

**Sur le rôle des composés ferriques et des matières humiques
dans le phénomène de la coloration des eaux
et sur l'élimination de ces substances sous l'influence
de la lumière solaire.**

(Bulletin de l'Académie royale de Belgique, 3^e série, t. XXXIV, n^{os} 9-10, pp. 578-600, 1897.)

J'ai montré, il y a déjà longtemps (*), que les diverses teintes des eaux des lacs et des mers pouvaient avoir pour cause la présence de particules solides, incolores par elles-mêmes, mais de dimensions si petites qu'elles ne se déposent pour ainsi dire plus par le repos. Suspendues dans l'eau, comme un fin brouillard se tient dans l'air, elles constituent un milieu trouble, particulier, doué de la propriété d'offrir moins de résistance au passage des rayons lumineux peu réfrangibles. La lumière passant par un tel milieu aura donc une teinte jaune-orange plus ou moins pure qui, par sa combinaison avec la couleur bleue propre à l'eau pure, produira pour notre œil une couleur verdâtre dont la nuance dépendra de l'intensité relative du trouble.

Cette explication a l'avantage de rendre compte aussi des phénomènes d'illumination des eaux de la nature. En effet, si l'eau était absolument limpide, elle serait un milieu optiquement vide, c'est-à-dire incapable de diffuser la lumière incidente; en un mot, elle nous paraîtrait sombre, noire même, dans les régions assez profondes pour que le fond ne se trouve pas éclairé.

(*) Bulletin de l'Académie royale de Belgique, 3^e série, t. V, pp. 55-84, 1883, et t. XII, pp. 814-857, 1886.

Plus tard, j'ai montré que les courants de convection calorique pouvaient aussi jouer un rôle dans le phénomène de l'illumination (*). Enfin, les sels incolores dissous dans l'eau de la mer opposent, de leur côté, au passage de la lumière une résistance qui paraît être en relation avec leur degré d'ionisation, c'est-à-dire de dissociation électrolytique (**).

On le voit, le résultat de ces expériences offre ceci de particulier qu'il dispense de recourir à des substances colorées pour expliquer les teintes si variées des eaux de la nature. Cette simplification est nécessaire dans certains cas, car, comme je l'ai fait remarquer dans mon premier travail, il est des eaux vertes dans lesquelles l'analyse chimique a été impuissante à déceler une proportion de substances naturellement jaunes ou brunes, suffisante pour exercer une influence sensible. Mais il n'est pas moins vrai que, dans un grand nombre de cas, les substances colorées contenues dans l'eau pourront jouer un rôle prépondérant, au point qu'on sera porté à leur attribuer surtout, sinon exclusivement, la cause de la teinte verte ou jaunâtre de certaines eaux.

Les substances colorées en jaune ou en brun qui se rencontrent le plus fréquemment dans nos eaux sont les combinaisons ferriques et les matières humiques. C'est à l'aide de ces dernières surtout que Wittstein s'est expliqué (***) la diversité de couleur des lacs et des rivières. Je me propose, dans ce travail, d'examiner quelle proportion de ces substances colorées l'eau doit renfermer pour que leur influence l'emporte dans le phénomène de la coloration.

Cet article se divisera donc en trois parties. La première comprendra les essais faits au moyen des combinaisons ferriques; la deuxième, les essais exécutés à l'aide des matières humiques, et la troisième, le résultat obtenu par l'emploi simultané de ces matières. A ce propos, je dirai dès maintenant que j'ai constaté l'incompatibilité des matières humiques et des composés ferriques, surtout à la lumière. Si une eau reçoit, par suite de circonstances particulières, à la fois des matières humiques et des composés ferriques, il se pro-

(*) Bulletin de l'Académie royale de Belgique, 3^e série, t. XXXI, pp. 94-110, 1896.

(**) Ibidem, t. XXXI, pp. 640-654, 1896.

(***) Vierteljahresschrift für prakt. Pharm., t. X, p. 342, 1861.

duit aussitôt un travail d'élimination qui ne cesse que par la précipitation ou la destruction totale de l'une des substances antagonistes. Dans la plupart des cas même, celles-ci succombent toutes deux dans la lutte, de sorte que l'eau demeure épurée au point où nous la trouvons dans les grands lacs et dans l'océan. La troisième partie de cette étude traitera donc plutôt de l'élimination des matières colorées que de leur action collective.

