

Sur les matières colorantes, à base de fer, des terrains de sédiment  
et sur l'origine probable des roches rouges,

PAR M. W. SPRING.

Nous avons fait, il y a déjà quelques années, M. M. Lucion et moi, des recherches sur la cause probable de la déshydratation, au sein de l'eau, de certaines espèces minérales abondamment répandues dans les terrains de sédiment<sup>1)</sup>. Nous nous sommes demandé si la pression osmotique qui peut atteindre, comme on sait, une valeur considérable dans des solutions concentrées de sels, n'aurait pas facilité le départ de l'eau. Les travaux de PFEFFER, de VAN 'T HOFF et d'autres savants avaient fait regarder une dissolution comme tendant à augmenter l'espace qu'elle trouve dans le dissolvant; il devenait donc possible qu'une substance renfermant de l'eau d'hydratation, à l'état stationnaire tant que la tension de dissociation se trouvait équilibrée, perdit cette eau lorsque la contre tension se trouvait diminuée dans une mesure suffisante.

Pour vérifier le fait en principe, nous avons opéré sur l'hydrate de cuivre et sur quelques sels basiques de ce métal parce que ces composés sont peu stables et, en outre, qu'ils manifestent, lorsqu'ils perdent de l'eau, des changements de couleur très faciles à constater. Le résultat de nos

recherches nous a conduit à formuler cette proposition que la présence d'un sel dans l'eau produit, sur un corps hydraté, un effet comparable à celui d'une élévation de température. Nous avons dit alors qu'il pouvait être regardé comme possible que les sédiments colorés en rouge violet par l'oxyde ferrique, si répandus dans nos terrains primaires et même secondaires, se fussent déposés dans des estuaires ou dans des lacs salés, tandis que les terrains de couleur d'ocre fussent plutôt de formation d'eau douce. Cette conclusion soulevait des questions subsidiaires auxquelles il devait encore être répondu. L'objet de ce travail est de fournir le complément d'études annoncé depuis 1892.

Position du problème.

On peut ramener les couleurs des terrains colorés par des composés du fer aux quatre types suivants: le vert, le jaune d'ocre, le rouge vineux et le noir. On a attribué, tacitement, le vert à la présence de silicate ferreux (chlorite ou glauconie), le jaune d'ocre à des composés ferriques hydratés (limonites), le rouge-vineux à des composés ferriques anhydres (olygiste, hématite) et le noir à des composés ferroso-ferriques (aimant, ou silicates). Entre ces couleurs typiques on reconnaît toutes les nuances possibles provenant d'un mélange, en proportions diverses, des composés mentionnés. Il suffira donc de poursuivre l'origine des couleurs typiques pour comprendre les cas particuliers.

La question que l'on peut se poser est celle de savoir si ces quatre composés du fer peuvent avoir un même point de départ et, dans l'affirmative, à quelles circonstances on doit attribuer les changements de direction dans la composition chimique?

La principale difficulté que présente la solution de cette question réside dans le fait que, très souvent, sinon toujours,

<sup>1)</sup> Sur la déshydratation, au sein de l'eau, de l'hydrate de cuivre, etc.: Bull. de l'Acad. roy. de Belgique; 3e série t. XXIV p. p. 21-56; 1892.

les trois premières couleurs se trouvent associées dans un même sédiment. Par exemple, on rencontre dans notre terrain dévonien, et dans d'autres terrains encore, des bancs entiers colorés en vert, suivis de bancs rouges alternant parfois avec des bancs jaune d'ocre. Nos psammites nous offrent de nombreux exemples de ces changements. Bien mieux, dans l'étage de Gedinne et dans celui de Burnot il n'est pas rare de voir cette association dans un même banc: on a alors les roches dites bigarrées; le plus souvent c'est le vert et le rouge qui se trouvent juxtaposés.

On reconnaît immédiatement la difficulté que présente ce mélange de roches de couleurs variées à l'explication proposée: si la roche rouge est due véritablement à une déshydratation du composé ferrique sous l'influence d'une eau salée, pourquoi alterne t-elle, dans une même formation géologique, avec des parties qui ont résisté à la déshydratation. On n'admettra certes pas qu'il y a eu des successions d'eaux douces et d'eaux salées à une même époque. C'est pour répondre à la question ainsi posée que je me permets de faire connaître le résultat de mes recherches actuelles. On le verra, elles montrent, en substance, que la couleur jaune brunâtre n'a pas pour origine exclusivement, comme on l'a cru, de l'hydrate ferrique, mais un composé mixte d'hydrate ferrique et d'un oxyde non chromogène ( $SiO_2$ ,  $Al_2O_3$ ,  $CaO$ ,  $MgO$ ....) du type de l'oxyde magnétique, devenant attirable à l'aimant seulement quand il a été chauffé, mais partageant avec l'aimant la propriété d'être plus stable que l'hydrate ferrique. En outre il conserve sa couleur quand il est déshydraté et ne passe au rouge brique que par la calcination. Il résiste, en somme, mieux à l'action de l'eau salée. Enfin, les roches vertes doivent leur couleur non pas à un silicate ferreux mais à un silicate ferroso-ferrique: elles sont donc un cas particulier des roches noires colorées par l'aimant.

