

# **HYDROCHIMIE CM**

Master 1

# INTRODUCTION

**CHAPITRE**

**1**

**GENERALITES: PARAMETRES  
DE LA QUALITE DE L'EAU**

I-1 Prélèvements et mesures *in-situ*

I-2 Etudes au laboratoire

I-3 Unités de mesure et  
expression des résultats

I-4 Importance des paramètres  
physico-chimiques de l'eau

I-5 Classification des eaux  
naturelles

# CHAPITRE II INTERPRÉTATION DES DONNÉES CHIMIQUES

II-1 Diagramme de schoeller  
Berkaloff

II-2 Diagramme de Piper

II- 3 Modélisation  
thermodynamique

## II-4 Mécanisme d'acquisition des ions

# **CHAPITRE III POTABILITÉ DES EAUX NATURELLES**

## III-1-Potabilité des eaux destinées à l'agriculture

III-2-Potabilité des eaux de  
consommation humaine

III-3 Eau de qualité  
exceptionnelle

# CHAPITRE IV EVOLUTION DU SYSTÈME CALCO-CARBONIQUE DANS L'EAU

V-1 Principales réactions et  
constantes d'équilibre

V-2 Variables du système calco-  
carbonique

- Pression partielle en CO<sub>2</sub>  
(PCO<sub>2</sub>)
- CO<sub>2</sub> dissous
- pH d'équilibre et ΔpH
- ISC : indice de saturation par rapport à la calcite
- ISD : indice de saturation par rapport à la dolomite

# INTRODUCTION

L'hydrochimie est une branche importante de l'hydrogéologie. Elle permet:

1- de connaître la composition chimique de l'eau qui peut avoir plusieurs origines: origine atmosphérique, origine

**artificielle** (pollution), **origine**  
**profonde** (remontée magmatique  
dans les eaux souterraines).

Les eaux naturelles contiennent en  
solution essentiellement des  
espèces minérales dissociées en  
ions (totalement ou partiellement).

La qualité chimique d'une eau souterraine (E.S.) dépend de la composition chimique initiale de l'eau de recharge, de la vitesse de circulation à travers les milieux et du temps de contact avec la roche aquifère.

2- de comprendre les interactions entre l'eau avec son environnement. L'eau, au contact des terrains qu'elle traverse (ZNS) ou pendant son séjour dans l'aquifère se charge en divers éléments.

3- de comparer les eaux entre elles (détermination des hydrofaciès, du temps de séjour de l'eau souterraine dans l'aquifère)

4- d'étudier l'attitude d'une eau à un usage particulier (domestique, agricole, industriel...)

Après les analyses chimiques, on peut contrôler la qualité de l'eau pour les différents types d'usage.

Il existe des normes de potabilité pour les différents usages de l'eau (consommation humaine, agriculture, industrie...)

5- de surveiller l'évolution de l'eau, de contrôler ou de corriger les caractéristiques générales de l'eau.

Certains des éléments contenus dans l'eau sont présents naturellement dans le

Sol/aquifère et vont définir la qualité « naturelle » de l'eau brute. D'autres éléments sont d'origine anthropique et peuvent influencer sur la qualité chimique de l'eau.

La détérioration de la qualité de l'eau est appréciée par les mesures des paramètres physico-chimiques, chimiques et bactériologiques.

L'hydrochimie est le support des informations en hydrogéologie.

En effet, savoir analyser, exploiter et interpréter correctement des tableaux de dosages chimiques des eaux apporte beaucoup à la résolution de nombreux problèmes en hydrogéologie environnementale.

L'intérêt de l'étude qualitative de l'eau pour le gestionnaire de la ressource « Eau » est lié au fait que plus de 80% des maladies sont d'origine hydrique. Dans l'approvisionnement en eau, il est important de fournir

aux populations de l'eau de  
bonne qualité et en quantité  
suffisante.

**Dans la nature**, l'eau n'est pas  
toujours source de vie, loin s'en  
faut.

Ses propriétés de solvant et de transporteur pour de nombreux corps et substances, lui confèrent un rôle important dans la transmission d'agents pathogènes : micro-organismes, bactéries, virus et protistes en tout genre...

CHAP

1

GENERALITES: PARAMETRES  
DE LA QUALITE DE L'EAU

Les substances présentes dans les eaux naturelles sont :

-les gaz provenant de la dissolution du  $\text{CO}_2$  atmosphérique

-les sels minéraux (cations et anions) en solution ainsi que les sels ou des matières minérales

peu solubles en suspension  
provenant des sols ou des sous-  
sols où l'eau a transité.

-les matières organiques  
solubles (les substances  
humiques).

- les organismes vivants (les  
unicellulaires jusqu'aux animaux  
supérieurs)

Une analyse sommaire suffit pour mettre en évidence la qualité d'une eau. Elle comprend en général :

- l'étude des paramètres organoleptiques (couleur, goût, odeur, turbidité,)

-l'étude des paramètres physico-chimiques (T°, conductivité électrique, EC; pH ; acidité, alcalinité, dureté, corrosivité et agressivité)

-l'étude de la composition chimique : cations et anions majeurs, oxygène dissous et le CO<sub>2</sub> dissous.

Une étude plus détaillée prendra en compte le dosage des anions et cations mineurs, des micro-organismes (bactériologie):

coliformes, streptocoques fécaux,  
etc

## **I-1 Paramètres *in-situ***

Les paramètres mesurés *in situ*  
c'est-à-dire sur le terrain sont : la  
T°, pH, CE, CO<sub>2</sub> et O<sub>2</sub> dissous, le  
potentiel redox (Eh).  
(paramètres physico-chimiques)

## **I-2 Prélèvements des échantillons**

Pour les prélèvements d'échantillons, il faut prévoir

- les bouteilles en plastique : généralement en polyéthylène
- les bouteilles en verres (déconseillées dans le cas de

dosage de la Si  
et des éléments traces)  
-les bouteilles en Téflon

Avant la prise de l'échantillon,  
on lave les bouteilles de  
prélèvement plusieurs fois avec  
l'eau à prélever.

D'autres précautions telles que le filtrage de l'eau à prélever (dispositif de filtration placé avant l'entrée dans la bouteille de l'eau), permet d'éviter que les éléments en suspension ne se désagrègent dans l'eau prélevée.

# **I-3 Paramètres mesurés au laboratoire**

Les paramètres chimiques dosés au laboratoire concernent les ions majeurs, les ions mineurs et les éléments traces. La liste des principaux cations et des

principaux anions à doser dans  
une eau naturelle sont:

-pour les principaux cations :

$\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  (ions alcalino-  
terreux) et  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$  (ions alcalins)

A ces cations majeurs, il existe  
les cations mineurs comme:  $\text{H}^+$ ,  
 $\text{NH}_4^+$ , élément trace  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  
etc.

dont le dosage est souvent négligé dans certains travaux hydrogéologiques.

- pour les principaux anions dans la composition de l'eau dans nos régions:  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$ .

De même que précédemment, il existe des anions mineurs ou accessoires:  $\text{PO}_3^{2-}$ ,  $\text{NO}_2^-$ , etc. L'iode ( $\text{I}^-$ ) et le fluor ( $\text{F}^-$ ) sont des anions en traces.

Il existe plusieurs techniques de dosages chimiques permettant

de déterminer la composition en ions de l'eau.

Les méthodes les plus connues sont

- **la volumétrie**: les analyses portent sur un certain volume d'eau;

- **la colorimétrie**: le seuil de la détection est déterminé par un

changement de couleur au contact d'une certaine quantité de réactif;

- **la spectrophotométrie à flamme** : basée essentiellement sur le bombardement des atomes des ions recherchés pour en mesurer le spectre.

D'autres méthodes très variées  
(**chromatographie,...**) sont  
également utilisées, mais elles  
ont toutes la même finalité: la  
détermination de la teneur en ions  
des eaux.

Les mesures sont exprimées dans  
plusieurs unités.

# I-4 Unités de mesure et expression des résultats

Les résultats de dosage chimique sont généralement exprimés dans

3 unités différentes:

-le milligramme par litre (**mg/l**;

**mg.L<sup>-1</sup>**),

-le milliéquivalent par litre

(**méq/l**)

-et la mole par litre (**mole/l**).

Mais, compte tenu du poids exceptionnel important de certains éléments dans l'eau, il est préférable de traiter le dosage chimique en milliéquivalent par litre: Le milligramme par litre est donné directement par les résultats de dosage.

1 méq/l se calcule en divisant la concentration obtenue en mg/l par le rapport entre la masse (M) et la valence (V) de l'ion considéré

C en méq/l =

$$\frac{c(\text{mg} / \text{l})}{M / V}$$

Très souvent, pour des besoins de calcul, les concentrations des ions peuvent être traduites en mole par litre ou millimole par litre (1 mole/l = 1 000 mmoles/l).

$$C \text{ en mole/l} = \frac{C(\text{mg/l})}{M} \times 10^{-3}$$

Après un dosage chimique des eaux,  
le problème majeur qui se pose, est  
la fiabilité des résultats.

Avant d'interpréter les analyses, on  
vérifie leur fiabilité par l'étude de la  
balance ionique qui

consiste à comparer les sommes  
des cations majeurs et des anions  
majeurs.

*(Concentration exprimée en  
meq/l)*

$$\text{B.I} = \left( \frac{\sum^{+} - \sum^{-}}{\sum^{+} + \sum^{-}} \right) \times 100$$

$$\text{BI} \leq 5\%$$

La limite valable dans certains cas ira jusqu'à 10%  
La B.I. inclue les erreurs liées à la précision des méthodes de détermination et l'omission des ions mineurs non prise en compte dans la B.I.

# **I-5 Importance des paramètres physico-chimiques de l'eau**

## **Température**

C'est un paramètre assez important dans la dissolution et la précipitation des gaz. Quand sa valeur est  $>15^{\circ}$ ,

elle favorise le développement des nuisances liées à la prolifération des microbes; ce qui pose souvent des problèmes de goût de l'eau.

Quand la température est inférieure à 15°, les opérations de traitement des eaux dans les stations deviennent inefficaces et il est difficile de détruire les polluants dans l'eau.

En général, les normes internationales fixent le seuil de 22°C, comme la température idéale des eaux de consommation humaine; mais une marge de tolérance est accordée jusqu'à 25°C représentant le seuil admissible.  $AO > T_{moy} = 30^{\circ}C$

# pH

Le pH varie de 0 à 14. C'est le potentiel d'hydrogène de l'eau. Lorsque  $[H^+] = [OH^-] = 10^{-7}$  mol/L, on dit que l'eau est électriquement neutre.

Quand le  $pH < 7$  : les protons  $H^+$  sont abondants dans l'eau,

on dit que les eaux sont acides, agressives ou très corrosives. Ce sont des eaux capables de provoquer la dissolution des minéraux et des roches.

**pH > 7:** OH<sup>-</sup> sont abondants dans l'eau; on dit que l'eau est basique ou alcaline, incrustante.

Elle devient peu agressive, peu corrosive à cause de la place qu'occupent les ions  $\text{CO}_3^{2-}$  et  $\text{OH}^-$  en solution.

Une eau de  $\text{pH} < 8,3$  ne contient jamais de carbonates ( $\text{CO}_3^{2-}$ ), l'alcalinité des eaux naturelles provient de la dissolution des sels de carbonates.

**Le pH** permet de mieux connaître le caractère corrosif ou incrustant des eaux souterraines, caractère responsable des dommages qui peuvent être causés au tube digestif de l'homme et au système de captage

Pour un pH inférieur à 6,5, l'eau est agressive et ses effets de corrosion deviennent significatifs.

Au contraire, à pH supérieur à 8,5 ce sont plutôt les risques d'incrustation de l'eau qui augmentent.

En Côte d'Ivoire, la majorité des eaux sont des eaux acides et rarement neutres et l'alcalinité est de nature essentiellement bicarbonatée, ce qui explique l'absence totale du  $\text{CO}_3^{-2}$  dans les eaux des ouvrages.

Elles contiennent des quantités appréciables de  $\text{CO}_2$  dissous qui contribuent à la mise en solution d'ions  $\text{H}^+$  et  $\text{HCO}_3^-$ .

**$\text{CO}_2$  dissous:** la principale source de production du **gaz carbonique ( $\text{CO}_2$ )** dans le sol est

constituée par les phénomènes de combustion biologique et chimique des matières organiques par les micro-organismes et notamment par l'oxydation.

Le  $\text{CO}_2$  du sol provient également de l'air et de la

respiration des plantes et des micro-organismes. Les eaux de précipitations ramassent ces gaz et les entraînent en profondeur. C'est pourquoi les eaux profondes riches en  $\text{CO}_2$  sont généralement les eaux d'infiltration récente.

La présence du CO<sub>2</sub> dans le sol contribue à l'accélération des réactions chimiques qui aboutissent à la destruction des minéraux et des roches. Ce gaz, lorsqu'il est dissous dans l'eau donne naissance à plusieurs

corps: acides carboniques  $\text{H}_2\text{CO}_3$ ;  
bicarbonates ou hydrogénéo  
carbonates ( $\text{HCO}_3^-$ ), carbonates  
( $\text{CO}_3^{2-}$ ) et protons  $\text{H}^+$ .

