

**Ministère de l'enseignement supérieur et de la recherche
scientifique**

Université Elhadj Moussa Ag Akhamouk –Tamanrasset

Faculté Des Sciences et de la Technologie

Département De Géologie

Cours d'hydrochimie et hydrogéochimie

Élaboré par : Mr. Boucenna Fatih

Maitre de conférences 'B'

2021/2022

POLYCOPIE DE COUR Destiné aux étudiants/ 2 eme année Master Hydrogéologie

Table des matières

I-1. Structure de la molécule d'eau	4
I -2. Les paramètres organoleptiques de l'eau	5
I-3. Paramètres physico-chimiques des eaux	5
I-3.1. Paramètres Physiques.	5
I -3.2. Paramètres Chimiques	7
➤ Principe de l'alcalinité des eaux	9
I- 4.2. Méthode de la DBO5 (Demande Biologique en Oxygène)	13
I - 4.3. Méthode de la DCO (Demande Chimique en Oxygène)	13
I-5. Les Micropolluants	17
II-1. Acquisition de la composition chimique de l'eau.....	22
II - 2. Processus d'interaction de l'eau avec l'environnement géologique.....	25
II - 3.1. Propriétés de l'eau naturelle	26
II - 4. Mécanismes physico-chimiques de la solubilité des minéraux.....	28
II- 4.1. Dissociation de l'eau (pH)	29
II - 4.2. Dissolution de gaz	30
II - 4.3. Dissolution appropriée et in appropriée des minéraux	31
III -1. Les analyses chimiques et la qualité de l'eau.....	32
II-1.2. Utilisation des rapports ioniques	36
III -1.3. Représentation graphique des analyses	37
III -1.4. Représentation de la chimie des eaux à l'aide des outils géostatistiques et SIG.	39
III -2. Classification des eaux de point de vue géologique	40
III -2.1. Classification des eaux des formations carbonatées	41
III -2.2. Classification de l'eau par usage	41
III -2.3. Classification hydrochimique	42
III -3. L'utilisation des méthodes numériques	46
III - 4.1. Evaluation des eaux destinées a l'irrigation.....	49
III - 4.1.1 Calcul des paramètres des eaux à usage agricole	49
III - 4.1.2. Classification selon la teneur en sels et le SAR	51
<i>Deux approches ont été utilisées pour cette comparaison :</i>	51
III - 4.1.3. Alcalinité résiduelle des eaux	52
IV-1. Hydrologie isotopique environnementale	54
IV - 2. Loi de décroissance de la radioactivité	54

IV-2.1.Type de radiation :	55
IV-2.2. Expression de la composition isotopique stable	55
IV -3. Variation isotopique.....	55
IV - 3.1. Composition isotopique des eaux souterraines	56
IV - 4. Isotopes radioactifs produits dans l'atmosphère.....	57
IV- 4.1. Le tritium dans le cycle hydrologique	57
IV - 4.2. Variabilité du tritium dans la nature	57
IV - 4.3. Tritium dans les eaux souterraines	57
IV-4.4. Informations fournies par la teneur en 3H des eaux souterraines	58
IV - 4.5. Échantillonnage et analyse du tritium	58

Introduction

L'eau, très présente sur notre Terre et indispensable à tout les être vivant, animaux ou végétaux. Elle a des propriétés physiques originales qui résultent de la composition de sa molécule et de la façon dont ces molécules se lient entre elles. On peut la trouver sous trois formes : liquide, solide ou gazeuse. La formule chimique de l'eau est donc H_2O . La recherche sur la structure de l'eau ouvre ainsi la voie à la chimie moderne.

Chapitre I : les propriétés de l'eau

I-1. Structure de la molécule d'eau

La molécule est le plus petit fragment « possible » d'un corps donné. Elle conserve toutes les propriétés physiques et chimiques de celui-ci. En ce qui concerne l'eau, nous atteignons par divisions successives ce « grain » ultime : la molécule d'eau.

Celle-ci a une dimension de l'ordre d'un milliardième de mètre, soit un nanomètre (10^{-9}). La molécule n'est pas une boule. Elle est constituée d'un atome d'oxygène relié à deux atomes d'hydrogène.

Sous une apparente simplicité, 3 atomes dont 2 d'hydrogène, l'eau cache des priorités d'une richesse exceptionnelle dues en particulier à sa structure spatiale.

Sa forme, tétraèdre légèrement déformée, est souvent comparée à « la tête de Mickey ». L'atome oxygène est placé au centre tandis que les atomes hydrogène sont placés aux deux autres sommets. Les charges positives sont portées par les sommets hydrogène et les charges négatives par les sommets opposés. L'établissement des liaisons hydrogène entre molécules d'eau est favorisé par cette disposition

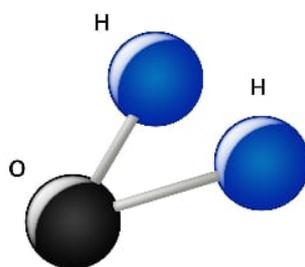


Fig. 01 : structure de la molécule d'eau

Les molécules d'eau sont alors liées par ce que l'on appelle une liaison hydrogène, cette liaison étant assurée par les atomes d'hydrogène. Ainsi, l'eau n'est pas un liquide ordinaire : au sein d'une même masse d'eau, la plupart des molécules sont liées entre elles en une sorte de réseau sans cesse changeant et modulable d'une fraction de seconde à l'autre.

L'eau peut se former spontanément à partir de deux atomes d'hydrogène et d'un atome d'oxygène, mais seulement sous certaines conditions :

- Des quantités suffisantes d'oxygène et d'hydrogène,
- Une température pas trop élevée (pas plus de 2 000 à 3 000 °C)
- Un rayonnement ultraviolet pas trop important.

Or, ces conditions sont difficiles à réunir. En particulier, l'univers comporte 90 % d'hydrogène contre seulement 0,1 % d'oxygène. En l'état actuel de nos connaissances, la Terre est la seule planète du système solaire comprenant de l'eau liquide. Nous vivons donc bien sur la planète de l'eau.

L'eau est une substance qui a une forte propension à dissoudre d'autres éléments. De ce fait, elle peut attaquer les parois d'une formation réservoir qui la contienne, marquer des paysages. Elle peut aussi dissoudre des gaz présents dans l'air comme le gaz carbonique ou l'oxygène (oxygène dissous). De plus ses propriétés chimiques propres, l'eau est un excellent véhicule, notamment pour les agents agressifs comme les acides ou le gaz carbonique. Le gaz carbonique dans l'eau se transforme en un acide faible qui dissout, entre autres, le calcaire. Cependant, une élévation de température ou une aération de l'eau précipite le calcaire sous forme de tartre. De la même façon, l'eau des océans régule la teneur en gaz carbonique de l'atmosphère.

I -2. Les paramètres organoleptiques de l'eau

Les propriétés organoleptiques de l'eau font report à la sensation, bonne ou mauvaise, que le consommateur peut sentir en buvant de l'eau. Les paramètres organoleptiques sont ceux que l'homme perçoit immédiatement : la couleur, l'odeur ou la saveur. On exclut ici la turbidité (ou son inverse, la limpidité) qui fait partie de cette liste et qu'on examinera au suivant.

Les propriétés organoleptiques peuvent être altérées par des substances naturelles ou non. D'autre part, certaines substances peuvent donner un goût à l'eau sans qu'il y ait d'odeur et/ou de couleur perceptible et vice-versa. Plusieurs composés inorganiques sont en cause ; le chlore, le sulfure d'hydrogène, le fer, Pour les composés organiques, on pense aux alcools, aux esters, aux composés aromatiques, Par exemple, les acides humiques et fulviques, issus de la décomposition des matières végétales, colorent naturellement l'eau, de jaune à brun, causant d'énormes soucis aux producteurs d'eau.

I-3. Paramètres physico-chimiques des eaux

I-3.1. Paramètres Physiques.

➤ **Turbidité** : C'est un paramètre, qui varie en fonction des composés colloïdaux (argiles, débris de roche, micro-organismes,...) ou aux acides humiques (dégradation des végétaux) mais aussi pollutions qui troublent l'eau. Avec un appareil (turbidimètre) on mesure la résistance

qu'elle oppose par l'eau au passage de la lumière pour lui donner une valeur. En France on mesure la turbidité par la méthode normalisée NTU (Nephelometric Turbidity Unit) par spectrométrie, c'est à dire mesure de l'absorption de la lumière par l'eau.

- ▶ NTU < 5 => eau claire
- ▶ NTU < 30 => eau légèrement trouble
- ▶ NTU > 50 => Eau trouble.

Une importante turbidité de l'eau entraîne une réduction de sa transparence qui réduit la pénétration du rayonnement solaire utile à la vie aquatique (photosynthèse).

MES On appelle matières en suspension les très fines particules en suspension (sable, argile, produits organiques, particules de produits polluants, micro-organismes,...) qui donnent un aspect trouble à l'eau, (turbidité) est s'opposent à la pénétration de la lumière nécessaire à la vie aquatique. En trop grande quantité elles constituent donc une pollution solide des eaux.

La quantité de matières en suspension totale (MEST) se mesure par filtration d'un litre d'eau et pesage des résidus séchés. Le résultat s'exprime en mg/l. (On estime qu'un habitant rejette environ 90 grammes par jour de MES dans ses eaux usées).

➤ **Température**

La température de l'eau influe sur beaucoup d'autres paramètres. C'est en premier lieu le cas pour l'oxygène dissous indispensable à la vie aquatique : Plus la température de l'eau s'élève, plus la quantité d'oxygène dissous ne diminue. Une température trop élevée des eaux d'une rivière peut donc aboutir à des situations dramatiques de manque d'oxygène dissoute pouvant entraîner : la disparition de certaines espèces, la réduction de l'auto épuration, l'accumulation de dépôts nauséabonds (odeurs), la croissance accélérée des végétaux (dont les algues).

La pollution thermique peut avoir pour origine des rejets d'eaux chaudes urbains ou industriels dans le cours d'eau. La pollution thermique des petits cours d'eau peut avoir aussi pour origine les déversoirs d'étangs installés sur leur rive et qui par leur grande surface jouent un rôle de « pompe à chaleur »

En période estivale, par forte température atmosphérique, le réchauffement brutal par le soleil des eaux en mauvais état d'une rivière peu oxygénée peut aboutir à un choc thermique entraînant une mortalité piscicole spectaculaire. Les bordures boisées des cours d'eau limitent l'échauffement des eaux.

A savoir plus. En raison des variations de certains paramètres de l'eau avec la température (oxygène dissous, conductivité,...) les analyses normalisées sont effectuées sur des échantillons d'eau à 20° C. Pour les analyses de terrain, il faut donc tenir compte de la température de l'eau, et faire ensuite la conversion (tables). Certains appareils de mesure de terrain font d'office cette conversion en fonction de la température de l'eau.

➤ **Conductivité**

La mesure en $\mu\text{S}/\text{cm}$ ou mS/cm (micro ou milli Siemens par cm) de la conductivité électrique d'une eau s'effectue à l'aide d'un conductimètre. Celui-ci mesure le passage de l'électricité entre deux électrodes plongées dans l'eau. La mesure s'effectue à 20°C ou avec un conductimètre avec compensateur automatique de température.

Si l'eau très pure est un isolant qui oppose une grande résistance au passage de l'électricité, il n'en est plus de même lorsqu'elle est chargée en sels minéraux d'origine naturelle (calcium, magnésium, sodium, potassium). A cette minéralisation naturelle liée à la nature des sols s'ajoutent aussi ...les polluants. La conductivité permet d'apprécier globalement l'ensemble des produits en solution dans l'eau.

- ✓ L'eau de pluie n'offre qu'une conductivité variant entre 60 et 100 $\mu\text{S}/\text{cm}$
- ✓ L'eau du robinet (région calcaire) est d'environ 550 $\mu\text{S}/\text{cm}$

La mesure de la conductivité est un moyen assez simple de détection d'une anomalie indiquant la présence probable d'une pollution, par comparaison de la valeur mesurée avec celle que l'on était en droit d'attendre.

Il importe au préalable de bien déterminer la valeur habituelle moyenne de la conductivité locale des eaux d'un ruisseau, par exemple, que l'on surveille. Les charges importantes de pollution organique augmentent la conductivité.

I -3.2. Paramètres Chimiques

a. Le potentiel d'hydrogène « pH » : Ce paramètre, qui se mesure avec des bandelettes test ou un appareil (pH-mètre), donne le degré d'acidité ou d'alcalinité d'une eau. Le pH (potentiel hydrogène), est le reflet de la concentration d'une eau en ions H^+ : $\text{pH} = -\log [\text{H}^+]$.

L'eau des cours d'eau avoisine en général la neutralité représentée par un pH de 7.

Le pH doit être compris entre 6 et 8 pour permettre la vie aquatique.

