

*Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique  
Université Ibn-Khaldoun –Tiarret-  
Faculté des Sciences de la Nature et de la Vie  
Département des Sciences de la Terre et de l'Univers*



**Polycopié intitulé :**

**HYDROCHIMIE I**

**« COURS ET EXERCICES »**

Destiné aux étudiants de 1<sup>er</sup> année Master, Spécialité Hydrogéologie



Préparé par  
Dr. OTMANE Abdelkader

2023 - 2024

## Avant - propos

Ce cours est structuré en cinq chapitres. L'on a préféré commencer par un chapitre introductif, afin de comprendre les notions de base de la chimie.

Le chapitre II : vise la chimie des eaux et particulièrement : les mises en solutions « les concentrations », la genèse des éléments chimiques, les faciès chimiques des eaux souterraines, ainsi que les techniques d'échantillonnage.

Le chapitre III : aborde les notions de base de la thermodynamique des solutions aqueuses, l'état d'équilibre « précipitation - solubilité », les interactions ioniques en solution, ainsi que les réactions d'oxydoréductions.

Le chapitre IV vise à doter les étudiants des connaissances et compétences pour les rendre capable à comprendre les différentes fonctions acides du  $\text{CO}_2$ , pH,  $\text{pCO}_2$  et l'alcalinité, et donc déterminer les différentes équations intervenant à l'équilibre calco-carbonique en phase : gazeuse, liquide et solide.

Le chapitre V : Présente l'apport des traceurs et marqueurs chimiques dans les études hydrologique et hydrogéologique. Cette partie du cours traite : le choix d'un traceur, et l'interprétation des essais de traçage, ainsi que quelques exemples d'application, dont l'objectifs et le type d'aquifères sont variés.

Alors dans ce cours l'étudiant sera en mesure de comprendre l'intérêt crucial de l'Hydrochimie surtout pour déterminer l'origine de l'eau, le temps de cheminement, le phénomène de mélange des aquifères, la nature géologique de l'encaissements, ainsi que la vulnérabilité du système.

# Sommaire

Avant-propos

Table des matières

Liste des figures

Liste des tableaux

## Chapitre I : Notions de base

1. Atome.....	1
2. La masse atomique.....	2
3. Molécules.....	2
3.1. Formules moléculaires.....	3
4. Ions.....	4
4.1. Ion positif ou Cation.....	4
4.2. Ion négatif ou Anion.....	4
4.3. Ions polyatomiques.....	4
5. La mole.....	5
5.1. La masse molaire atomique.....	5
5.2. La masse molaire moléculaire.....	6
Exercices corrigés.....	6

## Chapitre II : Chimie des eaux

1. Introduction.....	9
2. Caractéristiques de l'EAU.....	9
3. Qu'est-ce qu'une eau minérale ?.....	10
3.1. La différence entre une eau minérale, eau du robinet et une eau de source.....	10
3.2. L'origine de la minéralisation des eaux.....	10
4. Les solutions, les mises en solutions, les dissolutions.....	11
4.1. Expérience.....	11
4.2. Concentrations des solutions.....	12
4.2.1. Concentration équivalente (quantité en réaction).....	13
4.2.2. Concentration efficace (Activité).....	14
4.3. Solubilité.....	15
4.3.1. Solubilité des gazes.....	16
4.4. Dissolution et précipitation.....	16
5. Caractéristiques physiques de l'eau.....	17
5.1. Température (en degrés Celsius °C).....	17
5.2. Oxygène dissous (OD).....	17
5.3. Turbidité (matière en suspension).....	17
5.4. Couleur.....	17
5.5. Goux et Odeur.....	18
5.6. Le potentiel hydrogène.....	18

5.7.	Conductivité électrique (CE) .....	19
5.8.	Résidu sec .....	21
5.8.1.	Principe de détermination de résidu sec (Rs) .....	21
5.8.2.	Principe de détermination de résidu fixe (Rf) : .....	21
5.8.3.	Salinité et limites de consommation de l'eau .....	22
5.9.	La dureté (Titre hydrotimétrique « Th ») .....	22
5.10.	L'alcalinité de l'eau .....	23
5.10.1.	Détermination de TAC .....	24
5.10.2.	Détermination de TA .....	24
5.11.	L'acidité de l'eau .....	24
5.11.1.	Acidité totale .....	25
5.11.2.	Acidité en acide minéraux (TAF) .....	25
6.	Etude des caractéristiques chimiques .....	25
6.1.	La balance ionique (Pourcentage d'erreur) .....	25
6.2.	Détermination graphique des faciès hydrogéochimiques .....	26
6.2.1.	Diagramme de Piper .....	26
6.2.2.	Diagramme de Schoeller-Berkalof .....	27
6.2.3.	Diagramme de Stiff .....	28
6.3.	Phénomènes modificateurs des faciès .....	29
6.4.	Charge chimique .....	29
6.5.	Origine des éléments majeurs (genèse des éléments chimiques) .....	30
6.5.1.	Calcium .....	30
6.5.2.	Magnésium .....	30
6.5.3.	Sodium .....	30
6.5.4.	Potassium .....	31
6.5.5.	Bicarbonate $HCO_3^-$ .....	31
6.5.6.	Sulfates .....	31
6.5.7.	Nitrates .....	32
6.6.	Echange eau-roche (Indice déséquilibre chloro-alcalin) .....	32
6.7.	Analyse des éléments chimiques et limites des méthodes utilisées .....	33
6.7.1.	Chlorurés .....	33
6.7.2.	Sulfates et Phosphates .....	35
6.7.3.	Nitrates .....	37
6.7.4.	Calcium et magnésium (la dureté de l'eau) .....	39
6.7.5.	Sodium et potassium .....	41
7.	Technique d'échantillonnage .....	43
8.	La qualité de l'eau pour l'irrigation (Diagramme de Riverside et Wilcox) .....	44
8.1.	Exemple d'application .....	44
	Exercices corrigés .....	46



### Chapitre III : Thermodynamique des solutions aqueuses

1. Introduction.....	49
2. Notions de base de la thermodynamique.....	49
2.1. Systèmes thermodynamiques.....	49
2.2. Fonctions d'état.....	49
2.3. Etat d'équilibre d'un système.....	50
2.4. Transformation d'un système :.....	50
2.4.1. Diagramme de Clapeyron.....	51
2.5. Le changement d'état.....	51
2.6. Notion de chaleur (Q).....	52
2.6.1. Chaleur latente.....	53
2.6.2. Transfert de Chaleur entre 2 corps.....	53
3. Constante thermodynamique $k_e(T)$ (loi de Guldberg et Waage).....	54
3.1. Application.....	55
4. Réaction (totale et nulle).....	56
4.1. Application.....	56
5. Les oxydoréductions.....	57
5.1. Potentiels d'oxydoréduction.....	58
5.2. Réaction d'oxydo-réduction.....	59
5.3. Calcul de la constante d'équilibre.....	60
5.4. Application.....	62
6. Ionisation d'une substance.....	63
6.1. L'ionisation d'une molécule polaire dans l'eau.....	63
6.2. Électrolytes et Non-Électrolytes.....	63
6.3. Coefficient d'ionisation ( $\alpha$ ).....	63
6.4. Constante d'ionisation ( $k_i$ ).....	63
6.5. Force ionique (I) d'une solution.....	64
7. Activité ( $a$ ) et coefficient d'activité ( $\gamma$ ) d'un ion.....	64
7.1. Activité ( $a$ ).....	64
7.2. Coefficient d'activité ( $\gamma$ ).....	65
8. Equilibre Chimique : Solubilité / Précipitation.....	65
8.1. Dissolution.....	66
8.1.1. Dissolution du sulfate de calcium.....	67
8.2. Solutions saturées.....	68
8.2.1. Précipitation des solutés.....	68
8.3. Produit de solubilité $k_s$ .....	69
8.4. Influence de différents paramètres sur la solubilité.....	70
8.4.1. Influence de la température et de la pression.....	70
8.4.2. Effet d'ions commun.....	70
8.4.3. Influence du pH.....	70

Exercices corrigés .....	71
--------------------------	----

### Chapitre IV : Équilibres calco-carboniques

1. Introduction .....	74
2. Le dioxyde de carbone (CO <sub>2</sub> ).....	74
2.1. L'origine de CO <sub>2</sub> dissous dans l'eau.....	75
3. La pression partielle .....	75
3.1. Fraction molaire et pression partielle (loi de Dalton) .....	75
3.2. La pression partielle de gaz carbonique (pCO <sub>2</sub> ) .....	76
4. La solubilité du CO <sub>2</sub> dans l'eau (CO <sub>2</sub> aqueux).....	77
4.1. Eau météorique et le CO <sub>2</sub> .....	79
5. Mécanismes du système calco-carbonique.....	80
5.1. L'indice de saturation de la calcite .....	81
6. L'équilibre calco-carbonique .....	82
6.1. Pourquoi on s'intéresse à l'équilibre calco-carbonique ? .....	82
7. Dissolution et précipitation des carbonates (CaCO <sub>3</sub> ) .....	83
7.1. La dissolution .....	84
7.2. La précipitation.....	85
7.2.1. La formation des carbonates de calcium .....	86
8. Le pH d'une eau et la géochimie du système carbonate.....	87
9. Diagramme de Hallopeau et Dubin .....	88
10. La capacité des océans à capter le CO <sub>2</sub> anthropique de l'atmosphère .....	90
10.1. L'impact de la pluie acide (pollution) sur l'incapacité de l'océan à capter le CO <sub>2</sub> atmosphérique .....	91
11. Le CO <sub>2</sub> et le cycle du carbone sur les périodes géologiques .....	92
12. Exercice .....	92

### Chapitre V : Traceurs et marqueurs chimiques dans les eaux

1. Introduction .....	93
2. Traceurs en Hydrogéologie .....	94
3. Traceurs en hydrologie.....	95
4. L'objectifs de traçages .....	96
5. Les conditions d'adopter d'un traceur.....	96
6. Interprétation d'un traçage .....	96
7. Eléments traces .....	97
8. Les isotopes.....	98
8.1. Notions de base.....	99
9. Présentation de quelques traceurs avec des exemples d'application .....	100
9.1. Les isotopes de la molécule d'eau .....	100
9.1.1. Effet de continentalité .....	101
9.1.2. Variation saisonnière.....	101
9.1.3. L'amortissement de signal pluie.....	101
9.1.4. Pluie et recharge .....	102

9.2.	Le carbone 13 .....	103
9.2.1.	Fonctionnement de $^{13}\text{C}$ .....	104
9.2.2.	Réservoirs naturels de $\delta^{13}\text{C}$ .....	105
9.2.3.	Exemple d'application.....	106
9.3.	Radiocarbone ( $^{14}\text{C}$ ).....	108
9.3.1.	Origine du carbone 14.....	109
9.3.2.	Détermination de l'âge .....	109
9.3.3.	Variation $^{14}\text{C}$ et standard $^{14}\text{C}$ .....	110
9.3.4.	La datation des eaux souterraines par $^{14}\text{C}$ .....	111
9.3.5.	Exemples d'application .....	111
9.4.	Tritium.....	113
9.4.1.	Origine .....	113
9.4.2.	Objectif du Tritium en hydrogéologie.....	114
9.4.3.	Différents types des modèles.....	114
9.4.4.	Exemple d'application.....	115
9.5.	Strontium et Calcium.....	116
9.5.1.	Exemple d'application.....	116
9.6.	Bromure et chlorure ( $\text{Br}^- / \text{Cl}^-$ ).....	118
9.6.1.	L'origine des anomalies de salinité.....	118
9.6.2.	Le Brome.....	119
9.6.3.	Exemple d'application.....	119
9.7.	Fluor .....	121
9.7.1.	Origine des fluorures .....	121
9.7.2.	Normes de fluorure.....	122
9.7.3.	Exemple d'application.....	122
	Exercices corrigés .....	124

<b>Références bibliographiques</b>
------------------------------------

Références.....	127
-----------------	-----

<b>Annexes</b>
----------------

Annexe I : Appréciation de la qualité des eaux .....	132
Annexe II : Evaluation qualitative des eaux souterraines en terme de l'aptitude de potabilité et l'irrigation. ....	133

## Liste des figures

<b>Chapitre I : Notions de base</b>	
Figure I 1. Atome, électron, proton et neutron .....	1
Figure I 2. Atome de Lithium .....	2
Figure I 3. La masse atomique d'après Miseur (2023).....	2
Figure I 4. Représentation de la molécule d'eau.....	3
Figure I 5. Cation de Calcium .....	4
Figure I 6. Anion de Fluor.....	4
Figure I 7. Ion polyatomique de sulfate .....	5
Figure I 8. Nombre de moles, d'atomes et molécules.....	5
Figure I 9. Masse molaire.....	6
<b>Chapitre II : Chimie des eaux</b>	
Figure II 1. Une solution ionique est donc conductrice.....	11
Figure II 2. Dissolution d'un soluté dans le solvant .....	12
Figure II 3. Concentration des solutions des eaux naturelles .....	12
Figure II 4 . Echelle de pH.....	18
Figure II 5. Diagramme de Piper.....	27
Figure II 6. Diagramme de Schoeller-Berkalof.....	28
Figure II 7. Diagramme de Stiff.....	29
Figure II 8. Matériels utilisés au laboratoire .....	33
Figure II 9. Détermination des Chlorures à partir la méthode de Mohr .....	35
Figure II 10. Détermination des sulfates .....	37
Figure II 11. Détermination de nitrate.....	39
Figure II 12. Colorant et réactif utilisés pour la détermination de la dureté.....	39
Figure II 13. Dosage du Potassium et Sodium par spectrométrie d'émission de flamme .....	42
Figure II 14. Classification des eaux souterraines selon le diagramme de Riverside et Wilcox .....	45
<b>Chapitre III : Thermodynamique des solutions aqueuses</b>	
Figure III 1. Diagramme de Clapeyron (Clapeyron, 1834) .....	51
Figure III 2. Changement d'état (Clapeyron, 1834).....	52
Figure III 3. Conditions de précipitation en fonction des concentrations des ions.....	55
Figure III 4. Exemples des réactions de solubilité / précipitation .....	66
Figure III 5. Dissolution du sulfate de calcium .....	67
Figure III 6. Précipitation du sulfate de baryum .....	68
<b>Chapitre IV : Équilibres calco-carboniques</b>	
Figure IV 1. La compression du CO <sub>2</sub> à l'aide des plantes et sol.....	76
Figure IV 2. Diagramme de répartition des espèces carbonatées en fonction du pH ((Elfil et Roques, 2001) .....	78
Figure IV 3. Solubilité de CO <sub>2</sub> en fonction de la température(Tse et Bishnoi, 1994) .....	79
Figure IV 4. Représentation du système calco-carbonique .....	80

Figure IV 5. Evolution des trois espèces de carbone inorganique dissous en fonction du pH, à gauche en système ouvert, à droite en système fermé (diagramme de Sillen) (Fleurent, 2015) .....	81
Figure IV 6. Echelle de la sursaturation en fonction du risque de formation de tartre .....	82
Figure IV 7. Evolution des équilibres calco-carboniques et de la pCO <sub>2</sub> en système ouvert.....	83
Figure IV 8. Solubilité de la calcite (CaCO <sub>3</sub> ) dans l'eau pure en fonction de la pCO <sub>2</sub> , température et pH (Phreeq-C in Lopez, 2009).....	85
Figure IV 9. Formation de tartre .....	86
Figure IV 10. Représentation conceptuelle des différentes réactions qui fixent la valeur du pH.....	88
Figure IV 11. Graphique carbonique. Méthode J. Hallopeau et Ch. Dubin .....	89

### Chapitre V : Traceurs et marqueurs chimiques dans les eaux

Figure V 1. Jaugeage par dilution (Laborde, 2000).....	95
Figure V 2. Utilisation des traceurs en hydrologie (Laborde, 2000).....	95
Figure V 3. Exemple de courbe de restitution .....	97
Figure V 4. Les isotopes stables et radioactifs .....	98
Figure V 5. Amortissement du signal pluie-source (Olive, 1996).....	102
Figure V 6. Détermination de la recharge à l'aide des isotopes de la molécule d'eau .....	103
Figure V 7. Evolution de $\delta^{13}\text{C}$ en milieu fermé et ouvert (Kump et Arthur, 1999) .....	105
Figure V 8. Variation du $\delta^{13}\text{C}$ en (‰) dans les matériaux naturels d'après (Mook, 2000).....	106
Figure V 9. $\delta^{13}\text{C}$ au cours des campagnes de prélèvement .....	106
Figure V 10. Etude du karst profond de la vallée du Doubs d'après ROBBE Nicolas (2000).....	107
Figure V 11. Etude du épikarst de Lascaux d'après Benjamin Lopez (2009).....	108
Figure V 12. Radiocarbone ( <sup>14</sup> C) .....	108
Figure V 13. Désintégration du carbone 14 (Délibrias, 1985) .....	109
Figure V 14. Principe de datation des eaux souterraines.....	111
Figure V 15. Evolution des activités du carbone 14 par rapport aux $\delta^{13}\text{C}$ et $\delta^{18}\text{O}$ .....	112
Figure V 16. Evolution temporelle du tritium d'origine artificielle (Gastaldi, 2007).....	114
Figure V 17. Les mélanges des eaux traversant un milieu poreux (Danckwerts, 1953).....	114
Figure V 18. L'apport du rapport âge moyen - temps de séjour pour l'explication du comportement hydrodynamique.....	115
Figure V 19. Utilisation du Tritium pour la datation (Blavoux, 1995).....	115
Figure V 20. Exemple d'application du rapport strontium – calcium (Gouaidia, 2008).....	117
Figure V 21. Gammes de concentrations d'après Kharaka et Hanor (2005) .....	118
Figure V 22. L'interface eau douce - eau salée selon la loi de Ghyben-Herzberg.....	118
Figure V 23. Relation Br - Cl des eaux souterraines - eau de mer d'après Vengosh (2005).....	119
Figure V 24. Exemple d'application du rapport Br/Cl (Hadj-Said et al., 2003) .....	120
Figure V 25. Evolution de l'indice de saturation des minéraux fluorés en fonction de l'alcalinité des eaux de la nappe du Cl .....	123

## *Liste des tableaux*

### **Chapitre II : Chimie des eaux**

Tableau II 1. Goux et odeur .....	18
Tableau II 2. Valeurs courantes de conductivités électriques (Nisbet and Verneaux, 1970) .....	20
Tableau II 3. Coefficient lié la minéralisation avec la conductivité électrique (Khalili, 2021).....	20
Tableau II 4. Classement des eaux en fonction de leurs duretés selon l'OMS in Festy (2003) .....	23
Tableau II 5. Impact de la roche réservoir sur la charge chimique de l'eau .....	30
Tableau II 6. Classification des anions en fonction des réactifs (Mathé, 2018).....	33

### **Chapitre V : Traceurs et marqueurs chimiques dans les eaux**

Tableau V 1. Classification des traceurs chimiques en fonction des objectifs .....	93
Tableau V 2. Les isotopes stables et radioactifs du carbone (Moreau, 1997) .....	109
Tableau V 3. Datation des eaux souterraines par la méthode du Munnich 1957 .....	112
Tableau V 4. Origine naturelle du tritium .....	113
Tableau V 5. Taux du fluor dans les nappes phréatiques et Albiennes au sud d'Algérie .....	122

## Notions de base

Numéro atomique → Z ← Masse molaire atomique (g.mol<sup>-1</sup>)

Symbole atomique → X ← Famille

Nom

Dmitri Ivanovitch Mendeleïev (1834-1907) est un chimiste russe connu pour ses travaux sur la classification périodique des éléments. En 1869, il publia une première version de son tableau périodique des éléments appelé « tableau de Mendeleïev ». Il écrivit que les éléments chimiques pouvaient être arrangés selon un modèle qui permettait de prédire les propriétés des éléments non encore découverts.

Ce chapitre vise à doter les étudiants des connaissances et compétences pour les rendre capable à maîtriser les notions suivantes :

- *L'Atome ;*
- *La masse atomique ;*
- *Les molécules ;*
- *Les ions (Cations et anions) ;*
- *La mole et la masse molaire.*

## 1. Atome

Un atome est la plus petite partie d'un corps simple pouvant se combiner chimiquement avec un autre. Il peut être représenté comme une sphère dont la taille est de l'ordre du milliardième de mètre ( $10^{-10}$  m). On retrouve au son centre un noyau très petit, près de 10 000 fois plus petite que l'atome (de l'ordre de  $10^{-14}$  m).

En effet, un atome contient des électrons qui tournent autour d'un noyau contenant à son tour des nucléons (des protons et neutrons). La charge électrique des protons est positive, alors que celle des électrons est négative, tandis que les neutrons n'ont pas de charge électrique, ils sont neutres (Bonneuil and Pestre, 2015). Il y a exactement le même nombre d'électrons et de protons dans un atome, un atome est donc électriquement neutre (Fig. I 1).

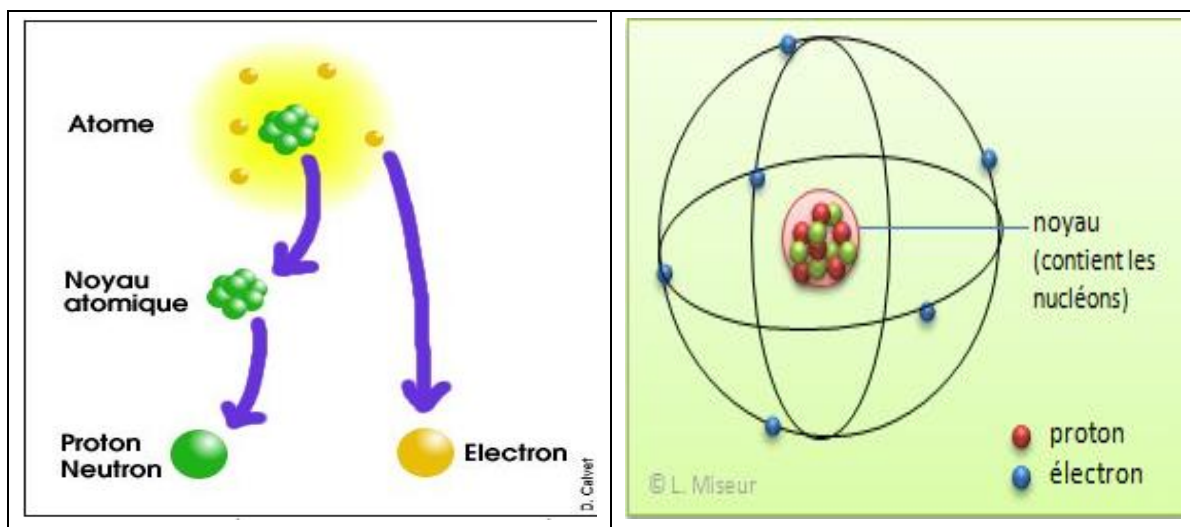


Figure I 1. Atome, électron, proton et neutron

Le nombre de protons est indiqué par le numéro atomique ( $Z$ ).

Pour un atome

$$Z = P^+ = e^-$$

**$Z$  : Le numéro atomique ;**

**$P^+$  : Le nombre de protons ;**

**$e^-$  : Le nombre d'électrons.**

Les atomes de lithium (Li) posséderont dans leur noyau 3 protons (3 charges +) et comme un atome est neutre d'un point de vue électrique, 3 électrons (3 charges -) graviteront autour de ce noyau (Fig. I 2).



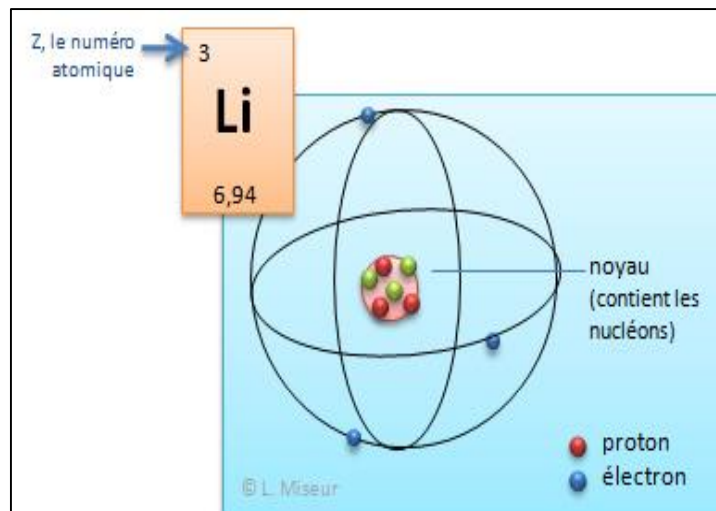


Figure I 2. Atome de Lithium

### 2. La masse atomique

D'après Miseur (2023), la masse atomique relative, c'est une comparaison de masse entre atomes. On doit donc comparer la masse de l'atome par rapport à une masse de référence (étalon). Une masse étalon, c'est à dire la masse à laquelle on compare tous les autres atomes.

La masse de référence et celle de la masse de l'atome d'hydrogène (Fig. I 3).

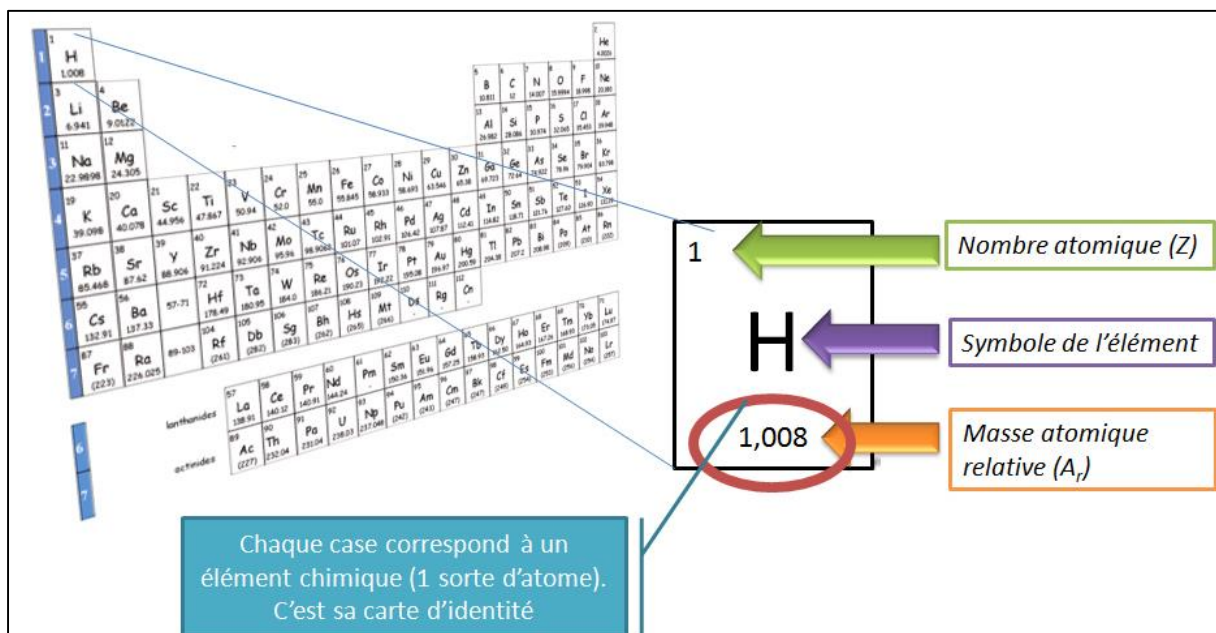


Figure I 3. La masse atomique d'après Miseur (2023)

### 3. Molécules

Une molécule est une structure de base de la matière appartenant à la famille des composés covalents. L'Union internationale de chimie pure et appliquée définit la molécule comme « une entité électriquement neutre comprenant plus d'un atome » (Muller, 1994).

La représentation de la molécule d'eau met en évidence sa composition atomique « 2 hydrogènes (blanc) et 1 oxygène (bleu) » (Fig. I 4).

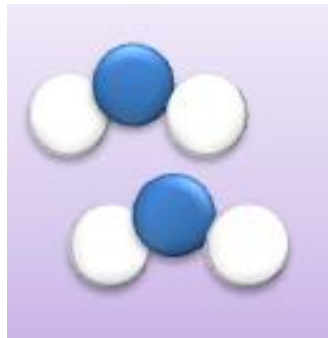
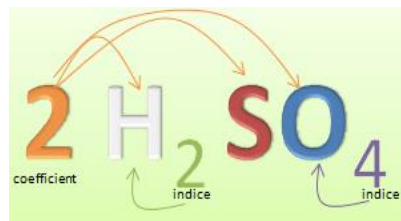


Figure I 4. Représentation de la molécule d'eau

### 3.1. Formules moléculaires

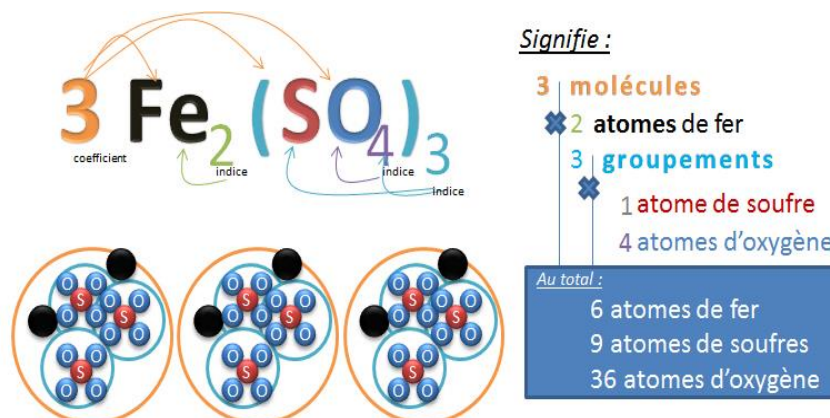
Pour représenter facilement les molécules, les chimistes ont préférés laisser de côté les problèmes de formes et de géométries et ont décidés d'utiliser une écriture symbolique.

Pour symboliser une molécule, on utilise les symboles des atomes, ceux-ci ordonnés selon des conventions et mettant en évidence la composition des molécules grâce à des coefficients et des indices.



(Ex :  $\text{H}_2\text{SO}_4$  : une molécule de sulfate d'hydrogène) En orange, devant la molécule, c'est le coefficient, il se distribue sur tous les atomes qui forment la molécule. En blanc, rouge et bleu, sont les atomes (symboles d'Hydrogène, Soufre et Oxygène). En vert et mauve, c'est l'indice, celui-ci multiplie l'atome qu'il précède (Il y a donc 4 atomes d'oxygène par molécule).

Exemple : Sulfate de fer



#### 4. Ions

Un ion est une espèce chimique électriquement chargée (atome ou groupes d'atomes) qui a gagné ou perdu un ou plusieurs électrons. Un ion n'est donc pas électriquement neutre. Le mot ion formé pour la première fois en 1834 par le physicien britannique Michael Faraday.

##### 4.1. Ion positif ou Cation

Un cation est un ion chargé positivement, ce qui signifie que par-rapport à l'atome neutre, il possède moins d'électrons (Fig. I 5).

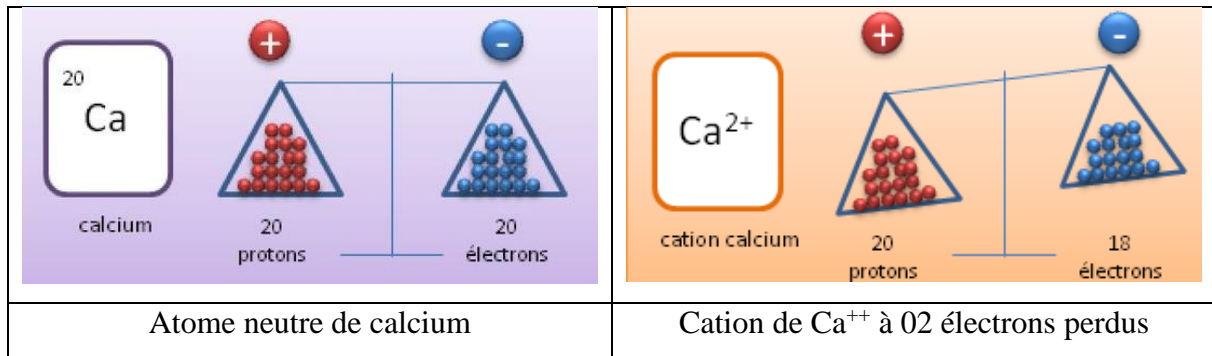


Figure I 5. Cation de Calcium

##### 4.2. Ion négatif ou Anion

Un anion est un ion chargé négativement, ce qui signifie que par-rapport à l'atome neutre, il possède plus d'électrons (Fig. I 6).

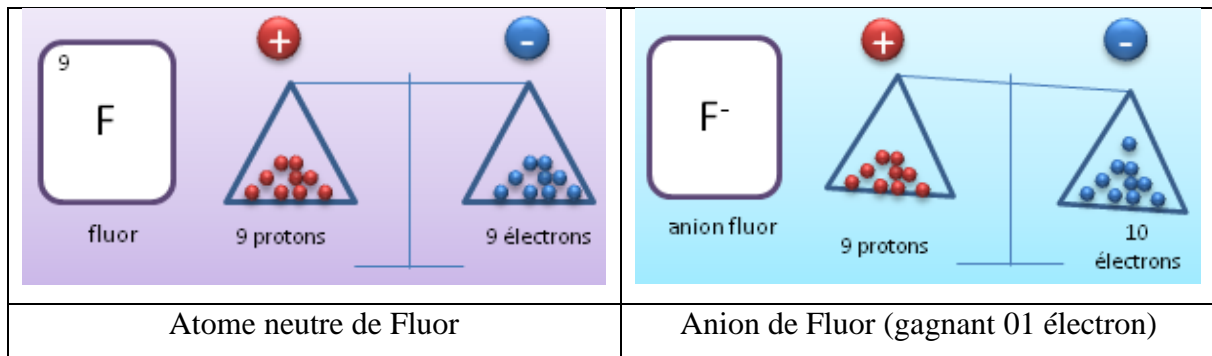


Figure I 6. Anion de Fluor

##### 4.3. Ions polyatomiques

Un ion polyatomique est un ion constitué de plusieurs atomes. Le nombre de protons correspond à la somme des protons des atomes présents au sein de l'ion polyatomique. Sa charge est définie par le nombre d'électrons total présents. *Exemple* : l'ion sulfate est chargé **-2**, ce qui signifie qu'il possède deux électrons de plus que le nombre de protons total (Fig. I 7).

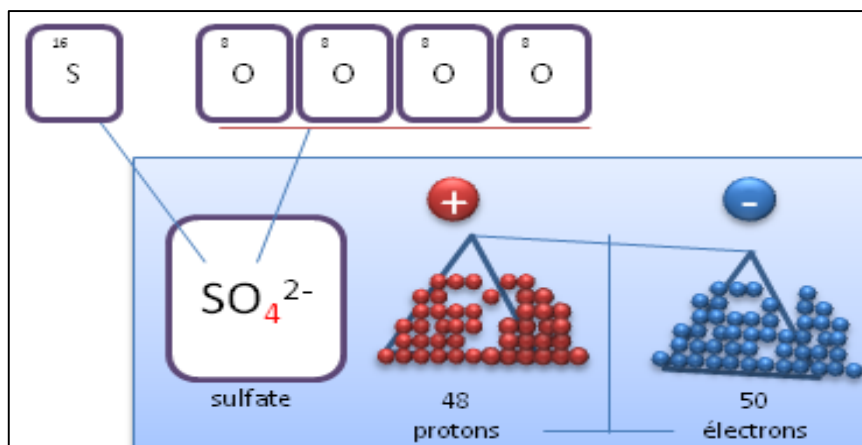


Figure I 7. Ion polyatomique de sulfate

## 5. La mole

Les scientifiques travaillent généralement avec de plus grandes quantités d'atomes appelées les **moles**, car les atomes sont extrêmement petits. D'après, le Bureau international des poids et mesures (1971), la définition rigoureuse de la mole a été proposée en 1967 et adoptée en 1971. La mole est donc la quantité de matière (telles que les atomes, les molécules ou les particules) d'un système contenant exactement  $6 \times 10^{23}$  entités élémentaires. C'est ce que les scientifiques appellent le *nombre d'Avogadro* sur l'honneur du physicien et chimiste Amedeo Avogadro. Cette constante est nommée en 1926 par Jean Perrin et représente le nombre d'entités élémentaires (atomes, molécules...) contenues dans une mole de ces mêmes entités (Fig. I 8). Il est plus facile de travailler avec des moles qu'avec des grands nombres de particules.

- Le symbole de la mole est **mol** ;
- Le nombre de moles est représenté par la lettre **n**.

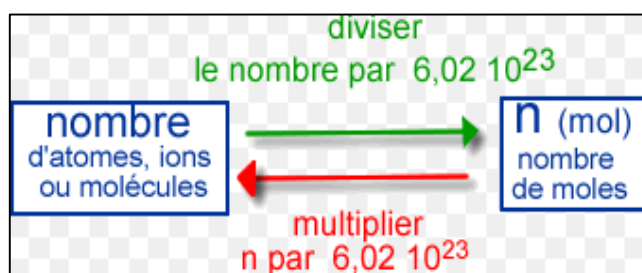


Figure I 8. Nombre de moles, d'atomes et molécules

### 5.1. La masse molaire atomique

La masse molaire atomique d'un élément ou la masse d'une mole d'atomes est la masse atomique relative ( $A_r$ ) exprimée en gramme par mole.

- Le symbole est **M** ;
- L'unité est le gramme par mole =  **$\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$**  ;
- Les masses molaires atomiques figurent dans le tableau périodique des éléments.

Exemples :

- Masse molaire du chlore :  $M_{Cl} = 35,453 \text{ g.mol}^{-1}$
- Masse molaire du sodium :  $M_{Na} = 22,98 \text{ g.mol}^{-1}$
- Masse molaire du carbone :  $M_C = 12,011 \text{ g.mol}^{-1}$

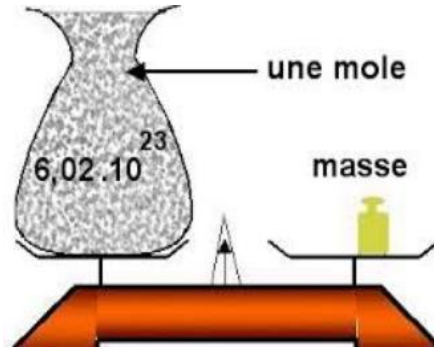


Figure I 9. Masse molaire

**5.2. La masse molaire moléculaire**

La masse molaire moléculaire ou la masse d'une mole de molécules est la masse moléculaire relative ( $M_r$ ) exprimée en gramme par mole (le symbole est **M** et l'unité est le **g.mol<sup>-1</sup>**). On la calcule en effectuant la somme des masses molaires atomiques des atomes qui constituent la molécule.

Exemples :

Masse molaire de l'eau :  $M_{H_2O} = 2.M_H + M_O = (2 \times 1 \text{ g}) + 16 = \mathbf{18 \text{ g.mol}^{-1}}$

Masse molaire du méthane :  $M_{CH_4} = (1 \times 12,01 \text{ g}) + (4 \times 1,008 \text{ g}) = \mathbf{16,04 \text{ g.mol}^{-1}}$

**Exercices corrigés****Exercice 01 :**

- Quelle est la formule moléculaire d'un corps, dont les molécules sont constituées de :
  - 2 atomes **Cl** et 1 atome **O** ; **Cl<sub>2</sub>O**
  - 2 atomes **Na** et 1 groupement (**CO<sub>3</sub>**) ; **Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>**
  - 1 atome **S** et 2 atomes **O** ; **SO<sub>2</sub>**
  - 3 atomes **Ca** et 2 groupements (**PO<sub>4</sub>**). **Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>**
- Calculer le nombre d'atomes et de groupements de chaque sorte dans :
  - **CO<sub>2</sub> : 1 atome C et 2 atomes O**
  - **Ca(OH)<sub>2</sub> : 1 atome Ca et 2 groupements (OH)**
  - **H<sub>3</sub>(PO<sub>3</sub>) : 3 atomes H et 1 groupement PO<sub>3</sub>**
  - **Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> : 2 atomes Al et 3 groupements SO<sub>4</sub>**

- Ecris la formule moléculaire d'un corps dont les molécules sont constituées de :
  - 2 atomes **N** et 3 atomes **O** : **N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>**
  - 1 atome **Fe** et 1 atome **S** : **FeS**
  - 1 atome **Ca** et 1 groupement (**CO<sub>3</sub>**) : **CaCO<sub>3</sub>**
  - 1 atome **Mg** et 2 groupements (**OH**) : **Mg(OH)<sub>2</sub>**
  - 1 atome **Al** et 1 groupement (**PO<sub>4</sub>**) : **Al(PO<sub>4</sub>)**
  - 2 atomes **Na** et 1 groupement (**SO<sub>3</sub>**) : **Na<sub>2</sub>(SO<sub>3</sub>)**
- Ecris la formule moléculaire d'un corps dont les molécules sont constituées, dans l'ordre de :
  - 2 atomes de phosphores et 5 atomes d'oxygènes : **P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>**
  - 1 atome d'aluminium et 3 groupements d'hydroxydes : **Al 3(OH)**
  - 2 atomes de potassium et 1 groupement de sulfite : **K<sub>2</sub> SO<sub>4</sub>**
  - 3 atomes de lithium et 1 groupement de phosphate : **Li 3PO<sub>4</sub>**
  - 1 atome de magnésium et 1 groupement de carbonate : **Mg CO<sub>3</sub>**

**Exercice 02 :**

- Si le Palladium contient 46 électrons et 60 neutrons, quel est le nombre de protons présent dans le noyau, sachant que l'atome est neutre ?
- Quel est la masse atomique relative des éléments suivants : Potassium (K) ; Sodium (Na) ; Chrome (Cr) ; Mercure (Hg) ; Carbone (C)
- Déterminer le nombre de protons, de neutrons et d'électrons de chacun de ces ions :

Ion	Z (nombre de protons)	e <sup>-</sup> ((nombre d'électrons)	S (nombre de neutrons)
S <sup>2-</sup>			
Mg <sup>2+</sup>			
Fe <sup>3+</sup>			
I <sup>-</sup>			

**Exercice 03 :**

- Si une molécule de sulfate de fer est composée de deux atomes de fer, de trois atomes de soufre et de douze atomes d'oxygène, quel est l'écriture correcte de sa molécule ?
- Calculer la masse moléculaire des molécules suivantes : C<sub>12</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>11</sub> ; H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ; Al<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ; Ca(OH)<sub>2</sub>.
- On donne les formules des corps suivants : aspirine C<sub>9</sub>H<sub>8</sub>O<sub>4</sub>, caféine C<sub>8</sub>H<sub>10</sub>N<sub>3</sub>O<sub>2</sub>, carbonate de calcium (craie) CaCO<sub>3</sub>. Donner le nom des atomes présents dans chacune des molécules, préciser à chaque fois le nombre d'atomes qui les composent.

- Déterminez les masses molaires des composés suivants ?  $\text{SO}_2$  ;  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ;  $\text{NO}$  ;  $\text{NO}_2$  ;  $\text{Cl}_2$  ;  $\text{FeSO}_4$  ;  $\text{MgCO}_3$  ;  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  ;  $\text{NaCl}$  ;  $\text{H}_2\text{CO}_3$  ;  $\text{FeCl}_3$  ;  $\text{Al}(\text{OH})_3$  ;  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$

S=32; N=14; Cl=35.5; Fe=56; Mg=24; Al=27; C=12; Na=23

- Déterminer le nombre de molécules et d'atomes contenus dans les quantités suivantes : 15 moles de diiode  $\text{I}_2$  ; 0.5 mole de  $\text{HCl}$  ; 0.2 mole de Plomb (Pb) ; 3 moles de  $\text{KMnO}_4$

Exemple : 2 moles d' $\text{H}_2\text{O}$  contiennent :  $2 \times 6 \cdot 10^{23}$  molécules d'eau, soit  $1.2 \cdot 10^{24}$ . Au niveau des atomes, nous avons  $1.2 \cdot 10^{24}$  atomes d'oxygène (O) et  $2.4 \cdot 10^{24}$  atomes d'hydrogène (H).

- Déterminer le nombre de mole (s) correspondant aux quantités d'atomes ou de molécules suivantes :  $1.2 \cdot 10^{24}$  atomes de Chlore ;  $6 \cdot 10^{23}$  molécules de fer ;  $2.4 \cdot 10^{24}$  molécules de  $\text{KMnO}_4$  ;  $3 \cdot 10^{23}$  molécules d' $\text{H}_2\text{O}$ .



## *Chimie des eaux*



*A la fin de ce chapitre l'étudiant sera capable de maîtriser :*

- *Les solutions, les mises en solutions et les dissolutions ;*
- *Les concentrations de solutions des eaux naturelles ;*
- *Les substances chimiques dans l'eau (genèse des éléments chimiques) ;*
- *Les phénomènes modificateurs des faciès ;*
- *Les analyses chimiques des eaux et limites des méthodes utilisées ;*
- *La qualité de l'eau pour l'irrigation ;*
- *Les techniques d'échantillonnage.*



## 1. Introduction

L'hydrochimie est la science qui étudie les processus chimiques affectant la distribution et la circulation des composés chimiques des eaux. Elle est essentiellement basée sur la chimie mais aussi de la biologie et de la géologie (Peters and Coudrain-Ribstein, 1997).

Aussi, l'hydrochimie inclut : l'ensembles des techniques et protocoles d'échantillonnage des eaux ; la détermination des fonds géochimiques naturels d'un milieu ; l'étude de la pollution des milieux aquatiques... Elle permet de définir la « qualité d'une eau » et de *confirmer les résultats de l'étude géologique et hydrodynamique* (Otmane et al., 2023).

L'étude hydrochimique des eaux souterraines est basée sur l'interprétation des analyses chimiques des échantillons prélevés au niveau des puits et des sources. Ces analyses concernent les éléments chimiques majeurs (cations :  $\text{Ca}^{++}$ ,  $\text{Mg}^{++}$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$  et anions :  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ), et réalisées au niveau des grands laboratoires tels que : l'Agence Nationale des Ressources Hydrauliques (A.N.R.H).

Par ailleurs, la **géochimie** est la science qui applique les principes de la chimie à l'explication des **processus géologiques, passés et présents**, qui affectent les enveloppes terrestres internes (noyau, manteau, croûtes) et externes (Océans, atmosphère, biosphère)(Dosso, 1980).

L'**hydrogéochimie** étudie donc les **interactions entre l'eau et le sol ou le sous-sol**. Ce terme est approprié pour décrire la chimie des eaux continentales (dont les eaux souterraines).

## 2. Caractéristiques de l'EAU

L'eau est un liquide, Transparent, incolore, Inodore, d'une masse molaire de 18g/mol. Sa température de solidification est 0°C, sa température de vaporisation est 100°C. La masse volumique de l'eau est 1g/cm<sup>3</sup>, sa densité à l'état solide et liquide est respectivement de 0.917 et 1.000, Moment dipolaire 1.85debye et le pH égal 7.00.

L'eau est un liquide **contenant** plusieurs substances de différentes concentrations, ces substances sont : des *matières organiques, matières vivantes (bactéries, ...)* et aussi des *sels dissouts sous forme d'ions* ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{K}^+$  ...). Ils se produisent à partir de la dissolution de certaines roches de sol dans l'eau et aussi viennent de la dissolution de certain gaz de l'atmosphère.

Les eaux continentales contiennent naturellement des ions (cations et anions). Dans ces ions, il y a ceux qu'on qualifie de majeurs et les mineurs, présents évidemment en faible quantité et souvent le reflet d'eaux particulières ou polluées.

Les cations majeurs comprennent donc : le calcium ( $\text{Ca}^{2+}$ ), le magnésium ( $\text{Mg}^{2+}$ ), le sodium ( $\text{Na}^+$ ) et le potassium ( $\text{K}^+$ ). Par ailleurs, pour les anions majeurs, on compte : les bicarbonates ( $\text{HCO}_3^-$ ), les chlorures ( $\text{Cl}^-$ ), les nitrates ( $\text{NO}_3^-$ ) et les sulfates ( $\text{SO}_4^{2-}$ ).

### 3. Qu'est-ce qu'une eau minérale ?

Toutes les eaux sont minérales, *seule l'eau distillée est pure*. D'après Foulon (2015), une eau est dite " minérale naturelle ", si :

- Elle est d'origine souterraine naturellement pure (sans polluant) sans avoir subi de traitement ;
- Sa composition physico-chimique est constante ainsi que l'ensemble des critères de qualité telle la température, l'aspect visuel, le goût ;
- Ses qualités thérapeutiques ont été reconnues par l'Académie Nationale de Médecine.

Ce n'est pas la teneur totale en sels minéraux, ni la température qui confère à une eau le titre " d'Eau Minérale "

#### 3.1. La différence entre une eau minérale, eau du robinet et une eau de source

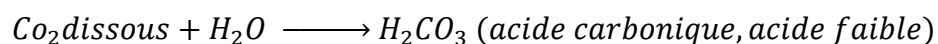
L'eau dite du " robinet " est celle délivrée pour les agglomérations par un réseau de distribution. Cette eau a des origines diverses et subit généralement un traitement qui assure sa potabilité, mais qui peut donner un goût ou une odeur qui altèrent son appétence. Cependant, l'eau de source a une origine souterraine ; elle est naturellement pure, ne subit aucun traitement, mais doit se conformer aux mêmes normes de potabilité que pour l'eau du robinet. Elle peut provenir de sources différentes et de régions éloignées (Foulon, 2015).

En revanche, les eaux minérales n'obéissent pas aux normes de potabilité appliquées aux eaux de sources et du robinet. Dans la législation, il n'existe pas de taux maximum de minéralisation. Une eau se caractérise par ses vertus médicinales, "ses caractéristiques sont de nature à lui apporter des propriétés favorables à la santé "

#### 3.2. L'origine de la minéralisation des eaux

La quasi-totalité des eaux minérales a une origine météorique : l'eau de pluie s'infiltré dans le sol, emprunte des fissures et s'enfonce profondément sous terre. Elle chemine très lentement et revient vers la surface pour émerger.

L'eau de pluies est légèrement acide du fait de sa teneur en CO<sub>2</sub> dissous :



Au cours de son infiltration et du fait d'un contact avec les terrains géologiques, l'eau se charge en divers éléments qui vont influencer sur sa qualité. Certains de ces éléments sont naturellement présents dans le sol « naturelle » Ainsi, l'eau à l'état naturel peut contenir : des matières organiques, des matières dissoutes provenant des terrains traversés (ions majeurs et éléments traces), des particules en suspension et d'autres éléments d'origine anthropique.

Exemple : Avant d'émerger, l'eau d'Evian est restée sous terre 14 ans, 50 ans pour l'eau de Contrexéville et 1 400 à 5 000 ans pour les eaux des Pyrénées (Cauterets Luchon).

Au cours de ce long périple souterrain, l'eau dissout les terrains traversés et se charge en minéraux. Il a fallu jusqu'à 5 000 ans, pour que la nature élabore une eau minérale.

#### 4. Les solutions, les mises en solutions, les dissolutions

D'après, International chemistry standards organization (1919), Une solution est un mélange homogène (dont on ne peut distinguer les composants) d'un solvant (la quantité majoritaire) et d'un ou plusieurs solutés. Par exemple : 5 ml d'éthanol dans 50 ml d'eau ; l'eau est le solvant et l'éthanol le soluté. Une solution peut avoir plusieurs états : liquide (eau salée), gazeuse (l'air) ou solide (acier).

$$\text{Solution} = \text{Solvant (eau)} + \text{soluté (sel)}.$$

*La dissolution est l'action de dissoudre le soluté dans le solvant.*

##### 4.1. Expérience

Avec un récipient rempli uniquement avec de l'eau distillée (sans ions) ; la lampe ne s'allume pas alors qu'avec un récipient dans lequel on a mis une solution de NaCl (sel de cuisine + eau distillée), l'on observe que l'ampoule s'allume. Une solution ionique est donc conductrice (Fig. II 1).

Si l'on plonge les deux fils (électrodes) dans un verre rempli **uniquement** de **NaCl**, l'ampoule ne s'allume pas, c'est de *la dissolution du NaCl dans l'eau distillée que résulte cette propriété*. Cette propriété de conduction électrique est valable pour toutes les solutions ioniques.

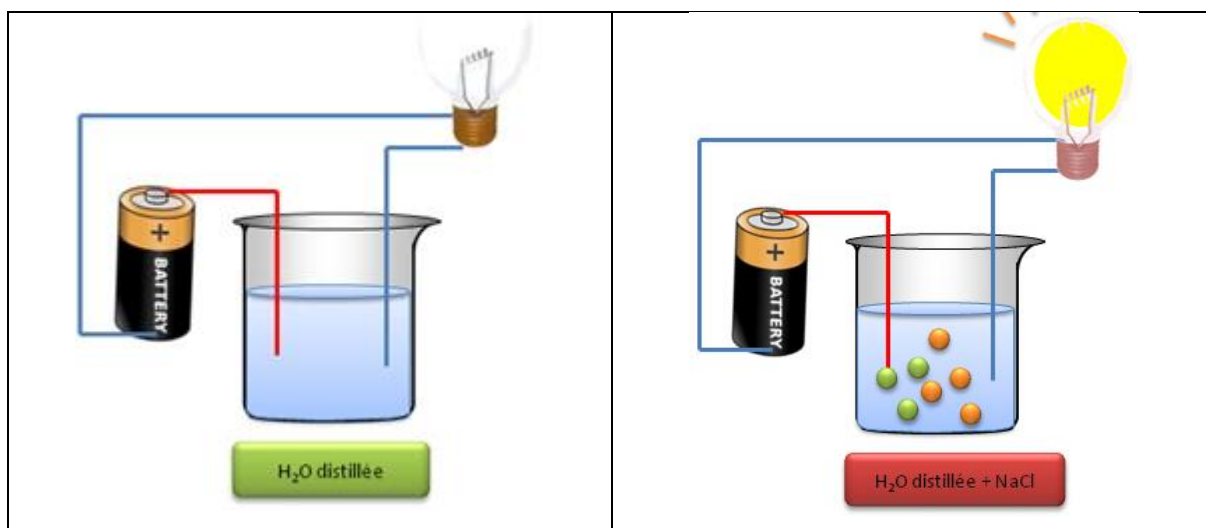


Figure II 1. Une solution ionique est donc conductrice

Lorsque l'on plonge un cristal de chlorure de sodium (NaCl), qui est un solide composé d'entités chargées : les ions  $\text{Na}^+$  et  $\text{Cl}^-$ , l'eau va agir afin de rompre les interactions électriques qui lient les différents ions. Les ions vont être ainsi isolés les uns des autres par une "enveloppe" de molécules d'eau. Nous avons alors des entités chargées positivement et négativement dans la solution (Fig. II 2).

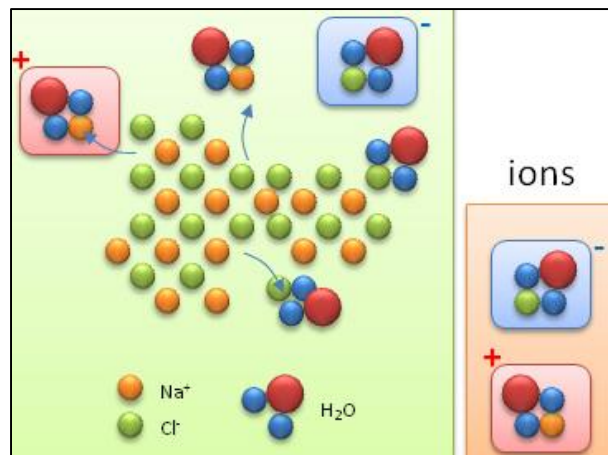


Figure II 2. Dissolution d'un soluté dans le solvant

#### 4.2. Concentrations des solutions

C'est le nombre de mole présentes par volume de solution. Cette concentration est la plus couramment utilisée lorsque l'on travaille avec des solutions (Mathé, 2018). Les concentrations molaires sont exprimées par-rapport à 1 litre de solution. C'est donc le nombre de mole présent pour 1 litre de solution.

- Unité :  $\text{mol.L}^{-1}$  ou  $\text{mol/l}$
- Une solution de concentration  $1 \text{ mol/l}$  contient 1 mole de soluté dans 1 litre de solution.

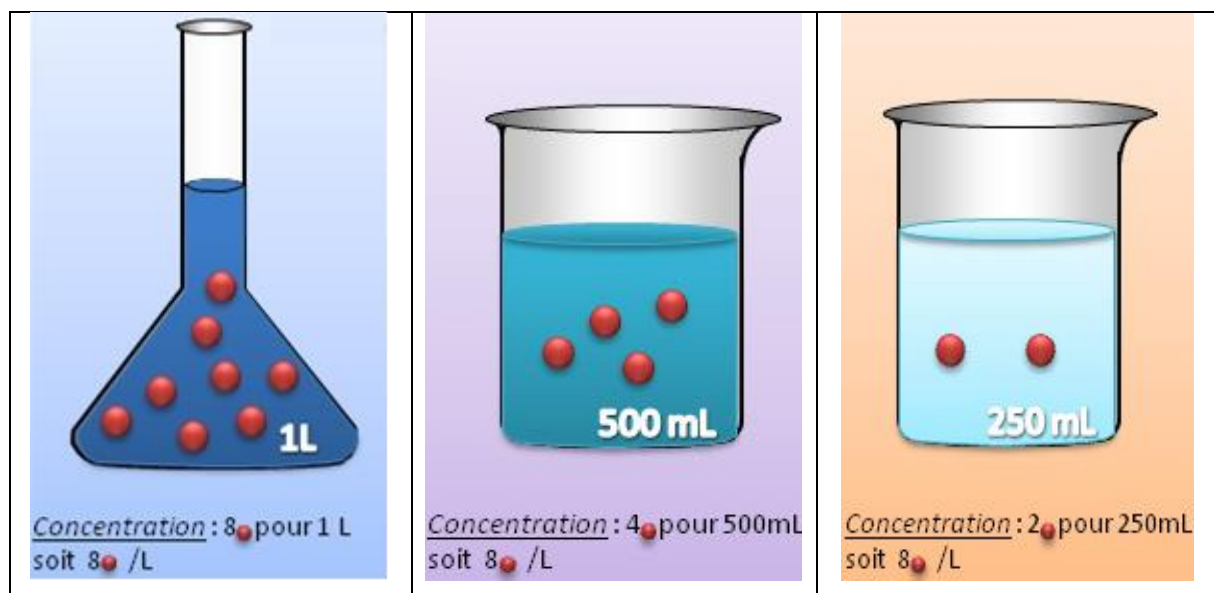


Figure II 3. Concentration des solutions des eaux naturelles

Il existe plusieurs expressions de la concentration :

- a) *La concentration massique (concentration pondérale ( $C_p$ ))* : Cette concentration prend en compte le rapport de la masse de soluté et le volume total de la solution. L'unité de concentration massique est le  $\text{g/l}$  ( $\text{mg/l}$ ) [ $C_m = m/V$  avec :  $m$  : masse de soluté ;  $V$  : volume de la solution] ;

- b) *La concentration molale (la molalité)*\_: Le rapport de nombre des moles de soluté et la masse de solution (unité : mol.kg<sup>-1</sup>) (mol/Kg) [ $C_m = n/m$  avec : m : masse de solution ; n : nombre de moles de soluté] ;
- c) *Concentration molaire (molarité)* : Le rapport de nombre des moles de soluté et le volume de la solution (unité : mol/l) [ $C_m = n/V$  avec : V : volume de la solution ; n : nombre de moles de soluté].

#### 4.2.1. Concentration équivalente (quantité en réaction)

On définit la *normalité* d'une solution acide dans l'eau comme **le nombre de mole d'ion susceptible d'être libérés par un litre de solution**. De même, *la normalité oxydoréductrice d'une solution correspond au nombre de mole d'électrons susceptibles d'être libérés par un litre de solution*.

La concentration *équivalente* se définit par **le nombre d'équivalents-grammes ou au nombre de moles d'équivalent de soluté contenus dans un litre de solution liquide**. L'équivalence c'est la charge de l'ion multipliée par sa concentration

*Le milliéquivalent est une unité représentant la quantité d'éléments dissoute dans un litre d'eau et égale au millième de l'équivalent de cet élément, 1 meq/l correspondant à une solution normale diluée mille fois.*

Exemple 01 : Dans Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> de concentration 1 mole, on retrouve 2 Na<sup>+</sup> donc on prend la concentration en Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> et on la multiplie par 2 pour obtenir la concentration en Na<sup>+</sup> et on la multiplie par 1 car la charge du Na<sup>+</sup> est de 1.

Exemple 02 : 250 ml d'une solution contenir 140mg de Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. Exprimer les concentrations de cette solution dans les diverses unités ?

#### Correction

- Concentration massique =  $0.14 / 0.25 = 0.56$  g/l
- La masse molaire de Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> =  $2M_{Na} + 1M_C + 3M_O = 106g$
- La molarité =  $(0.56 * 1) / 106 = 0.0053$  mol/l
- La normalité =  $2 * (molarité) = 0.0106$  meq/l

#### a) Equivalent chimique

Un équivalent chimique d'un élément x (**Eq<sub>x</sub>**) est égal le rapport de la masse atomique de cet élément par sa valence

$$Eq = \frac{\text{Masse atomique}}{\text{Valence}}$$

Exemple :  $Eq_{Na^+} = \frac{23}{1} = 23$  ;  $Eq_{SO_4^{2-}} = \frac{32+16(4)}{2} = 48$

b) La quantité en réaction

D'après, Stabler (1911), la quantité en réaction est le poids de l'élément par son équivalent chimique. La quantité en réaction est représentée par la lettre  $r$  placé devant le symbole de l'élément (Exemple  $r_{Na^+}$ ).

$$\text{Quantité en réaction (meq/l)} = \frac{\text{Poids de l'élément}}{\text{Equivalent chimique}}$$

**Exercice d'application :** L'eau d'IFRI a la composition chimique suivante

Cations		Anions	
Eléments chimiques	Concentration (mg/l)	Eléments chimiques	Concentration (mg/l)
$Ca^{2+}$	74	$HCO_3^-$	265
$Mg^{2+}$	20.26	$SO_4^{2-}$	35
$K^+$	2.1	$Cl^-$	36.5
$Na^+$	15.8	$NO_3^-$	2

Calculer la quantité en réaction ( $r_x$ ) en meq/l ?

**Correction**

	Cations			Anions		
		$Eq_x$	$r_x$ (meq/l)		$Eq_x$	$r_x$ (meq/l)
Eléments chimiques	$Ca^{2+}$	$40/2 = 20$	$74/20 = 3.7$	$HCO_3^-$	$61/1 = 61$	$265/61 = 4.74$
	$Mg^{2+}$	$24/2 = 12$	$20.26/12 = 1.68$	$SO_4^{2-}$	$96/2 = 48$	$35/48 = 0.73$
	$K^+$	$329.5/1 = 329.5$	$2.1/329.5 = 0.05$	$Cl^-$	$35/1 = 35$	$36.5/35 = 1.04$
	$Na^+$	$23/1 = 23$	$15.8/23 = 0.68$	$NO_3^-$	$62/1 = 62$	$2/62 = 0.032$
			$\Sigma = 6.11$			$\Sigma = 6.14$

#### 4.2.2. Concentration efficace (Activité)

La concentration efficace ( $A^+$ ) est le produit de multiplication de la concentration réelle [ $A^+$ ] par le coefficient d'activité  $\gamma_i$  qui est compris entre 0 et 1 (Soustelle, 2016).

$$(A^+) = \gamma_i \cdot [A^+]$$

Le coefficient d'activité varie non seulement avec la concentration mais aussi avec la concentration de tous les ions présents dans la solution c'est-à-dire la force ionique de la solution ( $\mu$ ).

$$\mu = \frac{1}{2} \sum Z_i^2 \cdot C_i$$

Avec :  $C_i$  : Concentration molaire ;  $Z_i$  : Charge électrique.

