

Contribution à la connaissance de l'évolution des engrais phosphatés en sol calcaire :

ÉTUDE CINÉTIQUE DES RÉACTIONS ENTRE ORTHOPHOSPHATES SOLUBLES ET CaCO_3 - PROPRIÉTÉS PHYSICO-CHIMIQUES DES APATITES PHOSPHOCALCIQUES FORMÉES.

THÈSE DE DOCTORAT
ES-SCIENCES PHYSIQUES

1972

UNIVERSITÉ DE NICE

Laboratoire de Pétrologie-Minéralogie

I. N. R. A.

Centre de Recherches
Agronomiques de Provence

U N I V E R S I T E D E N I C E

Unités d'Enseignement et de Recherche Scientifiques

-:~::~-:~::~-:~::~-

ADMINISTRATION DE L'UNIVERSITE

Année Universitaire 1971-1972

PRESIDENT DE L'UNIVERSITE : M. Jean-Claude DISCHAMPS - Professeur de Sciences économiques.

VICE-PRESIDENTS : M. René BOURGEON - Professeur de Chirurgie générale.
M. René DARS - Professeur de Géologie structurale.
M. Paul GONNET - Chargé d'Enseignement d'Histoire moderne.

SECRETARE GENERAL : M. Guy SLAWY.

DIRECTEURS ET ASSESSEURS DES U.E.R. Scientifiques :

- U.E.R. Mathématiques et Sciences Théoriques - Directeur : M. André MARTINEAU - Professeur de Mathématiques.
- Assesneur : M. Jacky GUION - Maître de conférences de Chimie.
- U.E.R. Sciences Exactes et Naturelles - Directeur : M. René DARS - Professeur de Géologie structurale.
- Assesneurs : M. Jacques RICHARD - Professeur de Physique.
M. Claude GOTTESMANN - Maître de conférences de Psychophysiologie.
M. Hugues FOREST - Maître-Assistant.
- U.E.R. Domaine Méditerranéen - Directeur : M. Jean POLVECHE - Professeur de Géologie.
- Assesneurs : M. Jean MIEGE - Professeur de Géographie.
M. Raymond VAISSIERE - Professeur de Biologie animale.

LISTE DU PERSONNEL ENSEIGNANT

des Unités d'Enseignement et de Recherche Scientifiques

=====
Année Universitaire 1971-72
=====

PROFESSEURS :

- M. AILHAUD Gérard	BIOCHIMIE
- M. AZZARO Marcel	T CHIMIE
- M. BARRY Jean-Paul	T ECOLOGIE
- MmeBAUDOIN Simone	MATHEMATIQUES
- M. BERNARD Francis	T BIOLOGIE ANIMALE
- M. BROCHE André	T CHIMIE
- MlleBULARD Camille	T PHYSIOLOGIE VEGETALE
- M. CACHON Jean	T ZOOLOGIE
- MmeCAMAIN Raymonde	CHIMIE
- M. CEA Jean	T INFORMATIQUE
- M. COURTAND Marcel	T INFORMATIQUE
- M. DARS René	T GEOLOGIE
- M. GIRES François	PHYSIQUE
- MlleGUERIN Françoise	PHYSIQUE THEORIQUE
- M. GODET René	T NEUROPHYSIOLOGIE
- M. KELLER Paul	PHYSIQUE
- M. KREE Paul	T INFORMATIQUE
- M. LAPRAZ Guy	T BOTANIQUE
- M. LADZUNSKI Michel	T BIOCHIMIE
- M. LE BELLAC Michel	PHYSIQUE THEORIQUE
- M. LUFT Robert	T CHIMIE
- M. MANGIN Jean-Philippe	T GEOLOGIE
- M. MARTINEAU André	T MATHEMATIQUES
- M. MOTAIS René	T PHYSIOLOGIE ANIMALE
- M. MOUSSEGT Jean	T ELECTRONIQUE
- M. POLVECHE Jean	T GEOLOGIE
- M. RICHARD Jacques	T PHYSIQUE
- M. RODDIER François	ASTROPHYSIQUE
- MmeSAVORNIN France	PHYSIQUE
- M. SAVORNIN Jean	T PHYSIQUE
- M. TURCO Guy	PETROLOGIE-MINERALOGIE
- M. VAISSIERE Raymond	BIOLOGIE ANIMALE
- M. VASILESCU Dane	BIOPHYSIQUE
- M. YTHIER Christian	T CHIMIE
- M. ZERNER Martin	T MATHEMATIQUES

(T = titulaire)

PROFESSEURS ASSOCIES :

- M. DA PRATO Giuseppe
- M. DONOHUE John

MATHEMATIQUES
PHYSIQUE THEORIQUE

MAITRES DE CONFERENCES :

- M. CHAZARAIN Jacques
- M. GOTTESMANN Claude
- M. GRISVARD Pierre
- M. GUEDJ Roger
- M. GUION Jacky
- M. LAHLOU Brahim
- M. PHAM Frédéric
- M. RIESS Jean
- M. RIGAUD Jean
- M. ROCCA François
- M. STRINGAT René

MATHEMATIQUES
PSYCHOPHYSIOLOGIE
MATHEMATIQUES
CHIMIE
CHIMIE
PHYSIOLOGIE ANIMALE
MATHEMATIQUES
CHIMIE
BIOLOGIE VEGETALE
PHYSIQUE THEORIQUE
PHYSIQUE

MAITRE DE CONFERENCE ASSOCIE :

- M. GEYMONAT Giuseppe

MATHEMATIQUES

CHARGE D'ENSEIGNEMENT :

- M. HOUZEL Christian

MATHEMATIQUES

T H E S E

présentée

à l'UNIVERSITE DE NICE (U.E.R.S.E.N.)

pour obtenir

LE GRADE DE DOCTEUR ES-SCIENCES PHYSIQUES

par

Jean-Claude ARVIEU

*Contribution à la connaissance de l'évolution des engrais phosphatés
en sol calcaire :*

*ETUDE CINETIQUE DES REACTIONS ENTRE ORTHOPHOSPHATES SOLUBLES ET CaCO_3 -
PROPRIETES PHYSICO-CHIMIQUES DES APATITES PHOSPHOCALCIQUES FORMEES.*

Soutenue le 10 juin 1972 devant la Commission d'examen :

- M. G. TURCO	Président
- M. A. BROCHE	Examineur
- M. J. CHAUSSIDON	Rapporteur
- M. J. LUCAS	Invité
- Mme D. BLANC	Invitée

AVANT - PROPOS

Ce travail a été réalisé à la Station d'Agronomie et de Physiologie Végétale d'Antibes. Je voudrais tout d'abord remercier Messieurs BUSTARRET et SOUPAULT, Directeur Général Honoraire et Directeur Général de l'I.N.R.A., ainsi que Monsieur DROUINEAU, Inspecteur Général, qui m'ont permis d'entreprendre ces recherches.

Monsieur HENIN, Chef du Département d'Agronomie, et Madame BLANC, Directeur de la Station d'Agronomie d'Antibes, ont bien voulu m'accorder leur confiance, me permettre de me consacrer entièrement à ce travail et mettre à ma disposition les moyens matériels nécessaires. L'intérêt qu'ils ont toujours porté à mes résultats m'a beaucoup encouragé. Je tiens à leur exprimer ma reconnaissance.

A Monsieur CHAUSSIDON, Directeur de la Station Centrale d'Agronomie, je dois l'essentiel de ma formation scientifique. Alors que j'étais tout jeune chercheur, il a su développer et orienter mon goût pour la recherche. Depuis, bien que j'ai quitté son laboratoire, il n'a cessé de suivre mon travail, de me prodiguer ses encouragements, et de m'accorder une aide matérielle précieuse. Je le prie de trouver ici un témoignage de ma gratitude.

Je dois également beaucoup à Monsieur le Professeur TURCO qui m'a toujours reçu avec bienveillance, a suivi de très près mes recherches et m'a fait bénéficier de ses conseils et de ses critiques. Il me fait en outre l'honneur de présider le jury de thèse. Je le prie de croire en mes plus vifs remerciements.

Messieurs les professeurs BROCHE et LUCAS ont bien voulu s'intéresser à mon travail et analyser ce mémoire avec minutie. Je leur exprime toute ma reconnaissance.

Je suis enfin heureux de pouvoir remercier tous mes collègues de l'I.N.R.A. et de la Faculté des Sciences de Nice qui m'ont apporté directement ou indirectement leur aide, ainsi que Madame BELLON et Mademoiselle FERRY pour leur collaboration technique, et Madame LEREDE pour son travail de dactylographie.

Je dédie ma thèse à mes parents qui, au prix de nombreux sacrifices, m'ont permis de faire de longues études, à tous mes maîtres qui m'ont donné le goût d'apprendre, à ma femme et à mon fils auxquels la réalisation de ce travail a imposé bien des renoncements.

- P L A N -

INTRODUCTION	1
CHAPITRE I - <i>Les apatites phosphocalciques : structure et propriétés physico-chimiques</i>	
	3
A - Les apatites stoechiométriques	4
1°- Etudes structurales	4
2°- Etudes sur les relations structure - propriétés physico-chimiques	8
B - Les apatites non stoechiométriques	10
1°- La théorie de l'adsorption	11
2°- La théorie lacunaire	12
3°- La théorie lamellaire	15
4°- Les phosphates octocalcique et tricalcique hydraté	15
CHAPITRE II - <i>Méthodes et produits utilisés</i>	20
A - Analyses chimiques	20
B - Déterminations physiques sur les produits solides	23
C - Produits utilisés	25
CHAPITRE III - <i>Insolubilisation des phosphates solubles utilisés comme engrais par réaction avec CaCO₃</i>	
	26
A - Mise au point sur les travaux antérieurs	26
1°- Réactions entre phosphates solubles et CaCO ₃	26
2°- Evolution des phosphates solubles en sol calcaire	29
B - Etude des réactions entre phosphate monocalcique monohydraté et CaCO ₃	32
1°- Etude du dégagement de CO ₂	33
2°- Interprétation cinétique des résultats	38
3°- Etude de l'évolution des compositions de la solution et du produit solide	40
4°- Remarque : synthèse du phosphate dicalcique dihydraté	42
5°- Conclusion	44
C - Etude des réactions entre phosphate d'ammonium ou de potassium et CaCO ₃	45
1°- Réactions phosphate dipotassique - CaCO ₃	46

2°- Réactions phosphate diammonique - CaCO_3	48
3°- Réactions phosphate monopotassique - CaCO_3	50
4°- Réactions phosphate monoammonique - CaCO_3	52
5°- Conclusion	53

D - Conclusion du chapitre III	54
--	----

CHAPITRE IV - <i>Le phosphate dicalcique dihydraté - Etude de ses propriétés et de son évolution en présence de CaCO_3</i>	57
--	----

A - Mise au point sur les travaux antérieurs	57
--	----

1°- Etat d'hydratation du phosphate dicalcique	57
--	----

2°- Evolution du phosphate dicalcique dihydraté par hydrolyse	59
---	----

B - Etude de la déshydratation du phosphate dicalcique dihydraté	60
--	----

1°- Déshydratation du phosphate dicalcique dihydraté seul	61
---	----

2°- Action du CaCO_3	62
---	----

C - Etude de l'hydrolyse du phosphate dicalcique dihydraté	65
--	----

1°- Action de la dilution	66
-------------------------------------	----

2°- Action de la température	67
--	----

3°- Action d'une résine échangeuse d'ions	69
---	----

4°- Action d'une déshydratation	71
---	----

5°- Conclusions	73
---------------------------	----

D - Action du CaCO_3 sur l'hydrolyse du phosphate dicalcique dihydraté	74
---	----

1°- Etude de la réaction à la température ordinaire	74
---	----

2°- Action de la quantité de CaCO_3	77
--	----

3°- Action de la température	81
--	----

4°- Action des fluorures	84
------------------------------------	----

5°- Action d'une déshydratation du phosphate dicalcique	86
---	----

6°- Conclusion	91
--------------------------	----

E - Conclusion du chapitre IV : mécanisme de la formation du phosphate octocalcique à partir du phosphate dicalcique dihydraté	92
--	----

CHAPITRE V - <i>Le phosphate octocalcique - Etude de ses propriétés et de son évolution en présence de CaCO_3</i>	95
---	----

A - Synthèse du phosphate octocalcique	96
--	----

B - Hydrolyse du phosphate octocalcique	98
---	----

1°- Stabilité du phosphate octocalcique dans l'eau	99
--	----

2°- Action d'une résine échangeuse d'ions et du CaF_2	102
--	-----

C - Etude du comportement thermique des phosphates apatitiques - Nature de l'apatite formée par hydrolyse du phosphate octocalcique	104
1°- Protocole opératoire	104
2°- Comportement thermique des phosphates apatitiques	105
3°- Comportement thermique des produits d'hydrolyse du phosphate octocalcique	110
4°- Conclusions - Mécanisme de la réaction d'hydrolyse du phosphate octocalcique	112
D - Etude de l'évolution du phosphate octocalcique en présence de CaCO_3	113
1°- Composition de la solution et nature des produits formés	113
2°- Etude du dégagement de CO_2	115
3°- Premières conclusions	116
4°- Mécanisme de la réaction phosphate octocalcique - CaCO_3	117
CHAPITRE VI - <i>Etude physico-chimique des apatites formées</i>	120
A - Apatites formées par évolution des phosphates dicalcique et octocalcique	120
1°- Analyses chimique et radiocristallographique	120
2°- Etudes en spectrographie infra-rouge	121
3°- Analyses thermiques	127
4°- Conclusions	130
B - Apatites formées par double décomposition entre phosphate diammonique et CaCO_3	130
1°- Apatites formées par double décomposition entre phosphate diammonique et acétate de calcium	130
2°- Apatites formées par coprécipitation des ions PO_4^{3-} , CO_3^{2-} et Ca^{2+}	133
3°- Postprécipitation des ions PO_4^{3-}	136
4°- Conclusions	137
C - Etude de la dissolution carbonique d'une hydroxylapatite	137
CONCLUSION GENERALE	142
BIBLIOGRAPHIE	144

I N T R O D U C T I O N

A la suite de leur réaction avec les minéraux du sol ou de leur absorption par les microorganismes, les engrais phosphatés sont plus ou moins rapidement engagés dans des combinaisons minérales ou organiques peu solubles. La vitesse et l'amplitude du phénomène, l'identité et les propriétés des produits formés, dépendent aussi bien des caractéristiques du sol que de celles de l'engrais utilisé. Une pratique rationnelle de la fertilisation phosphatée doit donc faire intervenir les choix préalables des caractéristiques chimiques, du conditionnement, du mode d'apport et de la date d'apport de l'engrais, en fonction des conditions édaphiques, climatiques et écologiques, et du résultat escompté. En outre, l'insolubilisation des engrais phosphatés entraînant une accumulation de phosphore dans les sols régulièrement fertilisés, il y a lieu de tenir compte, dans le calcul de la dose à apporter, de la quantité de phosphore qui demeure actuellement disponible pour les plantes.

De tels choix doivent nécessairement s'appuyer sur la nature et la vitesse des réactions entre engrais phosphatés et constituants du sol, sur l'identité et les propriétés des produits formés.

Or, si l'on sait depuis longtemps qu'en sol calcaire, le carbonate de calcium joue un rôle primordial dans les processus d'insolubilisation des engrais phosphatés qu'il précipite sous forme de phosphates calciques, les mécanismes de ces réactions demeurent inconnus. La nature et les propriétés des produits d'évolution sont encore controversées, la preuve expérimentale directe de leur formation n'ayant été que rarement apportée. Les auteurs admettent généralement que le phosphate dicalcique, sous forme anhydre ou dihydratée serait, au moins dans une première étape, susceptible de se former ; mais le produit stable de l'évolution serait, selon les uns, le phosphate octocalcique, le phosphate tricalcique ou l'hydroxylapatite selon les autres. Toutefois, la solubilité du phosphore ne correspondrait pas, dans le cas général, à la présence d'un seul de ces phosphates.

La complexité du sol rend effectivement très difficile une analyse précise de ces réactions chimiques, et l'identification des produits formés. Ainsi que de nombreux travaux l'ont démontré dans le domaine de la physico-chimie des

minéraux argileux, des études fondamentales sur des systèmes simples constituent souvent le seul moyen de comprendre les phénomènes observés.

C'est la raison pour laquelle nous avons convenu de dissocier le système complexe que constitue un sol calcaire en ses diverses composantes, et d'étudier dans un premier temps, au laboratoire, la nature des réactions entre orthophosphates solubles et carbonate de calcium, l'identité et les propriétés des phosphates calciques formés. Comme, dans les conditions du sol, l'état d'équilibre est exceptionnel, l'étude de ces réactions à l'équilibre serait d'une portée nécessairement limitée ; aussi nous sommes-nous attachés à suivre la cinétique de leur évolution.

Ce sont les résultats de ces études que nous rapportons dans ce mémoire. Après un essai de synthèse des connaissances actuelles sur la structure et les propriétés des phosphates calciques apatitiques, nous envisagerons successivement :

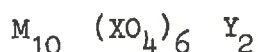
- les réactions entre orthophosphates solubles et CaCO_3 ,
 - l'évolution du phosphate dicalcique formé dans une première étape,
 - la formation et la stabilité du phosphate octocalcique en présence de CaCO_3 ,
 - la nature et les propriétés des apatites phosphocalciques qui peuvent être considérées comme le terme de l'évolution.
-

CHAPITRE I

LES APATITES PHOSPHOCALCIQUES : STRUCTURE ET PROPRIETES PHYSICO-CHIMIQUES

Les connaissances sur la structure et sur les relations entre la structure et les propriétés physiques et chimiques des apatites ont récemment progressé. Elles nous ont permis de donner un support théorique à notre travail qui confirme par ailleurs certaines hypothèses faites par d'autres auteurs. Il nous a donc paru nécessaire d'en faire, en tête de ce mémoire, une revue bibliographique critique.

Les apatites forment une famille de composés solides cristallins, de structure hexagonale ou pseudo-hexagonale et de formule générale :



- dans laquelle :
- M est un cation divalent : Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , Pb^{2+} , Mg^{2+} , Mn^{2+} , Co^{2+} ... mais peut également être un cation monovalent, Na^+ par exemple.
 - X est un élément pentavalent : P, As, V ... ou tétravalent : Si.
 - Y est un anion halogéné : F^- , Cl^- , Br^- , hydroxylé, mais aussi $1/2 O^{2-}$, $1/2 CO_3^{2-}$.

En conséquence leur composition peut varier dans de très larges limites. De plus certains sites peuvent être vacants ou occupés par des éléments de charge différente. On comprend donc que leur étude soit très complexe et que les premiers chercheurs qui s'en sont préoccupés, leur aient donné le nom d'apatites, dérivé du grec ἀπατάω (décevoir).

Les apatites phosphocalciques $Ca_{10} (PO_4)_6 Y_2$ sont des composés importants aussi bien dans le règne minéral que dans le règne animal. Les phosphorites, qui sont les principales sources de phosphore pour l'industrie chimique et celle des engrais phosphatés, sont des apatites phosphocalciques d'origine ignée, métamorphique ou sédimentaire. Les apatites jouent un rôle primordial dans la géochimie du phosphore. D'un point de vue agronomique, leur formation est souvent invoquée pour rendre compte de l'insolubilisation des engrais phosphatés dans le sol. Les phosphates

apatitiques forment par ailleurs la substance minérale des os, des dents et de quelques inclusions pathologiques.

Mais ces apatites naturelles ont une composition souvent très complexe et les connaissances sur leur structure et leurs propriétés n'ont pu progresser qu'à la suite de la mise au point de méthodes de synthèse d'apatites simples, en milieu aqueux et au voisinage de la température ordinaire, ou en milieu solide ou fondu à haute température. La synthèse de monocristaux, en particulier, a permis dans quelques cas des études cristallographiques très poussées.

A. - LES APATITES STOECHIOMETRIQUES :

1°/ Etudes structurales :

* Les apatites stoechiométriques dérivent de la fluorapatite, $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$, dont la structure fut établie par NARAY-SZABO (1930) et MEHMEL (1930) sur des monocristaux naturels et vérifiée plus tard par BEEVERS et Mc INTYRE (1946) ; elle n'a guère été modifiée depuis.

La maille hexagonale de la fluorapatite, de paramètres $a = 9,364 \text{ \AA}$ et $c = 6,879 \text{ \AA}$ (YOUNG -1967-), appartient au groupe spatial P 63/m. BEEVERS et Mc INTYRE en ont donné une représentation intéressante qui met en évidence :

- la disposition en chaîne des ions PO_4^{3-} et Ca^{2+} parallèlement à l'axe c (figure I 1),
- la projection de l'empilement atomique sur le plan 00.1 (figure I 2). Sur cette projection nous avons fait apparaître, par suppression des ions F^- , l'existence de canaux parallèles à l'axe sénaire.

La figure I 3 donne la position des atomes dans la maille par rapport aux éléments de symétrie. On remarque en particulier que les ions Ca^{2+} occupent deux sites cristallographiquement différents :

- . Ca_I sur les axes ternaires aux cotes 0 et 0,5, engagés dans des chaînes $\text{Ca} - \text{PO}_4$ et entourés par neuf atomes d'oxygène appartenant à six tétraèdres PO_4 .
- . Ca_{II} groupés trois par trois autour de l'axe sénaire, aux cotes 0,25 et 0,75, selon des triangles équilatéraux tournés l'un par rapport à l'autre de 60° et entourant un ion F^- situé au même niveau qu'eux. Ces ions Ca^{2+} ont sept proches voisins : six atomes d'oxygène appartenant à cinq groupements PO_4 et un ion F^- .

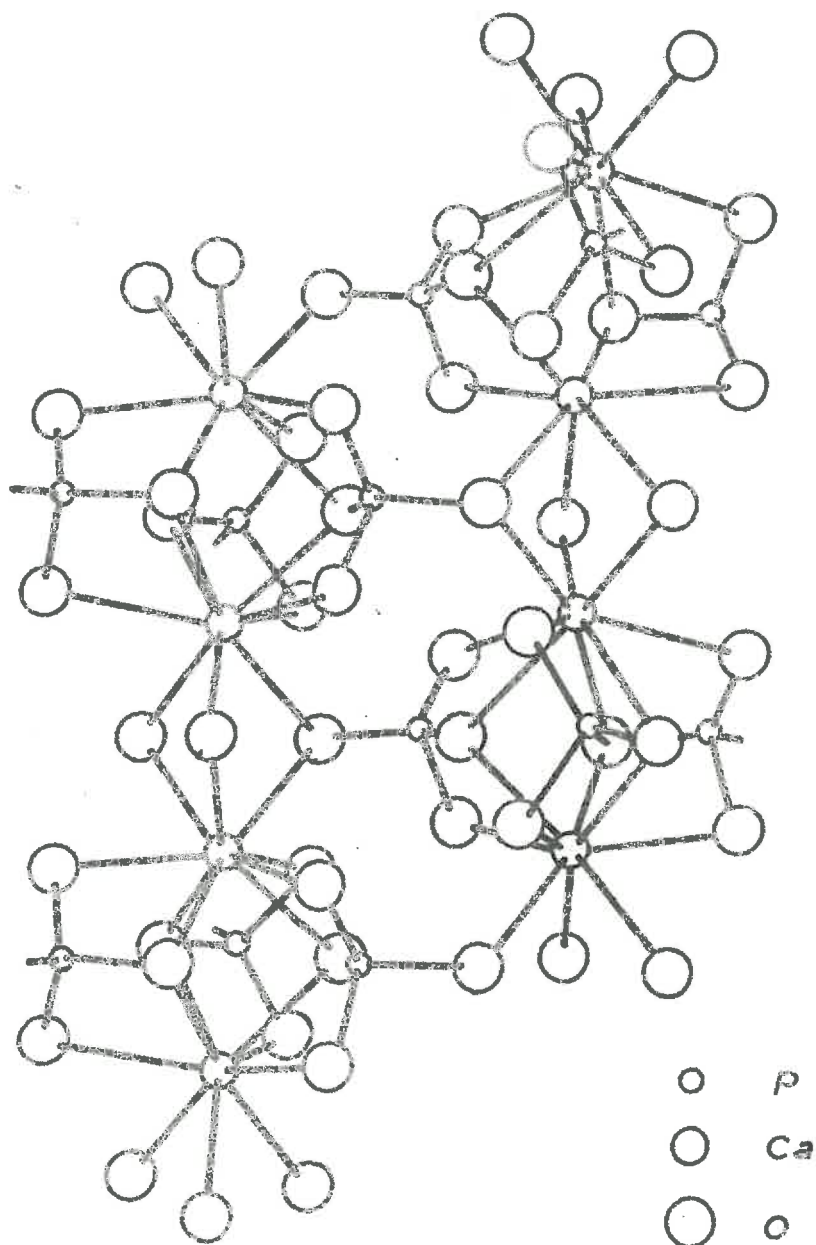


FIGURE I 1 : Structure de la fluorapatite : disposition en chaîne des ions Ca^{2+} et PO_4^{3-} (d'après BEEVERS et Mc INTYRE -1946-).

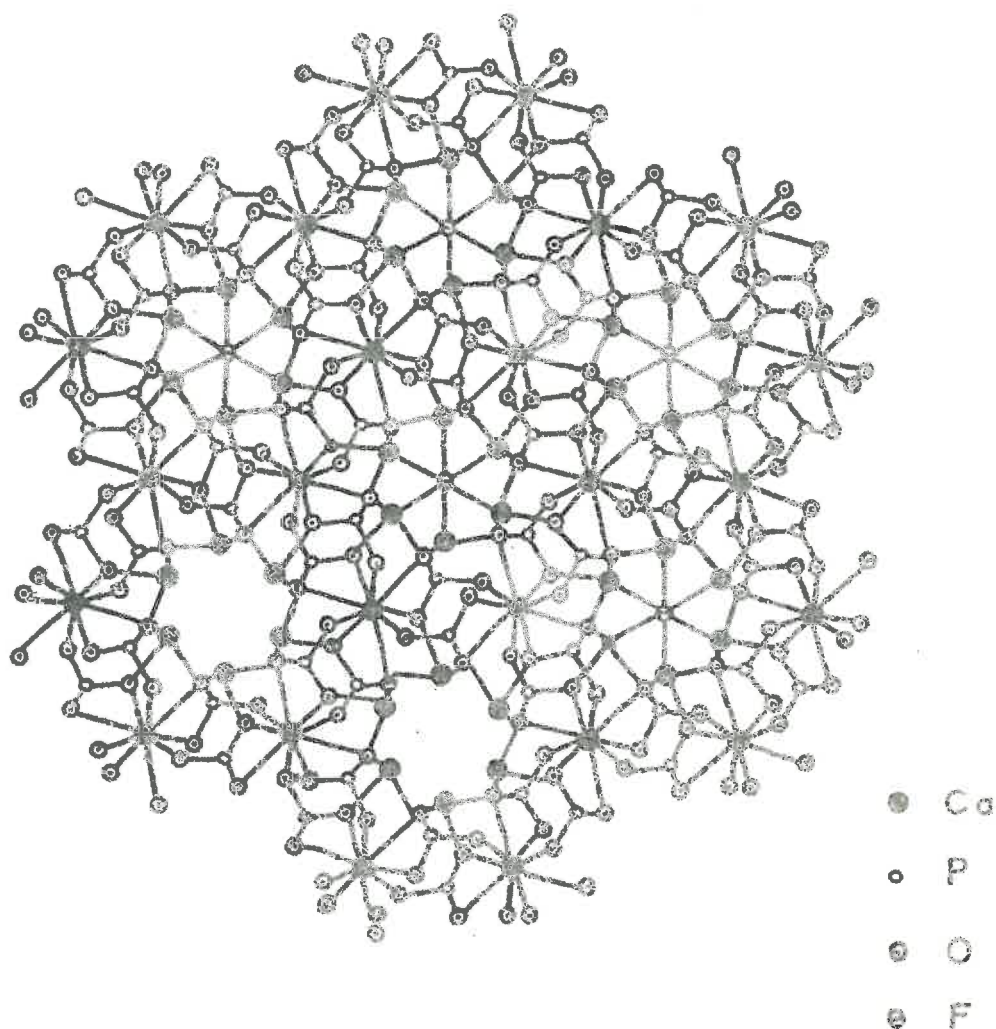


FIGURE I 2 : Structure de la fluorapatite : projection de l'empilement atomique sur le plan de base (d'après BEEVERS et Mc INTYRE -1946-).

* La structure de l'hydroxylapatite $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ dérive de celle de la fluorapatite. Mais, contrairement à ce que l'on avait primitivement cru (POSNER et al. -1958-), les deux structures ne sont pas identiques. KAY et al. (1964) ont pu en effet, par diffraction neutronique, préciser la position des groupements OH qui, d'après ces auteurs, se trouveraient au-dessus ou au-dessous du plan des triangles Ca_{II} définis ci-dessus, la liaison O - H étant dirigée selon l'axe sénaire, du côté opposé aux ions Ca_{II} . La répartition statistiquement

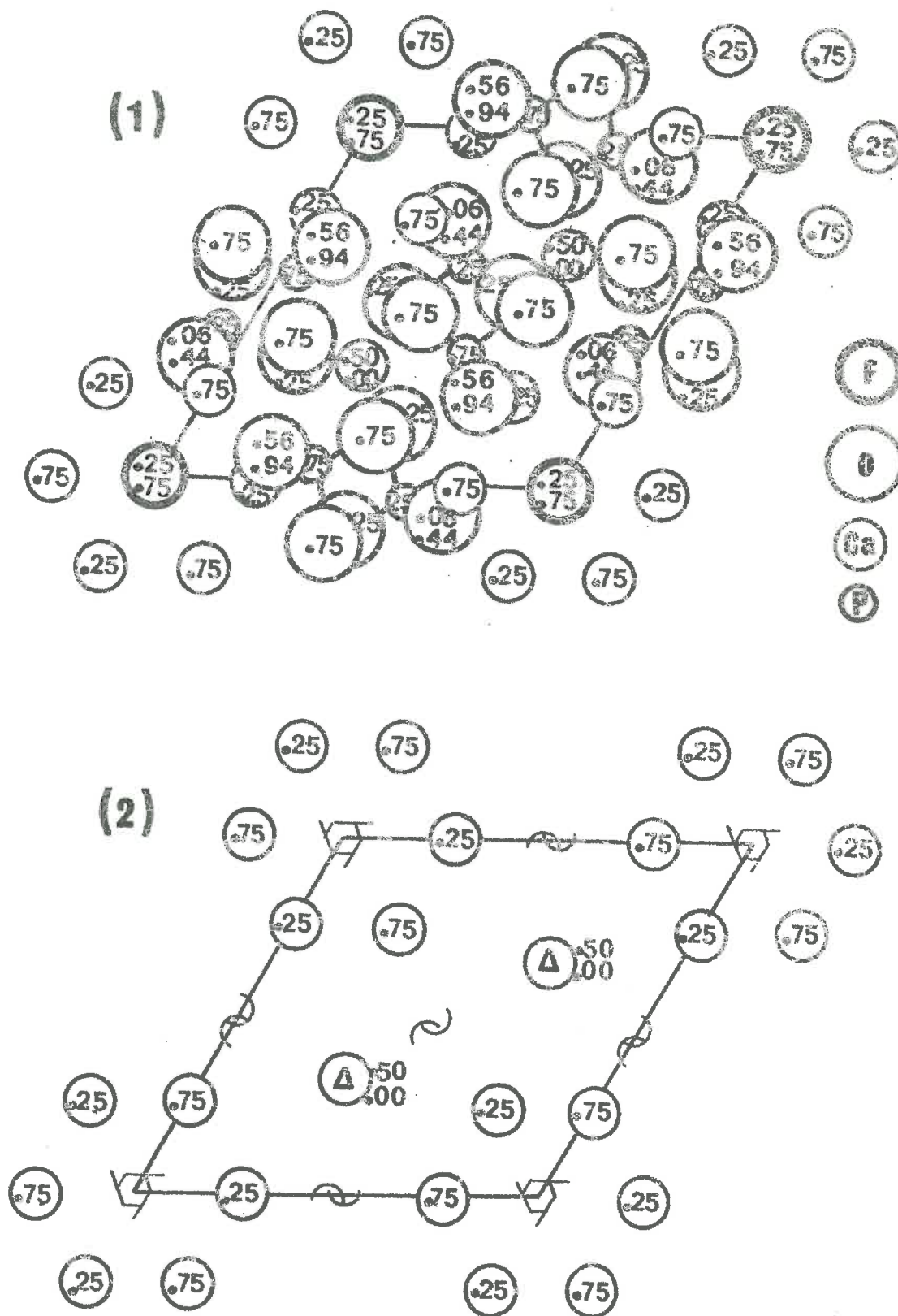


FIGURE I_3 : Structure de la fluorapatite : position des atomes dans la maille et éléments de symétrie.

désordonnée des groupements OH permettrait de retrouver une maille de symétrie P 63/m et de paramètres $a = 9,432$ et $c = 6,881 \text{ \AA}$.

* De même les structures des autres apatites diffèreraient de celle de la fluorapatite par les positions des atomes situés sur l'axe sénnaire. Ainsi, d'après PRENER (1967), les ions Cl^- de la chlorapatite seraient situés, pour une même rangée, au-dessus des plans des triangles Ca_{II} et au-dessous de ces plans pour la rangée suivante. Il en résulterait une maille monoclinique, de symétrie P 21/b, dérivant de la maille hexagonale par doublement d'une arête de base.

2°/ Etudes sur les relations entre la structure et les propriétés physico-chimiques des apatites :

La principale particularité de la structure apatitique réside dans la grande solidité de l'édifice phosphocalcique, indépendamment des ions situés sur l'axe sénnaire. En conséquence cet édifice est susceptible de subir des déformations d'assez grande amplitude, qui rendent possibles de nombreuses substitutions, au cours desquelles interviennent seules des considérations de dimensions ioniques et d'électroneutralité de la maille cristalline. Dans la direction des axes sénaires en particulier, il existe des voies de diffusion privilégiées que nous avons fait apparaître sous forme de canaux sur la figure I. 3, mais qui ont été mises en évidence par diverses observations physiques et chimiques, et qui rapprochent les apatites des zéolites.

* Divers anions peuvent y substituer les ions F^- ou OH^- : Cl^- , Br^- , $\text{CO}_3^{=}$. Pour les plus gros d'entre eux, la substitution est d'autant plus aisée et poussée que le diamètre du canal est plus gros, ce qui est réalisé lorsqu'on passe de l'hydroxylapatite calcique aux hydroxylapatites stronciques ou barytiques (AKHAVAN-NIAKI et MONTEL -1959-, MONTEL -1961-). On connaît d'ailleurs des apatites mixtes, à la fois fluorées, chlorées, hydroxylées ou carbonatées. La substitution est possible en milieu aqueux ou par réaction dans l'état solide. Ainsi WALLAEYS (1951 et 1954) obtient la fluorapatite par réaction à 800°C entre hydroxylapatite et fluorure de calcium solides, et une apatite partiellement carbonatée en traitant une hydroxylapatite à 900°C par le gaz carbonique sec. De même YOUNG et ELLIOTT (1966) sont parvenus, par un processus de diffusion réalisé à 1.200°C , à transformer en hydroxylapatite, un monocristal de chlorapatite, le monocristal restant intact. SAMEC (1965) a réussi à

échanger les hydroxyles d'apatites strontiobarytiques par des ions Cl^- d'une solution aqueuse ; cet échange n'est pas réversible et les apatites ne sont donc pas de véritables échangeurs d'ions.

* Des molécules d'eau pourraient également occuper la place des ions situés sur l'axe sénnaire. Ainsi d'après MONTEL (1968), la structure apatitique du phosphate tricalcique hydraté serait stabilisée par un remplissage partiel des canaux par des molécules d'eau ; le départ de cette eau, faiblement liée, expliquerait la perte réversible de poids subie par le phosphate, entre la température ordinaire et 750°C . Au-dessus, la quantité d'eau résiduelle serait trop faible et la structure apatitique s'effondrerait avec transformation du phosphate tricalcique hydraté en phosphate tricalcique β rhomboédrique. Les molécules d'eau pourraient par ailleurs être remplacées par de la chaux ou du fluorure de calcium avec évolution du phosphate tricalcique en hydroxylapatite ou fluorapatite.

* L'introduction d'ions $\text{CO}_3^{=}$ dans ces canaux donne lieu à la formation d'apatites carbonatées, dites du type A. Partiellement obtenue par WALLAEYS (1954) sur une hydroxylapatite calcique, la substitution $\text{CO}_3 - \text{OH}$ est plus poussée chez les apatites stronciques ou barytiques. Récemment TROMBE et al. (1969) ont réussi à synthétiser la carbonatapatite calcique stoechiométrique. Le remplacement des ions OH^- par des groupements $\text{CO}_3^{=}$ plus volumineux, provoque une dilatation des canaux ; en conséquence on observe un accroissement du paramètre a de la maille et une diminution du paramètre c. Les ions $\text{CO}_3^{=}$ des apatites carbonatées du type A se différencient d'autre part par leurs bandes d'absorption infra-rouge à 880, 1465 et 1533 cm^{-1} (BONEL et MONTEL -1964-). ELLIOTT (1964) a pu déterminer que le plan $\text{CO}_3^{=}$ est légèrement incliné sur l'axe c, formant avec celui-ci un angle inférieur à 27° .

* Les études relatives à des apatites carbonatées synthétiques, obtenues dans l'eau et au voisinage de la température ordinaire (BONEL et MONTEL -1964-, LEGEROS et al. -1968-), ou par réaction dans l'état solide (TROMBE et al. -1968-), et à des apatites naturelles du type francolite (WINAND -1963-, Mc CONNEL-1965-, TRUEMAN -1966-, Mc CLELLAN et LEHR -1969-), paraissent indiquer qu'il existe un deuxième site possible pour les ions $\text{CO}_3^{=}$ dans la maille apatitique. Les apatites carbonatées dans ce site sont dites carbonatapatites du type B. Elles sont caractérisées par une diminution du paramètre a et un accroissement de c

par rapport à l'hydroxylapatite et par les bandes d'absorption infra-rouge des groupements $\text{CO}_3^{=}$ à 864, 1430 et 1455 cm^{-1} . La localisation de ces ions dans le réseau apatitique fait encore l'objet de controverses. De nombreux auteurs, à la suite de BORNEMAN-STARINKEWICH et BELOV (1953) s'accordent toutefois à penser qu'ils remplaceraient les groupements PO_4^{3-} . Selon WINAND (1963) et TRUEMAN (1966), un ion $\text{CO}_3^{=}$, associé à un anion monovalent F^- ou OH^- pourrait substituer un groupement PO_4^{3-} . Selon SIMPSON (1964) et Mc CLELLAN et LEHR (1969), on assisterait à la double substitution $\text{Ca}^{2+} - \text{Na}^+$ et $\text{PO}_4^{3-} - \text{CO}_3^{=}$.

* Certaines apatites carbonatées de synthèse, mal cristallisées et de grande surface spécifique, retiendraient d'autre part par adsorption des ions $\text{CO}_3^{=}$ ou HCO_3^- (HENDRICKS et HILL -1950-, GRON et al. -1963-, ELLIOTT - 1964-). On retrouverait une telle disposition des ions carbonates dans la dahllite et les sels osseux (WINAND -1963-, ELLIOTT -1964-). Enfin les carbonates pourraient être présents sous forme de CaCO_3 amorphe, carbonate et apatite diminuant mutuellement leur cristallinité (TRAUTZ et ZAPANTA -1961-, TERMINE et POSNER -1967-).

Il est vraisemblable que, dans les conditions naturelles, la carbonatation des apatites procède de ces divers mécanismes. Le phénomène est important car il diminue la taille des cristaux, modifie leur morphologie, perturbe l'arrangement cristallin (LEGEROS et al. -1967-) et confère aux apatites carbonatées, une surface spécifique, une solubilité et une vitesse de dissolution qui doivent être plus grandes (LEHR et al. -1967-).

B. - LES APATITES NON STOECHIOMETRIQUES :

Les phosphates apatitiques peuvent en outre présenter un défaut de calcium par rapport à l'hydroxylapatite. D'ailleurs, défaut de calcium et carbonatation vont souvent de pair. Les apatites correspondantes, désignées sous le nom d'"apatites non stoechiométriques", d'"apatites à structure défectueuse" ou encore d'"apatites déficientes en calcium", ont fait l'objet de nombreuses études. Mais leur structure et leurs propriétés sont encore mal connues. La raison principale est que, si l'on sait préparer par précipitation en milieu aqueux toute une série d'apatites dont la composition peut varier dans de larges limites, ces précipités sont, dans le cas général, très finement et très mal cristallisés, et ne permettent pas d'études cristallographiques précises.

Les apatites non stoechiométriques paraissent former une série continue de phosphates, dont la composition peut varier de celle du phosphate octocalcique ($\text{Ca/P} = 8/6$) à celle de l'hydroxylapatite ($\text{Ca/P} = 10/6$) et qui possèdent des caractéristiques cristallines communes. Dans cette série, trois termes se distinguent par leurs propriétés physiques et chimiques particulières : le phosphate octocalcique, le phosphate tricalcique hydraté et l'hydroxylapatite, et sont souvent considérés comme des entités chimiques.

De nombreuses théories ont été avancées pour rendre compte de ce défaut en calcium par rapport à l'hydroxylapatite. On peut les regrouper en trois catégories :

- les premières considèrent que le défaut relatif de calcium proviendrait en réalité d'un excès d'ions phosphoriques qui seraient adsorbés à la surface de l'hydroxylapatite.
- d'après les secondes, la non stoechiométrie de ces apatites serait due à un défaut effectif de calcium. Généralisées, elles ont donné naissance à la théorie lacunaire qui, semble-t-il, recoupe le mieux les faits expérimentaux.
- les dernières enfin rendent compte de l'existence de cette série continue de phosphates par la formation de composés d'interstratification entre les deux termes extrêmes : le phosphate octocalcique et l'hydroxylapatite.

1°/ La théorie de l'adsorption :

D'après cette théorie, défendue par HENDRICKS et HILL (1950), HAYEK et al. (1951), POSNER et STEPHENSON (1952), les apatites non stoechiométriques ne seraient pas des entités chimiques mais de l'hydroxylapatite ayant adsorbé en surface des ions phosphoriques acides, cette adsorption ayant pour effet d'abaisser le rapport Ca/P du composé obtenu.

Cette conception est en accord avec le fait que les phosphates calciques apatitiques présentent souvent de grandes surfaces spécifiques et qu'ils donnent des radiogrammes très sensiblement identiques à celui de l'hydroxylapatite. Elle rend compte par ailleurs de l'existence d'une série continue de composés dont le rapport Ca/P peut varier largement. Elle n'explique toutefois pas l'existence préférentielle, dans certaines conditions de milieu, des phosphates octo et tricalciques.

De telles apatites devraient d'autre part posséder, à la surface de leurs cristaux, un rapport Ca/P inférieur à celui de l'ensemble du solide. Les expériences de NEUMAN (1953) qui a étudié l'échange isotopique des ions

Ca^{2+} et PO_4^{3-} d'apatites non stoechiométriques, semblent montrer que ceci n'est pas le cas.

Les auteurs ne précisent généralement pas la nature des ions adsorbés ; la composition de ces ions doit toutefois être intermédiaire entre CaPO_4^- et H_2PO_4^- . En assimilant alors chaque groupement PO_4 à une sphère de rayon $2,96 \text{ \AA}$, se projetant donc selon une surface de $27,53 \text{ \AA}^2$, nous avons calculé que, pour provoquer l'abaissement du rapport Ca/P de 10/6 à 9/6, l'hydroxylapatite initiale devrait présenter une surface de :

- $330 \text{ m}^2/\text{g}$ dans le cas d'une adsorption d'ion CaPO_4^- .
- $110 \text{ m}^2/\text{g}$ dans le cas d'une adsorption d'ions H_2PO_4^- .

Les apatites préparées par précipitation en milieu aqueux peuvent effectivement posséder des surfaces spécifiques très importantes, de l'ordre de 100 à $120 \text{ m}^2/\text{g}$ (OLSEN -1952-, HILL et al. -1954-, GEE et DEITZ -1955-) mais on sait également synthétiser des apatites non stoechiométriques dont les cristaux sont beaucoup plus gros (POSNER et STEPHENSON -1952-, MONTEL -1956-, ROWLES -1965-). En outre, sur les mieux cristallisées d'entre elles, on a pu mettre en évidence de légères variations de paramètres (ROWLES -1965-, SIMPSON -1968-) que l'adsorption d'ions phosphoriques ne saurait expliquer.

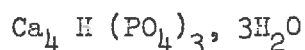
Donc si cette théorie peut éventuellement rendre compte de la diminution du rapport Ca/P de certaines apatites presque colloïdales obtenues par précipitation dans l'eau à la température ordinaire, on ne peut considérer qu'elle a une valeur générale.

2*/ La théorie lacunaire :

Pour expliquer l'existence d'apatites calciques présentant apparemment les caractéristiques de l'hydroxylapatite mais possédant un rapport Ca/P inférieur, certains auteurs ont été amenés à postuler l'absence d'ions calcium, la neutralité électrique étant réalisée par des ions H^+ . Les opinions diffèrent toutefois en ce qui concerne les sites calciques inoccupés et la position des ions H^+ dans la maille.

* D'après ARNOLD (1950), un ou plusieurs des quatre ions Ca^{2+} situés sur les axes ternaires seraient susceptibles d'être remplacés par des molécules d'eau.

On passerait ainsi de l'hydroxylapatite $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$, au phosphate octocalcique de rapport $\text{Ca/P} = 8/6$, en supprimant les hydroxyles et en remplaçant par des molécules H_2O , les deux ions Ca^{2+} situés par exemple à la cote 0, qui lient les plans d'ions $\text{Ca} - \text{PO}_4$ appartenant à deux mailles consécutives dans la direction c. La neutralité électrique serait assurée par deux H^+ engagés dans des liaisons hydrogène entre les groupements PO_4 situés aux cotes 0,25 et 0,75. Selon ces conceptions, le phosphate octocalcique serait un complexe bidimensionnel infini formé de feuillets $\text{Ca}_8 \text{H}_2 (\text{PO}_4)_6$ liés entre eux par des molécules d'eau. ARNOLD lui confère un degré d'hydratation défini et écrit sa formule :



Du phosphate octocalcique, on passerait au phosphate tricalcique hydraté par élimination des liaisons hydrogène entre groupements PO_4 et remplacement d'une molécule d'eau par un ion calcium, la liaison entre feuillets devenant de ce fait ionique.

D'après ARNOLD d'ailleurs, ce remplacement se ferait au hasard, de sorte que tous les intermédiaires seraient possibles entre les phosphates octo et tricalciques.

A partir du stade tricalcique, l'édifice ne pourrait plus s'enrichir en calcium sans fixer simultanément des groupements hydroxyles, le terme ultime étant l'hydroxylapatite.

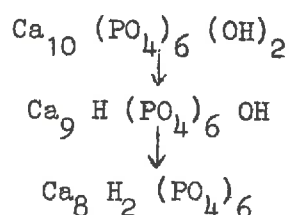
Ces conceptions rendent compte de l'existence d'une série continue de phosphates présentant des analogies de structure et de propriétés. A notre connaissance, elles ne reposent cependant sur aucune base expérimentale.

* Aussi POSNER et al. (1954) puis POSNER et PERLOFF (1957) ont-ils tenté de préciser par diffraction des rayons X et mesures d'indice de réfraction, le contenu de la maille des apatites non stoechiométriques. Ils ont ainsi été amenés à conclure que un ou plusieurs des quatre ions Ca^{2+} situés sur les axes ternaires de la maille apatitique seraient susceptibles de manquer. Le déficit de charge qui en résulte, serait comblé par l'introduction dans le réseau, de deux atomes d'hydrogène qui seraient engagés dans des liaisons entre groupements PO_4 . Il en résulterait une ou plusieurs lacunes distribuées statistiquement sur les quatre positions envisagées. Cette répartition statistique

n'excluant pas l'absence d'un nombre fractionnaire d'ions calcium par maille, POSNER et al. expliquent ainsi l'existence d'une série continue de phosphates apatitiques de formule $\text{Ca}_{10-x} \text{H}_{2x} (\text{PO}_4)_6 (\text{OH})_2$. Comme il y a une différence marquée de structure entre les phosphates dicalciques anhydre et dihydraté d'une part et l'hydroxylapatite d'autre part, ces auteurs pensent qu'il ne peut exister une série continue entre eux, donc qu'il y a une limite inférieure dans la série, en-deçà de laquelle la structure apatitique n'est plus stable. Cette limite serait le phosphate octocalcique et x ne serait susceptible de varier qu'entre 0 et 2.

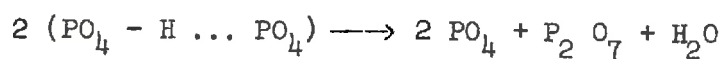
* Les conceptions de WINAND (1961), WINAND et BRASSEUR (1962) s'intègrent dans le cadre de cette théorie lacunaire ; elles diffèrent cependant sensiblement de celles de POSNER et al.

WINAND considère que les phosphates tricalcique hydraté et octocalcique dérivent de l'hydroxylapatite par "remplacement" d'un, puis de deux ions Ca^{2+} par autant d'ions H^+ qui formeraient des ponts hydrogène entre groupements PO_4 . Parallèlement, afin de satisfaire au principe d'électroneutralité, il y aurait élimination d'un, puis de deux groupements hydroxyles selon le schéma :



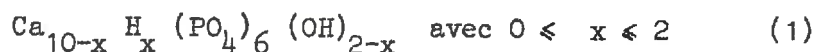
L'hydroxylapatite ne possédant que deux ions OH^- , le phosphate octocalcique doit, d'après ce mode de filiation, représenter le terme le plus acide de la série des apatites.

Effectivement les liaisons hydrogène entre groupements PO_4^{3-} se manifestent par des bandes d'absorption en spectrographie infra-rouge (WINAND et DUYNCKAERTS -1962-, BERRY et LEACH -1966-) et sont, lors d'un chauffage à 600°C , transformées en groupements pyrophosphoriques (WINAND -1961-, WINAND et BRASSEUR -1962-, BERRY -1968-) selon :

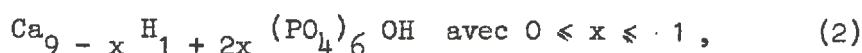


De même, ainsi que le veut cette théorie, le phosphate tricalcique hydraté et les apatites plus basiques que le phosphate octocalcique présentent en infra-rouge des bandes d'absorption caractéristiques des groupements OH (WINAND -1961-, BERRY et LEACH -1966-).

WINAND et BRASSEUR (1962) supposent par ailleurs que, par suite de leur analogie de structure, hydroxylapatite, phosphate tricalcique hydraté et phosphate octocalcique peuvent former des solutions solides en toutes proportions. Ils rendent ainsi compte de l'existence d'une série continue de phosphates calciques de formule générale :



Les résultats obtenus par BERRY (1968) confirment cette hypothèse pour les apatites de rapport Ca/P compris entre 10/6 et 9/6. En ce qui concerne les apatites plus acides, la quantité de groupements pyrophosphoriques formés par chauffage à 600°C, la perte d'eau observée entre 750 et 900°C seraient, selon cet auteur, mieux représentées par :



tandis que WINAND (1971) pense que la formule (1) est en accord avec les propriétés physiques et chimiques de toutes les apatites non stoechiométriques.

3°/ La théorie lamellaire :

BROWN et al. (1962) estiment qu'il n'existe que deux apatites phosphocalciques chimiquement définies : le phosphate octocalcique et l'hydroxylapatite. Selon ces auteurs, les structures de ces deux phosphates seraient trop différentes pour qu'ils puissent, comme le pensent WINAND et BRASSEUR, former des solutions solides, mais suffisamment proches pour que la croissance épitaxiale de l'un sur l'autre soit possible. Dans ces conditions, les apatites non stoechiométriques seraient des composés d'interstratification, alternativement formés de feuilletts du type phosphate octocalcique et de feuilletts du type hydroxylapatite. Les conceptions de NEWSELY (1964) se rapprochent de ce point de vue. BERRY et LEACH (1966) font toutefois remarquer que, si ce modèle structural est correct, toute propriété physique ou chimique du phosphate octocalcique doit se retrouver chez les autres apatites non stoechiométriques ; il ne semble pas que cela soit le cas.

4°/ Les phosphates octocalcique et tricalcique hydraté :

Lorsqu'on précipite une apatite phosphocalcique au voisinage de la température ordinaire, soit par double décomposition en milieu alcalin entre un sel de calcium et un phosphate solubles, soit par neutralisation de l'acide phosphorique par la chaux, soit encore par hydrolyse du phosphate dicalcique, on obtient préférentiellement le phosphate octocalcique ou le phosphate tricalcique

hydraté. Ces phosphates ont ainsi pu être isolés et étudiés.

a - Le phosphate octocalcique :

L'individualité chimique du phosphate octocalcique, signalé dès 1835 par BERZELIUS, n'a été établie que tout récemment.

ARNOLD (1950), TRAUTZ (1955), CARLSTROM (1955) montrèrent tout d'abord que, bien que les radiogrammes du phosphate octocalcique et de l'hydroxylapatite soient très voisins, le premier se distingue par un certain nombre de raies supplémentaires. Pour rendre compte de ces raies supplémentaires et des analogies avec l'hydroxylapatite, ARNOLD a proposé pour le phosphate octocalcique la structure en feuillets parallèles au plan 00.1 et séparés par des molécules d'eau, que nous avons vue au paragraphe 2. Ce modèle structural a toutefois été réfuté par BJERRUM (1958).

Par la suite, BROWN et al. (1957, 1962) ont réussi à préparer un monocristal de phosphate octocalcique de dimensions suffisantes pour permettre une étude structurale précise. NEWSELY (1964) a confirmé l'essentiel de leurs résultats.

