

# CINETIQUE DES IONS PHOSPHORIQUES $H_2PO_4^-$ ET $HPO_4^{2-}$ EN MILIEU GYPSEUX

HACÈNE BOUZIANE

Laboratoire N.Corps et Structure de la matiere  
Ecole Normale Supérieure, B.P 92-Vieux-kauba- ALGER  
Reçu le 06/12/2010 – Accepté le 27/04/2011

## Résumé

L'étude de la fixation des ions  $H_2PO_4^-$  et  $HPO_4^{2-}$  par les divers types de gypse (tassé ; feuilleté ; fibreux). Donne une réaction positive quelle que soit la solution phosphatée et le type de gypse utilisé. Il convient de noter que l'adsorption est beaucoup plus forte pour les ions  $H_2PO_4^-$  que celle des ions  $HPO_4^{2-}$  et qu'elle varie d'un type de gypse à l'autre.

L'étude de l'influence du temps, de la granulométrie et de la concentration des solutions montrent en effet que : plus le diamètre du grain est petit, plus l'adsorption est forte. La fixation se produit même pour une solution phosphatée à très faible concentration ; il se produit toujours une réaction avec précipitation et non un équilibre d'adsorption. La réaction des ions phosphatés augmente rapidement dans les premières minutes quel que soit le type de gypse et la concentration utilisée.

Nous avons abouti à la formation d'un gel phosphaté, visqueux et non soluble. L'analyse chimique de ce gel donne les résultats suivants :  $PO_4 = 54,20\%$ ,  $Ca = 11,30\%$ ,  $K = 32,94\%$  ; si l'on compare ces résultats avec les résultats calculés pour  $K_3CaH_2(PO_4)_2$ ,  $PO_4 = 54,59\%$ ,  $Ca = 11,19\%$ ,  $K = 33,62\%$ , nos valeurs sont très voisines de celles-ci. Il s'agit donc du même sel sur lequel aucun travail sur la formation de  $K_3CaH_2(PO_4)_2$  à partir de  $CaSO_4 \cdot 2H_2O$  ne semble avoir été publié.

**Mots clés:** Minéraux de phosphate, feuille de gypse, gypse fibreux

## Abstract

The aim of this work is to study the interactions between phosphate ions ( $HPO_4^{2-}$  and  $H_2PO_4^-$ ) and calcium sulphate ( $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ ) in gypsum soils which are regarded as the main source of phosphate fertilisers.

The analysis of soil samples from Hodna plains (Algeria) showed that all the samples contain gypsum. Upper horizons of soil contained more than the lower ones.

The analysis found three types of gypsum in the region : bulk gypsum, sheet gypsum and fibrous gypsum.

For the purpose of studying the interactions between different types of gypsum and solutions of different concentration of mono and di-potassium phosphate ( $KPO_4^-$  and  $K_2PO_4^-$ ) two methods were used :

The first method is based on the addition of phosphate solution to the three types of gypsum. The second method is based on the sepiation of phosphate solutions in a column filled with broken gypsum and pure siliceous crystals.

The results showed that the fixation of  $H_2PO_4^-$  and  $HPO_4^{2-}$  was positive for all types of gypsum used in all concentrations. However,  $HPO_4^{2-}$  fixed was higher than  $H_2PO_4^-$ . The fixation was different from one type of gypsum to another.

**Keywords:** Phosphate Minerals, Sheet gypsum, Fibrous Gypsum.

الهدف من هذا البحث هو دراسة ردود الفعل ما بين لشوارد الفوسفورية  $H_2PO_4^-$ ،  $HPO_4^{2-}$  وكبريتات كالمسيوم  $CaSO_4 \cdot 2H_2O$  التربة الجبسية التي تعتبر إحدى الأسس الهامة في تطور وتحولات الأسمدة الفوسفاتية في التربة. من اختبار وتحديد خواص عدد من عينات التربة جمعت لهذه الغاية من سهل الحضنة (الجزائر) تبين أن جميع العينات المدروسة تحتوي الجبس الذي ترتفع نسبته في الآفاق السطحية للقطاع الأرضي عما هي عليه في الآفاق السفلية، ولقد تمكنا من تحديد ثلاثة أنواع للجبس منتشرة في المنطقة هي : الجبس الكتلي، الجبس الوريقي والجبس الليفي. لدراسة ردود الفعل ما بين مختلف أنواع الجبس ومحاليل متفاوتة التراكيز من الفوسفات أحادية وثنائية البوتاسيوم استخدمنا طريقتين للعمل :

1- تعتمد على إضافة المحلول الفوسفاتي إلى كل من الأنواع المختلفة للجبس.

2- تعتمد على تسريب المحاليل الفوسفاتية خلال عمود من كسارات الجبس موزعة بين بلورات من السيليس النقي. بين البحث أن تثبيت شوارد الفوسفات  $H_2PO_4^-$  و  $HPO_4^{2-}$  كان إيجابياً بالنسبة لكافة أنواع الجبس المستعملة، وكذلك لمختلف التراكيز الفوسفاتية، إلا أن كمية  $HPO_4^{2-}$  المثبتة بواسطة مختلف أنواع الجبس أكبر بكثير من كمية  $H_2PO_4^-$  وإن محصلة تثبيت هذه الشوارد تختلف من جبس إلى آخر.

وجد أن نتائجنا قريبة  $K = 33,62\%$ ،  $Ca = 11,19\%$ ،  $PO_4 = 54,59\%$  حيث:  $K_3CaH(PO_4)_2$

الذي لم تشر المراجع بعد  $K_3CaH(PO_4)_2$  من القيم المحسوبة لهذه الفوسفات وعليه فإن الملح الذي حصلنا عليه هو إلى أي بحث يتضمن تشكل هذا الملح اعتباراً من كبريتات الكالمسيوم التي تعتبر إحدى المكونات الرئيسية لمساحات واسعة من ترب المناطق الجافة وشبه الجافة.

الكلمات المفتاحية: خامات الفوسفات، طبقة الجبس، ألياف الجبس.

## I - INTRODUCTION :

Les phosphates solubles introduits dans le sol son rapidement bloqué à la suite des réactions chimiques avec certains constituants du sol, par certains cations ou par absorption par les micro-organismes ; plus particulièrement dans les sols calcaires ou les carbonates de calcium (calcite, aragonite), les carbonates bimétalliques (dolomite, ankérite) forment une partie très importante dans la constitution du sol.

