

## Etude expérimentale des phénomènes de dissolution du gypse dans les sols II. Aspects cinétiques

Dr. Ali AGIB\*  
Dr. Guilhem BOURRIE\*\*

### □ RÉSUMÉ □

*Les expériences de dissolution du gypse montrent que la dissolution est un phénomène très rapide (temps caractéristique  $\cong 1h$ ), que la solubilité du gypse augmente lorsque la taille des particules diminue. Pour chaque fraction granulométrique, le tout début de la réaction (premières minutes) correspond à la dissolution d'une population de particules les plus solubles, puis la vitesse de dissolution diminue. La vitesse de la dissolution n'est pas limitée par la diffusion seule, ni par la réaction de surface seule. La cinétique peut être modélisée comme un processus irréversible global, caractérisé par une constante de la réaction de surface  $K_s$  et un ordre apparent  $n$ . Les valeurs de  $K_s$  sont peu variables et voisines de 0.2 alors que les valeurs de  $n$  obtenues augmentent lorsque la taille des particules augmente, de 1.5 à plus de 3. La cinétique peut aussi être modélisée comme l'ensemble d'une réaction de dissolution (d'ordre 0) et d'une réaction de précipitation (d'ordre 2), ce qui conduit à des valeurs de la constante de la réaction de dissolution  $k_1$  voisines de  $2.10^{-4} \text{ mol. L}^{-1} \text{ mn}^{-1}$ , diminuant régulièrement lorsque la taille des grains augmente.*

\* Département de Science du sol, Faculté d'Agronomie, Université de Damas, Damas, SYRIE

\*\* INRA, Science du Sol, 65 rue de Saint Briec, 35042 RENNES Cedex, et Université de Rennes1, Géosciences Rennes, UPR 4661 CNRS, Campus de Beaulieu, Bâtiment 15, 35042 RENNES Cedex, FRANCE.

## دراسة تجريبية لظواهر انحلال الجبس في الشرب

### II- جوانب حركية

الدكتور علي عجيب\*

الدكتور جيم بوريه\*\*

#### □ ملخص □

أظهرت تجارب انحلال الجبس، وقد أجريت على شرائح حبيبية مختلفة (35<، 53-74، 74-250 μ) أن انحلال هذا الفلز ظاهرة سريعة جداً، وترداد سرعتها مع انخفاض الأبعاد الحبيبية. وبيّنت، وللشرائح المختلفة، أن الدقائق الأولى من الانحلال تمثل انطلاقة سريعة جداً تعود إلى مساهمة الحبيبات الناعمة، والمواقع السطحية المضطربة المتشككة بفعل عملية الطحن والتنعيم. ثم لا تلبس السرعة أن تنخفض مع الزمن. كما أظهر تحليل المنحنيات الحركية أن سرعة الانحلال لا تقع تحت سيطرة الانتشار ولا تحت سيطرة التفاعل الكيميائي السطحي كل لوحده، بل تبدو قريبة يعينها العاملان مشتركين معاً بنسب قد تتغير مع تغير الأبعاد الحبيبية.

ويبين تحليل النتائج أن حركية الانحلال يمكن أن تُسذج:

- كعملية غير عكوسة، يميزها ثابت تفاعل  $K_s$  يحتفظ بقيمة ثابتة (~0.2) لا تتغير مع تغير الأبعاد الحبيبية، ودرجة تفاعل  $n$  ترتفع مع ارتفاع الأبعاد الحبيبية، وتزداد مع 1.5 للشرائح  $53\mu$  إلى أكثر من 3 للشرائح 74- $250\mu$ .
- أو أيضاً كتفاعل عكوس، أي كعملية مركبة يؤلفها تفاعل الانحلال (من الدرجة 0)، وتفاعل الترسيب (من الدرجة 2)، حيث يبين التحليل أن تفاعل الانحلال يتسيز بشابت  $K_1$  يساوي  $2.10^{-4} mol. L^{-1}, mn^{-1}$  تقريباً، ويتناقص بصورة منتظمة مع ازدياد الأبعاد الحبيبية.

\* أستاذ مساعد في كلية الزراعة - جامعة دمشق - دمشق - سورية.

\*\* جامعة رين - فرنسا

## I- Introduction:

Les données de la partie (Agib et Bourrié, 1995) ont montré que les systèmes étudiés sont situés au départ au moins en dehors de l'équilibre thermodynamique. Cette situation hors d'équilibre est fréquemment rencontrée dans les sols entre deux apports d'irrigation successifs. L'évolution des solutions pendant cette première étape, est donc contrôlée par les lois, de la cinétique. C'est pourquoi une étude cinétique du système gypse - solution a été réalisée. Dans un premier paragraphe, on rappellera les lois cinétiques classiques, suivant lesquelles la vitesse de la réaction peut être contrôlée soit par la diffusion (loi de Fick), soit par la réaction de surface, puis on présentera le protocole expérimental utilisé, et enfin les résultats obtenus.

## II- Theorie:

La dissolution peut être considérée comme:

- un processus irréversible contrôlé par la diffusion des produits de la réaction vers le reste de la solution;
- un processus irréversible contrôlé par la réaction de surface;
- un processus réversible constitué par une réaction directe et une réaction inverse tendant vers un équilibre dynamique identique ou non à l'équilibre thermodynamique.

### A. Le contrôle par la diffusion

La théorie de la diffusion, développée par Nernst, est fondée sur la première loi de Fick:

$$\frac{dc}{dt} = K_D(C_0 - C) \quad (1)$$

où  $C_0$  est la concentration au voisinage immédiat du minéral,  $C$  la concentration à l'instant  $t$ , et  $K_D$  la constante de diffusin.  $K_D$  peut se mettre également sous la forme:

$$K_D = \frac{DS}{V\delta} \quad (2)$$

$D$  étant le coefficient de diffusion de l'espèce considérée,  $S$  la surface de l'interface minéral - solution,  $V$  le volume de la solution et  $\delta$  l'épaisseur de la couche immobile au contact de la surface du minéral (Delmas, 1979).

$C_0$  est donnée par la condition à la limite:  $C \rightarrow C_0$  quand  $t$  tend vers l'infini, et  $C_0$  est donc la concentration à l'équilibre.

L'intégration donne alors:

$$K_D = \frac{1}{t} \log \left( \frac{C_0}{C_0 - C} \right) \quad (3)$$

où le facteur de conversion des logarithmes népériens en logarithmes décimaux a été intégré dans la valeur de  $K_D$ . C'est cette dernière forme qui sera employée pour ajuster la valeur de  $K_D$  aux données expérimentales

### B. Le contrôle par la réaction de surface:

Suivant cette théorie, due à Davies et Jones (1955, cité par Delmas, 1979), la loi de vitesse est:

$$\frac{dC}{dt} = K_s(C_0 - C)^n \quad (4)$$

où  $K_s$  est la constante de vitesse de la réaction de surface, et  $n$  l'ordre de la réaction,

qui peut prendre des valeurs entières: 1,2,3 .

1. Lorsque  $n=1$ , l'intégration conduit à la même forme que ci-dessus, mais avec  $K_s$  à la place de  $K_D$ , et  $K_s < K_D$
2. Lorsque  $n=2$ , l'intégration de l'équation (4) conduit à la relation de Bovington et Jones (1970 a et b):

$$K_s t = \frac{C}{C_0(C_0 - C)} \quad (5)$$

qui peut aussi s'écrire:

$$\frac{C}{t} = K_s C_0 (C_0 - C) \quad (6)$$

La représentation graphique de l'équation (6) dans un diagramme de coordonnées (C/t,C) donne une droite, appelée droite de Bovington-Jones, qui coupe l'axe C à la valeur  $C_0$ .

3. Plus généralement, pour  $n$  différent de 1, la forme générale de l'équation intégrale est:

$$K_s = \frac{1}{n-1} \left[ \frac{1}{(C_0 - C)^{n-1}} - \frac{1}{C_0^{n-1}} \right] \frac{1}{t} \quad (7)$$

4. La théorie de "cas intermédiaire" ou théorie de Berthoud.

Ceci correspond au cas où la loi de vitesse (4) est suivie, mais avec des valeurs fractionnaires de  $n$ .

### C. Relations entre diffusion et réaction de surface:

Deux théories considèrent une intervention à la fois de la diffusion et de la réaction de surface, ces deux phénomènes se relayant soit au cours de l'avancement de la réaction (Bovington et Jones, 1970a et b; Delmas, 1979), soit spatialement (Touray, 1980).

