

SÉANCE MENSUELLE DU 18 JUILLET 1944.

Présidence de M. C. CAMERMAN, président.

Après consultation de l'Assemblée, le Président proclame membres effectifs de la Société :

M. HENRI BONNARENS, étudiant, 44, rue du Bois-de-Linthout, à Bruxelles; présenté par MM. A. Delmer et M. Lecompte.

SOCIÉTÉ ANONYME DES CHARBONNAGES DE HOUTHAELEN, à Houthaelen; présentée par MM. R. Cambier et Ed. Leblanc.

Le Président fait part à la Société de ce que des condoléances ont été envoyées aux familles de deux de nos membres décédés, MM. I. VERMEIRE, de Saint-Nicolas et P. HANKAR, de Bruxelles. Des remerciements en ont été reçus.

Communications des membres :

E. DARTEVELLE. — *La géographie et la géologie du Bas-Congo. (Projections lumineuses.)*

Le texte de cette communication, qui présente un caractère général, sera publié ultérieurement.

J. DELECOURT. — *Note préliminaire à l'étude géochimique des bassins clos.*

Après lecture de cette communication par M. Camerman, une motion est portée et approuvée à l'unanimité par l'Assemblée pour féliciter M. Delecourt de la persévérance qu'il apporte à continuer ses beaux travaux d'hydrologie, malgré les épreuves successives qu'il a subies du fait des opérations de guerre.

Le texte de la communication est reproduit ci-après.

Divers :

La deuxième excursion en Forêt de Soignes, conduite par le major Ch. Stevens, aura lieu le 26 août. Elle a pour objet l'étude du site morphologique de la forêt entre Auderghem et Stockel.

Note préliminaire à l'étude géochimique des bassins clos,

par JULES DELECOURT.

Une eau limpide tient en solution des sels plus ou moins dissociés en leurs ions. Elle peut aussi contenir des acides libres qui n'échappent pas non plus à la dissociation électrolytique. Certains sels d'acides faibles ou de bases faibles y sont hydrolysés partiellement.

Des hydroxydes et des anhydrides peuvent s'y rencontrer à l'état colloïdal.

L'eau limpide est ainsi un milieu bien complexe...

Si nous cherchons à nous représenter ce qu'il contient, nous pouvons évoquer Guldberg, Waage, Arrhénius, Gibbs, Le Chatelier, van 't Hoff, Soerensen et beaucoup d'autres grands esprits:

Dans cette hypothèse, en présence de nombreux constituants des eaux naturelles, nous avons toute chance de sombrer dans la complication en admettant même que nous ne fassions pas d'erreur d'interprétation.

C'est pourquoi, au cours d'un travail récent, je me suis efforcé de montrer les avantages de la transcription des analyses d'eaux en millivalences (1).

Une millivalence est le nombre de millièmes d'équivalents-gramme hydrogène d'un radical ou d'un élément acido-alcalin contenu dans un litre de solution. C'est aussi le nombre de milliéquivalents d'un élément électro-positif quelconque contenu dans le même volume.

En comptant en millivalences, c'est-à-dire en millièmes d'équivalents-gramme par litre de solution et non pas en équivalents, on se débarrasse sans aucun scrupule de trois décimales. Ceci est fort avantageux pour les chimistes, les géologues et les ingénieurs distraits qui en dépit de la rigueur des temps actuels s'obstinent à vouloir déterminer l'emplacement précis d'une virgule...

Une analyse en millivalence ne préjuge d'aucune combinaison chimique entre les éléments et radicaux acido-alcalins, d'une

(1) JULES DELECOURT, Le titre natronique (*Bull. Soc. belge de Géol., de Paléont. et d'Hydrol.* Première note, t. L, 1940-1941, pp. 152-166; Deuxième note, t. LI, 1942, pp. 107-142; Troisième note, t. LII, 1942-1943, pp. 143-171).

part, et les éléments électro-positifs, d'autre part. Elle ne cherche nullement à chiffrer les effets de la dissociation électrolytique, pas plus d'ailleurs que ceux de l'hydrolyse. Elle met simplement en regard des millivalences acido-alkalines et des millivalences électro-positives. Si l'analyse est bonne, la somme des premières est égale à la somme des secondes dans la limite de précision des méthodes opératoires.

La notation en pourcentage de millivalences ou *analyse spécifique* ⁽²⁾ nous a, d'autre part, permis de comparer des eaux de résidus pondéralement fort différents.

Si nous laissons concentrer par évaporation une eau naturelle, il arrivera un moment où des sels commenceront à déposer. La réduction de volume du dissolvant pourra avoir pour résultat de libérer des composés volatils. Dans l'un comme dans l'autre cas, des millivalences spécifiques sortiront du milieu homogène.

Puis la quantité d'eau continuant à diminuer, nous pourrions aboutir à un état du milieu caractérisé par l'intégration de tous les milliéquivalents dans des composés chimiques à l'état solide. Le dissolvant ne subsistera plus qu'à l'état d'eau de carrière ou d'hydratation. La dissociation électrolytique n'exercera plus ses effets. Nous pourrions par des moyens physiques et chimiques adéquats reconnaître les différents composés du résidu salin.

Des lacs de bassins clos précipitent des sels. Ces lacs peuvent même, dans certains cas, s'assécher complètement et ne laisser subsister que des résidus salins à l'état solide.

Je me propose de montrer quelles énormes simplifications apporte, dans l'étude du difficile problème des dépôts salins, l'usage raisonné des notions de titre natronique et de TB ⁽³⁾.

Le but de cette note préliminaire est de familiariser le lecteur avec les calculs de concentration, de donner une première classification géochimique des lacs de bassins clos et des gîtes salifères.

I. — SELS INAS, SELS NATRONIQUES ET SELS ANATRONIQUES SIMPLES.

Une solution normale de sulfate de magnésium contient un équivalent de ce sel par litre de mélange. Son *analyse en millivalence* est :

$$m \text{ SO}_4 = 1.000$$

$$m \text{ Mg} = 1.000.$$

⁽²⁾ *Le titre natronique*, Deuxième note, pp. 109-111.

⁽³⁾ *Le titre natronique*, Deuxième note, § 3 : Les titres spécifiques, pp. 111 et 112.