L'insolubilisation des orthophosphates en milieu calcaire et les étapes réactionnelles ont été mise en évidence par de nombreux auteurs parmi lesquels. Montel G. (1956) ; Cole CV. Et Olsen S.R. (1959) ; Arvieu J.C. (1972) ; Dibbe B. (1973).

Dans un précédent travail, (Dibbe 1973), s'est intéressé à la réaction allant des orthophosphates solubles à l'apatite ou phosphate trimagnésien.

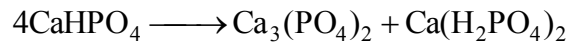
Dans ce présent travail, nous avons fait réagir le phosphate mono ou bipo-tassique sur la calcite ou sur la

dolomite ; les produits obtenus après réaction sur  $CaCO_3$  ou  $CaMg(CO_3)_2$ , ont été déterminés par les rayons X.

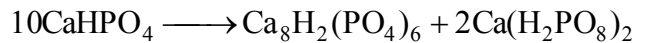
Le phosphate monopotassique réagit sur les carbonates en milieu aqueux selon la réaction suivante (Dibbe 1973) :



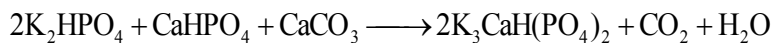
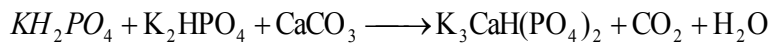
L'évolution du phosphate bicalcique selon (Dibbe 1973) :



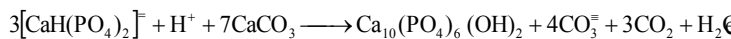
ou selon (Arvieu 1972) :



Cette réaction a certainement peu d'importance ici mais en présence des ions  $H_2PO_4^-$  et  $K^+$  ; il peut se former du diphosphate selon l'un des deux réactions suivantes (Dibbe 1973) :



Le diphosphate de potassium de calcium se transforme en hydroxy-lapatite pseudo-amorphe selon la réaction suivante :



En définitive, au contact des carbonates de calcium les ortho-phosphates s'insolubilisent. Cette insolubilisation n'est pas directe mais passe par une série de réactions où les phases néoformées sont instables. Ils se dégradent pour donner l'apatite.

L'objectif de ce travail consistera donc d'une part d'étudier le pouvoir fixateur des ions  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  et  $\text{HPO}_4^{2-}$  et leurs comportements en présence de gypse  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  et d'autre part de savoir si les réactions qui se produisent entre  $\text{Ca}^{++}$  des sulfates et les ions phosphates, auront lieu de façon similaire à celles du  $\text{Ca}^{++}$  des carbonates avec les phosphates.

## II – Solubilité du Gypse :

Le gypse  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  est le plus commun des sulfates ; son système cristalin est monoclinique. Les cristaux sont souvent de grande taille généralement aplatis et allongés, rarement aciculaires. Agrégats enchevêtrés. Masses laminaires, fibrolamellaires, fibreuses, grenues, compactes (albâtre gypseux). Parfenoff A. et all. (1970) ; Aubert G. et all. (1978).

Selon Bateman A. M. (1951) le gypse se trouve sous trois formes de structure pouvant être compactes, schisteuses et fibreuses d'après Parfenoff A. et Aubert G. la densité du gypse est 2,3 à 2,37, la dureté est de 2.

La solubilité du gypse dans l'eau est d'environ 2g/l, mais elle varie fortement en présence d'ions  $\text{CO}_3^{\ddagger}$ ,  $\text{SO}_4^{\ddagger}$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{++}$  en solution avec le gypse Pouget M. (1976).

D'autre part, il a été montré que la solubilité du gypse croît avec l'augmentation de la surface des particules. C'est-à-dire lorsque les cristaux deviennent plus fins Vieilleron J. (1979).

Par contre, la solubilité en présence de  $\text{Ca}^{++}$  et  $\text{SO}_4^{\ddagger}$ . Les sols gypseux sont largement répandus dans les zones arides et semi-arides Kemper W.D. ; Olsen J. ; Demooy

C.J. et Mousli OM. (1975-1979). Dans le monde. Les sols gypseux couvriraient une superficie de 850.000 km<sup>2</sup> Mousli OM. (1979). L'élément essentiel de ces sols est le gypse  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  ; c'est le sulfate naturel le plus commun et le plus largement répandu dans la nature Parfenoff et all. (1970).

Ces sols gypseux sont souvent contaminés par une forte teneur en  $\text{NaCl}$ . La présence de gypse donne toujours au sol un état salin et non alcalin, surtout dans les zones arides et semi-arides. Mousli OM. (1979) a conclu qu'une augmentation de la quantité de gypse provoque la diminution de la teneur en phosphore et en potassium ainsi qu'une diminution de l'adsorption de  $\text{Na}^+$  sur la complexe adsorbant.

Le pH des sols gypseux varie entre 7 et 9. Il dépend de la quantité des sels présents, de leur composition et surtout de la quantité de carbonate de calcium Dekkiche B. (1974) ; Vieilleron J. (1979).

## III – MATERIELS D'ETUDES :

**III.1– Choix de la zone :** La zone d'étude que nous avons choisie est la plaine du Hodna : cette dernière caractérisée par un climat aride, est constituée par de grandes étendues de sols gypseux Dekkiche B. (1974).

### III.2– Prélèvement des échantillons :

#### III.2.1– Prélèvement des échantillons du sol :

Les échantillons du sol ont été prélevés à partir de 7 profils, suivant deux séquences.

Ils ont été séchés à l'air libre, broyés et tamisés à 2mm.

La teneur en gypse a été prise en considération dans le choix des profils de façon à couvrir une large gamme de valeurs.

#### III.2.2– Prélèvement des échantillons de gypse :

De la même zone, nous avons prélevés des échantillons de trois types de gypse qui se différencient soit par la structure Bateman A.M. (1951) soit par la forme Parfenoff A. et all. (1970).

Notre choix s'est arrêté sur les types suivants : gypse tassé, gypse feuilleté, gypse fibreux selon Parfenoff A. Ces trois types de gypse ont été lavés, séchés, broyés et tamisés.