D'après ces auteurs la structure de ce phosphate dériverait de celle de l'hydroxylapatite par suppression de deux des ions $\text{Ca}_{\text{II}}^{2+}$ bordant les cavités hexagonales, et des deux hydroxyles qui seraient remplacés par une molécule H_2O (position 42 de la figure I 4) ; la neutralité électrique serait rétablie par l'apparition dans le réseau de deux H^+ , engagés dans des liaisons hydrogène entre groupements PO_4^{3-} adjacents. Il en résulterait un remaniement structural intéressant à la fois les ions $\text{Ca}_{\text{I}}^{2+}$ situés sur les axes ternaires (positions 1 - 2 - 3 - 4) et les tétraèdres PO_4^{3-} (positions 13 - 14). De telle sorte que, entre $x = -1/4$ et $x = +1/4$, le phosphate octocalcique aurait la composition et, sensiblement, l'empilement atomique de l'hydroxylapatite, tandis que pour $1/4 < x < 3/4$, l'espace serait occupé par deux ions Ca^{2+} (3 - 4), deux groupements PO_4^{3-} (13 - 14) et quatre molécules d'eau (40 - 41 - ~~39~~ - 43). Le phosphate octocalcique serait donc constitué par une succession, A B A B, de feuillets parallèles au plan 100, ayant alternativement (A) un rapport $\text{Ca/P} = 10/6$ et (B) un rapport $\text{Ca/P} = 6/6$; ceux-ci contiennent en outre quatre molécules d'eau.

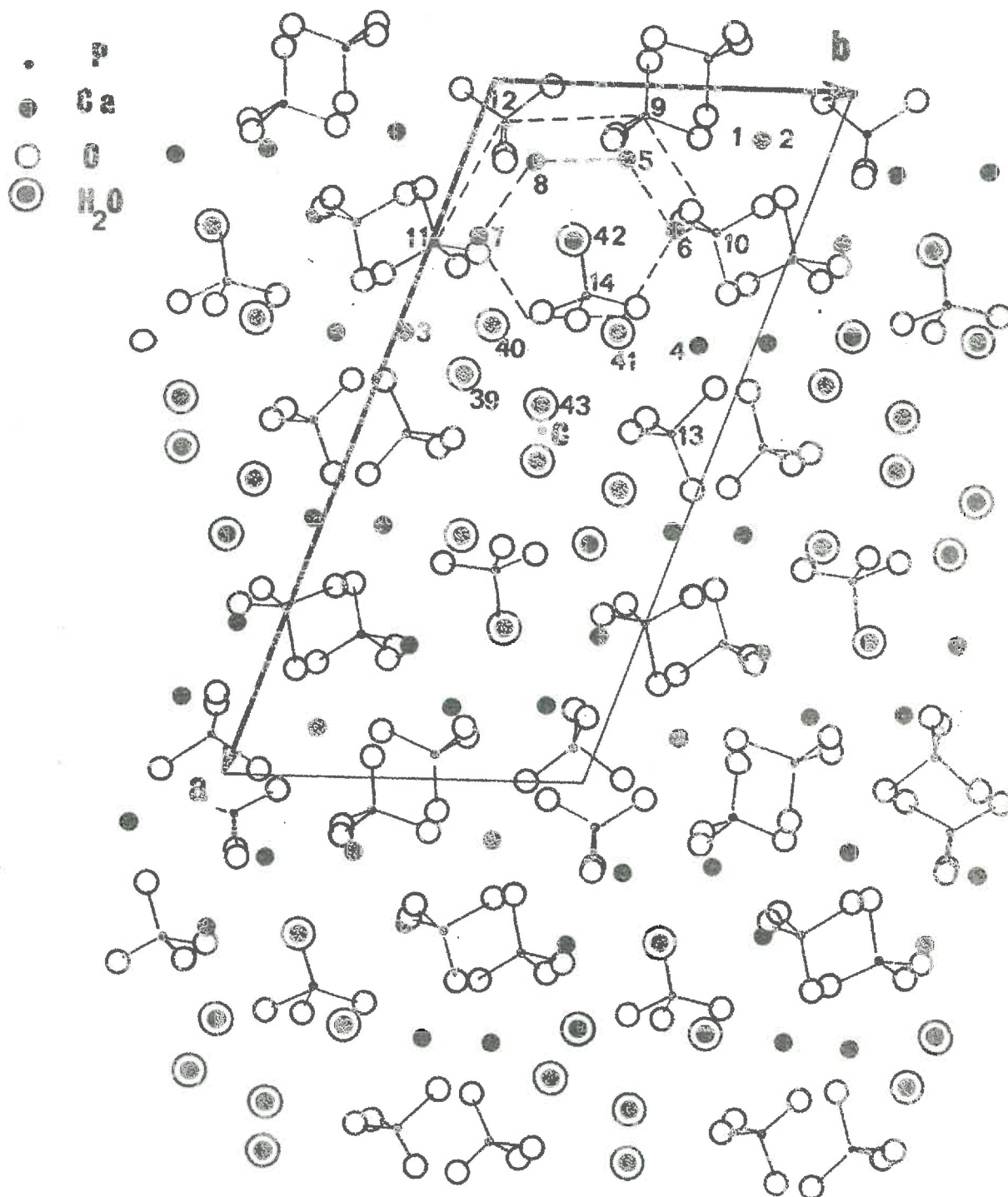


FIGURE I 4 : Structure du phosphate octocalcique : projection de l'empilement atomique sur le plan (001) (d'après BROWN -1962-).

Cet arrangement cristallin donne une maille centrosymétrique $P\bar{1}$ de paramètres :

$$\begin{array}{lll}
 a = 19,87 \text{ \AA} & b = 9,63 \text{ \AA} & c = 6,87 \text{ \AA} \\
 \alpha = 89^\circ 17' & \beta = 92^\circ 13' & \gamma = 108^\circ 57' \\
 \text{avec } Z = 2 \left[\text{Ca}_8 \text{H}_2 (\text{PO}_4)_6, 5\text{H}_2\text{O} \right]
 \end{array}$$

Selon NEWSELY, le défaut d'empilement A B B A donnerait, dans la direction a, une surstructure avec la constante 2 a. De plus les liaisons A B étant faibles, on observerait un glissement des feuillets selon b et un caractère de structure mosaïque perpendiculairement à leur direction.

Cet arrangement cristallin respecte les analogies avec l'hydroxylapatite ; il rend compte des réflexions h00 intenses, des formes de cristallisation, des caractéristiques particulières du phosphate octocalcique dans la série des apatites et de la facilité avec laquelle ce phosphate perd son eau. Il est également en accord avec les observations de nature physico-chimique effectuées par WINAND et BRASSEUR (1962) et BERRY et LEACH (1966).

L'existence d'apatites plus basiques s'expliquerait d'après BROWN et al. par une interstratification entre hydroxylapatite et phosphate octocalcique. On peut toutefois concevoir, comme nous le faisons au chapitre V, que des ions Ca^{2+} puissent pénétrer dans le réseau de l'octophosphate par les voies de diffusion privilégiées que paraissent être les feuillets du type B et que la structure apatitique de ces feuillets puisse être ainsi reconstituée.

b - Le phosphate tricalcique hydraté :

La structure du phosphate tricalcique hydraté est bien moins connue ; aussi son existence en tant qu'entité chimique est encore très controversée (VAN WAZER -1966-). Il semble que, à la suite de l'obtention par MONTEL (1956) et ROWLES (1965) de cristaux de grandes dimensions présentant des paramètres légèrement différents de ceux de l'hydroxylapatite, on puisse réfuter l'hypothèse selon laquelle ce phosphate serait de l'hydroxylapatite ayant adsorbé des ions phosphoriques. Mais les observations de WALLAEYS (1951), MONTEL (1956), WALLAEYS et MONTEL (1959), WINAND (1961) sur le comportement thermique et les propriétés chimiques caractéristiques de ce phosphate, nécessiteraient le support d'une étude cristallographique précise pour qu'on puisse écarter la thèse de BROWN et al. (1962) selon laquelle le phosphate tricalcique hydraté ne serait qu'un composé d'interstratification particulier entre le phosphate octocalcique et l'hydroxylapatite.

Dans ce qui suit, nous admettons que le phosphate tricalcique hydraté est un composé chimique défini et nous adopterons le mode de représentation proposé par WINAND (1961) : $\text{Ca}_9 \text{H} (\text{PO}_4)_6 \text{OH}$, sans degré d'hydratation défini.

Dans les conditions naturelles, on conçoit aisément que, par suite de ces nombreuses possibilités de substitutions et de lacunes dans le réseau, la cristallographie des phosphates apatitiques soit extrêmement complexe. Il est certain que ces lacunes et ces substitutions affaiblissent les énergies de liaison entre atomes et contribuent à diminuer la taille des cristaux, à accroître ainsi leur surface spécifique, leur solubilité, leur vitesse de dissolution, leur conférant à la limite des propriétés colloïdales.

CHAPITRE II

METHODES ET PRODUITS UTILISES

Nous décrivons dans ce chapitre les techniques expérimentales communes à nos diverses expériences. Nous préciserons le détail du protocole opératoire adopté pour chacune d'entre elles, lors de leur exposé.

A. - ANALYSES CHIMIQUES :

1°/ Enregistrement du dégagement de CO₂ :

Lorsqu'on fait réagir sur du carbonate de calcium, une solution ou une suspension de divers phosphates dans l'eau, il se produit un dégagement de gaz carbonique que nous avons suivi au moyen du dispositif expérimental schématisé sur la figure II 1.

Le mélange réactionnel, homogénéisé par agitation magnétique continue, est maintenu à température constante par immersion dans un bain thermostaté à 0,2°C près. Le gaz carbonique dégagé est entraîné par un courant d'azote de débit constant et connu avec précision vers un analyseur de gaz du type ONERA. Des électrovannes permettent de faire alternativement passer dans l'analyseur l'azote qui est choisi comme gaz de référence ou le mélange gazeux à analyser. Avec un débit de gaz vecteur de 60 ml/mn, le temps de réponse de l'appareil est de trois minutes.

Nous avons obtenu ainsi un enregistrement continu de la teneur en CO₂ du mélange N₂ + CO₂, que nous avons transformé en "courbe de vitesse" représentative des variations de la vitesse de réaction en fonction du temps. La mesure de la surface limitée par cette courbe et l'axe des temps donne la quantité totale de CO₂ dégagé et permet de transformer la "courbe de vitesse" en "courbe de dégagement" donnant à chaque instant la quantité de CO₂ dégagé depuis le début de la réaction. Des expériences préliminaires nous ont montré que le dégagement de CO₂ est ainsi mesuré avec une précision de 5 %.

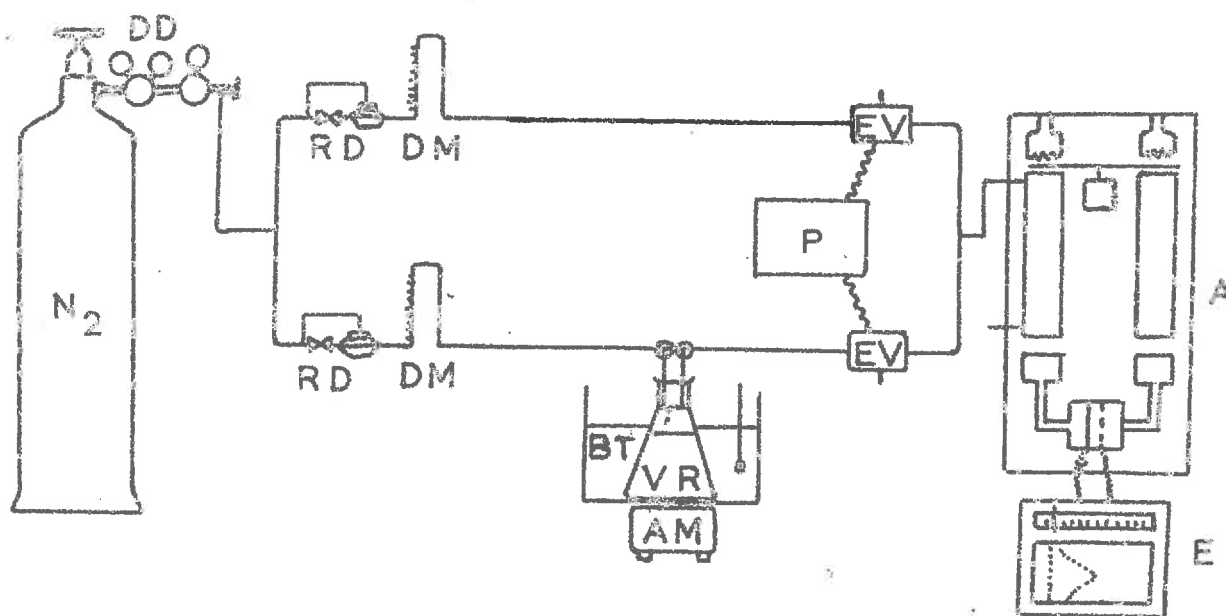


FIGURE II 1 : Dispositif d'enregistrement du dégagement de CO_2 :

N_2 : bouteille d'azote	A : analyseur de CO_2
DD : détendeur à deux étages	E : enregistreur
RD : régulateur de débit	BT : bain thermostaté
DM : débitmètre	VR : vase réactionnel
EV : électrovanne	AM : agitateur magnétique.
P : programmeur d'ouverture et de fermeture des électrovannes.	

En fin de réaction, le solide résiduel est séparé de la solution par filtration rapide sous vide ou centrifugation, lavé par trois fois 30 ml d'eau déminéralisée dégazée froide et séché, selon les cas, sous vide P_2O_5 , à l'étuve à 60 ou 105°C. La solution et les produits solides après dissolution dans HCl dilué, font l'objet d'analyses chimiques.

2°/ Dosage du phosphore :

- Deux méthodes ont été utilisées selon la quantité de phosphore à doser :
- la spectrophotométrie différentielle à 390 m μ du complexe jaune phosphovanadomolybdique selon GEE et DEITZ (1953). La précision obtenue sur ce dosage est de 0,3 %.
 - la spectrophotométrie à 830 m μ du complexe phosphomolybdique réduit par l'acide ascorbique selon CHARLOT (1961).

3°/ Dosage du calcium :

Nous avons dosé le calcium par complexométrie au moyen du complexon III en solution $2 \cdot 10^{-3}$ M ou 10^{-2} M, sans séparation préalable des ions phosphoriques. L'équivalence était déterminée par ampérométrie selon MONNIER et ROUCHE (1964). Nous avons évité la précipitation de phosphates calciques en introduisant, avant la solution tampon de pH 10,5, un volume de complexon légèrement inférieur au volume d'équivalence. Le titre exact de la solution de complexon était obtenu à partir d'une solution étalon de calcium provenant de la dissolution de CaCO_3 R.P. dans l'acide chlorhydrique. La précision de ce dosage est de 0,5 %.

4°/ Détermination des carbonates résiduels dans le produit solide :

Nous avons dosé les carbonates résiduels dans les produits solides par la méthode de DALLEMAGNE (1950) : un poids connu de résidu solide contenant une quantité maximum de carbonate équivalent à 15 mg de CaCO_3 , est dissous dans H Cl N/4 ; le gaz carbonique dégagé est adsorbé par une solution de baryte titrée, environ N/25, dont on détermine l'excès, à 0,02 ml près par l'acide sulfurique N/50, en présence de thymolphtaléine. La précision obtenue sur ce dosage est de 2 %.

5°/ Expression des résultats :

* Nous caractérisons les phosphates calciques formés (1) par leur rapport Ca/P pondéral :

Phosphate (1)	Ca/P pondéral
MCPM	0,645
DCPD, DCPA	1,29
OCP	1,73
TCPH	1,94
HA , FA	2,15

La précision sur ce rapport à la suite des dosages de Ca et P est de 1 %.

(1) Dans ce qui suit, pour simplifier la présentation des tableaux et des figures, nous adopterons les sigles suivants : MCPM = phosphate monocalcique monohydraté, DCPD = phosphate dicalcique dihydraté, DCPA = phosphate dicalcique anhydre, OCP = phosphate octocalcique, HA = hydroxylapatite, FA = fluorapatite. TCPH = phosphate tricalcique hydraté.

* Les carbonates contenus dans les produits solides correspondent d'une part à du CaCO_3 n'ayant pas réagi, d'autre part à des groupements $\text{CO}_3^{=}$ liés aux phosphates calciques. Comme l'analyse chimique ne peut les distinguer, nous exprimons globalement nos résultats sous forme de CaCO_3 %. Les rayons X, la spectrographie infra-rouge et l'analyse thermique nous permettent dans chaque cas d'en préciser l'origine.

B. - DETERMINATIONS PHYSIQUES SUR LES PRODUITS SOLIDES :

1°/ Diffraction des rayons X :

Les produits solides étudiés sont généralement complexes, formés de deux ou trois phases au moins, souvent mal cristallisées ou à l'état de traces. En conséquence ils donnent un grand nombre de diffractions dont certaines sont faibles ou mal résolues. De plus les réflexions caractéristiques les plus intenses du phosphate octocalcique, stade intermédiaire important de l'évolution des systèmes envisagés, sont voisines du faisceau direct ($\theta = 2^\circ 21'$).

Ces arguments nous ont conduits à utiliser le dispositif de GUINIER avec association de :

- un tube à anticathode de cuivre possédant un foyer linéaire et fin.
- un monochromateur à cristal de quartz, taillé et courbé selon JOHANSON (plans réflecteurs 10.1, angle de taille $5^\circ 34'$, rayon de courbure de la presse 316 mm), donnant des distances foyer - cristal de 80 mm et cristal - point de focalisation de 210 mm pour la longueur d'onde $\lambda_{\text{CuK}\alpha_1}$.
- une chambre à focalisation de SEEMAN-BOHLIN de 114,6 mm de diamètre, équipée de film monocouche.

Nous avons travaillé en transmission dissymétrique, selon la figure II 2, avec un angle de dissymétrie de 20° qui donne une finesse de raie acceptable aux petits comme aux moyens angles. L'échantillon pulvérulent, de 0,3 mm d'épaisseur, était maintenu entre deux feuilles de mylar et animé d'un mouvement de rotation dans son plan. Les raies ont été repérées sur le film à 0,5 mm près par rapport à la trace du rayon primaire. Les produits solides ont été alors identifiés et leurs diffractions indicées par comparaison des distances réticulaires observées avec les données :

- des cartes ASTM 9-77 pour le phosphate dicalcique dihydraté, 9-80 pour le phosphate dicalcique anhydre, 9-169 pour le phosphate tricalcique β .

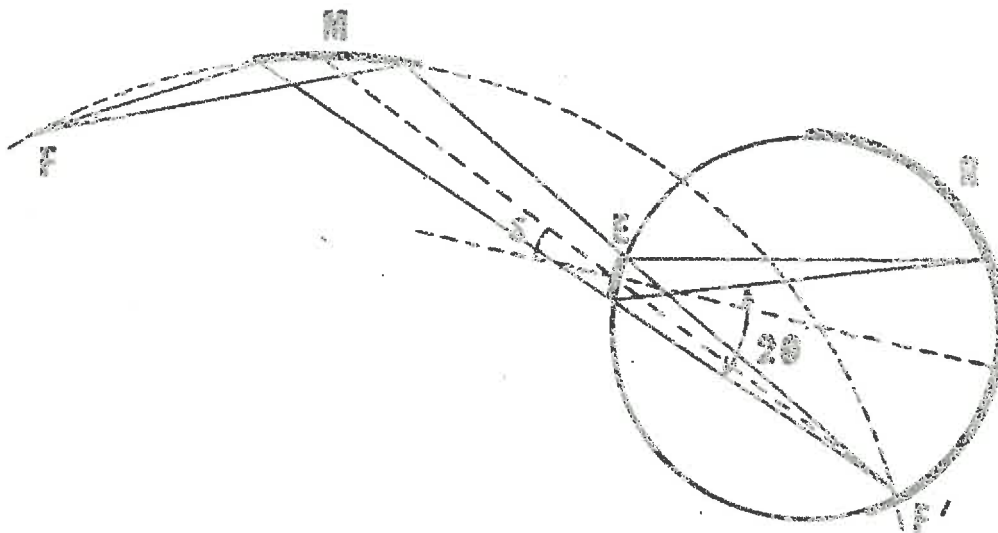


FIGURE II 2 : Association monochromateur - chambre à focalisation :
 F = foyer, M = monochromateur à cristal, F' = point de focalisation,
 E = échantillon, R = film, δ = angle de dissymétrie.

- de WALLAEYS (1951) et MONTEL (1956) pour le phosphate tricalcique hydraté, l'hydroxylapatite et la fluorapatite.
- de WINAND et BRASSEUR (1962) pour le phosphate octocalcique.

Les paramètres a et c des phosphates apatitiques ont été calculés sur les raies 00.4 et 21.3 en supposant leur maille hexagonale, grâce à la formule :

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{\frac{4}{3}(h^2 + k^2 + hk) + l^2 \frac{a^2}{c^2}}}$$

qui, dans le système hexagonal, lie la distance des plans (hkl) aux paramètres a et c et aux indices hkl de cette famille de plans.

2°/ Spectrographie infra-rouge :

Les produits ont été examinés sous forme de pastilles K Br ou ICs à la concentration de 2 à 3 %° grâce aux spectrographes BECKMAN I R 7 et I R 12. Nous remercions Monsieur CHAUSSIDON d'avoir bien voulu effectuer pour nous ces déterminations.

3°/ Mesure des surfaces spécifiques :

Nous avons mesuré les surfaces spécifiques par adsorption d'azote à - 195°C, à partir de mélanges azote - hélium de proportions connues ; l'apparition en azote, du mélange gazeux lors de l'adsorption et son enrichissement lors de la désorption, étaient suivis par mesure de conductivité thermique.

Les échantillons étaient préalablement séchés à l'étuve 105°C puis par chauffage à 40°C dans un courant d'hélium. Nous avons conduit les calculs selon la technique de B.E.T. (ORR et DALAVALLE -1959-).

C. - PRODUITS UTILISES :

- 1 - Le phosphate monocalcique, les phosphates d'ammonium et de potassium, le phosphate dicalcique anhydre étaient ceux du commerce, qualité R.P. ou P.A.
 - 2 - Le carbonate de calcium était synthétisé par double décomposition entre CaCl_2 et K_2CO_3 . Nous avons utilisé la fraction de précipité de granulométrie comprise entre 10 et 30 μ , que nous avons séparée par sédimentation dans la solution-mère, puis lavée et séchée sous vide P_2O_5 . Son radiogramme était celui de la calcite.
 - 3 - Nous avons synthétisé le phosphate dicalcique dihydraté par double décomposition à pH 5 entre KH_2PO_4 et CaCl_2 . La pureté du produit obtenu était testée par analyse chimique, examen aux rayons X et perte de poids à 900°C.
 - 4 - Le phosphate tricalcique hydraté était préparé par double décomposition en milieu alcalin entre Na_2HPO_4 et CaCl_2 selon la méthode de WALLAETYS (1951). Le produit obtenu, de rapport Ca/P = 1,93, présentait les caractéristiques thermiques et radiocristallographiques de ce phosphate.
 - 5 - L'hydroxylapatite était synthétisée par double décomposition à 100°C et pH = 12 entre phosphate d'ammoniaque et CaCl_2 , selon la méthode de HAYEK et STALDMANN (1955). Le produit obtenu, de rapport Ca/P = (2,13), était exempt de carbonates. Le radiogramme du produit chauffé à 900°C ne présentait pas de raies du phosphate tricalcique β .
-

CHAPITRE III

INSOLUBILISATION DES ORTHOPHOSPHATES SOLUBLES UTILISES COMME ENGRAIS PAR REACTION AVEC LE CARBONATE DE CALCIUM

Les seuls orthophosphates solubles utilisés dans la pratique comme engrais sont : le phosphate monocalcique, le phosphate diammonique et, à un degré moindre, le phosphate monoammonique. Seuls, en mélange ou en combinaison avec d'autres sels, ils représentent la moitié environ des engrais phosphatés commercialisés en France. Comme par ailleurs on considère qu'ils sont bien adaptés à la fertilisation des sols calcaires, on conçoit qu'un intérêt particulier s'attache à l'étude de leurs réactions avec le carbonate de calcium.

Aussi, après une rapide mise au point sur l'état actuel des travaux concernant l'évolution de ces phosphates, soit en la seule présence de CaCO_3 , soit dans les conditions des sols calcaires, nous envisagerons les réactions sur CaCO_3 du phosphate monocalcique puis des phosphates mono et diammoniques. Nous étudierons également les phosphates mono et dipotassiques dont le comportement nous a aidé à comprendre ceux des phosphates d'ammonium correspondants.

A. - MISE AU POINT SUR LES TRAVAUX ANTERIEURS :

Alors que les travaux sur l'évolution des engrais phosphatés solubles, des superphosphates en particulier, dans les sols calcaires sont relativement nombreux, l'étude des systèmes simples CaCO_3 - phosphates solubles, a rarement été abordée ; aucun auteur, à notre connaissance, n'a envisagé de façon systématique la cinétique de leur évolution et l'action des différents facteurs susceptibles d'intervenir.

1°/ Réaction entre phosphates solubles et CaCO_3 :

BOISCHOT et al. (1950) puis COLE et al. (1953), en étudiant les variations de concentration en phosphore de solutions de phosphate monocalcique ou monopotassique au contact de CaCO_3 solide, ont mis en évidence deux types de comportement des ions phosphoriques :

. En faible concentration, ces ions seraient retenus à la surface du CaCO_3 par un processus du type adsorption ; ils demeureraient désorbables et isotopiquement échangeables.

. En concentration plus grande, ils seraient précipités sous forme de phosphate calcique, ce changement de comportement ayant lieu pour une concentration bien déterminée.

La nature du phosphate calcique qui précipite a fait l'objet de nombreuses controverses ; elle paraît être fonction de l'identité chimique du phosphate soluble mis en expérience.

a - Nature des produits de réaction entre phosphates monosubstitués et CaCO_3 :

Sur la base d'études de solubilité des produits de réaction entre phosphate monocalcique ou monopotassique et CaCO_3 , COLE et al. (1953), ASLYNG (1954), CLARK et TURNER (1955), ont été amenés à penser que le phosphate dicalcique dihydraté peut, au moins transitoirement, se former. Mais comme on n'atteint pas de véritable équilibre entre solution et phase solide, ces auteurs ont dû admettre que le phosphate dicalcique dihydraté n'est pas stable dans ces conditions, qu'il doit lentement se transformer en un ou plusieurs phosphates plus basiques, le phosphate octocalcique pour les uns (ASLYNG), l'hydroxylapatite pour les autres (CLARK et TURNER), et que le produit formé est donc hétérogène et de composition variable dans le temps.

De même, dans le but de simuler la zone de réaction entre engrais et minéraux du sol, LINDSAY et al. (1962) ont fait réagir les solutions saturées de phosphate monocalcique, monoammonique ou monopotassique sur CaCO_3 . Par études pétrographique et radiocristallographique des produits, ces auteurs ont montré qu'il y avait formation de phosphate dicalcique dihydraté et de traces de phosphate dicalcique anhydre avec le phosphate monocalcique.

LARSEN et al. (1963), en mettant en contact phosphate monocalcique monohydraté et CaCO_3 solides en atmosphère humide, ont constaté qu'une croûte de phosphate dicalcique dihydraté se formait en 3 à 4 jours à la surface de séparation des deux sels.

Plus récemment BELL et BLACK (1970 a), par examens microscopique et radiocristallographique d'inclusions de CaCO_3 dans une colonne de sol maintenue humide et au sommet de laquelle ils avaient disposé une couche de phosphate monocalcique monohydraté ou de phosphate monoammonique, ont montré qu'il y avait formation de phosphate dicalcique dihydraté et de phosphate octocalcique à la surface de ces inclusions calcaires.

b - Nature des produits de réaction entre phosphates disubstitués et CaCO_3 :

Les réactions entre phosphates disubstitués et CaCO_3 ont aussi fait l'objet de quelques études. Selon LINDSAY et al. (1962), les réactions entre solution saturée de phosphate diammonique ou de phosphate dipotassique et CaCO_3 conduiraient à la précipitation d'apatites colloïdales et de quelques composés cristallins tels que le phosphate octocalcique et les phosphates doubles de calcium et d'ammonium ou de potassium. CECCONI et RISTORI (1964) pensent de même que l'hydroxylapatite peut se former directement par réaction entre CaCO_3 et solutions neutres ou légèrement alcalines de phosphate de potassium. Effectivement, à la surface des inclusions de CaCO_3 dans les colonnes de sol calcaire traitées par le phosphate diammonique, BELL et BLACK (1970 a) trouvent une quantité de produits cristallisés bien inférieure à celle des colonnes traitées par les phosphates monocalcique et monoammonique.

La nature de l'apatite qui se forme dans ces conditions est mal connue. Par réaction à 90°C entre une solution alcaline de phosphate de potassium et CaCO_3 , ROMO (1954) a obtenu une apatite carbonatée à laquelle il a attribué la formule $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{CO}_3$. Les travaux ultérieurs de Mc CONNEL (1955), ELLIOTT (1964), BONEL et MONTEL (1964), LEGEROS et al. (1967) montrent toutefois que la substitution complète des groupements OH^- de l'hydroxylapatite par des groupements CO_3^{2-} n'est pas possible dans ces conditions et que ROMO n'a certainement pas obtenu ainsi la carbonatapatite stoechiométrique formulée ci-dessus.

AMES (1959), en percolant à la température ordinaire des colonnes de CaCO_3 par une solution alcaline de phosphate de soude, a de même montré qu'il y avait formation d'une apatite, la vitesse de réaction étant fonction du pH, de la concentration en phosphore et de la taille des grains de CaCO_3 . Cette apatite contient des groupements CO_3^{2-} qui, selon l'auteur substitueraient les groupements PO_4^{3-} . En dehors de l'analyse chimique, AMES n'apporte toutefois aucune preuve expérimentale en faveur de cette substitution.

La nature du phosphate calcique formé par réaction entre phosphate soluble et CaCO_3 paraît donc, avant toute chose, dépendre de l'identité du phosphate soluble. De façon générale, il semble que les phosphates monosubstitués conduisent au phosphate dicalcique alors que les phosphates disubstitués donnent lieu à la formation de phosphates calciques apatitiques.

2°/ Evolution des phosphates solubles en sol calcaire :

S'il paraît bien établi qu'en sol calcaire, les engrais phosphatés solubles apportés se trouvent rapidement engagés dans des combinaisons phosphocalciques (BARBIER et HAAS -1961-, SEN GUPTA et CORNFIELD -1962-, CONESA -1969 b-), les études cinétiques de leur évolution sont rares. Le plus souvent, à cause des difficultés inhérentes à l'étude du système complexe sol, les auteurs se limitent à l'identification des produits formés. Ces produits étant très épars, leur identification n'est d'ailleurs possible qu'à la faveur de concentrations exceptionnelles. Ainsi on cite fréquemment dans la littérature, les observations de NAGELSCHMIDT et NIXON (1944) sur le revêtement de nodules de CaCO_3 par des cristaux d'apatite dans les sols calcaires recevant régulièrement des superphosphates. De même SHRIPP et MATELSKI (1960) puis CONESA (1969 a), après séparation densimétrique, ont mis en évidence l'apatite dans la fraction lourde de certains sols.

* Dans le cas général, les méthodes pétrographique et radiocristallographique usuelles d'identification des produits formés ne sont applicables qu'à la portion de sol voisine du granule d'engrais, directement ou après séparation manuelle de ces produits.

Ainsi lorsqu'un granule de phosphate monocalcique est enfoui dans un sol calcaire, 20 % du P demeure dans le granule même (BEATON et al. -1963 a-) et 70 % à son voisinage immédiat (BOULDIN et al. -1960-), distribué autour du granule en anneaux de LIESEGANG. L'examen pétrographique du granule résiduel et du sol avoisinant permet de mettre en évidence la formation de phosphate dicalcique dihydraté et de traces de phosphate dicalcique anhydre (cf. les auteurs précédents et HINMAN et al. -1962-). Le phosphate monoammonique donne lieu à la formation des mêmes produits qui sont toutefois répartis de façon plus homogène autour du point d'application (BEATON et al. -1963 a-).

Mais il ne semble pas que la transformation des phosphates acides s'arrête au stade phosphate dicalcique dihydraté ; LEHR et BROWN (1958), BELL et BLACK (1970 b), STRONG et RACZ (1970) ont mis en évidence par examen au microscope polarisant et diffraction des rayons X, la formation de phosphates apatitiques, de phosphate octocalcique en particulier.

Avec le phosphate monoammonique, BELL et BLACK (1970 c) montrent qu'il y a formation de phosphate octocalcique, de phosphate double d'ammonium et de calcium, mais ils font remarquer que la quantité de produits cristallisés formés est faible. Effectivement les apatites précipitées à partir d'un milieu aussi complexe que le sol doivent présenter un grand nombre de substitutions qui diminuent la taille de leurs cristaux, affectent leur cristallinité et les font échapper aux examens pétrographique et radiocristallographique. C'est le principal reproche que l'on peut faire à cette méthode d'identification directe qui ignore les produits peu ou pas cristallisés.

* Pour palier cette difficulté et simuler la zone de réaction entre sol et engrais, LINDSAY et al. (1962) ont eu l'idée d'agiter le sol ou les minéraux actifs dans la fixation des phosphates, contre une solution saturée du phosphate soluble étudié, et de déterminer, après filtration, l'identité des sels qui précipitent de la solution ainsi obtenue. Cette technique reprise par BEATON et al. (1963 b), RACZ et SOPER (1967), permet de confirmer que de façon générale, en sol calcaire, les phosphates acides se transforment en phosphate dicalcique dihydraté tandis que les phosphates neutres ou alcalins donnent une apatite. On peut toutefois objecter à cette méthode que les produits d'évolution des engrais phosphatés ainsi déterminés se forment en l'absence des minéraux actifs du sol. Or ceux-ci peuvent influencer sur les caractéristiques physico-chimiques du milieu. Ceci est particulièrement vrai pour le carbonate de calcium dont on connaît le pouvoir tampon vis-à-vis des variations d'acidité et de concentration en calcium.

* D'autres auteurs, pour mesurer la vitesse de rétrogradation des engrais phosphatés dans le sol, suivent les variations dans le temps, de la solubilité des produits formés.

BEATON et al. (1965) utilisent le critère "solubilité eau" pour apprécier l'action de la température ou de la nature chimique du phosphate sur la vitesse d'évolution des engrais phosphatés en sol calcaire. Ils sont ainsi amenés à conclure que le phosphate monocalcique est beaucoup plus rapidement insolubilisé que les phosphates d'ammonium et de potassium.

RADET (1962) puis DUTIL et DUMON (1967) étudient la solubilité, dans les réactifs conventionnels, des produits d'évolution du superphosphate en sol calcaire. Ils observent ainsi une décroissance rapide de la quantité de phosphore soluble dans ces réactifs, d'autant plus accentuée que la dose d'apport est plus élevée, puis une diminution lente.

Certains auteurs ont tenté d'aller plus loin et d'identifier les phosphates peu solubles formés grâce à leur produit de solubilité. Il est en effet théoriquement possible de déterminer les activités des ions Ca^{2+} , H^+ , PO_4^{3-} dans une solution de sol, donc le phosphate calcique avec lequel cette solution est en équilibre.

Procédant ainsi ASLING (1954) a suggéré la formation de phosphate octocalcique dans les sols calcaires régulièrement fertilisés par le superphosphate. BROWN et LEHR (1959), LARSEN (1966) puis LARSEN et WIDDOWSON (1970) ont conclu que les phosphates acides se transformaient en phosphate dicalcique dihydraté puis en hydroxylapatite. La transformation en apatite des phosphates solubles paraît toutefois très lente car on n'atteint pas de véritable équilibre entre le sol et la solution (WEIR et SOPER -1963-) ; il ne semble pas par ailleurs que la solubilité du phosphore du sol corresponde à la présence d'un seul phosphate calcique (HAGIN et HADAS -1962-).

En fait nous ne pensons pas que ces études de solubilité permettent d'identifier avec certitude les produits formés. Il n'y a tout d'abord aucune raison pour que, à un moment donné, n'existe dans le système qu'un seul phosphate ; la composition de la solution dépendra alors du plus soluble d'entre eux. Les produits d'évolution se forment par ailleurs dans un système complexe ; ils renferment certainement de nombreuses impuretés qui modifient leur solubilité. De plus les phosphates formés n'ont pas une dissolution stoechiométrique : ils s'hydrolysent avec passage préférentiel de phosphore en solution et enrichissement du solide résiduel en calcium. L'application du produit de solubilité à l'étude de l'évolution des engrais phosphatés dans les conditions du sol n'est donc pas valable sur le plan fondamental.

* Enfin les méthodes de fractionnement (CHANG et JACKSON -1957-) et de dilution isotopique (BARBIER et al.-1971-) permettent de mettre en évidence, parmi les produits d'évolution, certaines fractions plus ou moins stables ; mais elles ne renseignent pas sur leur nature chimique. Leur mise en oeuvre ne peut en outre se concevoir que sur un système à l'équilibre.

** L'absence de méthode permettant de suivre correctement l'évolution des engrais phosphatés dans les conditions mêmes d'un sol calcaire nous a amenés à travailler sur des systèmes simples "phosphates solubles - CaCO_3 ". Dans le cas des sols calcaires tout au moins, cette simplification est justifiée par le fait que CaCO_3 joue un rôle prédominant dans l'insolubilisation des phosphates.

B. - ETUDE DES REACTIONS ENTRE PHOSPHATE MONOCALCIQUE MONOHYDRATE ET CaCO₃ :

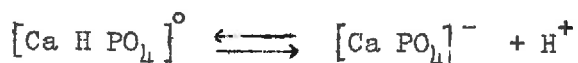
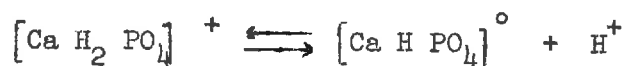
Le phosphate monocalcique, sous forme anhydre ou monohydraté, est le principal constituant des superphosphates, à l'état pratiquement pur dans les superphosphates concentrés qui résultent de l'action de l'acide phosphorique sur les phosphates naturels, en association avec le sulfate de calcium dans le superphosphate normal et le superphosphate enrichi, qui résultent de l'attaque des phosphates naturels par l'acide sulfurique ou le mélange des acides sulfurique et phosphorique.

Le phosphate monocalcique monohydraté a une solubilité de 13 g/l à 20°C. Il s'agit en réalité d'une solubilité apparente, car en solution concentrée, le phosphate monocalcique est hydrolysé en phosphate dicalcique qui précipite et PO₄H₃. Mais il est peu probable que, même au voisinage d'un granule d'engrais enfoui dans le sol, cette concentration subsiste assez longtemps pour donner lieu à un phénomène de grande amplitude, d'autant plus que, ainsi que nous le montrerons ultérieurement, le carbonate de calcium inhibe une telle transformation.

Nous nous intéresserons donc surtout aux réactions de ce phosphate avec CaCO₃ en tant que processus de son évolution en sol calcaire.

La dissolution du phosphate monocalcique monohydraté s'accompagne par ailleurs de la formation de complexes phosphocalciques solubles du type :

$[Ca H_2 PO_4]^+$ ou $[Ca H PO_4]^0$ qui se décomposent selon :



MORENO et al. (1966) ont calculé que les constantes de dissociation de ces complexes sont respectivement environ cent fois plus grandes que les constantes de deuxième et de troisième dissociation de PO₄H₃. Ces complexes sont donc beaucoup plus acides que les ions H₂ PO₄⁻ et H PO₄⁼, probablement à cause de la proximité des protons et d'un ion Ca²⁺ fortement électropositif. Ils accentuent en conséquence le caractère acide des solutions de phosphate monocalcique qui, à concentration en phosphore égale, ont un pH plus bas que les solutions de phosphate monoammonique ou de phosphate monopotassique, et sont donc beaucoup plus réactives vis-à-vis du CaCO₃.

La réaction d'une solution de phosphate monocalcique sur CaCO_3 s'accompagne d'un dégagement de CO_2 et de modifications simultanées de la composition de la solution ; nous avons donc mis en oeuvre deux dispositifs expérimentaux pour en suivre le déroulement :

. Dans le premier, nous avons enregistré le dégagement de CO_2 provenant, dans le cas général, de l'action à diverses températures de $0,5 \cdot 10^{-3}$ mole de phosphate monocalcique monohydraté sur $5 \cdot 10^{-3}$ mole de CaCO_3 , avec agitation énergique du milieu.

. Dans le deuxième, nous avons suivi, par analyse chimique et examen aux rayons X, les modifications concomittantes de la solution et du produit solide résiduel lorsqu'on fait réagir pendant des temps différents, à 30°C et avec agitation énergique du milieu réactionnel, 10^{-3} mole de phosphate monocalcique en solution dans 100 ml d'eau sur $2,33 \times 10^{-3}$ mole de CaCO_3 , quantité stoechiométriquement nécessaire à la transformation du phosphate monocalcique en hydroxylapatite.

1°/ Etude du dégagement de CO_2 :

Lorsqu'on met en présence de CaCO_3 une solution de phosphate monocalcique, on enregistre un départ de CO_2 ; il y a donc réaction entre phosphate et carbonate avec décomposition de celui-ci. Cette réaction, très rapide dès 23°C , fait intervenir deux étapes au moins, révélées par deux dégagements distincts de CO_2 (figures III 1 et III 2, courbe a). Le départ de CO_2 continue ensuite lentement dans le temps et on ne peut mettre ainsi en évidence le terme de la réaction.

Le dégagement total de CO_2 observé en 15 heures est de 22,5 ml. Le dégagement correspondant à la première étape, difficile à mesurer à 23°C car les deux étapes de la réaction chevauchent partiellement, est de 11 ml environ.

a - Action de la température sur la réaction entre phosphate monocalcique monohydraté et CaCO_3 :

* A 10°C , la réaction du phosphate monocalcique sur CaCO_3 a lieu après un temps de latence de 2 heures. Elle est plus lente et limitée à la première étape, l'évolution ultérieure du système paraissant inhibée ou fortement retardée dans ces conditions (courbes b). Cette action de la température nous a permis d'isoler le premier dégagement de CO_2 et de le mesurer avec une plus grande précision ; nous avons obtenu 11,3 ml.

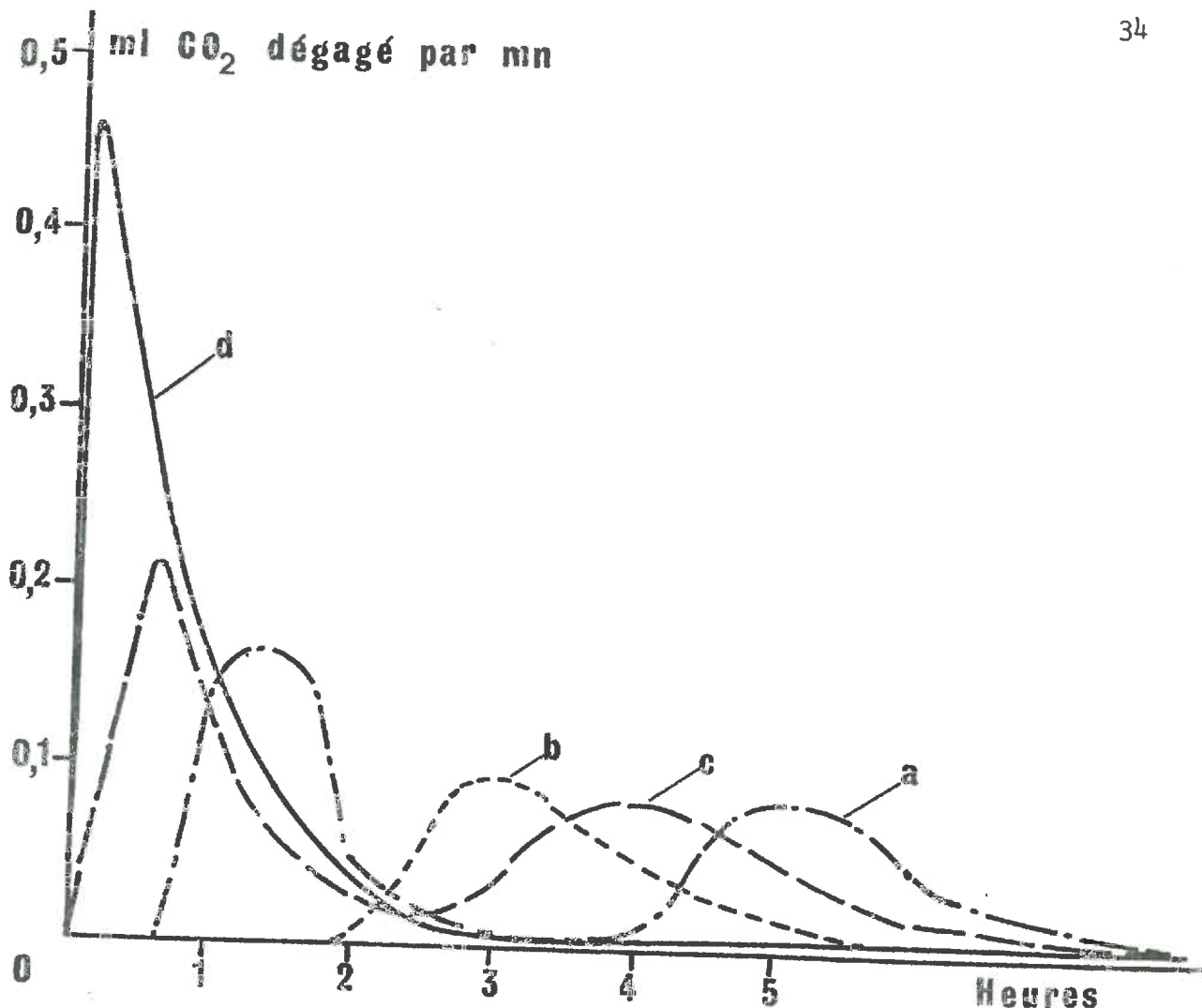


FIGURE III 1 : Courbes de vitesse correspondant à la réaction de $0,5 \cdot 10^{-3}$ mole de phosphate monocalcique sur $5 \cdot 10^{-3}$ mole de CaCO_3 à : (a) 23°C - (b) 10°C - (c) 30°C - (d) 50°C .

* Lorsqu'on élève au contraire la température au-delà de 23°C , le temps de latence diminue, la réaction est plus rapide et la deuxième étape intervient plus tôt (courbes c à 30°C). A 50°C , les deux étapes de la réaction sont pratiquement confondues. En outre le dégagement total de CO_2 paraît être d'autant plus important que la température est plus élevée.

** L'observation du dégagement de CO_2 permet donc de conclure que :

. La réaction du phosphate monocalcique monohydraté sur CaCO_3 se fait en deux étapes au moins.

. Ces deux étapes se produisent d'autant plus tôt et avec une vitesse d'autant plus grande que la température est plus élevée.

. La première étape correspond à un dégagement de CO_2 de 11,3 ml. Le dégagement total est de 22,5 ml à 23°C .

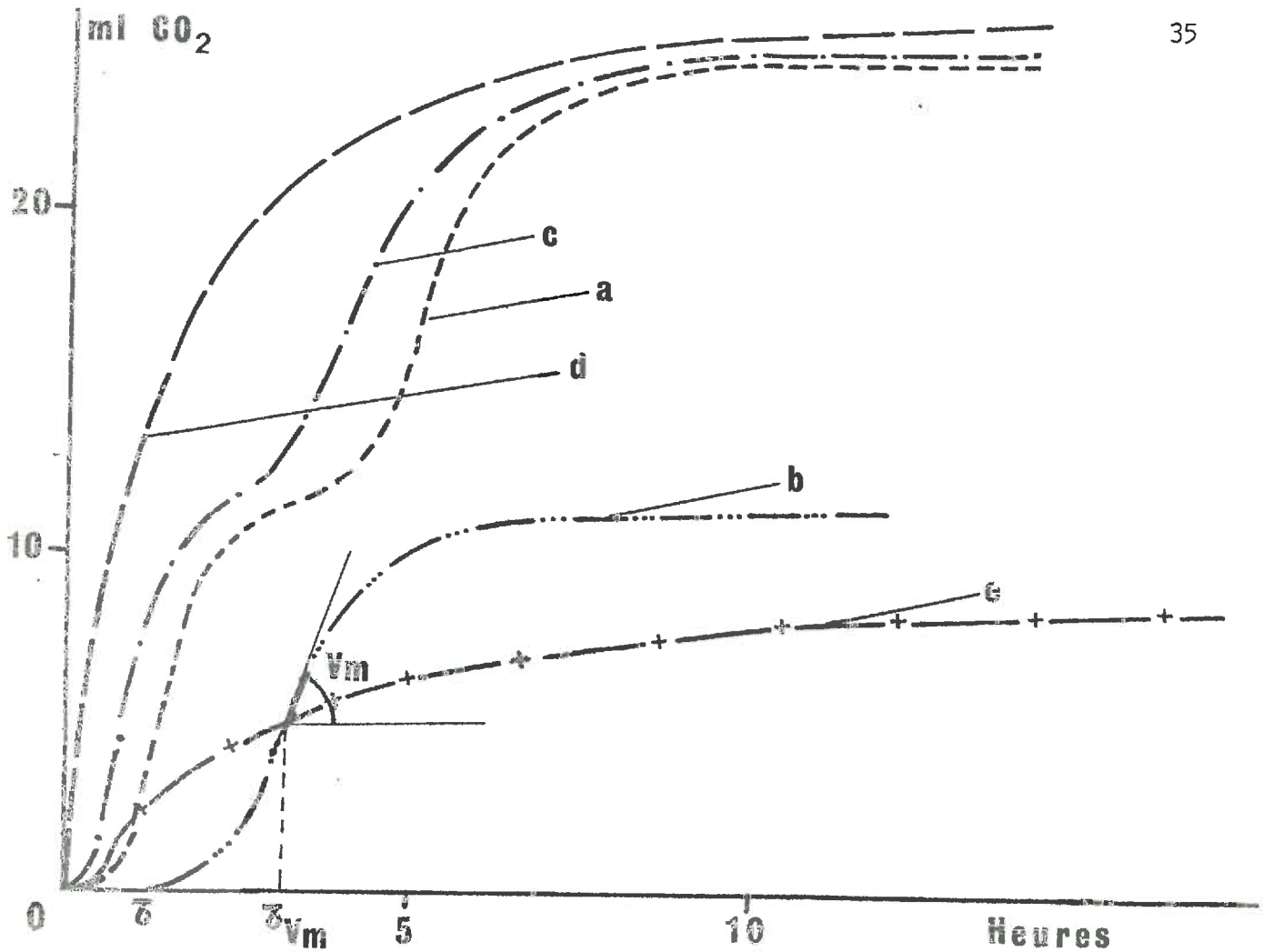


FIGURE III 2 : Courbes de dégagement correspondant à la réaction de $0,5 \cdot 10^{-3}$ mole de phosphate monocalcique sur $5 \cdot 10^{-3}$ mole de CaCO_3 à : (a) 23°C - (b) 10°C - (c) 30°C - (d) 50°C - (e) 23°C sans agitation.

Or $0,5 \cdot 10^{-3}$ mole de phosphate monocalcique monohydraté donnerait, lors de sa transformation sous l'action du CaCO_3 , en les divers phosphates calciques susceptibles de se former, les dégagements de CO_2 figurant dans le tableau III 1.

Formation de	CaCO_3 nécessaire	Dégagement de CO_2 correspondant ²
Phosphate dicalcique	0,5 millimole	11,2 ml
Phosphate octocalcique	0,833 "	18,7 "
Phosphate tricalcique	1 "	22,4 "
Hydroxylapatite	1,170 "	26,2 "

TABLEAU III 1 : Quantités de CaCO_3 nécessaires pour transformer 0,5 millimole de phosphate monocalcique monohydraté en divers phosphates calciques et dégagements de CO_2 correspondants.

La comparaison des dégagements de CO_2 observés et calculés, suggère donc que la première étape de la réaction étudiée correspond à la formation de phosphate dicalcique, et la seconde, à la formation de phosphate tricalcique.

L'abaissement de la température à 10°C permet d'isoler le produit intermédiaire formé au cours de la première étape de la réaction et de l'identifier, par examen aux rayons X, au phosphate dicalcique dihydraté ou brushite. Le phosphate dicalcique anhydre ou monétite n'apparaît pas.

De même les rayons X confirment que le produit final obtenu est un phosphate de la série apatitique, analogue au phosphate tricalcique hydraté.

b - Action de la quantité de CaCO_3 mise en expérience :

Nous avons fait varier la quantité de CaCO_3 entrant en réaction, à 23°C , avec $0,5 \times 10^{-3}$ mole de phosphate monocalcique. Ceci nous a permis de constater que :

* Lorsque la quantité de CaCO_3 demeure inférieure ou égale à $0,5 \times 10^{-3}$ mole, quantité stoechiométriquement nécessaire à la transformation du phosphate monocalcique en phosphate dicalcique, la décomposition du carbonate est rapide et totale ; elle se fait en une seule étape (figure III 3, courbes a et b) et le produit solide de la réaction est le phosphate dicalcique dihydraté.

* Pour des quantités de CaCO_3 supérieures, on retrouve une réaction en deux étapes. Ces deux étapes sont d'autant plus rapides, et la deuxième commence d'autant plus tôt, que la quantité de carbonate mise en expérience est plus grande. En outre, lorsque les quantités de CaCO_3 apportées sont comprises entre $0,5$ et $0,83 \times 10^{-3}$ mole, quantités stoechiométriquement nécessaires, respectivement, à la formation de phosphate dicalcique et de phosphate octocalcique, la décomposition du carbonate est totale en temps court (courbes c et d). Pour des quantités plus grandes, le dégagement de CO_2 , initialement rapide, continue ensuite lentement dans le temps (courbe e) et demeure sensible pendant plusieurs semaines.

** Les deux étapes précédemment mises en évidence dans l'évolution du phosphate monocalcique en présence de CaCO_3 correspondent donc à deux réactions successives typiques. Elles se produisent avec une vitesse d'autant plus grande et la deuxième a lieu d'autant plus tôt que la quantité de CaCO_3 mise en expérience est plus grande.

