

135<sup>e</sup> Année - N°4 - 4<sup>e</sup> Trimestre 1998 - ISSN 0032-7875

---

# LA PRESSE THERMALE et CLIMATIQUE

---

Les ressources hydrominérales  
du bassin de Paris  
(2<sup>e</sup> partie)

**Organe officiel de la Société Française  
d'Hydrologie et de Climatologie Médicales**

---

 Expansion Scientific Publications

# La Presse Thermale et Climatique

ORGANE DE LA SOCIÉTÉ FRANÇAISE D'HYDROLOGIE  
ET DE CLIMATOLOGIE MÉDICALES

Ancienne GAZETTE DES EAUX

Fondateur : Victor GARDETTE †

## COMITÉ DE PATRONAGE

Professeur F. BESANÇON. – Professeur M. BOULANGÉ. – Doyen G. CABANEL. – J. CHAREIRE †. – Professeur CORNET. – Professeur Agrégé V. COTLENKO †. – A. DEBIDOUR. – Professeur C. DELBOY. – Professeur Y. DENARD. – Professeur P. DESGREZ. – Professeur J.J. DUBARRY †. – Professeur P. DUCHÊNE-MARULLAZ. – R. FLURIN. – Professeur L. JUSTIN-BESANÇON †, Membre de l'Académie de Médecine. – Professeur Cl. LAROCHE. – Professeur J. PACCALIN. – J. PASSA – Doyen P. QUENEAU.

## COMITÉ DE RÉDACTION

**Rédacteur en chef honoraire** : Jean COTTET, membre de l'Académie de Médecine.

**Rédacteur en chef** : J. FRANÇON. **Secrétaire de Rédaction** : R. CHAMBON.

**Allergologie** : P. FLEURY, M. FOUROT-BAUZON. – **Bioclimatologie-Environnement** : J.P. BESANCENOT. – **Biologie** : S. GUILLEMANT, J. MÉCHIN. – **Cardiologie et Angéiologie** : C. AMBROSI, J. BERTHIER, Pr P. CARPENTIER, R. CHAMBON. – **Dermatologie** : J.M. AUGÉ, P.L. DELAIRE, J.-M. SONNECK. – **Etudes hydrologiques et thermales** : R. LAUGIER, B. NINARD, G. POPOFF. – **Gynécologie** : Ch. ALTHOFFER-STARCK. – **Hépatologie et Gastro-entérologie** : J.B. CHAREYRAS. – **Néphrologie et Urologie** : J.M. BENOIT, J. THOMAS. – **Neurologie** : J.P. CAMBIERE. – **Nutrition** : A. ALLAND, P. JÉAMBRUN. – **Pathologie ostéo-articulaire** : F. FORESTIER, A. FRANÇON, D. HOURS, R. LOUIS. – **Pédiatrie** : J.L. FAUQUERT, R. JEAN. – **Psychiatrie** : O. DUBOIS, L. VIDART. – **Rééducation fonctionnelle** : A. AUTHIER, A. MONROCHE. – **Voies respiratoires** : C. BOUSSAGOL, J.F. LEVENEZ. – **Stomatologie** : Ph. VERGNES. – **Thermalisme social** : P. BRILLAT, G. FOUCHÉ.

## COMITÉ MÉDICAL DES STATIONS THERMALES

Docteurs A. DELABROISE, G. EBRARD, C.Y. GERBAULET, B. GRABER-DUVERNAY, J. LACARIN.

*Les opinions exprimées dans les articles ou reproduites dans les analyses n'engagent que les auteurs.  
« Aucun article ou résumé d'article, publié dans cette revue ne peut être reproduit sous forme d'imprimés, photocopie, microfilm ou par autre procédé, sans l'autorisation expresse des auteurs et de l'éditeur ».*

© Expansion Scientifique Publications, 1998

## Éditeur : EXPANSION SCIENTIFIQUE PUBLICATIONS

Rédaction : 31, boulevard de Latour-Maubourg – 75343 PARIS CEDEX 07

E-mail : Exp. Scient. Publications @ wanadoo.fr - Internet : www.expansionscientifique.com

Tél. 01.40.62.64.00, Télécopie 01.45.55.69.20 – C.C.P. 370-70 Paris

Administration-Abonnements-Publicité : 15, rue Saint-Benoît – 75278 PARIS CEDEX 06

Tél. 01.45.48.42.60, Télécopie 01.45.44.81.55

### TARIFS DE L'ABONNEMENT

4 numéros par an

FRANCE : 520 F ; Etudiants, CES : 260 F

ETRANGER : 680 F ; Etudiants, CES : 340 F

Prix du numéro : 170 F



# La Presse Thermale et Climatique

## SOMMAIRE

### LES RESSOURCES HYDROMINÉRALES DU BASSIN DE PARIS

Suite \*

F. Dupuy, M.I. Gesteau-Auriol, R. Laugier, L. Louveau, E. Tisserand

Préface, par Cl. Laroche ..... 203-204

### 3° et 4° parties

#### III. – ENGHIEEN-LES-BAINS DANS SON CONTEXTE STRUCTURAL

F. Dupuy

Carte structurale au mur du Sparnacien ..... 205-206

Carte structurale au toit du Sparnacien ..... 207-208

Isopaques du Sparnacien ..... 208-209

Tectonique du Val de Seine ..... 207-210

Bilan ..... 210

Synthèse ..... 210-214

#### IV. – ÉTUDE DES COMPOSÉS SOUFRÉS APPLICATION AUX EAUX MINÉRALES D'ENGHIEEN-LES-BAINS

E. Tisserand

#### Thermodynamique du système eau/soufre :

Filière minérale ..... 215-222

Filière organique ..... 222-225

Conclusion ..... 225

#### Détermination des espèces soufrées dans les eaux minérales :

Méthode électrométrique ..... 226-229

Application aux eaux d'Enghien-les-Bains ..... 229-242

Titration au nitrate d'argent ..... 243-244

Conclusion ..... 245

#### Dénaturation des espèces soufrées en phase aqueuse :

Sensibilité aux oxydants ..... 246-249

Exemple d'Enghien-les-Bains ..... 249-254

Conclusion générale ..... 254-255

\* Les 1° et 2° parties, intitulées *Chronostratigraphie* et *Les aquifères du bassin de Paris* sont parues dans le N° 2/98, pp. 73-136 de la Revue.

# La Presse Thermale et Climatique

1998, 135, n° 4, 201-256

## CONTENTS

### HYDROMINERAL RESSOURCES OF THE PARIS BASIN

Continued \*

F. Dupuy, M.I. Gesteau-Auriol, R. Laugier, L. Louveau, E. Tisserand

Foreword, by Cl. Laroche ..... 203-204

#### Parts 3 and 4

#### III. – ENGHIEEN-LES-BAINS IN ITS STRUCTURAL CONTEXT

F. Dupuy

Structural map at Sparnacien wall ..... 205-206  
Structural map at Sparnacien roof ..... 207-208  
Sparnacien isopaques ..... 208-209  
Seine valley tectonics ..... 207-210  
Evaluation ..... 210  
Summary ..... 210-214

#### IV. – STUDIES OF SULFURATED COMPOUNDS APPLICATION TO ENGHIEEN-LES-BAINS MINERAL WATERS

E. Tisserand

##### Thermodynamics of water/sulfur system :

Mineral aspect ..... 215-222  
Organic aspect ..... 222-225  
Conclusion ..... 225

##### Determination of sulfurated species in mineral waters :

Electrometric method ..... 226-229  
Application to Enghien-les-Bains waters ..... 229-242  
Silver nitrate titration ..... 243-244  
Conclusion ..... 245

##### Denaturation of sulfurated species in aqueous phase :

Sensivity to oxidants ..... 246-249  
Example of Enghien-les-Bains ..... 249-254

General conclusion ..... 254-255

\* Parts 1 and 2, entitled *Chronostratigraphy and Aquifers of the Paris Basin* were published in N° 2/98, pp. 73-136 of the Revue.

## PRÉFACE

À l'automne dernier, la Société Française d'Hydrologie et Climatologie Médicales avait confié à notre collègue R. Laugier, la charge de rédiger le numéro spécial quadri-annuel de notre revue.

J'avais lu en son temps le manuscrit avec une grande attention et m'étais proposé, compte tenu de la qualité du contenu et de l'importance du panorama embrassé, de rédiger une préface à ce que je considérais comme le testament scientifique de son auteur, au moment où précisément, il entraînait dans l'honorariat.

Mais entre temps, le Comité de Rédaction de la Presse Thermale et Climatologique a décidé de publier ce texte en deux fascicules.

Le fascicule 1998/2 déjà parvenu aux abonnés réunit les deux premières parties à un *vade-mecum* propre à guider le praticien thermal à travers le dédale des termes qui font les délices des Géologues de métier, et R. Laugier, bi-appartenant, est l'un de ceux-là.

Les deux dernières parties constituent le corps de ce fascicule 1998/4 ; j'ai résolu de me positionner à son frontispice.

Ce cahier d'hydrogéochimie correspond à une spécialité multidisciplinaire créée par R. Laugier. Seul l'université est capable, grâce à la souplesse de son organisation, la liberté d'esprit que revendique le corps universitaire et surtout la valeur de ses enseignants et de ses chercheurs, de promouvoir des structures permettant le développement de travaux originaux aussi divers.

Les documents apportés dans cette publication constituent la synthèse des études consacrées à ces disciplines dans l'UFR de Pharmacie de Chatenay-Malabry.

Il semble pourtant bien anormal que, dans notre pays qui possède un patrimoine thermal considérable, l'hydrogéologie soit une discipline mal connue ; en quelque sorte marginalisée par les instances universitaires alors que son enseignement et la formation de chercheurs de haut niveau – comme ceux issus de

l'équipe de R. Laugier – revêtent une grande importance pour le maintien et le développement – sinon le renouveau – de nos structures thermales.

R. Laugier a consacré une grande partie de ses recherches à étudier les ressources hydrominérales du bassin de Paris et plus spécialement la région d'Enghien-les-Bains. La richesse de ses eaux en soufre l'a amené à poursuivre des travaux originaux sur les différentes formes du soufre minéral et du soufre organique, leurs propriétés physico-chimiques et leurs propriétés pharmacodynamiques.

Dans les chapitres préliminaires, l'auteur apporte aux lecteurs une mise au point des connaissances actuelles sur la constitution progressive de notre sol planétaire et la passionnante évolution des relations entre les plaques continentales et l'effondrement (rift) qui part de la région des grands lacs africains pour se terminer dans la péninsule scandinave après avoir traversé l'Europe. Ainsi peut-on mieux imaginer les conditions de pression qui se sont exercées sur le bassin de Paris (qui déborde largement de l'Ile-de-France). Les chapitres suivants exposent les travaux le plus souvent originaux de l'auteur sur les modifications physico-chimiques que subit le soufre lors et après son introduction dans les eaux thermales, et des réactions qu'induisent les conditions liées aux terrains, pressions et environnement minéral propre à chaque source.

Suit une description détaillée de la formation et de la composition des terrains qui constituent le bassin parisien, avec ses membranes et très diverses ressources aquifères. Sont ainsi passés en revue les divers groupes de stations thermales, avec leurs ressources propres.

La troisième partie est consacrée à Enghien-les-Bains, à ses sources, à leur environnement et aux prévisions d'avenir très favorables des ressources thermales. Une telle étude est particulièrement utile à une époque où, comme pour l'ensemble des stations thermales, se pose le développement touristique et la

conservation ou le renouveau d'activité du thermalisme médical. Les dernières parties sont consacrées à la thermodynamique du système eau/soufre ; en fait à l'exposé d'études fondamentales entreprises par R. Laugier et la jeune équipe de l'Irtherme dans un domaine chimique bien circonscrit.

Puisse cette publication convaincre les lecteurs de l'intérêt de l'Hydrogéologie pour une meilleure prospection des ressources en eau minérale, une utilisation mieux calculée de ce patrimoine, et ainsi un développement et un renouveau harmonieux du thermalisme médical français. Émettons le souhait qu'à travers

l'équipe créée et conduite pendant tant d'années, le travail de recherche de R. Laugier sera poursuivi. Ainsi pourra-t-on le reconnaître comme un véritable pionnier de cette discipline.

Notre espoir est encouragé à constater que ses collaborateurs se sont engagés dans la voie qui leur confèrera demain une bi-appartenance comparable à celle de leur Maître.

Professeur Claude LAROCHE  
Membre de l'Académie de Médecine

### III

## ENGHIEEN-LES-BAINS

# DANS SON CONTEXTE STRUCTURAL

F. DUPUY

Le travail que nous présentons maintenant a été réalisé par l'une d'entre nous (F. Dupuy) à partir de la révision de **plusieurs centaines** de sondages et forages réalisés avec des objectifs hydrologiques, hydrogéologiques, pétroliers, géothermiques ou géotechniques.

Nous remercions toutes les administrations, services et les sociétés qui nous ont aimablement ouvert leurs archives.

#### CARTE STRUCTURALE AU MUR DU SPARNACIEN

Nous avons précédemment expliqué que la fin des temps secondaires était datée du retrait définitif de la mer crétacée, dynamique résultant de l'enchaînement d'une longue série de pulsations négatives, parfois encore positives, mais dont le bilan a été globalement négatif.

Nous sommes à la fin du Danien. Une immense surface de craie fraîchement consolidée est découverte, exposée aux agents d'une érosion naissante.

La carte structurale que nous proposons (fig. 39) met en évidence le paléo-relief pré-Sparnacien. Celui-ci a été sculpté par des agents dont les moteurs ont été :

– **climatique** : l'érosion torrentielle s'exerce sous climat sub-tropical. Un réseau hydrographique s'imprime ; il est permis d'imaginer que le drainage des eaux de ruissellement s'oriente vers un niveau de base situé entre Weald et Boulonnais.

– **Orogénique** : les plis pyrénéens sont arrivés à maturité. L'orogénie alpine s'éveille. À la poussée qu'elle exerce, la couverture sédimentaire rippe en un train

d'ondulations décrit pour être des plis de couverture. Il s'agit là d'une **interprétation ancienne** sur laquelle la plupart des auteurs s'étaient trouvés d'accord en leur temps.

Pourtant, le développement que la théorie de la tectonique des plaques a pris entre-temps nous conduit à une autre vision de la situation : la croûte soumise à des contraintes mécaniques importantes réagit en se déformant : surélévation d'un claveau comprimé ici ; en compensation, enfoncement d'un panneau ailleurs. Tout bouge, la couverture sédimentaire souvent compressible **se moule sur les remaniements de la topographie profonde au toit du socle hercynien**. Au bilan de ces mouvements itératifs, cumulatifs, les rebords du bassin se relèvent à mesure que son domaine se rétrécit.

La carte structurale au mur du Sparnacien prend en compte des :

• **Unités :**

– **la fosse de Saint-Denis**, brachysynclinal au fond duquel le contact Sparnacien/Crétacé s'abaisse jusqu'à la cote -90 NGF. En permettant la mise en pression des aquifères qu'elle retient, cette unité offre un intérêt hydrologique grâce à son enfouissement dirigé vers l'est ;

– **La fosse d'Enghien-les-Bains** est une sorte de satellite de la précédente, profonde de 70 à 80 m. Elle permet une puissante accumulation de sédiments.

– **L'axe de Vigny**, limité sur son flanc méridional par la faille de Bathelu, remonte le contact jusqu'à la cote + 100 NGF.

– **L'anticlinal de Beynes-Meudon-Saint-Maur** se détache au sud de la carte selon une direction W-E dessinant un alignement de plusieurs dômes déployés sur une longueur de 60 km environ.

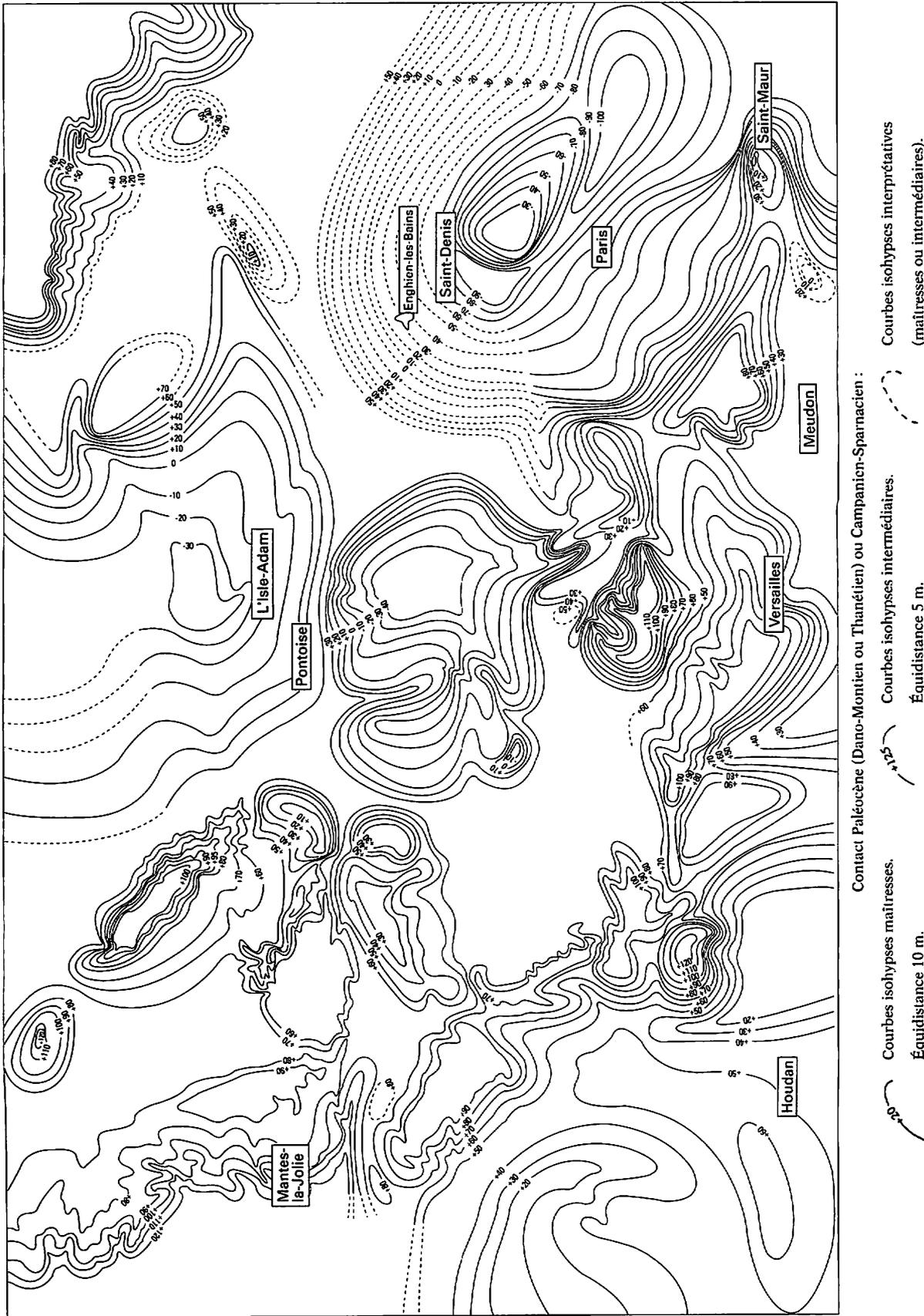


Fig. 39. – Carte structurale au toit de la craie (interprétation à partir des données de forage et des limites géologiques).

#### • Anomalies

L'irrégularité des écarts entre équipotentielles voisines, le resserrement des courbes s'interprètent comme un talus taillé dans la surface structurale. Un accident cassant en est le responsable. C'est le cas à Marly-le-Roi (SW-NE) au nord de Pontoise, Houilles et Mantes, Beynes et Nanterre ; des failles alpines d'orientation S.-N. s'intègrent dans le contexte régional.

Les mêmes causes produisant les mêmes effets, bien que les intervalles de temps soient très larges, les fosses subsidentes d'Enghien et Saint-Denis semblent homologues des fosses permienues évoquées ci-dessus à Bruyères, Saint-Dié et Plombières.

### CARTE STRUCTURALE AU TOIT DU SPARNACIEN

Entre le mur et le toit des sédiments d'âge sparnacien, le remplissage du bassin sédimentaire se fait avec une certaine régularité, ce qui suffit à démontrer la continuité de la subsidence régionale.

Les axes identifiés au mur continuent à évoluer chacun pour son propre compte, mais le tout est orchestré au plan de l'unité régionale.

Le document proposé (fig. 40) appelle les remarques suivantes.

#### Principaux traits

La fosse de Saint-Denis reste bien individualisée : la surface de contact au Cuisien s'abaisse de la cote + 130 NGF sur le *top* de l'anticlinal de Beynes et de Vigny à - 40 NGF dans les fosses d'Enghien et Saint-Denis.

L'anticlinal Beynes-Meudon est présent, mais discontinu. Un alignement de percées culmine à des altitudes irrégulières (+ 50 à + 110 NGF).

L'anticlinal de Vigny relève le contact à + 80 NGF, tandis que le synclinal de Viosnes, difficile à suivre, est perdu au niveau de Cergy.

#### Anomalies

La plus importante, orientée selon une direction méridienne, apparaît au sud de la carte à proximité d'Enghien : les courbes sont plus denses.

Une autre anomalie, voisine et parallèle à la précédente, diffère par son orientation NNW-SSW.

Une troisième anomalie orthogonale aux précédentes passe par Nanterre, Rueil, Rocquencourt.

Les directions dominantes sont, dans l'ordre de leur rôle à l'échelle de la carte : S-N, SSW-NNE et NNW-SSE.

### ISOPAQUES DU SPARNACIEN

La différence d'altitude entre mur et toit mesure l'épaisseur des dépôts éocènes (fig. 41).

Dès le début du premier cycle sédimentaire tertiaire, le socle fait l'objet de nouvelles retouches dans le sens d'une subsidence. L'aire exposée à une transgression marine est plus restreinte, mais elle permet aux courants littoraux d'accumuler sables et graviers.

Contre toute attente, l'enfoncement est plus rapide, les dépôts plus copieux, à l'aplomb des axes anticlinaux, que dans les dépressions synclinales.

#### Caractères structuraux

- L'anticlinal de Beynes est enseveli sous 35 m de sédiments ;

- le synclinal de Seine ne reçoit que 20 m au mieux ;

- l'Éocène est lacuneux à Aubergenville et Maule, sa frange littorale a été observée par l'un de nous (R.L.) à Mareil-sur-Mauldre (= 0,10 m) ;

- la fosse de Saint-Denis est remarquable par son remplissage copieux (= 50 m) qui atteint le record absolu de 80 m à Enghien-les-Bains.

#### Anomalies de structure

À l'est comme au centre de la carte, les irrégularités anguleuses et brusques des contours sont la conséquence de la proximité d'un accident cassant ou de l'un de ses satellites.

### TECTONIQUE DU VAL-DE-SEINE

Le cours de la Seine décrit plusieurs inflexions sub-orthogonales aux confluent avec l'Yonne, la Marne et la Mauldre. Cette géométrie est calquée sur les directions des cassures d'importance régionale qui ont précédé le chevelu.

Des accidents ayant fait l'objet d'observations locales ont été appelés **faille de la Seine**. Abrard (1950, p. 277) dessine l'un d'eux dans la banlieue de Rouen. Un autre est signalé près de Mantes-la-Jolie.

La carte géologique au 1/50 000 propose une faille rectiligne suivie sur plus de 10 km. Il s'agit encore d'une faille de Seine.

Il nous est apparu que cette locution devait être revue dans le sens d'une interprétation plus synthétique, notre détermination étant initiée par les traces d'un fleuve ancien qu'il est permis de considérer comme une pré-Seine. Il s'agit de sables siliceux et micacés transportés depuis le Morvan en passant par

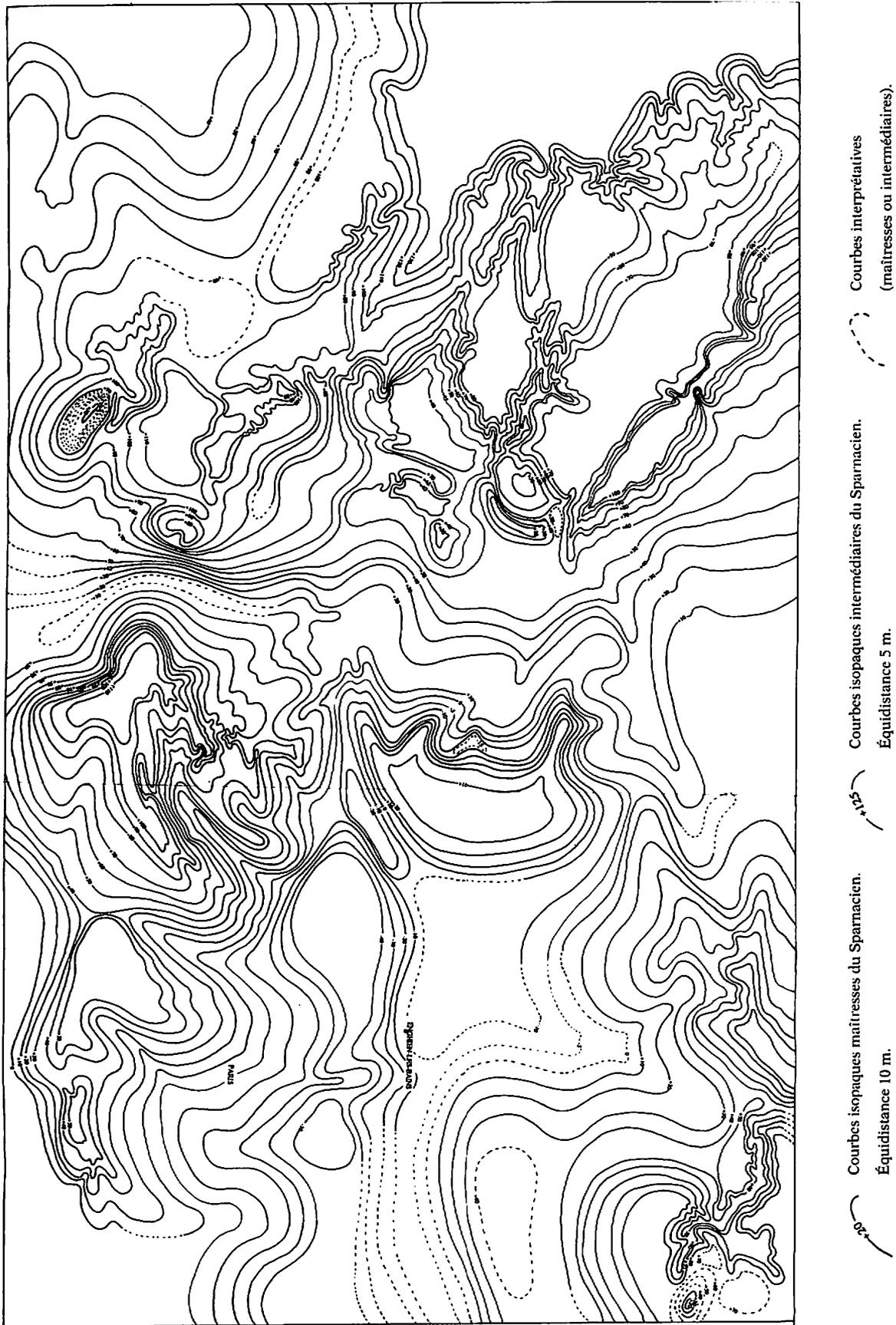
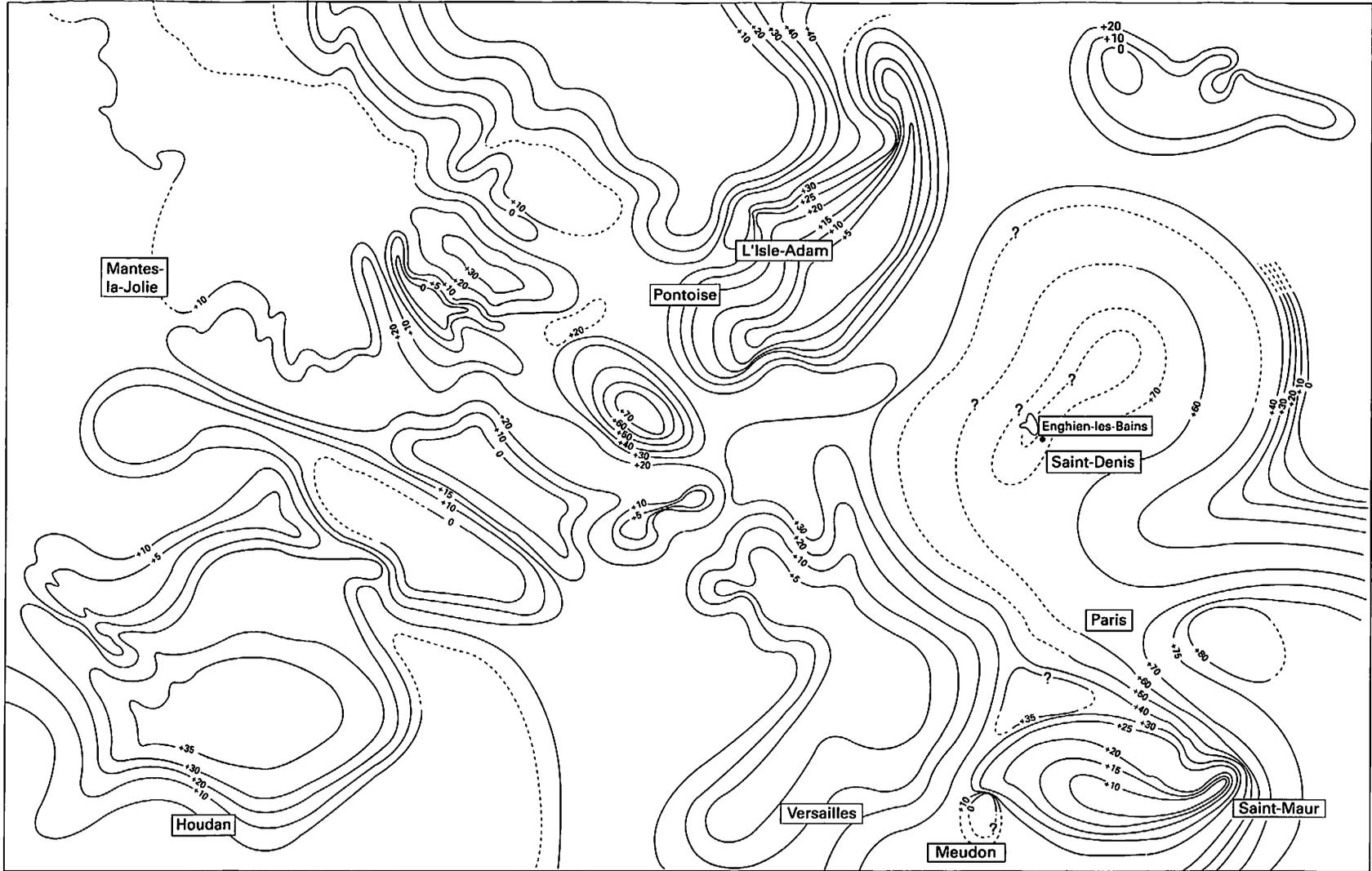


Fig. 40. - Carte structurale du toit du Sparmacien. Interprétation à partir des données de forage et des limites géologiques.



Courbes isopaques maîtresses du Sparnacien.  
Équidistance 10 m.



Courbes isopaques intermédiaires du Sparnacien.  
Équidistance 5 m.



Courbes interprétatives  
(maîtresses ou intermédiaires).

Fig. 41. - Carte structurale des isopaques du Sparnacien (interprétation des données de forage et des limites géologiques).

la vallée du Loing et Nemours, puis Lozère, Montlhéry, Villejust, Champlan, et au nord de Paris de Mantes à Rouen et Étretat.

Nous avons procédé à l'étude des scènes spatiales, photographies aériennes et techniques d'ombrage.

