{1\text{S}}$. Cristal de FAP (face basale) altéré 16h en solution citrique.
- Figure 32** : Influence de la longueur de la molécule organique, adsorbée sur le plan [100] de l'hydroxyapatite, sur le nombre de sites d'adsorption occupés. (KRESAK *et al*, 1977)
- Figure 33** : Schématisation des mécanismes de dissolution de la fluorapatite en milieux acide citrique et chlorhydrique.
I: Interface initial solide-solution, Ca^* : Ca peu lié et/ ou Th adsorbé.
- Figure 34** : Représentation du $\log R$ ($\text{mol L}^{-1} \text{s}^{-1}$) en fonction du log de la concentration- Milieu citrique.
a: $\log R = f(\log[\text{Ca}])$; b: $\log R = f(\log[\text{P}])$. La droite en tiretés représente une pente négative de -1. Les droites , de pente -0,93 et -0,94 calculées à partir des droites de régression, ne figurent pas.
- Figure 35** : Représentation schématique bidimensionnelle de la structure d'un oxyde cristallisé A_2O_3 (a) et du verre de même composition (b) (PAUL, 1982).
- Figure 36** : Les cinq principaux types de surfaces pouvant se développer lors de la corrosion d'un verre silicaté. (HENCH, 1977)

- Figure 37** : Evolution du pH au cours du temps pour les trois températures d'expérimentation.
a,b,c : rapport S/V = 0,1 cm⁻¹
a',b',c' : rapport S/V = 0,0165 cm⁻¹
- Figure 38** : Espèce organique calcique, observée après métallisation au platine, pour un rapport S/V= 0,1 cm⁻¹ et [Cit]=2%.
a : T° = 40°C
b : T° = 60°C
..... analyse EDS de la phase organocalcique; ____ gel de silice
- Figure 39** : Morphologie de la surface du verre VF3 altéré en solution citrique.
c: cupules de dissolution; P_{Si}: pavés de silice.
- Figure 40** : Influence du rapport surface/ volume de solution sur la solubilité du verre VF3 en solution citrique 0,2 et 2%.
- Figure 41** : Diagramme d'Arrhénius. Détermination de l'énergie d'activation de la réaction de dissolution du verre VF3 en solution citrique 2% (S/V= 0,0165 cm⁻¹).
- Figure 42** : Evolution des pH des cinq solutions d'attaque (HCl- Cit 0,2-0,5-1 et 2%) en fonction de la racine carrée du temps.
- Figure 43** : Evolution du pourcentage de perte de masse du verre VF3 en milieu HCl et citrique (0,2-0,5-1 et 2%) en fonction de la racine carrée du temps.
- Figure 44** : Corrélation entre la perte de masse relative et les pourcentages d'oxydes solubilisés.
a: [Cit]=0,2%; b: [Cit]=0,5%; c: [Cit]=1%; d: [Cit]=2%
La droite en tiretés correspond à une dissolution congruente.
- Figure 45** : Morphologie de la surface du verre VF3 altéré en milieu chlorhydrique, observée après métallisation au platine.
a : Echéance 1h.
b : Pellicule d'altération récupérée après 3j d'altération.
b': Analyse EDS.
P_V: pavé de verre modifié
- Figure 46** : Sections polies réalisées sur le verre VF3 altéré 1h et 2h en solution HCl, observées après métallisation au carbone.
V_S: Verre sain (Si, Mg, P, Ca, Fe); V_M: Verre modifié (Si, P, Ca, Fe);
S: solution
..... analyse EDS du verre modifié; ____ analyse EDS du verre sain
- Figure 47** : Evolution des concentrations en CaO, MgO, SiO₂, P₂O₅, Al₂O₃ et Fe₂O₃ en fonction de la racine carrée du temps.