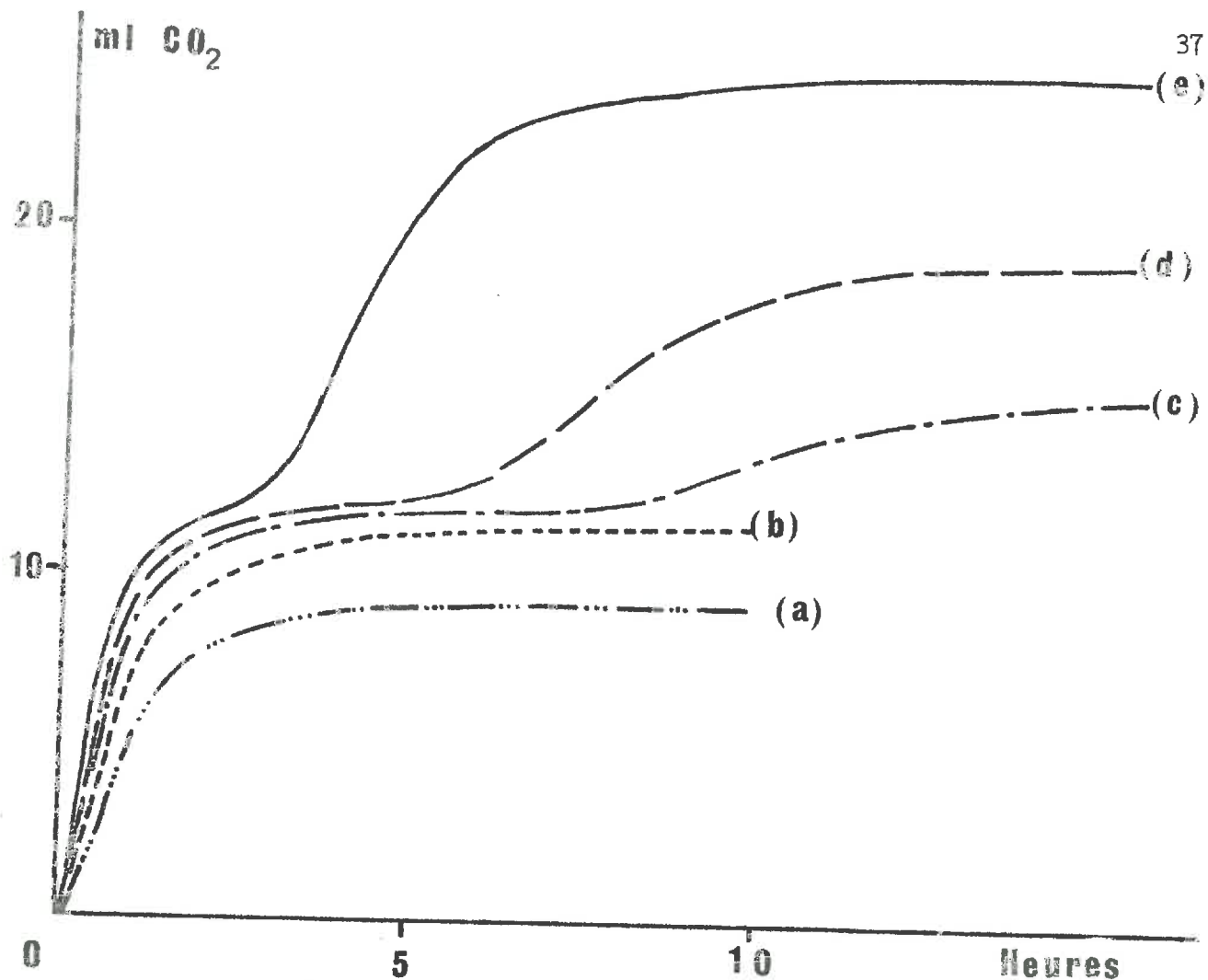


FIGURE III 3 : Courbes de dégagement correspondant à la réaction à 23°C de $0,5 \cdot 10^{-3}$ mole de phosphate monocalcique sur des quantités croissantes de CaCO_3 : (a) $0,4 \cdot 10^{-3}$ mole - (b) $0,5 \cdot 10^{-3}$ mole - (c) $0,66 \cdot 10^{-3}$ mole - (d) $0,83 \cdot 10^{-3}$ mole - (e) $5 \cdot 10^{-3}$ mole.

c - Action de l'agitation du milieu :

Les expériences précédentes ont été conduites avec agitation magnétique du mélange réactionnel. La suppression de cette agitation ne modifie pas sensiblement la première étape de la réaction qui est seulement plus lente ; la deuxième étape par contre est fortement retardée (figure III 2, courbes a et e).

Ceci fait apparaître l'importance de l'agitation du milieu qui conditionne, comme dans tout processus hétérogène, la concentration des réactifs au niveau de l'interface réactionnel, donc la vitesse avec laquelle la réaction a lieu. En particulier la deuxième étape de la transformation étudiée, qui fait intervenir la réaction entre deux phases solides devant passer en solution avant de réagir, est fortement retardée en l'absence d'agitation.

2°/ Interprétation cinétique de ces résultats :

Les courbes de dégagement correspondant à la première étape de la réaction ont une allure sigmoïdale : après une période d'induction \bar{t} , la vitesse de réaction croît, passe par un maximum V_m au bout du temps \bar{t}_{V_m} puis décroît et tend vers zéro ; pendant la majeure partie de l'évolution, la courbe est pratiquement confondue avec la tangente au point d'inflexion (figure III 2).

L'allure de ces courbes est caractéristique d'une réaction autocatalysée limitée par un processus de germination. Les temps \bar{t} et \bar{t}_{V_m} diminuent quand la température et la quantité de carbonate mise en expérience croissent. La vitesse maximum V_m varie en sens inverse.

a - Variations de V_m avec la quantité de CaCO_3 mise en expérience :

Il apparaît sur la figure III 3 que la vitesse maximum V_m de la réaction de formation du phosphate dicalcique dihydraté à partir de phosphate monocalcique et de CaCO_3 est d'autant plus élevée que la quantité de CaCO_3 mise en expérience est plus grande. Nous avons regroupé dans le tableau III 2 les valeurs de V_m , mesurées sur les courbes de vitesse correspondantes.

Quantité de CaCO_3 mise en expérience	V_m
$0,40 \times 10^{-3}$ mole	$0,118 \text{ ml. mm}^{-1}$
0,50 "	0,163 "
0,66 "	0,215 "
0,83 "	0,360 "
1,00 "	0,431 "
5,00 "	0,465 "

TABLEAU III 2 : Variations de V_m avec la quantité de CaCO_3 mise en expérience.

Entre $0,4$ et $1 \cdot 10^{-3}$ mole de CaCO_3 , V_m varie proportionnellement à la quantité de carbonate mise en expérience. La réaction est donc d'ordre 1 par rapport à CaCO_3 ; ceci suggère que sa vitesse est limitée par la dissolution du carbonate.

b - Variation de V_m avec la température :

La vitesse maximum V_m de la réaction de formation du phosphate dicalcique dihydraté à partir de phosphate monocalcique et de CaCO_3 , croît également avec la température ; les valeurs de V_m , mesurées sur les courbes de vitesse III 1, ont été regroupées dans le tableau III 3.

$t^\circ \text{C}$	$V_m \text{ ml. mn}^{-1}$
9	0,096
23	0,164
30	0,212
50	0,465

TABLEAU III 3 : Variations de V_m avec la température.

Mais comme on ne connaît pas l'équation de vitesse :

$$V = k_T \cdot f \text{ (produit des concentrations des réactifs),}$$

on ne peut calculer la constante de vitesse k_T , ni l'énergie d'activation E de la réaction qui sont liées par la relation :

$$k_T = A \cdot \exp \left(- \frac{E}{RT} \right)$$

$$\text{ou encore } \log k_T = \log A - \frac{E}{2,3 RT}$$

avec A = constante, R = constante des gaz parfaits, T = température absolue.

On peut toutefois remarquer que, si l'on sait mesurer, aux deux températures T_1 et T_2 , les valeurs V_{T1} et V_{T2} de la vitesse pour un même degré d'avancement de la réaction, on peut écrire :

$$\frac{V_{T2}}{V_{T1}} = \frac{k_{T2} \cdot f \text{ (produit des concentrations des réactifs)}}{k_{T1} \cdot f \text{ (produit des concentrations des réactifs)}} = \frac{k_{T2}}{k_{T1}}$$

ou encore :

$$\log V_{T2} - \log V_{T1} = \log k_{T2} - \log k_{T1} = - \frac{E}{2,3R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

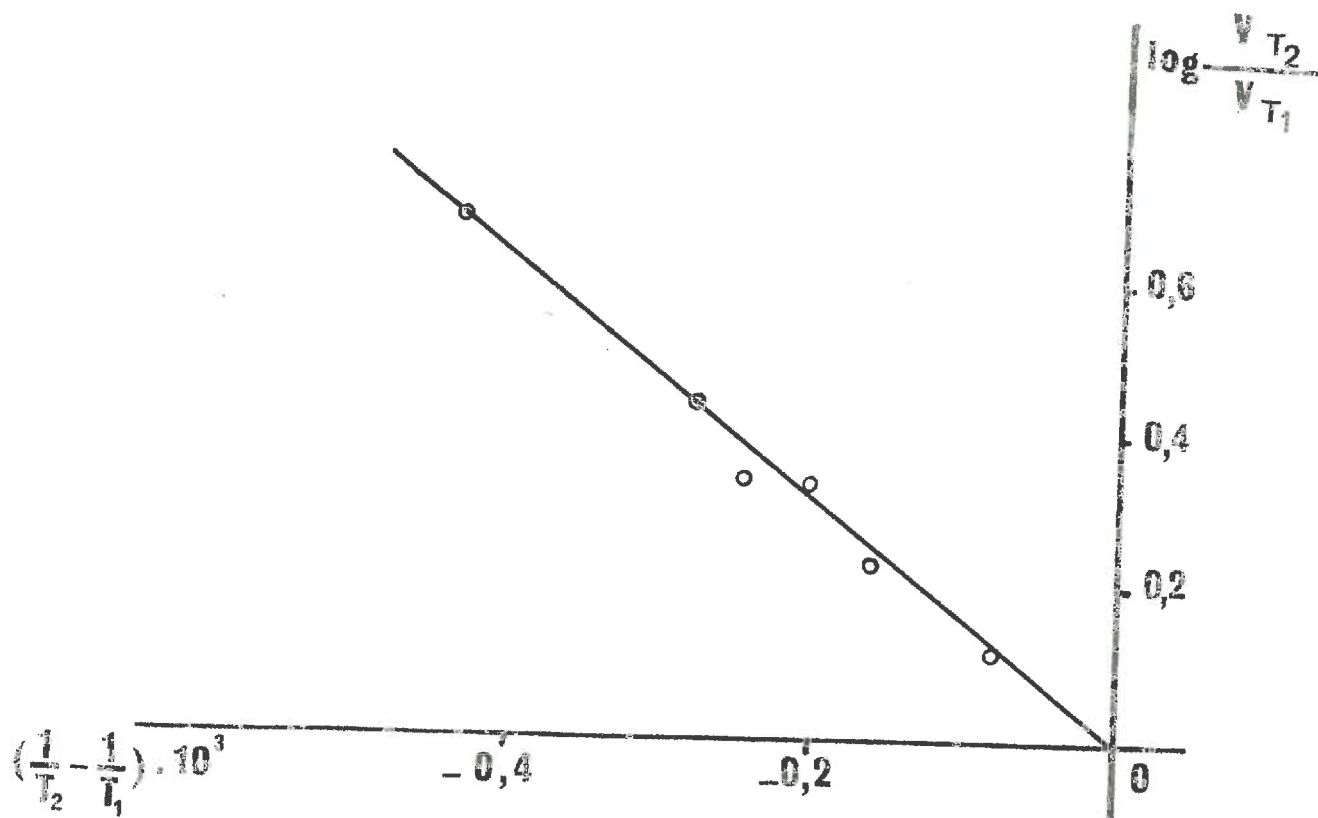


FIGURE III 4 : Variation de V_m avec la température.

Les valeurs V_m de la vitesse maximum aux diverses températures étudiées correspondant au même degré d'avancement de la réaction, nous avons porté les différences successives ($\log V_{mT_2} - \log V_{mT_1}$) en fonction de $\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}$ (figure III 4). La pente ρ de la droite ainsi obtenue permet de calculer l'énergie d'activation :

$$E = - 2,3. R. \rho = 7,2 \text{ Kcal. mole}^{-1}$$

pour la formation de phosphate dicalcique dihydraté à partir de phosphate monocalcique et CaCO_3 .

3°/ Etude de l'évolution des compositions de la solution et du produit solide :

Les résultats des analyses chimiques de la solution, des analyses chimiques et de l'examen aux rayons X du produit solide résiduel aux différents stades de la réaction sont rassemblés dans le tableau III 4 et les figures III 5 et III 6.

*En ce qui concerne la composition de la solution, nous avons observé une chute rapide des concentrations en phosphore et en calcium au cours de la première heure de réaction. Les concentrations demeurent ensuite constantes

pendant une dizaine d'heures puis tendent lentement vers zéro. Sur le palier de concentration, le produit des activités ioniques (Ca^{2+}) . (HPO_4^-) est très peu différent du produit de solubilité du phosphate dicalcique dihydraté. Le pH de la suspension qui était initialement de 4,3, prend rapidement une valeur constante voisine de la neutralité, puis croît lentement en fin de réaction.

Temps heures	Composition chimique de la solution			Composition du produit solide résiduel			
	pH	P mg/l	Ca mg/l	P %	CaCO_3 %	Ca/P du produit formé	Rayons X
0	4,3	620		0	100		
1	7,18	26,5	157,5	14,0	19	1,33	DCPD + CaCO_3
4	7,14	26,8	157,5	14,8	16,2	1,37	- id -
8	7,0	24,3	158,5	14,9	16,4	1,47	- id -
15	7,04	15,3	62,6	15,4	15,5	1,63	DCPD + CaCO_3 + OCP
24	7,58	6,6	59,7	15,9	14,0	1,78	- id -
48	7,86	2,75	50,5	16,5	8,1	1,90	Ap. + CaCO_3
72	7,94	2,00	42,4	16,6	6,2	1,93	Ap. + CaCO_3
96	8,06	1,82	35,6	17,0	5,6	1,95	Ap. + CaCO_3

TABLEAU III 4 : Evolution des compositions de la solution et du produit solide au cours de la réaction, à 30°C, de 10^{-3} mole de phosphate monocalcique en solution dans 100 ml d'eau, sur $2,33 \cdot 10^{-3}$ mole de CaCO_3 .

* Parallèlement, la teneur du résidu solide en phosphore croît, rapidement au cours de la première heure de réaction, puis plus lentement, tandis que le carbonate de calcium subit une évolution en sens inverse. Les rayons X décèlent la formation de phosphate dicalcique dihydraté puis de phosphate octocalcique. Mais le produit stable de l'évolution paraît être une apatite analogue au phosphate tricalcique hydraté.

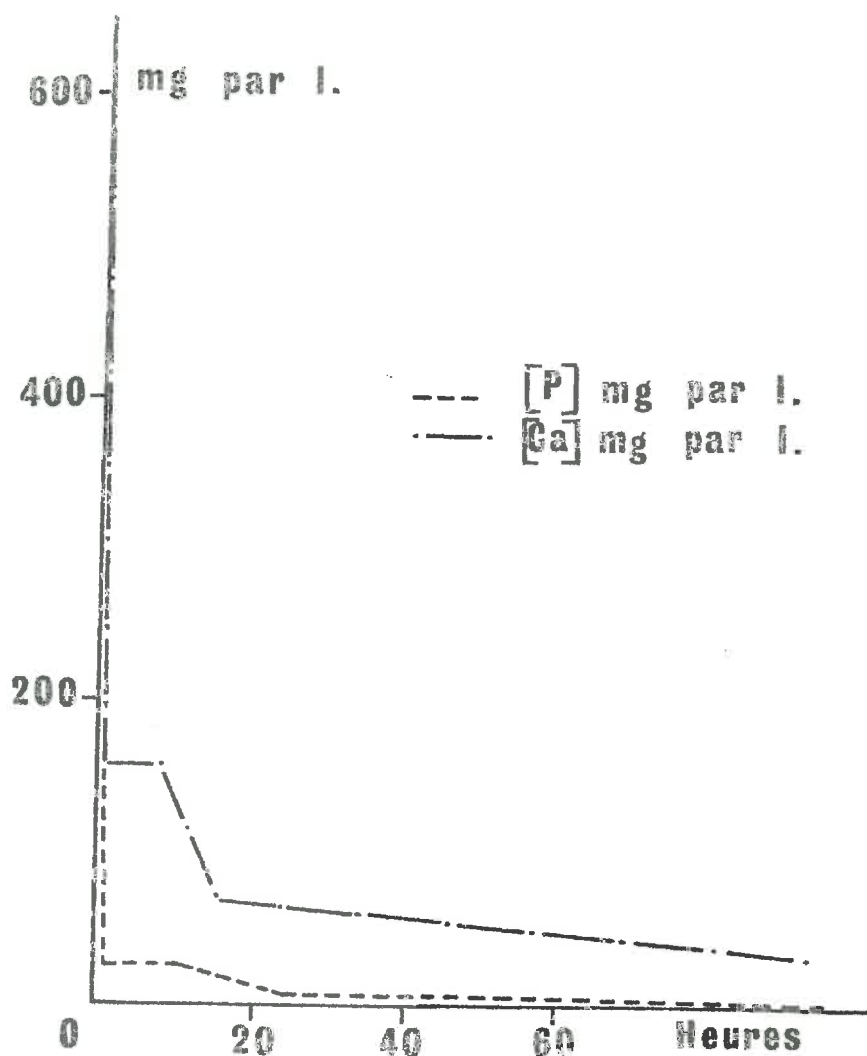


FIGURE III 5 : Evolution de la composition de la solution au cours de la réaction du phosphate monocalcique monohydraté sur CaCO_3 .

** Les résultats des analyses chimiques et radiocristallographiques confirment ceux que nous avons obtenus par observation du dégagement de CO_2 ; la réaction du phosphate monocalcique sur CaCO_3 se fait en plusieurs étapes :

. il y a d'abord transformation rapide du phosphate monocalcique en phosphate dicalcique dihydraté,

. le phosphate dicalcique dihydraté évolue ensuite lentement en phosphate octocalcique puis en une apatite analogue au phosphate tricalcique hydraté.

4°/ Remarque : synthèse du phosphate dicalcique dihydraté :

Les résultats expérimentaux précédents nous ont amenés à penser que, en agissant simultanément sur la température et la quantité de carbonate, on doit pouvoir préparer le phosphate dicalcique dihydraté par réaction entre phosphate monocalcique monohydraté et CaCO_3 .

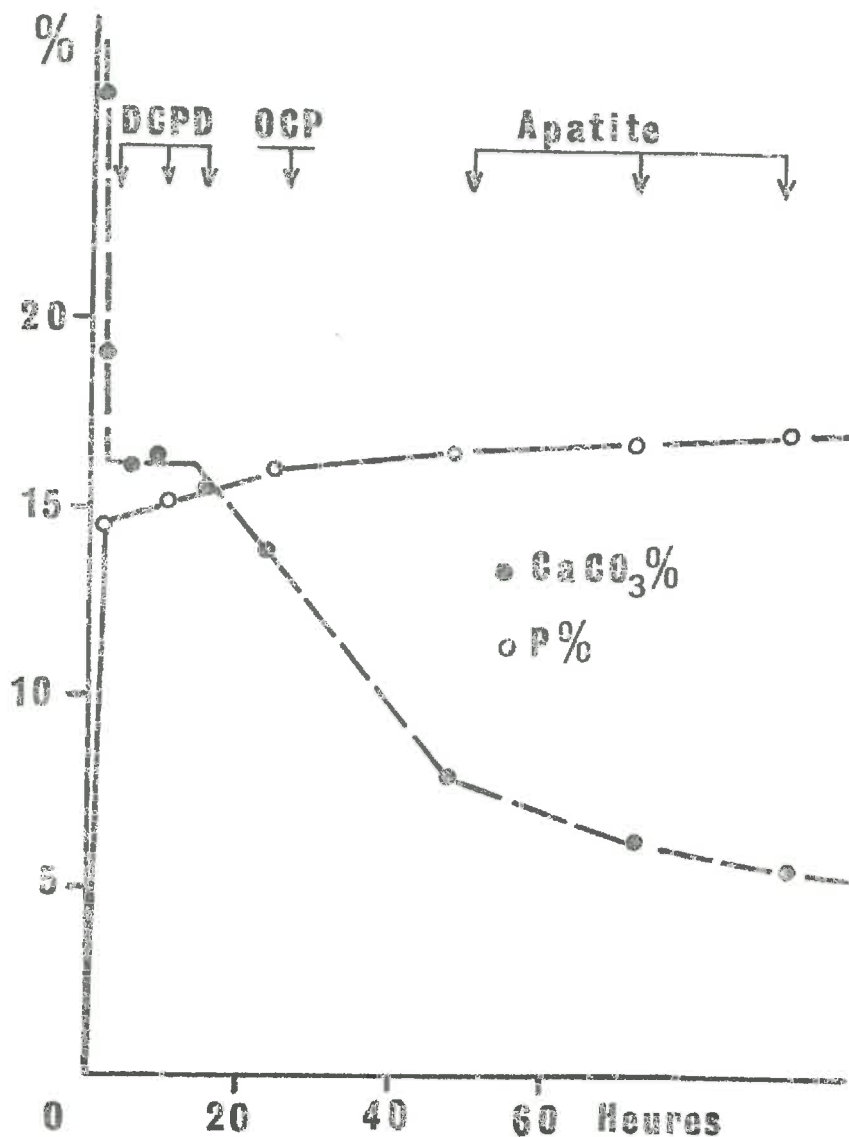
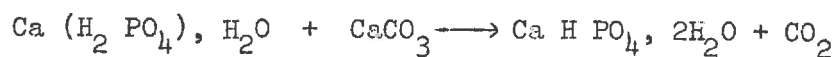


FIGURE III 6 : Evolution de la composition du produit solide au cours de la réaction du phosphate monocalcique monohydraté sur CaCO_3 .

Nous avons fait réagir ces deux sels selon la stoechiométrie de la réaction :



à 20°C et en agitant énergiquement le mélange réactionnel ; nous avons séparé le produit solide résiduel lorsque le dégagement de CO_2 n'était plus sensible. Les résultats des analyses chimiques et radiocristallographiques de trois préparations sont présentés dans le tableau suivant :

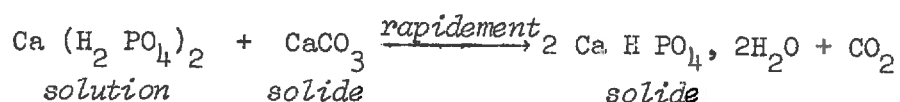
	Ca %	P %	Ca/P	CaCO_3	Rayons X
$\text{Ca}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_8 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	23,2	18	1,29		
Préparation n° 1	23,4	18	1,30	< 0,1	DCPD
" n° 2	23,6	18,1	1,30	< 0,1	"
" n° 3	23,3	18,1	1,29	< 0,1	"

La comparaison des résultats obtenus et de la composition théorique du phosphate dicalcique dihydraté, montre que l'on peut synthétiser ce phosphate à l'état pur par réaction entre phosphate monocalcique monohydraté et CaCO_3 .

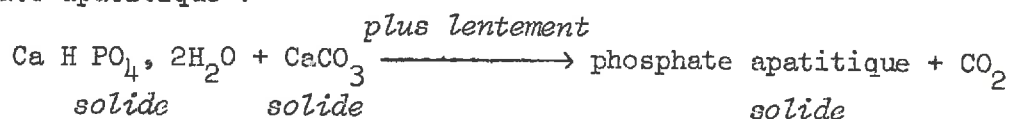
5°/ Conclusion :

La réaction du phosphate monocalcique monohydraté, très rapide dès la température ordinaire, fait intervenir deux étapes au moins. Les volumes de CO_2 dégagé, les résultats des analyses chimiques de la solution et du solide résiduel, l'identification aux rayons X des produits formés, sont en accord avec un processus réactionnel composé faisant intervenir deux réactions successives :

Première étape : formation de phosphate dicalcique dihydraté par réaction entre phosphate monocalcique et CaCO_3 selon :



Deuxième étape : évolution ultérieure du phosphate dicalcique dihydraté en phosphate apatitique :



- Ces deux étapes se produisent d'autant plus tôt et avec une vitesse d'autant plus grande que la température est plus élevée. Cette action de la température est surtout sensible sur la deuxième étape qui est inhibée ou fortement retardée à 10°C ou, au contraire, accélérée à 50°C .

Les variations expérimentalement constatées de la vitesse de réaction de la première étape avec la température, nous ont permis de calculer une énergie d'activation de 7,2 Kcal par mole de phosphate dicalcique dihydraté formé.

- Les deux réactions successives se produisent également avec une vitesse d'autant plus grande et la deuxième a lieu d'autant plus tôt que la quantité de CaCO_3 mise en expérience est plus grande.

- En agissant simultanément sur la quantité de CaCO_3 et la température, il est possible de synthétiser le phosphate dicalcique dihydraté à l'état pur par réaction entre phosphate monocalcique monohydraté et CaCO_3 .

C. - ETUDE DES REACTIONS ENTRE PHOSPHATES D'AMMONIUM OU DE POTASSIUM ET CaCO_3 :

On peut à priori s'attendre à ce que le mécanisme réactionnel de l'évolution de ces phosphates en présence de CaCO_3 soit sensiblement différent, faisant intervenir :

. la neutralisation de la deuxième acidité de l'acide phosphorique avec les phosphates monosubstitués,

. des réactions de double décomposition conduisant à la formation de phosphates calciques peu solubles, avec les phosphates disubstitués dont l'acidité libre, plus faible que les deux acidités de l'acide carbonique, ne peut être "neutralisée" par un carbonate.

La réactivité de ces phosphates vis-à-vis de CaCO_3 doit par ailleurs être inférieure à celle du phosphate monocalcique. Nous avons vu en effet que, à concentration en phosphore égale, les solutions de phosphates alcalins sont moins acides que les solutions de phosphate monocalcique. Toutefois leur solubilité est beaucoup plus grande et le pH de leur solution est abaissé, en présence d'ions Ca^{2+} (CHUGHATAI et al. -1968-).

Nous envisagerons donc les réactions de ces phosphates avec CaCO_3 par ordre de complexité croissante de leur mécanisme : réactions entre CaCO_3 et phosphate dipotassique ou diammonique, puis réactions entre CaCO_3 et phosphate monopotassique ou monoammonique.

En ce qui concerne le protocole opératoire, nous avons, dans le cas général, suivi à 30°C et avec agitation énergique du milieu réactionnel :

. le dégagement de CO_2 lors de la réaction de 10^{-3} mole de phosphate en solution dans 50 ml d'eau sur $5 \cdot 10^{-3}$ mole de CaCO_3 ,

. les modifications simultanées des compositions de la solution et du produit solide résiduel lors de la réaction de $2 \cdot 10^{-3}$ mole de phosphate, en solution dans 100 ml d'eau, sur $3,33 \cdot 10^{-3}$ mole de CaCO_3 , quantité stoechiométriquement nécessaire à la transformation du phosphate étudié en hydroxylapatite. Après centrifugation, la solution et le produit solide résiduel ont fait l'objet d'analyses chimiques et d'examen aux rayons X.

1°/ Etude des réactions entre phosphate dipotassique et CaCO₃ :

* Quand on met en présence d'une solution de phosphate dipotassique un excès de CaCO₃, on n'enregistre, à 30°C et en 100 heures de réaction, aucun dégagement de CO₂.

* Il y a cependant réaction entre phosphate et carbonate, que l'on peut suivre par analyse chimique de la solution et du produit solide formé. Les résultats obtenus sont consignés dans le tableau III 5.

Temps heures	Composition de la solution			Composition du produit solide résiduel			
	pH	P mg/l	Ca mg/l	P %	CaCO ₃ %	Ca/P du produit formé	Rayons X
0	9,32	620			100		
8	9,30	620	2,9	0			
15	9,28	605	2,5	0,5			CaCO ₃
24	9,52	570	1,6	2,5			- id -
36	9,62	470	1,0	4,8	69,2	1,92	CaCO ₃ +Apatite traces
48	9,64	395	0,9	7,8			CaCO ₃ + Apatite
72	9,68	335	0,8	9,7	45,2	1,93	- id -
96	9,66	305	0,8	10,1			
120	9,68	285	0,9	10,5	36,2	1,90	- id -
240	-	266	-	10,8			
360	-	255	-	11,0			
672	-	228	-	11,2	30,5	1,98	- id -

TABLEAU III 5 : Evolution des compositions de la solution et du produit solide au cours de la réaction, à 30°C de $2 \cdot 10^{-3}$ mole de phosphate dipotassique en solution dans 100 ml d'eau sur $3,33 \cdot 10^{-3}$ mole de CaCO₃.

Après un temps d'induction d'une dizaine d'heures, nous avons noté une lente diminution de la concentration en phosphore de la solution (figure III 7 courbe b). La précipitation du phosphore, très lente en fin de réaction, n'affecte pas la totalité de la quantité de phosphore introduite. La concentration en calcium demeure faible et la solution tend par ailleurs à s'alcaliniser.

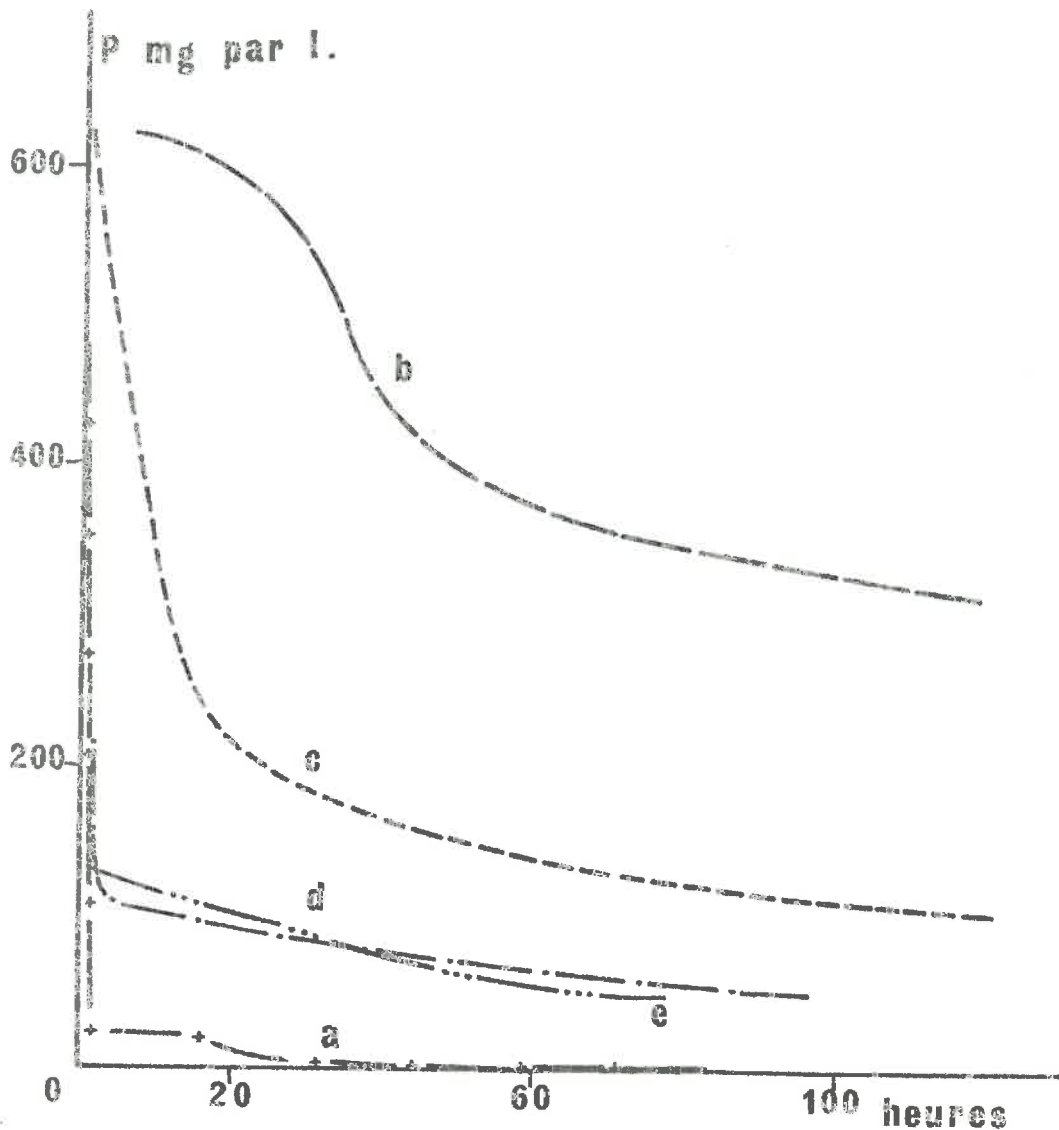
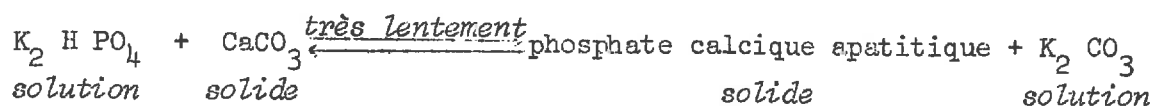


FIGURE III 7 : Evolution de la concentration en phosphore au cours de la réaction à 30°C de $2 \cdot 10^{-3}$ mole de phosphate en solution dans 100 ml d'eau sur $3,3 \cdot 10^{-3}$ mole de CaCO_3 : (a) phosphate monocalcique, (b) phosphate dipotassique, (c) phosphate diammonique, (d) phosphate monopotassique, (e) phosphate monoammonique.

Corrélativement le produit solide s'enrichit en phosphore, et la proportion de CaCO_3 décroît. L'analyse chimique et les rayons X décèlent la précipitation d'une apatite du type phosphate tricalcique hydraté, sans passage par le stade intermédiaire phosphate dicalcique dihydraté.

**Les résultats des analyses chimiques et radiocristallographiques s'accordent avec le schéma réactionnel suivant :



La lenteur du phénomène ne nous permet pas d'affirmer que cette réaction est équilibrée. L'action des solutions de carbonate et de bicarbonate de potassium sur les phosphates apatitiques, que nous traitons au chapitre VI, montre toutefois sans ambiguïté qu'il s'établit un équilibre chimique entre carbonate de calcium et phosphate calcique apatitique.

2°/ Etude des réactions entre phosphate diammonique et CaCO_3 :

* L'action à 30°C d'une solution de phosphate diammonique sur un excès de CaCO_3 , se traduit par un dégagement lent et continu de CO_2 . Les courbes de vitesse et de dégagement correspondantes sont représentées sur les figures III 8 et III 9 (courbes a). Le dégagement de CO_2 en fin de réaction tend vers celui qu'implique la formation de phosphate tricalcique. Nous avons par ailleurs qualitativement mis en évidence, grâce au réactif de NESSLER, un dégagement d'ammoniac.

* Les modifications concomitantes des compositions de la solution et du produit solide résiduel ont été suivies par analyse chimique et examen aux rayons X. Les résultats obtenus sont consignés dans le tableau III 6.

Temps minutes	Composition chimique de la solution			Composition du produit solide résiduel			
	pH	P mg/l	Ca mg/l	P %	CaCO_3 %	Ca/P du produit formé	Rayons X
0	8,48	620	0	-	100		
8	8,56	451	2,8	8,4	50,8	1,90	CaCO_3 +Apatite
15	8,72	236	1,9	10,3	39,8		
24	8,78	202	1,9	11,1	35,6		
36	8,82	164	1,6	11,8	32,2	1,92	- id -
48	8,80	152	1,6	12,5	28,4		
72	8,86	126	1,5	12,9	26,2	1,89	- id -
96	8,86	112	-	13,4	23,4	1,92	- id -
120	8,88	107	-	13,6	23,0	1,90	- id -

TABLEAU III 6 : Evolution des compositions de la solution et du produit solide au cours de la réaction, à 30°C de $2 \cdot 10^{-3}$ mole de phosphate diammonique, en solution dans 100 ml d'eau, sur $3,33 \cdot 10^{-3}$ mole de CaCO_3 .

Nous avons noté une précipitation du phosphore plus rapide et plus intense qu'en présence de phosphate dipotassique (figure III 7, courbe c). Cette précipitation, qui a lieu sans temps de latence, n'affecte pas toutefois la totalité de la quantité de phosphore introduite. La concentration en calcium demeure faible et la solution tend à s'alcaliniser.

Les rayons X mettent en évidence la formation, dans le produit solide résiduel, d'une apatite ayant sensiblement la composition du phosphate tricalcique hydraté, sans passage par le stade intermédiaire phosphate dicalcique dihydraté. L'évolution du système, rapide durant les deux premiers jours de réaction, continue ensuite lentement sans qu'un équilibre paraisse être atteint.

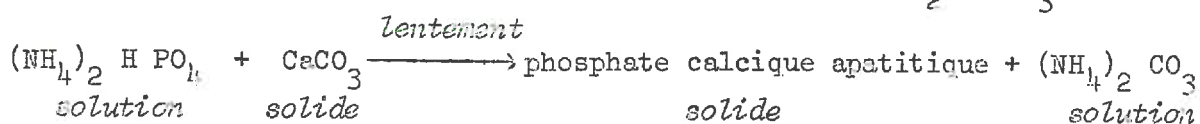
* L'abaissement de la température à 10°C, ralentit la réaction (figure III 9, courbe a'), mais n'affecte pas la nature de l'apatite formée.

* La vitesse et l'amplitude du phénomène sont par ailleurs fonction des quantités relatives de phosphate et de carbonate mises en expérience. Ainsi, lorsque l'on fait varier la quantité de CaCO_3 réagissant sur $2 \cdot 10^{-3}$ mole de phosphate diammonique, de façon telle que phosphate et carbonate se trouvent dans les proportions stoechiométriques de la formation des divers phosphates calciques connus, on observe, après 120 heures de réaction à 30°C, les modifications suivantes des compositions de la solution et du produit solide.

Moles CaCO_3 en expérience	P mg/l en solution	Produit solide		
		P %	CaCO_3 %	Rayons X
$2 \cdot 10^{-3}$	246	16,4	7,1	Apatite
2, 67. -	131	15,9	9,0	- id -
3. -	112	14,6	14,8	Apatite + CaCO_3
3, 33. -	107	13,4	23,4	- id -
5. -	104	9,3	44,2	- id -

La précipitation du phosphore est d'autant plus intense que la quantité de CaCO_3 mise en expérience est plus grande. En-deçà de $3 \cdot 10^{-3}$ moles, les rayons X ne décèlent plus de CaCO_3 dans le produit solide ; la transformation du carbonate en apatite est donc complète. Mais l'analyse chimique met en évidence la présence, dans le produit formé, d'ions $\text{CO}_3^{=}$. Nous reviendrons dans le chapitre VI sur la nature de cette apatite et l'état des ions $\text{CO}_3^{=}$.

**La réaction du phosphate diammonique sur CaCO_3 se manifeste par la précipitation du phosphore et les dégagements concomitants de CO_2 et NH_3 selon :



Le carbonate d'ammonium instable en solution, se décompose ensuite en CO_2 et NH_3 .

En conséquence, la réaction est plus rapide et plus poussée qu'en présence de phosphate dipotassique.

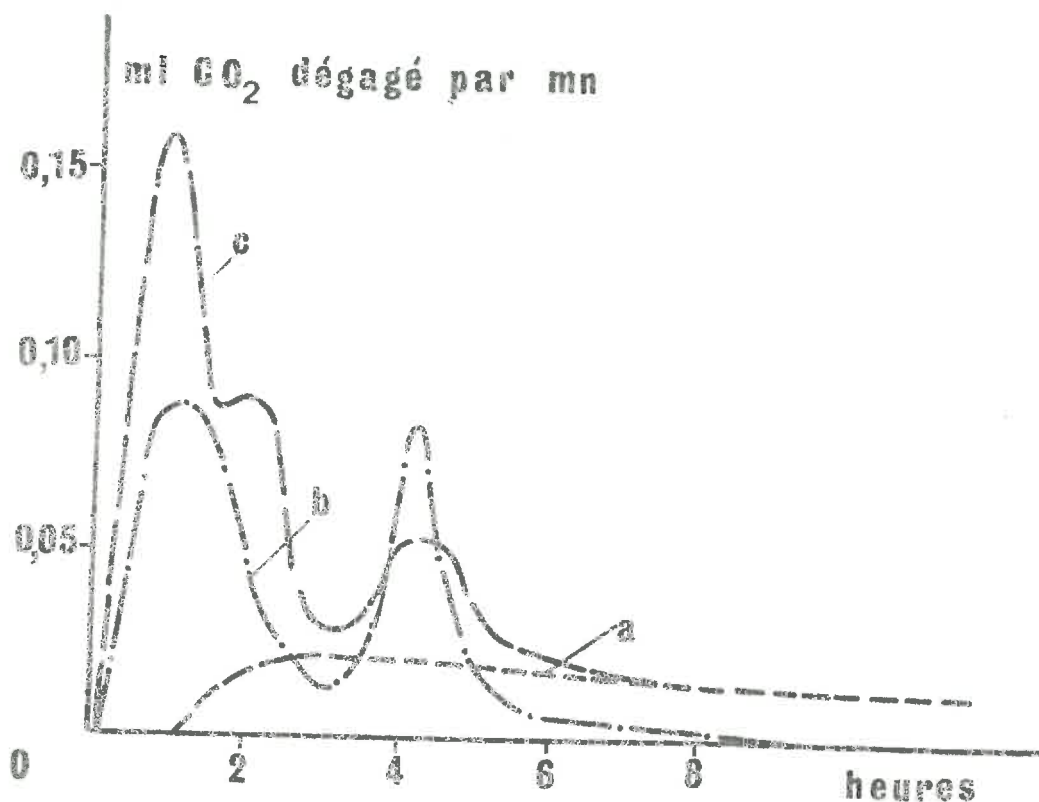


FIGURE III 8 : Courbe de vitesse correspondant à la réaction, à 30°C, de 10^{-3} mole de phosphate sur $5 \cdot 10^{-3}$ mole de CaCO_3 : (a) phosphate diammonique, (b) phosphate monopotassique, (c) phosphate monoammonique.

3°/ Etude des réactions entre phosphate monopotassique et CaCO_3 :

*Comme le phosphate monocalcique, le phosphate monopotassique réagit rapidement sur CaCO_3 ; cette réaction se manifeste à 30°C par deux dégagements successifs de CO_2 (figures III 8 et III 9, courbes b), révélant l'existence de deux étapes au moins dont la deuxième est inhibée ou fortement retardée à 10°C, ou au contraire accélérée et, à la limite, confondue avec la première lorsqu'on élève la température au-delà de 30°C.

En agissant sur la température, il est donc possible de séparer les deux étapes de la réaction et de mesurer les dégagements de CO_2 qui leur correspondent. Nous avons obtenu 11,0 ml pour la première et 5,2 ml pour la deuxième.

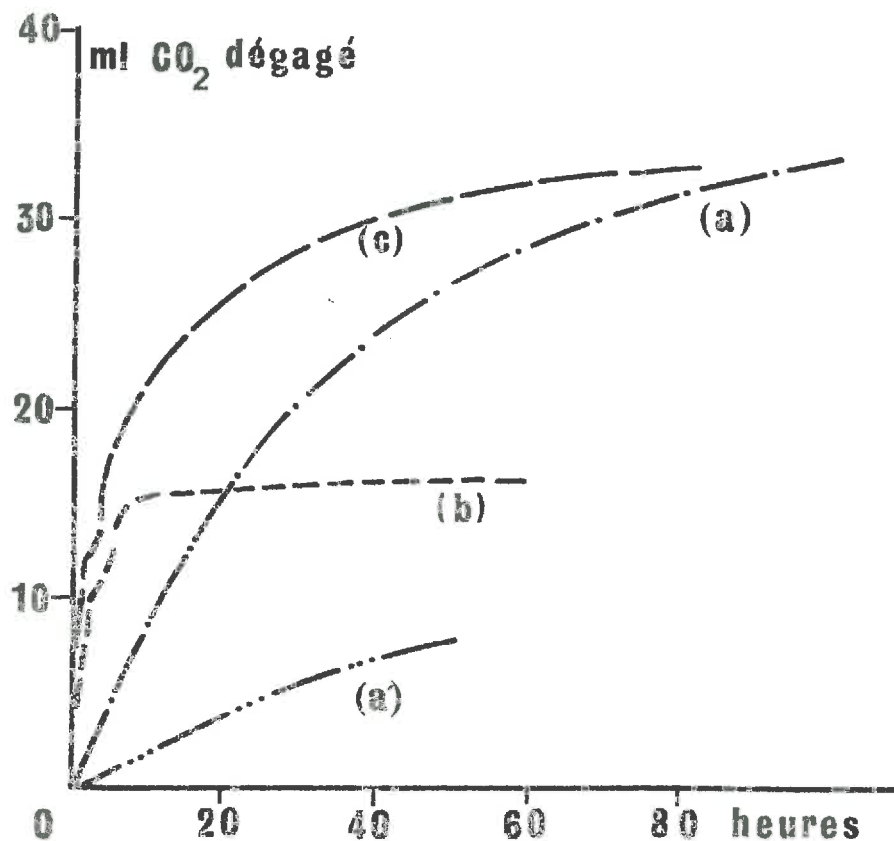


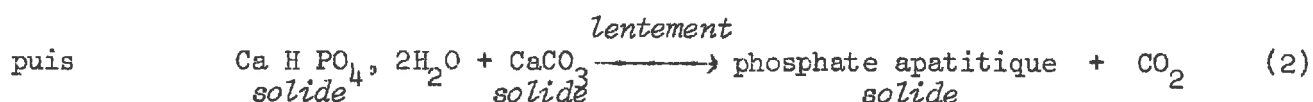
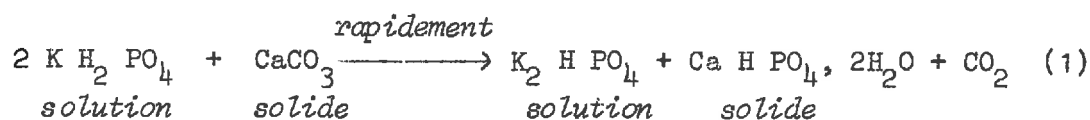
FIGURE III 9 : Courbes de dégagement correspondant à la réaction de 10^{-3} mole de phosphate sur $5 \cdot 10^{-3}$ mole de CaCO_3 : (a) phosphate diammonique 30°C , (a') phosphate diammonique 10°C , (b) phosphate monopotassique 30°C , (c) phosphate monoammonique 30°C .

* Corrélativement on observe une diminution en deux temps de la concentration en phosphore :

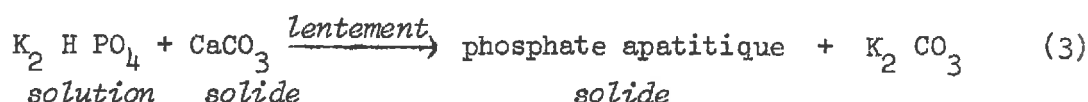
. Une chute rapide pendant la première étape de la réaction (figure III 7, courbe d), à l'issue de laquelle 80 % du phosphore initial est insolubilisé. Les rayons X mettent alors en évidence la présence, dans le produit solide, de phosphate dicalcique dihydraté et de traces d'apatite.

. Puis, après un palier d'une dizaine d'heures, une diminution lente de cette concentration, qu'accompagne la transformation progressive du phosphate dicalcique dihydraté transitoirement formé en apatite du type phosphate tricalcique hydraté. La précipitation n'affecte pas toutefois la totalité du phosphore introduit.

** Les volumes de CO_2 dégagé, les résultats des analyses chimiques et radio-cristallographiques de la solution et du produit solide aux différents stades de l'évolution, sont en accord avec un processus réactionnel complexe, formé des trois réactions parallèles et successives suivantes :



et, parallèlement à ces deux réactions :



Les réactions (1) et (2) impliquent respectivement un dégagement de CO_2 de 11,2 et 5,6 ml, dans le cas de la formation de phosphate tricalcique hydraté.

A l'issue de la réaction (1), il devrait rester en solution la moitié des ions phosphoriques mis en expérience. Nous avons vu qu'en réalité, 80 % du phosphore se trouve précipité. Nous interprétons ce fait en écrivant que la réaction de double décomposition (3) a lieu de façon concomittante. Effectivement, les rayons X décèlent la présence, dans le produit solide, de traces d'apatite à côté du phosphate dicalcique dihydraté.

4°/ Etude des réactions entre phosphate monoammonique et CaCO_3 :

Ce schéma réactionnel est d'ailleurs confirmé par l'analyse de l'évolution du phosphate monoammonique en présence de CaCO_3 .

* Le phosphate monoammonique réagit sur CaCO_3 en donnant trois dégagements successifs de CO_2 à 30°C (figures III 8 et III 9 courbes c) qui révèlent l'existence de trois étapes dans son évolution. Le départ de CO_2 continue ensuite lentement dans le temps. Le dégagement total en 80 heures de réaction est de 34 ml.

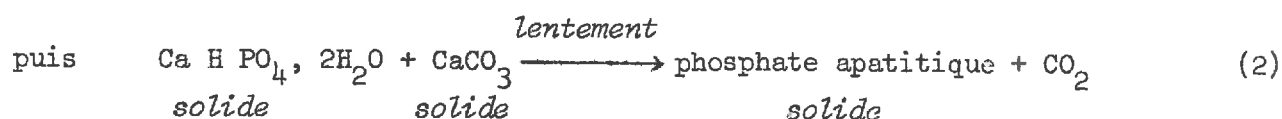
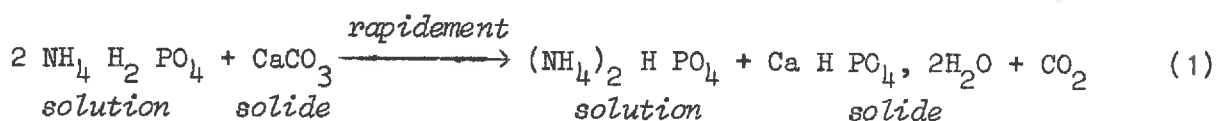
La deuxième étape, à peine marquée à 30°C , peut être séparée de la première par abaissement de la température à 10°C . La troisième étape, fortement retardée ou inhibée n'apparaît pas dans ces conditions.

* Corrélativement, on observe, comme pour le phosphate monopotassique, une évolution de la solution et du produit solide en deux temps (tableau III 7 et figure III 7 courbe e) avec précipitation du phosphore sous forme de phosphate dicalcique dihydraté et de traces d'apatite, puis transformation du phosphate dicalcique en apatite du type phosphate tricalcique hydraté. Un abaissement de température à 10°C bloque l'évolution du système au stade phosphate dicalcique.

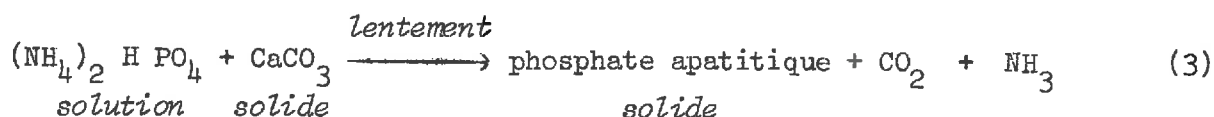
temps heures	Composition de la solution			Composition du produit solide résiduel			
	pH	P mg/l	Ca mg/l	P %	CaCO ₃ %	Ca/P du produit formé	Rayons X
0		620			100		
1	7,38	153	24,8	9,6	35	1,54	DCPD+CaCO ₃ + Apatite
4	7,40	139	23,2	11,7			- id -
8	7,54	124	24,0	12,7	25,9	1,78	- id -
15	7,52	106	19,6	13,8			CaCO ₃ + Apatite
24	7,50	107	3,0	13,5	11,4	1,93	- id -
48	7,52	62,3	2,7	15,6	7,5	1,89	- id -
72	7,52	50,3	2,8	15,1			- id -
96	7,52	46,9	2,6	15,5	7,4	1,90	- id -

TABLEAU III 7 : Evolution des compositions de la solution et du produit solide au cours de la réaction, à 30°C, de $2 \cdot 10^{-3}$ mole de phosphate mono-ammonique sur $3,33 \cdot 10^{-3}$ mole de CaCO₃.

** Ces résultats sont compatibles avec un processus réactionnel complexe formé des trois réactions parallèles et successives suivantes :



et parallèlement aux réactions (1) et (2)



qui impliquent un dégagement de CO₂ de 33,6 ml pour 10⁻³ mole de phosphate monoammonique dans le cas de la formation de phosphate tricalcique.

5°/ Conclusion :

Les phosphates alcalins réagissent donc différemment sur CaCO₃ selon que la deuxième acidité de l'acide phosphorique est libre ou pas.

. Un phosphate disubstitué est précipité sous forme d'apatite. La réaction, lente, a lieu en un seul temps, sans apparition du stade intermédiaire phosphate dicalcique dihydraté. La proportion de phosphore précipité n'atteint pas

l'intégralité de la quantité introduite.

. Un phosphate monosubstitué est rapidement transformé en phosphate disubstitué correspondant et en phosphate dicalcique dihydraté, qui évoluent ensuite à leur tour selon leur mode propre. En conséquence, la réaction présente trois étapes et l'évolution lente du phosphate disubstitué empêche la précipitation totale du phosphore en temps court.

La figure III 7 résume les comportements différents des phosphates alcalins en présence de CaCO_3 selon leur nature chimique.

Les schémas réactionnels que nous proposons, rendent compte, globalement et en première approximation tout au moins, de ces différences. Ils doivent toutefois être considérés comme des hypothèses de travail demandant à être confirmées, en particulier par la détermination de la nature du phosphate apatitique qui précipite. Cette question sera reprise en détail dans le chapitre VI.

