

Ce travail est fort incomplet, et se ressent beaucoup de la précipitation avec laquelle il a été rédigé; mais le sujet est tellement vaste, qu'il aurait fallu plusieurs années encore d'observations et d'études, pour faire connaître l'immense quantité de fossiles qui existent dans les environs de Lons-le-Saunier, et pour décrire convenablement les terrains couche par couche.

Le but, beaucoup plus restreint, que je me suis proposé, sera rempli, si ce mémoire peut servir à détruire quelques erreurs qui s'étaient accréditées sur la constitution géologique de ces montagnes, et s'il peut rendre par la suite son étude plus facile.

ANALYSE

Du phosphate de fer qu'on obtient dans la fabrique de vitriol de Wissant (département du Pas-de-Calais), et des pyrites mêlées de phosphate de chaux qu'on traite dans cette fabrique;

PAR M. P. BERTHIER, Ingénieur au Corps royal des Mines.

PENDANT long-temps, on a éprouvé les plus grandes difficultés à Wissant pour faire cristalliser le sulfate de fer. Pendant l'évaporation, il se faisait un dépôt qui s'attachait au fond des chaudières en croûtes, épaisses quelquefois de plusieurs centimètres; les dissolutions concentrées étaient grasses et très-acides; lorsqu'on les étendait d'eau, elles se troublaient, et, si on les concentrait de nouveau, elles redevenaient limpides. La matière du dépôt a été examinée à diverses époques par plusieurs chimistes; mais aucun n'avait reconnu sa nature. M. Longchamp, ayant pris pendant quelque temps la direction de l'établissement de Wissant, porta son attention sur cette matière, et il a trouvé qu'elle était essentiellement formée de phosphate de fer, et que c'était ce phosphate qui, en se dissolvant dans les liqueurs devenues fortement acides par leur longue exposition à l'air, s'opposait à la cristallisation du sulfate de fer. Dès-lors, il lui a été facile d'imaginer un moyen de s'en débarrasser, et il a parfaitement réussi en neutralisant les eaux, soit par la ferraille, soit par le carbonate de

chaux. Le phosphate de fer, qui n'est retenu en dissolution qu'à la faveur de l'excès d'acide, est complètement précipité par l'un de ces agens, et les dissolutions donnent ensuite très-facilement une belle cristallisation de sulfate de fer.

M. Flachat, propriétaire de la fabrique de Wissant, ayant envoyé, il y a un an, au laboratoire de l'École royale des Mines, des échantillons du dépôt qui se forme dans les chaudières, et de toutes les pyrites dont il fait usage, nous avons analysé le dépôt; et, ayant reconnu qu'il était tel que M. Longchamp l'avait annoncé, nous avons analysé les minerais, pour chercher à rendre compte de la production du phosphate de fer. Nous pensions d'abord qu'il était possible que les pyrites contiennent du phosphore de fer, ce qui aurait été fort remarquable; mais nous avons bientôt reconnu que ces pyrites étaient de même nature que les pyrites ordinaires, qu'elles ne contenaient pas de phosphore, et que c'était à la gangue de l'une d'elles, contenant beaucoup de phosphate de chaux, qu'il fallait attribuer la présence du phosphate de fer: le phosphate de chaux est décomposé par l'acide sulfurique en excès qui existe toujours dans les minerais grillés, et le phosphate acide de chaux qui en résulte est décomposé lui-même en totalité par le sulfate de fer. Le phosphate de fer reste en dissolution dans les lessives, qui ne paraissent pas retenir une quantité notable de sulfate de chaux, et il se dépose par la concentration, d'autant plus abondamment, qu'étant d'abord à base de protoxide, il se change peu-à-peu en grande partie, par le contact de l'air, en phosphate de peroxide, qui est beaucoup moins soluble que le premier.

Nous allons faire connaître les résultats de nos analyses :

1^o. *Dépôt des chaudières.* Cette matière ressemble à une pierre à plâtre grossière; elle est en morceaux de quelques centimètres d'épaisseur; sa cassure est grenue et terne, d'un blanc sale, rougeâtre dans quelques parties et verdâtre dans d'autres: on la raye facilement avec l'ongle. Elle a une saveur vitriolique qui est évidemment due à du sulfate de fer mélangé, et qui lui donne quelquefois la texture cristalline.

Dépôt des chaudières.

