



HAL
open science

Sur l'évolution des phosphates calciques dans les conditions du sol

U. Schoen, G. Barbier, S. Henin

► **To cite this version:**

U. Schoen, G. Barbier, S. Henin. Sur l'évolution des phosphates calciques dans les conditions du sol. Annales Agronomiques, 1954, 4, pp.441-457. hal-02731245

HAL Id: hal-02731245

<https://hal.inrae.fr/hal-02731245>

Submitted on 2 Jun 2020

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

SUR L'ÉVOLUTION DES PHOSPHATES CALCIQUES DANS LES CONDITIONS DU SOL

PAR

U. SCHOEN, G. BARBIER et S. HENIN

Station Centrale d'Agronomie et Laboratoire des sols, Versailles.

PLAN DU MÉMOIRE

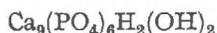
- I. — Introduction.
- II. — Technique.
Phosphates calciques utilisés.
- III. — Résultats obtenus dans des expériences de percolation.
 - 1° Phosphate bicalcique hydraté pur.
 - 2° Phosphate bicalcique industriel.
 - 3° Phosphate tricalcique hydraté.
- IV. — Dissolution des phosphates calciques au contact d'une argile, suivie au moyen de ^{32}P .
 - 1° Principe de la méthode.
 - 2° Mode opératoire.
 - 3° Imperfections de la méthode.
 - 4° Dissolution du phosphate bicalcique hydraté au contact d'une argile.
- V. — Conclusions.

I. — INTRODUCTION

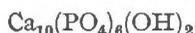
La formation d'apatite est considérée comme l'une des causes possibles de fixation irréversible de l'acide phosphorique dans le sol.

De nombreuses recherches chimiques ont démontré que le phosphate bicalcique et le phosphate tricalcique se transforment au contact de l'eau en phosphates plus basiques moins solubles, en cédant à l'eau proportionnellement plus de P_2O_5 que de CaO , par rapport à leur composition initiale (1,2). Il est bien établi que le produit final stable de toute hydrolyse prolongée est une apatite (notamment hydroxyapatite et fluoapatite, ou apatites mixtes). Mais l'unanimité n'est pas réalisée quant à la nature des composés intermédiaires. La plupart des minéralogistes considèrent qu'il se forme du phosphate tricalcique hydraté, et qu'il existe entre celui-ci et l'hydroxyapatite toute une série de phosphates mixtes ayant sensiblement le même réseau cristallin.

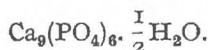
D'après S. B. HENDRICKS (3), ainsi que d'après H. BRASSEUR et M. J. DALLEMAGNE (4), le tricalcique hydraté pourrait être représenté par la formule :



dans laquelle le remplacement progressif de H_2 par Ca donnerait comme dernier terme l'hydroxyapatite :



Cependant les études de R. WALLAEYS (6) à la thermobalance indiquent pour le tricalcique la composition :



Le phosphate tricalcique hydraté et l'hydroxyapatite, dont les diagrammes de rayons X sont très voisins, peuvent être distingués après chauffage à 900° . Le premier se transforme en $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, qui présente un tout autre diagramme tandis que l'hydroxyapatite conserve son diagramme initial. Les composés intermédiaires donnent après chauffage à 900° une superposition des deux diagrammes.

Ajoutons cependant que quelques auteurs nient l'existence du tricalcique hydraté, qu'ils considèrent soit comme une apatite ayant adsorbé des ions PO_4 , soit comme un mélange de bicalcique et d'apatite (7, 8, 9, 10).

L'idée a été émise depuis longtemps que des apatites peuvent se former dans les sols en place à la suite d'applications d'engrais phosphatés (11, 12, 13, 14). Effectivement G. NAGELSCHMIDT et H. L. NIXON ont démontré la présence d'apatite fluorée à la surface des grains calcaires d'un sol de ROTHAMSTED ayant reçu pendant un siècle du superphosphate ; ils ont constaté en effet que le résidu de la dissolution des grains calcaires par une solution de sucre présente le spectre d'une apatite (15).

Mais ce n'est pas là un phénomène général, étant donné que les apatites peuvent se dissoudre en sol acide. Le but de nos recherches a été de préciser les conditions de milieu dans lesquelles un phosphate calcique appliqué comme engrais (bicalcique notamment) ou formé aux points d'impact d'engrais très solubles (monocalcique, phosphates alcalins) peut se dissoudre en totalité, ou au contraire laisser un phosphate résiduel stable. Pour plus de précision, étant donné un sol dans lequel les activités des ions Ca^{++} , des ions PO_4H_2^- ou PO_4H^{--} , et des ions H^+ définissent un certain produit de solubilité, nous avons recherché si un phosphate calcique initialement soluble dans ces conditions, peut se transformer partiellement en un autre phosphate calcique dont le produit de solubilité serait égal ou inférieur à cette valeur, et qui pourrait par conséquent se maintenir indéfiniment, et s'accumuler par renouvellement des apports, tant que ces conditions de milieu seraient maintenues.

Du point de vue agronomique, la question directrice était de savoir s'il est nécessaire ou non, selon les conditions de sol, de fournir indéfiniment plus de P_2O_5 que les récoltes n'en exportent pour maintenir l'activité des ions PO_4 à un niveau compatible avec une bonne alimentation phosphatée des plantes. N'ayant fait intervenir jusqu'à présent ni le fluor, susceptible de donner lieu à la formation de fluo-apatites moins solubles que l'hydroxyapatite (14, 15, 16, 17, 18, 19), ni le calcaire, notre étude ne saurait donner une réponse générale à cette question, mais paraît susceptible de poser quelques jalons.