**Turbidité et matières en  
suspension:** les valeurs de la  
turbidité et celles des matières en  
suspension (MES) sont dues à la

présence dans l'eau des matières colloïdales, minérales ou organiques : **limons, argiles, phytoplanctons, complexes organométalliques, etc** .  
En Côte d'Ivoire, et dans les aquifères de socle cristallin,

la quantité des matières en suspension diminue en fonction de l'importance de la profondeur des ouvrages. Les puits-paysans les moins profonds drainent dans leurs eaux plus de matières en suspension que les forages profonds.

**L'oxygène dissous** est présent à grande profondeur dans les eaux souterraines issues d'aquifères de fissures. C'est la preuve que l'air arrive à pénétrer plus profondément dans le socle cristallin probablement à la faveur des fractures.

Mais, quand l'oxygène est trop abondant, il se pose des problèmes d'oxydation, de corrosion et de réactions aérobies favorisés par l'action combinée de l'oxygène dissous et d'autres gaz du sol.

# **I-6 Classification des eaux naturelles**

Plusieurs méthodes ou manières différentes de classer une eau:

- conductivité et résistivité;
- titre hydrotimétrique total (THT)
- minéralisation totale;

-pH, l'acidité et l'alcalinité;  
-formules caractéristiques de  
Strahler.

**Par rapport à la conductivité  
et à la résistivité**  
La conductivité est un paramètre  
exprimée en microseimens par  
cm, ou en micro mhos/cm:  
mho/cm.

Elle exprime la faculté d'un liquide à conduire du courant. En fonction des différentes valeurs de conductivité, on peut classer les eaux naturelles de la façon suivante:

- si  $< 250$  mho: faiblement minéralisée

- si  $250 < \text{mho} < 500$ : peu chargée ou peu minéralisée
- si  $500 < \text{mho} < 1000$ : normale ou à minéralisation normale
- si  $1000 < \text{mho} < 1500$ : fortement chargée ou fortement minéralisée
- si  $>1500$  mho: excessivement

chargée, ou minéralisée

**Par rapport à l'acidité, à l'alcalinité et aux zones de pH**

Ce diagramme définit plusieurs domaines qui permettent de classer l'eau naturelle en fonction de son acidité ou de son pH.

Ainsi, on aura:

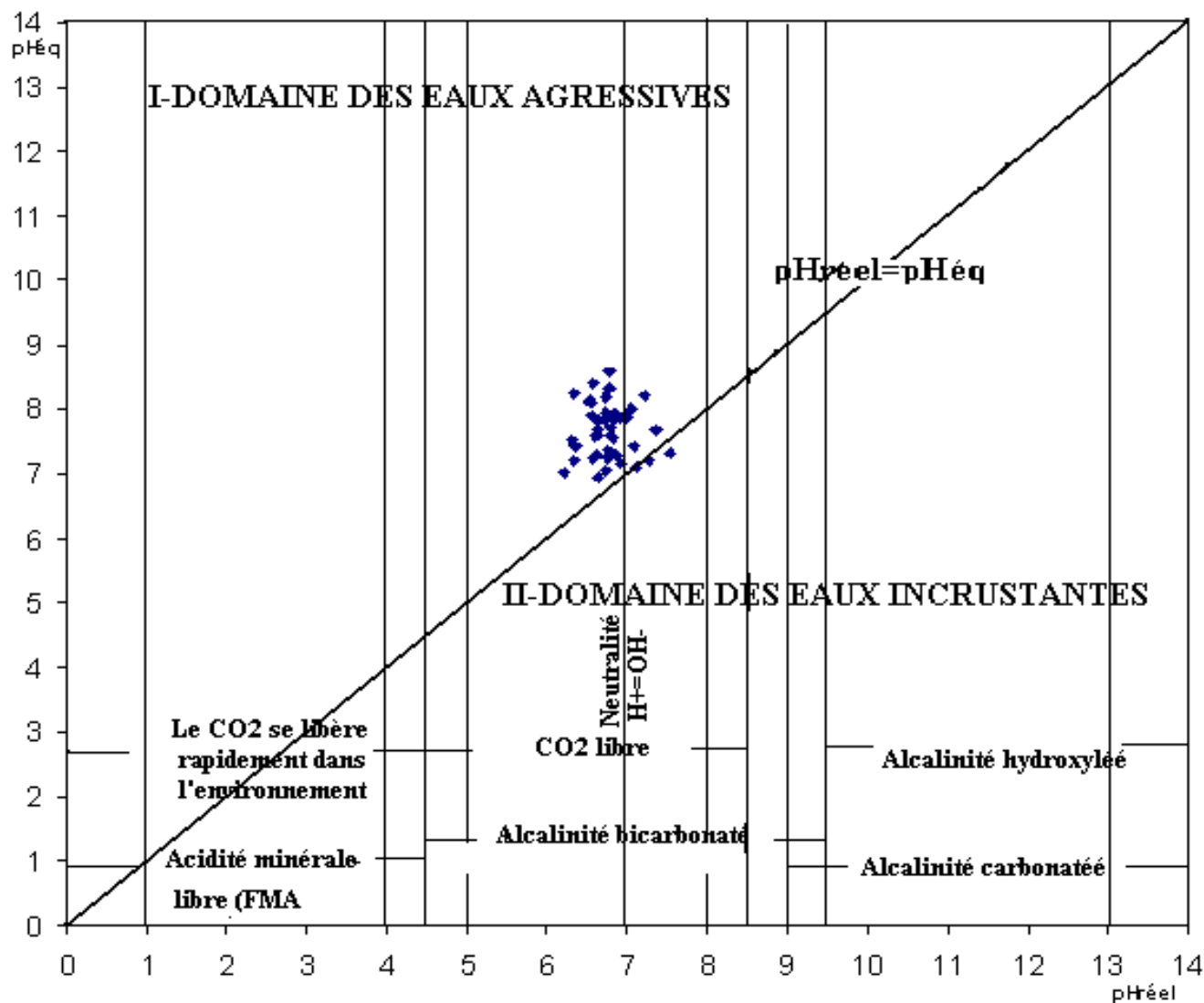
-pH 0-4,5 : domaine des eaux à acidité minérale (présence de  $H^+$ )

- pH < 3 : domaine des eaux de batterie.

-pH 4,5-9,5 : domaine des eaux à alcalinité bicarbonatée (présence de  $HCO_3^-$ );

-pH 8,30-14 : domaine des eaux à  
alcalinité carbonatée (présence de  
 $\text{CO}_3^{2-}$ )

Entre 4,5 - 8,30, les ions  
bicarbonates existent dans l'eau,  
mais au-delà de cette limite,  
( $>8,30$ ), les bicarbonates se  
dissocient généralement en  $\text{H}^+$ , et



$\text{CO}_3^{2-}$ . On peut aussi classer les eaux naturelles par rapport au pH d'équilibre: **pH d'éq = ISC - pH réel** (ISC étant l'indice de saturation de l'eau par rapport à la calcite).

Les points représentatifs des eaux tombant sur la diagonale, montre

que ces eaux sont en équilibre par rapport à la calcite. Lorsque **ISC est négatif** ( $\text{ISC} < - 0,05$ ), cela signifie que  $\text{pH}_{\text{éq}} < \text{pH}_{\text{réel}}$ , on a des eaux agressives spécialisées dans la dissolution des roches. Ce sont en général des eaux très chargées en gaz  $\text{CO}_2$

et d'âge récent dans l'aquifère. Si  $ISC > 0$ , c'est-à-dire  $pH \text{ réel} > pH \text{ équilibre}$ , les eaux sont incrustantes et capables de déposer des précipités de calcite. Ces eaux incrustantes ne forment pas de mousses avec le savon à cause de la quantité de calcite

qui empêche la formation de la  
mousse

**Par rapport au Titre  
Hydrotimétrique Total exprimé  
en degré français (THT)**

C'est un paramètre très important  
mesurant la dureté d'une eau dont  
la formule est :

$$\mathbf{THT = 4,985 (rCa + rMg).}$$

(r = teneurs en méq/l).

Il existe 3 grands types d'eaux par rapport au THT:

- si THT < 10: eaux de faible dureté

- si  $10 < \text{°F} < 30$ : eaux de dureté normale pour consommation

-  $\text{°F} > 30$  : eau de dureté excessive, très dure, non recommandée, indésirable

# **Par rapport à la minéralisation totale**

La minéralisation totale (Mt) peut être calculée en méq/l ou mg/l. Pour la classification des eaux, celle en mg/l permet d'isoler deux grandes classes d'eau : **les eaux douces et les eaux salées.**

- si  $Mt < 1000$  mg/l: eau douce

-si  $Mt > 1000$  mg/l: eau salée

Cependant, la classe des eaux salées renferment plusieurs sous classes d'eau salées:

-si :  **$1000 < \text{mg/l} < 10\ 000$  mg/l :**

eaux saumâtres de minéralisation moindre que celle de l'eau de mer.

- si **10 000 < mg/l < 100 000**: eaux salines, de minéralisation égale à celle de l'eau de mer
- si **> 100 000 mg/l** : eaux sursalées, de minéralisation supérieure à celle de l'eau de mer.

# **Par rapport aux formules caractéristiques de Strahler**

On utilise les formules caractéristiques de Strahler pour faire une distinction plus précises des eaux: on dit qu'on détermine l'hydrofaciès auquel appartient l'eau considérée. En Afrique de l'Ouest, les 3 anions majeurs:

**HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> ; SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> ; Cl<sup>-</sup>** s'associent aux  
3 cations majeurs: **Ca<sup>2+</sup> ; Mg<sup>2+</sup> ;**  
**Na<sup>+</sup>**, pour donner les 9 hydrofaciès  
qui caractérisent toutes les eaux  
naturelles de la région.

- 3 hydrofaciès des eaux  
bicarbonatées (Groupe A: eaux  
bicarbonatée calcique; Groupe B:  
eau bicarbonatée magnésienne;

Groupe C : eau bicarbonatée sodique);

- 3 hydrofaciès des eaux sulfatées (Groupe D: eau sulfatée calcique;

Groupe E: eau sulfatée magnésienne; Groupe F: eau sulfatée sodique);

- 3 hydrofaciès des eaux chlorurées (Groupe G: chlorurée calcique;

Groupe H: chlorurée magnésienne;  
Groupe I: eau chlorurée sodique).

En réalité il existe donc 3 grands groupes d'eaux: bicarbonatées; chlorurées et sulfatées. Mais, il arrive souvent qu'une eau soit à cheval entre deux groupes: ce sont des eaux mixtes.

Lorsqu'on étudie un hydrofaciès,  
on remarque que chaque  
hydrofaciès est divisé en 4  
groupes.

**Exemple Hydrofaciès des eaux  
bicarbonatées sodiques**

<b>N° du groupe</b>	<b>Formules Strahler</b>	<b>Nom de l'hydrofaciès</b>
A1	$r(\text{Na} + \text{K}) > r\text{Mg} > r\text{Ca}$ $r(\text{HCO}_3) > r(\text{Cl}) > r\text{SO}_4$	Eau bicarbonatée sodique, légèrement ou fortement chlorurée magnésienne
A2	$r(\text{Na} + \text{K}) > r(\text{Mg}) > r\text{Ca}$ $r(\text{HCO}_3^-) > r\text{SO}_4 > r\text{Cl}$	Eau bicarbonatée sodique, légèrement ou fortement sulfatée magnésienne
A3	$r(\text{Na} + \text{K}) > r\text{Ca} > r\text{Mg}$ $r(\text{HCO}_3) > r\text{Cl} > r\text{SO}_4$	Eau bicarbonatée sodique, légèrement ou fortement chlorurée calcique
A4	$r(\text{Na} + \text{K}) > r(\text{Ca}) > r\text{Mg}$ $r(\text{HCO}_3) > r(\text{SO}_4) > r\text{Cl}$	Eau bicarbonatée sodique, légèrement ou fortement sulfatée calcique

Dans l'hydrofaciès des eaux bicarbonatées, on doit établir aussi les formules caractéristiques des groupes B et C.

**Exercice Hydrofaciès des eaux sulfatées calciques**

# **Exercice : Hydrofaciès des eaux chlorurées                      magnésiennes**

**Par exemple**, on se propose de déterminer l'hydrofaciès de l'eau minérale AWA dont la composition chimique en mg/l est donnée dans le tableau

Ion	mg/l
Ca <sup>2+</sup>	67
Mg <sup>2+</sup>	3
Na <sup>+</sup>	21
K <sup>+</sup>	4
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	259
Cl <sup>-</sup>	9
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	7
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0

# Chap II INTERPRÉTATION DES DONNÉES CHIMIQUES

Elle est basée sur les graphiques et les logiciels dans le but de comprendre les processus de minéralisation des eaux.

**1<sup>ère</sup> étape** dans l'utilisation des résultats analytiques obtenus en laboratoire est la traduction par les représentations graphiques et/ou cartographiques et/ou des indices numériques

(Rapport d'ions quantité,  
statistique et autre)

**2<sup>ème</sup> étape** consiste en  
l'interprétation des diagrammes  
pour obtenir des informations sur  
l'origine de l'eau, le mode  
d'alimentation de la nappe et la  
circulation des eaux.

