Mondorf-les-Bains range parmi les eaux les plus renommées de l'Europe; c'est notre „Fontaine de Jouvence" nationale. N'oublions pas qu'il est de notre devoir de la léguer prospère et florissante aux générations à venir.

31. 10. 1922.

Un cas extraordinaire de spongiose de la fonte produite par l'eau minérale de Mondorf-Étât,

par Pierre Medinger, ingénieur-chimiste, Luxembourg.

La conduite en fonte qui, à Mondorf-les-Bains, amène l'eau minérale de la source Marie-Adélaïde à la piscine, s'est trouvée complètement abîmée dans l'espace de trois ans. Les fragments de la conduite qu'on m'a envoyés, je les ai soumis à l'expertise et j'ai pu constater qu'il s'agit d'un cas vraiment extraordinaire de spongiose de la fonte, phénomène que j'avais spécialement étudié et partiellement élucidé au cours des dernières années.[1]) Le phénomène, souvent décrit, mais peu compris jusqu'à ce jour, consiste en ce que la fonte, sans changer de dimension et d'aspect extérieur, devient légère et spongieuse, elle peut être cassée à la main et coupée à l'aide d'un canif. Au point de vue chimique la fonte ainsi transformée ne se compose presque plus que des corps accessoires de la fonte, de ses impuretés telles que carbone, graphite, silice, soufre, phosphore etc.; la plupart de ces ingrédients s'y trouvent à l'état de leurs produits d'oxydation. L'analyse nous révèle une perte en fer de 40 à 70 % et au delà, tandis que les substances accessoires, les impuretés ont atteint jusqu'à huit fois la proportion originale. J'ai été le premier à constater que, si l'on examine ces tuyaux spongieux à l'état frais, c.-à-d., au sortir même du sol, presque tout le fer qu'ils renferment encore s'y trouve à l'état de fer *métallique, finement pulvérisé* et non oxydé. Au contact de l'air ce fer s'oxyde plus ou moins rapidement.

[1]) Les résultats de ces études ont paru dans les Bulletins mensuels de la Société des Naturalistes Luxembourgeois, dans le Bulletin de l'Association des ingénieurs et industriels luxembourgeois, dans les périodiques allemands: Journal für Gasbeleuchtung und Wasserversorgung, Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft, Prometheus, etc.

Il y a, de par le monde, des millions de kilomètres de conduites en fonte, et on a constaté assez souvent des détériorations locales dues à la spongiose. Mais dans tous ces cas, pour autant qu'ils ont été publiés, il s'agissait presqu'exclusivement de dégâts localisés à l'extérieur des conduites et causés, soit par l'action brutale des courants vagabonds, soit par l'action d'autres influences tout à fait extérieures. Mais dans toute la littérature afférente je n'ai pu trouver un cas aussi grave et aussi intéressant que celui de Mondorf. Dans ce cas-ci le désastre est dû à la seule eau de la source, non pas à l'action concomitante du milieu extérieur. Voici les faits que j'ai pu réunir à ce sujet: 1° L'eau de source, nous le verrons tout à l'heure, remplit toutes les conditions aptes à déterminer la spongiose. 2° La destruction a été complète et uniforme d'un bout à l'autre de la conduite ce qui n'est jamais le cas pour les détériorations provenant de l'extérieur. 3° L'extérieur de la conduite présentait de larges surfaces recouvertes encore de leur enduit de goudron brillant et intact. 4° La conduite en fonte qui conduit l'eau de l'ancienne source à la piscine traverse les mêmes terrains, et elle n'est pas détériorée du tout. 5° Si les conditions des terrains du parc de Mondorf suffisaient pour produire des effets de spongiose aussi graves et aussi rapides, il y aurait longtemps qu'on ne parlerait plus nulle part de conduites en fonte. 6° M. Stumper qui vient de faire une étude très approfondie et très documentée au sujet de la même question, affirme avoir eu en main des fragments de tuyau qui présentaient, *à l'extérieur,* des couches non encore détériorées, alors que les parois intérieures avaient subi partout la décomposition la plus complète.