On peut calculer alors le coefficient d'activité de chaque espèce par l'équation suivante :

$$\text{Log } \gamma_i = -k Z_i^2 \sqrt{\mu}$$

### Exemple 01

Calculer la force ionique d'une solution contenue 0.05 mol/l NaCl, 0.2 mol/l ZnCl<sub>2</sub> et 0.15 mol/l NaNO<sub>3</sub>

### Correction

La force ionique  $\mu = \frac{1}{2} \sum Z_i^2 * C_i$

$$\begin{cases} Na = (+1)^2 \cdot (0.05 + 0.15) = 0.20 \\ Cl = (-1)^2 \cdot (0.05 + 0.40) = 0.45 \\ Zn = (+2)^2 \cdot (0.2) = 0.80 \\ No_3 = (-1)^2 \cdot (0.15) = 0.15 \end{cases} \quad \sum Z_i^2 * C_i = 1.6$$

Donc la force ionique  $\mu = 0.8$

### Exemple 02 :

Calculer à 25°C la force ionique et l'activité d'une solution 0.01 N de HCl

### Correction

La force ionique  $\mu = \frac{1}{2} \sum Z_i^2 * C_i$

$$\begin{cases} H = (+1)^2 \cdot (0.01) = 0.01 \\ Cl = (-1)^2 \cdot (0.01) = 0.01 \end{cases} \quad \sum Z_i^2 * C_i = 0.02$$

Donc la force ionique  $\mu = 0.01$

- L'activité ( $H^+$ ) =  $\gamma_{H^+} \cdot [H^+]$

$$\text{Log } \gamma_{H^+} = -k Z_i^2 \sqrt{\mu} = (-0.5)(+1)^2 \sqrt{0.01} \implies \gamma_{H^+} = 0.89$$

Alors ( $H^+$ ) =  $0.89 \cdot 0.01 = 0.0089$

- L'activité ( $Cl^-$ ) =  $\gamma_{Cl^-} \cdot [Cl^-]$

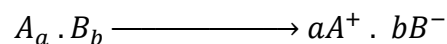
$$\text{Log } \gamma_{Cl^-} = -k Z_i^2 \sqrt{\mu} = (-0.5)(-1)^2 \sqrt{0.01} \implies \gamma_{Cl^-} = 0.89 .$$

Alors, ( $Cl^-$ ) =  $0.89 \cdot 0.01 = 0.0089$

### 43. Solubilité

La solubilité d'un solvant correspond à la quantité maximale que l'on peut dissoudre à une température et pression données. La solubilité varie selon la nature de soluté et aussi avec le solvant (Mathé, 2018). Solution électrolite contient des ions (Cations et Anions), par contre solution non électrolite contient des particules électriquement neutres comme la Silice.

Il existe une limite de solubilité, au-delà de laquelle la solution est saturée (le système est hétérogène), c'est-à-dire elle est *composée par deux phases (la solution et le soluté non dessous)*





La loi d'action de la masse :  $(K_s) = (A^+)^a \cdot (B^-)^b$

L'équilibre de la solubilité peut être déplacé si on ajoute des ions  $(A^+)$  à une solution saturée  $A_aB_b$ . L'activité  $(A^+)$  augmente et puisque le produit de solubilité est constant  $(K_s)$ ,  $(B^-)$  diminue, ce qui se traduit par une certaine précipitation de  $A_aB_b$ .

Exemple : A 25°C, la solubilité de  $MgF_2 = 8.7 \text{ mg/l}$ . Calculer la concentration des ions  $Mg^{++}$  et  $F^-$  dans une solution à cette température, ainsi que le produit de solubilité.

On ajoute sur le solution précédent NaF jusqu'à  $(F^-) = 10^{-3}$ . Quelle est  $(Mg^{++})$  ? Qu'observez-vous ?

Correction



1 mole  $MgF_2 \longrightarrow 62.3 \text{ g}$ . Alors la concentration  $= \frac{8.7 \cdot 10^{-3}}{62.3} = 1.3 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l}$

$$K_s = (Mg^{++})^1 (F^-)^2$$

$$\mu = \frac{1}{2} \sum Z_i^2 \cdot C_i = \frac{1}{2} [(2^2 (1.3 \cdot 10^{-4})) + (1^2 (2.6 \cdot 10^{-4}))] = 3.9 \cdot 10^{-4}$$

$$\begin{cases} \text{Log } \gamma_{Mg^{++}} = -k Z_{Mg^{++}}^2 \sqrt{\mu} = -0.5 (+2)^2 \sqrt{3.9 \cdot 10^{-4}} \\ \text{Log } \gamma_{F^-} = -k Z_{F^-}^2 \sqrt{\mu} = -0.5 (-1)^2 \sqrt{3.9 \cdot 10^{-4}} \end{cases} \begin{cases} \gamma_{Mg^{++}} = 0.91 \\ \gamma_{F^-} = 0.97 \end{cases}$$

$$\begin{cases} (Mg^{++}) = [Mg^{++}] 0.91 = 0.91 (1.3 \cdot 10^{-4}) = 1.18 \cdot 10^{-4} \\ (F^-) = [F^-] 0.97 = 0.97 (2.6 \cdot 10^{-4}) = 2.52 \cdot 10^{-4} \end{cases}$$

$$K_s = (Mg^{++})^1 (F^-)^2 = (1.18 \cdot 10^{-4})^1 (2.52 \cdot 10^{-4})^2 = 7.5 \cdot 10^{-12}$$

$$(Mg^{++}) = \frac{K_s}{(F^-)^2} = \frac{7.5 \cdot 10^{-12}}{(10^{-3})^2} = 1.105 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l}$$

On observe que l'activité de  $Mg^{++}$  diminue lorsqu'on ajoute  $F^-$

#### 4.3.1. Solubilité des gazes

D'après le physicien britannique William Henry (1803), la solubilité des gazes diminue quand la température augmente. Elle s'accompagne avec une forte diminution de volume et une augmentation de pression. La quantité des gazes dissous dans un certain liquide (à température constante) est directement proportionnelle à la pression  $P_x$  exercé par cette gaze.

$$[\alpha] = K \cdot P_x$$

$\alpha$  : Quantité de gaze dissout,  $K$  : Coefficient de solubilité,  $P_x$  : Pression exercé par cette gaze

#### 4.4. Dissolution et précipitation

La réaction de dissolution est une opération ayant pour effet de modifier la cohésion des molécules des corps solides par immersion dans un liquide, c'est-à-dire la séparation des parties du corps solides et mise en solution. En revanche, la précipitation est la réaction par laquelle un corps en solution se sépare de son solvant pour former un précipité solide.



Lorsque la réaction  $aA + bB \longrightarrow cC + dD$  n'a pas atteint l'équilibre, le rapport des activités des produits et des réactifs n'est égal à la constante d'équilibre. C'est pourquoi on désigne ce rapport comme le produit d'activité ionique (IAP : Ion Activite product) :

$$IAP = \frac{(C)^c(D)^d}{(A)^a(B)^b}$$

$IAP > 1$  la solution est sursaturée par rapport à la phase minérale ;  $IAP < 1$  Etat de sous saturation.

Indice de saturation (SI)

$$SI = \log \left( \frac{IAP}{K_s} \right)$$

Si,  $SI = 0$  solution à l'équilibre ;  $SI > 1$  solution sursaturée ;  $SI < 1$  Solution sous saturée.

## 5. Caractéristiques physiques de l'eau

### 5.1. Température (en degrés Celsius °C)

La température de l'eau est l'un des paramètres physiques mesurés in-situ. Elle joue un rôle très important dans la solubilité des sels et des gaz et a une incidence directe sur la quantité d'oxygène dissous (plus la température est élevée, plus la quantité d'oxygène dissous est faible).

### 5.2. Oxygène dissous (OD)

Le taux d'oxygène présent dans une eau et provenant essentiellement de l'atmosphère et de l'activité photosynthèse (pour les eaux de rivières). L'OD est fonction de la température de l'eau et de l'air, de la pression atmosphérique. Les résultats sont exprimés soit en teneur en oxygène dissous (mg/l), soit en pourcentage de saturation (Villeneuve et al., 2006).

### 5.3. Turbidité (matière en suspension)

Cette caractéristique vient de la teneur de l'eau en particules en suspension, associées au transport de l'eau, notamment après la pluie. Au cours de ce parcours, l'eau se charge de quantités énormes de particules, qui troublent l'eau.

On mesure la turbidité en unités de turbidité néphalométriques (uTN) à l'aide d'un turbidimètre. Cet instrument envoie un rayon de lumière à travers un échantillon d'eau et mesure la quantité de lumière qui passe à travers l'eau par rapport à la quantité de lumière qui est réfléchiée par les particules dans l'eau (Hadia, 2020).

### 5.4. Couleur

La couleur d'un échantillon d'eau se mesure par comparaison visuelle avec une série de solutions étalons contenant des quantités connues de chloroplatinate de potassium ( $K_2PtCl_6$ ) dans une solution de Chlorure de Cobalt. La couleur varie de jaune pâle à brune rougeâtre selon la nature de concentration de la matière colorée (Muller, 1994).

Une unité de couleur vraie (UVC), ou une unité platine-cobalt, correspond à la quantité de couleur que révèle, dans les conditions d'échantillonnage prescrites, une solution étalon renfermant 1 mg de platine au litre.

### 5.5. Goux et Odeur

L'odeur provient de la présence de la matière organique. La détermination d'odeur se fait à froid (25°C) et à chaud (70°C). On détermine une certaine quantité d'eau et l'on compare avec l'eau distillée et on répète le délicieux jusqu'à la disparition complète de l'odeur

Tableau II 1. Goux et odeur

Odeur	Goux
Chlore	Salée
Œuf pourri	Magnésium
Odeur pharmaceutique	Métallique
Terreux	Terreux
Hydrocarbure	Hydrocarbure

### 5.6. Le potentiel hydrogène

Le potentiel hydrogène, noté **pH**, est une mesure de l'activité chimique des **protons ou ions hydrogène en solution**. Notamment, en solution aqueuse, ces ions sont présents sous forme d'ions hydronium. Le pH sert à mesurer l'acidité ou la basicité d'une solution. Ainsi, dans un milieu aqueux à 25 °C joue un rôle important dans les processus biologiques et *varie selon l'oxygène de l'eau*.

Le pH d'une eau est défini comme *le cologarithme de l'activité des ions H<sup>+</sup> d'une solution*. Il dépend de la température et de la nature géologique des terrains traversés par l'eau souterraine (les eaux évaluant en milieu carbonate ont un pH élevé alors que celles provenant de terrains pauvres en calcaires).

$$\text{Le } \text{pH} = -\log(\text{H}^+)$$

L'échelle de pH s'étend de 0 (très acide) à 14 (très basique) la valeur médiane correspond à une solution neutre à 25°C (Fig. II 4)

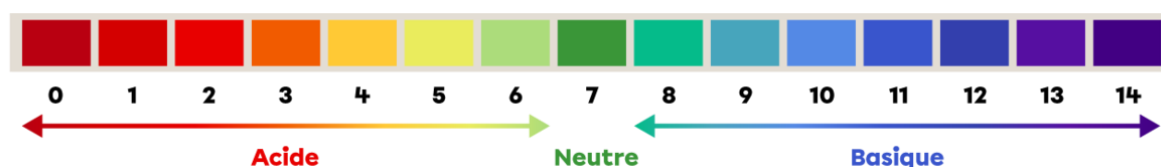


Figure II 4 . Echelle de pH

Le pH-mètre est un appareil, souvent électrique, permettant la mesure du potentiel hydrogène d'une solution. L'étalonnage de cet appareil se fait à l'aide des solutions étalon de différentes valeurs de pH, parfois trois solutions étalons (pH = 4, pH = 7, pH = 10), à chaque fois on plonge l'électrode dans une solution étalon, l'appareil mesure la température automatiquement. L'électrode est rincée après chaque mesure.

**Exercice d'application :** Calculer à 25°C le pH d'une solution contenant 200 mg de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  ?

Donnée  $K_{\text{eau}} = 10^{-14}$

Correction



$$(\text{H}^+)(\text{OH}^-) = 10^{-14} \text{ donc } (\text{H}^+) = \frac{10^{-14}}{(\text{OH}^-)} \longrightarrow (\text{OH}^-) = [\text{OH}^-] \gamma_{\text{OH}^-}$$

$$\text{Log } \gamma_{\text{OH}^-} = -k Z_{\text{OH}^-}^2 \sqrt{\mu} \text{ Avec } \mu = \frac{1}{2} \sum Z_i^2 * C_i$$

$$\text{Masse molaire de } \text{Ca}(\text{OH})_2 = M_{\text{Ca}} + 2(M_{\text{O}} + M_{\text{H}}) = 74 \text{ g}$$

$$\text{La concentration} = \frac{0.2 * 1}{74} = 2.7 \cdot 10^{-3} \text{ g/mol}$$

$$\begin{cases} \text{Ca}^{++} = (+2)^2 \cdot (2.7 \cdot 10^{-3}) = 10.8 \cdot 10^{-3} \\ \text{OH}^- = (-1)^2 \cdot 2(2.7 \cdot 10^{-3}) = 5.4 \cdot 10^{-3} \end{cases} \quad \sum Z_i^2 * C_i = 16.2 \cdot 10^{-3}$$

$$\text{Donc la force ionique } \mu = 8.1 \cdot 10^{-3}$$

$$\text{Log } \gamma_{\text{OH}^-} = -k Z_{\text{OH}^-}^2 \sqrt{\mu} = -0.5 (-1)^2 \sqrt{8.1 \cdot 10^{-3}} = -0.045. \text{ Alors, } \gamma_{\text{OH}^-} = 0.9$$

$$(\text{OH}^-) = [\text{OH}^-] \gamma_{\text{OH}^-} = (5.4 \cdot 10^{-3}) 0.9 = 4.9 \cdot 10^{-3}$$

$$\text{Donc } (\text{H}^+) = \frac{10^{-14}}{4.9 \cdot 10^{-3}} = 0.2 \cdot 10^{-11}$$

$$\text{pH} = -\log(0.2 \cdot 10^{-11}) = 11.69$$

### 5.7. Conductivité électrique (CE)

La conductivité électrique de l'eau est l'aptitude d'une eau à laisser les charges électriques se déplacer librement, autrement dit à permettre le passage du courant électrique. Plus une eau est minéralisée, mieux le courant circule et plus sa conductivité est élevée (Schlumberger, 1920).

La conductivité électrique s'exprime en micro Siemens par centimètre noté  $\mu\text{S/cm}$ .

La conductivité d'une eau est la conductance d'une colonne d'eau comprise entre deux électrodes métalliques de 1  $\text{cm}^2$ , séparés l'un de l'autre de 1 cm. La mesure de conductivité se fait à l'aide du conductimètre.

Tableau II 2. Valeurs courantes de conductivités électriques (Nisbet and Verneaux, 1970)

Valeur de conductivité ( $\mu\text{S/cm}$ )	Type d'eau
0.055	Eau pure
$3.6 \cdot 10^{-2}$	Eau pure sans apport de $\text{CO}_2$
0.5	Eau distillée
30 à 40	Eau de pluie
150	Eau faiblement chargée
450	Eau moyennement chargée
500 à 900	Eau courante
2000	Eau minérale chargée
10000 à 100'000	Eau hydrothermale
$\sim 50000$	Eau de mer

La conductivité est une propriété liée à la concentration et la charge des ions d'une eau. Elle est directement *proportionnelle à la quantité de solides dissous dans l'eau* (les sels minéraux et non les matières organiques). La conductivité est donc nous donne une indication sur la qualité de l'eau. Ainsi, plus la concentration en solide dissout sera importante, plus la conductivité sera élevée.

Cette conductivité permet d'avoir une estimation approchée de la minéralisation (Tableau II 3), à partir de la relation suivante *Minéralisation (mg/l) = Conductivité ( $\mu\text{S/cm}$ ) . Facteur*

Tableau II 3. Coefficient lié la minéralisation avec la conductivité électrique (Khalili, 2021)

Conductivité électrique ( $\mu\text{S/cm}$ )	Facteurs
< 50	1.365
50 < conductivité < 166	0.947
166 < conductivité < 333	0.769
333 < conductivité < 833	0.715
833 < conductivité < 1000	0.758
Conductivité >	0.850

Exemple : Pour une eau d'une conductivité de 540  $\mu\text{S/cm}$  la minéralisation (Miné) est :

$$\text{Miné} = 540 (0.715) = 386 \text{ mg/l}$$

- Formules empiriques

$$\text{La force ionique } (\mu) = 1.65 \cdot 10^{-5} * \text{Conductivité } (\mu\text{S/cm})$$

$$\text{La force ionique } (\mu) = 2.5 \cdot 10^{-5} * \text{Résidu sec (mg/l)}$$

**Exercice d'application** : Calculer la conductivité et le résidu sec de l'eau d'IFRI (précédent)

**Correction** :  $\mu = \frac{1}{2} \sum Z_i^2 C_i$

Eléments chimiques	Concentration (g/l)	Masse molaire (g/mol)	Concentration $C_i$ (mol/l)	Charge $Z_i$ ( $Z_i^2$ )	$C_i Z_i^2$
$Ca^{2+}$	$74 \cdot 10^{-3}$	40	$1.85 \cdot 10^{-3}$	4	$7.4 \cdot 10^{-3}$
$Mg^{2+}$	$20.26 \cdot 10^{-3}$	24	$0.84 \cdot 10^{-3}$	4	$3.36 \cdot 10^{-3}$
$K^+$	$2.1 \cdot 10^{-3}$	39	$0.054 \cdot 10^{-3}$	1	$0.054 \cdot 10^{-3}$
$Na^+$	$15.8 \cdot 10^{-3}$	23	$0.69 \cdot 10^{-3}$	1	$0.69 \cdot 10^{-3}$
$HCO_3^-$	$265 \cdot 10^{-3}$	61	$4.34 \cdot 10^{-3}$	1	$4.34 \cdot 10^{-3}$
$SO_4^{2-}$	$35 \cdot 10^{-3}$	96	$0.36 \cdot 10^{-3}$	4	$1.44 \cdot 10^{-3}$
$Cl^-$	$36.5 \cdot 10^{-3}$	35.5	$1.08 \cdot 10^{-3}$	1	$1.08 \cdot 10^{-3}$
$NO_3^-$	$2 \cdot 10^{-3}$	62	$0.032 \cdot 10^{-3}$	1	$0.032 \cdot 10^{-3}$
					$\sum = 18.4 \cdot 10^{-3}$

$$\mu = \frac{1}{2} \sum Z_i^2 C_i = 9.2 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$$

$$\text{Conductivité} = \frac{\mu}{1.65 \cdot 10^{-5}} = \frac{9.2 \cdot 10^{-3}}{1.65 \cdot 10^{-5}} = 557.6 \mu\text{S/cm}$$

$$\text{Résidu sec} = \frac{\mu}{2.5 \cdot 10^{-5}} = \frac{9.2 \cdot 10^{-3}}{2.5 \cdot 10^{-5}} = 368 \text{ mg/l}$$

### 5.8. Résidu sec

Représente la minéralisation totale de l'eau, c'est-à-dire **la totalité des sels dissous et la matière organique contenant dans l'eau**. Il est exprimé en gramme par litre (g/l) ou (mg/l).

#### 5.8.1. Principe de détermination de résidu sec (Rs)

On met dans une capsule 500 ml d'eau à analyser, après leur évaporation on porte la capsule dans une étuve à 105°C pendant 4 heures et on laisse refroidir pendant 15 minutes. Par la suite on pèse rapidement le contenu.

En revanche, **le résidu fixe** permet de déterminer approximativement **le poids de la matière organique** du résidu sec.

#### 5.8.2. Principe de détermination de résidu fixe (Rf) :

On reprend la capsule de résidu sec et on continue de la chauffer jusqu'à une température de 525°C. La différence de poids entre (Rs) à 105°C et (Rf) à 525°C donne la perte qui correspond à la teneur en substance organique. Le résidu calciné à 525°C correspond à la teneur en substance minérale.

Pour une eau potable le résidu sec ne peut dépasser 2g/l.

### 5.8.3. Salinité et limites de consommation de l'eau

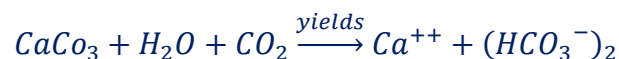
La salinité de l'eau est indiquée par le résidu sec (RS) ou la teneur totale en sels, ou la **minéralisation totale**, ou l'extrait sec, indiqués en mg/litre. Eviter la boisson ; si plus de 1500 mg/l ;

- La teneur en sels peut s'exprimer avec la résistivité. Choisir une eau dont la **résistivité** ; est **supérieure à 1500 ohms/cm** ;
- Le **pH** permet de savoir si l'eau est acide, agressive (pH 7). Rester dans la fourchette **6,5 à 9** ;
- **Eviter** les eaux dont la teneur en **bicarbonates est supérieure à 600 mg/l**, celle des **sulfates, chlorures, sodium, supérieure à 200 mg/l** et celle du **magnésium supérieur à 50 mg/l**. Pour une cure organisée, ces valeurs peuvent être dépassées. Mais pour une consommation permanente, elles sont déjà élevées.

### 5.9. La dureté (Titre hydrotimétrique « Th »)

La dureté d'une eau est un Indicateur de la minéralisation de l'eau. Elle est surtout liée aux ions calcium et magnésium. La dureté s'exprime en ppm, mg/l de CaCO<sub>3</sub> ou en degrés français (°F). La notion de dureté de l'eau est liée à son usage domestique, en particulier à l'usage du savon. Une eau est dure quand elle mousse difficilement. Ce sont essentiellement les ions de calcium (Ca<sup>++</sup>) et magnésium (Mg<sup>+2</sup>) qui sont responsable à la dureté. Ainsi, généralement tous les métaux bivalent et trivalent contribuent à la dureté « fer, aluminium... »)

La dissolution de calcium et magnésium résulte principalement par l'infiltration des eaux de surface à travers les formations de calcaire ou dolomie. Cette **dissolution** est **augmentée en présence de CO<sub>2</sub>** qui provient de l'atmosphère et des couches superficiels du sol.



Si on a dolomie on remplace CaCO<sub>3</sub> par MgCO<sub>3</sub>. Le calcium peut provenir du gypse. Le magnésium provient aussi des roches ignées

- *Th total (Dureté totale)* : Indique la teneur globale en calcium et magnésium

$$Th_{total} = r_{Ca^{++}} + r_{Mg^{++}}$$

$$Th_{Permanent} = Th_{total} - Th_{temporaire}$$

*Th<sub>temporaire</sub>* : Mesuré sur l'eau bouée pendant 30 minutes (Disparition complète de bicarbonate « dégazage »)

La façon la plus logique d'exprimer la dureté consiste à utiliser les unités suivantes : (meq/l), (mg/l de CaCO<sub>3</sub>) et (°F)

$$\begin{cases} 1 \text{ meq/l} = 50 \text{ mg/l de CaCO}_3 \\ 1 \text{ meq/l} = 5^\circ\text{F} \\ 1^\circ\text{F} = 10 \text{ mg/l de CaCO}_3 \end{cases}$$

On peut considérer qu'une eau ayant une dureté inférieure à 15°F comme une eau douce. Une eau trop dure constitue un risque important d'entartrage des canalisations.

Tableau II 4. Classement des eaux en fonction de leurs duretés selon l'OMS in Festy (2003)

TH (°F)	0 à 7 °F	7 à 22 °F	22 à 32 °F	32 à 54°F	> 54 °F
Dureté	Douce	Modérément douce	Assez dure	Dure	Très dure

### 5.10. L'alcalinité de l'eau

Représente la capacité de l'eau à neutraliser des acides. Elle est aussi appelée dureté carbonatée, TAC (Titre Alcalimétrique Complet) ou pouvoir tampon. Cette propriété dépend entre autres de la concentration en carbonate et hydroxydes de l'eau.

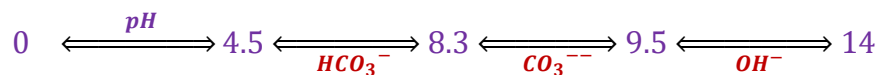
L'alcalinité est en relation avec le pH de l'eau, et liée à la présence de bases fortes (Carbonates et alcalins) et de bases faibles (bicarbonates).

Les eaux naturelles ont le plus souvent un pH > 4.5, l'alcalinité totale d'une eau est mesurée par la quantité d'acide nécessaire pour abaisser son pH à cette valeur (virage de Méthyle orange). La plupart des eaux naturelle ont un pH compris entre 4.5 et 8.3 et leur alcalinité est attribuable au bicarbonate  $\text{HCO}_3^-$  (base faible) que la neutralisation par l'acide convertie en  $\text{CO}_2$  libre



Alors, il arrive parfois que les eaux contiennent en plus des carbonates ( $\text{CO}_3^{--}$ ) en même des alcalin ( $\text{OH}^-$ )

- 8.3 < pH < 9.5 : Carbonate ( $\text{CO}_3^{--}$ )
- pH > 9.5 : Alcalin  $\text{OH}^-$



Nous pouvons distinguer deux types d'alcalinité qui correspondent à deux bornes de pH :

- Le titre alcalimétrique (T.A) : qui représente la quantité de bases fortes, en particulier les ions carbonatées ( $\text{CO}_3^{--}$ ) et les alcalins ( $\text{OH}^-$ )

$$TA = r_{\text{CO}_3^{--}} + r_{\text{OH}^-}$$

- Le titre alcalimétrique complet (T.A C) : qui correspond aux bases faibles et aux bases Fortes ( $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{CO}_3^{--}$  et  $\text{OH}^-$ )

$$TAC = r_{\text{HCO}_3^-} + r_{\text{CO}_3^{--}} + r_{\text{OH}^-}$$

Alors pour :

$$\begin{cases} pH < 4.5 \longrightarrow TAC = 0 \\ pH = 8 \longrightarrow TAC = r_{HCO_3^-} \text{ et } TA = 0 \\ pH = 9 \longrightarrow TAC = r_{CO_3^{--}} + r_{HCO_3^-} \text{ et } TA = r_{CO_3^{--}} \\ pH = 10 \longrightarrow TAC = r_{HCO_3^-} + r_{CO_3^{--}} + r_{OH^-} \text{ et } TA = r_{CO_3^{--}} + r_{OH^-} \end{cases}$$

### 5.10.1. Détermination de TAC

Prendre 100 ml d'eau à analyser et ajouter de Méthyle orange et titré avec HCl ( $\mu/50$ ) jusqu'au virage de jaune au jaune orange.  $TAC = (V/5) \text{ meq/l} = V$  en  $^\circ F = V * 10 \text{ mg de CaCO}_3/\text{l}$

### 5.10.2. Détermination de TA

Prendre 100 ml d'eau à analyser, 02 gouttes de solution alcalique de Phénolphtaléine, versé l'acide chlorhydrique HCl ( $\mu/50$ ) jusqu'à décoloration de la solution  $TA = (V/5) \text{ meq/l} = V$  en  $^\circ F = V * 10 \text{ mg de CaCO}_3/\text{l}$ .

Exemple : pH=8

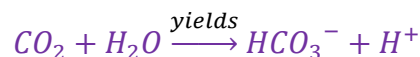
$$\text{Pour TAC (V = 6.4 } ^\circ F) \longrightarrow TAC = \frac{V}{5} = \frac{6.4}{5} = 1.28 \text{ meq/l}$$

$$\text{Aussi, } TAC = V * 10 = 6.4 * 10 = 64 \text{ mg de CaCO}_3/\text{l} = 64(61) = 3904 \text{ mg/l}$$

Pour TA (V = 0  $^\circ F$ )  $\longrightarrow$  Donc l'eau contient que de bicarbonate ( $HCO_3^-$ )

### 5.11. L'acidité de l'eau

Toute solution de pH inférieure à 7 (25°C) est considérée comme acide. L'acidité d'une eau est mesurée par la quantité de boue nécessaire pour élever le pH jusqu'à 8.3. Dans les eaux naturelles faiblement colorées (peu acide ionique) l'acidité est presque entièrement attribuable à la présence de  $CO_2$



Connaissons la valeur de constant d'équilibre  $Pk_a = 6.85$  (25°C), on pourra calculer le pH :

$$\begin{cases} \text{Si } CO_2 = 10^{-3} \text{ mol/l} \longrightarrow pH = 4.7 \\ \text{Si } CO_2 = 10^{-2} \text{ mol/l} \longrightarrow pH = 4.2 \end{cases}$$

Si on neutralise cet acide carbonique par addition progressif de soude (NaOH), il aura un déplacement de l'équilibre jusqu'à la formation d'une solution pure de bicarbonate de sodium. Le pH de cette solution est 8.3



Si l'eau contient  $CO_2$  libre et bicarbonate de sodium, magnésium ou calcium, c'est-à-dire le pH de cette solution est compris entre 4.5 et 8.3 ( $4.5 < pH < 8.3$ ).



### 5.11.1. Acidité totale

Pour déterminer l'acidité totale on suit les étapes suivantes (Mathé, 2018) :

- Prendre 100 ml d'eau à analyser et ajouter 3 gouttes de solution de Phénolphthaléine à 0.5% (Indicateur coloré de pH = 8.3, rose à partir l'incolore) ;
- Phénolphthaléine à 0.5% (5g Phénolphthaléine dans 500 ml C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH et 1000 ml d'eau distillé) ;
- Titré sur fond blanc avec solution de NaOH (μ/50) jusqu'à virage de l'incolore au rose qui correspond le pH 8.3.(μ molalité)
- Si V est le nombre de ml de solution de NaOH versé, l'acidité totale = V/5 meq/l  
 $0.8g (NaOH) \xrightarrow{yields} 1000ml \text{ de solution}$

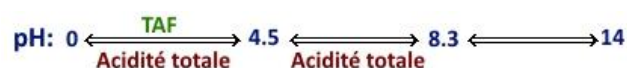
*Exemple* : Si le volume de solution NaOH est 0.1 (0.1°F), L'acidité totale = 0.1 / 5 = 0.02 meq/l

### 5.11.2. Acidité en acide minéraux (TAF)

Pour déterminer le TAF on :

- Prendre 100 ml d'eau à analyser ;
- Ajouter 2 gouttes de solution de Méthyle orange à 0.5% (Indicateur coloré de pH=4.5, jaune à partir jaune orange) ;
- Titré sur fond blanc avec solution de NaOH (μ/50) jusqu'à virage de jaune orange au jaune (pH 4.5 à 4.6)
- TAF = V/5 meq/l.

*Exemple* : TAF=0 pour les eaux avec un pH supérieure à 4.5. Cependant, l'acidité totale=0 pour les eaux avec un pH supérieure à 8.3



## 6. Etude des caractéristiques chimiques

### 6.1. La balance ionique (Pourcentage d'erreur)

La balance ionique représente l'équilibre entre les cations et les anions présents dans l'eau. Elle correspond au pourcentage d'erreur, est calculée à partir l'équation ci-dessous en utilisant une unité commune (milliéquivalent par litre « meq/l »).

La balance ionique permet de vérifier si l'analyse a été bien faite. Dans le cas d'une trop grande différence entre cations et anions, il faut revoir les calculs et/ou les mesures, car une espèce a été peut-être mal estimée ou oubliée (Otmane et al., 2023).

$$E\% = \frac{\sum r_c - \sum r_a}{\sum r_c + \sum r_a}$$

Si :  $E < 2\%$  l'analyse est bonne ;  $2\% < E < 5\%$  l'analyse est appréciable ;  $E > 5\%$  Erreur dans l'analyse.

Exemple : Vérifier l'erreur dans l'analyse de l'eau d'IFRI (Exemple précédent)

Cations		Anions	
Eléments chimiques	$r_x$ (meq/l)	Eléments chimiques	$r_x$ (meq/l)
$Ca^{2+}$	3.7	$HCO_3^-$	4.74
$Mg^{2+}$	1.68	$SO_4^{2-}$	0.73
$K^+$	0.05	$Cl^-$	1.04
$Na^+$	0.68	$NO_3^-$	0.032
$\Sigma = 6.11$		$\Sigma = 6.14$	

$$E\% = \left[ \frac{6.11 - 6.14}{6.11 + 6.14} \right] \cdot 100 = 0.24\%$$

$0.24\% < 2\%$ , alors l'analyse est très bonne.

Les éléments non dessous qui reste à l'état colloïdale comme  $SiO_2$ ,  $Al_2O_3$ ,  $Fe_2O_3$  ainsi que tous les éléments qui reste en suspension ne rentre pas à la composition chimique d'une eau en quantité en réaction qui permettent de définir la formule caractéristique d'une eau ainsi que son facies.

**Exemple** la formule caractéristique ainsi que le facies de l'eau d'IFRI

$$\begin{cases} \text{Cations: } r_{Ca^{2+}} > r_{Mg^{2+}} > r_{Na^+} > r_{K^+} \\ \text{Anions: } r_{HCO_3^-} > r_{Cl^-} > r_{SO_4^{2-}} > r_{NO_3^-} \end{cases}$$

L'eau IFRI a un **faciès Bicarbonaté calcique**.

## 6.2. Détermination graphique des faciès hydrogéochimiques

### 6.2.1. Diagramme de Piper

Un diagramme de Piper est une représentation graphique de la chimie d'un ou plusieurs échantillons d'eau. Il présente le plus grand intérêt et qui est de ce fait le plus utilisé (Tigrine and Boutiba, 2023), il est composé de deux triangles représentant la répartition des anions et celle des cations, respectivement, et d'un losange représentant la répartition synthétique des ions majeurs. Ce diagramme permet de catégoriser le faciès chimique d'une eau et d'étudier l'évolution spatiotemporelle du chimisme d'une eau ou d'un aquifère (Fig. II 5).

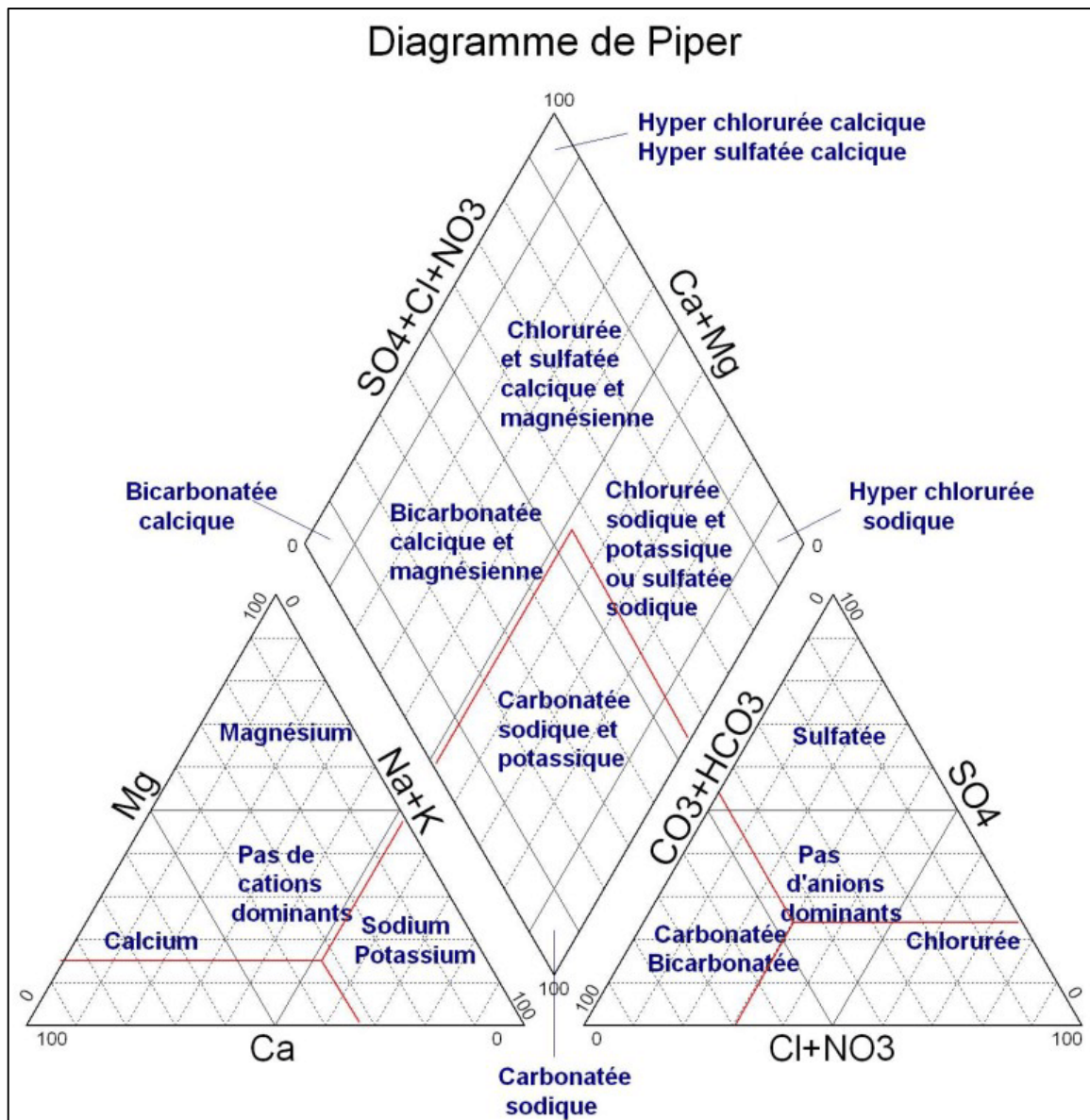


Figure II 5. Diagramme de Piper

### 6.2.2. Diagramme de Schoeller-Berkalof

Représentation graphique basée sur une série d'axes verticaux gradués selon des échelles logarithmiques différentes. Chaque axe est associé à un ion ou à un groupement d'ions. Les teneurs en mg/L sont reportées sur les axes et les points obtenus sont reliés par des droites. L'allure du graphique obtenu permet de visualiser le "faciès" de l'eau analysée (Fig. II 6).



Figure II 6. Diagramme de Schoeller-Berkalof

### 6.2.3. Diagramme de Stiff

Ce diagramme permet de configurer les analyses. Il présente trois axes horizontaux gradués exprimant les concentrations en meq/L et un axe vertical à l'origine, dont les actions sont présentées à gauche de l'axe verticale, il s'agit des cations : Calcium, Magnésium, sodium et potassium. Les anions représentés à droite de l'axe sont : Chlorure, Bicarbonate et Sulfate.

Ce genre de diagramme permet d'obtenir une figure géométrique polygonale caractéristique d'une famille d'eau donnée. Cependant, ce diagramme ne peut faire que la représentation individuelle (Fig. II 7).

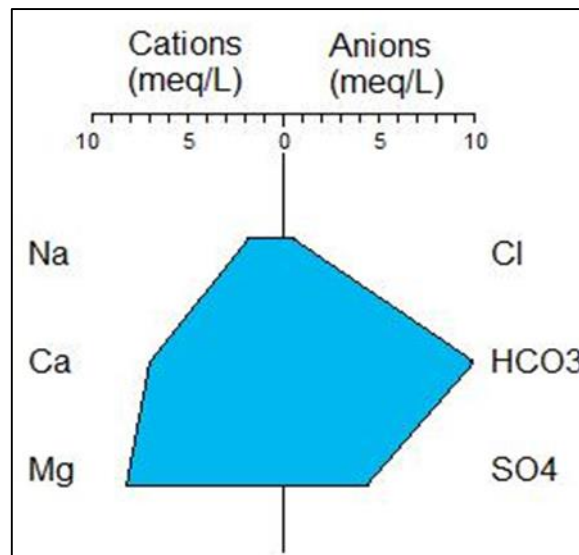


Figure II 7. Diagramme de Stiff

### 6.3. Phénomènes modificateurs des faciès.

Parmi les paramètres influençant la chimie de l'eau souterrain nous avons :

- *La température du milieu* : Plus la température augmente et plus la solubilité cinétique augmente aussi ;
- *La pression* : Si la pression partielle en CO<sub>2</sub> augmente, la dissolution diminue ;
- *La nature des roches traversées* : Les minéraux rencontrés au cours de l'infiltration et notamment celui de la roche mère ;
- *La surface de contact* : L'existence d'une porosité élevée favorise les échanges (surface de contact plus grande entre la roche et l'eau) ;
- *Le temps de contact de l'eau avec le réservoir* : Les eaux anciennes sont souvent très minéralisées) ;
- *La vitesse d'écoulement* de l'eau dans le sous-sol ;
- *Le temps de renouvellement de l'eau de la nappe* ;
- *Les secteurs d'alimentation en eau* ;
- *La profondeur de la nappe* ;
- *Climat qui règne la région.*

### 6.4. Charge chimique

La charge chimique des eaux souterrain est fortement influencée par la nature de la roche réservoir (Dosso, 1980). Le tableau ci-dessous montre les caractéristiques physico-chimiques des eaux en fonction de la nature lithologique de l'aquifère (tableau II 5).

Tableau II 5. Impact de la roche réservoir sur la charge chimique de l'eau

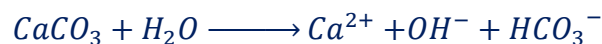
Roches cristallines acides	Roches cristalline basiques	Roches sédimentaires
Résidu sec faible	Résidu sec atteint centaine de ppm	En exceptant les grés, toutes les eaux des roches sédimentaires ont un Résidu sec > 300 mg/l.  Les eaux en contact avec les marnes et les argiles sont plus minéralisées.
Teneur faible en calcium et magnésium	Teneur important en calcium et magnésium	
Acide à tendance agressif	Le pH est supérieur à 07	
CO <sub>2</sub> important	CO <sub>2</sub> faible à moyen	
Eau bicarbonatée siliceuse	Eau bicarbonatée calco-magnésienne	
Concentration forte en métaux (Fe, Mn, Pb...)		

**NB :** L'eau contenue dans les roches volcaniques acides présente un faciès bicarbonaté sodique

## 6.5. Origine des éléments majeurs (genèse des éléments chimiques)

### 6.5.1. Calcium

Cation le plus abondant dans les eaux continentales. Présents dans tous les types de lithologie, mais prédomine dans les aquifères carbonatés (calcaires, craies...). La concentration est de l'ordre de centaine de mg/l. Le calcium est également très abondant dans les aquifères gypsifères (centaines de mg/l voire supérieure à 1g/l). Il provient aussi du calcite, aragonite, dolomite, ainsi que de nombreux minéraux comme feldspath et plagioclase (Castelli, 2012).



La solubilité sera plus intense en présence de CO<sub>2</sub>

### 6.5.2. Magnésium

Libéré à travers l'interaction avec des roches ignées (minéraux ferromagnésiens comme l'Olivine, Pyroxène, Amphibole et les micas noirs), roches d'altération (Chlorite, Serpentine), roches carbonates (dizaines de mg/l voire plus), et roches évaporitiques (centaines de mg/l à quelques g/l). Le comportement de magnésium est très similaire au calcium (Castelli, 2012).



La solubilité sera plus intense en présence de CO<sub>2</sub>

### 6.5.3. Sodium

Principalement présent dans les roches ignées (Feldspaths...), les roches sédimentaires et les roches évaporitiques. La concentration du sodium dans les eaux naturelles est très variables (moins de 1 mg/l dans certaines eaux de pluie à plus de 100000 mg/l dans des saumures).



#### 6.5.4. Potassium

Principalement présent dans les roches ignées, les argiles (Orthose, micas, feldspathoïdes), et certains dépôts évaporitiques très solubles comme la potasse [ $KCl$ ]. Abondant mais peu concentré dans les eaux naturelles (Difficulté de mobilisation de l'ion  $K^+$ ). Dans les eaux souterraines, le potassium est généralement inférieur à 10 mg/l (Saleh et al., 1999).

*Source anthropique* : sels de route, saumures riches en alcalins et alcalino-terreux (résidus de mines de sel), indirectement ; intrusions marines dues à une surexploitation de la nappe (surtout Na, Cl)

#### 6.5.5. Bicarbonate ( $HCO_3^-$ )

La dissolution de  $CO_2$  ainsi que son interaction avec les carbonates produit l'acide carbonique ( $H_2CO_3$ ). Dans des régions tectoniquement actives, des flux importants de  $CO_2$  profonds donnent lieu à des eaux très riches en carbone inorganique (Concentration en  $HCO_3^-$  jusqu'à 10000 mg/l).

Dans les aquifères carbonatés, l'acide carbonique réagit avec les carbonates (calcite, dolomie...) qui se dissolvent (50% de carbone inorganique provient du  $CO_2$  du sol et 50% de la roche). En revanche, pour les aquifères silicatés, l'acide carbonique réagit avec les silicates (Saleh et al., 1999). Les échanges de cations et la dissolution de feldspaths donnent lieu à des eaux de faciès  $Na^+HCO_3^-$  (bicarbonaté sodique).

*Dans une gamme de pH de 6.4 à 10.3 les bicarbonates ( $HCO_3^-$ ) sont l'espèce carbonatée prédominante.*

#### 6.5.6. Sulfates

Dans les eaux naturelles, les sulfates proviennent principalement de la dissolution du gypse ( $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ ) et de l'oxydation des sulfures en sulfates dans les déchets miniers. Les principales sources d'origine industrielle sont les effluents des tanneries, des ateliers de décapage métallique, des usines de textile et des fabriques de pâtes et papiers, ainsi que les sources volcaniques chaudes.

Ainsi, les sulfates peuvent provenir à partir :

- Des aquifères contenant des évaporites (dissolution de gypse, anhydrite « Mg-K-sulfates »), la concentration peuvent atteindre quelques g/l ;
- Des aquifères cristallins ou sédimentaires contenant des sulfures (Pyrite, arsénopyrite, marcassite), la concentration est de l'ordre de quelques mg/l à des dizaines de mg/l ;
- Des Saumures marines conservées dans les aquifères sédimentaires ou cristallines profondes ;
- Des aérosols marins proche de la cote.

Lorsque le milieu est réducteur (nappe captive), le soufre est également représenté par ses formes réduites ( $H_2S$ ,  $HS^-$ ). La teneur en sulfates est donc intimement liée aux propriétés redox du milieu.

*Sources anthropiques* : Pollution atmosphérique par des Sox (oxydes de soufre) « drainage minier.

### 6.5.7. Nitrates

Pas de source dans la matrice des aquifères. Les sources naturelles peuvent être : pluies, activité biologique, azote dans les sols. A l'état naturel, les concentrations en nitrate dans les eaux souterraines sont faibles (Quelques mg/l au maximum).

Ainsi, On cite quelques sources probables tels que :

- Les saumures marines conservées dans les aquifères sédimentaires ou cristallines profondes ;
- L'importance des réactions d'oxydo-réduction qui conduit à une oxydation des espèces réduites (nitrification d'ammonium) ou une réduction des espèces oxydées (dénitrification).

*Sources anthropiques* nombreuses et essentiellement liées *au lessivage des engrais*, et aux rejets domestiques et industriels, à la pollution de l'air. **On admet généralement qu'une teneur supérieure à 10 mg/l traduit un apport anthropique.**

### 6.6. Echange eau-roche (Indice déséquilibre chloro-alkalin)

L'échange qui existe entre l'eau et les terrains encaissants est défini par l'indice d'échange de base (*i. e. b*) ou indice déséquilibre chloro-alkalin, établi par Schoeller (1934). Il est énoncé par la formule suivante :

$$i. e. b = \frac{rCl^- - r(Na^+ + K^+)}{rCl^-}$$

Où  $Cl^-$ ,  $Na^+$ ,  $K^+$  sont exprimés en meq/l.

Selon Schoeller :

- Si  $i. e. b > 0$  les ions  $Na^+$  et  $K^+$  de l'eau sont échangés contre le  $Ca^{2+}$  et  $Mg^{2+}$  de la formation ;
- Si  $i. e. b < 0$  les ions  $Ca^{2+}$  et  $Mg^{2+}$  sont échangés contre le  $Na^+$  et  $K^+$  de la formation ;
- Si  $i. e. b = 0$  il n'y a pas d'échange ionique entre la roche et l'eau (état d'équilibre).

Un exemple d'application est bien illustré en annexe II.



### 6.7. Analyse des éléments chimiques et limites des méthodes utilisées

Parmi le matériel utilisé lors de l'analyse des éléments chimiques au laboratoire nous avons : Burette graduée, erlenmeyer, fiole jaugée, pipette jaugée et agitateur magnétique (Fig. II 8)

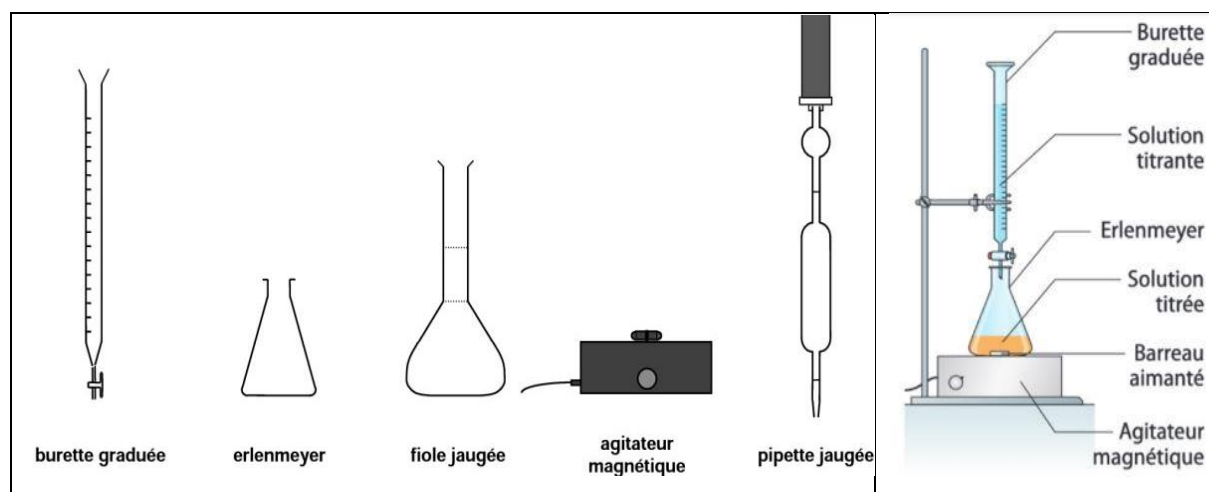


Figure II 8. Matériels utilisés au laboratoire

Dans ce type d'analyse qualitative, différentes substances chimiques sont utilisées pour identifier des anions inconnus, également appelés radicaux acides (tableau II 6). Nous examinerons les anions à travers trois groupes distincts de réactifs (acides) :

Tableau II 6. Classification des anions en fonction des réactifs (Mathé, 2018)

	Acide chlorhydrique dilué	Acide sulfurique concentré	Chlorure de baryum
Anions	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Carbonate (<math>CO_3^{2-}</math>)</li> <li>- Sulfite (<math>SO_3^{2-}</math>)</li> <li>- Bicarbonate <math>HCO_3^-</math></li> <li>- Sulfure (<math>S^{2-}</math>)</li> <li>- Thiosulfate (<math>S_2O_3^{2-}</math>)</li> <li>- Nitrite (<math>NO_2^-</math>)</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Halogénures (<math>F^-</math>, <math>Cl^-</math>, <math>Br^-</math> et <math>I^-</math>)</li> <li>- Nitrate (<math>NO_3^-</math>)</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Sulfate (<math>SO_4^{2-}</math>)</li> <li>- Phosphate (<math>PO_4^{3-}</math>)</li> </ul>

#### 6.7.1. Chlorurés

##### - Méthode de Mohr

La méthode de Mohr est une méthode de titrage des chlorures. Elle consiste en un dosage argentimétrique des ions chlorures par le nitrate d'argent en présence de chromate de sodium. Ce dernier est l'indicateur coloré qui réagit en fin de dosage pour former le chromate d'argent, apparaissant comme un précipité rouge brique. Cette méthode doit son nom au pharmacien allemand *Karl Friedrich Mohr* (Khopkar, 1998).

- *Limites de la méthode*

La méthode nécessite un pH de la solution à doser typiquement compris entre 4 et 10,5 (9,0 en présence d'ammonium pour éviter la complexation des ions argent), une solution **trop acide masquant la fin de la réaction par formation de dichromate** à partir du chromate et une solution à l'inverse trop basique **favorisant la formation d'hydroxyde d'argent** (Finlayson, 1992).

- *Applications*

La méthode de Mohr peut être utilisée pour la détermination directe du chlorure dissous dans l'eau

- Essai à blanc :

- On prélève 10 ml d'eau distillée que l'on verse dans un erlenmeyer auquel on ajoute 1ml de chromate de potassium.
- On remplit la burette par une solution de nitrate d'argent  $\text{AgNO}_3$  (0,02M)
- On réalise le dosage et dès que la solution possède une coloration rouille, on note le volume correspondant qu'on appelle volume de correction ou volume d'essai à blanc  $V_{\text{corr}}$

- Dosage de l'étalon

- On prélève cette fois-ci 10 ml d'un étalon (matériau de référence) chlorure de sodium  $\text{NaCl}$  que l'on verse dans un erlenmeyer auquel on ajoute 1ml de chromate de potassium.
- On dose les ions chlorures et on note le volume d'équivalence  $V_{\text{equ}}$ , mais il faut déterminer le volume d'équivalence réel ou corrigé en faisant soustraire le volume de correction pour obtenir le volume d'équivalence corrigé  $V_{\text{equ\_Corr}}$

- Dosage d'un échantillon

- On prélève cette fois-ci 10 ml d'échantillon que l'on verse dans un erlenmeyer auquel on ajoute 1ml de chromate de potassium.
- On dose les ions chlorures et on note le volume d'équivalence  $V_{\text{equ}}$ , mais il faut déterminer le volume d'équivalence réel ou corrigé en faisant soustraire le volume de correction pour obtenir le volume d'équivalence corrigé  $V_{\text{equ\_Corr}}$

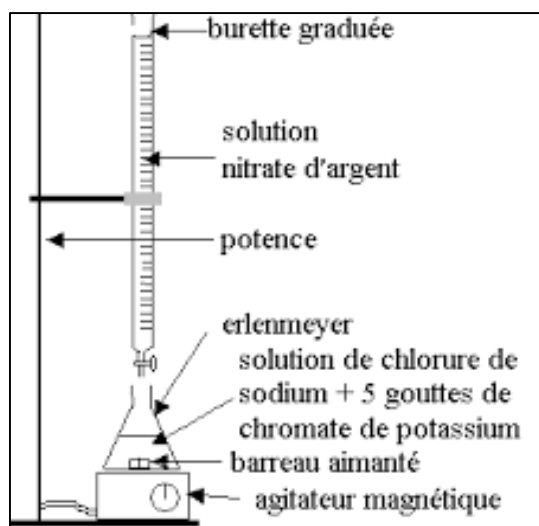
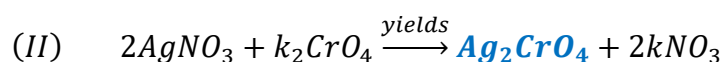
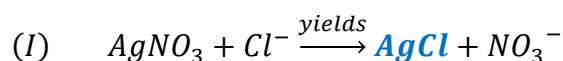


Figure II 9. Détermination des Chlorures à partir la méthode de Mohr

A la fin de réaction on aura l'apparition d'une teinte **rouge** caractérise les **chromates d'argent**



- *Remarque*

Le complexe blanc de chlorure d'argent  $AgCl$  est plus stable que le complexe rouge brique du chromate d'argent  $Ag_2CrO_4$  car la constante de formation de chlorure d'argent est plus importante que celle du chromate d'argent. De ce fait, les ions argent  $Ag^+$  vont réagir prioritairement et préférentiellement avec les ions Chlorures contenus en solutions formant ainsi le complexe  $AgCl$  de couleur blanche suivant l'équation de la réaction (I), une fois tous les ions  $Cl^-$  sont consommés, les ions  $Ag^+$  vont réagir avec les ions chromates  $CrO_4^{2-}$  formant le complexe de coloration rouge brique suivant l'équation de la réaction (II).

### 6.7.2. Sulfates et Phosphates

La plupart des sulfates sont fortement soluble (sa concentration est très variable dans les eaux naturelles), en exceptant  $BaSO_4$  et  $SrSO_4$  (existe que rarement). En revanche, la concentration des phosphates dans les eaux naturelles est très faible (abondants dans les régions cristallines). Les phosphates résultent à partir de leurs utilisations dans l'agriculture, ainsi que dans les détergents. La présence des phosphates indique la proximité du fumer.

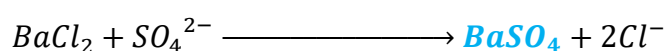
- *Dosage des sulfates - Principe de la méthode*

Il n'est pas possible d'utiliser un autre acide pour déplacer les anions sulfate et phosphate, qui proviennent eux-mêmes d'acides très forts. Par exemple, l'acide chlorhydrique est moins stable que l'acide sulfurique, de sorte qu'il ne peut pas remplacer l'anion sulfate dans les solutions

salines. Par conséquent, dans ce groupe divers, nous ne testerons pas un gaz libéré, mais nous testerons plutôt *la formation d'un précipité*.

Nous pouvons détecter l'anion sulfate ( $SO_4^{2-}$ ) en solution, en introduisant des ions baryum ( $Ba^{2+}$ ). Ceux-ci réagissent avec les ions sulfate pour produire un **précipité blanc de sulfate de baryum ( $BaSO_4$ )**. Le sulfate de baryum est insoluble même dans les acides minéraux dilués comme l'acide chlorhydrique et l'acide nitrique (On pèse les sulfates de baryum précipités). Le phosphate de baryum est un précipité blanc semblable au sulfate de baryum ; *cependant, ce précipité blanc est soluble dans l'acide chlorhydrique dilué*.

Dans le cas des moûts ou des vins riches en dioxyde de soufre, un désulfitage préalable par ébullition à l'abri de l'air est prescrit.



- *Application*

Introduire dans un tube à centrifugation de 50 ml, 40 ml d'échantillon à analyser ; ajouter 2 ml d'acide chlorhydrique 2 M et 2 ml de solution de chlorure de baryum à 200 g/l ; agiter avec une baguette de verre ; rincer la baguette avec un peu d'eau distillée et abandonner au repos pendant 5 min. Centrifuger pendant 5 min., puis décanter avec précaution le liquide surnageant. Laver ensuite le précipité de sulfate de baryum en procédant de la façon suivante : ajouter 10 ml d'acide chlorhydrique 2 M, mettre le précipité en suspension et centrifuger pendant 5 minutes. Séparer avec précaution le liquide surnageant. Répéter deux fois le lavage du précipité dans les mêmes conditions avec 15 ml d'eau distillée chaque fois.

Transvaser quantitativement en rinçant, avec de l'eau distillée, le précipité dans une capsule de platine tarée et la placer sur un bain d'eau à 100 °C jusqu'à évaporation à sec. Le précipité desséché est calciné plusieurs fois brièvement sur flamme jusqu'à obtention d'un résidu blanc. Laisser refroidir dans un dessiccateur et peser. Soit m la masse en milligrammes de sulfate de baryum obtenue.

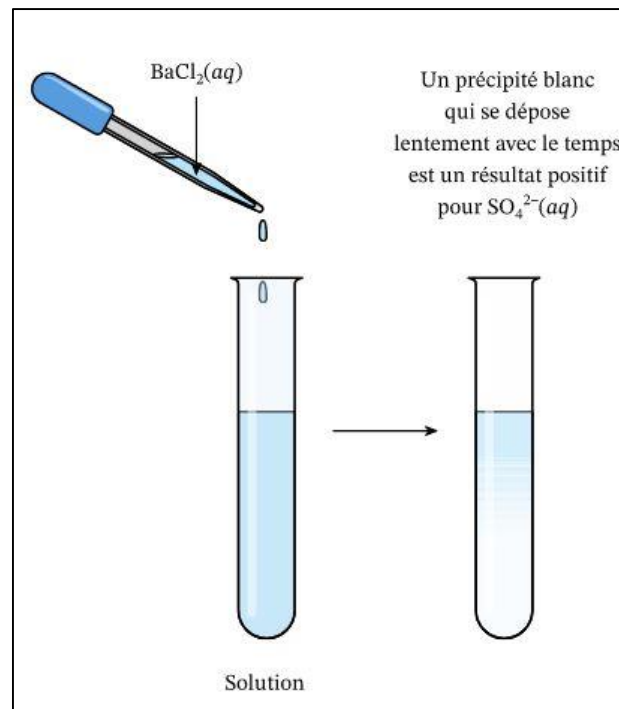
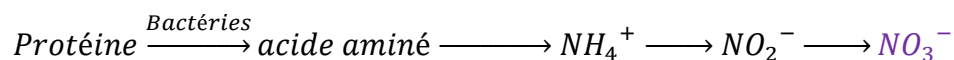


Figure II 10. Détermination des sulfates

### 6.7.3. Nitrates

L'ion nitrate est la principale forme d'azote combiné trouvée dans les eaux naturelles. Il constitue le stade final de l'oxydation de l'azote. L'ion nitrite ( $NO_2^-$ ) s'oxyde facilement en ion nitrate et, pour cette raison, il est rarement présent en concentration importante dans les eaux naturelles.



Les principales sources de rejet du nitrate sont les effluents industriels et municipaux ainsi que le lessivage des engrais inorganiques azotés utilisés pour fertiliser les terres agricoles. Pour l'eau potable la teneur en nitrate doit être inférieure à 50 mg/l, tandis que le nitrite soit inférieur à 1 mg/l.

Les nitrates sont aussi largement utilisés comme agent oxydant dans l'industrie chimique. La présence de nitrites dans les effluents industriels est surtout liée à leur utilisation comme inhibiteur de corrosion.

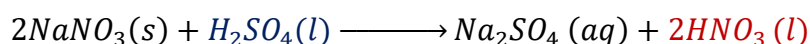
**NB :** Si les composés à base d'azote ne sont pas assimilés par les plantes en grande quantité, il peut survenir des problèmes de pollution des eaux souterraines causée par les nitrates qui se déplacent librement dans le sol.

## - Dosage de nitrate

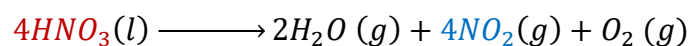
Pour détecter la présence d'anions nitrate on utilise l'*acide sulfurique concentré*. Les nitrates ( $\text{NO}_3^-$ ) sont extrêmement soluble dans l'eau en présence de nombreux cations différents, il est donc **difficile de le détecter par précipitation**.