Toutes les solutions aqueuses du même composé seront caractérisées quelle que soit leur concentration par l'analyse spécifique (4)

$$M \text{ SO}_4 = 50,00$$

$$M \text{ Mg} = 50,00.$$

Par extension, nous appliquerons cette analyse au sulfate de magnésium lui-même, qu'il soit sous la forme de kiesérite ($\text{MgSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) ou d'epsomite ($\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$).

L'analyse spécifique nous permet de déterminer le titre natronique spécifique. Celui du sulfate de magnésium est nul ($M\text{Cl}=0$, $M\text{Na}=0$, $M\text{K}=0$).

Nous dirons pour cette raison que le sulfate de magnésium est un sel indifférent au point de vue natronique ou, par abréviation, que c'est un *sel ina*.

Le chlorure de sodium et le sulfate de calcium, par exemple, sont aussi des sels inas.

Si nous appliquons le même raisonnement au carbonate de sodium, qu'il soit à l'état de natron ($\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) ou de thermonatrite ($\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$), nous pourrions définir ce sel par l'analyse spécifique (5) :

$$M \text{ CO}_3 = 50,00$$

$$M \text{ Na} = 50,00.$$

Son titre natronique vaut $\text{TN} = 250^\circ$.

(4) A la température de 18° et à la concentration d'un équivalent par litre de solution, le sulfate de magnésium est dissocié à 45 % environ.

Les ions $\overset{++}{\text{Mg}}$ et $\overset{--}{\text{SO}}_4$ sont en équilibre avec le sel non dissocié suivant $\text{SO}_4 \text{ Mg} \rightleftharpoons \overset{--}{\text{SO}}_4 + \overset{++}{\text{Mg}}$. Dans le cas cité, nous pourrions caractériser la solution par :

$$m \text{ SO}_4 = 550,00$$

$$m \text{ Mg} = 550,00$$

$$m \overset{--}{\text{SO}}_4 = 450,00$$

$$m \overset{++}{\text{Mg}} = 450,00$$

$$\hline 1.000,00$$

$$\hline 1.000,00$$

Mais le rapport entre la quantité de sel non dissocié et les ions est réglé par une constante d'équilibre. Il varie avec la température et la concentration. Si nous cherchions à établir les effets de la dissociation électrolytique, l'analyse spécifique n'aurait plus aucune signification pour les solutions. Elle n'en reste pas moins rigoureuse pour le sel précipité.

(5) Le carbonate de sodium en solution dans l'eau pure libère des anions $\overset{--}{\text{CO}}_3$ et des cations $\overset{+}{\text{Na}}$ suivant : $\text{Na}_2 \text{ CO}_3 \rightleftharpoons \overset{--}{\text{CO}}_3 + 2 \overset{+}{\text{Na}}$. Mais l'acide carbonique étant faible, l'hydrolyse est sensible même à la

Le carbonate de sodium est ainsi un *sel natronique* puisque son titre natronique est positif. Il est même *cent pour cent natronique* puisque la valeur maximum de TN est précisément égale à 250°.

Toujours dans les mêmes notations la bischofite ($\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) sera représentée par

$$\text{M Cl} = 50,00 \qquad \text{M Mg} = 50,00.$$

Son titre natronique vaut $\text{TN} = -250^\circ$. Nous avons affaire cette fois à un *sel anatronique* cent pour cent.

Les sels résultant de l'union d'un seul radical ou d'un seul élément acide avec un seul élément positif peuvent aussi être classés :

1° *en sels inas* caractérisés par $\text{TN} = 0$. Ce sont entre autres :



2° *en sels cent pour cent natroniques*, dont le titre natronique est égal à +250°. Nous citerons :



3° *en sels cent pour cent anatroniques* caractérisés par $\text{TN} = -250^\circ$.

Font partie de cette catégorie :



II. — SELS A PLUSIEURS ÉLÉMENTS ÉLECTRO-POSITIFS OU A RADICAUX ACIDES MULTIPLES.

L'analyse spécifique de la carnallite ($\text{MgCl}_2 \cdot \text{KCl} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) est

$$\begin{array}{r} \text{M} = 50,00 \\ \text{M Mg} = 33,33 \\ \text{M K} = 16,67 \end{array}$$

50,00

température ordinaire : $2\text{H}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{CO}_3 \rightleftharpoons 2\text{NaOH} + \text{H}_2\text{CO}_3$. L'hydroxyde de sodium ainsi formé est une base forte. Elle libère à profusion des anions $\overline{\text{OH}}$ tandis que H_2CO_3 , acide faible, libère beaucoup moins de cations $\overline{\text{H}}$. Il y a donc excès d'anions oxhydriles ($\overline{\text{OH}}$).

Les dissolutions des carbonates de bases fortes et notamment celle de carbonate de soude ont ainsi une réaction franchement alcaline qui se traduit par un pH supérieur à 7. Mais cela n'empêche nullement le carbonate de sodium sec d'être caractérisé par l'analyse spécifique : $\text{M CO}_3 = 50,00$ $\text{M Na} = 50,00$. Le carbonate de calcium malgré sa faible solubilité, libère aussi des anions $\overline{\text{OH}}$. Le pH de sa solution saturée est voisin de 8,05.

Le titre natronique de la carnallite vaut de la sorte :

$$\text{TN} = 5 \text{ (16,67 — 50,00) ou } \text{TN} = -166^{\circ}67.$$

Le sel double carnallite est donc un sel anatronique. Mais il ne l'est plus au maximum, à cent pour cent, comme les sels simples anatroniques.

La kainite $\text{KCl MgSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ est aussi un sel double. Mais il est natroniquement neutre. C'est un sel ina.

La polyhalite $\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Mg} \cdot \text{SO}_4 \cdot 2\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ est représentée par l'analyse spécifique suivante :

M SO_4 = 50,00	M Ca = 25,00
	M Mg = 12,50
	M K = 12,50
	50,00

C'est un composé natronique à 25 % dont le TN vaut 62,50°. Les sels résultant de la combinaison de plusieurs radicaux acides ou de plusieurs éléments électro-positifs peuvent donc être natroniques, anatroniques ou inas.