#### 1. La théorie du changement de contrôle au cours de la réaction.

Cette théorie a été développée par Delmas (1979). Selon cette conception, la dissolution ne pourra à un instant donné qu'être sous le contrôle de l'étape la plus lente, soit la diffusion, soit la réaction de surface. La loi de vitesse peut donc changer et passer à un instant seuil du premier type de contrôle au deuxième, par exemple d'un ordre apparent  $n=1$  à un ordre  $n=2$

#### 2. Le rôle de la couche limite superficielle dans le couplage des flux de matière dissoute.

An niveau du minéral isolé, la dissolution peut être congruente, si l'ensemble des constituants du minéral passent en solution dans les proportions stoechiométriques, ou sélective si une partie seulement des éléments passe en solution, laissant un résidu de composition différente. De ce point de vue, la transformation des micas en vermiculites par oxydation du fer, ouverture des feuillets etc... est une dissolution sélective, le réseau cristallin subsistant en partie. La dissolution peut être congruente au niveau du minéral considéré et le processus global peut être incongruent au niveau de l'assemblage de plusieurs minéraux (microsystème d'altération), si une partie des éléments reprécipite sous une autre forme. Les phénomènes de dissolution observés

dans la partie (Agib et Bourrié, 1995) sont globalement incongruents puisque en milieu  $\text{NaHCO}_3$  la dissolution du gypse s'accompagne de la reprécipitation de carbonates, calcite ou dolomite, mais la dissolution du gypse elle-même reste stoechiométrique, la neutralité électrique imposant le départ simultané des ions calcium et sulfate.

On peut définir une couche limite située au voisinage du minéral et schématisée sur la Figure 1.

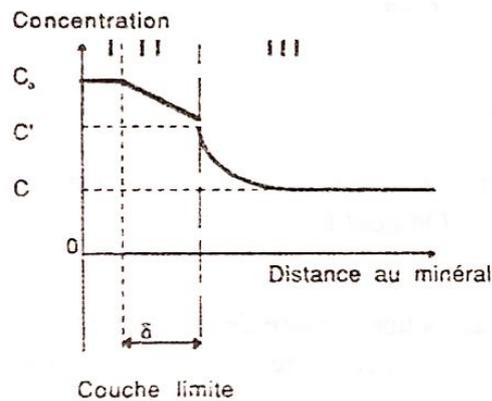


Figure 1: Structure de la couche limite au voisinage d'un minéral en voie de dissolution congruente.

Suivant ce modèle, le flux est contrôlé par la réaction de surface dans la région II, o l'on a donc:

$$J_s = K_s(C_0 - C')^n \quad (8)$$

$C'$  étant la concentration à l'interface couche limite / solution.

D'autre part, le flux est contrôlé par la diffusion dans la région III, o l'on a donc:

$$J_D = K_D(C' - C) \quad (9)$$

Lorsque le système a atteint l'état stationnaire, c'est à dire lorsque l'initiation de la dissolution a pris fin et que la couche limite est constituée, cette couche limite ne joue plus qu'un rôle passif et les flux entrant et sortant sont égaux d'o? :

$$K_s(C_0 - C')^n = K_D(C' - C) \quad (10)$$

En posant  $X = C / C_0$ , et  $Y = C' / C_0$ , l'équation (10) peut se transformer:

$$K_s(C_0 - C_0 Y)^n = K_D(Y C_0 - X C_0)$$

d'o? :

$$K_s C_0^{n-1} (1 - Y)^n = K_D (Y - X)$$

et finalement:

$$(1 - Y)^n = \alpha (Y - X) \quad (11)$$

où  $\alpha$  est défini par:

$$\alpha = \frac{K_D}{K_s C_0^{n-1}} \quad (12)$$

Pour chaque valeur de  $C$  et  $t$ , et pour une valeur donnée de l'ordre  $n$  de la réaction de surface, on peut calculer des valeurs de  $K_D$  et  $K_s$ , d'après les équations 3 et 7, donc calculer une valeur de  $\alpha$ , ce qui permet de résoudre l'équation 11 pour  $Y$ . Ceci permet de reconstituer l'évolution de la couche limite et de sa saturation par rapport à la concentration à l'équilibre  $C_0$ .

Dans le cas idéal où la vitesse de la dissolution est contrôlée par la diffusion,  $Y$  tend vers 1, et l'équation (9) s'écrit:

$$J^0 = K_D C_0 (1 - X) \quad (13)$$

où  $J^0$  représente le flux pour  $Y = 1$ .

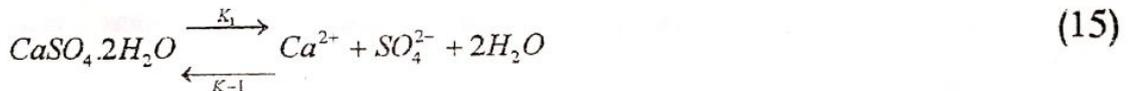
Dans le cas général, la vitesse de dissolution est contrôlée par la réaction de surface, et  $Y$  est inférieur à 1. On peut alors écrire:

$$J = K_D C_0 (Y - X) \quad (14)$$

Le rapport  $J/J^0$  est alors une mesure de la distance à la limite du contrôle par la diffusion. Plus ce rapport est proche de 1, plus la dissolution est proche d'être contrôlée par la diffusion.

#### D. Le modèle du processus réversible:

Au lieu de modéliser globalement la vitesse de dissolution en fonction de la distance à l'équilibre, comme ci-dessus, on peut considérer la dissolution du gypse comme un processus complexe constitué d'une réaction directe, de constante  $K_1$  et d'une réaction inverse, de constante  $k_{-1}$ .



La vitesse nette du processus de dissolution s'obtient alors comme la différence entre la vitesse de la réaction directe et la vitesse de la réaction inverse. Si on suppose que les réactions écrites sont des réactions élémentaires, les ordres partiels sont égaux aux coefficients stoechiométriques. La réaction directe est alors d'ordre zéro, l'activité du gypse, phase condensée pure étant égale à 1, et la réaction inverse d'ordre global 2.

$$\frac{d[Ca^{2+}]}{dt} = \frac{d[SO_4^{2-}]}{dt} = k_1 - k_{-1} [Ca^{2+}] [SO_4^{2-}] \quad (16)$$

A l'équilibre, on a donc:

$$[Ca^{2+}] [SO_4^{2-}] = \frac{k_1}{k_{-1}} \quad (17)$$

D'où:

$$\frac{k_1}{k_{-1}} = K_{sp} \quad (18)$$

où  $K_{sp}$  désigne le produit de solubilité apparent du gypse, et inclut les coefficients d'activité des ions et l'activité de l'eau.

Ceci conduit à l'équation différentielle:

$$\frac{dC}{dt} = k_1 \left[ 1 - \frac{C^2}{k_{sp}} \right] \quad (19)$$

dont la solution particulière est ici:

$$C = \sqrt{K_{sp}} \frac{1 - \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right)}{1 + \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right)} \quad (20)$$

compte tenu de la condition à la limite,  $t=0$ ,  $C=0$ . La constante de temps  $\tau$  est définie par:

$$\tau = \frac{\sqrt{K_{sp}}}{2k_1} \quad (21)$$

Lorsque  $C$  est exprimé en g/L de gypse dissous, comme ci-dessous, l'équation (20) devient:

$$C = M_G \sqrt{K_{sp}} \frac{1 - \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right)}{1 + \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right)} \quad (22)$$

où  $M_G=172,1734$  g mol<sup>-1</sup> est la masse molaire du gypse ou encore:

$$C = C_0 \frac{1 - \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right)}{1 + \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right)} \quad (23)$$

Ce modèle peut être testé en posant  $Y=C/C_0$ . On obtient alors une relation linéaire en fonction du temps:

$$Z = \ln \frac{1+Y}{1-Y} = \frac{t}{\tau} \quad (24)$$

C'est dans le cadre théorique rappelé ci-dessus que seront analysés les résultats des expériences de dissolution du gypse. Il faut signaler:

1. que l'on n'a pas à se préoccuper explicitement de la valeur de l'épaisseur de la couche immobile  $\delta$ ;
2. qu'il faut se placer dans des conditions telles que la surface spécifique  $S$  reste constante au cours d'un même essai;
3. que la solubilité du gypse  $C_0$  varie en principe selon les variétés cristallographiques, mais que la valeur de  $K_D$  obtenue est peu sensible à de petites variations de  $C_0$ ;
4. que la valeur de  $K_s$  obtenue est au contraire très sensible à la valeur de  $C_0$  choisie;
5. que les modèles ci-dessus ont été proposés à partir de données sur la dissolution de monocristaux alors que dans les sols, nous avons affaire à des populations de particules hétérogènes par leur taille et leur cristallinité.

### III- MATERIEL ET METHODES:

#### A. Plan d'expérience:

Deux types d'expériences ont été réalisées:

- les premières, ont pour objectif de mettre en évidence l'influence de la taille des grains sur la dissolution (expériences A);

- les secondes, ont pour objectif de mettre en évidence l'influence de la présence d'autres sels sur la cinétique de dissolution du gypse (expériences B)
1. Expériences A. Du gypse saccharoïde a été broyé dans un mortier et tamisé pour obtenir les fractions granulométriques suivantes: <53, 53-74, 74-250  $\mu\text{m}$ . Le gypse a été ensuite mis à dissoudre sans agitation dans l'eau pure avec un rapport gypse/eau=2g/100mL. La solution est filtrée à un temps  $t$  variant de 5 mn à 20 jours. Le calcium et le sulfate sont dosés immédiatement, Ca par complexométrie EDTA, et le sulfate par turbidimétrie. Chaque essai a été répété deux ou trois fois.
  2. Expériences B, Du gypse fer de lance a été broyé de la même façon et la tranche 90-250  $\mu\text{m}$  a été retenue: 9 g ont été mis à dissoudre dans une fiole étanche contenant 500mL de réactif, agitée par un agitateur à hélice; les prélèvements ont été réalisés au moyen d'une seringue munie d'un filtre Millipore<sup>TM</sup> et analysés par chromatographie ionique.