- Test primaire : dégagement de dioxyde d'azote par addition d'acide sulfurique concentré
- Test de confirmation : sulfate de fer (II) + acide sulfurique

Le test primaire consiste à faire réagir un solide, contenant potentiellement des ions nitrate, avec de l'*acide sulfurique concentré* pour former de l'*acide nitrique* :



L'*acide nitrique* formé commence alors à se *décomposer* lorsqu'il est *chauffé*, libérant du *dioxyde d'azote* qui a *une couleur marron* caractéristique



La vitesse de production du gaz peut être augmenter par l'ajout de limaille de cuivre

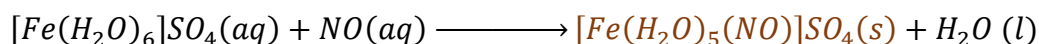


Le test de confirmation consiste à réduire les ions nitrate avec des ions fer ( $\text{Fe}^{2+}$ ). L'un des produits de la réduction des ions nitrate est le *monoxyde d'azote (NO)*, qui peut se complexer avec des ions fer (II) résiduels pour *former un solide marron*. L'acide sulfurique est nécessaire à la réaction. Si l'acide sulfurique concentré n'est pas mélangé à la solution, il formera à la place une couche au fond du récipient de réaction (l'acide sulfurique concentré est beaucoup plus dense que l'eau). *Un anneau brun de complexe de fer (II) se forme entre la couche de solution et la couche d'acide sulfurique ; c'est pourquoi ce test est souvent appelé le test de « l'anneau brun »* (Potier, 1956).

Les principales réactions impliquées sont la réduction des ions nitrate par les ions fer (II) :



Et la formation du complexe brun fer (II) :



## - Limite de la méthode

Il est essentiel que les ions fer (II) dans la solution de sulfate ne soient pas oxydés par l'air en ions fer (III) ; sinon, le test ne peut pas fonctionner. Il est recommandé de préparer la solution de sulfate de fer (II) sur le moment, juste avant de réaliser le test.

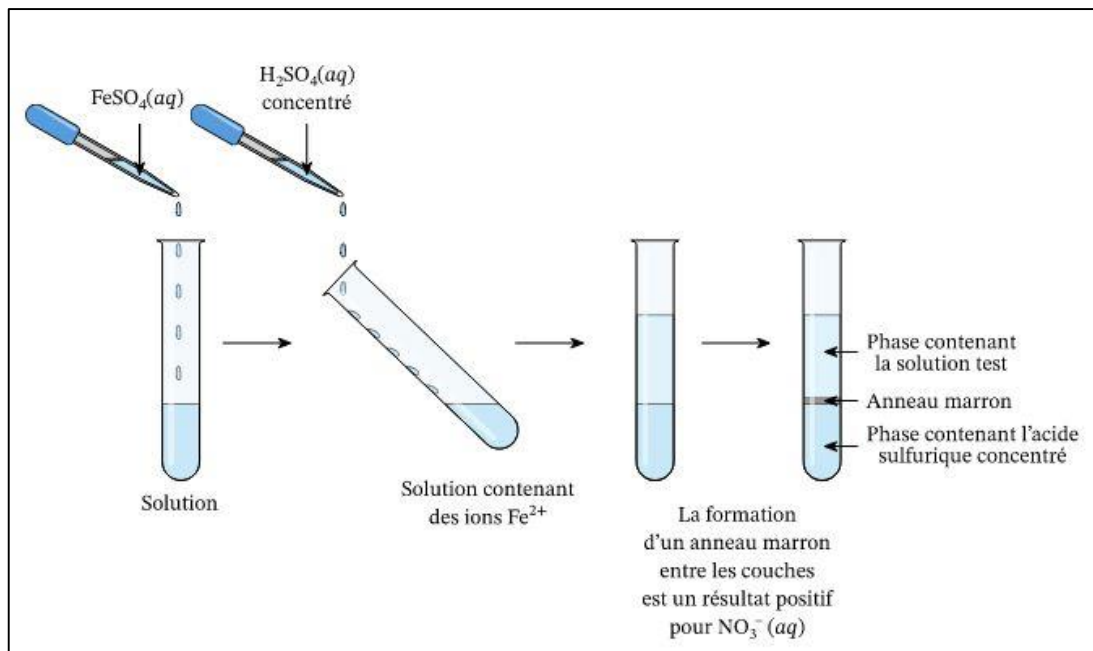


Figure II 11. Détermination de nitrate

#### 6.7.4. Calcium et magnésium (la dureté de l'eau)

La teneur en calcium et magnésium dans l'eau est déterminée par un titrage colorimétrique de la concentration des ions avec une solution d'EDTA (acide éthylène diamine tétra-acétique). L'EDTA est un fort chélateur, il « capte » les ions métalliques et forme des complexes Mg-EDTA et Ca-EDTA (Paolieri, 2017).

On utilise également un colorant appelé Eriochrome Black T (NET) comme indicateur coloré. Ce colorant à pH 10 est **bleu pâle**, il devient **violet** lorsqu'il forme des complexes avec les ions calcium et magnésium : Mg-NET et Ca-NET.

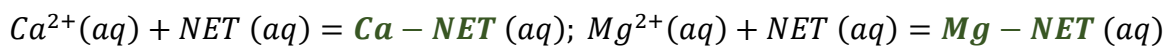


Figure II 12. Colorant et réactif utilisés pour la détermination de la dureté

- Principe du dosage de calcium et magnésium

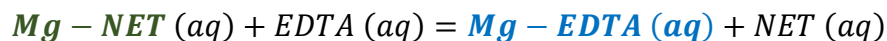
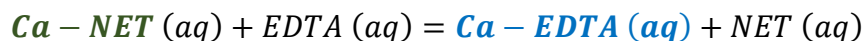
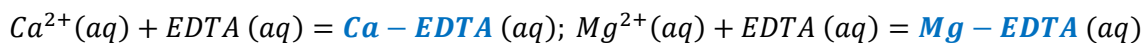
*Etape 1 (dilution de la solution d'EDTA) :* Dilution par 10 la solution d'EDTA  $5 \cdot 10^{-2}$  mol/l (10mL d'EDTA dans 100mL d'eau distillée) avec la fiole jaugée.

*Etape 2 (préparation de la solution à analyser) :* Prélever 20 ml d'eau du robinet (solution à tester) dans un bécher ou un erlenmeyer. Il faut travailler en milieu basique pour le colorant (NET), et donc rajouter 10 ml de la solution tampon de pH 10 à l'eau du robinet. Ajouter ensuite quelques gouttes de l'indicateur coloré NET (la solution devient **violette** suite à la complexation des ions  $Ca^{2+}$  et  $Mg^{2+}$  avec le NET « Mg-NET et Ca-NET »)



*Etape 3 (Préparation du montage) :* Placer la solution à tester sur un agitateur magnétique sous la burette. Remplir la burette jusqu'au zéro avec la solution d'EDTA.

*Etape 4 (Réalisation du titrage) :* Ajouter très progressivement l'EDTA à la solution colorée jusqu'au changement de couleur. Le complexe colorant-ions métalliques est moins stable que le complexe EDTA-ions métalliques. L'indicateur coloré devient donc **bleu** lorsque tous les ions  $Ca^{2+}$  et  $Mg^{2+}$  présents sont **complexés avec l'EDTA**.



- Exploitation des résultats

On cherche la concentration totale  $C_T$  des ions  $[Ca^{2+}] + [Mg^{2+}]$

$$V_{EDTA \text{ versé}} = 8.7 \text{ ml} = 8.7 \cdot 10^{-3} \text{ l}$$

$$V_{EDTA} * C_{EDTA} = C_T * V_{eau}$$

$$C_T = \frac{V_{EDTA} * C_{EDTA}}{V_{eau}} = \frac{5 \cdot 10^{-3} * 8.7 \cdot 10^{-3}}{20 \cdot 10^{-3}} = 2.2 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$$

La conversion en (°f) : 01°f représente la concentration totale de  $10^{-4}$  mol/l de calcium soit 4 mg/l de  $Ca^{2+}$ . Alors la dureté =  $\frac{2.2 \cdot 10^{-3}}{10^{-4}} = 22^\circ f$

- Limite de la méthode

Pour un pH = 10, on dose simultanément les ions  $Ca^{2+}$  et  $Mg^{2+}$  en présence de NET. En revanche, pour **pH = 12**, l'hydroxyde de magnésium précipite ; seul l'ion  $Ca^{2+}$  est dosé. A ce pH, **le NET n'est plus utilisable** ; on choisit alors un autre indicateur de fin de réaction : Patton et Reeder.

**La dureté magnésienne** s'obtient par différence entre **la dureté totale** et **la dureté calcique**.



- *Mesure de la dureté calcique*

Prélever 50 ml d'eau à analyser et les verser dans un erlenmeyer. Ensuite, ajouter environ 5 ml de soude 2 N et une pointe de spatule d'indicateur de Patton et Reeder. Ajouter après, une solution d'EDTA à 0,050 mol/l jusqu'au virage de l'indicateur de bleu. Enfin, on déduit la concentration en calcium en mol/l et en mg/l de calcium, puis en mg/l de CaCO<sub>3</sub> (Exprimer la dureté calcique en degré français).

### 6.7.5. Sodium et potassium

Le sodium est présent dans de nombreux minéraux tels que les feldspaths, la sodalite, le sel gemme (NaCl), etc. Il s'agit du sixième élément le plus présent dans la croûte terrestre. Tous les sels de sodium sont fortement hydrosolubles.

**Pourquoi mesurer le sodium ?** Il est constitué de composés hautement solubles, conducteurs et corrosifs, le sodium est un paramètre essentiel dans les tests de qualité de l'eau. La surveillance du sodium est essentielle pour déterminer le coefficient d'absorption du sodium S.A.R (Sodium Absorption Ratio) et par conséquent le degré de perméabilité des terre agricoles.

- *Méthode de détermination*

ISO 9664 prescrit une méthode de détermination de la concentration en sodium et en potassium dissous, par spectrométrie d'émission de flamme. Elle est applicable à l'analyse des eaux brutes et des eaux potables (Kisfaludi, 1964).

- *Limites de la méthode*

La méthode s'applique aux échantillons d'eau dont la concentration en sodium et en potassium s'élève à 10 mg/l max. Pour les échantillons renfermant des concentrations plus élevées de sodium et de potassium, on effectue une prise d'essai moins importante. Les limites inférieures de détermination se situent en dessous de 0,1 mg/l pour le sodium et le potassium.

- *Principe du dosage*

La méthodologie adoptée consiste à aspirer l'échantillon dans une flamme gazeuse d'une énergie thermique suffisante pour que tout le sodium et le potassium présent émette son rayonnement caractéristique (on mesure l'intensité à une longueur d'onde de 589,0 nm pour le sodium et de 766,5 nm pour le potassium).

*Matériels utilisés* : Tiges en verre ; spatule ; petits flacons (100 ml) ; chalumeau à gaz.

*Réactifs* : Sels métalliques en poudre, nitrate de potassium (KNO<sub>3</sub>), chlorure de sodium (NaCl)  
Préparer les solutions de sels métalliques en introduisant dans chaque flacon 5 spatules de poudre. Laver la spatule entre chaque poudre de manière à ne pas faire de mélanges. Remplir les flacons d'eau aux 2/3, homogénéiser. Plonger une tige de verre dans chaque flacon. Au-

dessus de la flamme du chalumeau (la plus bleue possible), faire passer tour à tour les tiges en verre imbibées des solutions de sels

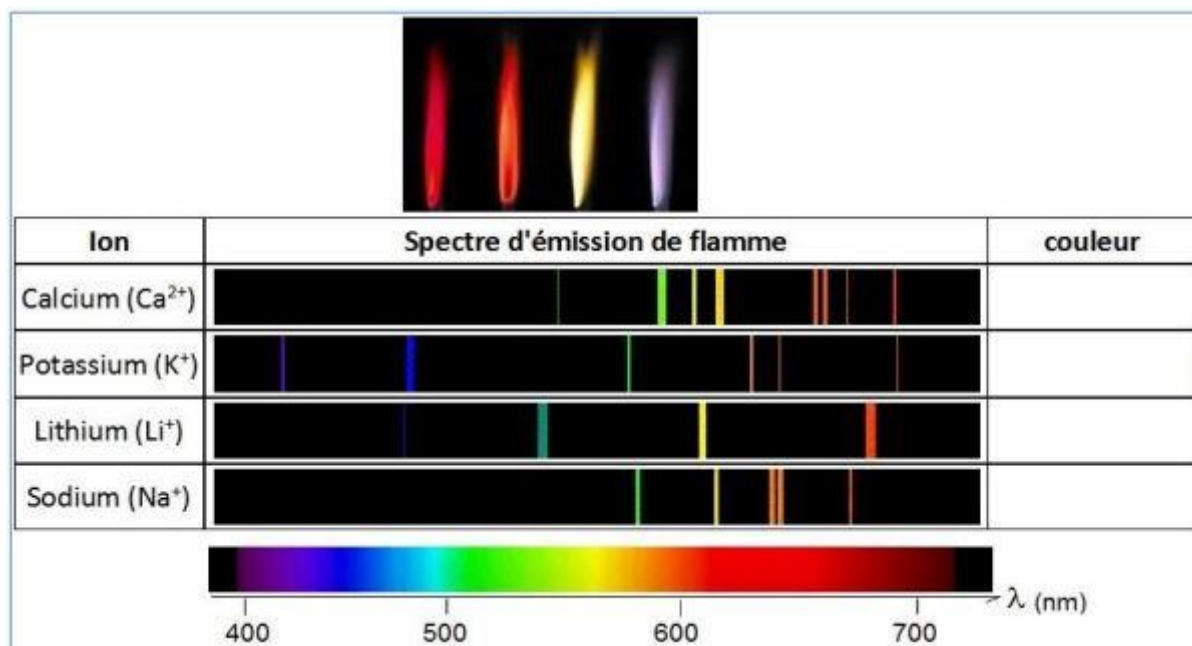


Figure II 13. Dosage du Potassium et Sodium par spectrométrie d'émission de flamme

- Dosage du Potassium

**Solution mère à 01 g/l** : dissoudre 0.477 g de Chlorure de potassium pur déshydraté dans 500 ml d'eau distillée.

**Solution fille** : à partir de la Solution mère à 1 g/l préparer 4 à 5 dilutions : 2 mg/l prélever 2 ml, 4 mg/l prélever 4 ml, 6 mg/l prélever 6 ml, 8 mg/l prélever 8 ml et 10 mg/l prélever 10 ml. Faire passer les dilutions au spectrophotomètre à flamme et noter les valeurs de Readout et tracer la courbe d'étalonnage. La courbe doit être une droite passant par l'origine. Faire passer ensuite les échantillons et noter les valeurs de Readout en la projetant sur le graphe et on détermine la concentration du potassium. Si la concentration en potassium dépasse 10 mg/l. Procéder à la dilution de l'échantillon.

- Dosage du Sodium

**Solution mère à 1 g/l** : dissoudre 0.634 g de Chlorure de sodium pur déshydraté dans 500 ml d'eau distillée.

**Solution fille** : à partir de la Solution mère à 1 g/l préparer 4 à 5 dilutions : 2 mg/l prélever 2 ml, 4 mg/l prélever 4 ml, 6 mg/l prélever 6 ml, 8 mg/l prélever 8 ml et 10 mg/l prélever 10 ml. Faire passer les dilutions au spectrophotomètre à flamme et noter les valeurs de Readout et tracer la courbe d'étalonnage. La courbe doit être une droite passant par l'origine.

## 7. Technique d'échantillonnage

Pour faire un bon prélèvement, il est nécessaire de minimiser les risques associés à la contamination des échantillons en respectant la norme ISO 5667 relative aux : techniques d'échantillonnage, le mode de conservation de l'échantillon, ainsi que les différents types de récipients utilisés (Strub, 2010).

Le mode de prélèvement des échantillons varie selon l'origine de l'eau à analyser :

- Rivières : la bouteille doit être plongée à 50 cm du fond ;
- Lac : Choisir divers ponts en différentes profondeurs ;
- Eaux souterraines : les échantillons doivent être prélevés après un pompage suffisamment long pour que l'eau contenue dans le tubage / cuvelage se renouveler.

Pour obtenir des informations appropriées, les conditions suivantes doivent être remplies :

- Des systèmes d'échantillonnages spécifiques soit nécessaires pour préserver l'information originelle sur les propriétés qualitatives et quantitatives des eaux ;
- L'eau prélevée doit représenter l'eau souterraines située à la même profondeur ;
- Toutes les interprétations isotopiques, hydrogéologique, hydrochimique et hydrodynamique se rattachent à l'espace et au temps.
- Il est nécessaire de choisir un nombre de sites d'échantillonnage adéquats et une fréquence de prélèvement correcte pour réaliser un choix convenable des sites et des pas de temps de prélèvement ;
- On échantillonne couramment juste avant et à la fin de la période de recharge ;
- Les flacons d'échantillonnages doivent être hermétiquement fermé et conservé à 4°C ;
- Le travail analytique soit réalisé au plutôt possible après l'échantillonnage ;
- Pour l'analyse des cations et anions usuels il faut 500 ml d'eau si on utilise la méthode de titration traditionnelle. 150 ml d'eau la chromatographie ionique associe au titration carbonaté. Pour les analyses traditionnelles l'eau ne doit pas être prétraitée ;
- H<sub>2</sub>S doit être fixé pour éviter la volatilisation (acidifie) pour éviter les modifications en concentration en métaux lourds

Par ailleurs, lors de la campagne d'échantillonnage, il est indispensable de noter la date de prélèvement, le lieu, le Goux et l'odeur. En plus, la température d'air/eau et le pH, ainsi que la conductivité électrique doivent être mesurés in situ, en utilisant respectivement le thermomètre, le pH-mètre et le conductimètre. En revanche, l'alcalinité a été mesuré par titration dans un seau placé au refoulement de la pompe.

## 8. La qualité de l'eau pour l'irrigation (Diagramme de Riverside et Wilcox)

Sur le plan agricole, l'évaluation de la qualité des eaux souterraines utilisées pour l'irrigation est en fonction de la salinité et du risque d'alcalinisation des sols (Dosso, 1980). En effet, si les eaux d'irrigation renferment des sels. Ces sels migrent essentiellement par voie liquide, c'est donc la teneur en sels solubles dans le sol qui pose préjudice à la production agricole. Les principaux critères d'irrigation sont : la *conductivité*, les *éléments toxiques* et la *baisse de perméabilité qu'est évalué par le coefficient d'absorption du sodium S.A.R* (Sodium Absorption Ratio), est défini par la relation suivante (Oster and Sposito, 1980) :

$$SAR = \frac{rNa^+}{\sqrt{\frac{rCa^{2+} + rMg^{2+}}{2}}}$$

Dont les concentrations sont exprimées en meq/l.

- SAR < 10 : eau utilisée avec peu de danger d'alcalinisation des sols ;
- 10 < SAR < 18 : eau utilisée avec un danger appréciable d'alcalinisation ;
- 18 < SAR < 26 : eau peut provoquer un danger d'alcalinisation ;
- SAR > 26 : eau présentant un danger d'alcalinisation très fort.

### 8.1. Exemple d'application

Les résultats du SAR obtenus, oscillent entre 0.82 et 9.07. La projection des différentes valeurs obtenues avec celles de la conductivité sur le diagramme de Riverside a donné les résultats suivants (Fig. II 14 et annexe II) :

- La plupart des analyses appartiennent aux classes (C4, S1), (C4, S2) avec une forte salinité et présentent un danger faible à moyen de l'alcalinité. Par ailleurs, l'échantillon 272-74 révèle un danger fort de l'alcalinité (C4, S3). D'après le diagramme de Wilcox, cette catégorie d'eau est d'une qualité médiocre à mauvaise, pouvant convenir à l'irrigation de certaines espèces bien tolérantes au sel et sur les sols bien drainés et lessivés.
- Certains échantillons sont caractérisés par une eau de très forte salinité et présentent un faible danger d'alcalinité (C5S2). Cette eau d'une qualité très mauvaise ne convenant généralement pas à l'irrigation, mais pouvant être utilisée sous certaines conditions (Sol très perméable, bon lessivage, plantes tolérant très bien le sel).
- Les points d'eau de : Belarbi, Ain Tellout et FMS sont classés dans la fourchette des eaux à moyenne salinité, avec un danger faible de l'alcalinité (C3, S1), ce qui explique leurs bonnes qualités (diagramme de Wilcox). En revanche, l'échantillon 241-10

appartient à la classe C3S2, caractérisée par un danger moyen de l'alcalinité, et donne une eau d'une qualité admissible.

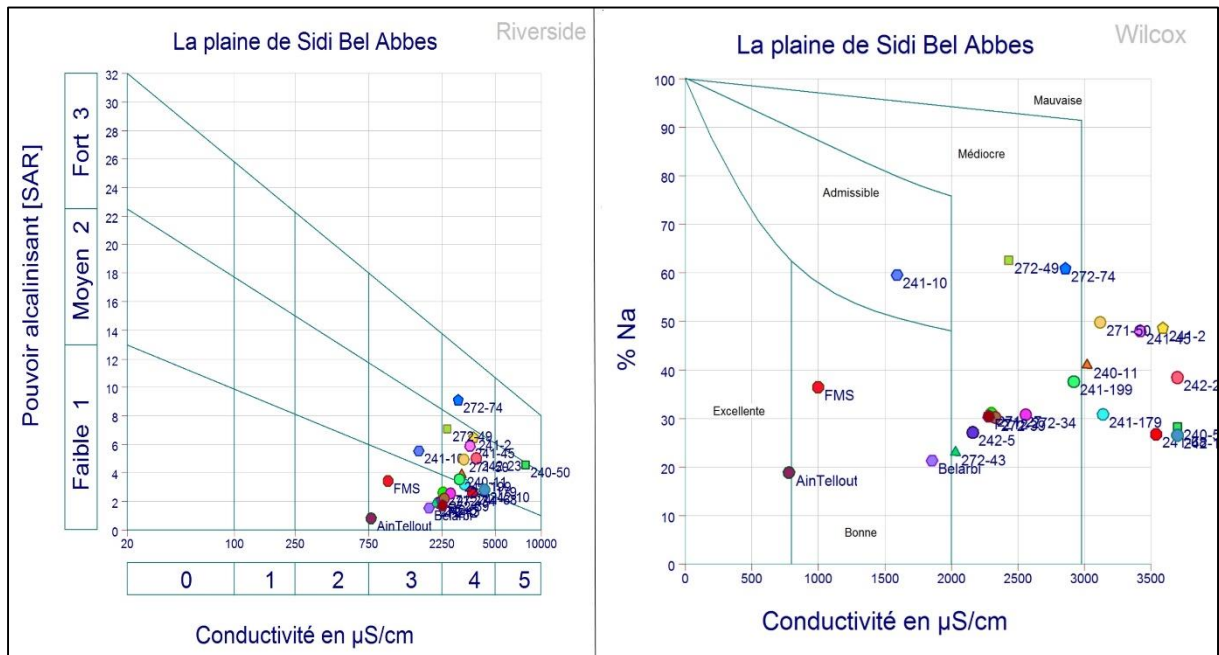


Figure II 14. Classification des eaux souterraines selon le diagramme de Riverside et Wilcox

**Remarque :** L'utilisation des eaux à conductivité électrique (CE) élevée se traduit par une diminution de la productivité des cultures, en raison de l'incapacité des plantes à rivaliser avec les ions dans le sol pour l'acquisition de l'eau (sécheresse physiologique). En effet, la salinité dans la zone racinaire augmente la pression osmotique de la solution du sol et entraîne une réduction de la vitesse d'absorption de l'eau par les plantes. Ainsi, plus la CE est élevée, moins d'eau, il y aura pour les plantes ; ce qui peut se traduire par une carence d'eau continue, même si le sol est constamment irrigué (Saleh et al., 1999).

**Exercices corrigés****Exercice 1**

Calculer la concentration massique d'une solution de 2 kg de NaCl dont le volume atteint 15 l ?

Calculer la masse de soluté contenue de 350 ml de solution à 12 g/l ?

Combien de mole (s) de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  y a-t-il dans un litre de solution 0,25 M d'acide sulfurique ?

Combien de grammes de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  y a-t-il dans 0,25 litre de solution 0,010 M de ce corps ?

Quelle est la concentration molaire d'une solution renfermant 10 g d' $\text{H}_2\text{SO}_4$  par litre ?

Combien de mole (s) d'HCl y a-t-il dans 20 ml d'une solution 1,0 M ?

Combien de grammes de NaCl faut-il dissoudre pour obtenir 100 ml de solution de NaCl 0,10 M ?

Quel volume d'eau et quel volume de NaOH 0,50 M doit-on mélanger pour obtenir 100 ml de NaOH 0,020M ?

Quelle sera la molarité de la solution résultant de 20 ml d' $\text{HNO}_3$  3,0 M avec 80 ml d'eau ?

Quelle sera la molarité de la solution du mélange de 50 ml d' $\text{H}_2\text{SO}_4$  1,0 M avec 200 ml d' $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,50 M ?

**Exercice 2**

La composition chimique d'une eau de source HIROUCHE est constituée par les éléments mentionnés dans le tableau ci-dessus :

- Compléter ce tableau ?
- Calculer la dureté totale ?
- Déterminer la qualité de l'eau en s'appuyant sur les normes de l'OMS ?
- Calculer le pourcentage d'erreur et déterminer la qualité d'analyse ?
- Déterminer le facies de l'eau ?
- Calculer la force ionique ?
- Calculer la conductivité électrique et le résidu sec ?

Déterminer la concentration de la matière organique, sachant que le résidu sec mesuré au laboratoire ( $180^\circ\text{C}$ ) est égal 550.8 mg/l ?

- Si le PH = 7.2, déterminer :
  - o Le Titre en acide fort (TAF)
  - o Le titre alcalimétrique (TA)
  - o Le titre alcalimétrique complet (TAC)

Eléments	Sodium (Na <sup>+</sup> )	Potassium (K <sup>+</sup> )	Magnésium (Mg <sup>++</sup> )	Calcium (Ca <sup>++</sup> )	Bicarbonate (HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> )	Chlorures (Cl <sup>-</sup> )	Fluor (F <sup>-</sup> )	Sulfates (SO <sub>4</sub> <sup>-2</sup> )	Nitrates (NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> )	Nitrites (NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> )
Concentration (mg/l)	22.2	1.60	18.20	107.40	262.80	62.20	0.18	54	32.80	0.009
La masse molaire (g)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
La molarité (mol/l)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
L'équivalent chimique	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
La quantité en réaction (meq/l)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

**Données**

Force ionique =  $1.65 \cdot 10^{-5}$  \* la conductivité ( $\mu\text{S}/\text{cm}$ )

Force ionique =  $2.5 \cdot 10^{-5}$  \* le résidu sec (Mg/l)

**La masse molaire atomique**

Na=23g ; K=39.1g ; Mg=24g ; Ca=40g ; H=1g ; C=12g ; O=16g ; Cl=35.5g ; F=19g ; S=32g ; N=14g.

**Correction**

- Compléter ce tableau (voir le tableau ci-après)

Eléments	Sodium (Na <sup>+</sup> )	Potassium (K <sup>+</sup> )	Magnésium (Mg <sup>++</sup> )	Calcium (Ca <sup>++</sup> )	Bicarbonate (HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> )	Chlorures (Cl <sup>-</sup> )	Fluor (F <sup>-</sup> )	Sulfates (SO <sub>4</sub> <sup>-2</sup> )	Nitrates (NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> )	Nitrites (NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> )
Concentration (mg/l)	22.2	1.60	18.20	107.40	262.80	62.20	0.18	54	32.80	0.009
La masse atomique molaire (g)	23	39.1	24	40	61	35.5	19	96	62	46
La molarité (mol/l)	$9.65 \cdot 10^{-4}$	$4.09 \cdot 10^{-5}$	$7.58 \cdot 10^{-4}$	0.0026	0.0043	0.00175	$9.47 \cdot 10^{-6}$	0.00056	$5.29 \cdot 10^{-4}$	$1.96 \cdot 10^{-7}$
L'équivalent chimique	23	39.1	12	20	61	35.5	19	48	62	46
La quantité en réaction (meq/l)	0.965	0.041	1.516	5.370	4.308	1.752	0.041	1.125	0.529	$1.956 \cdot 10^{-4}$
Cations et anions (meq/l)	7.892				7.755					

- La dureté totale

La dureté totale =  $r_{Ca^{2+}} + r_{Mg^{2+}} = 1.516 + 5.37 = 6.886 \text{ meq/l}$

- La qualité de l'eau selon l'OMS

Nous avons 1 meq/l correspond à 5°f, donc La dureté totale =  $6.886 \cdot 5 = 34.43^\circ\text{f}$

Alors, selon le tableau II 4, l'eau est dure (voir le tableau)

- Le pourcentage d'erreur et la qualité d'analyse

$$E = \frac{\sum r_{\text{cations}} - \sum r_{\text{anions}}}{\sum r_{\text{cations}} + \sum r_{\text{anions}}} * 100 = \frac{7.892 - 7.755}{7.892 + 7.755} * 100 = \mathbf{0.875\%}$$

$E < 2\%$ , Alors l'analyse est bonne

- Le faciès de l'eau ?

Selon les quantités en réaction calculées, on peut déterminer la classification suivante :

Cations :  $r_{\text{Ca}^{2+}} > r_{\text{Mg}^{2+}} > r_{\text{Na}^+} > r_{\text{K}^+}$

Anions:  $r_{\text{HCO}_3^-} > r_{\text{Cl}^-} > r_{\text{SO}_4^{2-}} > r_{\text{NO}_3^-} > r_{\text{F}^-} > r_{\text{NO}_2^-}$

Le faciès de l'eau de source HIROUCHE est **Bicarbonaté calcique**

- La force ionique

$$\mu = \frac{1}{2} \sum Z_i^2 C_i = \mathbf{0.0116 \text{ mol/l}}$$

- La conductivité électrique et le résidu sec

$$\text{La conductivité} = \frac{\text{La force ionique}}{1.65 \cdot 10^{-5}} = \frac{0.0116}{1.65} * 10^5 = \mathbf{703 \mu\text{S/cm}}$$

$$\text{Le résidu sec} = \frac{\text{La force ionique}}{2.5 \cdot 10^{-5}} = \frac{0.0116}{2.5} * 10^5 = \mathbf{464 \text{ mg/l}}$$

- La concentration de la matière organique =  $550.8 - 464 = \mathbf{86.8 \text{ mg/l}}$
- Si le PH = 7.2,

Le titre en acide fort (TAF) est **0**

Le titre alcalimétrique (TA) : Tant que notre PH < 8.3, le **TA = 0** ( $r_{\text{CO}_3^-} + r_{\text{OH}^-} = 0$ )

Le titre alcalimétrique complet (TAC) :  $TAC = r_{\text{HCO}_3^-} + r_{\text{CO}_3^-} + r_{\text{OH}^-} = r_{\text{HCO}_3^-}$

$$TAC = \mathbf{4.308 \text{ meq/l}}$$

### Exercice 03

Une eau a donné les titrages alcalimétriques suivants :

- 100 ml titré à la phénolphtaléine par HCl 0.02 N : 0.80 ml
- Le même échantillon titré au méthyl orange : 2.4 ml

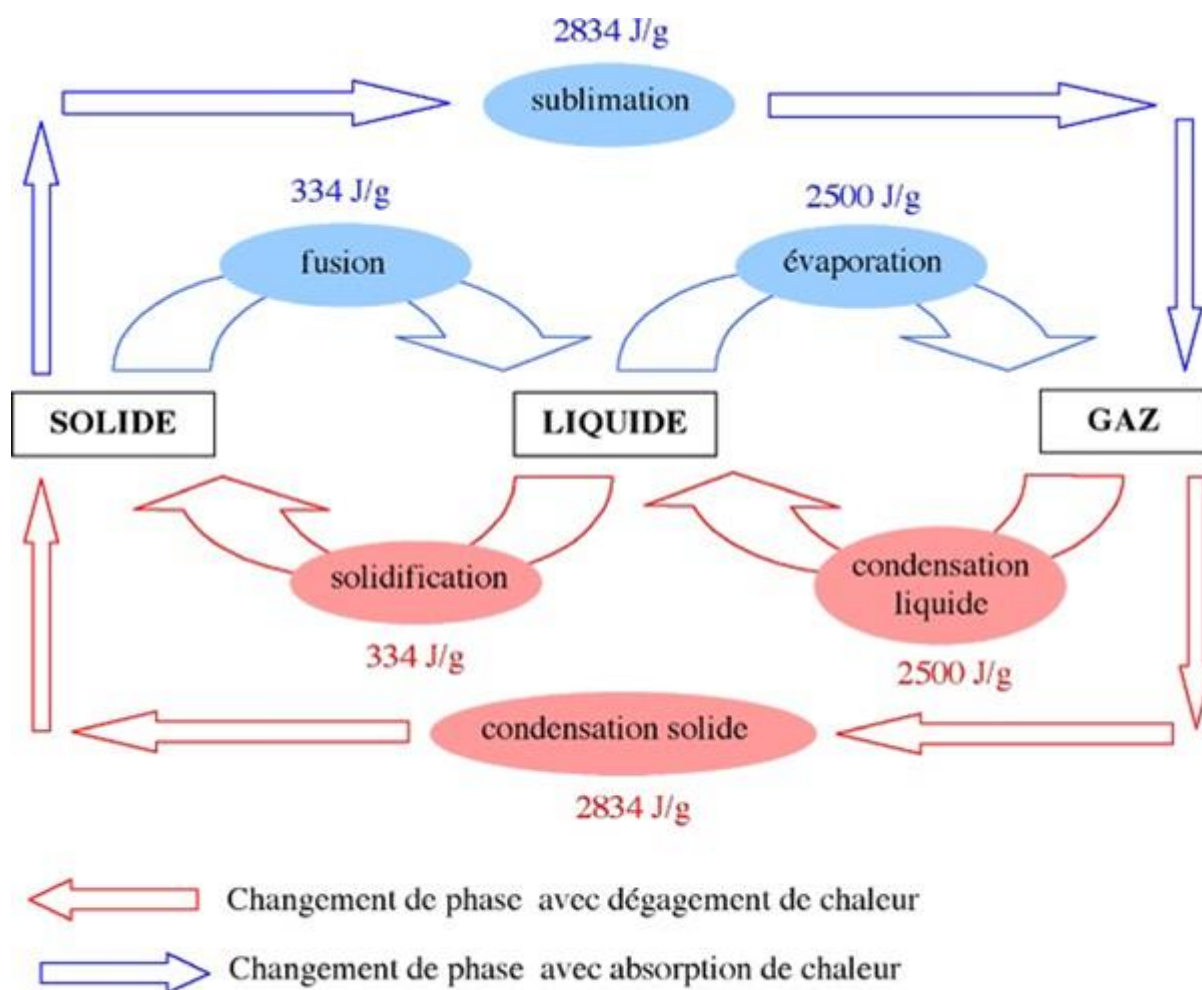
Quelles sont les diverses formes d'alcalinité présentes ? Exprimez leurs teneurs en mg/l de  $\text{CaCO}_3$  et en meq/l.

### Exercice 04

La dureté totale d'une eau déterminée par complexométrie par l'EDTA est de 180 mg/l de  $\text{CaCO}_3$ . Par ailleurs, la précipitation de calcium contenu dans 250 ml d'échantillon fourni par calcination 18.2 mg de  $\text{CaCO}_3$ . Calculez la dureté calcique et la dureté magnésienne en mg/l de  $\text{CaCO}_3$  et en meq/l.



## Thermodynamique des solutions aqueuses



Les chaleurs latentes sont indiquées pour chaque transformation.

Ce chapitre vise à doter les étudiants des connaissances et compétences pour les rendre capable à maîtriser :

- Les notions de base de la thermodynamique ;
- L'état d'équilibre eau - minéraux en solution (relations fondamentales) ;
- Les réactions d'oxydoréductions ;
- Les interactions ioniques en solution ;
- Précipitation et solubilité ;
- L'influence de différents paramètres sur la solubilité.

## 1. Introduction

La thermodynamique est une discipline étudiant le comportement thermique des corps et les changements d'état de la matière. Cette science étudie les lois qui précèdent aux échanges d'énergie ; notamment celles qui concernent les transformations de l'énergie calorifique ou thermique en une autre forme d'énergie (mécanique, chimique, etc.). La thermodynamique est donc l'étude des transformations d'énergie sous toutes ses formes (chimique, nucléaire, mécanique, calorifique,) et en particulier aux transformations de la chaleur en travail et inversement (Rougier, 1918).

## 2. Notions de base de la thermodynamique

### 2.1. Systèmes thermodynamiques

En thermodynamique, il est nécessaire de décrire parfaitement le système étudié, c'est-à-dire connaître ses propriétés physiques (macroscopiques) comme la température, le volume, la pression et sa composition chimique.

Un système peut être défini comme un mélange ou une solution en fonction des proportions des constituants  $i$  qui le composent. Un mélange correspond à une phase, liquide ou gazeuse, contenant plusieurs substances  $i$  en quantités comparables et considérées de façon équivalente. Cette définition est appliquée à l'étude des systèmes binaires.

Un système est dit ouvert s'il peut échanger avec l'extérieur de la matière de l'énergie. Il est dit fermé s'il peut échanger avec l'extérieur uniquement de l'énergie. Il est dit isolé s'il n'échange ni chaleur ni énergie avec le milieu extérieur (Bouasse, 1913).

**Remarque :** Lorsque le système reçoit de l'énergie ou de la matière, le signe est par convention positif (+). Lorsque le système perd de l'énergie ou de la matière, le signe est par convention négatif (-).

### 2.2. Fonctions d'état

L'état d'un système est décrit par un ensemble de variables (ou paramètres) permettant de reconstituer expérimentalement le système avec un ensemble de propriétés parfaitement définies.

*Exemple :*  $n$  moles de gaz parfaits est caractérisé par :  $T$  : température en  $K$  (kelvin) ;  $V$  : volume en  $m^3$  (mètre cube) ;  $P$  : pression en  $Pa$  (pascal)

Par ailleurs, on appelle fonction d'état, une grandeur telle que  $P$  dont la valeur est connue dès lors que  $n$ ,  $V$  et  $T$  dites variables d'état sont connues. La relation qui lie les paramètres d'état ( $P$ ,  $V$ ,  $T$ ), est donnée par l'équation suivante :  $f(P, V, T, n) = 0$  appelée équation d'état.

Le gaz parfait est un modèle thermodynamique qui permet de décrire le comportement des gaz réels à basse pression. Les variables d'état d'un gaz parfait sont (Cleynen, 2015) :

- T la température thermodynamique exprimée en Kelvin (K) «  $T(k)=\theta (^{\circ}\text{C})+273,15$  »
- P en Pa ou en bar ou en atm (1 atm=101325 Pa, 1 bar=  $10^5$  Pa, 1 Torr=1/760 atm)
- V en  $\text{m}^3$  ou en L (1 L = $10^{-3}$   $\text{m}^3$ )
- n en  $\text{mol}/\text{m}^3$  ou mol/l
- Énergie : en J ou kJ/mol ou kcal/mol ...
- $R=8,31451 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1} = 2 \text{ cal, K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1} = 0,082 \text{ l}\cdot\text{atm}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$

Ces variables sont reliées entre elle par une équation d'état qu'on appelle : « Loi des gaz parfait »

$$PV = nRT$$

### 2.3. Etat d'équilibre d'un système

Un système est en état d'équilibre quand toutes les grandeurs (variables) d'état qui le décrivent sont constantes en tout point du système au cours du temps. Etat d'équilibre d'un gaz parfait → P, V et T sont constantes.

### 2.4. Transformation d'un système :

Le passage d'un état à un autre état, en s'accompagne de modification d'un ou plusieurs paramètres (Cleynen, 2015).

Etat 1 : P1, T1, V1 Transformation Etat 2 : P2, T2, V2

- a) Transformation isotherme : elle s'effectue à température constante ( $T = \text{cste}$ ).
- b) Transformation isochore : elle s'effectue à volume constant ( $V = \text{cste}$ ).
- c) Transformation isobare : elle s'effectue à pression constante ( $P = \text{cste}$ ).
- d) Transformation adiabatique : une transformation adiabatique est une transformation au cours de laquelle le système n'échange pas de la chaleur avec le milieu extérieur.
- e) Transformation réversible : une transformation peut être effectuée dans un sens et dans le sens opposé. Dans ce cas, le système passe infiniment lentement de son état initial à son état final par l'intermédiaire d'une succession d'état d'équilibre qui diffèrent infiniment peu entre eux (c à d : entre 2 états d'équilibre les variables d'état ne changent que de quantités infinitésimales). La transformation réversible est une transformation lente et idéale (exemple ébullition de l'eau)
- f) Transformation irréversible : elle ne peut être effectuée que dans un seul sens. C'est une transformation qui ne peut passer par des états d'équilibre ; elle correspond aux transformations spontanées naturelles qui ne peuvent être inversées sans intervention de l'extérieur (exemple : l'explosion).

### 2.4.1. Diagramme de Clapeyron

Généralement, le diagramme de Clapeyron est utilisé pour représenter l'état d'un gaz.

C'est une représentation graphique simple de la pression en fonction du volume

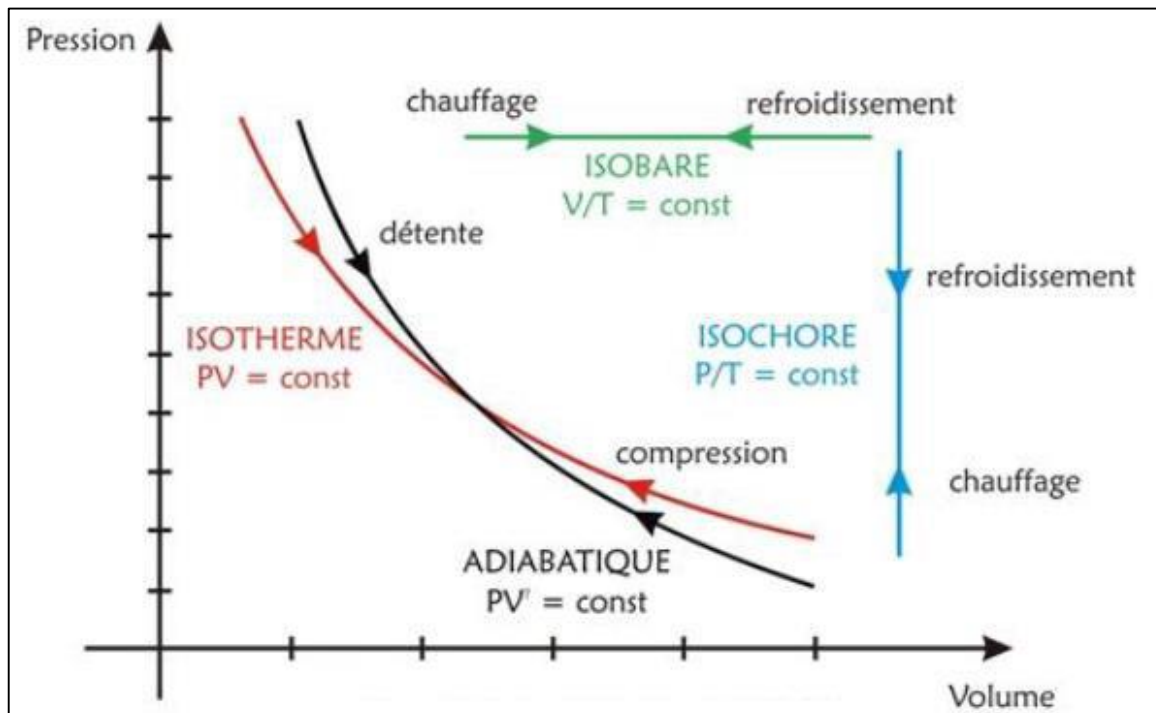


Figure III 1. Diagramme de Clapeyron (Clapeyron, 1834)

### 2.5. Le changement d'état

La matière peut être solide, liquide ou gazeuse. **Le changement d'état physique d'un corps se fait toujours à la température constante et à pression constante.** On passe d'un état physique à un autre état par échange de chaleur appelée *chaleur latente*.

Quand la température augmente, la pression de vapeur augmente. Lorsqu'on chauffe un liquide, sa température augmente, sa pression de vapeur augmente et quand celle-ci est égale à la pression atmosphérique, des bulles de gaz se forment au sein du liquide : on dit qu'il y a une **ébullition**. Le processus de vaporisation est **endothermique** : il faut fournir de l'énergie pour faire passer l'eau de l'état liquide à l'état gazeux. Cette énergie est la chaleur de vaporisation  $\Delta H_v$ . Par conséquent, même une fois atteinte la température d'ébullition, il faut continuer à chauffer pour maintenir l'ébullition. C'est aussi cette absorption de chaleur accompagnant l'évaporation qui a lieu au-dessus de tout plan d'eau (lac, étang, bassin de traitement...) qui entraîne le refroidissement de la masse d'eau par rapport à la température ambiante.

On peut faire un calcul approché de la pression de vapeur grâce à l'équation de Clapeyron : équation qui relie la pression de vapeur d'un liquide quelconque à la température par l'intermédiaire de la chaleur de vaporisation  $\Delta H_v$ .

$$\ln\left(\frac{P_2}{P_1}\right) = \left(\frac{\Delta H_v}{R}\right) * \left[\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right]$$

Où R : est la constante des gaz parfaits,  $R = 8,31 \text{ J/K.mol}$ ,  $\Delta H_v$  doit être exprimé en J/mol, la température en degrés K et  $p_1$  et  $p_2$  dans la même unité. Connaissant la pression de vapeur  $p_1$  à une température  $T_1$ , on peut calculer  $p_2$  pour une autre température  $T_2$ . D'autre part, pour l'eau,  $\Delta H_v$  varie avec la température selon la relation empirique suivante (Clapeyron, 1834) :

$$\Delta H_v = 3332 - 2.909T$$

Cette relation où T est la température absolue et où  $\Delta H_v$  est exprimée en kJ/kg, permet de calculer une valeur moyenne pour  $\Delta H_v$  entre  $T_1$  et  $T_2$ .

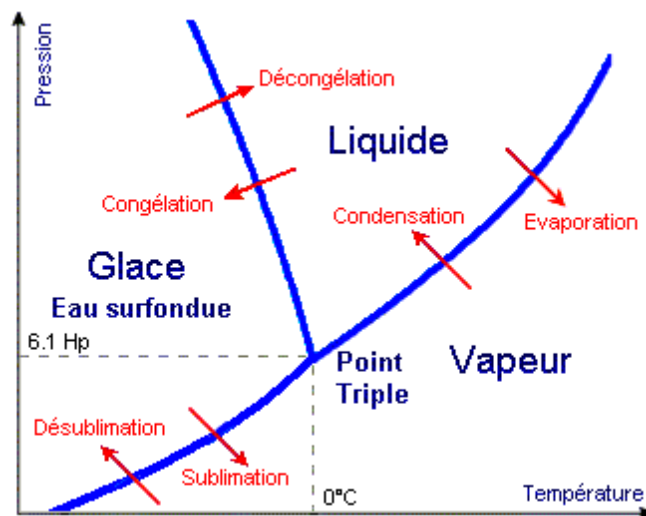


Figure III 2. Changement d'état (Clapeyron, 1834)

### 2.6. Notion de chaleur (Q)

Lorsque le système échange de la chaleur (énergie calorifique) avec le milieu extérieur, cette chaleur provoque une variation de la température ou un changement de son état physique. Pour une petite transformation  $dQ$  quantité de chaleur reçue par le système, que ce soit un échauffement ou un refroidissement :  $dQ = C \cdot dT$  où  $dT$  représente l'accroissement de température et C la capacité calorifique en  $\text{J.K}^{-1}$ ,  $dQ$  est appelé chaleur élémentaire (Brunet et al., 2019).

Remarque : parfois C capacité calorifique molaire  $\text{J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$  alors  $dQ = nC \cdot dT$ , et parfois C capacité calorifique massique  $\text{J.K}^{-1}.\text{Kg}^{-1}$  alors  $dQ = mC \cdot dT$

Signe de Q

$Q < 0$  le système libère de la chaleur ; la réaction est dite exothermique (ex NaOH dans l'eau).

$Q > 0$  le système gagne de la chaleur ; la réaction est dite endothermique (ex :  $\text{KNO}_3$  dans l'eau).

$Q = 0$  pas d'échange avec l'extérieur ; la réaction est dite athermique (équilibre d'estérification).

### - Capacités calorifiques

Les capacités calorifiques massiques et molaires sont des fonctions de la température, cependant, sur un intervalle de température limitée, on peut souvent faire une approximation et considérer  $C$  comme constantes, on utilisera alors les expressions suivantes (Brunet et al., 2019)

$$: Q = mC \cdot \Delta T \text{ ou } Q = n C \Delta T$$

Les capacités calorifiques massiques ou molaires dépendent du mode d'échauffement (isobare ou isochore), ainsi, on définit pour chaque corps pur :

- La capacité calorifique molaire ou massique ( $C_P$ ) à pression constante.
- La capacité calorifique molaire ou massique ( $C_V$ ) à volume constant.

Pour les gaz parfait  $C_P$  et  $C_V$  sont reliées par la relation de Mayer :

$$C_P - C_V = R$$

$$\gamma = C_P/C_V$$

- Capacité calorifique à pression constante  $C_p = \frac{\gamma \cdot R}{\gamma - 1}$
- Capacité calorifique à volume constant  $C_v = \frac{R}{\gamma - 1}$

#### 2.6.1. Chaleur latente

La chaleur latente c'est une chaleur qui est consommée ou produite par un système qui change de phase. *Sa température reste constante* (Brunet et al., 2019).

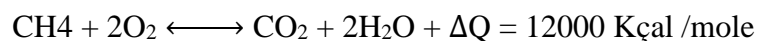
Alors, on définit *la chaleur latente du changement d'état "L" qui correspond à la quantité de chaleur nécessaire pour transformer une mole (ou 1 kg) de la matière.*

*Exemple* : fusion de la glace.  $L_f = 80$  cal/g pour l'eau. ( $L_f$  : chaleur latente de fusion)

Vaporisation de l'eau  $L_v = 2256$  kJ/kg = 539 kcal/kg ( $L_v$  : chaleur latente de vaporisation)

*Remarque* : La chaleur de réaction est analogue à la chaleur latente puisque c'est la quantité de chaleur consommée ou produite par un système au cours d'une réaction chimique.

*Exemple* :

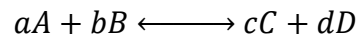


#### 2.6.2. Transfert de Chaleur entre 2 corps

La conservation de l'énergie nous apprend que toute la chaleur reçue par l'un (b) provient de l'autre (a). Admettons qu'une réaction chimique se produise dans l'un des deux, il suffit donc de mesurer la température de l'autre pour connaître la quantité de chaleur échangée lors de la réaction.

### 3. Constante thermodynamique $k_e(T)$ (loi de Guldberg et Waage)

La loi d'action de masse, ou loi de Guldberg et Waage est une loi qui permet de définir l'équilibre d'un système réactionnel (Waage and Gulberg, 1986). Soit un système constitué, entre autres, des espèces A, B, C et D au sein duquel peut se dérouler la réaction d'équation :



Lors du mélange des espèces A, B, C et D, l'évolution du système peut se faire, soit dans le sens direct de l'écriture de cette équation, soit dans le sens inverse de cette écriture.

Lorsque le système cesse d'évoluer, il atteint son état final caractérisé par son avancement final. Si cet avancement final  $\xi_f$  est inférieur à l'avancement maximal  $\xi_{max}$ , l'état final du système obtenu constitue alors un **état d'équilibre chimique**. Cet état d'équilibre, dans lequel coexistent toutes les espèces mises en jeu par la réaction considérée, peut être caractérisé par un **quotient de réaction** noté  $Q_{\text{éq}}$ .

Le critère d'évolution spontanée de tout système chimique, établi en thermodynamique, est admis sous la forme suivante : Tout système, qui peut être le siège d'une réaction d'équation donnée, évolue de façon telle que le *quotient de réaction*  $Q$  associée à cette équation tend vers une valeur  $k_e(T)$  qui ne dépend que de la température. À l'équilibre chimique

$$Q_{\text{éq}} = k_e(T)$$

$k_e$  Est appelée constante thermodynamique (c'est à dire dépend de la température) ou **constante d'équilibre**. Comme le quotient de réaction  $Q$ ,  $k_e$  est une grandeur sans dimension.

Si, pour un système considéré :

- $Q < k_e$ , le système tend à évoluer dans le sens direct ;
- $Q > k_e$ , le système tend à évoluer dans le sens inverse ;
- $Q = k_e$ , le système initial correspond à un état d'équilibre et il n'y a pas d'évolution

*Remarque :*

Un équilibre chimique est un équilibre dynamique : bien que la composition du système n'évolue plus, les deux réactions qui s'effectuent en sens inverse continuent de se produire, mais avec des vitesses opposées. Ainsi, pour le système général étudié ci-dessus, à l'équilibre chimique, il se consomme, à tout instant, autant de réactif A dans le sens direct de la réaction qu'il s'en forme dans le sens inverse.

En revanche, la condition de précipitation établie précédemment ( $Q_a > k_e$ ) permet de tracer des diagrammes d'existence de précipité. Un précipité étant seul dans sa phase, la notion de prédominance n'a pas de sens : un précipité existe ou n'existe pas.



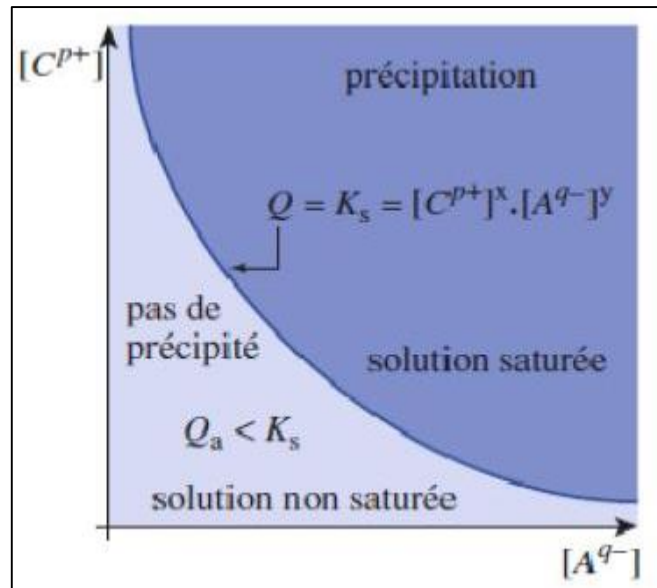


Figure III 3. Conditions de précipitation en fonction des concentrations des ions

### 3.1.Application

On mélange 10 ml de solution de sulfate de sodium et 10 ml de solution de nitrate d'argent, toutes les deux ont la concentration  $c = 8 \cdot 10^{-2}$  mol/l.

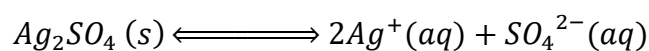
Observe-t-on un précipité de sulfate d'argent ? Donnée :  $K_s (\text{Ag}_2\text{SO}_4) = 1,5 \cdot 10^{-5}$ .

#### - Corrigé

Les concentrations apportées ou introduites des ions argent (I) et sulfate en tenant compte de la dilution, mais avant toute éventuelle réaction, valent :

$$[\text{Ag}^+] = [\text{SO}_4^{2-}] = c/2 = 4 \cdot 10^{-2} \text{ mol/l}$$

S'il y a précipitation, le système est le siège de l'équilibre :

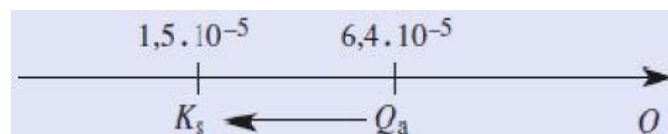


Le constante  $K_s (\text{Ag}_2\text{SO}_4) = 1,5 \cdot 10^{-5}$ .

Le quotient de réaction  $Q_a$  lors du mélange des deux solutions vaut :

$$Q_a = [\text{Ag}^+]^2 [\text{SO}_4^{2-}]^1 = (4 \cdot 10^{-2})^2 (4 \cdot 10^{-2})^1 = 6,4 \cdot 10^{-5}$$

Lors du mélange,  $Q_a > k_s$ , alors **du sulfate d'argent précipite**. La quantité de précipité formé est telle qu'en fin de précipitation, le nouveau quotient de réaction à l'équilibre,  $Q_{\text{éq}} = k_s$ .



$Q_a > k_s$  Le système évolue dans le sens inverse, il y a précipitation



#### 4. Réaction (totale et nulle)

Une réaction peut être considérée comme totale (ou quantitative) si l'avancement final  $\xi_f$  est égal à l'avancement maximal  $\xi_{max}$  de la réaction considérée (Vidal, 1973).

Le caractère total ou non d'une réaction dépend de la valeur de la constante d'équilibre  $k_e$  de la réaction considérée : plus la constante d'équilibre est grande, plus le taux d'avancement est proche de 1. Il n'est cependant pas possible de donner de valeurs de  $k_e$  au-delà de laquelle la réaction puisse être considérée comme totale, car cela dépend également des proportions dans lesquelles sont introduits les réactifs et des nombres stoechiométriques de la réaction.

Le caractère total ou non d'une réaction dépend aussi de la nature des espèces mises en jeu et en particulier de leur état physique. En effet, si l'une des espèces consommées lors de l'évolution spontanée du système a été introduite en défaut et s'il s'agit d'un solide ou d'un liquide seul dans sa phase, il disparaît totalement du système (\*) lors de l'évolution de celui-ci et l'état d'équilibre chimique ne peut être atteint. Ceci constitue une rupture d'équilibre chimique : faute de réactifs, plus aucune réaction ne se déroule au sein du système. Cependant, l'état final est un état d'équilibre : la pression, la température et la composition du système, qui n'évolue plus, peuvent être définies avec  $\xi_f = \xi_{max}$ , la valeur de  $\xi_{max}$  étant imposée par l'espèce en défaut.

**Note** : La concentration d'une espèce dissoute en solution ou la pression partielle d'un gaz dans un mélange peuvent atteindre des valeurs très faibles, leurs activités tendent alors vers zéro sans être nulles. En revanche, un solide ou un liquide, seul dans sa phase, est présent ou absent du système. Son activité est alors respectivement égale à 1 ou à 0.

Un système est en équilibre si ses paramètres intensifs (pression, température, composition) sont constants en l'absence de transfert de matière avec l'extérieur. Il est en équilibre chimique si en plus les activités sont telles que le quotient de réaction ( $Q_a$ ) soit égal à  $k_e$ .

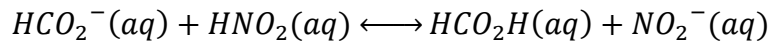
Une réaction peut être considérée comme nulle si, à l'équilibre, l'avancement est sensiblement égal à zéro :

$$\xi_{eq} = \xi_f = 0$$

Dans ce cas, on peut considérer que le système n'évolue pas lors du mélange de ses constituants. Ce peut être le cas si le système considéré est, dès l'état initial, dans un état d'équilibre ou si la constante d'équilibre est très faible.

##### 4.1.Application

Un mélange d'acide méthanoïque  $\text{HCO}_2\text{H}$ , d'acide nitreux  $\text{HNO}_2$ , d'ions méthanoate  $\text{HCO}_2^-$  et d'ions nitrite  $\text{NO}_2^-$  est susceptible d'évoluer suivant la réaction d'équation suivante :



À 25 °C, la constante d'équilibre  $k_e = 2.80$ .

Initialement, après mélange, mais avant toute réaction, les concentrations apportées valent :

$$[\text{HCO}_2^-] = [\text{HNO}_2] = 0.02 \text{ mol/l}; [\text{HCO}_2\text{H}] = [\text{NO}_2^-] = 0.01 \text{ mol/l}.$$

- Dans quel sens évolue le système ?
- Déterminer l'avancement volumique de la réaction à l'équilibre.
- Cette réaction peut-elle être considérée comme totale ?

### Corrigé

- Pour déterminer le sens d'évolution du système, il faut connaître la valeur du quotient de réaction  $Q$ .

$$Q_a = \frac{[\text{HCO}_2\text{H}] [\text{NO}_2^-]}{[\text{HCO}_2^-] [\text{HNO}_2]} = \frac{(0.01)^2}{(0.02)^2} = 0.25$$

$Q_a < k_e$  le système évolue dans le sens direct de l'écriture de l'équation : les ions méthanoate et l'acide nitreux introduits sont partiellement consommés jusqu'à ce que :  $Q_a = Q_{\text{éq}} = k_e$  à 25 °C

- Soit  $\xi_{\text{Véq}}$  l'avancement volumique à l'équilibre en mol/l :

$$[\text{HCO}_2^-] = [\text{HNO}_2] = (0.02 - \xi_{\text{Véq}})$$

$$[\text{HCO}_2\text{H}] = [\text{NO}_2^-] = (0.01 + \xi_{\text{Véq}})$$

À l'équilibre les activités des espèces vérifient  $Q_{\text{éq}} = k_e$

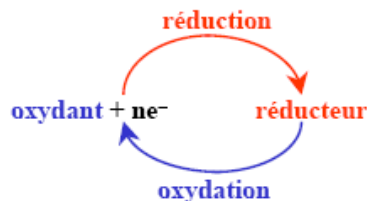
$$\text{Soit : } (0.01 + \xi_{\text{Véq}})^2 / (0.02 - \xi_{\text{Véq}})^2 = 2.80$$

$$\text{D'où : } \xi_{\text{Véq}} = 8.8 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$$

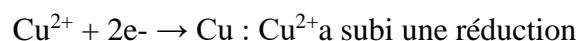
- Si la réaction avait été totale :  $\xi_f = \xi_{\text{max}} \approx 0.02 \text{ mol/l}$ . La réaction ne peut être considérée comme totale dans ce cas.

### 5. Les oxydoréductions

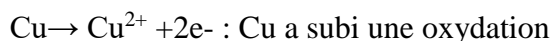
Un **réducteur** est une espèce atomique, moléculaire ou ionique susceptible de **céder un ou plusieurs électrons**. Un **oxydant** est une espèce atomique, moléculaire ou ionique susceptible de **capturer un ou plusieurs électrons** (Thomas, 2006).



- Un **oxydant** est un composé capable de capturer des électrons. Exemple :



- Un **réducteur** est un composé capable de céder des électrons. Exemple :



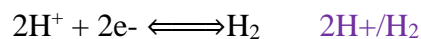
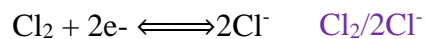
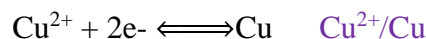
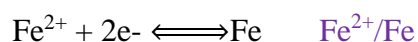
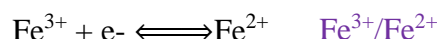
Une **réduction** correspond à un **gain d'électrons** alors qu'une **oxydation** correspond à une **perte d'électrons**. L'oxydation et la réduction sont des réactions réversibles.

Dans les réactions d'oxydoréduction, il y a transfert de charges électriques entre un donneur et un accepteur d'électrons. Ce transfert peut avoir lieu de deux manières différentes :

- Entre une espèce chimique en solution et un métal conducteur de courant électrique (électrode) => Réaction électrochimique.
- Entre deux espèces chimiques en solution (oxydant et réducteur) => Réaction chimique d'oxydoréduction.