- Figure 48** : Corrélation entre la vitesse initiale de dissolution du verre VF3 et le pourcentage d'acide citrique en solution.
- Figure 49** : Morphologie du verre 120bis altéré 3 jours en solution citrique 2%.
V_S: Verre sain; P_{Sj}: pavés de silice
- Figure 50** : Evolution des concentrations en CaO, Na₂O, P₂O₅ et SiO₂ en fonction de la racine carrée du temps. Dissolution du verre de Hench :
a : en solution citrique 2%.
b : en solution chlorhydrique.
- Figure 51** : Morphologie du verre de Hench altéré en solution citrique 2%, observée après métallisation au platine.
a: échéance 1h
b: échéance 3j
pV: Pavé de verre modifié; V: Verre
- Figure 52** : Sections polies réalisées sur le verre de Hench altéré en solution citrique 2%, observées après métallisation au carbone.
a: échéance 1h
b: échéance 4h
V_S: Verre sain (Si, Na, P, Ca); V_M: Verre modifié (Si); S: solution
--- analyse du verre modifié; ____ analyse du verre sain
- Figure 53** : Morphologie du verre de Hench altéré 4h en milieu chlorhydrique, observée après métallisation au platine.
V: Verre; V_M: Verre modifié; g: gel Si, Ca et P
- Figure 54** : Sections polies réalisées sur le verre de Hench altéré en solution chlorhydrique, observées après métallisation au carbone.
a: échéance 1h
b: échéance 4h
V_S: Verre sain (Si, Na, P, Ca); V_M: Verre modifié (Si, P, Ca); S: solution
--- analyse du verre modifié; ____ analyse du verre sain
- Figure 55** : Morphologie et composition du verre V2 altéré 1h en milieu citrique 2%, observée après métallisation au carbone.
On notera les cupules de dissolution
- Figure 56** : Morphologie du verre V2 altéré en milieu chlorhydrique, observée après métallisation au carbone.
a: échéance 4h
b: échéance 3j
pV: pavé de verre modifié (Si, K, Ca, Fe); sV: surface du verre après arrachement des pavés (Si, Mg, P, K, Ca, Fe).
--- analyse du verre modifié; ____ analyse du verre sain

- Figure 57** : Morphologie du verre V4 altéré 1h en milieu citrique 2%, observée après métallisation au carbone.
a: succession verre-couche siliceuse
b: vue détaillée de la structure de la couche résiduelle siliceuse
c: sphérules de silice
V_S: Verre sain; C_{Sj}: Couche siliceuse (Si, K, Fe); S: solution
- Figure 58** : Morphologie du verre V4 altéré en milieu citrique 2%
a, b: échéance 4h
c, d: échéance 3j
V: verre sain; C_{Sj}: couche siliceuse résiduelle
- Figure 59** : Morphologie du verre V4 altéré en milieu chlorhydrique
a, b: échéance 4h
c: échéance 3j
V_S: Verre sain; C_{Sj}: Couche siliceuse; S: solution
- Figure 60** : Corrélation entre la perte de masse relative et les pourcentages d'oxydes solubilisés. Verre V4.
a: Milieu citrique 2%; b: Milieu chlorhydrique
- Figure 61** : Schématisation des profils d'altération des cinq verres étudiés (solution citrique 2%- HCl)
I: interface initial verre-solution; _____ : verre modifié.
Les tiretés en diagonale figurent le verre sain.
Les accumulations en (Fe-P), (Fe-Al) et (Si-P-Ca) sont représentées par un trait renforcé.
- Figure 62** : Spectres Raman des verres 120bis, V4, V2 et VF3
- Figure 63** : Fonction imaginaire diélectrique des cinq verres étudiés
- Figure 64** : Spectres RPE des verres 120bis, V4, V2 et VF3
- Figure 65** : Spectres RMN du phosphore des verres 120bis, V4, V2 et VF3.
- Figure 66** : Réactions de surface contrôlant la vitesse de dissolution d'un oxyde. Réactions de protonation (à gauche) et d'adsorption de ligands (à droite) déterminant la vitesse d'extraction d'un ion métallique (STUMM *et al*, 1983).
- Figure 67** : Représentation graphique de l'expression $y=(1-9KK'pmr(t)/AB)^{1/3}$ en fonction du temps. Détermination de la vitesse d'avancement du front réactionnel dans les cinq solutions d'attaque. Verre VF3.
- Figure 68** : Représentation graphique de l'expression $y=(1-9KK'pmr(t)/AB)^{1/3}$ en fonction du temps. Détermination de la vitesse d'avancement du front réactionnel dans les cinq solutions d'attaque. Verre V2.