Les expériences ont été réalisées dans les réactifs suivants:

- l'eau pure;
- $\text{NaHCO}_3$   $5 \cdot 10^{-4}$  M;
- $\text{NaCl}$   $10^{-3}$  M.

Dans les deux types d'expériences, le rapport masse de gypse/volume de solution a été choisi de façon à ce que les changements de la surface  $S$  de l'interface minéral/solution au cours de la dissolution soient négligeables. Dans les expériences B, en outre, les prélèvements ont été réduits à 1 mL environ, ce qui fait que le volume total et le rapport  $S/V$  restent également constants.

#### B. Traitement des données:

Les valeurs de  $K_D$  ont été ajustées en donnant à  $C_0$  la valeur tirée de la littérature ( $C_0=2,4$  g/L).

Le modèle de Bovington et Jones a été testé en calculant la valeur de  $K_s$  pour  $n=2$  et  $C_0=2,4$ g/L.

Les valeurs de  $K_s$ ,  $n$  et  $C_0$  ont ensuite été ajustées pour chaque fraction granulométrique, en permettant à  $C_0$  de fluctuer autour de la valeur maximum obtenue à la fin de l'essai, et en ajustant simultanément les valeurs de  $K_s$  et  $n$ .

### IV- RESULTATS:

#### A. Expériences A

Les résultats complets obtenus pour chaque fraction granulométrique sont reportés dans les Tableaux 1a,b,c et les Figures 2a à 2 k. Pour les expériences A, c'est la concentration en calcium qui a été comme indicateur de la dissolution, pour les expériences B, c'est la concentration en sulfate. Les résultats sont normalisés en concentration de gypse dissous.

Il apparaît que:

1. la vitesse initiale de la dissolution est grande, 50 à 80% de la quantité totale solubilisée étant libérée pendant les 20 premières minutes;
2. les quantités moyennes mises en solution à un même instant  $t$  se classent dans l'ordre suivant:  $C_{<53} > C_{53-74} > C_{74-250}$  (Tableau 2);
3. les solubilités "à l'équilibre" diffèrent pour chaque fraction granulométrique.

**Tableau 1a. Cinétique de dissolution du gypse; fraction <math> < 53 \mu\text{m}</math>. Concentrations en calcium exprimées en g/L gypse dissous.**

Temps (minutes)	Essai 1	Essai 2	Essai 3	Moyenne
5	2.06	1.90	1.93	1.963
10	2.18	1.95	1.96	2.030
15	2.22	1.99	2.00	2.070
20	2.25	2.05	2.10	2.133
25	2.30	2.10	2.15	2.183
30	2.35	2.08	2.18	2.203
35	2.35	2.15	2.20	2.233
45	2.35	2.18	2.23	2.253
60	2.37	2.22	2.24	2.277
75	2.27	2.23	2.25	2.250
90	2.29	2.32	2.27	2.293
120	2.34	2.28	2.31	2.310
160	2.35	2.28	2.30	2.310
200	2.35	2.28	2.30	2.310
260	2.35	2.28	2.30	2.310
360	2.35	2.28	2.30	2.310
600	2.35	2.28	2.30	2.310
900	2.35	2.28	2.35	2.327
1440	2.35	2.29	2.35	2.330
2880	2.37	2.33	2.35	2.350
4320	2.40	-	2.35	-

**Tableau 1b. Cinétique de dissolution du gypse; fraction 53-74 $\mu$ m.  
Concentrations en calcium exprimées en g/L gypse dissous.**

Temps (minutes)	Essai 1	Essai 2	Essai 3	Moyenne
5	2.10	1.80	1.68	1.860
10	2.10	1.80	1.75	1.883
15	2.25	1.85	1.75	1.950
20	2.30	1.90	1.83	2.010
25	2.30	1.90	1.83	2.010
30	2.30	1.92	1.93	2.050
35	2.31	1.94	1.95	2.067
45	2.31	1.95	1.96	2.073
60	2.34	1.98	1.97	2.097
75	2.37	2.00	2.03	2.133
90	2.35	2.00	2.15	2.167
120	2.25	2.15	2.10	2.167
160	2.25	2.00	2.15	2.133
200	2.25	2.15	2.18	2.193
260	2.25	2.15	2.18	2.193
360	2.25	2.18	2.18	2.203
600	2.27	2.20	2.20	2.22

**Tableau 1c. Cinétique de dissolution du gypse; fraction 74-250 $\mu$ m.  
Concentrations en calcium exprimées en g/L gypse dissous.**

Temps (minutes)	Essai 1	Essai 2	Moyenne
5	1.80	1.60	1.700
10	1.85	1.65	1.750
15	1.92	1.70	1.810
20	1.92	1.81	1.865
25	1.92	1.83	1.875
30	1.94	1.83	1.885
35	1.99	1.86	1.925
45	1.99	1.90	1.945
60	1.98	1.95	1.965
75	2.01	2.00	2.005
90	2.03	2.00	2.015
120	2.06	2.00	2.030
160	2.06	2.05	2.055
200	2.10	2.05	2.075
260	2.10	2.00	2.050
360	2.18	2.12	2.150
600	2.18	2.12	2.150

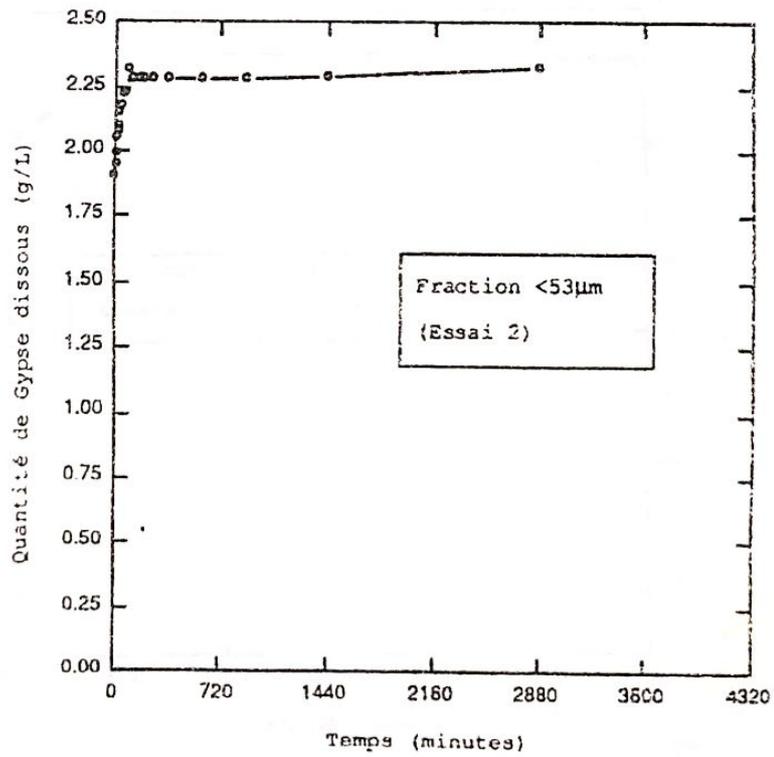
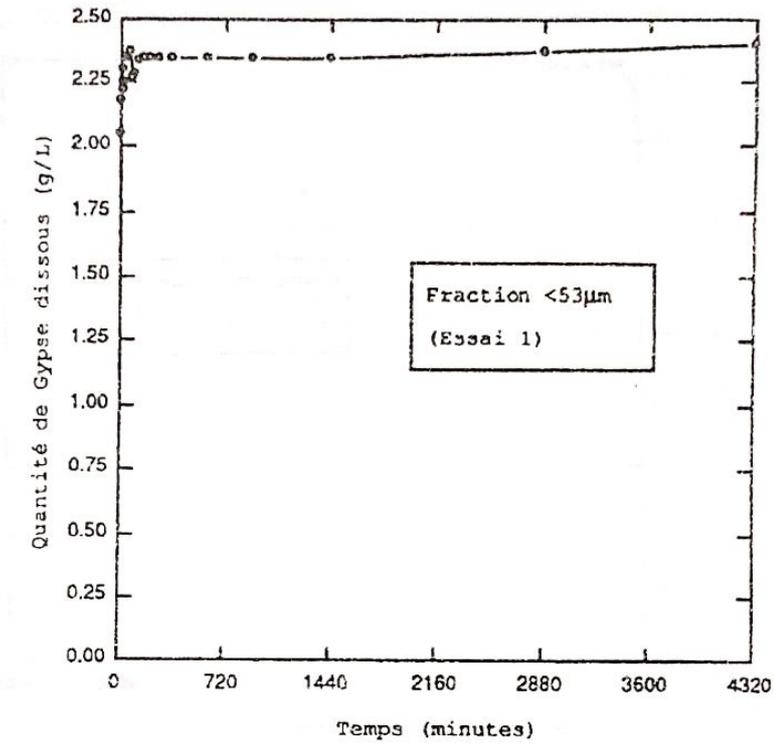


Figure 2a et 2b: Cinétique de dissolution du gypse en régime stationnaire; fraction <53µm.

