renferme du charbon. Il semble donc y avoir une relation entre ces deux corps.

Le **Secrétaire général** donne lecture des deux communications suivantes :

Note sur quelques corps secondaires des minettes,

PAR

L. BLUM,

Chef-chimiste à Esch-sur-l'Alzette.

A l'occasion de l'analyse chimique de produits accessoires et accidentels du haut-fourneau, comme les lours et les poussières de gaz, je parvins à démontrer l'existence de corps qui, jusqu'ici, n'étaient pas connus comme faisant partie de la composition chimique des minettes. Ainsi, je trouvai dans les dits produits secondaires, des quantités relativement fortes de Vanadium ⁽¹⁾, Zinc ⁽²⁾, Titane ⁽³⁾, provenant sans doute des minettes qui servent à l'alimentation des hauts-fourneaux. Ces corps ne peuvent s'y trouver qu'en quantités minimales, ce qui fait que leur détermination exacte est une des tâches les plus délicates de la chimie analytique. Aucun chimiste n'ignore combien le dosage des traces de ces corps est compliqué et peu sûr, à côté des grandes quantités de silice, oxyde ferrique, chaux, alumine, magnésie et acide phosphorique contenues dans nos minettes.

Dans la fonte, la détermination de ces corps est moins compliquée, parce que la matière sujette à l'analyse présente plus de concentration et que les éléments à déterminer s'y trouvent dans un état permettant plus facilement leur séparation de plus fortes quantités de fer.

Ensuite, on n'a plus besoin d'avoir égard, dans l'analyse de la

(1) Vorkommen von Vanadium im luxemburgischen Hochofenbetrieb. - Stall und Eisen 1900, Heft Nr. 7.

(2) Vorkommen von krystallisiertem Zinkoxyd im luxemburgischen Hochofenbetrieb. Zeitschrift des Ver. lux. Naturfreunde (Fauna) 1897, Heft 7.

(3) Beitrag zur Kenntnis der Bestandteile unserer Eisenerze. Zeitschrift des Ver. lux. Naturfreunde (Fauna) Band 7, Seite 48.

fonte, à la présence de quantités plus considérables de chaux, d'alumine et de magnésie. L'occasion se présentait souvent de déterminer quantitativement dans la fonte quelques-uns de ces corps qui n'y sont que dans de faibles proportions. Grâce à ces résultats, je suis à même de donner une idée de la teneur de ces corps contenus dans nos minettes. Voici quelques-unes de ces analyses.

Cuivre. — La présence de pyrite cuivreuse dans les minettes est mentionnée par M. L. van Werveke ⁽¹⁾. Ici il ne peut s'agir, en tout cas, que de la présence excessivement rare de morceaux de pyrite cuivreuse, qu'on aurait trouvés accidentellement dans certains endroits de la formation oolithique. Cependant, selon mes recherches, le cuivre est généralement allié aux oxydes ferriques des minettes. Dans les fontes fabriquées exclusivement de minettes luxembourgeoises, je trouvais une teneur en cuivre moyenne variant entre 0,021 et 0,028 ‰. Comme généralement, dans l'exploitation des hauts-fourneaux, on prend, en chiffres ronds, trois parties de minettes pour la fabrication d'une partie de fonte, on pourrait évaluer la teneur moyenne de la minette en cuivre à 0,008 ‰. Cependant, on ne pourrait guère établir sous quelle forme cette teneur en cuivre se présente ; en tout cas, on peut admettre qu'elle n'y est pas à l'état de pyrite cuivreuse, à cause de l'oxydation facile de celle-ci. Vraisemblablement, le cuivre s'y trouve comme hydroxyde ou carbonate cuivrique [Cu (OH)₂ ou Cu CO₃].

Nickel. — Jusqu'à l'heure actuelle, la présence du nickel dans les minettes n'a pas encore été mentionnée dans la littérature sidérurgique. Cependant, on peut affirmer que ce métal accompagne constamment le fer dans les minettes. Dans une fonte fabriquée exclusivement de minettes luxembourgeoises, je trouvai 0,03 ‰ de nickel. Si donc, comme je viens de le dire plus haut, on compte trois parties de minerai sur une partie de fonte produite, il faudrait évaluer la teneur en nickel des minettes à 0,01 ‰ en moyenne. Il s'y trouve sans doute sous forme d'hydroxyde de Nickel Ni (OH)₂.

