

Sur la cause de la fétidité de certains calcaires.

(Annales de la Société géologique de Belgique, BULLETIN, t. XVI, 1889.)

Les calcaires ont fait l'objet d'un nombre considérable de travaux chimiques. On possède aujourd'hui l'analyse de certaines échantillons de toute origine. Nos renseignements sur la proportion plus ou moins grande de matières étrangères qui accompagnent le carbonate de calcium dans ses diverses formations géologiques sont donc assez complets. Nous savons pourquoi les uns se distinguent des autres tant pour la couleur et la dureté que par d'autres propriétés. Toutefois, il reste certains points sur lesquels l'état de nos connaissances n'est pas bien satisfaisant. Ainsi, par exemple, la raison de la fétidité des calcaires nous est à peu près inconnue, ou tout au moins ne se dégage-t-elle pas d'une manière évidente et certaine des analyses chimiques exécutées jusqu'à ce jour. On peut même dire plus : elle n'a jamais fait l'objet d'une recherche spéciale ; ce qu'on en trouve dans les écrits des géologues et des chimistes est plutôt l'expression d'une opinion à laquelle une base solide fait encore défaut.

Certains géologues attribuent la fétidité des calcaires à la présence de matières bitumineuses, d'autres, à la présence de sulfures ou d'acide sulfhydrique. On s'explique facilement cette opinion, surtout la première. Il existe, en effet, des calcaires, ou des dolomites, chargés de quantités notables de matières bitumineuses (asphalte ou pétrole) qui dégagent une odeur très mauvaise quand on les brise. On peut citer la *dolomite de Brazza*, en Dalmatie, qui renferme au delà de 7 % de bitume, le calcaire du Val de Traver, en Suisse, le calcaire de Hall, en Tyrol, dans lequel les matières bitumineuses sont en quantité telle que cette roche est employée, au lieu d'asphalte, pour la confection des trottoirs et des couvertures étanches.

Mais il est à remarquer que l'intensité de la fétidité du calcaire

n'est pas en rapport avec l'abondance des matières bitumineuses. Les calcaires les plus bitumineux n'ont pas l'odeur la plus forte. Bien mieux, certains calcaires assez peu foncés en couleur pour que la quantité de matières carbonées qu'ils contiennent soit presque inappréciable, dégagent pourtant une odeur insupportable.

Il paraît donc que la fétidité des calcaires ne doit pas être imputée directement aux matières bitumineuses. Au surplus, avant de considérer la question comme résolue, il conviendrait de s'assurer si les bitumes des calcaires sont fétides *par eux-mêmes*, d'autant plus qu'on ne connaît pas un seul *hydrocarbure* dont l'odeur rappelle celle des calcaires ; on est donc obligé d'admettre que les bitumes des calcaires ne sont pas véritablement la substance fétide, mais qu'ils la contiennent. C'est un déplacement de la question et non une solution.

Au sujet de la seconde opinion, savoir celle qui attribue la fétidité du calcaire à l'acide sulfhydrique, il y a lieu de remarquer que l'odeur de l'acide sulfhydrique, pour être désagréable, n'est pas cependant à confondre avec l'odeur des calcaires. S'il se dégage véritablement de l'acide sulfhydrique quand on pulvérise les calcaires, ce gaz doit encore être accompagné d'autre chose. La question est donc encore ouverte. D'ailleurs, cette dernière opinion ne se trouve exprimée, tant que je sache, que par d'Omalius d'Halloy et encore d'une manière dubitative (*).

J'ai essayé de résoudre la question à l'aide d'un examen chimique fait avec une quantité relativement grande de marbre noir de Golzinne que j'avais à ma disposition et j'ai pu m'assurer que la cause de la fétidité de la matière employée dans mes recherches n'était en aucune façon la présence de bitumes dans le marbre, mais bien celle d'une quantité très appréciable de *phosphamine* mélangée à de l'*acide sulfhydrique*.

Voici, en effet, la relation des opérations à la suite desquelles j'ai cru pouvoir conclure de la sorte.

