

MINÉRALOGIE. — *Dépôt de carbonate de calcium par congélation et teneur en bicarbonate des eaux résiduelles.* Note (*) de MM. CAMILLE EK et ALBERT PISSART, présentée par M. Jean Wyart.

Des cristaux de CaCO_3 ont été obtenus par congélation d'eaux bicarbonatées. L'eau résiduelle était sursaturée. Le dégagement du CO_2 gazeux accompagnant la précipitation en fait un processus pratiquement irréversible. D'où l'explication de la dureté extrême de certaines eaux naturelles en période de gel.

A. Cailleux (1964) (1) a récemment souligné la possibilité de trouver, entre autres dans les sédiments actuels de l'Antarctique et quaternaires de l'Europe, des dépôts chimiques formés par congélation des solutions du sol.

La congélation progressive d'une solution du sol séparerait de la glace, constituée d'eau presque pure, et de l'eau résiduelle dont l'accroissement progressif de la teneur en corps dissous pourrait aboutir à la précipitation du soluté.

Avec les encouragements de M. A. Cailleux, l'aide et les conseils de M. P. Macar et les avis éclairés de M. M. Collard, nous avons cherché à contrôler cette hypothèse en laboratoire. Une dizaine d'expériences ont conduit aux résultats suivants :

1. *Enrichissement en bicarbonate des eaux résiduelles.* — On a exposé au gel un récipient contenant 8 l d'eau provenant de la distribution de la ville de Liège et dont la teneur en carbonate, mesurée par alcalimétrie, était au départ de 299 mg CaCO_3 /l. Le récipient a été isolé latéralement et sa partie inférieure maintenue pendant le gel dans une chambre chaude à $+5^\circ\text{C}$; la congélation s'est ainsi effectuée de haut en bas, très lentement, permettant la croissance de cristaux importants et évitant leur emprisonnement dans la glace. La température de la chambre froide a été maintenue à -5°C pendant 4 jours et à -15°C le 5^e jour.

A ce moment, l'expérience a été interrompue et les eaux analysées : 5,5 l d'eau étaient transformés en glace et 2,5 l subsistaient sous forme liquide.

La quantité d'eau évaporée était négligeable : une couche de glace continue, qui avait recouvert le récipient en moins de 2 h, a considérablement ralenti l'évaporation.

Les résultats des analyses d'eau sont les suivants :

	pH.	mg CaCO_3 /l.
A. Au départ de l'expérience.....	7,25	299
B. Eau de fonte de la glace.....	7,50	33
C. Eau résiduelle immédiatement recueillie.....	7,45	755
D. Eau résiduelle, après filtration.....	-	715

A la fin de l'expérience, un précipité de CaCO_3 tapissait le fond du récipient; l'eau résiduelle (C) était sursaturée en bicarbonates, si l'on se réfère aux courbes établies par J. Tillmans (1932) (2) et améliorées par divers auteurs dont le dernier en date est H. Roques (1964) (3). La mesure après filtration (D) établit clairement que la teneur élevée en CaCO_3 est bien due pour la plus grosse part à du bicarbonate en solution. De telles solutions sont évidemment très instables; après une douzaine d'heures, on y observe un précipité de CaCO_3 .

2. *Précipitation de CaCO_3 .* — Les cristaux recueillis à la fin de la même expérience au fond du récipient ont été observés au microscope, séchés à l'étuve à 50°, montés dans du baume du Canada et soumis à un nouvel examen microscopique. Ils se présentaient alors sous trois aspects :

1. Cristaux isolés de faciès divers dont les faces ont des développements fort irréguliers et dont la longueur moyenne est de 10 à 20 μ (maximum : 35 μ);

2. Agrégats formant un encroûtement lamellaire sur le fond du récipient et constitués de calcite microcristalline (de l'ordre de 1 μ);

3. Masses fibreuses, souvent fibroradiées, qui se sont développées à partir de cristaux isolés. Ces fibres n'existaient pas avant le séchage : elles sont apparues sur la lame de verre au moment de l'évaporation en étuve de la solution dans laquelle les cristaux étaient prélevés. Ces cristaux allongés (longueur : 20 à 50 μ ; largeur : 1 à 2 μ) paraissent comparables en plus petit à ceux signalés par P. Krivan (1958) (4) en Hongrie, et par A. Cailleux (1964) à Bonneuil (Seine). Ils sont apparus, ici, lors de l'évaporation finale et rapide (quelques minutes) d'une solution sursaturée.

A la fin d'une autre expérience au cours de laquelle toute l'eau a gelé, nous avons recueilli un précipité de CaCO_3 que M. P. Bourguignon a analysé quelques jours plus tard aux rayons X (méthode Debye-Scherrer). Cette analyse a montré la présence de calcite exclusivement; si d'autres formes de carbonate de calcium ont existé au départ, instables, elles se sont résorbées avant la prise du radiogramme.

3. *Départ du CO_2 .* — Le CO_2 libéré par la précipitation du CaCO_3 est dégagé sous forme gazeuse. Dans le cas d'un gel débutant par la surface, il est tout d'abord emprisonné sous forme d'inclusions dans la glace.