### Interprétation

• L'orientation des accidents se classe selon plusieurs directions :

– **méridienne** dessinant un semis de linéaments généralement courts, témoin d'une direction jadis majeure actuellement vestigiale ;

– NW-SE **dominante** ;

– SW-NE **complémentaire**.

• *Les axes antiformes*, traditionnellement dénommés « anticlinaux » sont parallèles, orientés NW-SE sur la rive droite de la Seine. Nous retenons les axes de Ronquerolles prolongés par celui d'Enghien qui frôle le rivage méridional du lac. Rive gauche, l'anticlinal de Seine est doublé par l'unité de Beynes.

Ce groupe encadre les méandres du fleuve confinés dans l'espace d'une cuvette dont le fond ondulé garde son allure synforme.

• *Des failles majeures* s'alignent selon la direction NW-SE tandis que d'autres s'organisent SW-NE. Toutes participent au découpage du territoire étudié en disséquant des domaines propres à chaque méandre. L'anticlinal de Beynes est rescindé à son extrémité par l'une de ces failles en rapport avec le confluent Seine/Oise. Le dérangement de l'axe de Vigny semble ne devoir son indépendance qu'à un mouvement en coulisse le long de la faille de l'Oise.

D'autres accidents, mineurs, s'intègrent dans les cortèges des failles dont ils dépendent.

• *Les cuvettes à allure synclinale* s'intercalent dans un intervalle entre deux voûtes antiformes.

Le synclinal de Seine dont le fond est ondulé par quelques rides de compression est l'unité principale qui contient les méandres dessinés par le fleuve. Leurs retouches actuelles s'expliquent par l'activité néo-tectonique.

L'anticlinal d'Enghien élève un obstacle à l'écoulement des eaux dans la cuvette synclinale voisine. Les abords du Lac sont l'un des exutoires de la nappe aquifère sulfurée sparnacienne (fig. 42).

• Au bilan, l'orientation du Val de Seine est conforme aux alignements antiformes cartographiés. Les méandres du fleuve se meuvent à l'intérieur d'un espace délimité par la structure tectonique. Le confluent Seine/Oise se trouve au point de cisaillement des trois directions.

Quant à la ville d'Enghien et son patrimoine hydro-minéral, celui-ci s'inscrit dans la proximité de l'anticlinal jalonné par les sources du quartier des Cressonières, du Lac, puis d'Épinay, et d'Aubervilliers.

## BILAN

Au terme de cette étude, il est permis de s'interroger sur l'avenir thermal d'Enghien-les-Bains.

### Au débit

– Diminution progressive et continue de la minéralisation, globale, ou considérée poste par poste.

– Fermeture l'une après l'autre des sources historiques contaminées à l'exception de Coquil III qui demeure la seule autorisée.

– Inadaptation des ouvrages producteurs à la technologie hydrogéologique.

– Chute de la production de 40 à 3 m<sup>3</sup>/h.

– Précarité bactériologique.

– Soutien apporté à des hypothèses évanescentes.

– Négligence envers les observations des précurseurs.

– **Dilution** des eaux d'origine profonde **dans la nappe phréatique** des calcaires de Saint-Ouen, réservoir occasionnel autant qu'accidentel.

– Intégration des formes dégradées du soufre dans le calcul de la sulfhydrométrie.

### Au crédit

– Le caractère **profond** de l'origine des eaux (fig. 43).

– Le rôle du gaz carbonique crustal, **vecteur** des eaux minérales.

– Le caractère **polygénique** de la minéralisation, résultat de la cumulation de plusieurs héritages géochimiques.

– La révélation du soufre **organique**.

– Le rôle **fondamental** de la fosse d'Enghien, contiguë à la fosse de Saint-Denis, mais plus profonde, battant un record absolu dans le bassin de Paris.

– Une tectonique favorable attachée à la structure du Val-de-Seine.

**En bref, ce sont là toutes raisons de considérer que le site d'Enghien est d'une valeur hors du commun, insoupçonnée à ce jour.**

## SYNTHÈSE

L'étude géomorphologique débouche sur des constatations :

– dans l'espace étudié, l'organisation des plis anti- et synformes est parfaitement réglée : ceux-ci recouvrent

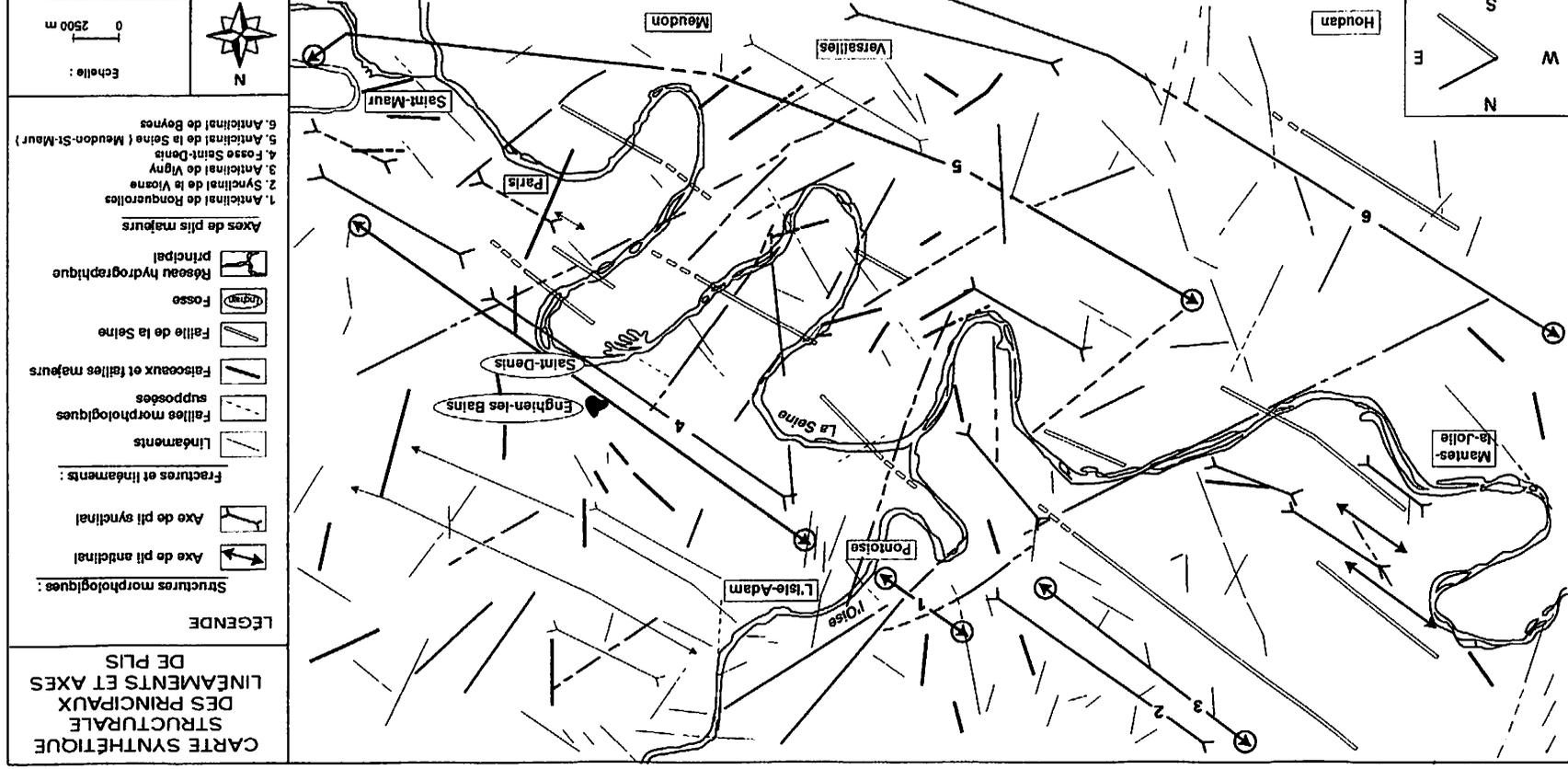
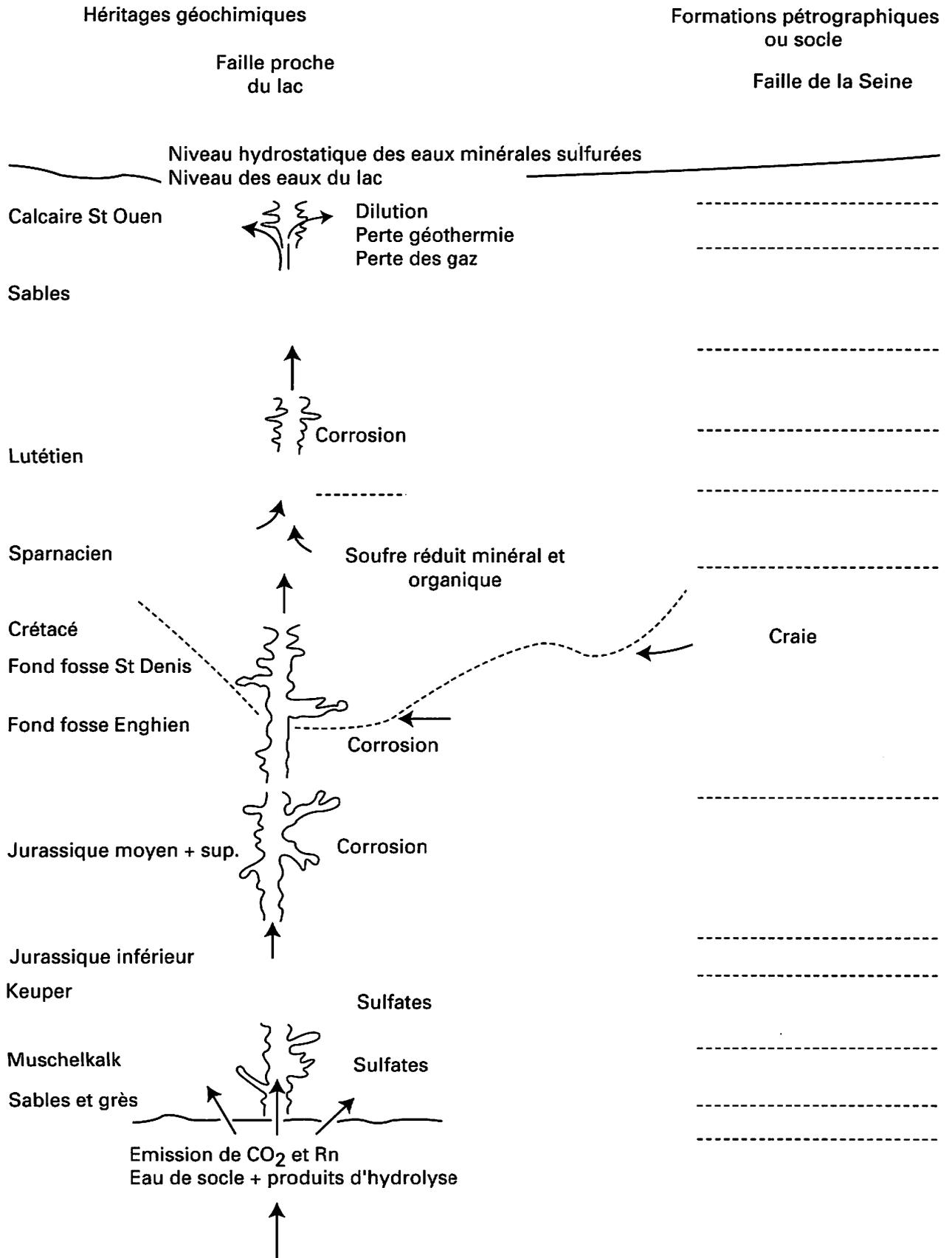


Fig. 42. - Direction des principaux axes des plis de couverture.



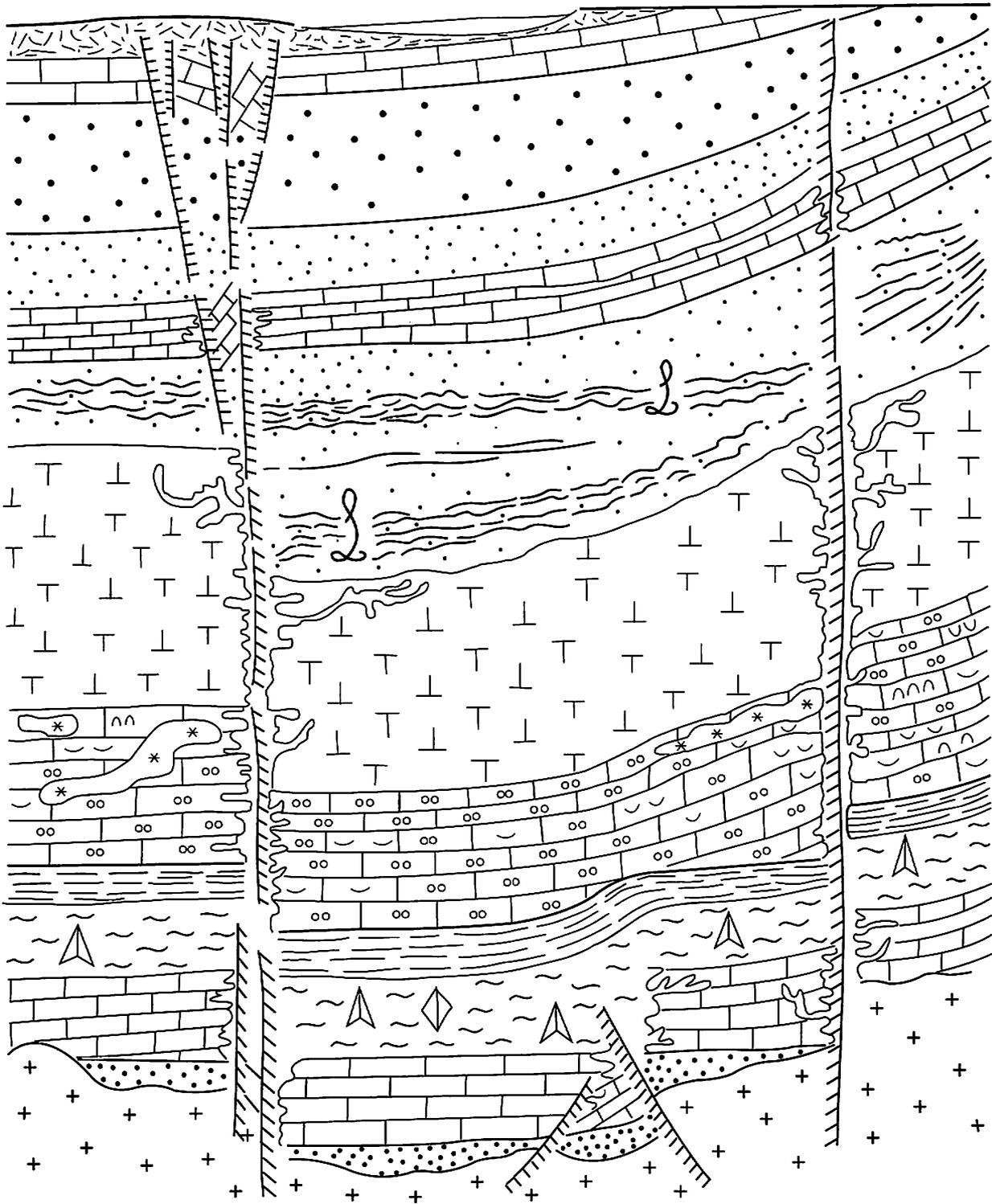


Fig. 43. - Interprétation : proposition de modélisation hydrogéologique.

la zone sous les directions N 130 N 140. Parmi ces accidents le synclinal de Seine est une barrière de première importance. Il contrôle les incursions marines dans ce qui reste du bassin sédimentaire, canalisant le réseau hydrographique actuel et principalement le cours du fleuve dont les méandres lui sont subordonnés.

– La comparaison des cartes structurales et géomorphologique a permis d'identifier un certain nombre d'accidents susceptibles de jouer un rôle actif dans la circulation et le drainage des eaux minéralisées.

L'exploration du site replacée dans le cadre de l'Ile-de-France conduit à une modélisation (fig. 43) qui pourrait être appliquée, aux détails locaux près, à d'autres sources minéralisées de la région.

Ce modèle trouve sa dynamique dans la dissipation du gaz carbonique à partir du socle dans une ambiance thermo-barométrique de haut gradient.

Son action s'exerce sur les plans :

- **physique :**

- **propulsion** des eaux profondes dont la surface hydrostatique s'équilibre à l'air libre un peu au-dessus du plan d'eau du lac ;

- après détente adiabatique, **production de frigories** qui effacent partiellement le caractère géothermal initial ;

- **chimique :**

- **corrosion** des formations sédimentaires carbonatées triasiques, jurassiques et crétacées ; **karstification** du calcaire de Saint-Ouen ;

- **mécanique :**

- lessivage des matières organiques fossiles, entraînement des sulfures minéraux et organiques ;

- **hydrodynamique :**

- développement des eaux ascendantes dans la nappe phréatique des calcaires de Saint-Ouen dont le rôle est celui d'un réservoir accidentel.

---

## Erratum

Une erreur s'est glissée dans le résumé français, lignes 25 et 26 de l'article de J. Thomas, G. Bauer, J.-J. Gaultier, F. Block : « **Effets de la cure thermale de Vittel sur l'élimination urinaire des marqueurs Crosslaps™ chez les rhumatisants** », paru dans le N° 3/98, page 162 de *La Presse Thermale et Climatologique* : les valeurs des Crosslaps sont données par erreur en mg. Il s'agit en fait de µg (139,28 µg/mmol et 35,38 µg/mmol créat.). Les valeurs sont correctement données dans le texte et dans le résumé en anglais.

# IV

## ÉTUDE DES COMPOSÉS SOUFRÉS APPLICATION AUX EAUX MINÉRALES D'ENGHIEN-LES-BAINS

E. TISSERAND

### RÉSUMÉ

L'étude des eaux minérales d'Enghien-les-Bains a été basée sur l'application de la méthode électrométrique. L'automatisation de la technique a conduit sans ambiguïté à la détermination des différentes espèces réduites du soufre (sulfures, polysulfures et soufre organique). La nature de chaque polysulfure et du soufre organique n'a pu être déterminée. Le nitrate d'argent a remplacé le chlorure mercurique comme titrant, ce qui a amélioré la qualité de l'interprétation qualitative. À partir de cette méthode, différents travaux ont été réalisés. Une étude statistique a été effectuée du 7 mai au 4 juillet 1996 sur la source Coquil 3. Les faibles variations de la quantité de sulfure confirment l'origine hydrominérale profonde de la sulfuration minérale. Les fortes fluctuations de la quantité de polysulfures sont dues à leur métastabilité naturelle. Au sujet du soufre organique, la méconnaissance de son origine et de sa nature ne nous a pas permis de conclure quant aux causes directes de ses variations. Les études cinétiques sont limitées par le manque de connaissances en cinétique géochimique et l'absence de données spécifiques sur l'activité biologique. Les études cinétiques ont conduit à des valeurs de l'ordre de réaction en hydrogène sulfuré entre  $0 < a < 1$ . En domaine alcalin fort, la dégradation représentée uniquement par l'oxydation chimique conduit à des temps de demi-vie élevés, de l'ordre de 10 jours.

**Mots clés :** Sulfures – Polysulfures – Soufre organique – Électrométrie – Automatisation – Dénaturation – Oxydation – Équilibre thermodynamique.

### SUMMARY

**Study of the sulfurated mineral waters of Enghien-les-Bains.** – The study of the sulfurated mineral waters of Enghien-les-Bains (95 Val-d'Oise, France) was realized by the electrometric method. Two important innovations were achieved. The technique is automatic and silver nitrate took the place of mercury chloride. The identification of each compound family (sulphide, polysulfide and organic sulphur) and its quantification are done without ambiguity. The bond nature of each polysulfide and organic sulphur were not determined. With this method, some works were made. A statistical study was achieved from may 7 to 4 july 1996 on Coquil 3 spring. The little variations of the quantity of sulphide confirm the deep hydromineral origin of the mineral sulphurization. The important fluctuations of the quantity of the polysulfide ions were caused by their natural metastability. About organic sulfur, the lack of data of his origin and nature don't enable us to conclude about direct causes of their variations. The work on kinetics were more difficult. At the present time. The absence of specific data on the biological activity don't enable us to determine the influence of his oxydation. The conclusions are: reaction order of sulfide between  $0 < a < 1$ , in area of strong pH degradation represented by chemistry oxidation have a half-life of 10 days.

**Key words:** Sulfides – Polysulfides – Organic sulphur – Electrometric method – Automatization – Denaturing – Oxidation – Thermodynamic stability.

## Thermodynamique du système Eau/soufre

### FILIERE MINÉRALE

#### Système stable

Le soufre présente des états d'oxydation compris entre – II et + VI. De multiples espèces soufrées coexistent dans les eaux naturelles. Le calcul de l'équilibre

thermodynamique montre que les seules espèces stables sont :

- l'hydrogène sulfuré  $H_2S$ ,
- le soufre élémentaire  $S_8$ ,
- les ions sulfurés  $HS^-$ ,  $S^{2-}$
- les ions sulfatés  $HSO_4^-$ ,  $SO_4^{2-}$ .

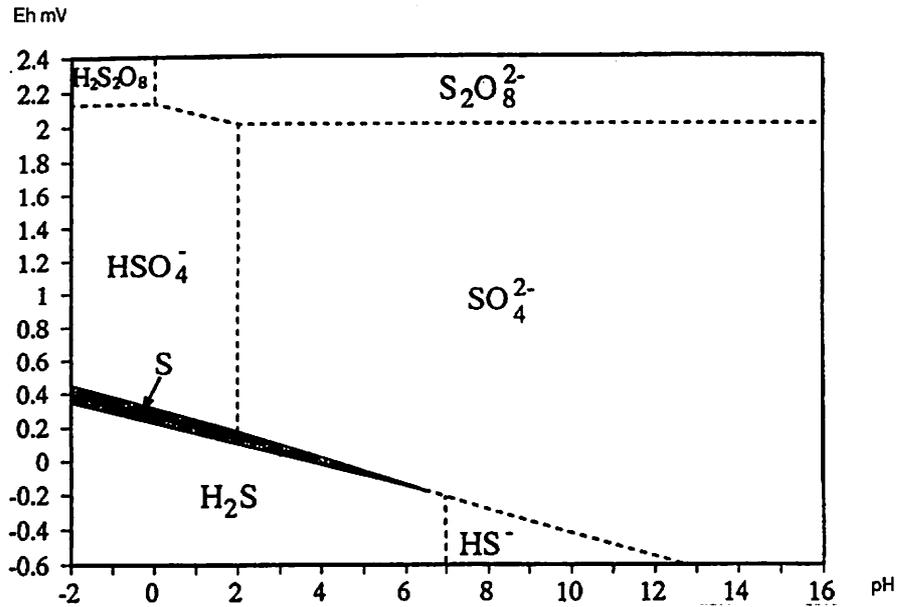


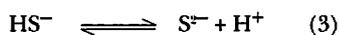
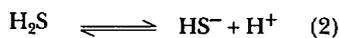
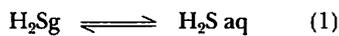
Fig. 44. - Diagramme Eh-pH du système eau/soufre à 298,15°K. Activité en soufre 0,01 (Kelsall et Thompson, 1993).

Les autres espèces sont négligeables. Le système stable en eau sulfurée (fig. 44) est :



### Thermodynamique de l'hydrogène sulfuré en solution aqueuse

La chimie de l'hydrogène sulfuré  $\text{H}_2\text{S}$  en solution aqueuse se caractérise par les réactions (1-3) :



### Solubilité de la forme gazeuse $\text{H}_2\text{Sg}$

• En 1979, Douabul et Riley ont procédé à des évaluations précises pour des gammes de température et de salinité comprises entre  $2 < T < 30^\circ\text{C}$  et  $0 < S < 40 \text{ g/l}$ . La force ionique est liée à la salinité par la relation  $I = 19,92S / (10^3 + 1,005S)$ .

L'accroissement commun de  $T$  et  $S$  conduit à une diminution de la solubilité. L'équation (4) représente la finalité de leurs travaux pour une fugacité de 1 atm :

$$\begin{aligned} \ln K_0 = & -44,69 + 71,46/T \\ & + 16,88 \ln T + S(0,88 - 0,4/T - 0,13 \ln T) \quad (4) \\ K_0 \text{ mol.l}^{-1}.\text{atm}^{-1} \quad S \text{ salinité g/l} \quad T \text{ température } ^\circ\text{K} \end{aligned}$$

Presse thermique et climatique, 1998, 135, n° 4

• La concentration de  $\text{H}_2\text{S}$  ( $C^*$ ) pour d'autres valeurs de fugacité est déterminée par la formule (5) :

$$C^* \text{ (mol/l)} = f\text{H}_2\text{S}/\text{H}_s \quad (5)$$

- $\text{H}_s$  constante d'Henry en atm.kg  $\text{H}_2\text{O mol}^{-1}$
- $f\text{H}_2\text{S}$  fugacité en atm.

Dans une eau déminéralisée, la constante de Henry ( $\text{H}_s = 1/K_0$ ) évolue (6) en fonction de la température (298-533°K) :

$$\log \text{H}_s = 103,7 - 4455,94/T - 37,19 \log T + 0,014T \quad (6)$$

• La diminution de la solubilité de l'hydrogène sulfuré après addition de sel (salting out) est représentée par l'équation de Setchenow (7) :

$$\ln (C_0/C) = \ln \gamma_g = kI \quad (7)$$

- $C_0$  solubilité dans l'eau pure,
- $\gamma_g$  coefficient d'activité du gaz,
- $C$  solubilité en solution saline,
- $k$  coefficient salin,
- $I$  force ionique.

À  $25^\circ\text{C}$ , en milieu salin ( $S = 35$ ),  $\gamma_g = 1,03$ . Cette valeur diffère peu des autres acides ( $\text{HF}$ ,  $\text{HCl}$ ) mais est inférieure à la majorité des gaz.  $C_0$  diffère peu de  $C$ . Les interactions entre l'hydrogène sulfuré et les différents sels sont faibles.

Dans les eaux naturelles, la solubilité de l'hydrogène sulfuré est peu affectée par les interactions salines.

### Dissolution de la forme aqueuse $\text{H}_2\text{Saq}$

Les constantes d'équilibre (8-9) sont représentatives des dissociations de  $\text{H}_2\text{S}$  (2-3) :

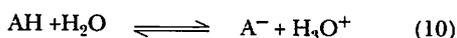
$$K_1(H_2S/HS^-) = ([H^+][HS^-]/[H_2S]) (\gamma_{H^+}\gamma_{HS^-}/\gamma_{H_2S}) \quad (8)$$

$$K_2(HS^-/S^{2-}) = ([H^+][S^{2-}]/[HS^-]) (\gamma_{H^+}\gamma_{S^{2-}}/\gamma_{HS^-}) \quad (9)$$

[i] et  $\gamma_i$  représentent la concentration et le coefficient d'activité de l'espèce i. Ces deux paramètres proviennent de l'équation de l'activité :  $a_i = \gamma_i [i]$ .

*Notion de Ka et d'espèces prédominantes*

• La force d'un acide faible dissocié dans l'eau (10) s'exprime par sa constante d'acidité Ka (11) :



$$K_a = ([A^-]_{eq}[H_3O^+]_{eq}/[AH]_{eq}) (\gamma_{A^-}\gamma_{H_3O^+}/\gamma_{AH}) \quad (11)$$

Pour des solutions diluées, cette équation se simplifie en prenant  $\gamma_i = 1$ .

pKa représente la valeur -logKa, conduisant à la relation (12) :

$$pH = pK_a + \log ([A^-]/[AH]) \quad (12)$$

• Un acide est négligeable devant sa base conjuguée si  $pH > pK_a - 2$ . De même, une base est négligeable devant l'acide conjugué si  $pH < pK_a + 2$ .

$K_1(H_2S/HS^-)$

• La première constante de dissociation a été mesurée par de nombreux chercheurs selon des techniques très variées. La dispersion des résultats provient essentiellement d'erreurs expérimentales. Les valeurs les plus représentatives (tableau VII) fournissent, à 25°C, une valeur moyenne de  $pK_1 = 6,99 \pm 0,03$ . L'extrapolation à des solutions infiniment diluées n'a pas été réalisée de façon satisfaisante. Cette approche dépend de la qualité des coefficients d'activité  $\gamma_i$  adoptés. De manière générale,  $\gamma_{HS^-}$  est équivalent à  $\gamma_{Cl^-}$ .

TABLEAU VII. - Valeurs de pK1 à 25°C obtenues par diverses méthodes.

pK1	Méthode	Auteur	Date
6,97	Conductimétrie	Wright	1932
6,99	Calculé	Kubli	1946
7,06	Électrode de verre	Kubli	1946
6,96	Calculé	Latimer	1952
7,02	Spectrométrie	Ellis	1959
6,96	Électrode de verre	Berner	1967
6,98	Spectrométrie	Goldhaber	1975

En 1986, l'influence de la température (°K) a été décrite selon Millero par l'équation (13), représentée sur la figure 45 :

$$pK_1 = 32,55 + 1519,44/T - 15,672 \log T + 0,027T \quad (13)$$

Les valeurs les plus basses sont obtenues pour des températures proches de 120°C.

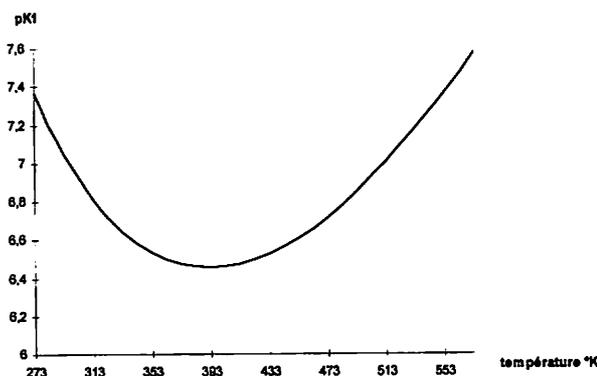


Fig. 45. - Variation de pK1 en fonction de la température.

• De même, l'auteur a estimé l'effet de la salinité (14) :

$$pK_1' = pK_1 + AS^{1/2} + BS \quad (14)$$

pK1 provient de l'équation (13), A et B, fonction de la température, varient selon la technique employée.

Les travaux de Goldhaber et Almgren (fig. 46) conduisent respectivement à :

$$A = -0,2288 + 45,598/T \quad B = 0,0215 - 5,359/T$$

$$A = -0,2391 + 35,685/T \quad B = 0,0109 - 0,3776/T$$

La valeur de  $pK_1'$  est une fonction inverse de la salinité. L'allure de la courbe est peu tributaire de la température. À 278 °K, un écart de 0,25 unités est observé entre les extrémités. Cette variation croît avec une augmentation de la température.

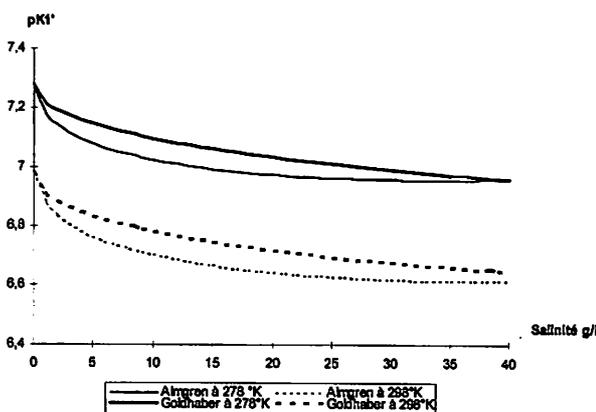


Fig. 46. - Variation de pK1 en fonction de la salinité.

