

Bahareh ZAREEIPOLGARDANI, Agnès PIEDNOIR, Jean COLOMBANI

Institut Lumière Matière, Université Claude Bernard Lyon 1, campus de la Doua, 69622 Villeurbanne

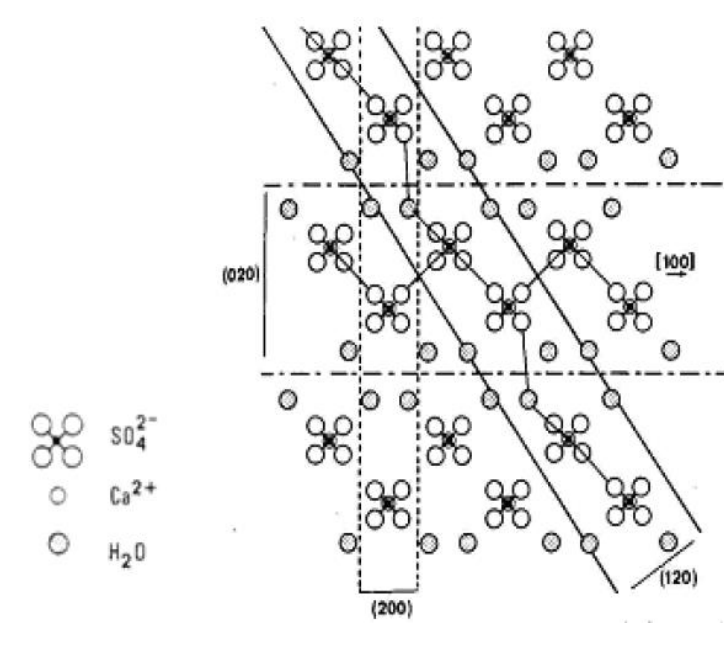
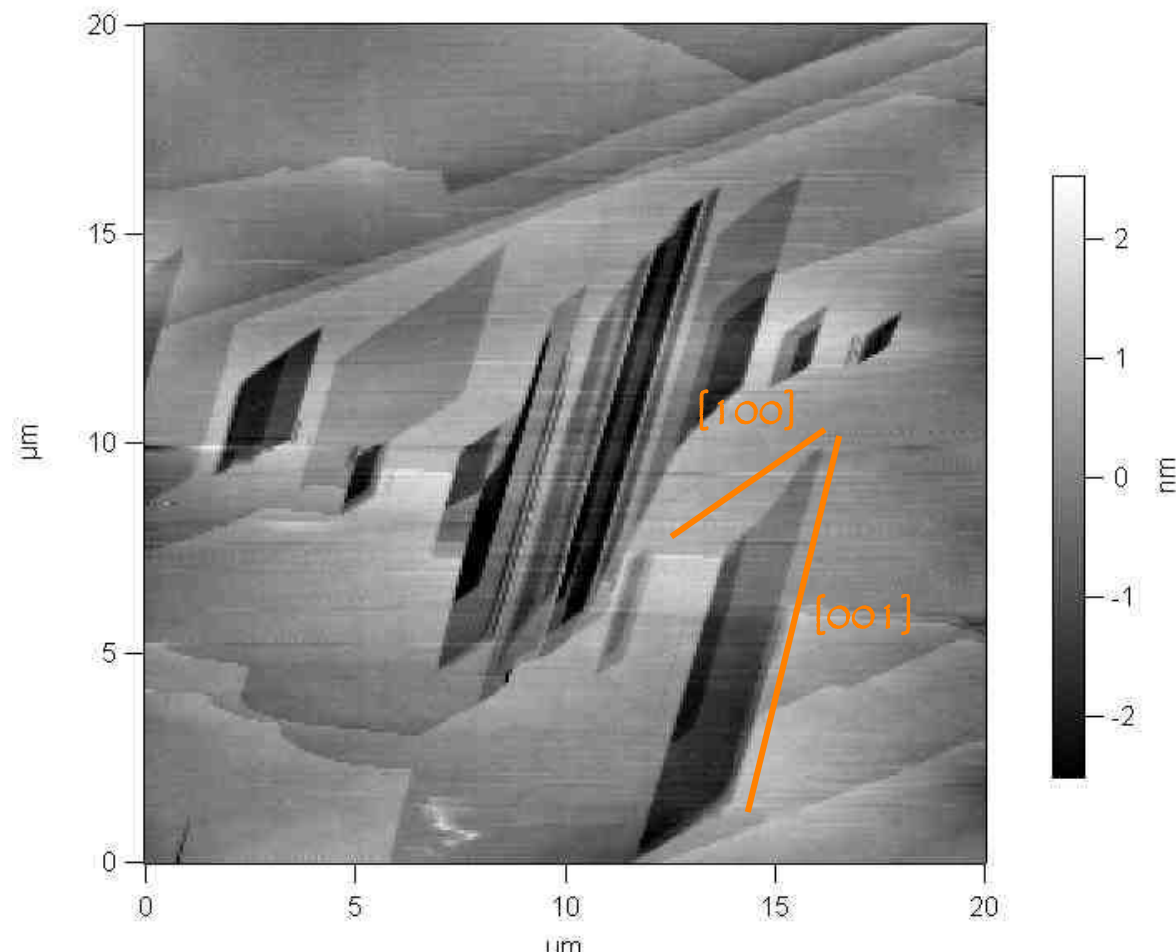
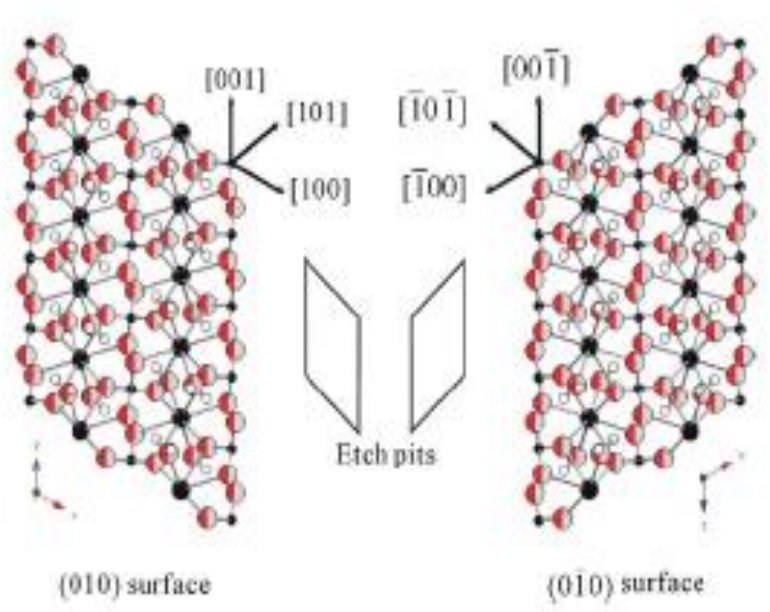
agnes.piednoir@univ-lyon1.fr