On a dissous, dans l'acide chlorhydrique étendu, 1^{re} 4534 de marbre. Le gaz qui se dégageait avait une odeur écœurante. Il est resté un

(*) « Le calcaire fétide dégage par le frottement et par la percussion une odeur hépatique très prononcée qui est probablement due à l'acide sulfhydrique ». (*Précis de Géologie*, p. 185.)

résidu insoluble noir, qui, après avoir été lavé complètement et desséché à 120°, pesait 66^{gr}72; soit donc 4,49 % de la matière employée.

Par calcination, le résidu noir laissait 92,96 % de cendre de couleur rose très claire contenant :

Silice	59,4
Oxyde de fer et alumine	21,5
Chaux	6,2
Anhydride sulfurique	8,8
Anhydride phosphorique	1,2
Autres substances et perte.	2,9 (diff.)
	400,0

D'autre part, on a dosé les matières combustibles du résidu noir (carbone, soufre et hydrogène) en le brûlant dans un courant d'oxygène et recueillant les produits sur du chlorure de calcium et dans de la potasse. Le sulfite de potassium a été oxydé à l'état de sulfate au moyen du chlore, puis le soufre a été dosé à l'état de sulfate de baryum; on obtient :

Carbone	4,88 %
Soufre	3,06
Hydrogène	0,50

Mais il restait à savoir si l'hydrogène se trouvait combiné au carbone dans ce résidu noir ou s'il y figurait à l'état d'eau d'hydratation. Ce point avait son importance, car il fournissait un renseignement utile sur la nature de la matière carbonée du marbre noir. A cette fin, on a traité le résidu noir par de l'acide fluorhydrique, de manière à dissoudre les silicates aussi complètement que possible et de se débarrasser, de cette façon, des substances minérales qui pouvaient être plus ou moins hydratées. Ce traitement par l'acide fluorhydrique a duré plus d'une année, bien qu'on eût soin de remplacer fréquemment, surtout au début, l'acide fluorhydrique employé.

La matière carbonée non attaquée par l'acide fluorhydrique est d'une ténuité extrême; elle passe par les pores des filtres. On a dû la laver à fond, par décantation, au moyen d'eau pure.

Après dessiccation complète, on l'a introduite dans un tube en verre

dur et on l'a brûlée à l'aide d'oxygène. Les produits de la combustion passaient par un tube à chlorure de calcium taré. Celui-ci n'a pas augmenté de poids après la combustion de plusieurs grammes de matière carbonée. On doit donc conclure que cette matière carbonée est absolument exempte d'hydrogène et que, par conséquent, le marbre noir employé ne renferme pas de matières bitumineuses : sa coloration noire étant due exclusivement à du carbone.

Ce résultat ne permettait plus d'attribuer à des hydrocarbures la cause de la fétidité du marbre, à moins d'admettre que les hydrocarbures se seraient dégagés totalement pendant l'attaque du marbre par l'acide chlorhydrique, ce qui est peu vraisemblable.

La matière à odeur fétide ne se trouvant pas dans les résidus insolubles, dans les acides, il était tout indiqué de la chercher parmi les produits de la réaction.

On pouvait espérer la rencontrer dans la solution des chlorures de calcium, etc., peut-être à l'état de chlorhydrate d'une amine organique. Cependant, malgré tout le soin mis à déceler la présence d'un corps carboné, on n'a pu en constater la moindre trace. Le résultat ayant été négatif, je puis me dispenser d'entrer dans le détail des opérations exécutées.

Restait enfin à examiner le gaz lui-même, produit par l'attaque du marbre.

On a opéré sur 628^{gr}2 de marbre qu'on a soumis à l'action de l'acide chlorhydrique.

Le gaz dégagé traversait lentement de l'acide azotique pur chargé de brome, puis il était lavé à l'eau. Ce traitement lui fit perdre complètement sa fétidité. Il était donc évident que la substance fétide se trouvait retenue par l'acide azotique bromé.

Celui-ci a été évaporé au bain-marie et a laissé une petite quantité d'un liquide incolore qui n'était rien autre chose qu'un mélange d'acide phosphorique et d'acide sulfurique.