Dans chaque milieu naturel les eaux ont une valeur de pH propre en fonction du sous-sol de leur bassin versant :

$\text{pH} > 7$ en régions calcaires où les eaux sont basiques car fortement minéralisées, < 7 en région de sous-sol primaire (Vosges, ..) où les eaux sont acides.

(Exemple de valeur : eau du robinet à Besançon, pH 7,70)

Une mesure de pH, différente de la valeur habituelle du cours d'eau, peut être l'indice d'une arrivée de pollution, en générale industrielle, en amont du point de mesure. Sa valeur, le plus souvent mesurée à l'aide d'un pH-mètre ou de "papier pH", indique si l'eau est acide (de 1 à < 7), neutre (7), ou basique (de > 7 à 14) ; On dit aussi alcaline.

Le pH varie légèrement selon la température. L'analyse doit donc s'effectuer à 25°C ou avec un pH-mètre avec compensateur automatique de température.

b. Dureté (TH) : Une eau est dite douce ou dure selon sa charge en calcium et en magnésium.

La somme des deux éléments constitue le Titre Hydrotimétrique qui s'exprime en France en degrés français (symbole °f ou °fH) sur une échelle de 0 à 40. (1°f = 4mg/l de calcium ou 2,4 mg/l de magnésium).

Une eau sera dite dure si son TH est > à 15 °f. Une eau trop dure a pour inconvénients d'entartrer la canalisation et un usage plus important de détergents pour le lavage.

► Une eau sera dite douce si son TH est < à 15 °f. Une eau trop douce sera dite « agressive » parce que corrosive pour les conduites.

c. L'alcalinité des eaux (TA) :

C'est un paramètre important dans la détermination des propriétés corrosives de l'eau, provenant de la présence de carbonates, de bicarbonate, de sels dissous tels que phosphates, silicates et sels contenus dans quelques acides organiques. Il est important de tester l'alcalinité dans le traitement de l'eau potable et des eaux usées, des piscines, des chaudières et tours de refroidissement, des systèmes de nettoyage de l'industrie alimentaire, de même que dans l'environnement, l'agriculture et l'aquaculture.

Elle caractérise la possibilité qu'a une eau à maintenir son pH constant. Ainsi un ajout d'une petite quantité d'acide faible dans une eau pure provoque automatiquement une baisse sensible du pH. On va s'intéresser dans la suite de notre travail, sur l'étude de l'alcalinité des eaux et son principe en citant quelques applications.

L'alcalinité de l'eau est due à la présence de certains ions: carbonates, bicarbonates, et hydroxydes (souvent désignés sous le nom des sels alcalins). Les bicarbonates sont la cause la plus commune de l'alcalinité et sont trouvés dans presque toutes les sources d'eau, de même que des carbonates. Des hydroxydes sont moins souvent trouvés dans l'eau mais les concentrations peuvent augmenter après certains traitements.

► **L'eau alcaline**

Une eau alcaline est capable de neutraliser une quantité d'acide et donc de maintenir son pH plus ou moins constant. On parle aussi de pouvoir tampon d'un tel milieu. Elle protège donc la vie aquatique.

Lorsqu'une eau se charge en carbonates, bicarbonates (en traversant des roches calcaireuses par ex), hydroxydes, phosphates, silicates elle augmente son alcalinité. On distingue:

Tableau.01 : Caractéristiques et domaines d'alcalinité de l'eau

Alcalinité de l'eau	Domaine de l'alcalinité
Faible	< 0,5 m.éq/l

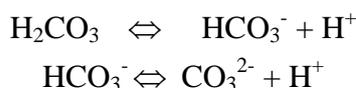
Faible à moyen	0,5 - 2,0 m.éq/l
Moyen à élevé	2,0 - 5,0 m.éq/l
Elevé	> 5,0 m.éq/l
Des valeurs supérieures à 4,0 m.éq/l sont indicatrices d'une pollution organique ou chimique	

➤ **Principe de l'alcalinité des eaux**

La technique est basée sur le dosage des bases qui se trouvent dans une eau telle que CO_3^{2-} , HCO_3^- et OH^- . Elle se mesure par la neutralisation d'un certain volume d'eau par une solution diluée d'un acide minérale, le point d'équivalence étant déterminé par des indicateurs colorés.

Ces bases ne sont pas nocives pour la santé des consommateurs, mais leur limitation dans l'eau est très intéressante, par exemple, l'élévation de la température conduit à la précipitation des ions CO_3^{2-} et HCO_3^- , ce qui gêne la conduction thermique qui peut être à l'origine d'incendie.

Le CO_2 aqueux réagit avec l'eau et l'on peut représenter la réaction par la formation d'un acide : l'acide carbonique (H_2CO_3) qui lui-même réagit pour former l'ion carbonate et l'ion Hydrogénocarbonate:



On a donc 3 espèces en présence issu de la dissolution du CO_2 : H_2CO_3 , HCO_3^- et CO_3^{2-} .

En fonction du pH on aura des concentrations de certaines de ces espèces qui pourront être négligées.

Pour une solution très diluée on montre que pour $\text{pH} > 8,3$ on peut négliger la concentration en CO_2 devant les autres concentrations; de même en dessous de $\text{pH} = 4,5$, hydrogénocarbonates et carbonates ont pratiquement disparu au profit du CO_2 .

Si l'on définit comme état de référence : " HCO_3^- et CO_3^{2-} en quantité négligeable devant CO_2 ", (= référence au CO_2), l'alcalinité sera la quantité de protons nécessaires pour amener l'eau à un pH tel que cette condition soit réalisée.

Pour exprimer cette quantité on envisage un bilan des protons pour arriver à cet état de référence:

➤ Pour amener un ion CO_3^{2-} à l'état CO_2 il lui faut : "2 protons" soit pour l'eau considérée une quantité de H^+ en mol.l^{-1} : $2 \cdot [\text{CO}_3^{2-}]$

➤ Pour amener un ion HCO_3^- à l'état CO_2 il lui faut : "1 proton" soit pour l'eau considérée une quantité de H^+ en mol.l^{-1} : $1 \cdot [\text{HCO}_3^-]$

➤ Mais pour neutraliser HCO_3^- et CO_3^{2-} , il faut aussi neutraliser OH^- : l'alcalinité (totale pour cet état de référence) s'exprimera par : $\text{TAC} = 2 \cdot [\text{CO}_3^{2-}] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{OH}^-]$.

On peut montrer que cette neutralisation se traduit lors de l'ajout d'un acide, par une brusque variation de pH.

A priori cette valeur du pH est fonction de la concentration totale initiale en espèces carbonatées (Figure. 1).

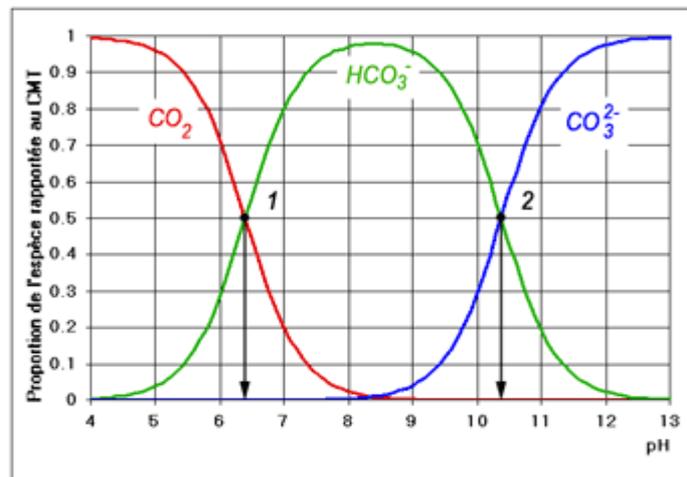


Fig. 02 : Proportion de l'espèce rapportée à la concentration en CO_2 total (ou CMT) en fonction de pH

TA : Titre Alcalimétrique permet la mesure de la teneur en Hydroxyde et en Carbonates.

TAC : Titre Alcalimétrique Complet mesure la somme des alcalins libres (OH^-), Carbonates et Bicarbonates.

Pour le TA l'état de référence est la prédominance des hydrogénocarbonates.

Pour des valeurs de l'ordre de dizaine de mmol.l^{-1} au maximum, le pH de neutralisation est de l'ordre de 4,5 (pour le TAC, pour le TA il est de l'ordre de 8,3).

Expérimentation

L'alcalinité d'une eau est essentiellement due aux ions carbonate CO_3^{2-} et hydrogénocarbonate HCO_3^- (anciennement appelés ions bicarbonate). L'ion carbonate CO_3^{2-} est la base conjuguée de l'ion hydrogénocarbonate HCO_3^- et l'ion hydrogénocarbonate HCO_3^- est la base conjuguée du dioxyde de carbone CO_2 dissous dans l'eau ; ces deux ions peuvent donc réagir avec les ions oxonium H_3O^+ : ainsi, l'alcalinité d'une eau peut se mesurer à partir d'un titrage réalisé avec une solution d'acide chlorhydrique et s'exprime par les titres alcalimétriques [9].

Par convention :

✓ **le Titre Alcalimétrique T.A.** d'une eau correspond au volume, en mL, de solution d'acide chlorhydrique de concentration $0,020 \text{ mol.L}^{-1}$ nécessaire pour doser 100 mL d'eau en présence de phénolphaléine comme indicateur de fin de réaction.

✓ **le Titre Alcalimétrique Complet T.A.C.** d'une eau correspond au volume, en mL, de solution d'acide chlorhydrique de concentration $0,020 \text{ mol.L}^{-1}$ nécessaire pour doser 100mL

d'eau en présence de vert de bromocrésol (ou phénolphtaléine) comme indicateur de fin de réaction

Le titre alcalimétrique rend compte de la concentration d'une eau en ion carbonate CO_3^{2-} ;

Le titre alcalimétrique complet rend compte de la concentration d'une eau en ions carbonate CO_3^{2-} et en ions hydrogencarbonate HCO_3^- .

⇒ Pour calculer ces deux paramètres :

$$TA = TAC = \frac{V \times N \times 1000}{v} \text{ (mmol/l)}$$

V : volume de titrage (HCl)

N : normalité de HCl (0,1 N)

v : volume de la prise d'essai.

Le résultat est exprimé en degré français (°F).

➤ **Remarque** : 1 méq/l = 5 °F TA & TAC < 50

d. L'oxygène Dissous :

La présence d'oxygène dans l'eau est indispensable à la respiration des êtres vivants aérobies. En dessous d'un certain seuil de concentration en oxygène c'est l'asphyxie des poissons. (7 mg/l pour les salmonidés ; 3 mg/l pour les carpes) L'oxygène de l'eau permet également le processus d'oxydation des matières organiques, mais cette décomposition appauvrit le milieu aquatique en oxygène.

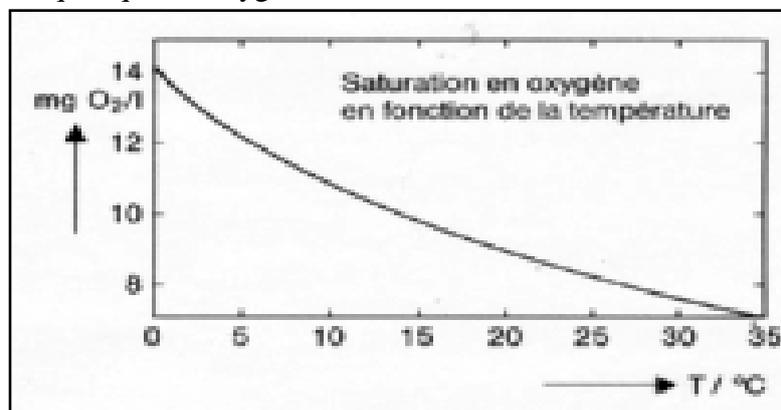


Fig. 03: saturation en oxygène en fonction de la température.

L'oxygénation de l'eau provient d'abord du contact de sa surface avec l'atmosphère. Elle est favorisée par les remous, les cascades et surtout la température de l'eau. Car plus l'eau s'échauffe, moins l'oxygène y est soluble.

Valeurs de saturation en oxygène de l'eau en conditions ordinaires (pression atmosphérique 760 mm de Hg) :

- ▶ à 5°C, maximum d'oxygène dissous : 12,3mg/l.
 - ▶ à 10°C : 10,9 mg/l.
 - ▶ à 15°C : 9,7mg/l.
 - ▶ à 20°C : 8,8mg/l.
 - ▶ à 25°C : 8,1 mg/l.

➤ **Déficit en oxygène dissous.** Lorsque la concentration en oxygène dissous mesurée est inférieure à la valeur de saturation. Par exemple, la nuit les végétaux consomment de l'oxygène, et s'il y a trop de végétaux dans peu d'eau (sécheresse) la faune peuvent être menacée d'asphyxie. (Anoxie) surtout en fin de nuit. En dessous de 6 mg/l. la faune aquatique est en danger

➤ **Sursaturation en oxygène dissous** Quant une oxygénation supplémentaire est apportée par exemple le jour par les plantes vertes qui produisent de l'oxygène à la lumière du soleil.