Les fractions granulométriques utilisées dans les essais sont :

Inférieur	à		50μ
de 50	à		100μ
de 100	à		200μ
de 200	à		1000μ

#### IV – ANALYSES EFFECTUEES :

- Réaction du sol : méthode électrométrique.
- Granulométrie : méthode internationale.
- Calcaire total : méthode de calcimétrie Bernard.
- Calcaire actif : méthode Drouineau.
- Phosphore assimilable : méthode Joret-Hebert.
- Phosphore total : par attaque nitrique.
- Carbone organique : méthode Anne.
- Bases échangeables : par percolation à l'acétate d'Am. N.
- Sulfate total : par attaque triacide.
- Salinité du sol : par conductivité électrique.

#### V – CARACTERISTIQUE PHYSICO-CHIMIQUES DU SOL :

Tous les résultats d'analyses sont consignés dans les tableaux n°1 et 2. (en Annexe)

Les observations porteront simultanément sur les deux séquences étudiées.

##### V.1– La granulométrie de ces sols :

L'étude des deux séquences (I et II) révèle une variation notable pour les différentes fractions granulométriques. La séquence II composée selon la classification USDA, des sols «typic gypsior-thid», présente de faibles teneurs en argile. La teneur moyenne en argile pour cette deuxième séquence est de 9,36% ; les fractions limoneuses et sableuses sont prédominantes. La distribution de la teneur en argile ne suit aucune loi, en d'autres termes, elle est désordonnée suivant la profondeur. Par opposition à la séquence II, le taux d'argile croît avec la profondeur en séquence I.

##### V.2– La réaction du sol :

Quand au pH des ces sols, il est généralement compris entre 7,5 et 8,5 (tableau n°1) affectant ainsi le caractère de basicité aux sols ; ces valeurs semblent être conformes à celles données par Mousli OM. (1979) concernant les sols gypseux de la région de l'Euphrate en Syrie et possédant les mêmes conditions climatiques que le Hodna.

On note d'autre part, que le pH de ces sols est en relation avec le teneur des sulfates. Par conséquent, il diminue quand la teneur en sulfate de calcium augmente. Mais étant donné que ce type de sol se rencontre dans les régions arides et semi arides. Le pH peut être modifié à cause de la présence d'autres sels, qui peuvent modifier les réactions du sols lors des hydrolyses.

##### V.3– La teneur en gypse dans ces sols :

Ces sols possèdent une croûte gypseuse en surface de 1 cm d'épaisseur posée sur un encroûtement de gypse blanchâtre pulvérulent (47%) ; en dessous. Le profil reste enrichi en gypse sous forme d'amas, de galeries et de mycelium blanchâtre (3,5%) Dekkiche B. (1983). Le tableau n°1 montre que la teneur en gypse augmente proportionnellement dans les horizons de surface jusqu'à une certaine profondeur estimée à 45 cm à partir de laquelle, elle commence à décroître.

La teneur moyenne en gypse des sols du Hodna est de 42% (séquence II), par contre, la séquence I révèle des teneurs en gypse faibles ; elles sont en moyenne de 7,88%.

##### V.4– Teneur en carbonates de calcium :

Le tableau n°1 donne la teneur des carbonates dans ces sols et leur distribution dans les profils. La figure n°1 montre la relation existant entre la teneur en carbonates et celle du gypse. L'observation de cette figure montre que plus la quantité de gypse augmente, plus celle des carbonates diminue.

##### V.5– La salinité des sols :

La salinité de nos sols a été évaluée par conductivité électrique et ceci en comparaison avec les nomes de la littérature Duchaufour Ph. (1970) ; Kurdi F. et Dibbe B. (1977) ; FAO (1979). Le tableau n°2 montre les résultats de la salinité et la teneur en  $P_2O_5$  dans les sols étudiés.

#### VI – FIXATION DES IONS ORTHOPHOSPHATES $H_2PO_4^-$ ET $HPO_4^{2-}$ PAR LES DIVERS TYPES DE GYPSE :

##### VI.1– Introduction :

L'étude du pouvoir fixateur des divers types de gypse (tassé, feuilleté, et fibreux) a nécessité deux solutions de phosphate monopo-tassique et dipotassique ( $KH_2PO_4$  et  $K_2HPO_4$ ) et dans chaque cas nous avons utilisé une ou deux techniques appropriées : la technique de percolation et la mise en suspension du solide (gypse) dans la solution de phosphate.

Nous avons dégagé l'influence des différents facteurs sur la fixation des ions monobasiques ( $H_2PO_4^-$ ) respectivement par les différents types de gypse cités précédemment.

Il convient de noter qu'une solution phosphatée à faible concentration a été utilisée. Ceci a permis de déterminer si, en présence d'une solution à faible concentration, l'interaction solide-solution pourrait se traduire par une adsorption des ions à la surface du solide ou d'autre, par formation d'espèces chimiques nouvelles.

Après avoir étudié l'adsorption des ions  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  par les divers types de gypse. Le travail a été par suite étendu à des solutions de phosphate bibasique  $\text{HPO}_4^{2-}$ .

## VI.2– Fixation des ions $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ par les divers types de gypse :

### VI.2.1– Influence de la finesse des particules gypseuses sur la fixation des ions $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ :

Pour suivre l'effet de la finesse des grains de gypse, la technique de percolation a été utilisée. Elle donne pour chaque fraction de 50 ml percolés une valeur facilitant le tracé des graphes pour chaque type. Dans notre cas, nous avons réalisé trois séries de percolation sur différentes fractions granulométriques :

- inférieur à 50 $\mu$
- Compris entre 50 - 100 $\mu$
- Compris entre 100 - 200 $\mu$
- Compris entre 200 - 1000 $\mu$

On pourra, par conséquent recueillir plusieurs données suivant le nombre de percolations.

#### VI.2.1.1– Protocole expérimental :

Dans une tube à percolation, 50g de sable ont été mélangés dans 5g de chaque fraction granulométrique correspondante à un type de gypse.

Les échantillons ont été par la suite traités avec une solution de phosphate monopotassique à concentration égale à 10 ppm.

Pour chaque fraction percolée goutte à goutte en raison de 50 ml/h on détermine par différence, la quantité de  $\text{P}_2\text{O}_5$  fixés par type de gypse, et pour chaque classe granulométrique. Le dosage a été réalisé au spectrophotomètre à longueur d'onde 750 nm. Tout en utilisant l'acide ascorbique (10 g/l) comme réducteur.