# **II-1 Diagramme de schoeller**

## **Berkaloff**

Il comporte plusieurs échelles logarithmiques sur lesquelles on porte les teneurs des principaux ions en mg/l, et éventuellement le

titre hydrotimétrique, le pH  
mesuré, le pH d'équilibre et les  
résidus secs.

Ces échelles sont disposées par  
rapport à celles des méq/l de telle  
sorte qu'un même point soit

représentatif d'un échantillon  
dans les deux systèmes d'unité.  
Les différents points  
représentatifs reportés sur le  
diagramme sont reliés par une  
ligne brisée permettant de

visualiser la minéralisation et de faciliter les comparaisons et les classements.

Les graphiques qui coïncident révèlent des compositions qualitatives, quantitatives

identiques. Quand ils sont parallèles, c'est que les proportions des teneurs varient dans le même sens, mais la minéralisation totale est différente.

**Avantages** :- détermination des faciès chimiques des eaux,

comparaison de plusieurs faciès  
-détermination des  
caractéristiques

**Inconvénients** : -nombre  
d'analyses limité sur un même  
graphique

-enchevêtrement des lignes limite  
la visibilité du diagramme

## **II-2 Diagramme de Piper**

Il est utilisé en Hydrochimie pour définir le faciès chimique de la solution étudiée. Sur les diagrammes triangulaires sont représentés en % la part de chaque ion par rapport à la

somme des anions ou des cations majeurs. La projection dans un losange des points placés dans les triangles des anions et des cations place la solution en faciès en fonction des ions prédominants.

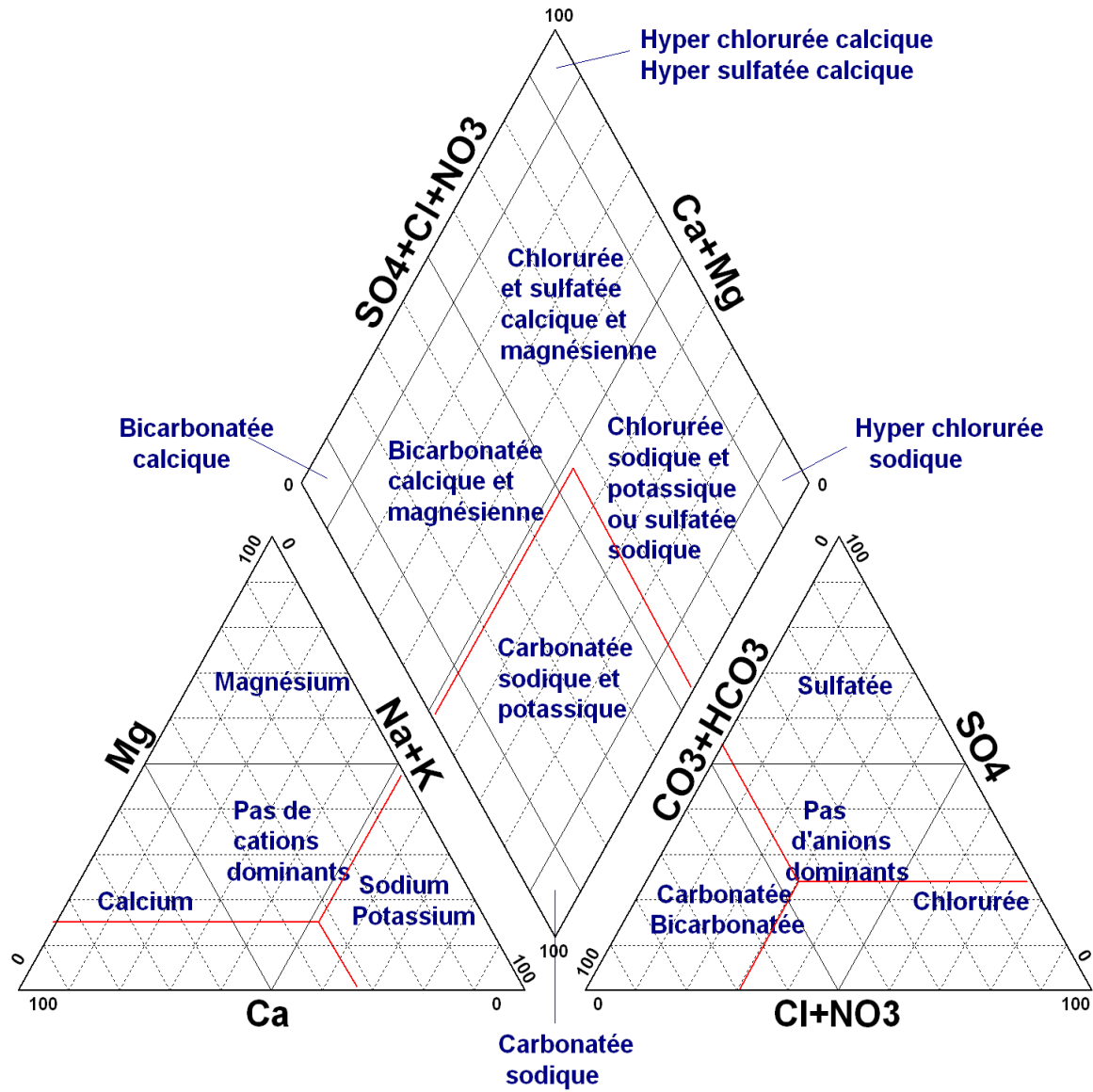
# **Avantages :**

- comparaison d'un très grand nombre d'analyse entre elles.

- possibilité de faire des statistiques

# Inconvénients :

- il ne permet que des comparaisons de valeurs relatives
- on ne voit pas les effets de concentration ou de dilution
- la seule considération du point dans le losange ne permet pas de définir réellement le faciès d'une eau.



## **II- 3 Modélisation thermodynamique**

Le programme de modélisation thermodynamique permet l'étude de l'évolution chimique de l'eau en fonction de son état d'équilibre ou de déséquilibre vis-à-vis des minéraux primaires et néoformés de la roche encaissante.

Ex: PC Wateq (Oga,1998) à partir des mesures de pH, T°, Eh, cations et anions majeurs, Si et Al.

Il permet d'avoir des données thermodynamiques telles que l'indice de saturation, l'indice de déséquilibre,  $P\text{CO}_2$ ,  $P\text{O}_2$ , force

ionique, la distribution à l'équilibre des espèces minérales en solution.

- **Indice de saturation**

Dans le cas d'une dissolution congruente (complète) l'indice de saturation IS vis-à-vis d'un minéral est défini par l'équation:



$$K_s = [A^+] [B^-]$$

Si PAI est égal à  $K_s$ ,  $IS=0 \Rightarrow$  l'eau est saturée vis-à-vis du minéral considéré

Si  $PAI > K_s$ ,  $IS > 0 \Rightarrow$  l'eau est sursaturée vis-à-vis du minéral

considéré ; il y a précipitation du  
minéral considéré

Si  $PAI < K_S \Rightarrow IS < 0$  dans ce  
cas l'eau est sous-saturée et peut  
donc dissoudre l'espèce minérale  
considérée.

# Indice de déséquilibre

Dans le cas d'une dissolution incongruente, on parle d'indice de déséquilibre noté  $I$ .  $I$  entre deux phases minérales est définie

par 
$$I = \log \frac{Q}{K}$$

Avec  $K$  constante thermodynamique de l'équilibre

et  $Q =$  produit d'activité ionique des espèces. Les indices de déséquilibre des minéraux silicatés permettent de comprendre la cinétique des processus physico-chimiques des eaux souterraines

L'indice de déséquilibre calculé entre les minéraux primaires et les minéraux secondaires

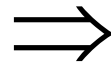


diagramme de stabilité est établi pour les systèmes  $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$  ;  $\text{K}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$  et  $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$  (diagramme de Korjinski).

## **II-4 Mécanisme d'acquisition des ions**

Les principaux mécanismes de mise en solution des ions sont : la dissolution et l'attaque chimique

La dissolution intervient à la

surface du sol et pendant le trajet en profondeur de l'eau. Les eaux peuvent aussi dissoudre les gaz aussi bien que les substances solides. Il existe des éléments insolubles tels que la silice ou les

silicates qui se laissent dissoudre en très faibles quantités. Le phénomène de la dissolution concerne le plus souvent les roches sédimentaires. Les éléments solubles connus sont : le calcaire, la dolomie, le gypse, les

chlorures de sodium – halite –  
calcite. On définit le produit de  
solubilité pour une substance  
donnée. A une  $T^\circ$  donnée pour  
une substance de formule  
générale, il a une limite de

solubilité au delà de laquelle,  
l'eau est composée de 2 phases :  
la solution et le soluté non  
dissous.

Il faut distinguer l'activité réelle  
[A+] de sa concentration efficace

c'est-à-dire de son activité ( $A_+$ ).

Elle est toujours égale à une fraction de la concentration

L'attaque chimique des minéraux

est un mécanisme qui met en jeu

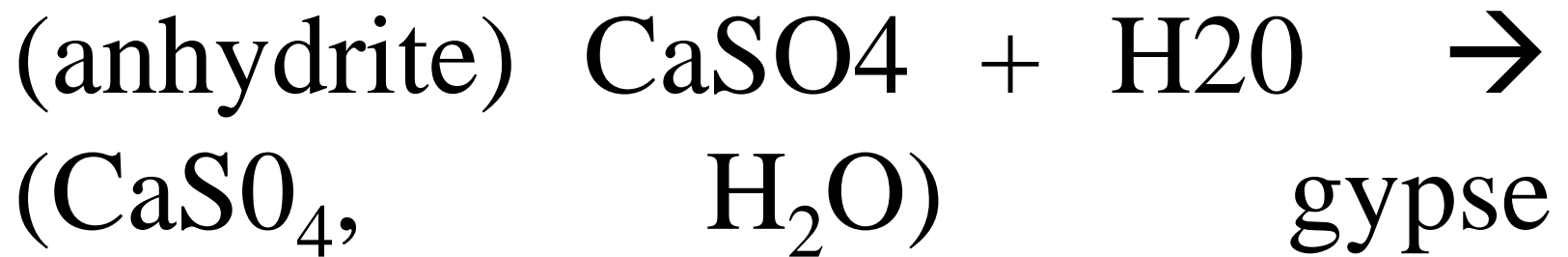
de nombreux processus tels que

l'hydratation, l'hydrolyse,  
l'oxydo-réduction

L'hydratation consiste en la  
pénétration de l'eau dans le  
système réticulaire des cristaux.

C'est la réaction initiale

de l'altération de nombreux  
minéraux



L'hydrolyse joue un rôle  
important en particulier pour

l'attaque des silicates. Mais elle ne peut en elle seule décomposer totalement un minéral car un équilibre tend à s'établir entre elle et les réactions inverses.

Pour qu'il y est hydrolyse il faut  
qu'il y ait soit une évacuation des  
produits hydrolysés soit un  
apport d'ions nouveaux.

L'élimination se fera par  
circulation d'eau au contact

d'éléments hydrolysés; un apport d'ion sera dû par exemple à la dissolution de l'acide carbonisé de l'eau.

**L'oxydo-réduction** : le phénomène d'oxydation

intéresse la zone d'infiltration  
entre la surface du sol et le toit de  
la nappe, là où coexistent l'eau et  
l'air.

Mais elle intervient dans la zone  
saturée et au delà.

L'oxydation intéresse les sulfures,  
les ions ferreux, les ions  
manganeux et la matière organique  
(minéraux ferromagnésiens :  
olivine –pyroxène, amphiboles).

Dans ce cas le  $\text{Fe}^{2+}$  (Fer ferreux) est transformé en  $\text{Fe}^{3+}$  (Fer ferrique) par perte d'électron. L'oxydation aboutit d'une part à la formation l'hématite, la serpentine

ou la limonite (olivine) et de l'acide sulfurique (pyrite) et d'autre part à la mise en solution des ions tels que  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{HPO}_4^{2-}$ ,  $\text{H}^+$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_2^-$  et  $\text{Fe}^{2+}$ .

La réaction de réduction intervient dans la chimie des eaux souterraines surtout les eaux des gisements de pétrole.

L'enfouissement des matières organiques crée un milieu

réducteur et si l'arrivée de l'air libre est insuffisante dans notre milieu, l'oxygène sera emprunte à des oxydes, sulfates, nitrates ou nitrites.

**CHAPITRE**

**III**

**POTABILITÉ DES EAUX  
NATURELLES**

Après les analyses chimiques, on peut contrôler la qualité de l'eau pour les différents types d'usage comme l'utilisation de l'eau de l'apiculture ou pour la consommation humaine.

Il existe des normes de potabilité pour les activités industrielles.

### **III-1-Potabilité des eaux destinées à l'agriculture**

Il existe plusieurs méthodes trois méthodes de contrôle de qualité

des eaux destinée à une activité agricole: la méthode du taux d'absorption du sodium (SAR);

la méthode de wilcox; et la méthode de Donneen. (*voir fichier word*).

### **III-1-1 Taux d'absorption du sodium**

Pour la méthode du taux d'absorption du sodium (SAR), il faut signaler que le  $\text{Na}^+$  joue un rôle négatif dans le sol, parce qu'il réagit avec

le sol en diminuant sa perméabilité et donc en freinant la circulation des eaux. Sa présence dans le sol augmente le volume des particules argileuse, ce qui fait obstruer le pore entre les particules.