La teneur en oxygène des eaux d'une rivière peut donc varier en cours de journée de plusieurs mg/l suivant la température et la présence ou non de végétaux aquatiques (jusqu'aux environs de 20mg/l en cas d'eutrophisation).

La teneur en oxygène des eaux d'une rivière varie aussi selon la profondeur : très faible en eau profonde, pouvant approcher le taux de saturation près de la surface.

Pour mesurer l'oxygène dissous d'un cours d'eau, il est possible d'utiliser un oxymètre, matériel disposant d'une sonde spéciale. Il existe aussi des trousse colorimétriques utilisant des réactifs chimiques. C'est un paramètre très important pour la vie dans la rivière.

➤ **Chlorures (Cl⁻).**

Ils ne sont pas nocifs, mais constituent un important indicateur d'arrivée de pollution. Ils ne sont pas éliminés par les stations d'épuration. Dans la nature ils sont souvent indicateurs d'arrivée d'effluents urbains. A titre indicatif, dans l'eau du robinet le maximum admis est de 250 mg/l. de chlorures. La concentration naturelle de l'eau en chlorure est fonction de la géologie des sols en générale inférieure à 50 mg/l.

➤ **Matières Organiques**

La matière organique (MO) contenue dans les eaux est la partie non encore décomposée de la pollution organique (matières vivantes mortes ou déjections des organismes vivants). Elles sont donc naturellement présentes dans l'eau, mais à faible concentration. S'il y en a plus, il y a pollution provenant de rejets d'eaux usées domestiques mal épurés, d'effluents agricoles, etc.

La MO peut se rencontrer dans l'eau soit dissoute, soit sous forme particulaire visible.

La présence de dépôts de matière organique visibles dans le lit d'une rivière est inacceptable et dénonce bien souvent la proximité d'un rejet brut ou un très mauvais état de la rivière. (De plus

la dégradation de la MO consomme et réduit l'oxygène dissoute de l'eau nécessaire à la vie aquatique).

La charge de pollution organique est quantifiable par des techniques normalisées : la DCO, et la DBO5.

La MO constituée en grande partie d'azote organique est en final décomposée par les bactéries principalement en ammonium, puis en nitrites et enfin en nitrates.

I- 4.2. Méthode de la DBO5 (Demande Biologique en Oxygène)

Cette technique permet de mesurer en laboratoire sur 5 jours (à 20° dans l'obscurité), la quantité d'oxygène consommée par le processus naturel de décomposition de la matière organique décomposable présente dans un litre d'eau. Le résultat est donné en mg/L. de O₂.

La DBO5 ou Demande Biologique en Oxygène sur 5 jours, représente la quantité d'oxygène nécessaire aux micro-organismes pour oxyder (dégrader) l'ensemble de la matière organique présente dans un échantillon d'eau maintenu à 20°C, à l'obscurité, pendant 5 jours.

[Pour mesurer la DBO5, on réalise une première mesure de la concentration en dioxygène dans l'échantillon d'eau. On répète cette mesure 5 jours plus tard. La DBO5 représente la différence entre les deux concentrations mesurées].

La DBO5 d'une eau de surface non polluée, varie normalement de 2 à 20 mg/l. Au delà, on peut suspecter une pollution.

A noter que la DBO exprimée en kg/j. dans certains textes administratifs permet de désigner des quantités de pollution organique rejetées que l'on peut aussi estimer en EH (équivalents habitants) :

I - 4.3. Méthode de la DCO (Demande Chimique en Oxygène)

Contrairement à la DBO5, qui ne prend en compte que les matières organiques biodégradables, la DCO est une mesure globale des matières organiques et de certains sels minéraux oxydables (pollution organique totale) présents dans l'eau.

Cette technique mesure en laboratoire la quantité d'oxygène consommée par l'oxydation chimique (à l'aide d'un oxydant et à chaud, pendant 2 heures) des matières organiques ou minérales présentes dans l'eau.

Il existe des systèmes permettant d'effectuer des analyses sommaires rapides de la DCO. Le résultat est donné en mg/L. de O₂.

Définition : La demande chimique en oxygène (DCO) est la quantité consommée par les matières oxydantes présentes dans l'eau quelles que soit leur origine organique ou minérale.

La mesure de la DCO est surtout utilisée pour la surveillance des eaux usées urbaines et industrielles.

Le rapport DCO / DBO5 donne une indication sur l'origine de la pollution organique. Ainsi exemples de valeurs :

- ▶ Une eau résiduaire brute : $2500 / 1000 = 2,5$
- ▶ Une eau épurée : $450 : 40 = 11$

Plus il se rapproche de 1, plus le rapport DCO / DBO5, indique la biodégradabilité d'un rejet d'eaux usées :

- ▶ De 1,5 à 2 : effluents d'industries agroalimentaires (meilleure biodégradabilité).
- ▶ De 2 à 3 : effluent urbain domestique.
- ▶ >3 : Effluent plus ou moins difficilement biodégradable (industrie).

➤ **Nitrites NO₃** (dangereux y compris pour les poissons).

Chez les mammifères, la consommation d'eau chargée de nitrites perturbe la fixation de l'oxygène par l'hémoglobine du sang. (D'où la méthémoglobinémie ou la « maladie bleue du nourrisson »). Il ne doit donc pas avoir de nitrites dans l'eau du robinet et très peu de nitrates, car ils peuvent une fois bus se transformer en nitrites. Dans l'estomac, les nitrites, peuvent se transformer en nitrosamines réputées cancérigènes. (A noter, que les nitrites sont ajoutés à la charcuterie (jambon, saucissons,...) pour la conservation...)

Dans l'eau les nitrites sont toxiques pour les poissons surtout lorsque le pH de l'eau est inférieur à 7. Des concentrations même $< 1 \text{ mg NO}_2/\text{l}$ entraînent des mortalités piscicoles. Elles posent problème au dessus de $0,01 \text{ mg/l}$. pour les truites.

L'effet de toxicité des nitrites est plus rapide que par celle de l'ammoniaque, (voir plus haut) car elle entraîne la dégradation de l'hémoglobine des globules rouges et l'asphyxie des poissons.

Même en petite quantité les nitrites causent des stress chez les poissons, provoquant des problèmes respiratoires, affaiblissement, maladies, vulnérabilité... Les nitrites sont également toxiques pour les humains. On comprend pourquoi la concentration en nitrites ne devrait pas dépasser $1 \text{ mg NO}_2/\text{l}$ dans les rejets de stations d'épuration. ($0,5 \text{ mg/l}$ dans l'eau du robinet).

Analyses de terrain possibles (bandelettes test). Résultat d'analyse exprimé en mg/l.

➤ **Nitrates NO₂**

Les nitrates des eaux souterraines et des cours d'eau proviennent :

- ▶ Principalement d'origine agricole en raison du recours aux engrais azotés.
- ▶ En second lieu des rejets des stations d'épurations (transformation de la matière organique en nitrates). Certaines installations sont complétées par des traitements de dénitrification avant rejet.

► Du milieu naturel, pour 3 et 7 mg/l. seulement, une quantité suffisante pour nourrir la vie aquatique des cours d'eau. (A delà c'est l'indigestion, le développement des algues, l'eutrophisation.)

Les nitrates posent problème en raison de leur trop grande introduction dans les eaux par l'agriculture industrielle (*). Les résultats d'analyse exprimée en mg/l de NO_3^- . Il faut diviser par 4,43 le poids des nitrates pour déterminer le poids d'Azote contenu par ces mêmes nitrates. (Ainsi la norme de 50 mg/l de nitrates maximum dans l'eau du robinet correspond à une teneur en azote de 11,29 mg/l. et 4,43 kg de nitrates contiennent 1 kg d'azote (N).)

(*) Dans l'eau les nitrates (NO_3^-) sont quantifiés en mg par litre (mg/l), alors que les apports d'azote dans les champs, sont exprimés en kg d'azote (N) par hectare (ou unité d'azote par hectare).

Bien que les nitrates soient énormément moins toxiques nocifs que les nitrites, il ne doit pas y en avoir plus de 50mg/l. dans l'eau du robinet. En effet une fois consommés, ils peuvent évoluer en nitrites dans l'estomac puis se transformer en nitrosamines toxiques et réputées cancérigènes.

Chez les poissons adultes, la toxicité des nitrates semble très faible. Il n'en est pas de même sur les œufs ou les larves dont la mortalité serait multipliées par deux selon les espèces. Des effets ont été signalés, même à des concentrations de 10-20 mg/l.

➤ **Azote Total Kjeldahl (abrég. NTK ou NK)**

C'est la somme de l'azote organique + ammoniacal contenu dans l'eau. (ou dans le sol, ou dans les produits alimentaires) Résultat d'analyse exprimé en mg/l. Méthode normalisée en laboratoire. Une personne rejette environ 15 g. par jour de NTK. Une concentration élevée en azote Kjeldahl permet d'évaluer le niveau de pollution.

➤ **Azote Global (abrég. NGL)**

C'est la somme en azote de toutes les formes d'azote différentes contenues dans un prélèvement (azote gazeux exclu) :

$\text{NGL} = \text{azote totale Kjeldahl (azote organique et azote ammoniacal)} + \text{azote nitreux (nitrites / N-NO}_2) + \text{azote nitrique (nitrates / N-NO}_3)$.

➤ **Azote Total**

C'est la mesure en azote de toutes les formes d'azote différentes par les directives européennes.

➤ **Le Phosphore**

En ce qui intéresse la pollution de l'eau, on en distingue 2 formes :

- Le phosphore organique, résidu de matière vivante.

- Le phosphore minéral, essentiellement constitués de phosphates (PO_4), qui représentent 50 à 90% de la totalité du phosphore dans les eaux usées urbaines. De plus, ils constituent, au même titre que les nitrates, un agent fertilisant.

La réglementation, en ce qui concerne le phosphore, ne tient compte que d'un seul paramètre, le phosphore total (PT).

$\text{PT} = \text{P organique} + \text{P minéral}$ Le rejet de matières phosphorées est d'environ 4 grammes par habitant et par jour. La quantité de PT s'exprime en mg/l (milligrammes par litre).

➤ **Phosphates PO_4**

Le phosphore, élément indispensable au développement de tous les organismes vivants, n'est naturellement présent qu'en très faible quantité dans le sol et dans les eaux.

Les orthophosphates (ions PO_4) sont la forme la plus simple et la plus répandue des phosphates dans l'eau.

Le phosphate de calcium minéral contenu dans les roches calcaires est peu soluble et n'est donc pas responsable de la pollution des eaux par excès de phosphore.

La plus grande part du phosphore que l'on retrouve dans les eaux des cours d'eau provient :

- ✓ Des rejets d'eaux résiduaires, en premier lieu des déjections humaines, des matières organiques en décomposition, des lessives, (Le rejet en phosphore total (PT) d'une personne (= 1 équivalent habitant (EH) est d'environ 4 g. de PT par jour. En rapportant cette quantité au volume journalier des effluent de cette personne, on obtient une concentration d'environ 25 mg/litre de PT.)
- ✓ Des activités agricoles : "pertes" d'engrais phosphatés utilisés en agriculture (provenant des mines de phosphates) et ruissellements d'effluents agricoles (lisier, purin, déjections,..) Entraîné dans les eaux, cet élément s'y retrouve essentiellement sous forme de phosphore organique (résidu de la matière vivante) ou de phosphore minéral (ou phosphate inorganique) représenté essentiellement par les orthophosphates (PO_4).

PO_4 : La quantité de phosphates (appelés aussi orthophosphates) d'une eau se mesure en mg/l. de PO_4

PT : Le phosphore total est un autre paramètre utilisé : il cumule l'ensemble du P. organique et du P. minéral. Il s'exprime en mg/l de PT

La mesure de la fraction organique de phosphore d'une eau s'obtient à l'analyse par différence entre le phosphore total et les orthophosphates. Dans les eaux superficielles, la teneur naturelle en phosphates est de l'ordre de 0,1 à 0,2 mg de PO_4 /l. pour moins de 0,1 mg de P/l. en phosphore total.

Au delà, une présence importante de phosphates dans les eaux n'est pas naturelle et provient des déversements urbains (poly phosphates des lessives, excréments, dégradation de la matière organique) et des pratiques agricoles (engrais, épandages, écoulements de purin, etc..)

Il existe des techniques d'élimination des phosphates dans certaines stations d'épuration équipées à cet effet. Des bonnes pratiques agricoles peuvent limiter les excès de phosphore.