#### VI.2.2– Résultats :

Les valeurs de  $\text{P}_2\text{O}_5$  fixées sont consignés dans le tableau (N°3) (voir Annexe), ces valeurs sont exprimées en % de la quantité initiale de phosphate mise en jeu.

### VI.2.3– Discussion et interprétation :

D'après le tableau n°3, on remarque d'une part que, quelque soit le type de gypse, il se produit une adsorption importante d'ions  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ , et d'autre part que cette fixation diminue de façon proportionnelle du premier percolat au dernier. Une observation plus poussée révèle que la fixation est proportionnelle au diamètre des particules. La figure n°2 permet de comparer la fixation des ions phosphoriques par des différents type de gypse et ceci, selon la finesse de leurs grains. En ordonnée le pourcentage d'ions phosphoriques fixés de la quantité initiale de phosphate monopotassique et en abscisse, le diamètre des grains. Une analyse succincte de la figure (2) montre que l'adsorption est d'autant plus élevée que, le diamètre de la particule est plus petit. Dans notre cas, la plus forte rétention d'ions  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  s'observe pour les particules gypseuses ayant un diamètre inférieur à 50 $\mu$ .

Par contre, les particules grossières présentent un faible pouvoir fixateur vis à vis des ions  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ , par ailleurs une observation faite sur les différents types de gypse révèle que le gypse feuilleté présente un pouvoir fixateur qui est de premier ordre, et ceci quelque soit le diamètre de la particule. Le gypse tassé vient en seconde position et à l'opposé des deux premiers cités, le gypse fibreux présente à son tour, le faible pouvoir fixateur. La fixation pour ces types de gypse décroît dans l'ordre suivant : gypse feuilleté, gypse tassé, gypse fibreux. Cette variation du pouvoir fixateur pour les différents types de gypse est due non pas à la masse de gypse mais, certainement à la surface des grains variant selon leur dimension.

D'après le tableau n°3, on voit clairement que la différence d'adsorption du phosphate par une fraction granulométrique de gypse et celle qui suit immédiatement n'est pas grande. Elle est due à la libération de  $\text{Ca}^{++}$  des sulfates capables de fixer les ions phosphoriques de la solution en donnant des phosphates non saturés en calcium. Ces derniers peuvent être adsorbés à leur tour à la surface des particules gypseuses.

### VI.3– Influence du temps sur le pouvoir fixateur :

Cette étude a été réalisée en utilisant une autre technique, à savoir : la mise en suspension du solide avec la solution phosphatée à concentration égale à 10 ppm.

### VI.3.1– Protocole expérimental :

Pour une question d'homogénéité, nous avons travaillé dans ce cas-ci, sur une même fraction granulométrique (100-200) et ceci pour chaque type de gypse. 5 g de gypse ont été mis en contact de 50 ml d'une solution phosphatée monopotassique à concentration de 10ppm. Ces échantillons ont été par la suite agités à l'agitateur mécanique à différents temps respectivement : 5', 15', 30', 1h, 2h, 5h, 12h. Enfin, ils ont été centrifugés et filtrés.

### VI.3.2– Résultats et interprétations :

Les résultats obtenus sont mentionnés dans le tableau n°4. Ces résultats expriment les quantités de  $P_2O_5$  fixés en temps variables et pour divers types de gypse. La figure n°3 indique l'influence du temps sur la fixation de  $P_2O_5$  par type de gypse. Toutes les courbes de la figure n°3 présentent la même allure, mais la différence existante se situe au niveau de la quantité de  $P_2O_5$  adsorbée.

Les trois types de gypse, comme l'indique la figure n°3, ont fixé une teneur assez importante d'ions phosphoriques et, alors que cette adsorption est extrêmement rapide dans les cinq premiers minutes, elle se prolonge avec le temps et devient stable quelle soit la durée d'agitation. Cette stabilité se manifeste pour le gypse tassé et fibreux au temps d'agitation égal à 2h et l'est à 1h pour le gypse feuilleté. Cette stabilité peut être attribuée à un appauvrissement de la solution en  $H_2PO_4^-$  et par suite, un équilibre s'établit entre la solution et le solide.

**Tableau n°4 : Fixation de  $P_2O_5$  en fonction du temps par les différents types de gypse**

Temps de contact	% de $P_2O_5$ fixé		
	Type de gypse		
	Tassé	Feuilleté	Fibreux
5'	32%	38%	46,5%
15'	35%	42%	48,5%
30'	38%	44,5%	49,5%
1h	40%	46,5%	49,5%
2h	41%	46,5%	50%
5h	41%	46,5%	50%
12h	41%	46,5%	50%

Néanmoins, l'adsorption est variable d'un type de gypse à un autre malgré que les échantillons avaient la même fraction granulométrique et la même concentration. La figure n°3 laisse prévoir qu'à temps d'agitation égal, et pour une même granulométrie, les gypses fibreux et feuilletés fixent plus d'ions  $H_2PO_4^-$  que le gypse tassé. La fixation du gypse fibreux est encore supérieure à celle du gypse feuilleté, l'adsorption décroît dans l'ordre suivant : gypse fibreux, gypse feuilleté, gypse tassé.

Comparativement à la figure n°2 où le gypse fibreux présente un faible pouvoir fixateur par rapport aux autres, la figure n°3 montre un phénomène contraire, autrement dit, la fixation des ions  $H_2PO_4^-$  s'est révélée la plus importante pour le gypse fibreux. On pense que l'agitation a provoqué la désagrégation des particules et par conséquent une augmentation de la surface de contact ; de même la porosité des différents échantillons peut être prise en considération pour expliquer ce changement de situation.

## VII –FIXATION DES IONS PHOSPHORIQUES $HPO_4^-$ PAR LES DIVERS TYPES DE GYPSE :

### VII.1– Introduction :

Après avoir étudié l'adsorption des  $H_2PO_4^-$  par les divers types de gypse, le travail a été par la suite étendu à une solution de phosphate bibasique. Les ions  $H_2PO_4^-$  se trouvent toujours dans un milieu acide où le pH 6.

Néanmoins, nous avons prouvé qu'une partie du phosphate mise en contact avec le gypse a été fixée.