Une réaction d'oxydoréduction consiste en un transfert d'électrons entre un oxydant d'un couple et un réducteur d'un autre couple. A chaque oxydant correspond un réducteur, on a un couple oxydant-réducteur (redox) :

Exemple



**Remarque 01** : la production d'électricité dans les batteries (pile électrochimique), le titrage iodométrique de la vitamine C dans un jus de fruit, l'obtention industrielle de certains composés minéraux tels que le dichlore, la soude et le zinc, la corrosion des métaux (la formation de la rouille), la décomposition d'explosifs, les feux d'artifices... sont des exemples de **réactions d'oxydoréduction**.

**Remarque 02** : les oxydants et les réducteurs dans le tableau périodique : Un grand nombre des réducteurs rencontrés sont des métaux (cuivre, argent, fer, magnésium...) Tous ces éléments se situent dans la partie gauche ou centrale de la classification. Ils ont tendance à céder des électrons. Les principaux oxydants sont des corps simples correspondant à des éléments situés dans la partie droite de la classification.

### 5.1. Potentiels d'oxydoréduction

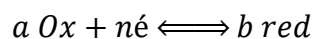
Le pouvoir oxydant ou réducteur d'une espèce chimique est caractérisé pour son potentiel redox  $E^\circ$ .  $E^\circ$  est mesuré dans les conditions normales de température et de pression ( $P = 1 \text{ atm}$ ,  $T = 25^\circ\text{C}$ ). On le note :  $E^\circ (\text{Ox/red})$ . Par convention :  $E^\circ (\text{H}^+/\text{H}_2) = 0 \text{ V}$ .

Toutes les valeurs de  $E^\circ$  sont alors repérées par rapport à  $E^\circ$  ( $H^+/H_2$ ).

Exemple :

Couple redox	$Fe^{2+}/Fe$	$MnO_4^-/Mn^{2+}$	$Fe^{3+}/Fe^{2+}$	$Zn^{2+}/Zn$	$Cu^{2+}/Cu$
$E^\circ$ (V/ENH)	-0.44	1.51	0.77	-0.76	0.34

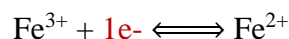
Selon **Nernst** le pouvoir oxydant ou réducteur d'une espèce dépend non seulement de  $E^\circ$  mais aussi des concentrations en solution.



À 25°C on peut écrire :

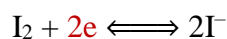
$$E_{\text{ox/red}} = E_{\text{ox/red}}^\circ + \frac{0.06}{n} \log \frac{[\text{ox}]^a}{[\text{red}]^b}$$

Exemples 01 :  $Fe^{3+}/Fe^{2+}$



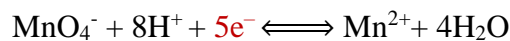
$$E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} = E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}^\circ + 0.06 \log \frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]}$$

Exemples 02 :  $I_2/I^-$



$$E_{I_2/I^-} = E_{I_2/I^-}^\circ + 0.03 \log \frac{[I_2]}{[I^-]^2}$$

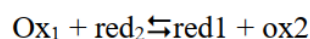
Exemples 03 :  $MnO_4^-/Mn^{2+}$



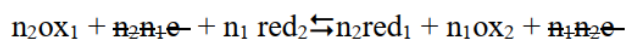
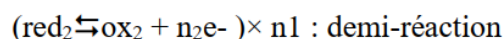
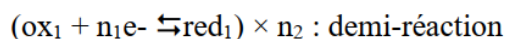
$$E_{MnO_4^-/Mn^{2+}} = E_{MnO_4^-/Mn^{2+}}^\circ + \frac{0.06}{5} \log \frac{[MnO_4^-][H^+]^8}{[Mn^{2+}]}$$

## 5.2. Réaction d'oxydo-réduction

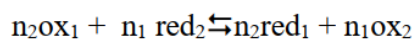
Elle fait intervenir deux couples redox car elle consiste en un transfert d'électrons du réducteur d'un couple vers l'oxydant de l'autre couple redox :



Pour équilibre cette réaction :



Réaction globale

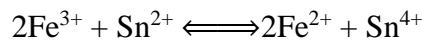


Exemple :  $Fe^{3+}/Fe^{2+}$   $Sn^{4+}/Sn^{2+}$

Demi- réaction :  $\text{Fe}^{3+} + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+} \times 2$  (réduction)

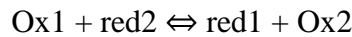
$\text{Sn}^{2+} \rightleftharpoons \text{Sn}^{4+} + 2\text{e}^- \times 1$  (oxydation)

Réaction globale :



(ox1) (red2)  $\rightleftharpoons$  (red1) (ox2)

Une réaction d'oxydo-réduction est une réaction d'échange électronique entre un oxydant Ox1 (ox1/red1) et un réducteur red2 (ox2/red2) :



Pour que cette réaction se réalise dans le sens 1 il faut que  $E^\circ(\text{Ox1/red1}) > E^\circ(\text{ox2/red2})$  (condition thermodynamique). C'est à dire qu'une telle réaction évolue dans le sens qui transforme l'oxydant et le réducteur les plus forts en oxydant et réducteur les plus faibles :

**Exemple :**

- Soient les couples redox :  $E^\circ_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} = 0,77 \text{ V/ENH}$  et  $E^\circ_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}} = 1,51 \text{ V/ENH}$ . On

a :  $E^\circ_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}} > E^\circ_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}$

Donc les demi-réactions possibles de point de vue thermodynamique sont :

Oxydation :  $\text{Fe}^{2+} \rightleftharpoons \text{Fe}^{3+} + 1 \text{ e}^- \times 5$

Réduction:  $\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$

Réaction globale :  $5\text{Fe}^{2+} + \text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ \longrightarrow 5\text{Fe}^{3+} + \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$

-  $E^\circ_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} = 0,77 \text{ V/ENH}$  et  $E^\circ_{\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}} = 0,15 \text{ V/ENH}$ . On a  $E^\circ_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} > E^\circ_{\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}}$

Donc les demi-réactions possibles de point de vue thermodynamique sont :

$\text{Fe}^{3+} + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+} \times 2$  (réduction)

$\text{Sn}^{2+} \rightleftharpoons \text{Sn}^{4+} + 2\text{e}^- \times 1$  (oxydation)

Réaction globale :  $2\text{Fe}^{3+} + \text{Sn}^{2+} \rightleftharpoons 2\text{Fe}^{2+} + \text{Sn}^{4+}$

### 5.3. Calcul de la constante d'équilibre

Soient les deux couples rédox ( $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$ ) et ( $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ ) :

$E^\circ_{\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}} = 1,44 \text{ V/ENH}$  et  $E^\circ_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} = 0,77 \text{ V/ENH}$

$E^\circ_{\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}} > E^\circ_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}$  donc les demi-réactions possibles de point de vue thermodynamique sont :

Demi-réaction de réduction :  $\text{Ce}^{4+} + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ce}^{3+}$

Demie réaction d'oxydation  $\text{Fe}^{2+} \rightleftharpoons \text{Fe}^{3+} + \text{e}^-$

La réaction globale :  $\text{Ce}^{4+} + \text{Fe}^{2+} \rightleftharpoons \text{Ce}^{3+} + \text{Fe}^{3+}$

- Question : La réaction est-elle totale ?

On calcule le rapport  $k_c$  en fin de réaction :

$$k_c = \frac{[Ce^{3+}][Fe^{3+}]}{[Ce^{4+}][Fe^{2+}]}$$

Les équations de **Nernst** pour les deux couples redox :

$$E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} = E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}^{\circ} + 0.06 \log \frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]}$$

$$E_{Ce^{4+}/Ce^{3+}} = E_{Ce^{4+}/Ce^{3+}}^{\circ} + 0.06 \log \frac{[Ce^{4+}]}{[Ce^{3+}]}$$

$$E_{Ce^{4+}/Ce^{3+}} - E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} = E_{Ce^{4+}/Ce^{3+}}^{\circ} - E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}^{\circ} + 0.06 \log \frac{[Ce^{4+}][Fe^{2+}]}{[Ce^{3+}][Fe^{3+}]}$$

Lorsque la réaction est achevée,

$$\Delta E = 0 \Rightarrow E_{Ce^{4+}/Ce^{3+}} = E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} \Rightarrow \Delta E^{\circ} = E_{Ce^{4+}/Ce^{3+}}^{\circ} - E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}^{\circ} = 0.06 \log k_c$$

$$k_c = 10^{\Delta E^{\circ}/0.06} = 1.47 \cdot 10^{11}$$

$K_c$  est très grande donc la réaction est totale dans le sens (1).

**Observation :** Pour  $n_1 n_2 = 1$  (valeur la plus faible possible pour ce produit), on obtient :

- Pour  $E_2^{\circ} - E_1^{\circ} = 0,25$  V,  $K_c = 1,5 \cdot 10^4$
- Pour  $E_2^{\circ} - E_1^{\circ} = -0,25$  V,  $K_c = 6,8 \cdot 10^{-5}$

Soit un système ne contenant initialement que l'oxydant Ox2 et le réducteur Red1 (\*) :

- Si  $E_2^{\circ} - E_1^{\circ} > 0,25$  V,  $k_c > 10^4$  : la réaction est quantitative ou quasi totale.
- Si  $E_2^{\circ} - E_1^{\circ} < -0,25$  V,  $k_c < 10^{-4}$  : le système n'évolue pratiquement pas.
- Si  $-0,25$  V  $< (E_2^{\circ} - E_1^{\circ}) < 0,25$  V : il y a réaction, mais elle n'est pas quantitative.

Alors, pour connaître le sens d'évolution spontanée du système, il faut connaître les valeurs de  $E_1$  et  $E_2$ . Ainsi, pour calculer la constante de la réaction qui se produit, il faut connaître les valeurs de  $E_2^{\circ}$  et  $E_1^{\circ}$ .

**NB :** Le produit  $n_1 n_2$  figurant dans l'expression de la constante résulte de la combinaison des deux demi équations électroniques mettant en jeu l'une  $n_1$  électrons, l'autre  $n_2$  électrons. En fait, ce produit correspond au plus petit commun multiple de  $n_1$  et  $n_2$  ; il est donc nécessaire, pour déterminer  $k_c$ , de déterminer  $n_1$  et  $n_2$ , d'écrire l'équation de la réaction considérée avant d'appliquer la relation :

$$k_c = 10^{[n_1 n_2 (E_2^{\circ} - E_1^{\circ})] / 0.06}$$

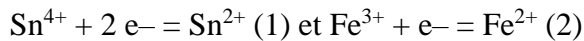
### 5.4.Application

On mélange  $V_1 = 10$  mL de solution de chlorure d'étain (II) à  $C_1 = 0,1$  mol.  $L^{-1}$  et  $V_2 = 10$  mL de solution de chlorure de fer (III) à  $C_2 = 0,1$  mol.  $L^{-1}$ . Quelle est la composition finale du système ? En déduire le potentiel rédox des couples en solution.

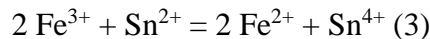
Données :  $E^0(\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}) = E_1^0 = 0,15$  V ;  $E^0(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = E_2^0 = 0,77$  V.

#### Corrigé :

Les demi-équations électroniques qui interviennent sont :



Vu les valeurs de  $E_1^0$  et  $E_2^0$ , les ions  $\text{Sn}^{2+}$  sont oxydés par les ions  $\text{Fe}^{3+}$  selon l'équation :



La constante d'équilibre de cette réaction se détermine en utilisant la relation précédemment établie ci-dessus avec  $n_1 = 2$ ,  $n_2 = 1$ , soit :

$$k_c = 10^{[n_1 n_2 (E_2^0 - E_1^0)] / 0.06} = 4.6 \cdot 10^{20}$$

En tenant compte de la dilution, le bilan s'écrit :

	$2 \text{Fe}^{3+}$	+	$\text{Sn}^{2+}$	=	$2 \text{Fe}^{2+}$	+	$\text{Sn}^{4+}$
c. apportées (mol. $L^{-1}$ )	0,05		0,05		0		0
c. à l'équilibre (mol. $L^{-1}$ )	$0,05 - 2 x_v$		$0,05 - x_v$		$2 x_v$		$x_v$

La réaction est quantitative, donc :

$$x_v \approx x_v(\text{max}) = \frac{0.05}{2} = 0.025 \text{ mol. } l^{-1}$$

$$k_c = \frac{[\text{Fe}^{2+}]^2 [\text{Sn}^{4+}]}{[\text{Fe}^{3+}]^2 [\text{Sn}^{2+}]}$$

D'où

$$[\text{Fe}^{3+}] = \left[ \frac{[\text{Fe}^{2+}]^2 [\text{Sn}^{4+}]}{k_c [\text{Sn}^{2+}]} \right]^{1/2}$$

$$[\text{Sn}^{2+}] = [\text{Sn}^{4+}] = 0,025 \text{ mol. } L^{-1};$$

$$[\text{Fe}^{2+}] = 0,05 \text{ mol. } L^{-1} \quad \text{et} \quad [\text{Fe}^{3+}] = 2,3 \cdot 10^{-12} \text{ mol. } L^{-1}.$$

Le potentiel rédox des couples en solution  $E_{\text{éq}}$  se détermine à partir de l'un ou l'autre des deux couples :

$$E_{\text{éq}} = 0.077 + 0.06 \log \frac{[\text{Fe}^{3+}]_{\text{éq}}}{[\text{Fe}^{2+}]_{\text{éq}}}$$

$$E_{\text{éq}} = 0.15 + 0.03 \log \frac{[\text{Sn}^{4+}]_{\text{éq}}}{[\text{Sn}^{2+}]_{\text{éq}}}$$

Soit :  $E_{\text{éq}} = 0.15$  v

## 6. Ionisation d'une substance

### 6.1. L'ionisation d'une molécule polaire dans l'eau

La dissolution d'un composé moléculaire dans l'eau, par exemple HCl s'opère en deux étapes

- L'eau et le chlorure d'hydrogène étant des molécules polaires, elles interagissent ; il se forme alors deux ions solvatés ( $\text{Cl}^-$  et  $\text{H}_3\text{O}^+$ ) (**a**) ;
- L'eau ayant une constante diélectrique élevée ( $\epsilon_r \approx 80$ ), ces ions, sous l'effet de l'agitation thermique, se séparent et les ions hydratés se dispersent (**b**)

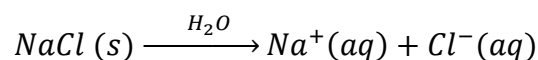
En conclusion, grâce à son *moment dipolaire* et à sa *constante diélectrique élevée*, l'eau est un *solvant hydratant, ionisant, dissociant et dispersant*.

### 6.2. Électrolytes et Non-Électrolytes

Un électrolyte est une substance qui, dans l'eau, forme une solution conductrice de l'électricité

Un non-électrolyte est une substance qui, dans l'eau, forme une solution qui n'est pas conductrice d'électricité

Une solution *conductrice* d'électricité doit contenir des *ions* pour que le courant électrique passe d'une électrode à l'autre. L'eau pure contient très peu d'ions.



### 6.3. Coefficient d'ionisation ( $\alpha$ )

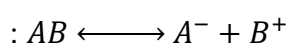
Dans le cas des électrolytes faibles, l'ionisation de soluté n'est pas totale, mais partielle. On définit le coefficient d'ionisation,  $\alpha$  d'un électrolyte faible par le rapport du nombre de molécules ionisées au nombre initial de molécules introduites dans la solution :

$$\alpha = \frac{\text{Nombre de molécules ionisées}}{\text{Nombre initial de molécules introduites dans la solution}}$$

$\alpha$  : ne peut varier que de 0 à 1

### 6.4. Constante d'ionisation ( $k_i$ )

Soit un électrolyte AB, introduit en solution, et donnant lieu à la réaction d'ionisation suivante



Si  $C$  est la concentration  $\alpha = \frac{[A^-]}{([A^-] + [AB])} = \frac{[B^+]}{([B^+] + [AB])}$  initiale en AB (avant ionisation) :

$$[A^-] = [B^+] = \alpha C \text{ Et } [AB] = (1 - \alpha)C$$

La constante  $k_i$  qui régit cette réaction d'ionisation :

$$k_i = \frac{[A^-][B^+]}{[AB]}$$

Peut être définie par rapport à  $\alpha$  et à  $C$  selon :



$$k_i = \frac{\alpha^2 C^2}{(1-\alpha)C} = \frac{\alpha^2 C}{(1-\alpha)}$$

### 6.5. Force ionique (I) d'une solution

Plutôt que la concentration d'un sel en solution, c'est la force ionique qui est déterminante pour beaucoup de phénomènes d'association en solution tels, la complexation, le miellissations etc.... En effet, la force ionique est la grandeur qui permet d'apprécier, autrement dit, de *quantifier l'encombrement ionique d'une solution*, qui tient en compte de l'effet des interactions interioniques de tous les ions, tels que les attractions ou les répulsions moléculaires.

La force ionique ne **dépend** pas de la nature des espèces ioniques en solution mais de leur **charge électrique**,  $Z$  et de leurs **concentrations** (Sastre de Vicente, 2004),  $C$ . Elle s'exprime en mol/l, en mol/Kg ou sans unité et est calculée par la formule suivante :

$$I = \frac{1}{2} \sum_1^n C_i Z_i^2$$

Où  $C_i$  représente la concentration de l'ion  $i$  et  $Z_i$  son nombre de charge (ou valence). La somme est étendue à tous les ions en solution.

- *Exemple :*

Calcul de la force ionique d'une solution aqueuse de chlorure de sodium à 0.01M. Le sel du chlorure de sodium est un électrolyte fort. Il s'ionise totalement en donnant des ions sodium,  $\text{Na}^+$  et chlorure  $\text{Cl}^-$ , d'où :

$$[\text{Na}^+(\text{aq})] = [\text{Cl}^-(\text{aq})] = 0.01M$$

$$I = \frac{1}{2} \sum_1^2 C_i Z_i^2 = \frac{1}{2} (C_{\text{Na}^+} Z_{\text{Na}^+}^2 + C_{\text{Cl}^-} Z_{\text{Cl}^-}^2)$$

$$I = \frac{1}{2} (0.01 * (+1)^2 + 0.01 * (-1)^2) = \mathbf{0.01M}$$

Dans cet exemple, la force ionique est égale à la concentration de la solution en soluté.

## 7. Activité (a) et coefficient d'activité ( $\gamma$ ) d'un ion

### 7.1. Activité (a)

Lorsqu'une espèce chimique (ion ou molécule) est en solution, des **interactions soluté-solvant et soluté-soluté** ont lieu. La disponibilité de l'espèce chimique vis-à-vis d'une réaction peut alors apparaître très différente de la concentration dans la solution. Ceci est d'autant plus vrai que la concentration dans la solution est élevée (c'est-à-dire lorsque la force ionique n'est pas négligeable dans l'expression des constantes d'équilibre).

Pour traduire cet écart au cas idéal où le soluté ne subit aucune interaction, on introduit la notion *d'activité d'une solution qui correspond à la concentration active de la solution* (Girault, 2007).

L'activité d'une espèce ionique «  $i$  » est notée «  $a_i$  » et calculé par la relation suivante :

$$a_i = \gamma_i C_i$$

Avec :  $a_i$  : activité ;  $\gamma_i$  : coefficient d'activité (terme correctif de la concentration). Il est compris entre 0 et 1. Il est égal à 1 pour les solutions idéales ;  $C_i$  : concentration molaire de l'ion  $i$ .

L'activité est sans dimension. Pour les solutions diluées (inférieure à  $10^{-3}$  mol/l), l'activité est proche de la concentration. Pour les corps purs et le solvant, l'activité est égale 1. *L'activité est toujours inférieure à la concentration molaire ( $a_i < C_i$ ) sauf à dilution infinie où  $a_i = C_i$ . Dans des cas très particuliers de solutions très concentrées,  $a_i > C_i$ .*

### 7.2. Coefficient d'activité ( $\gamma$ )

Le coefficient d'activité,  $\gamma$  d'une espèce ionique est une mesure de l'efficacité avec laquelle cette espèce influence l'équilibre auquel elle participe. Dans les solutions très diluées où la force ionique est minimale, cette efficacité devient constante et le coefficient d'activité vaut 1 ( $\gamma = 1$ ). Toutefois, *plus la force ionique augmente plus l'ion perd de son efficacité et plus son coefficient d'activité diminue*. Plusieurs relations semi-empiriques permettent d'obtenir le coefficient d'activité moyen d'un électrolyte (ex : NaCl, MgSO<sub>4</sub> ...) ou le coefficient d'activité d'un ion (ex : Na<sup>+</sup>, Cl<sup>-</sup>...) en solution. Le calcul de ce coefficient est effectué par utilisation de la relation de Debye-Huckel, et fait intervenir la charge  $z$ , la force ionique  $I$ , deux coefficients (A et B) liés au solvant et le rayon de l'ion solvaté ( $r$ ).

$$-\log \gamma_i = \frac{Az_i^2 \sqrt{I}}{1 + Br \sqrt{I}} \quad (\text{Équation générale de Debye-Huckel})$$

Dans l'eau à 20°C, si  $r$  est exprimé en picomètre (pm) :  $A = 0.504$  ;  $B = 3.3 \times 10^{-3}$ .

Dans l'eau, et si on considère que le rayon des ions solvatés (hydratés) est en moyenne égal à 330 pm, alors on peut utiliser les deux formules simplifiées suivantes :

$$I < 0.02 : -\log \gamma_i \approx 0.504 z_i^2 \sqrt{I}$$

$$0.02 < I < 0.2 : -\log \gamma_i \approx \frac{0.504 z_i^2 \sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}}$$

## 8. Equilibre Chimique : Solubilité / Précipitation

La solubilité est la capacité d'une substance, appelée *soluté*, à se dissoudre dans une autre substance, appelée *solvant*, pour former un mélange homogène appelé *solution* (Letcher, 2007).

La solubilité d'une substance dépend des propriétés physiques et chimiques du soluté et du solvant, telles que la température, la pression et la présence d'autres espèces chimiques ( $y$

compris les modifications du pH) dans la solution. Rappelons que, à une température donnée, la concentration du corps dissous ne peut dépasser une certaine valeur qui correspond à la solution saturée.

Le degré de solubilité d'une substance dans un solvant spécifique est mesuré en tant que concentration de saturation, où l'ajout de plus de soluté n'augmente plus la concentration de la solution et conduit à précipiter la quantité en excès du soluté. Le plus souvent, le solvant est un liquide, qui peut être une substance pure ou un mélange. La solubilité peut s'exprimer en différentes unités g/l, mol/l...

Les équilibres de solubilité sont également fréquemment utilisés dans l'industrie pour séparer les différents constituants métalliques des minerais par précipitation sélective sous forme de sulfures, de carbonates ....

Les réactions de précipitation jouent un rôle très important dans la vie de tous les jours, en médecine, dans l'industrie chimique et l'environnement, etc...

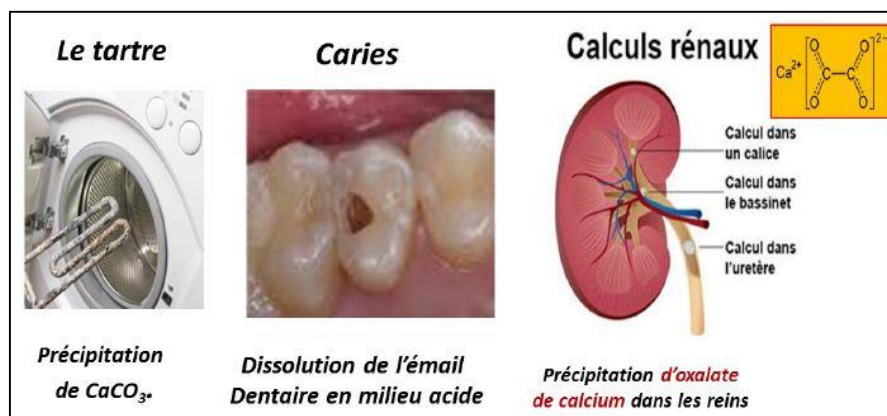


Figure III 4. Exemples des réactions de solubilité / précipitation

### 8.1.Dissolution

Si l'on veut comprendre le mécanisme de la dissolution, de faire intervenir explicitement les forces qui s'exercent entre les différentes molécules en solution. Il est cependant toujours utile, avant d'énoncer les interprétations mécaniques, d'employer la thermodynamique.

Le phénomène de dissolution est une dispersion de solutés dans un solvant sous forme d'ions, de molécules ou de groupes de molécules solvatés. Ce phénomène est limité : **au-delà d'une certaine quantité ajoutée, le soluté ne se dissout plus ; on dit alors que la solution est saturée.**

*Comment l'eau, mise en contact avec un solide soluble, le dissout-elle ?*

Au contact des ions, la structure de l'eau est perturbée car les molécules d'eau, polaires, s'orientent de façon à présenter leur **pôle négatif (atome O)** vers les cations, et leurs **pôles positifs (atomes H)** vers les anions. Il y a hydratation des ions. Les couches d'eau (ou sphères) d'hydratation qui entourent les ions écartent ces derniers les uns des autres. Dès lors, la

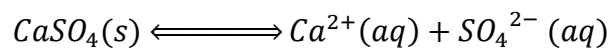
constante diélectrique élevée de l'eau cause une atténuation drastique des attractions anion-cation, le solide ou le cristal s'effondre et les ions libres sont dispersés en solution.

**En résumé,** La **dislocation** du cristal en ses ions, l'**hydratation** et la **dispersion** de ceux-ci sont les trois étapes de la dissolution d'un solide ionique dans l'eau.

### 8.1.1. Dissolution du sulfate de calcium

Dans un erlenmeyer contenant 50 ml d'eau distillée, introduisons une pointe de spatule de sulfate de calcium  $\text{CaSO}_4$  et agitons : tout le solide se dissout. Ajoutons à présent deux spatules de sulfate de calcium et agitons : un dépôt blanc persiste. Filtrons la solution, puis introduisons un peu du filtrat dans deux tubes à essai et réalisons les tests décrits à la figure III 5. Ces tests montrent que le filtrat contient des ions sulfate  $\text{SO}_4^{2-}$  et des ions calcium  $\text{Ca}^{2+}$ .

Le mélange obtenu à saturation est constitué d'un solide, ou précipité, en équilibre Avec ses ions constitutifs selon l'équation :



Cet équilibre est caractérisé par une constante d'équilibre, notée  $K_s$ , reliant à l'équilibre et en solution diluée les concentrations des espèces dissoutes dans la solution saturée :

$K_s = [\text{Ca}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}]$ , expression dans laquelle les concentrations sont exprimées en mol/l. À 25 °C,  $K_s(\text{CaSO}_4) = 7,9 \cdot 10^{-6}$ .

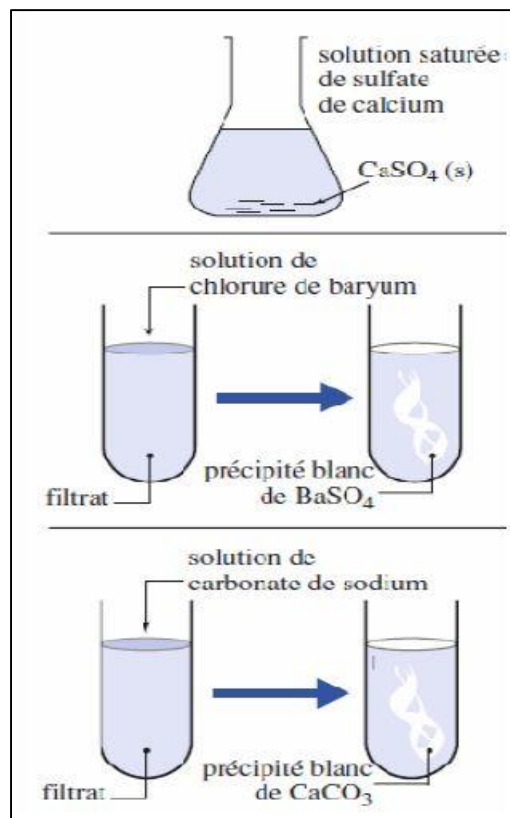


Figure III 5. Dissolution du sulfate de calcium

Les tests réalisés sur le filtrat obtenu par filtration de la solution saturée de sulfate de calcium montrent que ce filtrat contient des ions sulfate  $\text{SO}_4^{2-}$  et des ions calcium  $\text{Ca}^{2+}$ .

### 8.2. Solutions saturées

Une solution saturée, à une température donnée, est une solution qui **contient la quantité maximum de soluté qu'elle peut dissoudre**

Considérons une solution saturée de dichromate de potassium ( $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ). Cette solution contient 4,9 g de soluté dans 100 ml de solution à 25 °C. Si nous ajoutons, à notre solution, du dichromate de potassium solide, ce dernier se dépose au fond du bécher, car il ne peut plus se dissoudre. Le mélange formé a les caractéristiques suivantes :

- La concentration de notre solution ne change pas lors de l'adjonction de sel, sauf si la température varie ;
- Nous obtenons du sel solide en contact avec la solution saturée ;
- Nous n'observons aucun changement (couleur, aspect etc.) de la solution au cours du temps.

Une solution saturée est, par définition, **une solution en équilibre dynamique avec du soluté non dissout.**

#### 8.2.1. Précipitation des solutés

Quand on mélange deux solutions contenant séparément les deux ions ( $\text{Ba}^{2+}$  et  $\text{SO}_4^{2-}$ ) d'un composé peu soluble  $\text{BaSO}_4$ , celui-ci précipite lors du mélange (à condition d'atteindre la saturation vis-à-vis de  $\text{BaSO}_4$ ) (Fig. III 7).

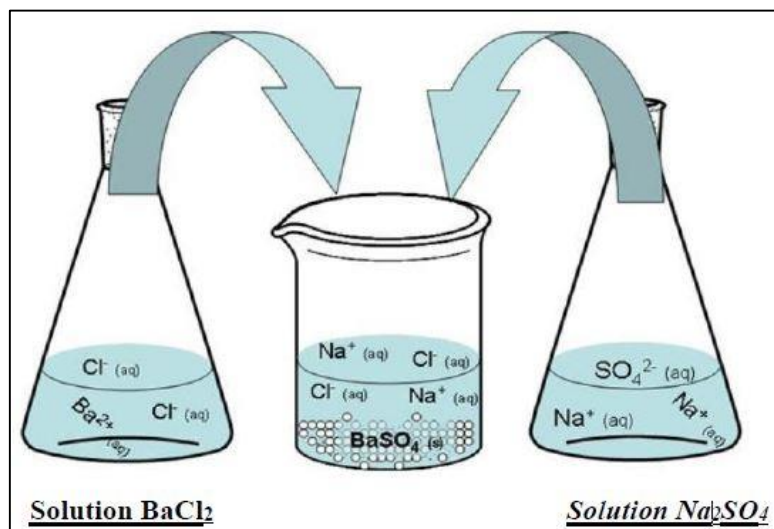
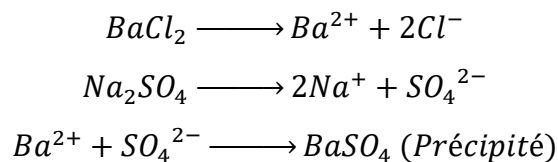
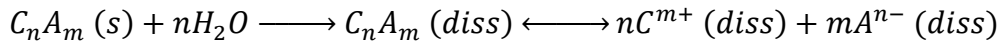


Figure III 6. Précipitation du sulfate de baryum

### 8.3. Produit de solubilité $k_s$

Certains composés ioniques, mis en solution aqueuse, ne s'y dissolvent pas complètement, on obtient une solution saturée en présence du solide. La dissolution partielle du composé solide  $C_nA_m$  dans l'eau fournit une solution saturée, siège de l'équilibre hétérogène (Ganaras and Dumon, 2003)



La loi d'action de masse s'écrit

$$k_s = [C^{m+}]^n [A^{n-}]^m \text{ Concentration en mol/l}$$

$k_s$  Est une constante sans unité, qui ne dépend que de la température.

*Remarque 1 :* Si la solution n'est pas saturée en sel solide, l'équilibre n'est pas atteint, on ne peut pas écrire la loi d'action de masse. Le produit des concentrations  $[C^{m+}]^n [A^{n-}]^m$  est inférieur à  $k_s$ .

*Remarque 2 :* Les produits de solubilité ont des valeurs faibles, souvent exprimées sous la forme  $10^{-x}$ , ce qui justifie l'emploi fréquent du  $pks$  :

$$-\log k_s = pks \text{ Donc } k_s = 10^{-pks}$$

Le produit de solubilité est une constante qui permet de :

- Définir la quantité limitée de substance dissoute (solubilité) ;
- Prévoir les conditions de formation d'un précipité solide (précipitation) :
  - Si  $[C^{m+}]^n [A^{n-}]^m < k_s$  le corps reste dissous ;
  - Si  $[C^{m+}]^n [A^{n-}]^m > k_s$  il y a précipitation sous forme solide ;
  - Si  $[C^{m+}]^n [A^{n-}]^m = k_s$  la solution est saturée.

$$\text{La solubilité } s = \left( \frac{k_s}{n^n m^m} \right)^{\frac{1}{n+m}} = \left( \frac{10^{-pks}}{n^n m^m} \right)^{\frac{1}{n+m}}$$

*Exemple 1 :* solubilité du chlorure d'argent

$$k_s = [Ag^+]^1 [Cl^-]^1 = 2 \cdot 10^{-10}$$

$$s = \left( \frac{k_s}{1^1 1^1} \right)^{\frac{1}{1+1}} = \sqrt{k_s} = 1.4 \cdot 10^{-5} \text{ mol/l}$$

*Exemple 2 :* solubilité du fluorure de baryum  $BaF_2$

$$k_s = [Ba^{2+}]^1 [F^-]^2 = 1 \cdot 10^{-6}$$

$$s = \left( \frac{k_s}{1^1 2^2} \right)^{\frac{1}{1+2}} = \left( \frac{10^{-6}}{4} \right)^{1/3} = 6.3 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$$

## 8.4. Influence de différents paramètres sur la solubilité

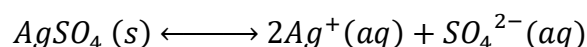
### 8.4.1. Influence de la température et de la pression

Pour la plupart des composés solides, on observe souvent **une augmentation de la solubilité par élévation de la température**. (Il existe quelques exceptions comme le carbonate de calcium par exemple  $\text{CaCO}_3$ ).

Dans le cas des espèces gazeuses, on observe une diminution de la solubilité lorsque la température augmente. La pression a peu d'influence sur la solubilité d'un solide, en revanche **une augmentation de pression est responsable d'une augmentation de solubilité d'un gaz**.

### 8.4.2. Effet d'ions commun

Considérons le problème à l'aide **du principe de Le Chatelier** (De Heer, 1957)



Imaginons une solution qui contient déjà la quantité maximale de sulfate d'argent qui peut s'y dissoudre ; On augmente la concentration des ions sulfate de cette solution en ajoutant du sulfate de sodium ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ).

Selon le principe de Le Chatelier, l'équilibre du système se déplacera de manière à consommer une partie des ions sulfate ajoutés, et à former du sulfate d'argent.

a) Solubilité  $s$  dans l'eau pure

$$k_s = [\text{Ag}^+]^2 [\text{SO}_4^{2-}]^1 = 1.58 \cdot 10^{-5}$$

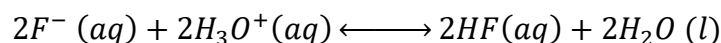
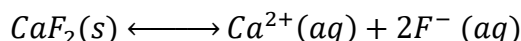
$$\text{La solubilité } s = \left( \frac{k_s}{2^2 \cdot 1^1} \right)^{\frac{1}{2+1}} = \left( \frac{1.58 \cdot 10^{-5}}{4} \right)^{\frac{1}{3}} = 1.6 \cdot 10^{-2} \text{ mol/l}$$

b) Solubilité  $s$  dans une solution de sulfate de sodium de concentration ( $c = 1,0 \text{ mol/l}$ ). Le sulfate de sodium est un électrolyte fort qui se dissout totalement. **L'effet d'un ion commun diminue toujours la solubilité.**

### 8.4.3. Influence du pH

La solubilité de certains produits ioniques est influencée par le pH. Ceci arrive si un des ions libérés par le composé réagit avec  $\text{H}_3\text{O}^+$  ou  $\text{OH}^-$ .

*Exemple 01* :  $\text{CaF}_2(s)$  en milieu acide ; les ions  $\text{F}^-$  (base) réagissent avec  $\text{H}_3\text{O}^+$  (acide)

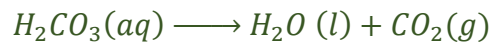
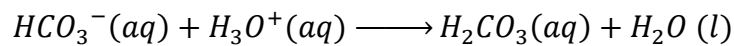
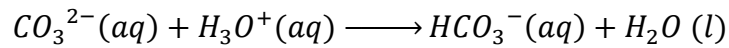


Donc, la solubilité de  $\text{CaF}_2$  est augmentée en milieu acide, car ces équilibres se déplacent vers la droite. Ce ne sont pas tous les composés qui agissent ainsi ;



Exemple 02 : Les calcaires (produits qui contiennent l'ion  $CO_3^{2-}$ ) sont généralement insolubles ; essayez de dissoudre le calcaire des tuyaux seulement avec de l'eau...

Toutefois, en milieu acide, ils sont plus solubles car l'ion carbonate forme l'ion hydrogénocarbonate ( $HCO_3^-$ ) et éventuellement l'acide carbonique qui se décompose en eau et en gaz carbonique.



Puisque le  $CO_2(g)$  s'échappe du milieu réactionnel, la réaction est complète vers la droite. Donc, pour dissoudre le calcaire des tuyaux, on utilise une solution acide, habituellement HCl relativement dilué.

- **Exemples de composés dont la solubilité varie avec le pH.**

Ce sont les composés dont l'un des ions possède un caractère acide ou basique, c'est à dire libérant en solution l'un des ions suivants :

- Exemples d'anions : hydroxyde  $OH^-$ , éthanoate  $CH_3COO^-$ , sulfure  $S^{2-}$ , nitrite  $NO_2^-$ , carbonate  $CO_3^{2-}$ , hydrogénocarbonate  $HCO_3^-$  etc... Tous ces anions possèdent des propriétés basiques ou amphotères.
- Exemples de cations : ammonium  $NH_4^+$ , éthyle-ammonium  $C_2H_5NH_3^+$ , etc., cations ayant un caractère acide.

On peut donc prévoir que la solubilité de l'hydroxyde de Zinc  $Zn(OH)_2$  ou celle du chlorure d'ammonium  $NH_4Cl$  va dépendre du pH.

### Exercices corrigés

#### Exercice 01

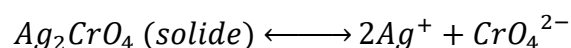
Sachant qu'à 25°C le produit de solubilité du chromate d'argent est  $K_s = 3 \cdot 10^{-12}$

Calculer la solubilité du chromate d'argent  $Ag_2CrO_4$

Que devient cette solubilité dans une solution aqueuse de chromate de potassium  $K_2CrO_4$  à 0.01 mol/l

#### Corrigé 01

Calculer la solubilité du chromate d'argent  $Ag_2CrO_4$



$$k_s = [Ag^+]^2 [CrO_4^{2-}]^1$$

On pose  $s = [CrO_4^{2-}]$  et solution électriquement neutre, donc  $[Ag^+] = 2[CrO_4^{2-}] = 2s$ .

$$k_s = (2s)^2 s = 4s^3, \text{ alors } s^3 = 0.75 \cdot 10^{-12}$$



Prendre la racine cubique :  $s = 9.1 \cdot 10^{-5} \text{ mol/l}$

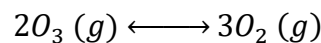
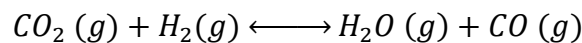
Que devient cette solubilité dans une solution aqueuse de chromate de potassium à  $0.01 \text{ mol/l}$

$[\text{CrO}_4^{2-}] = (0.01 + s_1)$  et  $[\text{Ag}^+] = 2s_1$ , donc  $k_s = 4s_1^2(0.01 + s_1)$

$4s_1^3 + 0.04s_1^2 - 3 \cdot 10^{-12} = 0$ , hypothèse  $4s_1^3$  terme négligeable : résoudre  $s_1 = 8.7 \cdot 10^{-6} \text{ mol/l}$  et  $s_1^3 = 6.5 \cdot 10^{-16}$  (l'hypothèse est bien vérifiée)

### Exercice 02

Donner l'expression de la constante d'équilibre en faisant usage des pressions partielles pour chacun des équilibres suivants :



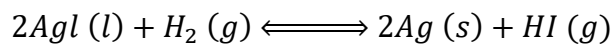
### Corrigé 02

$K_p$  est la constante d'équilibre en fonction de la pression

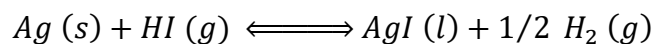
$$K_p = \frac{P_{\text{H}_2\text{O}} P_{\text{CO}}}{P_{\text{CO}_2} P_{\text{H}_2}} \text{ et } K_p = \frac{P_{\text{O}_2}^3}{P_{\text{O}_3}^2}$$

### Exercice 03

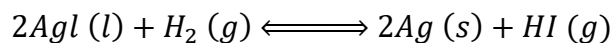
A  $1115 \text{ K}$  la constante  $K_p = 0.168 \text{ mm Hg}$  pour la réaction suivante :



- Exprimer  $K_p$
- Calculer la valeur de la constante  $K_c$  de cet équilibre à cette température
- Déterminer  $K_p$  et  $K_c$  lorsque l'équilibre est écrit de la façon suivante :



### Corrigé 03



$$K_p = \frac{P_{\text{HI}}^2}{P_{\text{H}_2}}$$

$K_p$  a la dimension d'une pression.  $1 \text{ atm} = 760 \text{ mm de Hg}$

$$K_p = \frac{0.168}{760} = 2.22 \cdot 10^{-4} \text{ atm}$$

- On démontre que  $K_c = K_p (RT)^{-\Delta n}$ , avec  $\Delta n_g = 2 - 1 = 1$

Si on exprime  $K_p$  en mm de Hg, on prend  $R = 62.36 \text{ L. mm de Hg. mol}^{-1} \text{K}^{-1}$

$$K_c = 0.168 (62.36 \cdot 1115)^{-1} = 2.4 \cdot 10^{-6} \text{ mol. l}^{-1}$$

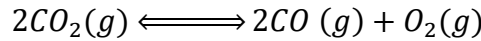
- La nouvelle écriture de l'équilibre nous conduit à :

$$K_p = \frac{P_{H_2}^{1/2}}{P_{HI}} = (K_p)^{-1/2} = (2.22 \cdot 10^{-4})^{-1/2} = 67.1 \text{ atm}^{-1/2}$$

$$\text{Et } K_c = (2.4 \cdot 10^{-6})^{-1/2} = 645 \text{ (mol.l}^{-1}\text{)}^{-1/2}$$

**Exercice 04**

Calculer à 2500k, le coefficient de dissociation du gaz carbonique d'après l'équilibre :



Sachant qu'à cette température et sous la pression atmosphérique, un litre du mélange gazeux pèse 0.2 g.

On néglige la dissociation de dioxygène en molécules monoatomique (les gaz sont supposés parfaits).  $M(C) = 12 \text{ g/mol}$ ,  $M(O) = 16 \text{ g/mol}$

**Corrigé 04 :**

	$2CO_2(g) \rightleftharpoons 2CO(g) + O_2(g)$			
A l'état initial	$n$	$0$	$0$	
A l'équilibre	$n(1 - \alpha)$	$n\alpha$	$n\alpha/2$	$n_t = n(1 + \alpha/2)$

Considérons une mole de  $CO_2$ , si  $\alpha$  est son coefficient de dissociation à 2500k, nous avons à cette température  $(1-\alpha)$  mole de  $CO_2$ ,  $\alpha$  mole de CO et  $(\alpha/2)$  mole de  $O_2$ . Soit  $(1+\alpha/2)$  moles gazeuses à l'équilibre.

Le volume occupé par  $(1+\alpha/2)$  moles gazeuses dans les conditions de T et P indiquées est :

$$V = \frac{\left(1 + \frac{\alpha}{2}\right) RT}{P}$$

Loi du gaz parfait  $PV = nRT$ , alors  $V = nRT/P$

1 litre du mélange pèse 0.2g donc V pèse 44g (masse d'une mole de  $CO_2$ ) :

Loi de conservation de la masse.

Dans les conditions normales de pression et de température ( $T = 273k$  et  $P = 1 \text{ atm}$ ) une mole de gaz parfait occupe 22.4L.

D'où :

$$\left(1 + \frac{\alpha}{2}\right) \cdot \frac{22.4}{1} = V_{273k}$$

A 2500k on a

$$\left(1 + \frac{\alpha}{2}\right) \cdot \frac{22.4}{1} \cdot \frac{2500}{273} = V_{2500k}$$

Donc :  $(1 + \alpha/2) \cdot (22.4 \cdot 2500/273) \cdot 0.2 = 44$ , est alors  $\alpha = 0.0363$

3.63% de moles de dioxyde de carbone sont dissociés dans les conditions de température et de pression indiquées.

## Équilibres calco-carboniques



*Ce chapitre vise à doter les étudiants des connaissances et compétences pour les rendre capable à :*

- *Comprendre le mécanisme du système calco-carbonique ;*
- *Déterminer les équations intervenant à l'équilibre calco-carbonique en phase : gazeuse, liquide et solide ;*
- *Maîtriser les différentes fonctions acides du  $\text{CO}_2$ ,  $\text{pH}$ ,  $\text{pCO}_2$  et alcalinité.*

## 1. Introduction

Une eau peut être entartrante et corrosive ou non corrosive : le caractère entartrant ou **agressif** de l'eau est fonction de l'eau et de la température. En effet, une eau contient un excès de  $\text{CO}_2$  dissous est dite agressive, ou au contraire si la teneur en  $\text{CO}_2$  est déficitaire l'eau est entartrante. Le  $\text{CO}_2$  a apporté à l'eau l'acidité : une eau pure à l'abri du  $\text{CO}_2$  a un pH de 7 à 25 °C mais dès qu'elle est mise en contact avec le dioxyde de carbone, le pH descend (pH=5,7 pour une concentration de 1 mg/l et pour une concentration de 8 mg/l pH=5,1). Une eau en contact avec un excès de carbonate de calcium le dissoudra jusqu'à atteindre un état d'équilibre chimique **dit équilibre calco-carbonique** (Sigg et al., 2001).

Le caractère **corrosif** de l'eau est lié au matériau (acier, cuivre...). La corrosivité d'une eau caractérise son aptitude à **attaquer les métaux**. L'agressivité est son aptitude à **dissoudre du carbonate de calcium**.

Il est important de distinguer entre **agressivité** et **corrosivité**, car la corrosion est liée : au pH, à la teneur en oxygène dissous et à la composition chimique de l'eau. A titre d'exemple, une conduite entartrée alors qu'il s'agit de boursouflures des parois internes dues à la corrosion (tuberculation des conduites) et non d'un dépôt de calcaire (entartrage vrai).

Dans ce chapitre nous exposerons de manière systématique le système carbonaté en milieu aquatique. Nous aborderons tout particulièrement : la précipitation et la dissolution des carbonates, ainsi que l'équilibres calco-carbonique dans les eaux naturelles (On considère  $\text{H}_2\text{CO}_3$  comme principal acide,  $\text{HCO}_3^-$  et  $\text{CO}_3^{2-}$  comme principales bases).

## 2. Le dioxyde de carbone ( $\text{CO}_2$ )

Le cycle biogéochimique du dioxyde de carbone ( $\text{CO}_2$ ) occupe une position centrale pour **l'altération des roches**. Le  $\text{CO}_2$  provenant de l'atmosphère est transformé en biomasse au cours de la photosynthèse. La respiration des organismes aquatiques et terrestres conduit au rejet de  $\text{CO}_2$  dans l'atmosphère. Une part essentielle du carbone est transportée dans l'hydrosphère sous forme de  $\text{CaCO}_3$ . Ce composé précipite dans les lacs et les mers. La combustion du carbone à partir des énergies fossiles (charbons, pétroles, gaz...) a pour conséquence l'augmentation de la teneur en  $\text{CO}_2$  de l'atmosphère depuis le début du XXe siècle. Le  $\text{CO}_2$  joue un rôle décisif dans le réchauffement climatique en tant que gaz à effet de serre. De plus, les réactions du  $\text{CO}_2$  avec l'eau des océans jouent un rôle important pour la régulation de la teneur en  $\text{CO}_2$  dans l'atmosphère (Auroy, 2014).

### 2.1.L'origine de CO<sub>2</sub> dissous dans l'eau

Toutes les eaux naturelles contiennent des gaz dissous en quantité plus ou moins grande, et en particulier du gaz carbonique ou dioxyde de carbone (CO<sub>2</sub>). L'origine première d'une eau naturelle (source, puits, rivière, lac) est toujours la pluie. Au cours de la chute de la pluie, il se produit une faible dissolution du gaz carbonique de l'air ; puis, au cours de l'infiltration de l'eau de pluie dans le sol, une dissolution beaucoup plus importante du gaz carbonique libéré dans les couches superficielles par les actions biologiques souvent intenses qui se développent au niveau des terres végétales.

Par ailleurs, en profondeur, l'eau peut dissoudre du gaz carbonique d'origine géologique.

### 3. La pression partielle

La pression partielle d'un composant est une mesure de l'activité thermodynamique des molécules de ce gaz. **Les gaz se dissolvent, diffusent et réagissent selon leur pression partielle**, donc ni selon la pression totale, ni selon leur concentration dans le mélange de gaz ou dans le liquide où ils sont dissouts.

La loi des pressions partielles stipule que, à une température donnée, la pression totale d'un mélange gazeux est égale à la somme des pressions partielles exercées par chacun des gaz composant le mélange.

#### 3.1.Fraction molaire et pression partielle (loi de Dalton)

La fraction molaire d'une substance est égale à :

$$X_i = n_i/n_T ; \sum X_i = 1$$

$n_i$  : est le nombre de mole du corps ;  $n_T$  : est le nombre de mole des corps totale.

Exemple : Mélange des gaz :N<sub>2</sub> et O<sub>2</sub>

$$X_{N_2} = n_{N_2}/n_T , X_{O_2} = n_{O_2}/n_T \text{ avec } n_T = n_{N_2} + n_{O_2}$$

$$\sum X_i = X_{n_2} + X_{O_2} = 1$$

La pression partielle est :

$$P_i = X_i * P_T$$

$X_i$  : est la fraction molaire ;  $P_T$  : est la pression totale ;  $P_i$  : est la pression partielle

**Exemple :** Un ballon contient un mélange de 36 g de dioxyde de carbone (CO<sub>2</sub>) et de 6,0 moles de diazote (N<sub>2</sub>). La pression totale du système est de 253 kPa. Quel est alors la pression partielle de chacun de ces gaz ?

Identification des données du problème :

$$n_1 = \frac{m}{M} = \frac{36g}{44g/mol} = 0.82 \text{ mol de } CO_2$$

$$n_2 = 6 \text{ mol de } N_2$$

$$n_t = 6 + 0.82 = 6.82 \text{ mol et } P_{\text{totale}} = 253 \text{ kpa}$$

Calcul de la pression partielle du  $CO_2$

$$P_1 = P_{\text{totale}} * \frac{n_1}{n_t} = 253 * \frac{0.82}{6.82} = 30.4 \text{ kpa}$$

Calcul de la pression partielle du  $N_2$

$$P_2 = P_{\text{totale}} * \frac{n_2}{n_t} = 253 * \frac{6}{6.82} = 222.6 \text{ kpa}$$

Vérification de la pression totale :

$$30.4 + 222.6 = 253 \text{ kpa}$$

### 3.2. La pression partielle de gaz carbonique ( $pCO_2$ )

La pression partielle de gaz carbonique ( $pCO_2$ ) varie fortement dans les eaux naturelles. La valeur de  $pCO_2$  dépend de la balance entre plusieurs vitesses (vitesse de diffusion de  $CO_2$  et vitesse de production et consommation de  $CO_2$ ). Dans les **milieux saturés** cette diffusion de  $CO_2$  est lente, et par conséquent les échanges gazeux entre eau de sol et atmosphère sont faible et **la  $pCO_2$  sera plutôt élevé**. En revanche, dans les **milieux sous saturés** en eau la diffusion en  $CO_2$  est importante et par conséquent  **$pCO_2$  sera faible**.

Par ailleurs, on peut considérer le couvert végétal et le sol comme un compresseur de  $CO_2$  (avec une fraction volumique de 0,033 % dans l'atmosphère et 1 % au voisinage des racines). Le  $CO_2$  est donc prélevé dans l'atmosphère à basse pression partielle et rejeté dans le sol à une plus grande  $pCO_2$  (Hoffmann and Pellegrin, 1995).

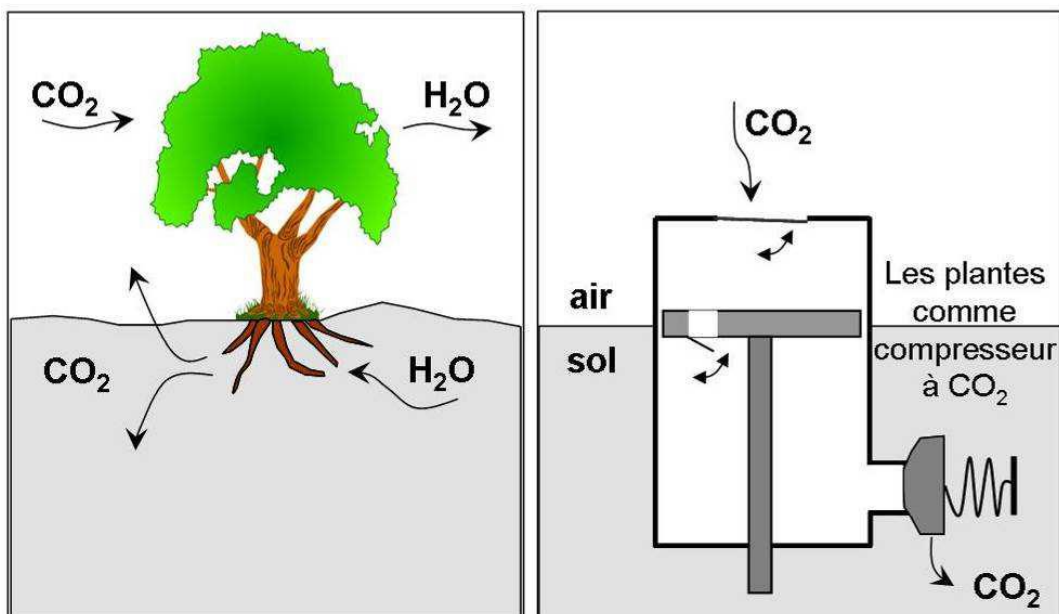


Figure IV 1. La compression du  $CO_2$  à l'aide des plantes et sol

La production de  $\text{CO}_2$  est principalement due à l'activité biologique, et dans certains cas l'influence des sources thermale (eau carbogazeuse). L'oxydation de la **matière organique** conduit à une **forte production de  $\text{CO}_2$  et donc à une  $\text{pCO}_2$  élevée**.

Par ailleurs, la consommation de  $\text{CO}_2$  se fait par l'altération des minéraux qui conduisent à une production d'alcalinité qui consomme de  $\text{CO}_2$  selon la réaction suivante :

$\text{OH}^- + \text{CO}_2 \rightarrow \text{HCO}_3^-$  « Dissolution de calcite ou bien dissolution de feldspath et précipitation des silicates en feuilles ».

**NB** :  $\text{pCO}_2$  donne des indications précises sur le fonctionnement hydrique de milieu ( $\text{pCO}_2$  varie d'un milieu à l'autre : captif / libre)

{  **$\text{pCO}_2$  diminue** dans l'altération de granite; eau de plan d'eau avec photosynthèse  
 {  **$\text{pCO}_2$  augmente** dans les marais; eau thermogazeuse

#### 4. La solubilité du $\text{CO}_2$ dans l'eau ( $\text{CO}_2$ aqueux)

Le  **$\text{CO}_2$  dans l'eau** permet de transformer le calcaire (calcium) en bicarbonate de calcium. Il **empêche alors le calcaire de s'accumuler** dans vos canalisations, vos appareils électroménagers, vos éviers, vos baignoires et bien plus encore.

A l'interface gaz-liquide, la pression partielle atmosphérique du dioxyde de carbone  $\text{CO}_2$  est d'environ  $\text{pCO}_2 = 3,6 \times 10^{-4}$  atm. Il est soluble et se trouve dans l'eau sous forme de molécules neutres solvatées,  $\text{CO}_{2\text{aq}}$ . L'équilibre  $\text{CO}_{2\text{gaz}} \rightleftharpoons \text{CO}_{2\text{aq}}$  obéit à la loi de Henry (William, 1803) :

$$a_{\text{CO}_{2\text{aq}}} = k_H \cdot \text{pCO}_2$$

Où  $K_H$  est le coefficient de Henry du dioxyde de carbone et  $a_{\text{CO}_{2\text{aq}}}$  est l'activité du  $\text{CO}_2$  dans la phase aqueuse. Le  $\text{CO}_{2\text{aq}}$  est un diacide, qui se dissocie en ion bicarbonaté  $\text{HCO}_3^-$ , puis, en ions carbonaté  $\text{CO}_3^{2-}$

Les activités des différents ions obéissent aux lois

$$k_1 = \frac{a_{\text{H}^+} \cdot a_{\text{HCO}_3^-}}{a_{\text{CO}_{2\text{aq}}}}, \quad k_2 = \frac{a_{\text{H}^+} \cdot a_{\text{CO}_3^{2-}}}{a_{\text{HCO}_3^-}}$$

Où  $K_1$  et  $K_2$  sont les constantes d'équilibres

Ces expressions permettent de tracer le diagramme de prédominance des trois espèces en fonction du pH à une température donnée

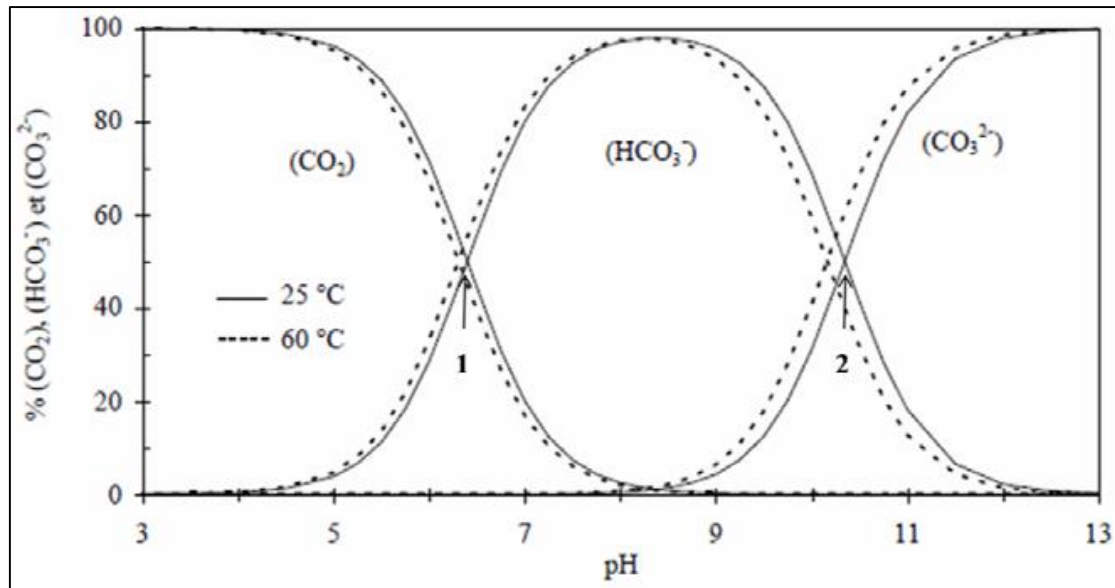


Figure IV 2. Diagramme de répartition des espèces carbonatées en fonction du pH ((Elfil et Roques, 2001)

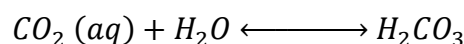
Pour  $\text{pH}=\text{p}K_1$ , la concentration en dioxyde de carbone en solution,  $\text{CO}_{2\text{aq}}$ , est égale à celle en ions bicarbonates,  $\text{HCO}_3^-$  ; de même, pour  $\text{pH}=\text{p}K_2$ , les concentrations en ions bicarbonates,  $\text{HCO}_3^-$  et en ions carbonates,  $\text{CO}_3^{2-}$  sont égales. Les points notés 1 et 2 correspondent à ces égalités de concentrations. En dessous de la valeur  $\text{pH} = (\text{p}K_1 + \text{p}K_2)/2$ , l'espèce carbonate est minoritaire. Pour l'eau naturelle ( $\text{pH} = 6$  à  $8$ ), c'est l'espèce  $\text{HCO}_3^-$  qui est majoritaire.

Dans une eau en présence d'ions calcium, le produit de solubilité du carbonate de calcium est défini par la relation :

$$k_s = a_{\text{Ca}^{2+}} \cdot a_{\text{CO}_3^{2-}}$$

Alors, le  $\text{CO}_2$  dissout s'hydrate en acide carbonique ( $\text{H}_2\text{CO}_3$ ). Celui-ci, acide, s'équilibre ensuite avec les ions bicarbonates ( $\text{HCO}_3^-$ ) et carbonates ( $\text{CO}_3^{2-}$ ) déjà présents dans l'eau. Ainsi, d'après IPCC 2005 in Benson et Cole (2008), la solubilité du  $\text{CO}_2$  dans l'eau diminue, lorsque la température et la salinité augmentent, mais augmente avec la pression.

Le  $\text{CO}_2$  passe en solution à la faveur d'un changement de phase (cette réaction est lente et présente certaine cinétique). Alors, le  $\text{CO}_2$  se présente sous deux formes :  $\text{CO}_2$  aqueux et  $\text{CO}_2$  hydraté ( $\text{H}_2\text{CO}_3$ )



L'équilibre lent entre le  $\text{CO}_2$  (gaz) et  $\text{H}_2\text{CO}_3$  régie par La loi d'action de la masse

$$\frac{[\text{H}_2\text{CO}_3]}{(\text{FCO}_2[\text{H}_2\text{O}])} = k(T, P) \text{ Où } \text{FCO}_2 = \text{pCO}_2 * \text{pCO}_2$$

$\text{pCO}_2$  : Coefficient de fugacité de  $\text{CO}_2$  ;

$\text{pCO}_2$  : Pression partielle de gaz carbonique ;



$fCO_2$  : est une fonction de la température et salinité de l'eau.