Quand un sol est riche en  $\text{Na}^+$  et que son anion dominant est  $\text{CO}_3^{2-}$ , le sol est dit sol alcalin. Si un sol est riche en  $\text{Na}^+$  et  $\text{SO}_4^{2-}$ , ou en  $\text{Cl}^-$ , on parle de sol salé. Cependant, dans les deux cas, les végétaux supporteront moins un tel sol.

$$\text{SAR} = \frac{r\text{Na}^+}{\sqrt{\frac{r\text{Ca}^{2+} + r\text{Mg}^{2+}}{2}}}$$

Dans cette formule du SAR, les concentrations en  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  et  $\text{Mg}^{2+}$  sont exprimées en méq/l. Cette méthode permet d'obtenir un graphique à double entrée par rapport aux valeurs du SAR et à la conductivité de l'eau.

# Les valeurs du SAR permettent d'isoler les 4 classes d'eau du tableau ci-après.

Tab : Qualité de l'eau en agriculture en fonction du SAR

Classe	Valeur du SAR	Qualité de l'eau
S1	$< 10$	eau d'excellente qualité, à faible danger d'alcalinisation
S2	$10 < SAR < 18$	eau de bonne qualité, à danger d'alcalinisation négligeable.
S3	$18 < SAR < 26$	eau de qualité médiocre, à danger d'alcalinisation importante
S4	$> 26$	eau de qualité très mauvaise, à danger d'alcalinisation excessif.

“ De même, les valeurs de la conductivité donnent également lieu à 4 classes.

Classe	Conductivité	Qualité de l'eau
C1	$< 250$ s/cm	eau à faible salinité
C2	$250 < \text{s/cm} < 750$	eau à salinité moyenne
C3	$750 < \text{s/cm} < 2250$	eau à forte salinité
C4	$> 2250$ s/cm	eau à très forte salinité

L'interprétation de la méthode du SAR peut se faire de plusieurs manières:

- en comparant la minéralisation totale à la conductivité (Tableau ;
- en utilisant uniquement les valeurs du SAR (Tableau 7;

- en comparant les valeurs du SAR et conductivité (Tableau).

En effet, l'évolution de la minéralisation totale et du SAR par rapport à conductivité permet de déterminer les possibilités

d'utilisation d'une eau en  
agriculture.

Tableau. Possibilités d'utilisation  
d'une eau en fonction de la  
minéralisation totale et la  
conductivité (US Salinity  
Laboratory, 1955; in Soro, 1998)

Classe	Conductivité ( mho/cm)	Minéralisation totale (g/l)	Observations
C1	$0 < C < 250$	0,2	Les eaux de faible minéralisation peuvent être utilisées pour l'irrigation de la plupart des cultures sur la plupart des sols, sans crainte qu'un problème dû à la minéralisation des eaux se pose. Un lessivage du sol est nécessaire, mais celui-ci existe dans les conditions normales d'irrigation sauf dans le cas de sols à perméabilité extrêmement faible.
C2	$250 < C < 750$	0,2 à ,50	Les eaux de minéralisation moyenne peuvent être utilisées si le sol subit un lessivage modéré. Les plantes ayant une tolérance moyenne aux sels peuvent être irriguées sans contrôle particulier.

C3	$\leq$ $750 < C < 2\ 250$	0,5 à 1,5	<p>Les eaux salées ne peuvent être utilisées sur des sols insuffisamment drainés. L'évolution de la salinité doit cependant être contrôlée même si le drainage est insuffisant. Les eaux ne peuvent servir qu'à l'irrigation de plantes tolérantes aux sels.</p>
C4	$2\ 250 < C < 5\ 000$	1,5 à 3	<p>L'utilisation des eaux fortement minéralisées n'est pas souhaitable en agriculture. Cependant, elles peuvent être utilisées sous certaines conditions: sols très perméables, drainage suffisant, irrigation importante pour éviter un lessivage trop grand. Ces eaux ne peuvent convenir qu'à des plantes tolérant très bien le sel.</p>

# Possibilités d'utilisation d'une eau en fonction du SAR (Wilcox, 1958)

Classe	Valeur du SAR	Observations
S1	< 10	Ces eaux peuvent être utilisées à peu près sans danger sur la plupart des sols. Cependant, les plantes particulièrement sensibles au sodium, telles certaines espèces de fruits à noyau, arbres, avocats, peuvent dangereusement accumuler du sodium dans leurs feuilles.
S2	$10 < \text{SAR} < 18$	L'irrigation avec des eaux de ce type peut être un peu problématique sur des sols à texture fine, forte capacité d'échange d'ions (argileux), à moins qu'ils ne soient gypsifères. Ces eaux peuvent être utilisées sans problème sur des sols grossiers (sableux) ou organiques, à bonne perméabilité.

S3	$18 < \text{SAR} < 26$	L'utilisation de ces eaux est problématique sur la plupart des sols et nécessite une préparation spéciale des sols: bon drainage, bon lessivage, addition de matières organiques. Les risques d'amendements chimiques peuvent être nécessaires pour remplacer le sodium échangeable, sous réserve de ne pas être utilisé avec des eaux salées.
S4	$> 26$	Les eaux à fort taux d'absorption du sodium sont généralement déconseillées pour l'irrigation, sauf si l'eau est moyennement minéralisée, et sur des sols où la présence de Ca, l'addition de gypse ou d'autres amendements en rend l'utilisation possible.

# Aptitude des eaux à l'irrigation à partir de l'évolution de la conductivité par rapport au SAR (US, DA, Hand book n° 60, 1954)

Classe	Diagnostic
C1S1	Utilisable pour l'irrigation de la plupart des espèces cultivées
C1S2	Utilisable pour l'irrigation de la plupart des espèces cultivées, mais veiller au lessivage, difficile dans les sols peu perméables, et au drainage
C1S3	<ul style="list-style-type: none"><li>- Nécessité de sols bien préparés: bon drainage, fort lessivage, addition de matières organiques.</li><li>- Dans certains cas, l'eau d'irrigation peut dissoudre suffisamment le <math>\text{Ca}^{+2}</math> pour abaisser sa teneur relative en <math>\text{Na}^+</math> d'une façon appréciable.</li><li>- Dans les sols calcaires à pH élevé ou dans les sols non calcaires, la teneur relative en Na peut être améliorée par addition de gypse.</li></ul>
C1S4	<ul style="list-style-type: none"><li>- Difficilement utilisable dans les sols de faible perméabilité.</li><li>- Nécessité des sols bien préparés, bien drainés, fort lessivage, addition de matières organiques.</li><li>- Dans certains cas, l'eau d'irrigation peut dissoudre suffisamment le Ca pour abaisser sa teneur relative en Na d'une façon appréciable.</li><li>- Dans les sols calcaires à pH élevé ou dans les sols non calcaires, la teneur relative en Na peut être améliorée par addition de gypse.</li></ul>

C2S1 Eau convenant aux plantes présentant une légère tolérance au sel (les arbres fruitiers à noyau peuvent accumuler dangereusement le Na)

C2S2 Eau convenant aux plantes présentant une légère tolérance au sel , mais nécessite un sol grossier ou organique de bonne perméabilité.

C2S3 - Implique des plantes ayant une certaine tolérance au sel et des sols grossiers et bien préparés (bon drainage, bon lessivage, addition de matières organiques).  
- Il peut être bénéfique d'ajouter périodiquement du gypse au sol.

C2S4 - Ne convient généralement pas pour l'irrigation.  
- Dans les sols calcaires à pH élevé ou dans des sols non calcaires, la teneur relative en Na peut être améliorée par addition de gypse.

C3S1	Implique le choix d'espèces ayant une bonne tolérance au sel et un sol particulièrement bien aménagé (drainage adéquat, contrôle de l'évolution de la salinité).
C3S2	<ul style="list-style-type: none"><li>- Implique le choix d'espèces ayant une bonne tolérance au sel et des sols particulièrement perméables et drainables.</li><li>- A utiliser sur des sols grossiers ou organiques de bonne perméabilité, avec drainage adéquat, contrôle de l'évolution de la salinité.</li><li>- Il peut être bénéfique d'ajouter périodiquement du gypse au sol.</li></ul>
C3S3	Implique le choix d'espèces ayant une bonne tolérance au sel et des sols particulièrement perméables et drainables.
C3S4	Ne convient généralement pas pour l'irrigation.

C4S1 Ne convient pas à l'irrigation dans des conditions normales, mais peut être acceptable dans certains cas pour des espèces ayant une bonne tolérance au sel et des sols particulièrement bien drainés. .

C4S2 Ne convient pas à l'irrigation dans des conditions normales, mais peut être acceptable dans certains cas pour des espèces ayant une bonne tolérance au sel et des sols particulièrement bien drainés. .

C4S3 Ne convient généralement pas pour l'irrigation.

C4S4 Ne convient généralement pas pour l'irrigation.

## **III-1-2 Méthode de Wilcox**

Cette méthode est basée sur la concentration totale des sels dissous et le pourcentage de sodium par rapport aux autres sels dans l'eau. Mais l'auteur conseille de tenir compte de la

le bore étant un élément très dangereux et toxique pour les plantes.

$$\% \text{Na} = \frac{(r\text{Na}^+ + r\text{K}^+) \times 100}{r\text{Ca}^{2+} + r\text{Mg}^{2+} + r\text{Na}^+ + r\text{K}^+}$$

dans laquelle, les concentrations de Ca, Mg, Na, K sont en méq/l.

Wilcox préconise de tenir compte de la conductivité, c'est-à-dire de la salinité de l'eau, du danger d'alcalinisation des sols et des concentrations des éléments nocifs pour les plantes, notamment le bore.

En effet, les teneurs très élevées en sels, sodium et bore sont nuisibles aux plantes. Par exemple, **le bore** constitue l'un des éléments le plus dangereux dans les eaux destinées à l'agriculture, car une teneur élevée en bore

provoque des effets toxiques sur les plantes. Quant au sodium, sa combinaison avec les sols diminue leur perméabilité. Par exemple, les sols ayant une forte concentration en sodium et dont l'anion dominant est

$\text{CO}_3^{2-}$  sont des sols alcalins; alors que ceux qui sont riches en  $\text{Na}^+$  et dont les anions dominants sont  $\text{Cl}^-$  et  $\text{SO}_4^{2-}$  sont des sols salés. En général, les sols alcalins et salés, s'ils sont saturés en

Na<sup>+</sup> ne conviennent pas aux activités agricoles. Pour cette raison, Wilcox propose 5 classes d'eau pour l'agriculture en fonction des 3 éléments que sont: la conductivité, le Na<sup>+</sup> et le bore (Tableau 11).

# Tableau Classes d'eau de Wilcox pour l'agriculture en fonction de la conductivité, du Na<sup>+</sup> et du bore

Classe	% Na	Cond.	Bore (mg/l) pour les cultures		
			Tolérantes	semi-tolérantes	sensibles
C1	20	<250	<1	<0,67	<0,33
C2	20-40	200-750	1-2	0,67-1,33	0,33-0,67
C3	40-60	750-2000	2-3	1,33-2	0,67-1
C4	60-80	>3000	3-3,75	2-2,25	1-1,25
C5	>80	2000-3000	>3,75	3-2,50	>1,25

Ainsi, la qualité des eaux des 5 classes pour l'agriculture est donnée de la façon suivante:

- classe C1,  $Na < 20$ : eau de qualité excellente pour l'agriculture

- classe C2,  $20 < Na < 40$ : eau de bonne qualité pour l'agriculture

- classe C3,  $40 < Na < 60$ :  
eau de qualité acceptable  
pour l'agriculture
- classe C4,  $60 < Na < 80$ :  
eau de mauvaise qualité, ou  
douteuse
- classe C5,  $Na > 80$ :  
eau de très mauvaise qualité

Les 5 classes d'eau pour l'agriculture de Wilcox donnent lieu à diagramme (Figure ).

### **III-1-3 Méthode de Donneen**

La méthode de Donneen est basée sur 3 éléments: la salinité

- potentielle ou effective (SP), l'indice de perméabilité (IP) et la teneur en bore (substance toxique). La salinité potentielle de Doneen est calculée par la formule

$$SP = Cl + \frac{1}{2} SO_4^{2-}$$

# Elle divise les eaux d'irrigation en 3 classes en fonction de la nature du sol

## Classes d'eau d'irrigation en fonction de la salinité potentielle

Caractères du sol	Classes		
	I	II	III
sol à perméabilité faible	3	3-5	>5
sol à perméabilité moyen	5	5-10	>10
sol à perméabilité élevée	10	10-15	>15

Quant à l'indice de perméabilité de Donnéeen, son expression est:

$$IP = \frac{Na^+ + \sqrt{HCO_3^-}}{Na^+ + Mg^{2+} + Ca^{2+}} \times 100$$

Dans cette formule les teneurs des différents ions sont exprimées en méq/l. En 1961, Donneen propose un diagramme de classification des eaux d'irrigation en fonction de la salinité potentielle, de l'indice de perméabilité et de la concentration totale des ions en méq/l.