Etant donné que les conditions de travail (essentiellement dues au pH) ne sont pas comparables à celles des zones arides et semi-arides qui se caractérisent par un pH plus élevé, nous avons par la suite utilisé une solution de phosphate bibasique ( $K_2HPO_4$ ) qui se caractérise par un pH basique.

Notons que cette solution renferme des ions  $HPO_4^-$ . On espère obtenir avec cette nouvelle solution des réactions plus actives que celle des phosphates monobasiques.

**Tableau n°5 :** Variation du pH des solutions des phosphates Mono et bipotassiques

Concentration de $\text{P}_2\text{O}_5$ en gr/l	pH	
	$\text{KH}_2\text{PO}_4$	$\text{K}_2\text{HPO}_4$
0,010	—	7,32
0,050	—	7,44
0,100	5,00	7,56
0,500	4,7	8,00
1,00	4,54	—

Dans le premier cas, nous avons pu mettre en évidence, l'influence de certains facteurs sur l'adsorption ; il sera également intéressant de suivre ce phénomène avec les ions  $\text{HPO}_4^-$  lesquels interviennent normalement au cours de la neutralisation partielle des ions  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ .

## VII.2– Influence du temps sur l'adsorption des ions $\text{HPO}_4^-$ par les différents types de gypse :

### VII.2.1– Protocole expérimental :

Tout comme l'influence du temps précédemment étudiée avec la solution de phosphate monopotassique, nous avons utilisé la même technique mise en suspension du solide en contact d'une solution de phosphate bipotassique (bibasique). Les temps d'agitation ont été respectivement de 15', 30', 1h, 2h, 5h et 12h.

Une étude comparative peut être faite sur les différents pouvoirs fixateurs et ceci, pour chaque type de gypse.

### VII.2.1– Résultats et interprétation :

Les résultats trouvés sont consignés dans le tableau n°6 et sont exprimés en % de  $\text{P}_2\text{O}_5$  fixé de la quantité initialement mise en jeu.

**Tableau n°6 :** Fixation de  $\text{P}_2\text{O}_5$  (sous forme  $\text{HPO}_4^-$ ) en fonction du temps par les différents types de gypse

Temps d'agitation	% de $\text{P}_2\text{O}_5$ fixé		
	Différents types de gypse		
	Tassé	Feuilleté	Fibreux
15'	45	47	50
30'	48	52	55
1h	52	55	59
2h	54	58	62
5h	55	60	65
12h	55	60	65

Une étude comparative des tableaux (4 et 6) montre que la fixation des ions  $\text{HPO}_4^-$  est plus élevée que celle des ions  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ . Les valeurs restent qualitativement les mêmes que celles obtenues avec la solution de phosphate monopotassique. On note tout de même que l'adsorption des ions  $\text{HPO}_4^-$  est extrêmement rapide dans les premières minutes puis se prolonge ensuite de plus en plus lentement tandis que s'appauvrit la solution. Par conséquent, elle augmente avec le temps et ceci, quelque soit le type de gypse.

Les figures 3 et 4 présentent la même allure ; de plus, toutes les deux révèlent une forte fixation pour le gypse fibreux par rapport aux deux autres types.

Dans tous les cas, le gypse tassé possède le plus faible pouvoir fixateur. Suite à cette adsorption des ions phosphoriques, un équilibre s'établit entre  $\text{P}_2\text{O}_5$ -solide et  $\text{P}_2\text{O}_5$ -solution.

## VII.3– Influence de la concentration des solutions en $\text{HPO}_4^-$ sur le pouvoir fixateur des différents types de gypse :

### VII.3.1– Protocole expérimental :

Nous avons vu précédemment qu'avec une solution de phosphate bibasique à faible concentration, l'adsorption des ions  $\text{HPO}_4^-$  était possible. Cependant on n'est pas arrivé à fixer une quantité très forte d'ions  $\text{HPO}_4^-$ . Ce phénomène a été également observé pour la solution phosphate monopotassique. Il nous a paru nécessaire d'étudier

l'adsorption des ions  $\text{HPO}_4^-$  à différentes concentrations : 10 ppm ; 50 ppm ; 100 ppm ; 500 ppm.

La technique de mise en suspension du solide dans la solution phosphatée a été utilisée et nous n'avons guère modifié les paramètres de départ.

### VII.3.2– Résultats et interprétations :

L'ensemble des résultats obtenus pour les différentes concentrations sont consignés dans le tableau n°7 (voir l'Annexe en fin de cet article). Les valeurs indiquées sont exprimées en % de  $P_2O_5$  correspondantes à chaque concentration et à chaque type de gypse de granulométrie différente.

D'après le tableau n°7, on remarque que la rétention des ions  $HPO_4^-$  est beaucoup plus forte lorsque la concentration de la solution phosphatée est plus élevée. De même, cette rétention diminue faiblement des particules fines aux grosses particules ceci, pour une concentration. La surface spécifique des particules fines est beaucoup plus élevée que celle des particules grossières. Les figures n°5 ; 6 ; 7 et 8 montrent l'allure générale du phénomène à différentes

concentration. L'adsorption des ions  $HPO_4^-$  augmente d'une concentration à l'autre qui lui est immédiatement supérieure. Le pouvoir fixateur de ces trois types varie fortement pour des faibles concentrations et devient sensiblement constant lorsque la concentration de la solution phosphatée bibasique devient très élevée.

Cependant, on remarque que pour la concentration de la solution égale à 100 ppm, les ions  $HPO_4^-$  sont moins fixés que celle à 50 ppm.

Il existe en outre, une relation entre la concentration et la quantité de  $P_2O_5$  fixée. Plus la concentration augmente plus la quantité de  $P_2O_5$  fixée par le gypse augmente. Par contre, elle diminue d'une fraction à l'autre pour une même concentration.

Suite à ces différentes relations existantes entre le gypse et les phosphates mono et bipotassiques, il semble que le phénomène n'est pas une adsorption physique mais plutôt un processus chimique relevant de certaines réactions donnant lieu à des sels insolubles. Ceci se confirme par la formation d'un précipité (sous forme de gel) lorsqu'on ajoute une solution de phosphate bibasique à une solution saturée en gypse.

D'autre part, aucune réaction de précipitation ne se produit lorsqu'on utilise la solution d'un phosphate monobasique.

### VIII – ETUDE DU GEL FORME :

Pour vérifier l'hypothèse ci-dessus, nous avons préparé une solution gypseuse contenant 2,6g de  $CaSO_4$  soluble/l et une solution de phosphate bipotassique  $K_2HOP_4$  à concentrant égale à 0,1 mole/L (7,1 mg  $P_2O_5$ /L).