Au cours d'une expérience de gel-dégel de 6 l d'eau, nous avons recueilli, sous une cloche à eau, au moment de la fusion de la glace, 60 ml de gaz dont 1,4 ml seulement a été identifié comme du CO_2 par absorption par KOH. Ceci représente un gaz à une pression partielle de CO_2 de $2 \cdot 10^{-2}$ alors que la teneur dans l'air atmosphérique est de $3 \cdot 10^{-4}$ environ; le volume de CO_2 ainsi recueilli est cependant très faible.

Pour deux des expériences réalisées, nous avons calculé la pression partielle de CO_2 dans l'air, qui équilibrerait la teneur en CO_2 libre des

eaux étudiées d'après la formule (H. Roques, 1963 et 1964) [(³), (³)] :

$$\log P_{CO_2} = A + \log (Ca^{++}) - pH,$$

où A est la somme de plusieurs constantes qui ne dépendent, dans des conditions opératoires déterminées, que de la température. Pour l'expérience rapportée plus haut, en I, les résultats ont été les suivants :

TABLEAU I.

Échantillon.	T°C.	pH.	mg CaCO ₃ /l.	A.	P _{CO₂} (atm).
A. Eau de distribution de la ville, avant gel.....	9	7,25	299	8,140	78 . 10 ⁻³
B. Eau de fonte de la glace, au moment du dégel.....	0	7,50	33	8,064	1,2 . 10 ⁻³
C. Eau résiduelle, n'ayant pas gelé.	0	7,45	755	8,064	31 . 10 ⁻³
D. La même, après filtration.....	0	7,45	715	8,064	29 . 10 ⁻³

On voit que P_{CO₂}, pour l'eau de fonte de la glace (B) est quelque 60 fois inférieure à la teneur initiale de l'eau utilisée (A).

Dans une dernière expérience, où la totalité de l'eau a gelé, les analyses et le calcul de P_{CO₂} montrent ce qui suit :

TABLEAU II.

Échantillon.	T°C (*).	pH.	mg CaCO ₃ /l (**).	A.	P _{CO₂} (atm).
E. Eau de distribution de la ville, avant gel.....	9	6,90	357	8,140	62 . 10 ⁻³
F. Eau de fonte, après dégel complet.....	3	7,50	278	8,088	11 . 10 ⁻³
G. La même, après filtration sur deux filtres très fins.....	3	7,45	259	8,088	11 . 10 ⁻³

(*) Au moment de l'analyse.

(**) Par complexométrie.

La pression calculée est, après gel et dégel, six fois moindre qu'au départ. Il ressort donc clairement des tableaux I et II que l'eau de fonte de la glace est fortement appauvrie en CO₂.

Conclusions. — 1. Lors de la congélation d'une masse d'eau, l'apparition de glace très peu chargée en bicarbonate s'accompagne d'une augmentation très forte de la dureté de l'eau résiduelle. Ce phénomène donne naissance à des eaux d'une dureté extraordinaire. Par contre, au moment du dégel, des eaux particulièrement douces sont libérées par la fonte de la glace (Feulner et Schupp, 1963) (⁴). Ce processus est évidemment important pour l'interprétation des teneurs en bicarbonate des eaux des régions froides.

2. La précipitation de CaCO₃ par congélation est facilement réalisable en laboratoire et doit effectivement se produire fréquemment dans la

nature. C'est ce processus qui nous semble bien être à l'origine des dépôts calcaires sous-glaciaires décrits notamment par F. Bauer (1961) (7) et L. Kers (1964) (8). Les variations de pression invoquées par ces auteurs ont dû provoquer des alternances de fusions et regels, responsables de ces dépôts.

3. Le dégagement de CO₂ indique clairement que ce processus n'est pas immédiatement réversible. Le calcaire précipité lors de la congélation ne retournera éventuellement en solution que très lentement après la fusion de la glace; la vitesse de la réaction sera limitée par la vitesse de la diffusion du CO₂ de l'air dans l'eau.

(*) Séance du 11 janvier 1965.

(1) A. CAILLEUX, *C. R. somm. Soc. géol. Fr.*, 1, 1964, p. 11-12.

(2) J. TILLMANS, *Die chemische Untersuchung von Wasser und Abwasser*, 2^e éd., Halle, 1932.

(3) H. ROQUES, *Annales de Spéléologie*, 19, 1964, p. 255-484.

(4) P. KRIVAN, *Földt Közl.*, 88, 1958, p. 201-209.

(5) H. ROQUES, *Annales de Spéléologie*, 18, 1963, p. 141-184.

(6) A. J. FEULNER et R. G. SCHUPP, 1963 — *U. S. Geol. Survey Prof.*, Paper 475 B, p. B 189-B 191.

(7) F. BAUER, *Zeitschrift für Gletscherkunde and Glazialgeologie*, 4, n° 3, 1961, p. 215-225.

(8) L. E. KERS, *Geologiska Föreningens i Stokholm Förhandlingar*, 86, 1964, p. 292-310.

(Laboratoire de Géologie et Géographie physique,
7, place du XX-Août, Liège, Belgique.)