II. — TECHNIQUE

Deux séries d'expériences ont été réalisées :

1° Une petite quantité de divers phosphates calciques a été soumise à un lessivage continu au moyen de solutions aqueuses renfermant déjà des ions PO_4 et Ca, à une concentration du même ordre que celles des solutions du sol, et à divers pH. Le lessivage a été poursuivi pendant plusieurs mois, jusqu'à dissolution complète du phosphate, ou jusqu'à l'obtention d'un résidu ne cédant plus de P_2O_5 à la solution. Ce résidu a été alors analysé et spectrographié aux rayons X.

2° Le phosphate étudié a été mélangé avec une argile, en présence d'eau. Nous avons suivi la dissolution du phosphate, en dosant la fraction de ses ions PO_4 devenue isotopiquement échangeable (à l'aide de $^{32}PO_4$). Le mode opératoire est précisé plus loin.

Voici maintenant avec plus de détails la technique de la première série de manipulations.

150 mg ou 300 mg de phosphate ont été placés sur le fond d'un creuset-filtre en verre fritté et l'on a fait couler goutte à goutte l'une des quatre solutions suivantes, contenant toutes 0,19 mg P_2O_5 par litre ; le filtrat a été recueilli pour le dosage de P_2O_5 passé en solution.

- a) solution $Ca SO_4$ 0,015 N ; pH 6,8.
- b) solution $CaSO_4$ 0,015 N, saturée de $CaCO_3$, en équilibre avec l'atmosphère ; pH = 7,3.
- c) solution $CaSO_4$ 0,015 N, additionnée de NH_4OH jusqu'à pH = 8,2.
- d) solution tampon d'acide borique 0,02 M additionnée d'eau de chaux jusqu'à pH 8,2. Cette solution est 0,005 N en Ca.

Cette dernière solution a un pH stable. Cette alcalinisée par l'ammoniaque a été fréquemment contrôlée.

Phosphates calciques mis en expérience

1° **Phosphate bicalcique hydraté.** — Préparé par le procédé de B. KURMIES (19) et désigné par K : verser lentement au moyen d'une burette

une solution contenant 0,06 mol Na_2HPO_4 , sous un volume d'environ 1 litre, dans 1 litre d'une solution contenant 0,06 mol $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$, en agitant constamment, à la température ordinaire. Laisser déposer 24 h. Filtrer, laver à l'eau jusqu'à disparition du sodium. Sécher à $50^\circ\text{-}60^\circ$. Le phosphate que nous avons ainsi obtenu est entièrement bien cristallisé (cristaux monocliniques d'environ 100 μ de longueur). Il contient 42, 2 p. 100 P_2O_5 (théoriquement 41,3 pour $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). Le rapport Ca/P est 1,00. Le diagramme de rayons X est identique à celui indiqué par J. D. HANAWALT et al. (20) pour le bicalcique hydraté.

2° **Phosphate bicalcique industriel engrais** (désigné par E). — Le diagramme X est une superposition de celui du $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ et de celui du CaHPO_4 anhydre (20) : raies à 3,35 et 2,74 Å appartenant au CaHPO_4 , avec une raie large et très forte à 2,92 Å environ, composée de celle à 2,90 Å du $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ et de celle à 2,95 Å du CaHPO_4 . La teneur en P_2O_5 est 44,6 p. 100, donc plus élevée que celle du $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (41,3). Elle indique une présence de 30 p. 100 CaHPO_4 environ, dont la teneur est 52,2 p. 100. Le Ca/P est 1,05.

3° **Phosphate tricalcique hydraté** (désigné par M). — Précipité selon W. H. McINTIRE (21) par addition d'acide phosphorique concentré à une solution de saccharose saturée de CaO (450 g de sucre dans 2 litres d'eau distillée privé de CO_2 ; ajouter 75 g de poudre de chaux fraîchement calcinée; agiter vigoureusement pendant 6 heures; laisser déposer et filtrer, et déterminer la teneur en CaO). Ajouter à cette solution goutte à goutte en agitant constamment, et en maintenant dans la glace fondante, une solution concentrée de PO_4H_3 , jusqu'à ce qu'on ait un excès de 0,25 p. 100 de la quantité stoechiométriquement nécessaire pour obtenir $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$. Maintenir en suspension pendant 4 h à 5 degrés C. Filtrer et laver avec une solution saturée de $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ jusqu'à disparition du sucre. Sécher dans un dessiccateur à vide.

Le produit que nous avons obtenu contient 41,9 p. 100 P_2O_5 et présente un rapport Ca/P de 1,40 (au lieu de 1,5). Le diagramme X correspond à celui du tricalcique hydraté selon HANAWALT avec des raies supplémentaires à 4,24, 2,6 et 2,16 Å indiquant la présence de bicalcique hydraté. Après chauffage à 900° , le diagramme est celui du $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ avec une très faible raie à 3,02 Å, qui correspond à la plus forte raie du $\beta\text{-Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ (pyrophosphate résultant du chauffage à 900° du phosphate bicalcique hydraté ou anhydre) (BALE, 9).

4° Nous avons essayé de précipiter l'« octophosphate »



dont l'existence a été affirmée par WARINGTON (22), BJERRUM (23) et ARNOLD (24). Le produit préparé par nous, dans les conditions indiquées par

ce dernier, avait un Ca/P = 1,43 (au lieu de 1,33), avec 42,1 p. 100 P₂O₅, et présentait sensiblement le même diagramme X que le tricalcique hydraté. Selon E. HAYEK et al., l'« octophosphate » de ARNOLD est un mélange de bicalcique hydraté et d'un corps à structure d'apatite (10). En utilisant le microscope électronique, ces auteurs n'ont pu trouver les feuillettes caractéristiques de l'octophosphate d'après ARNOLD. Cependant, d'après KURMIES, l'existence de l'octophosphate n'est pas exclue (19). Nous n'avons pas utilisé ce produit pour nos essais.