$K_2(HS^-/S^{2-})$

• Les valeurs expérimentales de la seconde dissociation (tableau VIII) se répartissent en un large éventail  $12,4 < pK_2 < 17,1$  (facteur  $10^5$ ). Une partie du désaccord entre les auteurs résulte de l'absence de données sur les  $\gamma_i$  de  $Na_2S$  et  $K_2S$ . L'extrapolation à des

TABLEAU VIII. - Valeurs de  $pK_2$  obtenues par diverses méthodes en fonction de la température.

Date	Auteur	Méthode	Température °C	$pK_2$
1946	Kubli	Potentiométrie	20	12,44
1949	Konopik	Colorimétrie	20	13,10
1959	Ellis	Spectrométrie	20	14,00
1964	Widmer	Potentiométrie	20	14,15
1967	Ellis	Spectrométrie	20	14,00
1971	Giggenbach	Spectrométrie	20	17,10
1906	Knox	Solubilité	25	14,92
1959	Maronny	Potentiométrie	25	13,78
1961	Muhammad	Spectrophotométrie	30	13,85

solutions infiniment diluées devient impossible. La divergence des résultats provient de la variété des milieux ioniques employés et de la grande réactivité de  $S^{2-}$  envers toutes les sources oxydantes.

Récemment, des travaux réalisés par spectroscopie ont plaidé pour une valeur proche de 17, précédemment établie par Giggenbach. La formation de polysulfures et de complexes avec des cations divalents seraient à l'origine des faibles évaluations du  $pK_2$ .

- Une valeur définitive de  $K_2$  sera acquise lorsque plusieurs techniques indépendantes, fiables, appuyées sur différents paramètres physico-chimiques confirmeront une donnée unique. La 76<sup>e</sup> édition du Handbook (1996) indique  $pK(HS^-/S^{2-}) = 19$ . Cette valeur sera prise en considération pour l'ensemble du mémoire.

- Dans les eaux naturelles, le pH ne dépasse pas 10. La valeur élevée de  $pK_2$  implique que les ions  $S^{2-}$  sont négligeables devant l'espèce  $HS^-$ . Au niveau thermodynamique, l'aspect limitatif sera opéré par les ions hydrogènesulfures.

### Familles métastables

Les calculs effectués à partir des constantes thermodynamiques reposent sur l'atteinte de l'équilibre chimique. Au cours de ce processus, les réactions trop lentes ne sont pas prises en compte. Des espèces ioniques supposées mineures apparaissent. Instables, elles traduisent un état transitoire dont l'existence est imposée par d'autres paramètres extérieurs au système.

### Polysulfures

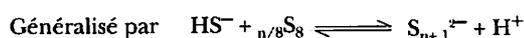
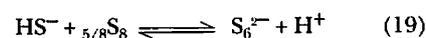
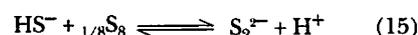
Scheele fut le premier à les observer en 1777. Les polysulfures sont des liquides, d'aspect huileux, inflammables. Ils dégagent une odeur âcre. Leurs vapeurs sont nocives pour les yeux et les muqueuses. En milieu aqueux alcalin, ils se décomposent facilement en dérivés soufrés. Leur point d'ébullition est proche de 70°C.

Certains auteurs estiment que les polysulfures jouent un rôle non négligeable dans les processus de la chi-

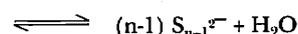
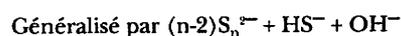
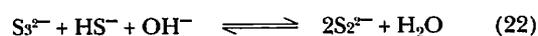
mie du soufre dans les eaux naturelles. En effet, les potentiels obtenus avec sulfures, polysulfures et soufre sont très proches les uns des autres, de nombreuses dismutations se produisent.

### Origine

- Lorsque l'hydrogène sulfuré est mis au contact d'une solution aqueuse privée d'oxygène, la solution demeure limpide. À  $6 < pH < 9$  en présence  $O_2$  dissous, une coloration jaune-vert se développe. L'intensité évolue en fonction de la concentration initiale en soufre. Après acidification, une suspension colloïdale blanchâtre s'établit. En UV, une bande d'adsorption à  $\lambda = 285$  nm caractérise la formation (15-19) de polysulfures  $S_n^{2-}$  (Tb IX) provenant de l'interaction entre le soufre et  $HS^-$  :



En raison de leur grande réactivité, les réarrangements (20-22) en fonction du pH et du potentiel sont très fréquents :



Les sulfures réagissent avec les ions hydronium (23-24) pour former des ions  $HS_n^-$  (tableau IX) :

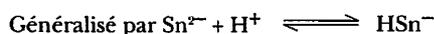


TABLEAU IX. - Constantes thermodynamiques de la formation de polysulfures en milieu aqueux à 25°C (Boulègue et Michard, 1978).

Réaction	pK
16	12,50
17	9,52
18	9,41
19	9,62
23	7,00
24	6,10

- La présence ou la formation du soufre  $S_8$  est la condition requise pour l'apparition des polysulfures après rééquilibration du système soufre-sulfure. Dans la nature, la présence de soufre est assurée par divers processus : bactérien, chimique (minéral ou organique) pouvant jouer en même temps ou séparément. Selon l'état physique du soufre, colloïdal ou cristallin, la quantité et la variété d'ions polysulfurés produite sera très variable. La formation des polysulfures dans le système  $H_2S-S_8-H_2O$  est favorisée par la présence de soufre colloïdal.

**Stabilité**

- Les études spectroscopiques montrent que les formes tétra- et penta- sont prédominantes en milieu alcalin. En solution saturée en soufre, le nombre moyen d'atomes de soufre de valence zéro n'excède pas 3 par molécule de polysulfure. La formation d'une solution pure de tétra- ou pentasulfure n'est pas concevable.

En 1972, Giggenbach a réalisé des spectres d'absorption de solutions polysulfurées dans les conditions suivantes :

$$T = 20^\circ C \quad 6,8 < pH < 17,5 \quad I = 2$$

- Les quatre polysulfures apparaissant dans les différentes solutions ont été identifiés comme les formes di-, tri-, tétra- et pentasulfure. À l'aide de constantes d'équilibre, il a calculé les différentes distributions. Une répartition s'établit en fonction du pH.

L'ion tétrasulfure prédomine en solution alcaline moyenne ( $7 < pH < 14$ ), suivi par l'ion trisulfure à des pH plus élevés. L'ion disulfure est l'espèce prédominante en domaine fortement alcalin, ce qui n'est pas concevable en milieu naturel. L'ion pentasulfure se forme de façon significative uniquement en milieu neutre ou faiblement acide.

Les calculs thermodynamiques de Kelsall et Thompson (1989) suggèrent qu'à pH=9 l'ion pentasulfure

serait l'espèce prédominante suivie par l'ion tétrasulfure.

- À pH donné, la quantité totale de soufre réduit  $St$  (25) est donnée par :

$$St = [H_2S] + [HS^-] + \sum [Sn^{2-}] + \sum [HSn^-] \quad (25)$$

La répartition des différentes formes est fonction du pH. Elle est calculée à partir de l'équation 25 et des constantes d'équilibre des réactions (tableau IX). Les résultats obtenus par Boulègue et Michard sont représentés sur la figure 47.

À pH = 8, les formes prédominantes sont  $HS^-$ ,  $S_4^{2-}$ ,  $S_5^{2-}$ ,  $S_6^{2-}$  et  $H_2S$  réparties selon le tableau X.

TABLEAU X. - Répartition des espèces du soufre réduit à pH=8 en milieu aqueux.

Espèce	$HS^-$	$S_4^{2-}$	$S_5^{2-}$	$S_6^{2-}$	$H_2S$
Proportion	84	8	3	3	2

Une interprétation quantitative qui ignorerait les ions polysulfurés surestime la globalité des sulfures. Dans le cas évoqué, l'erreur commise serait de 14 %.

- L'ion supersulfure  $S_2^-$ , cité par différents auteurs comme espèce intermédiaire, provient d'un équilibre avec le tétrasulfure (26) qui évolue en fonction de la température (27) :



$$pK_{eq} = 4533/T - 6.42 \quad 293 < T < 358 \text{ }^\circ K \quad (27)$$

Cette constante d'équilibre est écrite en termes de concentration et non d'activité. Elle possède une énergie d'activation de 426,4 kJ/mol. Lorsque la température augmente, l'équilibre se déplace vers la droite. Cette espèce semble être un mode de réponse aux problèmes qui n'ont pas encore reçu de solution satisfaisante.

D'une manière globale, les polysulfures les plus représentatifs des eaux naturelles sont les ions tétra- et pentasulfure.

**Propriétés physico-chimiques**

- Les polysulfures sont analogues à des polymères de soufre. Ils sont linéaires et non ramifiés. Toutes les liaisons S-S sont inférieures à 2,08 Å, valeur calculée sur la base du caractère de la liaison  $p$ . Pour le tétrasulfure et les composés à chaîne plus importante, la liaison terminale  $\dot{S}-S$  possède une longueur comprise entre 2,02-2,06 Å alors que les liaisons internes sont à 2,02-2,07 Å. L'ensemble de la charge négative est délocalisé le long de la chaîne du soufre par les liaisons  $p-\pi$  ou par effet de résonance.

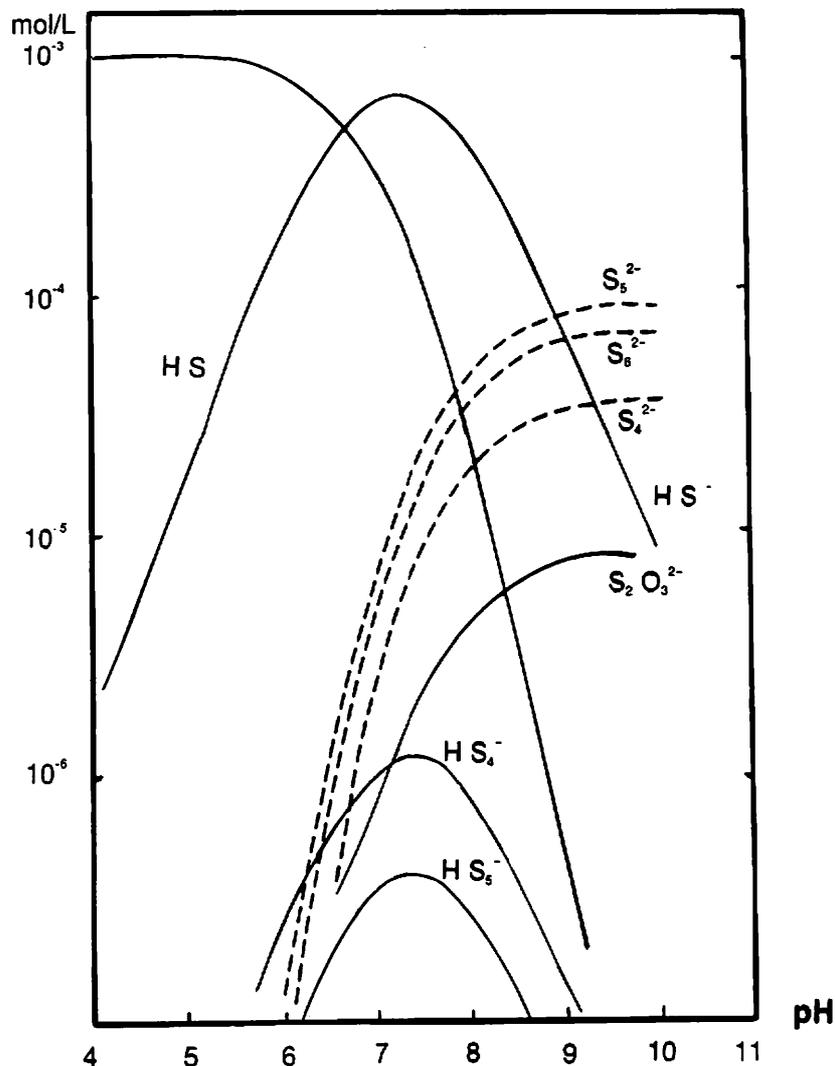


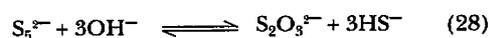
Fig. 47. - Répartition en milieu aqueux des différentes formes du soufre réduit en fonction du pH (Boulègue, Michard, 1978).

L'énergie de rupture est conditionnée par la longueur de la chaîne carbonée. Les liaisons courtes, possédant une forte énergie, sont plus susceptibles de se rompre. La stabilité de Sn<sup>2-</sup> augmente avec un accroissement de n.

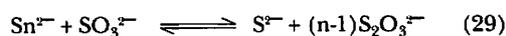
- Les polysulfures se fragmentent et se réarrangent facilement en milieu aqueux. Les méthodes classiques de spectroscopie (UV et IR) ne sont pas capables de différencier ces composés labiles. La RMN ne distingue pas sans ambiguïté la nature de la chaîne et ne s'applique pas aux dérivés fonctionnels. La meilleure technique demeure la désorption laser couplée à la spectrométrie de masse.

- Les polysulfures sont convertis en oxyanions soufrés selon deux voies prépondérantes : exposition à

l'oxygène et oxydation électrochimique. Giggenbach a démontré (28) que les solutions de polysulfures se transforment spontanément en thiosulfate :



La formation de thiosulfate augmente avec la température mais diminue avec le rapport soufre/sulfure. Sa concentration évolue dans le même sens que la basicité. A pH très élevé, la quantité formée diminue car les principales espèces polysulfurées deviennent : S<sub>2</sub><sup>2-</sup> et S<sub>3</sub><sup>2-</sup>. Les polysulfures seront aussi consommés lors de la formation de thiosulfate à partir de sulfite (29) dans un phénomène de rétro-évolution :



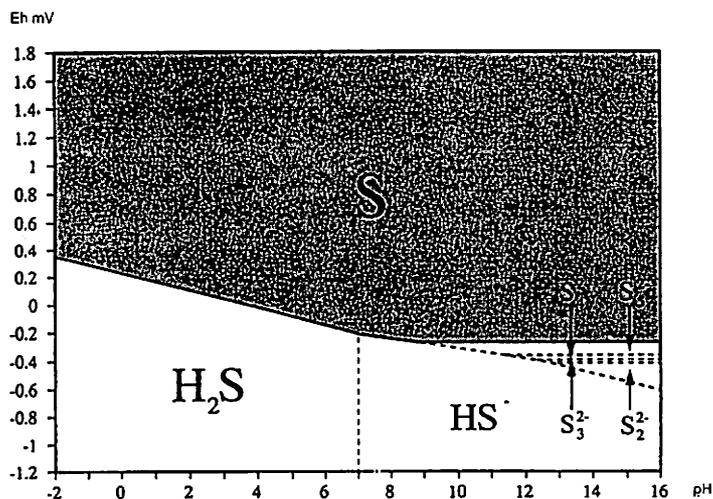


Fig. 48. – Diagramme Eh-pH du système métastable sulfure/polysulfures à 298,15°K. Activité en soufre réduit 0,01 (Kelsall, Thompson, 1993).

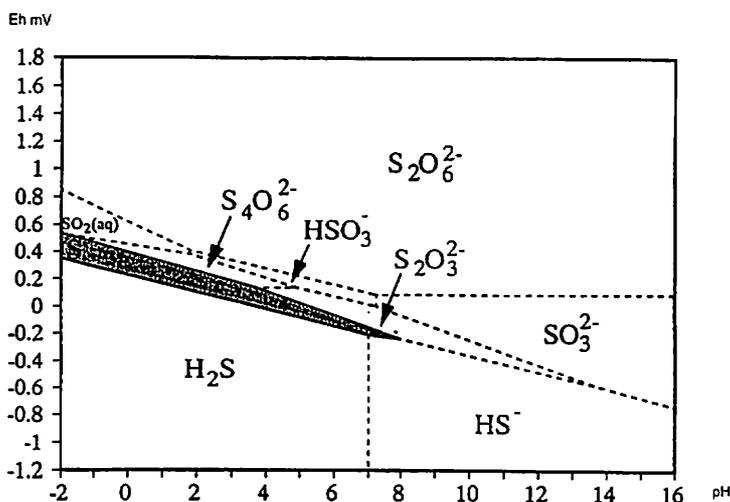


Fig. 49. – Diagramme Eh-pH du système métastable sulfure/sulfoxydes à 298,15°K. Activité en soufre réduit 0,01 (Kelsall, Thompson, 1993).

*Diagramme Eh-pH*

Les données thermodynamiques montrent que dans un système à l'intérieur duquel sulfures et soufre coexistent en phase aqueuse, des espèces intermédiaires se forment : ions polysulfurés ( $\text{HSn}^-$ ,  $\text{Sn}^{2-}$ ).

Ces composés sont métastables vis-à-vis du système total :  $\text{H}_2\text{S} - \text{S}_8 - \text{H}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ . Cependant comme la formation des espèces oxydées du soufre sera très lente ou négligeable, le système  $\text{H}_2\text{S} - \text{S}_8 - \text{H}_2\text{O}$  se traite comme un système au sein duquel les équilibres établis sont stables.

Les conditions pour lesquelles les polysulfures se forment, peuvent être prédites en excluant toutes les espèces sulfoxydes (degré d'oxydation supérieur à 0) des calculs thermodynamiques (fig. 48). Une forte barrière énergétique est ainsi libérée. Les domaines de

prédominance de chaque polysulfure sont très réduits. Une faible variation de potentiel engendre une nouvelle espèce.

Sulfoxydes

Les sulfures sont des espèces très réactives. Ils se transforment lentement mais irréversiblement en sulfates, en passant par de nombreuses formes intermédiaires. Elles n'apparaissent jamais dans les bilans thermodynamiques car la réaction d'oxydation est pratiquement irréversible. Si l'analyse chimique permet de les détecter, il s'agit seulement de la saisie d'un état transitoire.

Les diagrammes Eh-pH des espèces sulfoxydes métastables sont réalisés en éliminant tous les composés soufrés de degré d'oxydation + VI (fig. 49). Certaines

formes ne possèdent pas de domaine de prédominance dans les diagrammes du système S- H<sub>2</sub>O. Des considérations bien spécifiques sont nécessaires pour les exprimer.

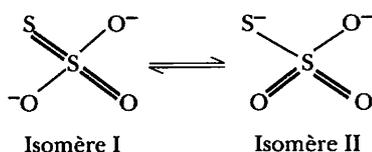
Nous nous intéresserons plus particulièrement à deux états transitoires : thiosulfates et sulfites. Ce sont les espèces métastables les plus communes en milieu aqueux.

### Thiosulfate S<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>2-</sup>

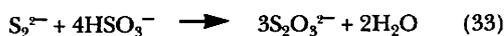
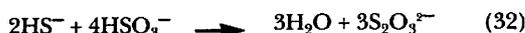
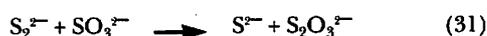
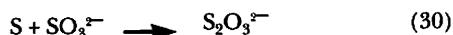
• Ce sont des composés analogues aux sulfates SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> ; un atome de soufre remplaçant l'oxygène. Leurs principales propriétés sont :

- tendance à créer des complexes,
- capacité à former des sulfures en présence d'ions métalliques.

• Les deux atomes de soufre ne sont pas équivalents, S (+VI)-S (-II). Deux formes coexistantes ont été déterminées par analyse spectrale. L'isomère II permet d'expliquer la majorité des mécanismes mis en jeu.



• Tous les thiosulfates alcalins ou alcalino-terreux sont hydrosolubles ainsi que la majorité des sels métalliques. De nombreuses réactions de dismutation coexistent en présence de dérivés soufrés, exemple (30-33) :



• Les thiosulfates, participant à la minéralisation de certaines sources, sont toujours observés en petites quantités et dans des conditions limites. Un rôle important de transporteur de métaux lourds leur est dévolu dans le cadre de la formation de minerai. Après l'oxydation, l'activité de micro-organismes demeure leur principale origine. Les thiosulfates sont présents dans les tissus humains et animaux. L'urine excrétée par l'homme en contient de 36 à 100 mg/l.

### Sulfites SO<sub>3</sub><sup>2-</sup>

• L'atome de soufre est à l'état d'oxydation + IV. Un caractère réducteur important leur est dévolu. La stabilité varie suivant la nature du milieu. L'oxydation en

sulfates est rapide et quantitative en présence d'halogènes. L'action de l'oxygène est lente. La réaction peut être catalysée par des agents réducteurs : ions ferreux et arsénieux.

• Les sulfites alcalins ou alcalino-terreux sont solubles en milieu aqueux. Le sulfite de sodium est employé de manière conséquente dans l'industrie. De nombreuses réactions de dismutation sont initiées en présence de dérivés soufrés. L'existence de soufre, polysulfures, thiosulfates et sulfates correspond à un milieu simultanément oxydant et réducteur.

La contribution des sulfites à la minéralisation de certaines sources est exceptionnelle. Leur présence est due à l'inadéquation de l'ouvrage producteur (puits ou forage). L'activité microbienne est un moyen de production non négligeable.

## FILIÈRE ORGANIQUE

De nombreux composés organo-soufrés se rencontrent dans le milieu naturel. La forte diversité de leurs groupements fonctionnels apporte des caractéristiques physico-chimiques très diverses. Dans notre travail, nous nous limiterons volontairement à : COS, CS<sub>2</sub>, aux sulfures organiques et leurs dérivés oxygénés. Les radicaux « R » sont composés de carbone et d'hydrogène.

### Thiol RSH

Ce sont des sulfures homologues aux alcools possédant une fonction SH qui leur confère un caractère acide (tableau XI).

### Origine

#### Règnes animal et végétal

Le propanethiol est responsable de l'odeur d'oignons fraîchement coupés. Le butanéthiol sert de sécrétion défensive au putois. Le méthanéthiol est issu de la biodégradation bactériologique et anaérobie de la gélatine et de l'albumine. Il est présent dans l'urine après ingestion d'asperges.

La co-enzyme-A, CoA-SH, est un carrefour métabolique, impliquée dans le processus de la vie. Elle représente un moyen de transport acyle dans la synthèse et la dégradation des acides gras.

La cystéine HSCH<sub>2</sub>CH(NH<sub>2</sub>)CO<sub>2</sub>H est un acide aminé présent dans plusieurs macromolécules dont les protéines. Des thiols sont impliqués dans le mécanisme de la photosynthèse et le fonctionnement des mitochondries.

## Hydrocarbures

Le rôle des thiols est celui d'une fraction mineure parmi les constituants du pétrole. Bien qu'ils ne représentent qu'un faible pourcentage du distillat, la grande quantité de pétrole raffinée fait que les thiols sont les composés organo-soufrés les plus disponibles. Ils sont caractéristiques d'un domaine géologique sédimentaire. La matière organique soufrée a fossilisé sous forme hydrocarbonée.

## Propriétés

### Caractéristiques chimiques

L'odeur des thiols de petite masse est probablement la caractéristique notoire la plus connue. Cette déplaisante originalité diminue avec l'accroissement de la chaîne carbonée. Ce sont des produits irritants, toxiques, facilement inflammables. À température ambiante, le méthanthiol se présente sous forme gazeuse. Les autres thiols sont liquides pour des chaînes comptant moins de 15 carbones, au-delà ils sont solides.

### Solubilité, miscibilité

Seul le méthanthiol est soluble dans l'eau de manière appréciable : 23,3 g/l. L'éthanthiol est peu miscible : 6,76 g/l. Les chaînes à trois, quatre carbones sont encore légèrement miscibles (tableau XI). À partir de cinq carbones, les thiols ne sont plus miscibles. La forte tension des composés cycliques avec trois, quatre carbones implique qu'ils ne sont pas miscibles. Aucun thiol aromatique n'est soluble ou miscible dans l'eau. Le thiophène est hydrolysable.

TABLEAU XI. - Solubilité et pKa de différents thiols.

Composé	pKa	Solubilité g/l
CH <sub>3</sub> SH	10,30	23,3
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> SH	10,50	6,80
nC <sub>3</sub> H <sub>7</sub> SH	10,65	2,00
iC <sub>3</sub> H <sub>7</sub> SH	10,86	non déterminée
nC <sub>4</sub> H <sub>9</sub> SH	10,65	0,57
iC <sub>4</sub> H <sub>9</sub> SH	11,05	non déterminée

### Liaison SH

La différence notable d'énergie entre la liaison -SH (339 kJ/mol) et la liaison -OH (462 kJ/mol) est une des causes de sa destruction aisée. Les liaisons hydrogènes formées par les thiols sont moins fortes que celles des alcools. Le soufre est un mauvais partenaire.

Les thiols et leurs sels sont respectivement beaucoup plus nucléophiles que les alcools et les alcoolates. La fonction -SH est un mauvais groupe.

## Stabilité

Les thiols de masse élevée sont thermiquement plus stables que leurs homologues alcools. Beaucoup de réactions s'interprètent sous forme homolyse (34) de SH :



Les thiols sont capables d'éteindre la photo excitation, car ce sont de bons capteurs de radicaux. Le radical thiol RS<sup>•</sup>, intermédiaire réactionnel comportant un nombre impair d'électrons, se dimérise (35) aisément dans l'eau :



La plus grande nucléophilie s'explique par la forte polarisation du soufre. Dans le cas de l'anion RS<sup>-</sup>, l'état de transition est stabilisé par les orbitales d vides.

Le cation intermédiaire RS<sup>+</sup> a été isolé dans certaines substitutions électrophiles mais ceci peut apparaître comme une simplification.

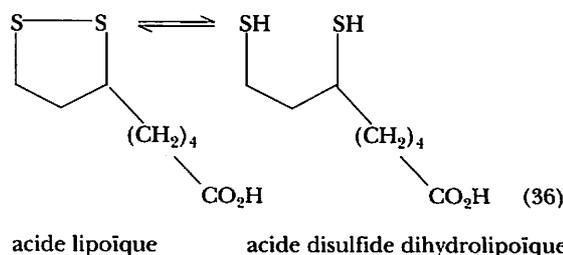
## Sulfide RSnR'

La dénomination « Sulfide » englobe un large panel de composés : sulfides RSR, disulfides RS<sub>2</sub>R, polysulfides. Ce terme demeure ambigu, habituellement employé pour représenter RS<sub>n</sub>R avec n > 2, il se réfère aussi aux composés du type RS<sub>n</sub>RS<sub>n</sub>R.

## Origine

### Règne vivant

La liaison S-S est fondamentale dans le métabolisme de la vie animale et végétale. L'acide lipoïque est un cofacteur important dans de nombreuses oxydations et réductions biologiques (36) ; exemple : la transformation du pyruvate en acétate et en gaz carbonique.



L'acide lipoïque qui est attaché de façon covalente par le biais de son groupement acide à une protéine, est un agent oxydant doux. Quand il est réduit, il forme l'acide disulfide dihydrolipoïque qui sert d'agent réducteur pour d'autres molécules.

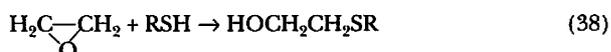
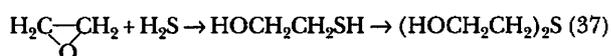
La cystine, disulfide formé à partir de deux molécules de cystéine, est une unité structurale importante des protéines  $(HO_2CCH(NH_2)(CH_2)_2S_2)$ . Elle détermine en grande partie la forme globale de la molécule et sert à créer des ponts entre les chaînes d'acide aminés.

L'insuline est une protéine formée de deux chaînes d'acides aminés reliées entre elles par la cystine. La kératine, constituant de base des cheveux, de la peau et des ongles possède une teneur particulièrement élevée en cystine.

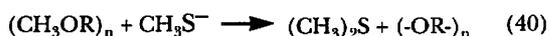
### Domaine pétrolier

La présence de sulfides dans la gazoline est moins nuisante que celle des thiols. Moins corrosifs, ils dégagent une odeur moins désagréable.

L'ouverture des époxydes (37-38) par l'hydrogène sulfuré ou un thiol conduit à un sulfide :



Il existe une grande potentialité de production de méthanthiol et de diméthyl sulfide à partir des lignites. La réaction (39-40) résulte de la cassure des groupes méthoxy par l'ion sulfure.



### Propriétés

#### Caractéristiques chimiques

Les molécules de faible masse molaire dégagent une odeur moins désagréable que les thiols. Ce sont des produits dangereux, toxiques et inflammables. La famille Sulfide ne comporte pratiquement que des composés liquides. Une masse molaire élevée est nécessaire pour observer des molécules à l'état solide.

Les sulfides ne sont pas miscibles dans l'eau mais il existe des composés hygroscopiques ou se décomposent en milieu aqueux.

#### Liaison C-S

La réactivité dépend de l'accessibilité des doublets libres du soufre. Ce sont des bases de Lewis faibles, fortement nucléophiles. Leur oxydation est aisée. Les liaisons C-S et S-S possèdent des énergies de 72,8 kJ/mol et 63,8 kJ/mol. L'angle -C-S-C- est sensible à la nature des groupes adjacents.

### Stabilité

Il est souvent facile de générer en solution aqueuse un carbanion ou un radical adjacent à un atome de soufre, à cause de la forte polarisation. Le phénomène de conjugaison est très facile. La formation de carbocations contigus au soufre n'est pas stable.

### Acide sulfonique $RSO_2OH$

Il existe une très grande variété de composé  $RSxOy$ . En milieu naturel, les acides sulfoniques ne rencontrent pas sous forme originelle. Ils représentent l'ultime stade d'oxydation des dérivés organosoufrés. Des composés intermédiaires peuvent se rencontrer. Le manque de données nous a obligé à nous limiter aux acides sulfoniques.

### Propriétés physico-chimiques

Comme l'acide sulfurique, les acides sulfoniques possèdent un fort caractère acide. La présence d'un radical alkyl- leur confère des propriétés spécifiques. L'obtention sous forme anhydre est quasi impossible. À température ambiante, une augmentation de la masse molaire diminue la solubilité. En présence de sel, ils cristallisent sous forme saline (41) :



### Sulfonation

Ce procédé, employé en synthèse organique, correspond à l'addition d'une fonction  $SO_2OH$  sur un radical R. De manière générale, elle s'exprime par (42) :



L'acide sulfurique n'est pas le seul intermédiaire. L'action d'oxydants ( $O_2$ ,  $HNO_2$ ,  $H_2O_2$ ) sur les dérivés organosoufrés (43) ou l'addition de  $SO_3$  sur alcane en présence d'oxygène (44) conduit à la formation de  $RSO_2OH$  :



La réaction (43) possède une cinétique importante ce qui lui confère un rôle important en milieu industriel.

### Sulfure de carbonyle COS

#### Propriétés physico-chimiques

Ce dérivé organosoufré oxygéné est un gaz incolore et odorant. Son point d'ébullition se situe à  $-50,2^\circ C$ . Le tableau XII décrit sa solubilité en phase aqueuse.

TABLEAU XII. – Solubilité de COS en milieu aqueux en fonction de la température.

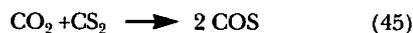
Température en C°	0	5	10	15	20	25	30
Solubilité en g/l sous atmosphère de gaz pur à la pression de 1 bar	3,56	2,81	2,21	1,79	1,47	1,22	1,04

COS réagit lentement avec des hydroxydes de métaux en milieu alcalin pour former des thiocarbonates qui, instables, se transforment en carbonates. L'hydrolyse en H<sub>2</sub>S et CO<sub>2</sub> est faible.

En absence d'eau, le sulfure de carbone demeure stable. À température élevée, il se décompose en dioxyde et disulfure de carbone puis en monoxyde de carbone et soufre. COS demeure une des meilleures sources utilisables de soufre.

Formation

De façon générale, la formation de COS résulte, à haute température, de la combinaison de carbone, oxygène et soufre ou de leurs dérivés : CO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub>. Une multitude d'équations engendrent du sulfure de carbone ; par exemple (45-46) :



**Disulfure de carbone CS<sub>2</sub>**

Découvert en 1796 par W. A. Lampadius, le disulfure de carbone est un liquide incolore, inflammable et extrêmement volatil. Il est extrait en petite quantité du pétrole.

Propriétés physico-chimiques

À 22°C, sa solubilité en phase aqueuse est de 2,2 g/l. Des carbonates et thiocarbonates se forment en milieu fortement alcalin.