Le taux de dissolution macroscopique des minéraux est généralement déduit d'expériences de chimie des solutions à partir de l'augmentation de la concentration en soluté du liquide dans lequel le matériau se dissout.

Grâce à la microscopie à force atomique (AFM), un taux de dissolution microscopique peut aussi être déduit de la dynamique de la surface du matériau à l'échelle moléculaire, en particulier de la vitesse de migration des marches atomiques

GYPSE

Gypse naturel fraîchement clivé $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$



Solutions de sulfate de calcium à partir d'une solution sursaturée

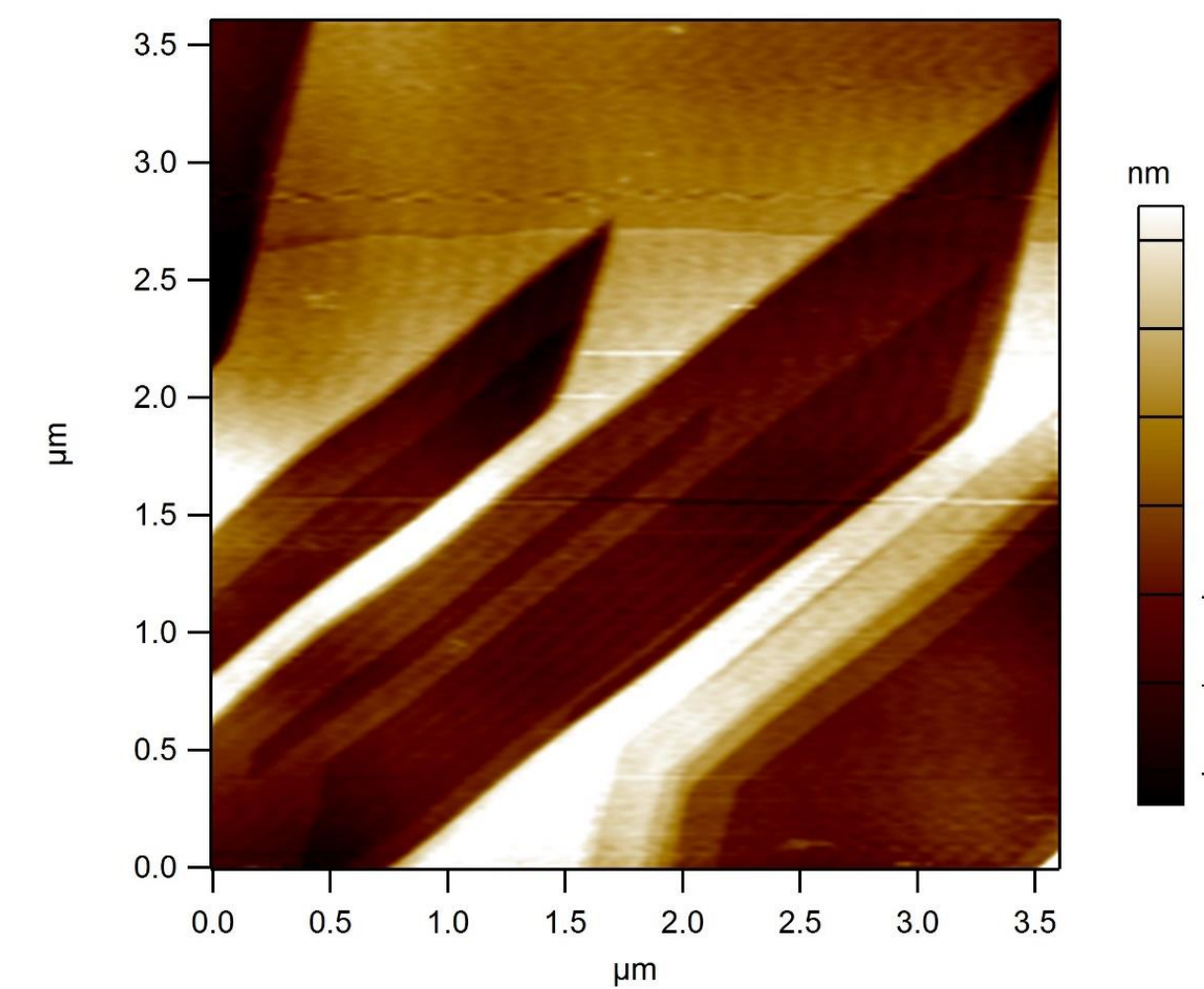
$$C_{\text{sat}} = 15 \text{ mmol/kg}$$

Indice de saturation

$$\Omega = C/C_{\text{sat}}$$

Marches ou piqûres d'attaque

AFM



Calibration de la raideur (en nN/nm)
Sensibilité en solution (en nm/V)
Consigne = force d'appui (en nN)