5° Nous avons également préparé à partir de solutions diluées un corps de rapport Ca/P = 1,56, donc intermédiaire entre le tricalcique hydraté et l'hydroxyapatite : on verse goutte à goutte en agitant une solution Ca(H₂PO₄)₂ à 100 mg P₂O₅ par litre, dans une solution CaCl₂ 0,01 M, en maintenant le pH à 7 par addition progressive d'eau de chaux diluée, à l'abri de CO₂ de l'air. Le diagramme de rayons X est celui de la série tricalcique hydraté-hydroxyapatite. Nous ne l'avons pas non plus utilisé pour nos expériences. Il semble assez analogue au produit obtenu à partir de bicalcique traité comme indiqué ci-dessous à pH 8,2 (n° E 5).

III. — RÉSULTATS OBTENUS DANS LES EXPÉRIENCES DE PERCOLATION

1° **Phosphate bicalcique hydraté pur (K).** — Les résultats des expériences de dissolution décrites plus haut (percolation continue au moyen de solutions contenant 0,19 mg P₂O₅ par litre) sont indiqués dans le tableau I.

TABLEAU I

*Résultats à la fin des expériences de dissolution
Phosphate bicalcique hydraté (K)*

Nature des solutions	a	b	c	d
pH	6,8	7,3	8,2 (ammoniaque)	8,2 (borate)
<i>1^{re} Série: durée 2 mois.</i>				
N° des expériences	K ₁	K ₂	K ₃	K ₄
Prise d'essai en mg de phosphate.	150 mg	150 mg	150 mg	150 mg
Volume total percolé en litres ...	27	35	28	31
Mg P ₂ O ₅ p/l dans le premier filtrat (200 cc)	17,5	19,8	6,0	10,5
Mg P ₂ O ₅ p/l dans le dernier filtrat	0,19	0,3	0,5	0,5
P ₂ O ₅ dissous au total % de P ₂ O ₅ introduit	99,5 %	98 %	69 %	95 %
<i>2^e Série: durée 4 mois.</i>				
N° des expériences			K ₅	K ₆
Prise d'essai en mg de phosphate.			300 mg	300 mg
Volume total percolé en litres (en- viron)			50	50
Mg P ₂ O ₅ p/l dans le dernier filtrat			0,2	0,2
P ₂ O ₅ dissous au total % de P ₂ O ₅ introduit			51 %	93 %
Rapport Ca/P du résidu			1,73	1,5

Ceux de la première série (2 mois de percolation) sont représentés sur la figure 1.

Le phosphate bicalcique s'est entièrement dissous à pH 6,8 ou 7,3. A pH 8,2 (K_3 et K_5) la dissolution est plus lente, et la concentration du percolat en P_2O_5 tend vers celle de la solution employée, avant que la totalité du phosphate ne soit dissoute. Dans l'expérience K_5 , la moitié environ de P_2O_5 de la prise d'essai a formé un phosphate calcique qui ne se dissout pratiquement plus dans la solution phosphatée utilisée.

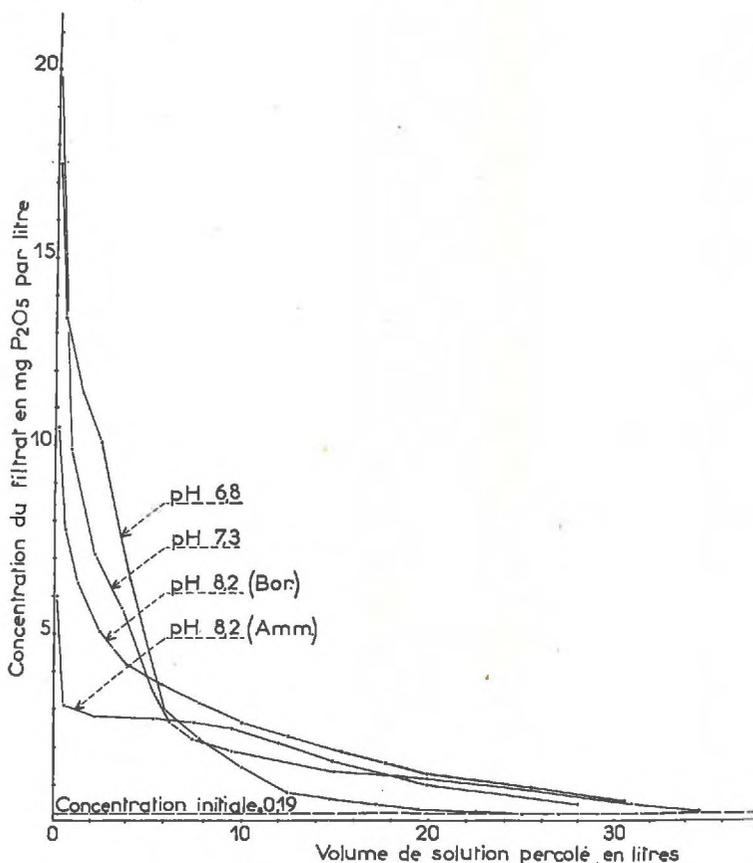


FIG. 1

La dissolution s'est poursuivie beaucoup plus loin en présence de la solution tamponnée à pH 8,2 au moyen de borate (K_4 et K_6), peut-être à cause de la plus faible concentration des ions Ca (0,005 N au lieu de 0,015 N pour K_3 et K_5). D'après HEBERT l'ion borique ne semble pas avoir une action particulière sur la dissolution des phosphates tricalciques (25).

Examen aux rayons X. — L'examen aux rayons X d'échantillons prélevés au cours de la percolation (les expériences étaient faites en double) et à la fin des expériences, a donné les résultats suivants :

$pH = 7,3$ (K_2). — L'échantillon prélevé après dissolution de 75 p. 100 de la prise d'essai a fourni le spectre du bicalcique hydraté, avec une faible raie à 3,44 Å, appartenant au spectre du tricalcique hydraté. Le phosphate bicalcique a donc peu évolué en milieu neutre vers une forme plus basique.