Une des causes primaires de cette spongiose intégrale paraît pouvoir être ramenée au fait qu'il y a, dans la fonte des conduites, une infinité de particules de fer et de graphite qui se touchent l'une l'autre et qui, en présence de l'eau, forment autant de piles électriques en miniature, piles dans lesquelles les particules de fer représentent les électrodes négatives (zinc) qui se dissolvent. Les milliers et les millions de courants galvaniques ainsi formés n'ont qu'une différence de potentiel très faible, et dans l'eau ordinaire leur intensité serait tellement faible qu'ils ne pourrait guère causer des dégâts notables. Ces courants à différence de potentiel faible sont dits courants de convection ou de diffusion. Dans un travail qui paraîtra prochainement je montrerai que, pour ces courants de convection, ce sont presque uniquement les ions d'hydrogène et les ions de l'hydroxyle (OH) qui entrent en ligne de compte comme ions transporteurs de ces courants. Les courants élémentaires engendrés ainsi dans la fonte n'atteindraient jamais une intensité capable de produire la spongiose, s'il n'y avait pas, dans le liquide

servant d'électrolyte, *une certaine concentration en ions d'hydrogène.*

Or, concentration des ions H, cela veut dire, acidité, et toutes les recherches récentes sur les corrosions du fer ont conduit au principe que voici: Dans tous les cas où il y a des effets de corrosions extraordinairement rapides ou intenses, «cherchez l'acide», c.-à-d., envisagez la concentration des ions d'hydrogène et les facteurs capables de l'augmenter.

La concentration des ions H, ou acidité réelle, constitue donc le facteur principal dans la question de l'agressivité d'une eau vis-à-vis du fer. Pour l'eau de Mondorf cette constante n'a jamais été déterminée, quoique, à en croire les recherches récentes, ce facteur joue un rôle important dans la physiologie humaine également. [2])

La méthode classique et exacte pour la détermination de la concentration des ions H est celle dite des piles à gaz. Malheureusement cette méthode est longue et demande beaucoup de soins.

J'ai réussi le premier à trouver une méthode qui permet de calculer exactement l'acidité réelle *dans les eaux ordinaires.* Ce qu'il faut connaître, c'est la teneur de l'eau en acide carbonique libre ainsi que sa teneur en bicarbonates, c.-à-d. en acide carbonique semi-combiné. On a alors:

$$H = 3.10^{-7} \cdot \frac{\text{acide carb. libre}}{\text{acide semi-combiné}},$$

les deux facteurs étant exprimés en milligrammes de CO_2 par litre.[3]) Or, pour l'eau des sources de Mondorf, aucun de ces deux facteurs n'a été dosé jusqu'ici. Voilà pourquoi je me suis rendu un jour à Mondorf pour faire ces dosages d'une manière approxi-

---

[2]) Cette question sera traitée prochainement dans un travail qui paraîtra dans les Bulletins mensuels de la Société des Naturalistes Luxembourgeois.

[3]) Cette méthode a été publiée dans les Bulletins mensuels de la Société des Naturalistes Luxembourgeois, en juillet 1917. A cause de la guerre, ces bulletins n'ont pu être envoyés aux Sociétés savantes des différents pays et continents qu'après l'armistice. En juillet 1919, le professeur Tillmanns de Munich expose largement cette méthode nouvelle dans un grand travail qui a paru dans le journal «Zeitschrift für Untersuchung der Nahrungsmittel». Un peu plus tard, la même méthode a paru dans le «Journal of Industry and Ingeneering», où elle a été publiée par deux chimistes américains, Grenfeld et Baker. Plus tard encore, elle encourt la chance d'une troisième paternité en Hollande où elle a été publiée dans le «Chemical Weekblad», par Kaltoff.