- Figure 69** : Corrélation entre la vitesse d'avancement du front réactionnel et la concentration d'acide citrique. Verre VF3. Le point HCl est figuré par un carré.
Les vitesses initiales de dissolution sont représentées par des losanges.
- Figure 70** : Corrélation entre la vitesse d'avancement du front réactionnel et la concentration d'acide citrique. Verre V2. Le point HCl est figuré par un carré.
- Figure 71** a: Corrélation entre le rapport atomique Fe/Si et la vitesse d'avancement du front réactionnel
b: Corrélation entre le rapport atomique Al/Si et la vitesse d'avancement du front réactionnel
Verre VF3.
Le point HCl est représenté par un carré.
- Figure 72** : Modèles de BENETT (1988). Interaction silice-acide salicylique.
a: Complexe organosilicique formé en solution
b: Interaction du complexe organosilicique avec la surface du quartz
c: Interaction directe de l'acide salicylique avec les OH superficiels.
- Figure A-1** : Décomposition des pics XPS du calcium. Monocristaux.
a: milieu HCl, face (00.1).
b: milieu HCl, face (10.0).
c, d: milieu H3Cit, faces (10.0)
.... Spectre enregistré; _ _ _ Ca_S ; _ . _ . Ca^*
- Figure A-2** : Décomposition des pics XPS du calcium. Sections de FAp taillées parallèlement à A6.
a, b, c, d et e: milieu HCl
f et g: milieu H3Cit
.... Spectre enregistré; _ _ _ Ca_S ; _ . _ . Ca^*
L'étoile blanche signale la présence des pics $\text{Th}_{5d3/2}$ et $\text{Th}_{5d5/2}$ sur le spectre enregistré.
- Figure A-3** : Décomposition des pics XPS du calcium. Sections de FAp taillées perpendiculairement à A6. Milieu HCl.
.... Spectre enregistré; _ _ _ Ca_S ; _ . _ . Ca^*
L'étoile blanche signale la présence des pics $\text{Th}_{5d3/2}$ et $\text{Th}_{5d5/2}$ sur le spectre enregistré.
L'étoile noire signifie qu'ils ont été recherchés mais non trouvés.
- Figure A-4** : Décomposition du pic XPS du calcium.
a: témoin; b: épaulement Th; c: épaulement $\text{Th}^+ \text{Ca}$ adsorbé
- Figure A-5** : Corrélation entre le rapport V/S et le pourcentage de Ca^* . Les mesures ont été faites à partir des décompositions XPS du pic du calcium en deux composantes (Fig. A-1, A-2 et A-3).

- Figure A-6** : Domaine de stabilité thermique de la silicocarnotite dans le système $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 - 3\text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$.
- Figure A-7** : Diffractogrammes X des scories "THOMAS", des produits de fusion à 1200°C et 1500°C des mélanges $\text{HAp} - \text{SiO}_2 - \text{CaCO}_3$.
- Figure A-8** : Diffractogrammes X de la FAp et des mélanges $\text{HAp} - \text{SiO}_2 - \text{CaCO}_3$ (1100°C) et $\text{FAp} - \text{SiO}_2 - \text{CaCO}_3$ (1200°C).
- Figure A-9** : Morphologie du produit de la fusion à 1200°C du mélange $\text{HAp} - \text{SiO}_2 - \text{CaCO}_3$.
- Figure A-10** : Influence du milieu d'attaque sur l'évolution du pourcentage de perte de masse en fonction du temps
- Figure A-11** : Morphologie de l'agrégat cristallin altéré en solution citrique 2%, observée après métallisation au carbone.
a: échéance 1h
b: échéance 4h
- Figure A-12** : Morphologie de l'agrégat cristallin altéré en solution chlorhydrique, observée après métallisation au carbone.
a: échéance 1h
b: échéance 2h
c: échéance 4h
- Figure A-13** : Morphologie de l'agrégat cristallin altéré en solution chlorhydrique, observée après métallisation au carbone.
a: échéance 16h
b: échéance 11j