$pH = 8,2$ (K_3). — 2 prises d'essai en cours de dissolution ont donné pour la première le spectre du bicalcique hydraté, et pour la seconde le même spectre, avec en outre des raies à 2,79 et 3,44 Å du tricalcique hydraté-hydroxyapatite. Le diagramme aux RX du résidu final est celui du tricalcique hydraté-hydroxyapatite (raies floues en l'espèce); le chauffage à 900° donne essentiellement le spectre du β -tricalcique (bien cristallisé), avec une faible raie à 3,02 Å correspondant à la plus forte raie du β - $Ca_2P_2O_7$. Il ne restait donc plus dans le résidu (représentant 31 p. 100 de la prise d'essai) qu'une faible proportion de bicalcique.

$pH = 8,2$ (K_5). — Le spectre du phosphate résiduel, qui représente 50 p. 100 de la prise d'essai, est celui de la série tricalcique hydraté-hydroxyapatite; il ne se modifie pas par chauffage à 900°, ce qui prouve qu'il s'agit essentiellement d'hydroxyapatite. La valeur du rapport Ca/P est d'ailleurs incompatible avec la présence d'un phosphate moins basique.

$pH = 8,2$ (borate); (K_6). — Après passage de 30 litres de liquide, la concentration du filtrat étant 1,7 mg P_2O_5 par l, le spectre est encore celui du bicalcique hydraté. Après dissolution de 93 p. 100 de P_2O_5 de la prise d'essai, il reste un phosphate de rapport Ca/P = 1,5 et qui donne d'ailleurs après chauffage à 900°, le spectre du β -tricalcique pur.

En résumé, à $pH > 7,0$ environ le phosphate bicalcique s'est transformé partiellement en tricalcique hydraté, puis à pH plus élevé en hydroxyapatite, du moins lorsque la concentration en Ca était suffisamment grande (0,015 N). Par ailleurs, ce n'est que dans le cas où il y a eu formation d'hydroxyapatite qu'il est resté un important résidu insoluble dans les conditions de milieu observées.

2° Phosphate bicalcique industriel (E). — Les résultats sont indiqués dans le tableau II et sur la figure 2. Ils ne diffèrent pas essentiellement de ceux obtenus avec le bicalcique hydraté pur; mais le bicalcique anhydre, dont l'hydratation est lente (surtout en milieu alcalin; JOLIBOIS, BURGEVIN, GUYON et BOULLÉ (26)) évolue plus lentement que le bicalcique hydraté; en conséquence la formation de tricalcique et d'hydroxyapatite après le même temps a été moins importante que pour le bicalcique hydraté pur; mais il s'est moins dissous d'acide phosphorique.

Les phosphates résiduels E_1 , E_2 , E_3 , E_4 , E_6 présentent encore tous le

TABLÉAU II

Résultats à la fin des expériences de dissolution
phosphate bicalcique industriel (E)

Nature des solutions	a	b	c	d
pH	6,8	7,3	8,2 (ammoniaque)	8,2 (borate)
<i>1^{re} Série: durée 2 mois.</i>				
N° des expériences	E ₁	E ₂	E ₃	E ₄
Prise d'essai en mg de phosphate.	150 mg	150 mg	150 mg	150 mg
Volume total percolé en litres ...	27	32	13	28
Mg P ₂ O ₅ p/l dans le premier filtrat (200 cc)	19,4	15,5	9,0	9,8
Mg P ₂ O ₅ p/l dans le dernier filtrat	0,4	0,3	0,8	0,4
P ₂ O ₅ dissous au total % de P ₂ O ₅ introduit	70 %	60 %	41 %	59 %
Rapport Ca/P du résidu	1,05	1,26	1,35	—
<i>2^o Série: durée 4 mois.</i>				
N° des expériences			E ₅	E ₆
Prise d'essai en mg de phosphate.			300 mg	300 mg
Volume total percolé en litres (en- viron)			50	50
Mg P ₂ O ₅ p/l dans le dernier filtrat			0,2	0,2
P ₂ O ₅ dissous au total % de P ₂ O ₅ introduit			46 %	58 %
Rapport Ca/P du résidu			1,57	1,17

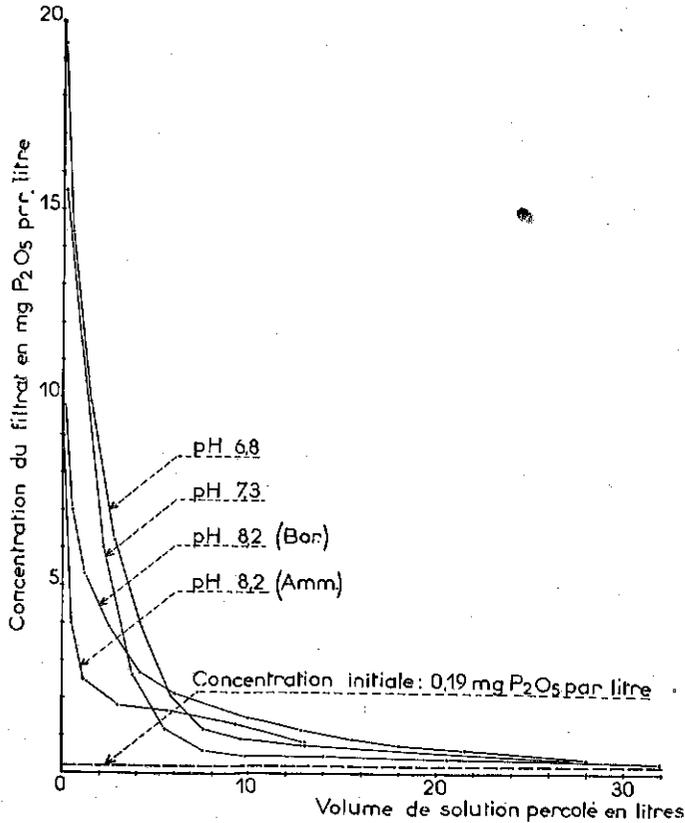


FIG. 2

diagramme du bicalcique anhydre. La raie à 3,35 Å, particulièrement forte pour ce phosphate, est bien marquée en E_1 , E_4 et E_6 . Au contraire, pour E_2 et E_3 , c'est la raie à 2,79 Å qui est la plus forte, ce qui indique la présence du tricalcique hydraté ; les valeurs du rapport Ca/P confirment d'ailleurs la présence d'une proportion notable de phosphates plus basiques que le bicalcique, notamment en E_3 . Après chauffage à 900°, celui-ci donne le spectre du β -tricalcique, avec indication de pyrophosphate provenant du bicalcique.