#### VIII.1– Technique:

50 ml de la solution gypseuse ont été mis successivement dans des godets auxquels on a ajouté des

quantités variables de la solution phosphatée à 7,1 mg de  $P_2O_5$ /ml. La réaction est très rapide et révèle la formation d'un précipité. Les échantillons sont par la suite centrifugés à 4000 tours/mn et filtrés en vue de doser  $Ca^{++}$  et  $P_2O_5$  afin d'y vérifier la nature du gel formé.

#### VIII.2– Résultats :

le tableau n°8 montre le volume et la teneur des éléments mis en réaction et la teneur des éléments restés dans la solution après la réaction.

**Tableau n°8 :** Quantités des éléments mis en réaction et leurs teneurs restées dans la solution après la réaction

Volume des solutions mises contact (en ml)		Quantité des éléments mis en réaction (en mg)			Teneur des éléments restés dans la solution (en mg)	
Phos - phat e	Gyps e	$Ca^{++}$	$HPO_4^-$	Sous forme de $P_2O_5$	$Ca^{++}$	$HPO_4^-$
1	50	38,23	9,6	7,1	0,96	36,43
2	50	38,23	19,2	14,2	1,63	34,53
5	50	38,23	48	35,5	5,25	29,32
10	50	38,23	96	71	8,30	19,70
15	50	38,23	144	106,5	15,75	11,45
20	50	38,23	192	142	21,00	2,30
25	50	38,23	240	177,5	63,78	1,20

Le précipité obtenu se présente sous forme de gel visqueux non soluble et qui ne se cristallise pas au sein de la solution ; ceci a été observé après trois mois de repos.

D'après le tableau n°8, on remarque que :

La concentration des ions  $HPO_4^-$  mis en contact avec la solution de gypse diminue fortement pour la solution phosphatée de volume égal à 1 ml. De même, il s'en suit une diminution de la concentration de  $Ca^{++}$ . Au fur et à mesure que la quantité de la solution phosphatée ajoutée augmente, la teneur de  $HPO_4^-$  restée en solution augmente, mais reste toujours inférieure à sa teneur initiale ; par contre, on assiste à une élimination presque complète du  $Ca^{++}$  soluble.

La détermination de la nature du gel formé fut réalisée par de simples calculs mathématiques basés sur les quantités d'ions  $Ca^{++}$  et  $HPO_4^-$  entrées en réaction et ayant servi à la formation du gel phosphaté.



L'étude approfondie a été menée avec des produits lavés rapidement à l'eau, rincés à l'acétone et séchés à l'air à 20-25 C°.

L'analyse chimique donne les résultats bruts suivants :

$$\text{PO}_4 = 54,20\%$$

$$\text{Ca} = 11,30\%$$

$$\text{K} = 32,94\%$$

Ce qui pour les proportions relatives des ions :

$$\frac{\text{K}}{\text{Ca}} = 2,99; \frac{\text{K}}{\text{PO}_4} = 1,54; \frac{\text{Ca}}{\text{PO}_4} = 0,494$$

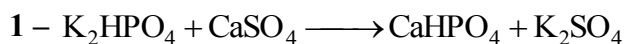
Compte tenu de ces valeurs, la différence à 100 donne donc une teneur de 1,36 % environ pour l'eau d'hydratation ou les hydrogènes acides des ions phosphates.

Si l'on compare avec les résultats calculés pour  $\text{K}_3\text{CaH}(\text{PO}_4)_2$  signalés par Frazier et all. (1962) obtenus par précipitation en milieu alcalin (KOH) à partir de phosphate dipotassique et d'acétate de calcium ou par l'action des solutions de  $\text{K}_2\text{HPO}_4$  sur les carbonates de calcium Dibbe (1973) : K = 33,62%, Ca = 11,49%,  $\text{PO}_4 = 54,59\%$ , H = 0,28 % on s'aperçoit que nos valeurs sont très voisines de celles-ci. Ils s'agit donc du même sel sur lequel aucun travail sur la formation de  $\text{K}_3\text{CaH}(\text{PO}_4)_2$  à partir de  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  ne semble avoir été publié.

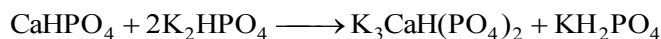
Il a été déjà signalé au cours de ce travail que : quelle que soit l'origine du calcium (Ca), des carbonates ( $\text{CaCO}_3$ ) ou des sulfates de calcium ( $\text{CaSO}_4$ ), il peut fixer (dans les conditions des sols des zones arides et semi-arides) les ions phosphoriques en donnant les composés non solubles.

La formation du gel visqueux issu de ce travail explique l'hypothèse ci-dessus.

Les processus de la formation de ce gel sont donnés par les réactions suivantes :



2-



soit globalement.



le phosphate  $\text{K}_3\text{CaH}(\text{PO}_4)_2$  est relativement peu stable. Si on le place dans l'eau pure ou dans des solutions acides, il se transforme en hydroxylapatite pseudoamorphe Dibbe (1973).

## IX - CONCLUSION :

Nous nous étions proposé dans ce travail d'étudier l'interaction entre les ions phosphoriques et les sulfates de calcium des sols gypseux, qui est une des bases de l'évolution et de l'action des engrais phosphatés dans les sols.

Nous avons examiné et caractérisé quelques échantillons de terre provenant de la plaine du Hodna. Nous avons montré que tous ces sols renferment des plus fortes accumulations gypseuses en surface des profils qu'en profondeurs ; nous avons mis en évidence les types du gypse suivants : gypse tassé, gypse feuilleté, gypse fibreux.

Pour l'étude de l'interaction entre les divers types de gypse et des solutions de phosphate mono ou bipotassiques, nous avons employé deux méthodes de travail : mise en équilibre du solide en présence de la solution et percolation de celle-ci au travers d'une colonne de gypse dispersé dans des grains de silice.

L'étude de la fixation des ions  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  et  $\text{HPO}_4^{2-}$  par les divers types de gypse, donne une réaction positive quelle que soit la solution phosphatée et le type de gypse utilisé. Il convient de noter que l'adsorption est beaucoup plus forte pour les ions  $\text{HPO}_4^{2-}$  que pour celle des ions  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  et qu'elle varie d'un type de gypse à l'autre.