Pour les conditions habituelles de température et pression  $pCO_2 = 1$ . Pour les eaux diluées ou peu concentrée  $[H_2O]$  est voisine de 1 d'où  $\frac{[H_2CO_3]}{pCO_2} = \text{constant}$

L'équilibre est réglé par la constante de Henry dont la valeur à (1013 hPa et 25 °C) est :

$$K_H = ([H_2CO_3]/pCO_2) = 10^{-1.46} \text{ Et donc } [H_2CO_3] = pCO_2 * 10^{-1.46}$$

Cette constante varie avec la température suivant l'expression empirique :

$$\text{Log } K_H = 1,46 + 0,0127 (t-25)$$

Avec t, température en ° Celsius

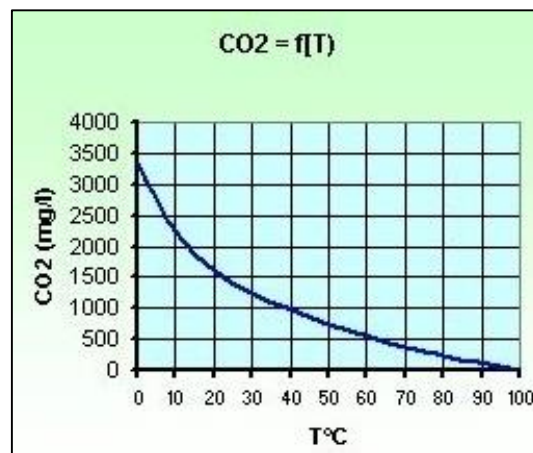


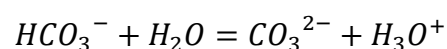
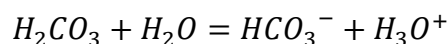
Figure IV 3. Solubilité de  $CO_2$  en fonction de la température (Tse et Bishnoi, 1994)

Pour les eaux en équilibre avec l'atmosphère à 25°C :  $pCO_2 = 3.4 \cdot 10^{-4}$

$$[H_2CO_3] = K_H * pCO_2 = 10^{-1.46} * 3.4 \cdot 10^{-4} = 1.2 \cdot 10^{-5} \text{ mol/kg}$$

Soit environ 0,53 g de  $CO_2$  libre par kg d'eau pure, ou 0,53 mg/litre.

Le  $CO_2$  aqueux se dissocie selon :



#### 4.1. Eau météorique et le $CO_2$

$$[H_2CO_3] = 1.2 \cdot 10^{-5}$$



$$[H_3O^+] = [HCO_3^-]$$

$$\text{Donc : } [H_3O^+] * [HCO_3^-] = [H_3O^+]^2 = 1.2 \cdot 10^{-5} \cdot 10^{-6.3} = 1.2 \cdot 10^{-11.3}$$

$$[H_3O^+] \approx 10^{(-11.3/2)} \approx 10^{-5.6}$$

Alors, **5.6** est le **pH** d'une eau parfaitement pure (*ne contenant que de  $CO_2$  en équilibre avec la  $pCO_2$  atmosphérique*). Dans les sols calcaires la neutralisation est très rapide et l'eau devient rapidement alcalin.

### 5. Mécanismes du système calco-carbonique

Le système calco-carbonique met en jeu simultanément trois phases : une phase gazeuse (l'atmosphère), une phase liquide où se déroulent toutes les réactions chimiques et une phase solide constituée par le dépôt en cours de formation (fig. IV 4).

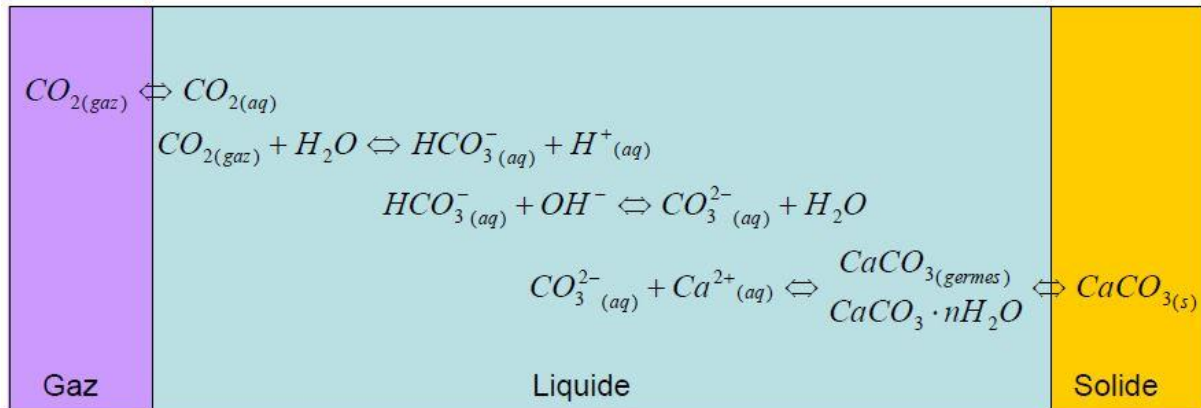
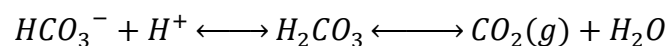


Figure IV 4. Représentation du système calco-carbonique

L'étude du système calco-carbonique est primordiale pour comprendre les différents mécanismes de précipitation. En effet, lorsque les travertins précipitent, il se crée un déséquilibre entre le  $CO_2$  atmosphérique et le  $CO_2$  de l'eau. Pour atteindre l'équilibre entre la  $pCO_2$  de l'eau et la  $pCO_2$  atmosphérique (que les deux  $pCO_2$  tendent vers la même valeur), il faut qu'il y ait un **dégazage important de  $CO_2$  gazeux**. Ce  $CO_2$  gazeux va s'échapper de la solution par des processus diffusifs (Zeebe, 2011; Zhang et al., 1995). Le dégazage **entraîne une augmentation du pH** en raison de la consommation d'ion  $H^+$  lors de la réaction suivante :



Les proportions des trois espèces ( $H_2CO_3$ ,  $HCO_3^-$  et  $CO_3^{2-}$ ) sont fonction du pH des eaux et des conditions de relation du système vis-à-vis de la phase gazeuse :

- **En système ouvert**, les échanges de matière et d'énergie sont possibles entre le système et la phase gazeuse. Celle-ci est considérée comme un réservoir infini et l'interaction est perpétuelle entre les phases : gazeuse, liquide et solide.
- **En système fermé**, les échanges de matière et d'énergie sont limités entre le système et la phase gazeuse. L'interaction est réalisée dans un premier temps entre les phases gazeuse et liquide puis entre les phases liquide et solide. Dans ces conditions, la quantité de CID est fixe et l'augmentation de la proportion d'une des formes se fait au détriment quantitatif des autres formes.

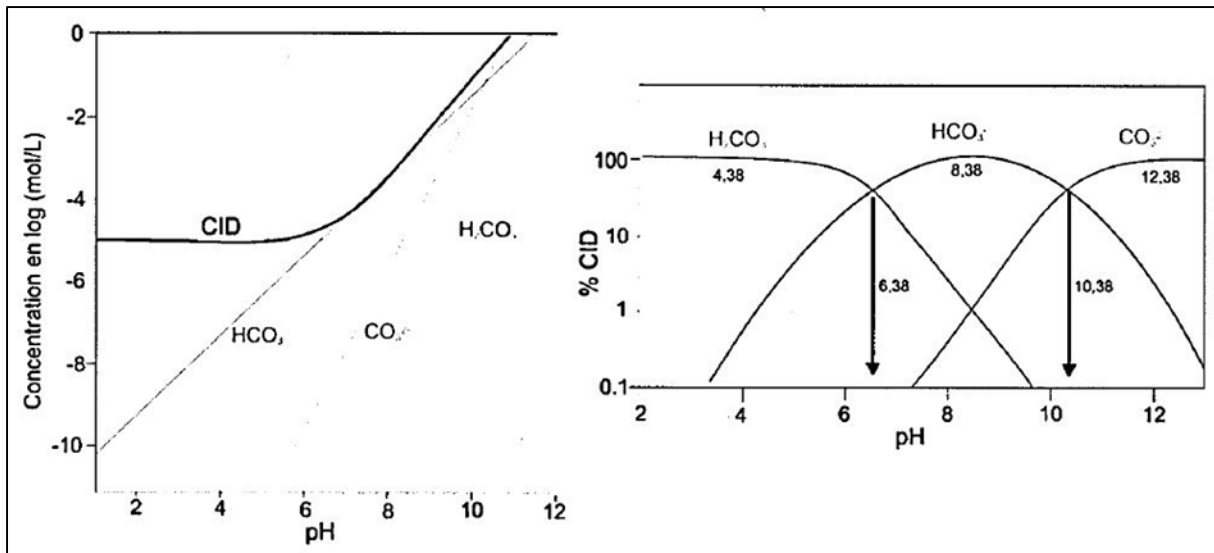
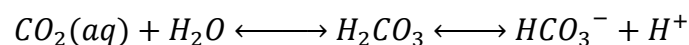


Figure IV 5. Evolution des trois espèces de carbone inorganique dissous en fonction du pH, à gauche en système ouvert, à droite en système fermé (diagramme de Sillen) (Fleurent, 2015)

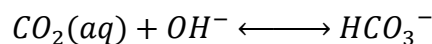
### 5.1.L'indice de saturation de la calcite

D'après, Hendy et Wilson (1968), les deux réactions importantes pour les échanges calco-carbonique sont l'hydratation et l'hydroxylation (ne présente qu'à un pH > 8)

*Hydratation :*



*Hydroxylation :*



Pour chaque proton  $H^+$  consommé, il y a **production d'une molécule d'eau**. L'augmentation du pH va entraîner un changement de l'espèce majoritaire en solution et donc la production de  $CO_3^{2-}$ . Cette évolution conduit à l'augmentation de l'indice de saturation vis-à-vis de la calcite (SI ou IS), C'est-à-dire l'eau n'est pas en équilibre thermodynamique avec le  $CaCO_3$ .

$$SI = \log(\Omega)$$

$$\Omega = \frac{\text{Les activités mesurées}}{\text{Les activités à l'équilibre}} = \frac{IAP}{k_s} = \frac{a_{Ca^{2+}} * a_{CO_3^{2-}}}{k_s}$$

Où **IAP** (ionic activity product) est le **produit** des activités des ions  $Ca^{2+}$  et  $CO_3^{2-}$  en solution. Le produit de solubilité ( $K_s$ ) associé à cette réaction est décrit dans l'équation suivante :

$$k_s = (Ca^{2+}) * (CO_3^{2-})$$

La valeur de  $K_s$  dépend de la température et de la force ionique, ainsi que de la forme cristallographique considérée. Dans les conditions normales de température et de pression,  $K_s = 10^{-8,3}$  pour l'aragonite et  $K_s = 10^{-8,5}$  pour la calcite.

Alors si :  $\Omega = 1$  : l'eau est à l'équilibre calco-carbonique ;  $\Omega < 1$ , l'eau est dite agressive : elle peut dissoudre le  $\text{CaCO}_3$  ;  $\Omega > 1$ , l'eau est dite incrustante : la précipitation de  $\text{CaCO}_3$  est thermodynamiquement possible.

En effet, pour des raisons cinétiques, la précipitation spontanée du  $\text{CaCO}_3$  n'intervient qu'à partir de valeurs élevées de SI, de l'ordre de 25 à 40 suivant la qualité d'eau (domaine de métastabilité).

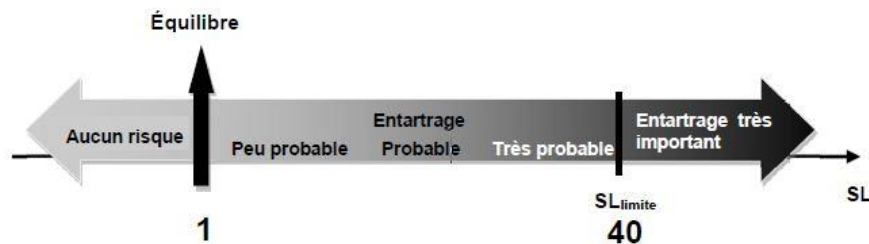


Figure IV 6. Echelle de la sursaturation en fonction du risque de formation de tartre

Après avoir atteint un indice de saturation suffisamment important, l'ion  $\text{CO}_3^{2-}$  va donc se combiner au  $\text{Ca}^{2+}$  pour former de la calcite. Puisque  $\text{HCO}_3^-$  est majoritaire pour les pH des eaux naturelles et que la réaction :  $\text{HCO}_3^- \longrightarrow \text{CO}_3^{2-} + \text{H}^+$  est quasi instantanée (Zeebe, 1999), nous considérons que  $\text{HCO}_3^-$  réagit avec  $\text{Ca}^{2+}$  pour donner de la calcite selon la réaction suivante



Pour chaque mole de calcite qui précipite, une mole de  $\text{CO}_2$  est produite. Le taux de précipitation de la calcite va donc être contrôlé par la conversion de  $\text{HCO}_3^-$  en  $\text{CO}_2$ .

## 6. L'équilibre calco-carbonique

L'équilibre calco-carbonique d'une eau est un état d'équilibre chimique dans lequel les concentrations en dioxyde de carbone, hydrogénocarbonate (anciennement désigné par bicarbonate) et carbonate ne varient pas en présence de carbonate de calcium (à température fixe et atmosphère fixe en pression et en composition) Cet équilibre est un cas particulier d'équilibre chimique.

Parmi les logiciels de calcul des équilibres calco-carboniques : LPLWIN (calcul par la méthode Legrand-Poirier) et EQUILWIN (calculs itératifs par la méthode Hallopeau-Dubin).

### 6.1. Pourquoi on s'intéresse à l'équilibre calco-carbonique ?

L'équilibre calco-carbonique des eaux potables est un paramètre important dans une démarche de maîtriser la qualité des eaux et de limiter leur agressivité vis-à-vis des calcaires. Dans les réseaux, la nécessité de limiter la corrosion des conduites de distribution en acier amène le producteur à ajuster le pH à une valeur proche du pH d'équilibre, dit aussi pH de saturation

(pHs), qui fait référence à l'équilibre calco-carbonique. Dans le même temps il est important de maintenir une eau qui ne soit ni trop douce, ni trop dure

Ainsi, la réglementation exige que l'eau distribuée soit à l'équilibre calco-carbonique ou légèrement incrustante. En effet, si l'eau est trop incrustante et/ou de dureté élevée, elle peut engendrer l'entartrage des ouvrages et des équipements (pompes, vannes, compteurs, installations de filtration, etc.).

**Remarque :** La valeur du pH d'une eau augmente lorsque son TAC (donc sa minéralisation) diminue. Par exemple pour un pH systématiquement réglé à 8 (pour refoulement dans un réseau), une eau peu minéralisée aura un pH plus élevé et sera donc encore agressive, tandis qu'une eau plus minéralisée aura un pH plus faible et sera donc entartrante ; ceci explique une certaine « corrélation » entre eau douce et eau agressive, ou eau dure et eau incrustante, malgré des significations différentes.

### 7. Dissolution et précipitation des carbonates ( $\text{CaCO}_3$ )

La cinétique de dissolution et de précipitation des carbonates est influencée par de nombreux paramètres, comme le pH, la  $p\text{CO}_2$ , les conditions hydrodynamiques, la température, la salinité, la nature du carbonate, la présence d'inhibiteurs ( $\text{Mg}^{2+}$ , phosphates et la présence de matière organique et d'argiles), la morphologie de surface... (Reddy et al., 1981 ; MacInnis et Brantley, 1992).

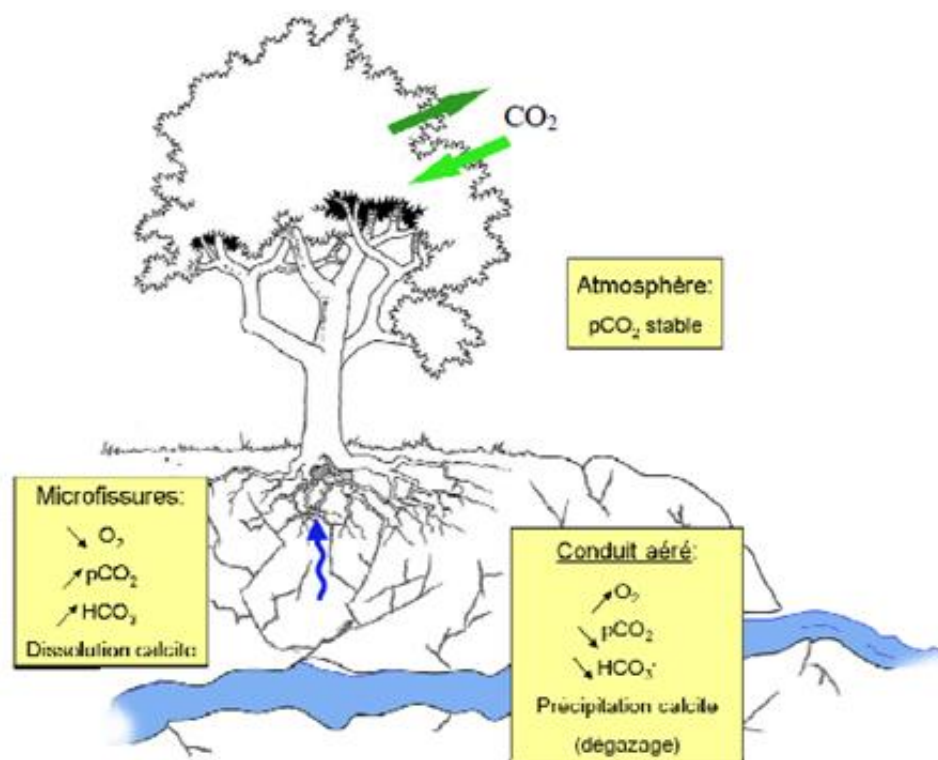
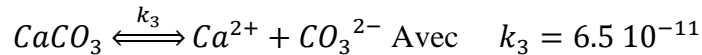
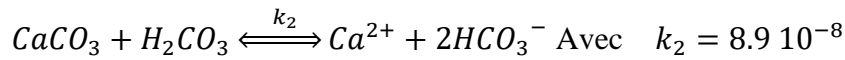
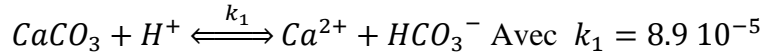


Figure IV 7. Evolution des équilibres calco-carboniques et de la  $p\text{CO}_2$  en système ouvert

### 7.1. La dissolution

Les réactions qui s'opèrent à l'interface entre le minéral et la solution sont contrôlées par le degré de déséquilibre (sur ou sous-saturation) des carbonates en milieu aqueux (Morse et Mackenzie, 1990). Les réactions susceptibles d'être mises en jeu lors de la dissolution de la calcite sont les suivantes :



La vitesse globale de réaction peut alors s'écrire :

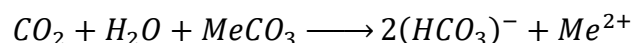
$$R = k_1 a_{H^+} + k_2 a_{H_2CO_3} + k_3 a_{H_2O} - k_3 a_{Ca^{2+}} a_{CO_3^{2-}}$$

Le premier terme de cette équation correspond à la protonation de surface, le deuxième à la carbonatation et le troisième peut être considéré comme l'hydratation des sites de surface du minéral, le quatrième terme correspond à la réaction inverse de précipitation (Reddy et al., 1981).

En effet, la solubilité des roches carbonatées est très faible dans l'eau pure, dans des conditions normales de température et de pression (25 °C, 1 atm.). La dissolution des roches carbonatées n'est donc pas possible dans l'eau pure. Il faut alors invoquer un paramètre supplémentaire pour expliquer l'action dissolvante des eaux en milieu karstique : le CO<sub>2</sub>. En effet, le CO<sub>2</sub> dissous dans l'eau (l'anhydride carbonique H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> = CO<sub>2(aq)</sub>) accroît fortement les possibilités de dissolution des minéraux carbonatés. Dans les eaux karstiques, le CO<sub>2</sub> dissous peut avoir plusieurs origines :

- Le sol pédologique (ou pédosphère) où l'activité biologique et bactériologique produit du CO<sub>2</sub> soit par dégradation de la matière organique soit par respiration racinaire,
- Les circulations d'air chargé en CO<sub>2</sub> dans les milieux souterrains,
- Un dégazage d'origine profonde ou volcanique (Marjolet et Salado, 1978).

Une fois chargées en anhydride carbonique, les eaux sont capables de dissoudre les roches carbonatées, suivant une réaction triphasique (roche carbonatée, eau et CO<sub>2</sub>) dont la formulation est la suivante



La dissolution du carbonate est alors directement fonction de la teneur de l'eau en anhydride carbonique dont la mise en solution est thermodépendante comme le montre la Figure suivante.

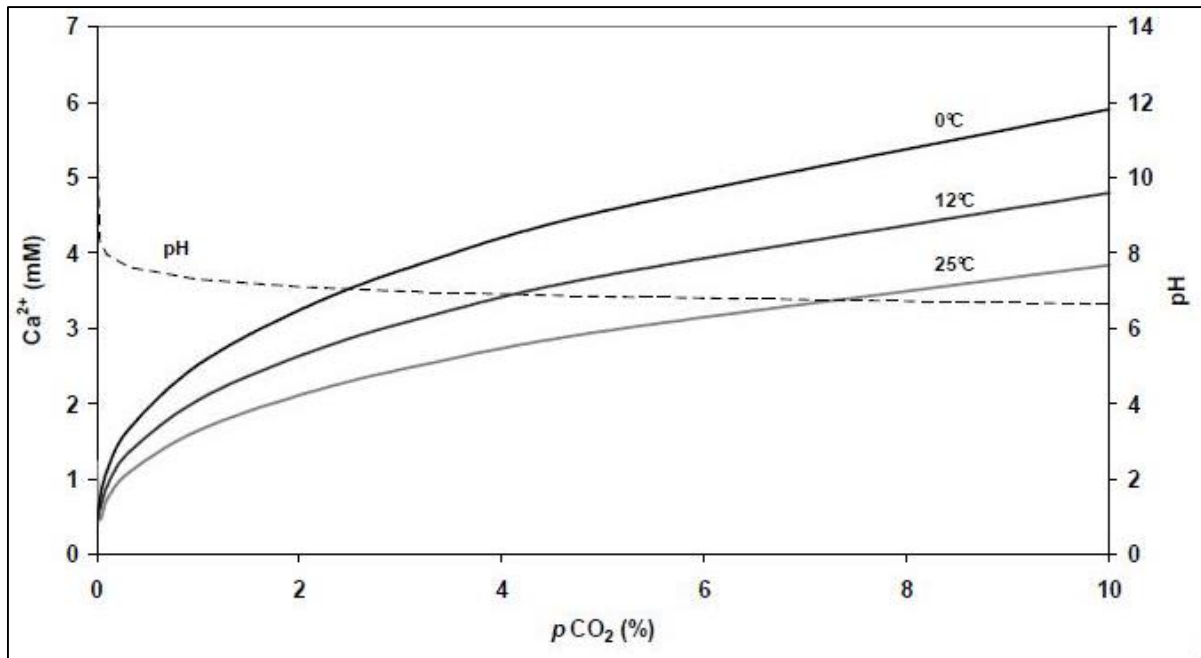
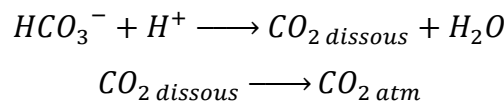


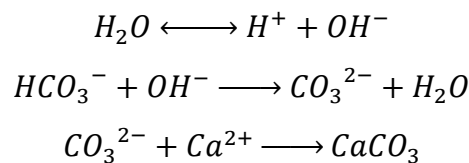
Figure IV 8. Solubilité de la calcite ( $\text{CaCO}_3$ ) dans l'eau pure en fonction de la  $p\text{CO}_2$ , température et pH (Phreeq-C in Lopez, 2009)

## 7.2. La précipitation

Le dégazage du  $\text{CO}_2$  dissous dans un volume d'eau donné a pour effet de faire évoluer l'équilibre calco-carbonique dans le sens de la formation du carbonate de calcium. Le déplacement de l'équilibre acido-basique est présenté par l'équation



La consommation des ions  $\text{H}^+$  entraîne l'augmentation du pH de la solution, ce qui favorise la formation des ions  $\text{CO}_3^{2-}$ . Ces ions se combinent avec les ions  $\text{Ca}^{2+}$  pour former le carbonate de calcium selon les équations suivantes

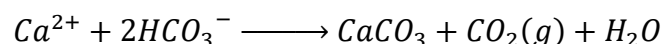


La compréhension des mécanismes de précipitation passe par la définition du taux de précipitation ( $\mathbf{R}$ ). Il est souvent exprimé en fonction des différentes constantes de réaction  $k_i$  (Plummer et al., 1978) :

$$R = k_1 a_{\text{H}^+} + k_2 a_{\text{H}_2\text{CO}_3} + k_3 a_{\text{H}_2\text{O}} - k_3 a_{\text{Ca}^{2+}} a_{\text{CO}_3^{2-}}$$

Le terme négatif de cette équation détermine la précipitation et le terme positif la dissolution.

Les quatre réactions présentées sont résumées dans l'équation suivante :





Parallèlement, le taux de précipitation, et notamment les constantes de réaction  $k$ , vont dépendre de la composition de la solution (Zuddas and Mucci, 1998). En effet, selon Gebrehiwet et al. (2012), le rapport des activités de  $\text{CO}_3^{2-}$  sur  $\text{Ca}^{2+}$  va contrôler le taux de précipitation. Si l'un de ces ions a une concentration beaucoup plus importante que l'autre, la précipitation est ralentie (le manque d'un des ions étant un des facteurs limitants).

La précipitation de calcite  $R$  dépend ainsi : l'épaisseur de la couche de diffusion ( $\varepsilon$ ) ; le coefficient de diffusion du  $\text{CO}_2$  dans l'eau ( $Dm$ ) ; l'évolution de l'activité du calcium en fonction du temps ( $Ca_t$ ) ; la concentration de calcium à l'équilibre ( $Ca_{eq}$ ) (Dreybrodt et al., 1997) :

$$R = Dm * (Ca_t - Ca_{eq}) / \varepsilon$$

### 7.2.1. La formation des carbonates de calcium

Le  $\text{CaCO}_3$  peut exister sous plusieurs formes cristallines anhydres : la calcite, la vaterite et l'aragonite. D'un point de vue thermodynamique, la calcite est la forme la plus stable et la vaterite la moins stable.

Le phénomène de précipitation du  $\text{CaCO}_3$  peut être décrit selon un mécanisme classique de germination-croissance. La germination, ou nucléation, est un processus au cours duquel les ions ou les molécules libres en solution se regroupent et s'organisent en formant les germes d'une phase solide cristalline, le grossissement de ces germes donnera le minéral.

La germination du  $\text{CaCO}_3$  peut être homogène, si les germes se développent au sein de la solution, ou hétérogène, si les germes se forment sur un support comme une particule en suspension ou une paroi. La phase de croissance de germes de  $\text{CaCO}_3$  en solution aqueuse (germination homogène) est régie par l'équilibre calco-carbonique.

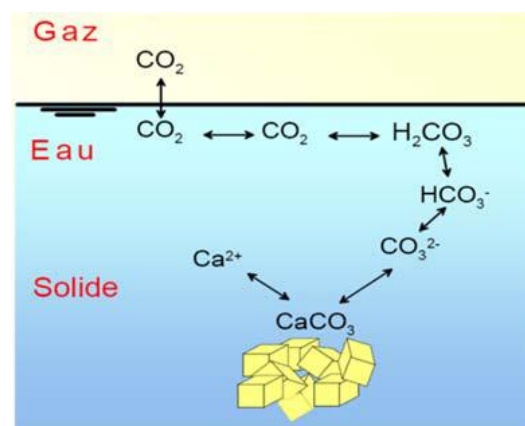


Figure IV 9. Formation de tartre



### 8. Le pH d'une eau et la géochimie du système carbonate

La quantité de calcite précipité est contrôlée par l'indice de saturation initial (plus l'indice de saturation initial est important et plus la quantité de calcite précipitée l'est aussi). La température a également un impact à la fois sur la quantité de calcite qui précipite et la surface d'échange au moment de la précipitation.

Cependant, le système carbonate ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{CO}_3/\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}$ ) doit théoriquement jouer un rôle dominant dans la fixation du pH de l'eau. Ainsi le pH d'une eau initialement pure, équilibrée avec le  $\text{CO}_2$  atmosphérique, puis équilibrée avec la calcite ( $\text{CaCO}_3$  : minéral constitutif des roches calcaires), doit être de 8.3. A partir de cette valeur de pH théorique, nous pouvons lister les processus qui vont faire varier le pH autour de cette valeur :

- Le bilan des réactions de photosynthèse et de respiration va faire varier la  $p\text{CO}_2$  de l'eau. Une augmentation de la concentration en  $\text{CO}_2$  (acide carbonique) liée à une *minéralisation dominante* de la matière organique, va entraîner une diminution du pH. A contrario, en diminuant la quantité de  $\text{CO}_2$ , la photosynthèse va provoquer une augmentation du pH.
- Les réactions de dissolution des roches (altération) n'atteignent pas toujours l'état d'équilibre du fait de cinétique plus lentes. Ainsi l'équilibre eau calcite ne sera pas toujours atteint sur le cycle saisonnier.
- La présence dans l'eau d'acides organiques présentant des fonctions acides faibles, peut agir sur le pH. En fonction des concentrations atteintes, et de la force de leurs constantes d'acidité, l'effet sur le pH pourrait être significatif.
- Le système acido-basique lié à l'azote ammoniacal ( $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$ ) produit par la dégradation de la matière organique pourrait agir sur le pH lorsque les concentrations dans l'eau atteignent des valeurs élevées.
- Les matières en suspension transportées dans l'eau sont majoritairement chargées négativement. Lorsque leur concentration augmente en période de crue, l'effet de ces charges négatives sur la concentration en proton peut s'avérer détectable.

La concentration en  $\text{CO}_2$  dissous est l'un des facteurs de contrôle majeur du pH de l'eau. Les variations du pH observées au printemps sont liées aux variations de la  $p\text{CO}_2$  engendrée par le bilan photosynthèse respiration. En période sèche et ensoleillée, la sursaturation en oxygène dissous témoigne de l'importance de la photosynthèse. Le pH est alors élevé ( $8.0 < \text{pH} < 8.2$ ) du fait d'une  $p\text{CO}_2$  maintenue basse par la production primaire. Au tout début de la crue les variations de la  $p\text{CO}_2$  de l'eau par temps de pluie pourraient modifier le pH.

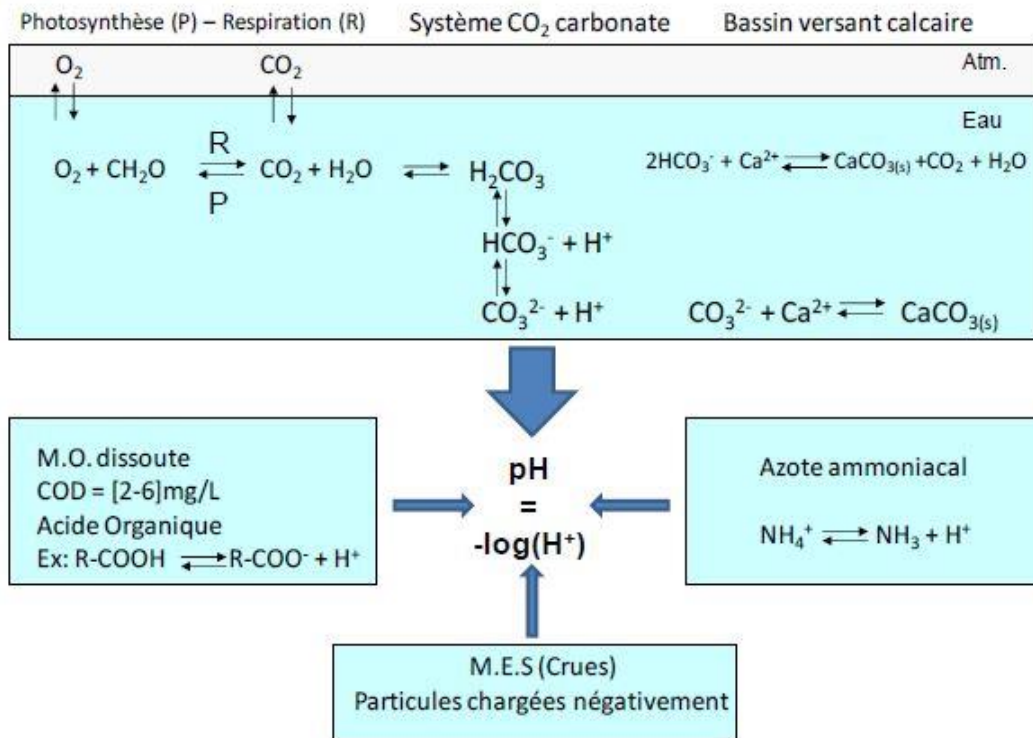


Figure IV 10. Représentation conceptuelle des différentes réactions qui fixent la valeur du pH

**Remarque :** La dissolution du CO<sub>2</sub> produit l'acide carbonique H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. Cet acide carbonique se dissocie en libérant ses atomes d'hydrogène (H<sup>+</sup>). Quand son premier atome est libéré, il se forme un ion bicarbonate HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>. Quand le second atome d'hydrogène de l'acide carbonique est libéré, le bicarbonate HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> se transforme en carbonate CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>.

Si la concentration en H<sup>+</sup> diminue (augmentation de pH), l'acide carbonique (H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) se dissocie. Par contre, l'augmentation de la concentration en H<sup>+</sup> (diminution du pH) entraîne la formation de H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> au détriment de HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> et donc la consommation de H<sup>+</sup>.

Pour une concentration en H<sup>+</sup> donnée (pH de l'eau donné), les quantités relatives d'ions carbonates et bicarbonates s'ajustent jusqu'à l'atteinte de l'équilibre pH=7 (pH neutre). Un pH supérieur à 7, favorise la production des ions carbonates, alors qu'un pH inférieur à 7 favorise les ions bicarbonates. De manière générale, les eaux marines sont alcalines (pH > 7) et les eaux douces continentales sont acides (pH < 7).

### 9. Diagramme de Hallopeau et Dubin

Dans la méthode graphique de Hallopeau et Dubin, la droite d'équilibre CaCO<sub>3</sub> et la droite d'équilibre CO<sub>2</sub> vis-à-vis du CO<sub>2</sub> de l'air partagent le graphique en quatre zones. Il faut également noter que la droite horizontale pH = 8,35 qui passe par le point d'intersection des deux premières partage le graphique en deux. Il n'existe pas, pratiquement, d'eaux naturelles utilisées pour la distribution dont le pH soit supérieur à 8,35. Il ne reste donc à considérer que

trois zones : I, II et III. Par ailleurs, les caractéristiques pH et alcalinité des eaux rencontrées le plus fréquemment se situent à l'intérieur de quatre ovoïdes : 1, 2, 3, 4 (Gaid, 2022).

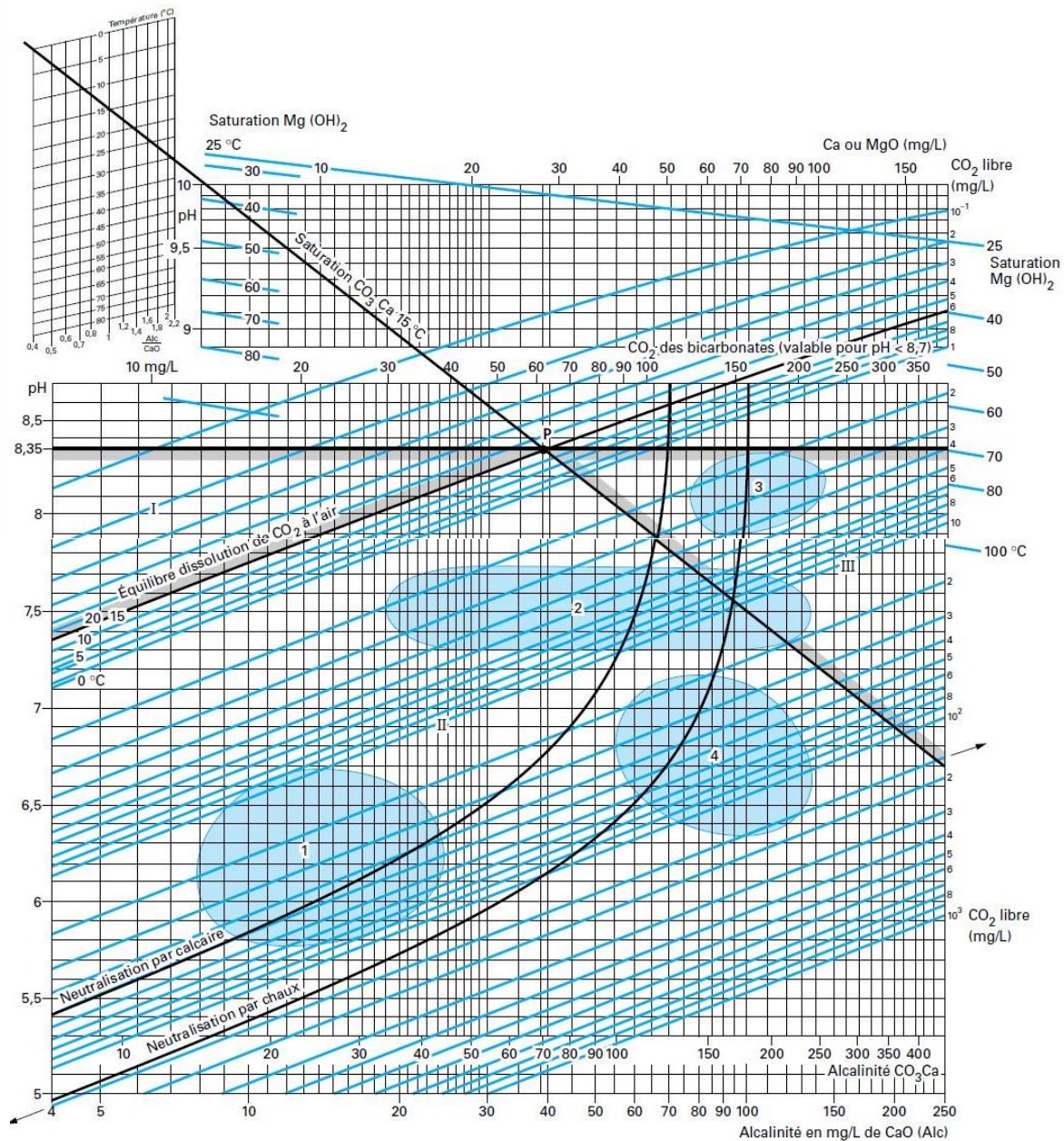


Figure IV 11. Graphique carbonique. Méthode J. Hallopeau et Ch. Dubin

Toute eau se situant au-dessus de la droite d'équilibre CaCO<sub>3</sub> souffre d'un excès de bicarbonate et d'un défaut de CO<sub>2</sub>. Par contre, toute eau se situant au-dessous de la droite d'équilibre CaCO<sub>3</sub> souffre d'un excès de dioxyde de carbone CO<sub>2</sub> qui, dès qu'il est au contact d'un matériau contenant du calcaire, a tendance à le dissoudre ; les eaux sont dites agressives envers le calcaire.

Le problème de rééquilibrage consiste à traiter les eaux de façon que leur point de rencontre pH-alcalinité s'établisse sur la droite d'équilibre CaCO<sub>3</sub>.

Si l'on extrait CO<sub>2</sub> par dégazage, le point figuratif de l'eau P se déplace verticalement vers le haut ; réciproquement, si l'on dissout du CO<sub>2</sub> par injection directe, le déplacement aura lieu vers le bas.

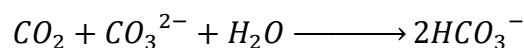
En effet, pour la zone III (entartrante), l'aération qui rendrait les eaux encore plus entartrantes n'a pas à intervenir. Pour la zone I, l'aération ne peut modifier la teneur en CO<sub>2</sub> et n'a pas à intervenir. En revanche, la zone II à gauche de la verticale de P, l'aération élimine partiellement le CO<sub>2</sub> en excès, mais ne peut amener les eaux à l'équilibre. Pour la zone II à droite de la verticale de P, il faut une aération contrôlée qu'il y a lieu d'arrêter quand le point figuratif atteint la droite d'équilibre CaCO<sub>3</sub>.

La modification simultanément de pH et l'alcalinité s'obtient soit par action de la chaux (neutralisation par chaux), de la soude ou du carbonate de sodium (neutralisation par calcaire). Ces réactifs permettent simultanément de diminuer la teneur en CO<sub>2</sub> et d'augmenter l'alcalinité (la soude et le carbonate de sodium remontent le TAC mais pas le TH).

### 10. La capacité des océans à capter le CO<sub>2</sub> anthropique de l'atmosphère

L'océan joue un rôle important dans le cycle atmosphérique du gaz carbonique CO<sub>2</sub> car il peut fixer le CO<sub>2</sub> de l'air et ainsi freiner l'augmentation du CO<sub>2</sub> atmosphérique consécutive à l'utilisation croissante des combustibles fossiles et à un degré moindre à l'action anthropogénique sur la biosphère

La diffusion de CO<sub>2</sub> anthropique de l'atmosphère vers l'océan, changera le pH de l'eau marine. Un changement de pH affectera les concentrations relatives de l'acide carbonique H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, des ions bicarbonates HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> et des ions carbonates CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> de la façon suivante : la dissolution du CO<sub>2</sub> forme de l'acide carbonique, et la dissociation de l'acide carbonique produit des ions bicarbonates et hydrogènes, la production de ces derniers entraînant un abaissement de pH. Les ions hydrogènes réagissent alors avec les ions carbonates pour former d'autres ions bicarbonates. La réaction chimique exprimant le captage d'un excès de CO<sub>2</sub> par l'océan est la somme de ces trois réactions, soit :



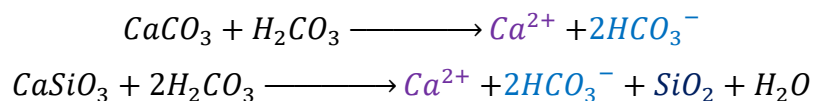
En effet, il y a conversion du carbone du CO<sub>2</sub> en d'autres formes de carbone. Alors, **la capacité de l'océan à capter un excès de CO<sub>2</sub> atmosphérique est augmentée** par rapport à ce qu'elle serait s'il n'y avait qu'un simple équilibre des pressions entre atmosphère et océan. Mais, il y a une **limite** à cette capacité. Ce sont les ions carbonates CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> qui **tamponnent le pH** de l'eau marine et c'est leur quantité qui fixera la limite. À cet égard, les régions océaniques n'ont pas la même capacité à fixer le CO<sub>2</sub> atmosphérique.



- La capacité de tamponnage de l'océan superficiel (de 0 à 100 mètres de profondeur) est très faible ;
- On évalue que l'océan intermédiaire et profond (de 100 à 4000 mètres) contient une quantité d'ions carbonates pour tamponner au plus 30% du réservoir actuel des combustibles fossiles.

### 10.1. L'impact de la pluie acide (pollution) sur l'incapacité de l'océan à capter le CO<sub>2</sub> atmosphérique

La dissolution du CO<sub>2</sub> dans les eaux de pluies, les rendant naturellement acides (pH normalement entre 5 et 6). Ces eaux acides viennent altérer chimiquement les massifs rocheux continentaux contenant du calcium tels que les silicates (feldspaths, plagioclases ou les amphiboles comme la hornblende) et les carbonates. Les produits de cette altération (calcium, bicarbonates et silice) vont transférer dans le bassin océanique à travers les cours d'eau et vont être consommés soit biotiquement pour secréter un squelette et/ou une coquille ou abiotiquement pour former du CaCO<sub>3</sub> (volume plus faible)



La précipitation du carbonate de calcium, qu'elle soit biotiquement ou abiotiquement contrôlée, vient soustraire à l'eau marine des ions Ca<sup>2+</sup> et HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> selon la réaction ci-dessus. Cette production de CaCO<sub>3</sub> modifie la chimie du carbone des océans en entraînant deux choses

- Une augmentation de la concentration en acide carbonique (H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> qui peut aussi s'écrire CO<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>O) et, par voie de conséquence, de celle du CO<sub>2</sub> ;
- Une réduction de la concentration en ions bicarbonates, ce qui signifie un abaissement du pH. L'augmentation de la concentration en CO<sub>2</sub> reliée à cette production de CaCO<sub>3</sub> entraîne la création d'un gradient entre l'océan et l'atmosphère qui favorise une diffusion du CO<sub>2</sub> de l'océan vers l'atmosphère.

En général, on peut dire qu'une accélération de l'altération des carbonates et des silicates continentaux (par exemple, par des pluies rendues plus acides par la pollution) aura pour conséquence une augmentation de la production océanique de CaCO<sub>3</sub>, qui entraînera une augmentation de la pression partielle de CO<sub>2</sub> dans l'eau de mer, qui entraînera à son tour une plus grande diffusion de CO<sub>2</sub> dans l'atmosphère à partir de l'océan, ce qui vient modérer cette capacité de l'océan à capter un excès de CO<sub>2</sub> atmosphérique dont on a discuté plus haut.

### 11. Le CO<sub>2</sub> et le cycle du carbone sur les périodes géologiques

Le carbone de l'écorce terrestre est stocké principalement dans les massifs calcaires. Les sols et la végétation n'en contiennent finalement que très peu. Si les roches entraînées sont calcaires, les modifications chimiques de ces roches, sous l'action de la température et de la pression, libèrent du dioxyde de carbone qui s'échappe dans les foyers volcaniques. La principale source de dioxyde de carbone dans l'atmosphère extérieure est donc volcanique. La teneur en CO<sub>2</sub> de l'atmosphère se maintient sous l'action de différents mécanismes. Une augmentation amènerait un accroissement de l'activité de la végétation qui stockerait le CO<sub>2</sub> (le carbonifère est justement une période géologique de haute teneur en CO<sub>2</sub>) en régulant le taux dans l'atmosphère. Inversement, une diminution forte de la teneur s'accompagnerait d'une attaque des calcaires ce qui aurait tendance à augmenter le CO<sub>2</sub>. Le milieu karstique est donc la clé pour la compréhension du cycle du carbone sur les périodes géologiques. Actuellement, la teneur en dioxyde de carbone de l'air augmente régulièrement d'année en année. La pression partielle relative (ou fraction molaire) est passée en 10 ans de  $3,2 \cdot 10^{-4}$  à  $3,3 \cdot 10^{-4}$  bar (de 0,032 % à 0,033 %). Elle fluctue pendant l'année en passant par un maximum l'été avec cependant des variations saisonnières faibles de  $0,04 \cdot 10^{-4}$  (WHITE, 1988).

### 12. Exercice

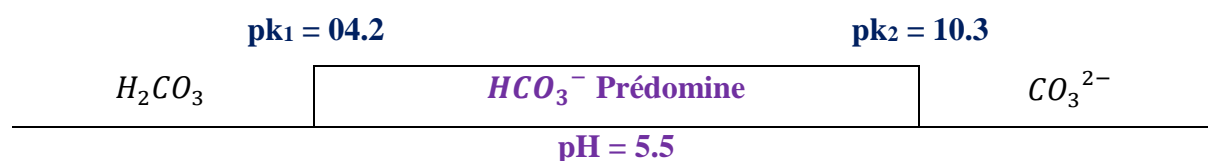
L'eau hydrogénocarbonate  $HCO_3^-$  est une espèce amphotère appartenant aux deux couples acide/base :  $H_2CO_3/HCO_3^-$  de  $pK_1 = 4.2$  et  $HCO_3^-/CO_3^{2-}$  de  $pK_2 = 10.3$  à 25°C

- Ecrire l'équation de la réaction entre CO<sub>2(g)</sub> et l'eau formant l'acide carbonique H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>.
- Ecrire l'équation de la réaction de l'acide carbonique avec l'eau.
- Une eau distillée (initialement de pH égal à 07) est laissée à l'air libre. Son pH baisse alors jusqu'à la valeur de 5.5. Justifier cette baisse à l'aide de la question précédente.
- Indiquer sur un même diagramme, les domaines de prédominance des trois espèces chimiques et en déduire l'espèce prédominante dans l'eau distillée à l'air libre.

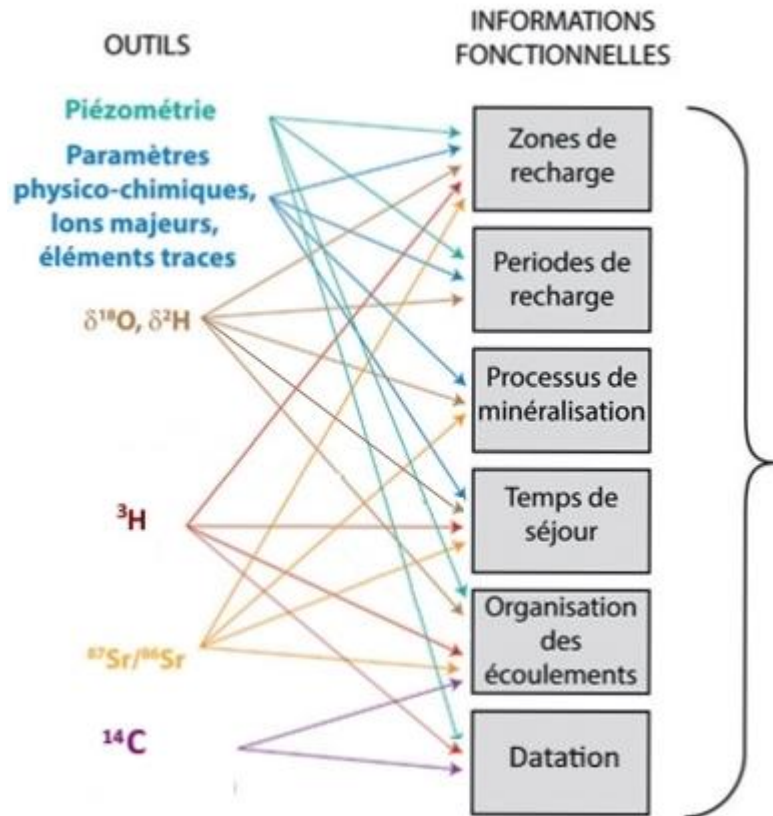
**Corrigé :**  $CO_2(g) + H_2O \rightleftharpoons H_2CO_3(aq)$

$H_2CO_3(aq) + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+(aq) + HCO_3^-(aq)$

La dissolution de CO<sub>2(g)</sub> dans l'eau distillée laissée à l'air libre nous donne H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> qui va réagir avec l'eau pour produire des ions H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> et donc augmenter la concentration [H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>] parallèlement avec une diminution de pH.



## Traceurs et marqueurs chimiques dans les eaux



Ce chapitre vise à doter les étudiants des connaissances et compétences pour les rendre capable à :

- Connaître les éléments majeurs, traces et isotopes ;
- Choisir un traceur et interpréter les essais de traçage ;
- Distinguer entre les différents types de traceurs (formule, nature, origine, solubilité, fluorescents, sels...) ;
- Maîtriser l'utilisation et l'application des traceurs en hydrologie et hydrogéologie ;
- Appliquer des traceurs dans les différents types d'aquifères.

## 1. Introduction

En hydrologie aussi bien qu'en hydrodynamique, les mesures traditionnelles des débits et des rabattements, en milieu saturé ou non, ne permettent pas d'obtenir des renseignements suffisants sur l'origine de l'eau et son temps de cheminement. Ainsi, l'évaluation des bilans des nappes captives est difficilement abordable à partir de ces données traditionnelles. D'une manière générale, il manque, pour établir ce bilan d'une manière suffisamment approchée, la mesure précise du temps de parcours des nappes, depuis la surface ou depuis les affleurements jusqu'à l'aquifère.

Alors, pour lever cette ambiguïté plusieurs moyens sont utilisés tels que les traceurs naturels (radioactifs ou stables) et des traceurs artificiels radioactifs (Blavoux et al., 2014). En effet, on utilise comme traceur les éléments majeurs (plus employés) ; les isotopes (stables et radioactifs) ; les éléments traces (Strontium) ; les gaz dissous qui restent limite (Lévêque, 1969).

En revanche, le traçage a également été employé pour déterminer : le phénomène de mélange des aquifères, la nature géologique de l'encaissant, les apports d'eau profondes, ainsi que la vulnérabilité du système. En plus le traçage est adopté dans des actions plus ponctuelles tel le contrôle d'étanchéité d'ouvrages et les risques de fuite d'une retenue (Therond et Barbier, 1973)

Tableau V 1. Classification des traceurs chimiques en fonction des objectifs

	Objectif	Indicateurs
Mécanisme de fonctionnement de l'aquifère	L'évolution de l'aire d'alimentation et la modalité d'infiltration	Cl <sup>-</sup> , NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , <sup>(18)</sup> O, <sup>(2)</sup> H, <sup>(13)</sup> C
	Le phénomène de mélange de plusieurs aquifère	<sup>(15)</sup> N, <sup>(18)</sup> O, <sup>(2)</sup> H, <sup>(3)</sup> H, <sup>(85/86)</sup> Sr
	Le taux de renouvellement	<sup>(18)</sup> O, <sup>(2)</sup> H
	La vitesse d'écoulement	T, pH, O <sub>2</sub> (dissous), pCO <sub>2</sub>
	La détermination de la nature géologique de l'encaissons	Mg, SiO <sub>2</sub> , Na et K (Argile), SO <sub>4</sub> (gypse et anhydrite), Cl et Sr (Evaporites)
	L'existence d'un colmatage de karst	Na et K (Argile), Rh, U, R <sub>a</sub>
	L'existence d'une circulation profonde	T°, <sup>(13)</sup> C, <sup>(2)</sup> H et gaz dissous
	Appréciation de la vulnérabilité de système	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , Cl <sup>-</sup> , Na, K, Pb, Zn, Mn (éléments amenés de l'extérieur)



## 2. Traceurs en Hydrogéologie

Le traçage est une opération indissociable à l'hydrogéologie, il s'agit d'une opération d'injection d'un ou plusieurs traceurs au niveau d'une perte pérenne ou temporaire et la détection d'une ou des points à la sortie. On étudie l'évolution de la concentration de ce traceur dans l'eau en un point de prélèvement, ainsi que son temps de restitution en fonction de débits de la source et des précipitations sur les bassins. La concentration, le temps d'arrivée, la forme de la courbe de restitution et des quantités récupérées, donnent des indications :

- La profondeur, l'encastrement, ainsi que l'air d'alimentation de l'aquifère ;
- Une restitution rapide et concentrée traduit un aquifère transmissif ou une karstification évoluée et des réserves réduites ;
- Une restitution lente avec une dilution importante qui montre que le traceur a traversé un secteur capacitif où la karstification est peu évoluée.
- Une restitution par bouffées successives à la suite des épisodes pluvieux qui montre que le traceur est resté bloqué dans l'épi karst dans un compartiment annexe.

L'eau est marquée à l'aide d'un traceur **artificiel** (tel que la **rhodamine** ou la **fluorescens**) ou **naturel** « *salins* » (**spores de lycopodium**), ce qui permet de suivre et d'étudier son déplacement.

On distingue les **traceurs historiques** dont sa forte concentration est liée à un événement historique (Ils utilisent pour estimer le taux de recharge comme le **Tritium**), ainsi que les traceurs de l'environnement qui existent naturellement (difficile de définir avec exactitude leur fonction d'entrée exacte).

Le traçage artificiel est le meilleur moyen pour simuler le transport de polluant dans un système karstique. Si le traceur est bien conservatif dans l'eau, un traçage permet de caractériser les écoulements ainsi que le système karstique dans lequel il transite. Il existe deux catégories de traçage :

- Le traçage exploratoire est utilisé dans un premier temps pour déterminer la ou les sources reliées au point d'injection. Il permet de caractériser et délimiter les bassins d'alimentation des sources.
- Le traçage de simulation est utilisé dans un deuxième temps pour déterminer les caractéristiques du transit du traceur entre un point d'injection et un point d'exurgence connu.

### 3. Traceurs en hydrologie

Elles correspondent en général à l'injection d'un corps en solution dans le cours d'eau, et à suivre l'évolution de sa concentration au cours du temps. Ce sont appelées aussi les méthodes chimiques ou par dilution (Thollet et al., 2021). L'Organisation Mondiale de Météorologie recommande dans son "Guide to Hydrometeorological Practices" ce type de jaugeage à chaque fois que les méthodes conventionnelles ne pourraient être employées au site considéré (cas : des profondeurs faibles, des écoulements torrentiels, pentes fortes et écoulement turbulent etc.).



Figure V 1. Jaugeage par dilution (Laborde, 2000)

Le principe du jaugeage par dilution est très simple. Au droit d'une section d'un tronçon de cours d'eau "I" on injecte un traceur ayant une concentration  $[C_1]$ . En un point de prélèvement "P", situé à l'aval, on effectue un ou plusieurs prélèvements d'échantillons d'eau et l'on détermine les concentrations en traceur  $[C_2]$ . Il devient alors facile d'établir une relation entre le débit ( $Q$ ) du cours d'eau et les concentrations  $[C_1]$  et  $[C_2]$  selon le mode d'injection, soit du principe de continuité (égalité des flux), soit du principe de conservation de masse entre les sections I et P.

$$qC_1 = (Q + q)C_2 \implies Q = (C_1/C_2 - 1)q$$

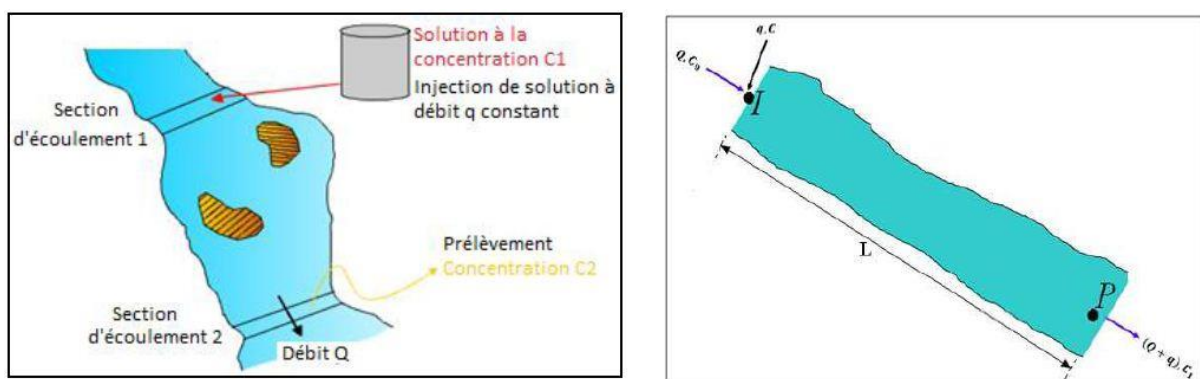


Figure V 2. Utilisation des traceurs en hydrologie (Laborde, 2000)

Parmi les traceurs employés en hydrologie on utilise les produits facilement mesurables suivants :

- Conductimétrie : Chlorure de sodium (NaCl ou sel de table) ;
- Colorimétrie : Bichromate de sodium ( $\text{Na}_2\text{CrO}_4$ ) ;
- Fluorométrie : Fluorescéine, Rhodamine B, Rhodamine W et autres colorants synthétiques ;
- Radiométrie : Or radioactif ( $\text{Au}^{198}$ ), Sodium radioactif ( $\text{Na}^{24}$ ), autres radio-isotopes.

#### 4. L'objectifs de traçages

La réalisation d'essais de traçage en eau souterraine permet d'acquérir les informations nécessaires comme :

- La reconnaissance des directions d'écoulements et la liaison entre les points d'injections et les sorties ;
- Déterminer le type de l'aquifère (porosité efficace, dispersivité longitudinale, etc.) ;
- Délimitation des bassins versants ou des impluviums de différentes sources ;
- Mesurer les vitesses d'écoulements et de caractériser les conditions hydrodynamiques de l'écoulement dans les aquifère par l'établissement d'un bilan de restitution de tout ou d'une partie du traceur ;
- Mesurer le temps de transfert d'un soluté entre deux points de l'aquifère ;
- L'examen des courbes permet de comparer les systèmes différents ou des réponses de même système dans des situations différentes, hautes et basses eaux.

#### 5. Les conditions d'adopter d'un traceur

Les traceurs chimiques utilisés en hydrologie et hydrogéologie sont nombreux. Toutefois il est recommandé d'utiliser le traceur possédant les propriétés suivantes : La solubilité dans l'eau ; Inexistence du produit dans le secteur étudié au moment de la période d'étude ; Stabilité par conservation de sa masse toute longue de son trajet dans le milieu (absence des réactions physiques, chimiques et biologiques) ; Non toxiques ; Les produits doivent doser à faible concentration (concentration 0,005 à 0,001mg/m<sup>3</sup>) ; Faible coût ; facilité d'obtentions ; facilement détectable par des procédés ou moyens simples ; Non adsorbable par les matières en suspension ou au contact des rives de l'oued.

#### 6. Interprétation d'un traçage

Les principaux paramètres que l'on peut tirer de l'étude du signal de sortie sont (Joerin, 2000) :

- Le temps minimal de transit «  $t_{\min}$  » qui correspond au temps entre l'injection et la première arrivée de traceur.

- La durée de la restitution « tr » qui correspond à la durée entre l'apparition de la première molécule de traceur et la disparition de la dernière molécule.
- Le temps modal de transit « t<sub>mod</sub> » qui correspond à l'abscisse du maximum de concentration
- La vitesse maximale de transit :  $V_{\max} = L_{\text{app}}/t_{\min}$  avec « L<sub>app</sub> » la distance apparente.
- La vitesse modale de transit :  $V_{\text{mod}} = L_{\text{app}}/t_{\text{mod}}$
- La masse restituée : Elle permet de critiquer les résultats et de déterminer la fiabilité du traçage.
- Les volumes d'eau caractéristiques du système

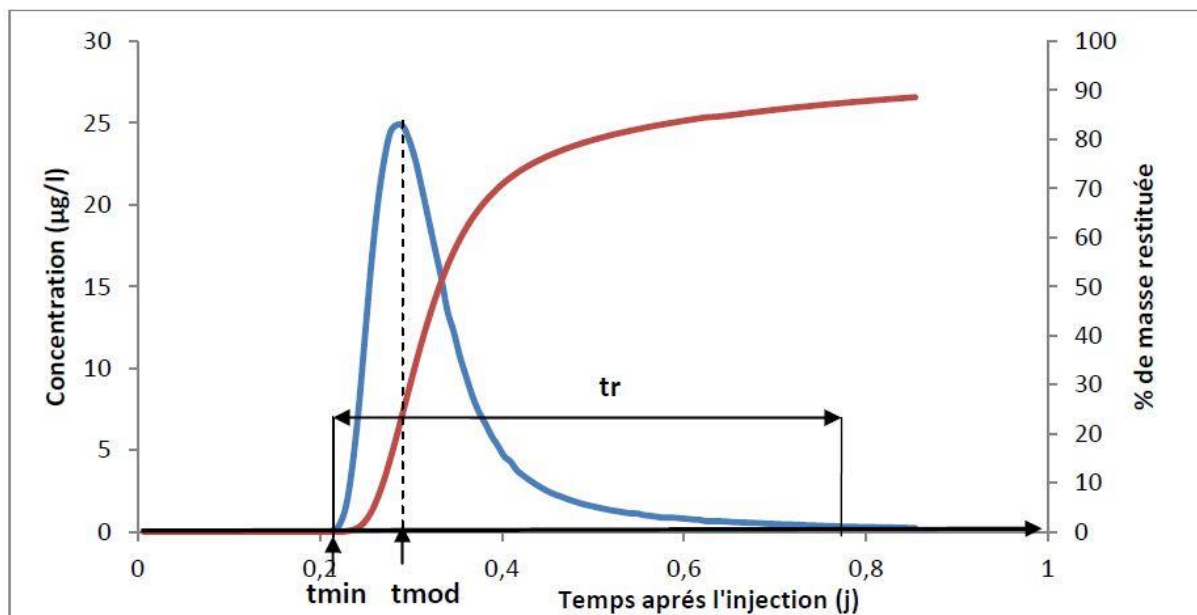


Figure V.3. Exemple de courbe de restitution

## 7. Éléments traces

Contrairement aux éléments majeurs, les éléments traces sont peu abondant dans la croûte terrestre. Ils sont alors nommés « Oligo-éléments ». Les **métaux** : les alcalins et alcalinoterreux (Rb, Sr, Ba) ; les **métaux de transit** (Cu, Mn, As, Cr, Fe et antimoine) ; les **métaux lourds** (Zn, Cd, Pb...), **néanmoins certains éléments traces ne sont pas des métaux (Arsenic, Sélénium)** (Le Coustumer, 2008).