⁽¹⁾ VAN WERVEKE, L. Die lothringisch-luxemburgischen Minetteablagerungen. (Sonderabdruck aus den Berichten über die Verhandlungen des nieder-rheinischen geologischen Vereins, 1910. Herausgegeben vom naturhistorischen Vereine der preussischen Rheinlande und Westfalens. Seite 89.)

Arsenic. — La présence d'arsenic dans les minettes est mentionnée par M. Braconnier (1). Cette affirmation se trouve corroborée par la teneur en arsenic de la fonte qui, d'après mes dosages, en contient 0,051 à 0,057 ‰. En prenant donc comme plus haut trois parties de minettes sur une partie de fonte, le pourcentage serait de 0,018. Sans doute il s'y trouve sous forme d'arséniate ferrique (Fe As O_4). Ces 0,018 ‰ d'arsenic correspondent à 0,028 ‰ d'anhydrite arsénique ($\text{As}_2 \text{O}_3$).

Alcalis. — J'ai démontré la présence de potasse et de soude dans plusieurs produits secondaires des hauts-fourneaux. C'est ainsi que les poussières des gaz des hauts-fourneaux contiennent, selon l'endroit de la prise d'essai, 0,26 à 3,19 ‰ de soude (Na_2O) avec 0,16 à 8,88 ‰ de potasse (K_2O). Un échantillon d'une masse blanche, déliquescence, qu'on trouve en fortes quantités dans le creuset d'un haut-fourneau éteint, se composait presque exclusivement de carbonate et de silicate de potassium. Un autre échantillon hygroscopique de couleur noire, qui formait un garnissage dans la zone des tuyères, contenait 16,13 ‰ de potasse et 1,08 ‰ de soude. Toutes ces teneurs en alcalis ne peuvent provenir que des minettes consommées et on peut en déduire que ces alcalis entrent comme éléments secondaires dans la composition de nos minettes. Cependant, les observations que j'ai faites ne me permettent pas de conclure sur leur fréquence et leur composition chimique dans les minettes.

En ce qui concerne la présence des alcalis dans les couches lorraines-luxembourgeoises, M. F. Villain m'a fait observer qu'elle est en outre mise en évidence par la nature des eaux qui circulent à travers les couches minéralisées. On a constaté en effet dans plusieurs mines des eaux nettement alcalines ; entre autres l'eau de la mine de Pienne contient environ 0,34 gr. de carbonate de soude par litre (2).

Dans son récent travail (3) que nous venons de citer à plusieurs reprises, M. L. van Werveke a dressé un tableau des éléments secondaires des minettes lorraines-luxembourgeoises. Avec cette

(1) VAN WERVEKE. Loc. cit. P. 89.

(2) E. BIENIUS. Die lothringisch-luxemburgische Eisenerzformation, page 51. Esch s/A. J. Origer 1911.

(3) Loc. cit. P. 89.

communication, je crois avoir complété, peut-être même clôturé la liste de ces corps secondaires.

La composition minéralogique de quelques minettes,

PAR

J. BLUM,

Chef-chimiste à Esch-sur-l'Alzette.

Dans une communication faite à « Stahl und Eisen », j'ai publié, il y a quelques années ⁽¹⁾, différentes analyses sur la composition minéralogique de certaines minettes, qui avaient eu du retentissement dans la littérature afférente. Aussi me demandait-on de différentes parts, de continuer mes recherches dans ce sens ; je crois pouvoir donner suite à ces désirs, bien que tardivement et partiellement, par la publication des résultats suivants :

I. — MINETTE VERDÂTRE FONTOISE, DE LA COUCHE GRISE DE HAVANGÉ LE LONG DE LA FAÏLLE DE FONTOIS.

L'échantillon consistait en une masse compacte d'un poids d'à peu près 2 kg. A l'état pulvérisé elle était magnétique. L'analyse donnait comme résultats :

Résidu insoluble dans les acides	16,32 %	
Oxyde ferrique	13,83 »	} = Fe
Oxyde ferreux	29,84 »	
Alumine	8,32 »	} 32,88 %
Chaux	9,74 »	
Magnésie	2,05 »	
Oxydes manganiques	0,50 »	= Mn 0,36 %
Anhydride sulfurique	0,17 »	= S 0,07 »
Anhydride phosphorique	2,86 »	= P 1,25 »
Acide carbonique	11,02 »	

D'où le composition minéralogique suivante :

Teneur en chaux	9,74 %
dont combinée avec 2,86 % P ₂ O ₃ à l'état de Ca ₂ (PO ₄) ²	3,38 %
	Reste chaux 6,36 %

(1) Stahl und Eisen, 1901, 1^{er} déc., p. 1285/8.