La valeur de l'indice de perméabilité est portée en abscisse sur le diagramme et la concentration totale des ions en ordonnée. Mais, la méthode n'a de sens que si la salinité potentielle calculée préalablement est supérieure à 3. La méthode donne 3 classes d'eau d'irrigation

- classe I : eau de bonne qualité
- classe II: eau de moyenne  
qualité
- classe III : eau de mauvaise  
qualité

*ARRET*

# **III-2 Potabilité des eaux de consommation humaine**

Les eaux destinées à la consommation humaine doivent obéir à des critères bactériologique, physique et chimique bien précis. Leur pH doit être proche de la neutralité afin d'éviter les effets nocifs sur le système digestif humain.

Par exemple, une eau acide peut provoquer des plaies et de l'ulcère dans les intestins des consommateurs. Elle doit être débarrassée de toutes sources de nuisances (bactéries, microbes, éléments toxiques) et sa couleur et son goût doivent être acceptables par les populations.

En outre, la présence de certains éléments chimiques en excès dans l'eau peut entraîner des effets indésirables, les risques sanitaires et des maladies hydriques. En bref, aucune eau de boisson ne doit présenter des dangers pour la santé humaine,

notamment elle ne doit pas favoriser les épidémies. Or, très souvent, les eaux naturelles du globe sont exposées à de nombreuses sources de pollution.

## **III-2-1 Pollution de l'eau par des substances biodégradables:**

Les eaux de surface et les eaux souterraines reçoivent des produits polluants qui trouvent leur origine dans les activités humaines : **agricoles, industrielles et domestiques.**

Parmi ces substances figure la matière organique dépourvue de toxicité propre et les bactéries des cours d'eau peuvent la dégrader rapidement. Mais, **la matière organique** qu'on qualifie de **biodégradable** constitue une pollution quand elle est présente dans l'eau.

Par exemple, une rivière reçoit les rejets d'une laiterie, rejets constitués du "petit-lait", ou fraction non utilisée du lait entier dans la fabrication du fromage. Ces rejets étant riches en matières organiques, l'évolution de la concentration en matière organique de l'eau,

le long de la rivière se fera de la  
manière suivante:

- la teneur augmente  
instantanément au niveau de  
l'égout, traduisant l'arrivée  
massive de matière organique  
dans la rivière;

- elle diminue après un parcours  
de quelques kilomètres alors

que le débit de cette rivière n'a pas augmenté;

- la matière organique a donc tendance à disparaître spontanément dans un cours d'eau par **auto - épuration** qui résulte de l'activité de très nombreuses bactéries vivant en pleine eau ou sur des supports

comme le fond, des cailloux ou des herbes aquatiques ces bactéries digèrent la matière organique grâce à des enzymes digestives et absorbent les nutriments qui en résultent. La pollution a donc tendance à disparaître spontanément.

Les variations de la teneur en oxygène le long du même cours d'eau sont spectaculaires. On note une baisse importante et rapide de la teneur en oxygène après la sortie de l'égout, suivie d'une remontée lente, à partir de quelques kilomètres.

La diminution de l'oxygène dissous dans l'eau s'explique par la respiration importante des bactéries consommatrices de matière organique, qui prolifèrent en présence d'une nourriture abondante. La respiration de ces bactéries utilise d'importante

quantité d'oxygène dont le taux diminue dans l'eau quand il y a trop de bactéries.

**Demande biologique en oxygène.** On peut caractériser le degré de pollution d'une eau par la quantité d'oxygène nécessaire aux bactéries pour réaliser l'épuration totale:

**c'est la DBO ou demande  
biologique en oxygène.**

Cette grandeur est habituellement déterminée en mesurant la teneur en oxygène d'une eau immédiatement après son prélèvement et cinq jours plus tard après avoir séjourné à l'obscurité dans un récipient fermé hermétiquement.

La différence est due à l'activité des bactéries utilisant les matières organiques.

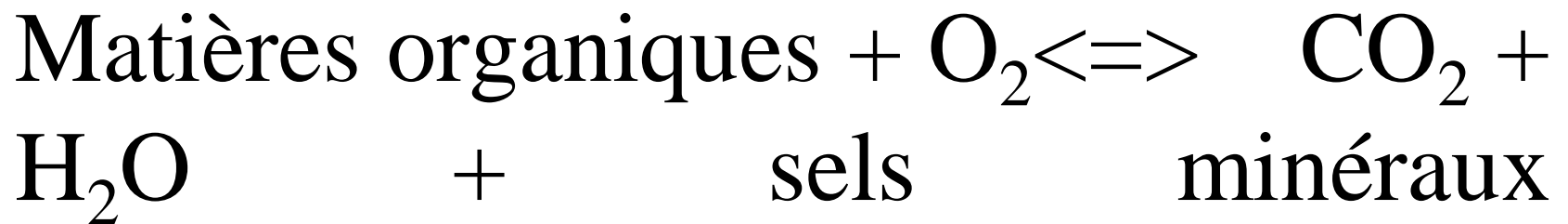
A la source de pollution, la consommation excessive d'oxygène rend l'eau impropre à la respiration de la plupart des animaux aquatiques. Seuls quelques animaux adaptés à des teneurs en oxygène très faibles

survivent et ont tendance à proliférer. Les herbes aquatiques disparaissent aussi au profit de certaines algues comme les cyanophycées (ou algues bleues) bien adaptées aux eaux polluées. Plus loin, lorsque la matière organique disparaît,

le taux d'oxygène remonte progressivement grâce aux échanges gazeux entre l'eau et l'atmosphère d'une part et à la photosynthèse des plantes aquatiques d'autre part.

**Auto - épuration et sels minéraux** L'activité des bactéries modifie également le taux des sels minéraux dissous dans l'eau. Près de l'égout, la quantité de sels minéraux diminue à cause de la prolifération des bactéries qui les consomment pour leur propre croissance.

Plus loin, leur teneur augmente au contraire fortement du fait de la minéralisation des matières organiques par les bactéries



Les substances organiques azotées passent au cours de leur

dégradation par les étapes successives suivantes : sels ammoniacés ( $\text{NH}_4^+$ ), nitrites ( $\text{NO}_2^-$ ), puis nitrates ( $\text{NO}_3^-$ ). Les sels minéraux produits, et en particulier les nitrates, servent eux-mêmes de nourriture minérale aux végétations aquatiques qui ont ainsi tendance

à proliférer et à faire diminuer la teneur en sels. Par conséquent, plus ces végétaux abondent dans l'eau, plus la teneur en sels minéraux de celle-ci diminue.

**Eutrophisation.** Les problèmes de pollution les plus graves apparaissent lorsque le rejet

de matière organique est trop important par rapport aux possibilités d'auto-épuration de la rivière, ou qu'ils se répètent et que la pollution devient elle-même répétitive. Dans ces cas, l'oxygénation de l'eau est très faible et les bactéries elles-mêmes ne peuvent plus respirer

: l'auto - épuration devient très lente, la rivière est devenue alors un égout nauséabonde. On dit qu'il ya: **eutrophisation qui est la mort de l'eau, ou son asphyxie.**

## **III-2-2 Pollutions par des substances non biodégradables**

Les substances non biodégradables ne subissent pas l'action épuratrice des bactéries car elles sont insensibles à leurs enzymes digestives, on dit qu'elles sont **non dégradables**.

**Cas de l'amiante.** Le domaine d'utilisation de l'amiante est vaste : grâce à ses qualités exceptionnelles d'incombustibilité, d'isolation électrique, de résistance aux hautes températures, aux substances chimiques agressives, aux micro-organismes, à l'usure,

plus de 75 % de l'amiante sont utilisés dans les industries de bâtiment sous différentes formes: toitures, conduites d'eau, cloisons, pare-feu, dalles-amiante, etc... Le flochage mou de l'amiante est très utilisé comme isolant phonique et matériau anti-feu.

On en trouve dans les parkings,  
dans les tunnels du métro et dans  
bien d'autres lieux publics.  
Malheureusement, l'amiante est un  
polluant. Les maladies  
consécutives à l'inhalation  
d'amiante sont:  
- l'asbestose et certains cancers  
spécifiques de l'amiante;

-

les autres cancers asbestosiques  
(cancers broncho-pulmonaires,  
cancers de larynx, du tube digestif)  
peuvent avoir aussi d'autres  
origines.

L'asbestose est une pneumoconiose  
comme la sidérose due à  
l'inhalation de la poussière de fer.

Sous le nom d'amiante, on regroupe un certain nombre de minéraux silicatés ayant une morphologie fibreuse. Selon leur origine on les classe en deux groupes :

- les serpentines (chrysotile ou amiante blanc);
- les amphiboles (amiante bleue).

**Cas des nitrates.** Les nitrates sont utilisés comme engrais par l'agriculture moderne. Ces ions très solubles sont entraînés par l'eau de pluie jusque dans les nappes et cours d'eau. On les retrouve dans l'eau distribuée aux consommateurs.

Les nitrates sont à craindre, car même à fortes doses dans l'eau, ils sont imperceptibles ou tolérés par les populations. Or, dans le tube digestif humain, **les nitrates** ont la faculté de se transformer **en nitrites**.

Les nitrites , en présence de **l'hémoglobine du sang** donnent naissance à la **méthémoglobine**, qui est une **hémoglobine très dangereuse**, parce qu'elle est incapable de fixer l'oxygène et donc de le véhiculer à travers les tissus. Par conséquent, l'organisme

humain se trouve privé d'oxygène et exposé à de graves maladies: **cyanose et troubles mentaux** dûs au manque d'oxygène dans le cerveau. Les nitrates peuvent également donner, dans le corps humain, un composé assez dangereux comme la nitrosamine très **cancérogène**.

Mais, c'est surtout au niveau des  
tous petits que les risques liés aux  
nitrates sont à redouter le plus. En  
effet, chez un nourrisson alimenté  
à partir du lait reconstitué, l'action  
de la **méthémoglobine** est très  
sensible assez rapidement: les  
symptômes de la méthémoglobine  
apparaîtront dès que les

concentrations en nitrates de l'eau dépassent **50 mg/l**. Chez une femme enceinte, ou un nouveau-né, la **méthémoglobine** asphyxie le bébé en le privant d'oxygène, provoquant le **“syndrome des bébés bleus”**. Seuls des végétaux aquatiques abondants peuvent réduire leur taux.

**Cas des pesticides.** Les pesticides “médicaments pour les cultures malades, arrivent également dans les cours d’eau. Fixés par les végétaux aquatiques, on les retrouve le long des chaînes alimentaires, en quantités de plus en plus concentrées à mesure que l’on va vers les consommateurs

d'ordre supérieur, car les organismes les assimilent et ne s'en débarrassent que difficilement : il y a accumulation. L'exemple de la chaîne suivante est édifiante: cormoran 1,5 mg/kg; poissons prédateurs 0,3 mg/kg; petits

poissons	0,05	mg/kg;
zooplancton	0,02	mg/kg; et
phytoplancton	0,001	mg/kg.

## **Composé organohalogéné**

On appelle composé organohalogéné, toute molécule carbonée renfermant les halogènes (chlore et fluor).

On appelle composé organohalogéné, toute molécule carbonée renfermant les halogènes (chlore et fluor). Ces composés sont obtenus par réaction d'addition du chlore ou du fluor sur des hydrocarbures

(aliphatiques, aromatiques, ou hétérocycliques). Les principaux composés organohalogénés sont :

- DDT (insecticide organochloré : dichloro-diphényltri  
chlométhane)

- BPC (agent plastifiant : Biphényles polychloré) autres appellations : arochlor, phénochor, chlopen)

- PCV (matières plastiques : polychlorovinyles)
- Fréon ou forane (Hydrocarbure aliphatique chlorofluoré)
- HCH (hexachlorocyclohexane ou lindane, insecticide le plus puissant). Dérivés : aldrine, dieldrine, heptachlore, chlordane.
- et enfin, les gaz.

**Cas des composés  
organochlorés.** Par ses  
nombreuses activités, c'est  
l'homme qui pollue les eaux  
naturelles.

Les réserves de celles-ci ne sont pourtant pas infinies de sorte que l'humanité commence à prendre conscience de leurs limites.

**Insecticides, plastifiants, matières plastiques, etc.,**

les composés organochlorés sont  
devenus une préoccupation  
majeure pour les défenseurs de  
l'environnement.

Pourtant, nul ne nie les avantages  
tirés, au début de leur utilisation,

de l'emploi des pesticides pour l'agriculture et la protection de la santé humaine. Mais, leur usage immodéré, la synthèse de composés de plus en plus actifs et de plus en plus stables chimiquement font que le remède devient vite pire que le mal.

Maintenant, il faut arriver à déterminer les processus par lesquels les **produits organochlorés** exercent leur action néfaste, et surtout les doses toxiques et les limites tolérables, afin d'éviter les condamnations en bloc et de proposer des solutions de remplacement.

**Cas des métaux lourds.** Dans les sociétés industrielles avancées, les équilibres géochimiques sont perturbés. Les métaux s'accumulent, ou migrent ; ceux qui sont toxiques posent un problème fondamental dans l'environnement.

(grandes catastrophes causés par le mercure : **au Japon, au Pakistan, en Irak, en Suède, au Canada et aux USA.**) Plus de 4 000 habitants du Japon et de l'Irak ont été condamnés à la mort ou à une maladie mentale irréversible.