D. - CONCLUSION DU CHAPITRE III :

Les résultats des expériences rapportées dans ce chapitre mettent clairement en évidence un comportement différent, en présence de CaCO_3 , des phosphates solubles selon leur nature chimique :

- Le phosphate monocalcique monohydraté est rapidement et intégralement précipité sous forme de phosphate dicalcique dihydraté qui évolue ensuite lentement en apatite.

- Les phosphates monoammonique et monopotassique sont également rapidement insolubilisés sous forme de phosphate dicalcique dihydraté et d'apatite, mais la précipitation du phosphore est partielle, en temps court et dans les conditions de nos expériences tout au moins.

- La précipitation des phosphates diammonique et dipotassique est plus lente. Il se forme directement une apatite.

Afin d'apprécier les conséquences pratiques des comportements différents de ces phosphates sur la vitesse, l'amplitude de précipitation et l'énergie de rétention du phosphore, nous avons percolé des colonnes de CaCO_3 par des solutions de phosphate monocalcique et de phosphate diammonique.

Protocole opératoire : Les colonnes ont été préparées dans des tubes d'Allihn de 20 mm de diamètre intérieur, par sédimentation de 4 g de CaCO_3 dans l'eau. En intercalant des disques de papier filtre, nous avons matérialisé dans leur profil cinq tranches de 5 mm d'épaisseur environ. Après élimination de l'excès d'eau, nous avons percolé les colonnes, à la vitesse de 0,5 ml/mm, par 15 ml de solution de phosphate monocalcique ou de phosphate diammonique contenant 620 mg/l de phosphore. Après essorage sous vide et séchage à l'étuve à 105°C, nous avons recueilli séparément chaque tranche de CaCO_3 . Percolat et produit solide après dissolution acide, ont fait l'objet d'analyses chimiques pour le phosphore.

Dans une autre série d'expériences, nous avons tenté d'éluier par l'eau, le phosphore fixé. Trois colonnes identiques étaient donc traitées comme précédemment et éluées avant séchage, respectivement par 0, 100 et cinq fois 100 ml d'eau. Nous avons suivi la teneur en phosphore des éluats successifs et de chaque tranche de CaCO_3 .

Résultats : Les résultats obtenus sont consignés dans le tableau suivant et la figure III 10.

	Phosphate monocalcique	Phosphate diammonique
[P] initial	620 mg/l	620 mg/l
[P] dans le percolat	12 mg/l	410 mg/l
P fixé	9,12 mg	3,15 mg
(1	9,2 mg/l	29,2 mg/l
(2	6,0 -	0,23 -
[P] dans (3	3,2 -	0,09 -
les éluats (4	2,3 -	0,01 -
successifs (5	1,2 -	0 -
P élué total	2,19 mg	2,95 mg
P élué % P fixé	24 %	94 %

A la suite de sa précipitation rapide sous forme de phosphate dicalcique dihydraté, le phosphore du phosphate monocalcique est rapidement et intensivement fixé dans la première tranche de la colonne ; il en reste peu dans le percolat. Au contraire la transformation lente du phosphate diammonique en apatite, entraîne une fixation moins rapide et moins intense du phosphore dont la répartition dans le profil de la colonne est plus homogène. Il en reste par ailleurs davantage dans le percolat.

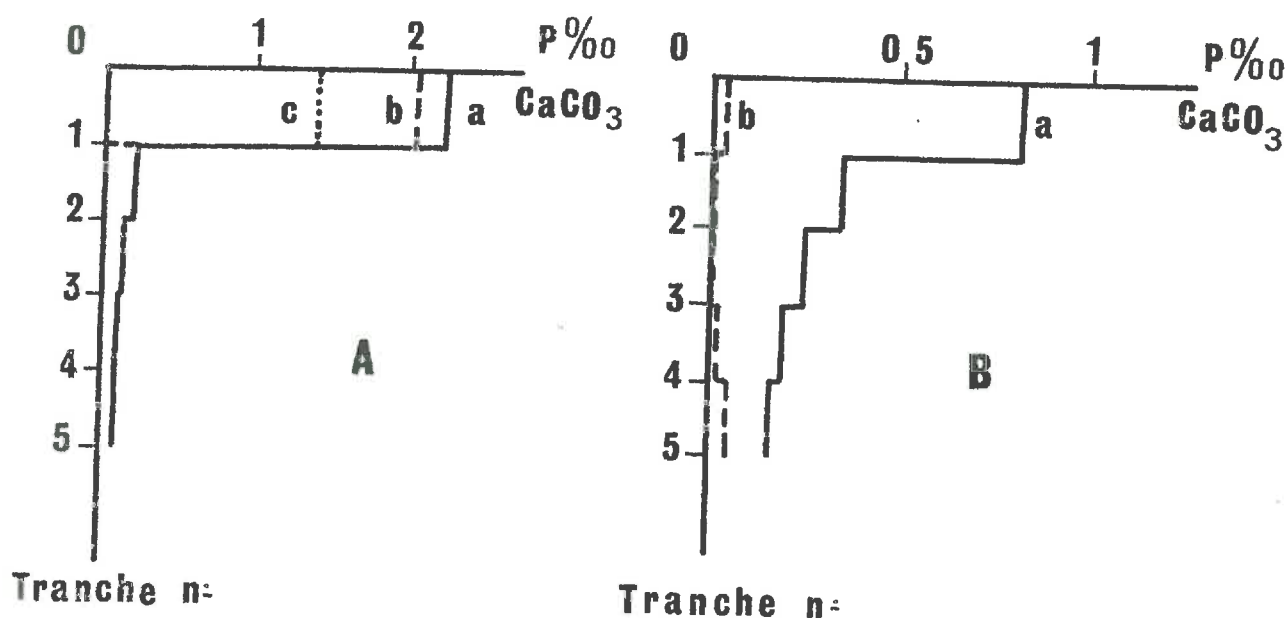


FIGURE III 10 : Teneur en P des tranches successives d'une colonne de CaCO_3 après percolation : (A) par une solution de phosphate monocalcique, (B) par une solution de phosphate diammonique. Courbes = (a) après percolation, (b) après élution par 100 ml d'eau, (c) après élution par 500 ml d'eau.

En outre, les colonnes traitées par le phosphate monocalcique retiennent plus énergiquement le phosphore qui n'est que progressivement élué : la teneur en phosphore de chaque tranche diminue lentement au cours de l'élution sans qu'il y ait enrichissement des tranches sousjacentes. L'élution du phosphore des colonnes traitées par le phosphate diammonique est au contraire très rapide et l'on observe une légère tendance à la migration par couches.

Ces résultats permettent de prévoir un comportement différent en sol calcaire des engrais phosphatés du type superphosphate et des engrais à base de phosphate d'ammoniaque, tout au moins dans la période qui suit immédiatement leur introduction dans le sol. A plus long terme il ne semble pas y avoir de différence entre ces deux phosphates ou leurs produits d'évolution en ce qui concerne leur assimilabilité pour les plantes (BLANCHAR et CALDWELL -1965-).

CHAPITRE IV

*LE PHOSPHATE DICALCIQUE DIHYDRATE - ETUDE DE SES PROPRIETES ET DE SON
EVOLUTION EN PRESENCE DE CaCO_3 .*

Les réactions entre phosphates solubles acides et carbonate de calcium étudiées dans le chapitre précédent, conduisent à la formation de phosphate dicalcique qui, au moins dans les conditions expérimentales adoptées, se trouve sous forme dihydratée. Premier composé transitoire peu soluble, le phosphate dicalcique dihydraté peut constituer dans le sol une forme de stockage du phosphore sous forme encore assimilable par les plantes. Mais nous avons vu également qu'il est susceptible de réagir à son tour plus ou moins vite avec le carbonate de calcium pour donner une apatite phosphocalcique.

Or, si l'on considère le diagramme des phases dans le système $\text{CaO} - \text{P}_2\text{O}_5 - \text{H}_2\text{O}$ (figure IV 1), on constate que la région de stabilité de ce phosphate est très étroite. Dans les conditions actuelles en particulier, le phosphate dicalcique dihydraté est métastable par rapport au phosphate dicalcique anhydre d'une part, à l'hydroxylapatite par ailleurs. Il peut donc évoluer soit par déshydratation, soit par hydrolyse.

A - MISE AU POINT SUR LES TRAVAUX ANTERIEURS :

L'intervention de ces deux modes d'évolution du phosphate dicalcique dihydraté et leurs incidences en sol calcaire font toutefois encore l'objet de nombreuses controverses.

1°/ Etat d'hydratation du phosphate dicalcique transitoirement formé :

MORENO et al. (1960) ont constaté que, au cours de son hydrolyse dans l'eau ou les solutions phosphoriques diluées, le phosphate dicalcique dihydraté ne se transforme pas en phosphate dicalcique anhydre, bien que ce dernier soit plus stable dans ces conditions. Cependant BELL et BLACK (1970 c), par examens

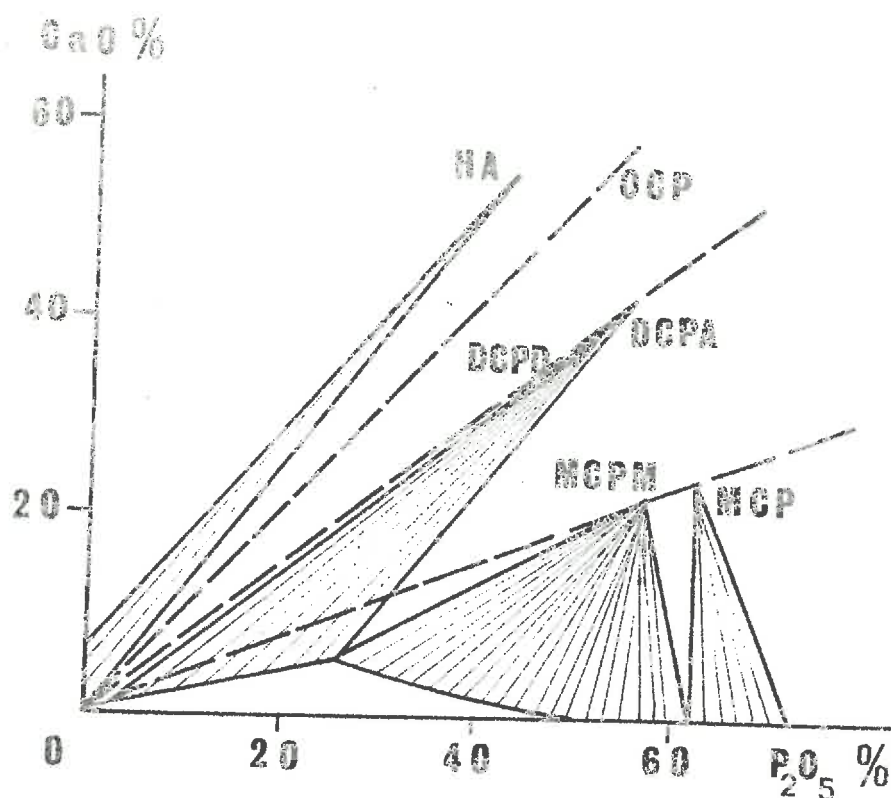


FIGURE IV 1 : Diagramme des phases dans le système $\text{CaO} - \text{P}_2\text{O}_5 - \text{H}_2\text{O}$ à 25°C (d'après VAN WAZER -1968-).

pétrographique et radiocristallographique des particules de sol voisines d'inclusions de superphosphate, ont mis en évidence la formation, à côté du phosphate dicalcique dihydraté, de traces de phosphate dicalcique anhydre.

Mais le phosphate anhydre est susceptible de précipiter directement. Ainsi, d'après RUSSEL (1961), un granule de superphosphate laissé après dissolution, un résidu qui serait constitué de phosphate dicalcique dihydraté en milieu acide et à basse température, de phosphate dicalcique anhydre en milieu alcalin et à chaud. LEHR et BROWN (1959) pensent de même que le phosphate monocalcique monohydraté donne du phosphate dicalcique dihydraté dans les sols acides et humides, et du phosphate dicalcique anhydre dans les sols secs, neutres ou calcaires. Comme par ailleurs, dans un sol en place, l'eau est normalement en faible quantité, la solution qui entoure un granule de superphosphate est certainement très concentrée en phosphate monocalcique ; dans ces conditions, BROWN et LEHR (1959) estiment que le phosphate dicalcique anhydre peut précipiter directement ; toutefois, selon ces auteurs, cette concentration ne se maintiendrait pas assez longtemps pour donner lieu à une précipitation intense du phosphate anhydre.

Il ressort de cette brève étude bibliographique, que l'état d'hydratation du phosphate dicalcique transitoirement formé est mal connu. Or il s'agit d'un problème important car, ainsi que nous allons le voir dans ce chapitre, de l'identité de ce phosphate, dépendent sa vitesse d'évolution ultérieure et la nature des produits formés.

2°/ Evolution du phosphate dicalcique dihydraté par hydrolyse :

Au-dessus de pH 5, le phosphate dicalcique n'est pas thermodynamiquement stable ; il évolue par hydrolyse vers des formes plus riches en calcium et de solubilité inférieure.

Selon MONTEL (1953), l'hydrolyse du phosphate dicalcique dihydraté, peu sensible à la température ordinaire, a lieu spontanément au-delà de 40°C, conduisant au phosphate tricalcique hydraté en-deçà de 100°C, à l'hydroxylapatite à température supérieure. SCHOEN, BARBIER et HENIN (1954), en percolant du phosphate dicalcique dihydraté par des solutions contenant les ions Ca^{2+} et PO_4^{3-} à des concentrations voisines de celles de la solution du sol, ont montré qu'il suffit de faibles variations de pH pour modifier considérablement l'évolution du phosphate. A pH inférieur à 7, ils ont observé une simple dissolution du phosphate dicalcique dihydraté ; à pH supérieur, ils ont noté la formation d'un résidu solide peu soluble, d'autant plus riche en calcium que le volume de solution percolé est plus grand, qu'ils ont identifié par diffraction des rayons X à une apatite de la série phosphate tricalcique hydraté - hydroxylapatite, et dont le rapport Ca/P peut excéder celui de l'hydroxylapatite. Selon ces auteurs, le phosphate dicalcique anhydre donne lieu à une évolution semblable, mais plus lente. Toutefois ASLYNG (1954), MORENO et al. (1960), à la suite d'études thermodynamiques du système $\text{CaO} - \text{P}_2\text{O}_5 - \text{H}_2\text{O}$, ont été amenés à penser que l'hydrolyse du phosphate dicalcique dihydraté conduit, au moins transitoirement, à la formation de phosphate octocalcique. Effectivement BROWN et al. (1957) ont préparé ce phosphate par lente hydrolyse du phosphate dicalcique dihydraté à 40°C en milieu acétate de sodium 0,5 N.

De même, l'évolution du phosphate dicalcique dihydraté en présence de CaCO_3 conduirait au phosphate octocalcique. (ASLYNG -1954-) et HAYEK et al. (1966) ont obtenu, par réaction entre phosphate dicalcique dihydraté et CaCO_3

à 37°C, une apatite présentant les caractéristiques de l'octophosphate, à laquelle ils ont attribué la formule structurale $\text{Ca}_4 (\text{PO}_4)_2 (\text{HPO}_4)_{0,4} (\text{CO}_3)_{0,6}$; en dehors de l'analyse chimique, ils n'ont apporté toutefois aucune preuve en faveur de la substitution $\text{CO}_3^{=}$ — $\text{H PO}_4^{=}$.

Dans les conditions d'un sol calcaire et sur la base d'études aux rayons X, LARSEN et al. (1964) ont conclu que les cristaux de phosphate dicalcique dihydraté disparaissent, sans autre modification, au bout de 37 mois d'enfouissement. Mais LEHR et BROWN (1958), par études pétrographiques et radiocristallographiques, ont noté la transformation partielle, au bout de cinq semaines, du phosphate dicalcique dihydraté en phosphate octocalcique. Ces résultats ont récemment été confirmés par BELL et BLACK (1970 b) qui ont montré que la transformation du phosphate dicalcique dihydraté en phosphate octocalcique dans un sol calcaire, sensible aux analyses pétrographiques au bout de quatre semaines, est complète en onze mois.

L'unanimité est donc loin d'être réalisée sur les modes d'évolution du phosphate dicalcique, seul, en présence de CaCO_3 ou dans les conditions d'un sol calcaire ; la nature des produits formés est également controversée. Aussi avons-nous repris l'étude de sa déshydratation et de son hydrolyse et tenté de mettre en évidence l'action du CaCO_3 sur ces deux types de réaction.

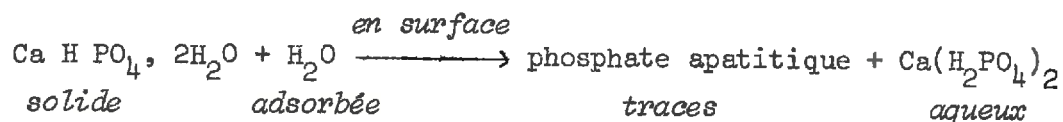
B - ETUDE DE LA DESHYDRATATION DU PHOSPHATE DICALCIQUE DIHYDRATE - ACTION DU CaCO_3 SUR CETTE REACTION :

Nous avons vérifié que, quelle que soit sa concentration en solution, un phosphate acide réagit toujours sur le carbonate de calcium en donnant du phosphate dicalcique dihydraté. Donc la déshydratation de ce dernier, si elle intervient, est certainement postérieure à sa formation.

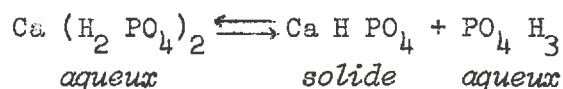
Effectivement, bien que très lente, la déshydratation du phosphate dicalcique dihydraté peut se produire dès la température ambiante en atmosphère humide. Cette réaction a fait l'objet de recherches approfondies par DUGIEUX, de SALLIER DUPIN et BOULLE (1967 a-b-c, 1968). Leurs travaux ont servi de point de départ à nos recherches ; nous en rappellerons donc succinctement les principaux résultats.

Selon ces auteurs, la déshydratation du phosphate dicalcique dihydraté à basse température ferait intervenir une suite de réactions du type réactions en chaîne droite, que l'on peut schématiser de la façon suivante :

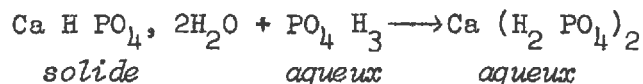
- Il y aurait tout d'abord intervention d'une réaction superficielle d'amorçage, de nature chimique, telle que :



- Le phosphate dicalcique anhydre précipiterait ensuite à partir de la phase aqueuse saturée :



- Enfin la propagation de la réaction serait assurée par $\text{PO}_4 \text{H}_3$ qui réagirait préférentiellement sur l'hydrate selon :



Accélèrent cette déshydratation : l'augmentation de température, la vapeur d'eau, les ions $\text{H}_2 \text{PO}_4^-$ et, de façon plus générale, tout processus physique ou chimique susceptible de favoriser la réaction superficielle d'amorçage. Au contraire, CaO et $\text{Na}_2 \text{CO}_3$ l'inhibent.

1°/ Etude de la déshydratation du phosphate dicalcique dihydraté seul :

a - Protocole opératoire :

Des expériences préliminaires nous ont montré que, à température ambiante et sous pression de vapeur d'eau saturante, la déshydratation du phosphate dicalcique dihydraté est très lente. A 80°C, dans les mêmes conditions, elle est au contraire immédiate. Nous avons donc convenu d'opérer à 70°C, sur solution saturée de NaNO_3 qui maintient à cette température, dans l'enceinte où l'on effectue la réaction, une tension de vapeur d'eau de 154 mm Hg, étant bien entendu que, ainsi que l'ont montré DUGLEUX et de SALLIER DUPIN (1967 a), la déshydratation relève du même mécanisme quelle que soit la température. Nous avons pu ainsi analyser le phénomène en temps court.

Schématiquement, à l'équilibre de température et de tension de vapeur d'eau, nous avons disposé des boîtes à tare contenant 100 mg de phosphate dicalcique dihydraté, dans un dessiccateur plongé dans un bain-marie à 70°C et contenant dans sa partie inférieure une solution saturée de NaNO_3 . Ces boîtes à tare ont été ensuite prélevées dans le temps et pesées à 0,05 mg près. De la perte de poids, nous avons déduit le taux de phosphate dicalcique anhydre formé avec une précision de l'ordre de 5%.

b - Résultats :

* Une première expérience effectuée sur le phosphate dicalcique dihydraté préparé selon la méthode du Codex, nous a donné les résultats présentés sur la figure IV 2 (courbe a). Ainsi que l'avaient déjà montré DUGLEUX et de SALLIER DUPIN (1967 a), la courbe de déshydratation a une allure sigmoïdale : après une période d'induction, la vitesse croît, passe par un maximum, puis décroît et tend vers zéro. La réaction s'effectue donc en une seule étape. Nous avons vérifié que le diagramme X du produit final est bien celui du phosphate dicalcique anhydre.

* La réduction par broyage de la taille des cristallites du phosphate dicalcique dihydraté initial, diminue la durée de la période d'induction et accroît la vitesse de déshydratation qui s'effectue donc en un temps d'autant plus court que le traitement du phosphate initial est plus énergique. Sur la figure IV 2, la courbe (b) correspond à un broyage ménagé au mortier d'agate et la courbe (c) à un broyage plus intense au broyeur à billes.

* La reproductibilité du phénomène nous a permis de préparer trois lots de phosphate dicalcique partiellement déshydraté, contenant respectivement 6, 30 et 90 % de phosphate dicalcique anhydre. Ces trois lots ont été utilisés dans des expériences que nous rapportons plus loin.

2°/ Action du CaCO_3 sur la déshydratation du phosphate dicalcique dihydraté :

Nous avons tenté d'étudier, par la même technique, l'action du CaCO_3 sur la déshydratation du phosphate dicalcique dihydraté, en mettant en expérience, dans les mêmes conditions, des mélanges intimes, réalisés au broyeur à billes, de quatre parties de phosphate dicalcique dihydraté pour une partie de CaCO_3 .

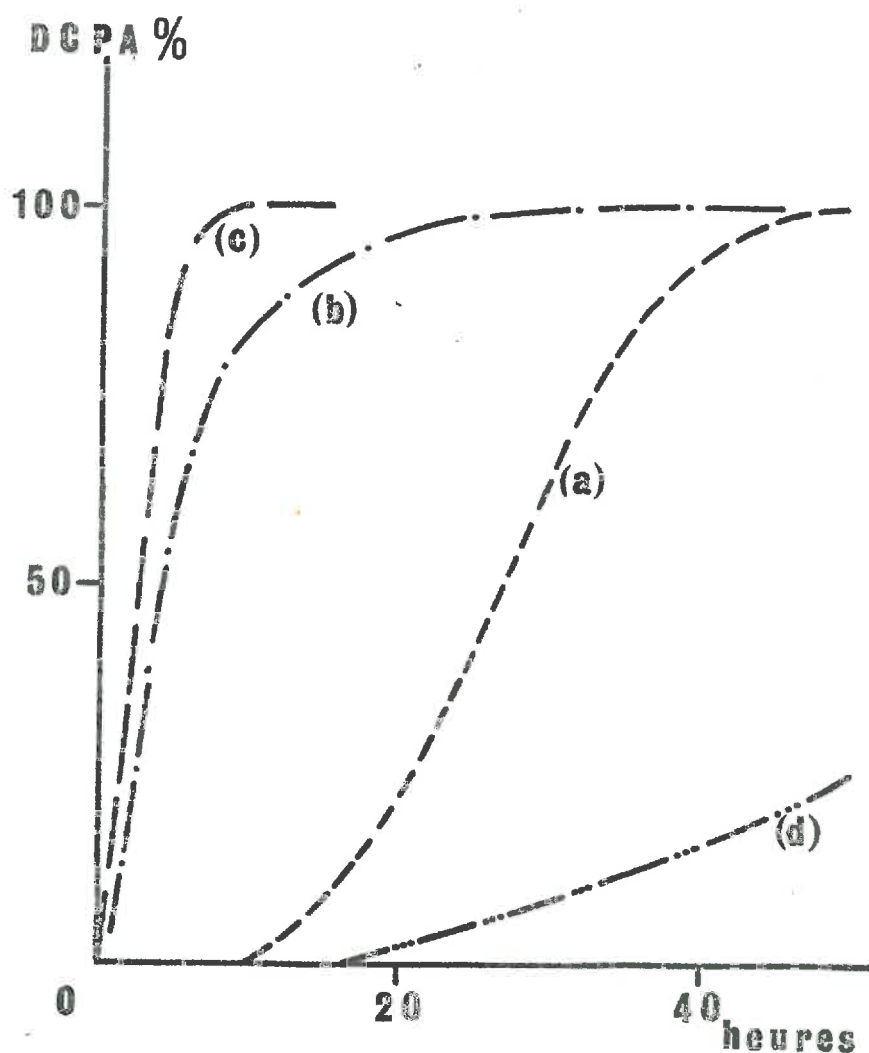


FIGURE IV 2 : Déshydratation du phosphate dicalcique dihydraté :
 (a) phosphate initial, (b) après broyage au mortier d'agate, (c) après traitement au broyeur à billes, (d) action du CaCO_3 .

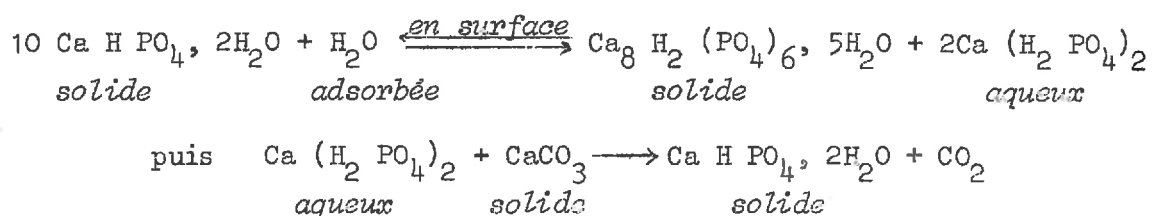
Mais l'analyse aux rayons X des produits formés nous a montré que, à la déshydratation du phosphate dicalcique dihydraté, se superposait une réaction chimique entre phosphate dicalcique et CaCO_3 avec formation de phosphate octocalcique. Cette réaction s'accompagnant également d'une perte de poids, le taux de déshydratation n'a pu être déterminé par pesée. Il convient toutefois de remarquer que les deux modes d'évolution du phosphate dicalcique dihydraté envisagés ici, déshydratation et réaction avec CaCO_3 , présentent une période d'induction. Pendant le laps de temps commun à ces périodes d'induction, il ne doit pas y avoir de variation de poids de l'échantillon. De la constance du poids au cours des quinze premières heures de réaction (figure IV 2, courbe d), nous pouvons donc conclure que CaCO_3 retarde la déshydratation du phosphate dicalcique dihydraté.

De plus les résultats de l'analyse aux rayons X (tableau IV. 1) montrent que le phosphate dicalcique anhydre n'apparaît qu'à l'état de traces, la phase dominante étant le phosphate octocalcique. A la limite même, lorsqu'on effectue un broyage très énergique du mélange phosphate dicalcique dihydraté - CaCO_3 , le phosphate dicalcique anhydre n'apparaît plus.

Temps heures	DCPD seul	DCPD + CaCO_3
4	D CPA + DCPD	DCPD + CaCO_3
8	D CPA + DCPD	- id -
15	D CPA + traces DCPD	- id -
24	- id -	DCPD + CaCO_3 + traces OCP
31	D CPA	DCPD + CaCO_3 + OCP + traces D CPA
45	D CPA	- id -

TABLEAU IV 1 : Analyse aux rayons X de la déshydratation du phosphate dicalcique dihydraté seul et en présence de CaCO_3 .

Le carbonate de calcium inhibe donc la déshydratation du phosphate dicalcique dihydraté. Comme il y a formation de phosphate octocalcique, nous pensons que CaCO_3 intervient au niveau de la réaction d'amorçage, en entravant la formation du phosphate monocalcique selon l'ensemble des deux réactions :



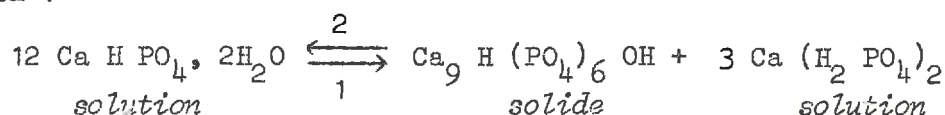
Au lieu de se déshydrater, le phosphate dicalcique dihydraté se trouve donc progressivement transformé en phosphate octocalcique. Corollairement, nous confirmons ainsi l'intervention de la réaction superficielle d'amorçage, postulée par DUGLEUX et de SALLIER DUPIN.

C. - ETUDE DE L'HYDROLYSE DU PHOSPHATE DICALCIQUE DIHYDRATE :

Le phosphate dicalcique dihydraté est peu soluble, mais il n'est pas stable en présence d'eau ; il se dismute, à la suite d'une réaction d'hydrolyse, en phosphate calcique plus basique de solubilité inférieure qui précipite, et en phosphate monocalcique qui passe en solution.

L'hydrolyse du phosphate dicalcique dihydraté a été particulièrement étudiée par SANFOURCHE et HENRY (1932), MONTEL (1953 et 1956) et, plus récemment, par LERCH et al. (1966). Mais il ne semble pas que son mécanisme soit parfaitement élucidé.

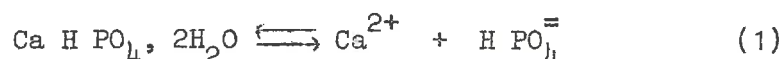
* Selon MONTEL (1956), il y a lieu de considérer l'hydrolyse du phosphate dicalcique dihydraté comme une réaction équilibrée, donnant naissance à du phosphate tricalcique hydraté qui précipite, et à du phosphate monocalcique en solution :



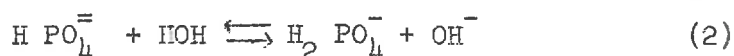
Dans le sens (1), la réaction n'évoluerait pas sensiblement à la température ordinaire. Cependant, MONTEL a montré que le phosphate dicalcique dihydraté en suspension dans l'eau, se trouve toujours en présence de faibles quantités des phosphates mono et tricalciques, et que l'équilibre peut être déplacé par tout réactif qui provoque l'élimination de l'un ou des deux produits du milieu réactionnel.

* LERCH et al. (1966) considèrent que l'hydrolyse du phosphate dicalcique procède en fait de l'ensemble des réactions successives ou parallèles suivantes :

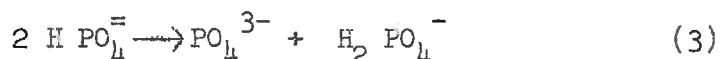
- la dispersion du phosphate dans l'eau provoquerait d'abord sa dissolution rapide mais partielle selon :



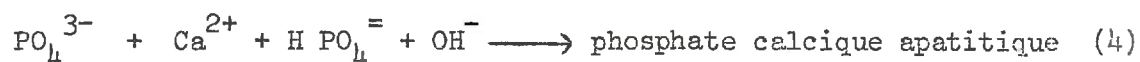
- dissolution qui serait suivie d'une hydrolyse rapide des ions H PO_4^{\equiv} :



- peu à peu cependant une réaction de dismutation lente se manifesterait concurremment :



- et la précipitation des ions PO_4^{3-} sous forme d'apatite phosphocalcique peu soluble interviendrait enfin :



* Mais ce schéma réactionnel ne constitue encore qu'une première approximation ; il ne tient pas compte en particulier de la formation de complexes phosphocalciques solubles du type $[\text{Ca H}_2 \text{PO}_4]^+$ ou $[\text{Ca H PO}_4]^0$ dont l'existence a été démontrée par MORENO et al. (1966).

** Le mécanisme de l'hydrolyse du phosphate dicalcique dihydraté est donc certainement très complexe et il n'entre pas dans nos objectifs de l'élucider.

Cependant, comme cette réaction joue un rôle important dans l'évolution des systèmes étudiés, nous nous proposons d'en préciser certains aspects.

1°/ Action de la dilution :

Une des caractéristiques essentielles de cette réaction d'hydrolyse est qu'elle est d'autant plus poussée que le volume d'eau dans lequel on disperse le phosphate dicalcique dihydraté est plus grand.

Ainsi lorsque l'on agite à 30°C pendant 4 jours, $5 \cdot 10^{-3}$ mole soit 0,86 g de phosphate dicalcique dihydraté dans des volumes croissants d'eau, la solution et le produit solide résiduel prennent les compositions suivantes (tableau IV 2) :

Volume d'eau ml	Composition de la solution			Solide résiduel	
	pH	P dissous mg	Ca dissous mg	$\frac{\text{Ca}}{\text{P}}$	$\frac{\text{Ca}}{\text{P}}$
25	6,34	1,8	1,95	0,92	1,32
50	5,78	7,2	4,8	0,67	1,34
100	5,78	14,3	9,3	0,65	1,39
250	5,82	35,8	23,0	0,68	1,48
500	5,84	71,7	47,5	0,66	1,83
1.000	6,02	95,0	84,3	0,89	1,94

TABEAU I V 2 : Compositions de la solution et du produit solide après hydrolyse du phosphate dicalcique dihydraté dans des volumes croissants d'eau.

Les quantités de Ca et P solubilisées sont de plus en plus grandes, mais cette dissolution n'est pas stoechiométrique : par suite du passage préférentiel du P en solution, le produit solide devient de plus en plus basique. L'augmentation du volume d'eau favorise donc l'hydrolyse, probablement en provoquant une dissolution plus poussée du phosphate (réaction 1).

En présence de faibles volumes d'eau, l'hydrolyse est peu sensible. Ceci implique que, dans les conditions d'humidité du sol et en l'absence d'intervention d'un autre phénomène, le phosphate dicalcique dihydraté soit relativement stable.

2°/ Action de la température :

Nous avons tenté de déplacer vers la droite l'équilibre chimique proposé par MONTEL, ou la série de réactions proposées par LERCH et al., en agissant sur la température.

Dans ce but, nous avons étudié l'hydrolyse de $5 \cdot 10^{-3}$ mole soit 0,86 g de phosphate dicalcique dihydraté en suspension dans 250 ml d'eau à 10, 20, 30, et 50°C. La réaction s'accompagnant de la précipitation d'un phosphate calcique plus basique et du passage en solution d'ions phosphoriques acides, nous l'avons suivie par détermination du rapport Ca/P du produit solide résiduel et mesure du pH.

* Nous avons vérifié que, en-deçà de 20°C, la réaction n'a pas lieu de façon sensible. Une faible augmentation de température suffit cependant pour la provoquer : au-delà de 20°C, on observe l'hydrolyse spontanée du phosphate dicalcique dihydraté, d'autant plus rapide que la température est plus élevée. On note alors une dissolution préférentielle du phosphore, et, corrélativement, l'accroissement progressif du rapport Ca/P du produit solide (figure IV 3).

* Les mesures de pH permettent de mettre en évidence l'existence d'un temps de latence qui diminue quand la température croît (figure IV 4) et que l'on peut diminuer par ensemencement du milieu réactionnel par des cristaux de phosphate tricalcique hydraté. Ceci montre que c'est ce phosphate ou un composé isomorphe qui précipite, le temps de latence correspondant au temps nécessaire pour que la phase liquide se sature et se sursature en le composé qui précipite.

L'augmentation de pH observée pendant la période d'induction, tend à confirmer par ailleurs l'hydrolyse rapide des ions $H_2PO_4^-$ provenant de la dissolution du phosphate dicalcique (réaction 2). Dans ces conditions, le temps

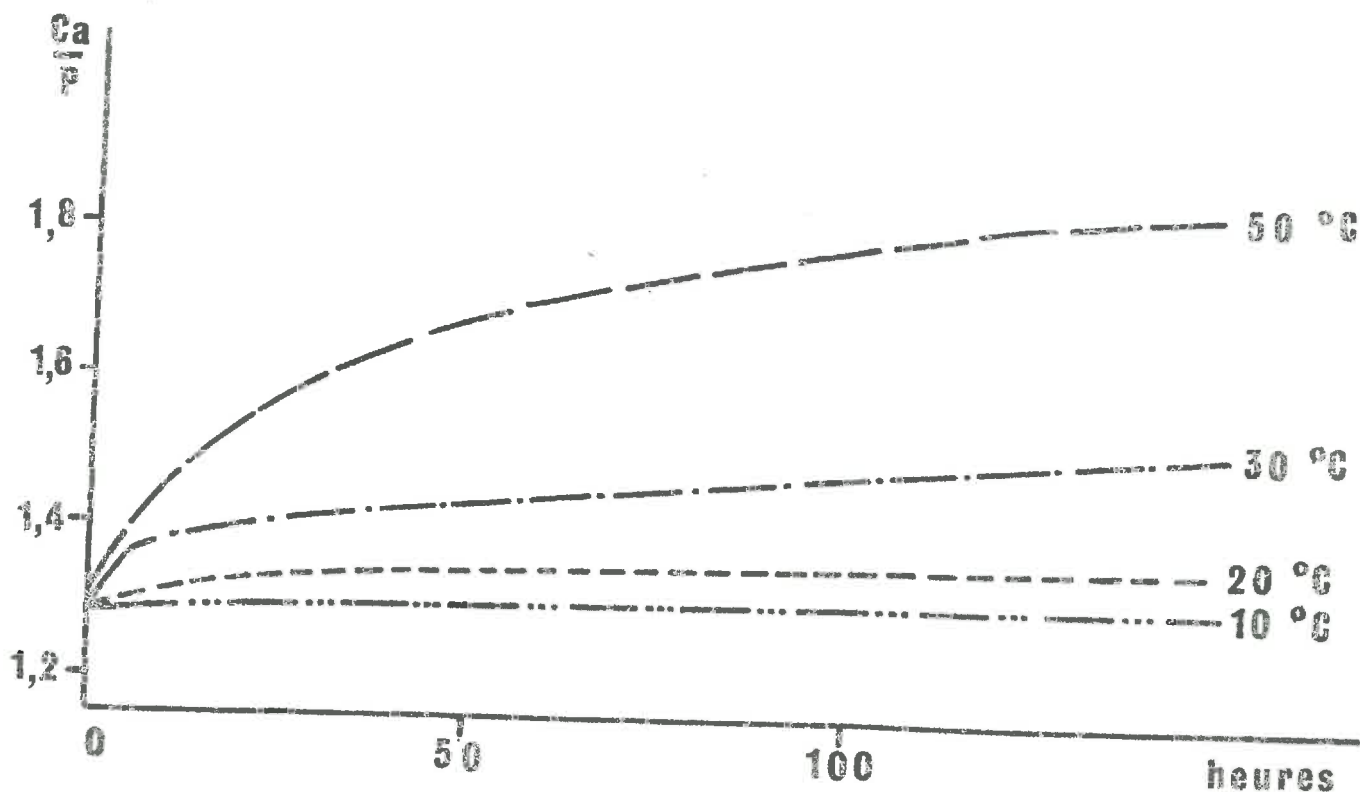


FIGURE IV 3 : Variations du rapport Ca/P du produit solide résiduel au cours de l'hydrolyse du phosphate dicalcique dihydraté à différentes températures.

de latence correspondrait à la lente dismutation des ions H PO_4^- (réaction 3). Cette réaction, susceptible d'être accélérée par un accroissement de température, constituerait donc le processus limitant.

* En ce qui concerne la nature du phosphate calcique qui précipite, les rayons X décèlent la formation de phosphate octocalcique quand le rapport Ca/P des produits solides excède la valeur 1,38. Le solide résiduel est alors formé d'un mélange de phosphate dicalcique dihydraté et de phosphate octocalcique en proportion croissante quand la réaction progresse.

A 30°C, le phosphate dicalcique dihydraté est toujours présent après 15 jours d'hydrolyse. A température supérieure, on peut atteindre et dépasser le stade phosphate octocalcique en temps court : le produit solide provenant d'une hydrolyse menée à 50°C pendant 150 heures, a un rapport Ca/P de 1,81, intermédiaire entre ceux des phosphates octo et tricalciques. Le phosphate octocalcique transitoirement formé est donc susceptible d'évoluer à son tour en phosphate plus basique. Nous envisagerons dans le chapitre suivant la réaction d'hydrolyse de ce phosphate.

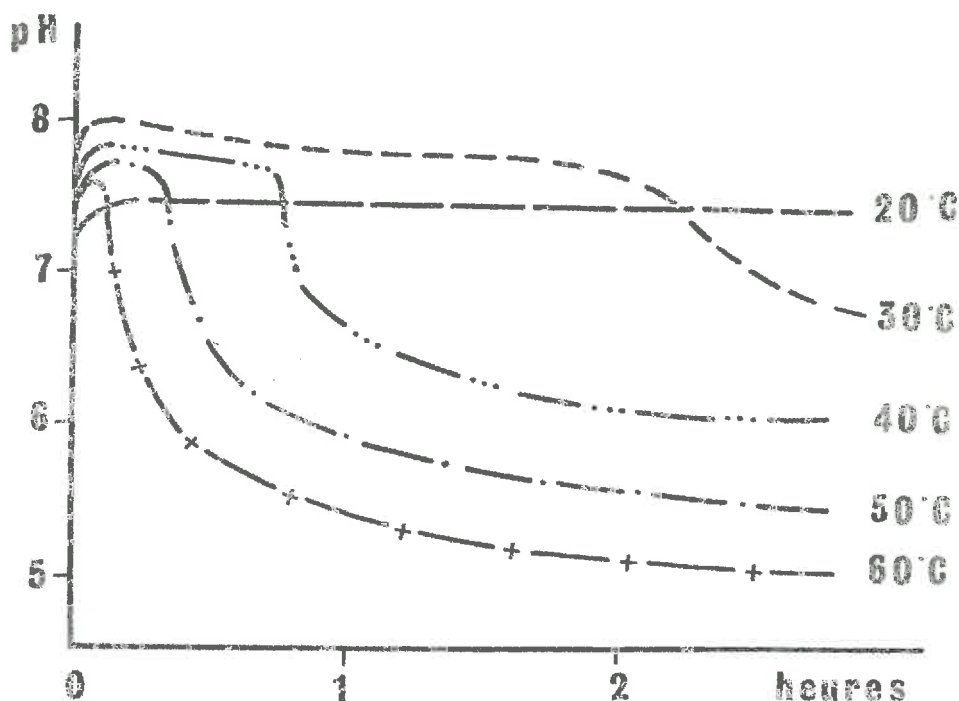


FIGURE IV 4 : Variations du pH au cours de l'hydrolyse du phosphate dicalcique dihydraté à différentes températures.

** L'action de la température sur l'hydrolyse du phosphate dicalcique dihydraté peut s'interpréter sur la base du déplacement vers la droite de l'équilibre entre les deux réactions antagonistes proposées par MONTEL, le temps de latence correspondant à la lente dismutation des ions H PO_4^- selon le mécanisme détaillé proposé par LERCH et al.. Nous confirmons donc les conclusions de ces auteurs, à l'exclusion toutefois de l'identité du phosphate calcique qui précipite, puisque, au moins transitoirement, nous avons pu mettre en évidence la formation de phosphate octocalcique.

3°/ Action d'une résine échangeuse d'ions :

Si l'hydrolyse du phosphate dicalcique est une réaction équilibrée, une résine échangeuse d'ions, en fixant les ions Ca^{2+} ou $\text{H}_2 \text{ PO}_4^-$ du phosphate monocalcique passé en solution, doit déplacer cet équilibre et provoquer l'hydrolyse dans des conditions où elle n'a normalement pas lieu.

Protocole opératoire : afin de démontrer que nous avons bien affaire à une réaction équilibrée, nous avons agité pendant 6 jours à 20°C, 1,72 g de phosphate dicalcique dihydraté, dans un litre d'eau déminéralisée, en présence de 10 g de résine :

- anionique Dowex 1 x 8, 20/50 mesh, initialement sous forme Cl^- ,
- ou cationique Dowex 50 W x 8, 20/50 mesh, initialement sous forme Na^+ .

Une expérience témoin, sans résine, nous a permis de suivre l'hydrolyse du phosphate dicalcique seul dans les mêmes conditions.

En fin de réaction, les particules de résine, le produit solide résiduel et la phase liquide ont été séparés par tamisage et filtration. Après élution des ions fixés sur les résines par HCl dilué, nous avons analysé le filtrat, l'éluat et le résidu solide, pour le phosphore et le calcium.

Résultats : Les résultats des analyses chimiques sont présentés dans le tableau IV 3.

Expérience	mg de Ca et P passés en solution						Solide résiduel Ca/P	
	Restant en solution		Fixés par la résine		Total			Ca/P
	Ca	P	Ca	P	Ca	P		
Témoin :	31,5	24,8	-	-	31,5	24,8	1,27	1,30
Résine anionique :	129,4	43,3	-	82,9	129,4	127,2	1,02	1,48
Résine Cationique :	3,5	239	259	-	262,5	239	1,13	1,86

TABLEAU IV 3 : Action d'une résine échangeuse d'ions sur l'hydrolyse du phosphate dicalcique dihydraté.

* Dans l'expérience témoin, le phosphate résiduel a sensiblement la composition du phosphate dicalcique initial. Les quantités de Ca et P passées en solution sont faibles et dans un rapport sensiblement égal à celui de ce phosphate.

* En présence de résine, le solide résiduel a une composition intermédiaire entre celles des phosphates dicalcique et octocalcique dans le cas de la résine anionique, des phosphates octocalcique et tricalcique dans le cas de la résine cationique. Les rayons X confirment par ailleurs que le premier est un mélange des phosphates di et octocalciques tandis que le second est un phosphate apatitique présentant de faibles raies de diffraction du phosphate octocalcique.

En conséquence, il passe relativement plus de P que de Ca en solution, mais le rapport Ca/P des quantités de Ca et P solubilisées, demeure supérieur à celui du phosphate monocalcique. Nous interprétons ce fait en admettant que la résine fixe non seulement les ions Ca^{2+} et H_2PO_4^- du phosphate monocalcique, mais aussi ceux du phosphate apatitique avant qu'il ne précipite. Effectivement, au moins dans le cas de la résine cationique qui maintient en solution une concentration en calcium faible, la phase solide résiduelle est très restreinte.

Il en est de même lorsqu'on introduit dans le système le mélange des résines cationique sous forme Na^+ et anionique sous forme Cl^- . A la limite, lorsque la résine ou le couple de résines utilisés présente une grande affinité pour les ions phosphoriques et calciques, la phase apatitique n'apparaît pas ; ainsi le mélange des résines cationique sous forme H^+ et anionique sous forme OH^- provoque une simple dissolution du phosphate dicalcique.

** Une résine échangeuse d'ions, en fixant les ions Ca^{2+} et H_2PO_4^- du phosphate monocalcique passé en solution, peut donc provoquer l'hydrolyse du phosphate dicalcique dans des conditions de température où elle n'est normalement pas sensible. La réaction est d'autant plus poussée que la résine maintient en solution une concentration plus faible. Une telle action implique l'existence en solution d'une faible quantité de phosphate monocalcique et, en conséquence, dans le produit solide, d'un phosphate calcique plus basique, en équilibre avec le phosphate dicalcique dihydraté.

4°/ Action de la déshydratation du phosphate dicalcique dihydraté - Hydrolyse du phosphate dicalcique anhydre :

Il est couramment admis que le phosphate dicalcique anhydre est plus stable en présence d'eau que le phosphate dihydraté. Il existe toutefois peu de travaux sur l'hydrolyse du premier et, à notre connaissance, aucun auteur n'a envisagé l'action d'une déshydratation partielle sur la stabilité du phosphate dicalcique dihydraté.

* Dans le but d'apporter quelques précisions sur ce sujet, nous avons soumis 5.10^{-3} mole, soit 0,680 g de phosphate dicalcique anhydre à l'action de 250 ml d'eau à 20, 40, 60 et 80°C.

Les résultats obtenus (figure IV 5) montrent que, en-deçà de 40°C, le phosphate dicalcique anhydre n'évolue pas de façon sensible. Au-delà de cette température, nous avons noté un accroissement d'abord rapide puis plus lent du rapport Ca/P du produit solide résiduel, sans qu'un équilibre paraisse être atteint, même après 150 heures de réaction à 80°C. Cet accroissement du

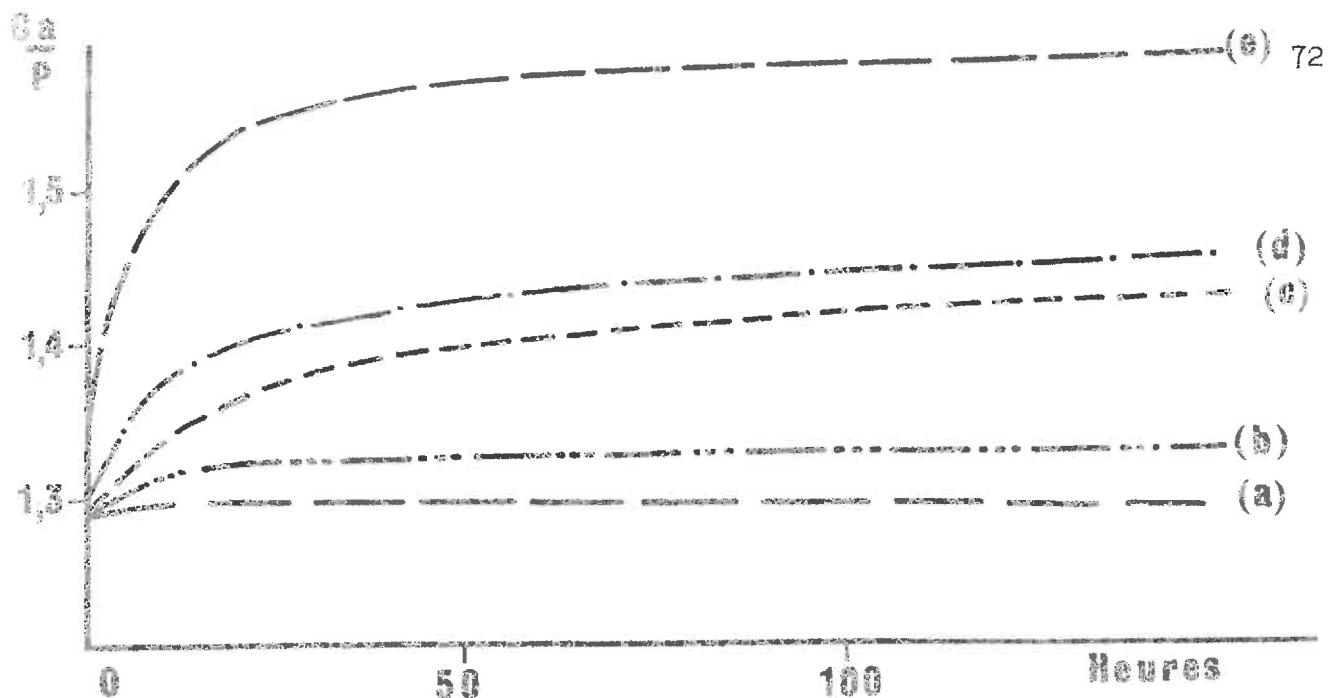


FIGURE IV 5 : Hydrolyse du phosphate dicalcique anhydre: variations du rapport Ca/P du solide résiduel à 20, 40, 60 et 80°C (courbes a - b - c - d). Hydrolyse du phosphate dicalcique partiellement déshydraté à 60°C (courbe e).

rapport Ca/P est d'autant plus marqué que la température est plus élevée, mais il demeure inférieur à celui enregistré pour les produits d'évolution du phosphate dicalcique dihydraté dans les mêmes conditions. Les rayons X nous ont par ailleurs permis de mettre en évidence la formation d'une apatite analogue à l'hydroxylapatite, sans passage par le stade intermédiaire phosphate octocalcique. Parallèlement nous avons observé la dissolution préférentielle du phosphore et l'acidification concomittante de la solution.

* Nous avons de même étudié l'hydrolyse, à 60°C, de $5 \cdot 10^{-3}$ mole, soit environ 0,81 g de phosphate dicalcique partiellement déshydraté, contenant 30 % de phosphate anhydre, et préparé ainsi que nous l'avons vu précédemment.

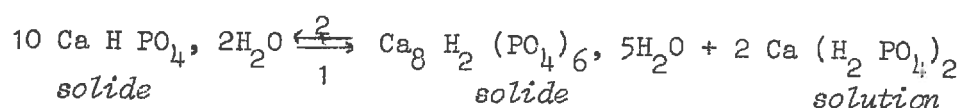
Les résultats de l'analyse chimique (figure IV 5 courbe e) et de l'examen aux rayons X du produit solide résiduel font apparaître un accroissement rapide du rapport Ca/P en début de réaction, qui traduit la transformation du phosphate dicalcique dihydraté en phosphate octocalcique, puis une variation lente, due à l'évolution progressive mais partielle des phosphates dicalcique anhydre et octocalcique en hydroxylapatite.

** Le phosphate dicalcique anhydre est donc effectivement plus stable que le phosphate dicalcique dihydraté. Son hydrolyse, qui fait certainement intervenir un mécanisme semblable, ne devient sensible à l'analyse qu'au-delà de 40°C et conduit directement à une apatite du type hydroxylapatite.

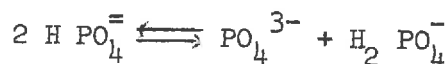
La déshydratation n'affecte pas l'hydrolyse du phosphate dicalcique dihydraté. Phosphate anhydre formé et phosphate dihydraté résiduel se comportent comme s'ils étaient en mélange et évoluent selon leur mode propre.

5°/ Conclusions :

Les résultats expérimentaux précédents nous permettent donc de confirmer que l'hydrolyse du phosphate dicalcique dihydraté est bien une réaction équilibrée, donnant naissance à du phosphate octocalcique qui précipite et à du phosphate monocalcique en solution :



Dans le sens (1), la réaction est peu sensible en-deçà de 20°C, mais elle se produit spontanément au-delà, après un temps de latence qui est d'autant plus court que la température est plus élevée, et qui correspond à la lente dismutation des ions HPO_4^{2-} du phosphate dicalcique dissous :



Le produit solide obtenu est constitué par un mélange des phosphates di et octocalciques, en proportion variant avec la température. Le phosphate octocalcique peut d'ailleurs évoluer à son tour en apatite du type hydroxylapatite.

