

**Sur l'origine des nuances vertes des eaux de la nature
et sur l'incompatibilité des composés calciques,
ferriques et humiques en leur milieu,**

PAR M. W. SPRING.

La question de la couleur des eaux de la nature est bien près d'être arrivée, aujourd'hui, à sa solution définitive; il ne reste plus que quelques parties accessoires, ou secondaires, à éclaircir, à moins que les progrès des sciences ne nous réservent des surprises et ne nous révèlent des points de vue que nous ne pouvons soupçonner à présent.

Nous désirons toucher, dans les lignes suivantes, l'une de ces parties peu connues, savoir: l'influence des sels calciques sur l'origine de la couleur verte; puis compléter nos recherches antérieures sur l'élimination réciproque des matières qui contribuent le plus, suivant ce que l'on pense aujourd'hui, à l'altération de la couleur bleue des eaux ¹⁾.

Il est inutile, pour l'objet que nous avons en vue, de refaire l'historique du problème de la couleur des eaux, le travail magistral publié récemment par le baron d'Aufsess ²⁾ contient les renseignements que l'on pourra désirer à cet

¹⁾ Bull. del'Acad. roy. de Belgique, 3e série, t. XXXIV, pp. 578—660; 1897.

²⁾ Die Farbe der Seen. Inaugural Dissertation; München, 1903, bei Wolf und Sohn. Un extrait de ce travail a paru dans les Archives des sc. phys. et nat., 1904, t. XVII, p. 186.

égard. Il suffit de rappeler que l'on est d'accord, à présent, pour regarder la couleur bleue de l'eau des lacs et des mers comme vraiment propre à l'eau et non comme un accident résultant du jeu de la lumière solaire dans un milieu plus ou moins trouble; ensuite, que les nuances vertes, jaunes, brunes des eaux de la nature, ont pour cause la présence de corps étrangers. Pour le baron d'Aufsess, ce seraient „uniquement" des solutions de certains composés qui feraient virer la couleur de l'eau, du bleu aux diverses nuances verdâtres ou brunâtres, suivant la proportion des corps dissous, tandis que la diffraction de la lumière dans le milieu trouble n'aurait pas d'importance. Pour d'autres, les corps étrangers agiraient aussi en raison du trouble que leur présence produit dans l'eau et, par conséquent, des phénomènes de diffraction qui en sont la suite inévitable. Que les matières dissoutes dans l'eau jouent le premier rôle par leur couleur propre, c'est évident. Nous avons appelé, à diverses reprises, l'attention sur ce fait ¹⁾ et montré même qu'il peut se présenter des cas où la couleur bleue propre à l'eau se trouve non seulement altérée, mais simplement supprimée, sans que la limpidité de l'eau soit diminuée, en apparence du moins. Mais doit-on regarder, pour cela, l'effet produit par la diffraction de la lumière comme négligeable? C'est là une question à examiner. Le baron d'Aufsess n'admet pas l'influence de la diffraction sur l'altération de la couleur bleue de l'eau, parce que, d'une part, la couleur d'un milieu trouble préparé avec de l'eau pure ne lui a pas paru semblable à la couleur d'aucune eau naturelle et que, d'autre part, on peut préparer de l'eau verte en dissolvant des composés calciques dans l'eau pure, et de l'eau jaune ou brune en y dissolvant des composés humiques. C'est cette dernière raison que nous avons soumise à un nouvel examen; voici comment:

On a dissous dans de l'eau pure, nettement bleue sur

¹⁾ Loco citato et ce Recueil, t. XVI, p. 359; 1898.

6 mètres d'épaisseur, de la chaux provenant de la calcination du spath d'ISLANDE. L'eau est devenue verte à la suite de cette dissolution. Ensuite, on a traité cette eau verte par un courant d'anhydride carbonique jusqu'à formation d'une solution limpide de carbonate acide de calcium. Cette solution était d'un vert un peu moins pur que la précédente. Enfin, on a préparé une solution de sulfate de calcium pur et l'on a constaté également qu'elle était verte. Ces observations concordent donc entièrement avec celles d'AUFSESS. Cependant, des expériences antérieures¹⁾ ayant démontré l'absence complète de couleur propre aux sels de calcium, quel qu'ait été le degré de leur concentration, on se trouvait en présence d'une contradiction. Il importait d'en connaître l'origine.

J'ai examiné, alors, les solutions de chaux, de carbonate acide de calcium et de sulfate de calcium, dans un rayon de lumière électrique²⁾ et j'ai constaté que chacune d'elle s'illuminait fortement: le passage du rayon lumineux était marqué par une traînée estompée: on n'avait donc pas affaire à des solutions optiquement vides, mais à des solutions troubles. En vue de reconnaître, si possible, la nature de ce trouble, j'ai évaporé à sec la solution de carbonate acide de calcium, dont le trouble était le plus prononcé, en prenant les précautions nécessaires pour ne pas la charger de matières étrangères. Pour cela, l'évaporation eut lieu dans une cornue de platine qui était balayée, par aspiration à l'aide d'une trompe à eau, par un courant d'air filtré à travers une couche épaisse de coton-poudre, pour retenir toute poussière.