Mais à l'encontre des sels simples, ils ne sont pas nécessairement natroniques ou anatroniques à cent pour cent.

III. — NATRONICITÉ DES ROCHES PRÉCITÉES.

L'analyse en millivalences, avons-nous dit, ne préjuge d'aucune combinaison chimique. Elle se rapporte en outre tout aussi bien à un corps pur qu'à un *mélange* de plusieurs composés chimiques. Si nous considérons une roche quelconque, nous pourrions déterminer son titre natronique, par exemple, pour 100 gr de matières. Il suffira pour y parvenir de connaître les quantités de chlore, de brome, de sodium, de potassium, de lithium qu'elle contient.

La détermination du titre natronique *spécifique* d'une roche est plus difficile parce que les méthodes analytiques actuelles ne nous permettent pas souvent d'évaluer exactement différents radicaux acides, en particulier ceux dérivant de la silice et du bore. Mais lorsque les roches examinées sont dues à la précipitation au fond de lacs de bassins clos, le problème se simplifie, le rôle des silicates et des borates étant généralement accessoire, ainsi que nous le démontrerons plus tard.

Déterminons les titres spécifiques de quelques roches précipi-

tées et choisissons comme premier exemple le sable oolithique du Grand Lac Salé de l'Utah.

Une analyse T.M. Chatard nous donne ⁽⁶⁾ :

C. 556. D.		Mgr.
SiO ₂		4.030
Al ₂ O ₃ . Fe ₂ O ₃		200
CaO		51.330
MgO		720
Na ₂ O + K ₂ O		630
H ₂ O		830
CO ₂		41.070
SO ₃		890
Organique		270
		99.970

En évaluant les métaux alcalins en sodium, nous obtenons :

m CO ₃ = 1.866,82	m Ca = 1.833,21
m SO ₄ = 22,25	m Mg = 36,00
	m Na = 20,32
Σa = 1.889,07	Σb = 1.889,53

La somme des milliéquivalents acides étant à peu près égale à la somme des milliéquivalents électro-positifs, nous pouvons en inférer l'absence des silicates. Silice, fer et alumine interviennent à l'état d'anhydride, d'oxydes ou d'hydroxydes. Ce calcul nous montre que pour 100 gr de matières ou plus exactement pour 99,970 gr, le titre natronique de la roche vaut :

$$Tn = 5 \times 20,32 \text{ ou } Tn = 101^{\circ}60.$$

Le sable oolithique du Grand Lac Salé est ainsi *un calcaire*

⁽⁶⁾ Pour éviter au lecteur des recherches fastidieuses, j'ai choisi pour mes démonstrations des analyses provenant de deux travaux également remarquables : *The Data of Geochemistry* de CLARKE, 4^e édition et *Les eaux minérales de la France*, de JACQUOT et WILLM. Je renvoie au texte de Clarke par l'annotation C. 556 D qui signifie : Clarke 4^e édition, page 556, analyse D. Les analyses de Jacquot et Willm sont annotées J.W. suivies du numéro de la page. En procédant de la sorte, je gagnerai beaucoup de temps tout en permettant au lecteur de s'en rapporter à deux ouvrages seulement. Les annotations qu'il y trouvera le renverront aux textes originaux s'il le désire.

natronique légèrement magnésien, mais *franchement siliceux*.

Nous pouvons sans trop d'incertitude établir sa composition approximative en milligrammes :

	Mgr.
CaCO ₃ = 1.831,28 × 50,00 . . .	91.564
CaSO ₄ = 1,93 × 68,00 . . .	131
MgCO ₃ = 36,00 × 42,00 . . .	1.512
Na ₂ SO ₄ = 20,32 × 71,00 . . .	1.443
<hr style="width: 20%; margin: 0 auto;"/>	
1.889,53	
SiO ₂	4.030
Al ₂ O ₃ Fe ₂ O ₃	200
Matières organiques	270
H ₂ O	830
<hr style="width: 20%; margin: 0 auto;"/>	
	99.980

La quantité d'eau est suffisante pour hydrater le sulfate de calcium à l'état de gypse, mais insuffisante pour que le sulfate de sodium soit à l'état de mirabilite (Na₂SO₄ · 10H₂O). Le sulfate de sodium est vraisemblablement en majeure partie à l'état de thénardite (Na₂SO₄).

En passant aux notations spécifiques, nous obtenons :

m CO ₃ = 49,41	M Ca = 48,52
m SO ₄ = 0,59	M Mg = 0,95
	M Na = 0,53
<hr style="width: 20%; margin: 0 auto;"/>	<hr style="width: 20%; margin: 0 auto;"/>
50,00	50,00

Ceci nous permet d'établir les titres spécifiques des sables oolithiques. Nous obtenons :

TH = 247°35	TN = 2°65
TSO ₄ = 2°95	TC = 0°00
TA = 247°05	TB = -7°40

Nous avons ainsi affaire à un calcaire très légèrement magnésien, natronique à 1,06 %.

On démontrerait sans difficulté que le sel obtenu à Goderich (Canada) (C. 225 A) est caractérisé par les titres spécifiques :

TA = 0°00	TH = 0°60
TC = 249°80	TN = -0°40
TSO ₄ = 0°20	TB = +0°10

C'est un sel légèrement anatronique TB positif.

Le sel d'un marais salant tenant à l'étang de Berre est caractérisé par :

M CO ₃ = 0,00	M Ca = 0,20
M SO ₄ = 0,52	M Mg = 1,17
M Cl = 49,48	M Na = 48,63
TA = 0°00	TH = 6°85
TC = 247°40	TN = -4°25
TSO ₄ = 2°60	TB = -1°60

C'est aussi un sel légèrement anatronique, mais cette fois le TB est négatif.

IV. — CLASSIFICATION CHIMIQUE DES LACS DE BASSINS CLOS.

Les eaux qui alimentent un lac de bassin clos peuvent être natroniques, inas ou anatroniques.

Si les eaux d'alimentation sont natroniques, deux cas peuvent se présenter ainsi que nous l'avons vu déjà (7) :

La condition $TA > TH$ en implique une autre : $TN > 0$ (7).