L'hydrogénation conduit à des variétés de composés en fonction des conditions opératoires (température, pression, catalyseur...). De manière générale, à

température élevée, la réduction de CS<sub>2</sub> par de l'hydrogène conduit à la formation d'hydrogène sulfuré. Du méthanthiol est obtenu avec un bon rendement lorsque la réaction (47) se déroule à 250°C. Le diméthyl sulfide se forme en tant que produit secondaire (48) :



Origine

Le disulfure de carbone prend naissance à 600 < T < 1 000°C à partir de pyrite et de charbon ou hydrocarbures (49) :



Le disulfure de carbone est un composé fortement dangereux. Une exposition à 4 mg/l pendant une demi-heure est fatale. Une teneur de 15-20 µg/l porte atteinte au système nerveux si l'exposition est supérieure à 8 heures.

Sulfure de carbone et de carbonyl sont caractéristiques d'une sulfuration liée au volcanisme.

**CONCLUSION**

Les eaux sulfurées ne peuvent plus être assimilées au seul système H<sub>2</sub>O-H<sub>2</sub>S. Le soufre organique joue un rôle non négligeable dans la sulfuration des eaux. L'oxydation naturelle par les voies atmosphérique ou microbienne conduit à la formation de nombreux dérivés. La présence de ces espèces secondaires, stables ou métastables, conduit à des variations de l'équilibre. Un large panel de composés est susceptible d'être présent en milieu aqueux sulfuré (fig. 50).

Cette constatation nous amène au problème de l'analyse. La méthode à l'iode est demeurée pendant de nombreuses décennies l'unique technique disponible. Aucune distinction n'était réalisée. Le résultat fourni englobait la **totalité** des espèces sulfurées. La création de la méthode électrométrique a permis de **différencier** les diverses espèces présentes en solution. Cette innovation conduit à des résultats plus en accord avec la complexité du milieu.

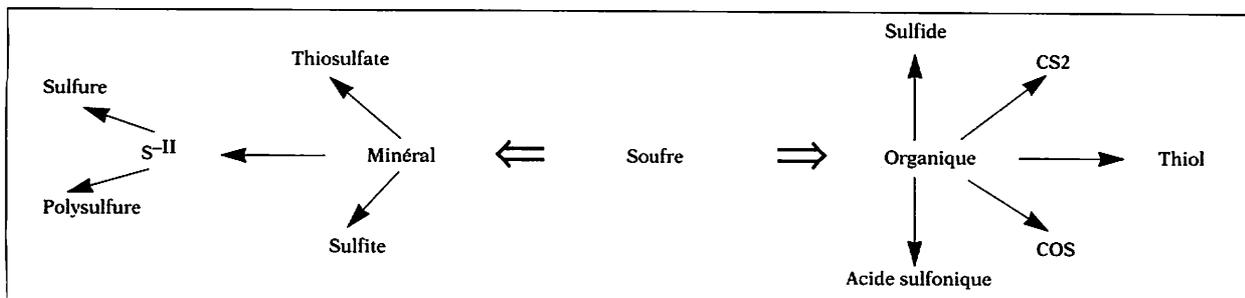


Fig. 50. – Bilan des espèces sulfurées rencontrées en milieu aqueux.

## Détermination des espèces sulfurées dans les eaux minérales

Pendant plus d'un siècle, la détermination des différentes formes du soufre réduit s'est faite par iodométrie. Ce mode de titration offrait plusieurs inconvénients :

– précision insuffisante si la température originelle de l'eau est trop élevée, comparativement à celle du laboratoire ;

– déficiente si le dosage s'applique à un échantillon dont le pH possède un caractère basique prononcé ;

– en présence de substances oxydables : métaux ou matières organiques, la surconsommation de réactif conduit à des erreurs par excès.

### MÉTHODE ÉLECTROMÉTRIQUE

En 1978, G. Popoff s'est intéressé à la détermination des différentes espèces réduites du soufre au moment où l'électrochimie connaissait un développement actif. Une technique innovatrice était proposée. Reconnue méthode de référence par l'Académie de Médecine (1986), son grand intérêt est de différencier : sulfures, thiosulfates et sulfites.

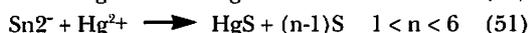
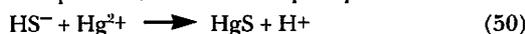
#### Principe

##### Emploi de l'électrode spécifique aux sulfures

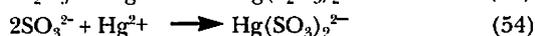
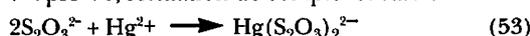
La méthode électrométrique est basée sur la précipitation des espèces réduites du soufre par l'action des ions mercuriques. L'électrode spécifique au soufre à l'état -II est constituée par le couple Ag/AgS. Sa structure la rend sensible et réversible aux sulfures. Une interférence avec les ions mercuriques lui donne le rôle de « capteur électrochimique » de cette espèce en milieu neutre.

En présence de sel mercurique et en fonction du pH, les réactions (50-54) sont observées :

12 < pH < 13, formation de précipités



7 < pH < 8, formation de complexes stables



Dans les situations correspondants aux réactions (50-52), l'électrode est indicatrice des ions sulfures. La réaction se traduit par un saut de potentiel à -600 mV. Un second saut s'observe à -350 mV en présence des thiols. Pour les réactions (53-54), l'électrode est indicatrice des ions mercuriques : la fin de la réaction donne lieu à deux nouveaux sauts à -20 mV et +130 mV.

Les valeurs de saut de potentiel énoncées n'étaient pas intégrées dans l'article de référence de G. Popoff. Elles proviennent de J. Rodier : *Analyse de l'eau* (1984).

##### Protocole expérimental

• L'échantillon est prélevé à l'aide d'une ampoule à double robinet. Un flux traversier est entretenu pour ne pas dénaturer l'eau au contact de l'atmosphère interne. Un soin particulier sera pris pour éviter la présence de la moindre bulle d'air. La prise d'essai est transférée dans une cellule thermostatée à la température de la prise d'essai, munie de quatre rodages. Deux sont réservés au passage des électrodes :

– spécifique au soufre -II – référence à double jonction

Deux autres tubulures permettent le passage d'un courant d'azote et l'introduction d'une microburette électrique, contenant une solution de chlorure mercurique à  $10^{-2}$  mol/l. Le courant d'azote est entretenu en permanence dans l'enceinte, afin de la priver complètement d'oxygène pendant le dosage.

• L'échantillon est porté à 12 < pH < 13 par addition d'une solution concentrée **dégazée** d'hydroxyde de

sodium 2N. L'addition de chlorure mercurique entraîne la précipitation progressive de HgS et la diminution du potentiel.

La première vague de potentiel correspond à la masse exprimée en soufre des sulfures et polysulfures :  $\Sigma[\text{H}_2\text{S}] + \Sigma\text{Sn}^{2+}$ . L'observation d'un second saut de potentiel en poursuivant l'affusion du titrant traduit la présence de molécules organiques soufrées : thiols : leur masse en soufre est déduite par la différence des volumes d'inflexion.

Le pH du milieu réactionnel est ensuite amené entre 7 et 8 par une solution d'acide acétique. L'addition de sel mercurique titre les thiosulfates puis les sulfites. Leur masse est déterminée.

### Variantes

- Après le prélèvement de la prise d'essai, un large excédent de sulfite est ajouté. À chaud (70°C), les polysulfures se transforment en thiosulfates (55). Le temps de réaction est de dix minutes :



- L'ion sulfite peut être complexé par un excès de formaldéhyde.

- Ces deux démarches sont effectuées sur une deuxième prise d'essai. La teneur en soufre des polysulfures et la masse des sulfites sont déterminées avec plus de précision.

### Résumé

La précision est de 1 % pour des concentrations en espèces dissoutes supérieures à  $10^{-5}$  mol/l et d'environ 5 % pour des concentrations de l'ordre de  $10^{-6}$ .

Le dosage électrométrique possède de nombreux avantages par rapport à la méthode à l'iode :

- différenciation entre le soufre des thiols et des sulfures,
- précision suffisante pour déceler des espèces à l'état de traces,
- rapidité d'exécution,
- réalisation en milieu anaérobie,
- respect de la géothermalité des eaux,
- utilisation simple sur le terrain.

### **Données nouvelles**

#### Modifications apportées à la méthodologie initiale

##### *R. Jacotin (1989)*

L'auteur a constaté des anomalies au cours de recherches effectuées au Portugal, à Caldas Da Felgueira. Contraint de travailler sur des sources dont la

sulfuration était très faible, il a dilué la solution titrante à  $10^{-4}$  mol/l. Ce changement de concentration a affiné la méthode, en permettant l'apparition du saut de potentiel des thiols préalablement indécélable.

L'environnement cristallin, cadre géologique et structural des travaux, s'inscrit dans le contexte de la plaque ibérique, vastes plateaux où dominent les leucogranites parcourus par un cortège filonien dense. La présence de thiols ne s'intègre pas dans le cadre géochimique des eaux, ni des roches auxquelles elles empruntent leur minéralisation.

La méthode électrométrique a été réalisée sur des échantillons prélevés dans des situations différentes :

- sondage ouvert : le dosage électrométrique a révélé les sauts de potentiel des sulfures, mercaptans et thiosulfates ;

- sondage fermé par cimentation : le dosage du soufre, renouvelé, a donné les résultats suivants : présence des sulfures, disparition des thiols, thiosulfates et de l'oxygène.

La fermeture des eaux superficielles a joué le rôle attendu : éliminer les contraintes hygiéniques dont l'urbanisation était le vecteur. L'apparition des thiols est le fait révélateur d'une pollution d'origine humaine.

#### *IRTHERME 1993-1994*

À l'occasion de travaux effectués sur les eaux d'Enghien-les-Bains, E. Tisserand a révélé des anomalies au cours de l'exploitation de la méthode électrochimique. La teneur en soufre des sulfures est trente fois supérieure à celle de la fraction organique.

Pour des solutions titrantes de HgCl<sub>2</sub> à  $10^{-2}$  mol/l, le saut des thiols n'est pas décelé. À  $10^{-3}$  mol/l, la présence des thiols est rarement détectée. Seul un agrandissement de la zone caractéristique permet de dévoiler le saut. La portion de courbe liée aux sulfures est située au-dessus de celle des thiols. Sur l'ensemble des tracés, l'amplitude du saut des sulfures est supérieure à celle des thiols. Un phénomène de tassement est observé : l'uniformité prédomine face à la distinction des deux vagues de potentiel.

#### Substances interférentes

##### *Empoisonnement des électrodes à base de Pt, Ni ou Ag*

- Les détecteurs ampérométriques à membrane sont employés pour les mesures en milieu aqueux de gaz dissous tel que l'oxygène. Ces appareils offrent deux avantages :

- la membrane protège les électrodes de toute contamination électroactive se liant à la surface ;

- pour les mesures *in situ*, la cellule électrochimique n'est pas affectée par les changements de composition de l'électrolyte.

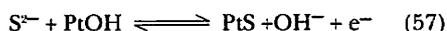
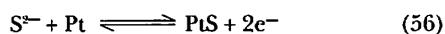
TABLEAU XIII - Liste des constantes de stabilité employées par D. Dyrssen lors de l'application de la méthode électrométrique en 1985.

Équilibre	pK de formation	Équilibre	pK de formation
$[\text{Hg}^{2+}][\text{H}_2\text{S}][\text{H}^+]^{-1}$	-29,23	$[\text{HgOHRS}][\text{Hg}^{2+}][\text{OH}^-][\text{RS}^-]^{-1}$	31,6
$[\text{H}_2\text{S}][\text{H}^+]^{-1}[\text{HS}^-]$	6,74	$[\text{HgSRS}][\text{Hg}^{2+}][\text{S}^{2-}][\text{RS}^-]^{-1}$	46,6
$[\text{H}_2\text{S}][\text{H}^+]^{-1}[\text{S}^{2-}]^{-1}$	20,74	$[\text{HS}_2\text{O}_3][\text{H}^+][\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]^{-1}$	1,6
$[\text{RSH}][\text{H}^+][\text{RS}^-]^{-1}$	9,34	$[\text{Hg}(\text{S}_2\text{O}_3)_2][\text{Hg}^{2+}][\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]^{-2}$	29,23
$[\text{Hg}(\text{OH})_2][\text{H}^+][\text{Hg}^{2+}]^{-1}$	-6	$[\text{Hg}(\text{S}_2\text{O}_3)_3][\text{Hg}^{2+}][\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]^{-3}$	30,6
$[\text{Hg}(\text{SH})_2][\text{H}^+][\text{Hg}^{2+}][\text{H}_2\text{S}]^{-2}$	23,96	$[\text{HSO}_3][\text{H}^+][\text{SO}_3^{2-}]^{-1}$	7,18
$[\text{HgS}_2\text{H}][\text{H}^+][\text{Hg}^{2+}][\text{H}_2\text{S}]^{-2}$	17,77	$[\text{Hg}(\text{SO}_3)_2][\text{Hg}^{2+}][\text{SO}_3^{2-}]^{-2}$	24,07
$[\text{HgS}_2][\text{H}^+][\text{Hg}^{2+}][\text{H}_2\text{S}]^{-2}$	9,47	$[\text{Hg}(\text{SO}_3)_3][\text{Hg}^{2+}][\text{SO}_3^{2-}]^{-3}$	25,96
$[\text{Hg}(\text{SR})_2][\text{Hg}^{2+}][\text{RS}^-]^{-2}$	41,6		

Bien que les membranes présentent des perméabilités variées aux différents gaz, les détecteurs à oxygène ne possèdent pas une sélectivité totale. Les impuretés gazeuses entrant par la cellule électrochimique contaminent anode, cathode et électrolyte. L'auteur s'est intéressé à l'action de l'hydrogène sulfuré sur différentes électrodes de détecteur à oxygène.

• Les résultats indiquent qu'après un temps de contact très court, les cathodes en platine sont contaminées par  $\text{H}_2\text{S}$ . Les électrodes en or ne subissent aucun effet néfaste.

Au contact de l'hydrogène sulfuré, les cathodes à base de platine sont rapidement empoisonnées par le blocage des sites surfaciques. À la surface de l'électrode, des sites sont recouverts d'oxydes, essentiellement lorsque l'acide chromique a été employé pour nettoyer après immersion dans une eau sulfurée. Le taux d'empoisonnement par les ions sulfures diffère selon le type de sites affectés. Les réactions (56-77) mises en jeu sont :



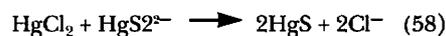
• Les électrodes à base de platine et d'or sont les plus communes dans les détecteurs à oxygène. L'argent qui pourrait servir de cathode dans ces appareils ne peut être employé en milieu aqueux sulfuré, en raison de sa facile complexation. Le remplacement du métal par un sulfure de métal a été suggéré comme un moyen de surmonter la contamination. L'exemple d'une électrode  $\text{NiS}$  a été étudié. Dans un premier temps, l'activité diminue puis augmente pour se stabiliser enfin à sa valeur originelle. Au cours du contact initial du nickel avec les sulfures, des ions sulfurés sont physiquement adsorbés sur le métal et bloquent les sites surfaciques de réduction de l'oxygène. Après un contact prolongé, les sulfures adsorbés ont le temps de réagir avec le nickel pour former  $\text{NiS}$ , catalyseur efficace pour la réduction de l'oxygène. Cette électrode possède un double intérêt : résistance à l'empoisonnement et catalyseur de la réduction de l'oxygène.

• L'ultime possibilité est de contaminer délibérément l'électrolyte dans le détecteur. Un exemple est fourni par un appareil comprenant une cathode en

or, une anode  $\text{Ag}/\text{AgS}$  et un électrolyte contaminé en sulfure. Ce détecteur est employé dans des environnements infectés par les sulfures. L'unique problème est l'aptitude des sulfures à s'oxyder en polysulfures qui vont contaminer la cathode. Ce type d'appareil est seulement conditionné pour la pollution par  $\text{H}_2\text{S}$ . Un contact prolongé avec d'autres contaminants serait néfaste pour l'anode.

#### Travaux de Dyrssen (1985)

• L'auteur a appliqué la méthode électrométrique sur des échantillons prélevés dans la mer Morte. Il a étudié la stoechiométrie des différentes titrations en employant des constantes de stabilité réalisées (tableau XIII) et l'évaluation des points d'équivalence à l'aide de fonctions dérivées. Une nouvelle espèce  $\text{HgS}^{2-}$  est introduite. Elle correspond à l'adsorption d'un sulfure sur  $\text{HgS}$  ( $K = 10^{-9,47}$ ). La réaction avec le chlorure mercurique (58) conduit à la précipitation de  $\text{HgS}$  :



La concentration totale en sulfure s'exprime par  $[\text{HS}^-] + [\text{HgS}_2^{2-}] + [\text{S}^{2-}]$ .

• De la même façon, il a considéré une réaction mineure correspondant à l'adsorption de  $\text{RS}^-$  sur  $\text{HgS}$  qui donne le  $\text{HgSRS}^-$  ( $K = 10^{-16,6}$ ). La concentration totale en molécule organosoufrée est  $[\text{RS}^-] + 2[\text{Hg}(\text{SR})_2]$ .

Après la titration des espèces sulfurées, les complexes prédominants sont  $\text{Hg}(\text{OH})_2$  et  $\text{Hg}(\text{OH})\text{RS}$ . La quantité d'ion mercurique II est trop faible pour entraîner la précipitation de  $\text{HgO}$ .

• Le pH est ramené à 7 pour titrer les sulfoxides. Les concentrations en  $\text{Hg}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Hg}(\text{OH})\text{RS}$  et  $\text{Hg}(\text{RS})_2$  diminuent en raison de la protonation de  $\text{OH}^-$  et  $\text{RS}^-$ . Les réactions avec les bases faibles  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  et  $\text{SO}_3^{2-}$  sont favorisées. Le dosage des thiosulfates se réalise aisément. La titration des sulfites n'a pu être effectuée dans des conditions rigoureuses. La forte présence d'ions halogénures (chlorure mercurique et sels de mer) apporte de considérables interférences dans la formation du complexe  $\text{Hg}(\text{SO}_3)_2^{2-}$ .

TABLEAU XIV – Résultats des analyses des éléments dissous présents dans la source Les Roses.  
N.d. Non déterminé. Les concentrations s'expriment en mg/l, excepté Mn, Fe, Cu, Zn, Cd et Pb en µg/l.

Élément	Travaux avril 1975	Travaux juin 1975	Élément	Travaux avril 1975	Travaux juin 1975
pH	7,62	7,43	SiO <sub>2</sub>	n.d.	58,56
T °C	14	14	N <sub>2</sub>	n.d.	12,6
Na	40,48	50,6	Ar	n.d.	0,60
K	2,81	10,75	F	0,51	0,47
Mg	13,25	13,49	Cl	58,57	81,65
Ca	161	150	Σ[CO <sub>2</sub> ]	217,36	235,84
Sr	2,72	2,98	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	150,72	96
Mn	19,23	21,43	S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	16,8	28
Fe	11,17	16,64	Σ[H <sub>2</sub> S]	27,2	26,35
Cu	4,45	n.d.	Σ[Sn <sup>2+</sup> ]	11,2	11,36
Zn	n.d.	4,9	Σ(n-1)[Sn <sup>2+</sup> ]	49,44	52,7
Cd	n.d.	0,56	S colloïdal	17,76	23,14
Pb	n.d.	2	Σ[S]	113,6	128
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	10,62	10,44	S total	163,84	160

### Activité des ions cyanure

D. Tuhtar a étudié le comportement d'une électrode spécifique aux sulfures en milieu faiblement sulfuré dopé par divers anions. Une remarquable sélectivité est obtenue dans la portion nernstienne des courbes de calibration pour  $[S^{2-}] \geq 10^{-7.2}$  mol/l. Des trente-deux anions étudiés, seul l'ion cyanure offre une interférence. Quelques anions interfèrent pour de très faibles concentrations en sulfure. Le potentiel mesuré est supérieur à la valeur de référence.

Pour  $[S^{2-}] < 10^{-7.2}$  mol/l, l'électrode conduit à une réponse super-nernstienne. Dans cette gamme, l'électrode n'est plus sélective. La reproductibilité des mesures est faible, même pour des solutions pures. Aucune mesure de concentration réalisée par potentiométrie ou titration n'est envisageable.

### APPLICATION AUX EAUX D'ENGHIEN-LES-BAINS

Les sources d'Enghien-les-Bains émergent dans le cadre structural du synclinal de Seine à 15 kilomètres de Paris dans la direction au N-NW. Le domaine géologique est composé de calcaire de Saint-Ouen affleurant, surmontant Sables et Lignites d'âge Yprésien-Cuisien. Ces derniers jouent un grand rôle dans la sulfuration. Il existe en effet à la base des sédiments tertiaires du Bassin Parisien, une puissante formation détritique constituée de sables, de graviers, d'intercalations argileuses et une importante formation carbonneuse provenant de la fossilisation du couvert végétal.

L'arrière-pays émergé était couvert de forêts très denses exposées à un climat semi-tropical chaud. Les périodes pluvieuses offraient un caractère torrentiel et destructeur. C'est ainsi que les forêts ont été transportées et macérées dans un immense estuaire dont la pointe se situait dans le triangle Reims, Soissons, Sezanne.

Les stratotypes se situent à Soissons (02), Ypres (B) et Cuise-La-Motte (60). Ces sédiments sont datés des étages Yprésien, Cuisien et Suessien. À l'aplomb d'Enghien-les-Bains, les trois étages se situent entre 190 et 225 m de profondeur. Leur lessivage, par des eaux souterraines, puis la remontée des eaux pressurisées à travers des dislocations aboutissent aux sources historiques de la ville. Le lessivage des lignites est suivi du déplacement de la fraction hydrosoluble des sulfures.

### Travaux antérieurs

Depuis la découverte des sources en 1776 par le R.P. Louis Cotte, de nombreuses analyses ont été effectuées sur le site d'Enghien-les-Bains. Citons par exemple : Le Veillard (1771), Roux et Darcet (1774), Fourcroy et Delaporte (1788), Longchamp (1826), Puisaye et Leconte (1853), Feugier (1894). Essentiellement qualitatives, elles concluent à la présence de :

H <sub>2</sub> S	MgCl <sub>2</sub> et NaCl
S	MgSO <sub>4</sub> et Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
CO <sub>2</sub> libre	CaCO <sub>3</sub> et MgCO <sub>3</sub>
SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>

### J. Boulègue (1975)

- Les prises d'essai ont été collectées dans des flacons hermétiques pour éviter toute contamination. Ils présentaient une légère coloration jaune. Des particules noires amorphes en suspension ont été trouvées dans certains échantillons. Les mesures de potentiel redox, pH et Es<sup>2-</sup> ont été réalisées avec des électrodes Orion. Les analyses d'espèces sulfurées ont été accomplies par la méthode électrométrique. Les différents gaz ont été mesurés par chromatographie en phase gazeuse. Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau XIV.

TABLEAU XV. – Vue d'ensemble des sources répertoriées à Enghien-les-Bains.

Source	Année de découverte	Situation	Exploitation	Débit maximum m <sup>3</sup> /h
Cotte ou du Roy	1776	Sous l'ancienne buvette	Abandonnée	0,24 en 1960
Deyeux	1787	Près de Cotte	Asséchée	0,12 en 1898
Peligot	1822	Terre-plein des thermes	En service	2,18 en 1932
Bouland	1835	Entre la buvette et les thermes	Abandonnée	0,42 en 1932
de la Pêcherie	1841	Près du réservoir du lac	Jusqu'en 1900	0,62 en 1880
du Bousquet	1854	Entre les roses et le parking	?	?
du Lac	1861	Milieu du lac	Pollution en 1974	7,8 en 1863
des Roses ou de Puisaye	1862	Théâtre du casino	Jusqu'en 1976	1,5 en 1898
du Nord ou Levy	1863	Nord de la MJC	Non	4,08 en 1863
Coquil	1863	N-W du parking	En service	9,58 en 1905
Soleidad	1948	61 ter, boulevard du lac		
Madeleine	1948	67, boulevard du lac	Jamais	≈ 0,1
AGI	1985	S-W du lac		?

$$\Sigma[\text{H}_2\text{S}] = [\text{H}_2\text{S}] + [\text{HS}^-]$$

$$\Sigma[\text{S}] = \Sigma[\text{H}_2\text{S}] + \Sigma[\text{Sn}^{2+}] + \Sigma(n-1)[\text{Sn}^{2+}] + [\text{S}]_{\text{colloïdal}} + \Sigma[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]$$

$$\text{S total} = \Sigma[\text{S}] + [\text{SO}_4^{2-}]$$

• Les sulfides n'ont jamais été détectés. L'oxygène et le méthane n'ont pas été révélés. La formation d'espèces soufrées métastables (polysulfures, soufre colloïdal et thiosulfate) est très importante.

• L'auteur s'est intéressé à la répartition des ions polysulfurés. Le problème majeur a été de trouver un modèle de répartition en accord avec les résultats obtenus. L'état de déséquilibre du système  $\text{H}_2\text{S}-\text{S}_8-\text{H}_2\text{O}$  n'a pas permis l'emploi de données thermodynamiques classiques. Le nombre moyen d'atomes de soufre par polysulfure, défini par la relation (59), permet d'évaluer les espèces majoritaires.

$$N = \Sigma n[\text{Sn}^{2+}] / [\text{Sn}^{2+}] \quad (59)$$

Les travaux conduisent à  $5,5 < N < 5,6$ . Les espèces majoritaires sont les ions  $\text{S}_5^{2-}$  et  $\text{S}_6^{2-}$ . Ces valeurs ne correspondent pas à un état d'équilibre. La comparaison entre la répartition des différentes espèces et les constantes d'équilibre montre que les polysulfures et les thiosulfates sont en excès et les sulfures en déficit. Une explication de ce déséquilibre résiderait dans les processus bactériologiques qui lient les sulfures aux autres dérivés soufrés.

### M.I. Auriol (1990)

Ce mémoire de doctorat d'exercice du diplôme d'état de pharmacien correspond au travail initial engagé par l'équipe du Professeur Laugier sur le site d'Enghien-les-Bains. Une étude du patrimoine hydrominéral était réalisée (tableau XV).

La production hydrominérale d'Enghien-les-Bains résulte de l'interpénétration de deux fluides :

– **hydrothermal sulfuré**, bicarbonaté, pauvre en sulfates (eaux profondes),

– **superficiel sulfaté**, pauvre en bicarbonates (eaux superficielles).

### Méthodologie

Deux techniques permettent de déterminer la quantité de soufre. Les électrodes de mesure sont calibrées par le fabricant. La courbe de calibration ( $E_{\text{S}^{2-}} = f([\text{sulfure}])$ ) est linéaire de  $10^{-2} < [\text{sulfures}] < 10^{-7}$  mol/l. Une mesure directe du potentiel conduit à la détermination de la concentration. Mais aucune distinction n'est réalisée. Un résultat brut représentatif de la somme des sulfures minéraux et organiques est obtenu. Pour différencier les espèces, l'unique technique demeure la méthode électrométrique.

### Appareillage

• Les dosages sont réalisés sur un TITRALAB composé d'un titrateur TIM 90 et d'une autoburette ABU91 de 10 ml reliés par une interface B290. Une électrode de référence à double pont électrolytique (XR600) et une électrode polycristalline spécifique des sulfures (XS260) sont employées. L'ensemble du matériel est fabriqué par Radiometer Copenhagen. En détection automatique d'inflexions, le TIM 90 travaille selon deux modes d'ajout de réactif :

– incrémentiel – continu.

Les équivalences sont déterminées d'après les points d'inflexion (pic de la dérivée première de la courbe de titrage). Les résultats sont calculés en fonction des données proposées. Les différentes aires et la forme des pics dérivés ne jouent aucun rôle. C'est la différence entre deux *extrema* qui déterminera le volume d'un second point d'inflexion.

L'ajout incrémentiel de réactif permet dans la plupart des cas des titrages plus rapides. Ce type d'addition est moins sensible au positionnement relatif des électrodes et de la pointe de la burette. L'ajout continu est employé quand ce mode est obligatoire ou lorsque certaines caractéristiques de ce type de travail pourront rendre la manipulation plus facile.

Au cours du titrage, la taille des incréments ou la vitesse d'addition sont contrôlées par le TIM 90 en fonction de la taille de la burette, de la pente de la courbe de titrage et des données de titration.

- Le TIM 90 réalise les titrages sur une gamme de burette. Il est souvent nécessaire d'employer une pré-dose lorsque le volume équivalent dépasse la capacité nominale de la burette. Cette action consiste à l'ajout d'une quantité de réactif titrant « mort ». L'affusion se fait au débit maximum programmé. L'optimisation du volume de pré-dose demeure une étape difficile. Une bonne connaissance du milieu s'avère nécessaire.

### Inflexion continue

- Dans ce mode de titration, deux paramètres sont à imposer : les débits minimum et maximum. Ils sont exprimés en pourcentage de la capacité nominale de la burette par minute. Ce sont les bornes entre lesquelles le titrateur asservit la vitesse d'arrivée du réactif à la pente de la courbe.

- Le bruit de fond est éliminé par un paramètre de lissage mathématique  $s$ . Les points de la courbe dérivée sont recalculés comme la moyenne des  $2s + 1$  points.

### Inflexion incrémentielle

- Dans cette méthode, la taille des incréments de volume est en partie déterminée par la dose dynamique ( $D$ ). Les ajouts sont quasi proportionnels à ce réglage. L'asservissement de la taille des incréments à la pente de la courbe (60) s'exprime par :

$$V = K.D. \left\{ \frac{a}{S + b + \delta S} + q \right\} \quad (60)$$

Avec :

V : Volume de l'incrément ;

K : Capacité nominale de la burette ;

S : Pente de la courbe de titrage à l'instant  $t$  ;

$\delta S$  : Différence entre S et la pente de la courbe de titrage à  $t - \delta t$  ;

a et b : Constante ;

q : Variable assurant un volume minimum pour l'incrément.

- Le volume maximum d'incrément est exprimé en pourcentage de la capacité nominale de la burette. Cette valeur est choisie en fonction de la forme de la courbe de titrage. Si le début très plat est suivi d'une brusque montée, une valeur trop élevée combinée à un asservissement nul sur la partie plate entraînera des volumes d'incrément trop importants, juste avant le point d'inflexion.

- Le critère de stabilité permet, quand il est respecté, l'ajout de l'incrément suivant. L'allure de la courbe (amplitude du saut) est sans influence sur le volume à l'équivalence. Le point d'inflexion est uniquement caractérisé par le volume de titrant, celui-ci permet de déterminer la quantité titrée.

Deux facteurs règlent la qualité de la courbe. Le filtre permet d'éliminer le bruit de fond. La valeur de rejet IP est le seuil de détection d'un point d'inflexion. Cette valeur équivaut à la valeur de la dérivée de la courbe de titrage ( $\Delta pH/\Delta ml$ ) ou ( $\Delta mV/50/\Delta ml$ ). Les valeurs de filtre et de rejet IP n'ont aucune influence sur le titrage proprement dit. Elles peuvent être choisies en fin de manipulation en fonction de la courbe dérivée.

### **Essais sur sulfoxides**

#### Thiosulfate

- En milieu neutre, les thiosulfates réagissent avec les ions mercurique pour former le complexe  $Hg(S_2O_3)_2^{2-}$ . Des essais ont été réalisés pour une gamme de solutions de  $10^{-5}$  à  $10^{-6}$  mol/l en thiosulfate de sodium. L'emploi des solutions, stockées au réfrigérateur à l'abri de la lumière, est limité à deux jours. Aucune variation de résultats due à une altération temporelle n'a été relevée.

Une stœchiométrie égale à deux a été indiquée, dans les données de titrage, pour l'ensemble des dosages. La reproductibilité demeure excellente jusqu'à  $10^{-5}$  mol/l. Par contre, les concentrations déterminées par le TIM 90 ne correspondent pas aux solutions préparées (tableau XVI).