Critères analytiques du PO_4 dans l'eau :

- ▶ de 0 à 0,1 mg/l. de PO_4 : très bon.
- ▶ de >0,1 à 0,5 mg/l. : bon.
- ▶ de >0,5 à 1 mg/l. : médiocre.
- ▶ de >1 à 2 mg/l. : pollution.
- ▶ de >2 mg/l. : très pollué..

Dans les cours d'eau Nitrates et Phosphates associés contribuent au développement excessif et anarchique des algues, voir page : l'eutrophisation des rivières par les nitrates et les phosphates.

➤ **Potassium (K)**

Le potassium (K) Élément naturel indispensable à la croissance du vivant. Cependant sa présence en excès dans une eau (> 2 ou 3 mg/l) est un indice de pollution par des effluents agricoles (lisier, ..) ou d'industries agro-alimentaires, qui en contiennent beaucoup. A moindre proportion, son origine peut être également l'utilisation d'engrais (et de lisier) dans le bassin versant amont. L'excès de K a peu d'impact sur la vie aquatique.

NPK : C'est ce qu'on appelle le trio azote, phosphate et potassium (NPK) dans l'utilisation des engrais agricoles nitrates, phosphates et potasses. Ces éléments nutritifs, tels que le phosphore, l'azote et le potassium, ne sont cependant pas entièrement utilisés par les végétaux cultivés, et une partie est emportée vers les ruisseaux et rivières par percolation et ruissellement.

➤ **Sulfates**

Leur présence dans les eaux est en général liée à la présence de gypse dans les sols. C'est un composé naturel qui correspond à la présence de soufre dans l'eau. Présence maximum limitée à 250 mg/l dans l'eau potable.

Hydrogène Sulfuré ou sulfure d'hydrogène, Gaz nauséabond et toxique à forte odeur d'œuf pourri, produit par la fermentation anaérobie (sans air) quand l'eau est trop riche en matières organiques. C'est aussi un indice de présence d'organismes pathogènes.

I-5. Les Micropolluants

Ce sont des composants minéraux ou organiques qui présents dans l'eau même à très faible quantité (en microgramme ($\mu\text{g/l}$), voire en nanogramme (ng/l) par litre) sont dangereux pour les êtres vivants et donc les écosystèmes.

Certains micropolluants sont toxiques. Les mécanismes de leur effets sont encore trop mal connus :

Les éléments mutagènes agissent sur les cellules reproductives ou directement sur l'ADN des êtres vivants ;

Les éléments tératogènes qui affectent le fœtus ;

- ▶ Les éléments cancérigènes qui induisent le cancer ;
- ▶ Les éléments neurotoxiques qui agissent sur le système nerveux ;
- ▶ Les éléments perturbateurs endocriniens ;
- ▶ Les éléments bio-accumulables dans les chaînes alimentaires.

➤ **Les Métaux Lourds** (poids atomique > à celui du fer). Les éléments métalliques et leurs dérivés organiques sont pour certains très dangereux parce que potentiellement toxiques, non-biodégradables et bio-accumulables dans les chaînes alimentaires. Ils sont principalement d'origine industrielle mais pas seulement. (Rejets atmosphériques des incinérateurs de déchets.

Si, à doses infimes, certains métaux constituent des oligo-éléments indispensables à un bon état de la santé humaine, à partir de certaines doses plus importantes ils deviennent directement toxiques. Ces métaux proviennent un peu du sous-sol (érosion) mais pour l'essentiel des rejets industriels (traitements de surface, métallurgie, chimie,..) dans le sous-sol ou les rivières mais aussi dans l'atmosphère où ils retombent avec les pluies. On retrouve les métaux dans les eaux sous formes ioniques libres ou incorporés dans des structures moléculaires ou des complexes organiques ou inorganiques... Ainsi pour le même métal, certaines formes peuvent être beaucoup plus toxiques que d'autres. Ces métaux lourds sont :

▶ **L'aluminium Al**. De plus en plus présent dans les eaux, où il provient des déchets ménagers ou du sulfate d'alumine utilisé comme flocculant dans les stations de traitement des eaux. Il est plus que soupçonné de favoriser la maladie d'Alzheimer. (Voir article Aluminium et maladie d'Alzheimer).. Son antidote est la silice (silicium). Dans l'eau potable, la directive du 3 novembre 1998 relative à la qualité des eaux destinées à la consommation humaine a fixé pour le paramètre « aluminium » une valeur de 200 microgrammes par litre dans les eaux de consommation. Ce paramètre est un indicateur de fonctionnement des installations de traitement et non pas un paramètre de santé faisant l'objet d'obligations plus strictes... Selon M. Guy Berthon, ancien directeur de recherche au laboratoire de chimie du CNRS « l'aluminium ne sert à rien dans l'organisme humain. Pire à fortes doses ou à doses régulières il est toxique (...) en trouver dans l'eau du robinet, c'est criminel ». Le danger, selon ce chercheur, est que « si une partie est éliminée naturellement par les urines ou la barrière intestinale, une autre passe à travers ce mur de brique qu'est l'intestin grêle et se retrouve dans le sang puis le cerveau. Là l'aluminium se dépose, durcit et ne peut plus repartir ».

▶ **L'arsenic (As)**. Fortement toxique. Il peut être naturellement présent dans les minéraux du sous-sol dans certaine région. Sa concentration dans l'eau potable ne doit pas dépasser 10 microgrammes par litre ($\mu\text{g/l}$).

▶ **Le cadmium (Cd)**, Il provient des rejets industriels, des incinérations de déchets, de l'utilisation d'engrais... Extrêmement toxique. S'accumule dans les chaînes alimentaires et menace les prédateurs secondaires.

► **Le chrome (Cr)** : métal très dur utilisé en traitement de surface des métaux pour améliorer leur résistance. La forme chrome VI et les chromates (CrO_4) sont extrêmement toxiques et cancérigènes.

► **Le cuivre (Cu)**. Au niveau de traces il n'est pas toxique. Sa présence dans les eaux provient de l'érosion des conduites ou de l'activité industrielle. Dans les sols agricoles, il peut s'accumuler à la suite des épandages de lisiers de porcheries car il est utilisé comme facteur de croissance dans l'alimentation des porcs. A une concentration $> 2 \text{ mg/l}$, il colore les eaux.

► **Le fer** provient du sous-sol ou de l'industrie mais n'est pas nocif. Le sulfate de fer peut provenir des stations de traitement des eaux où il est utilisé comme flocculant. C'est un oligoélément indispensable au bon fonctionnement des êtres vivants. En excès dans l'eau il n'est pas nocif mais brunit l'eau ce qui peut entraîner des taches. Des procédés de déferrisation permettent d'éliminer les excès de fer dans l'eau si nécessaire avant distribution.

► **Le magnésium (Mg)** provient du sous-sol où il est abondant. Il contribue avec le calcium à la dureté de l'eau. Il est bénéfique pour la santé (anti stress notamment).

► **Le manganèse (Mn)**. Dans les eaux, il provient du sous-sol ou il est mis en solution par le CO_2 des eaux d'infiltration. Il peut aussi provenir de dépôts de déchets industriels. Sur les parois des rivières souterraines, des dépôts noirâtres de manganèse sont souvent visibles. C'est un oligo-élément indispensable aux organismes vivants. Maximum à ne pas dépasser dans l'eau du robinet 0.05 mg/l . En plus grande quantité il peut être indésirable car il donne à l'eau une couleur noirâtre de l'eau qui peut lors de lessives tacher le linge. Des procédés permettent d'éliminer le manganèse au niveau des stations captages d'eaux potables.

► **Le mercure (Hg)** Métal rare, extrêmement toxique. Origines dans les eaux : Activités sanitaires (thermomètres, désinfectants,...), Agriculture (fongicides, bactéricides), Industries (élimination des déchets, production de chlore et de soude, centrales au charbon), Orpaillage sauvage (en Guyane), Lampes fluorescentes d'éclairage (à ne jamais mélanger aux ordures ménagères). La présence de mercure dans l'eau potable ne doit pas dépasser 1 microgramme par litre ($\mu\text{g/l}$).

► **Le nickel (Ni)** Métal qui à très faible quantité (>50 microgramme) est oligo-élément qui serait utile à la fonction pulmonaire dans l'organisme. Au delà c'est une substance considérée comme cancérigène. C'est aussi le plus allergisant des métaux. Dans l'eau potable, la teneur en nickel ne doit ne dépasser 20 microgrammes par litre ($\mu\text{g/l}$).

► **Le plomb (Pb)**, qui entraîne le saturnisme (érosion des canalisations d'eau potable en plomb). Le plomb est/était utilisé dans l'industrie : batteries, alliages, traitements de surface, munitions, etc La présence maximale de plomb dans l'eau du robinet ne devrait pas dépasser 10 microgrammes par litre ($\mu\text{g/l}$). Il est impératif de supprimer toutes les anciennes conduites d'eau en plomb.

▶ **Le zinc, (Zn)** : Métal utilisé pour recouvrir les métaux. Il est peu toxique, puisque au niveau de traces c'est oligo-éléments utile à l'organisme, mais sa présence importante dans les eaux indique souvent celles d'autres métaux ou polluants toxiques industriels. Dans les sols agricoles, il peut s'accumuler à la suite des épandages de lisiers de porcheries. L'eau potable ne doit pas dépasser 200 microgrammes par litre ($\mu\text{g/l}$) de zinc.

Les Pesticides que l'on retrouve dans les eaux de surface ou souterraines sont à environ 90% d'origine agricole. Ce sont des produits toxiques qui se dégradent plus ou moins bien dans l'environnement.

- ▶ Herbicides (atrazine, glyphosat,...)
- ▶ insecticide (DDT, ...)
- ▶ fongicides (sels de cuivre,...)

12 pesticides souvent rencontrés dans les eaux souterraines : Aldrine, Dieldrine, Endrine, Isodrine, Alachlore, Atrazine, Atrazine DE, Atrazine DP, Diuron, Isoproturon, Simazine, Terbutylazine

I - 6. Les Micropolluants Organiques

C'est aujourd'hui un nombre très important de molécules de synthèse dont pour la plupart les effets (surtout à long terme) sont mal ou inconnus.

➤ **Les Produits Organiques Persistants (POP) :**

Ces composés, très dangereux pour l'environnement (toxiques à faible concentration, parfois mutagènes, cancérigènes) sont des produits synthétiques heureusement assez peu solubles dans l'eau. On peut cependant les trouver en aval de sites industriels :

▶ **Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAP)**. Dangereux pour les être vivants, de plus en plus rependus dans l'environnement ils proviennent surtout des activités humaines (incinération, combustion de carburants, etc..). Les HAP sont solubles dans l'eau et se fixent fortement sur les matières particulaires et argiles. Le benzo[a]pyrène est le composé génotoxique le plus caractéristique de cette famille de molécules. Lentement biodégradables. Les H.A.P. sont suspectés d'être cancérigènes.

▶ **Hydrocarbures chlorés**. Ces composés organochlorés synthétiques sont difficilement biodégradables. Ce sont :

▶ **Polychlorobiphényles (PCB)** qui entrait dans la composition des fluides de refroidissement ou d'isolation, de peintures, de plastifiants. PCB est émis au cours de l'incinération des déchets et de certains combustibles.

▶ **Solvants** : Trichloroéthylène (TRI), Trichloroéthane ou Chloroforme (TCE), Tetrachloroéthylène (PER), Hexachlorobenzène (HCB), Tétrachlorure de carbone,

Dichloropropane, Dichloropropene (DPC), Dibromoethane, Dichloroethane, Bromobenzene, Chlorobenzene, Tetrachlorethane, Nitropropane, Dimethylformamide (DMF), Pyridine, ...

▶ Pesticides organochlorés (OCP),

▶ . Autres substances diverses : Tétrachlorure de carbone, hydrazine, dinitrophénol,...

➤ **Les autres produits organiques micropolluants**

▶ Cyanures (CN), Poison extrêmement toxique, utilisé dans les industries de traitement de surface. Dégradable au bout d'un certain temps dans les eaux mais où ils sont particulièrement mobiles.

▶ Chlore (provient de la stérilisation de l'eau potable ou parfois de la vidange de piscine)

▶ Détergents,

▶ alkylphénols (dans détergents, cosmétiques, produits de nettoyage et beaucoup de produits industriels).

▶ **Les produits médicamenteux** (résidus d'antibiotiques, d'anti-inflammatoires, d'antidépresseurs, de contraceptifs, etc..).

▶ Médicaments vétérinaires (résidus d'antibiotiques, etc).

