



01964

MICROFICHE N°

République Tunisienne

MINISTÈRE DE L'AGRICULTURE

CENTRE NATIONAL DE

DOCUMENTATION AGRICOLE

TUNIS

الجمهورية التونسية
وزارة الزراعة

المركز القومي
للتوثيق الفلاحي
تونس

F 1

REPUBLIQUE TUNISIENNE

CNDA 0 1964

OFFICE DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE
ET TECHNIQUE D'OUTRE-MER

MISSION TUNISIE

MINISTÈRE DE L'AGRICULTURE

Direction des Ressources en Eau et en Sol

DIVISION DES SOLS

MINISTÈRE DE L'AGRICULTURE

CENTRE DE DOCUMENTATION AGRICOLE

5 - NOV. 1978

**ETUDE DE L'APPLICATION DES PHÉNOMÈNES DE DESHYDRATATION
ET DE REHYDRATATION DU SULFATE DE CALCIUM À L'ESTIMATION
DES TENEURS EN EAU ET EN GYPSE DES SOLS GYPSEUX**

Par : J. VEILLEFON, Pédologue O.R.S.T.O.M. (Juillet 1978)

ES 106

REPUBLIQUE TUNISIENNE
MINISTRE DE L'AGRICULTURE
DIRECTION DES RESSOURCES
EN EAU ET EN SOLS

OFFICE DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE ET TECHNIQUE
OUTRE-MER

MISSION EN TUNISIE

DIVISION DES SOLS

ETUDE DE L'APPLICATION DES PHENOMENES
DE DESHYDRATATION ET DE REHYDRATATION DU SULFATE
DE CALCIUM A L'ESTIMATION DES TENEURS EN EAU ET EN GYPSE
DES SOLS GYPSEUX

E.S. 146

J. VIRILLEFON, Pédologue ORSTOM

(Juillet 1978)

SOMMAIRE

Pages

INTRODUCTION	1
I - PROPRIETES THERMIQUES DU GYPSE	2
A - Les phases hydratées et deshydratées du sulfate de calcium	2
B - Caractérisation par l'analyse thermique différentielle (A.T.D.)	3
II - APPLICATION AUX MESURES D'HUMIDITE ET PROFILS HYDRIQUES	8
A - Problèmes posés	8
B - Résultats et discussion	9
1. - Chauffage à 105°	9
2. - Chauffage à 40, 50, 60 et 70°	9
3. - Chauffage à 75 et 80°	13
4. - Discussion	13
C - Conclusions	14
III - APPLICATION A L'ESTIMATION DE LA TENEUR EN GYPSE	16
A - Dosage du gypse	16
1. - Essais "cinétique"	17
2. - Séchage en étuve ventilée à 60°, puis 105° et réhydratation	17
a - Essai sur une gamme de teneurs croissantes	17
b - Influence des alternances de deshydratation et de réhydratation	18
c - Extension à la série	23
B - Estimation par l'analyse thermique différentielle	25
C - Détection de la présence éventuelle de semi-hydrate	25
D - Conclusions - Schéma d'analyse	29
CONCLUSIONS GENERALES	32
BIBLIOGRAPHIE	34

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

Les sols gypseux sont caractérisés, comme leur nom l'indique, par la présence de quantités plus ou moins importantes de ce minéral particulier et éventuellement de ses produits de déshydratation.

Sa présence détermine de nombreux caractères spécifiques sur le plan de la couleur, de la structure, de la texture, de la consistance, etc... Elle est en outre un facteur primordial de la composition de leur couvert végétal et de leurs aptitudes culturales.

Les propriétés physico-chimiques induites par le gypse sont donc très particulières et ont une influence non négligeable sur les résultats des analyses qu'on leur applique, et dont la difficulté est bien connue (SOURDAT - 1964).

Parmi les propriétés susceptibles de provoquer ces difficultés à l'analyse, tout en ayant par ailleurs une forte influence sur leur pédogenèse, se placent au premier plan :

- sa solubilité, limitée mais variable en fonction de la salure
- ses facilités de déshydratation et de rehydratation.

Ces deux propriétés concourent notamment à fausser :

- l'analyse granulométrique, par suite de floculation et de pertes de poids au séchage
- les mesures d'humidité et de pF, par déshydratation plus ou moins complète,
- les dosages du gypse lui-même, par suite de la présence éventuelle de fractions plus ou moins déshydratées qui ne sont pas diversifiées par le dosage chimique qui porte sur les ions SO_4^{--} . (VIEILLEFON - 1976)

Après avoir passé en revue les propriétés thermiques du gypse et leur application aux sols gypseux on exposera les résultats des recherches entreprises pour une amélioration des analyses de ces sols dans les domaines de la granulométrie, des mesures d'humidité et du dosage du gypse. L'amélioration de l'analyse granulométrique a déjà fait l'objet d'une publication (VIEILLEFON - 1977) et ne sera donc pas reprise dans ce rapport.

D'après de nombreuses études, l'allure des phénomènes de deshydratation dépend de nombreux facteurs, parmi lesquels la température, et surtout la vitesse de chauffe, la tension de vapeur d'eau, et leurs interactions.

En phase sèche mais sous tension normale on observe en général, sur les courbes de deshydratation (perte de poids en fonction de la température), un palier correspondant au semi-hydrate. Ce palier apparaît pour le minéral pur vers 70-95°, mais dès 100° la deshydratation reprend et conduit plus ou moins rapidement à l'anhydrite.

Les premières mesures faites à la thermobalance montre que la deshydratation peut commencer dès 40° et s'accélère à partir de 60° (WEISEN et al. - 1936 ; figure 1).

Mais si on procède à une montée de température par paliers on s'aperçoit que le passage au semi-hydrate ne s'effectue bien qu'à partir de 80° (EIPeltauer - 1958 , figure 2) ou même plus (KHALIL et al. - 1972).

Des études plus récentes montrent qu'à faible vitesse de chauffe le palier du semi-hydrate n'apparaît plus et qu'il en est de même si l'expérience est faite sous vide (GARDET et al. - 1970). Une pression de 50 torr (50 mm de mercure) semble nécessaire pour l'apparition du palier, mais un autre auteur ramène cette limite à 2 torrs (LEBAILLY - 1966). GARDET et al. en ont conclu que les hemihydrates étaient en fait des solutions d'insertion de l'eau dans la forme anhydre.

Enfin un autre effet notable du vide est d'abaisser nettement la température du début de deshydratation : de 86 à 89° dans l'air à 31 à 44° sous vide poussé (valeurs extrapolées ; GARDET et al. - 1970).

B - Caractérisation par l'analyse thermique différentielle (A.T.D.)

Classiquement, les réactions endothermiques de deshydratation du gypse se traduisent par deux pics plus ou moins résolus sur le thermogramme : le premier, qui est aussi le plus grand, vers 140-150°, le second, plus petit, vers 190-200°, tandis que le semi-hydrate ne donne que le second. (figure 3 ; gypse "fer de lance"). Par ailleurs les surfaces des deux pics sont en rapport direct avec les quantités d'eau d'hydratation correspondantes.

Fig. 1 - Deshydratation du gypse à température croissante
(H.B. WEISER et al. 1936)

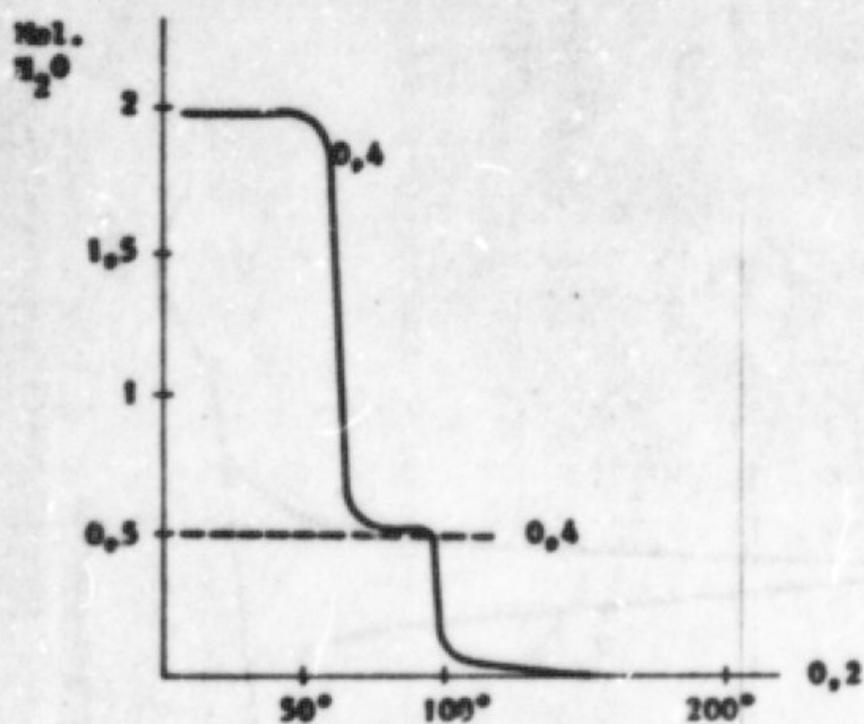


Fig. 2 - Perte de poids du gypse à différentes températures
(d'après EIPeltauer, 1958)