### Recherches antérieures.

La question de la coloration des roches par les composés du fer ne paraît pas avoir beaucoup occupé les chercheurs jusqu'à présent. On ne rencontre des travaux que sur l'origine des roches rouges. Il semble donc, comme je l'ai dit plus haut, que la couleur des autres roches ne soulevait aucun doute dans l'esprit des géologues et des chimistes. Le travail le plus complet sur la matière est dû à ISRAEL COOK RUSSEL<sup>1)</sup>, il donne un aperçu des hypothèses qui ont été formulées déjà au sujet de l'origine de la couleur rouge. Il me sera permis de renvoyer à ce travail remarquable pour diminuer le volume de cette note, tout en mentionnant néanmoins les points suivants:

A. C. RAMSAY attribuerait, d'après RUSSEL, la couleur rouge des roches à l'oxyde de fer qui aurait probablement trouvé son chemin dans l'eau comme carbonate ferreux; la cause de la déshydratation n'est pas donnée, d'autant qu'il est fait mention de dépôts jaunes dans les lacs salés de la région aride du Far West.

D'après DAWSON, qui a étudié les conglomérats rouges de la Nouvelle Ecosse, l'oxyde ferrique proviendrait de l'oxydation, par la voie ignée, des pyrites de fer disséminées dans la roche à laquelle les grés rouges doivent leur origine. Cette hypothèse manque entièrement de base. Il en est de même de celle de DANA qui attribue la couleur rouge des grés du Newark à une influence ignée, car il y a des roches rouges qui certainement n'ont pas été calcinées.

Toutes les autres hypothèses font des roches rouges le résultat d'imprégnations ferriques, par la voie de l'eau, mais elles ne touchent pas à la question de la déshydratation du composé ferrique. Elles serviraient donc plutôt, dans l'ordre

<sup>1)</sup> Subaerial Decay of Rocks & Origin of the red color of certain Formations (Bulletin of the United States Geological Survey, N°. 52; 1889.)

des connaissances d'alors, à expliquer la formation des dépôts jaunes que celle des dépôts rouges.

Quant à RUSSEL lui-même, il regarde l'oxyde ferrique des roches rouges comme provenant du délitement subaérien des roches cristallines primitives et non comme provenant d'une solution de composés du fer.

En résumé, si l'on se tient au point de vue chimique, on reconnaîtra que la question de la déshydratation de l'hydrate ferrique par une voie autre que la calcination, n'a guère été éclairée par les réflexions suggérées par l'étude des roches. L'a-t-elle été davantage par les travaux de laboratoire? Voici ce que l'on trouve à ce propos.

DE SENARMONT<sup>1)</sup> a constaté qu'en chauffant une solution de chlorure ferrique avec du carbonate de calcium, ou de sodium, pendant 48 heures à 200° environ, il se formait de l'oxyde ferrique en poudre rouge. Le même produit se forme aussi quand on chauffe l'hydrate ferrique dans une solution saturée de chlorure de sodium ou de chlorure de calcium. Ce travail, qui m'avait échappé en 1892, prouve donc que l'hydrate de fer, comme l'hydrate de cuivre, commence à perdre son eau à une température bien inférieure au rouge.

A la même époque, WITTSTEIN fit remarquer<sup>2)</sup> que de l'hydrate ferrique conservé sous l'eau pendant plusieurs années à la température ordinaire, perd son eau et devient cristallin. Il n'est donc pas nécessaire de faire intervenir une élévation de la température pour déshydrater l'hydrate ferrique: ce corps expulse lentement son eau.

L'observation de WITTSTEIN se trouve corroborée par plusieurs remarques de minéralogistes, notamment de HAIDINGER qui a montré un passage de la pyrosidérite brune à l'hématite rouge. L'hydrate ferrique est donc un corps instable qui passe, petit à petit, à l'état anhydre lorsqu'il est isolé,

c'est à dire non au contact moléculaire d'autres oxydes. Nous trouverons la confirmation et l'explication du fait plus loin.