Le résidu de l'évaporation était absolument blanc, mais, soumis à la calcination, il a perdu un peu de sa blancheur pour la reprendre ensuite. Il renfermait donc très probable-

¹⁾ Ce Recueil, t. XVIII, p. 233; 1899.

²⁾ „Sur la réalisation d'un liquide optiquement vide". Ce Recueil, t. XVIII, p. 153; 1899.

ment des traces de matières organiques. Le produit calciné a été traité par de l'acide chlorhydrique dilué; il a donné un liquide limpide en apparence, mais qui s'illuminait fortement dans un rayon de lumière électrique. Il était donc trouble et il y a tout lieu de regarder le trouble comme formé de silice. En somme, la solution calcique renfermait en suspension, à l'état colloïdal, des matières organiques qu'elle avait puisées peut-être dans l'air¹⁾ et de la silice (ou des silicates) provenant, sans doute, des vases en verre qui avaient servi aux manipulations. Comme les matières colloïdales se trouvent généralement retenues, agglutinées, par le noir animal, j'ai filtré les solutions de sulfate et de carbonate acide de calcium sur une couche de noir animal récemment calciné, d'une vingtaine de centimètres d'épaisseur, à l'effet de contrôler le résultat précédent. Les liquides ainsi filtrés ont été versés chacun dans un tube de 6 mètres de long et comparés avec de l'eau pure, optiquement vide, qui remplissait un troisième tube. Il n'a pas été possible, cette fois, de constater la moindre différence de couleur entre les trois liquides: les solutions calciques étaient aussi bleues que l'eau elle-même. Il est donc certain que les solutions renfermaient, à l'origine, quelque matière non dissoute qui causait la couleur verte, sans être colorée par elle-même, sinon le résidu de l'évaporation n'eût pas été d'un blanc si absolu, et que les composés calciques, incolores par eux-mêmes, ne sont pour rien dans l'altération du bleu de l'eau. Comme il s'agit, dans l'espèce, de substances incolores suspendues dans l'eau et que la filtration retient, on est bien forcé de recourir à la diffraction de la lumière pour expliquer les phénomènes de coloration observés, car elle seule peut suppléer à l'absence ou au défaut de couleur propre des corps étrangers.

¹⁾ On se rappelle que TYNDALL a reconnu, il y a déjà longtemps, que la poussière à laquelle l'air doit de s'illuminer sur le passage d'un rayon de lumière, était de nature organique.

Le complément que je désire donner, à présent, aux recherches sur l'élimination réciproque des matières humiques et des composés ferriques auxquelles j'ai fait allusion plus haut, se rapporte à l'action des composés calciques aussi bien sur les composés ferriques que sur les matières humiques.

Avant de passer aux expériences nouvelles, il n'est pas inutile de rappeler, en un mot, l'extrême pouvoir colorant de ces substances, c'est-à-dire combien faible peut être la proportion que l'eau doit en renfermer pour que sa couleur bleue soit altérée.

Quand de l'eau pure renferme seulement un millionième d'hydrate ferrique, elle paraît brune, vue à travers un tube de 6 mètres; avec un dix-millionième, environ, elle est verte et sa couleur bleue ne reprend le dessus que si elle en renferme moins d'un vingt-millionième. Les matières humiques ont un pouvoir colorant plus grand encore, puisque la couleur bleue de l'eau n'est perceptible que si l'eau renferme moins d'un quarante-millionième de matières humiques.

J'ai déjà montré ¹⁾ que si les eaux de la nature renfermaient leur fer à l'état de composés ferriques, aucune d'elles ne serait ni bleue ni verte, mais elles seraient toutes plus ou moins brunâtres. S'il n'en est pas ainsi dans la nature, c'est que les matières humiques réduisent, surtout sous l'influence de la lumière, les composés ferriques à l'état de composés ferreux dont la couleur verte n'a relativement pas d'importance et qu'elles les précipitent, finalement, en formant avec elles des combinaisons insolubles.

Mais ce n'est pas là le seul procédé d'élimination qui s'accomplit dans l'eau; c'est ce que prouvent les expériences que voici:

Une solution (un litre) parfaitement limpide d'hydrate ferrique à l'état colloïdal, au titre d'environ 3 millionièmes,

formée par dissolution de chlorure ferrique dans l'eau, a été additionnée d'un volume égal d'une solution de carbonate acide de calcium, ou d'une solution de sulfate de calcium. Après peu d'instant, la floculation a commencé et le lendemain l'eau était absolument limpide, tandis que le fond du vase était couvert d'une boue jaunâtre, couleur d'ocre. Examinée dans le tube de 6 mètres cette eau limpide s'est montrée verte. Evaporée dans une cornue de platine elle a laissé un résidu formé exclusivement de carbonate de calcium, ou de sulfate de calcium, sans trace de composé ferrique. Le dépôt ocreux renfermait de 85 à 90% d'hydrate ferrique, le restant étant du carbonate de calcium ou du sulfate de calcium.