Chapitre II : Principes fondamentaux de la chimie de l'eau

II-1. Acquisition de la composition chimique de l'eau

Les eaux naturelles acquièrent leur composition chimique par un processus complexe impliquant des facteurs géologiques, hydrogéologiques, géomorphologiques, climatiques, pédologiques, anthropiques, physico-chimiques et autres. Le rôle joué par les différents facteurs (géologiques, géomorphologiques, hydrogéologiques, etc.) dans la manière dont les eaux acquièrent leur qualité hydrochimique peut être développé dans d'autres textes spécialisés (Freeze et Cherry, 1980, Toth, 2000).

a. Les facteurs géologiques concernent la lithologie (composition minéralogique des roches), l'état du litage des séquences stratigraphiques, la tectonique, la fissuration, la texture et la porosité des roches, etc. La lithologie détermine généralement le faciès hydrochimique dominant dans une région donnée, c'est-à-dire le type d'eau. Par exemple, dans les terrains karstiques carbonatés, l'eau est généralement de type bicarbonaté-calcique. Les aspects liés à la fissuration et à la porosité des roches ont une influence déterminante sur l'état de division des particules ; plus les particules sont petites, plus la surface est grande et plus la dissolution du minéral est facile. L'eau qui s'écoule à travers des roches calcaires, fortement broyées par les processus tectoniques, acquiert une teneur plus élevée en calcite dissoute (dureté) que l'eau qui s'écoule à travers des calcaires plus compacts.

b. Les facteurs hydrogéologiques sont liés à la perméabilité de l'aquifère, au type d'écoulement, à sa vitesse, ainsi qu'à la zone dans laquelle l'eau se déplace. Tous ces aspects affectent le temps de contact entre l'eau et le minéral. Par exemple, si l'écoulement a lieu dans des conditions diffuses à travers les roches, le temps d'interaction de l'eau avec les minéraux est plus lent et, par conséquent, la quantité de minéraux dissous est plus importante que si les conditions d'écoulement sont de type turbulent à travers des fissures plus ou moins larges.

La teneur en CO_2 , la dureté et les autres propriétés physico-chimiques des eaux minérales diffèrent selon le mode de circulation de l'eau et la zone hydrogéologique qu'elle occupe.

Dans la zone d'alimentation de l'aquifère (vue horizontalement) ou dans la zone d'aération (vue verticalement), la teneur en CO_2 de l'eau est relativement élevée, car des processus intensifs de décomposition bactérienne de la matière organique s'y déroulent. Le pH dans cette zone n'est généralement pas élevé et la dureté est faible (Fugondo.2005).

Dans la zone de conduction de l'aquifère, le niveau de CO₂ est généralement plus faible, car une partie du gaz est consommée du fait de l'interaction de l'eau avec les minéraux du milieu rocheux. L'eau de cette zone devient plus minéralisée et a un pH plus élevé. Cette évolution devient plus évidente si, par exemple, un profil de puits est échantillonné de la zone d'alimentation à la zone d'émission de l'aquifère. À mesure que l'eau s'éloigne de la zone d'alimentation, le CO₂ diminue et le pH augmente, de même que la teneur en calcite dissoute.

Dans la zone saturée, les eaux deviennent plus minéralisées. Toutefois, à la suite de processus de mélange, les eaux peuvent redevenir agressives et continuer à dissoudre les minéraux.

Dans la zone de circulation profonde, les eaux sont caractérisées par des teneurs élevées en CaCO₃, CaSO₄ et NaCl dissous. Parfois, ils contiennent encore de fortes quantités de CO₂ et de H₂S, et dans les sources où ils émergent, un excès de calcite et de gypse précipite. En outre, elles ont généralement une température plus élevée et plus stable que les sources météoriques, leur circulation est plus lente et leur débit plus faible, et le temps d'interaction avec les minéraux est plus long.

Dans des travaux réalisés en Australie par Chebotarev (in Freeze et Cherry, 1980), dans lesquels plus de 10 000 eaux de puits ont été échantillonnées, il a été conclu que dans la nature, les eaux souterraines ont tendance à évoluer vers la composition de l'eau de mer. Il a observé que cette évolution chimique en termes d'anions dominants suit grosso modo les régularités suivantes :



Ces changements se produisent lorsque l'eau se déplace des zones à fort débit, en passant par des zones intermédiaires, vers des zones où le débit est faible et où l'eau est géologiquement ancienne.

Les eaux à forte teneur en chlorure (Cl⁻) se trouvent généralement dans les régions plates fortement fissurées ou faillées, où les horizons aquifères peu profonds sont en contact avec les plus profonds. Également dans certains puits artésiens, qui ont été forés à de grandes profondeurs lors de travaux de prospection géologique ou d'exploration pétrolière ; ainsi que dans les zones côtières où les eaux de l'aquifère karstique se mélangent à l'eau de mer et où, à la suite de ce processus, la solubilité des minéraux carbonatés est accrue (effet de mélange des eaux et effet de salinité ou de force ionique).

c. Les facteurs géomorphologiques influencent également la composition chimique de l'eau, notamment l'escarpement des massifs, le type de végétation, le degré d'érosion des terrains et la nature des reliefs eux-mêmes. Bien que les formes d'adsorption (dolines, gouffres, etc.) puissent être considérées comme le résultat des processus d'érosion en terrain karstique, une fois ces formes créées, elles facilitent ou limitent l'action ultérieure de la corrosion chimique sur le milieu, ce qui se reflète dans la composition chimique de l'eau.

d. D'autres facteurs qui influencent également la composition chimique de l'eau sont les facteurs pédologiques, qui sont associés au type de sol qui repose sur les séquences stratigraphiques.

Varié d'une épaisseur appréciable à une épaisseur très faible, voire nulle. L'activité microbiologique associée dépend de ses caractéristiques et des conditions pédoclimatiques, ainsi que de la production de gaz et d'acides disponibles, qui sont ensuite emportés par les pluies ou la fonte des neiges, permettant de dissoudre les minéraux faisant partie de l'ensemble rocheux sous-jacent. Dans le cas d'un massif nu, l'eau de précipitation peut acquérir du CO₂ directement à partir de l'atmosphère, mais à un taux inférieur à celui produit dans le sol.

La microflore du sol est composée de populations d'algues, d'actinomycètes, de bactéries nitrifiantes, dénitrifiantes, désintégrantrices de cellulose, sulfobactéries et productrices de pigments, de champignons et de protozoaires. Les micro-organismes sont également très répandus dans les eaux minérales, même dans des conditions de température élevée comme dans certaines sources chaudes. La surveillance de ces organismes, tant dans le sol que dans l'eau, est d'une grande importance pour déterminer l'état de ces derniers et pour leur exploitation dans le thermalisme sanitaire.

e. Les facteurs climatiques interviennent activement dans la dynamique d'altération mécanique et chimique des massifs, permettant dans le premier cas la fragmentation, le transfert et le transport des minéraux loin de leur lieu d'origine, ainsi que facilitant dans le second cas, la dissolution des minéraux des roches. Plus l'action mécanique est intense, plus l'eau est facilitée dans son action corrosive. Selon Bakalowicz (1992), bien que le climat soit l'un des facteurs influençant activement le processus de karstification, il n'est pas le facteur le plus important.

Les éléments du climat qui sont les plus déterminants dans la manière dont l'eau acquiert sa composition chimique sont : la température, l'humidité relative, l'intensité et la durée des précipitations, l'intensité et la durée du rayonnement, la vitesse de l'air, entre autres.

Enfin, il convient de souligner le rôle joué par les facteurs anthropiques dans la composition chimique de l'eau. L'activité humaine entraîne une détérioration progressive de la qualité des eaux de surface et souterraines. Bien que ces derniers soient moins sensibles à la pollution, une fois pollués, il est très difficile de rétablir leur qualité initiale (González et Jiménez, 1988).

Afin de préserver la qualité des ressources en eau, pour qu'elles puissent être utilisées rationnellement au profit de l'économie, des zones de protection ont été créées. Il s'agit de la zone située autour de la prise d'eau, où différents types de réglementations sont établis dans le but d'éviter la contamination et de minimiser le risque de dégradation des eaux exploitées.

➤ Les processus physico-chimiques sont régis par des lois thermodynamiques qui s'appliquent à l'eau pure et peuvent également s'appliquer aux eaux naturelles. A un moment donné de sa trajectoire, la composition chimique de l'eau est le résultat d'interactions plus ou

moins prolongées des flux avec le milieu drainé. Dans ces interactions, l'eau agit comme un agent géologique qui donne naissance à différents phénomènes naturels par le biais de processus tels que la dissolution des gaz et des minéraux, les précipitations, l'hydrolyse, l'hydratation, l'oxydation-réduction, le mélange des eaux, l'échange d'ions et autres.

Ainsi, pour expliquer comment les eaux naturelles atteignent une composition donnée dans leur mouvement à travers le milieu rocheux, il faut connaître les principes et les lois des sciences exactes comme la chimie et la physique, des sciences naturelles comme la géographie et la géologie, et des sciences techniques comme l'hydrologie.

Il est également nécessaire de souligner le rôle joué par les facteurs anthropiques dans la composition chimique de l'eau. L'activité humaine entraîne une détérioration progressive de la qualité des eaux de surface et des eaux souterraines. Bien que ces derniers soient moins sensibles à la pollution, une fois pollués, il est très difficile de rétablir leur qualité initiale.

II - 2. Processus d'interaction de l'eau avec l'environnement géologique

Les eaux souterraines jouent un rôle actif en tant qu'agent géologique. Il est capable d'agir avec l'environnement (Tóth, 2000) et de produire des changements physiques (lubrification et modification des pressions interstitielles) ; des changements chimiques (dissolution, hydratation, hydrolyse, oxydation-réduction, précipitation, échange d'ions, etc.) et des changements cinétiques (transport d'eau, de matières aqueuses et non aqueuses et de chaleur). En tant qu'agent géologique, le mouvement des eaux souterraines peut modifier l'environnement géologique et provoquer des catastrophes naturelles (Wu, 2003).

Les interactions entre les eaux souterraines et le milieu environnant se déroulent de diverses manières, conditionnées par la tendance des deux systèmes à atteindre l'équilibre. Il en résulte un certain nombre d'effets, dont la nature dépend des conditions physiques, chimiques et cinétiques à l'échelle locale (Tóth, 2000).

Les processus d'interaction eau-roche sont étudiés à la fois en laboratoire et sur le terrain. Dans le premier cas, différents processus se produisant dans la nature en raison de l'action des eaux souterraines sont simulés expérimentalement, les eaux souterraines acquérant différents composants (Saxena et Ahmed, 2001 ; Newbrough, 2002). Les études in situ des processus d'interaction entre les eaux souterraines et les roches ont permis d'étudier la façon dont les eaux souterraines acquièrent des constituants spécifiques dans leur composition au cours des processus d'altération (Ettazarini, 2004), ainsi que le mélange des eaux peu profondes avec des eaux plus profondes qui ont une concentration plus élevée d'un constituant particulier (Goldscheider et al, 2003 ; Moran et Rose, 2003).

II – 3. Eau naturelle

L'eau naturelle dans son ensemble est une ressource renouvelable impliquée dans le cycle hydrologique. Il a été démontré que sa quantité globale ne varie pas, mais que sa quantité

et sa qualité locales varient. Avant d'aborder les théories qui sous-tendent les processus de dissolution des minéraux, il convient de discuter du concept chimique de l'eau naturelle.

Selon certains spécialistes (Stum et Morgan, 1970), l'eau naturelle est comprise comme un système d'une certaine complexité, non homogène, qui peut être constitué d'une phase aqueuse, d'une phase gazeuse et d'une ou plusieurs phases solides, qui interagissent entre elles par des équilibres chimiques régis par des lois thermodynamiques et dont la composition chimique est également influencée par d'autres facteurs (géologiques, hydrogéologiques, géomorphologiques, pédologiques, microbiologiques, climatiques et environnementaux). L'un des sous-systèmes de l'eau naturelle est l'eau minérale, dont la composition est stable et qui est considérée comme une ressource minérale.

Bien que le système naturel de l'eau dans son ensemble ne soit pas homogène, il peut être constitué de sous-systèmes homogènes, tels que l'océan, les eaux souterraines, etc. L'océan comporte des bassins profonds, pratiquement isolés, dont la composition chimique est définie. Dans certains cas, comme dans les lacs et les réservoirs, les eaux peuvent être stratifiées, à la surface la température peut être plus élevée et la densité plus faible qu'en profondeur. Dans les eaux souterraines côtières en contact avec la mer, il peut également y avoir des différences significatives en fonction de la profondeur.

En général, les eaux souterraines ont une composition chimique qui est le résultat d'un processus complexe d'interactions, où d'abord l'eau de précipitation (pluie ou neige) acquiert les gaz qui proviennent de la zone du sol dans le processus de décomposition et de respiration de la matière organique, et ensuite réagit avec les minéraux qui sous-tendent le milieu rocheux.

La composition chimique des eaux souterraines, après un certain temps, est en équilibre physico-chimique avec le contenu des gaz et des phases solides dissoutes. Ces équilibres dépendent de la température et de la pression du système et toute modification de ces conditions produit une variation de la composition chimique, ce qui entraîne une augmentation de la dissolution des minéraux ou leur précipitation par recombinaison ionique.