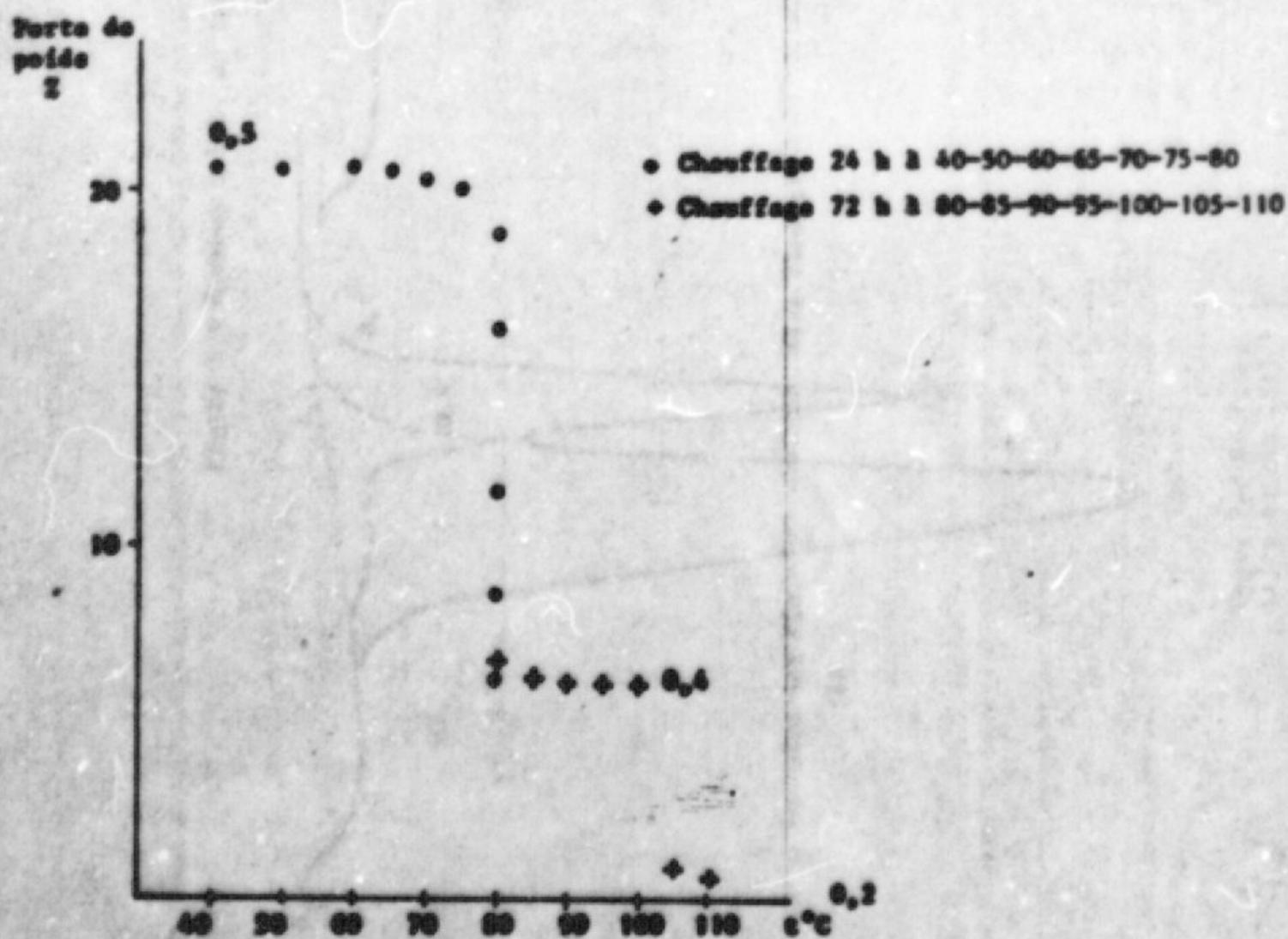
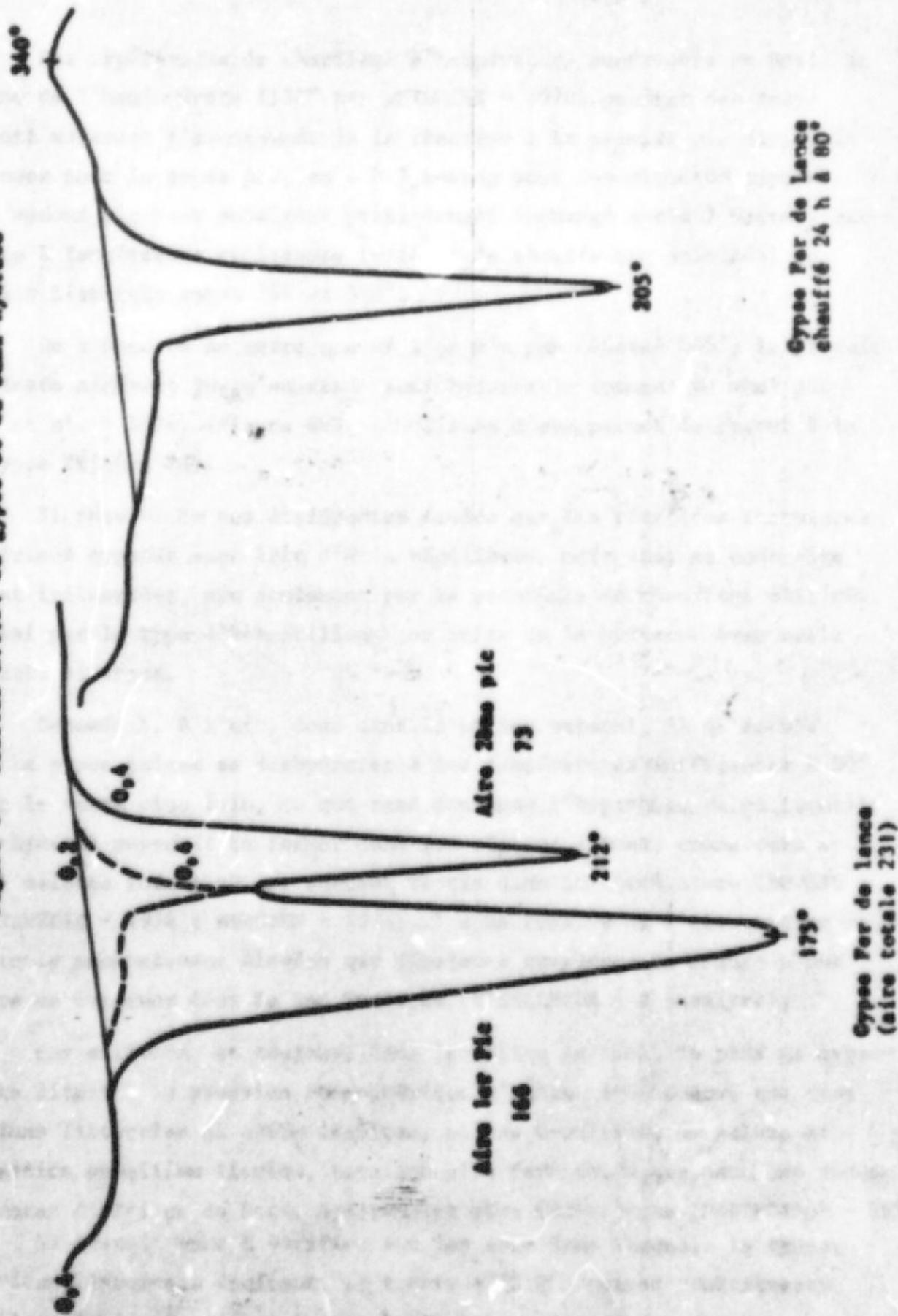


Figure 3 - Courbes A.T.D. du gypse et du semi-hydrate



Gypse Per de Lance
chauffé 24 h à 80°

Gypse Per de lance
(aire totale 231)

Sur la figure 3, les surfaces des deux pics sont dans le rapport

$$\frac{S_{P_1}}{S_{P_2}} = 2,98, \text{ soit très proche du rapport théorique } \frac{1,5 \text{ H}_2\text{O}}{0,5 \text{ H}_2\text{O}}$$

Des expériences de chauffage à température supérieure au seuil de formation de l'hémihydrate (130° par WEIDMANN - 1970) pendant des temps croissants montrent l'avancement de la réaction : le premier pic disparaît en 2 heures pour le gypse pur, en 4 à 7 heures pour les variétés impures, mais le second pic peut persister pratiquement inchangé après 7 heures. Par chauffage à température croissante (vitesse de chauffe non précisée) le second pic disparaît entre 250 et 350°.

On a observé en outre que si l'on n'a pas dépassé 200°, le produit se réhydrate aisément jusqu'au stade semi-hydrate en donnant un seul pic (GARDET et al. - 1970) (figure 4c). L'addition d'eau permet le retour à la forme gypse (figure 4d).

Il résulte de ces différentes études que les réactions thermiques des matériaux gypseux sont loin d'être régulières, mais sont au contraire fortement influencées, non seulement par la procédure de chauffage utilisée, mais aussi par le type d'échantillon, par suite de la présence éventuelle d'impuretés diverses.

Cependant, à l'air, donc dans le milieu naturel, il ne semble pas que le gypse puisse se déshydrater à des températures inférieures à 80° comme on le verra plus loin, ce qui rend douteuse l'hypothèse selon laquelle du semi-hydrate pourrait se former dans les régions arides, comme cela a déjà été maintes fois cité, et surtout repris dans la littérature (POUGET - 1968 ; JAUZEIN - 1974 ; MARCOEN - 1974...) sous réserve de l'observation de températures anormalement élevées que plusieurs campagnes de mesure n'ont pu mettre en évidence dans le Sud Tunisien (VIRILLEFON - à paraître).

Par ailleurs, et toujours dans le milieu naturel, le passage gypse-anhydrite direct à la pression atmosphérique n'aurait été observé que dans les régions littorales du golfe Arabique, où les conditions de salure et d'oxygénation en milieu liquide, seraient plus favorables que dans les zones équivalentes d'Afrique du Nord, apparemment plus réductrices (PERTHUISOT - 1978).

Il restait donc à vérifier sur les sols dans lesquels le gypse, tout en étant largement dominant, se trouve mêlé à d'autres constituants (quartz, argiles, calcaire et sels solubles) la validité des données recueillies sur des échantillons de pureté plus élevée.

II - APPLICATION AUX MESURES D'HUMIDITE ET PROFILS HYDRIQUES

A - Problèmes posés

La mesure de l'humidité des sols, qu'il s'agisse d'analyses de caractérisation ou d'études plus spécifiques du régime hydrique, se fait classiquement à l'étuve ordinaire, à la température de 105°. Les pédologues avaient depuis longtemps remarqué que cette technique donne des résultats erronés par excès, dans le cas des sols contenant une certaine proportion de gypse.

Supposant qu'au bout de 24 heures à 105° le gypse était complètement transformé en anhydrite (SO_4Ca), POUGET (1966) imagina de retrancher de la perte d'eau à 105° une quantité proportionnelle à la teneur en gypse de l'échantillon, dosé séparément par une méthode chimique. En effet l'eau de constitution du gypse représente $\frac{36}{172} \times 100 = 20,9\%$ de la teneur en gypse. Il suffirait donc de retrancher environ 1/5 de la teneur en gypse pour connaître la teneur en eau "mécaniquement" liée au sol.

Cependant cette méthode, qui suppose que le gypse est complètement deshydraté après 24 heures à 105°, ce qui n'est pas prouvé comme on le verra plus loin, n'est applicable à la rigueur qu'aux analyses de caractérisation, du fait de la nécessité de doser simultanément le taux de gypse. Elle ne peut convenir pour l'établissement de profils hydriques périodiques.

Le même auteur a alors proposé de chauffer l'échantillon à une température inférieure au seuil de deshydratation du gypse, dans une étuve à vide, afin d'extraire la totalité de l'eau d'imbibition. Néanmoins le défaut d'évacuation de la vapeur d'eau dégagée si le vide n'est pas poussé suffisamment rend cette détermination sujette à caution. Inversement sous vide intense la deshydratation du gypse peut se produire (GARDY et al. - opus cité).

Les méthodes de dosage de l'humidité communément employées dans l'industrie du plâtre ont alors été testées au cours des recherches rapportées ci-dessous. Elles consistent à employer l'étuve ventilée à basse température 40 ou 45° (PIECE - 1952 ; ASTM - 1954).

Dans ce travail on a réalisé un certain nombre d'extractions de l'eau à différentes températures, en suivant la cinétique de la deshydratation et en contrôlant, par analyse thermique différentielle, les transformations subies par le gypse contenu dans les échantillons.

Des échantillons de provenance et de teneur variées ont été utilisés pour ces essais (sols à croûte ou encroûtement gypseux de surface développés sur marnes du Crétacé, sur argiles du Miocène, sur sables gypseux de déflation du Quaternaire, 80 I, 70 I et 60 I de gypse).

Méthodologie

L'étude de la cinétique de la déshydratation des échantillons gypseux a été réalisée à l'aide d'une étuve ventilée équipée d'une balance permettant de peser périodiquement l'échantillon sans la sortir de l'étuve (appareil BRABANDER)[§] ; les essais ont été faits à des températures variées :

- à 105° pour étudier l'effet de la procédure classique
- à 40° pour contrôler l'absence d'effet sur le gypse
- enfin à des températures intermédiaires (50, 60, 70, 80°) pour déterminer le seuil critique.

On a procédé ensuite à l'analyse par A.T.D. des échantillons ayant subi des dessiccations de durée variée à ces différentes températures.