I. — DE L'INFLUENCE DES COMPOSÉS FERRIQUES.

Il résulte de l'ensemble des études qui ont été faites sur les solutions des sels ferriques, que ceux-ci sont totalement dissociés à l'état d'acide et d'hydrate de fer colloïdal dès que la solution est tellement étendue que sa coloration soit à peine sensible sur une épaisseur d'une vingtaine de centimètres (*).

Le composé ferrique qui se rencontre dissous dans les eaux limpides naturelles doit donc être de l'hydrate colloïdal. Pour reproduire cet état, il importe peu que l'on ajoute l'un ou l'autre sel ferrique à l'eau destinée à l'examen, pourvu que l'acide d'où dérive le sel ne soit pas lui-même coloré : chlorure, azotate, sulfate ou silicate ferrique dégagant chacun de l'hydrate colloïdal dans la solution. En conséquence de cette remarque, je me suis borné à faire usage, dans mes essais, du sel que l'on peut préparer le plus commodément à un titre déterminé : le chlorure ferrique.

La question à résoudre était celle de savoir quelle proportion d'hydrate ferrique colloïdal l'eau pure, bleue, peut contenir sans préjudice sensible pour sa couleur, et pour quelle proportion l'eau devient nettement verte et nettement jaune.

A cette fin, j'ai dissous d'abord 0^{gr}700 de fer pur dans l'eau régale. Ce poids de métal équivaut à 1 gramme de Fe₂O₃ ou 1^{gr}557 d'hydrate Fe₂(H)₆. Après dessiccation complète du produit au bain-marie, je l'ai dissous dans 1 litre d'eau pure, distillée dans un appareil de platine. J'ai donc eu de la sorte une solution jaune-brun au titre de 1 ‰. Elle a été diluée ensuite de plus en plus et examinée, après

(*) Voir mon article : Sur l'hydrolyse du chlorure ferrique. (Bull. de l'Acad. roy. de Belgique, 3^e série, t. XXXIV, n^o 8, pp. 255 268, 1897.)

chaque degré de dilution, dans un tube de 5 mètres de long. Voici le résultat des observations :

Titre de la solution.	Couleur.
1 pour 10,000 . . .	Brun acajou, sombre.
1 — 100,000 . . .	Jaune foncé.
1 — 1,000,000 . . .	Jaune.
1 — 2,000,000 . . .	Jaune d'or.
1 — 4,000,000 . . .	Jaune avec pointe de vert.
1 — 6,000,000 . . .	Plus jaune que verte.
1 — 8,000,000 . . .	Vert d'herbe.
1 — 10,000,000 . . .	Vert avec une pointe de bleu.
1 — 12,000,000 . . .	Vert plus bleu.
1 — 18,000,000 . . .	Bleu verdâtre.
1 — 20,000,000 . . .	Bleu avec pointe de vert.
1 — 24,000,000 . . .	Bleu comme l'eau pure.

On le voit, pour que le bleu de l'eau pure ne se trouve pas entamé par la présence du composé ferrique, il faut que celui-ci se trouve dispersé dans vingt-quatre millions de fois son poids d'eau.

Ce résultat conduit à une conséquence inattendue. Pour la saisir, voyons quelle proportion de composés ferriques renferment en général les eaux naturelles. Je ne ferai état que des analyses qui méritent toute confiance; elles ne sont pas nombreuses.

M. le Prof^r Chuard, de Lausanne, a bien voulu procéder à un dosage du fer contenu dans le lac Léman, à la suite d'une demande que j'avais adressée, à ce sujet, à M. le Prof^r Forel. Il me sera permis de lui réitérer mes remerciements pour son obligeance.

En opérant sur 14 litres d'eau, M. Chuard a trouvé que le Léman renferme 0^{gr}00033 d'oxyde ferrique Fe₂O₃ par litre, soit 1 gramme d'oxyde ferrique pour 3030 litres, ou 1 d'oxyde ferrique pour 3030305 d'eau. Or, d'après le tableau précédent, de l'eau chargée de cette proportion de fer est jaune et non bleue comme le Léman. Pour contrôler le fait, j'ai préparé une solution au titre exact de 0^{gr}00033 de Fe₂O₃ par litre, et j'ai pu constater qu'en effet elle est jaune, sans trace de bleu.

D'autre part, l'eau de la Meuse est verte quand, à la suite d'un temps sec de longue durée, elle est arrivée à sa plus grande limpi-

dité. Or j'ai fait, en 1883-1884, en collaboration avec M. le Dr E. Prost (*), chaque jour, une analyse de l'eau de ce fleuve; je déduis de ces recherches, comme moyenne de toute une année, que l'eau filtrée de la Meuse renferme 0^{gr}0007051 de Fe₂O₃ par litre (soit donc 2.15 fois plus que le lac Léman) ou 1 d'oxyde ferrique pour environ 450000 d'eau. Une telle solution est nettement *jaune* et non verte, d'après le tableau précédent.