Il y a encore lieu de mentionner que la déshydratation de l'hydrate ferrique peut être activée par le travail de certains organismes. Les boues de globigérines soumises à l'action de l'eau chargée d'acide carbonique laissent un résidu d'oxyde ferrique. FUCHS et NEUMAYR<sup>3)</sup> voient dans ce fait l'origine de la "terra rossa", cette argile riche en oxyde ferrique qui remplit, dans certains régions, les fentes et les bâches des plateaux calcaires, par exemple, dans le Jura.

Enfin K. OCHSENIUS vient d'appeler l'attention sur l'action d'un micro-organisme, le *septothrix ochracea*, qui prospère dans les eaux chargées de carbonate ferreux et produit des boues d'oxyde ferrique rouge.

#### Recherches nouvelles.

##### 1<sup>o</sup> Constitution des roches rouges et des roches vertes du terrain dévonien.

Il importe de savoir d'abord comment les composés du fer se trouvent répartis dans les roches. A cette fin, j'ai examiné des fragments rouge-vineux et des fragments verts prélevés, sur place, dans un même banc de l'étage des schistes et grés violacés de Burnot, dans la localité de Tilff.

Si l'on place des fragments de gré ou de schiste rouge dans une solution d'acide chlorhydrique à un titre supérieur à 30 p. c.<sup>3)</sup>, on remarque que tout l'oxyde ferrique a dis-

<sup>1)</sup> Verhandl. der K.K. geol. Reichsanstalt; Wien. 1875. p. 50 et p. 194.

<sup>2)</sup> Chem. Zeitung. Repertorium; p. 27; 1898.

<sup>3)</sup> L'acide à 20 p. 100 agit avec une vitesse environ 10 fois moindre: il faut 10 à 11 jours pour obtenir le même résultat.

<sup>1)</sup> Ann. de Chimie & de Physique, (3); t. 30, p. 145; 1850.

<sup>2)</sup> Vierteljahrsschrift für Pharmacie t. 1; p. 275. 1852.

paru après 24 heures et que la roche demeurée parfaitement compacte, est devenue vert-clair. Après lavage et dessiccation la roche ne présente guère moins de solidité qu'auparavant. La partie dissoute est formée de chlorure ferrique mêlé de très peu de chlorure ferreux et de chlorure d'aluminium. Evaporée à sec et reprise par l'eau elle ne donne presque pas de résidu de silice. Nous verrons l'importance de ce point plus loin.

On doit conclure de là que l'oxyde ferrique ne fait pas partie des grains siliceux de la roche mais qu'il existe à l'état d'enduit, ne jouant peut être aucun rôle essentiel comme ciment, sinon son départ eut ruiné la roche.

Comme vérification, j'ai fait macérer des fragments de roche dans une solution de potasse chauffée au bain-marie dans un vase en argent. Après quelques jours, la roche ne formait plus qu'une boue. La potasse avait dissous une proportion énorme de silice et d'alumine. Il est donc prouvé que le ciment de la roche est l'acide silicique, ou le silicate d'alumine, et non l'oxyde ferrique.

Les roches vertes ont donné un résultat semblable au regard de la désagrégation. L'acide chlorhydrique leur enlève un peu de composés de fer sans les déliter, tandis que la potasse les fait tomber en pâte.

Il est à remarquer que la potasse travaille plus énergiquement entre les feuillets schisteux; elle les ouvre et les révèle dans des blocs où on ne les soupçonnait pas. C'est donc comme si les feuillets schisteux étaient collés l'un sur l'autre, dans la roche fruste, par une couche d'acide silicique.

L'analyse a donné les résultats que voici:

	Schiste rouge.	Schiste vert.
Partie insoluble dans $HCl$ . . . . .	79.05	87.42
Oxydes de fer et d'alumine . . . . .	15.24	7.32
Autres matières (diff.) . . . . .	5.71	5.26
	100.00	100.00

La partie insoluble dans l'acide avait sensiblement la même composition pour la roche verte comme pour la roche rouge. On trouve, en effet:

	Roche rouge.	Roche verte.
Silice . . . . .	64.10	65.00
Oxydes de fer et d'alumine . . . . .	29.85	30.10
Autres matières (diff.) . . . . .	6.05	4.90
	100.00	100.00

Si l'on calcule le poids pour cent de la partie insoluble dans l'acide en déduisant du schiste rouge l'excès de l'oxyde de fer et d'alumine sur le schiste vert, soit: 15.24 — 7.32 = 7.92, on trouve 85.85 p. 100 contre les 87.42 p. 100 donnés par le schiste vert. Il en résulte donc que, même abstraction faite de la différence en fer et en alumine, la roche verte est un peu plus siliceuse que la roche rouge.

