



## LE FLUOR DANS LES EAUX MINÉRALES PORTUGAISES

A. HERCULANO DE CARVALHO

Instituto de Hidrologia de Lisboa  
Instituto Superior Técnico  
Lisboa-I

*Quelques eaux minérales portugaises sont très riches en fluor, spécialement les sulfurées sodiques. On présente les résultats correspondants obtenus au laboratoire de l'Institut d'Hydrologie de Lisbonne sur 58 eaux du Portugal Continental et de l'île de S. Miguel (Açores). Quelques rappels historiques de la séparation et du dosage du fluor sont donnés en introduction. Pour terminer on exprime des hypothèses sur l'état probable de l'élément dans les eaux.*

Le premier analyste à doser le fluor dans une eau portugaise, SOUSA REIS (1885), a trouvé 10,3 mg/l. Il s'agissait de l'eau de Gerês (Bica), une eau hyposaline apparentée au type des sulfurées sodiques (ou «primitives»). En 1921 deux autres chimistes, les Profs. FERREIRA DA SILVA et PEREIRA SALGADO, publiaient leur analyse complète des eaux de Gerês (d'ailleurs effectuée en 1916-18), en donnant la valeur de 12,1 mg/l pour la teneur en fluor.

Toutes les autres eaux portugaises examinées jusque là sous ce point de vue ne présentaient que des concentrations négligeables de cet élément parce que les méthodes pratiquées manquaient de «fidélité».

F. DA SILVA et P. SALGADO ont recours au Prof. ARMAND GAUTIER et à CLAUSMANN, auteurs d'une méthode (1912) très sensible et assez précise, mais d'exécution si délicate que les analystes portugais ont dû envoyer un résidu concentré de l'eau de Gerês à Paris, où le dosage de F fut effectué par Clausmann lui-même.

Nous ne pouvons préciser la date de la première publication des méthodes de Fresenius-Carnot et de Penfield-Treadwell, dont la base commune était la séparation du fluor par volatilisation à l'état de  $\text{SiF}_4$ ; quant au dosage, on le faisait par gravimétrie ou titrimétrie, respectivement, par l'intermède de la formation de  $\text{K}_2\text{F}_6\text{Si}$  ou  $\text{H}_2\text{F}_6\text{Si} \rightleftharpoons \text{F}_6\text{Si}^{-2} + 2 \text{H}^+$ .

Ces méthodes représentaient un progrès sensible, mais l'exécution de la volatilisation était encore une opération laborieuse et délicate car on devait sécher parfaitement, au préalable, toute la verrerie et quelques réactifs.

CHARLES LEPIERRE — qui a été pendant quelques années le directeur de l'Institut d'Hydrologie de Lisbonne — a employé la méthode de Penfield-Treadwell, notamment dans l'analyse de l'eau de quelques autres sources de Gerês et de deux sources des Thermes de St.º António-Celorico da Beira, dans lesquelles il a trouvé environ 10 mg/l de fluorure.

On ignore pendant longtemps la richesse en cet élément de beaucoup de nos eaux minérales.

Ce ne fut qu'en 1933 qu'on proposa (WILLARD & WINTER) une méthode beaucoup plus simple et suffisamment précise de séparation et dosage titrimétrique du fluor: volatilisation à l'état de  $\text{H}_2\text{F}_6\text{Si}$  et titration avec  $\text{Th}^{4+}$ . L'année suivante on publiait une méthode colorimétrique (Sanchis) qui est aussi la base des techniques aujourd'hui généralement adoptées pour le dosage du fluor.

En 1936 nous avons présenté à la Sociedade Portuguesa de Química e Física une communication (1) <sup>(1)</sup> sur cette question du dosage de F et contenant les résultats que nous avons obtenus avec ces méthodes, volumétrique et colorimétrique, dans quelques eaux minérales portugaises. On pouvait en conclure que les «sulfurées sodiques» étaient les plus fluorées.

C'est ce que nous avons confirmé par quelques dizaines d'analyses réalisées depuis lors, en employant les méthodes de WILLARD et WINTER et celle de SANCHIS avec certains perfectionnements, par exemple (2) et (3).