B - Résultats et discussion

1. - Chauffage à 105°

La déshydratation est rapide pendant les trois premières heures (figure 5a) et diminue fortement ensuite. On distingue grossièrement 3 parties :

- une perte de poids assez rapide dans les premières 40 à 50 minutes
- une perte plus rapide jusque vers la 3ème heure
- enfin une perte beaucoup plus lente ensuite.

Cependant, même après 24 heures, la déshydratation du gypse n'est pas terminée comme le montre le diagramme d'A.T.D. (figure 6a).

2. - Chauffage à 40, 50, 60 et 70°

La déshydratation est rapide au début mais se stabilise dès 40°, et ne subit pas de changement aux températures supérieures, jusqu'à 70° (figure 7). Le contrôle par A.T.D. montre que le gypse n'est absolument pas affecté, la conservation de la forme et de la hauteur des pics étant remarquable (figure 6b). D'ores et déjà il est permis de penser

§ Nous tenons à remercier Monsieur MEHIRI, du Laboratoire des Sciences du Sol de l'Institut National Agronomique de Tunisie pour nous avoir permis d'utiliser cet appareil de son laboratoire.

Figure 3 - Courbes de perte de poids à différentes températures

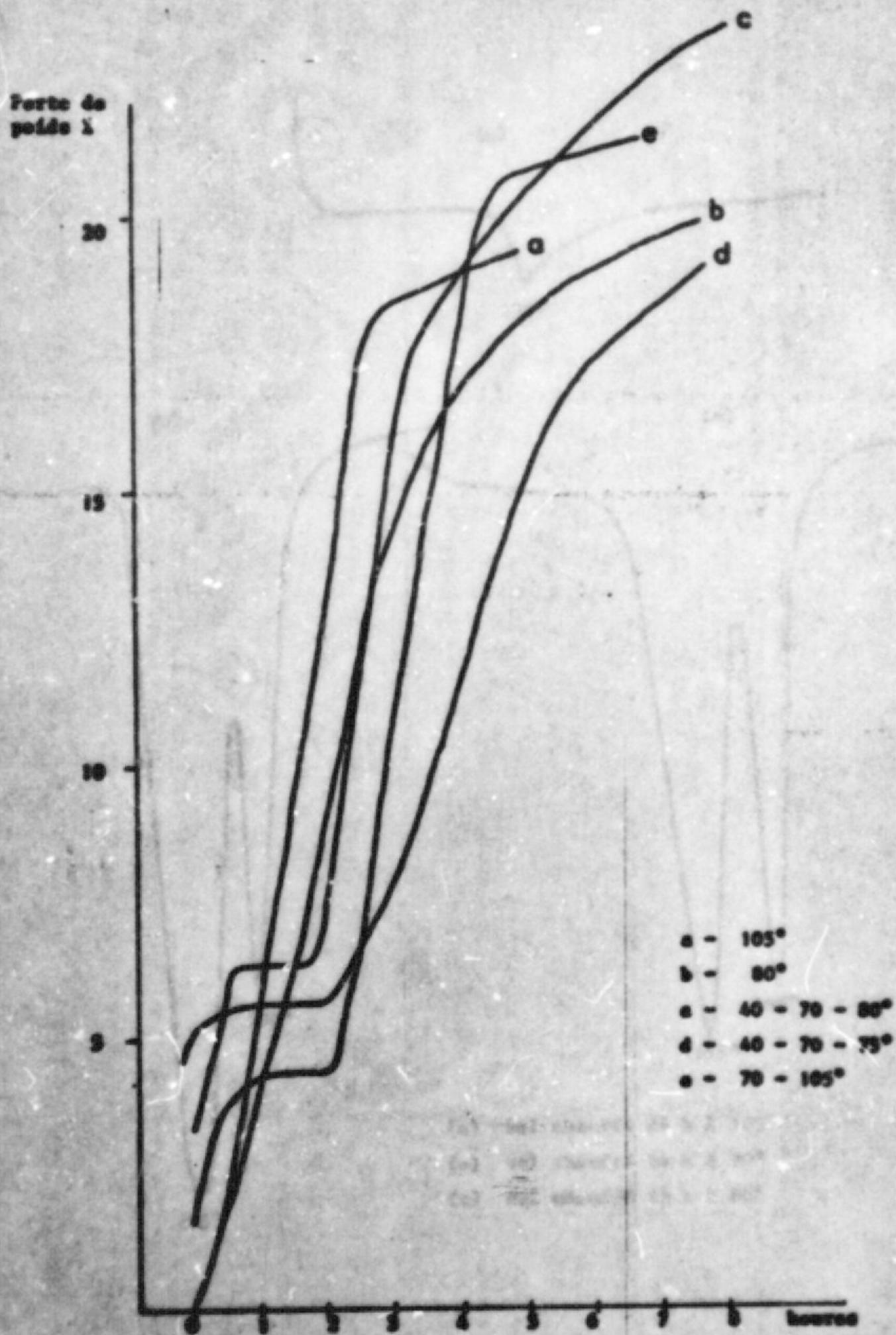


Figure 6 - Contrôle par DSC de l'effet de chauffage à différentes températures

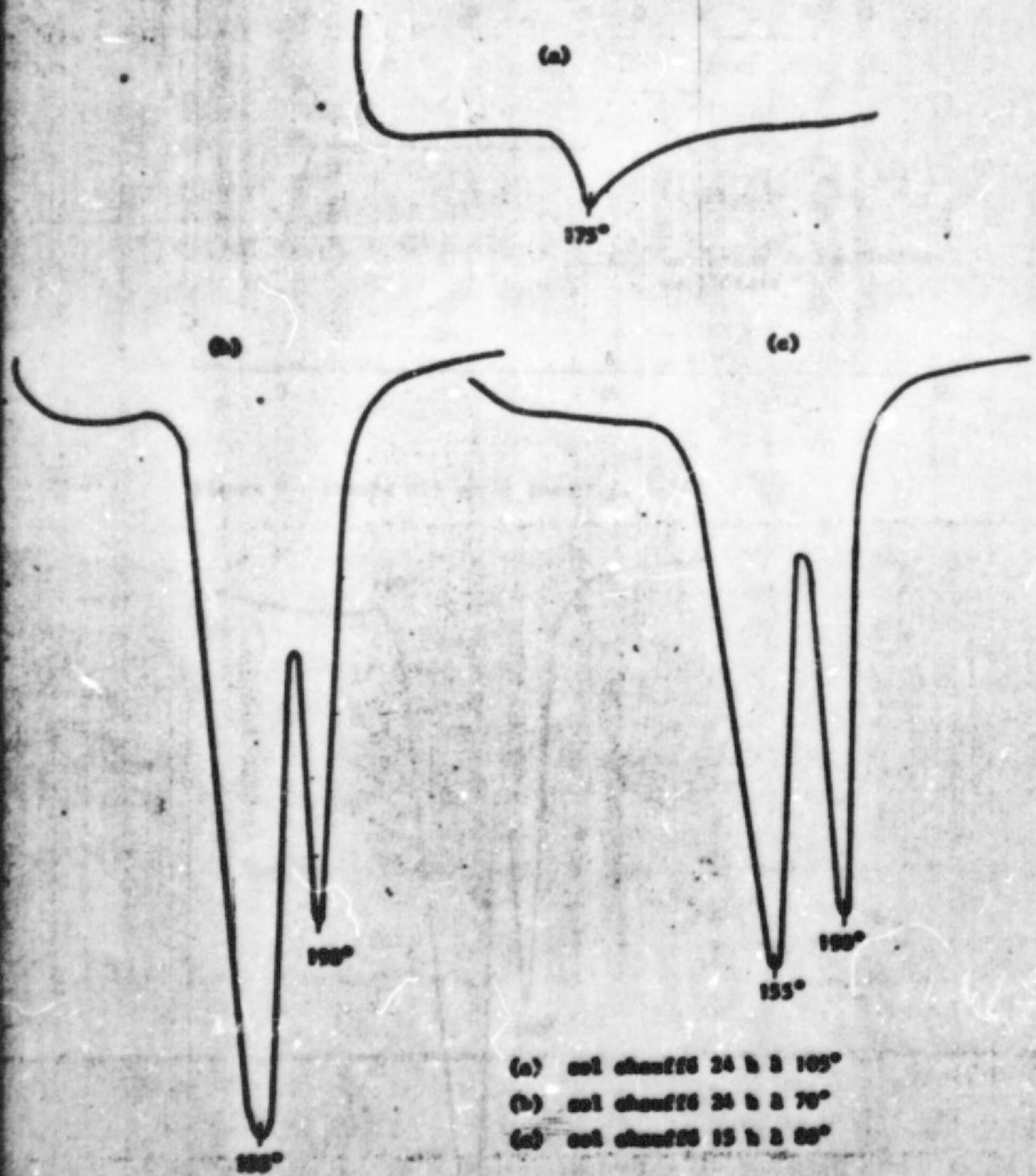


Figure 7 - Perte de poids à 40-50-60-70° (2 échantillons)