Teneur en acide carbonique	11,02 %
dont combiné avec 6,36 % Ca O à l'état de Ca CO ³	5,00 »
Reste acide carbonique	6,02 %
dont combiné avec 2,05 % Mg O à l'état de Mg CO ³	2,25 %
Reste acide carbonique	3,77 %
Teneur en oxyde ferreux	29,84 %
dont combiné avec 3,77 % CO ² à l'état de Fe CO ³	6,17 %
Reste oxyde ferreux	23,67 %
dont combiné avec 13,83 % Fe ² O ³ à l'état de Fe ³ O ⁴	6,22 %
Reste oxyde ferreux	17,45 %

Comme l'oxyde ferreux ne se trouve pas à l'état libre, le reste ne peut se présenter que sous forme de silicate ferreux ; 17,45 % d'oxyde ferreux forment avec 14,54 % de silice 31,99 % Fe Si O³. De la teneur totale en silice de la minette il reste donc 15,32 — 14,54 = 0,78 % qui se présentent sous forme de silice ou de gangue. La composition minéralogique de la minette est donc la suivante :

Silice et gangue	0,78 %
Oxydes manganiques	0,50 »
Alumine	8,32 »
Phosphate calcique	6,24 »
Carbonate calcique	11,36 »
Carbonate magnésique	4,30 »
Carbonate ferreux	9,94 »
Silicate ferreux	31,99 »
Magnétite	20,05 »

II. — MINETTE NOIR-BLEUÂTRE DE LA MINIÈRE VICTOR A
HAYANGE, LE LONG DE LA FAILLE DE FONTOIS.

L'échantillon consistait en une masse d'environ 2 kg. de couleur noir-bleuâtre. A l'état pulvérisé elle était fortement magnétique. Voici le résultat de l'analyse chimique :

Résidu insoluble dans les acides	8,03 %	
Oxyde ferrique	38,66 »	} = 52,62 % Fe
Oxyde ferreux	32,87 »	
Alumine	5,42 »	
Chaux	3,52 »	
Magnésie	1,08 »	
Oxydes manganiques	0,47 »	= Mn 0,34 %
Anhydride sulfurique	0,12 »	= S 0,05 %
Anhydride phosphorique	1,97 »	= P 0,86 %
Acide carbonique	6,03 »	

D'où la composition minéralogique suivante :

Teneur en chaux	3,52 %
dont combinée avec 1,97 % P^2O^5 à l'état $Ca_3(PO_4)^2$	2,33 %
	Reste chaux 1,19 %

Teneur en acide carbonique	6,03 %
dont combiné avec 1,19 % CaO à l'état de la CO^3	0,93 %
	Reste acide carbonique 5,10 %
dont combiné avec 1,08 % MgO à l'état de $MgCO^3$	1,18 %

Reste acide carbonique 3,92 %

Teneur en oxyde ferreux	32,87 %
dont combiné avec 3,92 % CO^2 à l'état de $FaCO^3$	6,41 »
	Reste oxyde ferreux 26,46 %
dont combiné avec 38,66 % Fe^2O^3 à l'état de Fe^3O^4	17,40 »

Reste oxyde ferreux 9,06 %

Ces 9,06 % d'oxyde ferreux forment avec 7,55 % de silice 16,61 % $FeSiO^3$. Le reste de silice libre, qui est à considérer comme gangue ou en majeure partie comme silice non susceptible de réaction, s'élève à $8,03 - 7,55 = 0,48$ %. Des chiffres précédents résulte la composition minéralogique suivante :

Silice et gangue	0,48 %
Alumine	5,42 »
Oxydes manganiques	0,47 »
Phosphate calcique.	4,30 »
Carbonate calcique.	2,12 »