L'éléments trace le plus couramment utilisé en hydrogéologie est Strontium (Sr). SrSO<sub>4</sub> minéral associé au gypse. Si (Sr/Ca) > 1% l'origine est évaporitique. Ainsi, le rapport isotopique des isotopes stables de soufre <sup>32</sup>S et <sup>34</sup>S permet de différencier l'origine marine évaporitique et volcanique du sulfate dans les eaux souterraines

On peut utiliser aussi le Rubidium, l'uranium le baryum dans les circulations d'eau on contact avec les argiles de remplissage à l'intérieur de l'aquifère. Ainsi, une teneur important de Manganèse (Mn) est un indicateur du caractère confiné de la zone d'alimentation.

En revanche, les autres éléments comme le cuivre, plomb, zinc, constituent des indices de pollution des eaux. Par ailleurs, à partir de la teneur en  $pCO_2$  on peut déduire le type de l'aquifère (fermé = captif ou ouvert = libre).

### 8. Les isotopes

Les isotopes d'un même élément diffèrent seulement par leur nombre de masse (A). Le nombre d'électrons est le même.



A : Nombre de masse (nombre de protons + neutrons) ; Z : Nombre d'électrons

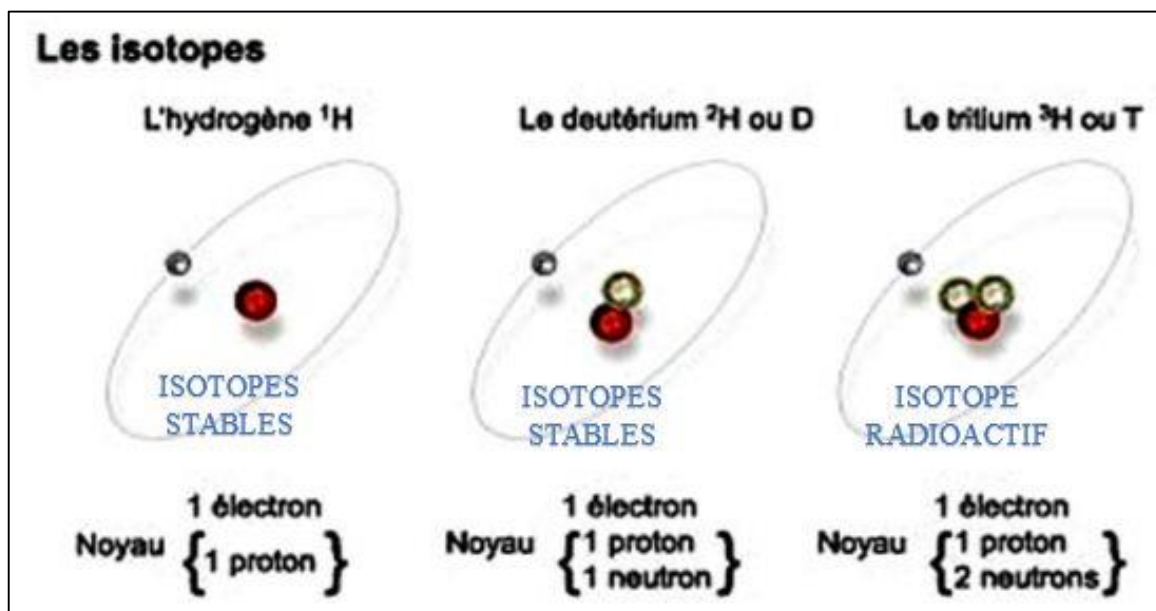


Figure V 4. Les isotopes stables et radioactifs

Lorsque les isotopes d'un même élément ont les mêmes nombre d'électrons alors ces éléments possèdent des propriétés chimiques identiques, mais leur différence de masse a un effet sur leur vitesse de réaction. Le trajet effectué par chaque goutte d'eau au niveau de cycle hydrologique lui fait subir des changements mesurables au niveau de l'abondance relative des différents isotopes (Wahl and Urey, 1935). Ainsi, les isotopes de la molécule d'eau sont utilisés couramment en tant que traceur intrinsèque

On distingue les isotopes stables qui donnent une information sur l'origine de l'eau et la délimitation de l'aquifère, ainsi que les isotopes radioactifs qui montrent l'âge de l'eau (Grégoire, 1938).

Les isotopes de même éléments chimiques ont des propriétés physiques et chimiques presque identique. Cependant de fait de leur faible différence de masse ils présentent des niveaux de réaction différents et des abondances différentes. Egalement le processus physique comme l'évaporation, la diffusion, la condensation, la fonte ... etc. produisent la différenciation isotopique ( $\text{H}_2\text{O}^{16}$  plus rapide que  $\text{H}_2\text{O}^{18}$ ). Les teneurs en isotopes deviennent plus faibles lorsque latitude augmente

Les isotopes offrent une information unique et supplémentaire sur l'origine et le déplacement des eaux souterraines ainsi que les éléments dissous. Ceci permet également une évolution quantitative des mélanges et d'autre processus physique tels que l'évaporation et les échanges isotopiques dans le système géothermique, souvent des interaction eau-roche. Si un isotope se comporte comme un traceur conservatif ou non peuvent être étudié.

### 8.1. Notions de base

#### - *Delta* ( $\delta$ )

Les variations de rapport chimique R de l'isotope rare à l'isotope abondant d'un échantillon est généralement déterminé à l'aide d'un spectromètre de masse et exprime en valeur **delta** par rapport à un matériel de référence (standard) La spectrométrie de masse à double collection permet une mesure beaucoup plus précise d'un rapport isotopique R que la mesure de la seule abondance absolue (Boyer, 1967).

$$\delta_E = \left[ \frac{R_E}{R_s} - 1 \right] \cdot 1000$$

Avec  $R_E$  : rapport d'échange ( $R_E = \frac{\text{Isotope lourd}}{\text{Isotope légers}}$ ),  $R_s$  : rapport standard. L'utilisation de ce standard réduit systématiquement les erreurs dans les mesures faites sur les différents spectromètres de masse et permet aux valeurs R à être exprimées en terme de paramètre appelé delta ( $\delta_E$ ).

#### - *Fractionnement isotopique*

La tension de vapeur saturante de la molécule d'eau la plus léger  $^1\text{H}_2^{16}\text{O}$  est plus grande que celle de  $^2\text{H}_2^{18}\text{O}$  (Merlivat et Nief, 1967).

$$\delta_L - \delta_v = (\alpha_{L/v} - 1) \cdot 1000 = \varepsilon_{L/v}$$

Avec  $\alpha_{L/v}$  : le facteur de fractionnement et  $\varepsilon$  : le facteur d'enrichissement

Le facteur de fractionnement  $\alpha_{L/v}$  entre le liquide et la vapeur en équilibre :

$$\alpha_{L/v} = R_L^{18} / R_v^{18} = 1.010$$

$$\alpha_{L/v} = R_L^D / R_v^D = 1.080$$



$$\begin{cases} \delta_L^{18} - \delta_v^{18} = (1.010 - 1) \cdot 1000 = 10\text{‰} \\ \delta_L^D - \delta_v^D = (1.080 - 1) \cdot 1000 = 80\text{‰} \end{cases}$$

$$\begin{cases} \delta_v^{18} = \delta_L^{18} - 10\text{‰} \\ \delta_v^D = \delta_L^D - 80\text{‰} \end{cases}$$

### - Fractionnement cinétique

A, l'humidité  $h < 01$  le flux d'évaporation E devenir supérieur au flux de condensation C (le contraire pour le système en équilibre  $h = 01$  où le flux  $E = C$ ).

Dans l'air humide la vitesse de diffusion est différentes pour  $^1\text{H}_2^{16}\text{O}$  et  $^1\text{H}_2^{18}\text{O}$ . Par ailleurs, dans l'air sèche, Merlivat (1978) a montré que la diffusion de  $^1\text{H}_2^{16}\text{O}$  était 24.9‰ et 28.1‰ plus grande que pour  $^2\text{H}_2^{16}\text{O}$  et  $^1\text{H}_2^{18}\text{O}$ . Donc, cet effet cinématique est constant à T et P donnée. L'enrichissement à l'équilibre était 8 fois plus grand pour D que pour  $^{18}\text{O}$ .

$$\delta^2\text{H} = 8\delta^{18}\text{O} + 10$$

Les eaux souterraines sont souvent appauvries par rapport à la pluie locale du fait d'une recharge sélective. Il n'y a pas des précipitations présentant des valeurs supérieures à l'étalon SMOW dont  $\delta D = \delta^{18}\text{O} = 0$ . Cette pente (8) traduit l'effet de condensation qui se produisent à l'équilibre entre la pluie et la masse nuageuse, en effet à l'équilibre :  $D/^{18}\text{O} = \varepsilon^D / \varepsilon^{18} = 8$ , cet excès en deutérium correspond au fonctionnement cinétique au moment de l'évaporation au-dessus de l'océan. **L'excès de +10‰ est lié au  $h = 80\%$ .** En effet, D croitre lorsque le déficit d'humidité relative  $(1 - h)$  croit (Merlivat, 1978).

## 9. Présentation de quelques traceurs avec des exemples d'application

### 9.1. Les isotopes de la molécule d'eau

Les constituant atomique de la molécule d'eau les plus importants sont  $^{16}\text{O}$ ,  $^{18}\text{O}$  et  $^1\text{H}$ ,  $^2\text{H}$ . Le trajet effectué par chaque goutte d'eau au niveau du cycle hydrologique lui fait subir des changements mesurables au niveau de l'abondance relative des différents isotopes. En conséquence, l'eau qui évolue dans des environnements différents développe des marquages isotopiques différents ou des empreintes qui lui permettent d'être clairement identifiée dans d'autres environnements.

Ainsi, les isotopes de la molécule d'eau (oxygène-18, deutérium), sont utilisés couramment en tant que traceurs intrinsèques de l'écoulement de l'eau souterraine, pour retracer l'origine de l'eau, le mode de recharge ou déterminer l'altitude de l'aire d'alimentation et autres informations sur le système hydrologique (El Ouali et al., 2011).

**9.1.1. Effet de continentalité**

$$\delta^{18}O_v = \delta^{18}O_L - 10\text{‰}$$

Au-dessus de l'océan  $\delta^{18}O_L = 0$  la vapeur d'eau est théoriquement en équilibre avec l'eau de mer  $\delta^{18}O_L \approx 0 \longrightarrow \delta^{18}O_v = -10\text{‰}$ . Supposons que 20% de vapeur précipitent :

$$-10 = 0.2\delta^{18}O_L + 0.8\delta^{18}O_v = 0.2(\delta^{18}O_v + 10) + 0.8\delta^{18}O_v = \delta^{18}O_v + 2$$

Alors,  $\delta^{18}O_v = -12\text{‰}$

**9.1.2. Variation saisonnière**

Les pluies d'hiver sont les plus appauvries en  $^{18}\text{O}$  car le facteur de fractionnement  $\alpha_{L/v}$  est thermodépendant. Ainsi, en hiver avec une température de  $-30^\circ\text{C}$   $\alpha_{L/v} = 1.014$  et en été  $T = +20^\circ\text{C}$   $\alpha_{L/v} = 1.010$  présenteront une différence de 4‰. Ensuite, durant le trajet hivernal les condensations à basses température ne feront qu'appauvrir la teneur en  $^{18}\text{O}$  de la masse d'air. L'augmentation de la température implique une concentration importante de  $^{18}\text{O}$ .

**9.1.3. L'amortissement de signal pluie**

$$A/a$$

Avec A : Amplitude de pluie et a : amplitude de la source

Le taux de renouvellement

$$2\pi/A/a$$

Plus l'amortissement est grand plus le taux de renouvellement est faible. Le contraire pour le temps de séjour

$$t = A/a/2\pi$$

Exemple d'application

Sur la figure suivante nous avons reporté les valeurs moyennes mensuelles des teneurs en  $^{18}\text{O}$  de la pluie à Thonon (1963-1978) et de la source de la Versoie (1965-1971) (Olive, 1996).

Les variations du signal décrivent des sinusoides dont les amplitudes sont :  $A = 3,73\text{‰}$  pour la pluie et de  $a = 0,40\text{‰}$  pour la Versoie (Fig. V 4). L'amortissement  $A/a$  du signal est de :  $A/a = 3,73/0,40 = 9,3$ . Il traduit que le mélange de la recharge annuelle avec l'eau du réservoir souterrain connu des fluctuations saisonnières s'atténue ici de près de 10 fois



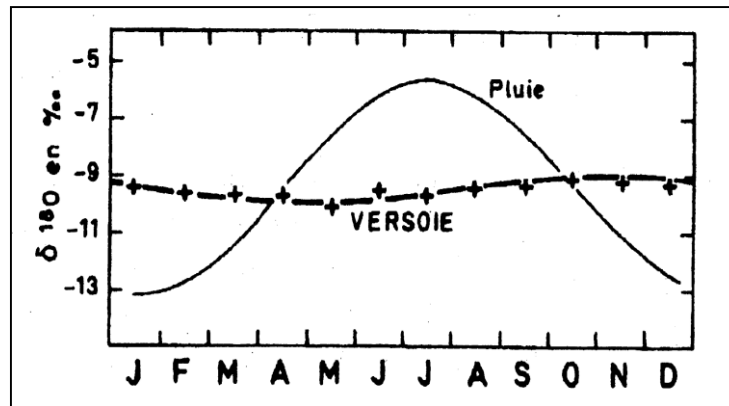


Figure V 5. Amortissement du signal pluie-source (Olive, 1996)

à partir de cet amortissement  $A/a$ , Kusakabe et al (1970), ont pu déduire le **taux de renouvellement** annuel. Plus l'amortissement est grand et plus le taux de renouvellement est faible. En première approximation on tire :  $2\pi/(A/a)$  [années]. Ce taux de renouvellement (en an) n'est autre que l'inverse du **temps de séjour moyen**  $t$  (en an) des eaux souterraines

$$T = (A/a) / 2\pi \text{ [années]}$$

Pour l'aquifère de la Versoie :  $T = 9.3/2\pi = 1.5 \text{ ans}$

#### 9.1.4. Pluie et recharge

Les processus affectant l'eau de pluie dans la zone non saturée. Un cylindre de sable saturé par une eau ( $\delta^D = -20\text{‰}$   $\delta^{18} = -3.75\text{‰}$ ). Laisser soumise à l'évaporation dans un air sec  $h = 50\%$  au bout de quelques mois sans arrosage on obtient (Fig. V 2) (Olive, 1996) :

- Zone I (A – B) : 1000 à 500 mm l'eau de cette zone n'a pas été modifiée par l'évaporation ;
- Zone II (B – C) : 500 à 100 mm une baisse drastique de la teneur en eau (10 à 1%) et une augmentation exponentielle de la teneur en isotope lourds qui atteint  $\delta^D = +20\text{‰}$   $\delta^{18} = +6\text{‰}$  au point C ;
- Zone III (C – D) : 100 à 0 mm la tranche superficielle la teneur en eau est inférieure à 1% et les teneurs en isotopes décroissent brutalement  $\delta^D (+20\text{‰} \text{ à } -20\text{‰})$ . L'eau évaporée de C – D se situe sur une droite  $\delta^D = 4\delta^{18}O - 5\text{‰}$  qui met en évidence les effets cinétiques lors de l'évaporation de B à C sous l'effet de l'évaporation, la diffusion dans l'eau de la zone non saturée de  $^1\text{H}_2^{16}\text{O}$  était plus rapide que  $^2\text{H}_2^{16}\text{O}$  et  $^1\text{H}_2^{18}\text{O}$  (effet cinétique).

C à D il s'agit d'une diffusion de vapeur dans l'atmosphère de sol ou  $^1\text{H}_2^{16}\text{O}$  diffuse plus vite que  $^2\text{H}_2^{16}\text{O}$  et  $^1\text{H}_2^{18}\text{O}$  d'où un appauvrissement de la vapeur d'eau

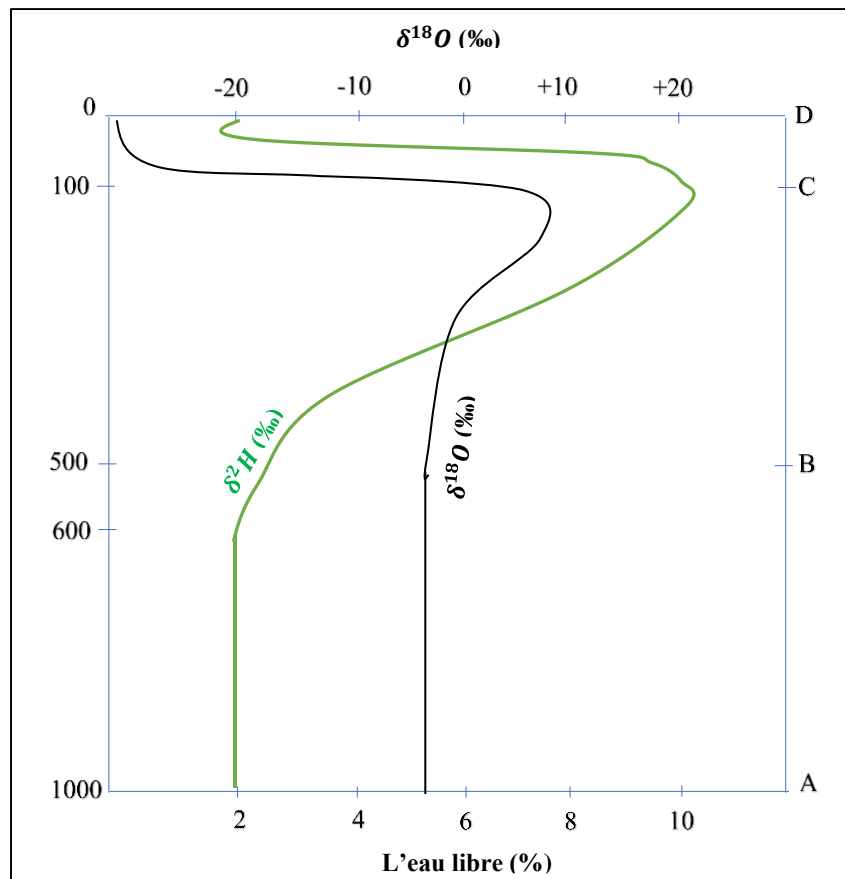


Figure V 6. Détermination de la recharge à l'aide des isotopes de la molécule d'eau

### 9.2. Le carbone 13

Il existe dans la nature trois isotopes du Carbone qui se différencient par leur masse atomique résultant d'un nombre variable de neutrons dans leur noyau.

- Le  $^{14}\text{C}$  est un isotope radioactif. Ses quantités sont donc variables en fonction du temps et du lieu. Il a été produit lors des essais nucléaires atmosphériques des années 1960 ;
- Le  $^{12}\text{C}$  est l'isotope stable majoritaire. Il représente 98,89 % du carbone sur Terre ;
- Le  $^{13}\text{C}$  est également un isotope stable. En moyenne, la proportion est faible 1,11%. Cette proportion varie modestement et est mesurée par  $\delta^{13}\text{C}$ .

Lorsqu'un échantillon est enrichi en  $^{13}\text{C}$  par rapport au standard, son  $\delta^{13}\text{C}$  sera positif. Par contre, lorsque l'échantillon est appauvri en  $^{13}\text{C}$  par rapport au standard, le  $\delta^{13}\text{C}$  est négatif.

L'abondance naturelle de  $^{13}\text{C}$  est 0,011, avec une gamme d'abondance dans le cycle hydrologique de 30‰. L'instrument de mesure utilisée est Spectromètre de masse. Le Standard International : VPDB.

Les isotopes de carbone  $^{13}\text{C}$ ,  $^{12}\text{C}$  jouent un rôle important pour la quantification des réactions eau-roche. Leur rapport permet aussi d'identifier dans l'eau le  $\text{CO}_2$  d'origine biogénique ou issus des carbonates et de déterminer le contexte géologique de la recharge.

Le traçage isotopique avec  $^{13}\text{C}$  peut aussi fournir les informations suivantes : Le type d'écoulement dans un karst ; Modalité d'infiltration ; Existence de la circulation profonde ; Estimation du temps de séjour ; Normalisation et correction des âges des eaux souterraines.

### 9.2.1. Fonctionnement de $^{13}\text{C}$

Le fractionnement isotopique entre deux espèces correspond à un enrichissement ou un appauvrissement de l'espèce formée (2) par rapport à l'espèce initiale (1).

Un fractionnement isotopique peut intervenir au cours d'un changement d'état physique ou chimique ou encore au cours du transit d'un milieu à un autre milieu (Paris, 2009).

#### a) Fonctionnement de $^{13}\text{C}$ en système fermé sur le $\text{CO}_2$ de sol

La signature isotopique dépendra à celle de  $\text{CO}_2$  lors de la fermeture et celle de la matrice carbonatée. Pour pH avoisinant à 07 CMTD =  $\text{H}_2\text{CO}_3 + \text{HCO}_3^-$

$$\delta^{13}\text{C}_{\text{CMTD}} = \frac{[(\text{H}_2\text{CO}_3) + (0.5(\text{HCO}_3^-))] [\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2} + \varepsilon_{\text{H}_2\text{CO}_3-\text{CO}_2(g)}]}{\text{CMTD}}$$

$\delta^{13}\text{C}_{\text{CMTD}}$  : Teneur en  $^{13}\text{C}$  attendue de la solution

$\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$  : Teneur en  $^{13}\text{C}$  de  $\text{CO}_2$  du sol équilibré

$\varepsilon$  : Facteur de fractionnement

#### b) Fonctionnement de $^{13}\text{C}$ en système ouvert sur le $\text{CO}_2$ de sol

La signature isotopique du CMTD dépendra de celle de  $\text{CO}_2$  du sol

Pour un pH avoisinant 7 CMTD =  $\text{H}_2\text{CO}_3 + \text{HCO}_3^-$

$$\delta^{13}\text{C}_{\text{CMTD}} = \frac{[(\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2} + \varepsilon_{\text{H}_2\text{CO}_3-\text{CO}_2})(\text{H}_2\text{CO}_3)] + [(\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2} + \varepsilon_{\text{HCO}_3^--\text{CO}_2})(\text{HCO}_3^-)]}{\text{CMTD}}$$

Le dégazage entraîne un enrichissement important de  $^{13}\text{C}$  des eaux conditionnées dans flacons en polyuréthane.

#### - **Conditions de conservation**

Il est nécessaire de stocker les eaux fortement minéralisées et sursaturées vis-à-vis de la calcite avec un conditionnement parfaitement étanche à l'air (Flacons en verre). Le flaconnage polyuréthane n'affranchissant pas des échanges avec l'atmosphère environnante. Les dégazages entraînent un enrichissement important en  $^{13}\text{C}$  des eaux conditionnées dans les flacons en polyuréthane, la mise au frais n'y changeant rien.

Ainsi, les analyses doivent être réalisées le plus rapidement possibles après leur collecte, afin de limiter les risques de dégazage et les échanges avec l'air atmosphérique.

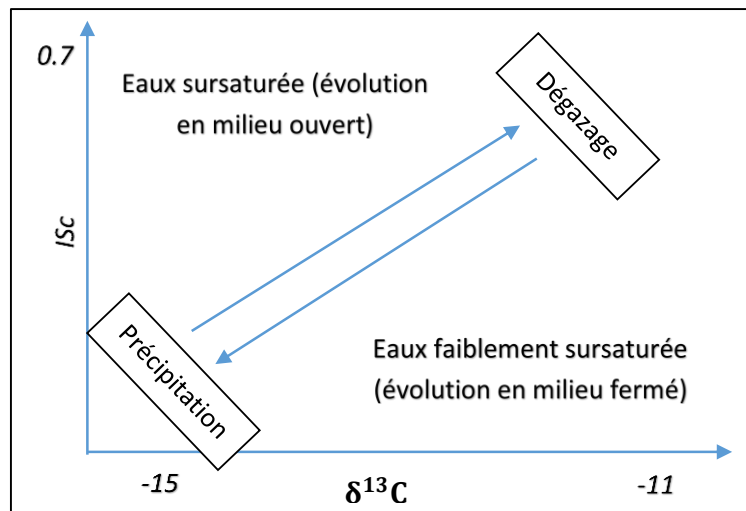


Figure V 7. Evolution de  $\delta^{13}\text{C}$  en milieu fermé et ouvert (Kump et Arthur, 1999)

### 9.2.2. Réservoirs naturels de $\delta^{13}\text{C}$

L'atmosphère : La composition isotopique actuelle de ce réservoir est d'environ -8 ‰ VPDB (Cerling et al., 1991). Cette valeur est appauvrie par rapport à celle de -6,4 ‰ VPDB (Friedli et al., 1986). Ce phénomène est dû à la révolution industrielle et plus précisément à la consommation massive de carbone fossile à teneur fortement appauvrie en  $\delta^{13}\text{C}$ .

Le sol : est un milieu producteur en  $\text{CO}_2$  : la respiration racinaire et la décomposition de la matière organique par les microorganismes assurent à ce milieu une  $p\text{CO}_2$  de 10 à 100 fois supérieure à celle de l'atmosphère. Le marquage en  $^{13}\text{C}$  du  $\text{CO}_2$  biogénique du sol varie suivant le cycle photosynthétique utilisé par le couvert végétal.

La matrice carbonatée : Les carbonates créacés d'origine marine ont une signature en teneurs  $^{13}\text{C}$  comprise entre -2.0 et +2.0 ‰ VPDB (Clark et Fritz, 1997). Toutefois, sous l'effet de la diagenèse ou de métamorphisme les teneurs en  $\delta^{13}\text{C}$  des carbonates peuvent évoluer.

$\text{CO}_2$  profond : Le  $\text{CO}_2$  mantellique profond présente des teneurs en carbone 13 variant de -5 à -8 ‰ VPDB (Porowski, 2014). Le  $\text{CO}_2$  d'origine métamorphique présente des teneurs en  $\delta^{13}\text{C}$  plus positives de l'ordre de 3 à 8 ‰ (Clark et Fritz, 1997).

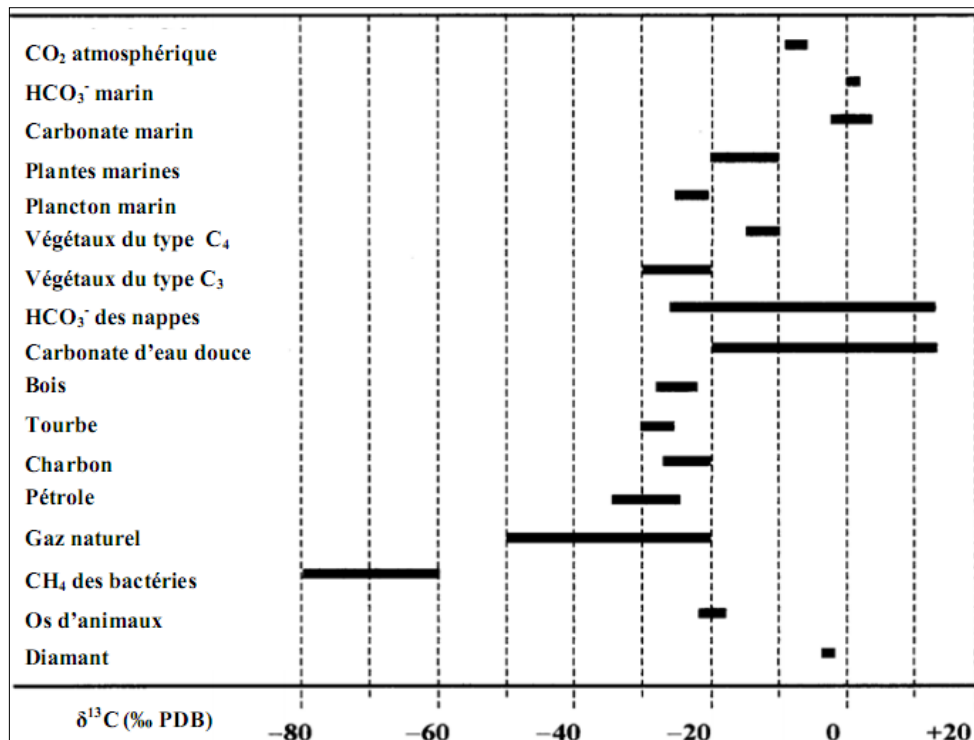


Figure V 8. Variation du  $\delta^{13}C$  en (‰) dans les matériaux naturels d'après (Mook, 2000)

### 9.2.3. Exemple d'application

- Etude du Karst profond de la vallée du Doubs par ROBBE Nicolas (2000) :

L'évolution temporelle de  $\delta^{13}C$  selon les deux campagnes de prélèvement est résumé dans la figure suivante

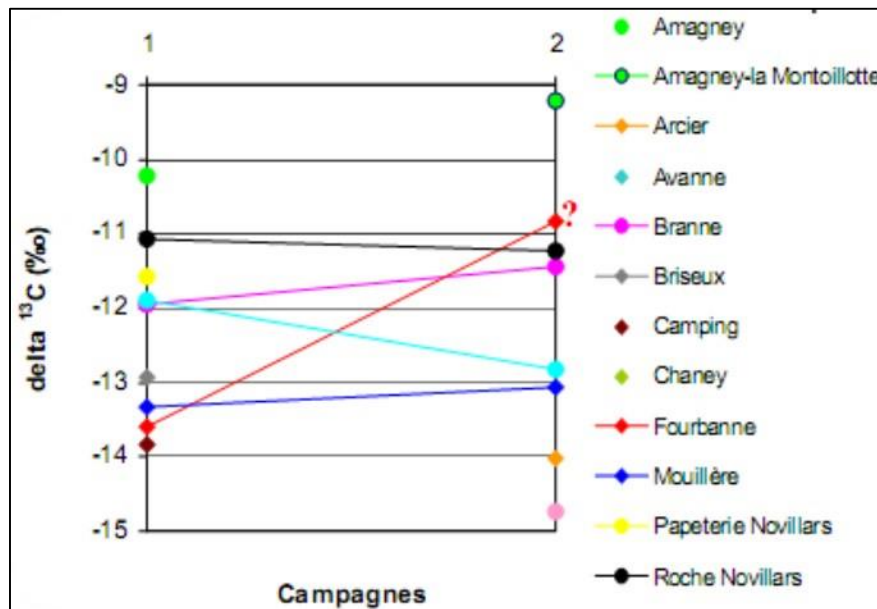
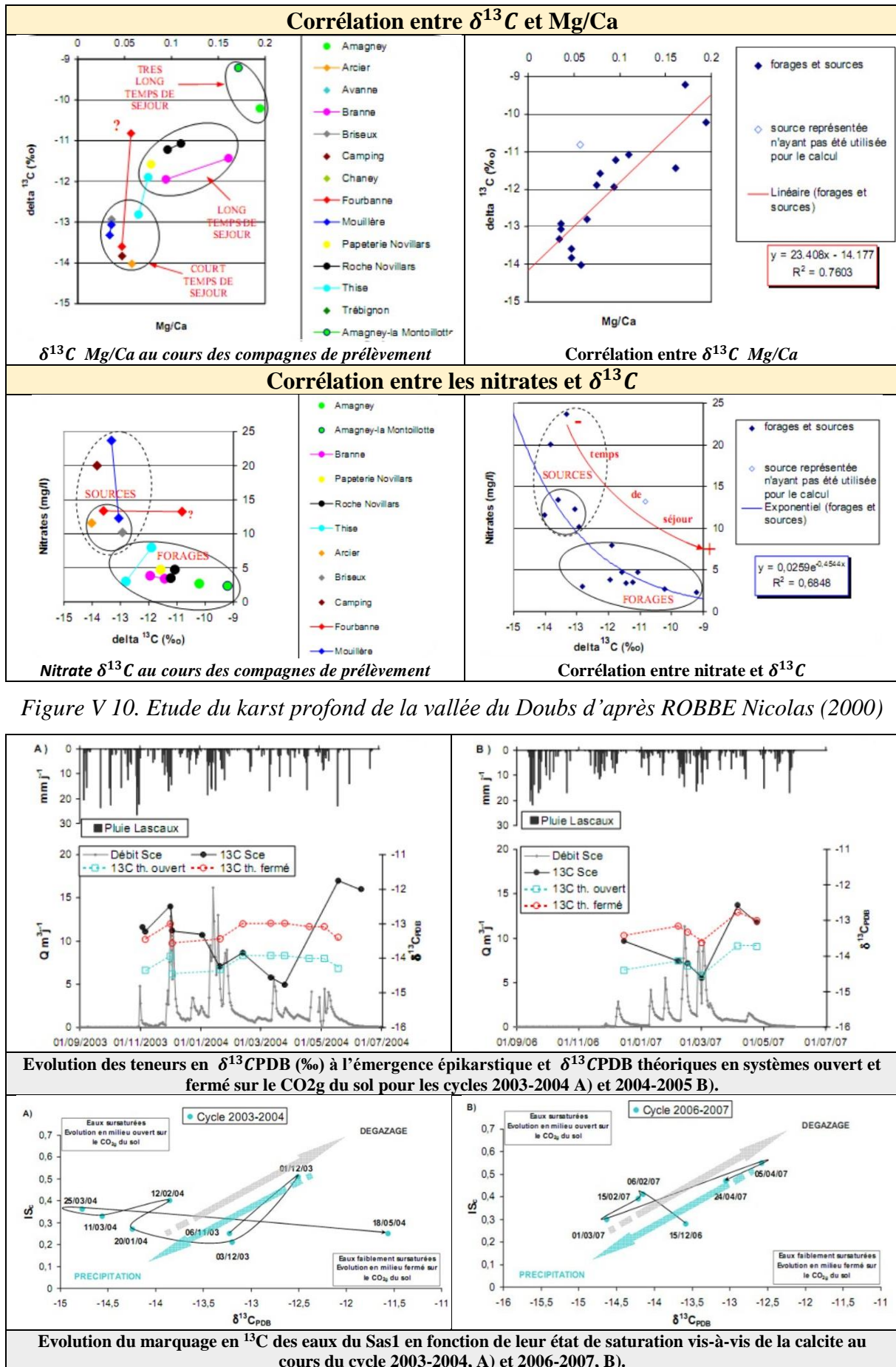


Figure V 9.  $\delta^{13}C$  au cours des campagnes de prélèvement

Lorsque Mg / Ca augmente et  $\delta^{13}C$  augmente le temps de séjour sera long. Les variations de  $\delta^{13}C$  dans le système ouvert seront toujours inférieures que celle de système fermé.





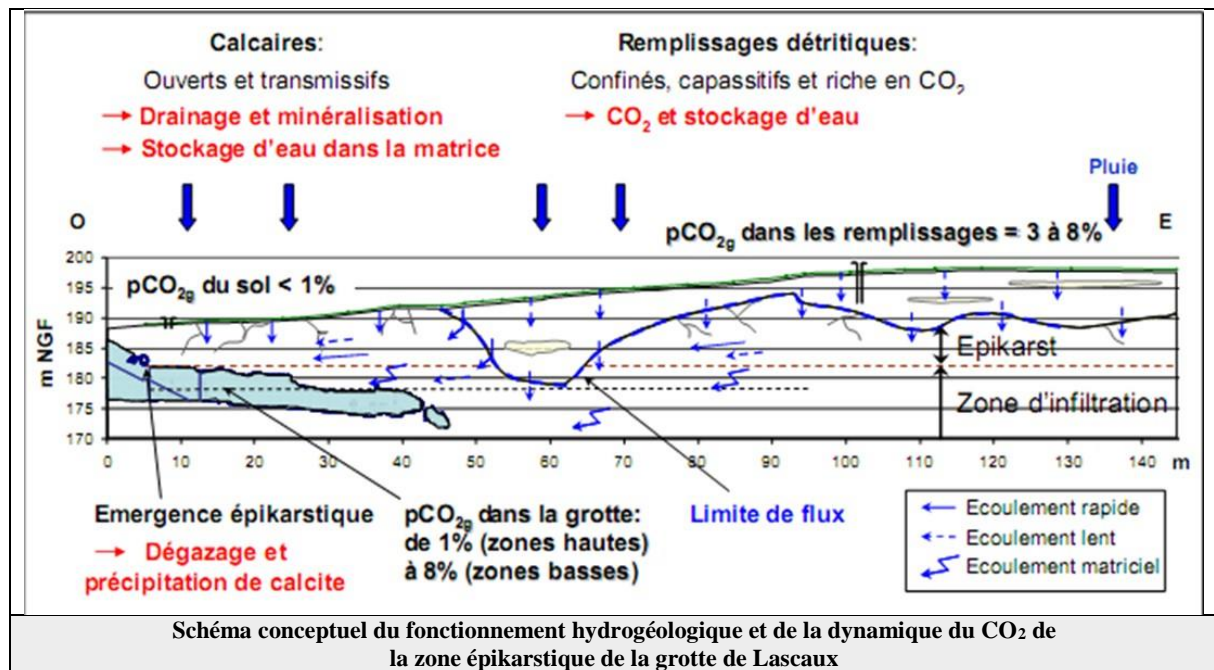


Figure V 11. Etude du épikarst de Lascaux d'après Benjamin Lopez (2009)

### 9.3. Radiocarbone (<sup>14</sup>C)

L'élément chimique du carbone comporte deux isotopes stables, <sup>12</sup>C et <sup>13</sup>C et un isotope radioactif <sup>14</sup>C qui a un spectre d'utilisation pouvant atteindre 40000 ans

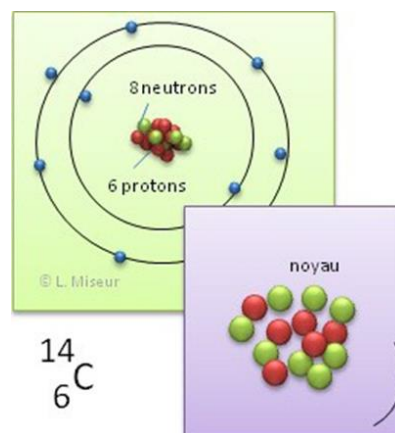


Figure V 12. Radiocarbone (<sup>14</sup>C)

A travers <sup>14</sup>C on détermine l'âge pour les études paléohydrologique et paléoclimatique ; la vitesse et direction des eaux souterraines ; la recherche des périodes aride ou pluviale dans les régions actuellement aride et semi-aride ; taux de recharge ; la détermination des paramètres hydrodynamiques régionaux comme la porosité et la perméabilité.

L'éventail des demis vie pour les différents isotopes de l'environnement est large de 300000 ans pour <sup>36</sup>Cl, 5730 ans pour <sup>14</sup>C et 12.43 ans pour <sup>3</sup>H.

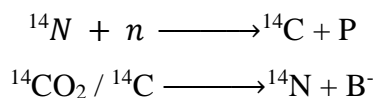
Tableau V 2. Les isotopes stables et radioactifs du carbone (Moreau, 1997)

Paramètres	$^{12}\text{C}$	$^{13}\text{C}$	$^{14}\text{C}$
stabilité	stable	stable	radioactif
abondance naturelle	0,989	0,011	$< 10^{-12}$
Gamme d'abondance dans le cycle hydrologique		30‰	0 à $10^{-12}$
Déviatiion standard usuelle		0,03‰	1‰ à 1% au niveau naturel
Standard international		VPDB	Acide oxalique: $\text{O}_{x1}$ , $\text{O}_{x2}$
valeur absolue		0,0112372	13,56 dpm/gC

### 9.3.1. Origine du carbone 14

Les radio-isotopes naturels intéressants : tritium (hydrogène 3) et carbone 14 sont produits naturellement par interaction des rayons cosmiques avec l'atmosphère et artificiellement par les explosions d'engins nucléaires. Les isotopes créés de la main de l'homme se sont dispersés dans l'atmosphère terrestre et leur rôle dans le cycle hydrologique est maintenant réglé par des processus naturels.

- *Radiation cosmique*



- *Bombe nucléaire*

Après la mort d'un organisme  $^{14}\text{C}$  va désintégrer progressivement en  $^{14}\text{N}$

### 9.3.2. Détermination de l'âge

Un organisme accumule du carbone 14 durant toute sa vie. Après sa mort, le carbone 14 va se désintégrer progressivement en azote 14 selon :  $^{14}\text{C} \longrightarrow ^{14}\text{N} + \text{B}^-$ . C'est-à-dire, **les faibles activités en  $^{14}\text{C}$  traduisent des âges relativement anciennes.**

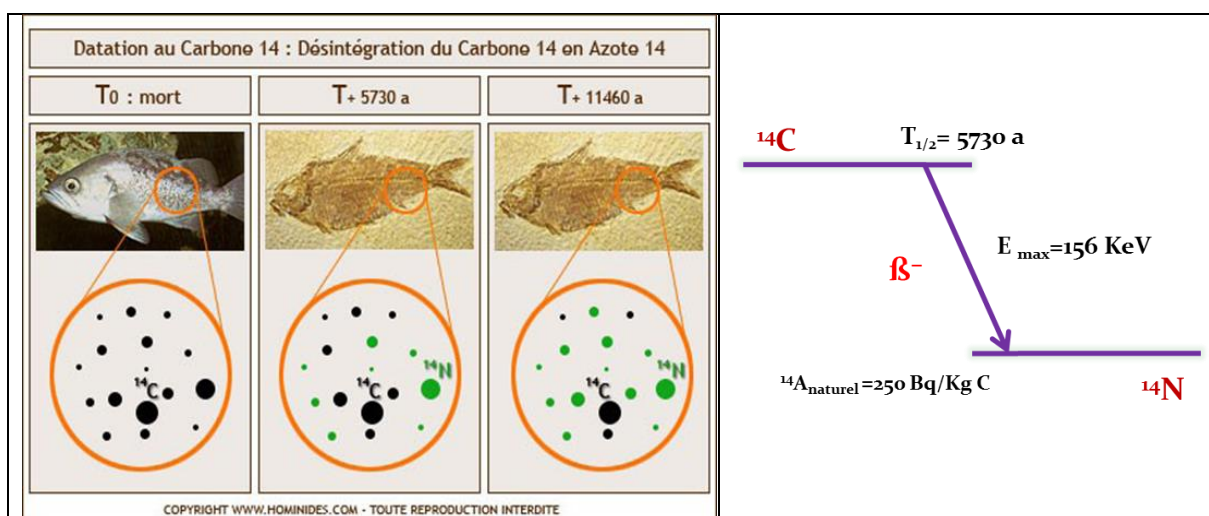


Figure V 13. Désintégration du carbone 14 (Délibrias, 1985)



Connaître le taux de décroissance radioactive ( $\lambda$  ou  $T_{1/2}$ ), l'âge ( $T$  = temps passé depuis la mort) d'un échantillon carbonaté, organique ou inorganique, peut être calculé à partir de la mesure de l'activité,  $^{14}A$ , si l'activité  $^{14}C$  au moment de la mort,  $^{14}A_{\text{initial}}$ , est connue :

$$T = - \left( \frac{T_{1/2}}{\text{Ln}2} \right) \left( \frac{^{14}A}{^{14}A_{\text{initiale}}} \right)$$

Demi vie  $T_{1/2} = 5730$  ans et représente la période du temps au bout du quelle la moitié de la radioactivité  $a^x$  disparue (la moitié des nucléides se sont désintégrés).

$$T_{1/2} = (-1/\lambda)\text{Ln}(1/2)$$

$$\lambda = \text{Ln}2/T_{1/2} = 0.693/T_{1/2}$$

$\lambda$  : Constant de décroissance radioactive.

La vie moyenne d'un noyau de  $^{14}C$  avec  $T_{1/2} = 5730$  ans est de 8267 ans. Ainsi  $\lambda = 1/8267$ , ce qui signifie que l'activité d'un échantillon décroît de 1‰ en environ 8 ans (Délibrias, 1985).

L'activité absolue de  $^{14}C$  est exprimée en (dpm/g.c : nombre de désintégration par minute par gramme de carbone).

### 9.3.3. Variation $^{14}C$ et standard $^{14}C$

La mesure de l'activité  $^{14}A$  est comparé à l'activité d'un standard sous des conditions équivalentes. Ceci conduit à un rapport d'activité :

$$^{14}a = ^{14}A_{\text{échantillon}} / ^{14}A_{\text{référence}}$$

$$\begin{cases} A^{\circ}_{\text{Standard}} = 0,95 A^{\circ}_{OX_1} = 13,56 \pm 0,07 \text{ dpm/gc} \\ A^{\circ}_{\text{Standard}} = -0,7459 A^{\circ}_{OX_2} = 1,2736 \pm 0,004 \text{ dpm/gc} \end{cases}$$

$A^{\circ}_{OX_1}$  : activité spécifique de l'acide oxalique original pour l'année AD 1950

$A^{\circ}_{OX_2}$  : deuxième activité spécifique de l'acide oxalique pour l'année AD 1950

L'exposant  $^{\circ}$  se réfère au fait que la définition est seulement valide pour l'année 1950

Les valeurs de  $^{14}a$  peut être exprimer en un paramètre appelé delta ( $\delta$ ) :

$$^{14}\delta = \frac{^{14}A - ^{14}A_r}{^{14}A_r} = \frac{^{14}A}{^{14}A_r} - 1 = ^{14}a - 1$$

$\delta$  : Exprimé en terme de pour mille (‰) ;  $^{14}a$  : il est courant de reporté ces valeurs en (%) ;

$^{14}A$  : l'activité absolue de  $^{14}C$  et exprimé en (dpm/g.c, nombre de désintégrations par minute par gramme du carbone).

### 9.3.4. La datation des eaux souterraines par $^{14}\text{C}$

La datation des eaux souterraines depuis son infiltration par l'application de la décroissance radioactive se fait soit par : le carbone inorganique dissous ( $\text{DIC} = \text{H}_2\text{CO}_3 + \text{HCO}_3^- + \text{CO}_3^{2-}$ ) ou le carbone organique dissous (DOC). Ce dernier est basé sur leur solubilité dans des solutions acides spécifiques (acide fulvique, humique).

#### - Datation avec le carbone inorganique dissous (DIC)

La datation des eaux souterraines par le  $^{14}\text{C}$  est utilisée avec succès pour la première fois par Münnich en 1957 :

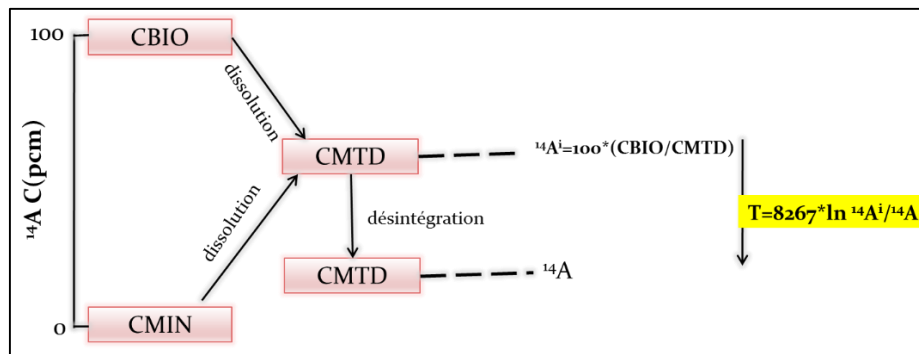


Figure V 14. Principe de datation des eaux souterraines

Le développement et l'amélioration depuis plus de quarante ans et des corrections ont été apportées par plusieurs modèles :

$$T = -8267 \text{Ln} \left[ \frac{(14_A) / (14_{A_{\text{standard}}})}{(14_A) / (14_{A_{\text{standard}}})} \right]$$

$$T = -8267 \text{Ln}(14_a / 14_{a_{\text{initial}}})$$

### 9.3.5. Exemples d'application

#### - Les eaux de la nappe du Continental intercalaire du Sud Tunisien (Gonfiantini, 1974)

Comment réagit les activités de  $^{14}\text{C}$  devant l'eau ancienne ou récente ?

La zone d'étude est située au sud de la Tunisie, limitée à l'ouest par la frontière algérienne et à l'est par le dôme de Chott El Fedjej et la chaîne du Dahar ; et au sud par la frontière algéro-libyenne.

Les zones de recharge du système aquifère du CI sont essentiellement localisées en Algérie au niveau de la chaîne de l'Atlas Saharien, du plateau du Tinrhét et du Grand Erg Oriental. Une recharge locale a été identifiée dans les affleurements du Crétacé localisés sur le dôme du Dahar en Tunisie.

Les activités en  $^{14}\text{C}$  sont faibles traduisent des âges relativement anciens, correspondent aux eaux des aquifères profondes (CI du Djérid, Kébili et CI du Chott el Fedjej) loin des aires de recharges (monoclinal du Dahar).

La variation des teneurs en  $^{13}\text{C}$  en fonction des activités en  $^{14}\text{C}$  suppose un échange isotopique entre le carbone inorganique total dissous et la matrice carbonatée à travers le temps.

- Un appauvrissement en  $^{13}\text{C}$  indique une large contribution du carbone organique dans les eaux les plus profondes du CI.
- Un enrichissement en  $^{13}\text{C}$  indique un mélange entre le  $\text{CO}_2$  biogénique et la matrice minérale carbonatée.

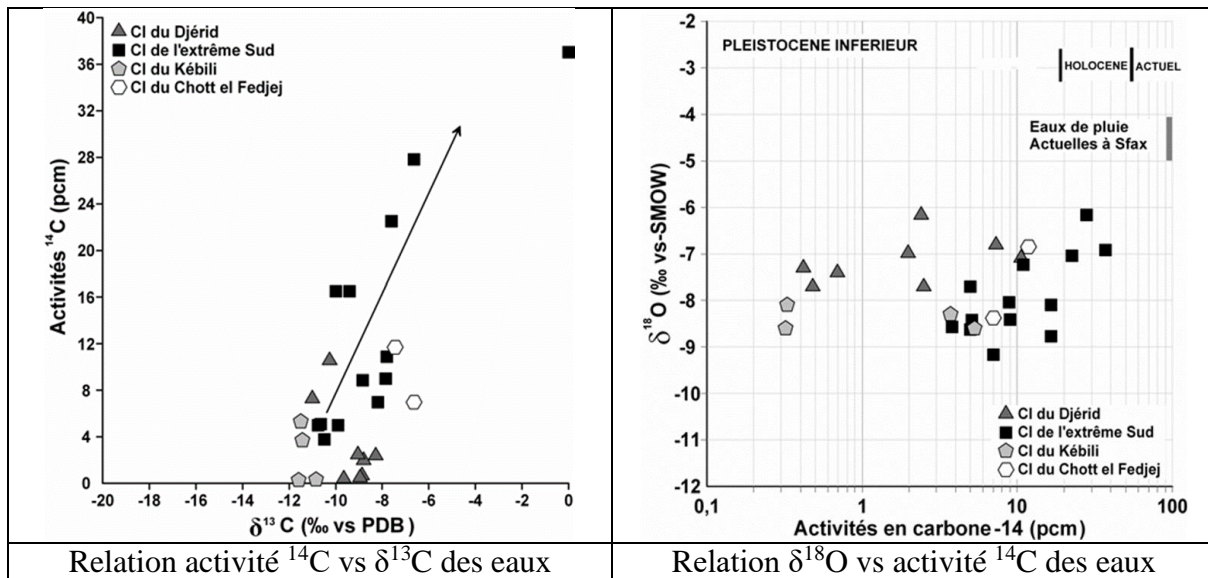


Figure V 15. Evolution des activités du carbone 14 par rapport aux  $\delta^{13}\text{C}$  et  $\delta^{18}\text{O}$

- Les eaux du l'aquifère du Cénomanién du bassin parisien (Raoult et al., 1997)

Tableau V 3. Datation des eaux souterraines par la méthode du Munnich 1957

Paramètres	Theillay (mai 92)	Ménétoú (Avril93)	Billy (Oct.91)
Altitude de forage (m)	+132	+90	+88
L'aquifère (m)	+82 à +49	+25 à +4	- 32 à -92
N.P (m)	+111	+95	+80
température	14,6	15,é	19,3
pH	7,19	7,55	8,29
Alcalinité (méq/L)	4,82	3,30	5,33
acidité(méq/L)	6,46	3,77	5,38
CMTD (mmoles/L)	5,46	3,54	5,35
$A_0(\text{pcm}) = 90(\text{ACI})/2(\text{CMTD})$	51,5±5,2	47,9±4,8	45,2±4,8
$A_t(\text{pcm})$	13,03±0,5	4,9±0,6	1,4±0,3
L'âge t (années) $t = -8267 \text{ Ln } (A_0/A_t)$	11400±1150	18900±1800	28700±2600
$\delta^{13}\text{C CMTD} \pm 0,1\text{‰}$	-12,5	-8,6	-3,1

$^{14}\text{A CBIO} = 90 \pm 5 = 90 (\text{ACID}/2)$

Le radiocarbone  $^{14}\text{C}$  est un radiochronomètre pour la matière carbonatée, à une période plus longue d'une Moyenne de 8264 ans et un demie vie de l'ordre 5730 ans avec spectre d'utilisation pouvant atteindre 40000ans. Le  $^{14}\text{C}$  se trouve dans l'eau à travers la forme carbonaté et bicarbonatée dissoute et cette dernière qui pourra d'être datée.

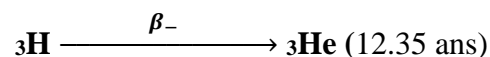
Le  $^{14}\text{C}$  se désintègre en **azote 14** ( $^{14}\text{N}$ ) et selon le principe de décroissance radioactive, on peut dater les eaux souterraines depuis leur infiltration.

Des activités en  $^{14}\text{C}$  sont faibles traduisent des âges relativement anciens des eaux profondes, tandis que des activités relativement élevées indiquent des eaux plus récentes qui sont des eaux des aires de recharges.

#### 9.4.Tritium

L'Hydrogène contient les isotopes stables :  $^1\text{H}$  ;  $^2\text{H}$  (Deutérium), et un isotope radioactif s'appelle Tritium ( $^3\text{H}$ ). Le tritium a une masse de 3 ; il est identifié par « T ». Malgré le fait qu'il soit radioactif, le tritium possède les mêmes propriétés chimiques que l'hydrogène.

La période ou demi-vie du  $^3\text{H}$  est de  $12,43 \pm 0,05$  ans (Unterweger et al., 1980) et sa teneur s'exprime généralement en unité tritium (UT). Une unité tritium correspond à 1 atome de  $^3\text{H}$  pour  $10^{18}$  atomes d'hydrogène soit 0,118 Bq/l



Les teneurs en tritium sont très élevées dans l'hémisphère nord que l'hémisphère sud.

##### 9.4.1. Origine

Naturellement le tritium se trouve dans l'air, eau et sol (Tableau V 4) :

Tableau V 4. Origine naturelle du tritium

L'atmosphère (air)	L'hydrosphère (eau)	La biosphère (sol)
<u>Etat gazeux:</u> L'hydrogène tritié (HT); Méthane tritié (CH <sub>3</sub> T) captation faible.	Les océans ont collecté une grande partie du tritium relâché dans l'atmosphère par les essais d'armes nucléaires, mais l'activité radioactive estimée à 0,6Bq/l soit 5 UT (AIEA en 1967)	Au contact et dans les premiers centimètres du sol, l'hydrogène tritié se transforme rapidement en eau tritiée (HTO). Ce phénomène est attribué à la présence de micro-organismes (150 à 300 gramme)
<u>Etat vapeur</u> Vapeur d'eau tritiée captation facile		

L'origine artificielle du tritium est liée avec les essais nucléaires (Fig. V 14)

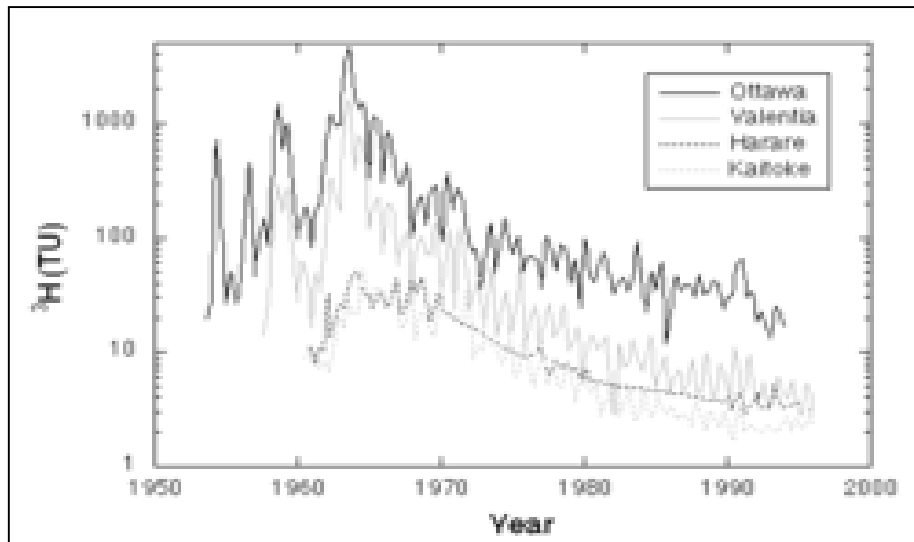


Figure V 16. Evolution temporelle du tritium d'origine artificielle (Gastaldi, 2007)

### 9.4.2. Objectif du Tritium en hydrogéologie

Le tritium est souvent utilisé pour :

- Détermination du temps de séjour de l'eau souterraine ;
- Détermination de l'âge des eaux souterraines ;
- Mécanismes de fonctionnement des aquifères ;
- Phénomène de mélange de plusieurs aquifères ;
- Taux de renouvellement des réserves.

### 9.4.3. Différents types des modèles

Les études isotopiques distinguent classiquement trois types de modèles selon le mélange effectué, traversant un milieu poreux (Danckwerts, 1953).

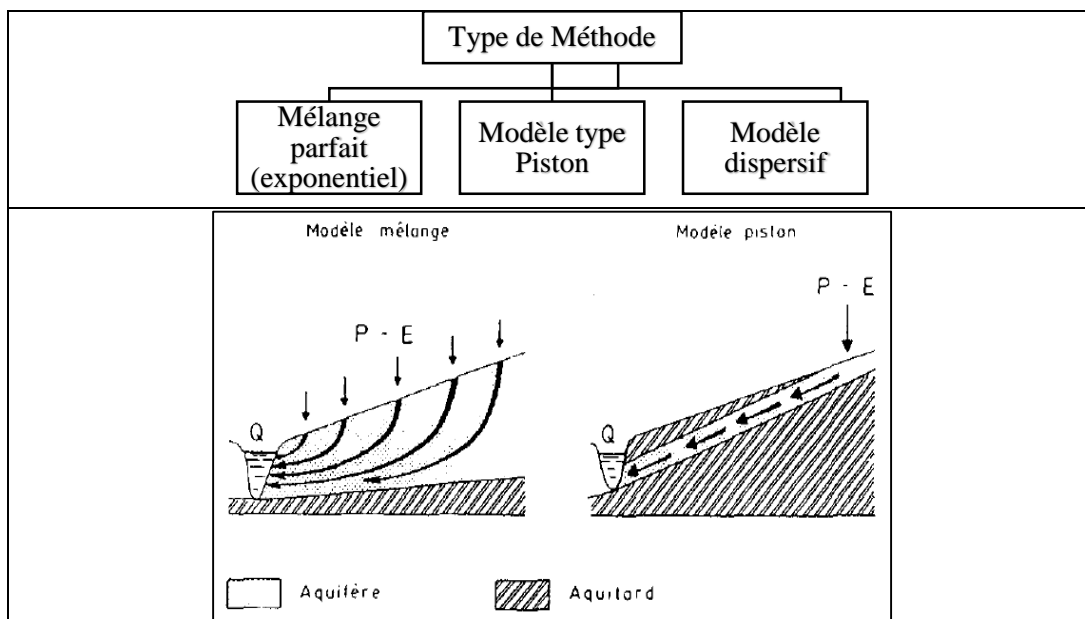


Figure V 17. Les mélanges des eaux traversant un milieu poreux (Danckwerts, 1953)

Avec la disponibilité de : la pluie (P), l'évaporation (E), le débit (Q) et le volume (V) on peut déterminer le temps de renouvellement des eaux souterraines ( $\alpha$ ). Si on a (P - E) et le temps (T) on déduit V

$$Q = P - E \implies \frac{Q}{V} = \frac{(P - E)}{V} = \alpha$$

Bolin et Rodhe (1973), généralisent les trois Modèles cités ci-dessus, en distinguant le temps de séjour d'une molécule d'eau dans l'aquifère de l'âge d'une molécule d'eau

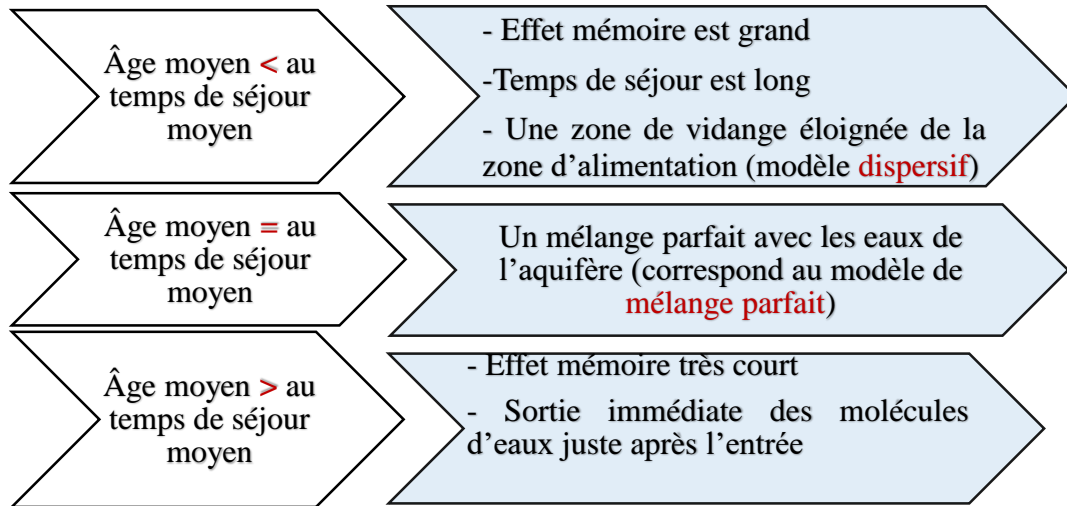


Figure V 18. L'apport du rapport âge moyen - temps de séjour pour l'explication du comportement hydrodynamique

#### 9.4.4. Exemple d'application

Cette étude fait l'objet d'estimation d'âge des eaux souterraines pour les aquifères d'Evian et Thonon. Une chronique de 30 ans de mesure de Tritium a été utilisée (Blavoux, 1995).