Si l'on traite de même une solution étendue de chlorure ferrique par du carbonate neutre de calcium, la floculation commence également dès les premiers instants, malgré la non solubilité du carbonate de calcium et l'eau se débarrasse absolument du composé ferrique.

Enfin, j'ajouterai qu'à ces degrés de dilution, où le chlorure ferrique est entièrement hydrolysé à l'état d'hydrate ferrique et d'acide chlorhydrique, des sels solubles quelconques déterminent la floculation de l'hydrate ferrique; parmi ceux-ci, le chlorure de sodium a un intérêt particulier dans les cas des eaux de la mer. Toutefois, il reste alors une trace de composé ferrique en solution; on peut la déceler par l'emploi des réactifs ordinaires, ou en déterminer la précipitation complète, en quelques jours, par le carbonate de calcium.

Il résulte donc de ce qui précède qu'il y a vraiment incompatibilité entre la présence des composés ferriques et des composés calciques dans l'eau. Une eau naturelle renfermant des composés ferriques ne pourra rester de couleur jaunâtre si elle contient en même temps des composés calciques, ce qui est généralement le cas. Alors elle se clarifiera en un temps relativement court et finira par devenir verte ou bleue selon le degré d'élimination des

¹⁾ Bull. de l'Acad. roy. de Belgique, 3e série, t. XXXIV, p. 581 et s.

corps étrangers. Remarquons encore que la précipitation complète des composés ferriques suppose que les composés calcaïques se trouvent en excès; dans le cas contraire, l'eau reste chargée d'un peu de fer et elle sera de teinte plus ou moins brune, sans vert et a fortiori sans bleu visible. Il est donc facile de comprendre pourquoi la présence de composés calcaïques met à jour, en tout ou en partie, la couleur propre de l'eau.

Les matières humiques, à leur tour, se trouvent entreprises par les composés calcaïques et précipitées pour la plus grande partie, sinon totalement. En effet, de l'eau de tourbière, noire-brunâtre comme du café, a été additionnée d'un volume égal d'une solution limpide de sulfate de calcium, ou de carbonate acide de calcium. La floculation ne s'est pas fait attendre, bien qu'elle ait progressé beaucoup plus lentement que celle des composés ferriques. Le lendemain toute la matière humique était tombée au fond du vase, tandis qu'un témoin resté sans addition de composés calcaïques, n'avait éprouvé aucun changement. Néanmoins le liquide dépouillé des matières humiques n'était pas absolument limpide; une matière d'un gris blanchâtre le troublait encore de manière à le faire paraître opaque quand on le regardait sur une épaisseur de 6 mètres. La matière de ce trouble était de nature organique, car le résidu de l'évaporation de l'eau a bruni nettement pendant la calcination. Le repos complet du liquide favorise, naturellement, la précipitation de cette matière organique, mais si lentement qu'il est douteux qu'une eau naturelle se clarifie totalement, d'autant qu'elle ne se trouve jamais au repos complet. Le concours d'une substance précipitante autre que les composés calcaïques paraît donc nécessaire. En fait, en ajoutant à cette eau encore un peu trouble, trois à quatre gouttes d'une solution de chlorure ferrique par litre, ce qui représente environ deux millièmes de composé ferrique, la floculation reprend avec une activité telle que le liquide se trouve entièrement clarifié après une dizaine

d'heures. Ce fait nous ramène au problème déjà traité dans un travail précédent, de l'élimination des matières humiques par les composés ferriques.

CONCLUSIONS

Les composés calcaïques des eaux naturelles n'ont pas de couleur propre et ne sont pas cause de la couleur verte observée le plus souvent dans les eaux calcareuses, même limpides en apparence. La couleur verte que l'on constate après l'élimination des matières colorées qui se trouvaient dans l'eau, est la conséquence de la diffraction de la lumière par les particules invisibles que l'eau renferme encore, et dont on peut démontrer la présence par un rayon lumineux intense.

Les composés calcaïques exercent une action puissante d'élimination sur les composés ferriques contenus dans l'eau. Conjointement avec ces derniers, ils provoquent également l'élimination des matières humiques qui altèrent si facilement la couleur propre de l'eau et, loin d'être des agents d'altération, ils sont, au contraire, les plus grands protecteurs du bleu de l'eau.

Si toutes les eaux calcareuses de la nature ne sont pas bleues, c'est qu'il se produit, chez un certain nombre d'entre elles, un état d'équilibre stationnaire entre l'action purifiante de leurs composés calcaïques et l'afflux perpétuel des matières humiques et ferriques qui auraient, chacune, pour résultat de faire disparaître la couleur bleue sous l'épaisseur de leur teinte brune. La nuance bleue plus ou moins verdâtre que nous constatons dans les eaux les plus pures, peut nous renseigner sur le point où se trouve fixé cet état d'équilibre entre les agents antagonistes.

Liège.

Institut de Chimie générale, 20 juin 1905.