mative au moins. Dans les deux sources, l'eau sortant du griffon renfermait 44 mg d'acide carbonique libre et 114 mg d'acide carbonique sous forme de bicarbonates. Au contact de l'air, ces eaux ont perdu déjà une partie de leur acide carbonique libre qui s'en va avec les gaz qui s'échappent. L'analyse des gaz de la nouvelle source n'a pas encore été faite. Pour l'ancienne source il existe une analyse de feu M. d'Huart qui a trouvé, dans ce gaz, une teneur en acide carbonique de 2,17 %. Le débit de gaz, à cette époque, était de 1321 hl par jour, pour un débit en eau de 8726 hl. Cela ferait, par litre d'eau, 0,150 l de gaz ou 0,00325 l d'acide carbonique. Cela donnerait, en chiffre rond, 6 mg d'acide carbonique à ajouter par litre l'eau, dans la nouvelle source. L'eau de cette source entre dans la conduite en fonte sans avoir passé à l'air et sans avoir perdu par conséquent son gaz carbonique.

Pour l'eau de notre conduite détruite par la spongiose, nous aurions donc

$$H = \frac{50}{114} \cdot 3.\ 10^{-7} = 1{,}32.10^{-7}$$

La concentration des ions d'hydrogène de l'eau de la conduite de Luxembourg est de $0{,}8.10^{-8}$. L'eau de Mondorf serait donc approximativement 16 à 17 fois plus acide que notre eau de Luxembourg. Nous verrons tantôt que ce chiffre est probablement plus élevé encore.

Un autre facteur qui a de l'importance dans le phénomène qui nous occupe, c'est la forte teneur de nos eaux de Mondorf en sels bons électrolytes, en chlorures surtout. C'est un fait connu depuis longtemps que la présence de ces sels favorise l'attaque du fer, sans qu'on ait pu en donner une explication.

Or, cette explication semble pouvoir être fournie par les faits suivants:

1° Par la dissolution de ces sels dans l'eau, le degré de dissociation y est augmenté. Si la dissociation de l'eau augmente, cela veut dire que la concentration des ions H augmente, en même temps que celle des ions OH naturellement. L'eau devient donc à la fois plus acide et plus alcaline. Or, la corrosion du fer et de la fonte est une fonction directe de la concentration des ions H dans le liquide qui se trouve en contact avec eux. La présence des ions OH n'y est pour rien.

A part ce fait plus général, les sels dissous peuvent influer d'une autre manière encore sur l'acidité réelle, c.-à-d. sur la concentration des ions H dans un liquide. C'est là un fait que j'ai été le premier à décrire et à démontrer dans mon travail sur l'influence

de l'argile gypseuse sur la spongiose de la fonte.[4]) L'eau de Mondorf renferme de l'acide carbonique libre, dissocié partiellement en ions H et en ions HCO_3. Ces ions H rendent l'eau acide, agressive. A côté de l'acide carbonique libre, elle renferme des bicarbonates dont la présence, selon la loi des masses, diminue partiellement la dissociation de l'acide libre. Grâce à la présence de ces sels l'eau devient donc moins acide et moins agressive vis-à-vis de la fonte. Malheureusement cette eau renferme, en outre, du chlorure de calcium fortement ionisé qui, lui, refoule la dissociation des bicarbonates et, par là, diminue l'action protectrice de ces derniers; ainsi l'eau est rendue plus agressive de nouveau.

Il y a enfin une troisième manière dont les sels dissous manifestent leur action nocive. Des théories modernes sur la rouille, théories qui ont été développées dans mon livre: «Das Rosten des Eisens und seine Verhütung», il résulte que la formation de la rouille est favorisée par chaque facteur qui, d'une manière quelconque, diminue la concentration des ions de fer dans le liquide en contact avec le fer. Or, les ions de fer (Fe) forment avec les ions OH de l'eau de l'hydroxyde de fer, $Fe(OH)_2$ qui est un peu soluble et fortement ionisé en ions Fe et OH. Le liquide à $Fe(OH)_2$ se trouve bientôt à l'état d'une forte sursaturation et, en partie, à l'état de solution colloïdale appelée sol. Or, les sels électrolytes et les chlorures avant tout ont la propriété de précipiter les sols. Ils diminuent donc fortement la concentration des ions Fe, ce qui revient à augmenter la tension électrolytique du fer et sa tendance à la corrosion.