En effet, la liqueur molybdique a donné le précipité caractéristique de phosphomolybdate d'ammonium. Recueilli sur un filtre et lavé, ce précipité a été dissous dans l'ammoniaque et le liquide limpide traité par une solution de chlorure de magnésium. Il s'est formé le précipité de phosphate ammoniaco-magnésien qu'on a lavé, séché et pesé. On a obtenu :

0^{gr}0032 de Mg²P²O⁷.

Il résulte nécessairement de là que le gaz carbonique renfermait un produit volatil ou gazeux du phosphore, en un mot de la *phosphamine*.

Il est facile de calculer que la proportion pour cent de phosphore en état de donner la phosphamine dans l'attaque du marbre est 0,00047 % d'après le poids des matières employées.

En fait, dans un autre essai conduit de la même façon, on a dosé le soufre, entraîné à l'état d'acide sulfhydrique, où l'on a trouvé 0,00285, soit environ six fois autant que de phosphamine.

Pour lever tout doute au sujet de la présence de l'acide sulfhydrique, on a fait passer dans un dernier essai, le gaz par une solution ammoniacale de nitroprussiate de sodium et l'on a obtenu, dès le début, la coloration violette caractéristique des sulfures alcalins.

Enfin, à titre de *contre-épreuve*, on a préparé de l'anhydride carbonique pur et l'on y a fait passer quelques bulles d'un mélange de phosphamine et d'acide sulfhydrique afin de s'assurer de la possibilité de *reconstituer*, de cette façon, l'odeur fétide des calcaires. Le résultat a été frappant.

Ainsi donc, je le répète, la cause de la fétidité du marbre que j'ai examiné se trouve dans la présence d'une petite quantité de phosphamine et d'acide sulfhydrique qui deviennent libres soit par la pulvérisation, soit par la dissolution.

Il est bien entendu que le résultat que je signale ici n'est pas nécessairement *exclusif*. Si des calcaires déterminés renferment encore d'autres substances odorantes, celles-ci concourent, pour leur part, à donner à la masse son odeur caractéristique. Il serait même intéressant d'examiner aussi d'autres échantillons de calcaire, par exemple les *Stinkstein* de Segeberg dont l'odeur est très forte.

On doit se demander maintenant quelle peut être l'origine de la phosphamine dans le calcaire? Comme réponse à cette question, je me permettrai de présenter, à titre d'hypothèse plausible, que les phosphates contenus en plus ou moins grande quantité dans les roches calcareuses pourraient avoir subi une réduction jusqu'à l'état de phosphure de calcium par l'action des micro-organismes qui ont opéré la putréfaction des matières animales contenues, à l'origine, dans les débris des coquilles ou des coraux qui ont formé nos masses de calcaire. Ensuite, le phosphure de calcium aurait réagi à mesure de sa formation, avec l'eau chargée d'acide carbonique pour donner du

carbonate de calcium et de la phosphamine. Dans le cas où le terrain serait resté perméable au gaz, la phosphamine se serait dégagée, ou brûlée de nouveau au contact de l'oxygène de l'air; mais dans le cas contraire, elle serait restée emprisonnée de manière à ne reparaitre que lors de la pulvérisation de la roche. On s'expliquerait, de cette manière, pourquoi tous les calcaires ne sont pas également fétides et surtout, pourquoi les craies et les marnes, quelle que soit leur époque géologique, ne présentent jamais de fétidité.

L'hypothèse que je propose ne me paraît pas plus difficile à admettre que celle de la réduction du sulfate de calcium à l'état de sulfure par les micro-organismes. Je dois ajouter, toutefois, en ce qui concerne la présence de l'acide sulfhydrique parmi les produits de la dissolution du marbre, que mes essais ne démontrent pas nécessairement la présence actuelle du sulfure de calcium. Ce corps peut avoir réagi aussi, à la suite du temps, avec l'oxyde de fer, par exemple, pour former du sulfure de fer.

Enfin je signalerai encore, d'une façon subsidiaire, la présence du *cuivre* dans le calcaire de Golzinne. En opérant sur 1^{kg}5 de matière j'ai pu obtenir 0^{gr}154 d'oxyde de cuivre, ce qui représente environ 0,0006 de Cu %.