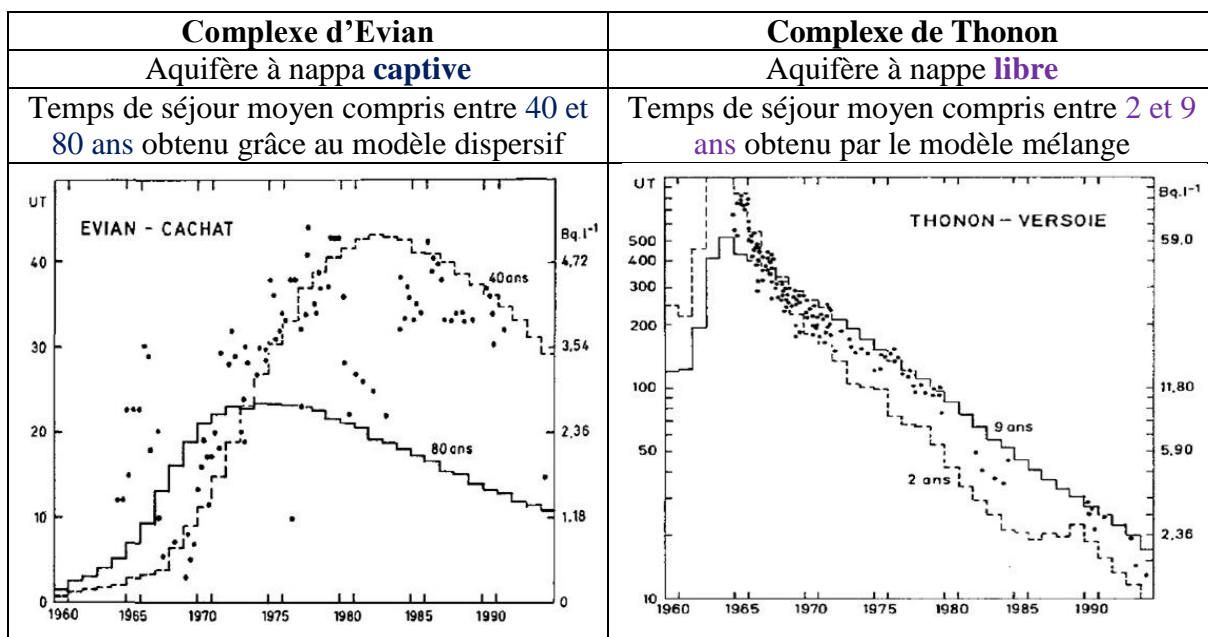


Figure V 19. Utilisation du Tritium pour la datation (Blavoux, 1995)

<p><b>Teneurs &lt; à 2 UT (0,24 Bq/l)</b> Des eaux provenant d'aquifères profonds(1000 à 2000) ans</p>	<p><b>Teneurs comprises entre 10 et 40 UT</b> Des eaux actuelles bien marquées par le pic de 1963, le temps de séjour moyen de 5 à 10 ans pour les nappes libres et 50 à100 pour les nappes captives.</p>
<p><b>4 catégories peuvent être distinguées</b></p>	
<p><b>Teneurs comprises entre 2 et 10 UT</b> -Eau ancienne (200 à 300) ans. Sinon, un mélange entre une eau ancienne (&lt; 2 UT) et une eau de surface actuelle (= 15 UT)</p>	<p><b>Teneurs &gt; à 40 UT</b> les aquifères sont en relation avec une industrie nucléaire</p>

Les eaux d'Evian et Thonon sont loin d'être considérée comme eau polluante malgré les teneurs élevées en tritium et les eaux sont toujours destinées à la consommation humaine.

### 9.5.Strontium et Calcium

Le strontium et le calcium sont des éléments caractéristiques des évaporites, ils appartiennent à la famille des alcalino-terreux. Le strontium est présent naturellement dans l'environnement, on le trouve dans les minéraux de strontianite ( $\text{SrCO}_3$ ) et de célestite ( $\text{SrSO}_4$ ). Cet élément accompagne les formations évaporitiques, car c'est un minéral qui est souvent associé au gypse ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) (Hsissou et al., 1996). Il peut également s'intégrer en faible quantité dans le réseau des carbonates et est peu adsorbé par les argiles.

Le strontium possède 4 isotopes :  $^{84}\text{Sr}$  (0,56%),  $^{86}\text{Sr}$  (9,86%),  $^{87}\text{Sr}$  (7,02%) et le  $^{88}\text{Sr}$  (82,56%). Seul le  $^{87}\text{Sr}$  est radiogénique, provenant de la désintégration du  $^{87}\text{Rb}$  avec une période de 4,7 milliards d'années. Le rapport  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  varie donc en fonction du contenu initial en  $^{87}\text{Rb}$  et de l'âge du matériel étudié.

Les teneurs en strontium et le rapport isotopique  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  sont utilisés comme traceurs dans les études de : l'interaction roche-eau, mélange des masses d'eau, origine de salinité. L'eau de mer actuelle a  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} = 0.70909$ , les eaux des mers anciennes ont un rapport plus faible en raison de la décroissance radioactive du strontium-87. La croûte continentale moyenne a un rapport de 0,719. En général, plus les roches sont anciennes (par exemple les granites), plus les rapports sont élevés. D'après, Meybeck in Hsissou et al (1996), les rapports des concentrations molaires  $\text{Sr}^{2+}/\text{Ca}^{2+}$  supérieurs à 1‰ sont caractéristiques des eaux gypsifères.

#### 9.5.1. Exemple d'application

L'étude de GOUAIDIA Layachi sur la nappe de Meskiana (nord-est Algérien) constitue un bon exemple illustratif de ce phénomène (Gouaidia, 2008).



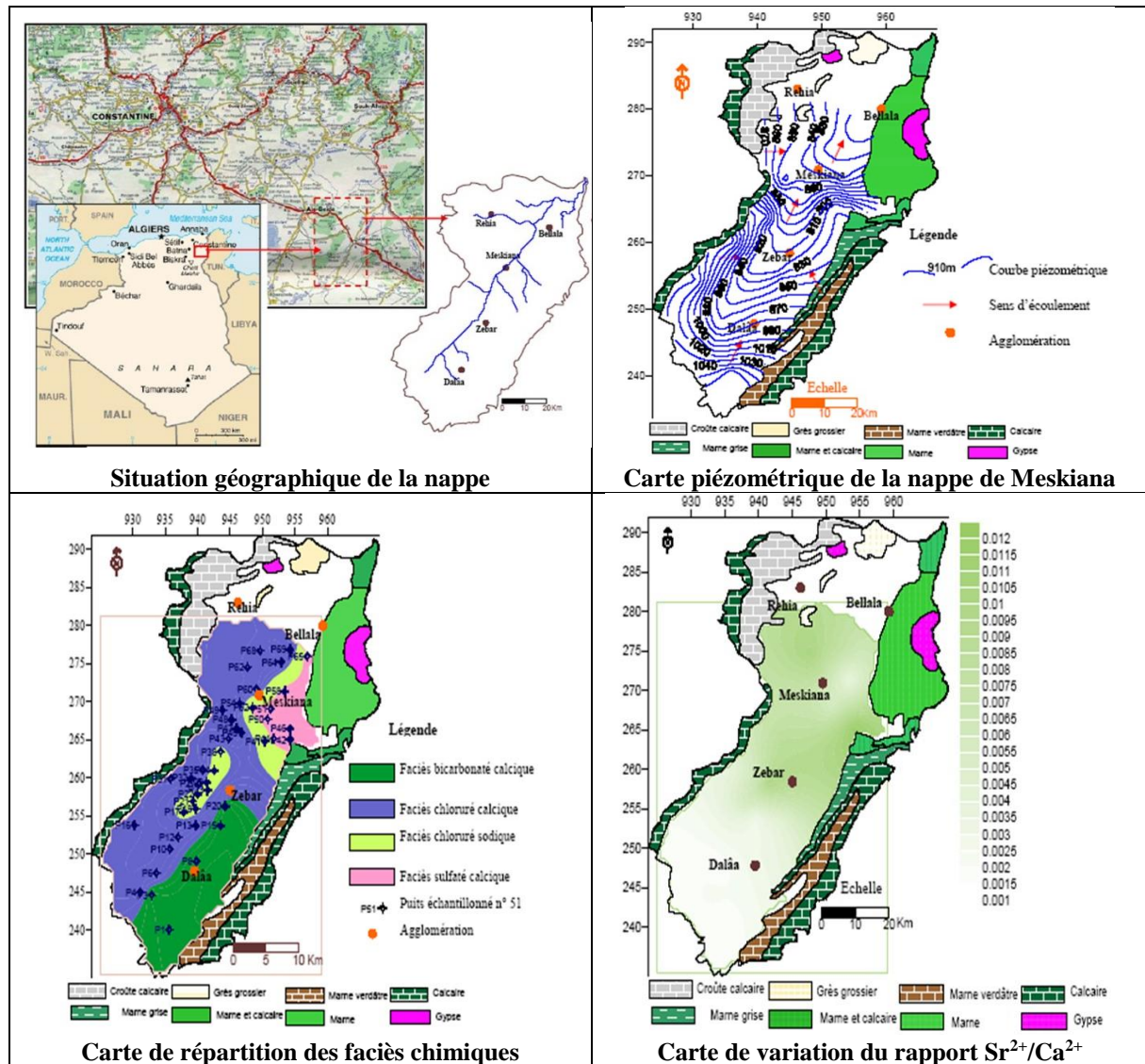


Figure V 20. Exemple d'application du rapport strontium – calcium (Gouaidia, 2008)

Le calcul du rapport  $Sr^{2+}/Ca^{2+}$  a révélé que la majorité des points d'eau possèdent des valeurs supérieures à 1‰, ce qui traduit l'influence des formations gypsifères sur la présence du strontium. Cette affirmation est en pleine conformité avec les types de faciès rencontrés, où les puits dont le faciès est carbonaté se répartissent en amont de la nappe et en faible pourcentage, alors que les puits ayant un faciès chloruré ou sulfaté occupent la majorité de la nappe, surtout au Nord de cette dernière.



### 9.6. Bromure et chlorure ( $\text{Br}^- / \text{Cl}^-$ )

La salinisation est l'une des principales causes de dégradation de la qualité de l'eau. L'utilisation des teneurs en anions bromure est un complément indispensable des mesures de concentration en chlorures pour expliquer *l'origine des anomalies de salinité* dans une nappe.

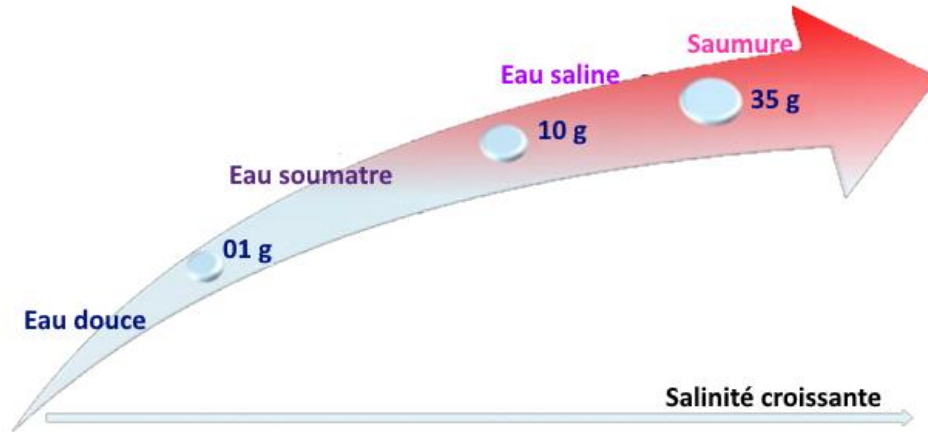


Figure V 21. Gammes de concentrations d'après Kharaka et Hanor (2005)

#### 9.6.1. L'origine des anomalies de salinité

- L'intrusion marine, (eau de mer actuelle (océan, précipitations, aérosols) ;
- Le mélange avec des saumures anciennes ;
- La dissolution de formations évaporitiques ;
- Les sources anthropogéniques (les rejets d'eaux usées domestiques et industrielles, le retour des eaux d'irrigation, l'exploitation minière ou le salage des routes).

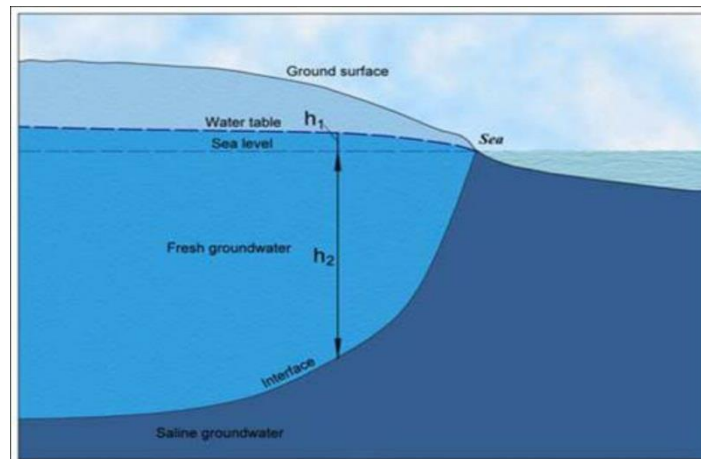


Figure V 22. L'interface eau douce - eau salée selon la loi de Ghyben-Herzberg

### 9.6.2. Le Brome

Corps simple (Br), métalloïde liquide, rouge foncé, d'odeur suffocante. C'est un élément ionique mineur très mobile. Le rapport brome-chlore est considéré comme un indice (traceur) très utile pour la détermination de l'origine de salinité. Ce rapport comparé à celui de l'eau de mer actuelle pour caractériser l'origine du chlore et par conséquent l'origine de l'eau et de sa minéralisation (Andreasen et Fleck, 1997 ; Marjoua, 1995 ; Hsissou et al., 1999).

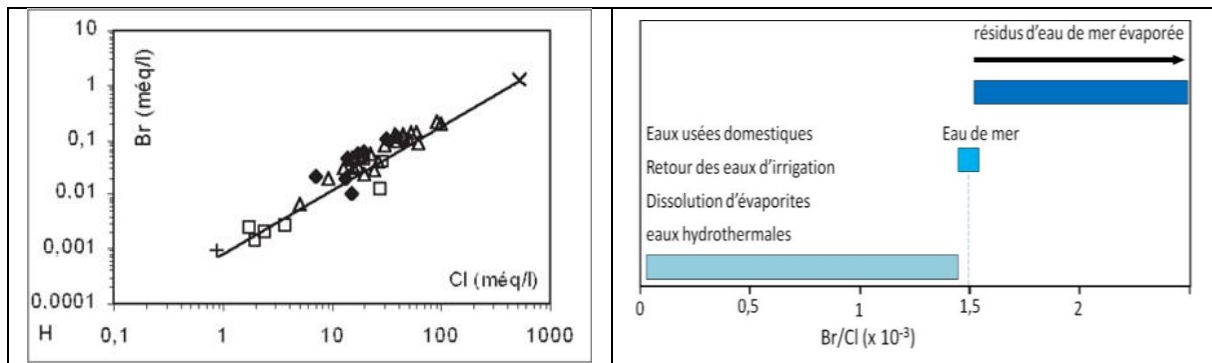


Figure V 23. Relation Br - Cl des eaux souterraines - eau de mer d'après Vengosh (2005)

**NB :** En cas d'évaporation ou de mélange avec des eaux qui présentent des teneurs très faibles par rapport à l'eau de mer, le rapport Br/Cl reste constant. Dans le cas d'une intrusion de l'eau de mer dans l'aquifère, le rapport molaire Br/Cl reste similaire à celui de l'eau de mer.

Récemment les rapports isotopiques  $^{37}\text{Cl}/^{34}\text{Cl}$  et  $^{10}\text{B}/^{11}\text{B}$  ont été utilisés pour l'étude de la pollution des eaux souterraines.

### 9.6.3. Exemple d'application

Nous avons choisi pour cette partie, l'étude de Hadj-Said et al (2003), dont l'objectif est l'origine de la salinité des eaux de la nappe de GUERBÈS, nord-est Algérien.

#### - Contexte hydrogéologique

D'après Marre (1992), la nappe libre de Guerbès est caractérisée par des formations plioquaternaires (sables dunaires Marins) avec un substratum argileux numidien et une transmissivité moyenne varie entre  $0.3$  à  $0.6 \cdot 10^{-3} \text{ m}^2/\text{s}$  au Sud et  $2.8 \cdot 10^{-3} \text{ m}^2/\text{s}$  au nord-ouest (Khammar, 1981).

L'alimentation de la nappe est régie par : les précipitations ; l'infiltration des eaux d'irrigation et par les apports latéraux à partir des affleurements numidiens de la bordure Sud-Ouest.

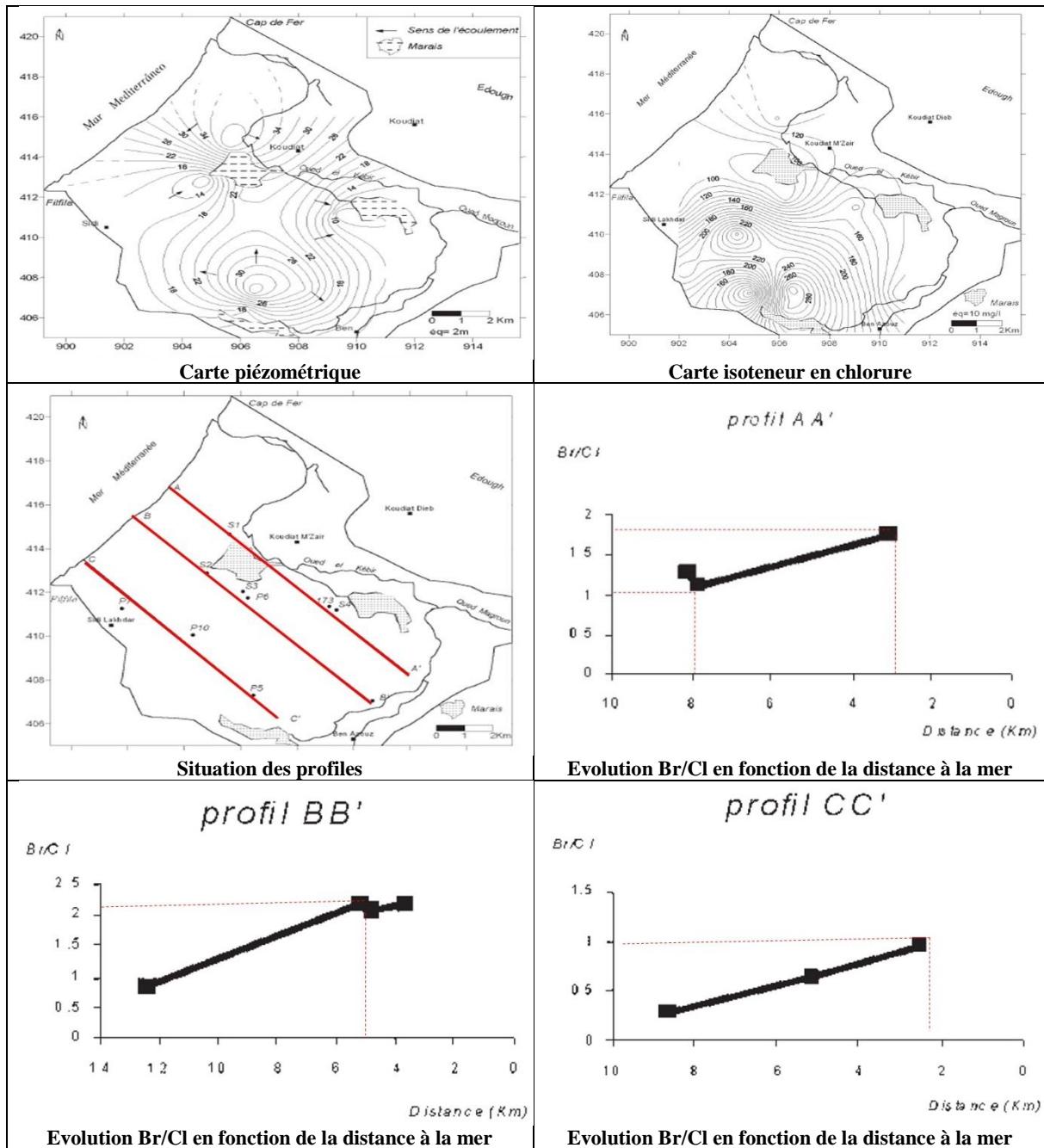


Figure V 24. Exemple d'application du rapport Br/Cl (Hadj-Said et al., 2003)

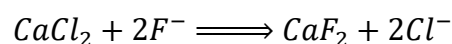
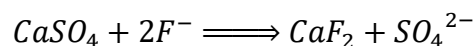
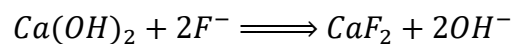
La présence d'un biseau salé dans le secteur côtier implique une pollution marine (favorise une forte perméabilité du terrain et une concentration des puits à la périphérie du massif dunaire). Par contre, dans la partie Sud de la région la géologie et l'anthropisme jouent un rôle important dans la salinisation.

### 9.7. Fluor

Le fluor est le treizième élément le plus abondant de la croûte terrestre. C'est un élément de la famille des halogènes avec un numéro atomique  $Z = 9$  et de masse atomique  $M = 19$  g/mol. La molécule du fluor est diatomique. En solution, le fluor s'entoure de molécules d'eau.

Le fluor se trouve sous forme de fluorure inorganique. Il pourra être libre en solution, lié par des liaisons de coordination à des cations en solution, ou lié à une matrice minérale solide ou de fluorure organique. Les formes solides de fluorures qui sont susceptibles de se trouver dans les eaux naturelles sont la fluorine  $\text{CaF}_2$  et la sellaïte  $\text{MgF}_2$ .

La fluorine  $\text{CaF}_2$  est un composé peu soluble ( $pK = 11.2$ ) qui contrôle dans certaines eaux naturelles la concentration en ion fluorures. Les sels de calcium comme  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  ;  $\text{CaCl}_2$  et  $\text{CaSO}_4$  sont les plus utilisés pour précipiter les ions fluorures sous forme d'un produit insoluble  $\text{CaF}_2$  (fluorine) dans l'eau.



A l'issus de ces réactions chimiques on peut conclure que le caractère **alcalin** favorise les échanges ioniques entre les minéraux fluorés et le groupement hydroxyde ( $\text{OH}^-$ ) « **longue période de séjour** » ce qui induit **la solubilité du fluorure**. Cependant, la sursaturation des minéraux fluorures favorise la précipitation de la fluorapatite ( $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$ ). Alors, lorsque le phosphore est présent dans le milieu on peut aussi trouver la fluorapatite.

En revanche, la problématique de l'élimination de l'excès d'ions fluorure se présente en deux ordres :

- Ordre domestiques, par application d'adsorption employant des matériaux locaux (charbons d'os, de noix de coco, attapulгите, etc.)
- Ordre industrielle, par la **Nanofiltration**, le seul traitement efficace pour réaliser une défluoruration sélective des eaux saumâtres hyperfluorurées (pour des salinités totales  $< 5$  g/L).

#### 9.7.1. Origine des fluorures

Parmi les origines probables :

- Les roches volcaniques : les eaux de surfaces généralement n'excèdent pas 0.3 mg/l de fluorures, sont polluées par d'autres sources, lorsque celles-ci se trouvent proches de rochers volcaniques contenant une concentration en fluorures extrêmement élevée ( $> 1.0$  mg/l) ;
- La pollution par les poussières fluorures près des zones de gisements ( $> 1.5$  mg/l) ;

- La fluorine et la fluorapatite des bassins phosphatés sont les principaux minéraux fluorurés de ces roches et en l'absence des phosphates, l'origine doit être recherchée au niveau des formations argileuses de l'aquifère (Schoeller, 1948).

### 9.7.2. Normes de fluorure

D'après l'Organisation Mondiale de la Santé la teneur en fluorure doit être comprise entre **0.7 et 1.5 mg/l**. En effet, *Le bon seuil* du fluor favorise la santé dentaire : la fréquence des caries et le nombre de cavités diminuent ; la dégénérescence est plus lente. Par contre, *Le mauvais seuil* favorise la fluorose dentaire ; il apparaît souvent sous forme d'une modification de l'émail dentaire provoquant des tâches jaunes ou marron, ou bien alors une apparence opaque crayeuse avec des stries ou des piqûres. Ce phénomène est connu sous le nom de **Darmous** dans le Sud d'Algérie.

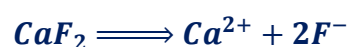
Tableau V 5. Taux du fluor dans les nappes phréatiques et Albiennes au sud d'Algérie

Villes	Nappe phréatique, fluor (mg/l)	Nappe albiennne, fluor (mg/l)
Ouargla	1.00 - 2.20	1.00 - 2.15
El Oued	1.90 - 4.55	1.00 - 2.15
Biskra	1.75 - 2.10	1.95 - 2.20
Ghardaia	0.2 - 1.30	1.10 - 1.25

### 9.7.3. Exemple d'application

La Vallée de Ouargla correspond à une grande dépression, qui s'étend sur une superficie de 750 Km<sup>2</sup>. Géologiquement, l'ensemble des formations perméables contenues dans la série allant du Cénomaniens au Miopliocène, sont groupées sous le nom de « *nappe du Complexe Terminal* » (Kilian, 1931 ; Cornet, 1964 ; ANRH, 2006). L'âge géologique des eaux de la nappe, déterminé par le radiocarbone, est estimé entre **10 000 et 20 000 ans** (Guendouz et al., 2003 ; Ould Baba Sy, 2005). C'est donc des eaux anciennes, ayant pris place dans le réservoir des formations sédimentaires de la nappe du Complexe Terminal durant de *longues périodes de séjour*.

Le contrôle chimique de la concentration en fluor dans les eaux dépend essentiellement de l'état de saturation vis-à-vis de la fluorine (CaF<sub>2</sub>). Si l'eau est sous-saturée, la teneur en fluor est généralement le reflet de la quantité disponible au sein de la roche lessivée. Par contre, dans le cas d'une eau saturée, la concentration de fluor est alors limitée par la valeur de la constante de solubilité K<sub>ps</sub> de la réaction de dissolution de la fluorine :



Avec log K<sub>ps</sub> = -10,10 (Parkhurst et Appelo, 1999).

### - Résultats et discussion

Les teneurs en fluor observées au niveau la nappe du CT (Miopliocène et Séno-Eocène) de la Vallée, varient entre 0,90 et 1,42 mg/l. Les concentrations les plus élevées proviennent essentiellement des eaux de du Miopliocène, localisées dans la zone nord de la ville de Ouargla (1,27 à 1,42 mg/l).

L'équilibre par rapport à la fluorine ( $\text{CaF}_2$ ) dans les eaux de la nappe du Complexe terminal, en terme d'activités de  $\text{Ca}^{2+}$  et  $\text{F}^-$  met en évidence une sous saturation des eaux par rapport à la fluorine. La corrélation entre les concentrations en calcium et en fluor est d'une qualité moyenne ( $r = 0,45$ ).

### - Indice de saturation et fluoration de l'eau

Le calcul de l'indice de saturation des eaux de la nappe par les minéraux fluorures révèle une sursaturation (précipitation) par la fluorapatite ( $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$  ;  $\log(\text{Kps}) = 24,88$ ) ainsi qu'une sous-saturation par le couple fluorine ( $\text{CaF}_2$  ;  $\log(\text{Kps}) = -10,10$ ) et sellaïte ( $\text{MgF}_2$  ;  $\log(\text{Kps}) = -9,40$ ) dans la totalité des échantillons

En fait, cet indice de saturation des minéraux dissous dans les eaux de la nappe, montre la sensibilité des minéraux carbonatés (la dolomite, la calcite, et l'aragonite) à la précipitation, et les minéraux évaporitiques notamment le gypse et l'anhydrite, ainsi que la fluorine à la dissolution

La figure V 25 montre que les nuages de points exprimant l'indice de saturation vis-à-vis de la fluorapatite ( $\text{IS} \gg 0,5$ ), ainsi que celui de la fluorine et de la sellaïte s'incurvent vers le bas, au fur et à mesure que le pH augmente. Ceci, explique que le caractère alcalin de ces eaux favorise principalement les échanges ioniques entre les minéraux fluorés et le groupement hydroxyde ( $\text{OH}^-$ ), ce qui induit la solubilité du fluorure, conformément aux études de (Mazet, 2002).

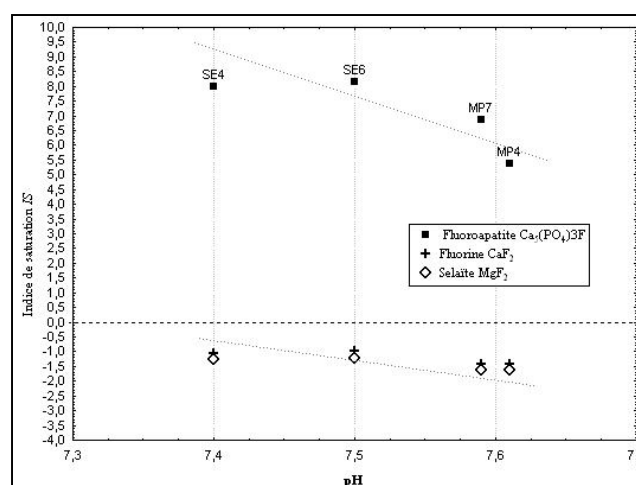


Figure V 25. Evolution de l'indice de saturation des minéraux fluorés en fonction de l'alcalinité des eaux de la nappe du CI

L'approche thermodynamique adoptée a montré que l'augmentation de l'alcalinité de l'eau est en corrélation avec le contact de l'eau et des formations aquifères durant de longues périodes de séjour. Ceci se traduit par une diminution de l'activité chimique du calcium et l'augmentation de l'effet érosif de cette eau, en favorisant l'altération des minéraux argileux, et en entraînant davantage la solubilité des éléments chimiques comme le fluor.

### Exercices corrigés

#### Exercice 01

Sur une colonne de milieux poreux **56 cm**, on expérimente la dispersion d'un traceur.

La courbe de restitution montre que le front de convection arrive à la sortie de la colonne après **82 minutes**. La variance estimée de la concentration en fonction du temps relevée sur la courbe de restitution est égale à  $\sigma_t^2 = 5.5 \text{ min}^2$

- Calculer la dispersivité longitudinale du milieu poreux étudié.

#### Correction 01

$$D_L = \frac{\sigma_t^2 \cdot v}{t^2} = \alpha_L v$$

$D_L$  : Dispersivité longitudinale ;  $\sigma_t^2$  : La variance estimée de la concentration en fonction du temps ; t : temps de restitution ; v : vitesse de la dispersion du traceur ( $v = L/t = 56/82 = 0.68 \text{ cm/min}$ ).

$$D_L = \frac{5.5 (0.68)}{(82)^2} = \frac{3.74}{6724} = 5.56 \cdot 10^{-4} \text{ cm/min}$$

#### Exercice 02

Soit un écoulement entrant sur la face gauche d'un cube de grès de **1 m** de cote avec une **vitesse horizontale de  $10^{-5} \text{ m/s}$** . La porosité du grès est de **10%** et la **diffusion effective du traceur de  $10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$** . Les **concentrations du traceur** sur la face gauche, au centre et à la sortie sur la face droite sont respectivement de **120, 100 et 80 mg/l**.

- Calculer le flux massique dû à la convection et passant par le plan central du cube.
- Calculer le flux massique dû à la seule diffusion passant par ce même plan.

#### Correction 02

- Le flux massique dû à la convection

$$\tau_c = \omega v c$$

Avec :  $\tau_c$ : flux massique dû à la convection ;  $\omega$  : porosité ; c : concentration ( $\text{kg/m}^3$ ) ; v : vitesse (m/s).

$$\tau_c = 0.4 * 10^{-5} \left( 100 * 10^{-6} / 10^{-3} \right) = 10^{-7} \text{ kg/m}^2 \cdot \text{s}$$



- Le flux massique dû à la diffusion

$$\tau_d = D_{diffusion} \cdot concentration = 10^{-10} \left( 100 \cdot 10^{-6} / 10^{-3} \right) = 10^{-11} \text{ kg/m}^2 \text{ s}$$

$$4 \cdot 10^{-12} \text{ kg/m}^2 \text{ s}$$

$D_{diffusion}$  : Diffusion effective du traceur ( $\text{m}^2/\text{s}$ ) ; concentration ( $\text{kg}/\text{m}^3$ )

### Exercice 03 :

A la suite d'un accident, un contaminant pénètre dans un puit abandonné qui capte une nappe dont la vitesse d'écoulement est de 40 cm/j, la dispersivité longitudinale  $\alpha_L = 1\text{m}$  et les dispersivités transversales  $\alpha_y = 0.1\text{m}$  et  $\alpha_x = 0.01\text{m}$ .

- Déterminer les écart-types spatiaux selon les trois dimensions de l'espace après un parcours de 500 m.

### Correction 03

$$D_L = \frac{\sigma_t^2 \cdot v}{t^2} = \alpha_L v$$

$$\alpha_L = \frac{\sigma_t^2}{t^2} \implies \begin{cases} \sigma_L = \sqrt{\alpha_L \cdot t^2} \\ \sigma_x = \sqrt{\alpha_x \cdot t^2} \\ \sigma_y = \sqrt{\alpha_y \cdot t^2} \end{cases}$$

Avec  $t = d/v = 500/0.4 = 1250 \text{ j}$

### Exercice 04 :

Un contaminant est déposé dans une tranchée pénétrant une nappe phréatique semi infinie. Si on suppose le contaminant sans cesse renouvelé, quelle est sa concentration à  $x = 50 \text{ m}$  et à  $70 \text{ m}$  de distance, 3 ans après son stockage.

Avec :  $C_0$  : concentration initiale égal 100 mg/l ;  $v$  : vitesse égal 20 cm/j ;  $R_f$  : facteur de retard égal 3.0 ;  $\alpha_x$  : dispersivités transversales égal 4.3 m

### Correction 04 :

$$\frac{C}{C_0} = \frac{1}{2} \left[ \operatorname{erfc} \left[ \frac{(x - \bar{v}t)}{2\sqrt{D_x t}} \right] \right]$$

Avec,  $\bar{v} = \frac{v}{R_f} = \frac{0.20}{3} = 0.067 \text{ m/j}$

$$D_x = \alpha_x \bar{v} = 4.3(0.067) = 0.29 \text{ m}^2/\text{j}$$

$$\frac{2C}{100} = \operatorname{erfc} \left[ \frac{(50 - 0.067(3 * 365))}{2\sqrt{0.29(3 * 365)}} \right]$$

La même chose pour la distance de 70 m

$$\frac{2C}{100} = \operatorname{erfc} \left[ \frac{(70 - 0.067(3 * 365))}{2\sqrt{0.29(3 * 365)}} \right]$$

**Exercice 05 :**

Dans une zone contaminée, on observe que les chlorures ont migré de 1000 m alors que le cadmium ne s'est déplacé que de 100 m. On suppose que la dissémination de ces deux éléments s'est effectuée en même temps.

- Trouver le coefficient de distribution si la porosité de l'aquifère est de 20% et sa densité 2.65 g/cm<sup>3</sup>.

**Correction 05 :**

$$R_d = 1 + \frac{(1 - P)}{P} \rho_s K_d$$

Avec :  $R_d$  : coefficient de retard ; P : Porosité ;  $\rho_s$  : Densité ;  $K_d$  : le coefficient de distribution (mg/l)

$$\frac{1000}{100} = 1 + \frac{(1 - 0.2)}{0.2} (2.65) K_d$$

**Exercice 06 :**

Un contaminant, de coefficient de distribution 6.6 mg/l, est disséminé dans des eaux souterraines qui s'écoulent à une vitesse de 15 cm/j. La porosité de l'aquifère est de 35% et sa densité 2.65 g/cm<sup>3</sup>.

- Quelle est la vitesse d'écoulement du contaminant ?

**Correction 06 :**

$$R_d = \frac{\text{Vitesse}_{\text{écoulement}}}{\text{Vitesse}_{\text{contaminant}}}$$

$$R_d = 1 + \frac{(1 - 0.35)}{0.35} (2.65) 6.6 = 33.53$$

$$\text{Vitesse}_{\text{contaminant}} = \frac{\text{Vitesse}_{\text{écoulement}}}{R_d} = \frac{15}{33.53} = 0.45 \text{ cm/j}$$

**Exercice 07 :**

Le coefficient de diffusion de Cl<sup>-</sup> dans l'eau est de 2 10<sup>-5</sup> cm<sup>2</sup>/s.

Calculer sa valeur dans un aquifère de nappe dont la porosité est de 25% et la tortuosité 1.25.

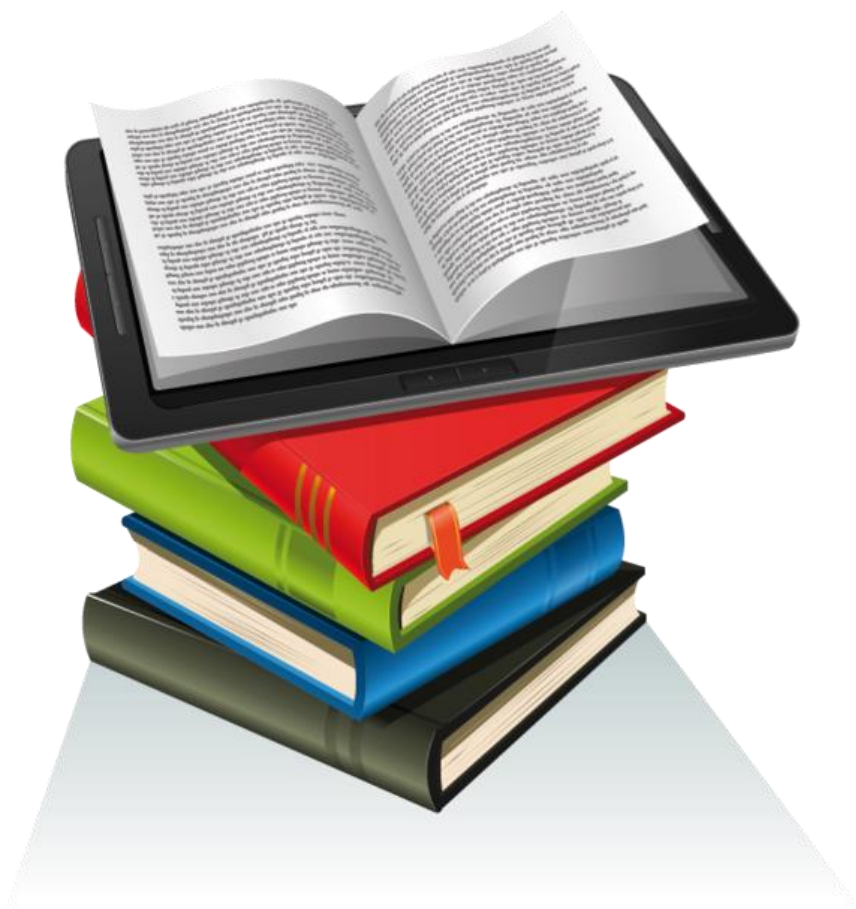
**Correction 07 :**

$$D_m = \frac{\text{Porosité}}{\text{Tortuosité}} D_0$$

Avec :  $D_0$  : coefficient de diffusion.

$$D_m = \frac{0.25}{1.25} 2 \cdot 10^{-5} = 0.4 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$$

## *Références bibliographiques*



## Références

- Andreasen, D.C., Fleck, W.B., 1997. Use of bromide: chloride ratios to differentiate potential sources of chloride in a shallow, unconfined aquifer affected by brackish-water intrusion. *Hydrogeol. J.* 5, 17–26.
- Auroy, M., 2014. Impact de la carbonatation sur les propriétés de transport d'eau des matériaux cimentaires (PhD Thesis). Université Paris-Est.
- Benson, S.M., Cole, D.R., 2008. CO<sub>2</sub> sequestration in deep sedimentary formations. *Elements* 4, 325–331.
- Blavoux, B., 1995. Apports des techniques isotopiques à la connaissance des gisements d'eau minérale. *Houille Blanche* 51–58.
- Blavoux, B., Gourcy, L., Chery, L., 2014. L'utilisation des isotopes pour caractériser l'origine des pollutions dans les eaux souterraines. *Géologues* 9–14.
- Bolin, B., Rodhe, H., 1973. A note on the concepts of age distribution and transit time in natural reservoirs. *Tellus* 25, 58–62.
- Bonneuil, C., Pestre, D., 2015. Le siècle de l'atome en images. *Hist. Sci. Mod.* 3, 167–185.
- Bouasse, H., 1913. Cours de thermodynamique. C. Delagrave.
- Boyer, R., 1967. Position control mechanism for ion-beams in a mass spectrometer; Dispositif d'asservissement en position des faisceaux d'ions dans un spectromètre de masse.
- Brunet, É., Hocquet, T., Leyronas, X., 2019. Cours de Thermodynamique. Université Sci. Sorbonne1302 2019.
- Bureau international des poids et mesures, 1971. Résolution 3 de la 14e CGPM.
- Castelli, S., 2012. Hydrogéochimie des sources associées aux eskers de l'Abitibi, Québec. Université du Québec en Abitibi-Temiscamingue (Canada).
- Cerling, T.E., Solomon, D.K., Quade, J., Bowman, J.R., 1991. On the isotopic composition of carbon in soil carbon dioxide. *Geochim. Cosmochim. Acta* 55, 3403–3405.
- Clapeyron, B.-P.E., 1834. Mémoire sur la puissance motrice de la chaleur. *J. L'École R. Polytech.* 153–190.
- Clark, I.D., Fritz, P., 2013. Environmental isotopes in hydrogeology. CRC press.
- Cleyen, O., 2015. Thermodynamique de l'ingénieur. Lulu. com.
- Cornet, A., 1964. Introduction à l'hydrogéologie saharienne. *Géog Phys Géol Dyn* 6, 5–72.
- Danckwerts, P., 1953. Theory of mixtures and mixing. *Research* 6, 355–361.
- De Heer, J., 1957. The principle of the chatelier and braun. *J. Chem. Educ.* 34, 375.
- de stage de Pierre Mazet, R., 2002. Les eaux souterraines riches en fluor dans le monde.
- Délibrias, G., 1985. Le carbone 14. Méthodes Datation Par Phénom. Nucl. Nat. Appl. Collect. CEA Masson 421–458.
- Dosso, M., 1980. Géochimie des sols salés et des eaux d'irrigation (PhD Thesis). Toulouse.
- Dreybrodt, W., Eisenlohr, L., Madry, B., Ringer, S., 1997. Precipitation kinetics of calcite in the system CaCO<sub>3</sub> + H<sub>2</sub>O + CO<sub>2</sub>: The conversion to CO<sub>2</sub> by the slow process H<sup>++</sup> + HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> → CO<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>O as a rate limiting step. *Geochim. Cosmochim. Acta* 61, 3897–3904.
- El Ouali, A., Sefrioui, S., Mudry, J., Fihri, O.F., Essahlaoui, A., Marah, H., 2011. Apport des isotopes de la molécule d'eau à la détermination de l'altitude de recharge des principales sources du Moyen Atlas calcaire (Maroc)., in: H2Karst-9th Conference on Limestone Hydrogeology. pp. 145–148.
- Elfil, H., Roques, H., 2001. Contribution à l'étude des phénomènes d'entartrage par les eaux géothermales. Partie I: Etude du phénomène sur site et comparaison avec le système calcocarbonique pure. *J. Société Chim. Tunis.* 4.
- Festy, B., Hartemann, P., Ledrans, M., Levallois, P., Payment, P., Tricard, D., 2003. Qualité de l'eau. *Environ. Santé Publique-Fond. Prat.* 333–368.

- Finlayson, A., 1992. The pH range of the mohl titration for chloride ion can be usefully extended to 4-10.5. *J. Chem. Educ.* 69, 559.
- Fleurent, L., 2015. Mécanismes d'enregistrement géochimique liés à des processus cinétiques au moment de la précipitation des travertins (PhD Thesis). Université Paris Saclay (COMUE) ; Université du Québec à Montréal.
- Foulon, V., 2015. Eaux minérales naturelles : quelles spécificités ? *Cah. Nutr. Diététique* 50, S30–S37.
- Friedli, H., Lötscher, H., Oeschger, H., Siegenthaler, U., Stauffer, B., 1986. Ice core record of the  $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$  ratio of atmospheric  $\text{CO}_2$  in the past two centuries. *Nature* 324, 237–238.
- Gaid, K., 2022. Traitement de l'eau potable 5: Équilibre calco-carbonique et désinfection. ISTE Group.
- Ganaras, K., Dumon, A., 2003. La construction du concept d'équilibre chimique. *L'actualité Chim.* 38.
- Gastaldi, O., 2007. Problems bound to the tritium in materials for the nuclear-some illustrations ; Problematiques liees au tritium dans les materiaux dans le domaine nucleaire-quelques illustrations.
- Gebrehiwet, T.A., Redden, G.D., Fujita, Y., Beig, M.S., Smith, R.W., 2012. The Effect of the  $\text{CO}_2$ -to  $\text{Ca}^{2+}$  Ion activity ratio on calcite precipitation kinetics and  $\text{Sr}^{2+}$  partitioning. *Geochem. Trans.* 13, 1–11.
- Girault, H.H., 2007. Electrochimie physique et analytique. PPUR presses polytechniques.
- Gonfiantini, R., Sauzay, G., Payne, B., Conrad, G., Fontes, J.C., 1974. Isotopic study of the Continental Intercalaire aquifer and its relationship with other aquifers of the northern Sahara; Etude isotopique de la nappe du Continental Intercalaire et de ses relations avec les autres nappes du Sahara septentrional.
- Gouaïdia, L., 2008. Influence de la lithologie et des conditions climatiques sur la variation des paramètres physico-chimiques des eaux d'une nappe en zone semi-aride, cas de la nappe de meskiana nord est algerien (PhD Thesis). Annaba.
- Grégoire, R., 1938. Noyaux stables et radioactifs. *J. Phys. Radium* 9, 419–427.
- Guendouz, A., Moulla, A., Edmunds, W., Zouari, K., Shand, P., Mamou, A., 2003. Hydrogeochemical and isotopic evolution of water in the Complexe Terminal aquifer in the Algerian Sahara. *Hydrogeol. J.* 11, 483–495.
- Hadia, S., n.d. Surveillance intelligente de la turbidité dans l'usine d'eau d'EL-Kantara.
- Hadj-Said, S., Djabri, L., Hani, A., Mania, J., 2003. Origine de la salinité des eaux de la nappe de Guerbes (nord-est Algérien).
- Hendy, C., Wilson, A., 1968. Palaeoclimatic data from speleothems. *Nature* 219, 48–51.
- Hoffmann, F., Pellegrin, J.-C., 1995. Méthodologies hydrochimiques. *Trav. Lab. Géographie Phys. Appliquée* 14, 13–79.
- Hsissou, Y., Chauve, P., Mania, J., Mangin, A., Bakalowicz, M., Gaiz, A., 1996. Caractérisation des eaux de l'aquifère turonien du bassin du Tadla (Maroc) par le rapport des concentrations molaires  $\text{Sr}^{2+}$   $\text{Ca}^{2+}$ . *J. Hydrol.* 183, 445–451.
- Hsissou, Y., Mudry, J., Mania, J., Bouchaou, L., Chauve, P., 1999. Utilisation du rapport  $\text{Br}/\text{Cl}$  pour déterminer l'origine de la salinité des eaux souterraines : exemple de la plaine du Souss (Maroc). *Comptes Rendus Académie Sci.-Ser. IIA-Earth Planet. Sci.* 328, 381–386.
- International chemistry standards organization, 1919. Advancing Chemistry Worldwide.
- Joerin, C., 2000. Étude des processus hydrologiques par l'application du traçage environnemental. EPFL.
- Khalili, K., Yahiaoui, I., Dahou, M.E.A., 2021. Evaluation de la qualité physico-chimique et microbiologique de l'eau de Seguia de Timliha-Adrar (PhD Thesis). Université Ahmed Draia-Adrar.

- Khammar, C., 1981. Contribution à l'étude hydrogéologique de la vallée de l'Oued Kebir Ouest: Wilaya de Skikda (Algérie) (PhD Thesis). Université Scientifique et Médicale de Grenoble.
- Khopkar, S.M., 1998. Basic concepts of analytical chemistry. New Age International.
- Kilian, C., 1931. Des principaux complexes continentaux du Sahara. Comptes Rendus Somm. Séances Société Géologique Fr. 9, 109–111.
- Kisfaludi, G., 1964. La spectrométrie d'émission de flamme. Rev. Métallurgie 61, 999–1000.
- Kump, L.R., Arthur, M.A., 1999. Interpreting carbon-isotope excursions: carbonates and organic matter. Chem. Geol. 161, 181–198.
- Kusakabe, M., Wada, H., Matsuo, S., Horibe, Y., 1970. Oxygen and hydrogen isotope ratios of monthly collected waters from Nasudake volcanic area, Japan. J. Geophys. Res. 75, 5941–5951.
- Laborde, J.-P., 2000. Eléments d'hydrologie de surface. Univ. Nice-Sophia Antipolis Fr. 204p.
- Le Coustumer, S.-M., 2008. Colmatage et rétention des éléments traces métalliques dans les systèmes d'infiltration des eaux pluviales (PhD Thesis). Lyon, INSA.
- Letcher, T., 2007. Thermodynamics, solubility and environmental issues. Elsevier.
- Lévêque, P., 1969. Emploi des traceurs radioactifs naturels et artificiels en hydrologie souterraine. Houille Blanche 833–848.
- Lopez, B., 2009. Les processus de transfert d'eau et de dioxyde de carbone dans l'épikarst : aide à la conservation des grottes ornées par le développement de nouvelles méthodologies pour l'étude de l'environnement des cavités (PhD Thesis). Bordeaux 1.
- MacInnis, I.N., Brantley, S.L., 1992. The role of dislocations and surface morphology in calcite dissolution. Geochim. Cosmochim. Acta 56, 1113–1126.
- Marjolet, G., Salado, J., 1978. Le système karstique de la source du Lez (Hérault). Méditerranée 32, 71–83.
- Marjoua, A., 1995. Approche géochimique et modélisation hydrodynamique de l'aquifère de la Chaouia Côtière ; Origine de la salinisation des eaux, Université PM Curie, Paris VI, France (PhD Thesis). Thèse de 3ème cycle.
- Mathé, S., 2018. Chimie des solutions. Dunod.
- Merlivat, L., 1978. Molecular diffusivities of H<sub>2</sub><sup>16</sup>O, HD<sup>16</sup>O, and H<sub>2</sub><sup>18</sup>O in gases. J. Chem. Phys. 69, 2864–2871.
- Merlivat, L., Nief, G., 1967. Fractionnement isotopique lors des changements d'état solide-vapeur et liquide-vapeur de l'eau à des températures inférieures à 0° C. Tellus 19, 122–127.
- Miseur, L., 2023. Masse atomique relative.
- Mook, W.G., 2000. Environmental isotopes in the hydrological cycle: principles and applications.
- Moreau Le Golvan, Y., 1997. Traçage isotopique naturel des transferts hydriques dans un milieu argileux de très faible porosité : les argilites de Tournemire (France) (PhD Thesis). Paris 11.
- Morse, J.W., Mackenzie, F.T., 1990. Geochemistry of sedimentary carbonates. Elsevier.
- Muller, P., 1994. Glossary of terms used in physical organic chemistry (IUPAC Recommendations 1994). Pure Appl. Chem. 66, 1077–1184. <https://doi.org/doi:10.1351/pac199466051077>
- Münnich, K.O., 1957. Heidelberg natural radiocarbon measurements I. Science 126, 194–199.
- Nisbet, M., Verneaux, J., 1970. Composantes chimiques des eaux courantes. Discussion et proposition de classes en tant que bases d'interprétation des analyses chimiques, in : Annales de Limnologie-International Journal of Limnology. EDP Sciences, pp. 161–190.



- Olive, P., 1996. Introduction à la géochimie des eaux continentales. Editura Didactică și Pedagogică.
- Oster, J., Sposito, G., 1980. The Gapon coefficient and the exchangeable sodium percentage-sodium adsorption ratio relation. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 44, 258–260.
- Otmane, A., Gherissi, R., Baba-Hamed, K., Bouanani, A., 2023. Qualitative evaluation of groundwater in terms of its suitability for drinking and irrigation. The case study of Sidi-Bel-Abbes alluvial aquifer (NW Algeria). *Acque Sotter. -Ital. J. Groundw.* 12, 63–74.
- Ould Baba Sy, M., 2005. Recharge et paléorecharge du système aquifère du Sahara Septentrional. *Fac. Sci. Tunis Département Geol.* 271.
- Paolieri, M., 2017. Ferdinand Münz: EDTA and 40 years of inventions. *Bull Hist Chem* 42, 133–140.
- Paris, G., 2009. Réponses du système Terre aux perturbations géologiques du cycle du carbone. Isotopes du carbone, modélisation et apport des isotopes du bord. (PhD Thesis). Institut de physique du globe de paris-IPGP.
- Parkhurst, D.L., Appelo, C., 1999. User's guide to PHREEQC (Version 2) (Equations on which the program is based). *Water-Resour. Investig. Rep.* 99, 4259.
- Peters, N.E., Coudrain-Ribstein, A., 1997. Hydrochemistry. Iahs Press.
- Porowski, A., 2014. Isotope hydrogeology. *Handb. Eng. Hydrol.* 1, 345–378.
- Potier, A., 1956. Étude des propriétés thermodynamiques des systèmes. Acide nitrique-Eau et peroxyde d'azote. Acide nitrique, in: *Annales de La Faculté Des Sciences de Toulouse: Mathématiques.* pp. 1–98.
- Raoult, Y., Boulègue, J., Lauerjat, J., Olive, P., 1997. Contribution de la géochimie à la compréhension de l'hydrodynamisme de l'aquifère de l'Albien dans le Bassin de Paris. *Comptes Rendus Académie Sci.-Ser. IIA-Earth Planet. Sci.* 325, 419–425.
- Reddy, M.M., Plummer, L.N., Busenberg, E., 1981. Crystal growth of calcite from calcium bicarbonate solutions at constant PCO<sub>2</sub> and 25 C: a test of a calcite dissolution model. *Geochim. Cosmochim. Acta* 45, 1281–1289.
- Rougier, L., 1918. Réflexions sur la Thermodynamique à propos d'un livre récent. *Rev. Philos. Fr. L'Étranger* 86, 435–478.
- Saleh, A., Al-Ruwaih, F., Shehata, M., 1999. Hydrogeochemical processes operating within the main aquifers of Kuwait. *J. Arid Environ.* 42, 195–209.
- Sastre de Vicente, M.E., 2004. The concept of ionic strength eighty years after its introduction in chemistry. *J. Chem. Educ.* 81, 750.
- Schlumberger, C., 1920. Etude sur la prospection électrique du sous-sol. Gauthier-Villars.
- Schoeller, H., 1948. Les modifications de la composition chimique de l'eau dans une nappe. *Assem. Générale D'OSLO L'union Géod. Géophysique Int.*
- Schoeller, H., 1934. Les échanges de bases dans les eaux souterraines ; trois exemples en Tunisie. *Bull Soc Geol Fr* 4, 389–420.
- Sigg, L., Behra, P., Stumm, W., 2001. Chimie des milieux aquatiques. Dunod Paris.
- Soustelle, M., 2016. Equilibres ioniques et électrochimiques. ISTE Group.
- Strub, M.-P., 2010. Variabilité de l'échantillonnage d'un milieu aquatique. *Rapp. Sci. INERIS* 2009, 20–23.
- Therond, R., Barbier, R., 1973. Recherche sur l'étanchéité des lacs de barrage en pays karstique. Eyrolles Paris.
- Thollet, F., Bonazzi, C., Le Coz, J., Bonnefoy, A., 2021. Solution NaCl : Un logiciel pour rendre plus accessible les jaugeages par dilution au sel.
- Thomas, P.-F., 2006. Précis de Physique-chimie : cours et exercices. Editions Bréal.
- Tigrine, C.D.A., Boutiba, M., 2023. Salinization risk assessment of irrigated soils in the Souf Valley (South-East Algeria) using chemical analysis, multivariate statistics, and GIS. *Arab. J. Geosci.* 16, 438.



- Tse, C., Bishnoi, P., 1994. Prediction of carbon dioxide gas hydrate formation conditions in aqueous electrolyte solutions. *Can. J. Chem. Eng.* 72, 119–124.
- Unterweger, M., Coursey, B., Schima, F., Mann, W., 1980. Preparation and calibration of the 1978 National Bureau of Standards tritiated-water standards. *Int. J. Appl. Radiat. Isot.* 31, 611–614.
- Vengosh, A., 2005. Salinization and saline. *Environ. Geochem.* 333.
- Vidal, J., 1973. *Thermodynamique*. Editions OPHRYS.
- Villeneuve, V., Légaré, S., Painchaud, J., Vincent, W., 2006. Dynamique et modélisation de l'oxygène dissous en rivière. *Rev. Sci. Eau* 19, 259–274.
- Waage, P., Gulberg, C.M., 1986. Studies concerning affinity. *J. Chem. Educ.* 63, 1044.
- Wahl, M.H., Urey, H.C., 1935. The vapor pressures of the isotopic forms of water. *J. Chem. Phys.* 3, 411–414.
- William, H., 1803. Experiments on the quantity of gases absorbed by water, at different temperatures, and under different pressures. *Philos. Transactions R. Soc. Lond.* 29–274.
- Zeebe, R.E., 2011. On the molecular diffusion coefficients of dissolved CO<sub>2</sub>, HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>, and CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> and their dependence on isotopic mass. *Geochim. Cosmochim. Acta* 75, 2483–2498.
- Zeebe, R.E., 1999. An explanation of the effect of seawater carbonate concentration on foraminiferal oxygen isotopes. *Geochim. Cosmochim. Acta* 63, 2001–2007.
- Zhang, J., Quay, P., Wilbur, D., 1995. Carbon isotope fractionation during gas-water exchange and dissolution of CO<sub>2</sub>. *Geochim. Cosmochim. Acta* 59, 107–114.
- Zuddas, P., Mucci, A., 1998. Kinetics of calcite precipitation from seawater: II. The influence of the ionic strength. *Geochim. Cosmochim. Acta* 62, 757–766.

*Les Annexes*



**Annexe I : Appréciation de la qualité des eaux**

Afin, d'apprécier la qualité des eaux potables, une grille a été établie par le Décret exécutif n° 11-125 du 17 Rabie Ethani 1432 correspondant au 22 mars 2011 (*Journal officiel, mars 2011*). Cette grille est un outil national ayant pour objectif de normaliser et d'unifier l'appréciation de la qualité de l'eau (Tableaux 01 et 02).

Tableau 01. Paramètres retenus dans la grille générale de la qualité de l'eau (2011)

Paramètres chimiques					
Paramètres	Unités	Valeurs limités	Paramètres	Unités	Valeurs limités
Aluminium	mg/l	0.2	Mercure	µg/l	6
Ammonium	mg/l	0.5	Nickel	µg/l	70
Baryum	mg/l	0.7	Plomb	µg/l	10
Bore	mg/l	1	Sélénium	µg/l	10
Fer total	mg/l	0.3	Zinc	mg/l	5
Fluorures	mg/l	1.5	Hydrocarbures	µg/l	0.2
Manganèse	µg/l	50	Phénols	µg/l	0.5
Nitrates	mg/l	50	Benzène	µg/l	10
Nitrites	mg/l	0.2	Toluène	µg/l	700
Oxydabilité	mg/l O <sub>2</sub>	5	Ethylbenzène	µg/l	300
Phosphore	mg/l	5	Xylènes	µg/l	500
Acrylamide	µg/l	0.5	Styrène	µg/l	100
Antimoine	µg/l	20	Epychlorehydrine	µg/l	0.4
Argent	µg/l	100	Microcystine LR	µg/l	0.1
Arsenic	µg/l	10	Pesticides (Totaux)	µg/l	0.5
Cadmium	µg/l	3	Bromates	µg/l	10
Chrome total	µg/l	50	Chlore	mg/l	5
Cuivre	mg/l	2	Chlorite	mg/l	0.07
Cyanure	µg/l	70	<b>Paramètres radionucléides</b>		
<b>Paramètres microbiologiques</b>			Particules alpha	<b>Picocurie/l</b>	15
Escherichia Coli	n/100ml	0	Particules bêta	<b>Millirems/an</b>	4
Entérocoques	n/100ml	0	Tritium	<b>Bequerel/l</b>	100
Bactéries sulfitoréductices y compris les spores	n/20ml	0	Uranium	µg/l	15
			Dose totale indicative (DTI)	<b>(mSv/an)</b>	0.1

Tableau 02. Paramètres avec valeurs indicatives d'après le journal officiel (Mars, 2011)

Groupe de paramètres	Paramètres	Unités	Valeurs indicatives
Paramètres organoleptiques	Couleur	mg/l Platine	15
	Turbidité	NTU	5
	Odeur à 12°C	Taux dilution	4
	Saveur à 25°C	Taux dilution	4
Paramètres physico-chimiques en relation avec la structure naturelle des eaux	Alcalinité	mg/l en CaCO <sub>3</sub>	500
	Calcium	mg/l en CaCO <sub>3</sub>	200
	Chlorures	mg/l	500
	Concentration en ions hydrogène	Unité Ph	6.5 < Ph < 9
	Conductivité à 20°C	µS/cm	2800
	Dureté	mg/l en CaCO <sub>3</sub>	200
	Potassium	mg/l	12
	Résidu sec	mg/l	1500
	Sodium	mg/l	200
	Sulfates	mg/l	400
Température	°C	25	

**Annexe II :** Evaluation qualitative des eaux souterraines en terme de l'aptitude de potabilité et l'irrigation.

## Qualitative evaluation of groundwater in terms of its suitability for drinking and irrigation. The case study of Sidi-Bel-Abbes alluvial aquifer (NW Algeria)

### Valutazione qualitativa delle acque sotterranee in termini di idoneità alla potabilità e all'irrigazione. Il caso di studio dell'acquifero alluvionale di Sidi-Bel-Abbes (NO Algeria)

Abdelkader OTMANE <sup>a,b</sup> ✉, Radia GHERISSI <sup>b,c</sup>, Kamila BABA-HAMED<sup>b</sup>, Abderrazak BOUANANI<sup>b</sup>

<sup>a</sup> Ibn Khaldoun Tiarret University. Faculty of Natural Sciences and Life. Karman, BP14000, Tiarret, Algeria -Email ✉ : [otmanekadeur@outlook.fr](mailto:otmanekadeur@outlook.fr)

<sup>b</sup> Laboratory 25: Water and Soil Resources, Science and Technology Faculty, University of Tlemcen, Chetouane, BP 230, 13000 Algeria - email: [kambababamed@yahoo.fr](mailto:kambababamed@yahoo.fr); [a\\_bouanamidz@yahoo.fr](mailto:a_bouanamidz@yahoo.fr)

<sup>c</sup> University centre of Maghnia, Science and Technology Faculty, Maghnia, BP 13300, Tlemcen, Algeria - email: [hydro\\_rad@yahoo.fr](mailto:hydro_rad@yahoo.fr);

#### ARTICLE INFO

Ricevuto/Received: 11 April 2023

Accettato/Accepted: 28 July 2023

Publicato online/Published online:

30 September 2023

Handling Editor:

Chiara Sbarbati

#### Citation:

Otmene A., Gherissi, R., Baba-Hamed, K., Bouanani, A. (2023). Qualitative evaluation of groundwater in terms of its suitability for drinking and irrigation. The case study of Sidi-Bel-Abbes alluvial aquifer (NW Algeria). *Acque Sotterranee - Italian Journal of Groundwater*, 12(3), 63- 74  
<https://doi.org/10.7343/as-2023-669>

#### Correspondence to:

Abdelkader Otmene ✉ :  
[otmanekadeur@outlook.fr](mailto:otmanekadeur@outlook.fr)

**Keywords:** Algeria, Sidi-Bel-Abbes, groundwater, spatial evolution, salinity, potability, irrigation.

**Parole chiave:** Algeria, Sidi-Bel-Abbes, acque sotterranee, evoluzione spaziale, salinità, potabilità, irrigazione.

Copyright: © 2023 by the authors. License Associazione Acque Sotterranee. This is an open access article under the CC BY-NC-ND license: <http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/>

#### Riassunto

La provincia di Sidi-Bel-Abbes è una regione semi-arida situata nell'Algeria nord-occidentale, principalmente utilizzata per attività agricole. Le sue risorse idriche sotterranee sono caratterizzate da un'elevata salinità che varia da una zona all'altra. Questo lavoro mira a migliorare la conoscenza di queste acque, attraverso la classificazione idrochimica, per definire le facies chimiche e per monitorare la loro evoluzione spaziale. Inoltre, la qualità di queste acque sotterranee è valutata per quanto riguarda la loro idoneità alla potabilità e all'irrigazione. I risultati ottenuti hanno mostrato che le acque sotterranee di Sidi-Bel-Abbes sono dominate dai cloruri, in particolare le facies cloruro calcica e sodica. Infatti, la distribuzione spaziale delle diverse facies chimiche conferma il contributo delle unità idrogeologiche adiacenti e l'interazione delle acque sotterranee con l'uadi Mekerra.