Une analyse plus complète, opérée par fusion avec les carbonates alcalins, a donné

	Schiste rouge.	Schiste vert.
Silice . . . . .	59.54	65.73
Alumine . . . . .	20.15	20.32
Oxyde ferrique <sup>1)</sup> . . . . .	9.21	2.98
Chaux . . . . .	0.07	—
Carbone <sup>2)</sup> . . . . .	0.06	0.06
Eau <sup>3)</sup> . . . . .	5.44	5.04
Différence sur 100 . . . . .	5.53	5.87
	100.00	100.00

L'oxyde ferrique se présentant comme une incrustation ou un enduit des particules constitutantes des roches

<sup>1)</sup> La proportion de  $Fe_2O_3$  à  $FeO$  n'a pas été dosée: la différence sur 100 n'est donc pas précise.

<sup>2)</sup> L'eau et le carbone ont été dosés par combustion et retenus, respectivement, sur  $CaCl_2$  et sur  $KOH$ .

rouges, il était intéressant de déterminer si une différence de porosité pouvait faire supposer un dépouillement des roches vertes au profit des autres, par exemple, à la suite d'infiltrations d'eaux acides. Le résultat a été négatif. Au surplus, le poids spécifique des deux roches est si peu différent que l'on en peut faire aucune déduction certaine. Ainsi, le schiste rouge a pour poids spéc.: 2.6891 et le vert.: 2.6770 à la même température. La pesanteur plus grande du schiste rouge correspond d'ailleurs à sa plus grande richesse en fer.

J'ai examiné de la même manière les roches rouges et vertes de l'étage de Gedinne et les psammites des bords de l'Ourthe.

Les résultats ont été les mêmes pour l'action de l'acide chlorhydrique et de la potasse caustique. L'acide enlève tout l'oxyde ferrique aux roches rouges et très-peu de composés ferreux, de sorte que la masse restante est comme transformée en une roche verte. La potasse désagrége toutes les roches et laisse un sable riche en paillettes de micas, ou une argile plus ou moins plastique.

En résumé, ces roches sédimentaires sont, chacune, formées d'une argile ou d'un sable argileux dans lesquels des composés ferreux entrent en petite proportion mais en faisant corps avec la matière fondamentale. Les grains de cette matière sont cimentés par de l'acide silicique. Les roches rouges renferment, en outre, des particules d'oxyde ferrique caractérisées parce qu'elles sont chimiquement indépendantes du fonds de la roche; elles lui sont adjoindes comme si les sédiments en avaient été saupoudrés pendant leur dépôt.

#### 2<sup>e</sup>. Constitution des roches et des terrains jaunes.

J'ai examiné de la même manière, des schistes jaunes bruns prélevés également dans le terrain dévonien, des psammites compacts jaunes, de la limonite jaune provenant

de l'altération d'un nodule de sidérose de l'étage houiller et même de l'ocre telle que la fournissent les marchands de couleur.

L'acide chlorhydrique a dissous également le composé ferrique mais le résidu inattaqué était en plus faible proportion que dans les cas précédents. En outre il n'était pas vert; l'ocre a même donné un sable tout à fait blanc après lavage. En évaporant le produit de l'attaque par l'acide on arrive à une gelée de silice. La poudre jaune provenant de l'altération du nodule de sidérose a fourni une solution dont le résidu d'évaporation renfermait 0.3310 gr. de silice tandis que la matière précipitée par l'ammoniaque ( $Fe_2 O + Al_2 O_3$ ) pesait 0.4028 gr. Ces nombres nous renseignent à suffisance sur la constitution des composés jaunes. Ceux-ci contiennent le composé ferrique non comme un hydrate adjoint au reste de la matière, mais comme faisant partie intégrante de celle-ci; c'est pourquoi on obtient de la silice gélantineuse d'une part et non de l'autre.

À titre de vérification, j'ai fondu, à la plus basse température possible, le schiste rouge avec un mélange de KOH et de NaOH. En reprenant la masse par de l'eau froide, il est resté une poudre jaune d'ocre. En opérant de même avec  $Fe_2 O_3$  pur, c'est à dire non au contact de silice et d'alumine, il ne s'est pas produit de changement de coloration. Ceci prouve, je crois, que l'apparition de la couleur jaune est due à l'entrée de l'oxyde ferrique en combinaison avec la silice, c'est à dire à la cessation de sa juxtaposition aux autres éléments de la roche.

#### 3<sup>e</sup>. Essais de déshydratation, par voie humide, de composés hydratés du fer.

J'ai répété les expériences de DE SÉNARMONT (voir plus haut) et je les ai complétées en les étendant, à fin de comparaison, aux composés hydratés jaunes naturels ou tels

qu'on peut les produire dans les laboratoires. Ces derniers ont été obtenus en précipitant par l'ammoniaque ou par la potasse, un mélange d'une solution de chlorure ferrique et de chlorure d'aluminium, ou de magnésium, ou de zinc dans des proportions diverses. Les précipités sont naturellement plus jaunes quand ils renferment moins d'hydrate ferrique.

