

DISSOLUTION A CHAUD DE DIFFERENTES ROCHES CALCAIRES SELON LE TEMPS DE CONTACT.

par J. RASUMNY (Paris).

Dans une note précédente, (présentée au 84^e Congrès des Sociétés Savantes — Dijon 1959) nous avons étudié la dissolution de différentes roches calcaires dans l'eau pure pendant un temps déterminé (1 semaine).

Nous avons examiné maintenant la dissolution de roches calcaires dans l'eau, mais en faisant varier le temps de contact et en tenant compte de la température.

A cet effet, l'appareil Soxhlet dont nous nous servons a été modifié de façon à pouvoir prendre directement la température dans l'extracteur.

L'estimation du pH a été obtenue au moyen d'un pH mètre électrique, la mesure par colorimétrie s'avérant impossible en raison des écarts trop faiblement décelables par cette technique.

Avant son utilisation, il a été procédé à la vérification du pH de l'eau distillée : pH 6,8.

L'analyse chimique de l'eau à cette période, a montré l'absence de calcium et de magnésium.

Les roches calcaires utilisées sont de 2 sortes, mais en provenance de la même région :

CALCITE Barrémienne, Crête de Lure (B.-A.).

CALCAIRE en plaquette à empreintes serpentiformes, Barrémien, Crête de Lure (B.-A.).

Le lieu d'origine est à squelette calcaire. La roche-mère sous-jacente est constituée par des calcaires compacts néocomiens des flancs de l'anticlinal Ventoux-Lure.

Ces échantillons ont, au préalable, été l'objet de mesures calcimétriques classiques, selon un calcimètre de notre conception.

Les travaux ont été effectués après passage des roches au tamis standard international à perforation 0,5 mm de diamètre.

La poudre ainsi obtenue (fractionnée en portion de 10 gr) a été mise dans une cartouche et celle-ci placée dans l'extracteur, tandis que l'eau pure distillée était introduite dans le ballon. Les temps de contact pour chaque catégorie de roches ont été de 6, 12, 18 et 24 heures ; et nous avons noté trois passages en moyenne par heure.

Du fait du dégagement du gaz carbonique, dès le début de l'opération, celui-ci ne peut être pris en considération.

Après les opérations dans le Soxhlet, il a été procédé pour chaque solution à la mesure du pH à l'aide du pH mètre électrique et au dosage du calcium et du magnésium par les procédés suivants :

Magnésium : Par la méthode établie par M. H. MESTAYER.

Calcium : Par la méthode de M. le Professeur G. CHARLOT.

Dosage du magnésium

Solution titrante N/50 :	
Versénate	4 gr
Chlorure de magnésium (cristallisé $Cl_2Mg, 60H_2$)	0,1 gr
Eau distillée	900 cc
Solution tampon :	
A Chlorure d'ammonium	6,75 gr
Ammoniaque 22° B	57 cc
Chromate de potassium	0,1 gr
Eau distillée q. S.	100 cc
B Solution saturée de tartrate double de sodium et de potas- sium	100 cc
Solution saturée de diéthyl-di- thiocarbamate de sodium dans l'alcool à 95° (environ)	5 gr dans 100 cc
Solution indicateur :	
Eriochrome noire T	0,25 gr
Alcool absolu	100 cc

La solution de versénate est titrée au moyen d'une solution standard de carbonate de calcium, en présence des 3 solutions citées ci-dessus, et ajustée exactement avec de l'eau distillée, de telle façon que 1 cc corresponde à 1 mg de calcium.

Il est à noter que la présence de tartrate évite la précipitation des hydrates (notamment des métaux lourds) ; celle du diéthylthiocarbamate bloque en un composé non ionisé le fer et le cuivre, les empêchant de nuire au virage de l'Eriochrome, virage amélioré par la présence de certains colorants.

Dosage du Calcium

Solution titrante N/50 :	
Versénate	4 gr
Eau distillée	900 cc
Solution tampon :	
Potasse N/10	
Poudre indicatrice :	
Sulfate de potassium	40 gr
Calcon	200 mg

Ces corps sont mélangés et broyés finement au mortier. Pour chaque prise on prend 20 à 30 mg du mélange à l'aide d'une petite mesure.

La solution de versénate est titrée au moyen de la solution standard de carbonate de Calcium avec les 2 solutions citées ci-dessus et ajustée exactement avec de l'eau distillée de telle façon que 1 cc de versénate corresponde à 1 mg (un) de carbonate de Calcium.

(Il est préférable de faire 2 solutions différentes pour chaque dosage).