C'est donc de toutes ces manières que les sels dissous dans l'eau de Mondorf en augmentent la concentration en ions H et, par là, l'intensité des courants élémentaires entre le graphite et le fer.

Mes recherches sur la spongiose de la fonte m'ont amené à admettre un troisième facteur détériorant: c'est l'absence d'air, ou mieux, l'absence d'oxygène. J'ai démontré en effet que, dans les cas où l'oxygène est absent, la force électromotrice de ces courants galvaniques se trouve renforcée, ce qui, d'après la loi d'Ohm, fait augmenter leur intensité.

L'eau des deux sources de Mondorf, en sortant du sol, ne renferme pas de trace d'oxygène. Elle ne peut pas contenir de l'oxygène, parce qu'elle renferme entre autres de l'hydrocarbonate ferreux, ce qui ne serait pas possible s'il y avait des traces d'oxygène. Je sais que l'analyse des gaz de l'ancienne source, faite par feu M. d'Huart, parle d'une teneur en oxygène de 1,17 %. C'est une erreur manifeste qui proviendra d'un manque d'étanchéité

[4]) Journal für Gasbeleuchtung und Wasserversorgung, 1918; Berichte der Deutschen Chem. Gesellchaft, 1919 etc.

de l'appareil ayant servi à la captation de ces gaz. J'ai repris moi-même le dosage de l'oxygène dans les deux sources, je n'en ai pas trouvé la moindre trace. Mais si, au griffon de l'ancienne source, on prend un échantillon d'eau dans le bassin inférieur, on constate la présence de fortes quantités d'oxygène. L'eau de la source Marie-Adélaïde, celle qui entre dans la conduite en fonte qu'elle a ravagée comme nous venons de le dire, y entre sans entrer en contact avec l'air; elle est donc exempte d'oxygène.

A part la nature propre de la fonte qui favorise l'établissement de courants élémentaires, les causes de la destruction rapide de la conduite seraient donc: 1° La teneur assez forte de l'eau en acide carbonique libre; 2° La présence de chlorures; 3° L'absence d'oxygène. Les trois facteurs ont le don d'augmenter l'intensité des courants élémentaires, les deux premiers par l'augmentation de la concentration des ions H, le dernier par celle de la force électromotrice du couple fer-graphite. Quant à la concentration des ions H, c.-à-d., à l'acidité réelle de l'eau des sources de Mondorf, d'après ce que je viens de dire de l'influence des sels dissous, il est certain qu'elle dépassera encore la valeur que j'ai trouvée tantôt au moyen de ma formule. Il serait donc doublement intéressant et utile que ce chiffre très important, important aussi au point de vue médical, soit déterminé une fois pour toutes, et exactement, au moyen de la méthode classique dite des piles à gaz.

Passons maintenant à la question de savoir, pourquoi la conduite de l'ancienne source a mieux résisté. C'est que l'eau de cette source, avant de passer dans la conduite, entrait en contact avec l'air. La conséquence en était double: 1° Elle y perdait une partie de son acide carbonique libre, ce qui la rendit moins agressive; 2° Elle y absorbait de l'oxygène. Mais cette eau restera agressive quand même, et elle devra attaquer les conduites surtout aux endroits tels que coins, clapets, joints etc. où, par des chocs, des tourbillons etc. il y a dégagement et, par conséquent, concentration de gaz carbonique.[5]) D'autre part il se peut, quand l'attaque est lente, que cette eau aérée et partiellement désacidifiée dépose peu à peu, sur les parois intérieures des conduites, une couche protectrice de bicarbonate, comme tel est le cas ordinairement pour les eaux de conduites ordinaires. Dans ce cas-là ces tuyaux se conserveraient indéfiniment.