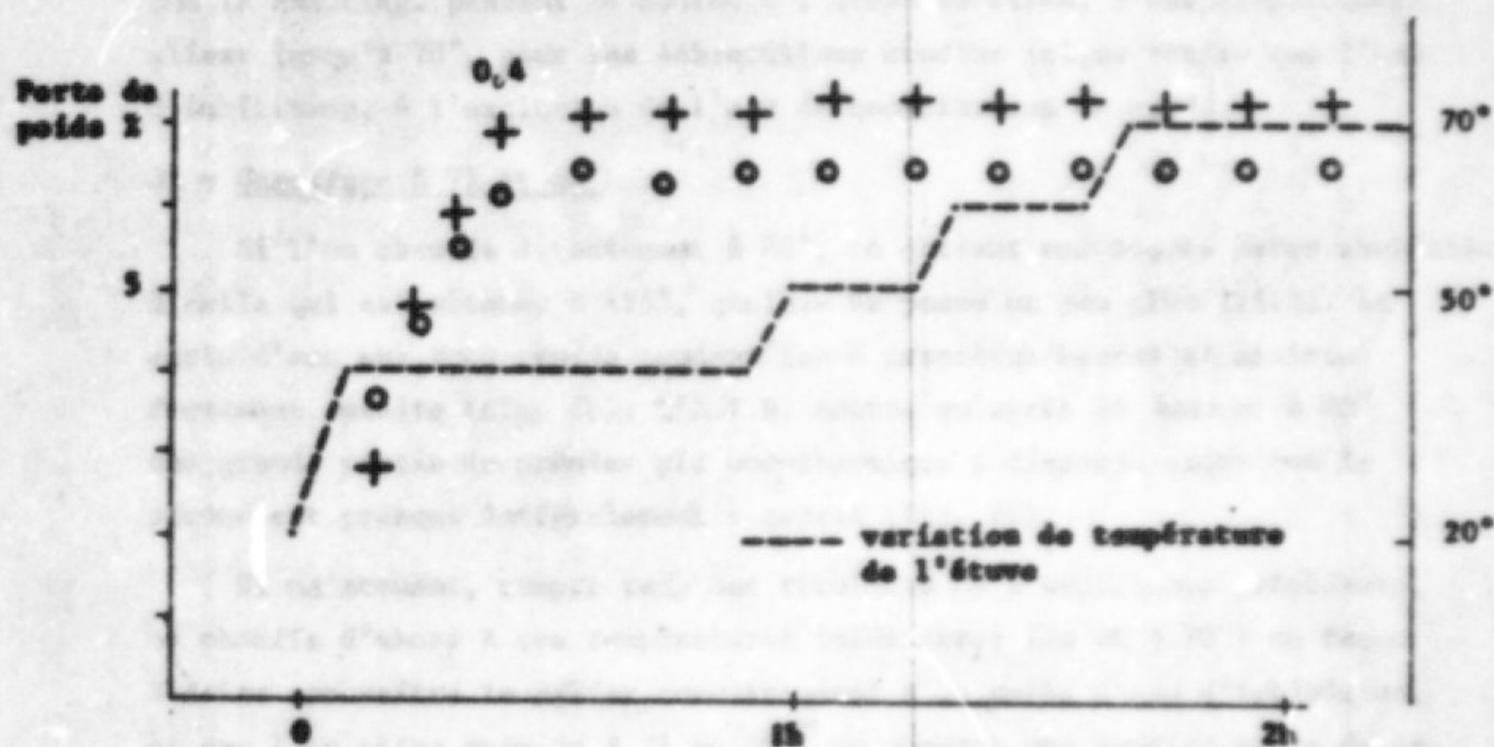
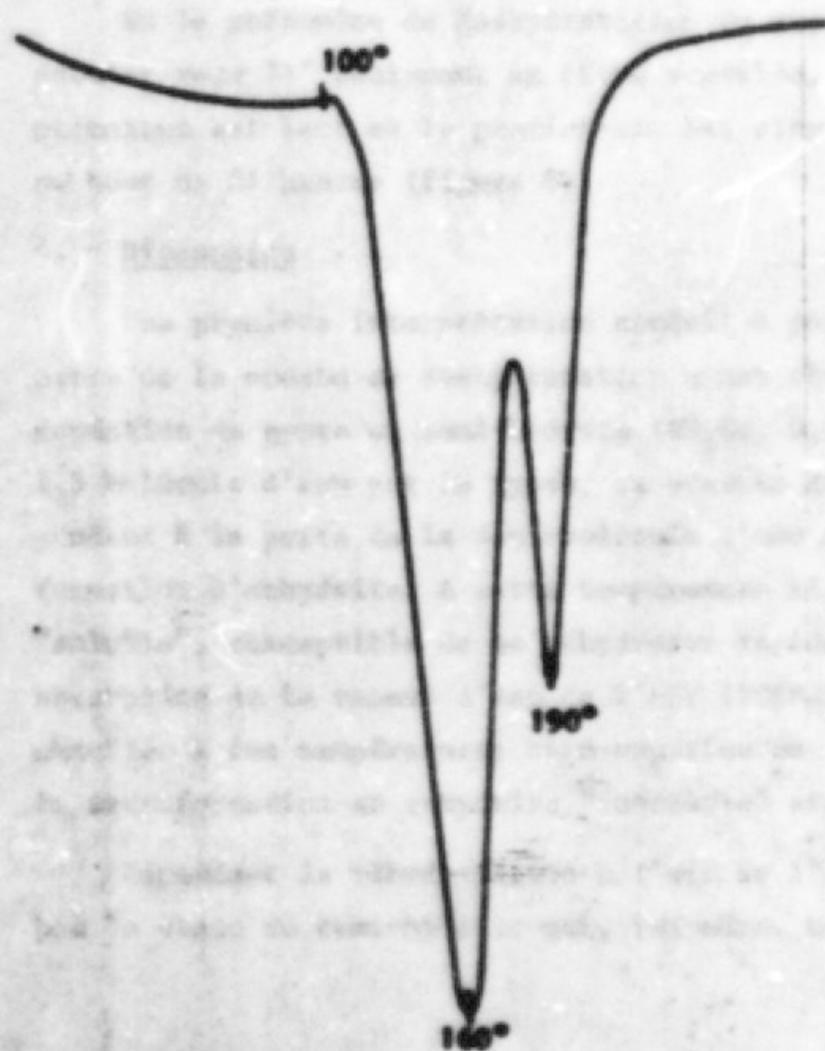


Figure 8 - Courbe ATD après chauffage à 74°



que le chauffage pendant 24 heures à l'étuve ventilée, à des températures allant jusqu'à 70°, pour les échantillons étudiés ici, ne retire que l'eau d'imbibition, à l'exclusion de l'eau de constitution du gypse.

3. - Chauffage à 75 et 80°

Si l'on chauffe directement à 80°, on obtient une courbe assez semblable à celle qui est obtenue à 105°, quoique de pente un peu plus faible. La perte d'eau est très rapide pendant les 4 premières heures et diminue fortement ensuite (fig. 5b). L'A.T.D. montre qu'après 15 heures à 80° une grande partie du premier pic endothermique a disparu, alors que le second est presque intégralement conservé (fig. 6c).

Si maintenant, compte tenu des résultats de l'expérience précédente, on chauffe d'abord à des températures inférieures (de 40 à 70°) de façon à faire apparaître le palier correspondant à la perte d'eau d'imbibition, et que l'on passe ensuite à 75 ou 80°, on observe une reprise nette de la deshydratation. La branche correspondante se poursuit pendant près de 5 heures à 75° mais moins de 2 heures à 80°, et sans grands changements à 105° (fig. 5c, d, e).

Si le phénomène de deshydratation du gypse en semi-hydrate semble débiter vers 74° seulement en étuve ventilée, à cette température le processus est lent et le premier pic est simplement légèrement réduit au bout de 24 heures (figure 8).

4. - Discussion

Une première interprétation conduit à penser que la portion à forte pente de la courbe de deshydratation ainsi obtenue correspond à la transformation du gypse en semi-hydrate ($\text{SO}_4\text{Ca}, 0,5 \text{H}_2\text{O}$), soit à la perte de 1,5 molécule d'eau par le gypse, la branche suivante à pente faible correspondant à la perte de la demi-molécule d'eau restante, et conduisant à la formation d'anhydrite. A cette température il s'agit d'anhydrite dite "soluble", susceptible de se réhydrater rapidement en semi-hydrate par absorption de la vapeur d'eau de l'air (POSEJACK - 1938). Il faut en effet chauffer à des températures bien supérieures, voisines de 350°, pour obtenir la transformation en anhydrite "insoluble" stable.

Cependant la réhydratation à l'air de l'anhydrite soluble ne dépasse pas le stade du semi-hydrate qui, lui-même, ne se réhydrate pour reformer

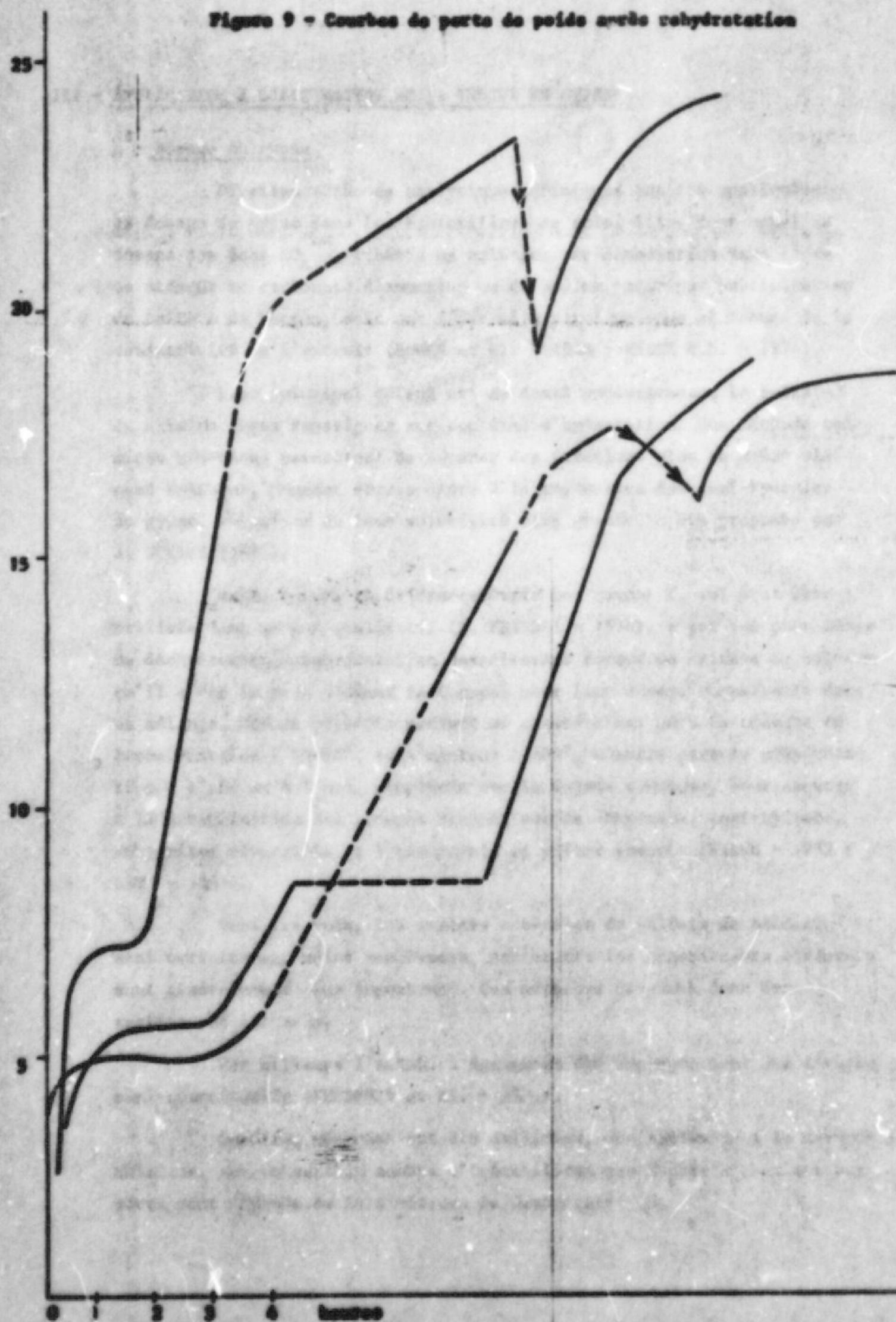
du gypse qu'en présence d'eau liquide (PIECE - 1952). On observe en effet que les échantillons qui ont été chauffés suffisamment longtemps à 80° pour que soit passé le point de changement de pente se réhydratent dans la nuit, à l'air, jusqu'à une teneur en eau voisine de ce point. Si on recommence à les chauffer à 80°, la deshydratation se fait à la même vitesse que dans la troisième partie de l'expérience précédente (figure 9).

La seconde deshydratation débute à une teneur légèrement inférieure au point de changement de pente de la première, en raison de l'absorption de petites quantités d'eau. Par contre on peut remarquer que la figure 9 que lorsque la deshydratation est interrompue avant le changement de pente, elle recommence ensuite exactement à partir du point d'arrêt.

C - Conclusions

Il ressort des expériences relatées ci-dessus que la mesure de l'humidité d'un sol gypseux peut être valablement faite en étuve ventilée à une température ne dépassant pas 70°, donc sans dommage pour le gypse, et en extrayant la presque totalité de l'eau d'imbibition ; des essais complémentaires sur des sols non gypseux ont en effet montré que la perte de poids obtenue à 70° en étuve ventilée n'était que très légèrement inférieure à celle que donne l'étuve classique à 105°, la différence n'étant sensible qu'aux très faibles humidités (moins de 5 % en poids).