- Les causes de cette variation peuvent provenir de deux origines :

– expérimentation – théorie appliquée.

Les résultats ne diffèrent pas en fonction de la méthode appliquée : IC ou II (0,5 % d'écart). L'emploi d'une électrode sélective aux sulfures de l'ancienne génération conduit à des variations de potentiel mais n'influe bien sûr pas sur le volume titrant équivalent. Un dosage manuel à l'aide d'une burette classique et/ou d'un pH-mètre ne modifie pas les résultats. Les manipulations ont été réalisées sur l'ensemble du panel des concentrations. Les résultats obtenus affichent un écart moyen de 2 % par rapport à ceux du titrateur.

L'origine de la différence ne se situe pas au niveau de l'appareillage. Les manipulations ont été répétées plusieurs fois avec des sels de différentes origines. Des conclusions similaires sont obtenues. Un changement d'opérateur ne conduit pas à la détection d'une erreur humaine.

- Pour une même méthode, le potentiel d'inflexion se situe entre  $-80$  et  $+20$  mV. L'influence du pH évoluant entre 7 et 8 n'a pas été constatée. Les essais réa-

TABLEAU XVI – Titrations de solutions de thiosulfate de concentration connue.

Concentration mol/l	1.10 <sup>-3</sup>	5.10 <sup>-4</sup>	1.10 <sup>-4</sup>	5.10 <sup>-5</sup>	1.10 <sup>-5</sup>	5.10 <sup>-6</sup>	1.10 <sup>-6</sup>
Résultat moyen mol/l	1,26.10 <sup>-3</sup>	6,31.10 <sup>-4</sup>	1,28.10 <sup>-4</sup>	6,33.10 <sup>-5</sup>	1,26.10 <sup>-5</sup>	6,18.10 <sup>-6</sup>	1,08.10 <sup>-6</sup>
Reproductibilité %	0,19	0,52	1,25	1,92	4,88	14,15	23,6

Cinq mesures sont réalisées en inflexion incrémentielle pour chaque point. [HgCl<sub>2</sub>] = 8,5.10<sup>-4</sup> mol/l pour les quatre premières mesures puis 8.10<sup>-5</sup> mol/l pour le reste. La reproductibilité représente le rapport de l'écart type sur la valeur moyenne.

TABLEAU XVII – Calcul du coefficient stœchiométrique. [HgCl<sub>2</sub>] identique à celle du tableau XVI.

Concentration mol/l	9,93.10 <sup>-4</sup>	4,96.10 <sup>-4</sup>	9,93.10 <sup>-5</sup>	4,96.10 <sup>-5</sup>	9,93.10 <sup>-6</sup>	4,96.10 <sup>-6</sup>	9,93.10 <sup>-7</sup>
Résultat moyen mol/l	5,71.10 <sup>-4</sup>	2,9.10 <sup>-4</sup>	5,79.10 <sup>-5</sup>	2,83.10 <sup>-5</sup>	5,91.10 <sup>-6</sup>	2,77.10 <sup>-6</sup>	5,23.10 <sup>-7</sup>
Reproductibilité %	0,19	0,63	1,15	1,85	5,28	13,18	28,14
Coefficient stœchiométrie	1,74	1,71	1,72	1,75	1,68	1,79	1,89

Cinq mesures sont réalisées en inflexion incrémentielle pour chaque point. Le coefficient stœchiométrique est défini par la formule :

$$\frac{V_{\text{SO}_3^{2-}} \times C_{\text{S}_2\text{O}_3^{2-}}}{V_{\text{Hg}^{2+}} \times C_{\text{Hg}^{2+}}}$$

lisés en milieu basique n'ont pas conduit à des résultats probants.

- En fonction des résultats obtenus par le titrateur, la stœchiométrie de la réaction a été calculée (tableau XVII).

Une divergence entre la théorie et l'expérimentation se situe au niveau du coefficient stœchiométrique. La valeur moyenne obtenue par le TIM 90 est X = 1,7.

### Sulfite

- En milieu neutre, les sulfites réagissent avec les ions mercuriques pour former le complexe Hg(SO<sub>3</sub>)<sub>2</sub><sup>2-</sup>. Des essais ont été réalisés pour une gamme de solutions en sulfite de sodium de 10<sup>-3</sup> et 10<sup>-6</sup> mol/l. Les conditions de stockage sont similaires à celles des solutions de thiosulfate. Pour l'ensemble des dosages, une stœchiométrie égale à deux a été employée.

Les résultats déterminés par le TIM 90 ne correspondent pas aux solutions préparées. La reproductibilité est inexistante. Elle atteint 10 p. cent pour des concentrations millimolaires. Les inflexions dessinent de petites amplitudes (50 mV). Leur position varie fortement. Des valeurs de rejet IP très faibles sont nécessaires pour déceler un pic sur la courbe dérivée. Les changements de produit, d'opérateur, de matériel n'ont pas conduit à des améliorations.

- Une succession de dosages contribue à diminuer le saut de potentiel. Le nettoyage de l'électrode de mesure entre chaque titration n'est pas suffisant. Pour pallier cet inconvénient, celle-ci est immergée, entre chaque mesure, pendant quelques minutes dans l'eau sulfurée. Une étape de ré-initialisation s'opère. Ce procédé conduit à l'apparition sur la courbe de titration

d'un saut surnuméraire représentatif de l'atteinte de l'équilibre par l'électrode de mesure. Cet artifice permettant une meilleure visualisation du saut de potentiel des sulfites n'est pas valide. L'introduction d'espèces annexes modifie fortement l'allure de la courbe de titration (potentiel initial de l'électrode dans l'eau sulfurée + variation du potentiel lors de la titration des sulfites).

- La stœchiométrie a été calculée selon le même principe que celui appliqué aux thiosulfates. Les résultats sont très divergents. Elle est estimée entre 2,3 et 2,8.

- Des mélanges de SO<sub>3</sub><sup>2-</sup> et S<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>2-</sup> ont été titrés. Les résultats sont erronés lorsque les deux concentrations sont voisines dans un rapport 1/5. Mise à part cette considération, la présence des thiosulfates est toujours confirmée dans le rapport stœchiométrique énoncé auparavant. Les sulfites ne sont généralement pas détectés dans les conditions opératoires ordinaires.

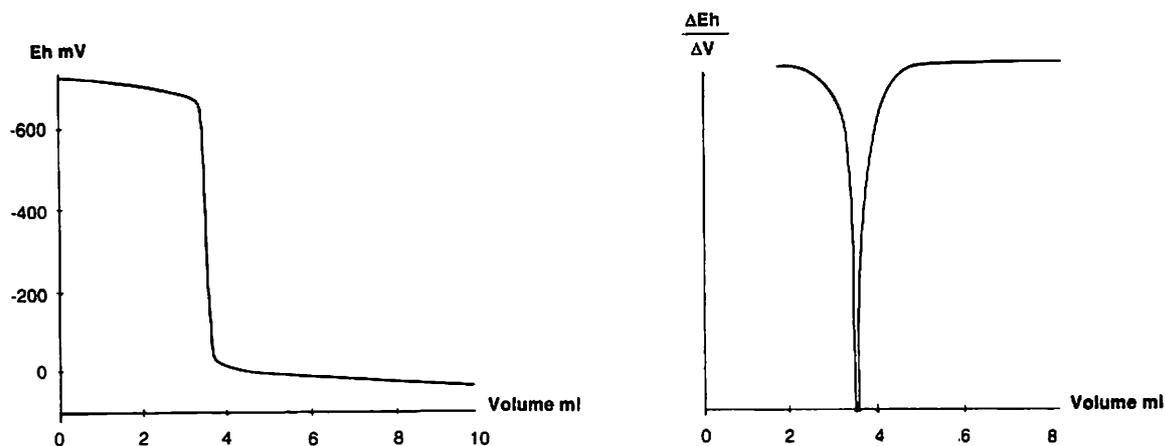
Des anomalies sont apparues au cours des dosages de solutions de thiosulfate et de sulfite. Nous reviendrons plus en détail au chapitre (IV, 2, D, f) sur la difficulté à titrer ces espèces.

### Bilan qualitatif

L'ensemble des résultats énoncés provient de l'étude de la source **Coquil 3**.

L'étape fondamentale du dosage est la prise d'essai. Le prélèvement ne se réalise pas au pied de la source. Un délai inconnu existe entre l'aspiration du fluide par la pompe et la sortie au robinet. Si la première mesure est réalisée trop tôt, un résultat erroné est obtenu. Une période de 45 minutes à 1 heure est

## Inflexion continue



## Inflexion incrémentielle

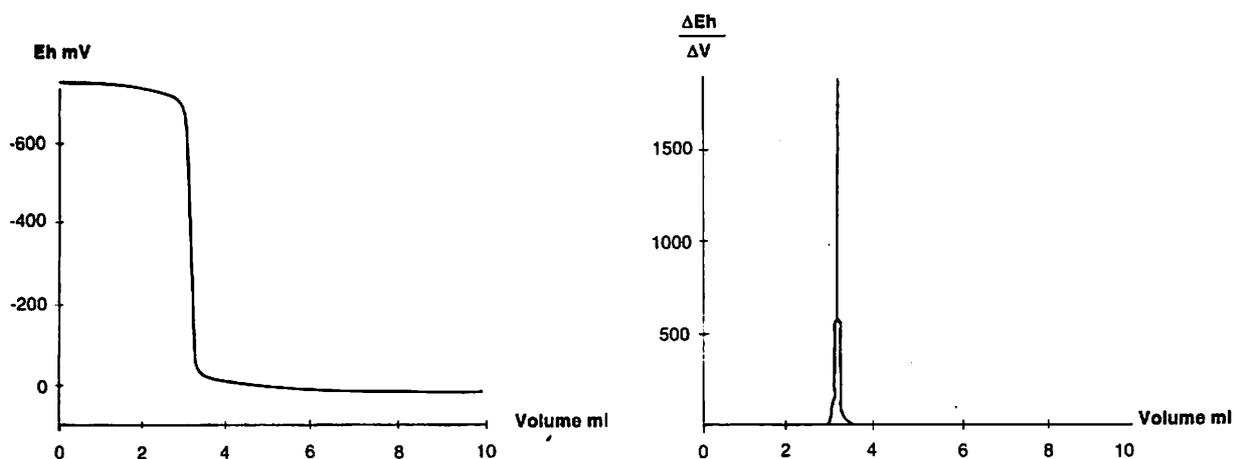


Fig. 51. - Courbes de titration et sa dérivée en inflexion continue et incrémentielle à  $[\text{HgCl}_2] = 10^{-2} \text{ mol/l}$ .

nécessaire entre l'ouverture des vannes et la prise d'essai. Cette étape correspond à la stabilisation de la matrice.

L'eau émergeant exhibe une légère coloration jaune-vert. Aucune particule en suspension n'a été observée.

L'introduction du fluide dans l'ampoule à doubles robinets puis dans la nacelle sont autant d'opérations délicates. Un contact trop important avec le milieu extérieur entraîne des pertes par volatilité.

#### Optimisation des modes de titration

Pour la détermination en inflexion continue IC, les paramètres sont :

Débit minimum 1 (% burette)	Débit maximum 10 (% burette)
Lissage 15	

Pour la détermination en inflexion incrémentielle II, les paramètres sont :

Dose dynamique 10 (nombre)	Débit burette 20 (% min).
Volume maxi incrément 10 (% burette)	Stabilité 5 mV/s
Filtre 4	Rejet IP 20

Les données de lissage, filtre et de rejet IP sont réajustées en fonction de la qualité des courbes de titration et de dérivée obtenues.

#### Affinage en fonction de la concentration

En inflexion continue ou incrémentielle, une solution titrante de  $\text{HgCl}_2$  à  $10^{-2} \text{ mol/l}$  conduit à un unique point d'inflexion (fig. 51). Une solution diluée 10 fois permet l'apparition de plusieurs points d'inflexion, représentatifs des diverses espèces.

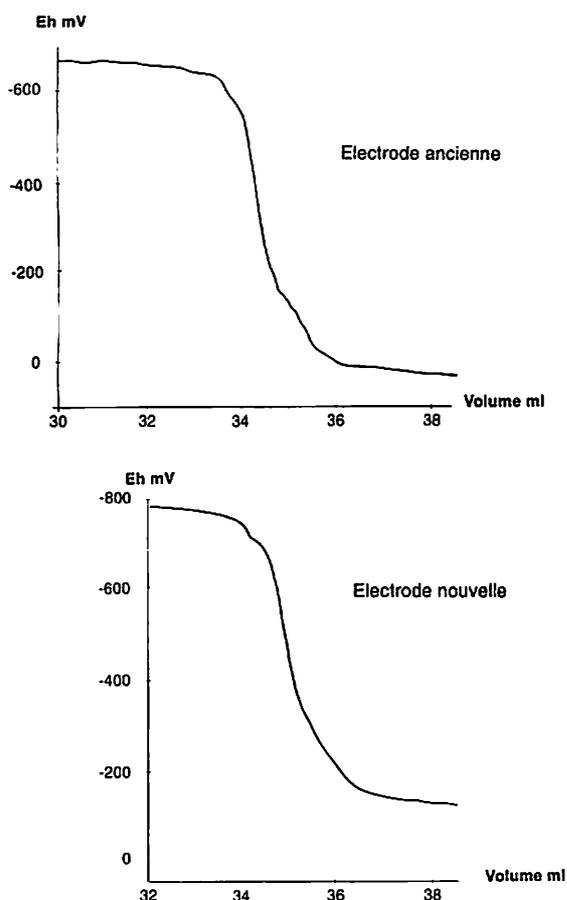


Fig. 52. - Comparaison de deux électrodes à  $[\text{HgCl}_2] = 10^{-3} \text{ mol/l}$ .

L'unique vague de potentiel provient de la méthodologie appliquée. Les ajouts de réactif sont trop concentrés pour permettre la distinction des différents sauts.

Par la suite, l'ensemble des titrations se feront avec une concentration en chlorure mercurique de l'ordre de  $10^{-3} \text{ mol/l}$ . Une pré-dose s'avérera toujours nécessaire.

#### Validité de la valeur des sauts de potentiel

- La comparaison entre deux électrodes de mesure de générations différentes a été réalisée. Les méthodes décrites précédemment ont été employées. Le potentiel initial ou de saut varie suivant l'appareillage. L'électrode de l'ancienne génération conduit à des valeurs de potentiel plus basses. Pour une inflexion donnée, les résultats sont décalés en potentiel mais identiques en volume titrant (fig. 52).

L'allure de la courbe (amplitude du saut) est sans influence sur le volume à l'équivalence. Le point d'inflexion est uniquement caractérisé par le volume

titrant, celui-ci permet de déterminer la quantité titrée.

Les inflexions ne sont pas caractéristiques d'un potentiel précis comme l'indique J. Rodier (1984). Un composé donné possède un propre saut de potentiel  $Y$  qui évolue entre  $Y \pm 30 \text{ mV}$ .

#### Interprétation

- Une interprétation manuelle basée sur la méthode des tangentes, appliquée à la courbe de titration, est aléatoire. Les différents sauts de potentiel ne sont pas toujours assez nets pour établir avec précision l'inventaire des espèces. Les résultats sont calculés en fonction du positionnement d'outils géométriques qui diffère en fonction de l'opérateur. De manière générale, c'est la connaissance des précédents dosages qui détermine l'emplacement des tangentes.

Notre analyse a été basée sur la courbe dérivée ( $f(V) = \Delta mV / \Delta V$ ) calculée par le TIM 90. Les *extrema* des différents pics représentent les points d'inflexion de la courbe de titration. Il n'existe pas de proportionnalité en fonction de l'aire ou de l'intensité du pic. Une forte amplitude d'inflexion conduit à un pic très effilé.

- La méconnaissance des propriétés de la matrice et la présence d'espèces intermédiaires font de l'interprétation un exercice complexe. Les valeurs de saut de potentiel permettent de déterminer qualitativement les espèces présentes. Cette technique demande à l'utilisateur de posséder une solide connaissance de la méthode électrométrique (chapitre : validité du saut de potentiel). La terminologie « soufre organique » sera employée pour décrire l'ensemble du panel des composés organo-soufrés susceptibles d'être présents. Utiliser le terme thiol est trop restrictif.

- La technique IC fournit des résultats moins satisfaisants que l'inflexion incrémentielle. Sur la courbe dérivée, deux pics distincts représentent les sulfures et le soufre organique (fig. 53). Une inflexion vers  $-617 \pm 25 \text{ mV}$  ( $\sigma = 4 \%$ ) caractérise les sulfures. La présence des composés organosoufrés se détermine à  $-241 \pm 20 \text{ mV}$  ( $\sigma = 9 \%$ ).

En II, plusieurs pics intermédiaires prennent naissance directement après le premier saut. L'ajout de réactif devient assez faible pour permettre la visualisation des polysulfures (fig. 54a, 54b). Il nous est impossible de spécifier la nature de chaque ion polysulfate (fig. 55a, 55b). Nous observons seulement une « photographie » de la métastabilité de la matrice. Par la suite, l'ensemble des résultats énoncés correspondra à une étude par inflexion incrémentielle. Des trois espèces énoncées, seul les sulfures sont continuellement détectés (fig. 56a, 56b, et 57a, 57b).

- Lorsque les ions polysulfures sont fortement représentés, une dérive des valeurs de potentiel s'opère. La détermination du soufre organique devient délicate.

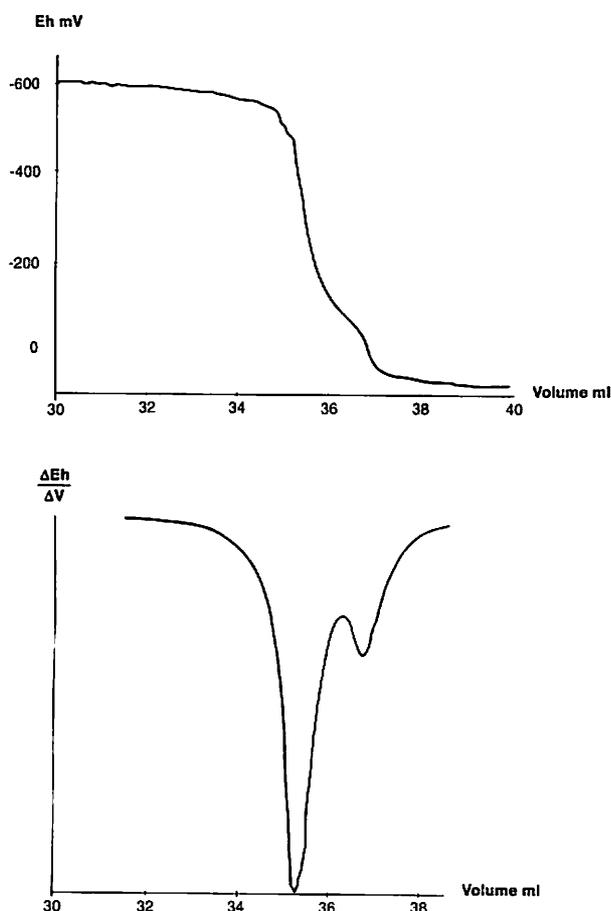


Fig. 53. – Courbe de titration et sa dérivée inversée en inflexion continue à  $(\text{HgCl}_2) = 10^{-3} \text{ mol/l}$ . Détection des sulfures et du soufre organique.

Un phénomène de tassement s'observe. La présence de trop nombreux pics intermédiaires nuit à la qualité de la courbe dérivée. Le manque de résultat ne correspond pas toujours à une absence.

De façon générale, sulfures et polysulfures fournissent des raies fines alors que les composés organiques dessinent des pics bombés.

- Des essais ont été réalisés sans addition préalable d'hydroxyde de sodium. L'aspect de la courbe de titration est saccadé. De nombreux sauts de potentiel s'inscrivent sur la courbe dérivée. Des inflexions sont aussi obtenues dans la zone des thiosulfates et des sulfites. La courbe dérivée se présente sous l'aspect d'un « peigne » qui ne conduit à aucune interprétation.

#### Essai supplémentaire pour les polysulfures

Pour déterminer les polysulfures avec plus de précision, Popoff les fait réagir, avec un excès de sulfites,

à chaud ( $70^\circ\text{C}$ ) pendant 10 minutes (55). La quantité de soufre relevant des polysulfures est obtenue par la mesure du surplus de thiosulfate formé. L'application de cette procédure expérimentale conduit aux observations suivantes :

- disparition du saut du soufre organique,
- diminution de la quantité de soufre,
- sur la courbe dérivée, diminution de la réponse en polysulfures.

#### Inadéquation à la titration des thiosulfates et sulfites

- De nombreuses difficultés ont surgi au cours de la titration des espèces sulfoxydes. Dans la méthodologie Popoff, l'addition d'acide acétique est réalisée à  $-300 \text{ mV}$ . Cette valeur de potentiel correspond à l'arrivée d'une zone plateau (l'addition de  $\text{HgCl}_2$  conduit à une infime variation de  $\text{EhS}^{2-}$ ) qui caractérise la fin de titration de l'ensemble des espèces sulfurées. Comme nous l'avons précédemment évoqué, il n'est pas rigoureux de se fier à des mesures précises de potentiel. La valeur finale représentative de la zone plateau diffère selon la nature des sulfures présents :  $-300 \text{ mV}$  en absence de thiols,  $-200 \text{ mV}$  en leur présence.

La définition d'un volume d'arrêt ne peut pas être appliquée pour des motifs identiques à ceux énoncés précédemment. Arrêter la manipulation dans une zone donnée est une erreur, des espèces mineures seraient susceptibles de disparaître du bilan final. La définition d'un point d'arrêt (potentiel, volume) est trop assujettie à la courbe de titration.

Un arrêt manuel n'est pas envisageable. La remise en route du dosage initialise le volume titrant à 0. Une erreur par défaut est commise. La continuité du dosage jusqu'au volume final, énoncée dans les données de titrage, apporte un excès d'ion mercurique qui réagira avec les thiosulfates et les sulfites lors du passage en milieu neutre. Le dosage se trouve faussé.

- Le vice majeur est institué dans le protocole. L'électrode de mesure est employée comme capteur électrochimique des ions mercuriques en milieu neutre. Or cette espèce est considérée comme empoisonnante par le fabricant. Il est difficilement concevable qu'une méthode soit basée sur l'interférence d'un ion avec son électrode de mesure.

La méthode électrométrique ne permet pas la titration des sulfites. Le dosage des thiosulfates est réalisable en opérant un réajustement du coefficient stœchiométrique de 2 à 1,7.

- La méthode électrométrique est inadéquate à la titration simultanée des espèces sulfurées et des sulfoxydes.

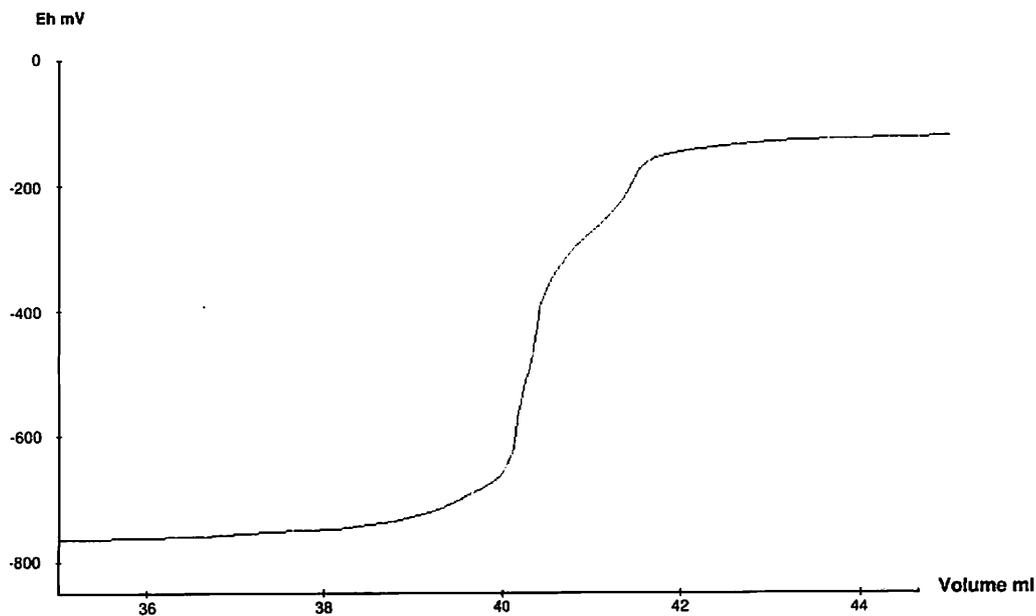


Fig. 54a. - Courbe de titration en inflexion incrémentielle à  $[\text{HgCl}_2] = 10^{-3} \text{ mol/l}$ .

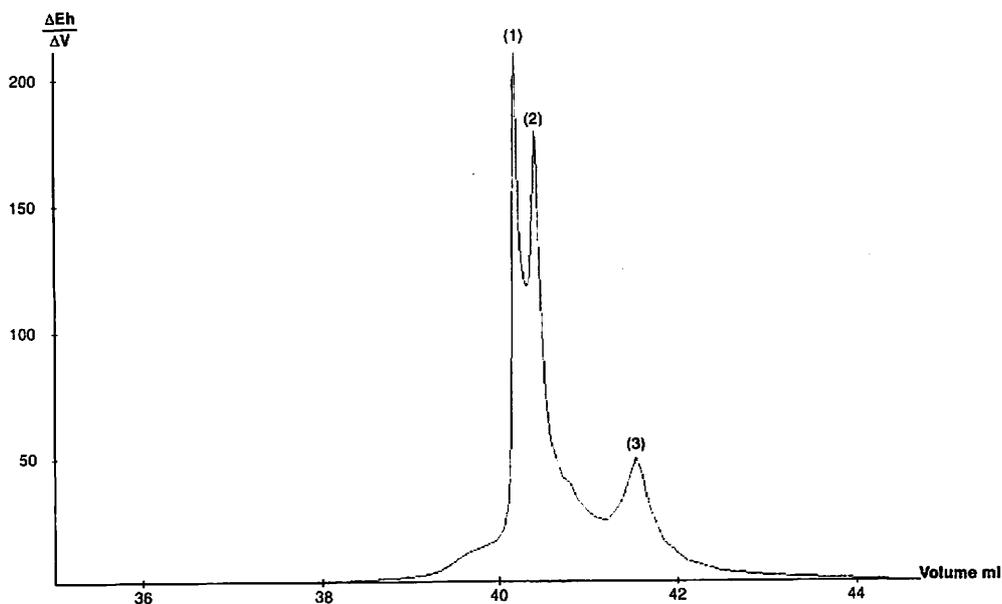


Fig. 54b. - Dérivée de la courbe de titration de la figure 54a : pics représentatifs des sulfures (1), d'une forme de polysulfure (2) et du soufre organique (3).

### Bilan quantitatif

Du 7 mai au 4 juillet 1996 (week-end excepté), une étude statistique sur la source **Coquil 3** a été basée sur **quatre dosages quotidiens** : deux le matin, deux en fin de journée. Les titrations ont été réalisées en inflexion incrémentielle selon la méthode précédem-

ment détaillée. Deux autres espèces ont été déterminées : oxygène et dioxyde de carbone libre. Le pH,  $\text{Ehs}^{\text{sm}}$  initial et la température sont toujours mesurés.

Les quatre essais fournissent la moyenne journalière. La série de ces résultats permet d'effectuer les différents traitements statistiques.

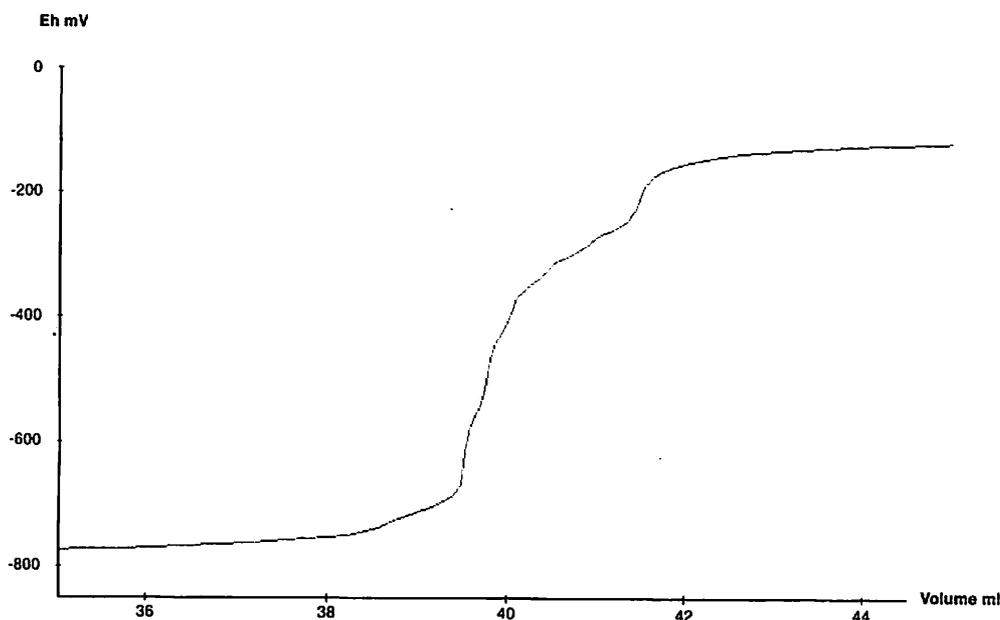


Fig. 55a. - Courbe de titration en inflexion incrémentielle à  $[HgCl_2] = 10^{-3}$  mol/l.

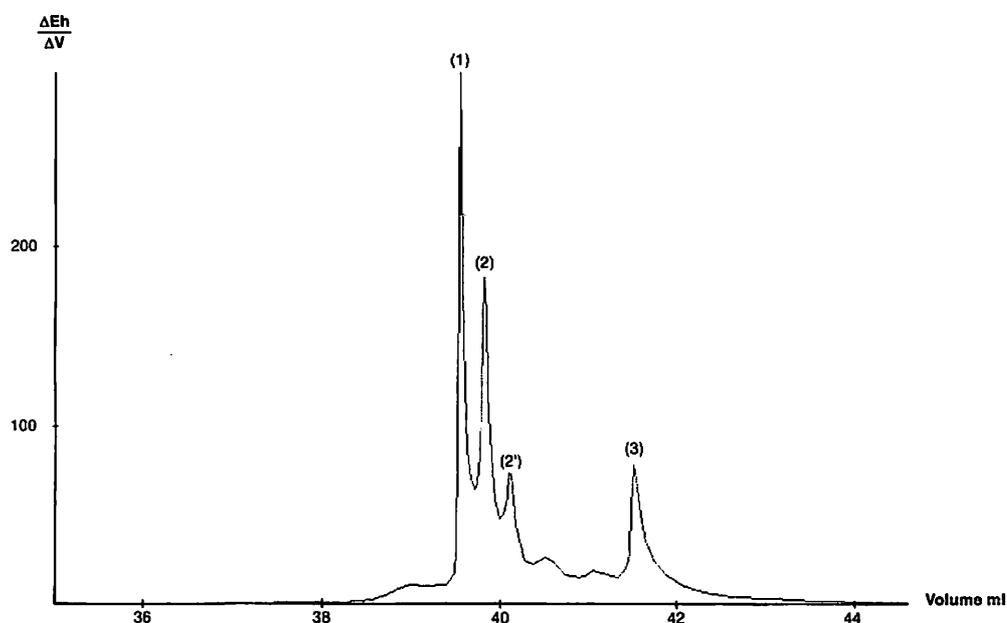


Fig. 55b. - Dérivée de la courbe de titration de la figure 55a : pics représentatifs des sulfures (1), de deux formes de polysulfure (2) (2') et du soufre organique (3).