Une résine échangeuse d'ions, en fixant les ions Ca^{2+} et $\text{H}_2 \text{ PO}_4^{-}$ passés en solution, peut provoquer l'hydrolyse du phosphate dicalcique dihydraté dans des conditions où elle n'a normalement pas lieu. La dispersion dans des volumes plus grands d'eau favorise également la réaction en suscitant une dissolution plus importante du phosphate.

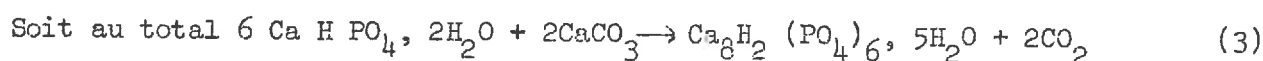
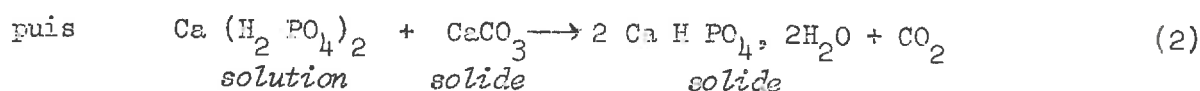
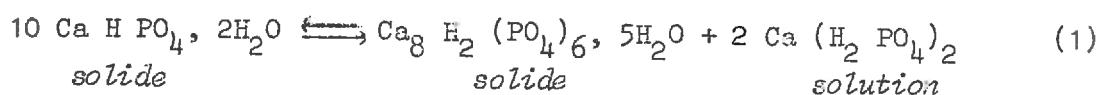
Le phosphate dicalcique anhydre évolue directement en hydroxylapatite selon un mécanisme semblable. Mais la déshydratation du phosphate dicalcique n'affecte pas le comportement du phosphate dihydraté résiduel.

Dans les conditions du sol, l'évolution du phosphate dicalcique dihydraté par hydrolyse sera donc susceptible d'être favorisée par tout processus physique, chimique ou biologique, qui entraîne l'élimination du phosphate octocalcique de la phase solide ou celle des ions $\text{H}_2 \text{ PO}_4^{-}$ ou Ca^{2+} de la solution : élévation de température, lessivage par percolation, réaction avec les minéraux du sol et peut-être absorption des ions phosphoriques par la plante. La rétrogradation du phosphate dicalcique dihydraté vers des formes moins solubles apparaîtrait alors comme le corollaire de l'alimentation phosphatée des plantes.

D - ACTION DU CaCO_3 SUR L'HYDROLYSE DU PHOSPHATE DICALCIQUE :

Nous avons montré dans le chapitre III que les phosphates solubles acides réagissent sur CaCO_3 avec formation de phosphate dicalcique dihydraté. Mais nous avons également vu que ce phosphate évolue à son tour, en présence d'un excès de carbonate, pour donner un phosphate apatitique dont nous n'avons pas alors déterminé l'identité. Or, du point de vue mécanisme réactionnel, on doit rejeter à priori l'éventualité d'une action directe du carbonate sur le phosphate, car l'acidité libre du phosphate dicalcique est plus faible que les deux acidités de l'acide carbonique.

Nous avons donc été amenés à émettre l'hypothèse que le carbonate de calcium intervient en déplaçant l'équilibre d'hydrolyse du phosphate dicalcique dihydraté selon les deux réactions successives :



Dans le but de vérifier cette hypothèse et de préciser l'identité du phosphate apatitique formé, nous avons étudié l'évolution du phosphate dicalcique dihydraté en présence de CaCO_3 .

1°/ Etude de la réaction à la température ordinaire :

a - Etude du dégagement de CO_2 :

La réaction à 30°C de 1,72 g de phosphate dicalcique dihydraté en suspension dans 250 ml d'eau sur 0,667 g de CaCO_3 , quantités stoechiométriquement nécessaires à la formation d'hydroxylapatite, se manifeste par un départ de CO_2 .

La courbe de dégagement correspondante (figure IV 6) a une allure sigmoïdale. Après une période d'induction \bar{t} , la vitesse croît, passe par un maximum V_m pour le temps \bar{t}_{V_m} , au bout duquel Q_{V_m} ml de CO_2 se sont dégagés, puis décroît rapidement. Le départ de CO_2 se poursuit alors lentement ; nous l'avons enregistré pendant plusieurs semaines. Le volume de CO_2 rapidement dégagé,

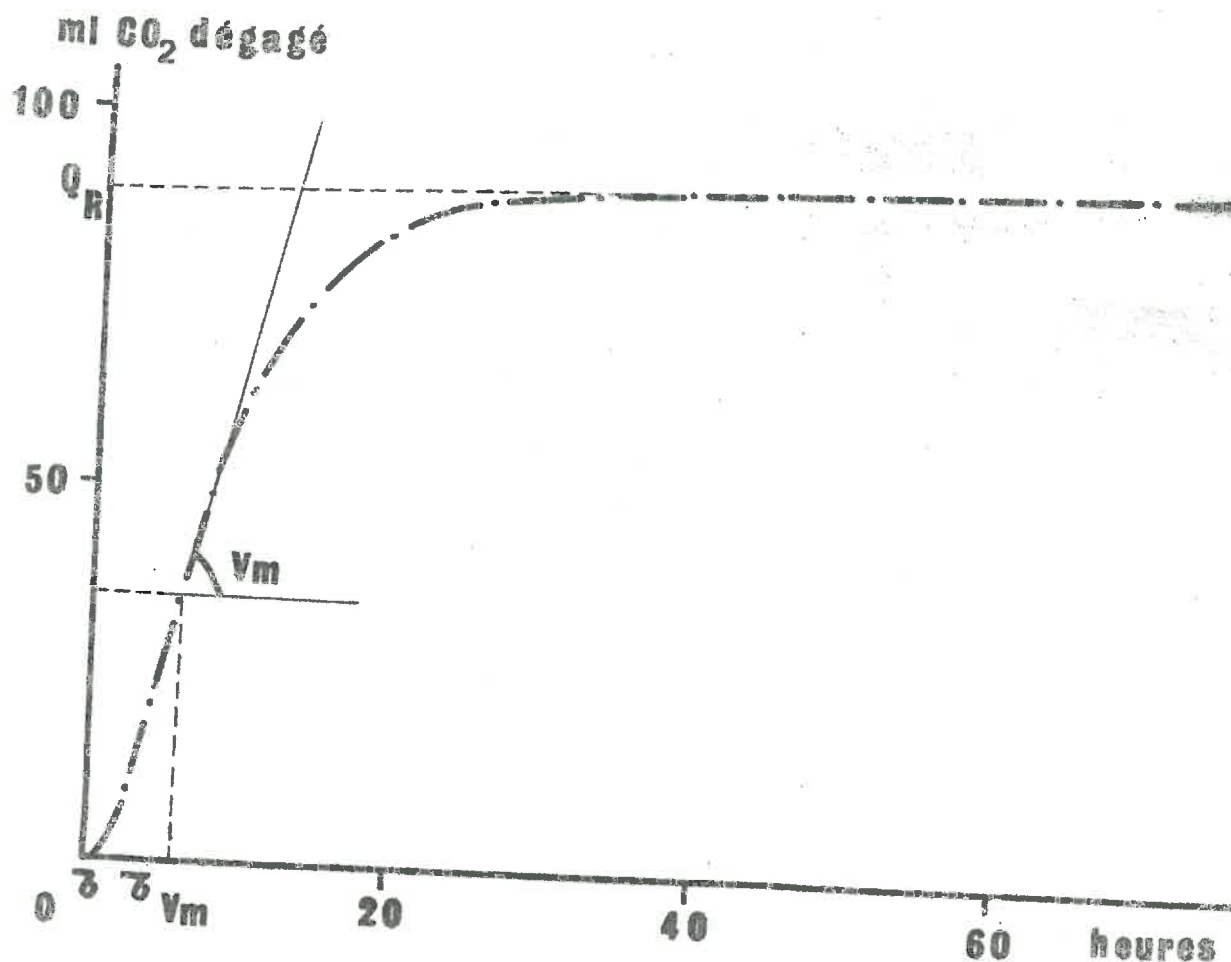


FIGURE IV 6 : Courbe de dégagement enregistrée au cours de la réaction à 30°C de 1,72 g de phosphate dicalcique dihydraté sur 0,667 g de CaCO_3 . Définition de ses paramètres.

$Q_R = 90$ ml, est intermédiaire entre ceux qu'impliquent la formation de phosphate octocalcique et celle de phosphate tricalcique (tableau IV 4).

Formation de	Ca CO_3 nécessaire	Dégagement de CO_2
OCP	333 mg	74,7 ml
TCPH	500 mg	112 ml
HA	667 mg	149 ml

TABLEAU IV 4 : Quantités de CaCO_3 nécessaires pour transformer 1,72 g de phosphate dicalcique dihydraté et dégagements de CO_2 correspondants.

b - Etude de l'évolution des compositions de la solution et du produit solide :

Les résultats des analyses chimiques de la solution et de l'examen aux rayons X du produit solide au cours de la réaction sont rassemblés dans le tableau IV 5.

Temps Heures	Composition de la solution			Composition du produit solide. Rayons X.
	pH	P mg / l	Ca mg/l	
1	7,90	27,1	26,0	DCPD + CaCO ₃
2	7,25	36,0	39,5	- id -
4	6,75	41,5	45,5	DCPD + CaCO ₃ + OCP traces
8	6,60	44,8	80,0	DCPD + OCP + CaCO ₃
24	6,70	30,5	41,0	OCP + CaCO ₃
48	7,00	8,2	26,5	- id -
72	7,35	1,2	24,5	- id -
100	7,60	0,3	25,0	- id -

TABLEAU IV 5 : Réaction phosphate dicalcique dihydraté - CaCO₃. Evolution des compositions de la solution et du produit solide.

Ils montrent notamment que, pendant tout le temps qu'il reste du phosphate dicalcique dans la phase solide, la concentration en phosphore de la solution demeure élevée ; elle tend ensuite vers zéro en fin de réaction. Parallèlement les rayons X mettent en évidence la transformation progressive du phosphate dicalcique dihydraté en phosphate octocalcique. Cette transformation est complète au bout de 24 heures.

La réaction entre phosphate dicalcique dihydraté et CaCO₃ à 30°C présente donc :

- . une étape rapide qui aboutit à la formation de phosphate octocalcique,
- . une étape très lente au cours de laquelle on note une insolubilisation pratiquement complète du phosphore.

2° / Action de la quantité de CaCO_3 mise en expérience :

a - Action sur le dégagement de CO_2 : Lorsqu'on fait varier la quantité de CaCO_3 qui réagit, à 30°C , sur 1,72 g de phosphate dicalcique dihydraté en suspension dans 250 ml d'eau, l'allure générale du phénomène demeure la même (figure IV 7) mais les paramètres des courbes de dégagement ci-dessus définis, sont modifiés (tableau IV 6).

Quantité de CaCO_3 mg	V_m ml/mn	\bar{t}_{V_m} heures	Q_R ml
50	0,022	3,5	11,6
100	0,040	4	22,7
150	0,055	4,5	33,6
200	0,073	4,5	44,1
250	0,093	5,5	56,0
333	0,094	4	74,7
360	0,105	4,5	80,7
400	0,117	4	84,1
500	0,132	5,5	88
667	0,128	6	90
5.000	0,137	3,5	105

TABLEAU IV 6 : Action de la quantité de CaCO_3 mise en expérience sur les paramètres de la courbe de dégagement.

* Le temps de latence \bar{t} est indépendant de la quantité de CaCO_3 mise en expérience.

* Mais la vitesse maximum V_m , obtenue au bout d'un temps \bar{t}_{V_m} approximativement constant, croît d'abord proportionnellement à la quantité de carbonate puis plus lentement. La vitesse de la réaction paraît donc être limitée par la dissolution du carbonate dans ces conditions.

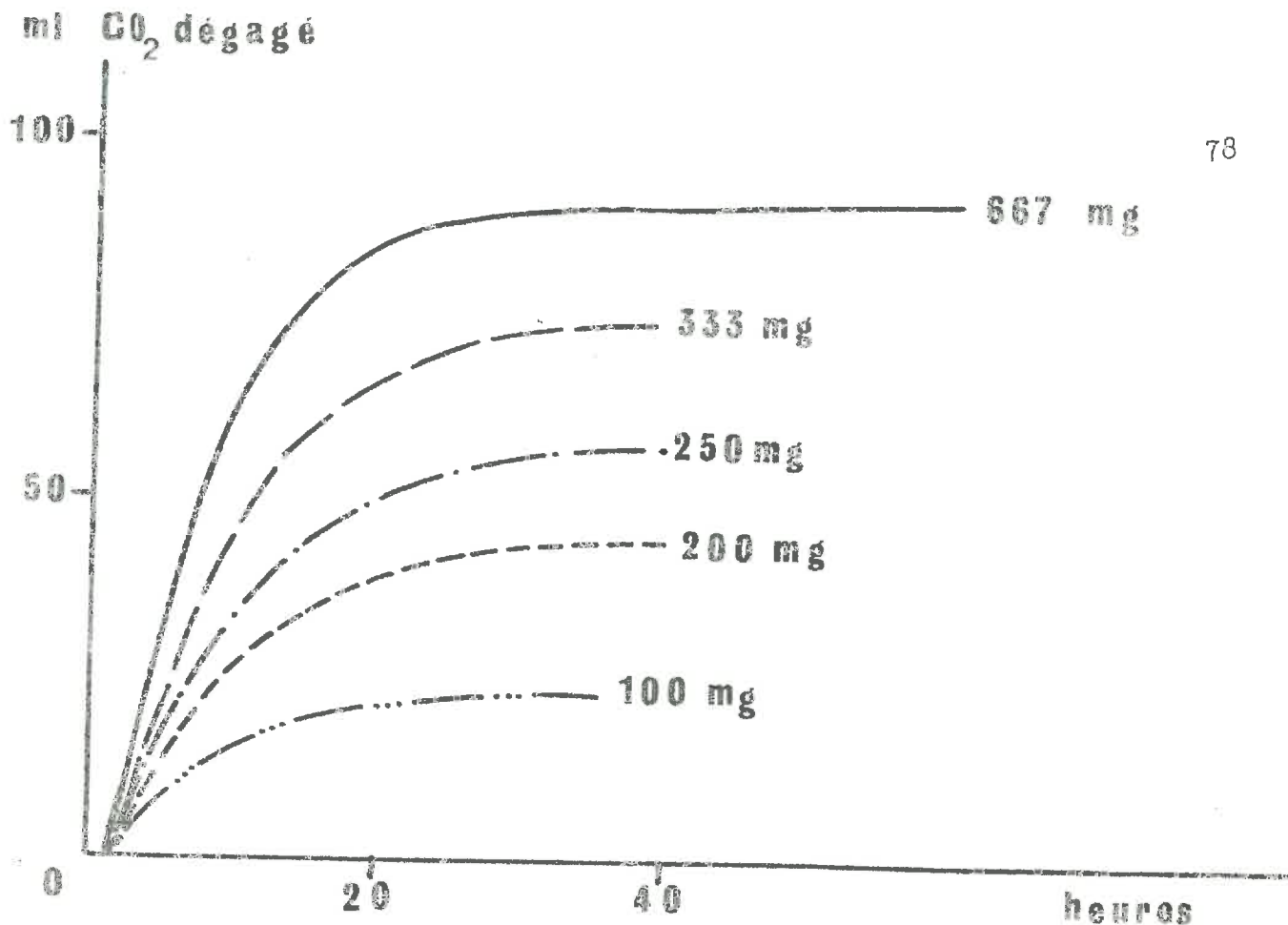


FIGURE IV 7 : Réaction phosphate dicalcique dihydraté - CaCO_3 . Action de la quantité de carbonate mise en expérience sur le dégagement de CO_2 .

* En outre, lorsqu'on apporte CaCO_3 en quantité inférieure ou égale à 333 mg, quantité stoechiométriquement nécessaire à la transformation du phosphate dicalcique dihydraté en phosphate octocalcique, le dégagement de CO_2 s'arrête au bout d'un temps de réaction déterminé. La quantité Q_R de CO_2 dégagé correspond, aux erreurs d'analyse près, à la quantité de CaCO_3 introduite.

Lorsqu'on apporte CaCO_3 en quantité supérieure, le dégagement de CO_2 devient très lent en fin de réaction, et demeure inférieur à celui qui se produirait si tout le CaCO_3 réagissait. La fraction de carbonate décomposé est d'autant plus faible que la quantité initialement apportée est plus grande.

b - Action sur les compositions de la solution et du produit solide résiduel :

Les compositions de la solution et du produit solide en fin de réaction dépendent également de la quantité de CaCO_3 mise en expérience (tableau IV 7).

CaCO ₃ mis en expérience	Composition de la solution			Composition du produit solide résiduel			
	P mg / l	Ca mg/l	Ca/P	Ca/P	Ca/P corrigé	CaCO ₃ %	Rayons X
50 mg	115	97	0,84	1,43	-	0	DCPD + traces OCP
100	112	85	0,76	1,52	-	0	- id -
150	116	82	0,71	1,59	-	0	DCPD + OCP
200	104	74	0,71	1,72	-	0	OCP + traces DCPD
250	88	70	0,79	1,75	-	0	OCP
333	36	27	0,75	1,77	1,76	0,3	- id -
360	15,5	19	1,23	1,78	1,76	0,7	OCP + traces CaCO ₃
400	0,5	21	>	1,79	1,74	2,2	OCP + CaCO ₃
500	0,3	23	-	1,93	1,88	3,5	- id -
667	0,4	24	-	2,14	1,93	9,6	- id -

TABLEAU IV 7 : Quantité de CaCO₃ mise en expérience et composition de la solution et du produit solide résiduel.

* Lorsque l'on apporte CaCO₃ en quantité inférieure à celle qui est nécessaire à la transformation du phosphate dicalcique initial en phosphate octocalcique, les concentrations en Ca et P de la solution en fin de réaction sont élevées et leur rapport est voisin du rapport Ca/P du phosphate monocalcique. A la réaction carbonate - phosphate se superpose donc l'hydrolyse du phosphate dicalcique dihydraté résiduel.

En conséquence, le rapport Ca/P du produit solide formé, croît d'abord plus vite que le rapport Ca/P des réactifs initialement mis en présence et ce, jusqu'à ce que la composition du phosphate octocalcique soit atteinte (figure IV 8). On observe alors un palier de composition.

Les rayons X montrent par ailleurs que le solide résiduel est d'abord hétérogène, formé d'un mélange des phosphates dicalcique et octocalcique, la proportion de ce dernier croissant avec la quantité de carbonate. On obtient toutefois le phosphate octocalcique à l'état pur, pour une proportion de CaCO₃ inférieure à celle qu'implique la réaction de formation du phosphate octocalcique.

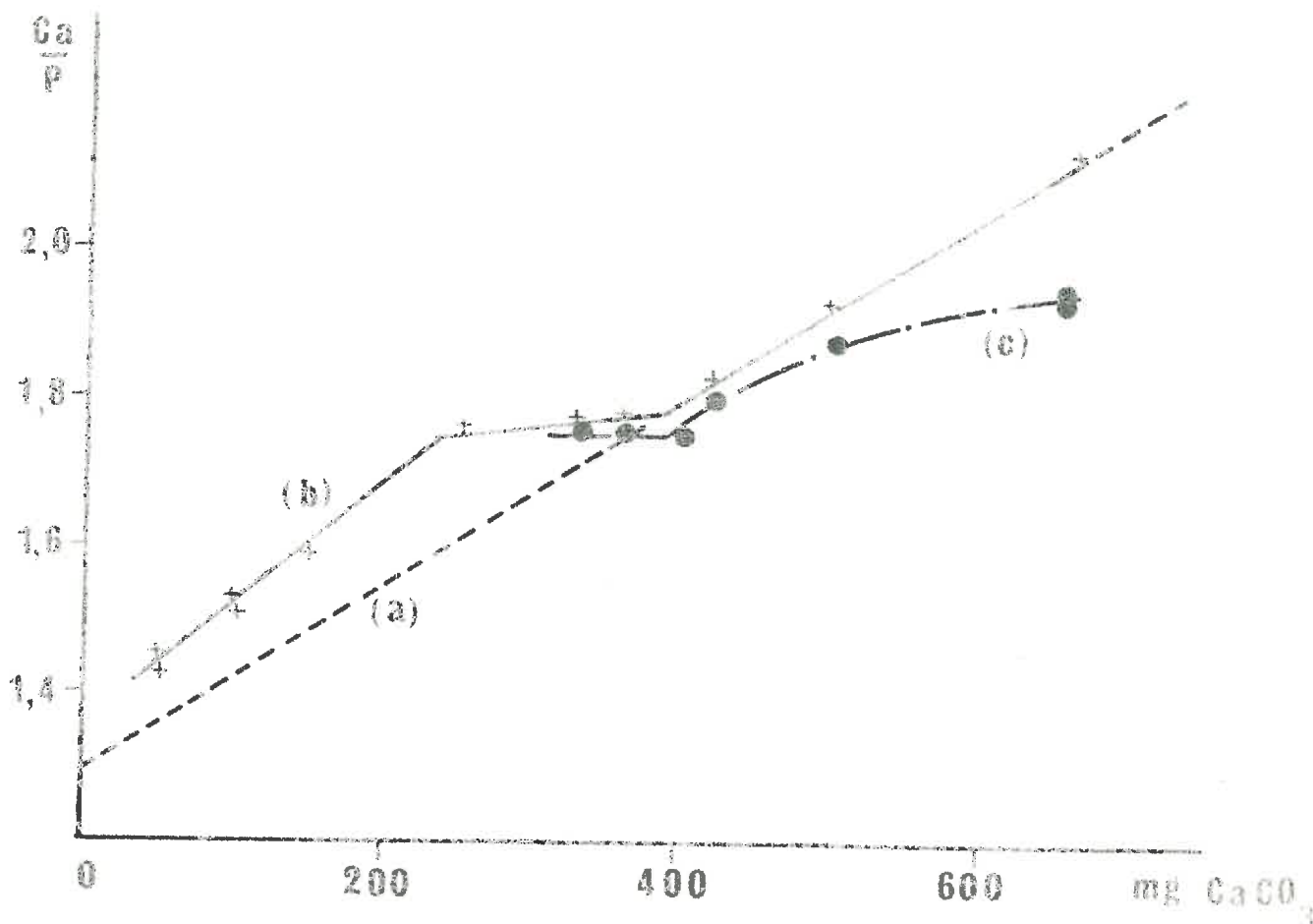


FIGURE IV 8 : Variations de la composition des produits de réaction de quantités croissantes de CaCO_3 sur le phosphate dicalcique dihydraté. Rapport Ca/P : (a) des réactifs, (b) des produits, (c) des produits après correction pour CaCO_3 résiduel.

* En présence de quantités de CaCO_3 plus grandes, la concentration en P diminue et tend vers zéro ; la concentration en Ca paraît alors limitée par la solubilité du carbonate en excès dans ces conditions.

En conséquence, on retrouve dans le solide résiduel presque tout le calcium et le phosphore introduits, et le rapport Ca/P des produits est égal à celui des réactifs. Toutefois la décomposition de CaCO_3 n'est plus complète et, si l'on tient compte du carbonate résiduel, on constate que le rapport Ca/P du phosphate calcique formé croît beaucoup plus lentement (figure IV 8). Effectivement les rayons X montrent que le phosphate octocalcique se maintient dans le produit solide, même en présence d'un excès de CaCO_3 . La correction précédente n'est cependant valable qu'en première approximation, car nous verrons ultérieurement qu'une partie du carbonate retrouvé à l'analyse chimique ne se trouve pas sous forme de phase séparée, mais est liée au phosphate calcique formé.

** Ces résultats démontrent en particulier la grande stabilité que le phosphate octocalcique manifeste dans les conditions du système étudié. Nous avons utilisé cette stabilité pour mettre au point une méthode de synthèse de ce phosphate qui, autrement, est difficile à obtenir à l'état pur de façon reproductible.

3°/ Action de la température :

Nous allons envisager à présent l'action de la température sur la réaction de 1,72 g de phosphate dicalcique dihydraté avec 0,667 g de CaCO_3 dans 250 ml d'eau, quantités stoechiométriquement nécessaires à la formation d'hydroxylapatite.

a - Action de la température sur le dégagement de CO_2 :

* Un abaissement de température à 10°C retarde la réaction : on observe un temps de latence de 35 heures et la vitesse est par ailleurs beaucoup plus lente (figure IV 9).

A cette température, l'hydrolyse du phosphate dicalcique dihydraté est très limitée ; mais le carbonate de calcium peut, après un temps de latence de plusieurs heures, provoquer sa lente transformation. Ce fait a été mis à profit, dans les expériences rapportées au chapitre III, pour séparer les deux dégagements successifs de CO_2 observés lors de la réaction du phosphate monocalcique sur CaCO_3 : en abaissant la température, on a isolé le stade intermédiaire phosphate dicalcique dihydraté en retardant son évolution.

* Lorsqu'on élève au contraire la température à 60 , puis 80°C (figure IV 10), le temps de latence \bar{t} diminue et devient nul à 80°C . La vitesse maximum V_m augmente ; elle est atteinte au bout d'un temps $\bar{t} V_m$ de plus en plus court. Mais le volume Q_{V_m} demeure constant (tableau IV 8). La quantité Q_R de CO_2 rapidement dégagé croît, peut atteindre et dépasser le dégagement nécessaire à la formation de phosphate tricalcique.

$T^\circ\text{C}$	\bar{t} heures	V_m ml/mn	$\bar{t} V_m$ heures	Q_{V_m} ml	Q_R ml
10	35	0,016	105	37	78
30	1,2	0,128	5	34	90
60	0,3	0,566	1,3	33	98
80	0	1,832	0,6	35	111

TABLEAU IV 8 : Action de la température sur les paramètres des courbes de dégagement.

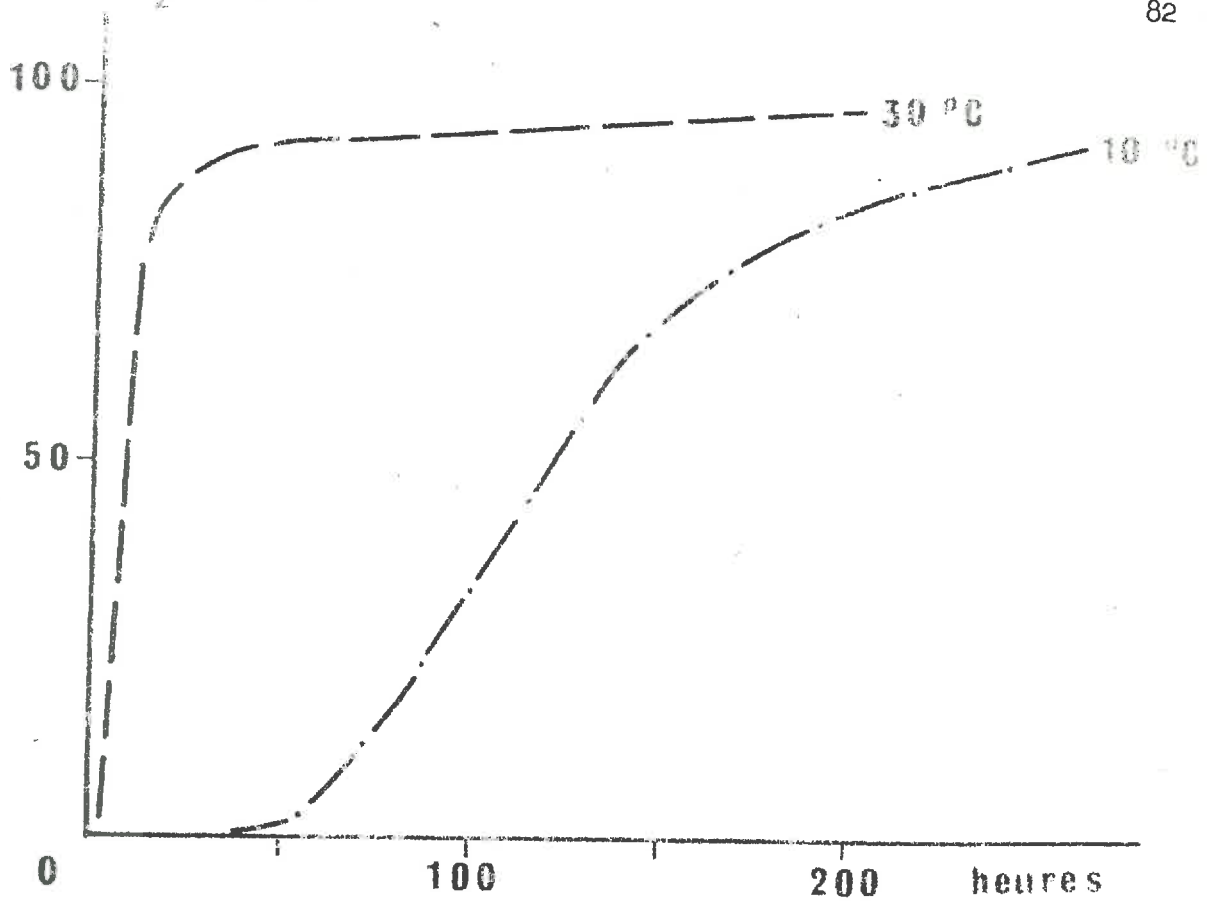


FIGURE IV 9 : Courbes de dégagement de CO₂ correspondant à la réaction phosphate dicalcique dihydraté - CaCO₃ à 10 et 30°C.

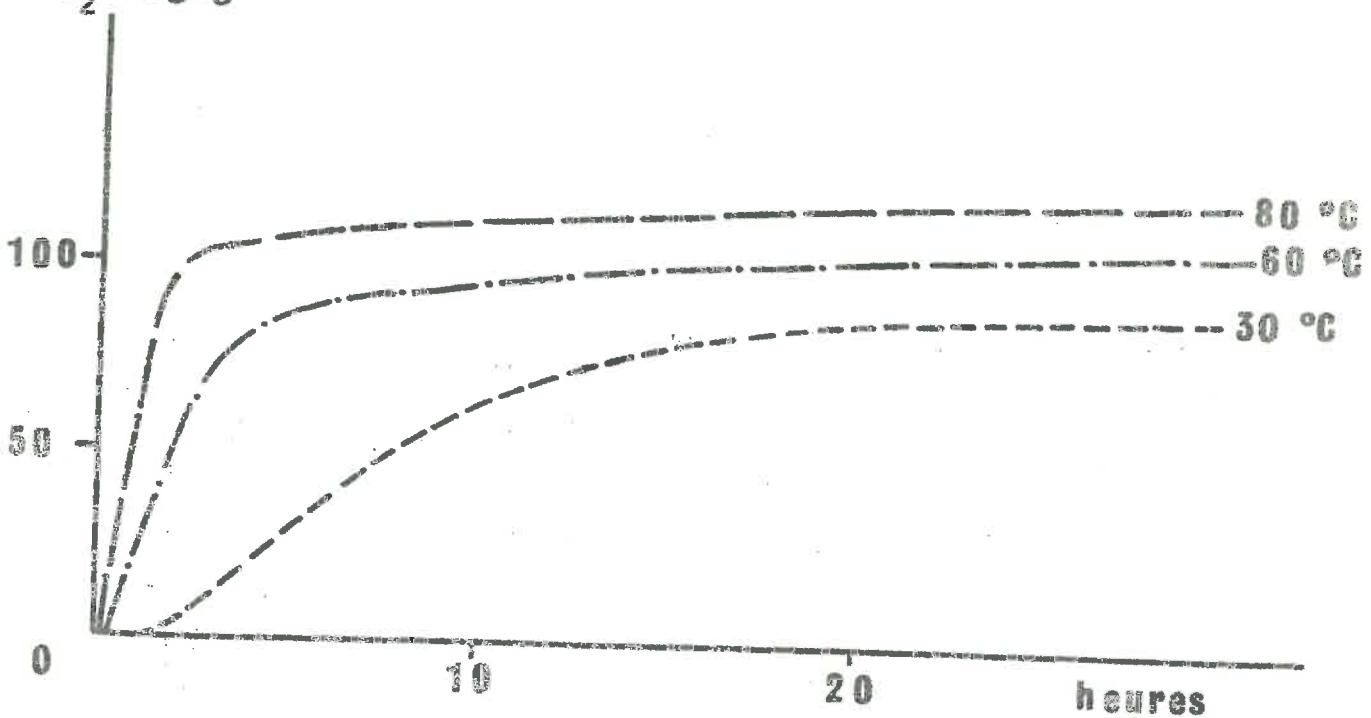


FIGURE IV 10 : Courbes de dégagement de CO₂ correspondant à la réaction phosphate dicalcique dihydraté - CaCO₃ à 30, 60 et 80°C.

** L'action expérimentalement observée de la température sur la vitesse V_m , nous a permis de calculer l'énergie d'activation nécessaire à la formation de phosphate octocalcique, à partir de phosphate dicalcique dihydraté et CaCO_3 . Les volumes de CO_2 dégagé Q_{V_m} aux diverses températures étant égaux, les valeurs de V_m correspondent au même degré d'avancement de la réaction. On peut alors porter le logarithme du rapport des vitesses mesurées à deux températures t_1 et t_2 en fonction de la différence de l'inverse des températures absolues (figure IV 11). On obtient une droite d'équation :

$$\log \frac{V_{T2}}{V_{T1}} = - \frac{E}{2,3R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

dont la pente p permet de calculer l'énergie d'activation :

$$E = - 2,3 R. p$$

on obtient $E = 12,9 \text{ Kcal. mole}^{-1}$

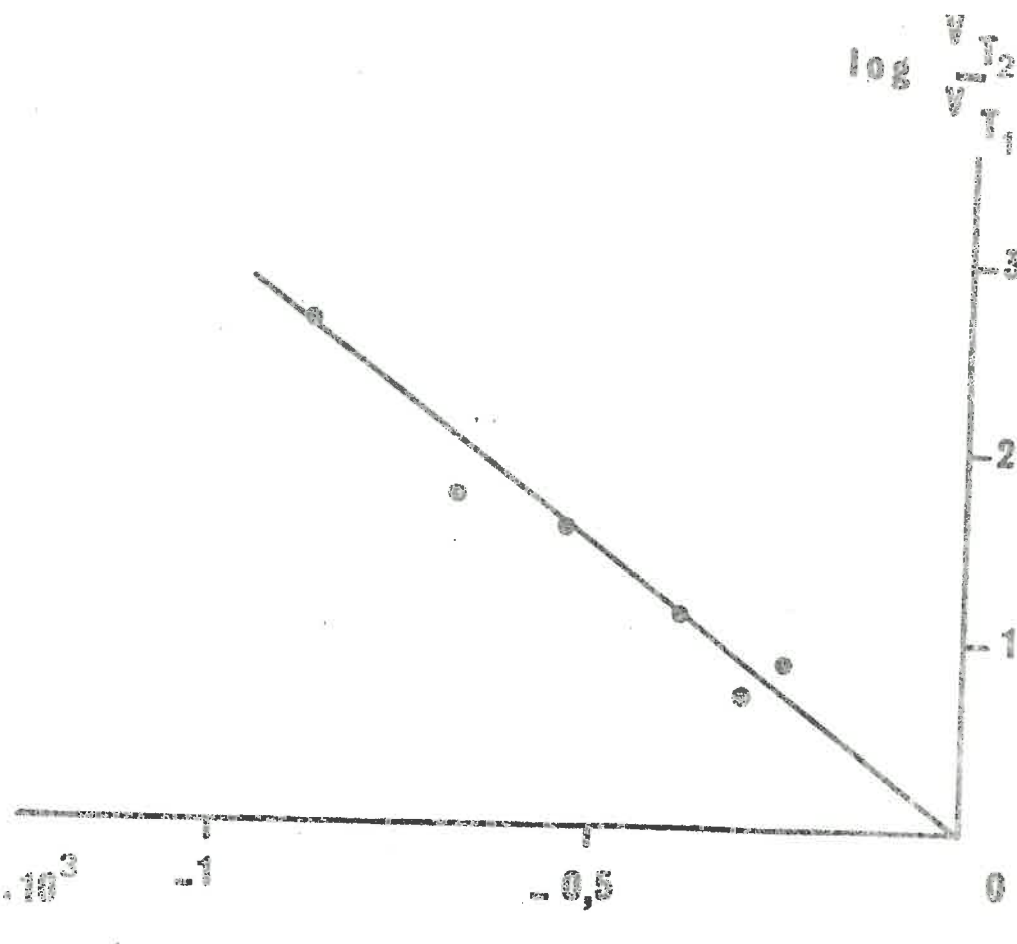


FIGURE IV_11 : Réaction phosphate dicalcique dihydraté - CaCO_3 . Détermination de l'énergie d'activation.

b - Action de la température sur le produit de réaction :

Les résultats de l'examen aux rayons X du solide résiduel (tableau IV 9) montrent que le dégagement de CO_2 plus intense observé à température supérieure à 30°C , est lié à la transformation plus rapide du phosphate dicalcique dihydraté en phosphate octocalcique, et à l'évolution ultérieure de ce phosphate.

Temps heures	T E M P E R A T U R E		
	30°C	60°C	80°C
1	DCPD + CaCO_3 + traces OCP	DCPD + CaCO_3 + OCP	OCP + CaCO_3
2	- id -	OCP + CaCO_3 + traces DCPD	- id -
4	DCPD + CaCO_3 + OCP	OCP + CaCO_3	- id -
9	OCP + CaCO_3 + traces DCPD	- id -	OCP + traces CaCO_3
24	OCP + CaCO_3	OCP + CaCO_3	Apatite + traces OCP
48	- id -	- id -	- id -
72	- id -	- id -	Apatite
250	- id -	- id -	Apatite

TABLEAU IV 9 : Action de la température sur le produit de réaction phosphate dicalcique dihydraté - CaCO_3 .

On remarque toutefois la stabilité particulière que manifeste le phosphate octocalcique dans le système étudié : il est encore présent après 250 heures de réaction à 60°C , bien que l'on se trouve en présence d'un excès de carbonate. Sa transformation rapide en apatite du type hydroxylapatite n'est possible qu'au-delà de 80°C .

4°/ Action des fluorures :

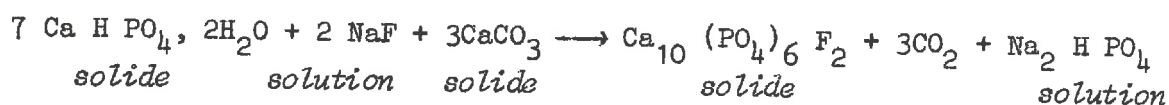
Selon MONTEL (1956), les fluorures sont susceptibles de provoquer l'hydrolyse du phosphate dicalcique dihydraté, et de le transformer en fluorapatite. Par ailleurs, la formation de fluorapatite a parfois été invoquée pour rendre compte de l'insolubilisation des engrais phosphatés dans le sol. Il nous a donc paru intéressant d'analyser brièvement l'action des fluorures sur le système phosphate dicalcique dihydraté - CaCO_3 .

a - Fluorure de sodium :

* Lorsqu'on ajoute 0,12 g de fluorure de sodium à 1,72 g de phosphate dicalcique dihydraté et 0,667 g de CaCO_3 en suspension dans 250 ml d'eau, on enregistre à 30°C un dégagement de CO_2 beaucoup plus rapide qu'en l'absence de fluorure (figure IV 12 - courbe b). Le volume de CO_2 recueilli en fin de réaction est de 94,5 ml ; la décomposition du carbonate n'est donc pas totale.

L'examen aux rayons X de prélèvements du produit solide au cours du temps, montre qu'il y a transformation directe du phosphate dicalcique en fluorapatite, sans passage par le stade intermédiaire phosphate octocalcique.

Nous n'analyserons pas ici dans le détail le mécanisme de cette réaction qui, globalement, paraît se faire selon l'équation :



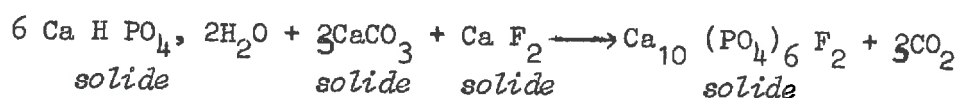
* Nous avons en outre remarqué que, lorsqu'on introduit NaF en quantité inférieure à celle qu'implique la stoechiométrie de la réaction précédente, il y a toujours formation directe de fluorapatite ; le phosphate octocalcique n'apparaît pas.

** Donc, dès qu'ils se trouvent en présence d'ions F^- , phosphate dicalcique dihydraté et CaCO_3 réagissent en donnant la fluorapatite, sans formation transitoire de phosphate octocalcique.

b - Fluorure de calcium :

Mais on observe une évolution semblable du système étudié en présence d'un fluorure peu soluble tel que le fluorure de calcium.

En effet, en ajoutant 0,39 g de CaF_2 fraîchement précipité à la suspension, dans 250 ml d'eau, de 1,72 g de phosphate dicalcique dihydraté et 0,667 g de CaCO_3 , nous avons obtenu un dégagement de CO_2 initialement plus lent qu'en présence de NaF mais dont l'amplitude est finalement plus grande (figure IV 12 - courbe c). Il y a formation de fluorapatite ; le stade intermédiaire phosphate octocalcique n'apparaît pas. Globalement la réaction obéit à l'équation suivante :



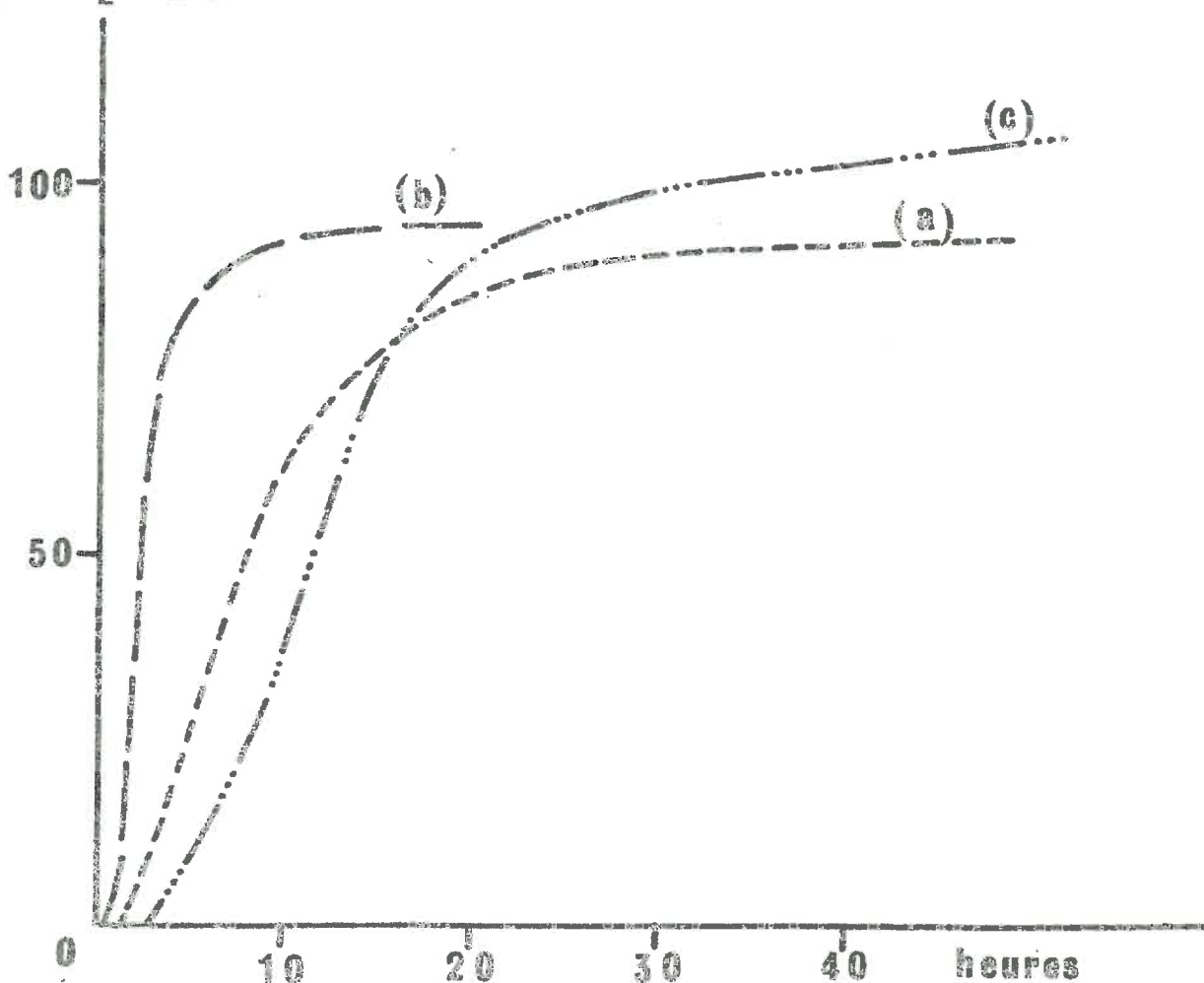


FIGURE IV 12 : Courbes de dégagement de CO₂ au cours de la réaction phosphate dicalcique dihydraté - CaCO₃ (a), en présence de NaF (b), en présence de CaF₂ (c).

Lorsqu'on introduit un fluorure dans le système phosphate dicalcique dihydraté - CaCO₃, on provoque donc la transformation directe et rapide dès la température ordinaire, du phosphate dicalcique en fluorapatite.

5°/ Action d'une déshydratation partielle du phosphate dicalcique dihydraté sur sa réaction avec CaCO₃ :

Nous avons vu que la déshydratation modifie le déroulement de la réaction d'hydrolyse du phosphate dicalcique, qui est plus lente mais finalement plus poussée. Nous étudierons dans ce paragraphe l'action d'une déshydratation sur la réactivité du phosphate dicalcique vis à vis du CaCO₃ et sur l'identité des produits formés.

Nous envisagerons, dans un premier temps, la réaction entre phosphate dicalcique anhydre et CaCO_3 , puis le comportement du phosphate dicalcique dihydraté à différents degrés de déshydratation.

a - Etude de la réaction entre phosphate dicalcique anhydre et CaCO_3 :

* Lorsqu'on fait réagir sur 1,36 g de phosphate dicalcique anhydre en suspension dans 250 ml d'eau, la quantité de carbonate de calcium stoechiométriquement nécessaire à sa transformation en hydroxylapatite, on enregistre, à 30° C, un dégagement de CO_2 plus lent qu'avec le phosphate dicalcique dihydraté (figure IV 13). Le phosphate dicalcique anhydre est donc moins réactif.

Toutefois si l'on effectue la réaction à 60°C, le dégagement de CO_2 , initialement plus lent, est finalement plus important ; ces observations sont confirmées par l'expérience conduite à 80°C.

L'allure générale du phénomène est donc la même, mais les valeurs des paramètres des courbes de dégagement sont différentes. Ces valeurs, mesurées à 30, 60 et 80°C, sont consignées dans le tableau suivant :

T° C	τ heures	V_m ml. mn ⁻¹	τV_m heures	Q_{Vm} ml	Q_R ml
30	18	-	-	-	-
60	1,6	0,142	10,5	62	115
80	0,4	0,650	2,8	60	112

* Ce dégagement de CO_2 plus intense en présence de phosphate dicalcique anhydre, est la conséquence de la formation de produits plus basiques, ainsi que le montrent les résultats de l'examen aux rayons X de prélèvements du solide résiduel au cours du temps, et de l'analyse chimique du produit formé en fin de réaction (tableau IV 10).

** La réaction du phosphate dicalcique anhydre sur CaCO_3 est donc plus lente, mais finalement plus poussée que celle du phosphate dicalcique dihydraté. Elle donne directement naissance à une apatite du type hydroxylapatite sans qu'apparaisse transitoirement le phosphate octocalcique. On n'atteint pas toutefois la composition théorique de l'hydroxylapatite et le produit solide résiduel contient 5 à 7 % de carbonate bien que les rayons X ne décèlent pas la présence de CaCO_3 .

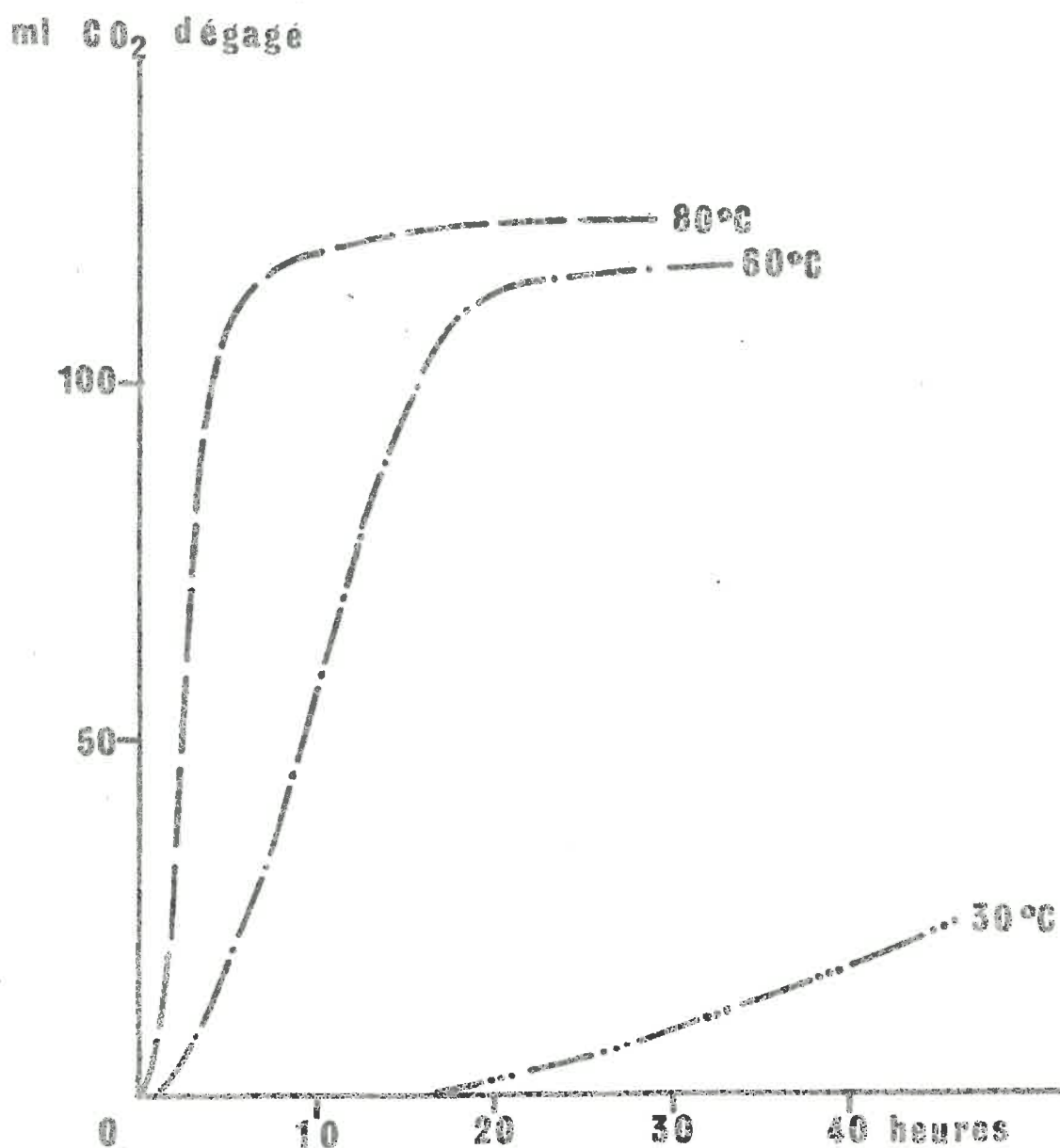


FIGURE IV 13 : Courbes de dégagement de CO₂ correspondant à la réaction phosphate dicalcique anhydre - CaCO₃ à 30, 60 et 80°C.

b - Etude de la réaction entre un phosphate dicalcique partiellement déshydraté et CaCO₃ :

* Nous avons dans un premier temps vérifié que, vis à vis de leur réaction avec CaCO₃, le phosphate dicalcique dihydraté et le phosphate dicalcique anhydre se comportent dans leur mélange comme s'ils étaient seuls : l'enregistrement du dégagement de CO₂ et les rayons X montrent que, lorsqu'on fait réagir à 60°C le mélange de ces phosphates avec CaCO₃, le phosphate dicalcique

Temps heures	T E M P E R A T U R E			
	30° C	60° C	80° C	
1	DCPA + CaCO ₃	DCPA + CaCO ₃	DCPA + CaCO ₃	
4	- id -	- id -	HA + traces DCPA et CaCO ₃	
8	- id -	DCPA + CaCO ₃ + traces HA	HA	
24	- id -	HA + traces DCPA et CaCO ₃	HA	
48	- id -	HA	HA	
72	- id -	HA	HA	
144	DCPA + CaCO ₃ + traces HA	HA	HA	
44	CaCO ₃ % Ca/P ₃ corrigé	18,8 1,67	7,4 2,01	5,4 2,10

TABLEAU IV 10 : Résultats de l'examen aux rayons X et de l'analyse chimique du produit solide résiduel de la réaction phosphate dicalcique anhydre - CaCO₃.

dihydraté se transforme en phosphate octocalcique, et le phosphate dicalcique anhydre en apatite du type hydroxylapatite.

* Nous avons ensuite étudié la réaction, à 60°C, du carbonate de calcium sur 0,5 g des trois lots de phosphate dicalcique partiellement déshydraté précédemment préparés et contenant respectivement 6, 30 et 90 % de phosphate anhydre. Les quantités de carbonate mises en expérience ont été calculées de façon telle que tout le phosphate introduit puisse être transformé en hydroxylapatite.