Si l'on passe aux analyses qui ont été faites à l'aide d'autres eaux naturelles, analyses qui paraissent avoir été exécutées dans de bonnes conditions, on formera un tableau que je crois utile de reproduire ici, au regard de l'importance que me paraît avoir, pour l'hydrologie, le fait que je signale.

Eaux.	Proportion de Fe ₂ O ₃ dans 1 litre.	Observateurs.
Mer Baltique	0,00085	C. SCHMIDT (<i>Jahresbericht</i> , 1877, p. 1370).
Mer Blanche	0,00143	
Océan Glacial	0 00143	
Océan Atlantique	0 00143	
Océan Indien	0,00214	
Mer Rouge	0,00314	
Mer Caspienne	0,00071	
Mer à Nice	0,00700	BOUSSINGAULT (<i>Compt. rend.</i> , 74, p. 1353).
Seine	0 00040	
Marne	0 00150	
Puits de Grenelle	0,00160	
Rhin	0,00012	H. VOHL (<i>Dingl. J.</i> , 199, p. 311).
Moldau (Prague)	0,0024	STOBBA (<i>Jahresbericht</i> , 1873, p. 1233).
Danube	0,00027	WOLFFBAUER (<i>Monatsh. f. Chemie</i> , 4, p. 417).
Lac de Gmunden	0,00100	GODEFFROY (<i>Jahresbericht</i> 1882, p. 1623).
Lac bleu de Kukuror (Thibet)	0,00170	C. SCHMIDT (<i>Jahresbericht</i> , 1877, p. 1370).

On voit, d'après l'échelle des couleurs des solutions ferriques, que la proportion d'oxyde ferrique est telle, dans chacune de ces eaux,

(*) *Annales de la Société géologique de Belgique*, t. XI, 1884.

qu'aucune, pour ainsi dire, ne peut être ni bleue, ni même verte : seule l'eau du Rhin renferme assez peu de fer pour ne pas se trouver trop en désaccord avec la couleur de ce fleuve. En revanche, s'il n'y a pas d'erreur dans l'analyse de l'eau de la mer à Nice, il y aurait 1 d'oxyde ferrique dans 150000 parties d'eau (nombres ronds), car

$$\frac{1000}{0,007} = 142,859;$$

à ce compte, la Méditerranée serait jaune brunâtre au lieu d'être bleue.

Il paraît donc certain que dans les eaux de la nature, le fer ne se trouve pas à l'état de combinaison ferrique formant une solution physiquement homogène, comme celles que nous préparons dans les laboratoires. Nous trouverons la solution du problème dans la troisième partie de ce travail, où nous verrons qu'une partie des matières humiques forme, avec l'hydrate de fer colloïdal, une *combinaison insoluble* qui va s'éliminant, tandis qu'une autre partie des matières humiques se précipite à la suite d'une *oxydation* causée par le composé ferrique, lequel passe alors à l'état *ferreux*, d'un pouvoir colorant vert, sans importance ici.

II. — DE L'INFLUENCE DES MATIÈRES HUMIQUES.

Pour me procurer des matières humiques convenables, j'ai puisé de l'eau noire des tourbières du plateau de la *Baraque Michel*. c'est le plateau le plus élevé, comme on sait, de la Belgique. Je pouvais être certain de recueillir, de cette manière, de l'eau non souillée par des produits industriels ou autres, et ne renfermant véritablement que les composés solubles, brun-noir de la tourbe. Il y a donc toute apparence que la matière dont j'ai fait usage se rapproche beaucoup, sinon tout à fait, des substances humiques que l'on peut rencontrer dans les eaux naturelles, dites pures.

De fait, l'eau que j'ai puisée était noire comme de l'encre par réflexion sur place, mais brune comme du café léger par transparence sous une épaisseur de 20 centimètres. Elle s'est laissée filtrer sur un filtre de papier, bien qu'avec grande lenteur; ceci prouve que la matière brune n'est pas en solution parfaite. Sa densité était

de 0,99885 à 25°. Comme à cette température l'eau pure a une densité de 0,99759, l'eau de tourbe était donc

$$\frac{0,99885}{0,99759} = 1,0012 \text{ fois plus dense.}$$

Au spectroscope, elle donne un spectre sombre, continu, dans lequel on voit seulement le rouge et le vert, pas de bleu et presque pas de jaune.

Elle a une faible réaction acide.