Réduite en poudre et lavée à grande eau, elle laisse un dépôt pulvérulent, d'un gris verdâtre clair lorsqu'on le dessèche lentement à l'air, et qui devient d'un rouge plus ou moins foncé par la calcination dans le creuset de platine. La liqueur est très-fortement acide: elle produit par cristallisation environ 0,16 de sulfate de fer. L'eau mère, évaporée fortement à siccité, laisse dégager de l'eau et beaucoup d'acide sulfurique, et il reste environ 0,01 d'oxide rouge de fer, renfermant une trace d'alumine et d'acide phosphorique. Les proportions sont :

Dépôt desséché.....	0,68
Sulfate de fer cristallisé.....	0,16
Eau et acide sulfurique.....	0,15
Oxide de fer.....	0,01
	<hr/>
	1,00

Le dépôt pulvérulent, desséché à l'étuve, perd par la calcination 0,21 à 0,22 d'eau sans s'agglomérer; il prend une teinte de rouge qui n'est pas la même pour tous les échantillons: cette teinte est tantôt très-claire et tantôt d'un rouge d'ocre assez foncé. On en a analysé un

échantillon d'une teinte claire, et on a obtenu :

Peroxide de fer	0,545
Phosphate d'alumine.	0,015
d'où Acide phosphorique.	0,440
	1,000

Cent parties ont produit 95,5 de phosphate de chaux. Dans les échantillons de couleur foncée, on trouve les mêmes principes; mais l'oxide de fer y existe en plus grande proportion: l'acide phosphorique, qu'on peut en extraire, donne un très-beau précipité jaune serin avec le nitrate d'argent, et ne contient pas un atome d'acide arsenique (1). Il est évident, d'après le résultat de cette analyse, et d'après la manière dont le dépôt gris se comporte au feu, que ce dépôt est un mélange; en proportions variables, de phosphate de peroxide de fer et de phosphate de protoxide, contenant chacun de l'eau de cristallisation, et que, par la calcination, ce même dépôt, perdant de l'eau et absorbant de l'oxigène, se change en phosphate de peroxide avec excès d'oxide. Les phosphates mélangés (doivent être, l'un le phosphate de peroxide, qui est composé de :

Peroxide de fer.	0,533
Acide phosphorique.	0,467

ou d'un atome de chaque élément; et l'autre le phosphate de protoxide, qui contient :

Protoxide de fer.	0,596
Acide phosphorique.	0,404

ou trois atomes de base pour deux atomes d'acide. Ces deux phosphates se forment ordinairement dans les mêmes circonstances.

(1) On s'est assuré aussi que le phosphate de fer de Wissant, lavé, ne retient pas un atome d'acide sulfurique.

Lorsqu'on chauffe le phosphate de fer de Wissant, calciné, dans un creuset brasqué de charbon, il se réduit en partie: si l'on opère sur 30 à 40 grammes, il ne perd que 0,25 à 0,30 de son poids; si l'on opère sur 15 à 20 grammes, il perd 0,38 à 0,42; enfin, si l'on n'en emploie que 5 à 6 grammes, il perd encore davantage, et se réduit complètement en phosphore. Quand la réduction est incomplète, le culot est formé de phosphore de fer en gros globules bulleux, d'un blanc métallique très-éclatant, cristallisé et très-fragile; et d'une matière compacte, cristalline dans quelques parties, ayant à sa surface un luisant qui annonce qu'elle a éprouvé une fusion complète, dure et d'un blanc grisâtre. Cette matière est du sous-phosphate de protoxide mélangé d'un peu de phosphate d'alumine; en la chauffant de nouveau en petites masses dans un creuset brasqué, on peut la réduire complètement.

Le sous-phosphate de protoxide fondu devient brun, lorsqu'on le grille après l'avoir réduit en poudre; mais il n'augmente que de 0,02 à 0,03 dans cette opération. L'acide nitrique ne l'attaque pas à froid; mais, à l'aide de la chaleur, il le change en phosphate de peroxide avec excès de base: 2 grammes, traités de cette manière dans une capsule de platine, puis calcinés au rouge, ont augmenté de 0^s,13 (6,5 pour 100), et sont devenus d'un rouge foncé. Cette augmentation de poids, due à l'absorption de l'oxigène par le protoxide de fer, indique environ 0,60 de ce protoxide.