Quant aux remèdes à appliquer à ces corrosions rapides, la première idée serait de bien aérer l'eau avant l'entrée dans la conduite. Mais il est clair que ce desideratum serait incompatible avec

[5]) M. Stumper a mesuré la différence de rapidité du courant, dans les deux conduites; celui de la nouvelle source est plus rapide. Ce facteur-là viendra également en ligne de compte.

la destination de l'eau, car au point de vue curatif l'eau devra arriver au lieu d'emploi telle qu'elle sort de terre, sans avoir été altérée ni dans sa composition ni dans ses propriétés.

Il faudra donc se résigner à chercher, pour cette conduite, un autre matériel plus résistant que la fonte. La substance idéale serait le cuivre qui, malheureusement, est beaucoup trop cher. On pourrait songer peut-être à employer des tubes en acier fortement étamés à l'intérieur, si ce genre de fabrication est réalisable. Quant au plomb (tubes d'acier plombés à l'intérieur), il faudrait d'abord étudier l'action de l'eau de Mondorf sur ce métal. J'aurai l'occasion de me charger de cette étude prochainement, mais tout porte à croire que ces tubes ne résisteraient pas non plus. Quant au ciment, il serait très probablement attaqué fortement par l'eau des sources. Les tuyaux céramiques ne supporteraient guère la pression, outre qu'il serait difficile de les rendre étanches aux joints. On pourrait penser enfin à construire une conduite en bois...

Revenons à la question des tubes en acier. Comment se comporteraient-ils? Du moment que l'eau minérale de Mondorf renferme de l'oxygène, elle attaquera sûrement les conduites en acier, celles en fonte également d'ailleurs. Mais si l'oxygène n'y est pas? — Je ne dispose pas d'expériences personnelles, sous ce rapport-là. Je n'ai pas trouvé non plus des indications précises et concluantes dans la littérature afférente, dans la littérature neutre du moins. Je tiens à remarquer que j'ai bien suivi dans toutes ses phases cette interminable polémique entre les partisans de la fonte et ceux de l'acier, mais que, dans mes rapports comme dans mes publications, je renonce formellement à me baser sur les indications qui viennent de ces publications-là. Je tiens à m'en tenir uniquement à l'expérience et aux conclusions que je crois pouvoir en tirer.

L'expérience semble tout de même prouver que l'absence d'oxygène n'a pas, pour l'acier, les graves conséquences qu'elle a pour la fonte. Une preuve en est celle-ci: Il y a, de par le monde tout entier, dans les Musées historiques, des antiquités romaines en fer ou en acier, des glaives, casques, armes etc. qui sont bien conservées et qui toutes ont été trouvées profondément enfouies dans la boue des fleuves ou des marais, où l'oxygène n'avait pas d'accès. L'autre jour on m'a fait une communication plus intéressante encore, à ce sujet.

Sachant que, dans la région pétrolifère du Caucase, on éprouvait beaucoup de difficultés à cause des eaux salines souterraines et que, d'autre part, dans l'industrie du pétrole, la tuyauterie est un des facteurs les plus importants, j'avais prié mon ami, M. le Dr. M. Lucius, géologue en chef à Grosnyi et récemment évadé de la Russie, de me renseigner sur les expériences qu'on avait faites

au Caucase en ce qui concerne justement la corrosion des conduites de pétrole. Voici ce qu'il me fit savoir à ce sujet:

«Aux environs de Bakou les eaux des puits renferment de 10 à 18 g de chlorures par litre, ce qui est le double environ de l'eau de Mondorf. Dans toute la région pétrolifère que je connais, *on n'emploie plus du tout des conduites en fonte,* elles *pourrissaient* trop vite. Pour autant que je sache on n'emploie que des tubes en acier ou en fer forgé. Ces tubes n'ont été attaqués à l'intérieur que dans les cas où l'on employait l'air comprimé pour faire monter l'eau et le pétrole, à Surakany p. ex.[6]) Quant à l'action du sol,[7]) on a fait l'expérience qu'enfouies à une faible profondeur, les conduites se corrodaient rapidement, mais qu'à de plus grandes profondeurs, elles se conservaient bien».[8])