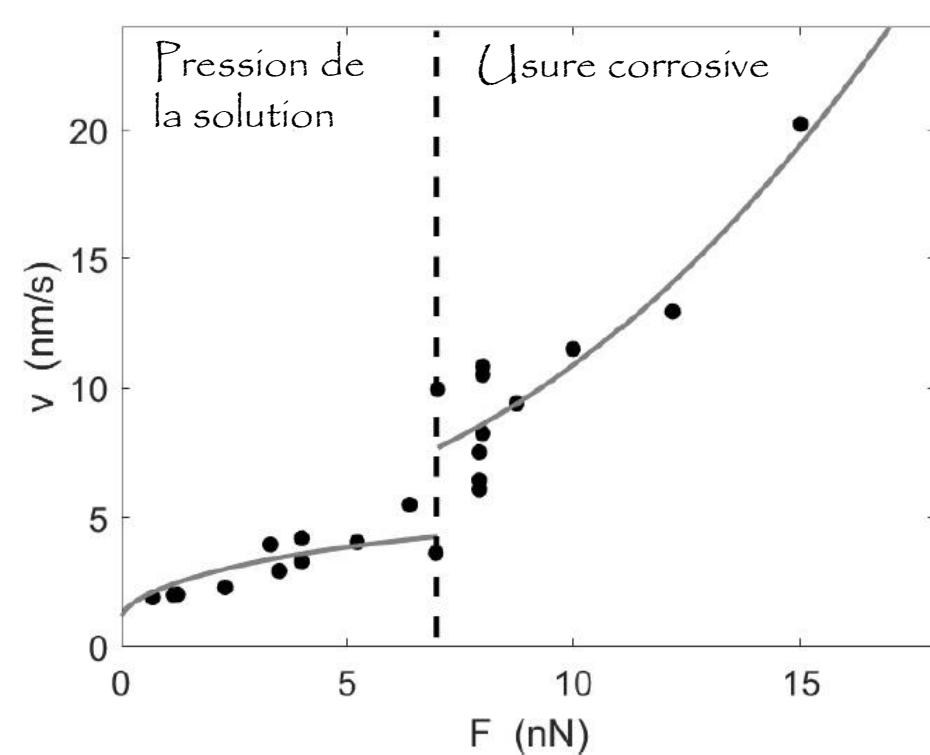
- MFP-3D Asylum Research
- Pointes PNP-TR ou PPP-NCSTA4D
- * Cellule liquide, circulation 1,5 ml/min