Nous savons que les lacs alimentés par des eaux dont le titre alcalimétrique est supérieur au titre hydrotimétrique sont les *lacs natrons* (7).

Si l'alimentation est caractérisée par $TN > 0$ avec $TA < TH$, nous savons que nous aurons affaire à un *lac à mirabilite* (7).

Si les eaux d'alimentation sont neutres au point de vue natronique, si $TN = 0$, nous serons incités à parler de *lacs inas*.

Dans l'hypothèse où les eaux d'alimentation sont anatroniques, il paraît à première vue raisonnable de distinguer deux cas, suivant que le TB est négatif ou positif.

Si nous partons ainsi de la composition des eaux *alimentant le lac*, nous arrivons à la classification suivante :

N°	Eaux d'alimentation.			Classes.
I . . .	TH < TA	TN > 0	TB < 0	Lac natron.
II . . .	TH > TA	TN > 0	TB < 0	Lac à mirabilite.
III. . .	TH > TA	TN = 0	TB < 0	Lac ina.
IV. . .	TH > TA	TN < 0	TB < 0	Lac à carnallite.
V . . .	TH > TA	TN < 0	TB > 0	Lac à tachyrite.

Comme la plupart des eaux continentales sont ou bien natroniques ou bien inas (8), les classes I, II et III se rapporteraient à

(7) *Le titre natronique*, deuxième note, pp. 124-132.

(8) *Le titre natronique*, deuxième note : Du caractère natronique des effluents continentaux, p. 120.

des lacs d'origine continentale. Par contre, les classes IV et V ne pourraient exister qu'à la faveur d'apports d'eaux anatroniques, dont l'origine serait à rechercher dans les océans révolus. Les lacs à carnallite et à tachydrite ($\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{MgCl}_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$) seraient en somme des *lacs reliquats*.

Mais la composition moyenne des eaux d'alimentation d'un lac est difficile à évaluer surtout s'il existe *des sources sous-lacustres*. Il est donc beaucoup plus raisonnable de baser la classification sur la composition chimique des eaux du lac au moment où il est examiné.

Nous allons démontrer que soumises à la concentration dans des circonstances particulières, des eaux anatroniques peuvent déposer de la mirabilite, sel 100 % natronique. Après cette précipitation, les eaux mères sont devenues plus spécifiquement anatroniques. Dans ces conditions : lacs à mirabilite, inas ou à carnallite ne seraient que des facies différents d'un même phénomène de concentration. Nous les classerons tous dans une seule catégorie : *les lacs mixtes*.

Retenons donc pour l'instant la classification suivante :

Classe.	Dénomination.	Composition de l'eau du lac.	
A.	Lacs natrons . . .	$\text{TH} < \text{TA}$	$\text{TB} < 0$
B.	Lacs mixtes	$\text{TH} > \text{TA}$	$\text{TB} < 0$
C.	Lacs à tachydrite .	$\text{TH} > \text{TA}$	$\text{TB} > 0$

V. — LES SOURCES SALÉES DE SALIES-DE-BEARN, DE DAX ET DE BRISCOUS.

La corporation du Part-Prenant exploite de temps immémorial, pour la fabrication du sel, la belle source naturelle du Bayaa. Elle sort du gypse fissuré sous l'une des places de Salies-de-Béarn.

La vieille cité de Dax utilise à des fins thérapeutiques des eaux provenant de salines voisines.

Depuis 1893, les établissements balnéaires de Biarritz emploient les eaux salés d'un forage de la concession de Briscous.

On possède de très bonnes analyses de la source naturelle du Bayaa, des eaux de dissolution du sel gemme utilisées à Dax et des eaux artésiennes de Briscous. Les premières ont été faites par Willm, la dernière par le Laboratoire de l'Académie de Médecine vers 1893 ⁽⁹⁾. En outre, Willm donne une analyse

(9) JACQUOT et WILLM, *Les eaux minérales de la France*, pp. 448 et 460.

sommaire des eaux du puits n° 2 de la saline d'Oraas, foré 5 km au Sud-Ouest de Salies-de-Béarn.

Ce sondage était entré dans le gîte salifère à 64 m et y avait été poussé jusqu'à 190 m sans en sortir ⁽¹⁰⁾.

Les analyses de Willm et de l'Académie de Médecine sont notées en sels anhydres. Les résidus secs sont obtenus en ajoutant un poids connu de carbonate de sodium pur et sec. Ils sont ainsi exempts d'eau d'hydratation.

Mais les analyses sont interprétées. Il convient donc de les recalculer, en millivalences d'abord, puis en millivalences spécifiques ensuite.

Voici les résultats obtenus :

	Briscous.	Bayaa I.	Dax I.	Oraas.
M CO ₃ . . .	0,00	0,07	0,00	0,02
M SO ₄ . . .	1,35	1,26	1,36	1,18
M Cl . . .	48,63	48,65	48,64	48,80
M Br . . .	0,02	0,02	tr.	?
M I . . .	tr.	tr.	tr.	?
M Ca . . .	0,47	0,53	0,36	0,62
M Mg . . .	0,75	0,69	0,90	0,62
M Na . . .	48,45	48,43	47,83	48,76
M K . . .	0,33	0,35	0,91	?
M Li . . .	tr.	tr.	tr.	?
	100,00	100,00	100,00	100,00
Résidu sec :				
mgr./litre	307.790	256.204,4	310.698	301.540

Nous en tirons les titres spécifiques :

TA . . .	0°00	0°35	0°00	0°10
TSO ₄ . . .	6°75	6°30	6°80	5°90
TC . . .	243°25	243°35	243°20	244°00
TH . . .	6°10	6°10	6°30	6°20
TN . . .	0°65	0°55	0°50	—0°20
TB . . .	—4°40	—4°00	—5°00	—2°90

L'analyse d'Oraas est incomplète; les dosages du brome et du potassium n'ont pas été effectués. Le titre natronique n'a donc pu être déterminé avec la même exactitude que pour les trois premières sources naturelles ou dues au travail humain.

(10) IDEM, *ibidem*, p. 444.

L'étonnante similitude des résultats obtenus et surtout les valeurs pratiquement égales des titres spécifiques nous permettent de conclure que les trois premières venues salines, tout au moins, proviennent du même gisement de sel triasique.