Chaque hydrate a été chauffé avec de l'eau pure et avec des solutions de chlorure de sodium, d'ammonium, de calcium à des titres divers, depuis 3 p. 100 jusqu'à saturation, dans des tubes scellés à la lampe. Les essais comparatifs ont eu lieu par groupes de huit tubes à la fois, le fourneau n'offrant pas place à un plus grand nombre. La durée de la chauffe a été de 24 h. pour chaque fournée, comptées depuis le moment de l'allumage jusqu'à celui de l'extinction du fourneau. La température, relevée par 3 thermomètres a oscillé de 170 à 180°.

Voici le résultat obtenu: l'hydrate ferrique pur est devenu grenu; sa couleur brune a passé au rouge; l'effet a été d'autant plus complet que la solution saline était plus concentrée. Avec celle de chlorure d'ammonium on observe même une contraction de l'hydrate rappelant celle que provoque la dessiccation du précipité gélatineux sous l'influence de la chaleur. Les autres composés hydratés ont conservé leur couleur primitive d'autant mieux que la proportion du composé ferrique était plus faible. La plupart n'auraient même pas fait soupçonner un commencement de déshydratation tant ils étaient peu altérés.

Le tableau suivant renseigne sur les matières essayées et sur la teneur en eau avant et après la chauffe. L'analyse a porté seulement sur les matières chauffées en solution saturée de chlorure de sodium.

Substances.	Titre en eau p. 100.		Observations.
	avant la chauffe.	après la chauffe.	
Hydrate ferrique précipité à froid <sup>1)</sup> . . . . .	31.08	1.09	est devenu rouge <sup>2)</sup> .
Limonite . . . . .	16.40	10.45	la couleur n'a pas varié.
Schiste brun-jaune . . . . .	13.02	12.86	id.
Ocre jaune . . . . .	7.60	7.40	id.
Gré jaune . . . . .	6.35	5.40	id.
Silicate ferrique précipité . . . . .	26.20	6.80	est devenu rose.
$Fe_2 O_3$ , 5 $Al_2 O_3$ aq. . . . .	33.20	20.32	un peu rose.
$Fe_2 O_3$ , 10 $Al_2 O_3$ aq. . . . .	35.60	23.15	est resté jaune.
$Fe_2 O_3$ , $Mg O$ aq. . . . .	25.42	10.74	jaune brun.
$Fe_2 O_3$ , 3 $Mg O$ aq. . . . .	35.21	18.47	id.
$Fe_2 O_3$ , $Zn O$ aq. . . . .	14.70	10.35	brun.
$Fe_2 O_3$ , 3 $Zn O$ aq. . . . .	12.65	10.21	jaune rosé.

Ces résultats montrent que les hydrates dans lesquels l'oxyde de fer se trouve associé à d'autres oxydes, y compris  $Si O_2$ , perdent bien moins facilement leur eau. Il est utile de rappeler, à ce propos, que la combinaison de  $Fe_2 O_3$  avec d'autres oxydes a déjà été réalisée. KARL LIST<sup>3)</sup> a fait connaître une série de combinaisons de la formule générale  $R O \cdot Fe_2 O_3$ , obtenues par voie de précipitation, qui devenaient magnétiques après calcination. Notons qu'aucun des produits de déshydratation partielle que j'ai obtenus, n'était attirable par l'aimant.

#### 4<sup>o</sup>. Essais de déshydratation par compression.

En comprimant de l'hydrate ferrique pur, à 31.08 p. 100 d'eau, même à 7000 atm., on ne constate pas la moindre

<sup>1)</sup> Voir, au sujet de cet hydrate, ma note „sur un oxyde de fer tétra hydraté”.

<sup>2)</sup> L'hématite fibreuse, naturelle, renferme 1,48 p. 100 d'eau.

<sup>3)</sup> Berliner Berichte, T. 11, p. 1512, 1878.

mise en liberté d'eau. C'est que le volume de l'hydrate est par lui-même plus faible que la somme des volumes de l'oxyde et de l'eau.

Ce résultat négatif fait place à un résultat positif si l'on comprime l'hydrate de fer après l'avoir mêlé intimement à une molécule de Mg O. Le mélange renfermait 24.84 p. 100 d'eau. Après une première compression durant 24 h. la matière qui représentait un aggloméré très-solide et humide à la surface, a été finement pulvérisé et comprimé de nouveau pendant le même temps. Elle n'a plus renfermé alors que 20.45 p. 100 d'eau, soit donc 17.47 p. 100 de moins que la quantité primitive:

$$\frac{(24.84 - 20.45) 100}{24.84} = 17.47.$$

Une autre partie fraîche, a été comprimée successivement cinq fois; elle était devenue couleur de cuir mais non magnétique. Après calcination, elle n'a pas changé de couleur, mais elle est devenue fortement magnétique.