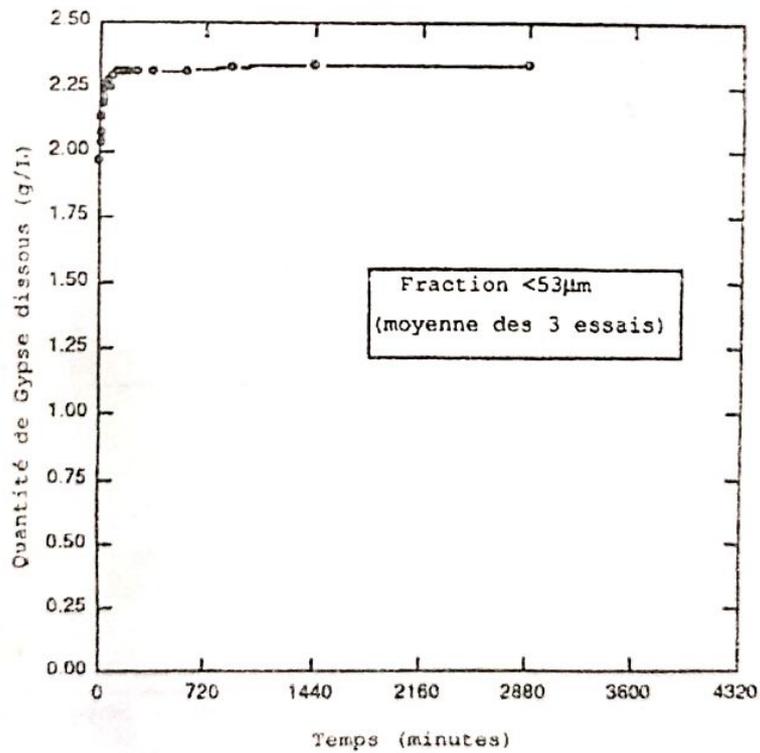
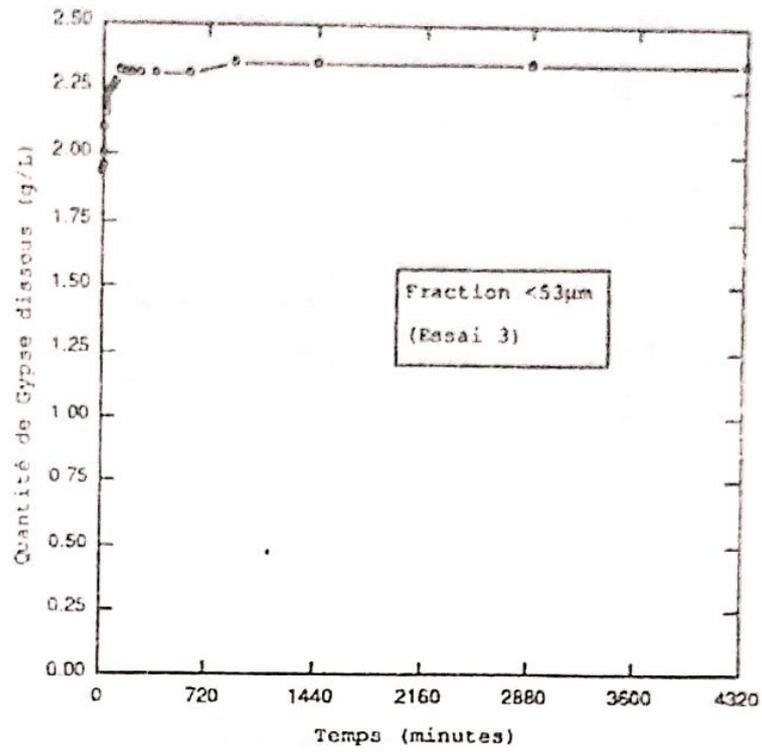


Figure 2c et 2d: Cinétique de dissolution du gypse en régime stationnaire; fraction  $<53\mu\text{m}$ .

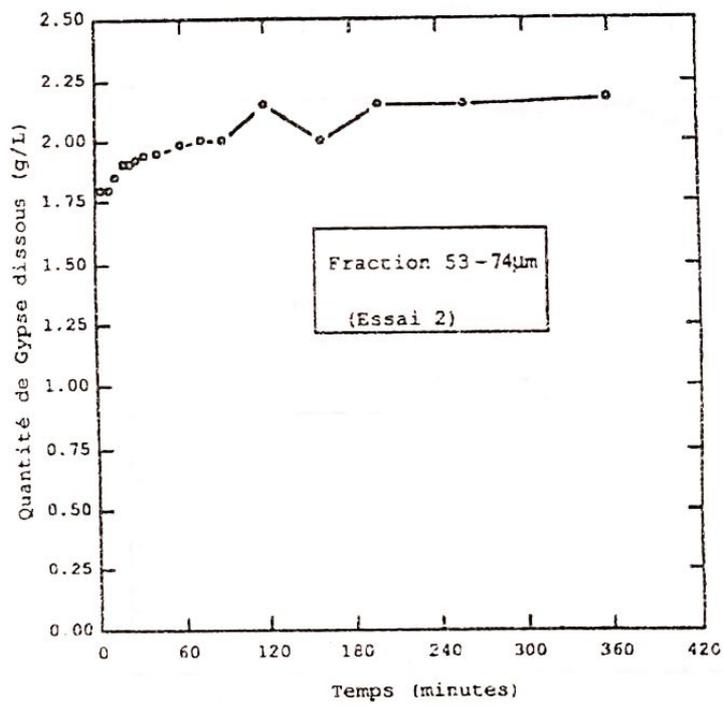
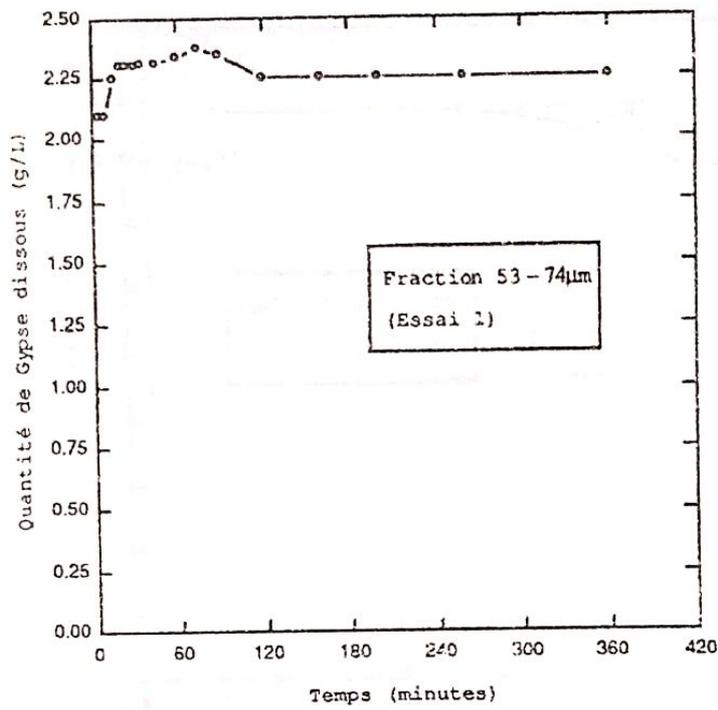


Figure 2e et 2f: Cinétique de dissolution du gypse en régime stationnaire; fraction 53-74µm.