Paramètres intrinsèques (tableau XVIII)

Le potentiel  $E_{hs^{2-}}$  est enregistré avant chaque titration. La température est relevée par l'oxythermomètre au moment de la détermination de l'oxygène dissous. Le pH est mesuré à chaque prélèvement.

TABLEAU XVIII. - Variation des paramètres intrinsèques de la source Coquil 3 : 7 mai - 4 juillet 1996.

Paramètres	Température	pH	$E_{hs^{2-}}$ initial
Moyenne	14,8	6,89	- 829
Écart-type	0,4	0,03	8
Variation en %	2,7	0,5	1

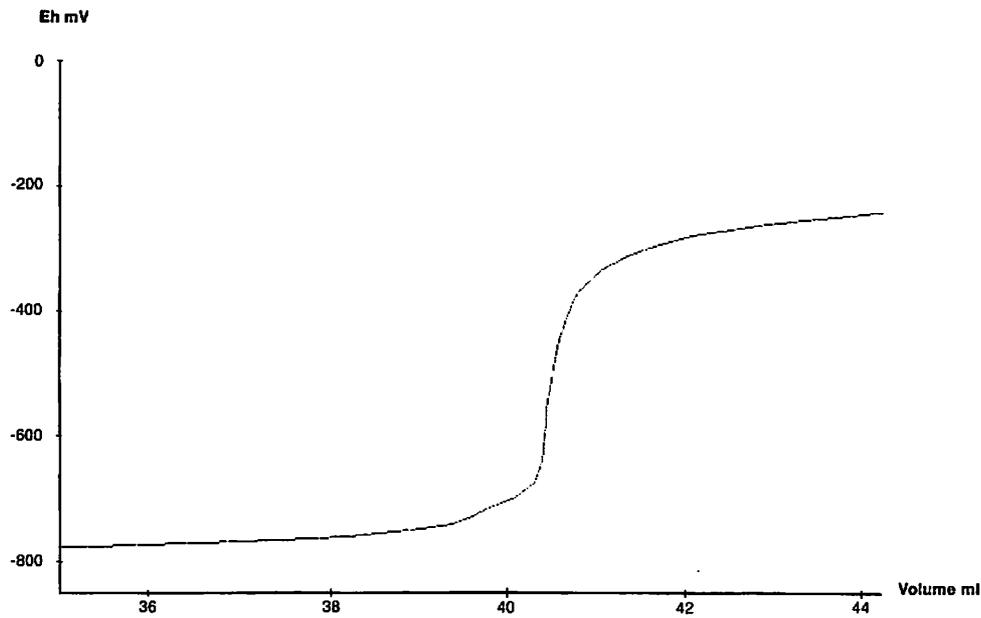


Fig. 56a. - Courbe de titration en inflexion incrémentielle à  $[\text{HgCl}_2] = 10^{-3} \text{ mol/l}$ .

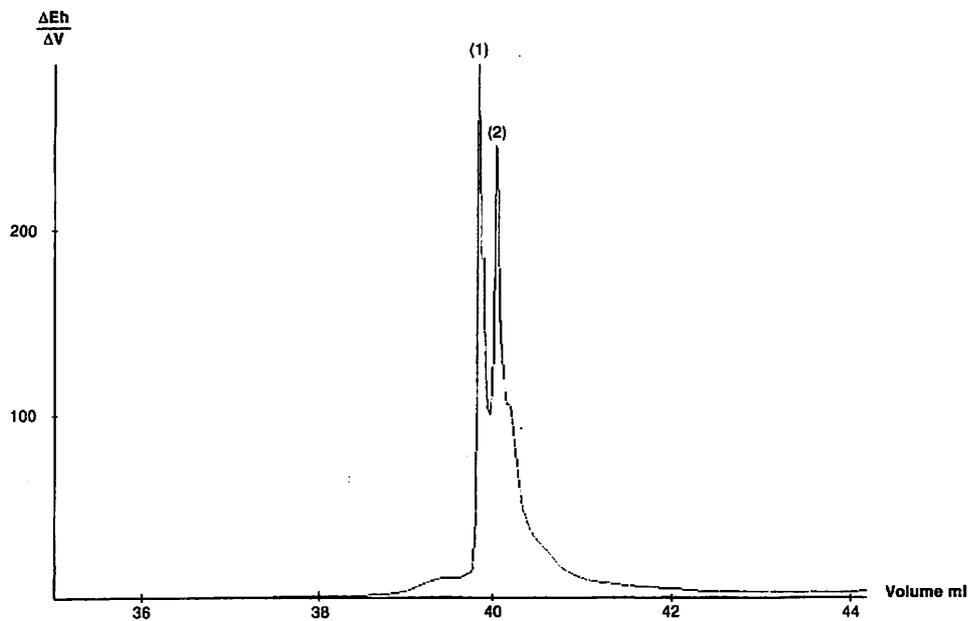


Fig. 56b. - Dérivée de la courbe de titration de la figure 56a : pics représentatifs des sulfures (1), et d'une forme de polysulfure (2).

- Une moyenne établie sur des laps de temps plus courts (quotidien, hebdomadaire ou mensuel) conduit à des résultats du même ordre avec des fluctuations identiques.

- Les faibles variations de pH,  $\text{Ehs}^{2-}$  laissent supposer la présence d'un fluide homogène. Les fluctuations de température proviennent d'une cause externe. La distance entre la pompe et la sortie au robinet est suf-

fisante pour permettre un réchauffement de l'eau pendant les périodes caniculaires.

### Sulfures

- La concentration en sulfures n'est pas déterminée directement. Les résultats conduisent à l'expression de la teneur en soufre contenu dans les sulfures. La

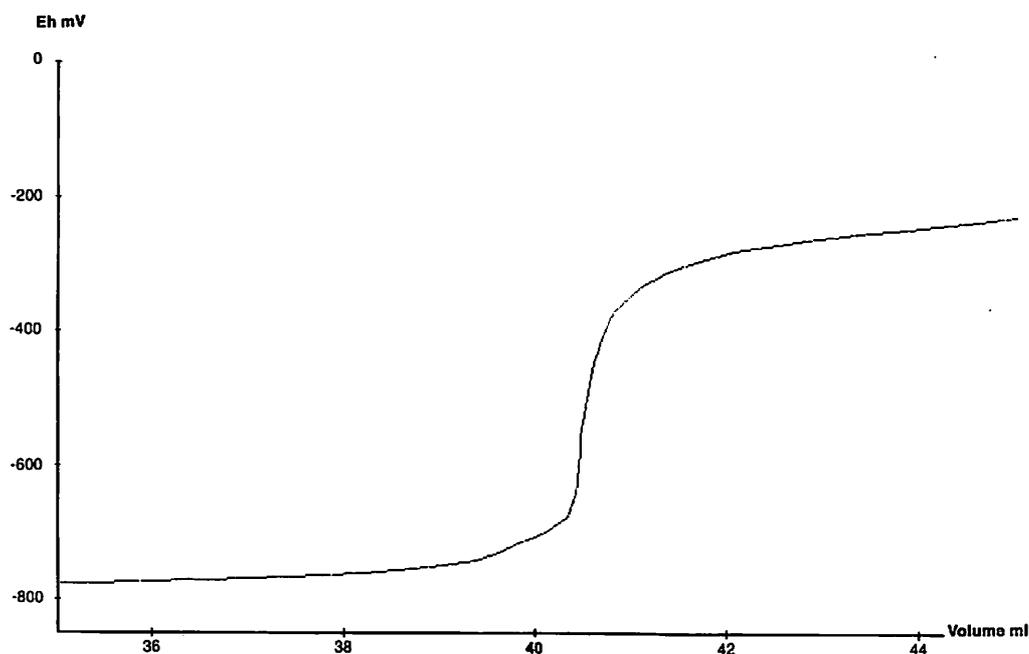


Fig. 57a. - Courbe de titration en inflexion incrémentielle à  $[\text{HgCl}_2] = 10^{-3} \text{ mol/l}$ .

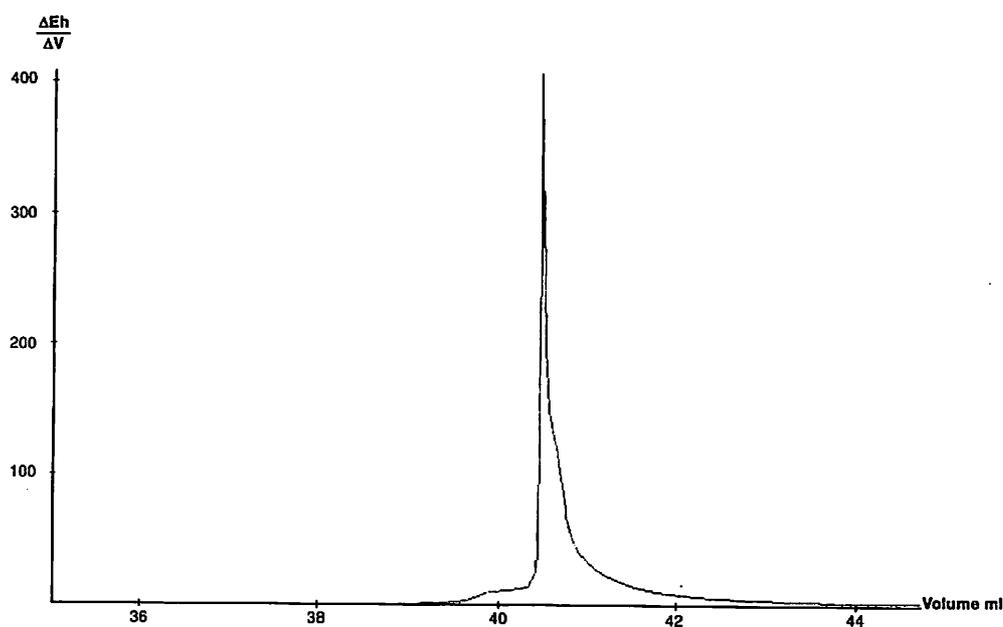


Fig. 57b. - Dérivée de la courbe de titration de la figure 57a : pic représentatif des sulfures.

valeur moyenne est de  $25,1 \pm 1 \text{ mg/l}$  ( $\sigma = 4,5 \%$ ). La figure 58 représente la dispersion des résultats enregistrés. La courbe de tendance offre une légère pente positive.

La faible amplitude des résultats confirme l'origine hydrothermale profonde de la sulfuration minérale. Les variations de pluviométrie n'ont pas influencé

directement les titrations, ce qui rejette l'imprégnation rapide des eaux superficielles.

• Sur une journée, la reproductibilité moyenne des quatre essais est de 1%. Cet écart est en accord avec la précision de la méthode électrométrique. Les résultats calculés par le TIM 90 sont valides.

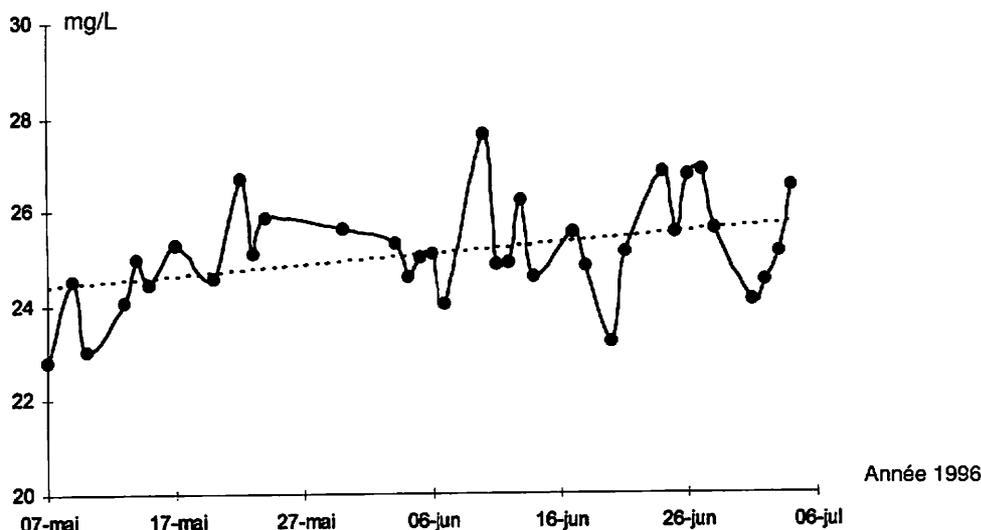


Fig. 58. - Évolution de la concentration en soufre des sulfures. La courbe en pointillé indique la tendance.

- Des gaz-tubes à sulfure, distribués par Gastec Corporation, ont été testés dans les eaux d'Enghien-les-Bains. Après immersion en milieu sulfuré, une réaction colorimétrique se développe (61).



La mesure se fait directement sur l'échelle du tube où ne sont inscrites que les graduations principales. La précision est 0,5 mg pour des concentrations comprises entre 1 et 100 mg/l. Plusieurs essais ont été réalisés dans des laps de temps variables. Le résultat moyen se situe vers 25 mg/l.

### Polysulfures

- Leur analyse qualitative n'est pas concevable. Seule une interprétation quantitative globale peut être approchée. Les polysulfures se fragmentent et se réarrangent facilement en milieu aqueux (62) en raison de leur grande réactivité. Les domaines de prédominance de chaque polysulfure sont très réduits. Les méthodes classiques d'analyse ne sont pas capables de les différencier sans ambiguïté.



- La détermination de la concentration en polysulfure est réalisée en sommant les différentes masses obtenues. Comme pour les sulfures, le résultat conduit à l'expression de la teneur en soufre contenu dans les polysulfures. La valeur moyenne est 0,3 +/- 0,14 mg/l ( $\sigma = 46\%$ ). La figure 59 représente la dispersion des résultats enregistrés.

- L'écart entre deux échantillons traités successivement est très variable. Les fortes fluctuations de la quantité de polysulfure sont dues au nombre d'inflexions prises en compte. De façon générale, la présence des ions polysulfurés se caractérise par un ou deux pics sur la courbe. Les sauts de potentiel les plus fréquents se situent vers  $-504 \pm 32$  mV ( $\sigma = 7\%$ ) et  $-403 \pm 37$  mV ( $\sigma = 9\%$ ).

La disparité des résultats tient à deux causes :

- période d'homogénéisation, trop courte entre l'addition de NaOH et le début de la titration,
- ajout de soude trop volumineux.

- La courbe de tendance (fig. 59) possède une pente quasi nulle. La présence des polysulfures est conditionnée par les propriétés de la matrice ( $H_2S$ ,  $O_2$ ,  $S_8$ ). Les variations très faibles d'oxygène et d'hydrogène sulfuré délimitent les fluctuations de  $S_n^{2-}$ .

### Soufre organique

De la même manière que pour les sulfures, la concentration des composés organo-soufrés n'est pas déterminée directement. Les résultats conduisent à l'expression de la teneur en soufre contenu dans les composés organo-soufrés. Les chaînes carbonées ne sont pas définies. La valeur moyenne est de 0,52 +/- 0,22 mg/l ( $\sigma = 43\%$ ). La figure 60 représente la dispersion des résultats enregistrés. Le nombre de points pris en compte est inférieur à celui des sulfures. Les composés organo-soufrés n'ont pas toujours été décelés.

- Les variations observées sont très importantes ; trois causes principales :

Quantité en mg/l

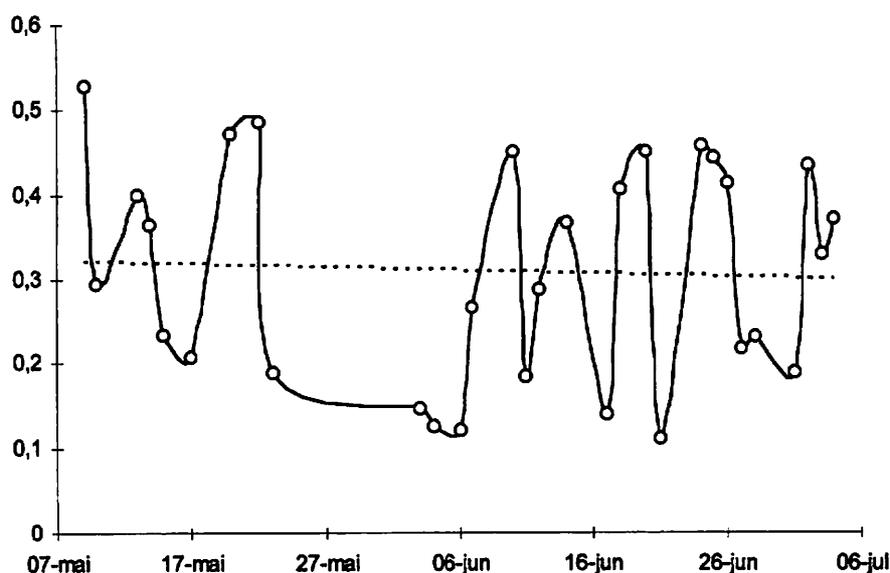


Fig. 59. - Évolution de la concentration en soufre des polysulfures. La courbe en pointillé indique la tendance.

Quantité en mg/l

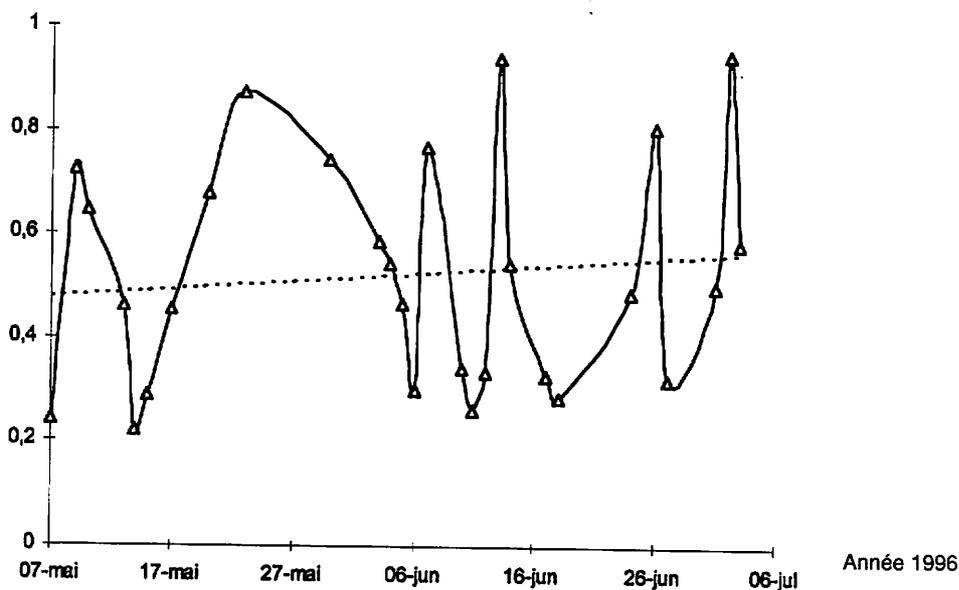


Fig. 60. - Évolution de la concentration en soufre organique. La courbe en pointillé indique la tendance.

- présence de polysulfure en grande quantité entraînant un phénomène de tassement sur la courbe de titration qui diminue la sensibilité de l'électrode de mesure au niveau du saut de potentiel du soufre organique,

- technique employée insuffisamment sensible pour déceler des concentrations inférieures à 0,2 mg/l,

- méconnaissance de leur origine : bactérienne, sédimentaire ou pollution.

• Les fluctuations demeurent très variables sur une journée. Les thiols peuvent être absents le matin et présents en fin d'après midi ou vice versa. Sur certaines journées, une augmentation ou diminution progressive a été observée. L'absence de mesure pendant

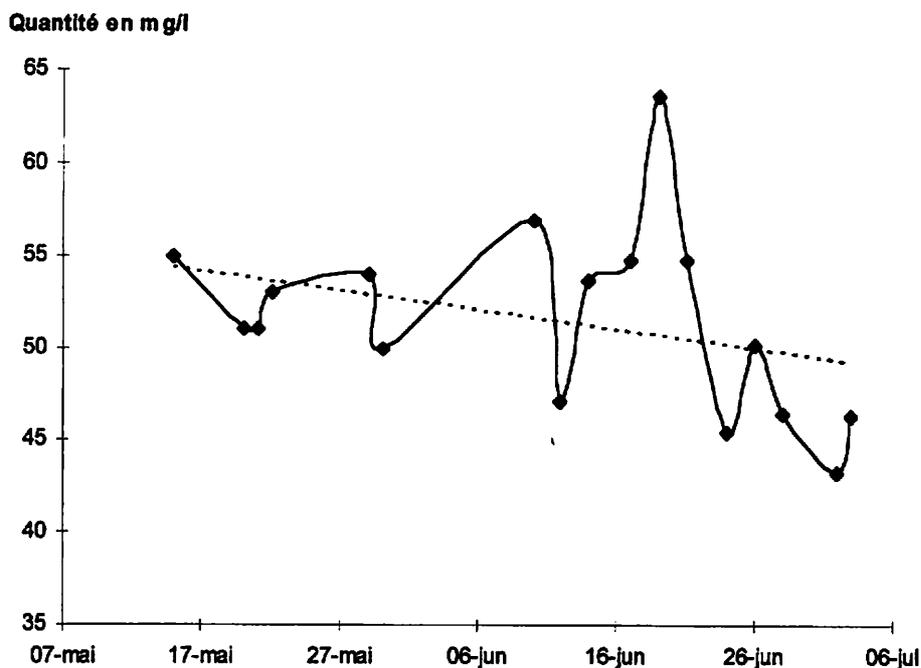


Fig. 61. - Évolution de la quantité de dioxyde de carbone libre. La courbe en pointillé indique la tendance.

le week-end n'a pas permis de déterminer la présence de cycles.

Les précipitations ne semblent pas jouer un rôle direct.

#### L'oxygène et le dioxyde de carbone libre

L'oxygène dissous est mesuré par un oxy-thermomètre de Ponselle. Deux étalonnages sont réalisés avant chaque mesure. La quantité d'oxygène est demeurée nulle sur l'ensemble de la période. Le minimum de détection est 0,1 mg/l. Si l'oxygène est consommé par des espèces chimiques (exemple : formation de polysulfures) ou des micro-organismes, les éventuelles traces restantes sont indécélables.

Le CO<sub>2</sub> libre est déterminé par la méthode volumétrique. La valeur moyenne est 51,2 +/- 5 (σ = 11 %). Les fluctuations sont importantes (fig. 61). Originaire du réseau fissural du socle granitique, un étirement lui permet de s'échapper plus facilement (19 juin).

Le pH de la source Coquil 3, proche de la neutralité, est directement influencé par la quantité de CO<sub>2</sub> libre.

#### Conclusion

Le tableau XIX récapitule les données obtenues du 7 mai au 4 juillet. Abstraction faite du soufre organique et des polysulfures, les variations sont faibles.

La sulfuration des eaux a été étudiée sur une plus longue période (début mars à fin juillet). Les résultats enregistrés sont du même ordre.

Les faibles fluctuations de la quantité de sulfures confirment l'origine hydrominérale profonde de la sulfuration minérale. L'absence de données spécifiques sur la nature et l'origine du soufre organique ne permet pas de conclure sur les causes de ses fortes variations. La présence de polysulfure est indicatrice d'une teneur actuelle ou passée d'oxygène dans la matrice, non détectée par l'oxythermomètre.

TABLEAU XIX - Bilan global de la source Coquil 3 : 7 mai - 4 juillet 1996.

Paramètre	Température	pH	EhS <sup>2-</sup>	CO <sub>2</sub>	S des sulfures	S des polysulfures	Soufre organique
	°C		mV				
Moyenne	14,8	6,89	- 829	51,2	25,1	0,3	0,52
Écart type	0,4	0,03	8	5	1	0,14	0,22
Reproductibilité en %	2,7	0,5	1	11	4,5	46	43

## TITRATION AU NITRATE D'ARGENT

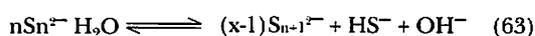
### Travaux de Piccardi (1989)

Une contradiction prend forme dans le mode opératoire de la méthode électrométrique. Le titrant employé,  $\text{Hg}^{2+}$ , a le défaut d'être un ion empoisonnant pour l'électrode sélective aux sulfures. Baser la technique sur l'emploi d'une espèce nuisible à l'électrode de mesure est un inconvénient majeur.

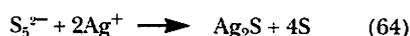
L'emploi d'un nouveau titrant s'avère nécessaire. Sa nature devra être compatible avec l'électrode à sulfure  $\text{Ag}/\text{Ag}_2\text{S}$ . Les sels d'argent représentent la meilleure opportunité ( $K_{\text{s}(\text{Ag}_2\text{S})} = 10^{-49.1}$  et  $K_{\text{s}(\text{Hg}_2\text{S})} = 10^{-51.89}$ ). Le nitrate d'argent a été choisi pour sa solubilité et son contexte bibliographique.

### Polysulfures

• L'auteur a réalisé des dosages de polysulfures en solution. Le potentiel initial est fortement négatif. La position de l'inflexion varie en fonction de  $n$  de  $\text{Na}_2\text{S}_n$  titré. Dans le cas d'une solution pure de  $\text{Na}_2\text{S}_4$ , le potentiel d'inflexion est observé après addition du quart seulement de la quantité de réactif nécessaire. Lorsqu'un sel de polysulfure de sodium est dissous en milieu aqueux, un mélange de différents ions est obtenu selon l'équation (63). La distribution des espèces est fonction du potentiel et du pH (fig. 48).



L'addition d'argent provoque la précipitation de  $\text{HS}^-$ . L'équilibre (63) se trouve déplacé vers la droite, dans le sens de la formation de polysulfures à longues chaînes. Lorsque l'ensemble des polysulfures est transformé en  $\text{S}_5^{2-}$  (espèce de degré  $n$  la plus stable), l'addition de titrant conduit à la précipitation de  $\text{Ag}_2\text{S}$  et de soufre selon (64). Le potentiel de l'électrode augmente à nouveau.



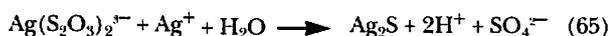
La titration d'une solution de polysulfure conduit à l'apparition de deux inflexions caractéristiques.

### Thiosulfates

L'interprétation des résultats des titrations n'est pas aussi aisée qu'avec le chlorure mercurique. Plusieurs sauts prennent naissance en fonction des complexes formés. La courbe de titration du thiosulfate de sodium a été réalisée en prenant pour abscisse le rapport  $[\text{Ag}^+]/[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}] = x$ .

Dans la première partie de la courbe où  $0 < x < 0,5$ , la variation du potentiel correspond à la formation de  $\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}$ . La poursuite de la titration jusqu'à  $x=1$  conduit à la formation de  $\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)^-$ , correspondant

au maximum de la courbe. L'affusion supplémentaire est suivie de la formation d'un floculat blanc qui devient brun et demeure en suspension. Les ions argent mis en solution réagissent lentement avec les complexes de thiosulfates pour former  $\text{Ag}_2\text{S}$  (65).

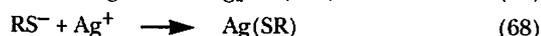
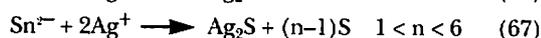
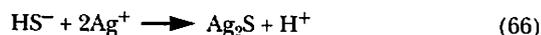


Il devient impossible de continuer la titration en raison de la forte instabilité des complexes de thiosulfate d'argent.

### Irtherme

### Protocole expérimental

• Il demeure identique à celui employé au chapitre de la méthode électrométrique. La méthodologie appliquée reste la même. Les paramètres employés dans les méthodes de titration en inflexion incrémentielle ou continue sont ceux énoncés au chapitre (2, C, a). Les réactions de précipitation (66-68) se traduisent par des sauts de potentiel.



Par rapport à  $\text{HgCl}_2$  ( $10^{-3}$  mol/l), en raison de la stœchiométrie, pour des volumes de titrant identiques, la concentration de nitrate d'argent doit être deux fois plus élevée, soit  $2 \cdot 10^{-3}$  mol/l.

### Résultats

• Les courbes de titration obtenues sont similaires à celles réalisées avec le chlorure mercurique. Les valeurs des sauts de potentiel des sulfures, polysulfures et thiols se situent dans les mêmes gammes. La distinction de ces trois espèces est réalisée à l'aide de la courbe dérivée.

Les titrations avec le chlorure mercurique fournissent des pics principaux interprétés, et secondaires, généralement omis lors de l'analyse graphique. Ces derniers n'apparaissent pas avec l'emploi du nitrate d'argent. Les courbes dérivées sont de meilleure qualité. L'interprétation se fait sans ambiguïté (fig. 62). Le caractère empoisonnant des ions mercuriques influence la réponse de l'électrode sélective. Cet aspect négatif éliminé, la sélectivité se retrouve accrue.

• Sur les courbes de titration, deux principales vagues d'inflexions sont distinctes. La première correspond aux sauts des sulfures, polysulfures et thiols. La deuxième obtenue vers +50 mV ne représente pas la réaction d'un composé soufré avec les ions argent.

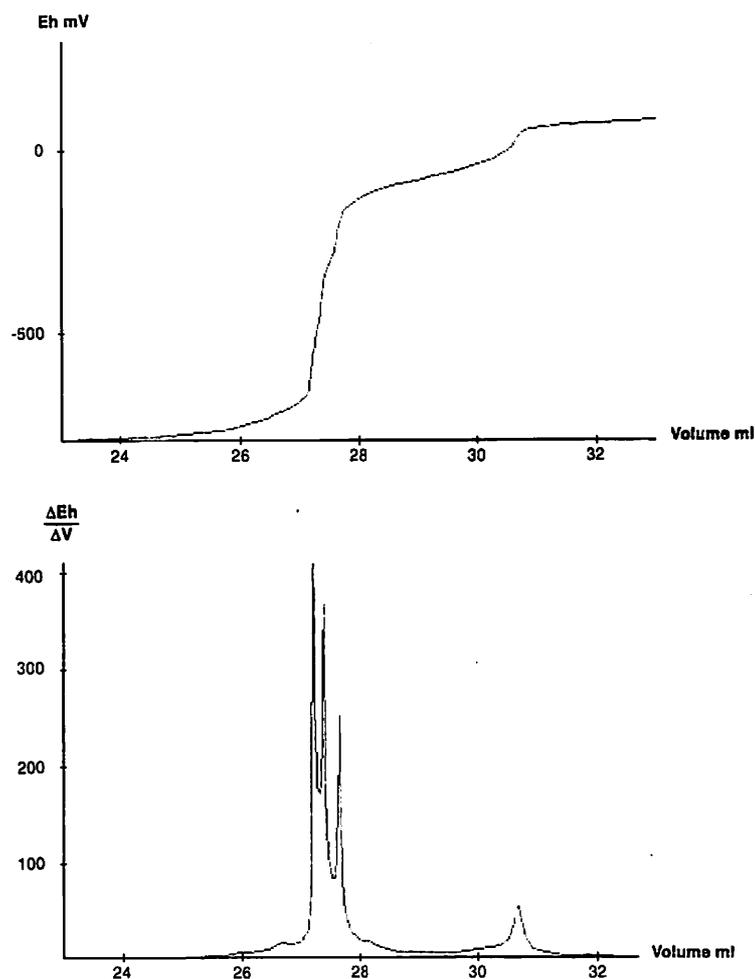


Fig. 62. - Courbe de titration en inflexion incrémentielle et dérivée à  $[AgNO_3] = 2.10^{-3} \text{ mol/l}$ .

Peu d'auteurs ont spécifié de façon précise l'origine de cette inflexion. Deux hypothèses majeures seront prises en considération : précipitation de  $AgCl$  ou  $Ag_2O$ . Différents ajouts dosés ont été réalisés ( $Cl^-$ ,  $SO_4^{2-}$ ,  $S_2O_3^{2-}$ ,  $SO_3^{2-}$ ,  $OH^-$ ). L'addition d'un nouvel élément perturbe la matrice. Aucun résultat valide n'a été obtenu.