Les métaux toxiques cheminent depuis les cycles géochimiques jusqu'aux cycles biologiques, puis ils s'accumulent dans la matière vivante des organismes supérieurs. Les métaux lourds comme: **le mercure, le cadmium et certains déchets radioactifs,**

suivent la même évolution le long des chaînes alimentaires, devenant plus dangereux à chaque niveau trophique. Seule, l'incorporation dans des vases permet de se débarrasser provisoirement de ces molécules ou ions encombrants. Le plus sage serait évidemment d'en

éviter l'usage maximum et dans les cas où leur usage s'avérerait indispensable, de les recycler dans la mesure du possible. Les métaux sont facilement mobilisables et sont très répandus sur la terre. Les plus abondants ont un nombre atome inférieur à 40.

Très peu de métaux sont disponibles finalement. A part le **sodium** (**Na<sup>+</sup>**) et le **potassium** (**K<sup>+</sup>**) dont le rôle est très important, seulement 10 autres métaux entrent dans les principales réactions cellulaires. Ces métaux agissent sur les sites actifs des enzymes ou facilitent le

déroulement de l'activité enzymatique. Les **métallo-enzymes** catalysent les réactions de type: oxydo-réduction, d'hydratation et de déshydratation, d'hydrolyse. Selon leur abondance et leur importance dans les métallo-enzymes, les métaux se classent ainsi :

**Fe > Mg > Mn > Ca > Zn > Cu >  
Co > Mo > V > Cd.**

La deuxième classification possible

les divise en trois groupes :

- les métaux légers : **Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>,**

cations mobiles des solutions

aqueuses ;

- les métaux de transition :

rôle essentiel dans la catalyse enzymatique : **Fe, Co, Cu, Mo,** etc...

- les métaux lourds et les métalloïdes : **Hg, Pt, Au, Pd, Sn, Be, As, Se, Te,** etc... qui peuvent à l'état de traces être nécessaires à la cellule, mais qui sont toxiques même à faible concentration.

C'est ce dernier groupe qui est étudié du point de vue déplacement, métabolisme, toxicité des métaux et des métalloïdes dans l'eau. D'autres éléments sont également à surveiller. En effet, des **agents chélatants**, fabriqués par l'homme, tels que les **phosphates**

**et l'acide nitrilotriacétique (NTA) des détergents** peuvent se trouver à des fortes concentrations dans l'eau que nous consommons. Ces **chélatants** sont capables de dissoudre les éléments toxiques insolubles dans l'eau et rendre celle-ci dangereuse.

Par exemple, les **lanthanides** très **toxiques** forment des complexes avec les phosphates ou avec du **NTA**.

**Cas de la dureté totale.** La dureté totale fournie par le titre hydrotimétrique total (THT en degré français °F) résulte des interactions multiples entre

les ions métalliques bivalents  
( $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ )  
ou trivalents:  $\text{Al}^{3+}$ , auxquelles

peuvent s'adjoindre  
secondairement les anions  
comme:  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  
 $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{OH}^-$  et  $\text{CO}_3^{2-}$ . En  
proportions anormalement  
élevées, ces ions réagissent avec  
le savon dans l'eau et

donnent des précipités qui empêchent la formation des mousses: on dit que l'eau est excessivement dure. Les ions  $\text{Ca}^{2+}$  et  $\text{Mg}^{2+}$  principaux agents de la dureté sont les premiers responsables de ce phénomène qui est à la base de la désaffection de certains points par les populations.

**Cas de l'ammoniac.** La norme de l'ammoniac est de **0,003 méq/l.** Logiquement, tout point d'eau dont la teneur en cet élément est supérieure à cette limite est impropre pour la consommation. Car, l'ammoniac favorise la croissance des bactéries nitrifiantes, les

quantités de matières en suspension et le taux des matières organiques. Son abondance dans l'eau se traduit par une modification de la couleur de l'eau. Dans l'eau, il a la faculté de se combiner au chlore (mono) et à la dichloramine donnant à l'eau un goût désagréable.

En Côte d'Ivoire, ce phénomène expliquerait le refus des populations de consommer l'eau de certains forages les plus riches en chlorures (**Norme des chlorures : 200 mg/l**). Les eaux amères de la ville de Divo appartiendraient à ce cas.

**Cas du fer et du manganèse.** La norme du fer va de **0,1 à 3 méq/l** et celle de manganèse est: **0,05 méq/l**. Le fer n'est pas un élément dangereux dans l'eau, mais en quantités anormales, il pose des problèmes d'ordre esthétique et de goût métallique de l'eau;

en particulier, oxydé, le fer donne la couleur rouille aux installations métalliques, ce qui rebute les populations. Le fer et le manganèse ne peuvent exister dans l'eau que sous une forme bivalente. En conséquence, les eaux qui en sont chargées présenteront une teneur en oxygène dissous assez faible,

voire nulle et une concentration en  $\text{CO}_2$  élevée. En effet, le fer et le manganèse ne sont stables, en présence de l'oxygène dissous, que seulement sous la forme  $\text{Fe}^{3+}$  et  $\text{Mn}^{2+}$ . De ce fait, ils ont tendance à précipiter sous cette forme.

Toutefois, dans des conditions anaérobies, le fer ( $\text{Fe}^{2+}$ ) et le manganèse ( $\text{Mn}^{2+}$ ) peuvent rester stables, ce qui est à l'origine de leurs teneurs souvent élevées dans certaines eaux naturelles. En outre, le fer et le manganèse se combinent fréquemment à d'autres substances

et d'autres composés chimiques pour donner des complexes minéraux organiques divers comme:  $\text{Fe}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ,  $\text{Mn}(\text{OH})_2$  et  $\text{Mn}(\text{OH})_4$ . La stabilité de ceux-ci dépendra des conditions du pH et du potentiel d'oxydo-réduction (eh) de l'eau.

**Cas de l'iode.** L'iode est le principal responsable de l'endémie goîtreuse à l'Ouest de la Côte d'Ivoire: régions de **Biankouma, Santa, Danané, etc.** Le goître est une maladie qui provoque le gonflement anormal de la glande thyroïdale à la base du cou de l'homme.

Et cette maladie provient de la déficience de l'iode dans l'eau de boisson. C'est une maladie qui n'est pas mortelle, mais qui pose de sérieux problème esthétique: problème de beauté, accentue la laideur, etc. Elle affaiblit le sujet et pèse sur son insertion sociale (difficulté de mariage, isolement, etc.)

C'est une malformation physique qui handicape les personnes atteintes. Pour corriger la déficience de l'iode dans l'eau, ces populations devraient consommer les poissons de mer riches en iode. C'est pourquoi, les peuples côtiers ne connaissent pas de goître.

Paradoxalement, dans la plupart des régions atteintes, les populations ont pour totem le poisson

**Cas du fluor.** Le fluor existe dans l'eau sous forme de **fluorine, chrysotile et d'apatite de fluor.** L'eau fluorée est bénéfique pour l'homme si la teneur en fluor reste inférieure à

1,2 mg/l. Dans ce cas, le fluor contribue à renforcer l'émail des dents et à réduire les risques de caries dentaires. En général, 1 mg/l de fluor dans une eau de boisson est favorable à la santé des dents et provoque moins de carie dentaire, des cavités plus petites et une dégradation plus lente

Mais, dès que la concentration du fluor dans l'eau devient importante (dès 1,5 mg.l), l'eau devient dangereuse car elle favorise une maladie appelée la **fluorure dentaire**. Les concentrations supérieures à 5 mg/l peuvent même engendrer des phénomènes de

**piqûres d'émail dentaire et provoquer la perte massive des dents. Chez les enfants, le fluor absorbé à fortes doses peut provoquer la fluorose endémique chronique dont les symptômes sont: l'apparition sur les dents des enfants des tâches de couleur jaune, brunâtre ou noirâtre.**

. Le fluor peut aussi être un facteur important de **l'ostéoporose**, trouble courant chez les femmes après l'âge de la ménopause. Enfin, **la norme du fluor est fixée à 1 mg/l**, parce qu'il a été constaté que des cas de déficiences de l'audition sont plus fréquents chez les enfants scolarisés

dans les régions où l'eau consommée contient plus de 1 mg/l de fluor que chez ceux vivant dans les régions dont les eaux sont sans fluor.

## **Pollution par les métaux**

Les métaux les plus toxiques

**(mercure, étain, arsenic etc...)**  
sont ceux qui peuvent former des  
complexes organo-métalliques  
stables dans l'eau (**alkyl-métaux**  
**poison pour le système nerveux**  
**central des organismes**  
**supérieurs)** capables de  
s'accumuler dans la matière  
vivante.

Les **bactéries** peuvent fabriquer le **méthylmercure** à partir de l'ion mercure en milieux aqueux. Ainsi, les éléments toxiques circulent naturellement dans l'atmosphère par la voie du cycle biogéochimique. Les activités humaines font naître des nouvelles sources d'éléments toxiques.

Ceux-ci, sortis des géocycles sont disponibles pour les cycles biologiques et pénètrent dans les chaînes alimentaires grâce à l'intervention des micro-organismes. Les micro-organismes sont classés en trois groupes :  
- les aérobies : qui dégradent les composés par oxydation ;

- les anaérobies : qui opèrent par réduction
- et les anaérobies facultatifs : qui agissent à la fois par oxydation et réduction.

Dans chaque cas, les organismes hydrolysent, déshydratent, hydratent les composés. Les métaux toxiques (**cobalt**)

s'incorporent à la vitamine B12 qui les transporte le long de la chaîne alimentaire jusqu'aux organismes supérieurs et jusqu'à l'homme.

### **III-2-3 Pollution par des microbes: maladies hydriques et épidémies.**

Le manque et la mauvaise qualité de l'eau de consommation sont des phénomènes

graves et inquiétants, vis-à-vis de l'efficacité des actions de développement dans bon nombre de pays en voie de développement. La pénurie et la mauvaise qualité de l'eau sont les causes principales des maladies et du taux de morbidité élevé dans le Tiers-monde

« Une maladie d'origine hydrique est définie comme toute maladie de nature infectieuse ou d'origine physico-chimique causée, ou présumément causée par : ingestion d'eau, contact avec l'eau ou inhalation de vapeurs ou de gouttelettes d'eau »

L'OMS estime que 80% des maladies du globe sont liées à l'eau. Les maladies hydriques ainsi recensées sont de quatre types :

- les maladies provenant des microbes qui pénètrent dans l'homme en même temps que l'eau de boisson: fièvre typhoïde, gastro-entérite ou choléra etc.

- les maladies facilement transmissibles à la suite d'une pénurie chronique de l'eau ou de mauvaise qualité: maladies diarrhéiques, dysenteries, goîtres
- les maladies provenant des parasites habitant dans l'eau et qui s'introduisent sous la peau :schistosomiase

(transmise par un mollusque aquatique), draconculose (transmise par le ver de Guinée), bilharziose (transmise par la bilharzie, vers trématode, parasite dans le système veineux de l'homme), etc.

- enfin, les maladies dont les vecteurs se reproduisent dans l'eau

: paludisme (dont la recrudescence est liée à la prolifération des moustiques), onchocercose (transmise par la similie), etc.

**organismes unicellulaires**

**virus, bactéries (toxines bactériennes), algues, microchampignons ainsi que de nombreux** constituent des

germes pathogènes tout comme les spores de bacilles du charbon dont la présence dans l'eau constitue une menace pour l'homme et les animaux. Environ **130 sortes de virus** capables de provoquer des infections chez l'homme sont excrétés dans les selles des sujets infectés.

Ces virus dénommés **virus entériques** ont un niveau d'excrétion pouvant atteindre **10<sup>11</sup>** **particules infectieuses** par gramme de selles. des méthodes sensibles, fiables et peu coûteuses de détection comprennent

deux étapes essentielles : la concentration préalable des virus et l'identification des espèces virales. De nombreuses espèces de virus sont présentes dans les milieux hydriques, et beaucoup sont pathogènes pour l'homme :

virus des gastro-entérites :

- Rotavirus, Calicivirus,
- Coronavirus, Virus de Norwalk
- virus des hépatites A et E
- Cocksackievirus A et B et Echovirus, responsables aussi de méningites
- Adénovirus provoquant diarrhées et pharyngo-conjonctivites.

Les **bactériophages**, **virus**  
**infectant** les **bactéries** sont  
également importants dans la  
pollution. Certains d'entre eux,  
comme les **Rotavirus humains**  
chez les jeunes enfants, sont à  
l'origine d'une **morbilité**  
**importante**

# **III-3 Eau de qualité exceptionnelle: Eaux minérale et thermo minérale.**

Par rapport aux normes internationales, les eaux potables sont classées en plusieurs catégories en fonction de leurs concentrations en sels, de leur pH et de leur couleur. On appelle:

- **eau potable:** une eau de bonne qualité chimique et bactériologique ne présentant aucun danger pour les consommateurs; et dont la composition obéit aux normes établies.

- **eau de table:** une eau potable qui ne présente a priori aucune qualité d'eau minérale,

mais qui est mise en bouteille et  
vendue comme les eaux  
minérales.

- **eau minérale:** une eau de  
qualité exceptionnelle présentant  
des concentrations  
particulièrement intéressantes en  
certains sels de sorte que sa  
consommation peut palier l'achat

de certains minéraux  
pharmaceutiques par ordonnance.