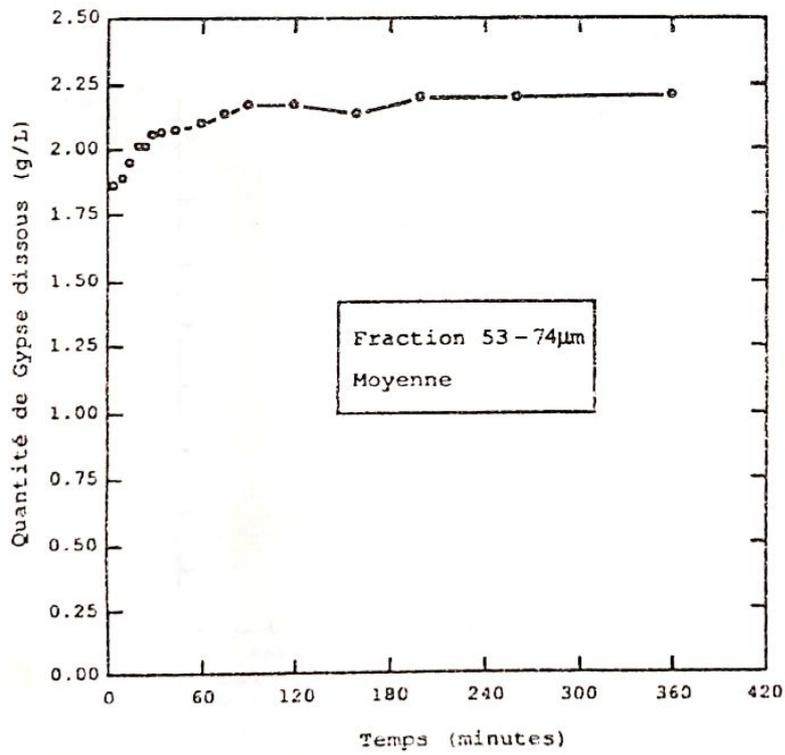
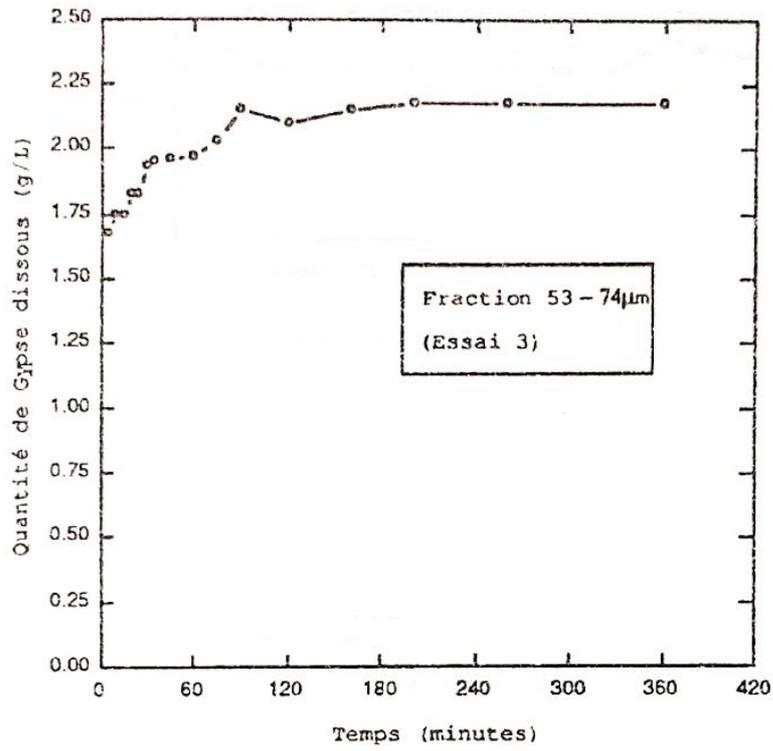


Figure 2g et 2h: Cinétique de dissolution du gypse en régime stationnaire, fraction 53-74 $\mu$ m.

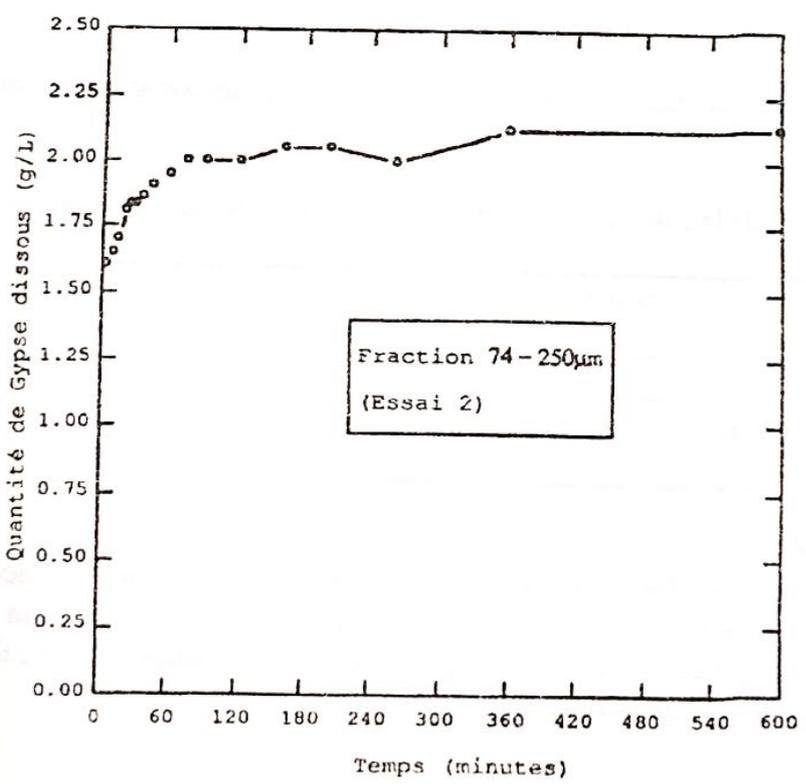
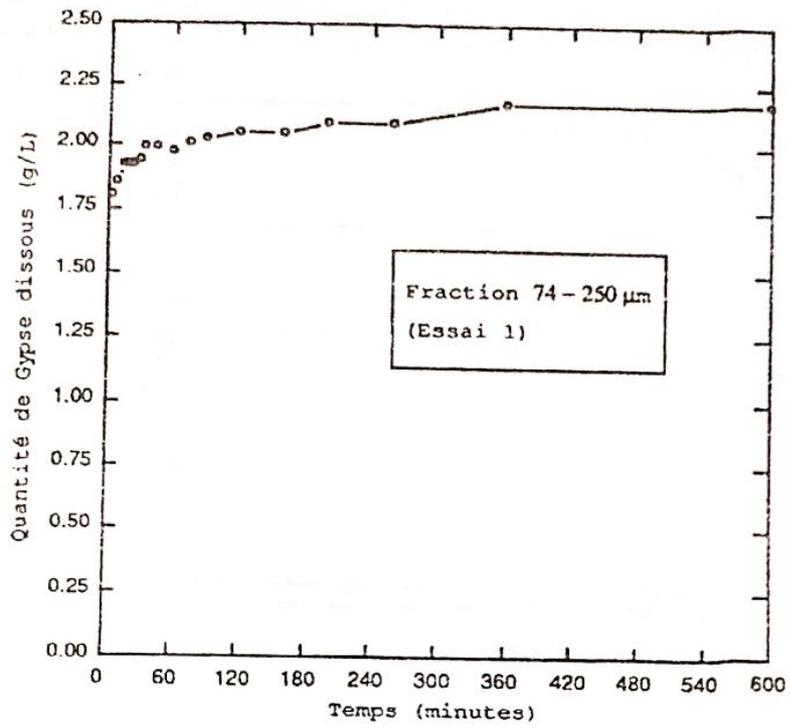


Figure 2i et 2j: Cinétique de dissolution du gypse en régime stationnaire, fraction 74-250 $\mu\text{m}$ .

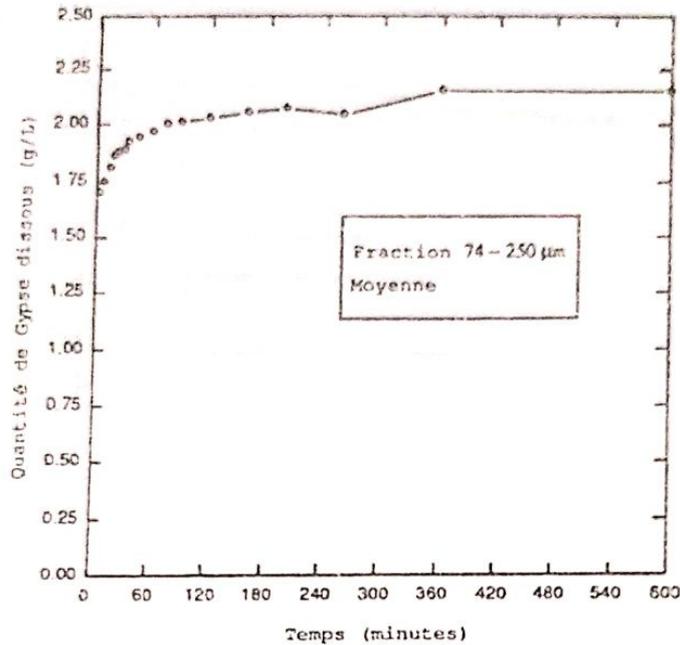


Figure 2k: Cinétique de dissolution du gypse en régime stationnaire, fraction 74-250 $\mu$ m.

Tableau 2. Variation de la solubilité du gypse en fonction de la taille des particules:

Fraction granulométrique	Solubilité Moyenne (Etendue) g/L
<53 $\mu$ m	$C_0=2,35$ (2,33-2,40)
53-74 $\mu$ m	$C_0=2,22$ (2,18-2,25)
74-250 $\mu$ m	$C_0=2,15$ (2,12-2,18)

### B. Expériences B:

Les résultats complets sont reportés sur la Figure 3. C'est ici la concentration en sulfate qui a été retenue comme indicateur de la dissolution, du fait de la présence d'impuretés de chlorure de calcium dans le gypse fer de lance utilisé. Les résultats sont normalisés et exprimés en quantité de gypse dissous.

Il apparaît que:

1. les quantités de gypse solubilisées dans l'eau pure et dans NaCl sont voisines et sensiblement inférieures aux quantités solubilisées dans NaHCO<sub>3</sub>;
2. les vitesses initiales de dissolution sont élevées;
3. la solubilité dans l'eau obtenue ici est légèrement supérieure à celle de la fraction granulométrique correspondante (74-250 $\mu$ m) des expériences A.