Parmi les eaux naturelles, il convient de souligner les eaux dites minérales. Elles se distinguent des autres eaux naturelles par le fait que leur débit, leur température et leur composition chimique et bactériologique restent pratiquement inchangés.

II - 3.1. Propriétés de l'eau naturelle

Les caractéristiques du système d'eau naturelle en général sont liées à la structure et aux particularités de l'eau pure. L'eau pure est constituée de molécules où deux atomes d'hydrogène sont liés à un atome d'oxygène (H_2O), à 105° d'écart. Cette structure confère à la molécule d'eau des propriétés qui la distinguent d'autres molécules de composition similaire telles que l'ammoniac (NH_3), le dioxyde de carbone (CO_2) ou le sulfure d'hydrogène (H_2S), qui, à température et pression normales, sont à l'état gazeux, alors que l'eau est à l'état liquide.

Les propriétés de l'eau sont divisées en propriétés physiques et chimiques. Les propriétés physiques sont liées à sa disposition dans l'espace, ce qui signifie que l'eau sous sa forme liquide n'apparaît pas comme une seule molécule isolée. Les rayons X ont montré que l'eau n'apparaît pas comme une molécule unique comme les précédentes, mais comme des polymères (dimères et trimères) qui sont soumis à une formation et une destruction constantes. Ces polymères sont liés par des liaisons hydrogène et confèrent à l'eau une série de particularités qui lui sont propres, comme par exemple :

- Chaleur spécifique élevée (supérieure à celle de tous les liquides). Cela signifie que l'eau de l'océan, par exemple, met beaucoup de temps à se réchauffer pendant la journée sous l'action du soleil, tout en restant à une température élevée jusque tard dans la nuit. Elle est également responsable de la répartition uniforme de la chaleur dans les organismes vivants, dont la température est régulée principalement par l'évacuation rapide de la chaleur produite par les réactions biochimiques.

- Points de congélation (0°C) et d'ébullition (100°C) élevés, par rapport aux composés de référence de composition chimique similaire.

- Haute densité. Le refroidissement de l'eau s'accompagne d'une diminution de son volume jusqu'à 4 °C où elle atteint sa densité maximale. Une baisse supplémentaire de la température augmente le volume de l'eau. Ces caractéristiques influencent fortement les processus d'altération dans les pays à climat tempéré et polaire, car l'eau interstitielle gèle et augmente de volume, cela provoque la fragmentation des roches, facilitant l'action de l'érosion chimique et mécanique.

- Moment dipolaire élevé. L'eau pure est constituée de molécules où deux atomes d'hydrogène sont liés à un atome d'oxygène (H₂O), à 105°C d'écart. Séparés de 105°C. Cette répartition signifie qu'une partie de la molécule a une charge partielle positive et l'autre une charge partielle négative, ce qui lui confère des propriétés de dipôle et des propriétés de solvant universel pour les minéraux à liaison ionique.

Lorsqu'un minéral est introduit dans l'eau, les dipôles de l'eau ont tendance à séparer les ions de charge opposée et à diminuer les forces électrostatiques qui ont tendance à les lier entre eux en vertu des propriétés de la liaison ionique. Dans le cas du cristal de chlorure de sodium (NaCl), par exemple, les dipôles s'intercalent de telle sorte que les ions de charge opposée sont capables de s'attirer de moins en moins les uns les autres. Dans le cas d'autres ions plus faiblement liés par des liaisons ioniques, comme les cristaux de calcite, ce processus est plus lent, d'où leur faible solubilité dans l'eau pure. Ce processus de dissolution, lorsqu'il est réalisé par les eaux naturelles uniquement avec la participation de celles-ci, est dit physique (Bögli, 1980) et se distingue de celui dit chimique, en ce que ce dernier est plus complexe, puisque d'autres facteurs interviennent.

La base théorique du processus de dissolution des minéraux par les eaux naturelles a été développée par différents chercheurs (Garrels et Christ, 1965 ; Stumm et Morgan, 1970 ; Appelo et Postma, 1993 ; Drever, 1988). Dans ce texte, certains aspects de cette théorie sont présentés, aussi, pour une compréhension plus large, nous renvoyons le lecteur aux ouvrages

cités. De nombreuses propriétés dépendent de la minéralisation totale de l'eau, comme ses effets osmotiques, sa densité, sa viscosité, etc., qui ont une grande importance biochimique. Cependant, la plupart des effets sur l'organisme sont liés à sa composition, c'est-à-dire à la teneur en ions dissous, parmi lesquels figurent les cations sodium, calcium, magnésium, potassium, lithium, fer, etc. et les anions chlorure, sulfate, bicarbonate, fluorure, iodure, etc.

Parmi les propriétés chimiques, seules certaines de celles qui présentent un intérêt pour les objectifs du sujet seront analysées dans ce travail : auto-ionisation ou dissociation de l'eau (pH), hydrolyse, hydratation, dissolution des gaz, dissolution des solutés, précipitation des minéraux, oxydation-réduction et échange d'ions.

II - 4. Mécanismes physico-chimiques de la solubilité des minéraux

La chimie, l'une des sciences exactes, a ses lois établies depuis de nombreuses années, et les facteurs physiques et chimiques qui contrôlent la dissolution des minéraux sont régis par les lois de la thermodynamique. La base théorique du processus de dissolution des minéraux par les eaux naturelles a été développée par différents chercheurs (Hutchinson, 1957 ; Roques, 1964 ; Garrels et Christ, 1965 ; Stum et Morgan, 1970 ; et Fagundo, 1996). Ces facteurs jouent un rôle important dans la manière dont les eaux naturelles acquièrent leur composition chimique. Il s'agit du pH de l'eau, de l'action des gaz dans la dissolution, des minéraux, de leur solubilité, de la tendance à établir un équilibre chimique, de l'effet des ions communs, de l'effet salin, du potentiel d'oxydoréduction du milieu, de la capacité d'absorption, de sorption et d'échange d'ions du sol, etc.

Pour comprendre les mécanismes physico-chimiques qui conditionnent l'action de l'eau de pluie sur les roches de la croûte terrestre (responsables des intéressantes altérations qui constituent la genèse des différentes espèces chimiques présentes dans les eaux souterraines), il est nécessaire d'approfondir les questions fondamentales suivantes :

- Les équilibres chimiques dans le milieu aqueux, en particulier ceux qui produisent des changements d'électrons, de protons, d'ions ou de molécules polaires (c'est-à-dire leurs différents types de réactions ; redox, acide-base ou complexes respectivement), qui peuvent se produire aussi bien de manière isolée que combinée et dans lesquels leurs produits d'altération, dans le cas où ils sont peu solubles, nous obligeront à considérer le phénomène de précipitation et ses influences particulières sur les équilibres initiaux par exemple l'hydrolyse et la dissociation, etc, constituant en définitive un scénario varié de mécanismes à prendre en compte si l'on veut avoir une idée de la manière dont l'eau au fil du temps de la façon dont l'eau acquiert au fil du temps sa composition chimique naturelle.

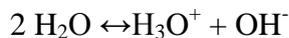
- La nature de l'eau de pluie, qui n'est pas une substance pure, puisqu'elle dissout les gaz, les aérosols marins et les particules en suspension qu'elle rencontre lors de son passage dans l'atmosphère en direction de la terre, fait qu'elle arrive généralement chargée d'acide carbonique, qui sera neutralisé au contact des roches terrestres

- Les caractéristiques pétrologiques des roches, leur composition minéralogique et leur texture doivent être prises en compte car ce sont les matériaux susceptibles d'être modifiés.

En bref, il s'agit d'étudier les réactions qui vont se produire entre la roche et l'eau de pluie afin de savoir comment l'eau naturelle acquiert sa composition chimique, processus qui déterminent la qualité de l'eau pour un usage donné.

II-4.1. Dissociation de l'eau (pH)

Comme mentionné ci-dessus, la molécule d'eau possède une certaine séparation de charge qui la fait se déformer et lui confère un moment dipolaire. Cette séparation fait que l'atome d'hydrogène a tendance à se dissocier de l'atome d'oxygène. De cette façon, un atome d'hydrogène saute de certaines molécules d'eau à la molécule voisine, provoquant la dissociation de la molécule d'eau :



Deux ions sont ainsi formés, l'un chargé positivement, appelé ion hydronium, et l'autre chargé négativement, appelé ion hydroxyle. Ces ions ne se trouvent pas dans l'eau en tant qu'espèces isolées, mais sont hydratés par d'autres molécules d'eau non dissociées.

La mesure du degré d'acidité de l'eau est le pH, qui est défini comme le logarithme inverse de la valeur du pH. Logarithme inverse de l'activité de l'ion hydrogène (H^+) ou de l'ion hydronium ou (H_3O^+), qui résulte de l'ionisation d'un acide quelconque ; il est exprimé en moles par litre, bien que lorsqu'il est mesuré dans un équipement électronique avec des électrodes de référence, l'acidité soit exprimée en unités de pH, généralement entre 0 et 14, qui est calculé par l'expression :

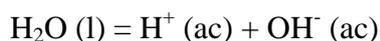
$$\text{pH} = - \log a_{\text{H}^+}$$

L'eau pure ne dissout facilement que les minéraux tels que les minéraux salins ou les sulfates, pour lesquels le processus est physique. Dans la plupart des cas, cependant

Cependant, la solubilité d'un minéral augmente considérablement en présence d'acides ; par exemple, dans un litre d'eau à 25 °C, seuls 12 mg de calcite se dissolvent, alors qu'en présence d'un acide fort, la solubilité augmente de 25 000 à 30 000 fois.

Bien que l'eau pure soit principalement constituée de molécules de H_2O , une petite partie de celle-ci est composée de H^+ et de OH^- .

Une petite partie est constituée de H^+ et de OH^- . Cette proportion est contrôlée par la réaction de dissolution :



Qui, pour une température donnée, est en équilibre dynamique.

La constante d'équilibre correspondante est appelée constante de dissociation de l'eau et peut être exprimée par :

$$K_w = (\text{H}^+)(\text{OH}^-) \quad (3.4)$$

Où :

K_w : constante de dissociation de l'eau à 25 °C ($K_w = 10^{-14}$).

Dans l'eau pure, $(H^+) = (OH^-) = (K_w)^{1/2} = 10^{-7}$, donc théoriquement son pH devrait être de 7. En réalité, comme il est en contact avec l'atmosphère, il est capable de dissoudre le CO_2 , acquérant ainsi un pH inférieur à cette valeur.

La valeur du pH de nombreuses eaux naturelles en interaction avec des minéraux varie dans une fourchette étroite, généralement entre 6 et 9, ce qui, entre autres causes, est dû à la large distribution des roches carbonatées et au caractère acido-basique de l'eau. Grâce au système d'équilibres chimiques établis entre le CO_2 , le HCO_3^- et le CO_3^{2-} .

Certaines sources chaudes d'origine volcanique ont une acidité élevée, due à la présence de HCl et de SiO_2 . Les acides libres peuvent également pénétrer dans l'eau à la suite du rejet d'eaux usées.

L'eau de précipitation traversant la zone du sol, où le CO_2 est abondant, acquiert un pH relativement bas, de l'ordre de 4,5. Puis, par interaction avec les roches carbonatées, elle tend à s'élever à environ 7. Lorsque cette interaction se produit sur une longue période, l'eau augmente sa teneur en ions HCO_3^- et acquiert des ions CO_3^{2-} . Dans ces conditions, le

Le pH peut atteindre une valeur proche de 8,4. En général, dans les ruisseaux et les rivières des régions humides non karstiques, le pH varie entre 5 et 6,5, tandis que dans les régions karstiques humides, il se situe habituellement entre 7 et 8. Les eaux marines ont généralement un pH proche de 8.

II - 4.2. Dissolution de gaz

Dans les eaux naturelles, la dissolution des gaz présents dans l'atmosphère, comme l'oxygène, est indispensable pour permettre la vie dans les cours d'eau naturels, ou irremplaçable dans le cas de l'épuration biologique aérobie des eaux usées.

La solubilité d'un gaz dans l'eau dépend de la nature du gaz, de la pression du gaz en équilibre avec l'eau et de la température, répondant à la loi de Henry. Dans le cas du CO_2 par exemple

$$pCO_2 = D (H_2CO_3)$$

Où : D : Coefficient de diffusion, constant pour une température donnée et H_2CO_3 représente la molécule de gaz dissoute.

A. Action du dioxyde de carbone

La quantité de CO_2 dans l'atmosphère est d'environ 0,03 %, qui se combinent avec l'eau selon l'équilibre suivant :



En tant qu'acide faible, ce composé a deux constantes de dissociation, comme on le verra dans la section sur l'équilibre des carbonates.

Ainsi, une eau chargée en CO₂ atmosphérique a acquis la capacité de céder des protons, ce qui lui confère un certain caractère acide et son pH sera inférieur à 7, ce qui donne à l'eau un certain pouvoir agressif.