Pour la CALCITE, dont le passage au calcimètre a montré la présence de 100 % de Carbonate de Calcium, nous avons dressé le tableau suivant :

Temps de Contact	6	12	18	24
Calcium retenu mg/1	39	70	92	162
Magnésium retenu mg/1	—	—	—	—
pH observé	7,40	7,75	7,90	8,45

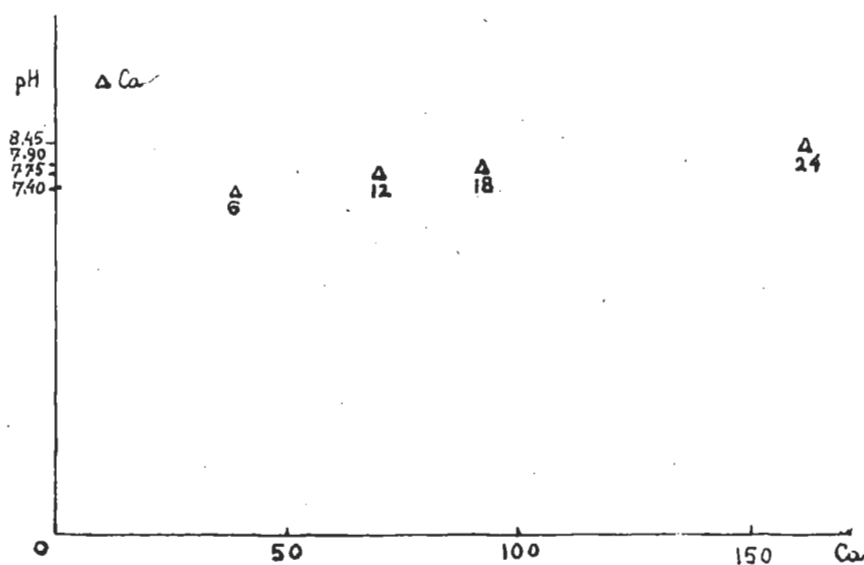


Fig. 1. — Calcite, Crête de Lure.

Quant à l'échantillon de CALCAIRE à empreintes le calcimètre a décelé la présence de 80 % de Carbonate de Calcium qui a permis la présentation du tableau suivant :

Temps de Contact	6	12	18	24
Calcium retenu mg/1	63	88	100	115
Magnésium retenu mg/1	12	17	20	56,20
pH observé	7,40	7,95	8,25	8,75

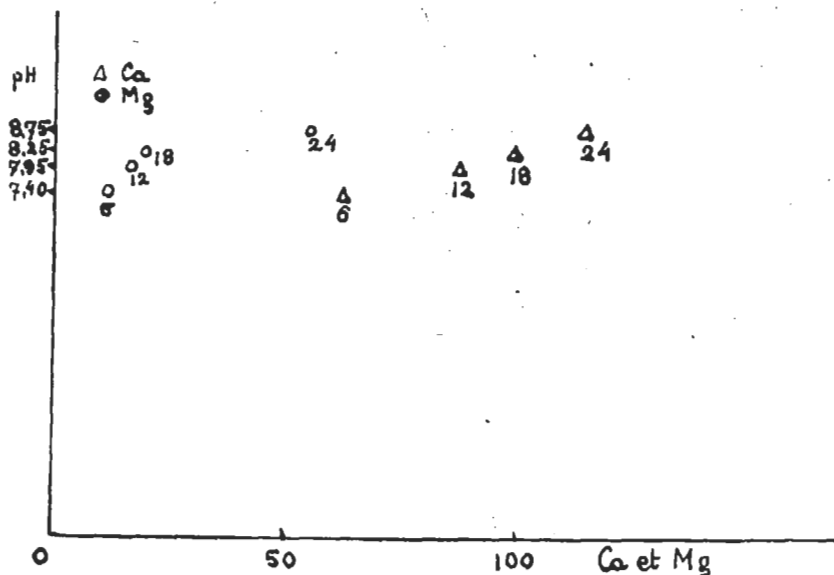


Fig. 2. — Calcaire à empreintes vermiformes (Lure).

La température observée a été prise toutes les 1/2 heures et a donné en moyenne 83,5° pour 6 et 12 heures de contact (étant entendu que l'eau contenue dans le ballon est à 100°). Cette température est beaucoup plus élevée que celle à laquelle LE CHATELIER opéra ; c'est l'explication de la plus forte teneur en magnésium et en calcium (surtout), observée dans les solutions obtenues.

Il peut être remarqué que pour une dissolution effectuée dans les mêmes conditions, des roches de teneur très différentes en calcaire ont présenté, pour leurs solutions aqueuses, des quantités de magnésium et de calcium en rapport direct avec la durée de contact, et que la progression de ces quantités est très similaire pour ces différents minéraux.

Des remarques semblables concernent les mesures de pH. Celui-ci croît également en fonction du temps de dissolution.