Figure 9 - Courbes de perte de poids après rehydratation



III - APPLICATION A L'ESTIMATION DE LA TENEUR EN GYPSE

A - Dosage du gypse

Diverses méthodes analytiques chimiques ont été appliquées au dosage du gypse dans les échantillons de sols. Elles font appel au dosage des ions SO_4^{--} , libérés en solution par dissolution dans l'eau ou attaque au carbonate d'ammonium ou de sodium, soit par précipitation du sulfate de baryum, soit par séparation par l'acétone et mesure de la conductivité de l'extrait (BOWER et al. - 1948 ; HESSE P.R. - 1974).

Leur principal défaut est de doser exclusivement le sulfate de calcium, sans renseigner sur son état d'hydratation. Une méthode chimique cinétique permettant de séparer des fractions plus ou moins aisément solubles, pouvant correspondre à la séparation des semi-hydrates du gypse, en raison de leur solubilité plus grande, a été proposée par J. SUSINI (197).

Mais, hormis la diffractométrie aux rayons X, qui peut être utilisée dans un but qualitatif (B. FRIEDEL - 1978), c'est aux phénomènes de deshydratation-rehydratation des diverses formes du sulfate de calcium qu'il a été le plus souvent fait appel pour leur dosage quantitatif dans un mélange. Divers procédés mettent en oeuvre d'une part le séchage en étuve ventilée à 40-50°, puis au four à 400°, d'autre part la réhydratation à l'air ou à l'eau, complétés par le dosage chimique, pour aboutir à la détermination des teneurs respectives en dihydrate, semi-hydrate, anhydrites réversible et irréversible et plâtre surcuit (PIECE - 1952 ; ASTM - 1954).

Dans les sols, les espèces minérales du sulfate de calcium sont certainement moins nombreuses, par contre les constituants étrangers sont généralement plus importants. Ces méthodes devaient donc être testées sur les sols.

Par ailleurs l'A.T.D. a également été employée pour des dosages semi-quantitatifs (KHURSHID et al. - 1976).

Ces deux méthodes ont été utilisées, conjointement à la méthode chimique, sur un certain nombre d'échantillons semblables à ceux qui ont servi pour l'étude de la cinétique de deshydratation.

1. - Essais "cinétique"

Sur les échantillons qui ont été chauffés, dans l'étuve Brabander, d'abord à 40-50°, pour faire apparaître le palier dû à l'eau d'imbibition, puis à 80° pour suivre la deshydratation et le passage à la phase semi-hydratée on a calculé la teneur en gypse en fonction de la perte de poids correspondant à la perte de 1,5 molécule d'eau. Les résultats sont en concordance avec le dosage chimique :

- d'une part par une méthode graphique on a déterminé le point correspondant au semi-hydrate au point de rencontre des deux portions de droite (cf. figure 5b, c, d, e)
- d'autre part par différence entre la valeur obtenue après chauffage à 40-50° et celle qui est mesurée après chauffage à 80° et rehydratation une nuit.

Sur les deux lots d'échantillons les résultats ont été les suivants :

	Méthode graphique	Rehydratation	Dosage chimique
Encroûtement gypseux du Djebel Dissa	67,5 à 76,4 % (4 éch.)	-	72,3 %
Croûte gypseuse de l'Oued Nagroum	76,4 à 80,3 % (2 éch.)	77,7 à 87,9% (10 éch.)	80,3 %

La réhydratation à l'air étant susceptible d'amener une reprise d'eau par la fraction non gypseuse, ce qui pourrait expliquer certaines valeurs plus élevées, il a été par la suite procédé à un séchage à l'étuve ventilée à 60° après la rehydratation à l'air.

2. - Séchage en étuve ventilée à 60°, puis 105° et réhydratation

a - Essai sur une gamme de teneurs croissantes

Dans un premier temps on a préparé des mélanges d'un échantillon de l'encroûtement gypseux du Djebel Dissa, préalablement séché à 60°, avec du sol. sableux de type siersaan non gypseux du même site, les mélanges contenant de 10 à 90 % du sol gypseux (teneur approximative 70 % en gypse).

On a d'abord humidifié les mélanges à l'eau distillée, et après passage à l'étuve à 60° pendant 24 heures, on a vérifié la permanence de l'hydratation (P_1'). On a ainsi obtenu des différences négligeables (0,1 à 0,45 %) avec les poids de départ (P_1). Après séchage à 105°.

refroidissement et pesés (P'_2), on a obtenu une variation régulière de la perte de poids après correction de la perte d'eau due au sable pur; il en a été de même, mais avec une pente plus faible, après réhydratation à l'air et séchage à 60° (P'_3) (figure 10).

Enfin les échantillons ont été mélangés à un excès d'eau pour vérifier la réhydratation complète en phase dihydratée (P'_4). Après ce traitement, les différences avec les poids initiaux sont restées pratiquement négligeables (0,1 à 0,65 %). On a porté dans le tableau I les valeurs des pertes de poids en rapport avec les teneurs croissantes en sol gypseux, les pourcentages de gypse calculés correspondants, ainsi que la valeur théorique de la teneur en gypse de l'échantillon ayant servi au mélange.

On voit que les points des différents traitements sont correctement alignés (figure 11). Les pentes des droites représentant les deux types de traitement ($P'_1 - P'_2$) et ($P'_1 - P'_3$) ou ($P'_4 - P'_3$) sont bien dans le rapport de pertes d'eau respectives de 2 et 1,5 molécules. Pour un même échantillon le rapport de ces pertes varie en effet de 1,30 à 1,35 (sauf pour l'échantillon à 10 % de sol gypseux où il n'est que de 1,25), soit très proche du rapport théorique 1,33 (36/27).

Cependant si l'on calcule la teneur théorique réelle du sol gypseux ayant servi au mélange (figure 12) on s'aperçoit que c'est la dernière méthode qui livre les résultats les plus réguliers.

b - Influence des alternances de deshydratation et de réhydratation

Un autre essai a été réalisé pour vérifier que les successions de deshydratation et de réhumectation ne faisaient pas apparaître de semi-hydrate stable. Deux lots d'échantillons du même sol du Djebel Dissa ont été utilisés :

- l'un a été prélevé après une pluie
- l'autre en pleine saison sèche au même endroit

D'abord séchés à 50° les échantillons ont été ensuite humectés (10 ml d'eau distillée pour 2 grammes de sol), puis de nouveau séchés à 50° , sans variation de poids notable. De même après séchage à 105° et pesée, puis réhumectation et de nouveau passage à 105° . Enfin les échantillons séchés à 105° ont été réhumectés et séchés à 50° . Le tableau II

Figure 10 - Perte poids en fonction de la teneur en gypse

- Chauffage à 105° 3 heures (point inférieur après correction) $P_1^* - P_2^*$
- + - id - + rehydratation à l'air (- id - $P_1^* - P_3^*$)

Perte de poids %

15

10

5

10 20 30 40 50 60 70 80 90 % de sel gypseux en mélange

0,1

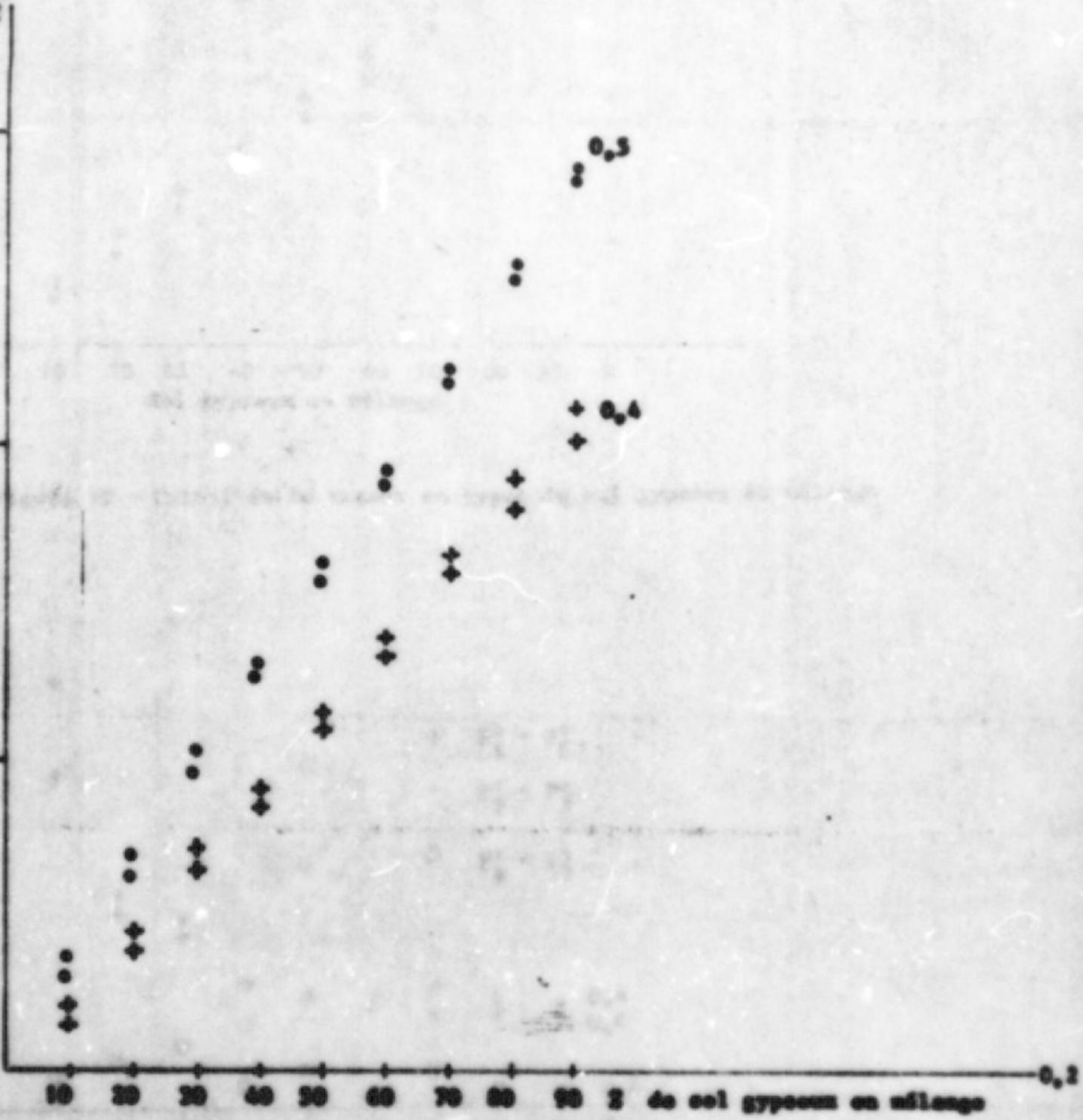


Tableau I - CALCUL DE LA TENEUR EN GYPSE APRES DIVERS TRAITEMENTS

% de sol gypseux en mélange	$(P_1 - P_2) \%$	Gypse % dans mélange	Gypse % dans encroût.	$(P_1 - P_3)$	Gypse % dans mélange	Gypse % dans encroût.	$(P_4 - P_3)$	Gypse % dans mélange	Gypse % dans encroût.
10	1,92	9,17	91,7	1,53	9,74	97,4	1,13	7,23	72,3
20	3,51	16,77	83,85	2,60	16,56	82,8	2,29	14,59	72,9
30	5,18	24,75	82,50	3,83	24,40	81,3	3,49	22,26	74,2
40	6,52	31,15	77,9	4,92	31,30	78,2	4,48	28,54	71,3
50	8,13	38,84	77,7	6,07	38,7	77,4	5,69	36,27	72,5
60	9,60	45,87	76,4	7,25	46,2	77,0	6,56	41,79	69,6
70	11,15	53,27	76,1	8,55	54,5	77,9	7,96	50,74	72,5
80	12,88	61,54	76,9	9,64	61,4	76,7	8,97	57,14	71,4
90	14,44	68,99	76,6	10,71	68,3	75,9	10,03	63,93	71,0

présente les valeurs de la teneur en gypse calculée, soit pour une perte de 2 molécules d'eau par chauffage à 105°, soit par la perte de 1,5 molécule d'eau par chauffage à 105°, rehydratation en "chambre humide" et séchage à 60°.