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1	: Produits de solubilité de l'hydroxyapatite à 25°C. (BELL <i>et al</i> , 1978)
Tableau 2	: Produits de solubilité de la fluorapatite à 25°C exprimés sous forme de logK. (VIELLARD <i>et al</i> , 1984)
Tableau 3	: Composition chimique de la fluorapatite de Durango en pourcentages pondéraux d'oxydes.
Tableau 4	: Rapports atomiques Ca/P, F/P et Si/P de la fluorapatite de Durango.
Tableau 5	: Spectres Raman d'une fluorapatite idéale et de la Fluorapatite de Durango.
Tableau 6	: Conditions expérimentales et méthodologie analytique.
Tableau 7	: Evolution des rapports atomiques Ca/P et F/P au cours du temps. Données de l'analyse XPS.
Tableau 8	: Rapports atomiques moyens Ca/P, F/P et Si/P de la FAp recristallisée en milieu critique à 31j. Données de la microsonde électronique.
Tableau 9	: Evolution au cours du temps du pH et des concentrations totales en Calcium, Phosphore et Fluor des solutions.
Tableau 10	: Evolution des rapports atomiques Ca/P et F/P dans la solution au cours du temps.
Tableau 11	: Conditions expérimentales et méthodologie analytique.
Tableau 12	: Rapports atomiques moyens Ca/P, F/P et Si/P de la FAp recristallisée en milieu Chlorhydrique. Données de la microsonde électronique.
Tableau 13	: Données de l'analyse des solutions. Milieu citrique 2%.
Tableau 14	: Données de l'analyse des solutions. Milieu HCl.
Tableau 15	: Conditions expérimentales et méthodologie analytique.
Tableau 16	: Evolution des rapports atomiques Ca_3/P , Ca^*/P et F/P des sections perpendiculaires et parallèles à A6 altérées en milieu citrique. Données de l'analyse XPS.

Tableau 17	: Evolution des rapports atomiques Ca_3/P , Ca^*/P et F/P des sections perpendiculaires et parallèles à A6 altérées en milieu chlorhydrique. Données de l'analyse XPS.
Tableau 18	: Evolution au cours du temps du pH et des concentrations totales en calcium, phosphore et fluor. Sections perpendiculaires à A6 altérées en milieu H_3Cit .
Tableau 19	: Evolution au cours du temps du pH et des concentrations totales en calcium, phosphore et fluor. Sections parallèles à A6 altérées en milieu H_3Cit .
Tableau 20	: Evolution des rapports atomiques Ca/P et F/P . Sections perpendiculaires à A6 altérées en milieu H_3Cit .
Tableau 21	: Evolution des rapports atomiques Ca/P et F/P . Sections parallèles à A6 altérées en milieu H_3Cit .
Tableau 22	: Evolution au cours du temps du pH et des concentrations totales en Calcium, Phosphore et Fluor. Sections perpendiculaires à A6 altérées en milieu HCl .
Tableau 23	: Evolution au cours du temps du pH et des concentrations totales en Calcium, Phosphore et Fluor. Sections parallèles à A6 altérées en milieu HCl .
Tableau 24	: Evolution des rapports atomiques Ca/P et F/P . Sections perpendiculaires à A6 altérées en milieu HCl .
Tableau 25	: Evolution des rapports atomiques Ca/P et F/P . Sections parallèles à A6 altérées en milieu HCl .
Tableau 26	: Milieu citrique-Rapports entre les quantités d'éléments i solubilisés à partir des faces perpendiculaires et parallèles à A6. .
Tableau 27	: Milieu HCl -Rapports entre les quantités d'éléments i solubilisés à partir des faces perpendiculaires et parallèles à A6.
Tableau 28	: Equations de dissociations des espèces majoritaires à pH : 2,3.
Tableau 29	: Coefficients A et B à $25^\circ\text{C}(298^\circ\text{K})$. (VIELLARD, 1978)
Tableau 30	: Valeurs du paramètre a° des espèces ioniques majoritaires. (BUTLER, 1964)
Tableau 31	: Concentrations aux valeurs plateaux.
Tableau 32	: Indices de saturation.
Tableau 33	: Composition chimique du verre VF3 exprimée en pourcentages pondéraux d'oxydes.