Tableau I

Sources	F (mg/l)	(% mval des cations)
Monção (S. <sup>a</sup> da Saúde)	11,7	8,7
Fadagosa de Nisa	11,1	10,8
Caldas da Saúde	19,8	12,7
Cavaca	13,6	12,9
Alcafache	14,5	15,3
Fadagosa de Marvão	12,3	15,6
Felgueira (Gruta)	16,0	16,2
S. Paulo	14,2	17,3
Cró	17,0	17,5
Moledo (Piscina)	19,0	21,4
Taipas (Banhos Velhos)	12,0	21,6
Gerês (Bica)	14,2	23,0
Unhais da Serra (Cortiço)	16,1	23,3
Unhais da Serra (Balneário)	14,9	24,2
Manteigas	9,8	24,3
Aregos	19,5	25,8
Vizela (Médico)	24,1 (a)	28,0
Carvalhal (S. Lázaro)	23,6 (a)	29,0

(a) Calculées en NaF, ces teneurs correspondent à 15,6 % environ de la minéralisation totale de ces eaux.

Le tableau I montre les teneurs en F de quelques eaux sulfurées sodiques du Portugal Continental, en incluant celle de Gerês (Bica) où HS<sup>-</sup> est absent mais qui présente une composition saline entièrement semblable à celle du type référé.

Dans le tableau on peut remarquer qu'il y a beaucoup d'eaux portugaises dont la concentration en fluorure

représente  $\frac{1}{5}$  à  $\frac{1}{3}$  des milliéquivalents/litre (mval) des cations en solution.

Dans le tableau II on indique les eaux appartenant au type hydrologique des carbonatées sodiques, gazo-carboniques, qui aient une teneur en F supérieure à 2,5 mg/l.

Tableau II

Sources	F — mg/l	Obs.
Salus	6,7	froide
Vidago I	4,2	»
Vidago II	3,8	»
Fonte Maria	2,9	»
Campilho	5,2	»
Chaves	7,8	chaude (73°)

Au contraire des sulfurées sodiques, qui sont très peu minéralisées, toutes les eaux du tableau II sont méso-salines, très riches en HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> et Na<sup>+</sup> et aussi silicatées. On peut dire qu'elles jaillissent saturées de CO<sub>2</sub>.

Tableau III

Sources	F (mg/l)	Type hydrologique
Caldas da Rainha	1,9	Sulfurée calcique, neutre
Carvalhelhos	3,4	Carbonatée sodique, hyposaline
Cucos	1,1	Chlorurée sodique
Melgaço (Principal)	1,6	Carbonatée mixte, gazo-carbonique
Monchique	1,7	Sulfurée sodique
Monte Real	0,75	Sulfatée calcique
Pedras Salgadas e Sabroso	De 1,1 à 2,5	Il s'agit de 9 sources carbonatées sodiques, gazo-carboniques
Vale da Mó	1,2	Ferrugineuse, hyposaline
Vidago (Oura)	1,3	Carbonatée sodique, gazo-carbonique.

(1) Toutes les références bibliographiques correspondant au texte antérieur à cette note peuvent se trouver dans la communication (1).

Pour compléter les données relatives aux eaux minérales du Continent Portugais, nous présentons dans le tableau III d'autres eaux de types variés, où la teneur en F est  $> 0,5$  mg/l.

L'eau de Monchique est la seule sulfurée «primitive» du Portugal européen qui montre une concentration relativement basse en fluor. Il s'agit de sources situées à l'extrême sud du pays, toutes les autres connues de son type se situant beaucoup plus au nord.

Le dernier tableau donne la température et la teneur en F d'eaux des sources de l'île de S. Miguel (Azores), appartenant en grande partie au groupe de Furnas, région d'une extraordinaire richesse hydrominérale où se trouvent la plupart des sources hyperthermales («Caldeiras») de cette île atlantique.

Tableau IV

(EAUX DE S. MIGUEL — AÇORES)

Source	Température (°C)	F (mg/l)	Obs.
Caldeira Grande	99	17,3	Sulfurée, silicatée-Furnas
Caldeira de Asmodeu	94,5	15,2	» » »
Água Santa	94,2	4,1	» » »
Caldeirão	73,4	2,0	» » »
Quenturas	59,8	3,1	» » »
Padre José	57,6	1,4	» » »
Grutinha II	45,2	3,5	» » »
Morangueira	43,5	2,5	» » »
Grutinha I	43,1	4,1	» » »
Forno	39,8	4,4	» » »
Cabaços	39,0	0,88	Près de Furnas
Banhos Férreos	38,7	2,1	Furnas
Sanguinhal	34,0	3,7	Près de Furnas
Ladeira da Velha	30,4	0,92	Sur la côte nord de S. Miguel
Água Prata	20,4	1,2	Furnas
9 autres sources	froides	0,27-2,1	Dont 3 à Furnas
Fogo	froide	8,3	À Ribeira Quente

La dernière source du tableau IV est située dans le village de Ribeira Quente, à 6 km de Furnas, près de la

mer. À l'époque de notre visite à S. Miguel, cette eau était utilisée comme potable (8 mg/l de F!) et on pouvait remarquer sur les dents des habitants du village des signes évidents de «fluorose».