- Nous avons réalisé des titrations de solution de thiosulfate pour une gamme comprise entre  $10^{-1}$  et  $10^{-7} \text{ mol/l}$ . Plusieurs sauts de potentiel apparaissent sur les courbes dérivées. L'interprétation est délicate. Les inflexions ne sont pas caractéristiques d'un potentiel précis.

La reproductibilité est inférieure à 5 % pour des concentrations ne dépassant pas  $3.10^{-5} \text{ mol/l}$ . Le changement de titrant n'a pas permis de constater plus de rigueur dans la titration des sulfoxides.

## Conclusion

Le changement de titrant a amélioré l'aspect de la courbe dérivée qui est à la base de l'interprétation. Les **principaux avantages** des ions argent par rapport aux ions mercuriques sont :

- diminution de la toxicité,
- perte du caractère empoisonnant sur l'électrode sélective.

Des **aspects limitatifs** sont apparus lors de l'exploitation de la méthode :

- la solution de nitrate d'argent doit être protégée de la lumière, la luminosité entraîne une diminution de la qualité de la titration,
- un coût de revient plus élevé : le volume employé est doublé pour un prix huit fois plus cher.

## CONCLUSION

La méthode électrométrique demeure la référence pour le dosage des espèces sulfurées. Le titrant préconisé par Popoff est le chlorure mercurique. Son caractère empoisonnant pour l'électrode sélective nous a conduit à le remplacer : l'emploi du nitrate d'argent améliore la qualité de la courbe dérivée et facilite son interprétation.

Les trois espèces sulfurées ( $H_2S$ ,  $Sn^{2+}$  et le soufre organique) sont déterminées qualitativement et quantitativement. Nous n'avons pu déterminer de façon

détaillée la nature de chaque polysulfure ni du soufre organique.

L'étude de solutions pures de sulfoxyde de sodium a conduit à des résultats différents de ceux obtenus par Popoff. La technique n'est pas adaptée à la mesure des sulfoxydes en solution.

Les faibles variations de la quantité de sulfure constatées du 7 mai au 4 juillet à la source Coquil 3 confirment l'**origine hydrominérale profonde de la sulfuration minérale**. Les fortes fluctuations de la quantité de polysulfures sont dues à leur métastabilité. La méconnaissance de l'origine et de la nature du soufre organique ne nous permet pas de conclure quant aux causes des variations.

---

## Informations

### LE MEDEC 1999

Se tiendra du 17 au 20 mars au Parc des Expositions de la Porte de Versailles, à Paris.

### XXI<sup>e</sup> CONGRÈS DE LA SOCIÉTÉ FRANÇAISE DE THERMALISME ET DE THALASSOTHÉRAPIE POUR LA SANTÉ BUCCO-DENTAIRE

Bordeaux, 19-20 mars 1999

Sous la Présidence des Professeurs Georges Dorignac (Doyen de l'UFR d'Odontologie de Bordeaux) et Patrick Henry (Doyen de la Faculté de Médecine V.-Pachon).

*Thème* : La douleur dans tous ses états.

*Secrétariat* : Christine Clain, UFR d'Odontologie, Université Victor-Ségalen, Bordeaux II, 16-20, Cours de la Marne, 33082 BORDEAUX Cedex. Tél. : 05.57.57.30.11 après-midi.

## Dénaturation des espèces sulfurées en phase aqueuse

Après émergence, avant leur usage thérapeutique, les eaux sulfurées sont trop souvent stockées dans des bassins exposés à l'atmosphère. Elles se trouvent alors dans un état d'instabilité thermodynamique telle que la disparition des sulfures est inéluctable. Un phénomène identique se produit lorsque les puits de captage sont anciens ou en mauvais état. Deux voies sont offertes aux espèces sulfurées :

- réaction d'oxydation,
- dissipation directe dans l'atmosphère.

Le premier processus se caractérise par l'apparition d'espèces supplémentaires métastables. Le second se distingue par la propagation de l'odeur spécifique d'hydrogène sulfuré.

### SENSIBILITÉ AUX OXYDANTS

#### Hydrogène sulfuré

##### *Oxydation rapide par le peroxyde d'hydrogène*

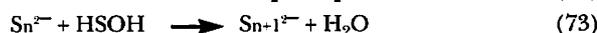
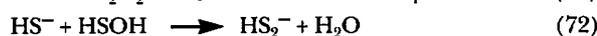
En milieu neutre ou légèrement acide, l'hydrogène sulfuré est oxydé en soufre par le peroxyde d'hydrogène. En milieu basique, il est transformé en sulfates.

Hoffmann (1979) a étudié la cinétique de l'oxydation de  $H_2S$  et  $HS^-$  par  $H_2O_2$  dans le domaine  $3 < pH < 8$ . La vitesse de réaction  $V$  se décompose en deux termes (69).

$$V = -\frac{d[H_2S]}{dt} = k_1[H_2S][H_2O_2] + k_2[HS^-][H_2O_2] \quad (69)$$

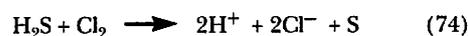
À  $pH = 5,05$  et  $\theta = 25^\circ C$ , il a obtenu  $k_1 = 0,5 \text{ mol.}/l^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$  et  $k_2 = 29 \text{ mol.}/l^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ . La vitesse de réaction évolue dans le même sens que la concentration en ion hydrogéné-sulfure. L'étape déterminante est la substitution nucléophile de  $HS^-$  sur  $H_2O_2$

avec pour conséquence la formation de polysulfures. Le mécanisme (70-73) a été postulé pour le second terme de l'équation (69).



#### Chloration

La chloration est une des méthodes les plus communes pour contrôler la quantité d'hydrogène sulfuré. La réaction de solutions sulfurées avec  $Cl_2$  implique une première oxydation en soufre puis une oxydation simultanée d'une fraction du soufre en sulfates. Le processus global est (74-75) :



Ces réactions sont favorisées en milieu acide.

#### Exposition à l'oxygène

De nombreux chercheurs ont étudié l'oxydation de l'hydrogène sulfuré dans les eaux naturelles. Thermodynamiquement, l'oxygène est l'accepteur d'électron le plus favorable en raison de sa disponibilité dans la majorité des écosystèmes en contact avec l'atmosphère. Le produit final est l'ion sulfate, composé soufre stable au plus haut degré d'oxydation. La réaction globale de  $H_2S$  se caractérise par :

- équation chimique (76),
- vitesse de réaction  $V$  (77),
- ordre global de réaction  $n = a + b$ ,
- coefficient de vitesse  $k$ .



$$V = -\frac{d[\text{H}_2\text{S}]}{dt} = k[\text{H}_2\text{S}]^a[\text{O}_2]^b \quad (77)$$

### Ordre de réaction

• Pour des concentrations initiales en  $\text{H}_2\text{S}$  de 50 à 200  $\mu\text{mol/l}$  et en  $\text{O}_2$  de 160 à 800  $\mu\text{mol/l}$ , Chen et Morris (1972) ont trouvé  $a = 1,34$  et  $b = 0,56$ , soit une réaction d'ordre  $n = 2$ . Ces résultats ont été déterminés selon la méthode d'isolement d'Ostwald.

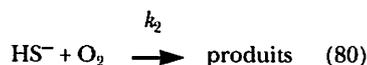
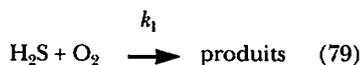
• D'autres auteurs ont suggéré que la réaction était du second ou du premier ordre lorsque l'oxygène est en excès par rapport à l'hydrogène sulfuré. La vitesse de réaction en  $\text{H}_2\text{S}$  devient (78).

$$-\frac{d[\text{H}_2\text{S}]}{dt} = k'[\text{H}_2\text{S}] \quad (78)$$

Le temps de demi-vie d'une équation du premier ordre est défini par  $k' = k[\text{O}_2]$  et  $t_{1/2} = \ln 2/k'$ . Les valeurs obtenues varient en fonction des auteurs de 24 min à 2 jours et demie. Les résultats divergent en fonction des conditions opératoires et de la méthode employée.

### Effets du pH, de la salinité et de la température

L'effet du pH sur l'oxydation de  $\text{H}_2\text{S}$  se manifeste par les équations (79-80) :



L'ordre global de réaction (81) est :

$$k[\text{H}_2\text{S}] = k_1[\text{H}_2\text{S}] + k_2[\text{HS}^-] \quad (81)$$

• Chen et Morris (1972) ont décrit l'influence du pH. La période d'induction varie entre 0,2 et 6 heures. La vitesse d'oxydation augmente à partir de  $\text{pH} = 6$  pour atteindre un maximum à  $\text{pH} = 8,5$ . Elle diminue ensuite jusqu'à un minimum à  $\text{pH} = 9,3$  et atteint un second maximum à 11,5. De façon générale, l'oxydation est favorisée pour  $6,5 < \text{pH} < 12$ . Pour des milieux fortement basiques, une diminution de la vitesse est obtenue.

L'ensemble des auteurs considèrent que l'ion  $\text{HS}^-$  est plus réactif que  $\text{H}_2\text{S}$ .

• Pour un pH donné, l'accroissement de la force ionique entraîne une augmentation de l'ordre de réaction  $k'$ . Pour la température, c'est l'effet inverse qui est observé.

• L'énergie d'activation de l'oxydation de  $\text{H}_2\text{S}$  est  $46 \pm 8 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ . Millero (1989) a établi une équation définissant la constante de vitesse  $k'$  (82) en fonction de :

$$4 < \text{pH} < 8 \quad 0 < I < 6 \text{ mol/l} \quad 5 < \theta < 65^\circ\text{C}$$

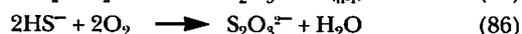
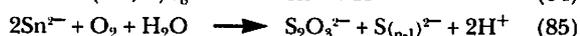
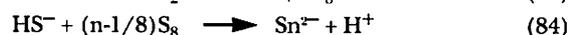
$$\log k = 10,50 + 0,16 \text{ pH} - \frac{3 \cdot 10^{-3}}{T} + 0,441^{1/2} \quad (82)$$

Cette équation est compatible avec la majorité des eaux naturelles.

### Nature du mécanisme, espèces formées

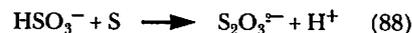
• L'augmentation de la vitesse dans la zone  $6 < \text{pH} < 8,5$  correspond à la première ionisation de  $\text{H}_2\text{S}$  ( $\text{pK}_1 = 7$ ). La constante de vitesse (81) est directement proportionnelle à la concentration en  $\text{HS}^-$  ( $k_1 - k_2$ ).

• Le comportement complexe à  $8,5 < \text{pH} < 9$  a été attribué à la formation de polysulfures dont la présence contribue à la formation de thiosulfates (83-86).

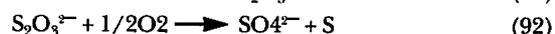
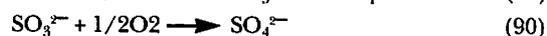
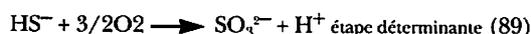


• Ces réactions se produisent rapidement en milieu naturel. La présence ou la formation du soufre  $\text{S}_8$  est la condition requise pour l'apparition des polysulfures. Les espèces majoritaires sont  $\text{S}_4^{2-}$  et  $\text{S}_5^{2-}$ .

La dissociation de  $\text{HSO}_3^-$  semble jouer un rôle non négligeable. Les ions sulfites libérés réagissent avec le soufre pour former des thiosulfates (87-88). Cette réaction évolue vers la droite à pH élevé.



• Avrahami et Golding (1968) suggèrent que pour de très faibles concentrations en  $\text{HS}^-$ , la série de réactions est (89-92) :



La première réaction est l'étape déterminante. Les deux suivantes sont rapides. Le temps de demi-vie de l'oxydation lente des thiosulfates est de 8 jours.

• Les travaux de Millero (1994) conduisent à des mécanismes impliquant la formation de  $\text{HSO}_2^-$  (93) comme étape déterminante. De nombreuses réactions sont ensuite évoquées pour expliquer la formation des différents produits.



Des mécanismes radicalaires ont été évoqués. L'oxydation est initiée par un transfert d'électron de  $\text{HS}^-$  à l'oxygène pour former un radical  $\text{HS}^\cdot$ . La formation

de radicaux libres est un sujet controversé. Aucun résultat expérimental n'est venu étayer ce mécanisme.

- Les thiosulfates sont les produits de l'oxydation partielle de l'hydrogène sulfuré. Une oxydation plus poussée conduit aux sulfates. Les ions polysulfurés sont des composés intermédiaires importants.

Les potentiels redox des sulfures, polysulfures, soufre, thiosulfates et sulfites sont très proches. Les réactions d'oxydation sont nombreuses et variées. Il faut aussi tenir compte des réactions de dismutation et d'ionisation qui évoluent en fonction du pH et du potentiel. En fonction des hypothèses faites sur la nature des étapes d'initiation et de terminaison, différentes séquences réactionnelles plus ou moins complexes peuvent être obtenues.

### Catalyse

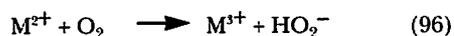
- La catalyse des métaux ( $M^{2+}$ ) pour l'oxydation de  $H_2S$  en milieu aqueux a été étudiée par de nombreux auteurs. Selon Millero (1994), les catalyseurs les plus efficaces sont (94) :



L'importance de l'effet des ions  $Fe^{2+}$  est probablement due à la formation de  $Fe^{3+}$  lors de l'oxydation par l'oxygène (95). Cette réaction fournit un ion peroxyde qui augmente la cinétique.



- La vitesse d'oxydation est multipliée entre 45 et 100 dans la zone  $7 < pH < 9$ . La période d'induction est réduite. Le mécanisme proposé par Chen et Morris (1972) impliquant la formation de radicaux libres (96-97) qui activent l'oxydation demeure encore une hypothèse.



Les différentes études soulignent l'importance de l'effet catalytique dans les eaux naturelles. Celui-ci peut expliquer la large gamme de  $t_{1/2}$  rencontrés. La nature du catalyseur influence directement la production et la distribution des produits oxydés.

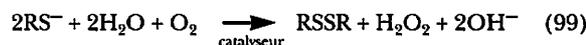
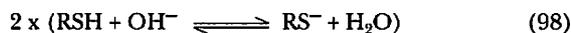
- En fonction de la nature des composés organiques, des effets inhibiteurs ou catalyseurs influencent l'oxydation de  $H_2S$ .

### Espèces organo-soufrées

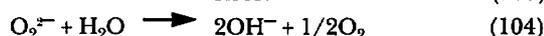
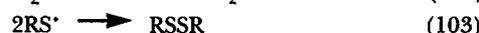
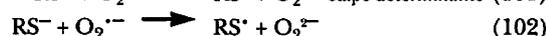
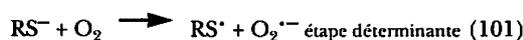
#### Thiols et polysulfides

- En milieu alcalin, les thiols sont oxydés en présence d'oxygène. La réaction lente devient plus rapide

en présence de catalyseurs métalliques. Le système d'oxydation est (98-99) :

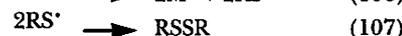
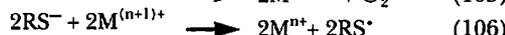
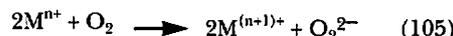


- L'ion thiolate ( $RS^-$ ) est plus réactif avec l'oxygène que  $H_2S$ . Les ions  $OH^-$  agissent comme catalyseur en favorisant l'ionisation. Des mécanismes radicalaires impliquant la formation et la dimérisation des radicaux thiyls ont été utilisés pour expliquer les données cinétiques. L'anion résultant réagit avec l'oxygène via un transfert d'électron pour donner un ion peroxyde (100-104).



La réaction 104 peut aussi conduire à la protonation de  $O_2^{\cdot-}$  en  $H_2O_2$ . Le peroxyde d'hydrogène est un oxydant très puissant qui peut agir directement sur les thiols.

- La réaction d'oxydation est catalysée par les ions métalliques ( $M^{n+}$ ). Le cuivre, le cobalt et le nickel sont les plus efficaces. Le mécanisme réactionnel est (105-108) :

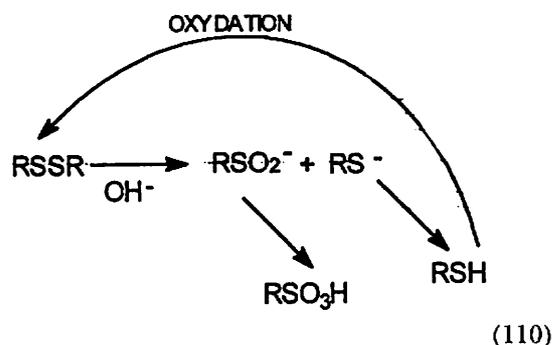


- En milieu alcalin, les thiols subissent une oxydation rapide sans catalyseur en présence de  $H_2O_2$ . L'équation globale est (109) :

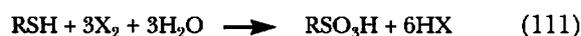


Une substitution nucléophile du thiolate sur  $H_2O_2$  a été suggérée pour expliquer les résultats. De nombreux composés intermédiaires symbolisés par  $RSxOy$  se forment.

$H_2O_2$  peut provenir de l'oxydation de  $RSH$  par  $O_2$  (100-104). De nombreuses réactions se trouvent alors couplées. Des espèces intermédiaires peuvent être décelées. Récemment, des auteurs ont suggéré la décomposition du disulfite par action des ions hydroxydes (110) suivi de l'oxydation de  $RSO_2^-$  en  $RSO_3H$ . Il en résulte un cycle de régénération qui modifie la stœchiométrie globale de la réaction d'oxydation.



• Le résultat de l'oxydation des thiols par les halogènes est très variable. En milieu aqueux, l'action de  $\text{Cl}_2$  et  $\text{Br}_2$  conduit à la formation d'acide sulfonique (111) :



• L'instabilité des thiols envers la lumière est connue depuis longtemps. Ils subissent facilement des réactions de photolyse correspondant à des oxydations en disulfides (112-114). L'homolyse de la liaison S-H entraîne la formation de radicaux thiyl.

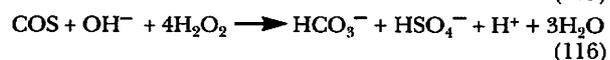


En milieu aqueux, des réactions secondaires apparaissent. Elles traduisent l'interaction du radical  $\text{RS}^\bullet$  (112) avec d'autres espèces.

• L'action de l'oxygène atmosphérique sur un milieu aqueux contenant des thiols fournit deux produits prépondérants  $\text{RSSR}$  et  $\text{RSO}_3\text{H}$ . La stœchiométrie de chaque réaction variera en fonction du milieu (nature de R, catalyseur, proportion d'oxydant...).

### $\text{CS}_2$ et $\text{COS}$

• En milieu aqueux, l'hydrolyse très lente de  $\text{CS}_2$  forme  $\text{COS}$  et  $\text{H}_2\text{S}$  ; celle de  $\text{COS}$  conduit à  $\text{CO}_2$  et  $\text{H}_2\text{S}$ . En domaine alcalin, en présence de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , le disulfure de carbone s'oxyde quantitativement en acide sulfurique (115) et le sulfure de carbone est facilement oxydé en sulfates (116).



L'hydrolyse en milieu basique de  $\text{COS}$  par  $\text{OH}^-$  est plus rapide que celle de  $\text{CS}_2$ .

• L'action de l'oxygène atmosphérique conduit à des produits de dégradation :  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{H}_2\text{S}$  en fonction de la nature du milieu.

### Conclusion

Dans les eaux naturelles, il n'existe pas de mécanisme exclusif de l'oxydation chimique des dérivés réduits du soufre. Les différences entre les travaux ont été attribuées aux conditions opératoires et aux divers milieux étudiés.

Les activités biologiques dans les domaines riches en sulfures indiquent la présence de familles nombreuses et variées de bactéries. L'oxydation n'est plus seulement chimique. Un rôle non négligeable est dévolu aux bactéries. Généralement, les deux formes sont interdépendantes.

**Chaque eau naturelle est unique par ses propriétés. Son oxydation est singulière.**

### EXEMPLE D'ENGHIEN-LES-BAINS

#### Travaux antérieurs

Mis à part les améliorations que nous avons apportées à la méthode électrométrique, nous avons réalisé une série de tests qualitatifs à la pentacyanonitrosylferate plus communément appelé nitroprusside  $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Dans une solution basique d'eau sulfurée, l'addition d'une dizaine de gouttes d'une solution de nitroprusside à 1 % génère une coloration rouge-violacée. Ensuite, en présence de thiols, la solution passe au jaune-marron caractéristique.

Les effets de la luminosité et de l'oxygène atmosphérique ont été étudiés. Après trois jours, seuls les flacons capuchonnés, recouverts de papier aluminium et placés dans un placard à l'abri de la lumière fournissent un test positif.

La durée d'oxydation a été estimée. Des bêchers remplis d'eau sous analyse ont été laissés au contact de l'oxygène atmosphérique. La coloration disparaît après 11 heures. L'oxydation des sulfures est obtenue après ce délai.

#### Étude cinétique

Les différents résultats énoncés correspondent à des travaux effectués en collaboration avec Louveau. Les variations intrinsèques sont assez faibles pour pouvoir comparer deux échantillons.

#### Technique expérimentale

• Les expérimentations ont été basées sur la variation du pH et de la surface de contact entre l'oxygène atmosphérique et l'échantillon prélevé sur la source Coquil 3. Les essais demeurent en libre contact avec l'atmosphère du laboratoire. Les espèces sulfurées ont été déterminées par inflexion incrémentielle,  $[\text{AgNO}_3]$  est de l'ordre de  $2 \cdot 10^{-3}$  mol/l. Le pH, le potentiel redox, la température et la quantité d'oxygène dissous sont toujours enregistrés.

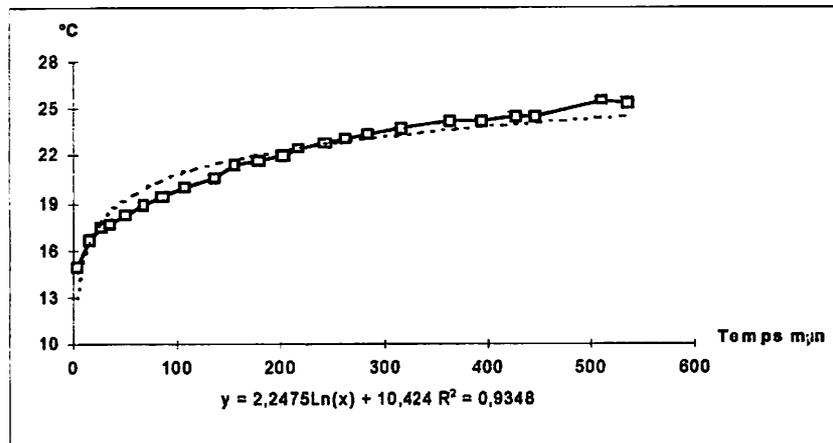


Fig. 63. – Évolution de la température en fonction du temps. La courbe en pointillé représente la courbe de régression et  $R^2$  le coefficient de régression.

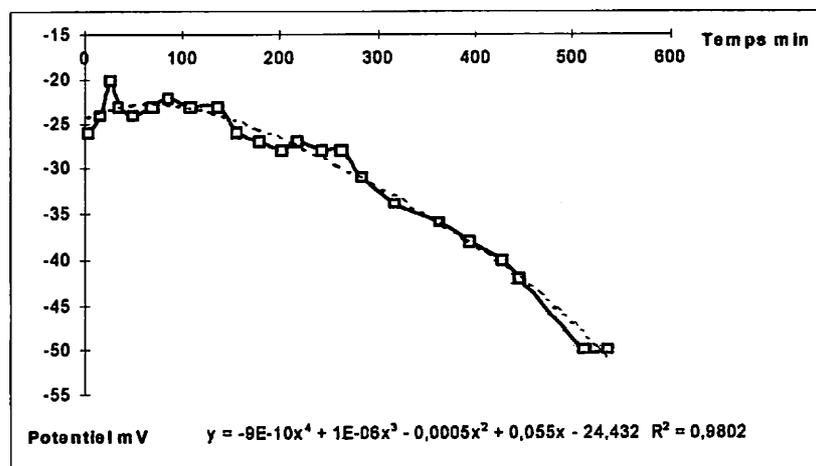


Fig. 64. – Évolution du potentiel redox en fonction du temps. La courbe en pointillé représente la courbe de régression et  $R^2$  le coefficient de régression.

Parmi les espèces sulfurées, seules les variations de la quantité de sulfures ont été prises en compte. Les fluctuations des polysulfures, toujours situées dans la gamme  $0,3 \pm 0,14$  mg/l, ne semblent pas caractéristiques de phénomènes de dégradation. La quantité de soufre organique varie de manière aléatoire. Pour de longues études de dégradation (au moins 15 jours), il demeure l'ultime espèce présente, ce qui accrédi-terait une origine en partie biologique.

- Les conditions initiales moyennes sont :

$[H_2S] = 25$  mg/l  $[O_2]_{\text{dissous}} = 0$  mg/l  $[O_2]_{\text{atmosphérique}} = 9,8$  mg/l  
 pH = 6,89  $E_{hs^{2-}} \text{ initial} = -830$  mV  $\theta_{\text{eau}} = 14,9^\circ\text{C}$

La température du laboratoire n'est pas indiquée. Elle varie suivant la date de la série d'oxydation.

#### Données cinétiques enregistrées le 16 juin 1996 sur la source Coquil 3

Un échantillon d'eau sulfurée prélevé avec soin est introduit dans un cristalliseur de 6 litres. Il est laissé en

libre contact avec l'atmosphère du laboratoire. L'ensemble des mesures a été réalisé à partir de cette prise d'essai.

#### *Température*

La température du laboratoire évolue entre 24 à 27°C au cours des manipulations. Les fluctuations de la température de la prise d'essai dessinent une fonction logarithmique représentée sur la figure 63. Après une rapide augmentation, la température se stabilise autour de la valeur ambiante.

#### *Potentiel redox et pH*

Au départ, le potentiel redox et le pH varient peu. La matrice demeure stable au moins 150 minutes. Après ce délai, des fluctuations se produisent (fig. 64 et 65). Le potentiel redox, diminue de -25 à -50 mV. Le pH augmente de 7,27 à 7,68. Cette variation correspond à la perte en hydrogène sulfuré et en dioxyde

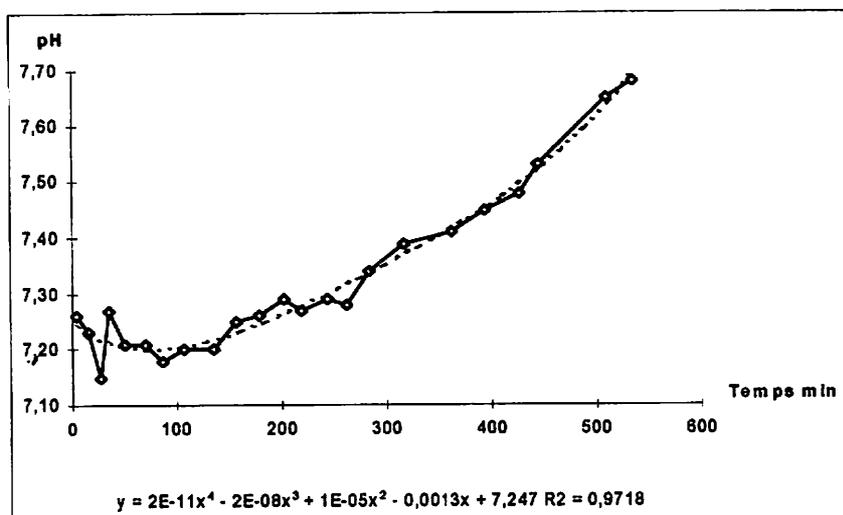


Fig. 65. - Évolution du pH en fonction du temps. La courbe en pointillé représente la courbe de régression et R<sup>2</sup> le coefficient de régression.

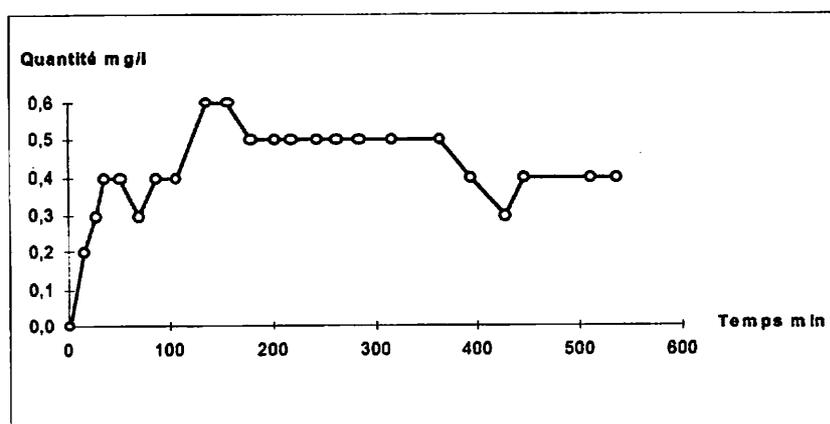


Fig. 66. - Évolution de la concentration en oxygène dissous en fonction du temps.

de carbone. Les principales espèces formées lors de l'oxydation (thiosulfates et sulfites) possèdent un fort caractère réducteur qui enrichit le milieu.

*Oxygène dissous*

• L'évolution de la concentration en oxygène dissous semble peu significative. Après une brusque augmentation, une stabilisation s'opère (fig. 66). La quantité de O<sub>2</sub> demeure faible sur la période étudiée. Elle n'excède pas 0,6 +/- 0,1 mg/l. La moindre variation entraîne des écarts importants. Aucune courbe de tendance significative n'a été obtenue pour dessiner l'allure du nuage de points.

*Hydrogène sulfuré*

La cinétique d'oxydation de l'hydrogène sulfuré mis en présence d'oxygène se caractérise par une équation

chimique (76), une vitesse de réaction V (77), un ordre global de réaction n = a + b. En accord avec la majorité des auteurs, nous avons considéré que l'ordre de réaction était indépendant de la quantité d'oxygène dissous : b = 0. La vitesse s'exprime alors par (117) :

$$\sqrt{-} = - \frac{d [H_2S]}{dt} = k' [H_2S]^a \quad (117)$$

Pour déterminer la constante de vitesse k', nous avons fait varier l'ordre de réaction a et tracé la concentration de H<sub>2</sub>S comme une fonction linéaire du temps (k't) ; par exemple :

$$\begin{aligned} a = 0 & \quad [H_2S] = -k't + [H_2S]_0 \\ a = 1 & \quad \ln[H_2S] = -k't + \ln[H_2S]_0 \\ a = 2 & \quad \frac{1}{[H_2S]} = k't + \frac{1}{[H_2S]_0} \end{aligned}$$

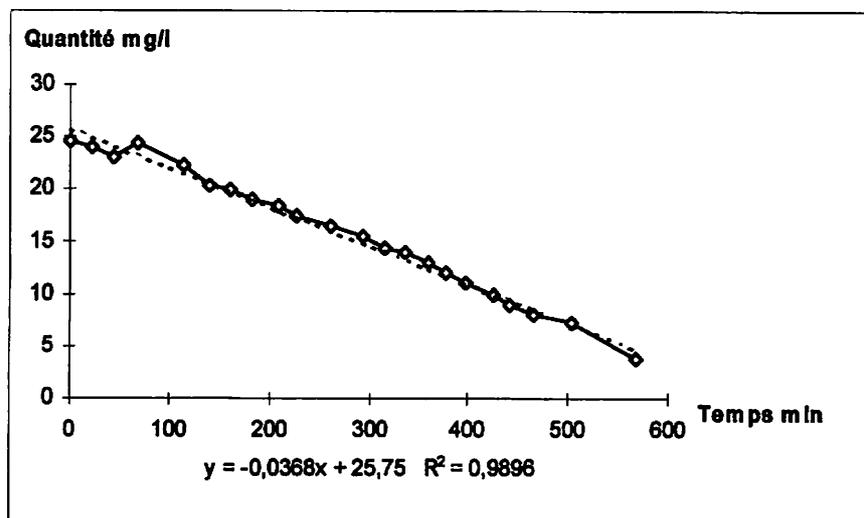


Fig. 67. - Évolution de la concentration en hydrogène sulfuré en fonction du temps :  $[H_2S] = -kt + [H_2S]_0$ . La courbe en pointillé représente la courbe de régression et  $R^2$  le coefficient de régression.