Tableau II - Calcul de la teneur en gypse en fonction des pertes de poids

		$(P_1 - P_2) \frac{172}{36}$	$(P_3 - P_2) \frac{172}{9}$	$(P_1 - P_3) \frac{172}{27}$
Sol humide	1	78,3	84,5	76,2
(humidité	2	84,7	91,6	82,4
16,2 %)	3	82,1	88,1	80,1
	4	86,3	83,6	87,3
Sol sec	1	83,9	83,5	84,0
(humidité	2	80,1	78,7	82,5
0,4 %)	3	83,0	79,3	84,2
	4	79,8	82,7	78,9

P_1 = poids après séchage à 60° 24 h

P_2 = poids après séchage à 105° 3 h

P_3 = après rehydratation en "chambre humide" + 60° 24 h

On voit que la dispersion des résultats tient plus au type d'échantillon qu'à la procédure de calcul employée. Cependant compte tenu du fait que l'on n'est pas certain, par chauffage à 105°, d'arriver pour la totalité de l'échantillon au stade anhydre, et surtout de ne pas risquer une rehydratation spontanée, il est préférable de s'en tenir à la différence de poids entre le premier séchage à 60° et le séchage à 105° suivi d'une rehydratation en chambre humide et séchage à 60°, qui correspond à la perte de 1,5 molécule d'eau exactement, comme le prouvent les essais rapportés précédemment.

c - Exposition à la série

Cette méthode a été utilisée en série pour un lot d'échantillons d'une toposéquence sur encroûtement gypseux du Djebel Halouga.

Pour une trentaine d'échantillons analysés deux fois par cette méthode et par le dosage chimique, on a obtenu la relation suivante entre les deux séries de résultats :

$$I \text{ Gypse}_{\text{chimie}} = I \text{ Gypse}_{\text{eau}} \times 0,855 + 7,23$$

$$r = 0,955 \quad (\text{figure 13})$$

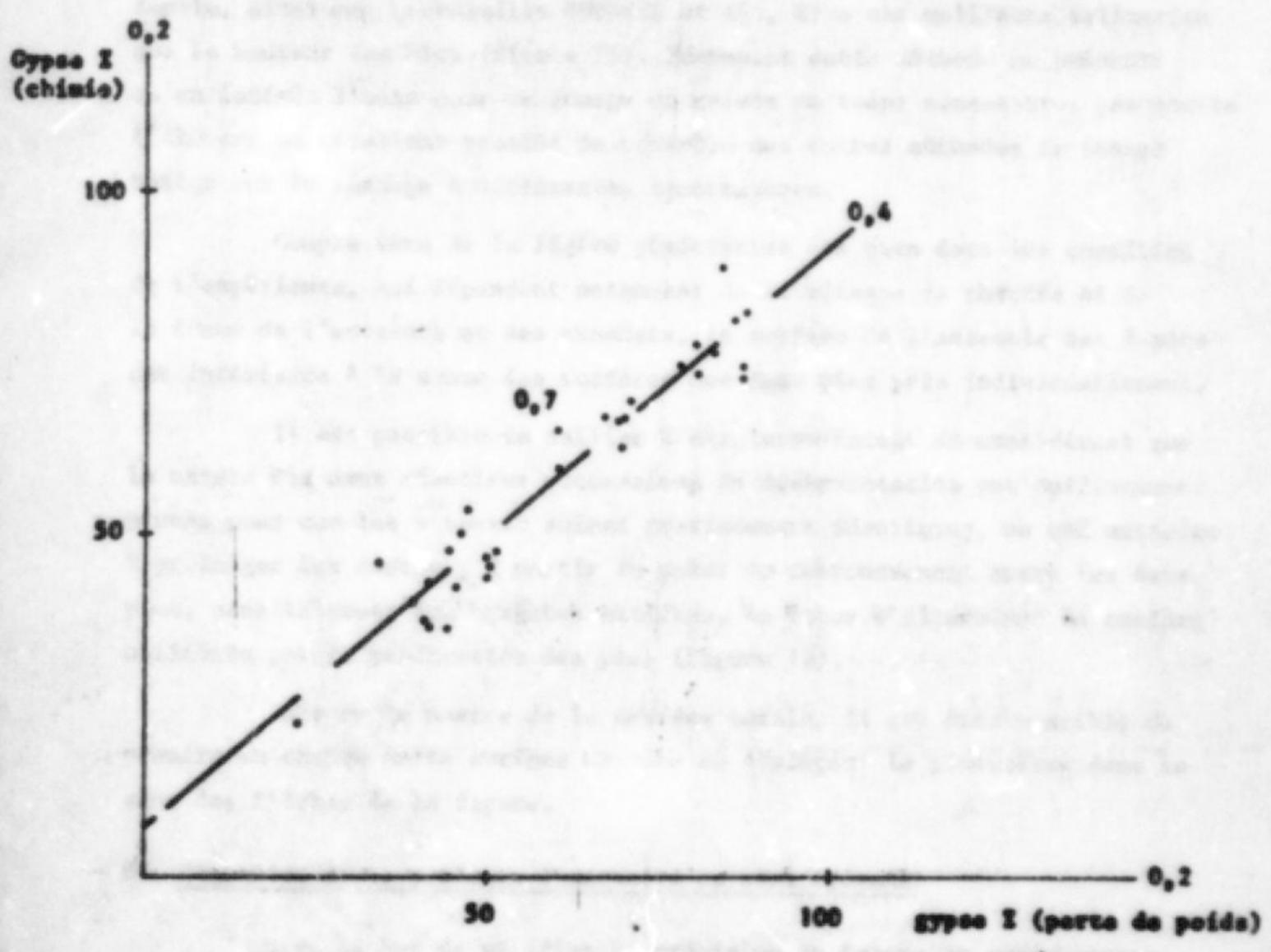
Les divergences constatées, généralement peu importantes, peuvent sans doute être attribuées à des erreurs d'échantillonnage. D'autre part, les résultats de l'analyse chimique sont le plus souvent inférieurs à ceux que donnent le calcul à partir des pertes de poids, du fait que l'analyse chimique a été faite sur des échantillons simplement séchés à l'air. En effet, si l'on procède à l'analyse chimique sur l'échantillon qui a été préalablement dosé par perte de poids, les valeurs respectives sont plus proches (tableau III). Il faut alors naturellement tenir compte du fait que le gypse est transformé en semi-hydrate et modifier le facteur de calcul de la teneur en gypse à partir des sulfates dosés par la méthode chimique.

Tableau III - Dosage du gypse par perte de poids et analyse chimique

N° échant.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Gypse _{eau}	91,1	93,6	87,3	88,5	80,3	94,3	89,2	88,5	86,6	78,3	45,9	86,0
Gypse _{chi.}	88,8	91,6	82,6	89,4	76,4	91,0	88,2	87,5	84,1	75,7	46,3	85,4

On remarque que les écarts s'échelonnent de 0,4 à 4,7 %, contre 0,7 à 14,4 % dans le cas précédent.

Figure 13 - Comparaison de l'estimation de la teneur en gypse par perte de poids et le dosage chimique



B - Estimation par l'analyse thermique différentielle

Les mêmes mélanges d'encroûtement gypseux et de siérosen ont été passés en ATD. La variation de la teneur en gypse est bien illustrée par l'augmentation progressive des pics endothermiques (figure 14). Simultanément on assiste à une augmentation des températures des "accidents" quand augmente la teneur en gypse. La mesure de la surface de ces accidents semble, ainsi que le conseille KHURSID et al., être une meilleure estimation que la hauteur des pics (figure 15). Néanmoins cette méthode ne présente qu'un intérêt limité pour ce dosage en raison du temps nécessaire; par contre l'ATD est un excellent procédé de contrôle des autres méthodes de dosage basées sur le séchage à différentes températures.

Compte tenu de la légère pénétration des pics dans les conditions de l'expérience, qui dépendent notamment de la vitesse de chauffe et de la forme de l'enceinte et des creusets, la surface de l'ensemble des 2 pics est inférieure à la somme des surfaces des deux pics pris individuellement.

Il est possible de pallier à cet inconvénient en considérant que la nature des deux réactions successives de deshydratation est suffisamment proche pour que les vitesses soient pratiquement identiques, ce qui autorise à prolonger les courbes, à partir du point de rebroussement entre les deux pics, parallèlement aux branches externes, de façon à déterminer la surface oblitérée par la pénétration des pics (figure 16).

Lors de la mesure de la surface totale, il est donc possible de prendre en compte cette surface masquée en déplaçant le planimètre dans le sens des flèches de la figure.

C - Détection de la présence éventuelle de semi-hydrate

Dans le but de vérifier la précision du dosage du semi-hydrate on a préparé, à partir d'un échantillon homogénéisé de l'encroûtement gypseux de Djebel Dissa, une certaine quantité de semi-hydrate, contrôlé par ATD, par chauffage à 105° et réhydratation à l'air. Ce matériel a été ensuite mélangé au sol gypseux préalablement séché à 60° dans les proportions : 1-3, 2-2, 3-1. Ces trois échantillons ont été ensuite passés à l'ATD et analysés par la procédure proposée.