- **Eau thermale:** une eau dont la  
température est très élevée, eau  
chaude, mais dont les  
concentrations en sels non rien  
d'exceptionnel;

- **Eau thermo minérale:** une eau  
présentant des qualités à la fois par

rapport aux sels et à la température; les concentrations en sels sont très élevées ainsi que la température; il s'agit d'une eau chaude très minéralisée qui a souvent un grand intérêt dans le traitement de certaines maladies cutanées: c'est une eau à grande vertu thérapeutique.

# Tableau Composition chimique

Ions majeurs	Volvic	Contrexeville	Evian	Sidi Ali Maroc	Sidi Harazem	Awa
Ca	9,9	486	78	22	70	56,7
Mg	6,1	84	24	7	40	2,7
Na	9,4	9,1	5	27	-	21,5
K	5,7	3,2	1	3,4	8	4,5
HCO3	65,3	403	357	98	335	205,0
Cl	8,4	8,6	4,5	19	-	8,75
SO4	6,9	1 187	10	32	20	7,4
NO3	6,3	-	3,8	5	-	0,0

# **III-2 -Potabilité des eaux de consommation humaine (fichier word)**

# CHAP IV EVOLUTION DU SYSTÈME CALCO-CARBONIQUE DANS L'EAU

## Introduction

Le réservoir calco-carbonique bien que plus petit que le système silicaté est important dans le cycle géochimique.

Le système calco-carbonique évolue en fonction du concept d'ouverture et de fermeture du système.

## Systeme fermé

- Lorsque la phase gazeuse est insuffisante pour imposer sa signature au CITD (carbone inorganique total dissous), c'est-à-dire considéré comme un réservoir fini, le système est fermé vis-à-vis du CO<sub>2</sub>.
- Dans ce cas, le CITD reste constant quel que soit le pH et il n'y a pas d'échange de matière entre le liquide et le gaz.

- Deux paramètres vont influencer la répartition des espèces carbonées en solution, ce sont le pH et la température. La teneur en carbone inorganique total dissous  $C_t$  est égale :











## Systeme ouvert

Ici la phase gazeuse peut être considérée comme un réservoir infini devant la phase liquide; le système est ouvert vis-à-vis du carbone.

C'est la pression partielle de  $\text{CO}_2$  qui régit la répartition des espèces carbonées en solution.

Le CITD n'est plus constant et à l'équilibre la pression partielle de la phase gazeuse est identique à la pression de  $\text{PCO}_2$  équilibrant dans la phase liquide.

On peut retenir que:

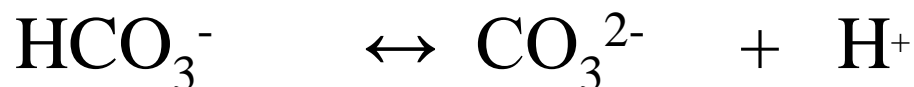
$$a(\text{HCO}_3^-) = K_0 K_1 \frac{\text{PCO}_2}{(\text{H}^+)}$$
$$a(\text{CO}_3^{2-}) = K_0 K_1 K_2 \frac{\text{PCO}_2}{(\text{H}^+)^2}$$

En tenant compte de l'équation de mise en solution du CO<sub>2</sub>, il est possible donc d'écrire :



$$(\text{H}_2\text{CO}_3) = K_0 \text{pCO}_2$$

D'après les équations de dissociation de l'acide carbonique et du bicarbonate



Comme le montre ces différentes équations, trois paramètres vont gouverner l'évolution des espèces carbonatées en solution. Ce sont le pH, la température et la  $p\text{CO}_2$  de la phase gazeuse.

Sous  $p\text{CO}_2$  d'environ  $10^{3,5}$  atm et à  $25^\circ\text{C}$ , le CITD peut être assimilé à :

- $\text{H}_2\text{CO}_3$  pour les milieux acides,  $\text{pH} < 5,5$  ;
- $\text{H}_2\text{CO}_3 + \text{HCO}_3^-$  pour des pH entre 5,5 et 8,34 ;
- $\text{HCO}_3^- + \text{CO}_3^{2-}$  pour des pH plus élevés.

Le CITD peut être assimilé à l'alcalinité dans les eaux naturelles

## 1-1 Principales réactions et leurs constantes d'équilibre

Le système calco-carbonique est triphasique (phase solide, phase liquide, phase gazeuse) et représente le principal réservoir de carbone. Il se définit par le système suivant : CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O-CaCO<sub>3</sub>.

La mise en solution peut s'écrire :



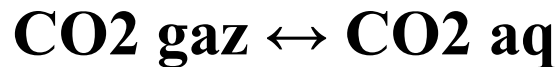
Où la solution acquiert un CITD repartit entre les différentes espèces carbonées présentes : H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>, CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>.

Plusieurs réactions permettent de définir le système calco-carbonique.

## Phase gazeuse

Pour la phase gazeuse on distingue deux équations :

- dissolution du gaz carbonique de l'atmosphère en contact avec l'eau



- hydratation d'une partie du CO2 aqueux en acide carbonique



Ko étant la constante d'équilibre de cette relation

Log Ko = -1,5 à 25°C

## Phase liquide

Ici trois équilibres règlent les réactions :

- l'acide carbonique ( $\text{H}_2\text{CO}_3$ ) subit une ionisation en  $\text{H}^+$  et  $\text{HCO}_3^-$  suivant la réaction



$K_1$  étant la constante d'équilibre de cette relation;  $\log K_1 = -6,4$  à  $25^\circ\text{C}$

- l'ion bicarbonate ( $\text{HCO}_3^-$ ) se divise à son tour pour donner les ions  $\text{H}^+$  et  $\text{CO}_3^{2-}$



$K_2$  étant la constante d'équilibre de cette relation;  $\log K_2 = -10,3$  à  $25^\circ\text{C}$

-les protons de  $H^+$  issus de la dissociation du bicarbonate  $HCO_3^-$  vont entraîner l'ionisation de l'eau.



$K_e$  étant la constante d'équilibre de cette relation  
 $\log K_e = -14$  à  $25^\circ C$

## Phase solide

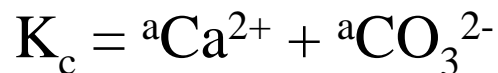
Il se produit diverses réactions de dissolution des roches carbonatées ou sulfatées et l'apparition de carbonates de néoformation

**MeCO<sub>3</sub> = Me<sup>2+</sup> + CO<sub>3</sub><sup>(2-)</sup>** avec Me = cation bivalent

- dans le cas de la calcite, il se produit une dissolution à l'interface eau-solide :

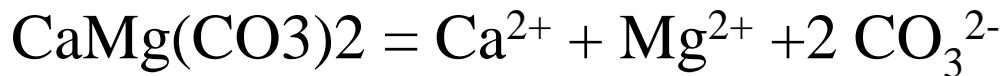


K<sub>c</sub> étant la constante d'équilibre de cette relation; logK<sub>c</sub> = -8,5 à 25°C



K<sub>c</sub> = constante de dissociation de la calcite

- dans le cas de la dolomite ; il se produit une dissolution de la dolomite



$K_d$  étant la constante d'équilibre de cette relation,  $\log K_d = -17$

à 25 °C

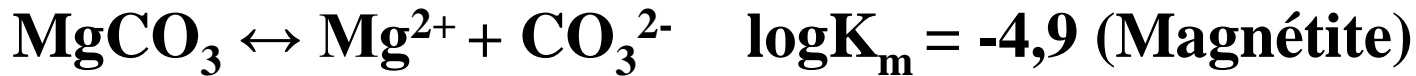


$K_d$  est la constante de dissociation de la dolomite.

L'ensemble de ces huit équations ainsi que les variables chimiques et la réaction d'électro-neutralité ( $\sum^+ = \sum^-$ ) de l'eau donne 9 équations à 10 inconnues ( tableau ci-dessous) dont les constantes d'équilibre sont estimées par la relation de **Bakalowicz** (1989)

### Autres équilibres

Dans la nature d'autres composés peuvent également se former et donner lieu à d'autres types de réactions d'équilibres : c'est le cas des composés sulfatés.



L'utilisation optimum du système calco-carbonique nécessite que l'on tienne compte de deux corrections : celle liée à la température et celle due à la force ionique de chaque point d'eau et donc au coefficient d'activité de chaque ion.

**Tableau 1 : principaux équilibres du système calco-carbonique dans les eaux souterraines et expressions de leurs constantes.**

(1) $\text{CO}_{2\text{gaz}} \leftrightarrow \text{CO}_{2\text{aq}}$	$K_0 = m\text{CO}_2 / p\text{CO}_2$
(2) $\text{CO}_{2\text{aq}} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{HCO}_3^- + \text{H}^+$	$K_1 = (\text{HCO}_3^-) (\text{H}^+) / (\text{CO}_{2\text{aq}})$
(3) $\text{HCO}_3^- \leftrightarrow \text{CO}_3^{2-} + \text{H}^+$	$K_2 = (\text{CO}_3^{2-}) (\text{H}^+) / (\text{HCO}_3^-)$
(4) $\text{MeHCO}_3^+ \leftrightarrow \text{Me}^{2+} + \text{HCO}_3^-$ ( $\text{MeHCO}^+$ )	$K_3 = (\text{HCO}_3^-)(\text{Me}^{2+}) /$
(5) $\text{MeCO}_3^0 \leftrightarrow \text{Me}^{2+} + \text{CO}_3^{2-}$ ( $\text{MeCO}_3^0$ )	$K_4 = (\text{CO}_3^{2-})(\text{Me}^{2+}) /$
(6) $\text{SO}_4^{2-} + \text{Me}^{2+} \leftrightarrow \text{MeSO}_4^0$ ( $\text{Me}^{2+})(\text{SO}_4^{2-})$ )	$K_5 = (\text{MeSO}_4^{2-}) /$
(7) $\text{MeCO}_3 \leftrightarrow \text{Me}^{2+} + \text{CO}_3^{2-}$ ( $\text{MeCO}_3$ )	$K_6 = (\text{Me}^{2+})(\text{CO}_3^{2-}) /$
(8) $\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{OH}^-$	$K_e = (\text{H}^+)(\text{OH}^-) / (\text{H}_2\text{O})$
(9) $2m\text{CO}_3^{2-} + m\text{HCO}_3^- + m\text{OH}^- + 2m\text{SO}_4^{2-} = 2m\text{Me}^{2+} + m\text{MeHCO}^+ + m\text{H}^+$	

## Correction liée à la température

Les valeurs numériques des constantes d'équilibre sont généralement calculées pour une température constante donnée (25°C). Or, en réalité les différents points n'ont pas une température commune fixe, mais des températures variables. Aussi, doit-on tenir compte de la température réelle des solutions étudiées.

L'expression de la relation est donnée par Bakalowicz (1977) :

$$\log K = a + b/T + cT + dT^2$$

Avec  $T = 273,15 + t^{\circ}\text{C}$  (température en °K)

Les paramètres permettant de calculer la valeur des constantes d'équilibre, en tenant compte de la température du point d'eau, sont consignés dans le tableau 2

**Tableau 2** : Expression analytique des constantes d'équilibre du système calco-carbonique dans les eaux naturelles (d'après Plummer L.N. et al., 1976).

	Me <sup>2+</sup>	a	b	c	d
K <sub>0</sub>		-14,0184	2385,73	0,015264	0
K <sub>1</sub>		14,8435	-3404,71	-0,032786	0
K <sub>2</sub>		6,498	-2902,39	-0,02379	0
K <sub>3</sub>	Ca <sup>2+</sup>	2,95	0	-0,0133	0
K <sub>3</sub>	Mg <sup>2+</sup>	-2,319	0	0,011056	2,3. 10 <sup>-15</sup>
K <sub>4</sub>	Ca <sup>2+</sup>	27,393	-4,114	-0,05617	0
K <sub>4</sub>	Mg <sup>2+</sup>	-0,991	0	-0,0066	0
K <sub>c</sub>	calcite	3,870	-3059,0	,04035	0

## Correction due à la force ionique

La solubilité d'un sel est généralement accrue en présence d'autres ions. On mesure donc l'importance du rôle joué par les ions  $i$  par la relation

$$I = \frac{1}{2} \sum_0^n m_i Z_i^2$$

$I$  = force ionique exprimée en mol/l

$m_i$  = concentration molaire de chacun des ions présents dans la solution en mol/l

$Z_i$  = valence ou charge des ions  $i$

Dans les équations d'équilibre du système calco-carbonique, ce sont les activités de chaque espèce ionique ou neutre qui sont considérées excepté dans l'expression d'électroneutralité de l'équation (9, tableau 1) où ce sont les molarités qui sont prises en compte.

La capacité de l'ion à réagir avec les autres est appelée activité  $a_i$ . Son expression s'écrit :

$$\log \gamma_i = - \frac{AZ_i^2(I)^{0,5}}{1 + a_i^0 (B)^{0,5}}$$

A et B étant des coefficients empiriques en fonction de la température ( $t^{\circ}\text{C}$ ).

$$\mathbf{A (t^{\circ}\text{C}) = 0,00092 t + 0,4850}$$

$$\mathbf{B (t^{\circ}\text{C}) = 0,000162 t + 0,3241}$$

$Z_i$  = valence ou charge de l'ion  $i$

$a^{\circ}i$  = le rayon d'influence de l'ion  $i$ . en Angstrom ( $\text{A}^{\circ}$ ).