Cet essai prouve que la compression peut déterminer le remplacement d'une partie, au moins, de l'eau de l'hydrate ferrique, mais que la faculté magnétique de la combinaison n'est réveillée que par une élévation de la température. Il jette, je crois, quelque lumière sur la question de savoir pourquoi certaines argiles, par exemple celles dont sont formés les vases étrusques dits: *Buccheri*, sont magnétiques. D'après G. FOLGHERAITER<sup>1)</sup> l'argile ne deviendrait magnétique que si elle est cuite au-dessus de 380°. Enfin, il nous dit que dans les terrains de sédiment soumis à de fortes pressions il a pu se former des combinaisons d'hydrate ferrique et de certains oxydes avec élimination d'une proportion déterminée d'eau, combinaisons qui ont la même teinte que si elles avaient été exposées à une haute température.

5<sup>o</sup>. *Autres essais.*

J'ai vérifié si l'oxydation de composés ferreux renfermant moins de trois molécules d'eau, pouvait fournir un oxyde anhydre.

A cet effet j'ai préparé, d'abord, du carbonate ferreux aussi blanc que possible et, après lavage à l'abri de l'air, je l'ai oxydé par une solution de peroxyde d'hydrogène. L'analyse des deux essais a donné:

Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	75.98	76.00
C O <sub>2</sub>	11.90	10.52
H <sub>2</sub> O	12.70	13.72
	100.58	100.24

Si l'on soustrait le poids de C O<sub>2</sub> et si l'on attribue toute l'eau à l'oxyde de fer, on obtient:

Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	85.68	84.28
H <sub>2</sub> O	14.32	15.72
	100.00	100.00

résultat qui conduit sensiblement à la formule 2 Fe<sub>2</sub> O<sub>3</sub>. 3 H<sub>2</sub> O car celle-ci donne 14.44 p. 100 d'eau. On arrive donc à un hydrate correspondant à la limonite.

Comme il se pouvait que le carbonate précipité renfermat lui-même de l'eau, j'ai répété l'essai en me servant de sidérite cristallisée pure (d'Algérie). Je l'ai pulvérisée et blutée, puis mise au contact de la solution de peroxyde d'hydrogène. L'action est extrêmement lente, néanmoins, après 6 mois la poudre était devenue rouge; elle renfermait encore du C O<sub>2</sub>, mais seulement une quantité négligeable d'eau.

Enfin, de l'oxalate ferreux a été traité de même; il a donné un hydrate de fer renfermant 12 p. 100 d'eau.

<sup>1)</sup> Naturw. Rundschau. T. 13, p. 138; 1898.

6<sup>o</sup>. *Silicate ferreux.*

Si l'on prépare par double décomposition du silicate ferreux en prenant toutes les précautions pour éviter une oxydation du produit, on n'obtient qu'une substance blanche. Celle-ci, mise au contact de l'air, devient bientôt bleuâtre, puis verte et finalement jaune. On doit en conclure que les chlorites et plus généralement les roches verdâtres, renferment une proportion plus ou moins grande de composés ferroso-ferriques et non pas seulement des composés ferreux.

7<sup>o</sup>. *Conclusions.*

Les faits précédents me paraissent entraîner certaines conséquences au regard de la manière dont se sont formés nos terrains de sédiment. Je me permets de les soumettre à l'appréciation des géologues.

L'hydrate ferrique pur, c'est-à-dire non associé à d'autres combinaisons minérales oxygénées, ne conserve son eau que s'il est à l'état compact, dans une atmosphère dont l'humidité équilibre sa tension de dissociation et à une température non élevée. À l'état meuble, sous l'eau, il cristallise et se déhydrate. Plusieurs molécules  $Fe_2(OH)_6$  se condensent sans doute et forment le complexe cristallin  $(Fe_2O_3)_m$  dans lequel il n'y a plus place pour l'eau.

Dans le cas où l'hydrate ferrique se trouve associé à d'autres oxydes, le produit de la polymérisation n'est plus homogène, il est formé de groupements différents. Si les oxydes étrangers sont incolores, le produit est de couleur brune jaunâtre. La calcination, en expulsant l'eau d'hydratation qui entrave encore la condensation chimique, favorise et achève la polymérisation. Alors, si l'on a affaire à des groupements vraiment hétérogènes, la masse est de couleur jaune cuir (oxydes magnétiques de List); dans le cas con-

traire, elle est plus ou moins rouge brique, selon la proportion des groupements homogènes  $(Fe_2O_3)_n$ . Lorsque les oxydes étrangers appartiennent au groupe des éléments chromogènes, le produit de leur combinaison sera de couleur plus foncée; c'est ainsi que l'oxyde ferroso-ferrique est noir ou brun noir quand il est hydraté et en poudre.