II - 4.3. Dissolution appropriée et in appropriée des minéraux

Lorsque les produits d'une réaction de dissolution sont tous des espèces ioniques, on dit que la dissolution est congruente. Lorsque, en revanche, la dissolution d'un minéral donne naissance à des espèces ioniques et à des molécules non solubles, la dissolution est dite incongrue. C'est le cas pour de nombreux aluminosilicates. En présence de CO₂ (ou d'hydrogénions), l'eau dissout ce type de minéral et libère en solution le sodium, le bicarbonate et l'acide silicique, tout en déposant le minéral argileux qu'est la kaolinite. Ce processus se produit généralement à la suite de l'altération des roches granitiques.

Dans le processus de dissolution des carbonates, une dissolution incongrue se produit souvent en présence de calcite et de dolomite (Picknett, 1977 ; Wigley, 1973 a) ou de calcite et de gypse (Wigley, 1973 b). Dans ces cas, les eaux peuvent dissoudre ces minéraux de manière séquentielle ou successive. Lorsque la calcite et la dolomite coexistent à basse température, lorsque l'eau est saturée en dolomite, elle sera sursaturée en calcite, ce dernier minéral se précipitant au fur et à mesure que le premier se dissout ; dans ce cas, l'eau dissout la dolomite de manière incongrue. Si, par contre, ce processus se produit à une température supérieure à 10°C, la dolomite se dissout de manière incongrue. Si le processus de dissolution des deux minéraux se déroule de manière séquentielle, une dissolution incongrue peut se produire, quelle que soit la température de l'eau.

Chapitre III : Hydrochimie et Hydrogéochimie

Introduction

L'objectif de cette partie de cours est de fournir au lecteur les bases de l'hydrogéochimie, une science interdisciplinaire qui fait appel aux connaissances de la chimie de l'eau et de l'hydrogéologie.

Le cours est mis sur les principes de la dissolution des minéraux qui constituent les roches des aquifères et sur les processus d'interaction eau-roche qui trouvent leur origine dans le parcours souterrain de l'eau depuis son infiltration dans les massifs rocheux par les précipitations jusqu'à son émergence dans les sources ou son captage dans les puits par l'homme.

Les processus qui se produisent dans les carbonates et autres roches karstifiées sont traités en particulier. Les termes "karst" ou "karstique" proviennent du nom d'une région calcaire du plateau jurassien (dans les Alpes dinariques), où une partie du massif carbonaté appelée Karst ou Crasu est située en territoire yougoslave, tandis que l'autre partie, nommée Carso, est située en Italie.

Les régions karstiques et évaporitiques présentent généralement une proportion plus élevée de minéraux solubles tels que la calcite, la dolomite, le gypse ou l'halite. La dissolution de ces minéraux par les eaux naturelles est soumise à des lois thermodynamiques et contrôlée par la présence de gaz dans l'eau, qui sont principalement générés par la décomposition bactérienne des plantes et passent dans la solution aqueuse lors du ruissellement des précipitations à travers la zone du sol. Le processus d'acquisition de la composition chimique des eaux est donc complexe et fait intervenir une série de facteurs physico-chimiques, géologiques, hydrogéologiques, hydroclimatiques, microbiologiques et anthropiques.

Les pratiques agricoles, et notamment la mise en place de systèmes d'irrigation, ne sont pas sans effet sur la qualité des eaux souterraines. Les sels minéraux contenus dans les eaux d'irrigation ont en outre un impact sur le sol et les plantes, car ils peuvent causer des changements dans la structure du sol (modifiant ainsi sa perméabilité et son aération) et perturber le développement des plantes ainsi ils provoquent les problèmes de salinités des sols (J. Person, 1978).

III -1. Les analyses chimiques et la qualité de l'eau

La détermination de la propriété physico-chimique d'une eau se réalise par la mesure d'un ensemble de paramètres composant l'eau. Des résultats anormaux permettent de mettre en évidence et d'évaluer les niveaux de pollutions. Le laboratoire effectue les analyses physico-chimiques classiques.

III -1.1. Analyse chimique de l'eau

La détermination des propriétés chimiques et physiques de l'eau naturelle est un outil essentiel pour les hydrologues, les hydrogéologues, les karstologues, les géomorphologues, les ingénieurs sanitaires et autres spécialistes de l'eau. La première phase de tout travail hydrogéochimique implique une étude bibliographique et des visites de reconnaissance de la zone étudiée. Des échantillons sont également prélevés à ce stade et analysés à des fins d'orientation.

Pour l'application des méthodes hydrogéochimiques dans l'étude de la dissolution de l'eau, il est nécessaire de prendre en compte le bilan hydrique et les paramètres géochimiques qui caractérisent chaque système, en mettant en relation le volume d'infiltration et de circulation de l'eau avec la composition chimique de l'eau dans la zone de décharge de l'aquifère. Avec cet objectif en tête, dans la deuxième phase du travail, des points ou stations

d'observation systématique sont sélectionnés et l'équipement d'enregistrement ou de mesure nécessaire est installé pour surveiller les précipitations, les débits et la chimie de l'eau.

La composition chimique des eaux météoriques est contrôlée par l'équilibre chimique des carbonates et d'autres minéraux et varie dans le temps. C'est pourquoi les analyses chimiques et les mesures de pH, ainsi que la conductivité électrique, doivent être effectuées "in situ". Dans de nombreux pays, il est malheureusement d'usage d'effectuer des analyses et des mesures en laboratoire, souvent des semaines après le prélèvement de l'échantillon, alors qu'en pratiquant elles n'ont aucune valeur pour l'interprétation des phénomènes naturels.

Dans le cas des eaux minérales, ces équilibres chimiques sont plus sensibles, c'est pourquoi, en raison de la manipulation des échantillons, des changements dans l'état des équilibres se produisent et la composition chimique obtenue en laboratoire est souvent loin de ce que l'eau a réellement dans la source minérale-médicinale.

Une autre pratique inadéquate consiste à prélever l'échantillon en sortant d'une chambre à air, ce qui favorise l'échappement du CO₂ et du H₂S dissous dans l'eau vers la phase gazeuse, où ces gaz sont plus solubles. Cela entraîne la recombinaison des ions et la précipitation des minéraux (avec une diminution de la conductivité électrique) et une augmentation du pH.

Les premières méthodes de terrain pour la caractérisation des eaux dans le domaine karstiques surtout consistaient à utiliser des comprimés qui, ajoutés à l'eau, en changeaient la couleur (Smith, 1965). Ceux-ci ont été utilisés par les géomorphologues anglais dans leurs premières études pour la détermination de la dénudation chimique dans les régions karstiques. Certaines variantes de cette méthode ont continué à être utilisées par des spécialistes de différents pays (Gams, 1979 ; Garay et Morell, 1989).

La plupart des hydrochimistes ont utilisé jusqu'à ces dernières années quelques mesures de terrain, principalement la température, le pH et la conductivité électrique, ainsi que des mesures de HCO₃⁻, Ca²⁺ et Mg²⁺ par analyse volumétrique (Corbel, 1989). Les calculs du degré d'agressivité de l'eau ont été effectués par calcul (Wigley, 1977), en utilisant les indices de saturation de la calcite, de la dolomite et du pCO₂ à l'équilibre. Bray (1977 b) et Fagundo (1982) ont suggéré l'utilisation de la conductivité électrique pour mesurer l'agressivité d'une eau. Ces dernières méthodes sont basées sur la détermination préalable de corrélations linéaires entre la conductivité électrique, la dureté ou les concentrations de HCO₃⁻, Ca²⁺ et Mg²⁺. L'utilisation d'équations mathématiques de corrélation entre la conductivité électrique et certains paramètres chimico-physiques comme la minéralisation (Bakalowicz, 1974), a permis de calculer la quantité de calcite dissoute dans les eaux sortant d'un massif carbonaté ou évaporitique.

L'utilisation de démarches analytiques sur le terrain a été réalisée depuis de nombreuses années par des chercheurs polonais et autres (Markowicz et Pulina, 1979 ; Aminot, 1974, Krawczyk, 1992),

Les mesures les plus courantes effectuées dans des conditions de terrain sont : la température, le pH, la conductivité électrique, ainsi que les analyses chimiques du CO₂, HCO₃⁻, CO₃²⁻, Cl⁻, SO₄²⁻, Ca²⁺ et Mg²⁺ dissous. Les éléments alcalins sont généralement signalés comme Na⁺ + K⁺, en utilisant la différence entre les anions et les cations. En outre, une réplique du même échantillon est généralement conservée sur le terrain par l'ajout d'un acide minéral fort, puis apportée au laboratoire et ensuite transportée au laboratoire, où Na⁺ et K⁺ sont déterminés par photométrie de flamme ; ainsi que les microcomposants et les éléments traces, par absorption atomique, fluorescence X ou autre technique analytique. Les méthodes de chromatographie ionique sont désormais également utilisées pour l'analyse des anions et des cations dans les échantillons d'eau et de sol.

Les changements dans la composition chimique des échantillons résultent généralement de la perte de CO₂, de la perte de calcium par précipitation de CaCO₃, de l'oxydation de H₂S en sulfate (SO₄²⁻), de la précipitation de dioxyde de silicium (SiO₂) sous forme de quartz ou de calcédoine, ainsi que de l'oxydation et de la précipitation de fer et de manganèse.

Parmi les constituants qui ne sont pratiquement pas affectés par le stockage des échantillons, on trouve le sulfate (tant que H₂S n'est pas présent, car il s'oxyderait alors et augmenterait la teneur en SO₄²⁻), le lithium, le sodium, le potassium, le fluorure, le bromure, l'iode et le bore. D'autres micro-constituants, en revanche, ont tendance à adhérer aux parois du flacon au fil du temps, montrant une concentration inférieure à la concentration réelle.

Pour cette raison, une partie de l'échantillon est généralement conservée par traitement avec un acide minéral tel que l'acide nitrique et stockage au froid avant d'être envoyée au laboratoire.

La précision de l'analyse chimique est contrôlée par différentes méthodes, dont la différence entre les anions et les cations, qui ne doivent pas dépasser une certaine valeur. L'équation d'équilibre est également souvent utilisée :

$$BI = \left| \sum \text{Cations} - \sum \text{Anions} \right| / (\sum \text{Cations} + \sum \text{Anions}) \quad (3.1)$$

Où, e : erreur, en %.

Dans les cas où l'erreur calculée par l'équation ci-dessus est supérieure à 6 %, l'analyse doit être répétée ou l'échantillon éliminé.

Une autre méthode utile pour calculer l'erreur de l'analyse est la comparaison entre la conductivité électrique réelle et théorique, calculée par l'équation :

$$CET = \sum_{i=1}^n (\alpha_i C_i S_i) f \quad (3.2)$$

i=1

Où, EC T : conductivité électrique théorique à 25 °C.

Si : conductivité spécifique équivalente de chaque ion i à dilution infinie et à 25 °C (tableau 02)

C_i : concentration de chaque ion i , en milliéquivalents par litre (meq/L).
 α_i : Fraction des ions libres contribuant à la conductivité électrique.
 f : Facteur exponentiel empirique dépendant de la concentration et du type d'eau.

Tableau.02. Conductivité électrique spécifique équivalente de chaque ion à dilution infinie (CS_i) à une concentration de 1 meq/l et à 25 °C.

Ion	CS_i ($\mu S/cm$)	Ion	CS_i ($\mu S/cm$)
HCO ₃ ⁻	42,4	Ca ²⁺	57,7
Cl ⁻	73,5	Mg ²⁺	50,6
SO ₄ ²⁻	75,5	Na ⁺	49,2
NO ₃ ⁻	69,0	K ⁺	72,9

Pour calculer l'erreur de l'analyse, la formule peut être utilisée :

$$e = \frac{CET - CER}{CER} * 100 \quad (3.3)$$

CER : conductivité électrique réelle à 25 °C.

Les déterminations sont considérées comme précises lorsque le pourcentage d'erreur est inférieur à 5%. Dans le cas d'une analyse sur le terrain, la teneur en ions Na⁺ et K⁺ n'est pas connue, elle est calculée par la différence entre les anions et le reste des cations, et il est possible de prendre

$$Na^+ + K^+ = Na^+ \quad (3.4)$$

En tenant compte du fait que dans les eaux naturelles Na⁺ >> K⁺.

Pour déterminer la qualité des données hydrochimiques des eaux thermales, les critères suivants ont été proposés (Urbani, 1991) :

- Révision de l'équilibre anionique et cationique. La différence entre ces deux sommes ne doit pas dépasser 6 %. Ceci n'est pas applicable lorsque la somme des meq/l des anions ou des cations est inférieure ou égale à 5, ainsi que lorsque les MES sont supérieures à 1 000.