Ce n'est que pour E_5 (pH = 8,2 ; CaSO_4 0,015 N ; durée 4 mois) que le bicalcique est disparu. Après chauffage à 900°, on a obtenu à la fois les spectres du β -tricalcique et de l'apatite ; la valeur du rapport Ca/P (1,57) est intermédiaire entre celles de ces deux phosphates (1,5 et 1,66). Au contraire, dans le cas du résidu du bicalcique hydraté pur (K_5) la transformation en apatite était à peu près complète.

3° **Phosphate tricalcique hydraté (M).** — Les résultats d'une première série de percolations (avec une prise d'essai de 160 mg, durée 1 mois) sont représentés sur la figure 3. Ce phosphate, qui est essentiellement du

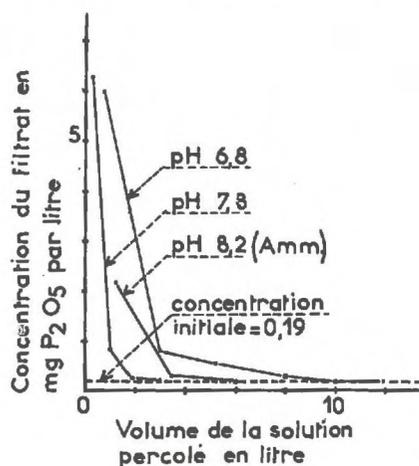


FIG. 3

tricalcique hydraté (sans apatite) avec une petite proportion de bicalcique hydraté (voir Introduction) ne s'est dissous qu'en faible proportion. La concentration en P_2O_5 du percolat s'est abaissée jusqu'à celle des solutions utilisées (0,19 mg P_2O_5 par litre) alors que le résidu contenait encore 82, 90 et 93 p. 100 de P_2O_5 de la prise d'essai, pour les solutions à pH 6,8, 7,3 et 8,2 respectivement.

L'examen aux rayons X de l'échantillon traité par la solution à pH 7,3 (sol. b) montre que le bicalcique est disparu. En outre, le tricalcique

s'est transformé en hydroxyapatite ; le spectre après chauffage à 900° est celui de l'apatite sans β -tricalcique.

Une autre expérience (prise d'essai 300 mg, durée 4 mois, solution Ca SO_4 0,015 N à pH 7,5 par addition d'ammoniaque) a donné le même résultat, confirmé par la valeur du rapport $\text{Ca/P} = 1,66$.

En résumé, la percolation prolongée de phosphates calciques (autres que le monocalcique) au moyen de solutions analogues aux solutions du sol, a donné lieu à la formation d'hydroxyapatite, en proportion d'autant plus grande que le phosphate mis en expérience avait une composition plus voisine de l'hydroxyapatite, et que le pH (et sans doute aussi l'activité des ions Ca) étaient plus élevés, entre les limites observées.

IV. — DISSOLUTION DES PHOSPHATES CALCIQUES AU CONTACT D'UNE ARGILE, SUIVIE AU MOYEN DE ^{32}P

1° Principe de la méthode. — Les expériences décrites ci-dessous visent au même but que les précédentes ; mais au lieu de renouveler le solvant pour permettre à la dissolution du phosphate de se poursuivre, nous avons opéré en présence d'une argile, qui retient les ions PO_4 au fur et à mesure de leur passage en solution, et diminue ainsi fortement leur activité dans le milieu. L'équilibre du système phosphate calcique + eau + argile doit dépendre, pour une activité donnée des ions H et Ca, d'une part de l'activité des ions PO_4H^{--} ou PO_4H_2^- dans le milieu, elle même fonction de la quantité d'ions phosphoriques retenues par l'argile ; d'autre part de la nature du dernier phosphate formé et de son produit de solubilité.

Pour déterminer quelle fraction de P_2O_5 du phosphate s'est dissoute, il faut pouvoir doser séparément les ions PO_4 qui sont restés dans les cristaux de phosphate calcique, et ceux qui ont été captés par l'argile ou qui sont restés dans la solution libre. Pour cela, on peut utiliser la méthode des échanges isotopiques, déjà employée par d'autres, notamment par L. A. DEAN (27).

L'un de nous a confirmé que les ions PO_4 retenus par une argile neutre (du moins la majeure partie d'entre eux pour certaines argiles) ne sont pas fixés de façon rigide, mais qu'ils passent continuellement de la phase solide à la solution libre et vice versa (28) ; en conséquence, si l'on introduit dans la solution des ions $^{32}\text{PO}_4$, ceux-ci s'échangent contre des $^{31}\text{PO}_4$ de l'argile jusqu'à ce qu'un certain équilibre statistique de distribution soit établi entre le solide et le liquide (équilibre cinétique). D'après le principe fondamental de l'emploi des isotopes, les ions $^{32}\text{PO}_4$ et $^{31}\text{PO}_4$, qui ont des propriétés physiques et chimiques extrêmement voisines, se distribuent sensiblement au hasard entre les 2 phases, c'est-à-dire que la proportion des ions $^{32}\text{PO}_4$ et $^{31}\text{PO}_4$ retenus par l'argile, et de ceux présents

a) Que les ions PO_4 des cristaux de phosphates calciques ne soient pas eux-mêmes échangeables contre des ions PO_4 (marqués) de la solution.