L'étude de l'influence du temps, de la granulométrie et de la concentration des solutions montrent en effet que : plus le diamètre du grain est petit plus l'adsorption est forte.

La fixation se produit même pour une solution phosphatée à très faible concentration avec les solutions de phosphate bipotassique, les équilibres solide-solution montrent qu'à très faible concentration (10 mg  $\text{P}_2\text{O}_5$ /L) il se produit toujours une réaction avec précipitation et non un équilibre d'adsorption.

La réaction des ions augmente rapidement dans les premières minutes quel que soit le type de gypse et la concentration utilisée.

Même si les ions  $\text{HPO}_4^{2-}$  sont largement fixés, on n'arrive jamais à fixer les 100 %.

Au cours de notre travail, nous avons abouti à la formation d'un gel phosphaté, visqueux et non soluble. L'analyse chimique de ce gel donne les résultats suivants :  $\text{PO}_4 = 54,20\%$ , Ca = 11,49%, K = 33,94% ; si l'on compare ces résultats avec les résultats calculés pour  $\text{K}_3\text{CaH}(\text{PO}_4)_2$  :  $\text{PO}_4 = 54,59\%$ , Ca = 11,49%, K = 33,62%, nos valeurs sont très voisines de celles-ci. Il s'agit donc du même sel sur lequel aucun travail sur la formation de

$K_3CaH(PO_4)_2$  à partir de  $CaSO_4 \cdot 2H_2O$  ne semble avoir été publié.

17 – Kurdi F. and Dibbe B., Fundamentals in soil chemistry and fertility, Publications of University of Damascus (1977).

18 – Frazier A.W. Smith J.P., Lehr J.R. et Brown W.E : Inor. Chim. Vol. 1, n°4 (1962) p. 949-951.

### BIBLIOGRAPHIE

1 – Montel G., Evolution de phosphates solubles en hydroxylapatite, thèse (1956), univ. de Paris.

2 – Cole C.V. and Olsen S.R., Phosphorus solutity in calcareous soils, Soil soc. Am. Proc. 18 (1959) 23-116.

3 – Arvieu J.C., Contribution à la connaissance de l'évolution des engrais phosphatés en sol calcaire, thèse, (1972) université de Nice.

4 – Dibbe B. Les carbonates des sols calcaires et leur comportement en présence de phosphates de potassium, thèse, (1973), université de Rennes.

5 – Aubert G. Guillemain C. et Pierrot R., Précis de minéralogie (1978). Masson, Paris.

6 – Parfenoff A. Pomerol C. et Tourenq J., Les minéraux en grains méthodes d'études et détermination, (1970), Masson, Paris.

7 – Bateman A.M., The formation of mineral deposits, (1951) New York : John Wiley and sons, London : Chapman and Hall.

8 – Pouget M., Contribution à l'étude des croutes et encrouitements gypseux de nappe dans le sud tunisien. Cah. ORSTOM, série pédologie Vol. VI N°3-4 p. 309-366.

9 – Vieilleron J., Contribution à l'amélioration de l'étude analytique des sols gypseux. Cah. ORSTOM, série pédologie (1979), Vol. XVII n°3, p. 195-221.

10 – Kemper W.D. Olsen J. et Demooy C.J., Dissolution rate of gypsum in flowing water. Soil SCI. Soc. Amer. Proc. Vol. 39 (1975) p. 458-463.

11 – Mousli OM., Evaluation and classification of gypsiferous soils and their suitability for irrigated agriculture. Report of an export consultation; 27 february – 2 march (1979) P. 106-165. FAO, Roma.

12 – Dekkiche B., Contribution à l'étude des sols du Hodna et corrélation géochimique des eaux de la nappe, thèse de doct. (1974), Gand, Belgique.

13 – U.S.D.A., Supplement to soil classification system (7<sup>th</sup> approximation). Soil Survey Staff, Soil Conservation Service, Washington, multigr. p. 207.

14 – Dekkiche B., Caractéristique micromorphologie de quelques sols du R. MEL, semaine de micromorphologie du sol. I.N.A. Alger (1983).

15 – Duchaufour Ph., Précis de pédologie, 3ème éd. (1970) Masson et Cie. Paris.

16 – F/A/O/, Soil survey investigation for irrigation, soil bulletin n°24 (1979) p. 31-32, Rome.

## ANNEXE

**Tableau 1 :** Caractéristiques physico-chimiques des sols étudiés.

**Tableau 2 :** Caractérisation de la salinité de  $\text{P}_2\text{O}_5$  des sols étudiés.

**Tableau 3 :** Fixation de  $\text{P}_2\text{O}_5$  par les différents types de gypse et selon la taille des particules.

**Tableau 7 :** Fixation de  $\text{HPO}_4^-$  par les différents types de gypse à granulométrie différent en fonction de la concentration