In termini di idoneità alla potabilità, la concentrazione degli elementi chimici nella maggior parte dei campioni supera la concentrazione massima consentita dalla legislazione algerina, in particolare per i nitrati, i cloruri, il sodio ed il calcio.

L'interpretazione del diagramma di Riverside e Wilcox ha rivelato che le acque alluvionali di Sidi-Bel-Abbes sono generalmente caratterizzate da un'elevata salinità con un rischio per l'alcalinità medio-basso. Quindi, la qualità di quest'acqua è medio-bassa, sfruttabile per l'irrigazione, ma sotto determinate condizioni. Inoltre, le acque sotterranee non sono utilizzabili per alcune piante sensibili a causa del loro alto contenuto di ione cloruro (Cl). Inoltre, i risultati ottenuti indicano che l'uso di queste acque in irrigazione presenta bassi rischi per quanto concerne il sodio, il cui contenuto quindi non è in grado di modificare la struttura dei suoli nella piana di Sidi-Bel-Abbes o di ridurne la permeabilità.

#### Abstract

*Sidi-Bel-Abbes province is a semi-arid area mainly used for agricultural activity in northwestern Algeria. Its groundwater resources are characterized by high salinity varying from one area to another. This work aims at improving our understanding of these waters, through hydrochemical classification, to define their chemical facies and monitor their spatial evolution. In addition, this groundwater's quality is assessed regarding their suitability for drinking and irrigation.*

*The obtained results showed that the groundwater of the Sidi-Bel-Abbes area is dominated by chlorides, particularly the chloride calcium and sodium facies. Indeed, the spatial distribution of the different chemical facies confirmed the contribution of adjacent hydrogeological units and the interaction between the groundwater and the Mekerra Wadi.*

*In terms of suitability for drinking, the maximum chemical element concentration accepted by the Algerian legislation is exceeded in most samples, especially for nitrates, chlorides, sodium and calcium.*

*The interpretation of Riverside and Wilcox diagram revealed that the alluvial groundwater of Sidi-Bel-Abbes is generally characterized by a high salinity with a low to medium alkalinity danger. Therefore, the quality of this water is medium to poor, suitable for irrigation, but under certain conditions. Also, the groundwater is unsuitable for sensitive plants because of its high chloride (Cl) ion content. Moreover, the results obtained indicate that the use of these waters in irrigation presents low sodium risks, and therefore are not likely to modify the structure of the soils in the Sidi-Bel-Abbes plain or reduce their permeability.*

## Introduction

The increasing global demand for water combined with unsustainable development in some regions of the world have significantly heightened the anthropogenic risk on water resources and placed almost one-third of the world's population at risk of water shortage (Gain & Giupponi, 2015; Vörösmarty et al., 2010). Indeed, according to future projections, at least 40% of the world's population will face serious challenges in securing clean water for drinking and agriculture (Gleick, 2003).

In semi-arid regions, the main factor constraining the exploitation of groundwater resources is their chemical quality as opposed to the available volume. The groundwater quality is deteriorating due to the intensive use of chemical fertilizers in agriculture, and particularly the uncontrolled exploitation of these resources (Gouaidia, 2008).

This quality degradation can cause the resource to be unsuitable for human consumption, industrial use, and affect agriculture if the mineralization levels exceed the crop plants salt tolerance (Kloppmann et al., 2011). According to Doneen (1962), the suitability of a water for irrigation does not depend on total salinity but on the salinity of highly soluble salts. Indeed, some plants developed adaptive and resilient mechanisms to some extent, yet salinity is reported to be one of the most controlling factors in crop productivity (Ashraf, 2004; Hedin, 1961; Shannon 1997).

According to Ghassemi et al. (1995) and Savoye (1998), water salinity is referred to as the concentration of salts and minerals. Furthermore, aquifer salinization can be defined as the process by which groundwater salinity increases resulting in the deterioration of its quality (Custodio, 2017; Velázquez, 2019).

Thus, salinization can result from: overexploitation of aquifers by pumping (saline intrusions into coastal aquifers or vertical exchanges, upwelling of deep saline waters), intensive agriculture, soil characteristics, and particularly the water quality used in irrigation (Kloppmann et al., 2011). Indeed, salinity is highly dependent on the host aquifer material of the water used in irrigation (Eriksson, 1977).

According to Gassemi et al. (1995), the estimated loss due to salinization is about US\$12 billion per year; a figure that is likely to increase in the coming years as salinization steadily gains ground.

In Algeria, more than 20% of irrigated soils are affected by salinity (Bekkoussa et al., 2013; Bouhlassa et al., 2008; Douaoui & Hartani, 2007; Gouaidia et al., 2013; Megherfi, 2014; Rouabhia & Djabri, 2010). The plain of Sidi-Bel-Abbes is no exception to this type of risk, particularly with drought periods persisting for more than three decades, forcing farmers to use groundwater for irrigation (Bouanani et al., 2013; El Mahi et al., 2004; Ghenim & Megnounif, 2013; Meddi et al., 2009; Nouaceur et al., 2013; Otmane et al., 2018; 2021; Radia et al., 2021)

This study focuses on identifying the quality of groundwater in the Sidi-Bel-Abbes plain to supply potable and irrigation water. In addition, the main objective is to

determine the origin and spatial evolution of this salinity to develop sustainable strategies against the risk of expanding the agricultural land degradation due to salinization.

## Materials and methods

### Presentation of the study area

Sidi-Bel-Abbes province hosts one of the most fertile plains in Algeria. It is characterized by an average altitude varying from 400 to 700m. It includes: Sidi-Bel-Abbes plain in the center; Belarbi plain in the East; Boukhanefis-Tabia plain in the South; Hassi-Zahana plain with undulating topography in the South West.

Sidi-Bel-Abbes plain, is an elongated depression, oriented WSW-ENE with an area of 1180.5 km<sup>2</sup>, located between northern latitudes 34°86' and 35°22' and western longitudes 0°94' and 0°32'. It is part of the downstream Mekerra sub-watershed (Otmane et al., 2019; 2021). Geographically, the study area is limited by Tessala Mountains to the north, the Tabular Massif of Tlemcen and Saida to the south, Oued Isser basin to the west and Beni Chougrane and Bouhanifia Mountains to the east (Fig. 1). The Mekerra Wadi runs through the plain of Sidi-Bel-Abbes from the south to the north for about 50 km.

The study area includes a set of plains with heterogeneous topography. It features gently undulating landforms in the central and southwestern parts of the plain, where a few hills occur with an average altitude ranging between 500 and 800 m. The high altitudes are located to the south of the plain, exceeding 1000 m on the summits of the Tlemcen-Saida Mountains (Fig. 1b). The hydrographic network is relatively new, poorly developed, and currently being formed (Fig. 1a).

Geologically, the plain of Sidi-Bel-Abbes is a vast basin with an impermeable clayey-marl bedrock of Miocene or lower Pliocene age, covered by detrital quaternary formations, essentially conglomerate, sand and sandstone deposits alternating with silts, originating from the disaggregation of the surrounding reliefs (Sourisseau, 1972). Hydrogeologically, the area is defined by four different entities: the Jurassic-Cretaceous limestones in the South; the Plio-Quaternary alluvial in the center; the Pliocene sandstones of the Ténira forest in the East; the Eocene limestones of Sidi-Ali-Boussidi in the North (Fig. 1a).

In terms of climate, the study area is characterized by a semi-arid climate, with an annual rainfall not exceeding 500mm. Hence, two different areas can be identified: a rainy, cold and relatively low amplitude mountain climate and a dry, relatively hot and high temperature range lowland climate (Khaldi, 2005).

The pedological map is based on 138 pedological profiles and physico-chemical analyses that are reasonably representative (Fig. 2). The profiles selected are based on homogeneous zones determined by an information overlay (slope, geology, altitude) (Faraoun & Benabdeli, 2010). The most common soil type in the plain is brown limestone.



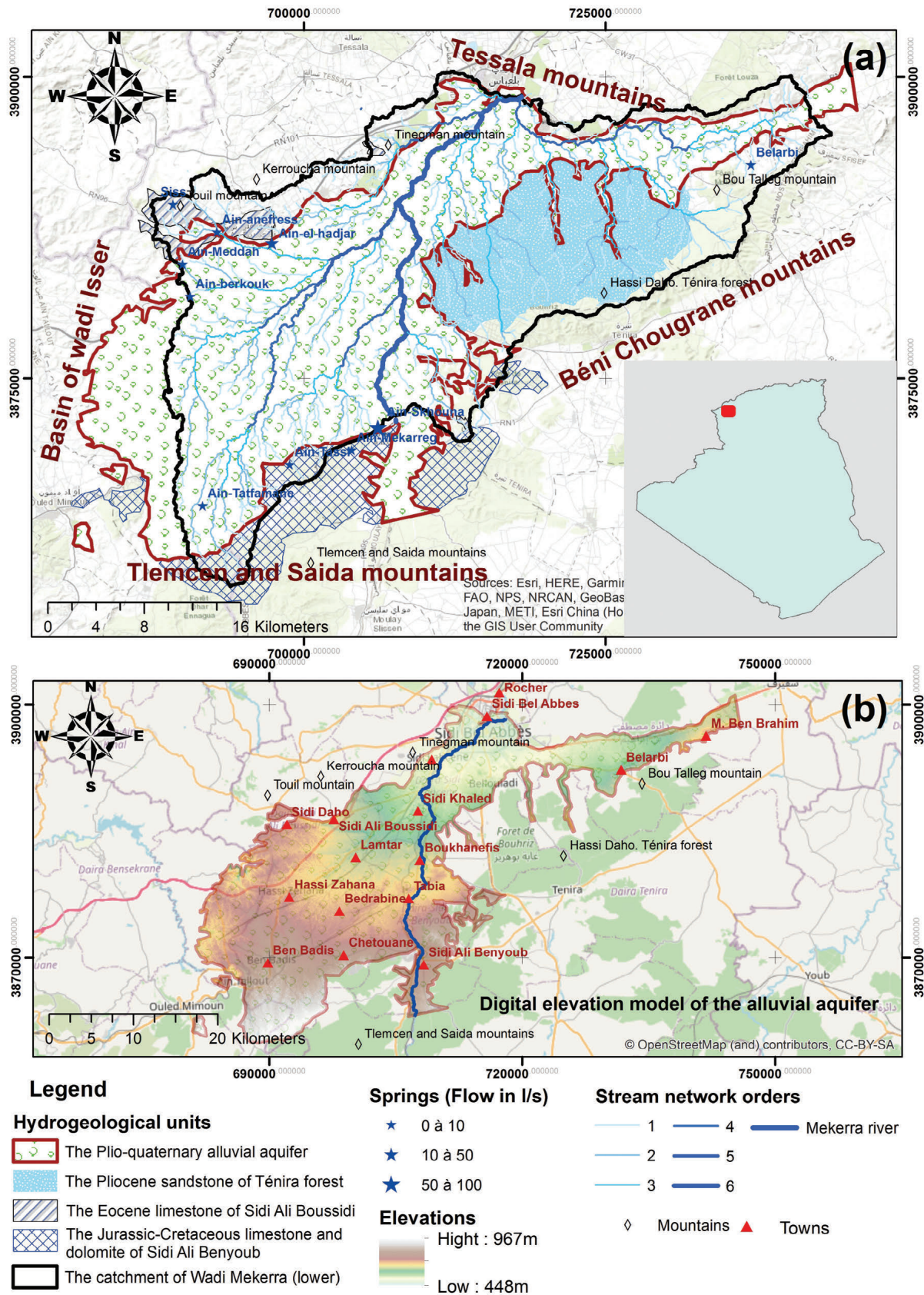


Fig. 1 - Geographical location of Sidi-Bel-Abbes plain (a). Digital elevation model (b).

Fig. 1 - Posizione geografica della piana di Sidi-Bel-Abbes (a). Modello di elevazione digitale del terreno (b).



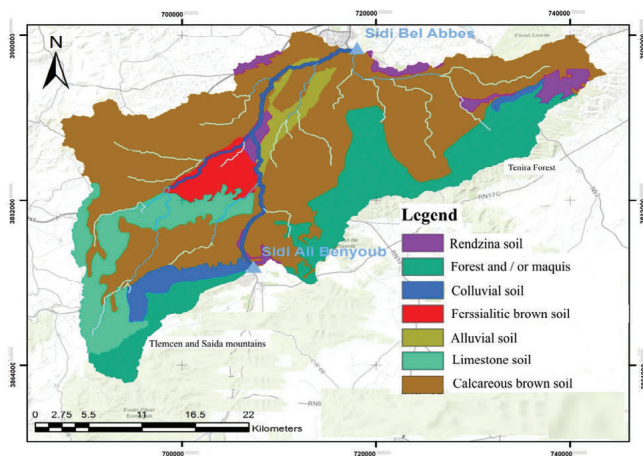


Fig. 2 - Soil types of Sidi-Bel-Abbes Plain.

Fig. 2 - Tipi di suolo della Piana di Sidi-Bel-Abbes.

**Methodology**

The methodology adopted in this study consists in firstly to determine the physico-chemical characteristics of the water, and to identify the various chemical facies. Then, using a GIS, we proceeded with geostatistical interpolation technique known as ordinary kriging to map the spatial evolution of each chemical element, and consequently to highlight the chemical interactions that may exist between the groundwater and its environment.

Indeed, the interpolation method adopted is considered to be a useful technique for the monitoring, evaluation and management of groundwater resources (Arslan, 2012).

To illustrate the intensity of agricultural activity, it is very useful to draw up a land use map. This was produced, from Landsat 8 spatial data collected on March 14, 2022, in ENVI 5 software. Based on the requirements of this study, two visible channels were used: band 2 (blue) and band 3 (green) with spectral ranges of 0.452-0.512 μm and 0.525-0.600 μm, respectively, as well as infrared band 5 (0.851-0.879 μm) (Bannari et al., 2004).

The thematic maps were produced in a GIS environment after positioning the sampling points. The corresponding data was reclassified and processed to create iso-contour maps.

The Base Exchange Index (b.e.i) or Chloro-Alkaline Imbalance Index, established by Schoeller (1934), describes the interactions between groundwater and the rock formation. It is expressed by the following formula:

$$b.e.i = \frac{rCl^- - r(Na^+ + K^+)}{rCl^-}$$

Where Cl<sup>-</sup>, Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup> are given in meq/L.

According to Schoeller:

- If b.e.i > 0 the Na<sup>+</sup> and K<sup>+</sup> ions from the water are replaced by Ca<sup>2+</sup> and Mg<sup>2+</sup> from the rock formation;
- If b.e.i < 0 the Ca<sup>2+</sup> and Mg<sup>2+</sup> ions are replaced by the Na<sup>+</sup> and K<sup>+</sup> from the formation;
- If b.e.i = 0 there is no ionic exchange between the rock and the groundwater (equilibrium state).

The risk of permeability decrease is one of the main irrigation parameters and is determined by the Sodium Absorption Ratio (S.A.R.). This is defined by the following formula (Oster & Sposito, 1980):

$$SAR = \frac{rNa^+}{\sqrt{\frac{rCa^{2+} + rMg^{2+}}{2}}}$$

The concentrations are given in meq/L

- SAR<10: the used water presents a minor risk of soil alkalization;
- 10<SAR<18: the used water presents a moderate risk of alkalization;
- 18<SAR<26: the used water can cause alkalization;
- SAR>26: the used water presents a very high risk of alkalization.

Finally, to properly understand the groundwater salinity phenomenon in the studied area, it is interesting to determine the spatial evolution of the aquifer's thickness. Therefore, the geo-electric profiles from the CGG campaign of 1970 (Compagnie Générale de Géophysique) were used to extract the bedrock's depth. Subsequently, the aquifer thickness map was produced using a Digital Elevation Model ASTER (Advanced Spaceborne Thermal Emission and Reflection Radiometer) in a GIS environment.

**Sampling technique and method of analysis**

The samples were taken after a long sufficient pumping for the water contained in the casing to exchange. Next, in order to reduce the risks associated with sample contamination, we followed the ISO 5667 standard with regard to sampling techniques, sample storage and the different types of recipients used.

In addition, we have taken into account the conservation of the samples when they are sent to the lab (keep the samples in a cool box at a temperature of 4 to 10 degrees Celsius).

The analytical methods used to determine the major chemical elements are summarized in Table 1.

Tab. 1 - Methods and instruments used in the lab.

Tab. 1 - Metodologie e strumentazioni utilizzate in laboratorio.

	Elements	Methods	Standard
Anions	Calcium	EDTA titrimetric method	ISO 6058:1984
	Magnesium	EDTA titrimetric method	ISO 6059:1984
	Sodium	Emission spectrometric method	ISO 9964-3:1993
	Potassium	Emission spectrometric method	ISO 9964-3:1993
Cations	Sulfate	Method by continuous flow analysis (CFA)	ISO 22743:2006
	Bicarbonate	Total soluble alkalinity-Titrimetric method	ISO 740:1976
	Chloride	Mohr's method	ISO 9297:1989(fr)
	Nitrate	Spectrometry with sulfosalicylic acid	ISO 7890-3:1988

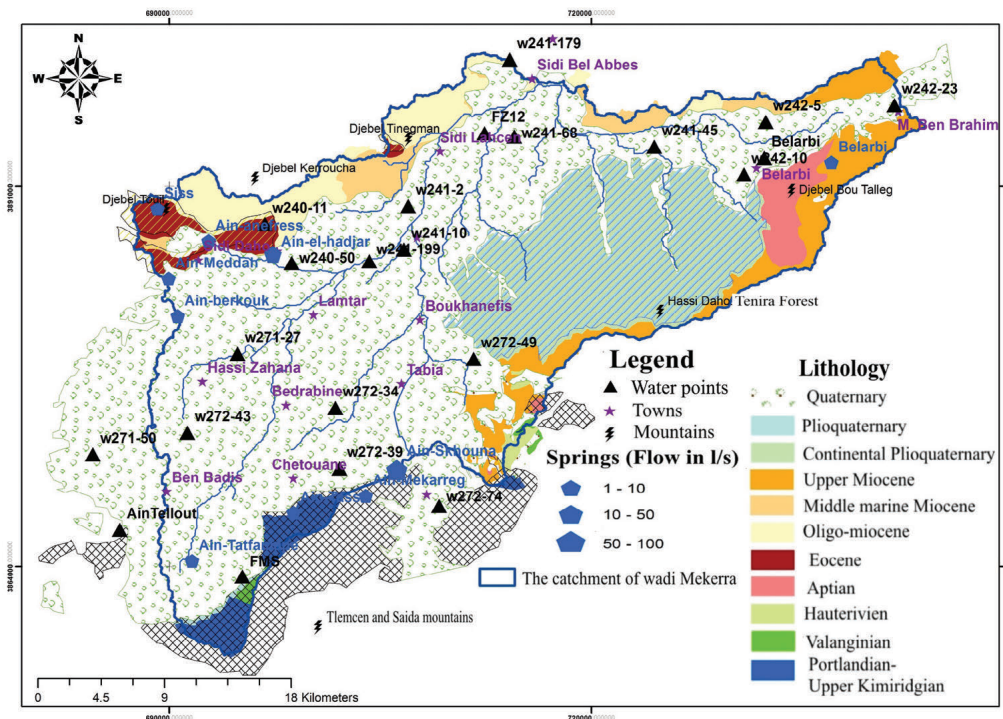


Fig. 3 - Location of water points (June 2018).

Fig. 3 - Posizione dei punti di prelievo delle acque (Giugno 2018).

Moreover, the temperature, pH and electrical conductivity were measured in situ, using a thermometer, pH-meter and conductivity-meter respectively. On the other hand, alkalinity was measured by titration in a bucket placed at the pump discharge.

This study is based on data collected during a sampling campaign carried out in June 2018 at 22 well-distributed water points in the plain (Fig. 3 and Appendix 1).

## Results and discussion

The physical parameters analysis revealed that pH values vary little, and is close to neutrality for most samples (between 7.05 and 7.8). The alkalinity of the water in the plain is low, where the Alkalimetric Title (A.T) equals 0 and the Complete Alkalimetric Title (C.A.T) varies between 42.2°F at borehole w241-10 and 14.85°F at borehole w240-11 (Appendix 2).

### Water mineralization

According to the limits set by the Algerian legislation on the water Quality (Official Journal, 2011), the dry residue analysis results revealed that only two samples (FMS and Ain-Tellout) present a good taste character (Appendix 2). The spatial distribution of the dry residue and electrical conductivity are very well correlated. In fact, the areas of high iso-conductivity values coincide with those of high dry residue values.

Thus, the dry residue indicates low concentrations in the southeastern region of Ben-Badis and at the center of the aquifer (Boukhanefis) (Fig. 4). Moderate and high concentrations are recorded in the north of the study area and in the Bedrabine, Lamtar and Sidi-Ali-Boussidi sector. This difference in mineralization is associated with:

- The dissolution of the evaporite Mio-Oligocene formations in the north.
- Geological facies change from alluvium with good permeability, to a finer sedimentation, especially between Sidi-Khaled and Sidi-Lahcen, leading to a slower circulation and longer water/rock contact time.
- The depth of water table (piezometric level) is shallow (significant drop in relief from Boukhanefis to the outlet of the Rock) which leads to a significant increase in evapotranspiration.
- Interaction between the aquifer and the Wadi, particularly in the Tabia-Boukhanefis sector.
- Water contributions from adjacent hydrogeological units.

In addition to the natural factors mentioned above, the intensive overpumping of groundwater for irrigation is returned to the aquifer, through infiltration, but highly concentrated with salts. Indeed, fertilizers and pesticides used in agriculture, and domestic discharges contribute significantly to the salinity of the water.

Electrical conductivity values range from 778 to 7870  $\mu\text{S}/\text{cm}$  (Appendix 2). The iso-conductivity map displays a highly significant variation from south to north and from the center to plain boundaries (Fig. 4). Low to medium values are concentrated in the south and center (500-1500  $\mu\text{S}/\text{cm}$ ), following channels with good transmissivity. While, the highest values (above 1500  $\mu\text{S}/\text{cm}$ ) are found in the North, at the contact of the Eocene limestone between Sidi-Ali-Boussidi and Sidi-Kaled, the Aptian limestone and the Pliocene sandstones at the bottom of the Caid-Belarbi valley. This gradual increase in conductivity indicates that this groundwater is in permanent contact with the enclosing rock formation, allowing its enrichment in dissolved salts and confirms the contribution of limestone and sandstone of other aquifers.



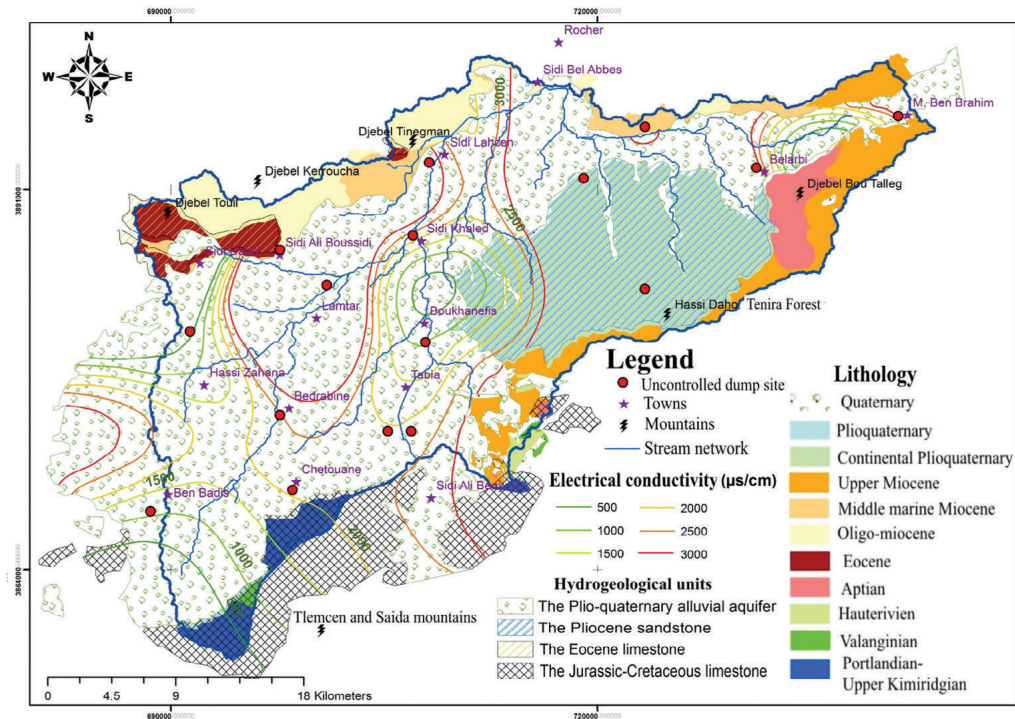


Fig. 4 - Spatial evolution of the electrical conductivity.

Fig. 4 - Andamento spaziale della conducibilità elettrica.

### Cation and anion contents

The chemical element analysis is acceptable for all samples as the error on the ionic balance < 5%.

The calcium iso-values map (Fig. 5a) indicates an upstream to downstream increase, ranging from 62 mg/L at Ain-Tellout to 1267 mg/L at F240-50. High contents are mainly found at the limit of karstic areas, associated with carbonates dissolution, particularly, those of the Eocene formations located northwest of Sidi-Ali-Boussidi. On the other hand, the low calcium contents are located near the rivers (less than 300 mg/L) indicating a contribution of the river to the aquifer's recharge.

Magnesium contents are low compared to calcium, and are concentrated near the marl and clay soils of the Mio-Oligocene (Fig. 5b).  $\text{Na}^+ + \text{K}^+$  concentrations range from 37mg/L (Ain-Tellout) to 630mg/L (w240-50), and vary in the same way as chlorides (Fig. 5c).

The high chloride concentrations at the northern limit of the plain, causing the high groundwater salinity, are thought to have an evaporitic origin linked to the Mio-Oligocene bedrock. Thus, the high chloride contents (varying between 2876 mg/L and 80 mg/L) are recorded upstream of the plain, where the depth of the water table is shallow (Fig. 5d).

The sulfate variation pattern can be explained by the leaching of the Mio-Oligocene clayey-gypsum formations to the north, resulting in their concentration increase from the south to the north of the plain, and/or anthropogenic pollution by fertilizers used in agriculture, especially in the Sidi-Lahcen and Belarbi areas (Fig. 5e).

The bicarbonate contents oscillate between 24 mg/L (w271-27) upstream of oued Tissaf and 515 mg/L (w241-10) downstream, following the main flow axis. Indeed, the highest

values are concentrated in the South and near the Mekerra and Tissaf Wadis. It is probably related to the contributions of the Jurassic-Cretaceous limestone springs in the South and to a reduction of sulfates in the East of the plain. These values are less pronounced towards the center of the plain (Fig. 5f).

The analysis of the land use map shows that our study area is dominated by agriculture, particularly in the downstream zone (Fig. 5h), which explains the high level of nitrates (exceeds the quality norms) and consequently the excessive use of fertilizers (Fig. 5g).

In terms of water potability, the maximum chemical element concentration allowed by the Algerian legislation is exceeded for chlorides, sodium and calcium for most samples. On the other hand, the Hydrometric Title (HT) shows us that the most water points (15 samples) have fresh water with HT lower than 75 mg/L, while six are moderately hard ( $75 < \text{HT in mg/L} < 150$ ) and only one sample is hard ( $\text{HT} = 182.55\text{mg/L}$ ) (Appendix 2). Therefore, the water quality is acceptable in places, but mostly poor to bad for the majority of the samples.

### Chemical facies of water

The classification of Sidi-Bel-Abbes groundwater plain according to the Piper and Stabler diagrams (Fig. 6) reveals the abundance of the chloride facies (68.18% of samples), with 36.36% of the chloride-calcic waters and 31.82% of sodium chloride waters. On the other hand, the bicarbonate facies appear to be relatively infrequent with a percentage of 27.18%, including 22.73% of calcium bicarbonate waters and only 4.54% of sodium bicarbonate waters. However, the most rare facies in our study area is that of sodium sulphate, with only one water point (4.54%).

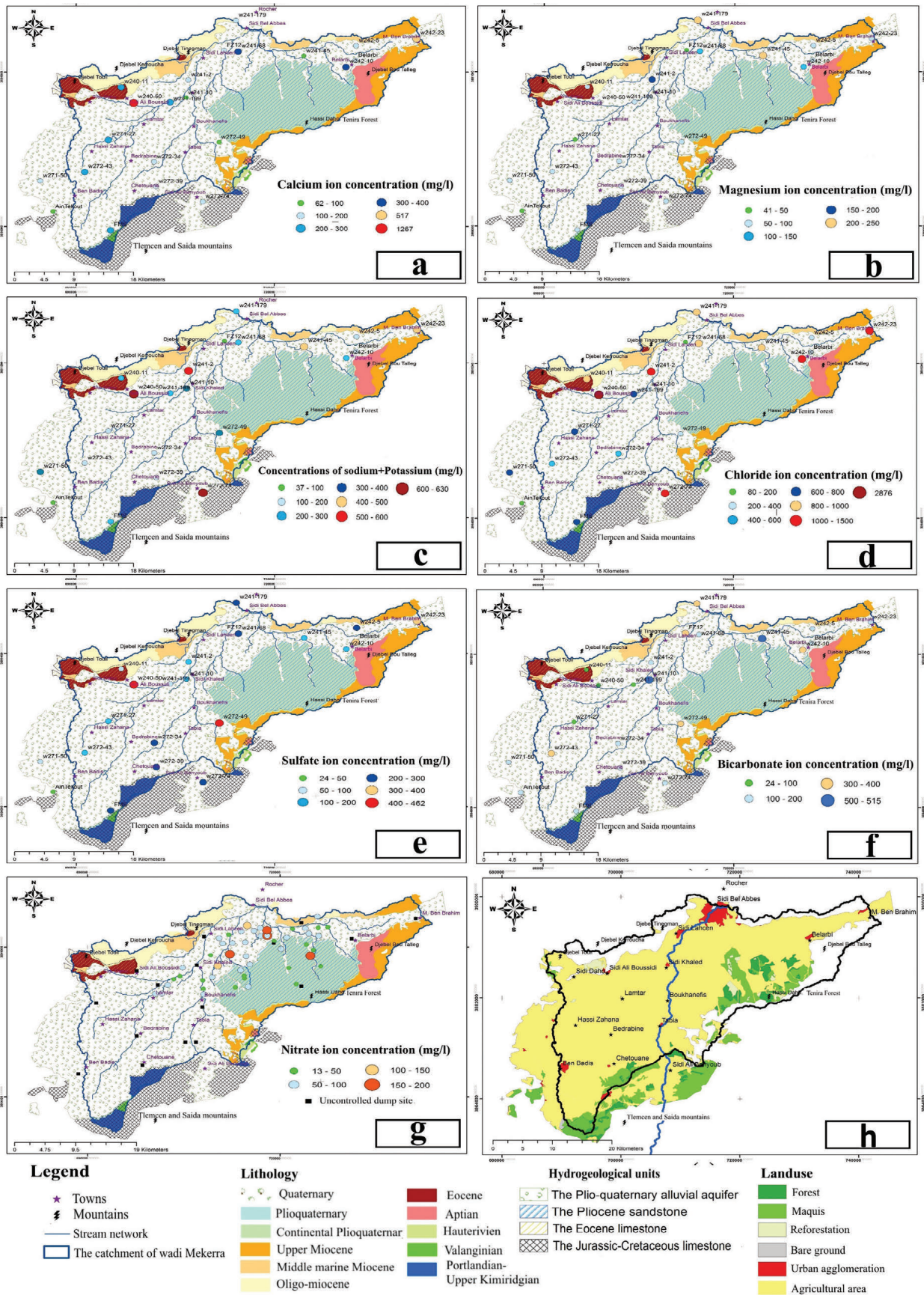


Fig. 5 - Spatial evolution of cation and anion contents (a: Calcium; b: Magnesium; c: Sodium and Potassium; d: Chloride; e: Sulfate; f: Bicarbonate; g: Nitrate; h: Landuse).

Fig. 5 - Andamento spaziale del contenuto di cationi e anioni (a: Calcio; b: Magnesio; c: Sodio e Potassio; d: Cloruro; e: Solfato; f: Bicarbonato; g: Nitrato; h: Uso del suolo).



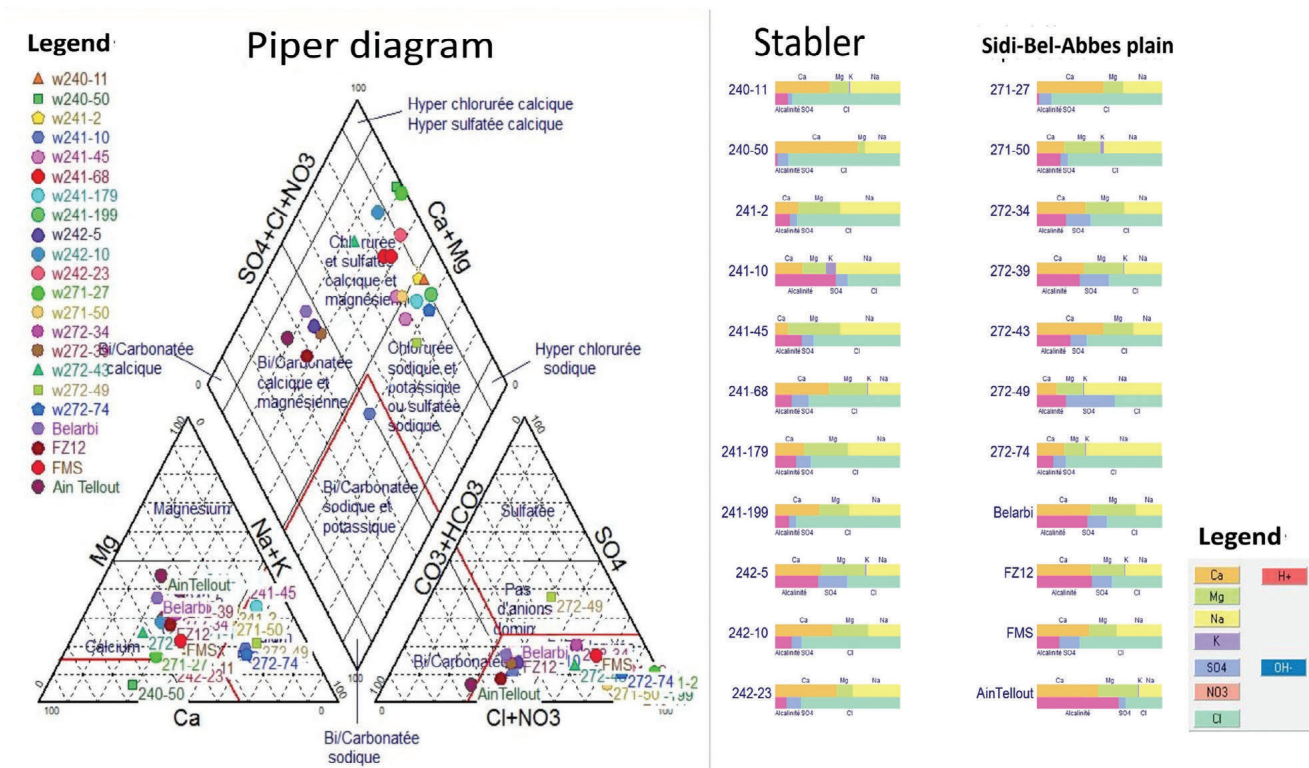


Fig. 6 - Sidi-Bel-Abbes Groundwater classification with Piper and Stabler diagrams.

Fig. 6 - Classificazione delle acque sotterranee di Sidi-Bel-Abbes tramite i grafici di Piper e Stabler.

The spatial representation of the chemical facies of the samples shows (Fig. 7):

- **Calcium bicarbonate waters:** generally found upstream at the southern limit (in contact with the Jurassic-Cretaceous limestone “open limit”) and eastern limit (in contact with the Aptian limestone). Five Water samples (22.73%) are in these facies and reflect the circulation of groundwater in coarse alluvium (gravels, pebbles). In addition, it confirms the contribution of adjacent aquifers to the recharge of the alluvial aquifer, especially during low water periods when overexploitation is intense, causing an overflow condition (Otmame et al., 2021).
- **Sodium bicarbonate waters:** represented by only one sample (4.54%) located south of Sidi-Lahcen (center of the plain). Its occurrence may result from the leaching of the existing rocks and probably from the infiltration of surface water.
- **Chloride-calcic waters:** This is the most common facies and includes to the majority of the samples (36.36%) spread over the entire plain.
- **Sodium chloride waters:** usually located on the limits of the plain near the Miocene and the Pliocene sandstones of the post-nappe formations, these facies are also found in the Jurassic-Cretaceous karstic terrains (272-74). It constitutes 31.82% of the total samples analyzed.
- **Sodium sulphate waters:** represented by a single water sample located northeast of the Tabia city, just at the limit of the Pliocene sandstone.

According to the Base Exchange Index established by Schoeller (1934), most of the calculated values are positive (Appendix 2). Therefore,  $K^+$  and  $Na^+$  from the groundwater are exchanged for  $Ca^{2+}$  and  $Mg^{2+}$  from the host rock. On the other hand, the water-points w272-49 and w241-10 have negative values indicating that  $Ca^{2+}$  and  $Mg^{2+}$  from the groundwater are exchanged for  $Na^+$  and  $K^+$  from the host rock.

Thus, the aquifer formation in the study area releases much more calcium than sodium and potassium, and is marked by an exchange of alkalis, resulting in the relationship  $rCl^- - r(Na^+ + K^+) > 0$ . This implies that groundwater is charged with chlorine more quickly than with sodium and potassium.

**Alkalinity hazards**

For agriculture, the assessment of the alluvial groundwater quality used for irrigation is based on salinity and the risk of soil alkalinization (Dosso, 1980). Indeed, the salts contained in irrigation water can migrate and infiltrate primarily by fluid. Therefore, the content of soluble salts in the soil is detrimental to agricultural production. The main irrigation criteria include conductivity, toxic elements and the permeability drop evaluated by the Sodium Absorption Ratio (SAR). The SAR results oscillate between 0.82 and 9.07 (Appendix 2). The projection of the different values obtained with those of the conductivity on the diagram of Riverside yielded the following results (Fig. 8):

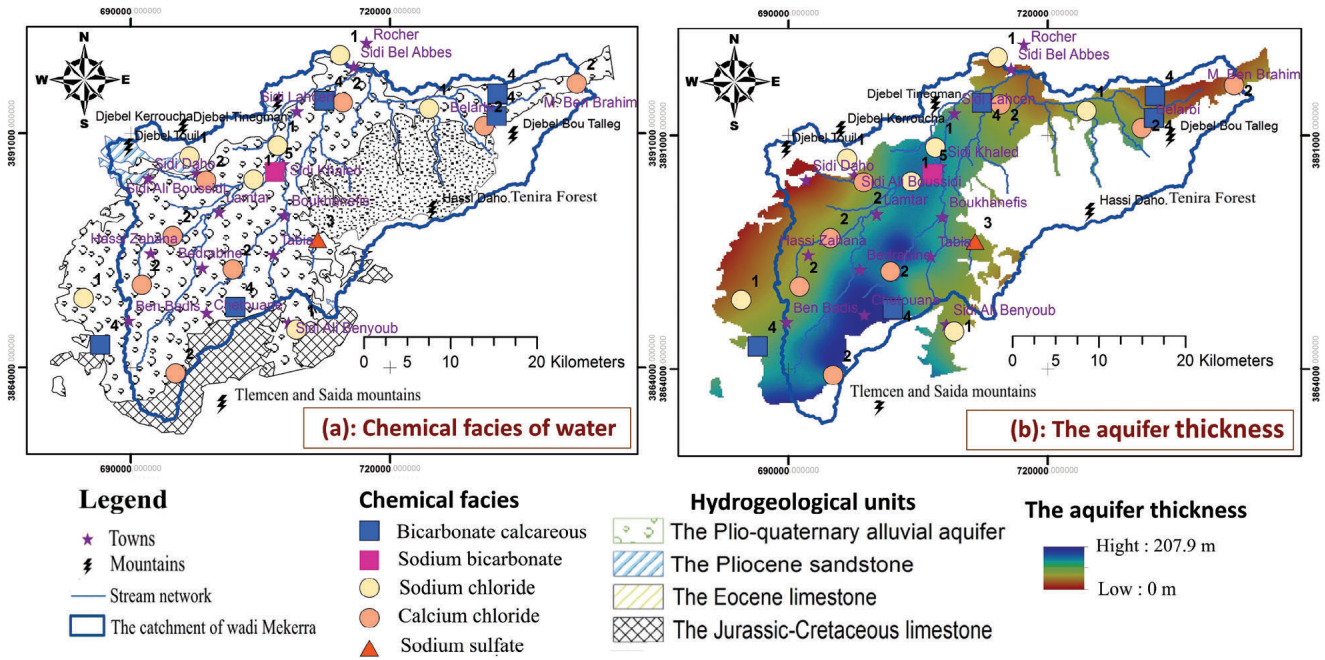


Fig. 7 - The spatial representation of chemical facies according to the various hydrogeological units (a) and the thickness of the alluvial aquifer (b).  
 Fig. 7 - Rappresentazione spaziale delle facies chimiche a seconda delle diverse unità idrogeologiche (a) e spessore dell'acquifero alluvionale (b).

- Most of the analyses belong to the classes (C4, S1), (C4, S2) with a high salinity and exhibit a low to medium alkalinity hazard. On the other hand, sample 272-74 shows a strong alkalinity hazard (C4, S3). According to the Wilcox diagram, this water category is of poor to bad quality (Fig. 8), suitable for irrigation of certain species with good salt tolerance and on well-drained and leached soils.
- Very high salinity waters with a low alkalinity hazard (C5S2) characterize some samples. This water of very

- poor quality is generally not suitable for irrigation, but can be used under certain conditions (very permeable soil, good leaching, and plants tolerating salt very well).
- The water samples from Belarbi, Ain-Tellout and FMS are ranked as of medium salinity with a low danger of alkalinity (C3, S1), which explains their good qualities (Wilcox diagram). Sample 241-10, on the other hand, belongs to the C3S2 class, characterized by a medium alkalinity hazard and acceptable quality.

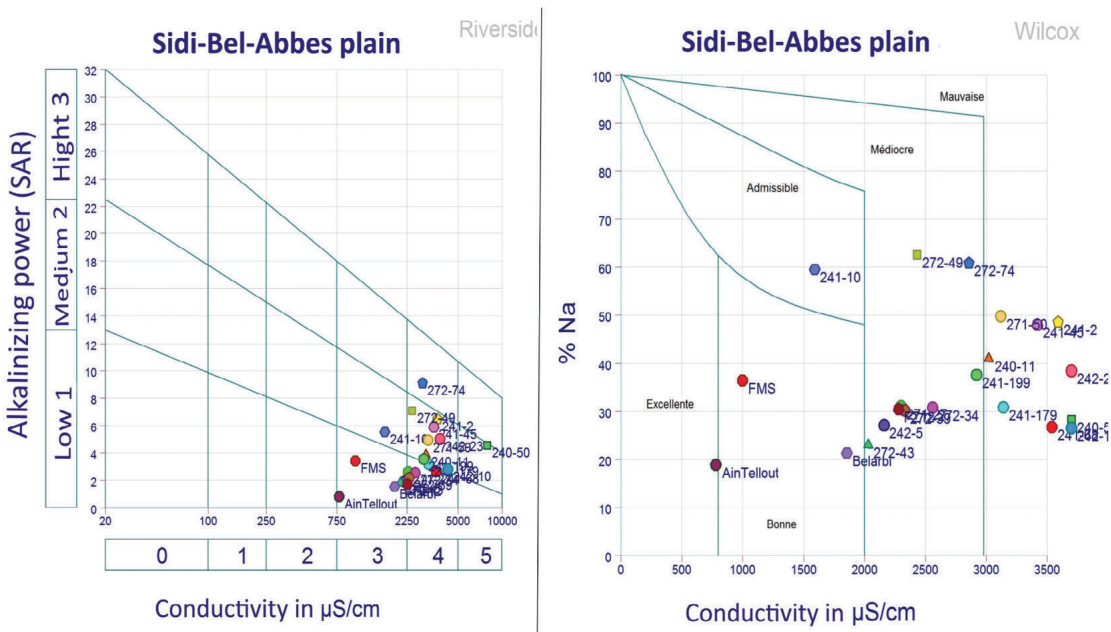


Fig. 8 - Water classification of the Sidi-Bel-Abbes alluvial aquifer according to the Riverside and Wilcox diagram (June 2018).  
 Fig. 8 - Classificazione delle acque dell'acquifero alluvionale di Sidi-Bel-Abbes secondo il diagramma do Riverside e Wilcox (Giugno 2018).

The use of water with high electrical conductivity (EC) leads to a decrease in crop productivity due to the inability of plants to compete with ions in the soil for water (physiological drought). Indeed, the salinity at the root zone increases the osmotic pressure of the soil solution and leads to a reduction in the rate of water uptake by the plants. Thus, the higher the EC, the less water there will be for the plants; this can result in continuous water deficiency, even if the soil is constantly irrigated (Saleh et al., 1999).

## Conclusion

The Hydrochemical study of groundwater in Sidi-Bel-Abbes alluvial aquifer reveals the importance of water salinity in contact with the evaporite formations, particularly in the north and northeast of the plain. As opposed to the other parts of the plain where it would be low to moderate under the predominance of waters coming from carbonate environments (Jurassic-Cretaceous limestone in the south) and aquifer-river interaction (the Tabia-Boukhanefis sector).

Moreover, the analysis of the electrical conductivity values reveals a risk of salinity, regarding their use in irrigation. Indeed, almost half of the analyzed samples (nine samples) have EC values above 3000 ( $\mu\text{S}/\text{cm}$ ). Therefore, their uses in irrigation must be followed either by extensive leaching or by drainage of agricultural land.

The interpretation of the Riverside diagram showed that most of the samples are characterized by high salinity with low to medium alkalinity hazard. According to the Wilcox diagram, this category of water is of poor to bad quality. On the other hand, the water points of Belarbi, Ain-Tellout and FMS are classified as medium salinity water, with a low danger of alkalinity, which explains their good qualities.

So, the adaptability of the alluvial groundwater to irrigation requires, depending on the case, either extensive leaching or drainage. However, this work has shown that these waters are inappropriate for sensitive plants because of their high toxicity in chloride ions ( $\text{Cl} > 350 \text{ mg/L}$ ). Also, the results found show that the use of water from the plio-quadernary aquifer in irrigation presents low risks in sodium ( $\text{SAR} < 10$ ), so they are not likely to modify the structure of the soils in the plain of Sidi-Bel-Abbes or to reduce their permeability.

On the other hand, the result of the base exchange index shows that the aquifer formation releases much more calcium than sodium and potassium, and the groundwater is loaded with chlorine faster than sodium and potassium. This explains the abundance of chlorinated calcium/sodium facies, corresponding to the majority of the samples collected (more than 68%) and covering practically the entire plain.

According to the limits set by Algerian legislation on the potability of groundwater, the quality of the water is acceptable in places, but mostly poor to bad for the majority of samples, due to high levels of nitrates, chlorides, sodium and calcium.

From these results, we can conclude that the salinity of the water is principally derived from the dissolution of the evaporite Mio-Oligocene formations. Nevertheless,

anthropogenic factors such as intensive overexploitation of the groundwater and agricultural activities (fertilizers, pesticides and the return phenomenon of irrigation water charged with salts) will contribute to the severity of this phenomenon.

## Funding source

This research received no specific grant from any funding agency in the public, commercial, or not-for-profit sectors.

## Competing interest

All authors states that there is no conflict of interest.

## Author contributions

All authors contributed to the study conception and design, material preparation, data collection and analysis.

The first draft of the manuscript was written by Dr. OTMANE Abdelkader and all authors commented on previous versions of the manuscript.

All authors have read and agreed to the final version of the manuscript.

## Additional information

Supplementary information is available for this paper at <https://doi.org/10.7343/as-2023-669>

Reprint and permission information are available writing to [acquessotterranee@anipapozzi.it](mailto:acquessotterranee@anipapozzi.it)

Publisher's note Associazione Acque Sotterranee remains neutral with regard to jurisdictional claims in published maps and institutional affiliations.



## REFERENCES

- Arslan, H. (2012). Spatial and temporal mapping of groundwater salinity using ordinary kriging and indicator kriging: The case of Bafra Plain, Turkey. *Agricultural Water Management*, 113, 57–63. <https://doi.org/10.1016/j.agwat.2012.06.015>
- Ashraf, M. (2004). Some important physiological selection criteria for salt tolerance in plants. *Flora-Morphology Distribution Functional Ecology of Plants*, 199(5), 361–376. <https://doi.org/10.1078/0367-2530-00165>
- Bannari, A., Teillet, P., & Landry, R. (2004). Comparaison des réflectances de surfaces naturelles dans les bandes spectrales homologues des capteurs TM de Landsat-5 et ETM+ de Landsat-7. *Comparison of natural surfaces reflectances in the homologous spectral bands of Landsat TM and Landsat ETM+ sensors*. *Teledetection*, 4(3), 263–275. <https://www.researchgate.net/publication/242194067>
- Bekkoussa, B., Jourde, H., Batiot-Guilhe, C., Meddi, M., Khaldi, A., & Azzaz, H. (2013). Origine de la salinité et des principaux éléments majeurs des eaux de la nappe phréatique de la plaine de Ghriiss, Nord-Ouest algérien. *Origin of salinity and principal major elements in the Plio-Quaternary aquifer of the Ghriiss plain, northwest Algeria*. *Hydrological Sciences Journal*, 58(5), 1111–1127. <https://doi.org/10.1080/02626667.2013.800639>
- Bouanani, A., Baba-Hamed, K., & Fandi, W. (2013). Production et transport des sédiments en suspension dans l'oued Sikkak (Tafna-nord-ouest Algérie). *Production and transport of suspended sediment in Sikkak wady (Tafna – North West Algeria)*. *Journal of Water Science*, 26(2), 119–132. <https://doi.org/10.7202/1016063ar>
- Bouhlassa, S., Alechcheikh, C., & Kabiri, L. (2008). Origine de la minéralisation et de la détérioration de la qualité des eaux souterraines de la nappe phréatique du Quaternaire du bassin-versant de Rheris (Errachidia, Maroc). *Origin of mineralisation and deterioration of groundwater quality in the Quaternary water table of the Rheris catchment area*. *Science et changements planétaires / Sécheresse*, 19(1), 67–75. <https://doi.org/10.1684/sec.2008.0116>
- Custodio G. E. (2017). Salinización de las aguas subterráneas en los acuíferos costeros mediterráneos e insulares españoles. *Groundwater salinisation in Spanish coastal Mediterranean and island aquifers*. 852 pp. Oficina de Publicacions Acadèmiques Digitals de la UPC. ISBN : 9788498806878. <http://hdl.handle.net/2117/111515>
- Doneen, L. (1962) The influence of crop and soil on percolating water, in: Proc. 1961 Biennial Conference on Groundwater Recharge. pp. 156–163.
- Dosso, M. (1980). Géochimie des sols salés et des eaux d'irrigation. Aménagement de la Basse vallée de l'Euphrate en Syrie. *Geochemistry of saline soils and irrigation water. Development of the Lower Euphrates Valley in Syria*. 186 pp. Science des sols, Université Paul Sabatier, Toulouse III - France, PhD Thesis. <https://theses.hal.science/tel-00676976>
- Douaoui, A., & Hartani, T. (2007). Impact de l'irrigation par les eaux souterraines sur la dégradation des sols de la plaine du Bas-Chélif. *Impact of groundwater irrigation on soil degradation in the Bas-Chélif plain*. Troisième Atelier Régional Du Projet Sirma. Nabeul, Tunisie, 5 p. Available online at <http://hal.cirad.fr/cirad-00259785> - last accessed 15/03/2022
- El Mahi, A., Meddi, M., Matari, A., & Ketrouci, K. (2004). État de la pluviométrie en période de sécheresse en Algérie du nord et sa relation avec le phénomène ENSO. *Rainfall during drought in northern Algeria and its relationship with the ENSO phenomenon*. Actes du colloque "Terre et Eau", Annaba, Algérie, p. 420–423.
- Eriksson, E. (1977). Water chemistry and water quality. *Ambio*, 6(1), 27–30. <https://www.jstor.org/stable/4312237>
- Faraoun, F., & Benabdeli, K. (2010). Cartographie et caractérisation physico-chimique des sols de la plaine de Sidi-Bel-Abbes (Algérie occidentale). *Survey and physical-chemical characterization of soils of the plain of Sidi-Bel-Abbes (Algeria)*. *Afrique Science*, 6(3), 18–26. <http://www.afriquescience.info>
- Gain, A. K., & Giupponi, C. (2015). A dynamic assessment of water scarcity risk in the Lower Brahmaputra River Basin: An integrated approach. *Ecological Indicators*, 48, 120–131. <https://doi.org/10.1016/j.ecolind.2014.07.034>
- Ghassemi, F., Jakeman, A.J., & Nix, H. A. (1995). Salinisation of land and water resources: human causes, extent, management and case studies. 544 pp. CAB international. ISBN: 0851989063
- Ghenim, A. N., & Megnounif, A. (2013). Analyse des précipitations dans le Nord-Ouest algérien. *Analysis of rainfall in north-western Algeria*. *Science et changements planétaires / Sécheresse*, 24(2), 107–114. <https://doi.org/10.1684/sec.2013.0380>
- Gleick, P. H. (2003). Water use. *Annual Review of Environment and Resources*, 28, 275–314. <https://doi.org/10.1146/annurev.energy.28.040202.122849>
- Gouaïdia, L. (2008). Influence de la lithologie et des conditions climatiques sur la variation des paramètres physico-chimiques des eaux d'une nappe en zone semi aride, cas de la nappe de meskiana nord est algérien. *Influence of lithology and climatic conditions on the variation of physico-chemical parameters of groundwater in semi-arid zones, the case of the Meskiana aquifer in north-eastern Algeria*. 131pp. Université Annaba, Algérie, PhD Thesis. <https://doi.org/10.13140/RG.2.2.15442.56009>
- Gouaïdia, L., Guefaïfia, O., Boudoukha, A., Hemila, M.L., & Martin, C. (2013). Evaluation de la salinité des eaux souterraines utilisées en irrigation et risques de dégradation des sols: Exemple de la plaine de Meskiana, nord-est algérien. *Assessment of the groundwater salinity used for irrigation and risks of soil degradation: Example of the plain of Meskiana, Northeastern Algeria*. *Géo-Eco-Trop*, 37(1), 81–92. [https://geoecotrop.be/uploads/publications/pub\\_371\\_05.pdf](https://geoecotrop.be/uploads/publications/pub_371_05.pdf)
- Hédin, L. (1961). Recherches récentes sur l'adaptation des espèces et des types de plantes cultivées. *Recent research on the adaptation of species and types of cultivated plants*. *Journal d'agriculture traditionnelle et de botanique appliquée*, 8(12), 703–713. <https://doi.org/10.3406/jatba.1961.6834>
- Khaldi, A. (2005). Impacts de la sécheresse sur le régime des écoulements souterrains dans les massifs calcaires de l'Ouest Algérien" Monts de Tlemcen-Saida. *Impacts of drought on the groundwater flow regime in the limestone massifs of western Algeria" Tlemcen-Saida mountains*. 229 pp. Université d'Oran, Algérie, PhD Thesis. <http://www.secheresse.info/spip.php?article9664>
- Kloppmann, W., Bourhane, A., Schomburgk, S., & Asfirane, F. (2011). Salinisation des masses d'eau en France : Du constat au diagnostic. *Salinization of water masses in France: From observation to diagnosis*. BRGM and ONEMA report, 41 p. Available online at: <https://infoterre.brgm.fr/rapports/RP-60186-FR.pdf>-last accessed 15/06/2023
- Meddi, M., Talia, A., & Martin, C. (2009). Évolution récente des conditions climatiques et des écoulements sur le bassin versant de la Macta (Nord-Ouest de l'Algérie). *Recent evolution of climatic conditions and runoff in the Macta catchment (north-west Algeria)*. *Géographie Physique et Environnement*, 3, 61–84. <https://doi.org/10.4000/physio-geo.686>
- Megherfi, K. (2014). Contribution à la protection des villes contre les inondations cas de la ville de Sidi-Bel-Abbes. *Contribution to the protection of towns from floods - the case of the town of Sidi-Bel-Abbes*. 159 pp. Université d'Alger, Algérie, PhD Thesis. <http://www.secheresse.info/spip.php?article48084>
- Nouaceur, Z., Laignel, B., & Turki, I. (2013). Changements climatiques au Maghreb : vers des conditions plus humides et plus chaudes sur le littoral algérien ? *Climate change in the Maghreb: towards wetter and warmer conditions on the Algerian coast*. *Physio-Géo Géographie Physique et Environnement*, 7, 307–323. <https://doi.org/10.4000/physio-geo.3686>

- Official Journal (2011). Décret exécutif n° 11-125 du 22 mars 2011, concernant la qualité des eaux superficielles et souterraines destinées à l'alimentation en eau potable. *Executive Decree 11-125 of 22 March 2011 on the quality of water surface and groundwater for drinking water supplies*. Available online at <https://www.joradp.dz/FTP/jo-francais/2011/F2011018.pdf> - last accessed 15/06/2023
- Oster, J., & Sposito, G. (1980). The Gapon coefficient and the exchangeable sodium percentage-sodium adsorption ratio relation. *Soil Science Society of America Journal*, 44(2), 258–260. <https://doi.org/10.2136/sssaj1980.03615995004400020011x>
- Otmane, A., Kamila, B. H., Abderrazak, B., & Gherissi, R. (2021). Impacts of groundwater over exploitation on the renewal and hydrodynamic behavior of the alluvial aquifer of Sidi-Bel-Abbes (Algerian NW). *Applied Water Science*, 11(64), 1–20. <https://doi.org/10.1007/s13201-021-01392-7>
- Otmane, A., Kamila, B. H., Abderrazak, B., & Kebir, L. (2018). Mise en évidence de la sécheresse par l'étude de la variabilité climatique dans le bassin versant de l'oued Mekerra (Nord-Ouest algérien). *Highlighting drought by the study of climate variability in the watershed of Mekerra River (Northern-West Algerian)*. *Techniques Sciences Méthodes*, 9, 23–37.
- Otmane, A., Kamila, B. H., & Abderrazak, B. (2019). Contribution of the spatial variability of basin physical characteristics in hydrological rainfall-runoff modeling and by-products of hydrological balance: case of Lower Mekerra watershed, Algeria. *Journal of Water Science*, 32(2), 117–144. <https://doi.org/10.7202/1065203ar>
- Radia, G., Kamila, B. H., & Abderrazak, B. (2021). Highlighting drought in the Wadi Lakhdar Watershed Tafna, Northwestern Algeria. *Arabian Journal of Geosciences*, 14(984), 1–23. <https://doi.org/10.1007/s12517-021-07094-3>
- Rouabhia, A., & Djabri, L. (2010). L'irrigation et le risque de pollution saline. Exemple des eaux souterraines de l'aquifère Miocène de la plaine d'El Ma El Abiod. *Irrigation and the risk of saline pollution. Example of groundwater in the Miocene aquifer of the El Ma El Abiod plain*. *Larhyss Journal*, 8, 55–67. <http://larhyss.net/ojs/index.php/larhyss/article/viewFile/101/95>
- Saleh, A., Al-Ruwaih, F., & Shehata, M. (1999). Hydrogeochemical processes operating within the main aquifers of Kuwait. *Journal of Arid Environments*, 42(3), 195–209. <https://doi.org/10.1006/jare.1999.0511>
- Savoie, S. (1998). The origin of groundwater salinity in granitic rocks: identification and characterisation of chloride sources. 281 pp. Available from the INIS, 52(16), Paris University, PhD Thesis. [https://inis.iaea.org/search/search.aspx?orig\\_q=RN:52035784](https://inis.iaea.org/search/search.aspx?orig_q=RN:52035784)
- Schoeller, H. (1934). Les échanges de bases dans les eaux souterraines ; trois exemples en Tunisie. *Base exchange in groundwater: three examples from Tunisia*. *Bulletin de la Société géologique de France*, 4, 389–420.
- Shannon, M. C. (1997). Adaptation of plants to salinity. *Advances in Agronomy*, 60, 75–120. [https://doi.org/10.1016/S0065-2113\(08\)60601-X](https://doi.org/10.1016/S0065-2113(08)60601-X)
- Sourisseau, B. (1972). Étude hydrogéologique de la nappe de Sidi-Bel-Abbes. *Hydrogeological study of the Sidi-Bel-Abbes aquifer. Report from the Department of Environmental Studies and Hydraulic Research, Algiers, Algeria*, 95 p.
- Velázquez, J. (2019). Sustentabilidad y la gestión del recurso agua en México : una revisión histórica. *Sustainability and water resource management in Mexico: a historical review*. *Economía y Sociedad*, 23(40), 13–27. <https://www.redalyc.org/articulo.oa?id=51059979001>
- Vörösmarty, C.J., McIntyre, P.B., Gessner, M.O., Dudgeon, D., Prusevich, A., Green, P., Glidden, S., Bunn, S.E., Sullivan, C.A., & Liermann, C.R. (2010). Global threats to human water security and river biodiversity. *Nature*, 467, 555–561. <https://doi.org/10.1038/nature09440>