Nous nous bornons pour l'instant à constater que les trois eaux examinées sont à peine natroniques, puisque

$$0,50 < \text{TN} < 0,65.$$

Leur titre alcalimétrique spécifique compris entre 0,00 et 0,35° est inférieur au titre hydrotimétrique spécifique compris lui-même entre 6,10 et 6,30°. La condition $\text{TH} > \text{TA}$ est ainsi vérifiée.

VI. — L'EAU DE SALINAGE DE DAX.

Les eaux mères de salinage sont utilisées à Dax à des fins thérapeutiques.

Lors de la seconde revision de l'*Annuaire* ⁽¹¹⁾, Willm se fit envoyer en même temps que l'eau de Dax I, dont nous venons de donner l'analyse, un échantillon de ces eaux mères (Dax II).

Si l'expédition s'était faite en été, je n'aurais pas à exposer assez longuement le résultat de mes investigations. Mais il se fit que les échantillons d'eaux quittèrent Dax *en hiver* assez imprudemment confiés, pensons-nous, à l'un des étonnants tortillards qui vers 1890 sillonnaient les réseaux du Midi et du trop célèbre Ouest-État.

L'eau de salinage parvint finalement à l'illustre chimiste; elle contenait (je cite textuellement) :

« Un dépôt salin formé spontanément pendant le transport en hiver, pesant 42 gr par litre et renfermant 36 gr de sulfate de sodium, 3,20 gr de chlorure de sodium et 2,70 gr de chlorure de magnésium. »

(11) *L'Annuaire des Eaux de France*, publié en 1851 et 1854, était l'œuvre de l'Académie de Médecine et de la Société Nationale et Centrale d'Agriculture. Charles Sainte-Claire, Deville remplissait les fonctions de secrétaire de cette commission mixte. *L'Annuaire* fut révisé sous la direction de l'éminent chimiste Wurtz et la seconde impression date de 1874. De 1874 à 1891 Jacquot et Willm soumièrent le travail à de nouvelles retouches. Ils publièrent en 1894 sous le titre : *Les eaux minérales de la France*, la plus belle étude d'hydrologie appliquée que je connaisse.

Comme Willm évaluait *toujours* en sels anhydres ⁽¹²⁾, nous établissons ainsi l'analyse spécifique du dépôt :

M CO ₃ = 0,00	M Ca = 0,00	TH = 24°15
M SO ₄ = 40,78	M Mg = 4,83	TA = 0°00
M Cl = 9,22	M Na = 45,17	TC = 46°10
M Br = 0,00	M K = 0,00	TN = 179°75
	M Li = 0,00	TSO ₄ = 203°90
50,00	50,00	TB = -203°90

Poids 41.700 mgr par litre.

D'autre part, l'analyse de l'eau de salinage telle qu'elle parvint à Lille et lorsqu'elle fut débarrassée du dépôt salin formé pendant le transport était :

Dax II.

M CO ₃ = 0,00	M Ca = 0,00	TH = 49°10
M SO ₄ = 5,31	M Mg = 9,82	TA = 0°00
M Cl = 44,41	M Na = 34,67	TC = 223°45
M Br = 0,28	M K = 5,48	TN = -22°55
M I = tr.	M Li = 0,03	TSO ₄ = 26°55
		TB = -26°55

Résidu sec anhydre 368.625 mgr litre.

VII. — PRÉCIPITÉS NATRONIQUES EN SOLUTIONS ANATRONIQUES.

Ainsi donc, on avait expédié de Chalosse une saumure limpide provenant de la concentration de l'eau dite Dax I, légèrement natronique. Willm avait reçu à son laboratoire de Lille :

1° Une eau mère anatronique à 9,02 %;

2° Un précipité salin natronique à 71,90 %, qui était en somme de la mirabilite impure.

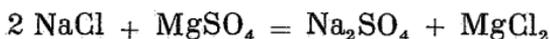
Ainsi se trouve démontré que *dans certaines circonstances une solution saline peut précipiter une roche natronique dans une eau mère anatronique*. Lacs à mirabilite, inas ou à carnallite sont donc, comme nous l'avons dit, des aspects différents et pro-

(12) Il utilisait même la formule C₂O₅Na₂ pour désigner le bicarbonate de sodium anhydre. La formule habituelle CO₃NaH était pour lui celle du « sel de Vichy », qu'il considérait comme hydraté. Dans les analyses de Willm, c'est donc le radical bivalent C₂O₅ qui caractérise les bicarbonates, à moins que ceux-ci ne soient explicitement évalués en carbonates neutres.

ablement successifs d'un même phénomène de concentration.

Pourquoi l'eau de salinage avait-elle précipité un sel natronique au cours de son lointain voyage vers le Nord ? D'abord parce que sa concentration était suffisante. Mais pourquoi avait-elle déposé de la mirabilite ? Simplement parce qu'elle s'était refroidie. Les ions libérés par la dissociation électrolytique s'étaient regroupés de telle sorte que le sel le moins soluble à la température de l'expérience précipita le premier en vertu de la loi de Berthollet. Or, le sulfate de sodium est à zéro degré sept fois moins soluble que le chlorure. Les réactions chimiques s'étaient donc orientées vers la précipitation du composé insoluble.

A la température du salinage à Dax, elles se fussent au contraire dirigées vers la précipitation du chlorure de sodium plus abondant et moins soluble dès la température de 27° que le sulfate. En somme, en saison froide, c'est la réaction :



qui dirige la précipitation.

A température plus élevée, c'est au contraire la réaction



qui, suivant le rapport pondéral du chlorure de sodium et du sulfate de magnésium, amène la précipitation de l'un de ceux-ci ou leur dépôt simultané.

Ainsi se trouve expliqué pourquoi le Grand Lac Salé de l'Utah et le golfe de Karabugaz précipitent, *en saison froide*, de la mirabilite dans des eaux anatroniques. Ainsi se comprend pourquoi, en marais salants et en *saison chaude*, du chlorure de sodium exempt de mirabilite précipite immédiatement après le gypse.