Carbonate magnésique	2,26 »
Carbonate ferreux	10,33 »
Silicate ferreux	16,61 »
Magnétite	56,06 »

III. — MINETTE VERTE DE LA MINIÈRE VICTOR A HAYANGE.

L'échantillon, un morceau de minerai d'un poids d'environ 2 kg., provenant de la partie supérieure de la couche grise, était faiblement magnétique à l'état pulvérisé. Sa composition chimique était :

Résidu insoluble dans les acides. . .	13,62 %	
Oxyde ferrique.	8,42 »	} = Fe 32,89 %
Oxyde ferreux	34,71 »	
Alumine	5,39 »	
Chaux	10,34 »	
Magnésie.	2,30 »	
Oxydes manganiques	0,70 »	= MnO,51 %
Anhydride sulfurique	trace	
Anhydride phosphorique	2,33 %	= P _{1,02} %
Acide carbonique	17,91 »	

D'où la composition minéralogique suivante :

Teneur en chaux	10,34 %
dont combinée avec 2,33 % P ₂ O ₅ à l'état de Ca ₃ (PO ₄) ₂	3,91 »
	Reste chaux 6,43 %
Teneur en acide carbonique	17,91 %
dont combiné avec 6,43 % CaO à l'état de CaCO ₃	5,05 »
	Reste acide carbonique 12,86 %
dont combiné avec 2,30 % MgO à l'état de MgCO ₃	2,53 »
	Reste acide carbonique 10,33 %
Teneur en oxyde ferreux	34,71 %
dont combiné avec 10,33 % CO ₂ à l'état de FeCO ₃	16,90 »
	Reste oxyde ferreux 17,81 %
dont combiné avec 8,42 % Fe ₂ O ₃ à l'état de Fe ₃ O ₄	3,77 »
	14,04 %

Ces 14,04 % d'oxyde ferreux se présentent nécessairement sous forme de silicate ferreux et exigent pour cela 11,70 % de silice, pour former 25,74 % FeSiO_3 . Il reste donc comme silice et gangue $13,62 - 11,70 = 1,92$ % des résidus insolubles dans les acides. La minette a par conséquent la composition minéralogique suivante :

Silice et gangue.	1,92 %
Alumine	5,39 »
Oxydes manganiques	0,70 »
Phosphate calcique.	6,24 »
Carbonate calcique	11,48 »
Carbonate magnésique	4,83 »
Carbonate ferreux	27,23 »
Magnétite	12,19 »
Silicate ferreux.	25,74 »

IV. — COUCHE VERTE D'ESCH-SUR-L'ALZETTE.

En dessous de la couche noire de la minière Hoehl à Esch se trouve, comme base de la formation oolithique, la couche verte avec une puissance de 1,56 m. La masse soumise à l'analyse est un échantillon moyen de cette couche. En voici les résultats :

Résidu insoluble dans les acides.	12,24 %	
Oxyde ferrique.	8,65 »	} = Fe 36,28 %
Oxyde ferreux	38,87 »	
Alumine	4,34 »	
Chaux	4,96 »	
Magnésie	3,16 »	
Oxydes manganiques	0,57 »	= MnO , 41 %
Anhydride phosphorique	2,19 »	P 0,96 %
Acide carbonique	18,54 »	

D'où la composition minéralogique correspondante :

Teneur en chaux	4,96 %
dont combiné avec 2,19 % P^2O_5 à l'état de $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	2,59 »
Reste chaux	2,37 %

Teneur en acide carbonique	18,54 %
dont combiné avec 2,37 % CaO à l'état de Ca CO ³	1,86 »
Reste acide carbonique	16,68 %
dont combiné avec 3,16 % MgO à l'état de Mg CO ³	3,48 »
Reste acide carbonique	13,20 %
Teneur en oxyde ferreux	38,87 %
dont combiné avec 13,20 % CO ² à l'état de Fe CO ³	21,60 »
Reste oxyde ferreux	17,27 %
dont combiné avec 8,65 % Fe ² O ³ à l'état de Fe ³ O ⁴	3,89 »
Reste oxyde ferreux	13,38 %