Ce dernier point peut a priori résulter de trois facteurs:

- a) la différence de provenance et de nature cristallographique des deux types de gypse

utilisés;

- b) la présence d'impuretés salines dans le gypse fer de lance;
- c) la différence de régime hydrodynamique, stationnaire dans les expériences A, agité dans les expériences B.

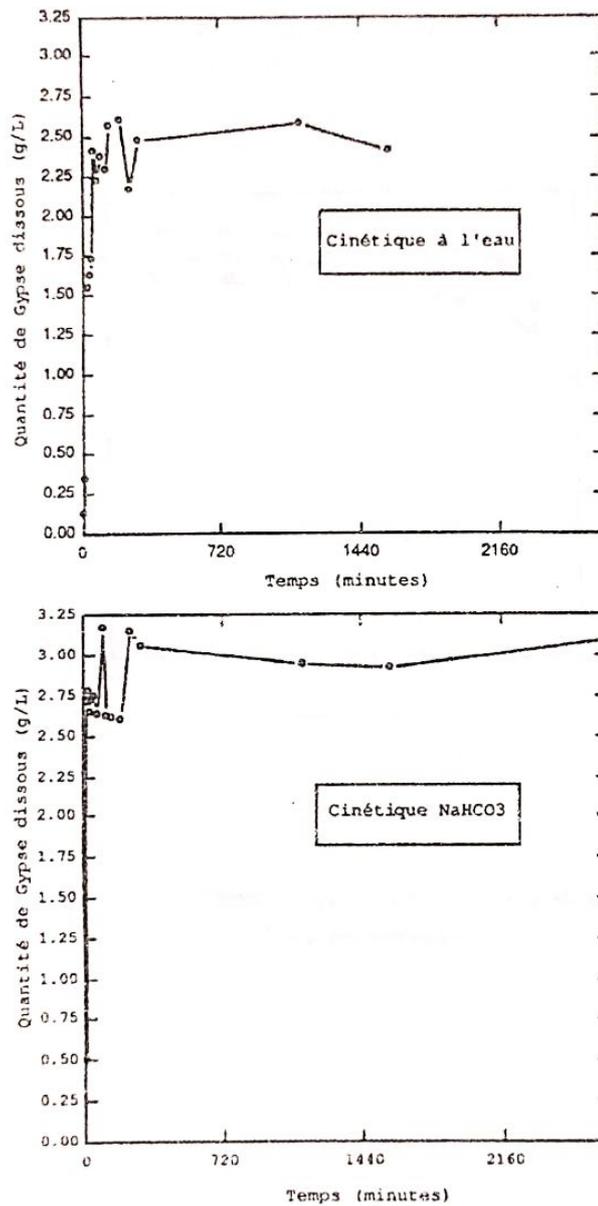


Figure 3: Cinétique de dissolution du gypse en régime agité.

#### V- INTERPRETATIONS:

On testera ici successivement les hypothèses sur les mécanismes contrôlant la vitesse de la dissolution. Lorsque l'équilibre est atteint, les valeurs des concentrations sont très voisines et les calculs deviennent très imprécis. L'essentiel de l'information est donc contenu dans les deux premières heures de la dissolution. Les données brutes

correspondant aux moyennes par fraction granulométriques sont reportées sur la Figure 4 pour les expériences A.

#### A. Le contrôle par la diffusion:

Les valeurs de  $K_D$  ajustées suivant l'équation (3) sont reportées dans les Tableaux 3a b 3c, et les représentations graphiques correspondants sur la Figure 5. Dans l'hypothèse d'un contrôle par la diffusion, la solubilité du gypse est indépendante de la taille des particules. La valeur considérée est ici la valeur maximale obtenue (2,4g/L). La valeur de  $K_D$  obtenue est peu sensible à la valeur de solubilité choisie.

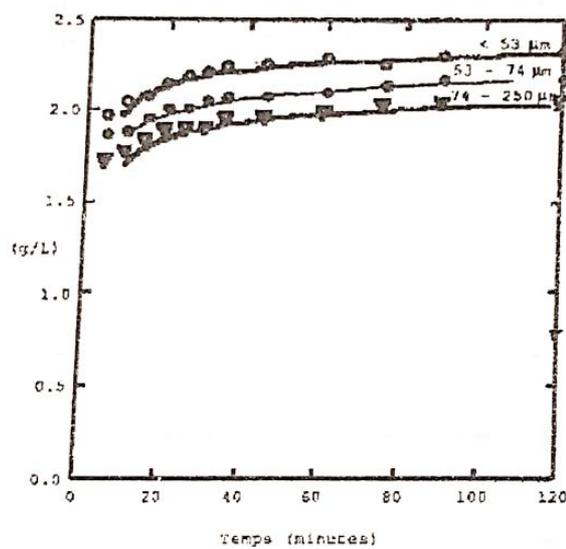


Figure 4: Cinétique de dissolution du gypse pendant les deux première heures (expériences A).

Tableau 3a. Cinétique de dissolution du gypse; fraction  $<53\mu\text{m}$ . Ajustement des constantes  $K_D$  et  $K_s$ .

Temps (mn)	Moyenne	$K_D$	$K_s$	$K_s$	$J/J^0$
		$C^0=2,40$	$n=2$ $C^0=2,40$	$n=1,5$ $C^0=2,3$	
5	1,963	0,1480	0,375	0,42	0,65
10	2,030	0,0812	0,229	0,25	0,56
15	2,070	0,0574	0,174	0,19	0,57
20	2,133	0,0477	0,167	0,18	0,65
25	2,183	0,0418	0,168	0,18	0,65
30	2,203	0,0362	0,156	0,17	0,62
35	2,233	0,0331	0,160	0,18	0,61
45	2,253	0,0270	0,142	0,17	0,53
60	2,277	0,0215	0,128	0,19	-
75	2,250	0,0161	0,083	-	-
90	2,293	0,0150	0,100	0,175	-
120	2,310	0,0119	0,089	0,25	-

Tableau 3b. Cinétique de dissolution du gypse; fraction  $53-74\mu\text{m}$ . Ajustement des constantes  $K_D$  et  $K_s$ .

Temps (mn)	Moyenne	$K_D$	$K_s$	$K_s$	$J/J^0$
		$C^0=2,40$	$n=2$ $C^0=2,40$	$n=1,85$ $C^0=2,2$	
5	1,860	0,130	0,287	0,468	0,312
10	1,883	0,067	0,152	0,249	0,300
15	1,950	0,048	0,120	0,214	0,254
20	2,010	0,039	0,107	0,211	0,253
25	2,010	0,032	0,086	0,2	0,246
30	2,050	0,028	0,081	0,18	0,264
35	2,067	0,024	0,074	0,175	0,288
45	2,073	0,019	0,059	0,145	0,273
60	2,097	0,015	0,048	0,13	0,239
75	2,133	0,013	0,044	0,15	0,129
90	2,167	0,011	0,043	0,22	0,285
120	2,167	0,008	0,032	0,19	0,285

Tableau 3c. Cinétique de dissolution du gypse, fraction 74-250 $\mu\text{m}$ . Ajustement des constantes  $K_D$  et  $K_s$ .

Temps (mn)	Moyenne	$K_D$ $C^o=2,40$	$K_s$ $n=2$ $C^o=2,40$	$K_s$ $n=3,25$ $C^o=2,20$	$J/J^o$
5	1,700	0,107	0,202	0,408	0,296
10	1,750	0,057	0,112	0,260	0,170
15	1,810	0,041	0,085	0,241	0,157
20	1,865	0,033	0,073	0,257	0,144
25	1,875	0,0260	0,060	0,220	0,155
30	1,885	0,022	0,051	0,197	0,161
35	1,925	0,020	0,048	0,230	0,133
45	1,945	0,016	0,040	0,212	0,138
60	1,965	0,012	0,031	0,191	0,159
75	2,005	0,010	0,028	0,234	0,121
90	2,015	0,009	0,024	0,219	0,166
120	2,030	0,007	0,019	0,199	0,141

En régime stationnaire (expériences A), on constate que les valeurs de  $K_D$  ne sont pas constantes, mais décroissent continuellement au cours des dissolutions (Figure 5).

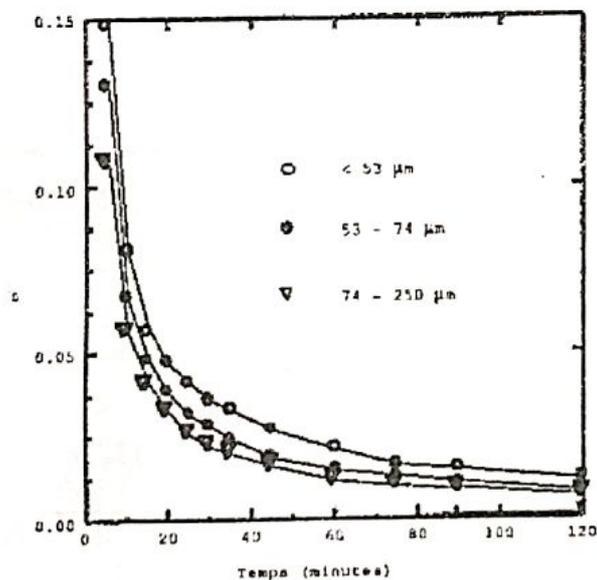


Figure 5: Cinétique de dissolution du gypse pendant les deux premières heures (expériences A) Ajustement de la constante  $K_D$ .