Ensuite de ces faits, les terrains de sédiment rouges représenteraient la superposition de deux dépôts, indépendants au point de vue chimique, mais ayant eu lieu simultanément de la manière suivante. Le premier, de beaucoup le plus abondant, formé de sable et d'argile exempts de fer, serait tombé lentement au travers des eaux des lacs ou des estuaires peu profonds où la sédimentation avait lieu. La pesanteur seule était la cause de ce dépôt qui devait fournir la matière de fonds du terrain en préparation. Mais en même temps, les matières humiques dissoutes ou mêlées aux eaux, opéraient sur les composés du fer, aussi en solution dans l'eau, à la faveur, sans doute, d'une proportion d'acide carbonique plus forte que de nos jours<sup>1</sup>). Comme je l'ai montré dans un travail récent<sup>2</sup>), les matières humiques réduisent les composés ferriques tandis qu'elles sont oxydées elles-mêmes. Elles se précipitent alors à l'état de combinaisons ferreuses. Les composés ferreux demeurés en solution s'oxydent ensuite au contact de l'oxygène et réagissent de nouveau avec les matières non encore précipitées.

Il se produit donc, de la sorte, un dépôt d'humates de fer par dessus les grains de sédiment sableux et argileux.

Mais les eaux ne contiennent pas seulement du carbonate ferreux dissous; d'autres carbonates s'y trouvent nécessaire-

<sup>1</sup>) D'après J. VILLE (Comptes Rendus, T. 93, p. 443) un litre d'eau saturée de  $CO_2$  sous la pression atmosphérique normale, contiendrait 1.390 gr. de carbonate ferreux à 15°.

<sup>2</sup>) Sur le rôle des composés ferriques et des matières humiques dans le phénomène de la coloration des eaux et leur élimination sous l'influence de la lumière solaire. Bull. de l'Acad. roy. de Belgique (3), T. 34, p 578; 1879.

ment aussi. De tous ceux-ci, le carbonate manganéux seul peut fournir un précipité accompagnant le fer, car, seul, il peut être oxydé. Il abandonne alors son acide carbonique pour donner lieu, finalement, à de l'hydrate de manganèse pulvérulent comme on le connaît aujourd'hui à l'état de dépôt de plusieurs sources.

Mais si cette oxydation des matières humiques a pour effet la précipitation de composés du fer et du manganèse, elle a aussi pour résultat le dégagement d'acide carbonique, dans les eaux, acide provenant d'une part des carbonates, d'autre part des matières organiques. Le supplément d'acide carbonique doit favoriser le maintien à l'état dissous, des carbonates de calcium et de magnésium; en un mot, il rend les sédiments extrêmement pauvres en composés calciques et magnésiques. Cette conclusion est bien conforme à l'observation: les schistes rouges de Tilff ne renferment que 0.07 p. c. de Ca O. Il est entendu, toutefois, que des infiltrations ultérieures pourront enrichir les terrains en composés calciques.

Les dépôts d'humate de fer et de manganèse qui se trouvent sur les grains de sédiment continuant, naturellement, à rester soumis aux actions chimiques de l'oxygène dissous dans l'eau, aussi qu'à celle de l'acide silicique. L'oxygène, par suite du pouvoir oxydant indéfini des composés ferriques, brûle les matières humiques jusqu'au dernier degré, c'est à dire jusqu'à l'état d'acide carbonique et d'eau. La formation de sidérite mêlé de spath manganéux comme matières de transition paraît donc nécessaire. Mais l'acide silicique de l'eau réagira avec le carbonate qu'il trouvera sur son chemin et formera du silicate ferreux qui contribuera avec l'acide encore libre au cimentage des grains de sédiment. La couche siliceuse durcie rompt le contact du sel ferreux avec l'air et le protège contre une oxydation complète. Les roches seront donc imprégnées de composés ferreux, ou mieux ferroso-ferriques, trahissant leur présence par leur couleur bleuâtre ou verte. Si les mouvements du

terrain produisent des surfaces de glissement ou de laminage, ce silicate ferreux qui fait corps avec la roche apparaîtra comme vitrifié par suite de la soudure plus complète provoquée par la pression. Les grains d'oxyde rouge, au contraire, seront refoulés le plus souvent. Les surfaces de glissement seront donc vertes le plus fréquemment. Cette déduction est aussi conforme à l'observation.