Je reviendrai beaucoup plus longuement sur ces questions lorsque j'étudierai les lacs mixtes, dont le plus important est, après tout, l'*Océan contemporain*.

VIII. — FORMATIONS DE LA MIRABILITE DANS UNE SOLUTION DE CHLORURE DE SODIUM ET DE SULFATE DE MAGNESIUM.

Je vais donner connaissance d'une expérience de laboratoire dont les résultats confirment complètement les précédentes déductions. A ma demande, M. L. Meunier a préparé, à la température de 20°, une solution de 500 cm³ contenant un équivalent NaCl et un équivalent MgSO₄. Cette solution est parfaite-

ment limpide à la température indiquée. Elle peut être représentée par l'analyse spécifique :

M CO ₃ = 0,00	M Ca = 0,00
M SO ₄ = 25,00	M Mg = 25,00
M Cl = 25,00	M Na = 25,00
50,00	50,00
S = 237.000 mgr./litre.	

Son titre natronique est nul. *C'est une solution rigoureusement ina.*

Nous avons ensuite abandonné pendant douze jours la liqueur ainsi obtenue dans une glacière dont la température s'est maintenue entre 0 et 4°.

A la fin du douzième jour, on a recueilli environ 54.800 mgr de très gros cristaux provenant d'une eau mère dont le volume total était voisin de 460 cm³.

La roche précipitée et la solution mère ont été analysées par M. L. Meunier.

Cent parties de la roche contiennent :

Cl	= 0,220
SO ₃	= 24,880
MgO	= 0,148
H ₂ O	= 56,120

L'eau mère est caractérisée par :

	Mgr./litre.
Cl	= 76.510
SO ₃	= 57.130
MgO	= 43.120

Son analyse en millivalences est :

m CO ₃ = 0,00	m Ca = 0,00
m SO ₄ = 1.428,25	m Mg = 2.156,00
m Cl = 2.155,21	m Na = 1.427,46
Σa = 3.583,46	Σb = 3.583,46

Mise sous la forme spécifique, elle s'écrit :

M CO ₃ = 0,00	M Ca = 0,00
M SO ₄ = 19,93	M Mg = 30,08
M Cl = 30,07	M Na = 19,92
50,00	50,00

Le titre natronique spécifique de l'eau est ainsi :

$$\text{TN} = 5 (19,92 - 30,07) \text{ ou } \text{TN} = -50^{\circ}75.$$

L'eau mère est donc anatronique.

Quant à la roche précipitée, 100.000 mgr de sels hydratés contiennent en sels anhydres les milliéquivalents suivants désignés par n :

n CO ₃ =	0,00	n Ca =	0,00
n SO ₄ =	622,00	n Mg =	7,40
n Cl =	6,19	n Na =	620,79
	<hr/>		<hr/>
Σa =	628,19	Σb =	628,19

Nous en déduisons l'analyse spécifique de la roche précipitée :

M CO ₃ =	0,00	M Ca =	0,00
M SO ₄ =	49,51	M Mg =	0,59
M Cl =	0,49	M Na =	49,41
	<hr/>		<hr/>
	50,00		50,00

Son titre natronique spécifique vaut TN = 244,60°.

La roche précipitée est donc natronique.

Nous démontrons ainsi par une expérience de laboratoire qu'une eau ina refroidie peut dans certaines circonstances précipiter un sel natronique dans une eau anatronique.

Démontrons maintenant que la roche précipitée est de la mirabilite à peu près pure.

Le total des matières anhydres qu'elle contient pour 100 gr de roche hydratée s'établit ainsi :

	Mgr.	
SO ₄ =	622 × 48	29.856,000
Cl =	6,19 × 35,5	219,745
Mg =	7,40 × 12	88,800
Na =	620,79 × 23	14.278,170
	<hr/>	<hr/>
		44.442,715

La quantité d'eau d'hydratation est ainsi pour 100 gr de sels hydratés : 100.000-44.442,715 = 55.557,285 mgr ⁽¹³⁾.

⁽¹³⁾ M. Meunier a trouvé par l'analyse 56.510 mgr. Mais il faut tenir compte du fait que les cristaux contiennent, outre leur eau de cristallisation, un peu d'eau de carrière.

A la température de l'expérience, le sulfate de sodium doit cristalliser à l'état de mirabilite alors que le sulfate de magnésium cristallise probablement à l'état d'epsomite. La composition du précipité serait ainsi :

		Mgr.
Epsomite $MgSO_4 \cdot 7 H_2O$	= $7,40 \times 123$	910,200
Halite NaCl	= $6,19 \times 58,5$	362,115
Mirabilite $Na_2SO_4 \cdot 10 H_2O$	= $614,60 \times 161$	98.950,600
<hr style="width: 50%; margin: 0 auto;"/>		
$\Sigma a + \Sigma b = 628,19$		100.222,915 ⁽¹⁴⁾ .

Il résulte de ce qui précède que la roche précipitée contient 99 % environ de mirabilite avec 1 % environ d'impuretés.

IX. — CLASSIFICATION DES GITES SALINS.

Trois catégories de gîtes salins précipitent en bassin clos.

Les gîtes natrons se forment en lacs natrons par la précipitation des sels contenus dans les eaux dont le titre alcalimétrique est supérieur au titre hydrotimétrique ($TH < TA$).

Les gîtes à tachydrite déposent dans les lacs à tachydrite dont les eaux possèdent un TB positif.

Enfin, *les gîtes mixtes*, précipités en lacs mixtes, seront dus à la concentration d'eaux caractérisée par

$$TH > TA \quad \text{et} \quad TB < 0.$$

Nous ne pourrions dans ce préliminaire nous étendre bien longuement sur les caractéristiques particulières de ces trois espèces de gîtes salins. *Il semble néanmoins nécessaire d'en indiquer les principales.*

Dans le même but, nous supposerons que les millivalences NO_3 , I, Ba, Sr, Li, Fe, etc. sont négligeables vis-à-vis de mCO_3 , mSO_4 , mCl , mCa , mMg , mNa et mK . Il en est d'ailleurs généralement ainsi.

Il conviendra de ne pas tenir compte pour l'instant, tout au moins, des matières insolubles apportées périodiquement par les fleuves et les rivières alimentant les lacs.