On voit que presque toutes ces eaux présentent une teneur plus ou moins haute en fluor, bien qu'inférieure à celle d'un grand nombre d'eaux du continent portugais (Vd. tableau I) toutes «sulfurées sodiques».

Ce serait intéressant de vérifier si cette association HS<sup>-</sup>-F se rencontre dans les eaux sulfurées sodiques d'autres pays.

Dans l'hydrologie portugaise, comme nous l'avons déjà dit, la seule exception que nous connaissons est celle de Monchique. Signalons que la concentration de F dans l'eau de Monchique est, quand même, nettement supérieure à celle des eaux potables et des sulfurées calciques.

Comme on l'a vu par le tableau IV, l'association se maintient, bien que moins marquée, dans les eaux des Açores. Il y a deux ans, nous avons examiné une eau du même type, de Moçambique, et l'avons trouvée aussi très riche en fluor; sa composition saline était presque identique à celle de Aregos (Vd. tableau I), la distance entre les deux sources étant près de 8000 km. Il paraît donc exister des conditions de minéralisation semblables, ce qui peut intéresser les géologues.

Pour terminer cette note — dont le but fondamental est de contribuer à l'inventaire analytique des eaux minérales portugaises — nous voulons dire un mot sur l'état probable de l'élément fluor dissout dans les eaux naturelles. Dans la grande majorité des cas il nous semble hors de doute qu'il existe là sous la forme simple d'ion fluorure, F<sup>-</sup>. En effet, le seul complexe probable serait F<sub>6</sub>Si<sup>2-</sup>, car les eaux sulfurées sodiques portugaises sont presque toujours silicatées spécialement celles de Furnas (jusqu'à 350 mg/l de SiO<sub>2</sub>). Mais on sait que l'ion hexa-fluorosilicate est très facilement hydrolysable, en donnant F<sup>-</sup> et SiO<sub>2</sub>. nH<sub>2</sub>O. Cependant, dans une étude récente que nous avons faite sur l'évolution de l'eau de Gerês (Bica) après le prélèvement (5), nous avons des raisons de croire que dans cette eau, immédiatement après l'émergence, l'élément F se présente en partie sous la forme F<sub>6</sub>Si<sup>-2</sup>, évoluant en quelques jours après le prélèvement dans le sens déjà indiqué.

Dans un seul autre cas, nous avons formulé l'existence de l'ion complexe  $\text{BF}_4^-$ , qui, au contraire du hexa-fluorosilicate, a une constante de stabilité de valeur très élevée. Il s'agit de l'eau de Caldeira Grande — S. Miguel (Vd. tableau iv), qui est l'eau portugaise connue la plus riche en bore: 13,0 mg/l, en B <sup>(1)</sup>.

<sup>(1)</sup> Nous avons dû supposer la distribution suivante:

$\text{BF}_4^-$ : 19,8 mg/l;  $\text{H}_3\text{BO}_3$ : 59,7 mg/l. En général et pour des petites teneurs en bore on représente celui-ci sous la forme  $\text{H}_3\text{BO}_3$ .

Dans les eaux du continent portugais nous n'avons jamais trouvé plus de 2 mg de B par litre et à S. Miguel, la plus riche en cet élément, est justement la plus chaude, émergeant à la température de l'ébullition.

## BIBLIOGRAPHIE

1. Carvalho, A. H., *Rev. Quím. Pura Apl.*, 11, 99 (1936).
2. Megregian, S. et Maier, F. J., *J. Am. Water Works Assoc.*, 44, 239 (1952).
3. Carvalho, A. H., Almeida, J. D. et Barros, M. I., «XXVI Congresso Luso-Espanhol para o Progresso das Ciências», Porto, vol. 2, 1962, p. 125.
4. «Estudos Analíticos de Águas Termais», Direcção-Geral de Minas e Serviços Geológicos, Lisboa, 1955, p. 73.
5. Carvalho, A. H., *Rev. Port. Quím.*, 8, 65 (1966).

## RESUMO

*Algumas águas minerais portuguesas, nomeadamente a quase totalidade das sulfúreas sódicas, apresentam uma riqueza elevada de flúor. Apresentam-se os resultados obtidos em 58 águas de Portugal Continental e da ilha de S. Miguel (Açores). Como introdução a este artigo, dão-se alguns tópicos sobre a história da evolução dos métodos de separação e dosagem do flúor.*