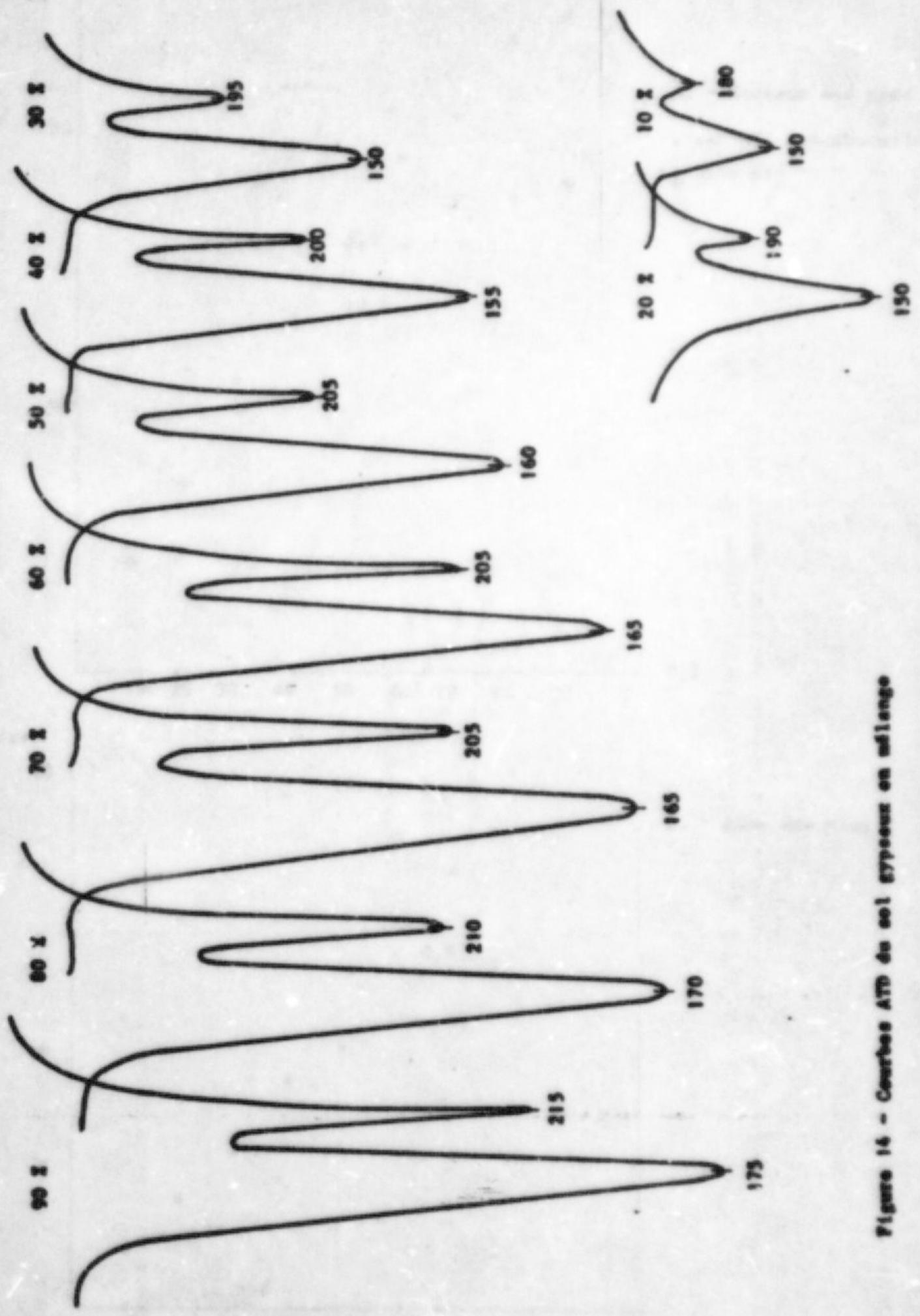


Figure 14 - Courbes ATD du sol gypseux en mélange

Figure 15 - Evaluation de la teneur en gypse par A.T.D.

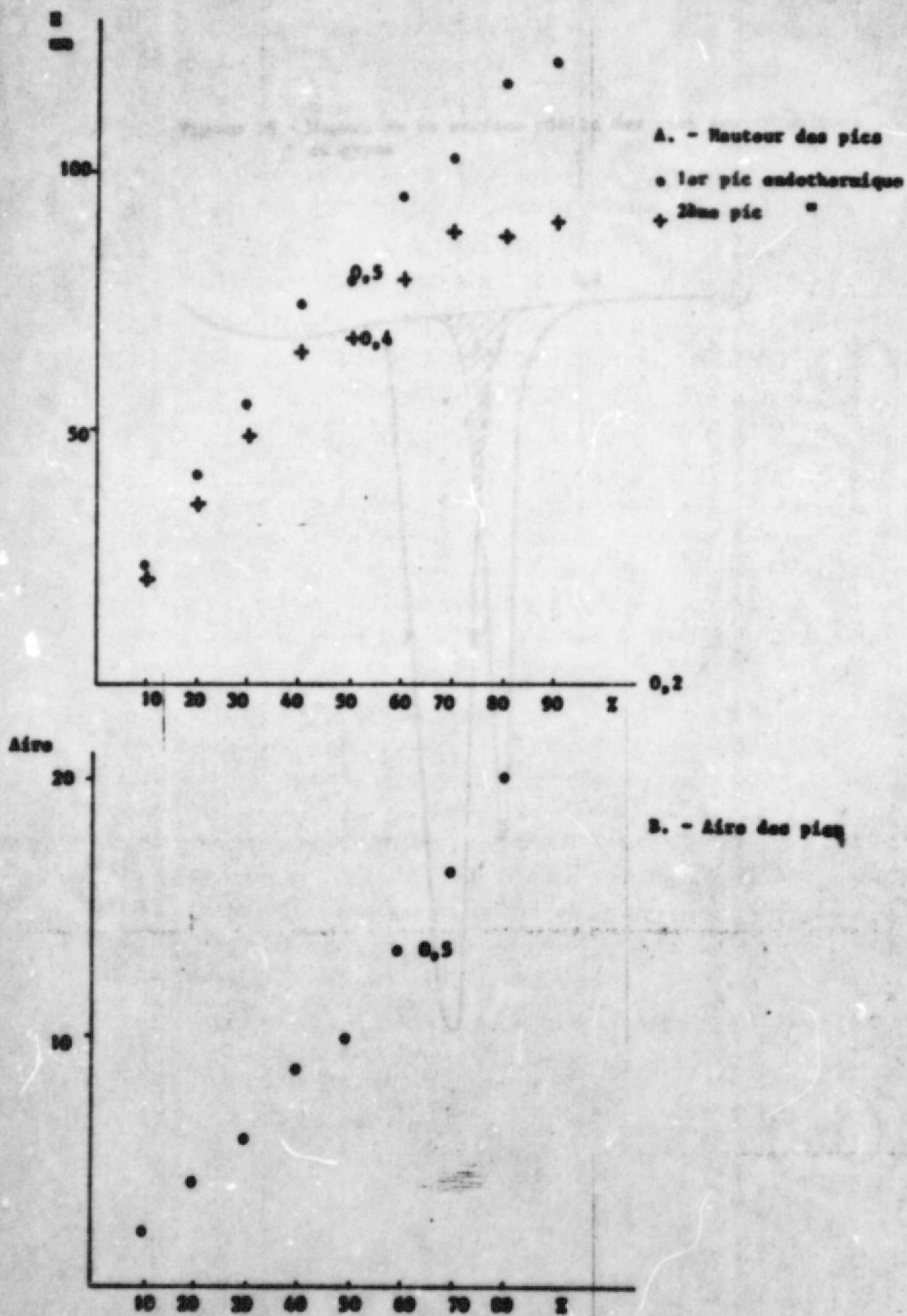
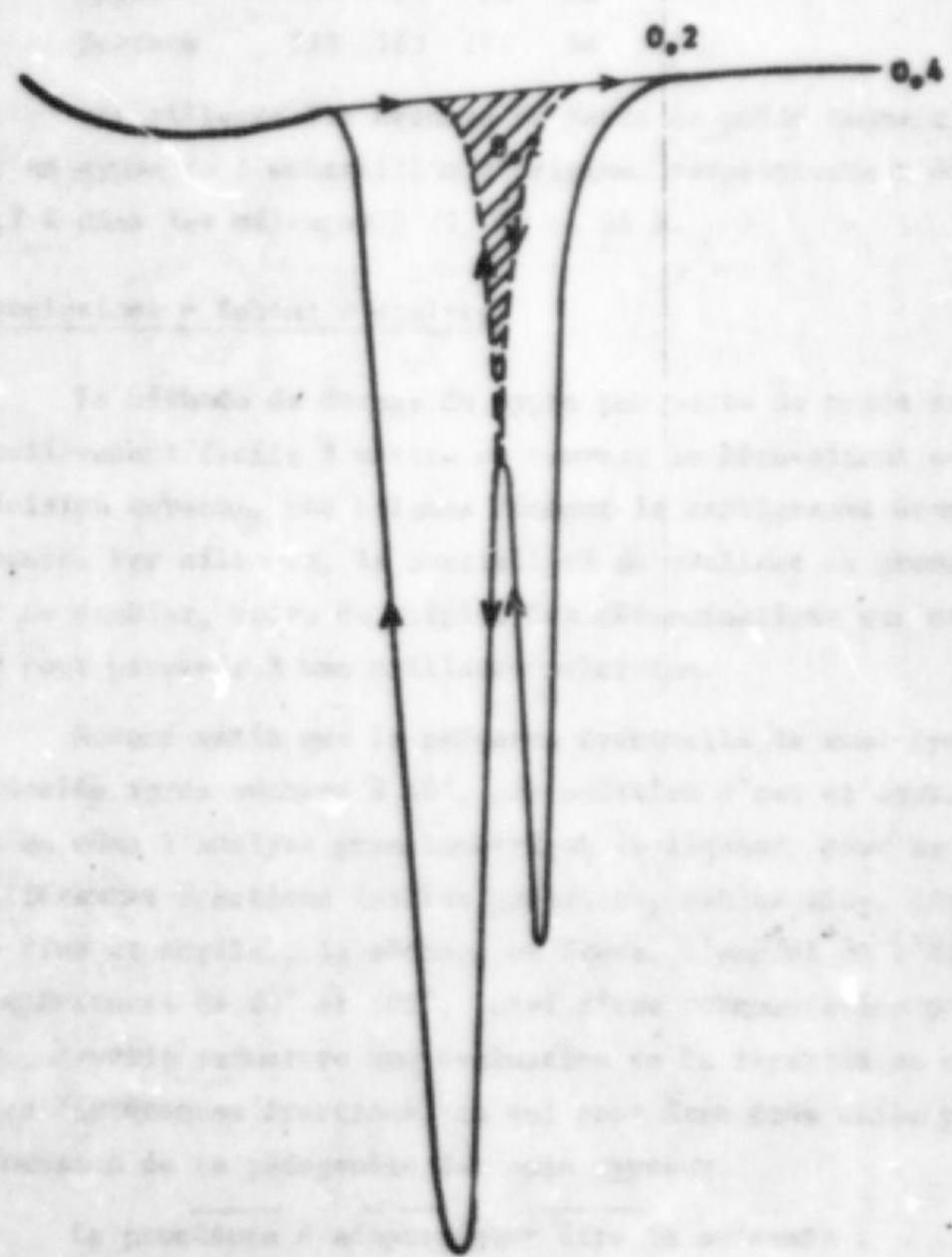


Figure 16 - Mesure de la surface réelle des pics endothermiques de gypse



On peut voir sur la figure 17 que l'ATD rend fidèlement compte des contributions respectives du gypse et du semi-hydrate dans la taille et la surface des pics endothermiques.

Si l'on mesure l'aire des pics par planimétrie et que l'on retranche l'aire du second pic de l'hémihydrate pur (figure 17-a), on s'aperçoit alors que les surfaces correspondant au premier pic seul sont dans le rapport des proportions de gypse en mélange :

Gypse X	100	75	50	25
Surface	228	163	111	54

Par ailleurs les mesures de perte de poids donnent, pour la teneur en gypse de l'échantillon d'origine, respectivement 88,5 X, 90,4 X et 93,7 X dans les mélanges à 75, 50 et 25 X.

D - Conclusions - Schéma d'analyse

La méthode de dosage du gypse par perte de poids semble donc particulièrement facile à mettre en oeuvre, ne nécessitant que des pesées de précision moyenne, une balance donnant le centigramme étant largement suffisante. Par ailleurs, la possibilité de réaliser de grandes séries permet de doubler, voire de tripler les déterminations sur un même échantillon pour parvenir à une meilleure précision.

Notons enfin que la présence éventuelle de semi-hydrate peut être décelée après séchage à 60°, par addition d'eau et nouveau séchage à 60°. De même l'analyse granulométrique impliquant, pour la séparation des différentes fractions (sables grossiers, sables fins, limons grossiers, limons fins et argile), le séchage en étuve, l'emploi de l'étuve ventilée aux températures de 60° et 105°, suivi d'une réhumectation pour le second passage, devrait permettre une évaluation de la répartition du gypse dans les différentes fractions, ce qui peut être très utile pour la compréhension de la pédogenèse des sols gypseux.