En régime agité, on observe la même décroissance dans le cas de l'eau pure et

en milieu  $\text{NaHCO}_3$ , mais après une augmentation initiale de  $K_D$ . L'analyse des résultats obtenus en milieu  $\text{NaCl}$  n'est pas possible suivant ce formalisme, puisque la vitesse initiale de la dissolution est si grande que la constance de  $C$  est rapidement atteinte.

La dissolution ne semble donc pas être sous le contrôle de la diffusion seule, quels que soient le type de régime hydrodynamique et la fraction granulométrique considérés.

### B. Le contrôle par la réaction de surface avec un ordre $n=2$

Afin de tester l'hypothèse du contrôle par la réaction de surface, avec un ordre 2, dont la traduction formelle est la relation de Bovington - Jones (eq. 5), les résultats sont reoprtés dans le diagramme  $(C/t, C)$  (Fig. 6), et une valeur de  $K_s$  a été calculée en imposant  $n=2$  et  $C_0=2,4$  g/L (Tableaux 3a à 3c).

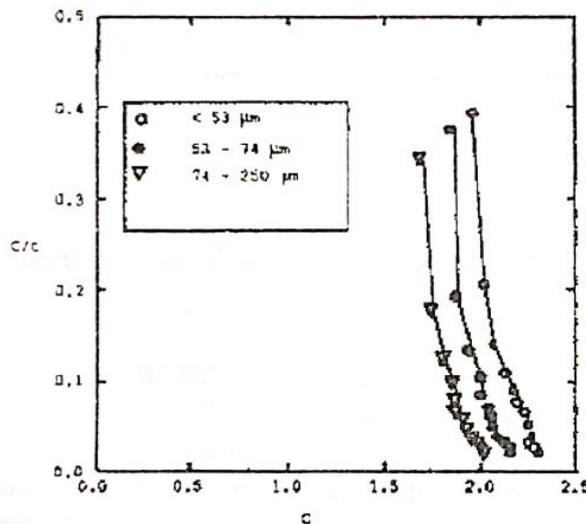


Figure 6: Diagramme  $(C/t, C)$ , test de contrôle par la réaction de surface pour  $n=2$  (Eq. 5), expériences A.

L'ajustement des points autour d'une droite n'est pas observé sur l'ensemble de la cinétique en régime stationnaire, mais seulement si l'on exclut le début (2 premiers points) et la fin du Tableau de données, pour lesquelles les valeurs de  $C$  varient très peu, et s'approchent de  $C_0$ . Malgré cela, l'ajustement autour d'une droite est loin d'être parfait, la valeur de  $K_s$  obtenue n'est pas constante et les droites obtenues ne coupent pas l'axe  $C$  à la valeur théorique  $C_0=2,4$  g/L. Comme déjà mentionné, l'on ne peut obtenir un ajustement avec une valeur unique de la solubilité pour toutes les fractions granulométriques.

Il en est de même en régime agité, où de plus  $C/t$  augmente avant de décroître (Fig. 7). On remarque cependant que les valeurs de  $C/t$  extrapolées à zéro tendent vers une même valeur de  $C_0$  proche de 2,6 g/L.

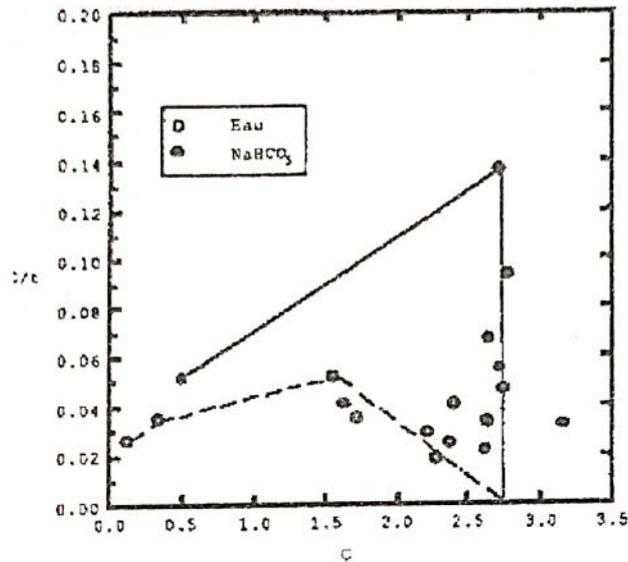


Figure 7: Diagramme (C/t,C). Test du contrôle par la réaction de surface pour  $n=2$  (Eq. 5). Expériences B.

### C. Le contrôle par la réaction de surface avec un ordre $n$ fractionnaire

L'équation (7) a été utilisée pour calculer  $K_s$  en donnant à  $n$  des valeurs fractionnaires. Un bon ajustement doit conduire à une valeur constante de  $K_s$ . Les valeurs de l'ordre  $n$  et de la constante  $K_s$  ont été ajustées simultanément, en contraignant la solubilité  $C_0$  à rester dans un intervalle de  $\pm 0,5$  g/L autour de la valeur atteinte à la fin de l'expérience (Tableau 2).

#### 1- Les expériences en régime stationnaire (expériences A)

Les plus faibles variations de  $K_s$  sont obtenues pour des valeurs différentes de l'ordre  $n$  selon les fractions granulométriques considérées, à condition, comme plus haut, d'écartier les tout premiers points ou les tout derniers (Tableaux 4a à 4c). Et ce sont des valeurs fractionnaires de  $n$  qui conduisent à des fluctuations minimum de  $K_s$ . Ceci est en faveur de l'hypothèse du "cas intermédiaire", sous les hypothèses de constance de la surface spécifique  $S$  et de l'épaisseur de la couche immobile  $\delta$ .

Les valeurs du rapport  $J/J^0$  (Eq. 13 et 14) obtenues pour les trois fractions (Tableaux 4 a à 4c) sont nettement inférieures à 1, ce qui indique que la diffusion n'est pas le seul facteur limitant.

Cependant, les coefficients de variation des paramètres  $n$ ,  $K_s$  et  $C_0$  sont grands, ce qui indique que le processus est plus complexe, du fait de l'hétérogénéité des échantillons.

#### 2- Les expériences en régime agité (expériences B)

Il est assez difficile de donner une valeur bien définie à  $n$  pour les cinétique dans l'eau et en milieu  $\text{NaHCO}_3$ , du fait de la rapidité de la dissolution et du faible nombre de points utilisables pour ajuster avec confiance simultanément  $K_s$  et  $n$ . La dissolution peut certes avoir été perturbée par présence d'impuretés dans le gypse fer

de lance utilisé, mais il reste clair que l'agitation accélère la réaction, ce qui est en faveur du rôle de la diffusion au début de la dissolution.

#### D. Le contrôle par les réactions directe et inverse

Les résultats transformés suivant l'équation (24) sont reportés sur la Figure 8.

La transformation linéarise les résultats du début de la dissolution, de 5 à 35 mn environ pour les fractions  $<53\mu\text{m}$  et  $53-74\mu\text{m}$ , de 5 à mn pour la fraction  $74-250\mu\text{m}$ . Les pentes obtenues sont très voisines pour les trois fractions (Tableau 5), mais les droites obtenues ne passent pas par l'origine (Figure 8). Ceci indique que dès les premières minutes de la dissolution, une quantité de gypse se dissout, puis que le régime stationnaire de dissolution s'installe, et la loi donnée par l'équation (24) s'applique avec une valeur sensiblement constante de la constante de temps  $\tau$ , donc de  $k_1$ , qui est de l'ordre de  $2 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}.\text{mn}^{-1}$ . On peut penser que la dissolution initiale est le fait des zones fragilisées par le broyage des échantillons, et que le régime stationnaire correspond à la dissolution de la majeure partie des grains. Les constantes cinétiques de la réaction élémentaire de dissolution diminuent régulièrement lorsque la taille des grains augmente. Au delà de 20 à 35 mn, la dissolution ralentit et la pente diminue, ce qui semble indiquer que les grains les plus fins se sont dissous et que seuls subsistent les grains plus grossiers, ou que ceux-ci ont grossi par reprecipitation suivant un mécanisme de type mûrissement d'Ostwald.

Tableau 4. Caractéristiques des paramètres d'ajustement du modèle réversible au début de la dissolution du gypse.