Ces mesures et ces constatations s'ajoutent aux précisions déjà obtenues concernant la dissolution des calcaires.

Des travaux ultérieurs pourront permettre de considérer la dissolution de divers autres roches calcaires et d'utiliser une eau chargée ou non de gaz carbonique, sel, acide, base. Ces expériences, dont les résultats pourront être comparés, et éventuellement se compléter, sont susceptibles d'aider à l'explication de différents phénomènes géologiques. Elles pourront aussi servir aux pédologues et aux biologistes qui ont à envisager la préparation de solutions calcaires à des fins diverses. Si l'on considère l'importance des roches calcaires dans l'écorce terrestre et les mouvements de toute amplitude qui s'accompagnent de dissolution ou s'effectuent partiellement par dissolution, on voit l'intérêt de toutes les précisions qui sont et pourront être apportées ou ajoutées.

Laboratoire de Géologie E.N.S.

BIBLIOGRAPHIE

- BORDAS J., 1942. — Contribution à l'étude des types de sols de la basse vallée du Rhône (4^e Mémoire) : les « Terres Rouges » et les « Terres Blanches » du plateau de Saint-Christol. Avignon.
- CAMERON F. K. et SEIDELL A., 1902. — Solubility of calcium carbonate in aqueous solutions of certain electrolyses in equilibrium with atmospheric air. *The Journal of Phys. Chem.* 6,50.
- CHARLOT G., 1955. — Analyse quantitative minérale. Masson.
- FRESENIUS R., 1846. — Ueber die Löslichkeitsverhältniss von einigen, bei der quantativen Analyse als Bestimmungsformen, etc... dienenden Niederschlägen. *Ann. der Chem.* 59, 117.
- COGUEL J., 1932. — Sur l'interprétation du champ de fracture de Banon. *Bull. Soc. Géol. Fr.* 53.
- KILIAN W., 1888. — Description géologique de la Montagne de Lure. *Ann. Sc. Géol. Paris.*
- LE CHATELIER H., 1886. — Dissociation du carbonate et de l'hydrate de chaux. *Bull. Soc. Chim.* (2). 46-49.
- MESTAYER H., 1950. — Méthode de dosage volumétrique du Calcium et du Magnésium. *Revue l'Eau.*
- RASUMNY J., 1959. — Etude de la dissolution dans l'eau chaude de certaines roches calcaires, 84^e Congrès National des Sociétés Savantes. Dijon.
- ROSSET M., 1926. — Rapport entre le pH du sol et sa teneur en calcaire.
- TARDIEU, 1912. — Les Alpes de Provence. Masson.

Présenté à la Section Générale en sa séance du 17 novembre 1962.

**UNE HALTE PROTOHISTORIQUE DANS LA BASSE VALLEE
DE L'AIN : L'ABRI SOUS-ROCHE R. D. 2 (commune de Hautecourt)**

par R. VILAIN.

Cette fouille est la dernière pratiquée dans la basse vallée de l'Ain, dans le but de sauver le maximum de documents archéologiques avant la mise en eau du barrage d'Allemant.

Alors que les deux précédents gisements fouillés (R. VILAIN et E. BORELLI, 1962 ; R. VILAIN et J.-J. JEANPERT, 1962) se situaient sur la rive gauche, celui qui fait l'objet de la présente note se trouve sur la rive droite, à 600 m environ au N. du hameau de Chambod¹, face au hameau de Merpuis. En ce point, la rive droite est constituée par une accumulation d'alluvions formant une terrasse de 5 à 6 m au-dessus du niveau moyen de la rivière. Emergeant de 2 m environ au-dessus du sol, un affleurement de calcaire kimméridgien forme un abri de 20 m de long sur une profondeur moyenne de 1,60 m. Il est orienté au N.-N.E., c'est-à-dire perpendiculairement à la rivière et à une quarantaine de mètres de celle-ci (fig. 1). Feuille topographique I.G.N. Nantua n° 5 à 1/20 000, coord. Lambert : 838,9 - 131,2, alt. 265 m.

Cet abri n'a pu être fouillé qu'au mois d'octobre 1959. Comme pour ceux précédemment décrits, nous avons dû en débroussailler les abords. Pour ce faire, nous avons pu bénéficier de l'aide de deux ouvriers travaillant au déboisement de la vallée². Nous avons ainsi déblayé rapidement les blocs qui encombraient le sol de l'abri.

1. Actuellement noyé par la retenue du barrage.

2. Grâce à l'obligeance de M. CASSIN, Chef d'aménagement du barrage et de M. AUSSIBAL. Qu'ils veuillent bien trouver ici le témoignage de notre reconnaissance.