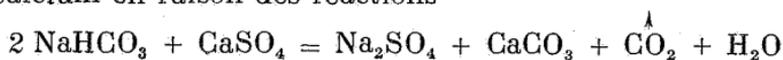
⁽¹⁴⁾ Nous devrions trouver un poids total de 100.000 mgr., mais il faut tenir compte du degré de précision des méthodes analytiques. M. L. Meunier a obtenu des résultats exacts à 2 ‰ près. Ceci est une nouvelle preuve de l'habileté de l'opérateur.

X. — LES GITES NATRONS.

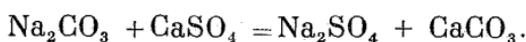
Les gîtes natrons sont le résultat de la concentration d'eaux caractérisées par $TH < TA$. Cette condition implique



Il y a donc excès des équivalents CO_3 sur le total des équivalents Ca et Mg. Les eaux des lacs natrons précipiteront donc des sels unissant un métal alcalin à des équivalents CO_3 ou HCO_3 . Elles donneront donc naissance à des carbonates ou des bicarbonates alcalins. Les gîtes natrons ne renferment pas de sulfate de calcium en raison des réactions



et



Les sels calciques précipitent ainsi entièrement à l'état de carbonates.

Les analyses spécifiques d'eaux de lacs natrons montrent :

1° que toute quantité appréciable de calcium a disparu dès que le résidu sec dépasse 20.000 mg-litre.

2° que lorsque ce résidu dépasse 100.000 mg-litre, les sels de magnésium font aussi pratiquement défaut ⁽¹⁵⁾.

Il en résulte que *la concentration en lacs natrons a pour résultat de précipiter d'abord les sels calciques et magnésiens à l'état de carbonates.*

Les eaux des lacs natrons, surtout celles dérivées d'eaux douces acides, sont souvent fort siliceuses. Le dépôt des carbonates de calcium et de magnésium est donc accompagné ou précédé de celui de *silice*.

La base d'un gîte natron est donc constituée par des couches siliceuses surmontées de calcaire d'abord siliceux, puis de plus en plus magnésien vers le sommet.

Après dépôt des sels calciques et magnésiens, les eaux ne contiennent plus en somme que les métaux Na et K et les radicaux acides HCO_3 , CO_3 , SO_4 et Cl.

La formation de sels doubles sodico-magnésiens ou potassico-

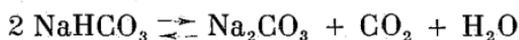
(15) Dans certains lacs natrons boratés, une très faible quantité de cations magnésium peut néanmoins subsister après précipitation des carbonates. On peut donc trouver dans certains gîtes natrons boratés de faibles quantités de borates magnésiens : boracite, pinnoïte, heintzite, etc.

magnésiens en qualité appréciable est de la sorte impossible en lac natron et par conséquent ces sels ne se rencontrent pas en gîtes natrons.

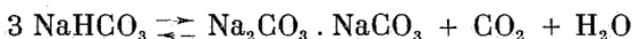
Les sels sodiques peuvent précipiter à l'état de sulfate, de chlorure, de carbonate ou de bicarbonate.

Le bicarbonate étant de beaucoup le moins soluble, on pourrait supposer le rencontrer directement sur les calcaires magnésiens de la base du gîte natron.

Mais les bicarbonates alcalins sont fort instables. L'élévation de la température (¹⁶) libère de l'anhydride carbonique. Tant que ce dernier reste dissous dans l'eau du lac, l'équilibre chimique s'établit suivant



ou



ou encore

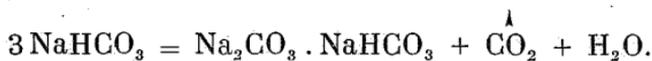


Au-dessus de 70° le bicarbonate est complètement décomposé suivant la réaction



A concentration suffisante, il se déposera du natron ($\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) à des températures inférieures à 32° et de la thermonatrite ($\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$) à des températures dépassant 35°5 (¹⁷).

Mais la présence de *trona* ($\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{NaHCO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), fréquente à la base de la partie sodique des gîtes natrons, montre que la réaction suivante doit aussi intervenir probablement à des températures très inférieures à 70° :



Dès lors les dépôts sodiques carbonatés comprennent du *trona* à la partie inférieure et du natron ou de la thermonatrite à la

(¹⁶) Il est bon de noter que les lacs natrons ne peuvent arriver au stade du dépôt des carbonates sodiques que dans des régions chaudes et sèches. Or, dès zéro degré, le bicarbonate de sodium perd de l'anhydride carbonique.

(¹⁷) Entre 32° et 35°5, il pourrait se déposer un heptahydrate : ($\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$).

À L'ÉTUDE GÉOCHIMIQUE DES BASSINS CLOS

partie supérieure, en raison de la très forte solubilité du carbonate neutre. Ces sels sont généralement mélangés à du chlorure et à du sulfate de sodium.

En gîte natron, les sels potassiques déposent normalement à l'état de sulfate en vertu de la réaction



En effet, dès la température de 20°, le sulfate de potassium est moins soluble que le sulfate de sodium et la loi de Berthollet dirige les réactions.

Comme le sulfate de potassium est au-dessus de 20° beaucoup moins soluble que la plupart des sels sodiques, il est normal qu'il précipite en même temps que certains parmi eux qui sont pondéralement plus abondants. *Il y a donc mélange des sels potassiques et sodiques dans les gîtes natrons.*

Si les eaux sont très peu sulfatées ou si $\text{MK} > \text{MSO}_4$, il pourra aussi déposer de la sylvite (KCl). En raison de sa solubilité et de son importance pondérale généralement faible, ce composé se trouvera au sommet du gisement.

Des sels complexes potassico-sodiques, telles la hanksite¹ $\text{Na}_{22} \cdot \text{K} \cdot (\text{SO}_4)_9 \cdot (\text{CO}_3)_2 \text{Cl}$ et l'aphtitalite $\text{K}_3\text{Na}(\text{SO}_4)_2$, peuvent déposer en lacs natrons, mais il est juste d'ajouter que l'existence chimique de ces composés a été maintes fois mise en doute.