Ces 13,38 % d'oxyde ferreux se combinent avec 11,15 % de silice pour former 24,53 % Fe Si O³. Il reste donc 12,24 — 11,15 = 1,09 %, comme silice et gangue, du résidu insoluble de la minette. La couche verte a par conséquent la composition minéralogique suivante :

Silice et gangue	1,09 %
Alumine	4,34 »
Oxydes manganiques	0,57 »
Phosphate calcique	4,78 »
Carbonate calcique	4,23 »
Carbonate magnésique	6,64 »
Carbonate ferreux	34,80 »
Magnétite	12,54 »
Silicate ferreux	24,53 »

A cette occasion je voudrais insister sur la forte teneur en magnésie de la couche verte. C'est le plus haut pourcentage de magnésie que j'ai trouvé pendant une pratique plus que trentenaire des minettes lorraines-luxembourgeoises.

La combinaison sous laquelle se présente l'alumine dans les minettes donne lieu, aujourd'hui encore, à de profondes divergences.

Suivant l'opinion ancienne et générale, elle se présenterait sous forme d'argile, comme silicate alumineux.

M. Stanislas Meunier ⁽¹⁾, au contraire, admet la présence d'hydrate d'aluminium dans les minettes, qu'il fait également participer à la formation des oolithes, opinion combattue cependant par M. L. van Werweke ⁽²⁾. D'après M. Meunier la teneur des minettes en alumine consiste en une substance semblable à la bauxite, qui, abstraction faite de l'adjonction de grains de sable, est un hydrate alumineux. Elle doit sa présence dans les minettes à la propriété qu'ont le fer et l'alumine de se précipiter dans leurs solutions de sels par le carbonate calcique. En effet, si on ajoute à une solution de sulfate d'alumine un morceau de carbonate calcique, on constate à la fois la précipitation de l'hydrate alumineux et la formation de sulfate calcique qui se dissout, tandis que l'acide carbonique combiné avec la chaux s'échappe.

Les analyses communiquées dans ces lignes me permettent de prendre parti quant à la question sur la nature de la teneur en alumine des minettes et cela en faveur de la théorie de M. Meunier. Après avoir transformé par les teneurs en acide (acide phosphorique, acide carbonique, silice) toutes les bases satiables (chaux, magnésie, oxyde ferreux) en leurs sels correspondants, il ne subsistait dans mes analyses qu'un faible restant de silice qu'on aurait pu considérer comme provenant de l'argile, bien qu'il faille plutôt l'envisager comme silice non susceptible de réaction qui ne manque dans aucune minette. On peut évaluer la composition moyenne d'une argile avec une teneur de 25 % d'alumine sur 60 % de silice. Dans les analyses mentionnées nous trouvons cependant les restes suivants :

	I	II	III	IV
Alumine	8,32 %	5,42 %	5,39 %	4,34 %
Silice et gangue	0,78 %	0,48 %	1,92 %	1,09 %

Or si on admet ces dernières teneurs, malgré leur puissance invraisemblable de réaction déjà mentionnée, comme pure silice

(1) Sur l'origine et le mode de formation du minerai de fer oolithique de Lorraine. « Compte-rendus de l'Académie des Sciences », Paris 1901, M. 16, pages 1008 et suiv.

(2) Das kieselsäuregerüst der Eisenhydratzoolithe in den lothringisch-luxemburgischen Eisenerz lagern. Mitteilungen der Geologischen Landesanstalt von Elsas-Lothringen, t. V, fasc. IV, 1903, p. 303 et suiv.

argileuse, on pourrait par cela même défalquer les teneurs suivantes comme alumine combinée avec l'argile :

I	II	III	IV
0,32 %	0,20 %	0,80 %	0,45 %

et il resterait encore de l'alumine libre dans

I	II	III	IV
8,00 %	5,22 %	4,59 %	3,89 %

Voilà donc la démonstration que dans nos analyses la teneur en alumine ne peut pas se présenter sous forme d'un composé argileux, tel qu'un silicate d'alumine. Par contre l'opinion de M. Meunier sur la présence d'un hydrate d'alumine sous une combinaison semblable à la bauxite dans les minettes se trouve, par cela, pleinement confirmée. Les analyses publiées dans la note citée au début de cette étude peuvent servir, elles aussi, de point d'appui à la théorie de M. Meunier.

La séance est levée à midi et demie.