b) Que les ions PO_4 passés en solution, puis retenus par l'argile, demeurent tous échangeables contre des ions PO_4 de la solution.

a) Le phénomène d'« autodiffusion » (diffusion dans laquelle les mouvements des particules se compensent statistiquement, c'est-à-dire ne modifient pas la distribution de la substance dans l'espace) a déjà été observé dans divers corps cristallisés. Par exemple, l'un de nous a montré que les ions SO_4 et Ca du gypse s'échangent contre les ions SO_4 et Ca de sa solution saturée (29), l'uniformité de distribution des isotopes étant atteinte après quelques jours d'agitation (pour de petits cristaux). Nous avons observé le même phénomène, après d'autres (33) pour le phosphate bicalcique hydraté, mais dans une mesure très réduite :

TABLEAU III

Echanges isotopiques de PO_4 dans le phosphate bicalcique hydraté

300 mg de phosphate + 50 cc d'eau ; agitation ;
puis addition de $^{32}\text{PO}_4\text{H}_2$ sans entraîneur ; 24 h. d'agitation.

	Phosphate bicalcique hydraté préparé au laboratoire (K).	Phosphate bicalcique industriel (E).
Radioactivité introduite en coups/minute. (R).....	30 820	30 820
Radioactivité restée en solution. (r).....	27 610	21 110
Mg P_2O_5 en solution. (m).....	5	5
P_2O_5 isotopiquement échangeable (M, calculé d'après formule I).....	5,5	7,3
P_2O_5 de la phase solide isotopiquement échangé. (M-m).....	0,5	2,3
P_2O_5 de la phase solide échangé, pour 100 de P_2O_5 .	0,4 %	1,8 %

L'un de nous a constaté que ces échanges isotopiques de PO_4 contre PO_4 entre phosphate calcique et solution sont susceptibles d'augmenter au cours du temps (30), mais ils sont beaucoup moins rapides que ceux auxquels donnent lieu les ions PO_4 retenus par une kaolinite (voir ci-dessous b), ce qui permet de les distinguer. De toute façon, il y a lieu de vérifier, pour chaque corps utilisé, qu'il ne donne pas lieu à des échanges isotopiques notables pendant la durée de l'expérience.

b) Voici les résultats obtenus par agitation de la kaolinite avec une solution diluée de phosphate en présence de $^{32}\text{PO}_4$, dans des conditions excluant la précipitation de phosphates calciques.

TABLEAU IV

Echanges isotopiques de PO₄ dans une suspension de kaolinite

5 g de kaolinite ; + 50 cc CaSO₄ 0,015 N ; addition de 685 γ P₂O₅ de PO₄HNa₂ ; agitation 3 jours ; relèvement du pH à 8,0 ; puis addition de ³²PO₄H₃ sans entraîneur ; volume final 150 cc ; 24 h d'agitation.

P ₂ O ₅ incorporé	685 γ
P ₂ O ₅ resté en solution (m)	215 γ
Radioactivité introduite (R.)	72 000 coups/minute
Radioactivité en solution (r)	23 700 coups/minute
P ₂ O ₅ isotopiquement échangeable (M.)	653 γ P ₂ O ₅
P ₂ O ₅ isotopiquement échangeable % de P ₂ O ₅ incorporé	95 %

Il est possible que le pourcentage, 95 p. 100, de P₂O₅ incorporé demeuré isotopiquement échangeable (autodiffusible), soit supérieur à la réalité, du fait que la kaolinite contenait initialement une petite quantité de PO₅ isotopiquement échangeable ; cette dernière est difficile à déterminer avec précision, à cause de la concentration extrêmement petite du solvant en P₂O₅. Si l'on en tient compte, le pourcentage de P₂O₅ incorporé demeuré isotopiquement échangeable s'abaisse à 85 p. 100 environ.

Il pourrait être utile, si l'on envisage seulement l'étude de la dissolution de phosphates peu solubles, sans s'intéresser au sort des ions PO₄ retenus par les argiles, d'opérer avec d'autres échangeurs d'ions, rigoureusement exempts de P₂O₅ et ne donnant lieu à aucune fixation d'ions PO₄ sous forme non autodiffusible (éventuellement des résines synthétiques).

L'un de nous indiquera ailleurs (30) que les échanges isotopiques des ions PO₄ retenus par des argiles de sols peuvent être très lents pour une partie d'entre eux. Il faudrait donc prolonger le temps d'agitation en présence de ³²PO₄, ce qui risquerait d'augmenter les échanges isotopiques avec le phosphate calcique mis en expérience.

Par ailleurs, il est utile de signaler que les ions PO₄ retenus par une kaolinite en milieu acide (après un temps de contact suffisamment long, phénomène connu sous le nom de « fixation » de PO₄, laquelle est fortement accrue par broyage de la kaolinite ; revue bibliographique (31)), peuvent être pour une bonne part non isotopiquement échangeables :

TABLEAU V

Rétention de PO₄ sous forme non isotopiquement échangeable par une kaolinite broyée, en milieu acide

15 g kaolinite broyée ; volume final 112 cc ; 20 jours d'agitation ; puis 4 jours d'agitation en présence de ³²PO₄

mg P ₂ O ₅ ajoutés sous forme de H ₃ PO ₄	15,9	31,75	47,6	95,3	127,0
pH final de la solution	6,0 (1)	5,9	5,8	5,6	5,4
mg P ₂ O ₅ retenu par la kaolinite	15,87	31,68	47,49	95,00	126,5
P ₂ O ₅ isotopiquement échangeable % de P ₂ O ₅ introduit	67	43	37	25	24

(1) Le pH au moment de l'addition de H₃PO₄ est beaucoup plus bas, et ne remonte qu'au fur et à mesure de la fixation de P₂O₅.