$C$ 'est une grandeur expérimentale fonction du diamètre effectif de l'ion  $i$  (tableau 3).

**Tableau 3** : valeurs de  $a_i^0$  pour quelques ions rencontrés dans les eaux (d'après Truesdell et Jones, 1974)

Ion i	$a_i^0$
$\text{NO}_3^-$	3,0
$\text{OH}^-, \text{K}^+, \text{Cl}^-$	3
$\text{Ca}^{2+}$	6
$\text{Mg}^{2+}$	8
$\text{Na}^+$	4,25
$\text{SO}_4^{2-}$	4,25
$\text{HCO}_3^-$	4,25
$\text{CO}_3^{2-}$	4,5
Fe	8,0
$\text{H}^+$	9,0

La loi d'action de masse ne s'applique, en toute rigueur que, pour les activités. Dans l'application numérique il faut tenir compte de ce coefficient d'activité.

## V-2 variables du système calco-carbonique

L'évolution du système calco-carbonique dépend essentiellement de deux catégories de variables :

- la pression partielle en CO<sub>2</sub> (PCO<sub>2</sub>) et le CO<sub>2</sub> dissous qui renseigne sur la -

présence ou non des eaux  
nouvellement infiltrées dans le sol.  
Le pH d'équilibre et les indices de  
saturation (ISC, ISD) de l'eau par  
rapport aux carbonates qui  
renseignent sur le temps de séjour  
des eaux dans l'aquifère.

Les teneurs en CO<sub>2</sub> s'obtiennent soit par mesures directes soit par des calculs qui prennent en compte la température et le pH de l'eau, ainsi que la quantité de sels dissous.

ISC (ou  $\Delta\text{pH}$ ) et ISD sont calculés de la même façon.

## **Pression partielle en CO<sub>2</sub> (PCO<sub>2</sub>) et CO<sub>2</sub> dissous**

Cette méthode repose sur le principe selon lequel le CO<sub>2</sub> dissous dans l'eau provient essentiellement de deux origines : le CO<sub>2</sub> de l'atmosphère et le CO<sub>2</sub> produit dans le sol.

### **Le CO<sub>2</sub> de l'atmosphère**

Selon H.Schoeller (1969) le CO<sub>2</sub> dissous dans l'eau et d'origine atmosphérique n'existerait qu'en proportion faible en raison de la faible tension du CO<sub>2</sub> de l'air qui serait de l'ordre de 0,0003 à 0,0004. De sorte que l'eau de pluie ne contient que de très petites quantités de CO<sub>2</sub> dissous, entre 0,5 et 0,8 mg/l selon la température.

## Le CO<sub>2</sub> produit dans le sol

La principale source de production du CO<sub>2</sub> demeure le sol. En effet, la présence des déchets organiques et des matières minérales ainsi qu'une microflore très variée et composée de bactéries, de microchampignons et algues unicellulaires favoriserait donc cette production.

Les matières organiques fraîches du sol : feuilles, tiges, racines mortes et cadavres d'animaux sont rapidement transformés sous l'action des microorganismes divers (vers de terre, champignons, bactéries, cyanophycées...) et participent à la production de CO<sub>2</sub> dans la zone superficielle du sol.

Ce CO<sub>2</sub> est ensuite entraîné en profondeur par les eaux d'infiltration. De sorte que toute eau située à très grande profondeur (80 à 100 m) et qui contient des quantités appréciables en CO<sub>2</sub> peut être considérée comme récente dans l'aquifère. Par contre pour les ouvrages pauvres en CO<sub>2</sub> dissous, cela signifie que les quantités de gaz présentes à l'origine dans l'eau soient arrivées à épuisement. Cela est d'autant plus vrai que l'eau utilise ce CO<sub>2</sub> pour dissoudre les roches encaissantes

Il est entendu que la dissolution est un processus lent qui demande un temps suffisamment long pour s'accomplir en totalité. C'est pourquoi on pense qu'une eau pauvre en  $\text{CO}_2$  dissous serait d'âge ancien.

Les valeurs des teneurs en  $\text{CO}_2$  dissous peuvent être déduites de celles de  $\text{PCO}_2$  elles-mêmes calculées à partir des équations (1) et (2) de l'équilibre des carbonates.

$$K_0 = \frac{m\text{CO}_2}{\text{PCO}_2} \rightarrow m\text{CO}_2 = K_0 \text{PCO}_2$$

$$K_1 = \frac{(\text{HCO}_3^-)(\text{H}^+)}{\text{CO}_{2\text{aq}}} \rightarrow \text{CO}_{2\text{aq}} = \frac{(\text{HCO}_3^-)(\text{H}^+)}{K_1}$$

$m\text{CO}_2$  et  $\text{CO}_{2\text{aq}}$  étant équivalente, on peut écrire :

$$K_0 \text{PCO}_2 = \frac{(\text{HCO}_3^-)(\text{H}^+)}{K_1}$$

$$\log \text{PCO}_2 = \log (\text{H}^+) + \log (\text{HCO}_3^-) - \log K_1 - \log K_0$$

$$\log \text{PCO}_2 = \log (\text{HCO}_3^-) - \text{pH} - \log K_1 - \log K_0$$

$$\log \text{PCO}_2 = \log^a (\text{HCO}_3^-) - \text{pH} - \log K_1 - \log K_0$$

$a_{\text{HCO}_3^-}$  : activité ou bicarbonate

$K_0$  : constante de dissolution du  $\text{CO}_2$  dans l'eau.

$K_1$  : première constante d'activité du  $\text{H}_2\text{CO}_3$  dissous.

On en déduit la concentration du  $\text{CO}_2$ .

$$\mathbf{\text{Log } m\text{CO}_{2\text{aq}} = \text{log}K_0 + \text{log}P\text{CO}_2}$$

m= molarité

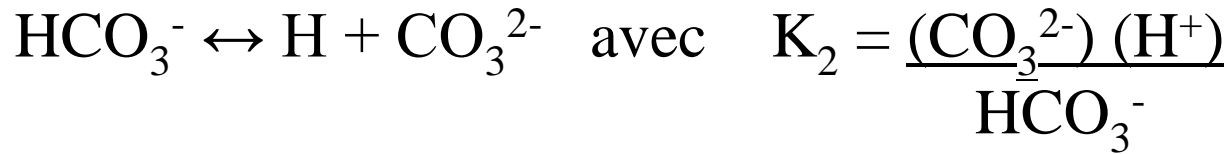
La détermination de l'âge des eaux à partir des variations des teneurs en  $\text{CO}_2$  dissous dans l'eau est difficile. En fait les phénomènes de production du  $\text{CO}_2$  varient dans le temps et dans l'espace. Très souvent, en raison de l'insuffisance de la vie microbienne et des matières organiques en un lieu, il arrive qu'une eau récente soit pauvre en  $\text{CO}_2$ .

Aussi a-t-on recours au pH d'équilibre et aux indices de saturations des eaux par rapport aux différents carbonates pour déterminer l'âge relatif des eaux

## pH d'équilibre et $\Delta\text{pH}$

- Le pH d'équilibre est égal au pH d'une eau en équilibre chimique avec un carbonate, pour une activité invariable du bicarbonate.
- Une eau équilibrée sur le plan calco-carbonique est une eau exactement saturée en  $\text{CaCO}_3$ , elle n'aura donc pas plus tendance à en dissoudre qu'elle n'a à en déposer.
- Elle contient la quantité de  $\text{CO}_2$  nécessaire et suffisante pour maintenir en solution  $\text{Ca}^{2+}$  qu'elle contient sous forme de bicarbonates (Bontoux, 1983).

Le calcul du pH d'équilibre se fonde sur les équations du tableau 1.



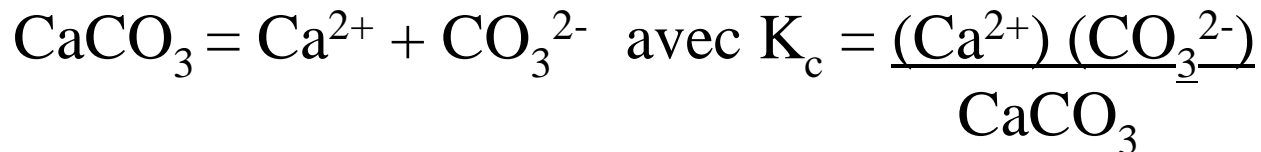
De l'équation ci-dessus, on tire  $(\text{H}^+)$

$$(\text{H}^+) = K_2 \frac{(\text{HCO}_3^-)}{(\text{CO}_3^{2-})}$$

où  $(\text{H}^+)$  est l'activité de l'ion  $(\text{H}^+)$

$$\mathbf{pH_{\text{éq}} = -\log(\text{H}^+) = -\log K_2 - \log(\text{HCO}_3^-) + \log(\text{CO}_3^{2-})}$$

$$\log K_2 = \log (\text{CO}_3^{2-}) - \text{pH} - \log (\text{HCO}_3^-)$$



Selon l'équation ci-dessus :

$$(\text{CO}_3^{2-}) = \log K_c \frac{\text{CaCO}_3}{\text{Ca}^{2+}}; \text{CaCO}_3 = 1$$

$$\text{Log} (\text{CO}_3^{2-}) = \log K_c - \log (\text{Ca}^{2+})$$

$$\text{Ainsi } \mathbf{pH_{\acute{e}q} = pK_2 - (pK_c + \log^a \text{HCO}_3^- + \log + \log^a \text{Ca}^{2+})}$$

Où a = activité des ions  $\text{HCO}_3^-$  et  $\text{Ca}^{2+}$  :  $K_2$  = deuxième constante d'activité de  $\text{H}_2\text{CO}_3$ ; et  $K_c$  = constante de dissolution de la calcite.

$\Delta\text{pH}$  est le paramètre le plus important du point de vue hydrogéologique. Sa valeur est déterminée à partir d'une simple comparaison avec le pH d'équilibre :  $\Delta\text{pH} = \mathbf{pH_{\text{réel}} - pH_{\acute{e}q}}$

$\Delta\text{pH}$  correspond également à la valeur de l'indice de saturation de la solution par rapport à la calcite (ISC).

## **ISC : indice de saturation par rapport à la calcite**

De façon générale les indices de saturation sont calculés par la formule de Back et Hanshaw (1970).

$$IS = \log (\text{CO}_3^{2-}) + \log (\text{Me}^{2+}) - \log K$$

Dans le cas de la calcite :

$$ISC = \log (\text{CO}_3^{2-}) + \log (\text{Ca}^{2+}) - \log K_c$$

D'après l'équation de l'équilibre des carbonates ( $\text{HCO}_3^- \leftrightarrow \text{H} + \text{CO}_3^{2-}$ ) :

$$\log (\text{CO}_3^{2-}) = \log K_2 + \log (\text{HCO}_3^-) - \log (\text{H}^+)$$

d'où

$$\text{ISC} = \log K_2 + \log (\text{HCO}_3^-) - \log (\text{H}^+) + \log (\text{Ca}^{2+}) - \log K_c$$

$$\text{ISC} = \text{pH} - \text{p}K_2 + \text{p}K_c + \log^a \text{HCO}_3^- + \log^a \text{Ca}^{2+}$$

$$\text{ISC} = \text{pH} - (\text{p}K_2 - (\text{p}K_c + \log^a \text{HCO}_3^- + \log^a \text{Ca}^{2+}))$$

Ainsi:

$$\text{ISC} = \text{pH}_{\text{réel}} - (\text{p}K_2 - (\text{p}K_c + \log^a \text{HCO}_3^- + \log^a \text{Ca}^{2+}))$$

$$\text{ISC} = \text{pH}_{\text{réel}} - \text{pH}_{\text{éq}} = \Delta \text{pH}$$

## **ISD : indice de saturation par rapport à la dolomite**

Dans le cas de la dolomite :

$$\text{ISD} = 2\log (\text{CO}_3^{2-}) + \log (\text{Ca}^{2+}) - \log K_D$$

$$\text{ISD} = 2\log (\text{CO}_3^{2-}) + \log (\text{Ca}^{2+}) + \log (\text{Mg}^{2+}) - \log K_D$$

$$\text{ISD} = 2\text{pH} + 2\log K_2 + 2\log^a \text{HCO}_3^- + \log^a \text{Ca}^{2+} + \log (^a \text{Mg}^{2+}) - \log K_D$$

$$\text{ISD} = \text{p}K_D + 2(\text{pH} - \text{p}K_2 + \log (\text{HCO}_3^-)) + \log^a \text{Ca}^{2+} + \log (^a \text{Mg}^{2+})$$

$$\log K_D = {}^a\text{Ca}^{2+} + {}^a\text{Mg}^{2+} + 2^a\text{CO}_3^{2-}$$

$$\log K_D = - ( a + 10^{-4} b ( t - t_2 ) + 10^{-6} c ( t - t_2 )^2 )$$

$$a = 16,25$$

$$b = 185$$

$$c = 250$$

$$t_2 = 15$$

$t$  = température de l'eau en °C

# REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

Bakalowicz, 1977

**Bakalowicz, 1989**

H.Schoeller, 1969

J. Bontoux, 1983

Plummer L.N. et al., 1976

Truesdell et Jones, 1974