Tableau 34	: Conditions expérimentales et méthodologie analytique.
Tableau 35	: Vitesses initiales de dissolution du verre VF3. a: à 25°C b: à 40°C c: à 60°C
Tableau 36	: Conditions expérimentales et méthodologie analytique.
Tableau 37	: Pourcentages de perte d'oxydes en solution chlorhydrique.
Tableau 38	: Pourcentages de perte d'oxydes en solution citrique : a : 0,2% ; b : 0,5% ; c : 1% ; d : 2%
Tableau 39	: Evolution au cours du temps des rapports atomiques Ca/Si, P/Si, Al/Si, Fe/Si et Mg/Si du verre VF3 altéré en solution : a : chlorhydrique ; b : citrique 0,2% ; c : citrique 0,5% ; d : citrique 1% ; e : citrique 2%.
Tableau 40	: Composition chimique des verres 120bis et Hench en pourcentages pondéraux d'oxydes.
Tableau 41	: Conditions expérimentales et méthodologie analytique.
Tableau 42	: Pourcentages de perte d'oxydes après altération du verre de Hench en solution citrique 2%.
Tableau 43	: Pourcentages de perte d'oxydes après altération du verre de Hench en solution chlorhydrique.
Tableau 44	: Evolution des rapports atomiques Ca/Si, P/Si et Na/Si du verre de Hench altéré en solution citrique 2%
Tableau 45	: Evolution des rapports atomiques Ca/Si, P/Si et Na/Si du verre de Hench altéré en solution chlorhydrique
Tableau 46	: Composition chimique des verres V2 et V4 en pourcents pondéraux d'oxydes.
Tableau 47	: Conditions expérimentales et méthodologie analytique.
Tableau 48	: Evolution des rapports atomiques Ca/Si, P/Si, Fe/Si, Al/Si, Mg/Si et K/Si du verre V2 altéré en solution citrique 2%.
Tableau 49	: Evolution des rapports atomiques Ca/Si, P/Si, Fe/Si, Al/Si, Mg/Si et K/Si du verre V2 altéré en solution chlorhydrique.
Tableau 50	: Evolution des rapports atomiques Ca/Si, P/Si, Fe/Si, Al/Si, Mg/Si et K/Si du verre V4 altéré en solution citrique 2%.
Tableau 51	: Evolution des rapports atomiques Ca/Si, P/Si, Fe/Si, Al/Si, Mg/Si et K/Si du verre V4 altéré en solution chlorhydrique

Tableau 52	: Evolution des concentrations en solution (mg/l) en fonction du temps-Verre V2 altéré en solution citrique 2%.
Tableau 53	: Evolution des concentrations en solution (mg/l) en fonction du temps-Verre V2 altéré en solution chlorhydrique.
Tableau 54	: Evolution des concentrations en solution (mg/l) en fonction du temps-Verre V4 altéré en solution citrique 2%.
Tableau 55	: Evolution des concentrations en solution (mg/l) en fonction du temps-Verre V4 altéré en solution chlorhydrique.
Tableau 56	: Pourcentages de perte de masse et d'oxydes du verre V2 altéré en solution citrique 2%
Tableau 57	: Pourcentages de perte de masse et d'oxydes du verre V2 altéré en solution chlorhydrique
Tableau 58	: Pourcentages de perte de masse et d'oxydes du verre V4 altéré en solution citrique 2%
Tableau 59	: Pourcentages de perte de masse et d'oxydes du verre V4 altéré en solution chlorhydrique
Tableau 60	: Composition chimique des verres 120 bis, V4, V2, VF3 et Hench exprimée en pourcentages molaires.
Tableau 61	: Nombre d'oxygènes non-pontants pour les cinq verres étudiés
Tableau 62	: Evolution des rapports atomiques Al/Si et Fe/Si en surface du verre V2 altéré 1h en solutions citriques.
Tableau 63	: Evolution des rapports atomiques Al/Si et Fe/Si en surface du verre V2 altéré 4h en solutions citriques.
Tableau 64	: Constantes de vitesse (v) et (k1) du verre V2 en solutions citriques de concentrations variant de 0 à 2%
Tableau 65	: Constantes de vitesse (v) et (k1) du verre VF3 en solutions citriques de concentrations variant de 0 à 2%
Tableau A-1	: Conditions expérimentales et méthodologie analytique.
Tableau A-2	: Evolution du pH des solutions citrique et chlorhydrique au cours du temps.
Tableau A-3	: Evolution des rapports P/Si, Ca/Si et Ca/P de la silicocarnotite altérée en solution chlorhydrique
Tableau A-4	: Evolution des rapports P/Si, Ca/Si et Ca/P de la silicocarnotite altérée en solution citrique 2%