La méthode ne doit donc être utilisée qu'avec prudence. Néanmoins, elle paraît susceptible de rendre des services dans l'étude de la dissolution des phosphates peu solubles. Étant donné que leur solubilité (dans les conditions du sol, les réactifs conventionnels étant exclus) peut diminuer au cours de leur dissolution, il est nécessaire de pousser celle-ci aussi loin que possible, pour pouvoir préjuger de leur valeur fertilisante. Ceci exigerait d'énormes volumes d'eau si l'on opère par épuisements successifs (voir 1^{re} partie). La méthode que nous indiquons doit permettre d'obtenir plus facilement ce résultat ; le paragraphe suivant en fournit un exemple.

4° Dissolution du phosphate bicalcique hydraté au contact d'une kaolinite. — Les résultats sont indiqués dans le tableau VI.

TABLEAU VI

20 g de Kaolinite ; volume final 150 cc ; 1 semaine d'agitation en présence du phosphate bicalcique hydraté ; puis addition de $^{32}\text{P}_2\text{O}_5$ sans entraînement et 24 h. d'agitation.

N° de l'expérience :	1	2	3
	20 g Kaolinite + CaSO_4 0,015 N	20 g Kaolinite + 1 g calcaire. (1)	20 g Kaolinite + 1 g calcaire (2)
mg P_2O_5 introduit sous forme de bicalcique hydraté (K)	10,55	4,23	4,23
pH de la solution	8,0	7,2	8,3
Concentration finale en mg P_2O_5 par litre	5,7	6,6	1,95
mg P_2O_5 isotopiquement échangeable. total	6,46	3,70	3,16
préexistant dans la kaolinite ...	0,4	0,4	0,4
provenant du phosphate	6,16	3,3	2,76
P_2O_5 isotop. échang. provenant du phosphate, % de P_2O_5 initial du phosphate	58 %	78 %	65 %

Les quantités de P_2O_5 cédées par le phosphate calcique ne peuvent être que supérieures à celles déterminées comme isotopiquement échangeables, puisque la méthode adoptée ne permet pas de retrouver sous cette forme la totalité de P_2O_5 ajouté à l'état dissous. Néanmoins, par comparaison avec les résultats obtenus en présence d'une solution de phosphate (Tableau IV), il apparaît qu'une fraction importante du phosphate bicalcique ne s'est pas dissoute dans les conditions expérimentales observées, au moins aux environs de pH 8. Mais il faut noter à cet égard que les concentrations en P_2O_5 obtenues dans la solution sont relativement élevées, plus fortes que celles de sols normaux même bien pourvus de P_2O_5 , et que la dissolution pourrait aller plus loin si la concentration s'abaissait davantage.

(1) Flacons bouchés.

(2) Flacons débouchés de temps en temps pour évacuation de CO_2 ; addition d'un peu d'eau de chaux.

CONCLUSIONS

1° Nos expériences confirment que les phosphates calciques peuvent se transformer partiellement, au fur et à mesure qu'ils se dissolvent dans l'eau du sol, en d'autres phosphates calciques plus basiques et moins solubles, dont le dernier terme est une apatite. En conséquence, si d'autres sources d'ions PO_4 , Ca et OH, entretiennent dans le solvant une certaine activité de ces divers ions, comme le font les colloïdes du sol, un phosphate calcique initialement soluble peut laisser, après dissolution partielle, un phosphate calcique résiduel insoluble dans ces conditions.

2° L'examen aux rayons X n'a révélé comme produits de la transformation du bicalcique, que des phosphates appartenant à la série tricalcique hydraté-hydroxyapatite.

3° La proportion d'hydroxyapatite par rapport au tricalcique dans les phosphates mixtes obtenus, ainsi que la quantité de résidu insoluble finalement formée, sont d'autant plus grandes que le pH est plus élevé et que le phosphate initial a une composition plus voisine de l'hydroxyapatite. Par lessivage au moyen d'une solution analogue à celle des sols naturels quant à la concentration en P_2O_5 (0,2 mg par litre, ce qui peut être considéré comme le minimum nécessaire à une bonne alimentation des cultures) un phosphate bicalcique a formé à $\text{pH} = 8,2$ un important résidu d'hydroxyapatite, insoluble dans ces conditions, alors qu'il s'est entièrement dissous à pH 6,8 ou 7,3.

4° L'évolution d'un phosphate bicalcique industriel n'a pas présenté de différence fondamentale avec celle du bicalcique hydraté pur, si ce n'est que le bicalcique anhydre qu'il renferme se maintient longtemps non transformé (à cause de la lenteur de son hydratation).

5° Il suffit de faibles variations des conditions du milieu pour modifier considérablement l'évolution des phosphates. C'est ainsi qu'une élévation du pH de 6,8 à 7,3 a favorisé la transformation du bicalcique en tricalcique. Par ailleurs, pour un même pH (8,2) il s'est formé beaucoup moins d'hydroxyapatite, et il s'est dissous plus d'acide phosphorique en présence d'un tampon au borate de Ca de faible concentration en Ca (0,005 N) qu'en présence d'une solution SO_4Ca 0,015 N maintenue à ce pH par addition d'ammoniaque.

6° L'étude des systèmes argile + eau + phosphate calcique, particulièrement importante pour l'agronome, exige que l'on puisse doser séparément les ions PO_4 qui ont été cédés par le phosphate à l'argile, et ceux qui sont restés dans le phosphate. L'introduction dans le système d'une variété isotopique d'ions PO_4 ($^{32}\text{PO}_4$) peut fournir un moyen d'investigation utile à cet égard, étant donné que les ions PO_4 captés par les argiles demeurent isotopiquement échangeables — du moins pour certaines

argiles non acides — alors que les ions PO_4 des phosphates calciques ne le sont pas, ou ne le sont que dans une faible mesure. Cette technique paraît susceptible de rendre des services dans l'étude de l'évolution des phosphates peu solubles au contact du sol.