**Tableau n°1 : Caractéristiques physico-chimiques des sols étudiés.**

N° de la séquence	N° des horizons	Profondeur (en cm)	Granulométrie (en %)					pH		% de CaCO <sub>3</sub>	% de CaCO <sub>3</sub> , LH <sub>2</sub> O	M.O	
			% A	% LE	% LG	% SF	% SG	H <sub>2</sub> O	Kel			C%	M.O%
<b>II</b>	71	0 – 20	17.4	48.4	15.3	12.4	4.3	8.5	7.4	15.3	15.01	1.04	1.78
	72	20 – 60	22.1	8.8	10.5	25.2	31.2	8.2	7.7	3.4	61.73	0.09	0.15
	73	67	8.6	40.5	1.6	29.2	24.5	8.0	7.8	5.0	60.90	0.09	0.15
	101	0 – 2	10.5	30.5	16.5	20.7	19.6	7.8	7.5	6.3	49.78	0.36	0.61
	102	2 – 10	14.4	46.8	3.4	12.9	20.3	7.8	7.5	7.0	52.66	0.09	0.15
	103	10 – 38	17.6	0.5	59.9	10.1	13.6	8.1	7.6	9.6	51.28	0.06	0.10
	104	38 – 120	9.5	15.7	64.1	0.0	9.5	8.5	7.6	56.7	7.37	0.03	0.05
	41	0 – 12	2.1	15.2	35.5	25.4	19.4	7.9	7.6	2.0	57.78	0.27	0.46
	42	12 – 49	2.4	6.3	14.3	46.0	30.2	8.5	8.2	0.5	60.91	0.15	0.25
	43	49	3.5	10.2	25.0	39.8	20.4	7.9	7.7	7.0	54.16	0.06	0.10
	11	0 – 30	5.9	10.5	3.5	45.5	30.5		7.9	0.0	48.40	0.30	0.51
	12	30 – 55	4.4	5.4	35.5	50.0	2.2	7.9	7.7	0.0	49.03	0.24	0.41
	13	55 – 115	3.5	3.3	15.6	46.8	29.4		7.7	0.1	48.27	0.09	0.15
	51	0 – 11	3.5	6.5	42.0	34.8	11.9	8.2	7.3	5.0	37.64	0.73	1.25
	52	11 – 30	16.2	62.2	5.0	15.6	2.9	8.2	7.9	8.7	1.12	0.98	1.68
	53	30 – 62	3.2	39.9	14.9	35.0	4.9	8.2	7.8	6.7	14.25	0.92	1.58
54	62	13.6	40.1	3.1	26.6	11.4	8.0	7.6	0.0	44.65	0.15	0.25	
<b>I</b>	51	0 – 12	5.5	15.1	38.4	18.4	20.5	8.2	7.4	38.9	17.63	0.49	0.84
	52	12 – 67	6.4	40.5	12.3	3.5	36.0	7.9	7.3	6.7	7.75	0.12	0.20
	53	67	18.2	40.1	3.1	29.6	11.4	8.0	7.6	0.0	44.65	0.12	0.20
	131	0 – 5	8.3	44.0	31.1	13.2	0.2	7.6	18.1	1.36	2.00	0.52	0.89
	132	5 – 18	33.4	35.0	12.6	2.3	0.3	7.6	7.4	16.3	2.00	0.83	1.42
	133	18		34.2	14.2	0.6	0.2	7.6	7.2	15.0	0.24	0.86	1.47

**Tableau n°2 : Caractérisation de la salinité de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> des sols étudiés.**

N° de la séquence	N° des horizons	Profondeur (en cm)	SALINITE		Echangeable (en meq/1003)				% P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	
			CE en mmhos / cm à 25%	% des sels solubles	Ca <sup>++</sup>	Mg <sup>++</sup>	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Assimilables	Total
II	71	0 – 20	3,02	0,96	12,4	2,9	0,2	0,05	Trace	0,0100
	72	20 – 60	3,07	0,98	3,4	0,8	0,3	0,10	0,0057	0,0150
	73		3,07	0,98	3,4	2,0	0,3	0,11	,00190	0,0050
	101	0 – 2	2,88	0,92	6,3	2,8	0,2	0,15	Trace	0,0040
	102	2 – 10	2,90	0,95	10,2	1,8	0,2	0,08	0,0022	0,0150
	103	10 – 38	2,97	0,95	15,3	1,6	0,6	0,37	0,0075	0,250
	104	38– 120	2,97	0,95	8,5	1,6	0,9	0,32	0,0065	0,0150
	41	0 – 12	2,97	0,95	0,2	0,2	0,2	0,15	Trace	0,0025
	42	12 – 49	4,64	1,48	6,4	0,9	0,2	0,21	0,0025	0,0100
	43	49	3,34	1,06	3,5	1,0	0,2	0,21	0,0019	0,0150
	11	0 – 30	7,96	2,54	2,5	1,4	0,5	0,50	0,0022	0,300
	21	30 – 55	5,06	1,61	5,1	1,2	0,2	0,25		0,0450
	31	55 – 115	4,01	1,28	5,4	1,8	0,2	0,15	0,0065	0,350
	51	0 – 11	10,95	3,50	8,0	1,7	0,4	0,79	0,0312	0,0900
	52	11 – 30	11,45	3,98	20,3	3,3	0,4	1,80	0,0074	0,0150
	53	30 – 62	12,45	3,66	10,5	1,2	0,9	0,85	0,0280	0,1500
	54	62	4,64	1,48	3,6	0,5	0,3	0,36	0,0195	0,0450
	I	51	0 – 12	0,63	0,20	20,3	3,4	1,2	0,17	0,0024
52		12 – 67	2,83	0,90	15,5	0,3	1,1	0,11	0,0130	0,0550
53			4,74	1,51	20,1	9,6	1,0	0,13	0,0047	0,2510
131		0 – 5	6,64	2,12	12,1	2,4	1,3	0,56	0,0110	0,1760
132		5 – 18	9,96	3,18	30,5	1,5	1,2	0,08	0,0547	0,1860
133		18 – 70	9,13	2,92	30,1	3,2	0,8	0,08	0,322	0,2300

**Tableau n°3** : Fixation de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> par les différents types de gypse et selon la taille des particules.

Type de gypse →	Gypse tassé				Gypse feuilleté				Gypse fibreux			
Taille en μ →	< 50	50 – 100	100 – 200	200 – 1000	< 50	50 – 100	100 – 200	200 – 1000	< 50	50 – 100	100 – 200	200 – 1000
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> fixé par percolat en ppm	405	380	395	350	425	405	395	350	333	305	295	275
	370	315	240	200	375	315	300	228	275	210	200	135
	210	170	185	165	260	235	230	163	122	120	122	95
Total P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> fixé (ppm)	985	865	820	715	1060	955	925	741	730	635	615	505
% P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> fixé	65,6	57,6	54,6	47,6	70,6	63,6	61,6	49,4	48,6	42,6	41,6	33,6

**Tableau n°7 :** Fixation de  $\text{HPO}_4^-$  par les différents types de gypse à granulométrie différent en fonction de la concentration

Concentration des solutions en ppm	% de $\text{P}_2\text{O}_5$ fixé											
	Type de gypse à granulométrie différente											
	Gypse tassé				Gypse feuilleté				Gypse fibreux			
	< 50	50 – 100	100 – 200	200 – 1000	< 50	50 – 100	100 – 200	200 – 1000	< 50	50 – 100	100 – 200	200 – 1000
10	60	55	40	30	50	45	35	28	60	52	43	35
50	96	90	86	76	86	74	67	58	90	86	78	67
100	88	73	70.5	50	73	65	65	55	93	84	75,5	65
500	97,6	96,6	95	94,6	97,6	94	92	85	95,8	95,8	95	93