. Les courbes de vitesse du dégagement de CO₂ (figure IV 14) font apparaître que :

- pour un faible taux de déshydratation, le phosphate dicalcique se comporte comme le dihydrate (courbe a),

- pour un taux de déshydratation élevé, il se comporte comme le sel anhydre (courbe c),

- pour un taux intermédiaire, les phosphates anhydre et dihydraté donnent lieu chacun à un dégagement de CO₂ distinct, comme s'ils étaient en mélange (courbe b).

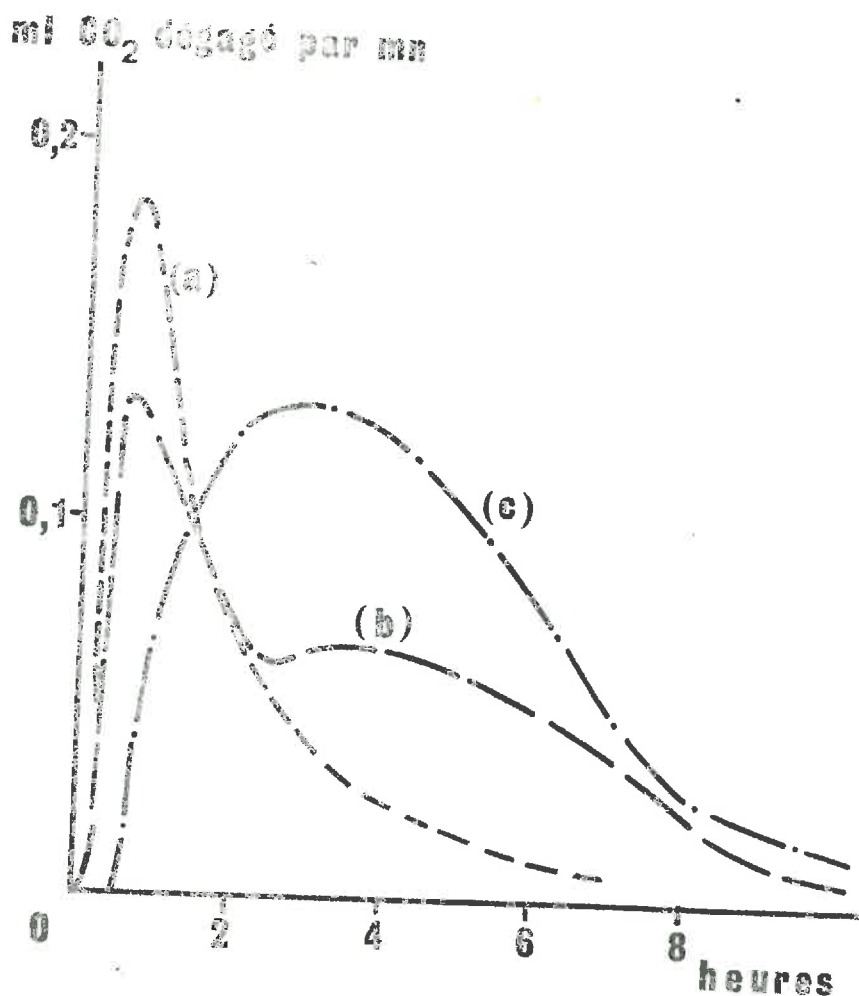


FIGURE IV 14 : Courbes de vitesse correspondant à la réaction phosphate dicalcique partiellement déshydraté - CaCO_3 : taux de déshydratation (a) 6 %, (b) 30 %, (c) 90 %.

. L'examen aux rayons X du solide résiduel au cours de l'évolution (tableau IV 11) montre par ailleurs que :

Temps de réaction (heures)	Pourcentage de phosphate dicalcique anhydre dans le phosphate initial		
	6 %	30 %	90 %
1	OCP + traces DCPA + CaCO_3	OCP + DCPA + CaCO_3	DCPA + CaCO_3
4	- id -	- id -	DCPA + CaCO_3 + Apatite
3	OCP	OCP + CaCO_3 + Apatite	- id -
4	OCP	Apatite	Apatite + traces DCPA
3	Apatite	- id -	Apatite
2	Apatite	- id -	- id -

TABLEAU IV II : Résultats de l'examen aux rayons X du résidu solide au cours de la réaction CaCO_3 - phosphate dicalcique partiellement déshydraté.

- Lorsque le taux de déshydratation est faible, il y a formation de phosphate octocalcique; mais ce phosphate est moins stable que celui qui se forme par réaction entre CaCO_3 et phosphate dicalcique n'ayant pas subi de traitement déshydratant ; il évolue rapidement en apatite du type hydroxylapatite. Ce phénomène n'a pas reçu d'explication.

- Lorsque le taux de déshydratation est élevé, il y a formation d'apatite, et les rayons X ne décèlent pas la présence de phosphate octocalcique.

** Une déshydratation partielle du phosphate dicalcique dihydraté n'affecte donc pas le comportement de ce phosphate en présence de CaCO_3 . Phosphate dicalcique dihydraté résiduel et phosphate dicalcique anhydre formé par déshydratation réagissent sur CaCO_3 comme s'ils étaient en mélange, le phosphate dicalcique dihydraté se transformant en phosphate octocalcique et le phosphate dicalcique anhydre en hydroxylapatite.

6°/ Conclusions : mécanisme de la réaction du phosphate dicalcique dihydraté sur CaCO_3 .

Les valeurs respectives des constantes d'acidité des acides carbonique et phosphorique sont telles qu'une action directe du phosphate dicalcique sur le carbonate de calcium n'est pas possible. Il faut donc admettre, pour rendre compte de la décomposition observée du carbonate au cours de cette réaction, qu'il y a hydrolyse préalable du phosphate dicalcique dihydraté en un phosphate plus acide. Effectivement lorsque la réaction n'est pas complète, l'analyse chimique met en évidence la présence de phosphate monocalcique en solution.

Le carbonate de calcium intervient donc, par son action sur le phosphate monocalcique, en déplaçant l'équilibre d'hydrolyse du phosphate dicalcique dihydraté, provoquant de proche en proche la transformation complète de ce phosphate en phosphate octocalcique, à une température où l'hydrolyse du phosphate dicalcique n'est normalement pas sensible. La réaction du phosphate monocalcique sur CaCO_3 étant rapide, l'hydrolyse du phosphate dicalcique dihydraté est certainement le processus limitant. Nous confirmons ainsi l'hypothèse faite sur le mécanisme de cette réaction.

La formation de phosphate octocalcique à partir de phosphate dicalcique dihydraté et CaCO_3 implique par ailleurs une énergie d'activation de $12,9 \text{ Kcal. mole}^{-1}$.

La présence de fluorures dans le système, amène la transformation rapide du phosphate dicalcique dihydraté en fluorapatite, inhibant ainsi la formation de phosphate octocalcique.

Le phosphate dicalcique anhydre réagit également sur CaCO_3 ; il y a formation d'une apatite du type hydroxylapatite et le phosphate octocalcique n'apparaît pas.

E - MECANISME DE LA FORMATION DU PHOSPHATE OCTOCALCIQUE A PARTIR DU PHOSPHATE DICALCIQUE DIHYDRATE :

La formation de phosphate octocalcique et l'évolution lente de ce phosphate, constituent le processus limitant la transformation rapide du phosphate dicalcique dihydraté en hydroxylapatite. Ainsi, dans la série des phosphates de strontium et de baryum, il n'existe pas de composé équivalent au phosphate octocalcique, et les phosphates distroncique et dibarytique réagissent sur les carbonates de strontium et de baryum, en donnant directement l'hydroxylapatite stroncique et le phosphate tribarytique anhydre rhomboédrique.

Toutefois, même chez les phosphates calciques, l'identité du phosphate apatitique formé n'est pas la même selon qu'on part du phosphate dicalcique dihydraté ou du phosphate dicalcique anhydre.

* Ainsi le phosphate dicalcique dihydraté donne, par hydrolyse à température supérieure ou égale à 20°C , du phosphate octocalcique qui évolue ensuite lentement en apatite du type hydroxylapatite à température plus élevées. Au contraire l'hydrolyse du phosphate dicalcique anhydre, plus lente, conduit directement à l'hydroxylapatite sans que l'on puisse mettre en évidence la formation même transitoire de phosphate octocalcique.

* De même, la lente hydrolyse à 40°C du phosphate dicalcique dihydraté en milieu acétate de sodium 0,5 M conduit au phosphate octocalcique, cette réaction étant généralement utilisée par les auteurs pour réaliser la synthèse de ce phosphate. Dans les mêmes conditions, le phosphate dicalcique anhydre n'évolue pas ; si l'on accroît la température, il se transforme directement en apatite du type hydroxylapatite.

* La réaction entre phosphate dicalcique dihydraté et CaCO_3 conduit également au phosphate octocalcique qui manifeste dans ces conditions une grande stabilité ; son évolution ultérieure n'est possible qu'à température élevée et en présence d'un excès de CaCO_3 . Cette réaction est d'autant plus rapide et le phosphate formé est d'autant plus basique que la température est plus élevée ; mais il y a toujours passage par le stade intermédiaire phosphate octocalcique.

Le phosphate dicalcique anhydre, pour sa part, réagit lentement sur CaCO_3 à la température ordinaire ; mais la réaction est rapide et totale en temps court à température plus élevée. Elle conduit à l'hydroxylapatite et nous n'avons pu déceler la formation transitoire de phosphate octocalcique.

* La déshydratation partielle du phosphate dicalcique n'affecte pas son évolution par hydrolyse ou par réaction avec CaCO_3 ; phosphate dicalcique dihydraté résiduel et phosphate dicalcique anhydre formé, se comportent comme s'ils étaient en mélange.

** Donc, dans les mêmes conditions de milieu et en l'absence de fluorures, le phosphate dicalcique dihydraté donne toujours naissance à du phosphate octocalcique tandis que le phosphate dicalcique anhydre se transforme en hydroxylapatite. Il semble donc que le phosphate dicalcique dihydraté induise la formation de phosphate octocalcique, ou le phosphate dicalcique anhydre, celle d'hydroxylapatite.

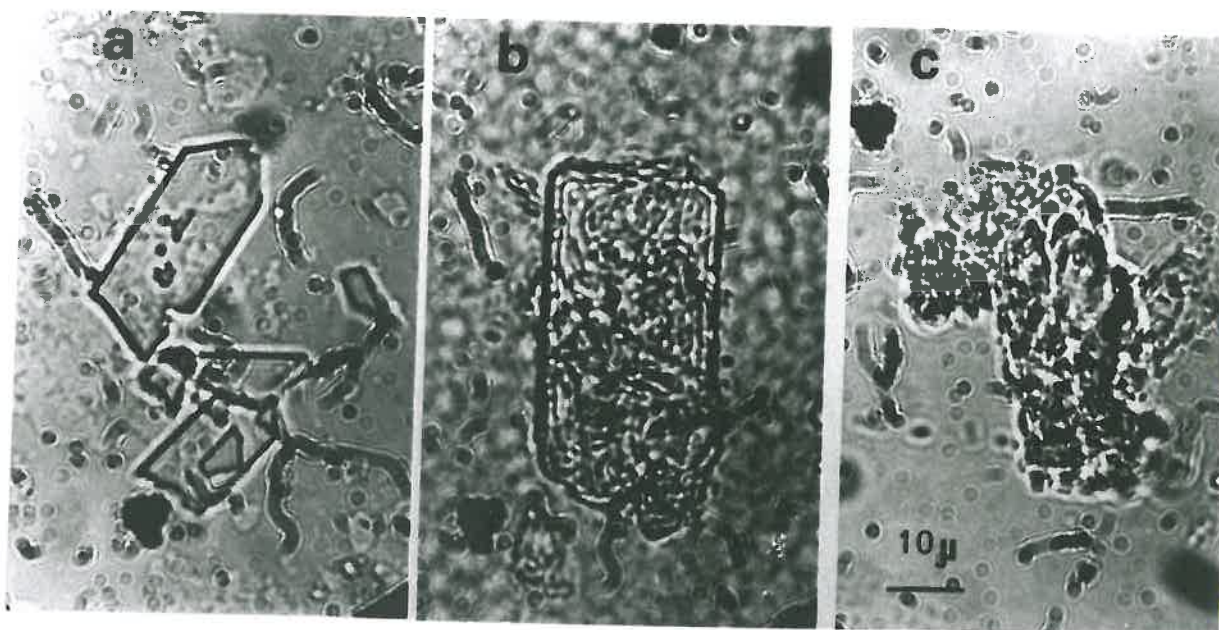


FIGURE IV 15 : Microphotographies de cristaux de phosphate dicalcique dihydraté en cours d'altération par hydrolyse : (a) phosphate dicalcique dihydraté initial, (b) produit de $\text{Ca/P} = 1,37$, (c) produit de $\text{Ca/P} = 1,64$. Observation en immersion dans l'huile de cèdre ($n = 1,52$).

* Or, lorsqu'on observe au microscope un cristal de phosphate dicalcique dihydraté en cours d'altération soit par hydrolyse, soit par réaction avec CaCO_3 , on constate que le phosphate octocalcique formé ne précipite pas sous forme de phase séparée, mais se développe sur le cristal de phosphate dicalcique, à la surface duquel les cristallites de phosphate octocalcique ou leurs agrégats apparaissent sous forme de ponctuations qui envahissent progressivement cette surface (figure IV 15).

Au terme de l'altération, il reste un agrégat de tels petits cristaux conservant le contour extérieur du cristal de phosphate dicalcique dihydraté initial. Ces ponctuations paraissent adhérer fortement au cristal mère et un lavage énergique ne les élimine pas.

Au contraire les cristaux de phosphate dicalcique anhydre provenant de la déshydratation du phosphate dicalcique dihydraté sont nettement individualisés ; ils évoluent en hydroxylapatite qui précipite sous forme de phase séparée.

** Ces résultats expérimentaux montrent qu'il doit exister une relation de structure entre phosphate dicalcique dihydraté et phosphate octocalcique, permettant soit la croissance orientée d'un phosphate sur l'autre, soit l'édification du réseau cristallin d'un des phosphates aux dépens de celui de l'autre. Une telle relation est difficile à vérifier directement car la structure du phosphate octocalcique n'est pas encore parfaitement connue.

CHAPITRE V

*LE PHOSPHATE OCTOCALCIQUE - ETUDE DE SES PROPRIETES
ET DE SON EVOLUTION EN PRESENCE DE CaCO_3 .*

Le phosphate octocalcique est un produit intermédiaire constant, au cours de l'évolution du phosphate dicalcique dihydraté dans les conditions les plus diverses. La formation de ce phosphate revêt une importance particulière ; c'est en effet le premier produit stable, empêchant l'évolution rapide et complète du phosphate soluble initial en hydroxylapatite. Mais le phosphate octocalcique est également la première phase de structure apatitique qui apparaît dans le système, et on conçoit, qu'à partir de ce stade, puissent s'édifier les structures d'apatites beaucoup plus stables et moins solubles telles que l'hydroxylapatite.

Ce phosphate apparaît donc comme la plaque tournante de l'évolution des phosphates solubles en présence de CaCO_3 .

Toutefois, bien que l'individualité chimique du phosphate octocalcique soit à présent bien établie, ses propriétés sont encore très mal connues. En effet, en dehors des études structurales que nous avons citées dans le chapitre I, peu de travaux ont été consacrés à ce phosphate. En particulier, seuls les chercheurs de la Tennessee Valley Authority ont abordé le problème de sa stabilité vis à vis des apatites plus basiques. MORENO et al. (1960) ont d'abord déterminé sa solubilité ; BROWN et al. (1962) ont ensuite étudié son évolution dans l'eau : à 100°C , le phosphate octocalcique se transformerait en apatite du type hydroxylapatite, sans toutefois atteindre la composition théorique $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$. L'apatite ainsi formée cristalliserait par ailleurs en plaquettes et non en aiguilles, forme de cristallisation habituelle de l'hydroxylapatite.

Dans les sols calcaires, BOISCHOT suggéra, dès 1934, que le superphosphate réagissait sur CaCO_3 pour donner naissance à un produit intermédiaire entre les phosphates di et tricalciques. Effectivement, ASLYNG (1954) fut amené à postuler, à la suite d'études de solubilité, la formation de phosphate octocalcique au cours de l'évolution des engrais phosphatés dans ce type de sol.

Depuis, la technique d'ASLYNG a été reprise par d'autres auteurs qui sont arrivés aux mêmes conclusions. Mais ce furent LEHR et BROWN (1958) et, plus récemment, BELL et BLACK (1970 b) qui apportèrent la preuve expérimentale directe de l'existence de ce phosphate, par examens pétrographiques et radiocristallographiques de particules de sol voisines du point d'application de l'engrais. Dans les conditions naturelles, la transformation du phosphate octocalcique en apatite plus basique, si elle intervient, doit être un processus lent, difficile à observer expérimentalement. BELL et BLACK pensent que le phosphate octocalcique est stable en sol calcaire. Selon WERNER (1971) il serait susceptible d'évoluer, mais cette évolution demanderait des années, peut-être même des décennies.

Dans le but d'apporter quelques précisions sur les propriétés chimiques et les processus d'évolution de ce phosphate, nous avons envisagé sa stabilité dans l'eau et ses réactions avec CaCO_3 . Ces recherches n'ont été possibles qu'à la suite de la mise au point d'une méthode de synthèse donnant de façon reproductible des quantités suffisantes de phosphate.

A. - SYNTHÈSE DU PHOSPHATE OCTOCALCIQUE :

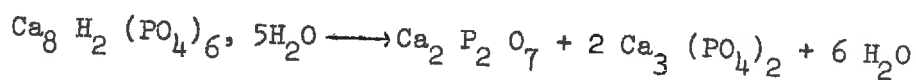
Diverses méthodes de synthèse sont proposées dans la littérature ; on peut, d'après leur principe, les classer en trois catégories :

- double décomposition entre phosphate disodique et sel soluble de calcium en milieu légèrement alcalin (ARNOLD -1950-) ou en présence de tampon acétate (NEWESELY -1960-),
- neutralisation de l'acide phosphorique par la chaux (WINAND et BRASSEUR -1962-),
- hydrolyse du phosphate dicalcique dihydraté dans une solution diluée de phosphate monocalcique à 38°C (BJERRUM -1958-), ou dans une solution d'acétate de sodium 0,5 M à 40°C (BROWN et al. -1957-).

L'expérience nous a toutefois montré que ces méthodes donnent des résultats inégaux et des produits le plus souvent hétérogènes, formés simultanément de phosphate dicalcique dihydraté, de phosphate octocalcique et d'une apatite plus basique, et renfermant comme impuretés les ions apportés par les réactifs. Or nous avons vu dans le chapitre IV que, lors des réactions entre phosphate dicalcique dihydraté et CaCO_3 , le phosphate octocalcique présente une grande stabilité. Nous avons mis à profit cette stabilité pour mettre au point et réaliser sa synthèse.

Pratiquement, nous avons fait réagir le phosphate dicalcique dihydraté et le carbonate de calcium, selon la stoechiométrie de leur transformation en phosphate octocalcique : 6,880 g de phosphate dicalcique dihydraté Codex et 1,334 g de CaCO_3 précipité 10 - 30 μ , ont été agités à 30°C dans 500 ml d'eau, en flacon non bouché. La fin de la réaction était suivie par mesure du dégagement de CO_2 et analyse radiocristallographique sur des prélèvements de mélange réactionnel. Nous avons ainsi obtenu, en 48 heures environ, 6,5 g de phosphate octocalcique que nous avons lavé sur filtre par trois fois 50 ml d'eau froide, séché sous vide P_2O_5 , et caractérisé par (tableau V 1) :

- . son analyse chimique : rapport Ca/P, CaCO_3 résiduel,
- . les pourcentages de pyrophosphates formés par chauffage à 500 et 700°C,
- . sa perte de poids à 900°C selon :



- . son radiogramme X,
- . son spectre infra-rouge,
- . et, sur certains échantillons, par microscopie électronique.

	Ca %	P %	Ca/P	CaCO_3 %	Taux pyro.		Δ P% 900°C	Rayons X
					500°C	700°C		
Composition théorique	32,6	18,9	1,72		33,3	33,3	11,0	
Préparation n° 1	32,6	18,8	1,73	0,1	33,6	31,9	11,2	OCP
2	32,1	18,6	1,73	0,3	32,2	31,0	11,8	OCP
3	32,6	18,6	1,77	0,1	31,4	29,8	11,2	OCP
4	32,1	18,6	1,72	0,2	33,5	31,4	11,0	OCP
5	32,8	18,7	1,75	0,2	32,0	31,4	11,1	OCP

TABLEAU V 1 : Synthèse du phosphate octocalcique : composition des produits obtenus.

Cette méthode nous a permis d'obtenir, à l'état pur et de façon reproductible, des quantités suffisantes de phosphate octocalcique bien cristallisé sous forme de fines plaquettes de symétrie triclinique, constituées par le pinacoïde {100} et allongées selon l'axe C (figure V 1).



FIGURE V 1 : Micrographie électronique de cristaux de phosphate octocalcique (X~~10~~.500).

Par microscopie électronique, nous avons déterminé une longueur et une largeur moyennes de ces cristallites, de 1 et 0,5 μ . Connaissant la densité du phosphate octocalcique, $d = 2,6$ (BROWN et al. -1962-), et sa surface spécifique de 30 m²/g, déterminée par ailleurs, nous avons calculé une épaisseur moyenne des cristallites de 0,02 μ soit d'une dizaine de mailles environ.

B . - ETUDE DE L'HYDROLYSE DU PHOSPHATE OCTOCALCIQUE :

Le produit de solubilité du phosphate octocalcique est très faible :

$$K_s \text{ 25}^\circ\text{C} = (\text{Ca})^8 \cdot (\text{H})^2 \cdot (\text{PO}_4)^6 = 1,56 \cdot 10^{-94} \text{ (MORENO et al. -1960-)}.$$

Toutefois, à la suite de réactions d'hydrolyse et de dismutation des ions phosphoriques passés en solution, ce phosphate présente une solubilité apparente plus grande : on note une dissolution préférentielle du phosphore, tandis que le produit solide résiduel devient de plus en plus riche en calcium.

Par analogie avec le comportement du phosphate dicalcique dihydraté dans les mêmes conditions, nous dirons que le phosphate octocalcique s'hydrolyse. Nous allons voir toutefois que le mécanisme de cette réaction est sensiblement différent :

1°/ Etude de la stabilité du phosphate octocalcique dans l'eau :

Nous avons étudié la dissolution du phosphate octocalcique par hydrolyse à diverses températures :

a) Protocole opératoire : 250 mg, soit environ $0,25 \cdot 10^{-3}$ mole de phosphate octocalcique, sont agités dans 150 ml d'eau pendant des temps différents à 30, 60, 80 et 95°C. Les produits solides résiduels et les solutions font l'objet d'analyses chimiques et de déterminations aux rayons X.

b) Les résultats expérimentaux obtenus sont consignés dans le tableau V 2.

* Ils montrent en particulier que :

. A 30°C, la réaction d'hydrolyse du phosphate octocalcique est lente. Toutefois, bien que l'analyse aux rayons X ne saisisse pas de différences dans le temps entre les produits solides résiduels, l'analyse chimique fait apparaître une dissolution préférentielle du phosphore, tandis que les produits solides deviennent de plus en plus riches en calcium.

. A 60 et surtout 80°C, le phosphate octocalcique évolue beaucoup plus rapidement. Par suite de la dissolution préférentielle du phosphore, la solution devient de plus en plus acide, et sa composition relative en calcium et phosphore tend vers celle du phosphate monocalcique. Parallèlement, le rapport Ca/P du produit solide augmente, mais on n'atteint pas la valeur du rapport Ca/P de l'hydroxylapatite. Les rayons X montrent par ailleurs que le phosphate octocalcique disparaît rapidement du solide résiduel ; il est remplacé par une apatite dont le radiogramme est semblable à celui de l'hydroxylapatite et dont la cristallinité croît dans le temps.

° C	Temps de contact	Solution				Produit solide	
		pH	Ca mg/l	P mg/l	Ca/P	Ca/P	Rayons X
0° C	4 h	7,06	8,5	7,2	1,2	1,73	OCP
	1 j	6,90	11,2	9,0	1,2	1,73	OCP
	3 j	6,94	11,1	10,0	1,0	1,74	OCP
	10 j	6,74	14,5	14,7	1,0	1,75	OCP
60° C	4 h	6,30	18,2	22,9	0,80	1,78	OCP
	1 j	5,22	37,2	55,5	0,67	1,92	HA
	3 j	5,18	38,4	59	0,65	1,98	HA
	10 j	5,16	45,3	67,8	0,67	2,02	HA
95° C	4 h	4,98	37,6	57,7	0,65	1,95	HA cristallinité
	1 j	4,98	45,0	68,2	0,66	2,01	HA croissante
	3 j	4,94	46,2	71,9	0,64	2,04	HA dans la série
	10 j	4,80	49,3	76,0	0,65	2,06	HA

TABLEAU V 2 : Hydrolyse du phosphate octocalcique. Compositions de la solution et du produit solide résiduel.

* Nous avons par ailleurs tenté de relier la disparition des diffractions caractéristiques du phosphate octocalcique à la composition chimique du produit solide résiduel, lors d'hydrolyses conduites à 60, 80 et 95°C.

Température	Temps de réaction	Ca/P	Rayons X
60° C	24 h	1,89	OCP
	26 h	1,89	OCP
	29 h	1,94	OCP traces
	32 h	1,94	OCP traces
	36 h	1,96	HA
	39 h	1,95	HA
80° C	3 h	1,91	OCP
	3 h 30	1,93	OCP traces
	4 h	1,94	HA
	4 h 30	1,96	HA
	5 h	1,97	HA
95° C	30 mn	1,86	OCP
	40 mn	1,90	OCP traces
	1 h	1,95	HA
	1 h 30	1,96	HA
	2 h	1,97	HA
	3 h	1,98	HA

TABLEAU V 3 : Disparition des réflexions caractéristiques du phosphate octocalcique et rapport Ca/P du produit solide résiduel.

Nous avons tout d'abord observé un élargissement des raies communes au phosphate octocalcique et à l'hydroxylapatite, puis la diminution d'intensité des réflexions à 18,8 - 9,50 - 9,11 Å caractéristiques du phosphate octocalcique, et leur disparition lorsque le rapport Ca/P du produit solide résiduel atteint une valeur voisine du rapport Ca/P du phosphate tricalcique. Le radiogramme devient alors identique à celui de l'hydroxylapatite.

c) Conclusions :

A la température ordinaire, l'hydrolyse du phosphate octocalcique est très lente et limitée. Elle n'est sensible à l'analyse en temps court qu'au-delà de 60°C. La solution devient alors de plus en plus acide et sa composition tend vers celle du phosphate monocalcique. Corrélativement le rapport Ca/P du produit solide croît, mais on n'atteint pas la composition de l'hydroxylapatite. Le radiogramme X du produit solide résiduel aux divers degrés d'avancement de la réaction, montre que les diffractions caractéristiques du phosphate

octocalcique diminuent progressivement d'intensité et disparaissent pour un produit de rapport Ca/P voisin de celui du phosphate tricalcique. Le radiogramme devient alors identique à celui de l'hydroxylapatite.

Or il convient de remarquer que, si le produit de rapport Ca/P = 1,92 pour lequel on n'observe plus les diffractions X caractéristiques du phosphate octocalcique était hétérogène, formé par exemple d'un mélange de phosphate octocalcique et d'hydroxylapatite, ou, à fortiori, d'une apatite moins basique, il devrait contenir au moins 50 % de phosphate octocalcique et présenter les diffractions caractéristiques de ce phosphate.

Le fait qu'il n'en soit pas ainsi, montre que ce produit n'est certainement pas un simple mélange. En conséquence son existence peut se concevoir :

(a) Soit en tant qu'entité chimique phosphate tricalcique hydraté, les produits intermédiaires étant alors constitués par des mélanges de phosphate octocalcique et de phosphate tricalcique hydraté d'une part, de phosphate tricalcique hydraté et d'hydroxylapatite par ailleurs.

(b) Soit en tant que produit dérivant du phosphate octocalcique par substitution d'un atome H par un ion Ca^{2+} , la neutralité électrique étant assurée par l'apparition d'un groupement hydroxyle OH, ainsi que l'implique la théorie lacunaire des apatites phosphocalciques :



Cette substitution qui peut affecter les deux atomes d'hydrogène du phosphate octocalcique, s'effectuant au hasard et progressivement, tous les produits intermédiaires de rapport Ca/P compris entre ceux du phosphate octocalcique et de l'hydroxylapatite, seraient possibles.

(c) Soit en tant que composé d'interstratification particulier entre phosphate octocalcique et hydroxylapatite dans le cadre de la théorie lamellaire des phosphates apatitiques.

Toutefois, les conditions du milieu d'hydrolyse variant de façon continue, on conçoit mal que le produit formé présente alternativement des feuilletts du type phosphate octocalcique et des feuilletts du type hydroxylapatite.

Nous ne retiendrons donc que les deux hypothèses (a) et (b) ci-dessus, entre lesquelles le comportement thermique différent des phosphates apatitiques nous a permis de trancher.

2°/ Action d'une résine échangeuse d'ions et du fluorure de calcium sur l'hydrolyse du phosphate octocalcique :

A la température ordinaire, l'hydrolyse du phosphate octocalcique est limitée. Nous avons tenté de provoquer une réaction plus poussée, en introduisant dans le milieu réactionnel soit une résine échangeuse d'ions, soit du fluorure de calcium.

a - Action d'une résine échangeuse d'ions :

Lorsqu'on met en présence de 250 mg de phosphate octocalcique, en suspension dans 150 ml d'eau à 30°C, un mélange de résine anionique sous forme Cl^- et cationique sous forme Na^+ , en quantité suffisante pour fixer tout le phosphore et le calcium contenus dans le phosphate, on observe une dissolution plus importante de celui-ci qu'en la seule présence d'eau.

ps	mg de Ca et P passés en solution						Solide résiduel		
	Restant en solution		Fixés par les résines		Total		Ca/P	Ca/P	Rayons X
	Ca	P	Ca	P	Ca	P			
h	1,85	2,25	1,08	1,16	2,93	3,41	0,86	1,79	OCP
j	1,13	3,31	3,53	1,95	4,66	5,26	0,89	1,82	- id -
j	0,61	4,41	6,30	8,21	6,91	6,62	1,05	1,83	- id -
j	0,56	6,55	12,50	4,08	13,06	10,63	1,23	1,86	- id -

TABLEAU V 4 : Action d'une résine échangeuse d'ions sur l'hydrolyse du phosphate octocalcique.

Cette dissolution n'est pas stoechiométrique ; le rapport des quantités de calcium et de phosphore dissous demeure inférieur au rapport Ca/P du phosphate octocalcique. En conséquence le produit solide résiduel devient de plus en plus basique (tableau V 4).

Une résine échangeuse d'ions peut donc provoquer l'hydrolyse du phosphate octocalcique à une température où cette réaction n'est normalement pas sensible.

b - Action du Ca F_2 :

Les fluorures sont connus pour leur affinité vis à vis des phosphates calciques qu'ils transforment en fluorapatite. Nous avons tenté de vérifier que

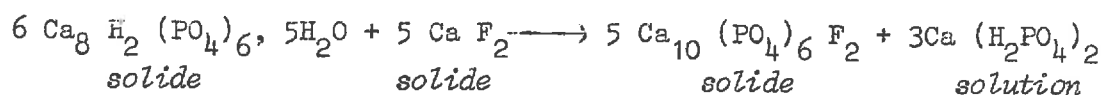
le fluorure de calcium possède la même action sur le phosphate octocalcique.

Dans ce but, nous avons fait réagir sur 250 mg de phosphate en suspension dans 150 ml d'eau à 30°C, du fluorure de calcium fraîchement précipité, en quantité suffisante pour le transformer en fluorapatite. Nous avons suivi dans le temps, la composition de la solution et du produit solide (tableau V 5).

Temps de réaction	Solution				Solide résiduel Rayons X
	pH	Ca mg/l	P mg/l	Ca/P	
4 h	6,70	15,5	14	0,96	OCP + Ca F ₂
1 j	6,20	24,1	28,5	0,85	Apatite + Ca F ₂
3 j	6,06	29,4	38,0	0,77	Apatite + Ca F ₂
10 j	5,38	31,4	42,5	0,74	Apatite + Ca F ₂

TABLEAU V 5 : Action de Ca F₂ sur l'hydrolyse du phosphate octocalcique.

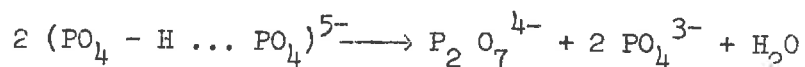
Nous avons ainsi observé une dissolution plus importante du phosphate octocalcique qu'en la seule présence d'eau, le rapport des quantités de calcium et de phosphore passées en solution traduisant une hydrolyse plus poussée du phosphate. Consécutivement, le phosphate octocalcique s'est transformé en une apatite que nous n'avons pu identifier avec certitude à la fluorapatite, car son radiogramme est mal résolu. Par analogie avec les conclusions de MONTEL (1956) relatives à l'action du Ca F₂ sur le phosphate tricalcique hydraté, nous interprétons nos observations sur la base de la transformation en fluorapatite, de l'apatite qui se forme par hydrolyse du phosphate octocalcique :



** L'hydrolyse du phosphate octocalcique, très limitée à 30°C, peut donc être induite par une élévation de température ou tout processus chimique qui provoque l'élimination des produits formés, du milieu réactionnel.

C. - COMPORTEMENT THERMIQUE DES PHOSPHATES APATITIQUES - NATURE DE L'APATITE FORMEE PAR HYDROLYSE DU PHOSPHATE OCTOCALCIQUE :

On considère actuellement que les apatites déficientes en calcium dérivent de l'hydroxylapatite, $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$, par substitution d'ions Ca^{2+} par des atomes H qui sont engagés dans des liaisons hydrogène entre groupements PO_4^{3-} adjacents. Effectivement GEE et DEITZ (1955), puis WINAND (1961), ont montré que le phosphate tricalcique hydraté, chauffé à une température inférieure à sa température de transition en phosphate tricalcique β , subit des modifications dans ses liaisons interatomiques, qui ne sont pas décelables aux rayons X mais qui se manifestent par l'apparition de groupements pyrophosphoriques selon :



De même, les ions phosphoriques acides du phosphate octocalcique (WINAND -1962-), des apatites de composition intermédiaire entre celles du phosphate octocalcique et du phosphate tricalcique hydraté d'une part (BERRY -1967-), ou celles du phosphate tricalcique hydraté et de l'hydroxylapatite par ailleurs (BERRY et LEACH -1967-), seraient transformés en pyrophosphates par chauffage.

Comme, de ce point de vue, le comportement thermique des divers phosphates est très différent, l'analyse des pyrophosphates formés par chauffage des produits d'hydrolyse du phosphate octocalcique, doit nous permettre de préciser leur nature et le mécanisme de cette réaction, à condition toutefois que ces apatites se comportent dans leur mélange comme si elles étaient seules.

1. - Protocole opératoire : Nous nous sommes inspirés du protocole proposé par WINAND (1961).

200 mg de phosphate, de mélanges de phosphates ou de produits d'hydrolyse sont chauffés pendant des temps différents à diverses températures. Le produit résultant est broyé et l'on en dissout 60 mg dans le minimum d'acide chlorhydrique 0,5 N. La solution est amenée à 10 ml.

Une partie aliquote de cette solution est percolée sur colonne de résine Dowex 1 x 8, 100-200 mesh, à la vitesse de 1 ml/mn. Cette résine retient simultanément les ions orthophosphoriques et pyrophosphoriques qui sont élués sélectivement :

- (a) - par deux fois 100 ml de HCl 0,05 N pour les ions orthophosphoriques,
- (b) - par deux fois 100 ml de HCl N pour les ions pyrophosphoriques.

Les pyrophosphates des percolats (b) sont ensuite hydrolysés en orthophosphates, en présence de 5 ml de HCl 10 %, par chauffage à 90°C pendant 1 h 30.

La concentration en phosphore des percolats est enfin déterminée grâce à l'une ou l'autre des méthodes signalées au chapitre II. Les résultats sont exprimés en pourcentage de phosphore sous forme d'ions pyrophosphoriques.

2°/ Etude du comportement thermique des phosphates calciques apatitiques :

Nous avons, dans une première étape, analysé les comportements thermiques du phosphate octocalcique, du phosphate tricalcique hydraté et de l'hydroxylapatite, et comparé nos résultats à ceux obtenus par les auteurs.

a - Phosphate octocalcique :

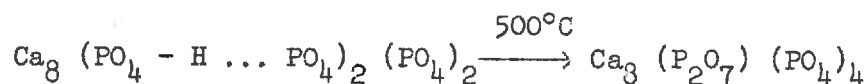
* Si l'on soumet ce phosphate à l'action de la chaleur, il apparaît dans sa structure des groupements pyrophosphoriques. A une température donnée, le taux de pyrophosphates prend une valeur limite qui est d'autant plus grande et rapidement atteinte que la température est plus élevée. La figure V 2 montre que cette valeur limite est certainement obtenue, quelle que soit la température, au bout de 24 heures de chauffage.

* Si l'on soumet à présent, pendant 24 heures, du phosphate octocalcique à l'action de températures de plus en plus élevées, on constate (figure V 3) que le taux de groupements pyrophosphoriques formés croît rapidement quand la température s'élève, passe par un maximum de 33,6 % entre 500 et 600°C et diminue légèrement au-delà.

Corrélativement, le radiogramme du produit subit un certain nombre de modifications :

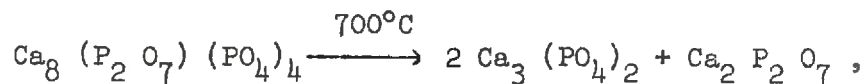
- à la suite d'un chauffage à 100°C, il demeure identique à celui du phosphate octocalcique séché sous vide P_2O_5 ,
- à 150°C, les raies à 18,8 - 9,50 - 9,11 Å diminuent d'intensité, tandis qu'apparaissent deux raies nouvelles à 16,1 et 8,75 Å ,
- entre 200 et 600°C, le radiogramme du produit chauffé devient semblable à celui de l'hydroxylapatite. Les paramètres paraissent être les mêmes, mais les raies sont trop larges pour permettre leur détermination précise.
- à 700, 800 et 900°C, les rayons X montrent l'existence de deux phases dans le produit chauffé : du phosphate tricalcique β et, en quantité moindre, du pyrophosphate β .

** Nos observations sont en accord avec les conclusions de WINAND (1962) :
 . Par chauffage à 200°C, la structure du phosphate octocalcique, initialement triclinique, devient hexagonale apatitique. Dans cette structure, les groupements phosphoriques acides se transforment progressivement en pyrophosphates selon :



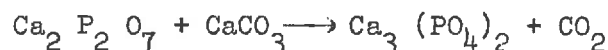
le taux maximum de pyrophosphates susceptibles de se former sur la base de cette équation, est de 33,3 %.

. A 700°C, le produit se décompose en phosphate tricalcique β et pyrophosphate β :



sans modification du taux de pyrophosphates.

Ce mécanisme implique que le taux de pyrophosphates demeure constant au-delà de 500°C. Le fait que nous notions une légère diminution de ce taux au-dessus de 600°C, n'est pas forcément en contradiction avec le schéma réactionnel proposé par WINAND. Le phosphate octocalcique initial contient en effet des traces de CaCO_3 qui, ainsi que l'ont montré HERMAN et al. (1961) est susceptible de réagir à ces températures sur les groupements phosphoriques formés, pour donner du phosphate tricalcique β , selon :



En outre, il n'est pas exclu que, en cours de synthèse, le phosphate octocalcique ait subi un début d'hydrolyse.

b - Phosphate tricalcique hydraté :

* De même le taux de pyrophosphates formés par chauffage du phosphate tricalcique hydraté atteint une valeur limite, à une température donnée, d'autant plus vite que cette température est plus élevée (figure V 2).

* Cette valeur limite croît lorsqu'on augmente la température, passe par un maximum de 17,0 % entre 500 et 600°C, puis chute brusquement à zéro lorsque la température de transition phosphate tricalcique hydraté \rightarrow phosphate tricalcique β est atteinte (figure V 3).

* Jusqu'à 600°C, les radiogrammes des produits chauffés demeurent identiques à celui du phosphate tricalcique hydraté initial. Au-delà, le phosphate tricalcique hydraté se transforme en phosphate tricalcique β , dont le radiogramme est différent.

** Nos résultats sont en accord avec le schéma réactionnel proposé par WINAND (1961) pour la déshydratation du phosphate tricalcique hydraté :

- De 100 à 500°C, le chauffage provoque l'apparition de groupements pyrophosphoriques avec élimination d'eau :

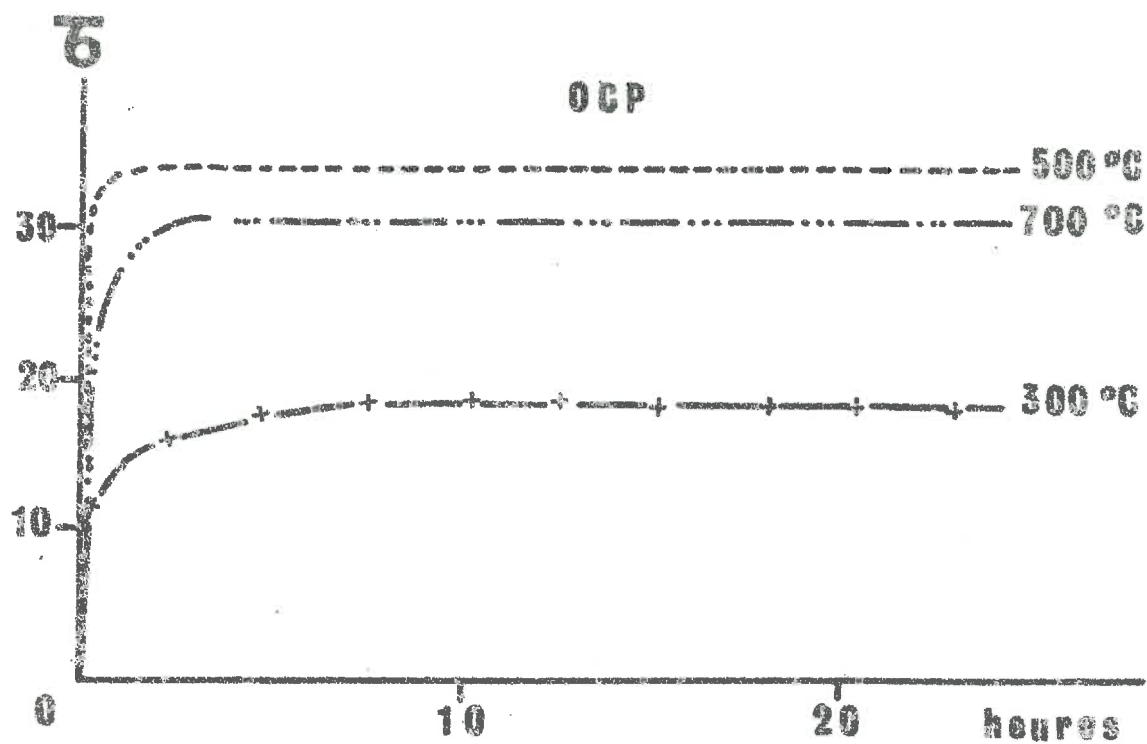
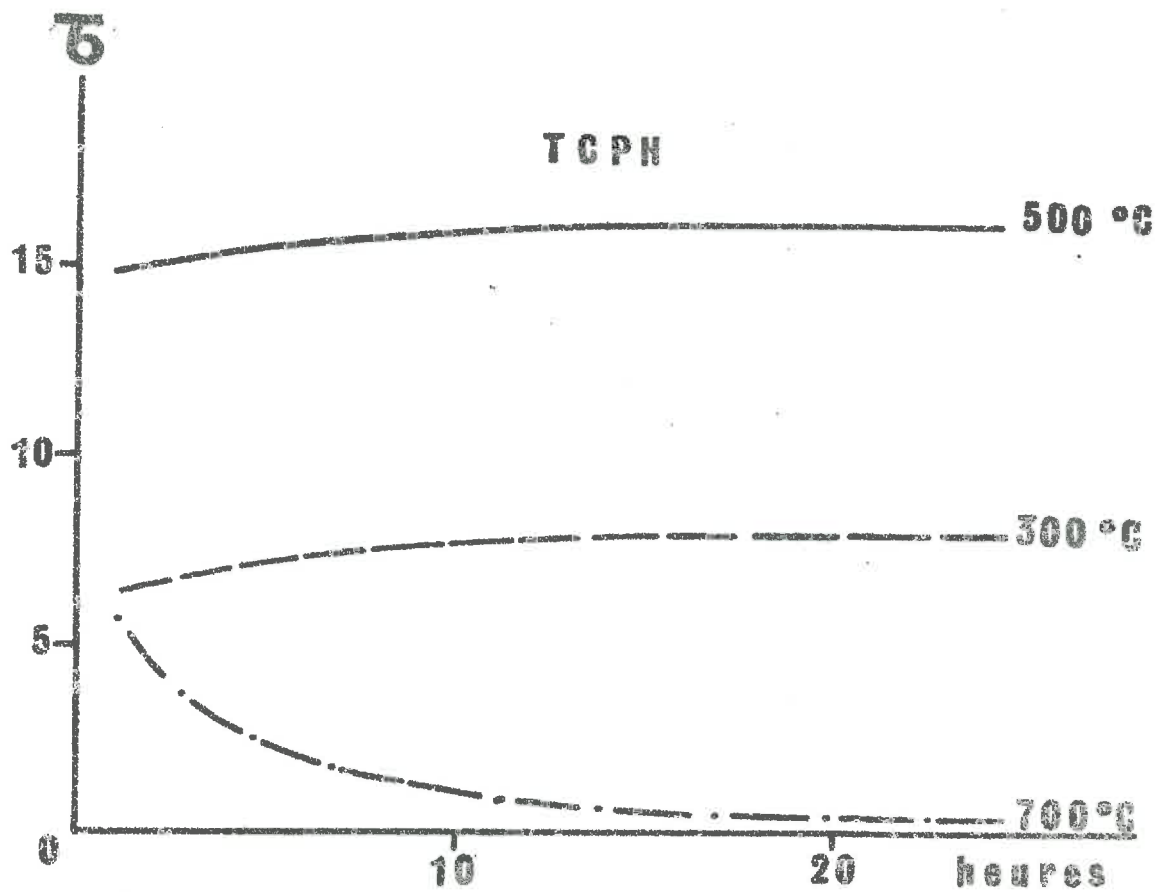


FIGURE V 2 : Variation dans le temps du taux de pyrophosphates formés par chauffage à diverses températures, du phosphate octocalcique et du phosphate tricalcique hydraté.

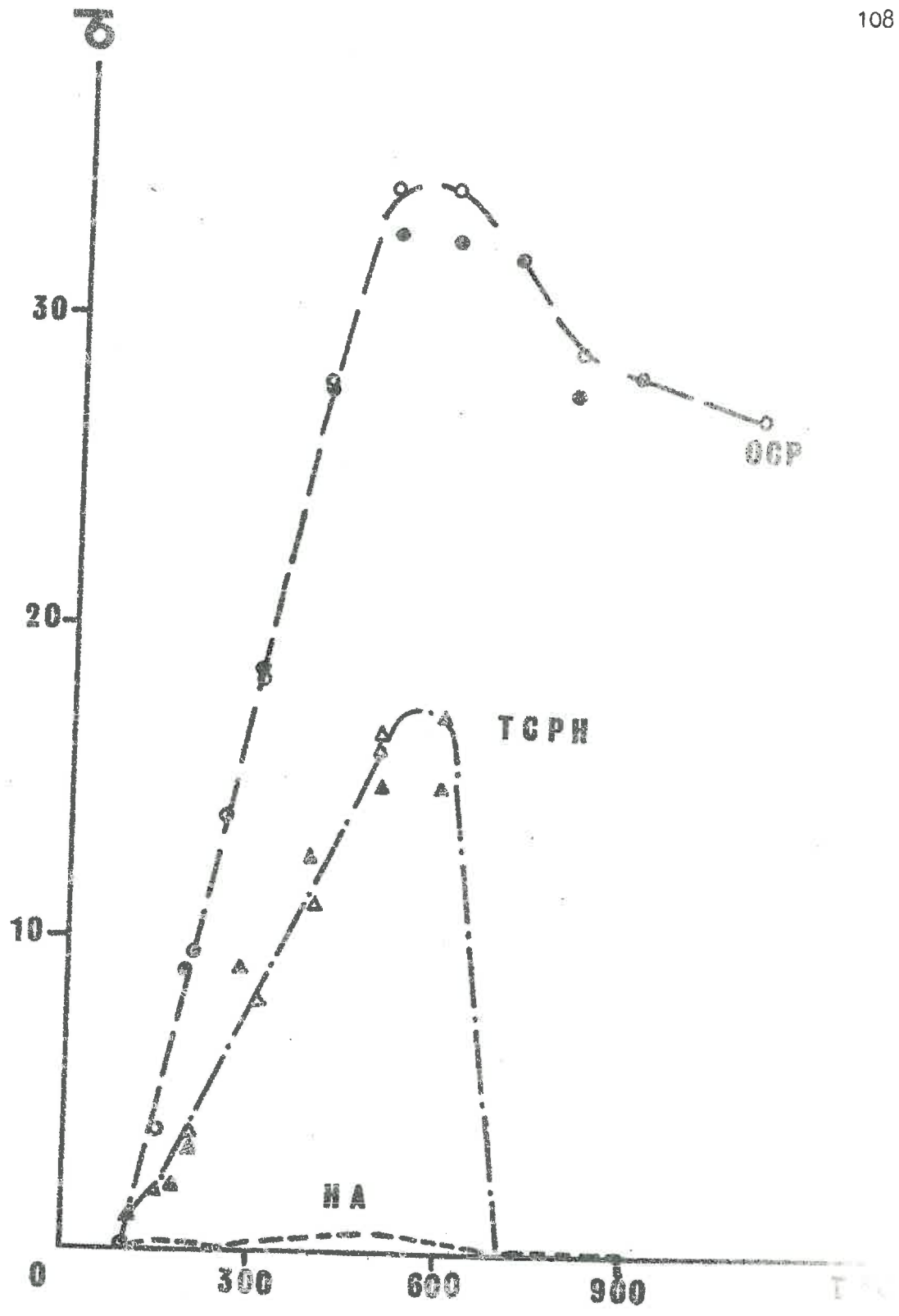
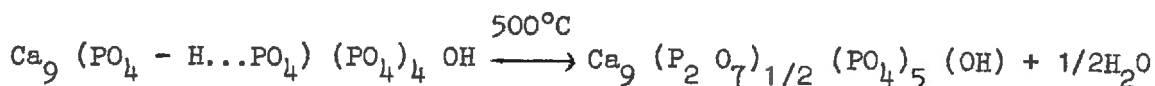
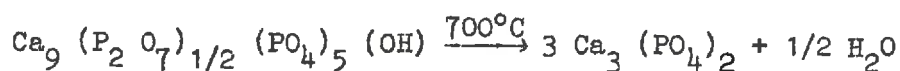


FIGURE V 3 : Variation du taux de pyrophosphates formés par chauffage du phosphate octocalcique, du phosphate tricalcique hydraté et de l'hydroxylapatite à diverses températures (les résultats obtenus par WINAND sont indiqués par les ronds et les triangles pleins).



réaction qui implique un taux maximum de pyrophosphates de 16,7 %.

- Au-delà de 700°C, on provoque la déshydroxylation du phosphate qui s'accompagne d'un remaniement structural et de la disparition des groupements pyrophosphoriques :



c - Hydroxylapatite :

La structure de l'hydroxylapatite ne comporte pas de liaison hydrogène entre groupements PO_4^{3-} ; le chauffage ne doit donc pas faire apparaître de groupements $\text{P}_2 \text{O}_7^{4-}$.

Nous observons pratiquement un taux de pyrophosphates de 0,3 % (figure V 3), que nous attribuons au fait que l'apatite de synthèse utilisée, de rapport $\frac{\text{Ca}}{\text{P}} = 2,13$, est légèrement déficiente en calcium.

d - Etude du comportement thermique de mélanges de phosphates apatitiques :

Nous avons par ailleurs vérifié que, vis à vis de la formation de pyrophosphates, ces apatites phosphocalciques se comportent dans leur mélange comme si elles étaient seules.

Pour ce faire, nous avons mesuré le taux de pyrophosphates formés par chauffage pendant 24 heures à 500 et 700°C, de mélanges en parties égales de :

Phosphate octocalcique + Phosphate tricalcique hydraté
 Phosphate octocalcique + Hydroxylapatite
 Phosphate tricalcique hydraté + Hydroxylapatite

La comparaison des résultats expérimentaux obtenus et des taux théoriques, calculés sur la base de la composition du mélange et du taux de pyrophosphates apparaissant dans ces phosphates lorsqu'ils sont seuls (tableau V 6), montre que leur comportement thermique n'est pas affecté par le mélange.

Mélanges	Taux de pyrophosphates à			
	500°C		700°C	
	Mesuré	Calculé	Mesuré	Calculé
OCP + TCPH	25,0 %	25,4 %	17,6 %	18,4 %
OCP + HA	16,8 %	17,6 %	15,2 %	16,4 %
TCPH + HA	8,2 %	8,6 %	1,8 %	2,0 %

TABLEAU V 6 : Taux de pyrophosphates formés par chauffage à 500 et 700°C, de mélanges de phosphates apatitiques.

3°/ Etude du comportement thermique des produits d'hydrolyse du phosphate octocalcique :

Les résultats précédents montrent que le phosphate tricalcique hydraté a un comportement thermique différent de ceux du phosphate octocalcique et de l'hydroxylapatite. Ceci doit nous permettre de l'identifier dans les produits d'hydrolyse du phosphate octocalcique, et de choisir entre les hypothèses (a) et (b) précédemment formulées, sur la nature de ces produits.