Évaporée dans une capsule de platine, elle a laissé un résidu noir de 0^{gr}1520 par litre. Après destruction des matières carbonées par la calcination à l'air libre, le résidu a pesé 0^{gr}0238; il y a donc :

$$0,1520 - 0,0238 = 0^{\text{gr}}1282$$

de matières organiques combustibles par litre d'eau. On remarquera que la faible proportion des matières minérales (0,0238 par litre) dénote une eau qui n'a guère circulé sur le sol : c'est en somme de l'eau pluviale filtrée lentement à travers une couche de tourbe.

A l'aide de cette eau de tourbière, j'ai déterminé l'influence des matières humiques sur la couleur de l'eau pure. A cet effet, j'ai préparé des mélanges de composition connue avec de l'eau distillée dans un appareil de platine, et je les ai examinés dans le tube de 5 mètres comparativement à de l'eau pure. Le titre des matières humiques exprime, d'après l'analyse précédente, le *poids total de matières combustibles* contenues dans un volume donné d'eau; il n'a donc qu'une signification indicative. Le tableau suivant résume les résultats obtenus :

Titre (1 en poids de matières humiques).		Couleur.
1 pour	500,000 d'eau	Jaune-brun.
1 —	1,000,000 —	Jaune.
1 —	10,000,000 —	Vert jaunâtre.
1 —	20,000,000 —	Vert.
1 —	30,000,000 —	Vert bleuâtre.
1 —	40,000,000 —	Bleu verdâtre.
1 —	50,000,000 —	Bleu.

Ce tableau démontre l'extrême pouvoir colorant des matières humiques. Elles exercent sur la couleur de l'eau une influence que l'on peut estimer au double de celle des composés ferriques, si l'on compare des *poids égaux* de matière. Devant ce résultat, on comprend aisément les difficultés que l'on a à surmonter pour préparer, dans un laboratoire, de l'eau véritablement *bleue*, c'est-à-dire *pure*, ne contenant même pas un cinquante-millionième de matières organiques.

La comparaison de ces résultats avec ce que nous donnent les eaux naturelles sera bien incomplète, car on ne possède pas encore de dosage des matières humiques. Bien plus, les *matières organiques* des eaux ont été le plus souvent évaluées par la *réduction du permanganate de potassium*. Cette méthode ne fournit que des données relatives, qui ne pourraient être utilisées que si l'eau de tourbière qui a servi ici avait été analysée de même par les mêmes opérateurs.

Force nous est donc de restreindre notre comparaison à l'eau de la Meuse, pour laquelle j'ai opéré un dosage des matières organiques par combustion, comme pour l'eau de tourbière.

Or, 1 litre d'eau de Meuse filtrée donne, en moyenne, 0^{gr}112 de *matières combustibles*; donc 1 partie, en poids, de matières combustibles se trouve dans

$$\frac{1000}{0,112} = 8928,$$

c'est-à-dire dans 9000 parties d'eau.

La conclusion est évidente : si les matières combustibles de l'eau de la Meuse étaient des matières humiques, brunes, solubles, comme celles de l'eau de tourbière, le fleuve nous paraîtrait un fleuve d'encre; au moins cela ressort-il du tableau précédent.

En somme, les matières organiques des eaux ne peuvent pas plus être simplement des *matières humiques dissoutes* que les composés ferriques ne peuvent se trouver à l'état de dissolution physique. Leur proportion est plus de mille fois celle qui serait compatible avec la teinte de l'eau.

Nous allons voir, à présent, comment les choses s'arrangent quand on fait une reproduction plus complète d'une eau naturelle, c'est-à-dire quand on réunit le composé ferrique avec les matières humiques.

III. — DE L'ÉLIMINATION RÉCIPROQUE DES COMPOSÉS FERRIQUES ET DES MATIÈRES HUMIQUES.

Ensuite des résultats précédents, on doit s'attendre à obtenir un liquide d'un brun très sombre en réunissant le composé ferrique et les matières humiques dans un même volume d'eau. L'expérience fait voir que l'effet est complètement opposé aux prévisions : loin d'obtenir un liquide plus sombre, on constate un éclaircissement de l'eau après un temps d'autant moins long que la matière se trouve sous l'action d'une lumière plus intense. Le travail de clarification est donc dû à des influences physiques et chimiques. Pour démêler le phénomène, il est nécessaire de procéder par examens simples, successifs. Après avoir constaté, par des expériences préliminaires, le fait inattendu que je viens de rapporter, j'ai procédé à des observations plus précises, dont voici la relation.