2^s de ce sel suroxydé par l'acide nitrique, provenant de 1^s,80 du sel fondu, traités par la potasse au creuset d'argent, ont donné 1^s,21 de

Sous-phosphate de protoxide de fer fondu.

trioxide de fer, 0^{es},06 de phosphate d'alumine, et par conséquent 0^{es},73 d'acide phosphorique. Il résulte de là, que le sous-phosphate fondu est composé de :

Protoxide de fer.	0,58
Acide phosphorique.	0,39
Phosphate d'alumine.	0,03

1,00

Indépendamment du mélange de phosphate d'alumine, c'est donc le même phosphate que celui qui est précipité par l'ammoniaque, ou les sous-carbonates, des dissolutions qui contiennent du protoxide de fer et de l'acide phosphorique; le même que celui que Klaproth a trouvé avec eau de cristallisation à Ekartzberg (1); enfin, c'est le sous-phosphate formé de 3 atomes de base et 2 atomes d'acide, et que l'on trouve, par la théorie, être composé de :

Protoxide de fer.	0,596
Acide phosphorique.	0,404 (2)

Ces expériences font voir que le phosphate de peroxide, avant de se réduire en phosphure par le charbon, se change en phosphate de protoxide. Dans ce changement, il perd un peu plus du cinquième de son poids et abandonne le tiers de l'acide phosphorique qu'il contient : cette portion d'acide en se réduisant par le charbon peut produire près des sept centièmes du poids du phosphate, de phosphore. Le phosphate de protoxide se transforme, par la réduction, en phosphure de

(1) *Journal des Mines*, tome XXVIII, pag. 78 à 83.

(2) Dans le phosphate de protoxide comme dans le phosphate de peroxide, la quantité d'oxygène de la base est à la quantité d'oxygène de l'acide :: 3 : 5.

fer, qui contient 0,20 à 0,22 de phosphore : d'après cela, la quantité de phosphore produit doit être à celle du phosphate comme 54 est à 100, et la portion de phosphore volatilisé est à-peu-près le tiers de tout le phosphore contenu dans le phosphate; enfin, lorsqu'on réduit complètement le phosphate de peroxide de fer par le charbon, on doit obtenir 0,475 de phosphure de fer, et 0,104 de phosphore; c'est-à-dire, autant de phosphore qu'en contient le phosphure, et par conséquent moitié de la quantité qu'en renferme le phosphate. On voit encore que la moitié de la quantité totale de phosphore, que fournit le phosphate de peroxide, se volatilise pendant la transformation de ce phosphate en phosphate de protoxide, et l'autre moitié pendant la réduction complète de celui-ci.

On exploite, pour l'établissement de Wissant, Minerais. cinq variétés de minerais qui se trouvent sur les bords de la mer, ou à peu de distance de la côte, entre les caps qui portent les noms de Blancnez et de Grisnez. Les gisemens de ces minerais n'ont pas encore été décrits : il paraît que la plupart proviennent de la craie, ou au moins du terrain le plus ancien parmi ceux qui recouvrent la craie.

1^o. *Première variété.* Cristaux mal déterminés, groupés confusément, et de la couleur des pyrites ordinaires; elle est composée de :

Argile.	0,174
Fer.	0,383
Soufre.	0,428
	0,985

2^o. *Deuxième variété.* En morceaux arrondis 2^o. Variété. et roulés, à cassure grenue et presque terreuse, d'un gris foncé, nuancé d'une teinte jaune mé-

tallique. On la ramasse au pied des falaises. Elle contient :

Argile.	0,214
Sulfure de fer.	0,786
	<hr/>
	1,000

3°. Variété. 3°. *Troisième variété.* En morceaux globuleux de diverses grosseurs, hérissés de cristaux mal formés, à cassure fibreuse et rayonnée, et de la couleur de la pyrite ordinaire; elle contient, comme la précédente, 0,20 d'argile.

4°. Variété. 4°. *Quatrième variété.* Morceaux amorphes avec indices de cristallisation à la surface, d'une couleur beaucoup plus blanche que celle de la pyrite ordinaire; ce qui faisait croire qu'elle était d'une nature particulière. On y a trouvé :

Argile.	0,085
Fer.	0,420
Soufre.	0,475
	<hr/>
	0,980

d'où l'on voit qu'elle contient la même proportion relative de soufre et de fer que la pyrite ordinaire.

Aucune de ces quatre variétés ne contient de phosphore, ni de phosphates.

On a réuni les diverses doses d'argile qu'on en avait extraites, et on a analysé le mélange, qui a donné :

Silice.	0,90
Alumine et un peu de fer.	0,07
Eau et perte.	0,03
	<hr/>
	1,00

La petite proportion d'alumine que renferme l'argile explique pourquoi le sulfate de fer de Wissant ne contient presque jamais de sulfate d'alumine, ni d'alun.