Rigueur expérimentale indispensable

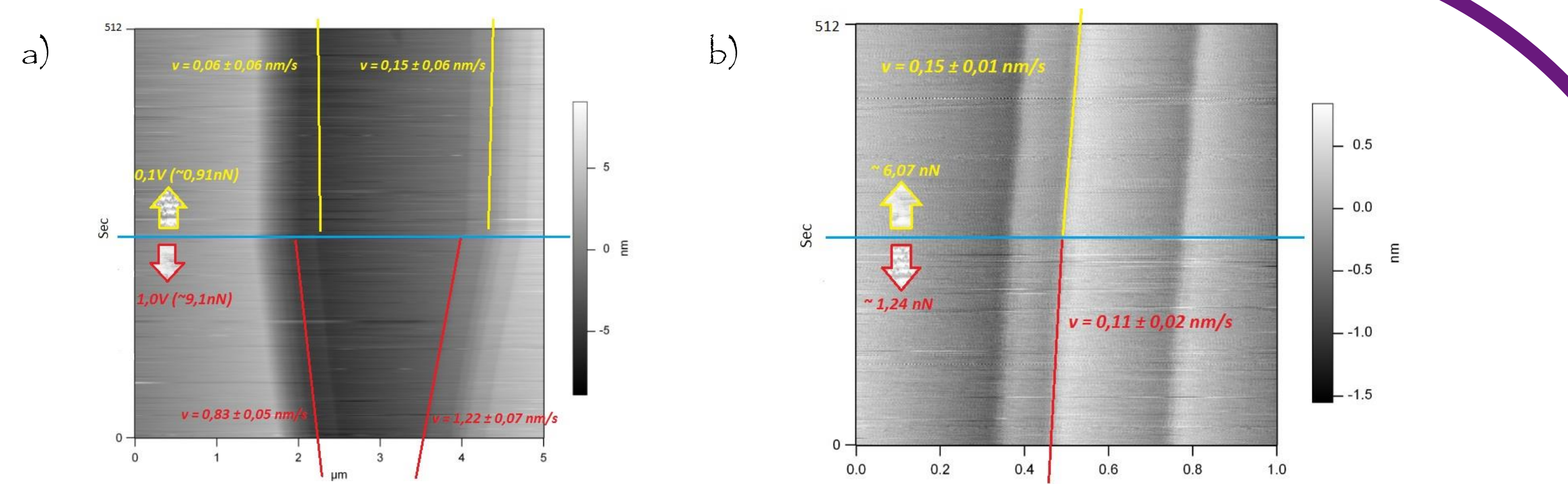
VITESSES DES MARCHES

Mesure de la vitesse des marches monoatomiques lors de la dissolution à partir de kymogrammes :

- Force d'appui fixée
- Balayage rapide (x) : perpendiculaire à la direction cristallographique suivie
- Balayage lent (y) désactivé



Vitesse des marches [100] en fonction de la force appliquée par la pointe sur la surface de gypse dans une solution saturée à 90%



Kymogrammes - suivi des marches [001]

- (a) Force d'appui 1^{ère} moitié : 9,10 nN 2^{ème} moitié : 0,91 nN - cristal dans solution à 74%
(b) Force d'appui 1^{ère} moitié : 1,24 nN 2^{ème} moitié : 6,07 nN - cristal dans solution à 94%

Aux forces faibles, la dynamique des marches est pilotée par le déséquilibre chimique entre solide et liquide induit par la sous-saturation, amplifiée par la faible contrainte exercée par la pointe

Le comportement de la vitesse des marches pour des forces > 7 nN est totalement différent et attribué à un phénomène d'usure. La contrainte appliquée par la pointe est suffisante pour arracher des atomes.

TAUX DE DISSOLUTION

Pour s'affranchir de l'usure, toutes les images ont été enregistrées avec une consigne < 7 nN