A. — Réaction de l'oxyde ferrique avec les matières humiques.

Un litre d'eau de tourbière (voir la composition plus haut) a reçu 5 centimètres cubes d'une solution neutre de chlorure ferrique au titre de seize parties de sel sur cent parties d'eau. Cette proportion donne, en poids, environ trois fois autant d'oxyde ferrique que l'eau contenait de matières humiques.

La solution a été abandonnée au soleil. Après une heure et demie environ, la *coagulation* des matières humiques a été évidente. Des flocons noirs s'étaient formés et, après quatre heures, l'eau était clarifiée sur les trois quarts de sa hauteur, le dépôt descendant de plus en plus lentement à mesure de son rassemblement.

Le liquide clair ne renfermait presque plus de fer. Celui-ci ne se trouvait plus à l'état *ferrique*, mais à l'état *ferreux*, car une solution de ferricyanure, employée en quantité équivalente, marquait *en bleu* avec ce liquide, sous grande épaisseur (2 mètres), tandis qu'elle marquait *en brun* avec une solution de chlorure ferrique au même titre, mais n'ayant pas été au contact des matières humiques.

Je n'ai procédé qu'à un examen qualitatif du liquide, la proportion de composés ferreux et ferriques étant trop faible pour permettre d'arriver à un résultat quantitatif exact.

Il est donc prouvé que l'oxyde (ou l'hydrate) ferrique est réduit par les matières humiques et se combine en partie avec elles pour former un composé insoluble.

B. — Influence de la proportion de composés ferriques.

Pour vérifier si la *coagulation* des matières humiques est activée par la présence d'une quantité plus grande de fer, j'ai ajouté à de l'eau de tourbière une proportion de solution de chlorure ferrique six et trente fois plus forte que dans le cas précédent.

A ma grande surprise, je dois le dire, la coagulation a été *ralentie* et non activée. Ce n'est que le lendemain que l'eau chargée six fois autant que celle du paragraphe A accusait un développement de flocons; quant à l'eau chargée trente fois autant, elle est demeurée dans son premier état. Toutefois les solutions étaient passées à l'état *ferreux*; mais la plus chargée en fer était beaucoup moins réduite, toute proportion gardée.

Cette expérience prouve qu'un excès de composé ferrique nuit à la précipitation des matières humiques. Sans doute la solution de chlorure ferrique n'agit-elle que par la partie hydrolysée à l'état d'oxyde. Ce serait cet oxyde qui *oxyderait* la matière organique et qui se combinerait avec les substances humiques qui ont, comme on sait, une fonction acide faible. Les travaux de Antony et Giglio (*) ont établi que la décomposition du chlorure ferrique en hydrate colloïdal et en acide chlorhydrique est complète pour une dilution de 0.00085 %. On remarquera que cette dilution est précisément de l'ordre du titre en fer des eaux naturelles. Il résulte de là que la précipitation des *humates de fer*, c'est-à-dire la clarification de l'eau, marchera plus rapidement dans les eaux peu ferrugineuses, d'autant que ce sont aussi celles-là qui permettront à la lumière de les pénétrer le plus profondément.

Les eaux d'un fleuve à clarification lente se dépouilleront donc rapidement après qu'elles se seront jetées dans un lac ou dans une mer limpide. Ne serait-ce pas pour ce motif que les fleuves, même les plus chargés de composés colorés, n'altèrent pas l'eau de la mer bien loin de leur embouchure?

(*) *Chemiker Zeitung*, Repertorium, p. 325, 1895.

Sterry Hunt (*) a déjà fait observer que l'eau du Mississipi, qui tient 1 à 2 millièmes de substances en suspension, se clarifie en douze à dix-huit heures par sa dilution avec l'eau de mer. Hunt trouve là la raison du dépôt de limon à l'embouchure de ce fleuve dans le golfe du Mexique. Si, à la vérité, la précipitation peut être facilitée aussi par l'action des sels de la mer, on reconnaîtra, je pense, qu'elle n'est pas la conséquence exclusive du sel marin. Des recherches non encore terminées m'ont prouvé que le sel marin n'a pas toujours un rôle *accélérateur*, mais qu'il contrarie le dépôt de certaines matières, notamment de la *silice* et des *matières humiques*. Je reviendrai d'ailleurs sur ce point dans un article à venir.

C. — *Limite de l'action des composés ferriques.*

En vue de contrôler l'exactitude des conclusions précédentes, j'ai cherché si l'on peut constater une limite de concentration au-dessous de laquelle les composés ferriques cessent d'agir. A cet effet, au lieu d'opérer avec des solutions plus concentrées, j'ai diminué, au contraire, de plus en plus la proportion de fer. Pour abrégier, je ne mentionnerai que le résultat final.