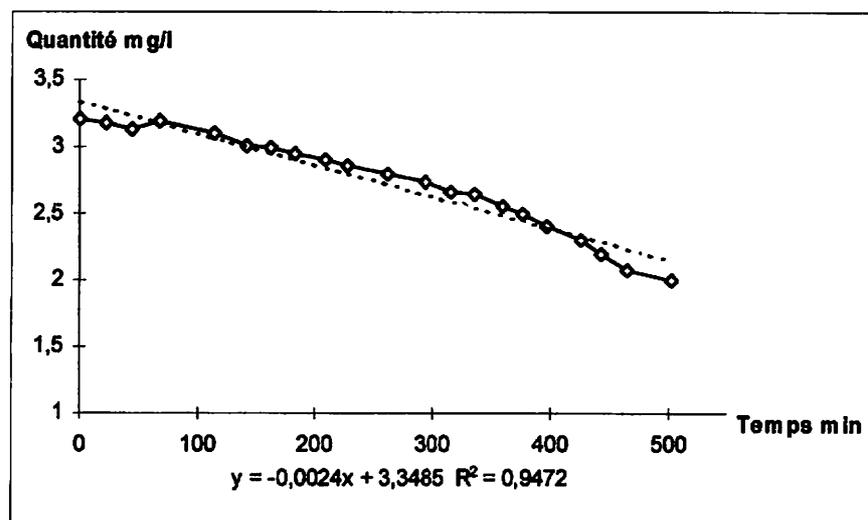


Fig. 68. - Évolution du logarithme népérien de la concentration en hydrogène sulfuré en fonction du temps :  $\ln[H_2S] = -kt + \ln[H_2S]_0$ . La courbe en pointillé représente la courbe de régression et  $R^2$  le coefficient de régression.

L'emploi du logiciel Excel permet de déterminer l'allure et la tendance (équation mathématique et coefficient de régression  $R^2$ ) de chaque droite. L'ordre de réaction  $a$  est choisi en fonction de la meilleure valeur de  $R^2$  (la plus proche de un).

Des valeurs de  $R^2$  significatives (tableau XX) sont obtenues pour  $0 < a < 1$  (fig. 67 et 68). Au-delà, elles sont inférieures à 0,9. La meilleure valeur de  $R^2$  est obtenue pour un ordre de réaction nul. La cinétique de la dégradation de l'eau sulfurée semble être indépendante de la concentration en  $H_2S$ .

TABLEAU XX. - Évolution de  $k'$ ,  $t_{1/2}$  et  $R^2$  en fonction de l'ordre de réaction  $a$ .

$a$	$k'$	$t_{1/2}$ en min.	$R^2$
0	0,0368 mol.l <sup>-1</sup> .min <sup>-1</sup>	349,86	0,9896
1	0,0024 min <sup>-1</sup>	288,81	0,9472
2	0,0002 mol <sup>-1</sup> .l.min <sup>-1</sup>	66	0,659

Par la suite, l'ensemble des résultats énoncés est réalisé avec  $a = 0$ . Des conclusions similaires sont obtenues si nous employons  $a = 1$ .

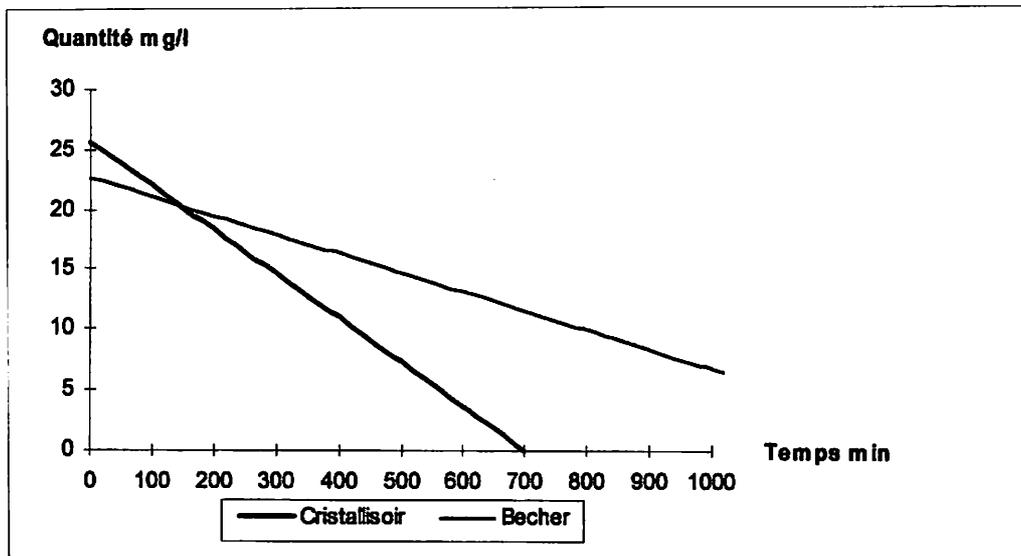


Fig. 69. - Influence de la surface d'échange sur la quantité de  $H_2S$  consommée. Les deux courbes ont été modélisées en fonction des différents résultats obtenus pour raisonner sur des bases de temps identiques.

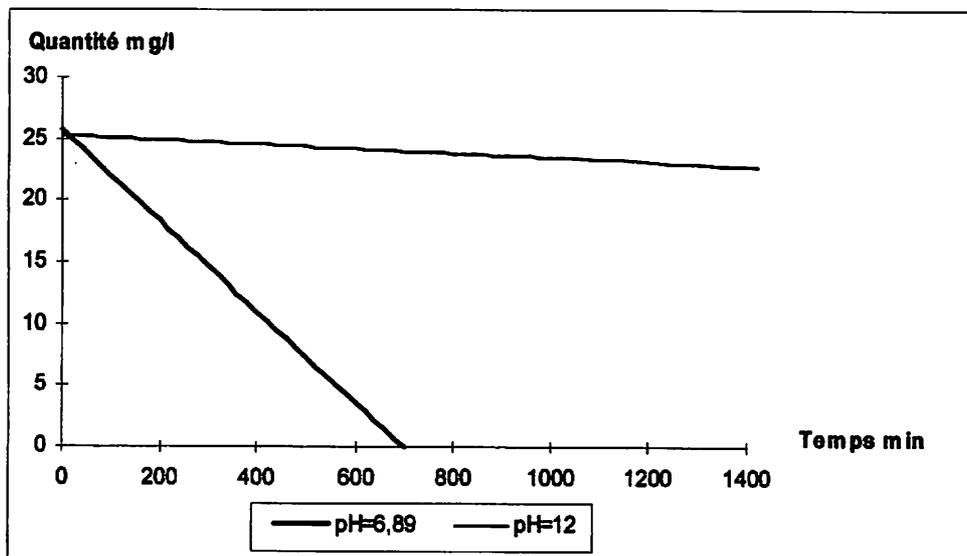


Fig. 70. - Influence du pH sur la quantité de  $H_2S$  consommée. Les deux courbes ont été modélisées en fonction des différents résultats obtenus pour raisonner sur des bases de temps identiques.

#### Variation en fonction de la surface d'échange

Les cinétiques sont réalisées avec les récipients différents en volume ( $v$ ) et en surface ( $s$ ) mais de hauteur identique. L'eau sous analyse n'a subi aucun traitement. Les variations de la quantité d'oxygène dissous et des paramètres intrinsèques sont sensiblement identiques. La figure 69 décrit les résultats obtenus.

- cristalliseur de  $V = 6 \text{ dm}^3$  et  $S = 491 \text{ cm}^2$ ,
- bêchers de  $V = 0,5 \text{ dm}^3$  et  $S = 42,18 \text{ cm}^2$ .

La dégradation de l'eau sulfurée est plus rapide si la surface d'échange avec le milieu ambiant augmente.

#### Variation en fonction du pH

Des cinétiques ont été réalisées (fig. 70) :

- à l'émergence,  $\text{pH} = 6,89$ , présence de  $H_2S$  et  $HS^-$ ,
- en milieu basique à  $\text{pH} = 12$  après addition de soude 33 %, présence de  $HS^-$ .

Les essais ont été réalisés dans un cristalliseur de  $V = 6 \text{ dm}^3$  et de  $S = 491 \text{ cm}^2$ .

La dégradation de l'échantillon aqueux sulfuré est plus rapide en milieu neutre. En raison de l'absence de  $\text{H}_2\text{S}$  et de l'activité biologique réduite en milieu alcalin fort, la dégradation est uniquement représentée par l'oxydation chimique. Des temps de demi-vie supérieurs à 10 jours ont été obtenus en domaine alcalin. L'application de la méthode électrométrique à l'aide du titrateur dure en moyenne 25 minutes. Pendant ce délai, la dénaturation du milieu sulfuré, en contact avec le milieu ambiant, est négligeable. L'introduction du courant d'azote est facultative.

### Conclusion

L'étude cinétique est un exercice compliqué. Les résultats obtenus conduisent à interprétations variées.

La comparaison avec des essais en laboratoire ou réalisés en milieu naturel est impossible à cause de la spécificité de chaque matrice.

Il est difficile de conclure avec certitude sur la valeur de l'ordre de réaction situé entre 0 et 1.

La vitesse d'oxydation est plus lente en milieu alcalin fort. Des temps de vie relativement importants ont été mesurés. Pour une raison non déterminée, la vitesse d'oxydation liée à  $\text{HS}^-$  est inférieure à l'ensemble des données bibliographiques.

L'absence de donnée spécifique sur l'activité bactériologique ne nous a pas permis d'évaluer son influence sur l'oxydation.

La présence de  $\text{F}^-$  a été décelée par électrophorèse en quantité non négligeable. Cette espèce très réactive peut influencer l'oxydation. De même de  $\text{NH}_4^+$ , espèce possédant un fort caractère réducteur, peut retarder l'oxydation.

## Conclusion générale

Les eaux minérales sulfurées se caractérisent à l'émergence par la présence d'espèces soufrées réduites, plus particulièrement du soufre de degré -II représenté par  $\text{H}_2\text{S}$  et  $\text{HS}^-$ . L'ion  $\text{S}^{2-}$  est négligeable en milieu aqueux naturel. Une sulfuration organique existe sous forme de thiols et polysulfides en milieu sédimentaire, de sulfure de carbone et de carbonyle en domaine volcanique. Ces deux aspects demeurent encore méconnus. Des espèces de degré redox supérieur à -II peuvent apparaître : soufre élémentaire et sulfoxides. Quand le soufre coexiste avec l'ion hydrogène-sulfure, il est partiellement solubilisé sous forme de polysulfures  $\text{Sn}^{2-}$ . Sur l'ensemble des espèces citées, seul le principe actif de  $\text{H}_2\text{S}$  a été décrit. Pour les autres, l'absence de connaissance et d'intérêt règnent. **Si la pratique thermale quotidienne demeure éloignée des considérations chimiques et géologiques, il demeure que la qualité de tout traitement repose sur une bonne connaissance tant qualitative que quantitative des principes actifs.**

Lorsque toutes les espèces coexistent, elles sont liées par une multitude de réactions d'équilibre de différente nature. Les eaux minérales sulfurées répondent à la notion de système thermodynamique à l'équilibre. Toute modification d'un des paramètres influence l'équilibre en modifiant les proportions de chaque espèce présente. Cette complexité rend l'analyse délicate à réaliser, surtout si elle doit être conduite sur le lieu du prélèvement. La nécessité d'une technique générale s'impose. La méthode électrométrique reste **la démarche de choix** en vue de pratiquer le dosage du soufre réduit. En 1986, l'Académie de Médecine lui a accordé le statut de méthode de référence. La

dénomination de degré sulhydrométrique qui prend en compte toutes les formes du soufre a désormais perdu toute crédibilité. Mais des stations thermales continuent à présenter des données en soufre total. La validité des résultats émis par certains laboratoires dits de contrôle peut être suspectée. Des délais non négligeables existent entre la prise d'essai au griffon et l'analyse. L'équilibre thermodynamique peut alors évoluer. L'équipement des puits de captage joue aussi un rôle. Une analyse correcte se réalise à la température de la prise d'essai, en absence d'oxygène et sur le lieu du prélèvement.

Par rapport à la méthodologie initiale, le nitrate d'argent a remplacé le chlorure mercurique en tant que titrant. Cette nouveauté améliore la qualité de la courbe dérivée et facilite son interprétation. L'automatisation de la méthode a permis de déterminer qualitativement et quantitativement trois espèces sulfurées ( $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{Sn}^{2-}$  et le soufre organique). La nature de chaque polysulfure et du soufre organique n'a pu être déterminée. La présence des ions polysulfurés est indicatrice d'une teneur actuelle ou passée d'oxygène dans la matrice. Cette espèce, inductive des ions polysulfurés, n'a jamais été décelée par l'emploi de l'oxythermomètre. Des résultats divergents sont apparus pour la détermination des sulfoxides. Nous considérons que la technique n'est pas adaptée à l'analyse commune des espèces sulfurées et sulfoxides.

À partir de cette méthode, différents travaux ont été réalisés. Une étude statistique a été effectuée du 7 mai au 4 juillet 1996 sur la source Coquil 3. Les faibles variations de la quantité de sulfure confirment l'ori-

gine hydrominérale profonde de la sulfuration minérale. Les fortes fluctuations de la quantité de polysulfures sont dues à leur métastabilité naturelle. Au sujet du soufre organique, la méconnaissance de son origine et de sa nature ne nous a pas permis de conclure quant aux causes directes de ses variations.

Les études cinétiques sont plus difficiles. Les connaissances limitées en cinétique géochimique peuvent difficilement être regroupées en un ensemble cohérent. L'absence de donnée spécifique sur l'activité biologique ne nous a pas permis de déterminer l'influence de son oxydation. Certaines conclusions sont ressorties. La valeur de l'ordre de réaction en hydrogène sulfuré se situe entre  $0 < a < 1$ . En domaine alcalin fort, la dégradation représentée uniquement

par l'oxydation chimique conduit à des temps de demi-vie élevés, de l'ordre de 10 jours. La méthode électrochimique peut être alors appliquée sans introduire un courant d'azote.

Le sujet est plus complexe à ce qu'il laissait supposer. La notion de système simple n'existe pas dans la nature. Nous nous trouvons dans un programme tout tracé d'actions à mener dans le futur qui déboucheront sur une meilleure compréhension des eaux sulfurées. Au-delà des observations faites à Enghien-les-Bains, toutes les stations thermales françaises sont concernées. Car si la réputation des eaux sulfurées n'est plus à faire, de nombreux points d'interrogation demeurent au plan physico-chimique et par conséquence logique, thérapeutique.

### Glossaire

**Fugacité** : représente la pression  $f$  sous laquelle devrait se trouver le gaz s'il était parfait pour conserver l'enthalpie libre qu'il possède actuellement sous la pression  $P$ .

**Diagramme Eh-pH** : ils ont été construits par Kelsall et Thompson en considérant les réactions thermodynamiquement possibles. La valeur du  $pK_a(HS^-/S^{2-})$  choisie est proche de celle établie par Giggenbach ( $pK_a = 17$ ). Le programme MTDATA a permis d'établir les différents diagrammes Eh-pH. Les traits en pointillé correspondent à des équilibres entre les espèces en solution. Les lignes en trait plein représentent les équilibres entre le soufre élémentaire et les espèces dissous.

**Relation de Nernst** :

$$E = E_0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{oxydant}]}{[\text{réducteur}]}$$

### BIBLIOGRAPHIE

51. Adewuyi. – Oxidation of biogenic sulfur compounds in aqueous media. *In: A biogenic sulfur in environment*. American chemical society, 1989.
52. Antignac F. – *États et origines du soufre en solution. Application à la genèse des eaux sulfurées*. Thèse, n° 385/82, 1987, Paris XI.
53. Auriol M.I. – *Étude du patrimoine hydrominéral de la ville d'Enghien-les-Bains*. Thèse, n° 228/83, 1990, Paris XI.
54. Avrahami M., Golding R.M. – The oxidation of the sulphide ion at very low concentrations in aqueous solutions. *J. Chem. Soc.*, 1968, A, 647-651.
55. Barrett G.C. – Thiols. *In: Neville Jones D., Comprehensive Organic Chemistry*, vol. 3, pp. 3-52. New York, Pergamon Press, 1979.
56. Boulègue J. – Formation et stabilité des espèces métastables du soufre dans les eaux naturelles. *J. Fr. Hydrol.*, 1975, 6, 13, 35-43.
57. Boulègue J., Popoff G. – Nouvelles méthodes de détermination des principales espèces ioniques du soufre dans les eaux naturelles. *J. Fr. Hydrol.*, 1979, 10, fasc. 2, n° 29, 83-90.
58. Chen K.Y., Morris J.C. – Kinetics of oxidation of aqueous sulfide by  $O_2$ . *Environ. Sci. Technol.*, 1972, 6, 6, 529-537.
59. Connor R. – Organic sulphur compounds. *In: Gilman H., Organic Chemistry, an advanced treatise*, 2 ed., vol. 1, pp. 839-863. New York, John Wiley, 1949.
60. Donini J.C. et coll. – Redox reactions of hydrosulphide ions on the platinum electrode-I. the presence of intermediate polysulfide ions and sulphur layers. *Electrochim. Acta*, 1994, 39, 15, 2285-2289.
61. Dyrssen D., Wedborg M. – Titration of sulphides and thiols in natural waters. *Anal. Chim. Acta*, 1986, 180, 473-479.
62. Giggenbach W. – Optical spectra and equilibrium distribution of polysulfide ions in aqueous solution at 20°C. *Inorg. Chem.*, 1972, 11, 6, 1201-1207.
63. Gourmelon C., Boulègue J., Michard G. – Oxydation partielle de l'hydrogène sulfuré en phase aqueuse. *C. R. Acad. Sc. Paris*, 284, série C, 269-272.
64. Hoffmann M.R., Lim B.C. – Kinetics and mechanism of the oxidation of sulfide by oxygen: catalysis by homogeneous metal-phthalocyanine complexes. *Environ. Sci. Technol.*, 1979, 13, 11, 1406-1414.
65. Kelsall G.H. et coll. – A review of the air oxidation of aqueous sulphide solutions. *J. Chem. Tech. Biotechnol.*, 1983, 33A, 406-414.
66. Kelsall G.H., Thompson I. – Redox chemistry of  $H_2S$  oxidation in the british gas streford process, part I: thermodynamics of sulphur-water systems at 298 K. *J. Appl. Elec.*, 1993, 23, 279-286.
67. Kirk E., Ohmer D. – *Encyclopedia of chemical technology*, vol. 20. New York, John Wiley, 1970.

68. Laugier R., Jacotin R., Popoff G. – Dosage électrométrique du soufre dans les eaux minérales. *Press. Therm. Clim.*, 1993, 130, 1, 61-66.
69. Lessner P.M. et coll. – Kinetics of aqueous polysulfide solutions. *J. Electrochem. Soc.*, 1991, 133, 12, 2517-2522.
70. Lessner P.M. et coll. – The dependence of aqueous sulfur-polysulfide redox potential on electrolyte composition and temperature. *J. Electrochem. Soc.*, 1993, 140, 1847-1849.
71. Licht S. et coll. – Conductometric analysis of the second acid dissociation constant of H<sub>2</sub>S in highly concentrated aqueous media. *J. Electroanal. Chem.*, 1991, 318, 111-129.
72. Lim P.K. et coll. – The aerobic and peroxide-induced coupling of aqueous thiols-I. Kinetic results and engineering significance. *Chem. Engl. Sci.*, 1986, 41, 12, 3129-3140.
73. Loudon M. – *Organic chemistry*. Addison-Wesley, Massachussets, 1984.
74. Michard G. – Équilibres chimiques dans les eaux naturelles. *Publisud*, 1989.
75. Millero F.J. – The thermodynamics and kinetics of the hydrogen sulfide system in natural waters. *Mar. Chem.*, 1986, 18, 121-147.
76. Millero F.J., Hershey J.P. – Thermodynamics and kinetics of hydrogen sulfide in natural waters. In: *A biogenic sulfur in environment*. American chemical society, 1989.
77. Millero F.J., Zhang J. – Kinetics of oxidation of hydrogen sulfide in natural waters. Environmental Geochemistry of sulfide oxidation. In: *J. Am. Chem. soc.*, 1994, 393-409.
78. Millero F.J. et coll. – Oxidation of H<sub>2</sub>S in seawater as a function of temperature, pH and ionic strength. *Environ. Sci. Technol.*, 1987, 21, 5, 439-443.
79. Millero et coll. – The chemistry of the hydrogen sulfide and iron sulfide systems in natural waters. *Earth Sciences Rev.*, 1987, 42, 1-42.
80. Oae S., Ohno A. – *Organic chemistry of sulphur*. New York, Plenum, 1977.
81. Patai S. – *The chemistry of thiol group, part 2*. New York, John Wiley, 1974.
82. Peter F. – *Contribution à la chimie analytique des thiols, applications aux produits pétroliers*. Thèse, n° AO 10704, Jussieu, CNRS, 1974.
83. Piccardi et coll. – Slow argentometric titrations of sulphide, polysulphide and thiosulfates ions. *Mikrochim. Acta*, 1989, 3, 7-16.
84. Pourbaix M., Pourbaix A. – Potential-pH equilibrium diagrams for the system S-H<sub>2</sub>O from 25 to 150°C: influence of access of oxygen in sulphide solutions. *Geol. Cosmo. Acta*, 1992, 56, 3157-3178.
85. Rodier J. – *L'analyse de l'eau*, 7<sup>e</sup> éd., Paris, Dunod, 1984.
86. Senon G.E. – *L'indispensable de la chimie organique*. Paris, Breg, 1990.
87. Simo Martorell R. – *Analisi y biogeoquímica dels compostos volatils de sofre en ecosistemes aquatics mediterranis*. Thèse, juin 1995, CID CSIC Barcelone, Espagne.
88. Stahl J.W., Jordan J. – Thermometric titration of polysulfides. *Anal. Chem.*, 1987, 59, 1222-1225.
89. Tisserand E. – Étude des composés organosoufrés. Applications aux eaux minérales sulfurées d'Enghien-les-Bains. *Rapport de stage 1<sup>er</sup> AE, ESCOM, Cergy-Pontoise*, 1994.
90. Tucker W.P. et coll. – Kinetics of methyl mercaptan oxidation and dimethyl disulfide hydrolysis in alkaline solution. *Tappi*, 1975, 58, 102-105.
91. Vairavamurthy A., Mopper K. – Field method for determination of traces of thiols in natural waters. *Anal. Chim. Acta*, 1990, 236, 363-370.
92. Williamson M.A., Rimstidt J.D. – Correlation between structure and thermodynamics properties of aqueous sulfur species. *Geol. Cosmo. Acta*, 1992, 59, 3867-3880.

# LA MESURE

## Méthodes d'évaluation des affections rhumatismales

1 volume relié  
21x27  
568 pages  
Nombreuses figures  
Prix Public  
TTC : 520 F  
(Franco  
domicile : 553 F)

### PRINCIPES GÉNÉRAUX DE L'ÉVALUATION DES AFFECTIONS RHUMATISMALES.

Maxime Dougados

*Symptômes cliniques versus données structurales de la maladie. - Évaluation symptomatique des affections rhumatismales. - Évaluation structurale des affections rhumatismales*  
Bibliographie  
Annexes

### MÉTHODES D'ÉVALUATION DE L'ARTHROSE. GÉNÉRALITÉS.

Maxime Dougados

*Positionnement du problème - Quelle maladie? - Quel suivi? - Bibliographie - Annexes*

### LA COXARTHROSE.

Minh Nguyen, Maxime Dougados

*Introduction - Quelle maladie? - Quel suivi? - Le suivi en pratique quotidienne - Bibliographie - Annexes*

### LA GONARTHROSE.

Maxime Dougados,  
Xavier Ayrat, Philippe Ravaut

*Introduction - Quelle maladie? - Quel suivi? - Bibliographie - Annexes*

### L'ARTHROSE DE LA MAIN.

Emmanuel Maheu, Marie-Solange Doualla

*Position du problème - Quelle maladie? - Quel suivi? - Bibliographie - Annexes*

### LES LOMBALGIES COMMUNES.

François Rannou, Serge Poiraudou, Michel Revel

*Introduction - Quelle maladie? - Quel suivi? - Bibliographie - Annexes*

### LES PATHOLOGIES ABARTICULAIRES.

Sophie Lalou-Collet, Maxime Dougados

*Positionnement du problème - Quelle maladie? - Quel suivi? - Bibliographie - Annexes*

### LA POLYARTHRITE RHUMATOÏDE.

Maxime Dougados

*Positionnement du problème - Quelle maladie rhumatoïde? - Quel suivi clinique? - Quel suivi structural? - Évaluation de la polyarthrite rhumatoïde en pratique quotidienne - Bibliographie - Annexes*

### LE LUPUS ÉRYTHÉMATEUX DISSÉMINÉ.

Corinne Richard-Micelli, Maxime Breban

*Introduction - Critères de diagnostic et de classification du lupus érythémateux disséminé - Critères d'activité du lupus érythémateux disséminé - Critères prédictifs de sévérité - Quel suivi pratique? - Bibliographie - Annexes*

### LES SPONDYLARTHROPATHIES.

Maxime Dougados

*Introduction - Quelle maladie? - Quel suivi? - Bibliographie - Annexes*

### L'ARTHRITE CHRONIQUE JUVÉNILE.

Chantal Job-Deslandre

*Quelle maladie? - Quel suivi clinique? - Évaluation de l'arthrite chronique juvénile en pratique quotidienne - Bibliographie - Annexes*

### L'OSTÉOPOROSE POST-MÉNOPAUSIQUE.

Christian Roux

*Introduction - Quelle maladie? - Quel suivi? - Bibliographie - Annexes*

### LA MALADIE DE PAGET.

Christian Roux

*Introduction - Quelle maladie? - Quel suivi? - Conclusion - Bibliographie - Annexes*

### LE MYÉLOME MULTIPLE.

Philippe Ravaut

*Positionnement du problème - Quelle maladie? - Quel suivi? - Bibliographie - Annexes*

### LES MÉTASTASES OSSEUSES.

Philippe Ravaut, Violaine Foltz

*Positionnement du problème - Quels maladies? - Quel suivi? - Bibliographie - Annexes*

Expansion Scientifique Publications

## Maxime DOUGADOS

### BULLETIN DE COMMANDE

Nom \_\_\_\_\_

Adresse \_\_\_\_\_

à retourner à : **l'Expansion Scientifique Publications**  
Service Diffusion

15, rue Saint-Benoît  
75278 Paris Cedex 06

vous commande ..... ex. de l'ouvrage : « **LA MESURE • Méthodes d'évaluation des affections rhumatismales** »  
au prix de **553 F** franco domicile

règlement joint :  chèque bancaire  chèque postal

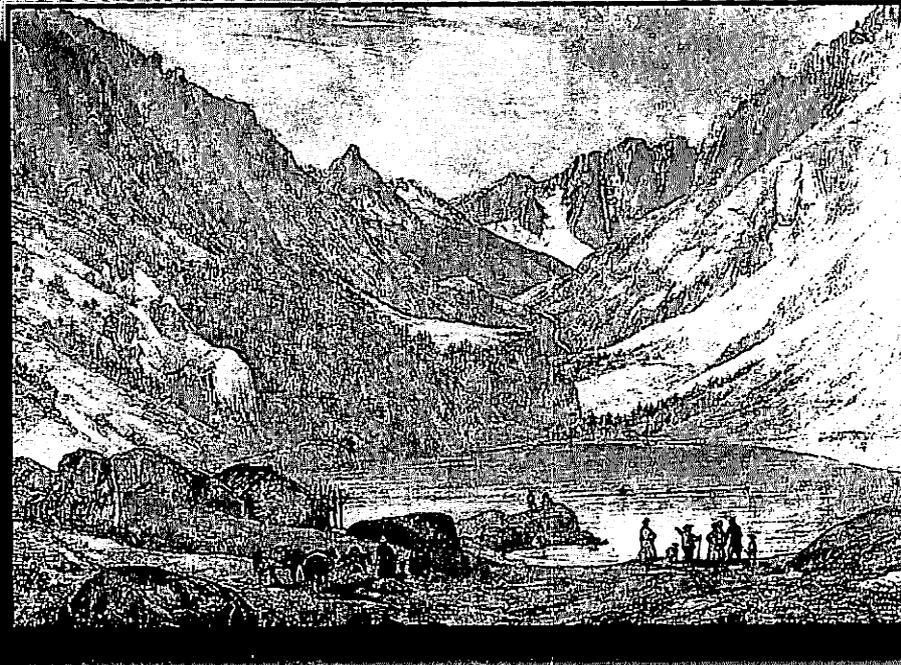
Date :

Signature :

# RENÉ FLURIN

avec la collaboration de François Boyrie  
et des Docteurs Pierre Jallet, Jean-François Pucheu  
et Michelle Séchan

## CAUTERETS STATION THERMALE DES PYRÉNÉES



SOURCES • CLIMAT • MONTAGNE

1 volume 16 x 24

166 pages, 79 figures

Prix public TTC: 100 F

Franco domicile: 116 F



Expansion Scientifique Publications

### BULLETIN DE COMMANDE

à retourner à :  
l'Expansion  
Scientifique  
Publications  
Service Diffusion  
15, rue Saint-Benoît  
75278 Paris Cedex 06

Nom \_\_\_\_\_

Adresse \_\_\_\_\_

vous commande ..... ex. de « Cauterets - Station thermale des Pyrénées »  
au prix de 100 F + 16 F de frais de port

règlement joint :  chèque bancaire  chèque postal

Date :

Signature :

**C**AUTERETS est né, a grandi, s'est développé autour des sources thermales et de leurs applications thérapeutiques. Aujourd'hui, plus qu'à aucune autre période de son histoire, le patrimoine naturel de Cauterets, modernisé et mis en valeur, le destine à devenir un modèle pour les stations thermales du 3<sup>e</sup> millénaire.

Au creux de sa vallée, se trouvent rassemblés un ensemble de facteurs naturels favorables à la santé :

- Des sources sulfurées abondantes, chaudes, variées, distribuées dans les établissements thermaux dotés de tous les équipements spécialisés dans le traitement des voies respiratoires et de la rhumatologie.
- Un climat de moyenne montagne, à la rencontre de plusieurs vallées, offrant une gamme étendue d'altitudes et de microclimats, de 900 à 3000 mètres. Cauterets est une station climatique classée.
- Des sites d'une beauté radieuse, aménagés et protégés dans le cadre du Parc National des Pyrénées Occidentales, faisant de Cauterets un centre montagnard de réputation internationale.

Ce livre présente un bilan de nos connaissances actuelles sur les sources sulfurées de CAUTERETS, leurs indications en médecine et les différentes méthodes de traitement en ORL, voies respiratoires et rhumatologie. Le lecteur trouvera également une synthèse sur le climat et l'environnement montagnard de la vallée.

Le travail est le fruit d'une longue expérience. Le docteur René Flurin a exercé pendant plus de 40 ans la médecine thermale à Cauterets ; ancien interne des hôpitaux de Paris, ancien chef de clinique, médaille d'or des eaux minérales de l'Académie de médecine, il a consacré de nombreux travaux et publications à la médecine thermale et au thermalisme.

Ce livre est destiné aux médecins prescripteurs, aux étudiants de 2<sup>e</sup> cycle des études médicales, ainsi qu'aux curistes et à toutes les personnes désireuses d'être mieux informées sur la cure et les eaux thermales sulfurées de Cauterets.