Remarquons encore que la proportion d'humate de fer déposé varie avec plusieurs facteurs. Elle dépend non seulement de l'abondance plus ou moins grande des combinaisons du fer dans les eaux, mais aussi de l'intensité de l'éclairage: elle est donc sujette à des fluctuations variées. Si elle l'emporte de beaucoup sur la proportion d'acide silicique qui s'infiltra dans les sédiments, il restera, après l'achèvement du travail d'oxydation, un excédant d'hydrate ferrique qui passera à l'état d'oxyde rouge parce qu'il se trouvera non combiné à d'autres oxydes. Des bancs entiers de terrain prendront donc la couleur de l'oxyde compact: la couleur rouge lie de vin. Il est bien entendu que toutes les causes de déshydratation, par exemple l'action de la pression osmotique des solutions salines, auront coopéré à la formation d'oxyde.

Si au lieu d'une affluence de composés de fer, il y a disette, l'acide silicique pourra suffire à retenir à l'état de silicate ferreux ce qui se présentera. On conçoit donc que des bancs entiers pourront être verts et qu'ils pourront alterner avec des bancs rouges. On concevra également que les bancs verts seront plus fréquents lorsque la proportion de  $SiO_2$  qu'ils renferment sera plus grande. Cette remarque est en harmonie avec le résultat des analyses.

Enfin, les inégalités d'infiltration des eaux siliceuses dans un même banc, provoquées par des facilités de passage à travers un dépôt qui ne saurait être absolument homogène, expliquent les bigarrures de certaines roches. Là aussi, les parties rouges correspondront aux zones les moins siliceuses et les parties vertes aux plus siliceuses.

Passons enfin aux roches jaunes ou limoneuses. Leur procédé de formation paraît tout différent.

D'après ce qui a été dit plus haut, l'enlèvement du composé ferrique de ces roches par l'acide chlorhydrique ne laisse pas, comme résidu, une masse verdâtre: le minéral se désagrège dans l'acide et donne de la silice gélatineuse avec un reste sableux, généralement blanc. Il n'y a donc pas de superposition de composés ferriques et de composés ferreux. Le dépôt du sédiment doit donc avoir eu lieu en un seul acte et sans phénomène de réduction. Alors il faut, de toute nécessité, que la combinaison, ou l'association, des composés ferriques avec la silice, l'alumine et peut-être avec d'autres oxydes tels que la magnésie et la chaux, se soit trouvée réalisée avant le dépôt. En d'autres termes ce seraient des alluvions jaunes, comme nos alluvions modernes, qui auraient gagné le fond des eaux. Une fois déposées, ces matières limoneuses ont conservé leur couleur jaune par suite de la stabilité plus grande de leurs composés ferriques, comme le prouvent les expériences relatées plus haut.

En somme, les sédiments jaunes proviendraient d'eaux troubles donnant plus rapidement un dépôt; les sédiments rouges et verts proviendraient d'eaux plus limpides dans lesquelles un classement des matières aurait pu se produire. Des sédiments verts et rouges pourront donc alterner avec des sédiments jaunes si le régime des eaux des affluents des lacs et des estuaires change la nature des matières suspendues ainsi que la composition et la limpidité du liquide.

Mais si les sédiments jaunes ne se couvrent pas en sédiments rouges dans la nature, le contraire peut avoir lieu parce que la combinaison de l'oxyde ferrique avec d'autres oxydes, et surtout avec l'acide silicique, est un acte chimique suivant la pente des affinités. Des infiltrations d'eaux acides pourront produire un résultat sensible à la longue et le broyage de la roche rouge sous pression agira de son côté aussi pour favoriser la formation de combinaisons siliceuses hydratées jaunes.

Un mot encore. On a attribué la formation des bancs verts, intercalés entre les bancs rouges, à la dissolution ou au lavage de l'oxyde de fer, sur place, par l'action d'eaux acidules. Cette explication se heurte à une difficulté. On ne conçoit pas comment ces eaux acidules ont pénétré dans les roches à travers des parties rouges demeurées intactes, pour travailler sur des régions, ou même des bandes ou des nodules, qu'elles auraient privé de leur fer. En outre ces eaux chargées de composés de fer auraient dû former des dépôts jaunes ou bruns dans le voisinage des bancs verts parce que l'oxyde de fer combiné à la silice se dépose en masses ocreuses et non rouges. On pourra donc se rendre compte seulement de la formation de dépôts de limonites par ce procédé, aux dépens de glauconie dans les terrains récents, mais non de la formation des roches rouges.

Liège. Avril 1898

*Institut de Chimie générale.*