Si l'eau de tourbe renferme seulement un poids d'oxyde ferrique égal au dixième du poids des matières humiques, la précipitation est très lente et elle n'est que partielle : le liquide demeure trouble.

Ajoute-t-on alors un *second dixième* d'oxyde ferrique (sous forme de FeCl_3 dissous), la descente des matières humiques commence après quelques instants et le liquide devient limpide.

L'oxyde de fer peut donc précipiter un peu moins de dix fois son poids de matières humiques.

D. — *Les matières humiques précipitent totalement l'hydrate ferrique.*

Puisqu'il y a une limite à l'action des composés ferriques, il est naturel d'examiner ce qui se passera quand dans une eau les composés humiques l'emportent sur les ferriques, et réciproquement.

Pour rendre l'examen plus commode et plus sûr, j'ai concentré

au bain-marie de l'eau de tourbe. A l'analyse, 100 centimètres cubes du liquide concentré ont donné $0^{\text{sr}}150$ de matières organiques.

Cela étant fait, j'ai ajouté à $\frac{1}{4}$ de litre d'eau de tourbe concentrée 5 centimètres cubes d'une solution de chlorure ferrique au titre de 1.6 %. Le liquide s'est rapidement clarifié. Le surlendemain, le liquide limpide, mais encore trouble sous grande épaisseur, *ne contenait plus une trace de fer décelable à l'aide de sulfure d'ammonium*, même en observant à l'aide d'un tube de 2 mètres.

Une solution *témoin* de 5 centimètres cubes de chlorure ferrique, au même titre, dans de l'eau pure, a marqué d'une manière manifeste avec le sulfure d'ammonium.

Les matières humiques précipitent donc totalement les sels ferriques en solution étendue.

E. — *L'hydrate ferrique ne précipite pas totalement les matières humiques en l'absence de la lumière.*

Pour vérifier ce fait, réciproque du précédent, j'ai préparé un filtre d'hydrate ferrique pur, en étalant le précipité en couche de 5 centimètres de haut environ sur un filtre de papier soutenu, dans un cylindre de verre, par un disque de porcelaine perforé.

Le soir, en l'absence de lumière, j'ai filtré sur cet hydrate plus d'un litre d'eau de tourbe brune. Le filtrat était tout à fait décoloré et paraissait limpide sous faible épaisseur, mais, examiné dans le tube de 5 mètres, il n'était pas bleu, il était vert jaunâtre. La coloration pouvant être attribuée aussi bien à la présence d'hydrate ferrique entraîné qu'à celle de matières humiques non retenues par le filtre, j'ai évaporé le liquide à sec, au bain-marie, dans une capsule de platine. Le résidu *a charbonné* et brûlé presque sans résidu quand je l'ai calciné. Il contenait donc des matières humiques. Le faible résidu de la calcination contenait, de son côté, une minime trace d'oxyde de fer.

Par conséquent, en l'absence de la lumière, l'élimination des matières humiques n'est pas complète.

J'ai procédé ensuite à la filtration, dans les mêmes conditions, d'une nouvelle portion d'eau de tourbière. Cette fois, le filtrat a reçu quelques gouttes de chlorure ferrique et il a été exposé à la lumière pendant dix jours (du 3 au 13 septembre). Il a été traité alors, dans

(*) *Chem. News*, t. XXX, p. 97.

la cucurbite de l'alambic en platine (*), par un peu d'ammoniaque pour précipiter l'hydrate ferrique en excès et il a été maintenu au bain-marie jusqu'au rassemblement complet de l'hydrate ferrique. Après décantation, l'eau a été chauffée une deuxième fois et abandonnée au repos pendant quelques jours pour m'assurer si tout l'hydrate ferrique était bien déposé. Examinée alors dans le tube de 5 mètres, elle était *vert bleuâtre*. Par évaporation à sec, j'ai encore constaté la présence d'un peu de matières organiques.

Si l'élimination des dernières traces de matières organiques n'a pas été absolue, il n'est pas moins vrai que l'exposition de l'eau à la lumière, en présence d'un composé ferrique, en a diminué la proportion au point de faire virer la couleur du *vert jaunâtre* au *vert bleuâtre*.