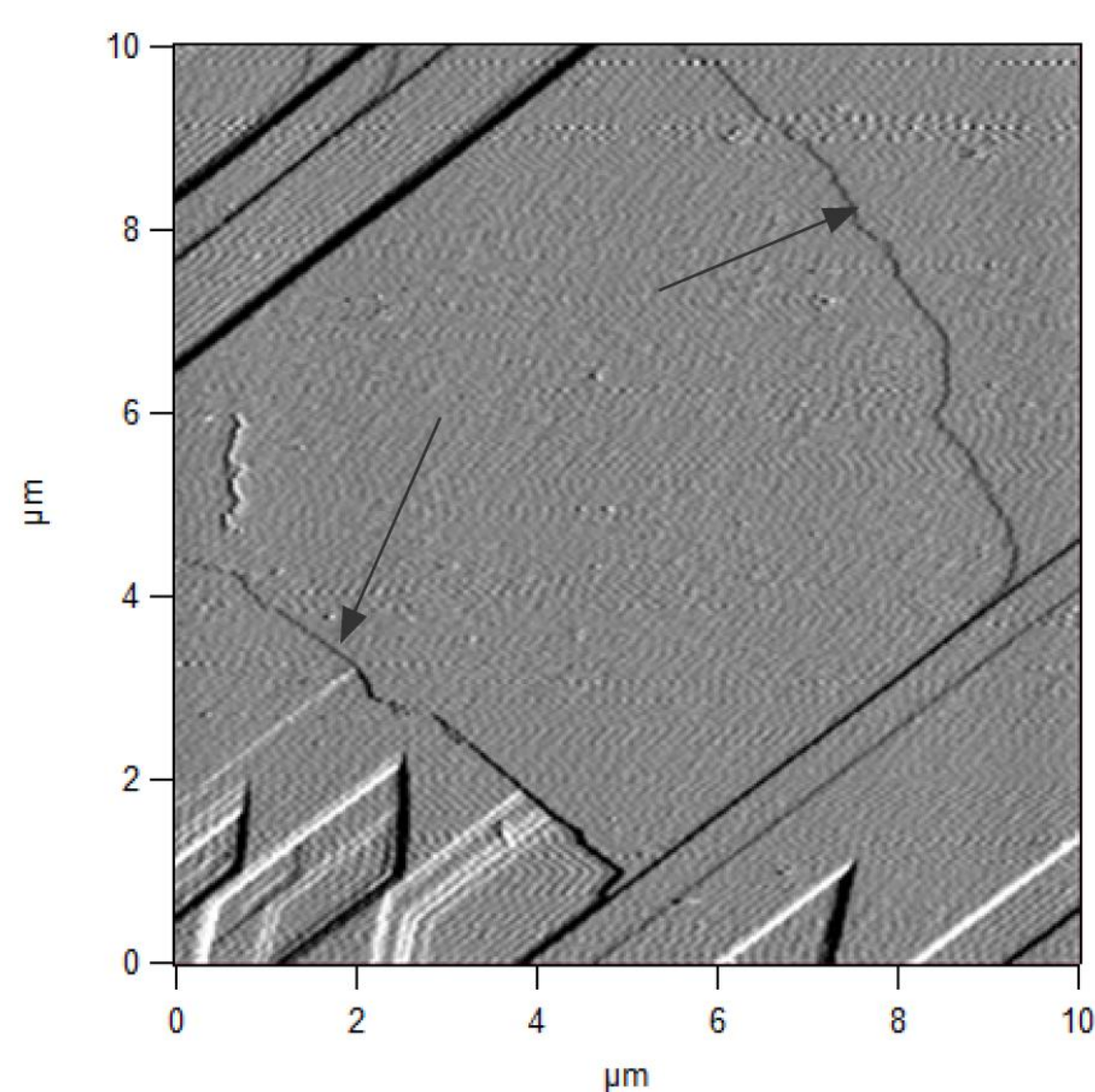


Image en déflexion d'une surface de gypse fraîchement clivée dans une solution à 87%

En plus des marches cristallographiques d'orientation connue, la surface est régulièrement balayée par des marches très rapides et rugueuses, orientation notée [u0w] (2 flèches les pointent sur l'image).

L'orientation des marches "rugueuses" [u0w] est instable, aussi l'erreur sur les mesures de leur vitesse est plus grande que pour les directions [001] et [100].