Nous avons donc fait subir aux résidus solides d'hydrolyse du phosphate octocalcique à 30 et 60°C, un chauffage de 24 heures à 500 et 700°C ; nous avons déterminé ensuite le taux de pyrophosphates formés.

Temps	Hydrolyse à 30° C			Hydrolyse à 60° C		
	$\frac{\text{Ca}}{\text{P}}$	Taux de pyrophosphates		$\frac{\text{Ca}}{\text{P}}$	Taux de pyrophosphates	
		500°C	700° C		500° C	700° C
0	1,73	33,6	31,9	1,73	33,6	31,9
4 h	1,73	32,8	31,2	1,78	29,4	27,2
1 j	1,73	33,2	32,0	1,92	18,5	17,4
3 j	1,74	31,0	28,5	1,98	12,2	10,9
10 j	1,75	30,6	29,2	2,02	12,0	10,2

TABLEAU V 7 : Taux de pyrophosphates formés lors du chauffage des produits d'hydrolyse du phosphate octocalcique.

Les résultats expérimentaux obtenus (tableau V 7) font apparaître que :

- Pour un produit intermédiaire donné, le taux de pyrophosphates ne diminue que faiblement entre 500 et 700°C. Or, dans le contexte de l'hypothèse (a), le produit de rapport Ca/P = 1,92 par exemple, devrait être constitué de phosphate tricalcique hydraté pratiquement pur ; son taux de pyrophosphates devrait donc s'annuler à 700°C. Il devrait en être de même pour les produits de rapports Ca/P supérieurs, s'ils étaient constitués d'un mélange de phosphate tricalcique hydraté et d'hydroxylapatite. Les variations observées du taux de pyrophosphates entre 500 et 700°C excluent donc l'existence du phosphate tricalcique hydraté dans les résidus solides étudiés. Ceci nous amène à conclure que les produits d'hydrolyse dérivent du phosphate octocalcique par substitution des atomes d'hydrogène par des ions Ca^{2+} .

- Par ailleurs, au fur et à mesure que l'hydrolyse progresse, le taux de pyrophosphates à 500°C décroît linéairement en fonction du rapport Ca/P du produit formé (figure V 4). Cette décroissance linéaire et l'équation de la droite obtenue impliquent l'existence d'une seule série continue de composés de formule générale : $\text{Ca}_{8+x} (\text{PO}_4 - \text{H} \dots \text{PO}_4)_{2-x} (\text{PO}_4)_{2+2x} (\text{OH})_x$. Ce résultat est en accord avec les conclusions de WINAND (1971) relatives à des apatites déficientes en calcium préparées par d'autres méthodes.

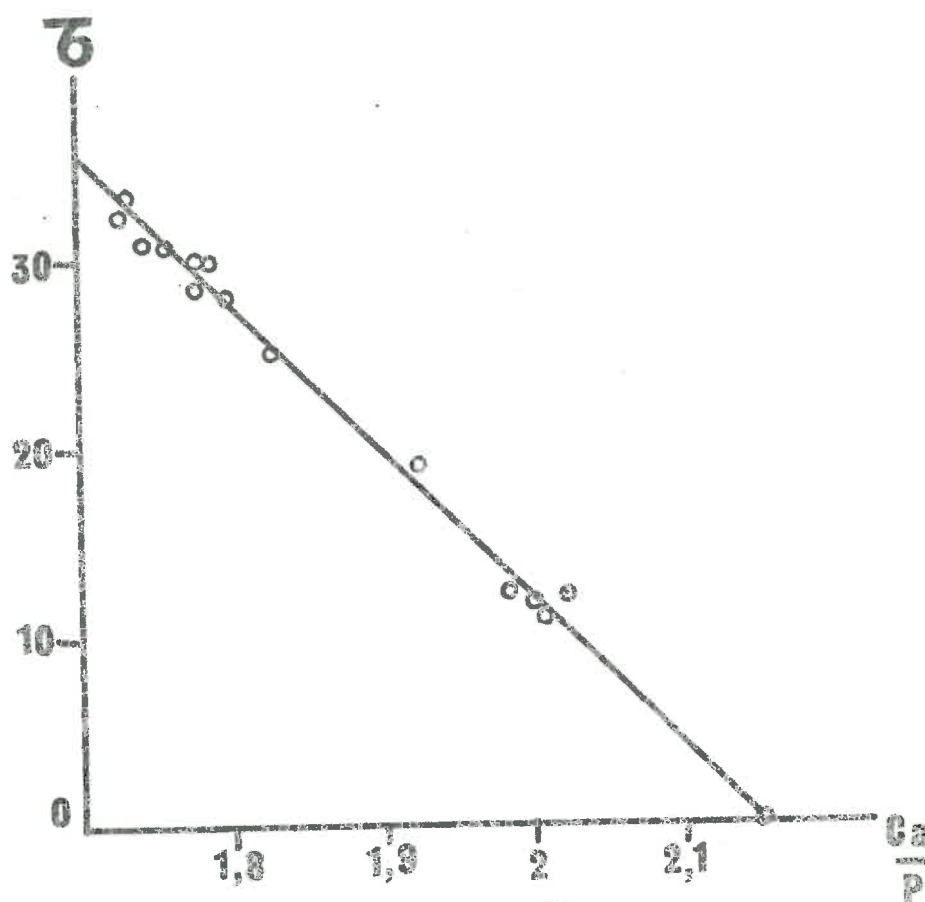
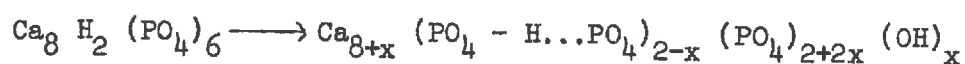


FIGURE V 4 : Variations du taux de pyrophosphates à 500°C en fonction du rapport Ca/P.

La substitution $\text{Ca} \rightarrow \text{H}$ dans les produits d'hydrolyse du phosphate octocalcique doit donc se faire de façon progressive. De plus l'analyse aux rayons X nous permet d'affirmer que, au moins jusqu'à un produit de rapport $\text{Ca/P} = 1,92$, cette substitution se fait au hasard. En effet, s'il n'en était pas ainsi, la structure du phosphate octocalcique et les diffractions caractéristiques auxquelles elle donne naissance, ne devraient pas disparaître pour un tel produit.

Les produits d'hydrolyse du phosphate octocalcique dérivent donc de ce phosphate par substitution progressive et au hasard des atomes d'hydrogène engagés dans des liaisons hydrogène entre groupements PO_4 , par des ions Ca^{2+} , la neutralité électrique étant assurée par l'apparition d'un nombre égal de groupements hydroxyles, selon :

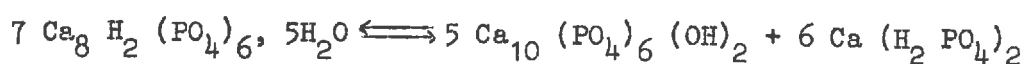


x étant susceptible de prendre toute valeur comprise entre 0 et 2.

4°/ Conclusions - Mécanisme de la réaction d'hydrolyse du phosphate octocalcique :

Nous avons vu qu'à la température ordinaire, l'hydrolyse du phosphate octocalcique est lente et limitée, mais qu'une augmentation de température suffit pour la provoquer ; on note alors une acidification de la solution dont la composition tend vers celle du phosphate monocalcique, tandis que le produit solide s'enrichit en calcium.

Nous interprétons globalement cette action de la température, en écrivant que la transformation du phosphate octocalcique en hydroxylapatite par hydrolyse est une réaction équilibrée :



étant bien entendu que le produit formé à l'équilibre n'est pas un simple mélange d'hydroxylapatite et de phosphate octocalcique, mais résulte de la substitution progressive et au hasard, des atomes H du phosphate octocalcique par des ions Ca^{2+} . Cette transformation est peu sensible à la température ordinaire mais elle peut être provoquée par tout processus physique ou chimique qui entraîne l'élimination de l'un des produits du milieu réactionnel.

. Ainsi une résine échangeuse d'ions, en fixant les ions Ca^{2+} ou $\text{H}_2 \text{PO}_4^-$ du phosphate monocalcique passé en solution, peut provoquer une hydrolyse plus poussée du phosphate octocalcique, cette action étant toutefois moins prononcée qu'avec le phosphate dicalcique dihydraté.

. De même le fluorure de calcium provoque la transformation rapide, dès la température ambiante, du phosphate octocalcique en fluorapatite.

On peut penser que le carbonate de calcium, en réagissant sur le phosphate monocalcique passé en solution, peut de même provoquer la transformation du phosphate octocalcique en apatite plus basique.

D. - ETUDE DE L'EVOLUTION DU PHOSPHATE OCTOCALCIQUE EN PRESENCE DE CaCO_3 :

Nous avons montré dans le chapitre précédent, que l'action du carbonate de calcium sur le phosphate dicalcique dihydraté met en jeu au moins deux étapes successives, avec formation du stade intermédiaire phosphate octocalcique dont l'évolution ultérieure est le processus limitant la transformation rapide du phosphate initial en apatite plus basique.

De façon à analyser cette dernière étape, nous avons fait réagir sur le phosphate octocalcique, des quantités suffisantes de CaCO_3 pour le transformer en hydroxylapatite. Remarquons d'ailleurs ici que la méthode de synthèse du phosphate précédemment décrite, présente l'intérêt de donner un produit ayant des caractéristiques identiques à celles de l'octophosphate qui se forme au cours des réactions entre phosphate monocalcique ou dicalcique et CaCO_3 . Des essais préliminaires nous ont en effet montré que le produit issu d'une autre méthode de synthèse, celle de BROWN et al. (1957) par exemple, manifeste une réactivité différente.

Nous avons effectué deux types d'expériences :

- les unes, en temps long, nous ont permis d'étudier, à diverses températures, l'évolution de la composition de la solution et l'identité des produits formés,
- les autres visaient à apprécier, grâce au dégagement de CO_2 , la vitesse de la réaction, l'action de la température et des proportions des réactifs sur cette vitesse. A cause des exigences propres au dispositif expérimental utilisé, ce sont nécessairement des expériences en temps court.

1°/ Réaction phosphate octocalcique - CaCO_3 : études de la composition de la solution et de la nature des produits formés.

Lorsqu'on fait réagir à 30, 60 et 80°C, 50 mg de CaCO_3 sur 250 mg de phosphate octocalcique en suspension dans 150 ml d'eau, on constate que :

- La concentration en phosphore de la solution demeure très inférieure à ce qu'elle était au cours de l'hydrolyse du phosphate octocalcique en l'absence de CaCO_3 (tableau V 8). Cette action du CaCO_3 sur la solubilité apparente du phosphate octocalcique explique, sans qu'il soit nécessaire de faire appel à un autre mécanisme, la faible solubilité du phosphore que l'on observe généralement en sol calcaire.

- La concentration en calcium, de 15 à 20 mg/l, paraît être sous la dépendance du CaCO_3 du solide résiduel.

- La presque totalité du P et du Ca se retrouve donc dans le produit solide, dont le rapport Ca/P est égal, à la précision des dosages près, à celui des réactifs.

	Temps heures	Solution		Solide résiduel			
		Ca mg/l	P mg/l	Ca/P	CaCO ₃ %	Ca/P corrigé	Rayons X
30°C	4	15,8	0,2	2,13	16,8	1,72	OCP + CaCO ₃
	24	16,1	0,4	2,15	16,4	1,75	- id -
	72	16,9	0,3	2,13	16,7	1,73	- id -
	240	20,3	0,2	2,14	15,6	1,75	- id -
60°C	4	15,7	0,4	2,17	16,1	1,76	OCP + CaCO ₃
	24	16,5	0,8	2,16	15,2	1,77	- id -
	72	20,2	1,0	2,13	14,2	1,79	- id -
	240	20,3	1,4	2,14	12,0	1,81	OCP + Apatite + CaCO ₃
80°C	4	15,3	0,3	2,13	14,5	1,78	OCP + CaCO ₃
	24	14,5	0,8	2,12	12,8	1,81	OCP + Apatite + CaCO ₃
	72	14,7	1,4	2,17	10,4	1,86	OCP + Apatite + CaCO ₃
	240	17,8	2,3	2,15	5,3	2,02	Apatite

TABLEAU V 8 : Réaction phosphate octocalcique - CaCO₃. Résultats des analyses chimiques et radiocristallographiques.

Le rapport Ca/P après correction pour le CaCO₃ résiduel, demeure constant à 30°C et égal à celui du phosphate octocalcique initial. A température supérieure, il croît dans le temps mais demeure inférieur à celui des produits solides de l'hydrolyse du phosphate octocalcique seul. Il semble donc que le carbonate de calcium retarde l'évolution du phosphate octocalcique vers des formes plus basiques.

Les rayons X confirment ceci : à 60°C par exemple, le phosphate octocalcique est toujours présent dans le milieu après dix jours de réaction, alors qu'en l'absence de carbonate, sa transformation en apatite est complète au bout d'un jour. Mais, ici aussi, les diffractions caractéristiques de l'octophosphate disparaissent quand le rapport Ca/P du produit formé excède celui du phosphate tricalcique.

2°/ Etude du dégagement de CO₂ :

Nous avons enregistré le dégagement de CO₂ correspondant à la réaction, à diverses températures, de 0,2 g de CaCO₃ sur 1 g de phosphate octocalcique en suspension dans 150 ml d'eau.

A la température ordinaire, ce dégagement est très lent. Il ne devient sensible à l'analyse en temps court, qu'au-delà de 60°C (figure V 5). Il se fait alors en deux étapes et avec une vitesse d'autant plus grande que la température est plus élevée.

- La première étape est rapide, mais elle correspond à la décomposition d'une quantité de CaCO₃ faible par rapport à la quantité introduite. La vitesse maximum V_m est d'autant plus grande et atteinte au bout d'un temps \bar{t}_m d'autant plus court que la température est plus élevée (tableau V 9). La dispersion des points expérimentaux est toutefois trop grande pour qu'il soit possible d'en tirer une loi générale.

L'allure de la courbe de dégagement au cours de cette période de la réaction, fait par ailleurs penser à un phénomène de germination.

T° C	V_m ml / mn	\bar{t}_m mn	k ml. h ^{-1/2}
60	4,7	100	0,8
70	32,5	50	1,2
-	25,4	55	1,1
75	52,8	48	1,5
80	64,6	45	2,1
-	63,6	40	2,1
85	82,2	36	2,8
-	103	34	2,9
-	73,7	30	2,7
90	93	34	3,9
95	139,5	28	5,3
-	115	25	5,3
-	128	30	5,4

TABLEAU V 9 : Réaction phosphate octocalcique - CaCO₃. Variations de V_m , \bar{t}_m et k avec la température.

- Au cours de la deuxième étape, beaucoup plus lente, le volume de CO₂ dégagé varie proportionnellement à la racine carrée du temps. La pente k de la partie linéaire des courbes de dégagement ainsi exprimées, croît avec la température (tableau V 9).

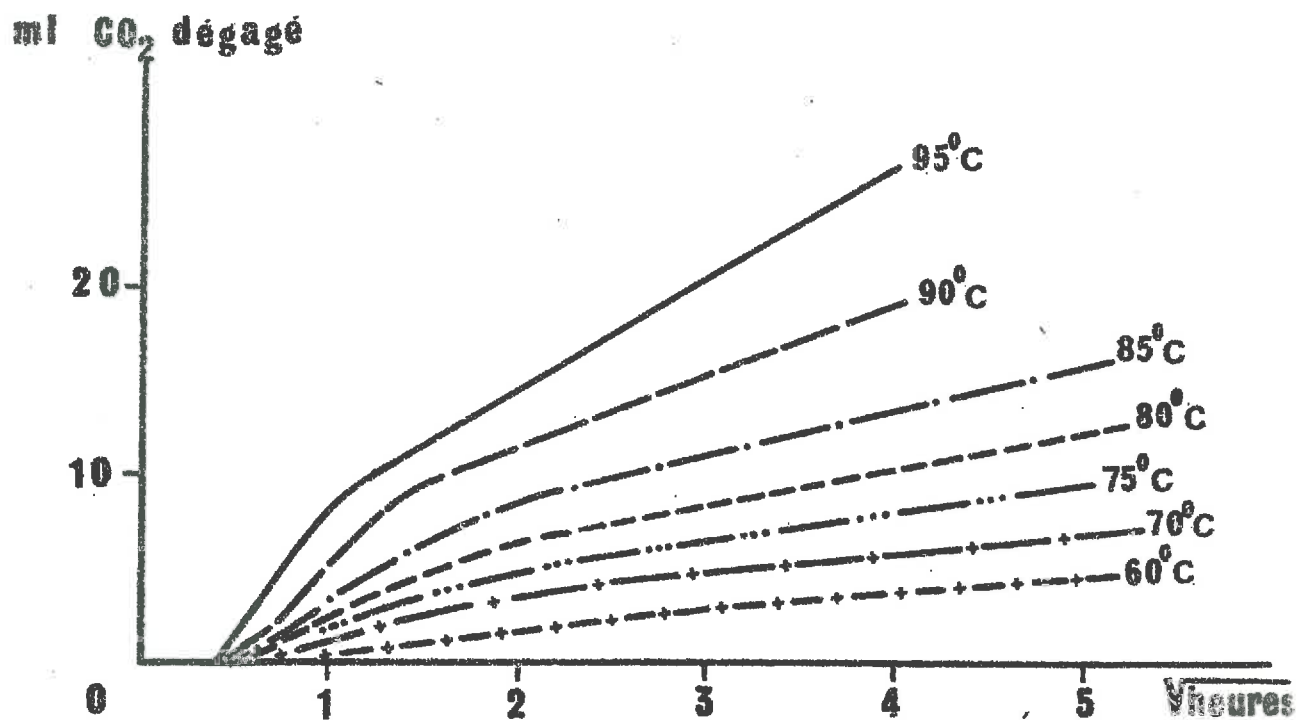


FIGURE V 5 : Variations du volume de CO₂ dégagé en fonction de la racine carrée du temps, au cours de la réaction phosphate octocalcique - CaCO₃ à diverses températures.

A une température donnée, la pente k est en outre proportionnelle à la quantité de phosphate octocalcique mis en expérience, ainsi que le montrent les résultats suivants obtenus à 85°C :

O C P g.	CaCO ₃ g.	k ml. h ^{-1/2}
1,5	0,2	4,5
1	0,2	2,8
0,5	0,2	1,6
1	0,1	3,0
1	0,4	2,6

Elle est par contre pratiquement indépendante de la quantité de CaCO₃.

3°/ Premières conclusions :

La décomposition observée du CaCO₃ implique l'existence en solution d'ions H₂ PO₄⁻ provenant de l'hydrolyse du phosphate octocalcique. La réaction du carbonate de calcium sur le phosphate octocalcique fait donc nécessairement intervenir l'hydrolyse préalable de celui-ci.

Cette réaction est très lente à la température ordinaire ; elle ne devient sensible à l'analyse qu'au-delà de 60°C. Elle se fait alors en deux temps : un premier temps rapide mais limité où l'allure du dégagement de CO₂ fait penser à un phénomène de germination, et un deuxième temps plus lent durant lequel le dégagement gazeux est proportionnel à la racine carrée du temps.

Consécutivement le produit solide devient de plus en plus basique ; les diffractions X caractéristiques du phosphate octocalcique diminuent d'intensité et disparaissent pour une composition voisine de celle du phosphate tricalcique. La concentration en phosphore de la solution, pour sa part, demeure très faible.

Tout se passe donc comme s'il y avait hydrolyse du phosphate octocalcique, le carbonate de calcium réagissant sur le phosphate monocalcique passé en solution.

L'évolution du phosphate octocalcique est toutefois plus lente qu'en l'absence de CaCO₃ qui paraît stabiliser ce phosphate. Nous pensons que ceci tient au fait que la transformation du phosphate octocalcique en apatite plus basique, au cours de laquelle intervient une substitution progressive Ca → H, relève en réalité d'un mécanisme plus complexe que ne le laisse apparaître le simple équilibre chimique que nous avons proposé pour rendre globalement compte de la réaction.

4° / Mécanisme de la réaction du CaCO₃ sur le phosphate octocalcique :

L'interprétation des résultats précédents nous a permis d'aller plus loin dans la connaissance du mécanisme de cette réaction.

* Nous avons tout d'abord fait l'hypothèse que la substitution Ca²⁺ → H⁺ intéresse dans un premier temps la surface des cristaux de phosphate octocalcique, puis se déplace en profondeur, l'atome substitué migrant vers la périphérie et l'ion substituant migrant en sens inverse. Ce mécanisme implique donc la diffusion des réactifs à travers une couche de produit limitée par la surface plane du cristal.

Les développements théoriques propres à ce mode de diffusion exigent que, en régime diffusionnel, la quantité de réactif qui diffuse, donc de produit formé, soit proportionnelle à la racine carrée du temps :

$$m = k \sqrt{t} \quad , \quad \text{avec } k = \sqrt{2 \cdot D \cdot \rho \cdot C \cdot S^2}$$

D = coefficient de diffusion, ρ = poids spécifique du produit formé.

C = concentration de l'ion diffusant, à l'extérieur du cristal.

S = surface à travers laquelle se fait la diffusion.

Dans le cas présent, les ions H^+ migreraient vers la périphérie puis passeraient en solution et réagiraient sur $CaCO_3$. Cette réaction étant rapide, le dégagement de CO_2 qui en résulte, devrait obéir à la même loi.

* Effectivement, après une période d'induction où la vitesse est rapide et qui correspond peut-être à la formation d'une couche superficielle de produit, le dégagement de CO_2 varie linéairement en fonction de la racine carrée du temps.

La pente k de la droite représentative est par ailleurs proportionnelle à la quantité de phosphate octocalcique mis en expérience, c'est-à-dire à la surface S à travers laquelle se fait la diffusion, ainsi que le veut la relation :
 $k = S \cdot \sqrt{2 D \cdot \rho \cdot c}$.

Ces résultats justifient donc à posteriori l'hypothèse faite sur le mécanisme de la réaction étudiée, donc les développements théoriques que nous lui avons appliqués.

En outre la pente k de la droite représentative varie avec la température selon une loi telle que :

$$\text{Log } k = a - \frac{b}{T} \quad (\text{figure V 6}).$$

a et b = constantes, T = température absolue.

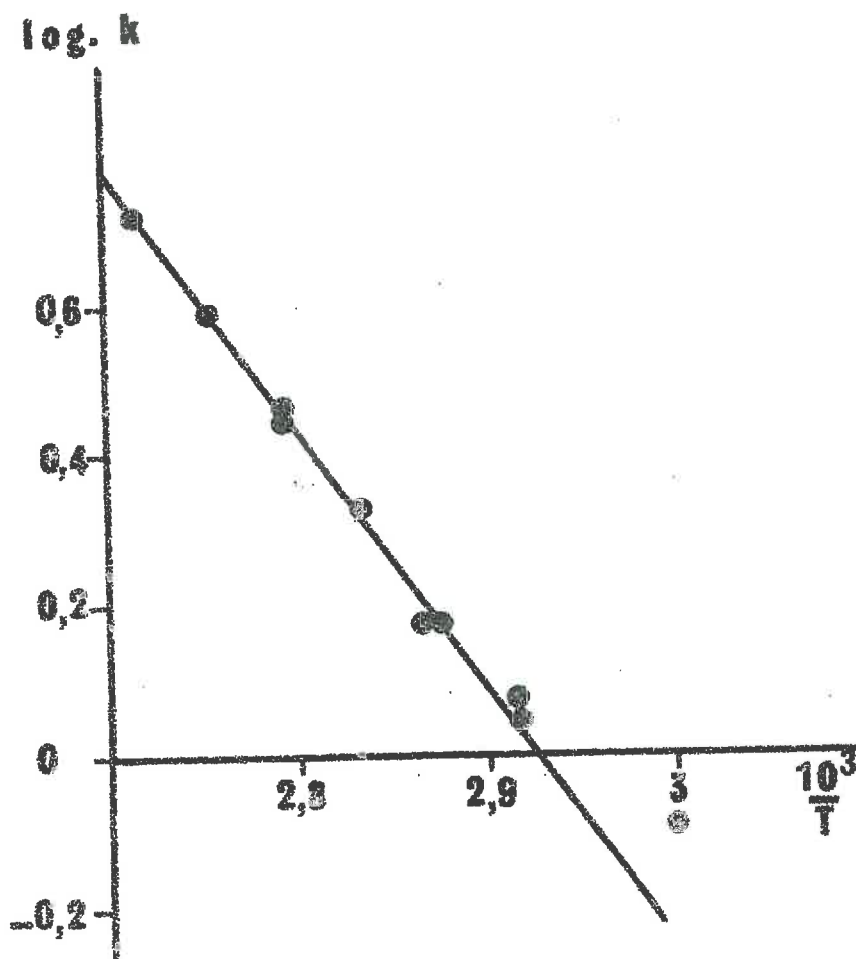


FIGURE V 6 : Variations de k avec la température.

Ceci implique que le phénomène de diffusion exige une énergie d'activation préalable E telle que :

$$k = A. e^{-\frac{E}{RT}}$$

Nous avons déterminé $E = 15,5 \text{ Kcal. mole}^{-1}$

A l'issue de cette étude, nous pensons que la réaction du CaCO_3 sur le phosphate octocalcique procède par substitution progressive des atomes d'hydrogène que comporte la structure de ce phosphate, par des ions Ca^{2+} provenant du CaCO_3 ; la neutralité électrique de la maille est assurée par l'apparition d'un nombre égal de groupements hydroxyles selon un mécanisme qui demeure à préciser. Ce phénomène, très lent, implique une énergie d'activation de 15,5 Kcal par ion substitué.

CHAPITRE VI

ETUDE PHYSICO-CHIMIQUE DES APATITES FORMÉES

Les produits stables de l'évolution des phosphates solubles sont des apatites, parmi lesquelles nous avons été amenés à distinguer deux groupes :

- les apatites provenant de l'évolution des phosphates dicalcique et octocalcique, par hydrolyse ou par réaction avec CaCO_3 ,
- les apatites formées par double décomposition entre phosphate d'ammonium ou de potassium et CaCO_3 .

A. - APATITES FORMÉES PAR EVOLUTION DES PHOSPHATES DICALCIQUE ET OCTOCALCIQUE :

Nous avons vu dans les chapitres précédents que la transformation du phosphate dicalcique dihydraté en phosphate octocalcique est rapide dès la température ordinaire, mais que l'évolution ultérieure de celui-ci est très lente et ne devient sensible en temps court qu'au-delà de 60°C .

1°/ Analyses chimique et radiocristallographique :

Les résultats des analyses chimique et radiocristallographique montrent que l'on n'obtient pas toutefois l'hydroxylapatite stoechiométrique mais des apatites de composition intermédiaire entre celles du phosphate octocalcique et de l'hydroxylapatite. Ces apatites dérivent de l'octophosphate par substitution progressive des atomes d'hydrogène par des ions Ca^{2+} , mais elles sont différentes du phosphate tricalcique hydraté.

En outre, dans les apatites issues de réactions entre phosphate et carbonate de calcium, l'analyse chimique montre l'existence d'une certaine quantité de carbonates qui, exprimée sous forme de CaCO_3 , peut représenter 4 à 6 % du poids du produit. Les rayons X ne décèlent pas cependant de carbonate de calcium résiduel, sous forme de calcite ou de toute autre variété minéralogique.

Dans tous les cas, les diffractions X caractéristiques du phosphate octocalcique disparaissent quand le rapport Ca/P du phosphate calcique formé excède celui du phosphate tricalcique. Sur les apatites formées par évolution du phosphate octocalcique à 80°C , il est possible de déterminer avec une bonne

précision les distances réticulaires :

$$d_{004} = 1,720 \text{ \AA} \quad \text{et} \quad d_{213} = 1,842 \text{ \AA} ,$$

donc les paramètres :

$$c = 6,88 \text{ \AA} \quad \text{et} \quad a = 9,45 \text{ \AA} ,$$

en supposant leur maille hexagonale.

Ces paramètres demeurent constants quel que soit le rapport Ca/P du produit. Ils ont par ailleurs la même valeur que l'apatite soit obtenue par hydrolyse des phosphates dicalcique et octocalcique ou par réaction de ces phosphates sur CaCO_3 .

Le paramètre a est légèrement supérieur à celui de l'hydroxylapatite, ce qui est conforme aux observations de TRAUTZ (1955), ROWLES (1965) et SIMPSON (1968) sur des apatites non stoechiométriques, et que ces auteurs attribuent à la présence de groupements $\text{HPO}_4^{=}$ et à la substitution de molécules d'eau aux hydroxyles. Remarquons toutefois qu'il existe d'autres causes de variation des paramètres par rapport à l'hydroxylapatite ; nous avons vu par exemple, au chapitre I, que l'introduction d'ions $\text{CO}_3^{=}$ dans les sites A et B provoquait des variations en sens inverse de a et c . Dans le cas présent, l'accroissement du paramètre a par rapport à l'hydroxylapatite, pourrait faire penser à une localisation sur l'axe c , des ions $\text{CO}_3^{=}$ retrouvés à l'analyse chimique. Les spectres infra-rouge des produits ne confirment pas toutefois ceci.

Les seuls diagrammes de poudre ne nous permettent donc pas d'aller plus loin dans la connaissance du mécanisme de la transformation du phosphate octocalcique en hydroxylapatite. Une étude structurale poussée sur des monocristaux d'octophosphate en cours d'hydrolyse serait nécessaire.

2°/ Etudes en spectrographie d'absorption infra-rouge :

La spectrographie d'absorption infra-rouge s'est révélée être un outil précieux pour l'étude de ces produits très divisés, dont la similitude des structures et le faible degré de cristallisation empêchent une étude poussée par diffraction des rayons X.

a - Spectres infra-rouge des phosphates apatitiques :

Les spectres des apatites phosphocalciques résultent de l'absorption des radiations infra-rouges par les molécules et les ions polyatomiques contenus dans leur réseau cristallin : PO_4^{3-} , $\text{HPO}_4^{=}$, OH^- , H_2O , $\text{CO}_3^{=}$.

Ions phosphoriques PO_4^{3-} :

Le tétraèdre PO_4 possède neuf degrés de liberté répartis en quatre modes normaux de vibration :

- ν_1 = vibration de valence symétrique,
- ν_2 = vibration de déformation symétrique, doublement dégénérée,
- ν_3 = vibration de valence antisymétrique, triplement dégénérée,
- ν_4 = vibration de déformation antisymétrique, triplement dégénérée.

Pour le groupement PO_4 isolé, de symétrie T_d , seuls les modes ν_3 et ν_4 sont actifs en infra-rouge.

Toutefois les modes inactifs peuvent devenir actifs et les modes dégénérés se scinder en leurs composantes, par suite de la dissymétrie introduite par le réseau cristallin.

* Ainsi, dans l'hydroxylapatite, de groupe spatial $P 63/m$, la symétrie du groupement PO_4 devient C_1 . Les neuf degrés de liberté peuvent alors donner naissance à neuf vibrations. BADDIEL et BERRY (1966) et FOWLER et al. (1966) leur attribuent les fréquences suivantes :

$$\begin{aligned} \nu_1 : 962 \text{ cm}^{-1}, \quad \nu'_2 : 270 \text{ cm}^{-1}, \quad \nu'_3 : 1028 \text{ cm}^{-1}, \quad \nu'_4 : 564 \text{ cm}^{-1} . \\ \nu''_2 : 350 \text{ -}, \quad \nu''_3 : 1065 \text{ -}, \quad \nu''_4 : 574 \text{ -} . \\ \nu'''_3 : 1092 \text{ -}, \quad \nu'''_4 : 603 \text{ -} . \end{aligned}$$

Peu d'harmoniques et de combinaisons sont observées dans la pratique.

* Dans le phosphate octocalcique, le groupement PO_4 présente également la symétrie C_1 . Mais comme la maille est centrosymétrique, avec :

$Z = 2 [Ca_8 (HPO_4)_2 (PO_4)_4, 5H_2O]$, il y a quatre ions PO_4 différents, donc $9 \times 4 = 36$ modes de vibration possibles. Pratiquement, dix seulement sont observés aux fréquences suivantes (BERRY et BADDIEL -1967-) :

$$\begin{aligned} \nu_1 : 963 \text{ cm}^{-1} \quad \nu'_2 : 275 \text{ cm}^{-1}, \quad \nu'_3 : 1025 \text{ cm}^{-1}, \quad \nu'_4 : 566 \text{ cm}^{-1} . \\ \nu''_2 : 350 \text{ -}, \quad \nu''_3 : 1038 \text{ -}, \quad \nu''_4 : 576 \text{ -} . \\ \nu'''_3 (1) : 1058 \text{ -}, \quad \nu'''_4 : 606 \text{ -} . \\ \nu'''_3 (2) : 1080 \text{ -}, \end{aligned}$$

Ions phosphoriques $\text{HPO}_4^{=}$:

L'ion $\text{HPO}_4^{=}$ possède douze degrés de liberté dont neuf correspondent au groupement PO_4 (répartis en six modes normaux dont trois doublement dégénérés pour l'ion isolé de symétrie C_{3v}) et trois, aux liaisons PO-H :

ν_1	:	vibration de valence P-O,
ν_2	:	" de déformation O-P-O, doublement dégénérée,
ν_3	:	" de valence P-O, doublement dégénérée,
ν_4	:	" de déformation O-P-O, doublement dégénérée,
ν_5	:	" de valence P-O,
ν_6	:	" de déformation O-P-O,
ν_{OH}	:	" de valence PO-H,
δ_{OH}	:	" de déformation dans le plan PO-H,
χ_{OH}	:	" de déformation en dehors du plan PO-H.

Dans le phosphate octocalcique, la symétrie de ce groupement devient C_1 ; les douze degrés de liberté sont alors possibles et, comme il y a deux ions $\text{HPO}_4^{=}$ différents dans la maille, on doit pouvoir théoriquement observer $12 \times 2 = 24$ vibrations. BERRY et BADDIEL (1967) donnent les attributions suivantes aux bandes d'absorption observées dans la pratique :

$$\begin{aligned} \nu_1 &: 1005 \text{ cm}^{-1}, & \nu'_2 &: 262 \text{ cm}^{-1}, & \nu'_3 &: 1105 \text{ cm}^{-1}, & \nu_4 &: 528 \text{ cm}^{-1}, & \delta_{\text{OH}}(1) &: 1195 \text{ cm}^{-1}. \\ & & \nu''_2 &: 335 \text{ - }, & \nu''_3 &: 1123 \text{ - }, & \nu_5 &: 864 \text{ - }, & \delta_{\text{OH}}(2) &: 1283 \text{ - }. \\ & & & & \nu''_3 &: 1130 \text{ - }, & \nu_6 &: 525 \text{ - }, & \chi_{\text{OH}} &: 917 \text{ - }. \end{aligned}$$

Groupements hydroxyles :

Le groupement hydroxyle possède un degré de liberté et donne lieu dans l'hydroxylapatite à :

- . une vibration de valence à 3566 cm^{-1} ,
- . une libration ν_{OH} à 633 cm^{-1} (STUTMAN et al. -1965-).

Molécules d'eau :

La molécule H_2O possède trois modes normaux de vibration : ν_1 = vibration de valence symétrique, ν_2 = vibration de déformation H-O-H, ν_3 = vibration de valence antisymétrique.

Dans les phosphates apatitiques, ν_1 et ν_3 apparaissent, à la température ordinaire, sous forme d'une large bande entre 2600 et 3700 cm^{-1} ; ν_2 donne lieu à une bande centrée sur 1650 cm^{-1} .

Ions $\text{CO}_3^{=}$:

L'ion plan $\text{CO}_3^{=}$, de symétrie D_{3h} , possède six degrés de liberté, répartis en quatre modes normaux, dont deux sont doublement dégénérés :

- ν_1 : vibration de valence symétrique,
- ν_2 : " de déformation en dehors du plan,
- ν_3 : " de valence antisymétrique, doublement dégénérée,
- ν_4 : " de déformation symétrique.

Dans la calcite, il donne lieu à trois bandes d'absorption, ν_2 à 879 cm^{-1} , ν_3 à 1430 cm^{-1} et ν_4 à 713 cm^{-1} .

Dans les apatites carbonatées, on observe un déplacement de ν_2 et la levée de dégénérescence de ν_3 . La position de ces bandes est caractéristique du site de carbonatation :

- . site A, sur l'axe sénnaire : $880, 1465$ et 1533 cm^{-1} ,
- . site B, en position de substitution des ions PO_4^{3-} : $864, 1430$ et 1455 cm^{-1} .

b - Spectres infra-rouge des produits de réaction entre phosphate di ou octocalcique et CaCO_3 :

Vibrations des groupements PO_4 et HPO_4 :

Alors que la vibration de valence ν_1 , à 965 cm^{-1} , et les composantes ν'_4 et ν''_4 de la vibration de déformation, à 565 et 605 cm^{-1} , ne paraissent pas être affectées par l'évolution du phosphate octocalcique en apatite plus basique (figure VI 1), on observe une simplification progressive du spectre des produits dans la région des vibrations de valence ν_3 . Dans cette région, le phosphate octocalcique possède six bandes à $1030, 1040, 1055, 1080, 1110$ et 1125 cm^{-1} . Son produit de réaction à 80°C avec CaCO_3 n'en possède que quatre à $1040, 1075, 1092$ et 1105 cm^{-1} . Cette diminution du nombre d'absorptions traduit simultanément : la disparition progressive des groupements HPO_4 , l'empilement atomique de plus en plus symétrique dans le réseau cristallin et, corollairement, la diminution du nombre d'entités polyatomiques vibrantes. La position et le nombre de bandes observées montrent toutefois que l'on n'atteint pas la symétrie du groupement PO_4 de l'hydroxyapatite. La bande à 1105 cm^{-1} et l'épaulement à 1190 cm^{-1} , en particulier, témoignent de l'existence d'ions $\text{HPO}_4^{=}$ résiduels.

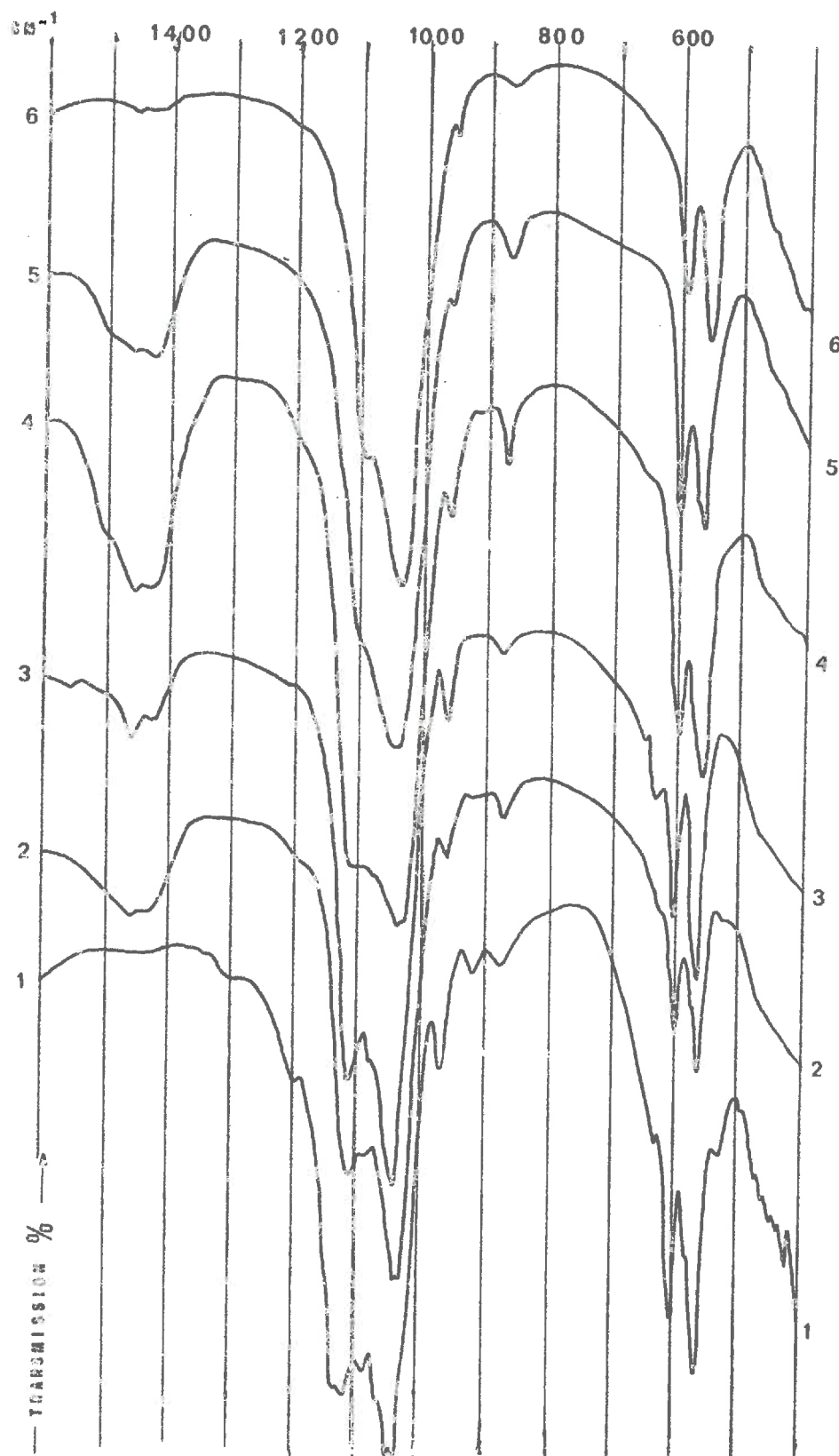


FIGURE VI 1 : Spectres infra-rouge des apatites phosphocalciques : (1) phosphate octocalcique, (2) (3) (4) produits de réaction à 80°C de 250 mg de phosphate octocalcique sur 15, 20 et 50 mg de CaCO_3 , de rapports Ca/P = 1,82 - 1,88 et 2,02, (5) produit de réaction en présence de fluorures, (6) apatite précipitée par double décomposition.

Les autres vibrations caractéristiques des groupements HPO_4 disparaissent rapidement : ν_6 à 525 cm^{-1} , χ_{OH} à 917 cm^{-1} et $\delta_{\text{OH}} (1)$ à 1280 cm^{-1} .

En présence de fluorures, le spectre devient identique à celui que BHATNAGAR (1968) donne pour la fluorapatite ; on atteint donc, dans ce cas, un environnement très symétrique du groupement PO_4 .

Vibrations OH :

Par séchage sous vide du produit intermédiaire de rapport $\text{Ca/P} = 1,88$, nous avons fait apparaître la bande à 3565 cm^{-1} caractéristique des groupements OH ; cette bande se déplace à 2640 cm^{-1} par deutération. Le produit contient donc simultanément $\text{HPO}_4^{=}$ et OH^- . Nous confirmons ainsi l'apparition de groupements OH dans la structure des apatites formées par l'évolution du phosphate octocalcique.

Vibrations CO_3 :

Nous avons mis par ailleurs en évidence le développement, *à partir du phosphate octocalcique*, de bandes situées à 875 , 1425 , 1455 cm^{-1} et, sur certains échantillons, d'une faible bande à 1545 cm^{-1} .

La bande 875 cm^{-1} peut être attribuée soit à la vibration de valence ν_5 de HPO_4 , soit à la vibration de déformation ν_2 de CO_3 . Mais le doublet $1425\text{-}1455 \text{ cm}^{-1}$ correspond à une levée de dégénérescence de la vibration de valence ν_3 de CO_3 , donc à un environnement de ce groupement différent de celui qu'il a dans la calcite ou toute autre variété cristalline ou amorphe de CaCO_3 . On observe ce doublet même en présence de fluorures. Les positions de ses composantes sont à rapprocher de celles données pour les carbonatapatites du type B. De même la faible bande à 1545 cm^{-1} , observée sur certains échantillons, est imputable à une carbonatation dans les sites A de l'apatite formée.

c - Conclusions :

- Les produits issus de l'évolution des phosphates dicalcique et octocalcique en présence de CaCO_3 , renferment donc simultanément des groupements HPO_4 et OH.
- Au fur et à mesure que l'évolution progresse, le spectre se simplifie, mais on n'atteint pas la symétrie de l'hydroxylapatite.
- A partir du phosphate octocalcique, on note le développement de bandes correspondant, d'après la littérature, à une carbonatation du réseau apatitique, simultanément dans les sites A et B, celle-ci paraissant être toutefois la plus importante et la plus fréquente.

3°/ Analyses thermiques :

L'analyse thermique nous a par ailleurs permis d'obtenir des indications complémentaires sur l'énergie de liaison de ces ions $\text{CO}_3^{=}$ au réseau apatitique.

a - Analyse thermopondérale :

- Le thermogramme du phosphate octocalcique, réalisé à la vitesse de chauffe de $150^\circ/\text{heure}$ sur 250 mg de produit, présente une variation continue de poids entre 20 et 1000°C (figure VI 2, courbe a) ; la perte de poids totale, de 11 %, correspond à plusieurs phénomènes que l'analyse thermopondérale ne peut différencier : perte d'eau d'hydratation et perte d'eau de constitution.

- De même, l'apatite de rapport $\text{Ca}/\text{P} = 2,06$, formée par hydrolyse du phosphate octocalcique à 80°C pendant 10 jours, perd de l'eau de façon continue (courbe b). L'absence de crochet entre 600 et 800°C confirme que cette apatite est différente du phosphate tricalcique hydraté.

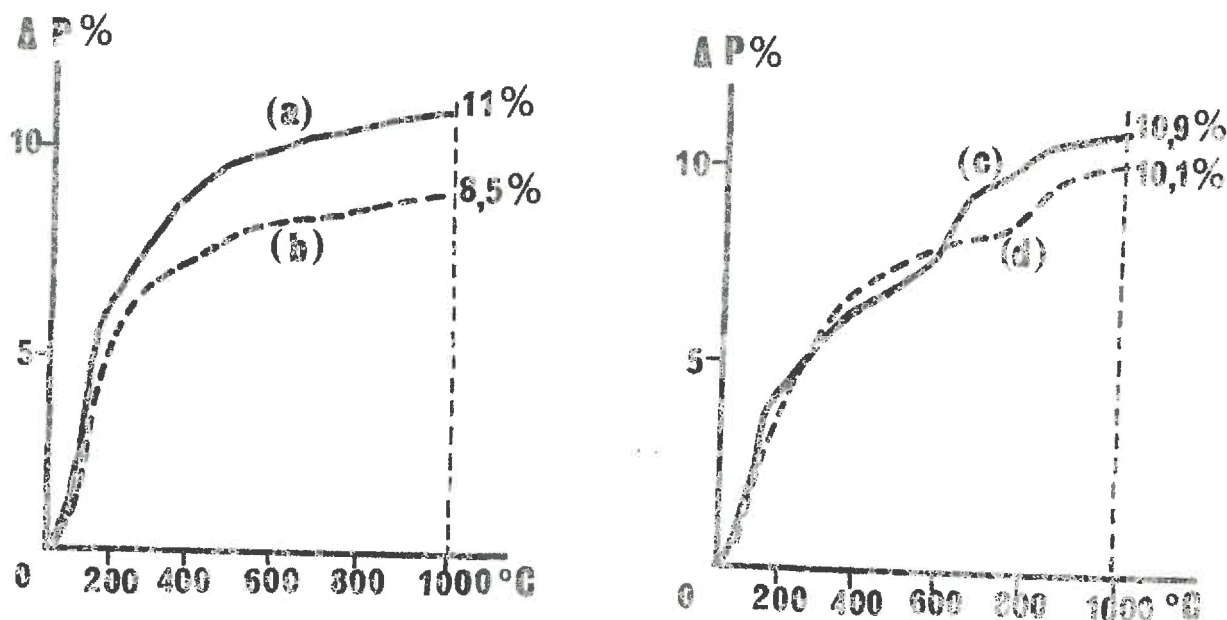


FIGURE VI 2 : Analyses thermopondérales : (a) du phosphate octocalcique, (b) de son produit d'hydrolyse à 80°C , (c) et (d) : de ses produits de réaction à 80°C avec CaCO_3 .

- Au contraire, le produit intermédiaire de rapport Ca/P = 1,86, qui provient de la réaction, à 80°C pendant trois jours, du phosphate octocalcique sur CaCO₃, et qui contient encore 10,4 % de carbonate, présente deux crochets situés respectivement entre 600 et 700°C et entre 750 et 850°C (courbe c). Le premier de ces crochets correspond à une perte de poids de 2,5 %, le second à une perte de poids de 1,1 %. L'analyse des gaz émanants montre qu'ils doivent être attribués à des départs de gaz carbonique.

- L'apatite formée après 10 jours de réaction à 80°C, de rapport Ca/P = 2,02, qui contient 5,3 % de carbonate, ne présente que le crochet 750 - 850°C (courbe d). La perte de poids de 1,7 % correspondante doit être également attribuée à un départ de CO₂.

b - Analyse des gaz émanants :

Le dispositif expérimental de la figure II 1 nous a permis d'analyser les gaz émanants. A cet effet, nous avons substitué au vase réactionnel, une enceinte de silice qui était introduite dans un four tubulaire à faible vitesse de chauffe (25°C/heure), et qui contenait 500 mg de l'échantillon à étudier. Le gaz carbonique dégagé sous l'action de la chaleur, était entraîné par un courant d'azote de faible débit (30 ml/mn) vers l'analyseur de gaz. La température de l'échantillon était mesurée grâce à un thermocouple situé à proximité. La position en température des dégagements de CO₂ était ainsi repérée avec une précision de 10°C.

* Dans ces conditions, la décomposition thermique du carbonate de calcium utilisé dans nos expériences, se manifeste par un dégagement de CO₂ qui apparaît, sur la courbe de vitesse, sous forme d'un pic à 615°C. Le mélange de phosphate tricalcique hydraté à ce carbonate de calcium ne modifie ni la position, ni le profil de ce pic (figure VI 3, courbe a).

* Le chauffage du produit intermédiaire, de rapport Ca/P = 1,86, fait apparaître trois départs de CO₂ (courbe b) :

- . un départ progressif, de faible amplitude, entre 200 et 500°C,
- . un départ intense donnant un pic à 610°C,
- . et un départ plus faible à 760°C.

* Pour l'apatite de rapport Ca/P = 2,02, on ne retrouve que le dégagement progressif à basse température et le pic à 760°C (courbe c), à la suite duquel se produit une recristallisation en hydroxylapatite, et disparaissent les bandes d'absorption infra-rouge caractéristiques des carbonates.

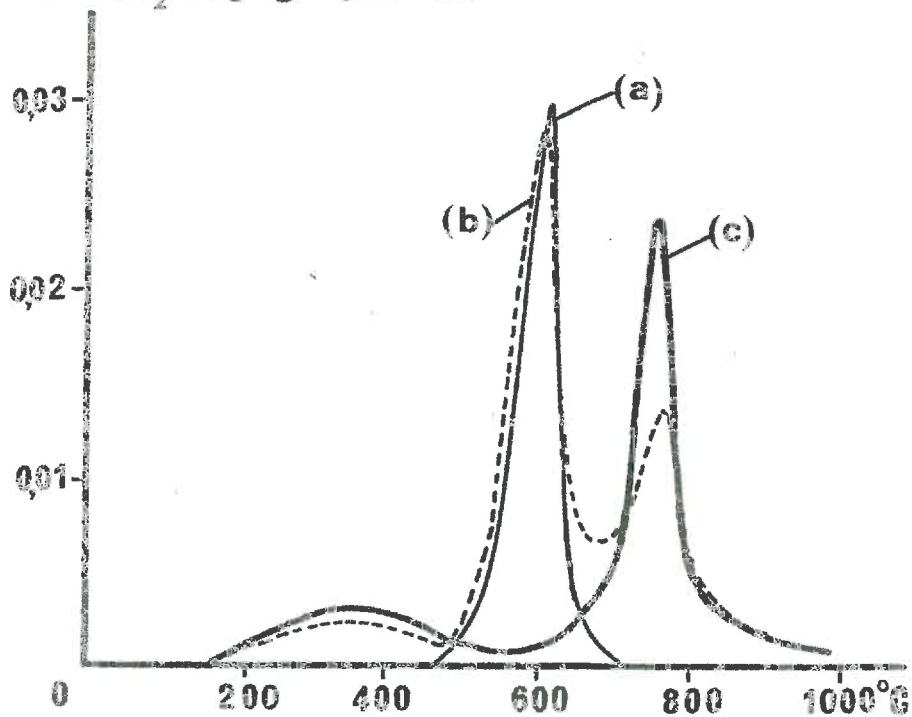


FIGURE VI 3 : Décomposition thermique : (a) du mélange phosphate tricalcique hydraté + CaCO₃, (b) et (c) : des produits de réaction phosphate octocalcique - CaCO₃.

Lorsqu'on ajoute du fluorure de calcium à cette apatite, on note un départ progressif, à température plus basse, qui s'accompagne de la transformation de l'apatite en fluorapatite.

** La comparaison des courbes (a), (b) et (c) montre que le pic à 610°C doit être attribué à la décomposition thermique du carbonate de calcium résiduel dans les produits de réaction. Le crochet 600 - 700°C, observé en analyse thermopondérale, a la même origine.

. Le dégagement progressif de CO₂ entre 200 et 500°C, est à imputer, d'après ce que nous verrons au paragraphe C, au départ des ions CO₃⁼ ou HCO₃⁻ adsorbés à la surface de l'apatite.

. Le pic 760°C (ou le crochet 750 - 850°C en analyse thermopondérale) correspond au contraire à des ions CO₃⁼ énergiquement retenus. Leur départ s'accompagne d'un remaniement structural ; ils doivent donc être considérés comme faisant partie de la structure apatitique.

4°/ Conclusions :

Les apatites formées par évolution des phosphates di et octocalciques ont des caractéristiques chimiques et cristallographiques intermédiaires entre celles du phosphate octocalcique et de l'hydroxylapatite. Elles renferment simultanément, dans leur structure, des groupements hydroxyles et phosphoriques acides mais elles sont différentes du phosphate tricalcique hydraté.