Résumé

L'influence des ligands organiques sur la vitesse de dissolution de la fluorapatite ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$) et de verres silicophosphatés (Si-P-Ca-Mg) a pu être appréciée par une approche à l'échelle du solide et des solutions. Pour ce faire, des essais parallèles ont été menés en milieux acides citrique et chlorhydrique de pH initial identique.

La présence de ligands organiques dans le milieu d'attaque ne modifie pas la vitesse de dissolution de la fluorapatite. En solution chlorhydrique, ce mécanisme est bloqué précocement en raison de la formation d'une couche superficielle de composition chimique différente de celle du cristal sain. L'ajout d'acide citrique à la solution d'attaque diffère les phénomènes observés en milieu chlorhydrique.

Un protocole expérimental identique a été adopté pour l'étude de la dissolution de verres silicophosphatés. Ceux dont l'édifice vitreux présente des entités SiO_4 libres sont sensibles à l'ajout d'acide citrique dans la solution d'attaque. Leur cinétique de dissolution est d'ordre 1 par rapport à la concentration d'acide citrique. L'influence des ligands organiques est moins marquée pour des verres dont le réseau silicaté est fortement polymérisé.

La limite de solubilité de la silice amorphe dans l'eau est dépassée d'un facteur 8 en présence de l'acide citrique 2%. Cette observation nous amène à suspecter l'existence d'un complexe organosilicique qui n'a pu être caractérisé.

L'ensemble des résultats présenté dans ce mémoire s'applique à de nombreux domaines et plus particulièrement à la fertilisation phosphatée sur sols acides. Compte-tenu de l'inadaptation d'engrais classiques hypersolubles de type NPK, l'emploi de roches phosphatées ou de verres phosphatés sur ces types de sols est préconisé. Le phosphore contenu dans ces matériaux insolubles dans l'eau est alors assimilé directement par les plantes grâce aux acides carboxyliques contenus dans les exudats racinaires.

Mots-cle:

Fluorapatite
verres phosphatés
fertilisation

ligands organiques
dissolution
mécanismes d'altération

TITLE: Mechanisms and kinetic dissolution of crystallized and amorphous phosphate materials in hydrochloric and citric acids.

Abstract

The incidence of organic ligands on the kinetic dissolution of fluorapatite ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$) and silicophosphate glasses (Si-P-Mg-Ca) is approached by analysing solids and solutions. Parallel experiments in hydrochloric and citric acids with even initial pH have been performed.

The kinetic dissolution of fluorapatite is not modified by the presence of organic ligands in the surrounding of the crystals. In hydrochloric acid, the solubilization of FAp is early slackened by the formation of a Ca-depleted layer. XPS data show the adsorption of Ca or/and thorium at the surface of this modified layer. As a net result, the formation of this one is delayed in citric acid.

A same experimental design is utilized to study the kinetic and mechanisms of silicophosphate glasses dissolution. Those with free SiO_4 groups have a kinetic of dissolution of first order with respect to the citric acid concentration. The incidence of organic ligands is limited to the glassy network which presents a high degree of silica polymerization. The solubility of amorphous silica in water is multiplied by 8 in citric acid. Thus, it suggests the formation of an organosilicic complex.

The above results have important implications on the soil chemistry and fertility. The use of phosphate rocks in acid soil systems is proposed to replace the soluble NPK fertilizers. The phosphorus is directly assimilated after interaction between carboxylic acids contained in root exudates and phosphate rocks.

Key-words:

Fluorapatite
phosphate glasses
fertilization

organic ligands
dissolution
alteration mechanisms