L'action de l'hydrate ferrique paraît donc s'exercer en deux phases : dans la première se produit la coagulation de la partie colloïdale, gélatineuse, des matières humiques ; l'intervention de la lumière n'est pas indispensable alors ; dans la seconde, au contraire, les matières humiques restantes sont oxydées sous l'influence de la lumière et, perdant probablement de leur hydrogène, elles s'acheminent vers les substances noires, insolubles, que l'on rencontre si souvent dans la nature, notamment dans les combustibles minéraux.

F. — *L'oxyde ferrique agit parce qu'il oxyde.*

Dans le paragraphe A, j'ai montré qu'un composé ferrique est réduit à l'état ferreux par les matières humiques, avec la plus grande facilité, sous l'action de la lumière. Les matières humiques s'oxydent donc nécessairement, mais il ne résulte pas encore de là que cette oxydation soit, comme je l'ai dit, cause de leur insolubilisation, celle-ci pouvant être attribuée plutôt à la formation des humates ferriques ou ferreux. Pour vérifier le fait, j'ai soumis l'eau de tourbe à l'oxydation en l'absence d'une base capable de former un humate.

A cet effet, j'ai additionné de l'eau de tourbe de quelques centimètres cubes d'une solution de peroxyde d'hydrogène *distillée*, au

(*) Si l'on opère dans un vase en verre, l'eau se charge de silice empruntée au verre, à la faveur de l'ammoniaque, et ne redevient jamais limpide.

titre de 10 % environ, et je l'ai exposée à la lumière en plaçant, comme témoin, un même volume d'eau de tourbe additionnée d'eau pure.

La clarification de la portion chargée de peroxyde d'hydrogène ne s'est pas fait attendre. Le lendemain déjà, le liquide était presque limpide. Après dix jours, il l'était devenu tout à fait. Sa couleur (sur 2 mètres) était cependant vert jaunâtre. Alors il a reçu encore quelques centimètres cubes de H_2O_2 et, après dix jours, *l'eau était redevenue presque bleue*.

Cette expérience démontre bien, je crois, l'effet de l'oxygène et de la lumière sur les eaux naturelles. Si l'oxydation des matières humiques se faisait exclusivement à l'aide de l'eau oxygénée, elle serait bien lente, car les pluies n'apportent avec elles que des traces de ce composé. Mais le grand véhicule de l'oxygène, ce sont les composés ferriques, parce que, s'ils sont réduits par les matières organiques, ils retrouvent dans l'air et dans l'eau elle-même de l'oxygène dissous, avec lequel ils repassent à leur première formation pour recommencer un nouveau cycle d'opérations.

G. — *L'élimination des matières humiques se fait aussi, mais moins complètement, sous l'action d'oxydes autres que l'oxyde ferrique.*

Il importait de s'assurer si, dans le phénomène de la formation des humates insolubles, l'oxyde ferrique a une action *spécifique*, ou s'il peut être remplacé par d'autres bases.

J'ai examiné à ce point de vue l'*alumine*, qui accompagne presque toujours l'oxyde ferrique dans la nature, puis la *chaux*, la *baryte* et l'*hydrate de cuivre*.

L'alumine employée à dose équivalente à l'oxyde ferrique coagule les matières humiques, *mais moins vite et jamais totalement*, sans doute parce que cette base ne peut servir de véhicule à l'oxygène.

La chaux et la baryte agissent aussi, mais avec des intensités différentes. L'eau de tourbe chargée de baryte jusqu'à réaction alcaline naissante était clarifiée le lendemain, tandis que l'essai à la chaux ne l'était pas encore.

L'hydrate de cuivre produit un effet comparable à celui de l'alumine.

RÉSUMÉ ET CONCLUSIONS GÉNÉRALES.

Les expériences précédentes montrent que si les eaux de la nature renfermaient leurs matières organiques à l'état de *substances humiques dissoutes* et leur fer à l'état de *composés ferriques*, elles seraient toutes d'un brun plus ou moins foncé et sans transparence. Dans ces conditions, nous n'eussions jamais connu le bleu de la Méditerranée ni l'azur de l'Océan.

Mais, sitôt au contact, les matières humiques et les composés ferriques commencent un travail d'élimination. Avec l'aide de la lumière solaire, les matières organiques réduisent partiellement les composés ferriques et les convertissent en dérivés ferreux verts, mais dont le pouvoir colorant est sans importance comparé à celui des composés ferriques. Sous l'action de l'oxygène qu'elles ont absorbé, les matières humiques ont acquis, sans doute, un caractère acide plus marqué : elles forment alors plus facilement des sels avec les bases à leur portée (oxydes de fer, d'alumine, etc.) et se déposent lentement, grâce à l'insolubilité de ces sels. Les composés *ferreux* demeurés en solution s'oxydent ensuite au contact de l'oxygène de l'air ou de l'oxygène dissous dans l'eau; ils repassent donc à l'état *ferrique* et sont de nouveau en activité vis-à-vis des matières organiques non encore précipitées.