Fraction granulométrique	Solubilité	$K_{sp} \text{ Mol}^2.\text{L}^{-2}$	Intervalle de temps	Constante de temps $\tau$	Constante $k_1 \text{ mol.L}^{-1}.\text{mn}^{-1}$
$<53 \mu\text{m}$	2,35 g/L	1,86E-04	5-35mn	24mn	2,86E-04
53-74 $\mu\text{m}$	2,20 g/L	1,63E-04	5-35mn	30mn	2,10E-04
74-250 $\mu\text{m}$	2,15 g/L	1,56E-04	5-20mn	30mn	2,08E-04

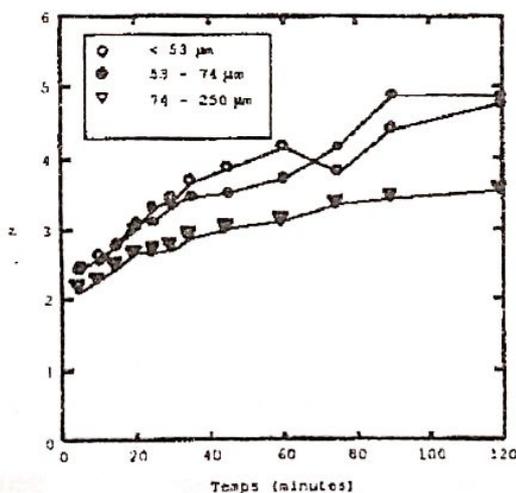


Figure 8: Variation de z (Eq. 24) en fonction du temps.

## VI - CONCLUSIONS

Les résultats obtenus conduisent aux conclusions suivantes:

### A. La mise en solution du gypse est un phénomène très rapide.

Des valeurs très proches de la valeur finale sont atteintes pour chacune des fractions granulométriques au bout de 1/2 h à 1 h.

Les quantités mises en solution à un instant  $t$  sont d'autant plus élevées que la taille des grains est plus petite.

Les valeurs de solubilité finales obtenues ( $C_0$ , Tableau 2) sont différentes de la valeur "classique" de la solubilité du gypse à l'équilibre (2,4 g/L). Elles dépendent de la fraction granulométrique considérée et varient ici de 2 à 2,4 g/L.

### B. La dissolution est contrôlée par la réaction de surface

Les cinétiques initiales de dissolution (deux premières heures) peuvent être expliquées par un modèle irréversible global (Eq. 7) ou par un modèle réversible (Eq. 20).

1. Le modèle irréversible global conduit à des valeurs fractionnaires de l'ordre  $n$  dépendantes de la taille des particules et à une valeur de la constante de la réaction de surface voisine de 0,2 et peu variable d'une fraction à une autre.

En régime stationnaire, les valeurs de l'ordre de la réaction  $n$  obtenues sont fractionnaires, ce qui tend à indiquer que les cinétiques sont sous contrôle concomitant de la diffusion et de la réaction de surface ("cas intermédiaire"). De telles valeurs fractionnaires de  $n$  ont été observées dans le cas de phénomènes de cristallisation (Delmas, comm. pers.), mais pour ce qui est des phénomènes de dissolution, ceci ne s'explique pas bien dans le cadre de la théorie du changement de contrôle (Delmas, 1979), où  $n$  ne peut en principe prendre que des valeurs entières, soit 1, soit 2.

En régime agité, certains de nos résultats conduisent à des valeurs de  $n$  proche de 2, mais avec une faible précision.

L'hypothèse d'un changement de contrôle suppose que les deux processus, diffusion et réaction de surface, sont "en série", la vitesse du processus global étant alors déterminée par le processus le plus lent. Il se peut en fait que différentes parties de la surface fonctionnent "en parallèle", et que suivant les cas, l'un ou l'autre des processus soit limitant, ce qui pourrait expliquer l'observation de valeurs fractionnaires de  $n$ , et le comportement "intermédiaire".

D'une façon générale,  $n$  augmente avec la taille des grains, allant de valeurs de 1,5 pour les fractions fines ( $< 53 \mu\text{m}$ ) jusqu'à des valeurs supérieures à 3 (74-250  $\mu\text{m}$ ); or,  $n$  traduit le poids relatif des processus de diffusion (transport) et de réaction de surface; l'évolution du poids relatif de ces deux processus pourrait être liée aux différences de surface spécifique d'une fraction granulométrique à l'autre.

D'autre part, l'obtention de valeurs de  $n$  supérieures à 2, et même à 3, peut paraître surprenante: ceci peut être dû au fait que la dissolution est un processus complexe où la surface intervient comme interface réactionnelle, ce qui n'est pas pris en compte dans les formalismes classiques utilisés ici.

La constante apparente de la réaction de surface  $K_s$  varie peu avec la taille des grains, autour d'une valeur moyenne de 0,2. Comme  $K_s$  est en fait constitué du produit de la surface spécifique  $S$  par la constante de vitesse "vraie"  $K$ , et que  $S$  augmente lorsque la taille des grains diminue, ceci impliquerait que  $K$  varie en sens inverse de  $S$ , c'est à dire augmente lorsque la taille des grains augmente.

Dans ces conditions, l'augmentation de l'ordre  $n$  au-delà de 2 correspondrait à la progression du rôle joué par la surface spécifique en tant que facteur limitant de la réaction.

2. Le modèle réversible conduit à une valeur de la constante de la réaction directe  $k_1$  voisine de  $2 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1} \text{ mo}^{-1}$ , et diminuant régulièrement lorsque la taille des particules augmente. Le début de la dissolution est dominé par la dissolution des particules les plus fines et/ou la contribution des surfaces amorphisées par le traitement mécanique. Le régime stationnaire qui s'établit ensuite obéit au modèle réversible. L'hétérogénéité de taille des particules semble expliquer le ralentissement de la dissolution, par un processus de type mûrissement d'Ostwald.

Les deux modèles ci-dessus ne s'appliquent donc pas bien au tout début de la dissolution (5 premières minutes) ou à la fin de la dissolution (après 2 h). Ceci illustre la difficulté à rendre compte de cinétiques hétérogènes sur la base de modèles établis essentiellement pour des réactions en phase homogène et semble dû à deux facteurs fondamentaux :

- l'hétérogénéité des surfaces minérales,
- l'hétérogénéité des tailles des particules.

### C. La cinétique peut maintenir dans un sol hétérogène des fluctuations permanentes.

La compétition des particules gypseuses peut retarder l'établissement de l'équilibre thermodynamique, et maintenir le système en état évolutif et fluctuant en permanence. Ceci peut expliquer, outre la présence d'autres ions que  $\text{Ca}^{2+}$  et  $\text{SO}_4^{2-}$ , les que les ions carbonates en premier lieu, mais aussi les chlorures, la "latence" et la fluctuation observées dans l'approche de l'équilibre (Agib et Bouarrie, 1995).

### F. Conclusions opérationnelles.

Les conséquences opérationnelles de ce qui précède sont les suivantes :

- la dissolution du gypse étant un phénomène rapide ( $t \approx 1\text{h}$ ) par rapport aux cycles d'irrigation ( $t \approx 15\text{jours}$ ), les solubilités maximales seront rapidement atteintes, compte tenu de ce qu'il existe un stock important de gypse dans les sols salinisés secondairement à l'irrigation, mais ces solubilités vont varier d'un sol à l'autre et d'un horizon à l'autre selon la granulométrie du gypse.
- les données expérimentales (Tableaux 4 à 4c et 5), permettent de modéliser les cinétiques de dissolution du gypse au cours d'un cycle d'irrigation en fonction des caractéristiques granulométriques de la fraction gypseuse, que peut fournir l'analyse granulométrique ou une étude micromorphologique, jointes avec les données thermodynamiques elles permettent de calculer des équilibres entre la solution du sol et des particules gypseuses de différentes tailles,
- au cours des cycles d'irrigation - évaporation, donc humectation - dessiccation, la dynamique chimique va influencer la cohésion des agrégats par l'effet de cimentation / destruction des ciments, la dynamique du gypse doit donc être prise en compte en relation avec le problème majeur de physique des sols dans les techniques de réhabilitation des sols salés.

### Remerciements:

Ce travail a bénéficié de l'aide de Mme A. Regard (ENSA, Science du Sol, Rennes) et de fructueuses discussions avec Monsieur A. B. Delmas (INRA, Sciences du Sol, Rennes). Qu'ils en soient ici vivement remerciés.

## Références      المراجع

- AGIB A. et BOURRIE G. (1995) - Etude expérimentale des phénomènes de dissolution du gypse dans les sols. I. Aspects thermodynamiques. *Rapport, 10p. Annexes.*
- BOVINGTON C. et JONES A. L. (1970) - Tracer study of the kinetics of dissolution of barium sulphate. *Trans. Faraday Soc., 66, p.764-768.*
- BOVINGTON C. et JONES A. L. (1970) - tracer study of the kinetics of dissolution of lead sulphate. *Trans. Faraday Soc., 66, p.2088-2091.*
- DAVIES C. W. et JONES A. L. (1955) - The preception of silver chloride from aqueous solutions Part 2. Kinetics of growth of seed crystals. *Trans. Faraday Soc., 51, p. 812-828.*
- DELMAS A. B. (1979) - Etude expérimentale du phénomène de dissolution des sels et des silicates. Approche cinétique. *Thèse Univ. P. et M. Curie, Paris 6, 256p., INRA.*
- TOURAY J. C. (1980) - La dissolution des minéraux, aspects cinétiques. Masson, Paris, 109p.