5°. Variété. 5°. *Cinquième variété.* Masses globuleuses, ordinairement de la grosseur du poing, hérissées

Chaux phosphatée.

de cristaux de pyrites mal prononcés; cloisonnées à l'intérieur, et présentant des veines de pyrite ordinaire cristalline et brillante, au milieu d'une matière pierreuse, compacte, grenue ou écailleuse, noire ou grise, et souvent traversée par des petits filons de chaux carbonatée laminaire blanche. Ce minéral, poli, produirait un fort bel effet; il est fort abondant, et on le trouve en couche horizontale avec des matières d'alluvion.

Il est aisé d'en extraire de la matière pierreuse pure par le triage. Quant à la pyrite, elle reste toujours adhérente avec une portion de cette matière; mais, en la traitant par l'acide muriatique, qui ne l'attaque pas, on en sépare du phosphate et du carbonate de chaux, et elle ne reste plus mélangée que d'un peu d'argile.

La pyrite, ainsi traitée, a été trouvée composée de :

Argile.	0,180
Fer.	0,384
Soufre.	0,595
Eau, bitume et un peu de soufre.	0,045
	<hr/>
	1,000

Cette pyrite a donc, ainsi que la précédente, la même composition que le persulfure ordinaire.

La matière pierreuse fait effervescence avec les acides, qui en dissolvent la plus grande partie, et laissent en résidu une argile colorée en noir par une matière combustible, qui paraît être de nature animale. L'analyse a donné :

Phosphate de chaux.	0,574
Carbonate de chaux.	0,092
Argile calcinée.	0,214
Matière noire combustible, environ.	0,030
Eau et perte.	0,090
	<hr/>
	1,000

L'argile est de même nature que celle qui se trouve avec les autres pyrites.

On n'avait pas encore trouvé la chaux phosphatée en France; son existence dans un terrain aussi nouveau est remarquable. La variété de Wissant devra être nommée *chaux phosphatée argilo-bitumineuse*. Indépendamment du mélange d'argile et de chaux carbonatée, cette chaux phosphatée paraît avoir la même composition que la phosphorite d'Estramadure, composition très-différente de celle de l'apatite.

Le minerai n^o. 5 est le seul qui contienne du phosphate de chaux : il serait très-aisé de se débarrasser de cette substance, et par conséquent d'éviter la formation du phosphate de fer, qui rend la fabrication du sulfate de fer si difficile, en bocardant le minerai et le soumettant ensuite au lavage : comme le phosphate de chaux est beaucoup plus léger que la pyrite, il se séparerait très-aisément et à peu de frais, et on obtiendrait un schlich parfaitement pur. Ce moyen, si toutefois on a à Wissant le moteur et les eaux nécessaires, nous semblerait préférable à ceux qu'on a proposés (la saturation de l'acide en excès par la chaux ou le fer). En effet, on conçoit qu'en employant le minerai tel qu'il est, une grande partie de l'acide sulfurique et de l'oxide de fer, qui proviennent du grillage de la pyrite, est consommée en pure perte; savoir, l'acide sulfurique en formant du sulfate de chaux avec la base du phosphate, et l'oxide de fer en saturant l'acide phosphorique; et comme la proportion du phosphate de chaux est considérable, la perte doit réellement être très-grande.

Sur un nouveau gisement du fer carbonaté;

PAR M. P. BERTHIER, Ingénieur au Corps royal des Mines.

IL y a dans le département de l'Yonne, auprès du village de Pourain, à 7 ou 8 kilomètres d'Auxerre, une minière d'ocre, qui fait partie d'un terrain tertiaire assez étendu et qui repose sur un calcaire argileux compacte de seconde formation. Je publierai incessamment une description de ce terrain tertiaire, que je crois être à-peu-près contemporain avec l'argile plastique; mais je ne me propose actuellement que de faire connaître une des substances minérales que j'y ai rencontrées; cette substance n'avait pas encore été observée dans un pareil gisement.

On remarque au milieu du banc d'ocre, ou plutôt dans les argiles sablonneuses ocracées qui avoisinent l'ocre, des rognons et des masses arrondies de forme irrégulière, quelquefois fort grosses, qui sont répandues çà et là et sans suite. La matière qui les compose est brune, sans aucun éclat, d'une faible dureté et fort pesante; elle se désagrège promptement à l'air et s'égrène assez facilement sous les doigts. Au premier coup d'œil on est porté à la regarder comme formée d'un mélange d'argile bitumineuse et de pyrites en grains tellement petits, qu'ils ne peuvent plus présenter le moindre éclat métallique; mais