Puisque les sels calciques et magnésiens déposent tous à l'état de carbonates, les sels anatroniques font défaut.

De ce rapide examen, il résulte *que les gîtes natrons contiennent uniquement des sels inas et des sels natroniques. Les sels sodiques et potassiques déposent sur des calcaires magnésiens sans interposition de gypse. Les complexes potassico-magnésiens sont inexistantes* ⁽¹⁸⁾. *Les carbonates sodiques sont richement représentés.*

XI. — LES GITES A TACHYDRITE.

L'eau des lacs à tachydrite est caractérisée par

$$\text{TB} > 0.$$

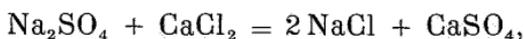
Cette condition entraîne



(18) Cette affirmation mérite d'être tempérée lorsqu'il s'agit d'un gîte natron boraté. On peut y trouver en minime quantité la heintzite, sel à bases potassique et magnésienne répondant à la formule $\text{K}_2\text{Mg}_4\text{B}_{22}\text{O}_{38} \cdot 14\text{H}_2\text{O}$.

Après précipitation du carbonate et du sulfate de calcium, même à concurrence de la totalité des millivalences spécifiques CO_3 et CO_4 , il restera dans l'eau des équivalents Ca attribuable au chlore des chlorures.

Dans ces conditions, les gîtes à tachydrite ne peuvent contenir de sels natroniques en raison de réactions chimiques dont les principales sont :



En l'absence de sels natroniques et en particulier de sulfate de sodium et de sulfate de potassium, on doit conclure que les gîtes à tachydrite doivent contenir du sulfate de calcium ou du sulfate de magnésium.

S'il existait dans les lacs à tachydrite du sulfate de magnésium, une réaction, souvent mise en évidence, se produirait :



Nous devons en inférer que *les eaux caractérisées par $\text{TB} > 0$ précipitent tous leurs sulfates à l'état de gypse ou d'anhydrite*. Nous donnerons d'ailleurs la preuve de cette affirmation lorsque nous étudierons les eaux de la mer Morte, le plus grand lac à tachydrite connu de nos jours.

Dès lors, à la base des gîtes à tachydrite, immédiatement au-dessus du calcaire magnésien, du gypse est déposé.

Après précipitation du gypse, les eaux ne contiennent plus pratiquement que des chlorures et des bromures. Les uns sont inas : NaCl, KCl, etc.

Les autres sont anatroniques : CaCl_2 , MgCl_2 .

Les sels doubles qui pourront se former après dépôt des carbonates et du sulfate de calcium ne pourront posséder les radicaux acides SO_4 ou CO_3 . Ce seront des chlorures à bases multiples et notamment la *carnalite*, $\text{MgCl}_2 \cdot \text{KCl}$, et la *tachydrite*, $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{MgCl}_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$.

Les gîtes à tachydrite contiennent ainsi uniquement des sels inas et des sels anatroniques. Le chlorure de sodium est superposé à du gypse ou à de l'anhydrite. Les sels potassico-magnésiens sont à l'état de carnallite. La sylvine est le sel simple potassique normalement formé.

XII. — LES GITES MIXTES.

Les gîtes mixtes précipitent dans des eaux caractérisées par

$$TH > TA \quad \text{et} \quad TB < 0.$$

La première condition implique l'absence des carbonates alcalins dans les gîtes mixtes. La seconde montre que la formation des sels natroniques n'est plus empêchée par le chlorure de calcium. En lac mixte, des eaux même anatroniques peuvent de la sorte déposer des sels natroniques et notamment du sulfate de sodium. Nous avons au cours de ce travail démontré par deux fois la possibilité de ce dépôt.

La condition $TH > TA$ implique également le dépôt de sulfate de calcium ou de magnésium. Mais comme $TB < 0$ les deux sulfates peuvent exister simultanément puisque CaCl_2 fait défaut. Pour la même raison, le chlorure de magnésium est le sel anatronique dominant. Du fait de la présence de sulfate de magnésium dans les eaux, les sels potassico-magnésiens peuvent combiner les radicaux acides Cl et SO_4 .

Les gîtes mixtes comprennent donc un premier dépôt de calcaire plus ou moins magnésien surmonté de gypse, puis un ensemble salin contenant des sels natroniques, des sels inas et des sels anatroniques. Les carbonates alcalins y font défaut. Les sels potassico-magnésiens sont particulièrement nombreux, car ils peuvent combiner les radicaux acides Cl et SO_4 . Il en est de même pour les sels sodico-magnésiens.

La kainite ($\text{MgSO}_4 \cdot \text{KCl} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) est le sel le plus caractéristique des gisements mixtes, parce qu'elle groupe les radicaux SO_4 et Cl avec les éléments Mg et K . La kainite ne peut donc se former primitivement en gisement natron, celui-ci ne contenant pas de sels potassico-magnésiens. Elle ne peut non plus déposer un lac à tachydrite, puisque les gîtes à tachydrite ne contiennent d'autres sels potassico-magnésiens que des chlorures.

On pourrait donc désigner les dépôts des lacs mixtes sous le nom de *gîtes à kainite*.

CONCLUSIONS.

Au cours de ce préliminaire je me suis efforcé de démontrer que les analyses spécifiques sont applicables aux roches précipitées. Ces dernières peuvent être natroniques, anatroniques ou inas.

J'ai proposé une classification des lacs de bassins clos et

des gîtes salins basée sur les notions de titre hydrotimétrique, de titre alcalimétrique spécifique et de téré.

J'ai montré comment les analyses en millivalences ou en milléquivalents permettent d'estimer en même temps la composition chimique d'un sel précipité et celle de l'eau mère dans laquelle il s'est formé. Il en résultera par la suite une appréciation plus facile de la nature des eaux limno-cônées enfouies dans les roches précipitées au cours de la sédimentation lacustre.

L'étude de très nombreuses analyses d'eaux de bassins clos et de sels précipités a jusqu'à présent confirmé complètement les indications données dans ce court travail. J'ai estimé que la publication du « Préliminaire » devait devancer celle des analyses. La compréhension de celles-ci eût été difficile pour le lecteur si j'avais procédé autrement.

Wasmès, le 5 juin 1944.