Elles sont susceptibles de retenir des ions carboniques dans trois sites au moins :

- adsorbés à la surface de leurs cristaux,
- substituant les groupements PO_4 ou HPO_4 ,
- et, en quantité moindre, substituant les groupements OH.

Le départ des ions carboniques de ces deux derniers sites n'est possible qu'à la faveur d'un remaniement structural.

Ces caractéristiques rapprochent donc les produits de réaction entre phosphate dicalcique ou octocalcique et $CaCO_3$, des sels osseux ou de la dahllite qui est une hydroxylapatite carbonatée naturelle.

B. - APATITES FORMÉES PAR DOUBLE DECOMPOSITION ENTRE PHOSPHATE DIAMMONIQUE ET $CaCO_3$:

Nous avons montré, dans le chapitre III, que la réaction lente entre phosphate diammonique et $CaCO_3$ conduit à des phosphates apatitiques dont nous n'avons pas déterminé la nature. Le rendement de cette réaction étant faible et les produits obtenus présentant un large excès de carbonate de calcium, nous avons convenu d'étudier leurs propriétés sur les apatites similaires, obtenues par double décomposition entre un phosphate et un sel de calcium solubles.

1°/ Etude des apatites formées par double décomposition entre phosphate diammonique et acétate de calcium.

* Nous avons mélangé, à 25°C, les solutions de phosphate diammonique et d'acétate de calcium, préparées dans de l'eau désionisée dégazée par ébullition et amenées à pH 8, de telle sorte que les concentrations en P et Ca après mélange soient respectivement 0,03 et 0,05 M. Le précipité formé était maintenu en suspension par agitation magnétique continue, et le pH fréquemment réajusté à 8 par addition d'ammoniaque ou d'acide acétique en solutions N. Nous avons suivi,

sur des prélèvements du mélange réactionnel, les variations dans le temps des compositions de la solution et du précipité.

Temps heures	Solution		Précipité	
	Ca mg/l	P mg/l	Ca/P	Rayons X
0	2.000	930	-	
0,5	266	4,3	1,87	Apatite
1	237	2,8	1,90	- id -
2	191	2,2	1,95	
4	163	< 0,5	1,97	- id -
6	152	-	1,99	
24	135	-	2,00	- id -
48	128	-	2,01	
72	127	-	2,02	
168	128	-	2,01	- id -

TABLEAU VI 1 : Double décomposition entre phosphate diammonique et acétate de calcium. Variations dans le temps des compositions de la solution et du précipité.

Les résultats obtenus (tableau VI 1) montrent en particulier que la totalité du phosphore est précipitée, au cours des premières heures de réaction, sous forme d'une apatite mal cristallisée. Laissée au contact de la solution-mère, cette apatite s'enrichit lentement en calcium, jusqu'à une limite inférieure à 100 % de la quantité de calcium introduite. Contrairement aux observations de EANES et al. (1965), nous n'avons pas noté cependant d'augmentation sensible de son degré de cristallisation.

* La même expérience, réalisée à des valeurs différentes de pH, fait apparaître que les compositions respectives de la solution et du précipité à l'équilibre, sont fonction du pH du milieu de précipitation (tableau VI 2).

Au-dessus de pH = 11, la précipitation du calcium est totale, et le précipité a la composition de l'hydroxylapatite. Entre pH 7 et 11, il se forme une apatite dont le rapport Ca/P croît de façon pratiquement proportionnelle au pH. Au-dessous de pH 6, on obtient le phosphate dicalcique dihydraté.

H	Solution		Précipité			
	Ca mg/l	P mg/l	Ca/P	Taux de pyrophosphates à 500°C	Rayons X	Rayons X sur produit chauffé à 900°C
6	850	42,8	1,30	-	DCPD	-
7	209	1,5	1,93	16,3 %	Apatite	TCP β
8	126,5	< 0,5	2,01	12,1 %	- id -	TCP β + HA
9	111,7	-id-	2,03	9,5 %	- id -	- id -
0	57,2	-id-	2,09	5,5 %	- id -	HA + TCP β traces
1	2,0	-id-	2,14	0,2 %	- id -	HA

TABLEAU VI 2 : Double décomposition entre phosphate diammonique et acétate de calcium. Variations des compositions de la solution et du précipité avec le pH.

* Les spectres infra-rouge de ces apatites possèdent peu de bandes (figure VI 1, spectre n° 6) ; on atteint donc un environnement très symétrique de l'ion PO_4 . La faible bande à 870 cm^{-1} et l'épaule à 1200 cm^{-1} révèlent toutefois la présence, dans leur structure, de groupements HPO_4 .

* En analyse thermopondérale, ces apatites présentent, entre 700 et 850°C, le crochet caractéristique du phosphate tricalcique hydraté. La perte de poids correspondante est d'autant plus faible que le rapport Ca/P est plus élevé. Elle s'accompagne d'une recristallisation du produit en phosphate tricalcique β et hydroxylapatite.

* La décomposition des groupements phosphoriques acides conduit à la formation de pyrophosphates. Le taux de pyrophosphates formés à 500°C demeure inférieur à 16,3 % ; il diminue quand le rapport Ca/P du produit croît, selon la même loi linéaire que les apatites formées par évolution du phosphate octocalcique. Toutefois, le taux de pyrophosphates à 700°C est nul. Ceci exclut la formation d'octophosphate dans ces conditions. L'apatite obtenue à pH 7, de rapport Ca/P = 1,93, est donc du phosphate tricalcique hydraté. Les produits plus basiques sont des mélanges de phosphate tricalcique et d'hydroxylapatite, ou bien dérivent du phosphate tricalcique par substitution progressive Ca - H. Ils sont donc différents des apatites étudiées au paragraphe A.

2°/ Etude des apatites formées par coprécipitation des ions PO_4^{3-} , CO_3^{2-} et Ca^{2+} :

La coprécipitation des ions PO_4^{3-} , CO_3^{2-} et Ca^{2+} permet d'introduire également des ions carboniques dans la structure de ces apatites.

* En effet, lorsqu'on mélange, à la température ordinaire et à pH = 8, les solutions de phosphate diammonique, de carbonate d'ammonium et d'acétate de calcium, de façon telle que les concentrations en ions PO_4^{3-} , CO_3^{2-} et Ca^{2+} après mélange soient respectivement 0,03 - 0,05 et 0,05 M, on observe la formation d'une apatite carbonatée qui, maintenue en suspension dans la solution-mère, s'enrichit progressivement en calcium.

L'analyse chimique de la solution (tableau VI 3) montre que la précipitation du P n'est plus complète ; on note même une lente redissolution du phosphore initialement précipité. Il y a donc compétition entre les ions phosphoriques et carboniques pour le calcium.

Temps minutes	Solution		Précipité					
	Ca mg/l	P mg/l	Ca/P (1)	CaCO ₃ %	Ca/P + CO ₃ ⁽²⁾		Rayons X	
					25°C	60°C	25°C	900°C
0	2.000	930	-	-	-	-	-	-
0,5	235	29,5	1,96	5,7	1,38	1,55	Amorphe	TCP β + HA
1	219	25,5	1,97	7,1	1,36	1,55	-id-	-
2	205	25,5	1,99	7,4	1,37	1,57	-	-
6	184	23,0	2,00	8,7	1,37	1,58	-id-	TCP β + HA
24	27,6	35,5	2,20	11,9	1,41	1,62	Apatite	HA
48	29,6	54,5	2,25	12,3	1,39	1,65	-id-	HA + CaO (traces)
72	23,7	65,0	2,28	12,6	1,41	1,63	-	- id -
68	22,7	65,5	2,27	12,7	1,41	1,65	-id-	-
40	23,0	63,2	2,28	12,6	1,41	1,64	-id-	- id -

TABLEAU VI 3 : Coprécipitation $PO_4 - CO_3 - Ca$. Variations dans le temps des compositions de la solution et du précipité : (1) Ca/P pondéral, (2) Ca/P + CO₃ molaire.

* Des expériences similaires, avec des solutions de carbonate d'ammonium de différentes concentrations, font apparaître que la concentration en phosphore

de la solution-mère à l'équilibre, est d'autant plus forte que la quantité initiale d'ions $\text{CO}_3^{=}$ est plus élevée (tableau VI 4).

[CO ₃]	[P]	Précipité	
		Ca/P	CaCO ₃ %
0,050 M	63,2 mg/l	2,28	12,6
0,025 "	9,8 "	-	-
0,010 "	2,1 "	-	-
0,005 "	0,5 "	2,14	8,3
0,0005 "	0,2 "	2,07	2,4
0	0,2 "	2,01	0

TABLEAU VI 4 : Coprécipitation $\text{PO}_4 - \text{CO}_3 - \text{Ca}$. Variations des compositions de la solution et du précipité avec la concentration initiale en $\text{CO}_3^{=}$.

* L'apatite carbonatée formée, initialement amorphe, s'enrichit progressivement en carbonate. Son rapport Ca/P croît et peut largement dépasser celui de l'hydroxyapatite ; il semble que cette évolution s'accompagne d'une cristallisation partielle (tableau VI 3).

Le rapport Ca/P et la teneur en carbonates à l'équilibre sont également fonction de la concentration initiale en ions $\text{CO}_3^{=}$ (tableau VI 4).

Les rayons X ne décèlent pas cependant d'autre phase, bien que le précipité puisse contenir jusqu'à 12,6 % de carbonates. En spectrographie infra-rouge, ces carbonates donnent lieu à des bandes d'absorption intenses à 870, 1420 et 1460 cm^{-1} , caractéristiques d'une carbonatation de l'apatite dans les sites B.

L'introduction d'ions F^- dans le milieu, augmente la cristallinité du produit formé mais ne modifie pas sensiblement l'allure générale du phénomène et la composition du précipité.

Par chauffage à 900°C, ces produits se scindent, selon leur teneur en carbonate, soit en hydroxyapatite et phosphate tricalcique β , soit en hydroxyapatite et CaO. Il n'apparaît pas de pyrophosphates.

La décomposition thermique des carbonates donne lieu à trois départs de gaz carbonique (figure VI 4, courbe c) :

ml CO_2 dégagé par mn

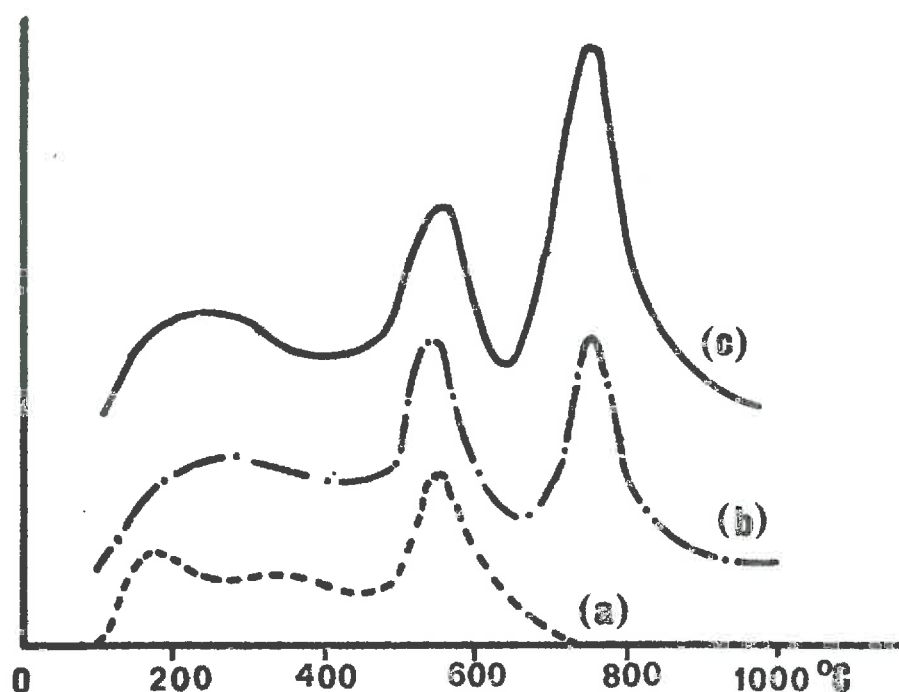


FIGURE VI 4 : Décomposition thermique des apatites carbonatées formées par coprécipitation $\text{PO}_4^{3-} - \text{CO}_3^{2-} - \text{Ca}^{2+}$, après (a) : 1 heure, (b) : 6 heures, (c) : 240 heures de contact avec la solution-mère.

- Un dégagement progressif entre 100 et 450°C.
- Un départ brusque à 550°C, à l'issue duquel le rapport molaire $\text{Ca/P} + \text{CO}_3$ des produits les plus basiques, tend vers celui de l'hydroxylapatite (tableau VI 3³).
- Un départ intense, donnant un pic à 740°C, qui s'accompagne d'un remaniement structural et de la disparition des bandes d'absorption infra-rouge caractéristiques des carbonates.

Le mûrissement du précipité ne modifie pas les deux premières étapes de la décomposition thermique, mais provoque le développement du pic à 740°C (figure VI 4 - courbes a - b - c).

Le dégagement de CO_2 qui se produit entre 100 et 450°C , doit correspondre, d'après ce que nous verrons au paragraphe C, au départ des ions $\text{CO}_3^{=}$ ou HCO_3^- adsorbés. Le pic 740°C doit au contraire être imputé à la décomposition thermique d'ions carboniques énergiquement retenus par l'apatite, analogues aux carbonates des sites B. Quant au pic 550°C , nous pensons, bien que nous n'en ayons pas la preuve directe, qu'il correspond à la décomposition du carbonate de calcium amorphe dont la formation a été signalée dans les précipités mixtes de phosphate et de carbonate de calcium.

3°/ Etude de la postprécipitation des phosphates :

Dans le but d'étudier la réactivité du carbonate de calcium vis à vis du phosphate diammonique, en fonction de son degré de cristallisation et de sa variété minéralogique, nous l'avons dans un premier temps précipité, dans les mêmes conditions de milieu, à partir des solutions d'acétate de calcium et de carbonate d'ammonium. Nous avons ainsi obtenu un précipité de vatérite qui évoluait rapidement en calcite. Puis nous avons ajouté la solution de phosphate diammonique, au bout de laps de temps croissants.

Les résultats obtenus (tableau VI 5), montrent que la vitesse et l'amplitude de précipitation des ions phosphoriques sont fonction du temps qui s'est écoulé depuis la précipitation du carbonate de calcium.

Temps en heures	Concentrations en phosphore (mg/l)					
	Coprécipitation $\text{PO}_4 - \text{CO}_3 - \text{Ca}$	Postprécipitation des PO_4				Calcite + PO_4
		immédiate	après 0,5h	après 3 h	après 1 j	
0,5	930	930	930	930	930	930
1	29,5	712	844	796	-	-
2	25,5	680	820	740	810	820
3	25,5	492	780	612	758	744
5	23,0	252	545	524	670	656
10	35,5	68,2	266	346	496	470
15	54,5	71,2	136	212	356	378
20	65,0	66,8	99	199	304	322
30	65,5	65,2	88	188	262	274
40	63,2	-	86	198	258	-

TABLEAU VI 5 : Comportements comparés du phosphate diammonique en coprécipitation, postprécipitation et lors de sa réaction avec CaCO_3 , en milieu acétate d'ammonium.

Si ce laps de temps est de quelques minutes, l'amplitude du phénomène est du même ordre de grandeur que dans les expériences de coprécipitation précédentes. Mais plus ce laps de temps est long, plus la précipitation des ions PO_4^{3-} est lente, et, à la limite, on retrouve la réaction que nous avons signalée, entre phosphate diammonique et calcite. Les apatites carbonatées formées sont cependant identiques aux apatites obtenues par coprécipitation. Le degré de cristallisation et la variété du carbonate de calcium influent donc sur la vitesse et l'amplitude de précipitation du phosphore du phosphate diammonique.

4°/ Conclusions :

La double décomposition en milieu alcalin entre un sel de calcium et un phosphate solubles dans les proportions de la formation d'hydroxylapatite, conduit à l'insolubilisation pratiquement complète du phosphore. Les apatites obtenues sont différentes de celles qui se forment par évolution du phosphate octocalcique. Leur composition chimique est intermédiaire entre celle du phosphate tricalcique hydraté et de l'hydroxylapatite, et on peut considérer qu'elles sont formées d'un mélange de ces deux phosphates, ou bien qu'elles dérivent du phosphate tricalcique hydraté par substitution progressive $\text{Ca} \rightarrow \text{H}$. Dans l'état actuel de nos recherches, il n'est pas possible de faire une distinction entre ces deux modes de formation.

Lorsqu'on introduit des ions carboniques dans le milieu de précipitation, on assiste à une compétition entre les ions phosphoriques et carboniques pour les ions calcium, et la précipitation du phosphore n'est plus complète. L'apatite formée retient des ions carboniques dans deux sites au moins :

- . adsorbés à la surface de ses cristaux,
- . substituant les groupements PO_4 ou HPO_4 .

C. - ETUDE DE LA DISSOLUTION CARBONIQUE D'UNE HYDROXYLAPATITE :

La solubilité des apatites est faible. A titre d'exemple, un poids de 0,5 g d'hydroxylapatite, dispersé dans 50 ml d'eau à 25°C, maintient en solution une concentration en phosphore de 1,33 mg/l ; en présence de CaCO_3 , cette concentration est encore plus faible (0,12 mg/l). C'est la raison pour laquelle on a longtemps considéré que la précipitation des engrais phosphatés solubles sous forme de phosphates calciques apatitiques, était un phénomène grave, entraînant, en sol

calcaire, la "rétrogradation" du phosphore sous forme inassimilable pour les plantes. En réalité, ce phénomène pose surtout un problème de localisation des engrais phosphatés au voisinage des racines des plantes, car la solubilité des apatites peut être sensiblement accrue, en particulier, par la présence d'ions carboniques en solution.

Dans le but d'étudier la dissolution d'une apatite dans ces conditions, nous avons traité, à 25°C, 0,5 g d'hydroxylapatite de synthèse, ayant un rapport Ca/P de 2,13 et une surface spécifique de 86 m²/g, par 50 ml de solutions de bicarbonate de potassium de diverses concentrations, amenées à force ionique $\mu = 0,5$, par addition de chlorure de potassium. Après agitation pendant des laps de temps croissants, la solution et le produit solide résiduel étaient séparés par centrifugation et filtration, et soumis à l'analyse chimique.

* Nous avons ainsi observé une dissolution rapide mais partielle du phosphore de l'hydroxylapatite. Une concentration limite en solution est atteinte au bout de 48 heures, mais la majeure partie du phosphore est extraite au cours de la première heure de réaction.

Les résultats du tableau VI 6 montrent que cette limite est fonction de la concentration en ions bicarboniques. Entre $5 \cdot 10^{-3}$ et $5 \cdot 10^{-1}$ M, elle croît avec cette concentration, selon une loi telle que :

$$\frac{[\text{HCO}_3^-]}{[\text{PO}_4^{3-}]} = a + b [\text{HCO}_3^-]$$

ou encore :

$$[\text{PO}_4^{3-}] = \frac{A \cdot [\text{HCO}_3^-]}{1 + B [\text{HCO}_3^-]}$$

avec : A = 0,028 et B = 11,952.

Cependant, la concentration en calcium demeure faible ; la dissolution de l'hydroxylapatite n'est donc pas stoechiométrique et le rapport Ca/P du produit solide croît.

On observe le même phénomène avec une fluorapatite, qui est plus stable et moins soluble que l'hydroxylapatite. La présence de carbonate de calcium solide en suspension, n'empêche pas par ailleurs cette dissolution.

* En contre partie, l'hydroxylapatite fixe des ions HCO_3^- ou CO_3^{2-} , en quantité d'autant plus grande que leur concentration en solution est plus élevée ; mais il n'existe pas de rapport simple et constant entre la quantité d'ions phosphoriques

dissous et la quantité d'ions carboniques fixés. Une partie de ces ions carboniques peut toutefois être déplacée par de simples lavages à l'eau ; le rapport molaire CO_3 fixé / PO_4 solubilisé tend alors vers un (tableau VI 6).

M	Composition de la solution					Composition du produit solide				
	pH	[Ca ²⁺] mg/l	[P] mg/l	[P] mM	[HCO ₃ ⁻]	Ca P	Carbonates %		H CO ₃ ⁻ fixés	
					[P]		(1)	(2)	PO ₄ ³⁻ solubilisés	
	(1)	(2)								
500	8,64	2,2	61,9	2,00	250	2,25	2,73	2,15	1,37	1,08
250	8,62	1,9	54,8	1,77	141	2,22	2,32	1,66	1,31	0,94
100	8,60	2,1	36,2	1,17	85,5	2,20	1,36	1,18	1,16	1,01
050	8,60	2,5	26,8	0,87	57,5	2,18	1,14	0,91	1,31	1,05
025	8,56	2,9	17,4	0,56	44,5	2,17	0,64	0,60	1,14	1,07
010	8,38	2,8	7,15	0,23	43,5	2,15	0,27	0,20	1,17	0,87
005	8,14	2,5	4,12	0,13	37,6	2,14	0,14	0,12	1,05	0,90
001	7,92	6,3	3,78	0,12	8,2	2,15	<	<	-	-
0	6,88	7,2	3,75	0,12	0	2,15	<	<	-	-

TABLEAU VI 6 : Action de la concentration en ions HCO_3^- sur les compositions de la solution et du produit solide, après lavage : (1) par 50 ml d'eau, (2) par 3 fois 50 ml d'eau.

* Lorsqu'on met une hydroxylapatite ainsi carbonatée, en suspension dans une solution de phosphate de potassium exempte d'ions HCO_3^- , mais possédant la même concentration en phosphore, la même force ionique et le même pH que sa solution d'extraction carbonique, on constate que cette hydroxylapatite reprend rapidement une partie des ions phosphoriques qu'elle avait perdus, tandis que la quantité d'ions carboniques fixés décroît. Le phénomène est donc, au moins partiellement, réversible.

* Lorsqu'on soumet par ailleurs une hydroxylapatite, à des traitements répétés par des solutions de bicarbonate de potassium de même concentration, la quantité de phosphore dissoute à chaque extraction diminue rapidement, puis prend une valeur approximativement constante. En dix extractions par une solution de KHCO_3 0,5 M,

on arrive ainsi à dissoudre 9 % du phosphore initial de l'hydroxylapatite. Dans les produits solides résultants, les rayons X mettent en évidence la présence de calcite. Ces traitements répétés transforment donc l'hydroxylapatite en carbonate de calcium.

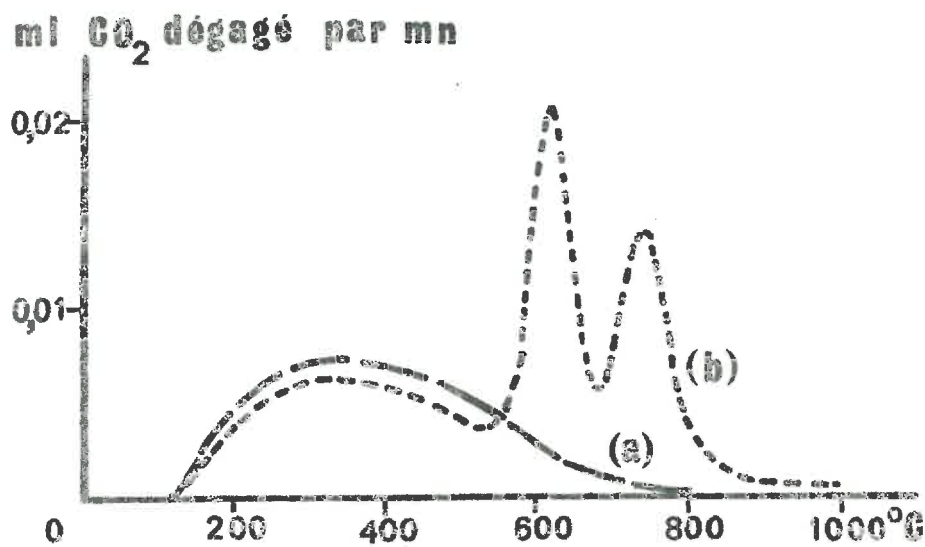


FIGURE VI 5 : Décomposition thermique d'hydroxylapatites carbonatées par attaque carbonique : (a) traitement carbonique ménagé, (b) traitement énergétique.

* La carbonatation de l'hydroxylapatite ne s'accompagne pas d'une variation sensible de ses paramètres cristallographiques. Mais la spectrographie infra-rouge met en évidence, dans les produits provenant d'extractions répétées, l'apparition de deux bandes d'absorption à 875 et 1430 cm^{-1} et d'un épaulement à 1460 cm^{-1} , correspondant au groupement CO_3 . Le développement particulièrement important des deux premières bandes doit être attribué à la présence de CaCO_3 dans le produit solide. Mais l'épaulement à 1460 cm^{-1} , qui traduit un dédoublement de la vibration de valence ν_3 , implique la présence d'ions carboniques différemment liés.

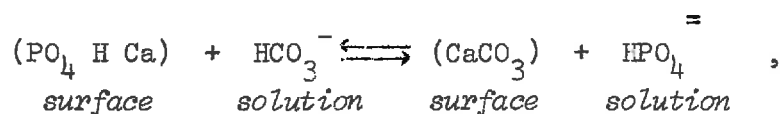
La décomposition thermique de cette hydroxylapatite a lieu de façon différente selon le degré de carbonatation :

. Une hydroxylapatite peu carbonatée, provenant d'un traitement ménagé par une solution de KHCO_3 de faible concentration, perd ses ions carboniques à basse température (figure VI 5, courbe a). Or, un tel traitement ne peut conduire qu'à une localisation des ions carboniques en surface des cristaux d'hydroxylapatite. Le départ de CO_2 à basse température est donc caractéristique des ions HCO_3^- ou $\text{CO}_3^{=}$ adsorbés.

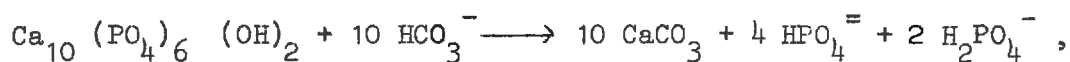
. Lorsque la carbonatation de l'hydroxylapatite est plus poussée, on note deux départs de CO_2 supplémentaires (figure VI 5, courbe b) : l'un à 620°C qui correspond à la pyrolyse du CaCO_3 mis en évidence par rayons X, l'autre à 740°C qui correspond à la décomposition de groupements CO_3 plus énergiquement retenus. La température à laquelle cette décomposition a lieu, et le dédoublement de la vibration de valence ν_3 en absorption infra-rouge, tendraient à indiquer que ces ions carboniques sont disposés dans des sites analogues aux sites B. Une telle localisation nécessite toutefois une recristallisation de l'hydroxylapatite.

** En milieu carbonique, le phosphore d'une hydroxylapatite peut donc passer en solution. Cette dissolution relève d'un mécanisme complexe, faisant intervenir :

- un échange ionique à la surface des cristaux d'hydroxylapatite, selon, par exemple :



- la transformation partielle de l'hydroxylapatite en carbonate de calcium :



et, éventuellement, sa recristallisation en carbonatapatite.

Cette étude donne un fondement physico-chimique à l'utilisation de solutions de bicarbonates alcalins comme réactifs d'extraction du phosphore en sol calcaire (OLSEN et al. -1960-). Elle montre en outre que les racines des plantes ou les microorganismes du sol, par le CO_2 qu'ils rejettent, sont capables de dissoudre les apatites les moins solubles (TARDIEUX-ROCHE -1966-).

C O N C L U S I O N

Nous avons analysé les processus chimiques responsables de la précipitation des phosphates solubles en présence de carbonate de calcium. Les mécanismes réactionnels et les produits formés diffèrent avec la nature du phosphate mis en expérience.

* Le phosphate monocalcique est rapidement insolubilisé sous forme de phosphate dicalcique dihydraté. L'évolution ultérieure de ce phosphate implique l'intervention d'une réaction d'hydrolyse, réaction équilibrée, très limitée à la température ordinaire, mais qui peut être induite par tout processus physique ou chimique entraînant l'élimination des produits formés du milieu réactionnel. Le carbonate de calcium en particulier provoque la transformation progressive du phosphate dicalcique dihydraté, à une température où cette réaction n'est normalement pas sensible. Il y a formation de phosphate octocalcique.

Dans les mêmes conditions de milieu, le phosphate dicalcique anhydre, plus stable, donne directement une apatite du type hydroxylapatite. Ceci nous a amenés à postuler qu'il doit exister une relation de structure entre les phosphates dicalcique dihydraté et octocalcique, permettant soit la croissance orientée de l'un sur l'autre, soit l'édification du réseau cristallin de l'un aux dépens de celui de l'autre. Mais une telle relation demeure à préciser.

La formation de phosphate octocalcique et l'évolution lente ultérieure de ce phosphate constituent le processus limitant la transformation rapide du phosphate monocalcique en hydroxylapatite. Toutefois, à partir de l'octophosphate peuvent lentement s'édifier des apatites plus basiques, par substitution progressive et au hasard d'ions Ca^{2+} aux atomes d'hydrogène que comporte la structure de ce phosphate. Ce phénomène met en jeu un processus de diffusion qu'il conviendrait de préciser par une étude cristallographique de monocristaux de phosphate octocalcique en cours d'évolution. Les apatites formées sont différentes du phosphate tricalcique hydraté. Elles sont susceptibles de retenir dans leur réseau cristallin des ions carboniques énergiquement liés, dont le départ n'est possible qu'à la faveur d'un remaniement structural.

* Les phosphates alcalins disubstitués, le phosphate diammonique en particulier, réagissent sur CaCO_3 selon un mécanisme sensiblement différent. Ils sont précipités en apatite, à la suite d'une réaction lente de double décomposition, sans formation transitoire de phosphate dicalcique ou octocalcique. Ces apatites, mal

crystallisées, sont constituées de mélanges ou de solutions solides entre le phosphate tricalcique hydraté et l'hydroxylapatite. Elles sont également susceptibles de retenir des ions carboniques dans leur structure.

* Les phosphates alcalins monosubstitués sont rapidement transformés, en présence de CaCO_3 , en phosphate dicalcique dihydraté et phosphate disubstitué correspondant, qui évoluent selon leur mode propre.

** Ces résultats permettent de prévoir un comportement différent en sol calcaire des engrais du type superphosphate et des engrais à base de phosphate d'ammoniac. Les premiers seront initialement plus rapidement et intensivement fixés et leur mobilité sera moins grande. A la longue toutefois, les phosphates dicalcique et octocalcique formés, en se dissolvant par hydrolyse, pourront entretenir localement des concentrations en phosphore plus élevées, donc conférer à la fumure superphosphate une rémanence plus grande. Il convient également de souligner l'action de la température qui, dans un domaine étroit de variations autour de la température ordinaire, inhibera ou accélèrera la transformation des phosphates solubles en apatites de plus en plus stables. Ces apatites demeurent cependant solubles dans certaines conditions et ne doivent donc pas être considérées comme totalement inassimilables pour les plantes.

L'extrapolation directe de ces résultats au système complexe sol est toutefois prématurée. D'autres facteurs sont en effet susceptibles d'intervenir et de modifier le déroulement des réactions étudiées, la nature et les propriétés des produits formés : présence d'ions étrangers, de carbonate de calcium de réactivité différente, faible quantité d'eau qui confère aux processus de diffusion une influence prépondérante, existence de phases très dispersées, de plantes et surtout de microorganismes qui peuvent induire une évolution très différente des phosphates solubles.

Ces résultats contribuent néanmoins à une meilleure connaissance du comportement des engrais phosphatés en sol calcaire. Ils peuvent en outre avoir des répercussions dans d'autres domaines : chimie des phosphates calciques, chimie des sels osseux, minéralogie, cristallographie et géochimie des minéraux phosphatés.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

-
- AKHAVAN-NIAKI A.N et MONTEL G. (1959) - Sur la substitution des cations dans le réseau de la fluorapatite. C.R. Ac. Sci. 248 : 2486-8.
 - AMES L.L. (1959) - The genesis of carbonate apatites. Economic Geology 54 : 829-41.
 - ARNOLD F.W. (1950)- The nature of precipitated calcium phosphates. Trans. Far. Soc. 46 : 1061 - 72.
 - ASLYNG H.C. (1954) - The lime and phosphate potentials of soils. Yearb roy. vet. agric. coll. Copenhagen 1-50.
 - BADDIEL C.B. et BERRY E.E. (1966)- Spectra structure correlations in hydroxy and fluorapatite. Spectrochim. Act. 22 : 1407-16.
 - BARBIER G. et HAAS ARPADNE (1961) - Contribution à l'étude du P en sol calcaire. Ann. Agro. 12 : 425-33.
 - BARBIER G., FARDEAU J.C. et MARINI P. (1971) - Sur la diffusibilité des ions phosphate du sol. Ann. Agro. 22 : 309-42.
 - BEATON J.D., SPEER R. et READ D.W.L. (1963 a) - Distribution of MCP and MAP reaction products in a calcareous Saskatchewan soil. Nature 198 : 813-4.
 - BEATON J.D., CHARLTON T.L. et SPEER R. (1963 b) - Identification of soil fertilizer reaction products in a calcareous Saskatchewan soil by I.R. absorption analysis. Nature 197 - 1329 - 30.
 - BEATON J.D., SPEER R.C. et BROWN G. (1965) - Effect of soil temperature and length of reaction period on water solubility of phosphorus in soil fertilizer reaction zones. Soil Sci. Soc. Amer. Proc. 29 : 194-7
 - BEEVERS C.A. et Mc INTYRE D.B. (1946) - The atomic structure of fluor-apatite and its relation to that of tooth and bone material. Miner. Mag. 27 : 254-7.
 - BELL L.C. et BLACK C.A. (1970 a). Comparison of methods for identifying crystalline phosphates produced by interaction of orthophosphate fertilizers with soils. Soil Sci. Soc. Amer. Proc. 34 : 579-82.
 - BELL L.C. et BLACK C.A. (1970 b) - Transformation of dibasic calcium phosphate dihydrate and octocalcium phosphate in slightly acid and alkaline soils. Soil Sci. Soc. Amer. Proc. 34 : 583-7
 - BELL L.C. et BLACK C.A. (1970c) - Crystalline phosphates produced by interaction of orthophosphate fertilizers with slightly acid and alkaline soils. Soil Sci. Soc. Amer. Proc. 34 : 735.

- BERRY E.E. et LEACH S.A. (1966).- Physico-chemical studies of some basic calcium phosphates. 4th Eur. Symp. Calcified Tissues Leiden Excerpta Med. Int. Cong. Ser. N° 120 : 6-8.
- BERRY E.E. et BADDIEL C.B. (1967) - Some assignments in the infrared spectrum of octocalcium phosphate. Spectrochim. Acta 23 A n° 6 : 1781-92.
- BERRY E.E. et LEACH S.A. (1967) - The structures of some calcium deficient apatites. Archs. Oral. Biol. 12 : 171-4.
- BERRY E.E. (1968) - The structure and composition of some calcium deficient apatites. Null. Soc. Chim. F. p.1765.
- BJERRUM N. (1958) - Calciumorthophosphate. Mat. Fys. Medd. Dan. Vid. Selsk 31 : 1 - 79.
- BLANCHAR R.W. et CALDWELL (1965). Phosphorus availability of monocalcium and diammonium phosphates in calcareous soils. J. Agric. Fd. Chem. 13 : 171-3.
- BOISCHOT P. (1934) - Contribution à l'étude des réactions du superphosphate dans les sols calcaires Ann. Agro. p. 77-84.
- BOISCHOT P., COPPENET M. et HEBERT J. (1950) Fixation de l'acide phosphorique sur le calcaire du sol. Plant and Soil 2 : 311-22.
- BOISCHOT P. (1968) - Réaction des phosphates solubles en sols calcaires. Bull. Ass. Franç. Et. Sol. n° 4 : 29.36.
- BONEL G. et MONTEL G. (1964) - Etude comparée des apatites carbonatées obtenues par différentes méthodes de synthèse. 5th International Symposium on Reactivity of solids - Munich p. 667.75.
- BORNEMAN - STARINKEVITCH I.D. et BELOV N.N. (1953) - About carbonate - apatites. Dokl. Akad. Nauk. S. S. S. R. 90 : 89-92
- BOULDIN D.R., LEHR J.R. et SAMPLE E.C. (1960) - The effect of associated salts on transformations of monocalcium phosphate monohydrate at the site of application. Soil Sci. Soc. Amer. Proc. 24 : 464 - 8.
- BROWN W.E., LEHR J.R., SMITH J.P. et FRAZIER A.W. (1957) - Cristallography of octocalcium phosphate. J. Am. Chem. Soc. 79 : 5318 - 19.
- BROWN W.E. et LEHR J.R. (1959) - Application of phase rule to the chemical behavior of MCPM in soils. Soil Sci. Soc. Amer. Proc. 23 : 7 . 12.
- BROWN W.E., SMITH J.P., LEHR J.R. et FRAZIER A.W. (1962) - Octocalcium phosphate and hydroxyapatite. Nature 196 : 1048 - 54.
- CARLSTROM D. (1955) - X ray crystallographic studies on apatites and calcified structures. Acta Radiol. Suppl. 121.
- CECCONI S. et RISTORI G. (1964) - Recerche sulla fosfatazione del terreno. III Reazioni fra carbonato di calcio e ioni forforici. Agrochimica VIII : 362 . 72.

- CHANG S.C. et JACKSON M.L. (1957) - Fractionation of soil phosphorus. Soil Sci. 84 : 133 - 44.
- CHARLOT G. (1961) - Les méthodes de la chimie analytique : analyse quantitative minérale 4^e édition. Masson et C^{ie} éditeurs.
- CHUGHTAI A., MARSHALL R. et NANCOLLAS G.H. (1968) - Complexes in calcium - phosphate solutions. J. Phys. Chem. 72 : 208-11.
- CLARK I.J. et TURNER R.C. (1955) - Reactions between solid calcium carbonate and orthophosphate solutions. Can. J. Chem. 33 : 665 - 71.
- COLE C.V., OLSEN S.R. et SCOTT C.O. (1953) - The nature of phosphate sorption by calcium carbonate. Soil Sci. Soc. Amer. Proc. 17 : 352 - 6.
- CONESA A.P. (1969 a) - Etude des formes de phosphore du sol par la méthode de CHANG et JACKSON. Sci. Sol n° 1 15 - 22.
- CONESA A.P. (1969 b) - Quelques aspects de la distribution du phosphore en sol calcaire. Ann. Agron. 20 : 225 - 244.
- DALLEMAGNE J. (1950) - Une méthode de dosage du CO₂ dans les solides pulvérisés. Bull. Soc. Chim. Biol. 282 - 286.
- DUGLEUX P. et de SALLIER-DUPIN A. (1967 a) - Contribution à l'étude cinétique de la déshydratation du phosphate bicalcique.
I Déshydratation de Ca H PO₄, 2H₂O en atmosphère de vapeur d'eau. Bull. Soc. Chim. 144 - 50.
- DUGLEUX P. et de SALLIER-DUPIN A. (1967 b)
II Déshydratation de Ca H PO₄, 2H₂O en ambiance sèche ou légèrement humide. Ib. 973 - 8.
- DUGLEUX P. et de SALLIER-DUPIN A. (1967 c) - Interprétation des résultats, ébauche du mécanisme réactionnel. Ib. 978 - 82.
- DUGLEUX P., de SALLIER-DUPIN A. et BOULLE A. (1968) - Etude de la stabilité du phosphate bicalcique hydraté, promoteurs et inhibiteurs de la déshydratation. Bull. Soc. Chim. F. 1683-6.
- DUTIL et DUMON J.C. (1967) - Résultats d'une étude de fertilisation phosphatée en sol très calcaire. Bull. Ass. Franç. Et. Sol 6 : 27 - 35.
- EANES E.D., GILLESSEN I.H. et POSNER A.S. (1965) - Intermediate states in the precipitation of hydroxyapatite. Nature 208 : 365 - 7.
- ELLIOTT J.C. (1964) - The crystallographic structure of dental enamel and related apatites. Ph. D. Thesis - Londres.

- FOWLER B.O., MORENO E.C., BROWN W.E. (1966) - Infra-red spectra of hydroxyapatite, octocalcium phosphate and pyrolysed octocalcium phosphate. Arch. Oral Biol. 11 : 477 -92.
- GEE A. et DEITZ V.R. (1953) - Determination of phosphate by differential spectrophotometry. Anal. Chem. 2 : 1320 - 4.
- GEE A et DEITZ V.R. (1955) - Pyrophosphate formation upon ignition of precipitated basic calcium phosphates. J. Am. Chem. Soc. 77 : 2961 - 5.
- GRON P., SPINELLI M., TRAUTZ O. et BRUDEVOLD F. (1963) - The effect of carbonate on the solubility of hydroxyapatite. Arch. Oral Biol. 8 : 251 - 63.
- HAGIN J. et HADAS A. (1962) - Solubility of calcium phosphates in calcareous soils. Nature 193 : 1211 - 1212.
- HAYEK E., MULLNER F. et KOLLER K. (1951) - Zur Kenntnis des Hydroxylapatits. Monatsh. Chem. 82 : 959.
- HAYEK E. et STADLMANN W. (1955) - Darstellung von reinem Hydroxylapatit für Adsorptionszwecke. Angew. Chem. 67 : 327.
- HAYEK E., KONETSCHNY et SCHNELL E. (1966) - Synthesis and formula of biological and mineral carbonate-apatite. Angew. Chem. 5 : 669-670.
- HENDRICKS S.B. et HILL W.L. (1950) - The nature of bone and phosphate rocks. Proc. Nat. Acad. Sci. 36 : 731-7.
- HERMAN H., FRANCOIS P. et FABRY C. (1961) - Le composé fondamental des tissus calcifiés : I présence de groupements acides dans le réseau apatitique des phosphates de calcium synthétiques. Bull. Soc. Chimie Biol. 63 : 624-42.
- HILL W.L., CARO J.H. et WIECZOREK (1954) - Surface area of natural and processed phosphates. J. Agric. Fd. Chem. 2 : 1273-7.
- HINMAN W.C., BEATON J.D. et READ D.W.L. (1962) - Some effects of moisture and temperature on transformation of monocalcium phosphate in soils. Canad. J. Soil Sci. 42 : 229-39.
- KAY M.I., YOUNG R.A. et POSNER A.S. (1964) - The crystal structure of hydroxyapatite. Nature 204 : 1050-2.
- LARSEN S., PARTON D.J. et SVENSSON I.L. (1963) - Reaction between monocalcium phosphate and calcium carbonate. Nature 197 - 317.
- LARSEN S., GUNARY D. et DEVINE J.R. (1964) - Stability of granular DCPD in soil. Nature 204 : 1114.
- LARSEN S. (1966) - The solubility of phosphate in a calcareous soil. J. Soil Sci. 17 : 121 - 6.
- LARSEN S. et WIDDOWSON A.E. (1970) - Evidence of dicalcium phosphate precipitation in a calcareous soil. J. Soil Sci. 21 : 364-7.

- LEGEROS R.Z., TRAUTZ O.R., LEGEROS J.P., KLEIN E. et SHIRRA W.P. (1967) - Apatite crystallites : Effects of carbonate on morphology. *Science* 155 : 1409-11.
- LEGEROS R.Z., TRAUTZ O.R., LEGEROS J.P. et KLEIN E. (1968) - Carbonate substitution in the apatite structure. *Bull. Soc. Chim. F.* 1712-8.
- LEHR J.R. et BROWN W.E. (1958) - Calcium phosphate fertilizers - II A petrographic study of their alteration in soils. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.* 22 : 29-32.
- LEHR J.R., BROWN W.E. et BROWN E.H. (1959) - Chemical behavior of MCPM in soils. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.* 23 : 3 - 7.
- LEHR J.R., Mc CLELLAN G.H. and SMITH J.P. (1967) - Characterization of apatites in commercial phosphate rocks. *Coll. Int. Phosphates Min. Solides Toulouse.*
- LERCH P., LEMP R., KRÄHENBÜHL U. et BOSSET J. (1966) - Etude de l'hydrolyse de l'orthophosphate dicalcique dihydraté. *Chimia* 1966. 20 : 430 - 2.
- LINDSAY W.L., FRAZIER A.W. et STEPHENSON H.F. (1962) - Identification of reaction products from phosphate fertilizers in soils. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.* 26 : 446-52.
- Mc CLELLAN G.H. et LEHR J.R. (1969) - Crystal chemical investigation of natural apatites. *Amer. Miner.* 54. 1374-91.
- Mc CONNEL D. (1955) - The problem of the carbonate apatites. *J. Am. Chem. Soc.* 77 : 2344.
- Mc CONNEL D. (1965) - Defeciency of phosphate ions in apatite. *Natur wissenschaften* 52 : 183.
- MEHMEL M. (1930) - Über die struktur des apatites. *Z. Krist* 75 : 323-331.
- MONNIER D. et ROUECHE A. (1964) - Méthode de dosage ampérométrique rapide de submicro, micro et macro-quantités de Ca et Mg en présence l'un de l'autre. *Helv. Chim. Act.* 47 : 103-11.
- MONTEL G. (1953) - Sur la formation de certaines apatites par hydrolyse du phosphate bicalcique hydraté. *Bull. Soc. Chim.* 506 - 511.
- MONTEL G. (1956) - Contribution à l'étude des mécanismes de synthèse de la fluorapatite. Thèse - Paris.
- MONTEL G. (1961) - Structure et propriétés des apatites alcalino-terreuses. *Bull. Soc. Chim. F.* 2209-10.
- MONTEL G. (1968) - Conceptions nouvelles sur la physico-chimie des phosphates de structure apatitique. *Bull. Soc. Chim. de Fr.* 1693-1700.
- MORENO E.C., BROWN W.E. et OSBORN G. (1960) - Stability of dicalcium phosphate dihydrate in aqueous solutions and solubility of octocalcium phosphate. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.* 24 : 99-102.
- MORENO E.C., GREGORY T.M. et BROWN W.E. (1966) - Solubility of $\text{Ca H PO}_4, 2\text{H}_2\text{O}$

and formation of ion pairs in the system $\text{Ca}(\text{OH})_2 - \text{H}_3\text{PO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ at $37,5^\circ\text{C}$. J. Res. Nat. Bur. Stand. 70 A : 545 - 52.

- NAGELSCHMIDT G. et NIXON H.L. (1944) - Formation of apatite from superphosphate in the soil. Nature 154 : 428-29.
- NÁRAY - SZABÓ S.T. (1930) - The structure of apatite $(\text{CaF})\text{Ca}_4(\text{PO}_4)_3$. Z. Krist 75 : 387-98.
- NEUMAN W.F. et NEUMAN M.W. (1953) - The nature of the mineral phase of bone. Chem. Rev. 53 : 1-45.
- NEWESELY H. (1960) - Darstellung von oktocalciumphosphat durch homogene kristallisation. Monatsh Chem. 91 : 1020-23.
- NEWESELY H. (1964) - Die realstruktur von oktocalcium phosphat. Monatsh Chem. 95 : 94 - 101.
- OLSEN S.R. (1952) - Measurement of surface phosphate on hydroxylapatite and phosphate rock with radiophorus. J. Phys. Chem. 56 : 630-2.
- OLSEN S.R., WATANABE F.S. et COLE C.V. (1960) - Effect of sodium bicarbonate on the solubility of phosphorus in calcareous soils. Soil Sci. 89 : 288-91.
- ORR C. et DALLAVALLE J.M. (1959) - Fine particle measurement. Mac millan C^{ie} Ed : 164-204.
- POSNER A.S. et STEPHENSON S.R. (1952) - Crystallographic investigation of tricalcium phosphate hydrate. J. Dental Research 31 : 371.
- POSNER A.S., DALLEMAGNE M.J. et FABRY C. (1954) - Defect apatite series in synthetic and natural calcium phosphates : the concept of pseudoapatites. Biochim. et Biophysic. Acta - 15 : 304-5.
- POSNER A.S. et PERLOFF A. (1957) - Apatites deficient in divalent cations. J. Res. Nat. Bur. Stand. 58 : 279-86.
- POSNER A.S., PERLOFF A. et DIORO A.F. (1958) - Refinement of the hydroxyapatite structure. Act. Cryst. 11 : 308-9.
- PREMER J.S. (1967) - The growth and cristallographic properties of calcium, fluor and chlorapatite crystals. J. Electrochem. Soc. 114 : 77-83.
- RACZ G.J. et SOPER R.J. (1967) - Reaction products of orthophosphates in soils containing varying amounts of Ca and Mg. Canad. J. Soil Sci. 47 : 223-30.
- RADET S. (1962) - Etude de l'évolution des engrais phosphatés en scl de craie. Bull. Ass. Franç. Et. Sol. n° 5 : 287 - 305.
- ROMO L.A. (1954) - Synthesis of carbonato apatites (1954). J. Amer. Chem. Soc. 76 : 3924 - 5.
- ROWLES S.L. (1965) - Studies on nonstoichiometric apatites. In tooth enamel John Wright Ed., Bristol, 23-5.

- RUSSELL E.W. (1961) - Soil conditions and plant growth Ed. Longmans, green et C^o LTD p. 476-9.
- SAMEC F. (1965) - Contribution à l'étude des échangeurs d'ions de structure apatitique. Thèse - Toulouse.
- SANFOURCHE A et HENRY J. (1932) - Action de l'eau sur le phosphate dicalcique. C.R. Ac. Sci. 194 : 1940-2.
- SCHOEN U, BARBIER G. et HENIN S. (1954) - Sur l'évolution des phosphates calciques dans les conditions du sol. Ann. Agro. 4 : 441.
- SEN GUPTA M.B. et CORNFIELD A.H. (1962) - Phosphorus in calcareous soils : the inorganic phosphate fractions and their relation to the amount of CaCO₃ present. J. Sci. Food Agri. 13 : 652-5.
- SHRIPP R.F. et MATELSKI (1960) - A microscopic determination of apatite and a study of phosphorus in some Nebraska soil profiles. Soil Sci. Soc. Amer. Proc. 24 : 450-2.
- SIMPSON D.R. (1964) - The nature of alkali carbonate apatites. Amer. Min. 49 : 363-76.
- SIMPSON D.R. (1968) - Substitution in apatite : II. Low temperature fluoride hydroxylapatite. Amer. Mineralogist. 53 : 1933-64.
- STRONG JC. et RACZ G.J. (1970) - Réaction products of applied orthophosphates in some Manitoba soils as affected by soil Ca and Mg content and time of incubation. Soil Sci. 110 : 258 - 62.
- STUTMAN J. M., TERMINE J.D. et POSNER A.S. (1965) - Vibrational spectra and structure of the phosphate ion in some calcium phosphates. Trans. N.Y. Ac. Sci. 27 : n°6 : 669 - 75.
- TARDIEUX - ROCHE A. (1966) - Contribution à l'étude des interactions entre phosphates naturels et microflore du sol. Ann. Agro. p. 403-528.
- TERMINE J.D. et POSNER A.S. (1967) - Amorphous crystalline interrelationships in bone mineral. Calc. Tiss. Res. 1 : 8 - 23.
- TRAUTZ O.R. (1955) - X ray diffraction of biological and synthetic apatites. Ann. N.Y. Acad. Sci. 60 : 696 - 712.
- TRAUTZ O.R. et ZAPANTA R.R. (1961) - Experiments with calcium carbonate phosphates and the effect of topical application of sodium fluoride. Archs. Oral. Bio. 4 : 122 - 33.
- TROMBE J.C., BONEL G. et MONTEL G. (1968) - Sur les apatites carbonatées préparées à haute température. Bull. Soc. Chim. F. : 1708-12.

- TROMBE J.C., BONEL G. et MONTEL G. (1969) in MONTEL (1969) : Sur l'étude physico-chimique des solides à structures apatitiques. Ann. Chim. 4 : 255-66.
 - TRUEMAN N.A. (1966) - Substitutions for phosphate ions in apatite. Nature 210 : 937-8.
 - VAN WAZER J.R. (1966) - Phosphorus and its compounds : calcium orthophosphates. Interscience publishers. Vol. I : 510 - 38.
 - WALLEYS R. (1951) - Contribution à l'étude des apatites phosphocalciques. Thèse. Paris.
 - WALLEYS R. (1954) - Etude d'une apatite carbonatée obtenue par synthèse dans l'état solide. Colloque I U P A C, Münster P. 183-90.
 - WALLEYS R. et MONTEL G. (1959) - Structure et propriétés de phosphate tricalcique hydraté. Bull. Soc. Chim. F. p. 496-8.
 - WEIR C.C. et SOPER R.J. (1963) - Solubility studies of phosphorus in some calcareous Manitoba soils. J. Soil Sci. 14 : 256 - 61.
 - WERNER W. (1971) - Untersuchungen zur Pflanzenverfügbarkeit des durch langjährige Phosphatdüngung angereicherten Bodenphosphats. Z, Pflanzenernähr. T. 129 : 30 - 42.
 - WINAND L. (1961) - Etude physico-chimique du phosphate tricalcique hydraté et de l'hydroxylapatite. Ann. Chimie 6 : 941 - 67.
 - WINAND L. et BRASSEUR H. (1962) - Recherches sur le phosphate octocalcique. Bull. Soc. Chim. F. p. 1566-72.
 - WINAND L. et DUYCKAERTS G. (1962) - Etude infra-rouge des phosphates de calcium de la famille de l'hydroxyapatite. Bull. Soc. Chim. Belg. 71 : 142 - 58.
 - WINAND L. (1963) - Etude physico-chimique de diverses carbonatapatites. Bull. Soc. Roy. Sci. Liège n° 7 - 8 : p. 575 - 96.
 - WINAND L. (1971) - Etude d'hydroxylapatites de calcium lacunaires. Bull. Soc. Chim. F. p. 3173-9.
 - YOUNG R.A. et ELLIOTT J.C. (1966) - Atomic scale bares for several properties of apatites. Archs. Oral Biol. 11 : 699 - 707.
 - YOUNG R.A. (1967) - Dependence of apatite properties on crystal structural details. Trans. N.Y. Acad. Sci. 29 : n° 7 : 949 - 59.
-

EVOLUTION DES PHOSPHATES SOLUBLES EN PRESENCE DE CaCO_3