7° Les ions PO_4 retenus par une kaolinite calcique alcaline (pH = 8 environ) demeurent isotopiquement échangeables en un temps relativement court (au moins en majeure partie) ce qui distingue les combinaisons formées de phosphates calciques cristallisés.

8° En l'absence de connaissances précises sur l'abaissement des activités des ions PO_4 , Ca et OH au contact des racines ou des microorganismes, les résultats obtenus ne sauraient être transposés quantitativement au cas des sols cultivés. Il n'est pas exclu que l'hydroxyapatite puisse se dissoudre dans la rhizosphère, alors même que les conditions moyennes du milieu ne le permettraient pas. Néanmoins, les faits constatés peuvent aider à mieux orienter les expériences culturales et à éviter des interprétations prématurées. Supposons par exemple que l'on ait pu assurer à une première culture l'optimum d'alimentation phosphatée par application de phosphate tricalcique, mais à dose plus forte qu'au moyen d'un phosphate plus soluble. On n'aurait pas le droit d'en conclure, sans une expérimentation préalable, d'ailleurs malaisée, des arrière-actions successives, que le reliquat du tricalcique constituera une avance de P_2O_5 conservant son efficacité initiale, ni qu'il suffira plus tard d'en employer des doses égales à celles de phosphates plus solubles.

* * *

M. U. SCHOEN remercie l'Institut National de la Recherche Agronomique pour son bienveillant accueil, ainsi que la Deutsche Wissenschaftliche Gesellschaft pour la bourse qui lui a permis de réaliser cette étude.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) PASCAL (P.). — *Traité de Chimie minérale*, Paris, 1931, Masson et C^{ie}, éditeurs.
- (2) EISENBERGER (S.), LEHRMAN (A.) et TURNER (W. D.). — *Chem. Rev.*, **26**, 257, 1940.
- (3) HENDRICKS (S. B.) et HILL (W. L.). — *Science*, **96**, 265, 1942.
- (4) DALLEMAGNE (M. J.) et BRASSEUR (H.). — *Bull. Soc. Roy. Sci. Liège*, **11**, 451, 1942.
- (5) BRASSEUR (H.), DALLEMAGNE (M. J.) et MEYON (J.). — *Nature*, **1**, 453, 1946.
- (6) WALLAEYS (R.). — Thèse (Sciences), Paris, 1951.
- (7) TROMEL (G.) et MOLLER (H.). — *Z. anorg. allg. Chemie*, **206**, 227, 1932.
- (8) RATHJE (W.). — *Z. Bodk. und Pflzern.*, **12**, 121, 1939.
- (9) BALE (W. F.), BONNER (J. F.), HODGE (H. C.), ADLER (H.), WREATH (A. R.) et BELL (R.). — *Ind. Eng. Chem. (Anal. Ed.)*, **17**, 491, 1945.

- (10) HAYEK (F.), MÜLLNER (F.) et KOLLER (K.). — *Monatshefte für Chemie*, **82**, 959, 1951.
- (11) BASSET (H.). — *Jour. Chem. Soc.*, **111**, 620, 1917.
- (12) LOHSE (H. W.) et RUHNKE (G. N.). — *Soil Sc.*, **36**, 303, 1933.
- (13) MCINTIRE (W. H.) et HATCHER (B. W.). — *Soil Sc.*, **53**, 43, 1942.
- (14) RATHJE (W.). — *Z. Bodk. u. Pflzern*, **23**, 129, 1942.
- (15) NAGELSCHMIDT (G.) et NIXON (H. L.). — *Nature*, **154**, 428, 1944.
- (16) MONTEL (G.) et CHAUDRON (G.). — *C.R.*, **234**, 839, 1952.
- (17) MONTEL (G.). — *Bull. Soc. Chim. France*, p.506, 1953.
- (18) JUNG (W.). — *Phosphorsäure*, **13**, 101, 1953.
- (19) KURMIES (B.). — *Phosphorsäure*, **13**, 57, 1953.
- (20) HANAWALT (J. D.), RINN (H. W.) et FRÉVIL (L. K.). — *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, **10**, 457, 1938.
- (21) MCINTYRE (W. H.), PALMER (G.) et MARSHALL (H. L.). — *Ind. Eng. Chem.*, **37**, 164, 1945.
- (22) WARINGTON. — *Jour. Chem. Soc.*, **19**, 296, 1866.
- (23) BJERRUM (N.). — 19 *Skand. Naturforskarmötet Helsingfors*, 1936, p. 344.
- (24) ARNOLD (P. W.). — *Trans. Faraday Soc.*, **46**, 1061, 1950.
- (25) HÉBERT (C.). — Thèse (Sciences), Paris, 1947.
- (26) JOLIBOIS (P.), BURGEVIN (H.), GUYON (G.) et BOULLE (A.). — *C. R. Ac. Sc.*, **201**, 1420, 1935.
- (27) DEAN (L. A.). — Conf. de la Soc. Intern. de la Science du sol. Vol. Ier, p. 52, Dublin, 1952.
- (28) BARBIER (G.) et TYSKIEWICZ (E.). — *C. R. Ac. Sc.*, **235**, 1246, 1952.
- (29) BARBIER (G.) et TYSKIEWICZ (E.). — *C. R. Ac. Sc.*, **236**, 2105, 1953.
- (30) Mémoire d'un prochain numéro des *Annales Agronomiques*.
- (31) SCHOEN (U.). — *Z. Bodk. u. Pflzern.*, **60**, 31, 1953.
- (32) BARBIER (G.), CHABANNES (J.) et MIALLET (P.). — *Ann. Agr.*, **16**, 7, 1946.
- (33) RUSSELL (R. S.), RICKSON (J. B.) et ADAMS (S. N.). — *Journ. Soil Sc.*, **5**, 85, 1954.