$$\text{Taux de dissolution } R = \frac{v n h}{\text{Vol}} \quad [2]$$

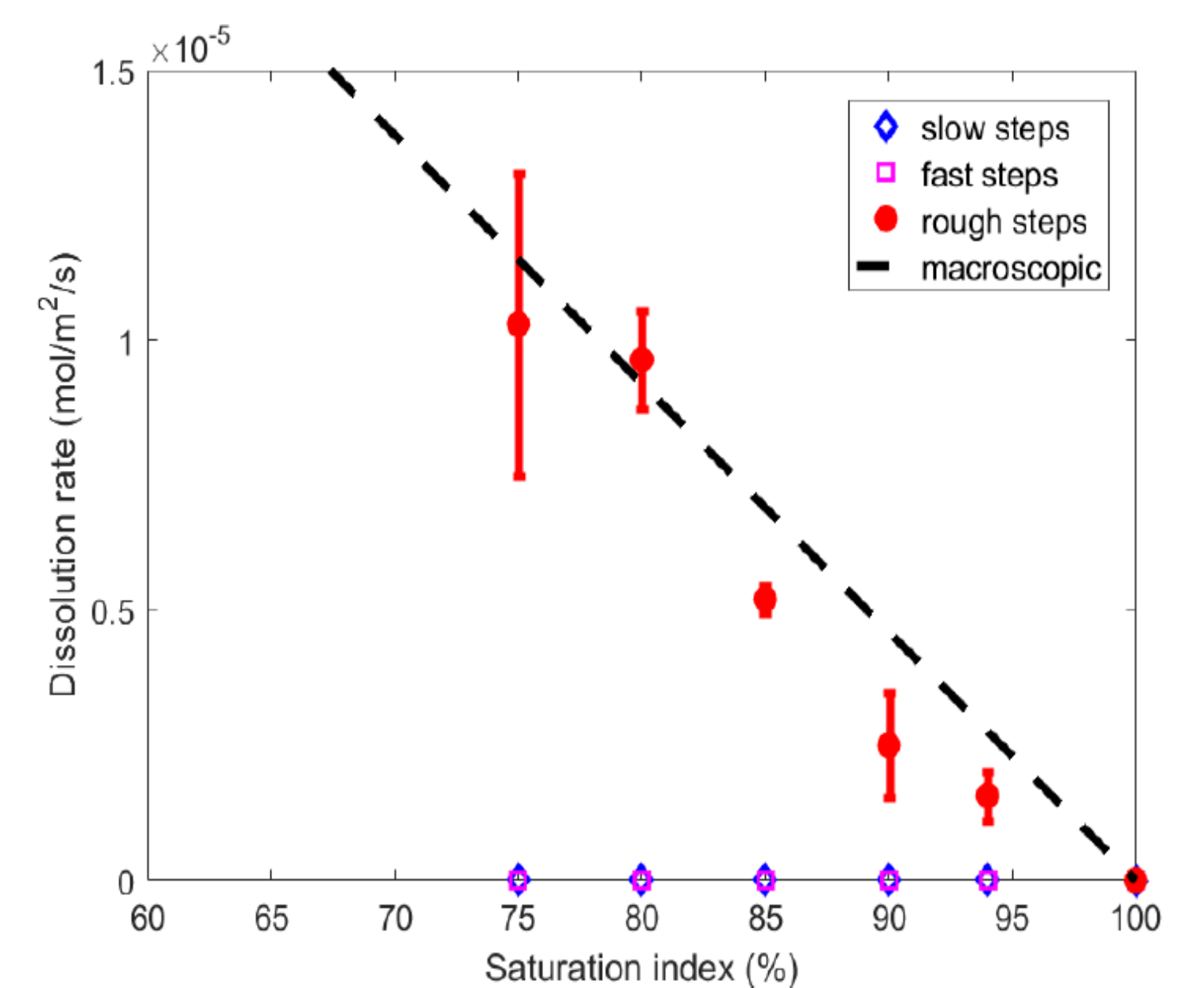
v = vitesse des marches atomiques

h = hauteur des marches atomiques (0,75 nm)

n = densité de marche en surface

Vol = volume molaire du gypse (73,84 cm³ mol⁻¹)

Ω (%)	v[001] (nm/s)	n[001] (μm^{-1})	v[100] (nm/s)	n[100] (μm^{-1})	v[u0w] (nm/s)	n[u0w] (μm^{-1})
75	1.18	0.48	5.64	0.11	1900	0.54
80	0.88	0.44	5.45	0.11	2230	0.43
85	0.56	0.24	5.28	0.10	757	0.68
90	0.60	0.10	2.42	0.08	494	0.50
94	0.58	0.10	2.62	0.07	391	0.39



Taux de dissolution calculés à partir du mouvement des marches lentes (◇) rapides (□) et rugueuses (●)

La droite correspond au taux de dissolution calculé à partir de mesures macroscopiques holographiques

Références

- [1] A. Pachon-Rodriguez, A. Piednoir, J. Colombani, PRL 2011, 107, 146102
[2] B. Zareeipolgardani, A. Piednoir, J. Colombani, Soumis à J Phys Chem, 2017

Conclusion

L'analyse minutieuse et à l'échelle moléculaire des changements topographiques au cours de la dissolution d'un minéral permet de déduire un taux de dissolution en accord avec le taux macroscopique. ⚠ Il faut pour cela tenir compte de l'influence de la pointe et identifier clairement tous les mécanismes atomiques se produisant au cours de la dissolution.