En un mot, les composés ferriques fonctionnent dans les eaux de la nature d'une manière analogue à l'hémoglobine dans le sang des animaux. Celle-ci est regardée comme le véhicule de l'oxygène; elle s'en approvisionne dans les poumons et le transporte dans l'organisme. Les matières organiques des eaux sont donc plongées dans un milieu qui les brûle, comme le corps des animaux est irrigué par un liquide oxydant.

De ce jeu des composés ferriques et des matières organiques, sous l'influence de la lumière, il résulte un état d'équilibre apparent entre l'oxygène de l'air et les composés ferreux.

Si l'intensité de la lumière devient plus forte, la proportion de l'état ferrique diminuera, puisque l'activité de l'oxydation des matières organiques sera plus grande; l'eau, plus appauvrie alors en composés jaunes ou bruns, devra prendre des tons bleus de plus en plus prononcés. Si, au contraire, l'intensité de la lumière faiblit, le

travail d'élimination se ralentira et, l'arrivée des matières ne diminuant pas pour ce motif, l'eau devra prendre des tons de plus en plus verts et même jaunes.

On s'explique donc aisément pourquoi les eaux les plus ensoleillées sont aussi généralement les plus bleues.

Si la proportion de fer est très faible relativement à celle des matières humiques, il est évident que celles-ci seront éliminées avec une lenteur qui peut devenir extrême; elles communiqueront alors leur teinte brune, noire même, au milieu dans lequel elles se trouvent. Les eaux noires des régions équatoriales de l'Amérique du Sud contiennent, d'après A. Muntz et V. Marcano (*), 0^{re}028 d'*acides humiques libres* par litre, c'est-à-dire seulement quatre, cinq fois moins que l'eau de tourbière *noire* que j'ai puisée sur le plateau de la Baraque Michel, en Belgique. Wittstein fait déjà remarquer dans son travail sur la couleur de l'eau (**) que les eaux brunées de la Bavière sont remarquables par leur *douceur* : elles ne renferment presque pas de matières minérales.

Mais si la proportion de fer est relativement notable, le contraire se produira, c'est-à-dire l'élimination totale, ou peu s'en faut, des matières organiques. A. Almen (***) appelle, à cet égard, l'attention sur la pureté de l'eau des grands lacs de la Suède : le Wettern See serait même presque exempt de matières organiques.

En dehors de ces cas extrêmes, on a le plus généralement celui où les eaux qui ont passé sur le sol renferment le fer et les matières organiques en proportion qu'on peut qualifier d'*ordinaire*. Alors, si l'on met hors de cause le cas où elles seraient manifestement troubles, ces eaux représentent un milieu *vert sombre*, comme celui de nos fleuves en général, la Meuse par exemple, milieu caractérisé par l'absence de *profondeur* de la coloration, l'eau elle-même manquant de cette transparence que l'on constate dans les lacs ou dans l'océan. Tel serait donc l'effet produit par la présence simultanée du fer et des matières organiques.

Mais à mesure que le fleuve déroule ses eaux au soleil, le travail

(*) *Comptes rendus*, t. CVII, p. 231.

(**) *Vierteljahresschrift für prakt. Pharm.*, t. X, p. 346.

(***) *Berichte der d. chem. Gesellsch.*, t. IV, p. 750, 1874.

d'épuration s'achève. Si le cours est assez long, il pourra être même terminé avant le retour des eaux à la mer. C'est ce qui arrive pour le Nil; ses eaux sont vertes vers les régions supérieures, à l'époque des basses eaux bien entendu, tandis qu'elles deviennent de plus en plus bleues à mesure qu'elles s'approchent de l'embouchure. On remarquera que dans le cas de ce fleuve il faut exclure la supposition d'un afflux d'eaux étrangères pour expliquer le changement de coloration. C'est l'eau du Nil elle-même qui change de composition à mesure qu'elle s'écoule.

Ainsi s'expliquent les tons bleus plus foncés de la haute mer et, en général, des grandes masses d'eau, alors que la composition élémentaire de ces eaux ne permet de saisir aucune différence notable.

La facilité de la combinaison des matières humiques avec l'oxyde de fer nous fait comprendre aussi pourquoi les dépôts ferrugineux minéraux sont toujours chargés de matières organiques. Les *limonites des prairies* et les *ocres* ont même été recommandés pour la préparation des composés humiques.