Il est donc bien regrettable qu'on n'ait pas fait d'essai avec des tubes en acier, lors du remplacement de la conduite défectueuse, et il serait vivement à recommander de remplacer la conduite nouvelle, sur un certain trajet du moins, par des tubes Mannesmann. Cette expérience serait d'un grand intérêt au double point de vue de la théorie et de la pratique. Qu'on me permette en même temps de faire faire l'expérience suivante: Un morceau de tube en acier, un autre morceau de tube, en fonte celui-là, et un troisième en plomb, exactement pesés tous les trois, seraient suspendus, au moyen d'un fil en cuivre, dans l'ancienne source, pendant 6 ou 12 mois. Dans l'intérêt même des résultats à prévoir, il faudrait les suspendre à une forte profondeur. L'aspect des pièces et leur diminution en poids permettraient alors de se faire une idée de l'action de cette eau agressive vis-à-vis des trois substances. Je tiens à remarquer que les trois métaux n'exerceraient aucune influence appréciable sur la composition et sur les qualités thérapeutiques de l'eau de la source.

Me voilà arrivé à la fin de mon exposé qui forcément est resté incomplet. Presque toutes les dates nécessaires à l'étude approfondie de cette question manquaient et manquent encore en partie: Détermination exacte de la concentration des ions d'hydrogène, dosage des gaz dissous dans l'eau de Mondorf, contrôle de l'analyse des gaz des sources, établissement de la teneur en acide carbonique sous ses différentes formes, action de l'eau vis-à-vis du plomb etc.

[6]) Les eaux souterraines de Bakou chargées d'hydrocarbures sont nécessairement exemptes d'oxygène.

[7]) Le sol est chargé de chlorures également.

[8]) Elles y sont à l'abri de l'oxygène de nouveau, détail qui vient donc appuyer ma thèse émise plus haut.

Pour autant que mes loisirs me le permettront, je continuerai naturellement ces recherches qui seraient d'un grand intérêt théorique et pratique à la fois.

Résumons :

1° La destruction rapide de la conduite d'eau minérale de Mondorf-les-Bains est due à la spongiose de la fonte, produite par l'action d'une forte concentration en ions d'hydrogène et en chlorures, et par l'absence d'oxygène.

2° La conduite de l'ancienne source se comporte mieux, parce que l'eau de celle-ci est aérée et qu'elle a perdu ainsi une partie de son acide carbonique libre tout en se chargeant d'oxygène.

Errata.

Bulletins Nos 10, 11 et 12, année 1922.

Page 104, ligne 8 d'en bas, au lieu de groïde mettez: *Négroïde.*

Page 120, la ligne 4 d'en bas, à placer la première, en haut.

Avis.

Nous aurons l'occasion de publier prochainement une étude illustrée sur la fabrication et la réception rationnelle des tuyaux en fonte. Vu l'importance toujours grandissante des installations de conduites d'eau, d'eau ordinaire — rappelons seulement le projet de la conduite intercommunale dans le Nord de notre pays, et d'eaux minérales — citons l'exemple de Mondorf-les-Bains, cette étude sera de toute actualité.

L'étude nous sera fournie par un de nos compatriotes, M. Eugène Pierret, qui s'est spécialisé en cette matière et qui a fait ses expériences et ses recherches dans les grandes fonderies de la France et de l'Allemagne, sous la direction et avec le concours d'ingénieurs-spécialistes des «Obras Sanitarias de la Nacion», de la République Argentine. L'Etat Argentin fait venir son matériel d'installation des grandes fonderies françaises et allemandes justement, et l'entreprise des Obras Sanitarias est la plus exigeante et la plus perfectionnée peut-être sous le rapport du contrôle de la qualité et de la réception des tuyaux de conduite.

Ed. P.