La procédure à adopter peut être la suivante :

- 1 - peser 10 g de sol dans une capsule tarée
- 2 - faire sécher 24 h à 60° en étuve ventilée et peser, soit P_1 ; la teneur en eau se calcule par

$$\frac{10 - P_1}{P_1} \times 100$$

3 - ajouter 20 ml d'eau distillée, agiter puis laisser reposer une nuit dans une enceinte remplie d'eau à la base ("chambre humide"), puis sécher 24 h à 60° ; soit P_2

Si P_2 est supérieur à P_1 on calcule la teneur en semi-hydrate par

$$\frac{P_2 - P_1}{P_2} \times 100 \times \frac{145}{27}$$

4 - faire sécher à 105° pendant 4 h puis laisser réhydrater une nuit en chambre humide puis sécher à 60° une nouvelle fois ; soit P_3

La teneur en gypse se calcule par

$$\frac{P_1 - P_3}{P_1} \times 100 \times \frac{172}{27}$$

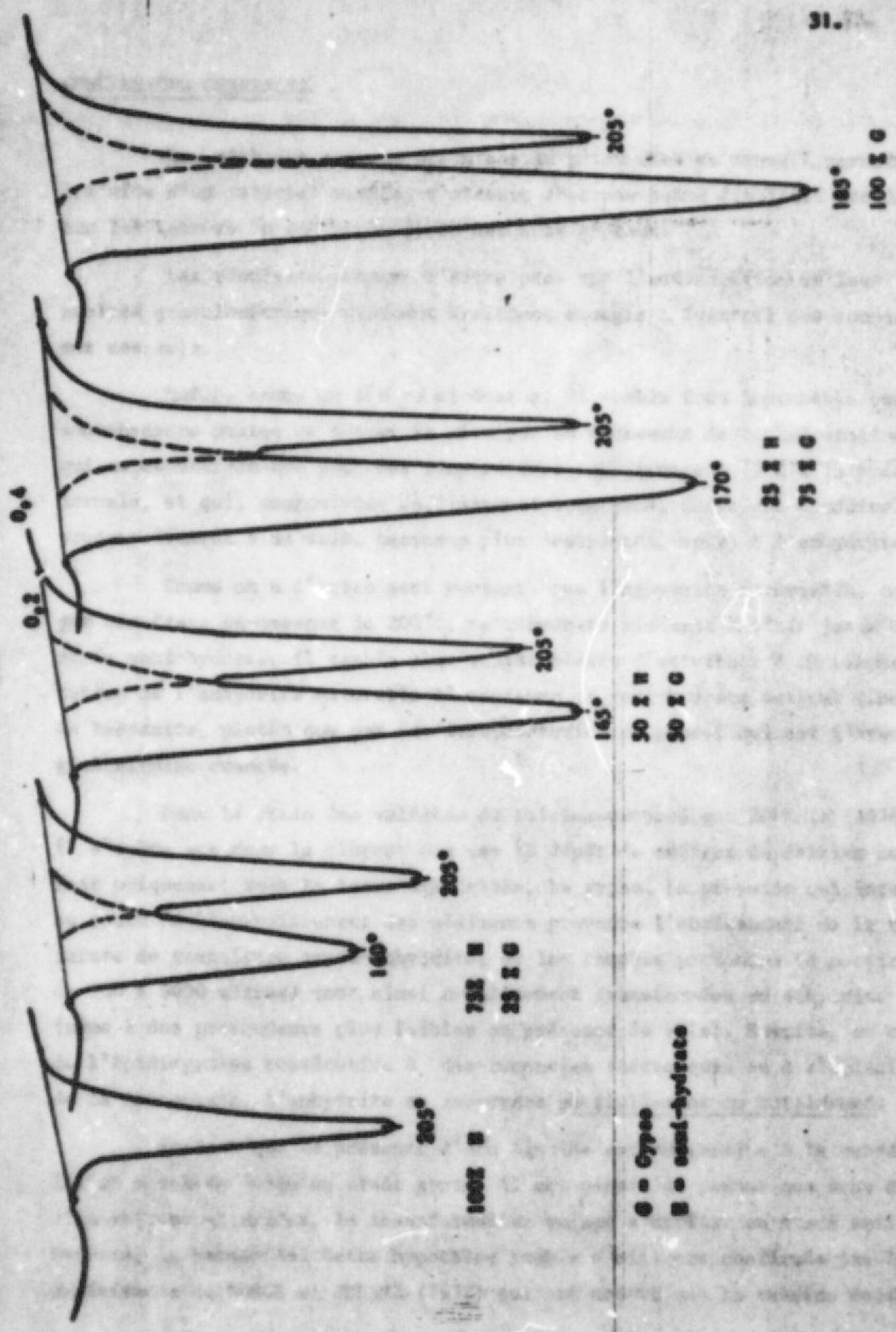


Figure 17 - Courbes A.T.D. de mélanges gypse - semi-hydrate

CONCLUSIONS GÉNÉRALES

Les méthodes qui ont été mises au point dans ce travail permettent, à l'aide d'un matériel simple, d'obtenir avec une bonne fiabilité des données sur les teneurs en eau et en gypse des sols gypseux.

Les résultats obtenus d'autre part sur l'amélioration de leur analyse granulométrique viennent également élargir l'éventail des connaissances sur ces sols.

Enfin, comme on l'a vu ci-dessus, il semble fort improbable que le semi-hydrate puisse se former in situ par un processus de deshydratation qui ne débiterait que pour des températures supérieures à 70°C à la pression normale, et qui, poursuivies suffisamment longtemps, devraient conduire progressivement à un stade beaucoup plus deshydraté, voire à l'anhydrite.

Comme on a d'autre part constaté que l'anhydrite réversible, obtenue par chauffage au-dessus de 200°C, se réhydrate aisément à l'air jusqu'au stade semi-hydrate, il semble plus vraisemblable d'attribuer à la rehydratation de l'anhydrite naturelle l'existence de semi-hydrate naturel comme la bassanite, plutôt que par une deshydratation du gypse, qui est l'hypothèse généralement avancée.

Dans le cycle des sulfates de calcium proposé par JAUZEIN (1974) il s'avère que dans la plupart des cas le dépôt de sulfate de calcium se fait uniquement sous la forme dihydratée, le gypse. La pression qui intervient au cours de l'enfouissement des sédiments provoque l'abaissement de la température de transition gypse-anhydrite, et les couches profondes (à partir de 500 à 3000 mètres) sont ainsi complètement transformées en anhydrite (même à des profondeurs plus faibles en présence de sels). Ensuite, au cours de l'épédiagenèse consécutive à des remontées tectoniques ou à l'ablation de la couverture, l'anhydrite se réhydrate partiellement ou totalement.

Sachant que la présence d'eau liquide est nécessaire à la rehydratation complète jusqu'au stade gypse, il est permis de penser que sous des climats secs et arides, la transformation puisse s'arrêter au stade semi-hydrate, la bassanite. Cette hypothèse semble d'ailleurs confirmée par les expériences de BOROS et JURASZ (1973) qui ont montré que la tension de vapeur

B I B L I O G R A P H I E

- A.S.T.M. 1954 - Standard Methods of Testing Gypsum and Gypsum Products.
C - 26 - 54 pp. 291 - 296
- BERNER R.A., 1971 - Principles of chemical sedimentology. Mc Graw Hill.
- BORDS M., JUHASZ Z., 1973 - Wasseraufnahme des Gipses aus der Luftfeuchtigkeit.
Zement - Kalk - Gips - n° 5 pp 232-233
- BOWER C.A., HUSS R.B., 1948 - Rapid conductometric method for estimating
gypsum in soils. S.Sc. 66 pp 199 - 204
- COQUE R., 1962 - La Tunisie Présaharienne. Etude Géomorphologique.
- EIPeltauer E., 1958 - Aufberechnung und Überführung des Rohgipsteinen in
seinen verschiedenen Halhydrat - Plasterformen. Zement Kalk
Gips n° 6 pp 264-272
- FRIEDEL B., 1978 - Zur Bestimmung von Gips in Böden. Z. Pflanzenernähr.
Bodenk. 141, pp 231-239
- GARDET J.J., GUILHOT B., PIOT J., SOUSTELLE M., 1970 - Etude de la deshydra-
tation dans l'air et sous vide du sulfate de calcium dihydraté.
Bull. Soc. Chi. Fr. n° 3 pp 827-831
- GARDET J.J., GUILHOT B., SOUSTELLE M., 1970 - Etude des formes hydratées du
sulfate de calcium. Bull. Soc. Chi. Fr. n° 10 pp 3377-3382
- HESSE P.R., 1974 - The Euphrates pilot irrigation project. Methods of soil
analysis. FAO Raqqa
- HOLDRIDGE D.A., 1965 - The characterization of Plaster - Trans. Brit. ceram.
Society 64 pp. 211-231
- JAHAN K., KHAN A.H., QAISER M.A., 1976 - Quantitative estimation of gypsum
differential thermal analysis Pakistan. J. Sci. Res. 19-2
pp 86-89
- JAUZEIN A., 1974 - Les données sur le système CaSO_4 , H_2O et leurs implications
géologiques. Rev. Géog. Phys. Géol. Dyn. XVI-2 pp 151-159
- KHALIL A., GAD G.M., 1972 - Comportement thermique du gypse.

- LEBAILLY M., 1966 - ~~Deshydratation du sulfate de calcium : étude tensio-~~
gravimétrique. Rev. Mat. Const. n° 615 pp 496-502
- MARCOEN J.M., 1974 - Application de l'analyse thermique différentielle,
de la spectrométrie infrarouge et de la diffraction des
rayons X à l'étude des différents états cristallins d'un
minéral hydraté : le gypse. Bull. Rech. Agron. Gembloux 9-1
pp 12-27
- MURRAY R.C., 1964 - Origin and diagenesis of gypsum and anhydrite.
J. Sed. Petrol 34-3 pp 512-523
- PERTHUISOT J.P., 1978 - La sebkha de Doukhana (2 tar) et la transformation
gypse - anhydrite + eau. Bull. Soc. Géol. France XIX-5 pp
1145-1150
- PIECE G., 1952 - Methode de dosage des principaux constituants des plâtres
de construction - Schweizer Archiv. pp 62-64
- PIECE R., 1961 - Analyse thermique différentielle et thermogravimétrie
simultanées du gypse et de ses produits de deshydratation.
Bull. Suis. Mineral. Petrog. 41-2
- PIECE R., 1970 - Cinétique de la deshydratation du gypse. Etude par
thermogravimétrie 9° Congrès Eurogypsum.
- POSNJACK R., 1938 - The system $\text{CaSO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ Amer. J. Science 35 A pp 247-272
- POUGET M., 1966 - Mesures d'humidité dans des échantillons de sols gypseux.
ES 63 SP HER TUNIS
- POUGET M., 1968 - Contribution à l'étude des croûtes et encroûtements
gypseux de nappe dans le Sud Tunisien. Cah. ORSTOM Pédol.
- SOURDAT, 1961 - Etude pédologique du périmètre de Bir Chenchou - Djebel
Idissa - n° 178 DRES Tunis.
- VIBILLEFON J., 1976 - Inventaire critique des sols gypseux en Tunisie.
ES 98 DRES-ORSTOM Tunis

~~VIEILLEFON J., 1977 - Recherches sur l'analyse granulométrique des sols
gypseux - ES 137 - DRES - ORSTOM TUNIS~~

WEIDMANN T., 1970 - Differential thermo-analytische Untersuchungen an Gips
und Anhydrit. Zement Kalk Gips Dtsch. n° 7 pp 293-302



39