- ✓ Comparaison de la TSS déterminée et calculée.
- ✓ Le TSS doit varier entre 0,55 et 0,77 x la conductivité.
- ✓ (Somme des anions/somme des cations en (meq/L) x 100 doit être approximativement égale à la conductivité.
- ✓ Suspecter l'analyse si : a) Na⁺ = 0 ; b) Ca²⁺ = 0 et Mg²⁺ > 2 mg/L ; c) K⁺ > Na⁺, si les deux sont > 5 mg/L.

Aujourd'hui, les indicateurs de l'activité anthropique dans l'environnement, notamment les composants des cycles de l'azote (NH₄⁺, NO₃⁻, NO₂⁻) et du phosphore (orthophosphate et phosphate total) ; la demande chimique en oxygène (DCO) et d'autres techniques utilisées dans la caractérisation des eaux usées font également partie des marches analytiques.

D'autres méthodes de mesure utilisées dans les études hydrochimiques sont celles réalisées avec des équipements électroniques portables ou des systèmes automatisés d'enregistrement ou d'acquisition de données, qui mesurent un ou plusieurs indicateurs tels que la température, le pH, la conductivité électrique, le potentiel redox, l'oxygène dissous (Llorent, 1988 ; Matia, 1988) ; ainsi que certains ions au moyen de capteurs et d'électrodes sélectives.

L'étude du comportement chimico-physique des eaux karstiques au moyen d'une analyse chimique complète sur le terrain, avec un enregistrement continu des débits dans différentes émergences d'un bassin karstique, avec des informations sur les éléments climatiques (température, humidité relative et précipitations) a été abordée sur différentes bases expérimentales (Pulina, 1971 ; Bakalowicz, 1979, 1992 ; Paterson, 1972).

II-1.2. Utilisation des rapports ioniques

L'utilisation des rapports ioniques dans la caractérisation des eaux naturelles est également fréquemment rapportée dans les journaux et les livres sur le karst. Ces rapports sont exprimés en milliéquivalents par litre (meq/L) et sont précédés de la lettre r, qui signifie rapport, et reflètent les différentes propriétés d'interaction avec le milieu. Parmi les principaux ratios utilisés, citons les suivants :

rMg^{2+}/rCa^{2+} : Reflète le rapport entre la calcite et la dolomite dans les eaux naturelles qui sont déplacés par les silicates, c'est une expression du degré d'acidité de ces roches.

rCa^{2+}/rNa^{+} : Rapport entre la calcite et l'halite ou d'autres sources de Na^{+} . Dans les eaux karstiques, cette grandeur est bien supérieure à 1, sauf dans celles qui atteignent de grandes profondeurs ou participent au processus de mélange avec l'eau de mer. Dans ces cas, il peut prendre des valeurs bien inférieures à l'unité.

rK^{+}/rNa^{+} : Il est lié à l'échange d'ions que subit l'eau. Dans la zone du sol avec des argiles et d'autres types de roches. Elle a été utilisée pour distinguer les différences entre les eaux de surface (Christopher, 1975) et pour interpréter le drainage dans différentes régions karstiques (Christopher, 1977).

$rHCO_3^{-}/rCl^{-}$: Explique la relation entre les minérales calcites et halite dissous dans l'eau, ainsi que le degré d'intrusion des eaux marines dans les karsts côtiers.

rSO_4^{2-}/Cl^{-} : Relation entre le gypse et l'halite ou d'autres agents non karstiques.

$r(Cl^{-} - (Na^{+} + K^{+}))/Cl^{-}$: Ce rapport est utilisé pour déterminer ce que l'on appelle l'indice CI qui met en relation les ions du karst et les ions de l'eau de mer. qui met en relation les ions changés dans une réaction de changement de base, avec le changement de base, la réaction d'échange d'ions et les ions existant précédemment dans le milieu.

$rCl^{-} - (Na^{+} + K^{+})/SO_4^{2-} + HCO_3^{-} + NO_3^{-}$: Ce rapport est appelé rapport de déséquilibre et a été également utilisé par les hydrogéologues.

Afin de caractériser les eaux naturelles à des fins géologiques, d'autres rapports ioniques sont également souvent utilisés, comme par exemple :

$$r \frac{\text{Li}^+}{\text{Na}^+} \quad r \frac{\text{Fe}^{2+}}{\text{Cl}^-} \quad r \frac{\text{Br}^-}{\text{Cl}^-}$$

En outre, les teneurs en SiO₂, certains éléments minoritaires et d'autres paramètres physico-chimiques sont utilisés dans la caractérisation hydrogéochimique, hydrologique. Certaines de ces relations et d'autres similaires sont également utilisées pour caractériser les systèmes géothermiques (Urbani, 1991).

III -1.3. Représentation graphique des analyses

La représentation graphique des données hydrochimiques sur les différents diagrammes d'interprétations, constitue un outil de travail très efficace pour l'interprétation des propriétés d'une eau, ainsi que pour effectuer des comparaisons. Elle permet également de voir facilement le comportement et l'évolution d'une eau dans le temps sur un territoire donné.

Pour la représentation graphique de l'analyse des eaux, de nombreuses méthodes ont été présentées, mais aucune n'a été l'idéal d'exprimer de manière claire et catégorique la minéralisation totale et le pourcentage de concentration en milliéquivalents des différents ions, paramètres essentiels pour classer une eau.

Parmi les méthodes graphiques les plus couramment utilisées figurent les suivantes : diagramme en barres, diagramme circulaire, diagramme rigide, diagramme triangulaire, diagramme vertical.

➤ **Les diagrammes à barres ou à colonnes** ont été largement utilisés en raison de leur simplicité. La composition chimique peut être exprimée en mg/l, meq/l ou % meq/l. La forme la plus courante consiste à présenter dans la colonne de droite les pourcentages des milliéquivalents des anions dans l'ordre Cl⁻, SO₄²⁻, HCO₃⁻ de haut en bas et dans la colonne de gauche, Na⁺, Mg²⁺, Ca²⁺.

➤ **Le diagramme circulaire** exprime la composition au moyen d'un cercle dont les angles sont proportionnels aux concentrations et leurs rayons ou diamètres aux solides dissous totaux, tandis que la somme des anions et des cations est égale à 180°. C'est l'une des méthodes les plus utiles pour exprimer la composition chimique d'une zone sur la carte.

➤ **Le diagramme de Stiff** (1951) utilise un système d'axes horizontaux parallèles et un axe vertical. Un ion particulier est placé sur chacun d'eux. Un formulaire approprié consiste à placer sur les axes de gauche les concentrations (meq/l) des ions Na⁺ + K⁺, Ca²⁺ et Mg²⁺ de haut en bas et, dans le même ordre, sur les axes de droite, les ions Cl⁻, Ca²⁺ et Mg²⁺. Sur les axes de droite, les ions Cl⁻, HCO₃⁻ + CO₃²⁻, ainsi que SO₄²⁻. Cette méthode permet d'apprécier et de comparer rapidement les différents types d'eau lorsqu'ils se trouvent en quantité limitée.

➤ **Les diagrammes de rigidité hydrochimique** sont particulièrement utiles lorsqu'on veut apprécier les changements de comportement de l'eau avec la profondeur du puits au fil du temps, en raison des conditions climatiques, des conditions hydrogéologiques ou des effets anthropiques.

➤ **Les cartes hydrogéochimiques** fournissent des informations précieuses sur les relations entre la chimie de l'eau et les conditions géologiques ainsi que les conditions physico-géographiques, lorsque la lithologie présente ou le réseau de drainage sont superposés à la composition chimique de l'eau.

Une autre méthode graphique utilisée pour la représentation des analyses chimique de l'eau est la méthode triangulaire. La plus simple consiste à utiliser deux triangles équilatéraux, un pour les anions et autre pour les cations, où chaque sommet représente 100 % d'un ion particulier.

➤ **Schoeler** a proposé l'utilisation d'un seul triangle, dans lequel sont représentées sur les axes les concentrations (% meq/l) de Cl^- et Na^+ ; $\text{HCO}_3^- + \text{CO}_3^{2-}$ et Ca^{2+} ; SO_4^{2-} et Mg^{2+} . Les concentrations anioniques déterminent un point et les concentrations cationiques un autre. L'eau est définie par l'axe joignant les deux points.

➤ **Les diagrammes triangulaires de Hill et Piper** ont l'avantage, par rapport aux précédents, de permettre la représentation d'un grand nombre d'échantillons dans un seul graphique.

Dans les diagrammes de Hill et Piper, les triangles anion et cation occupent les angles inférieurs gauche et droit avec leurs bases alignées. La partie centrale du diagramme à la forme d'un losange, et les points de chacun des triangles y sont projetés par une ligne parallèle au bord supérieur du losange. L'intersection de ces deux lignes représente la composition de l'eau par rapport à un groupement donné d'anions et de cations (Fig.03).

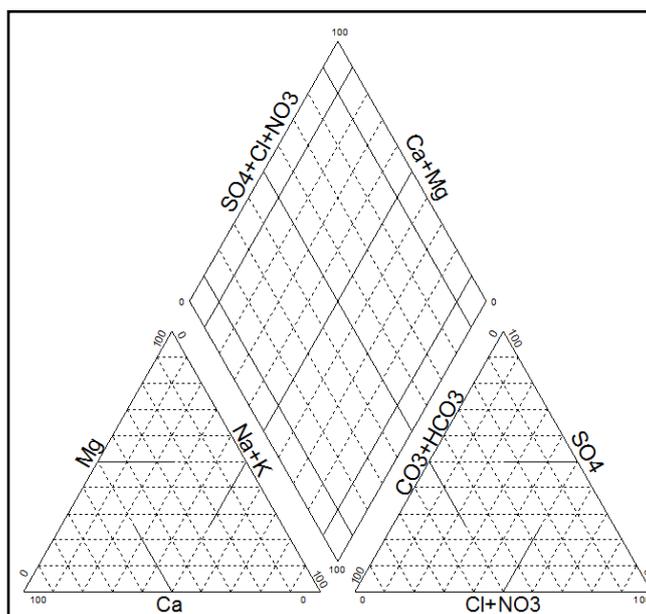


Fig.03 : diagramme piper-hill

Il convient de souligner les possibilités offertes par les diagrammes verticaux dans la représentation graphique de la composition chimique d'un grand groupe d'échantillons. Dans ces diagrammes, la concentration (en mg/l, meq/L ou %) est placée sur l'axe des ordonnées et sur l'axe des abscisses les différents ions présents. La plus utilisée est la variante proposée par Schoeller, dans laquelle la composition chimique est exprimée en unités logarithmiques.

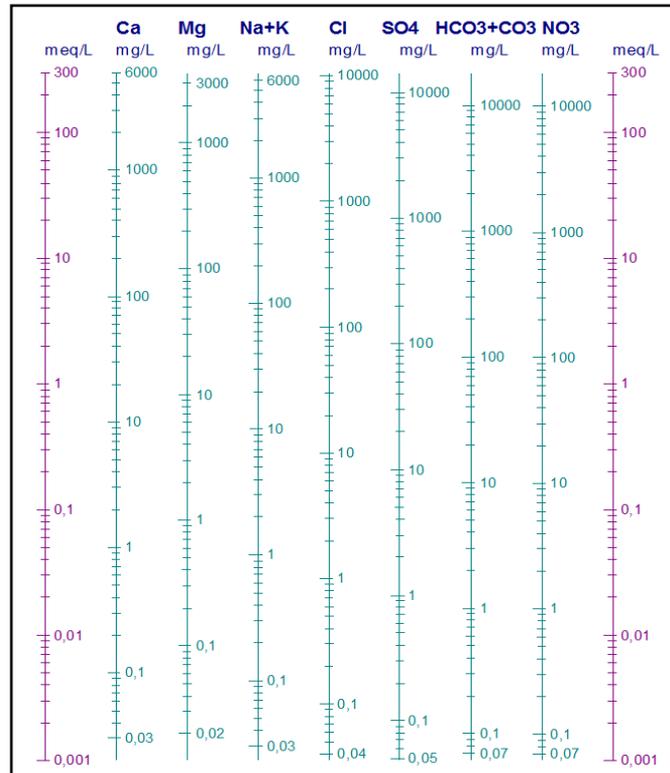


Fig.04 : diagramme de Schoeller-Berkaloff

III -1.4. Représentation de la chimie des eaux à l'aide des outils géostatistiques et SIG.

Les systèmes automatisés basés sur des méthodes géostatistiques, tels que SURFER, GRAFER et d'autres intégrés dans des progiciels hydrogéochimiques, ont été largement utilisés ces dernières années pour représenter les variables sous forme spatiale. Cela a permis de créer des cartes des contenus ioniques et d'autres propriétés hydrogéologiques. En particulier, le logiciel SURFER, qui utilise des fonctions de Krigeage ou Kriging, réalise des cartes iso-valeurs basées sur un système d'interpolation des variables, qui sont distribuées dans un espace bidimensionnel (Figure.05).

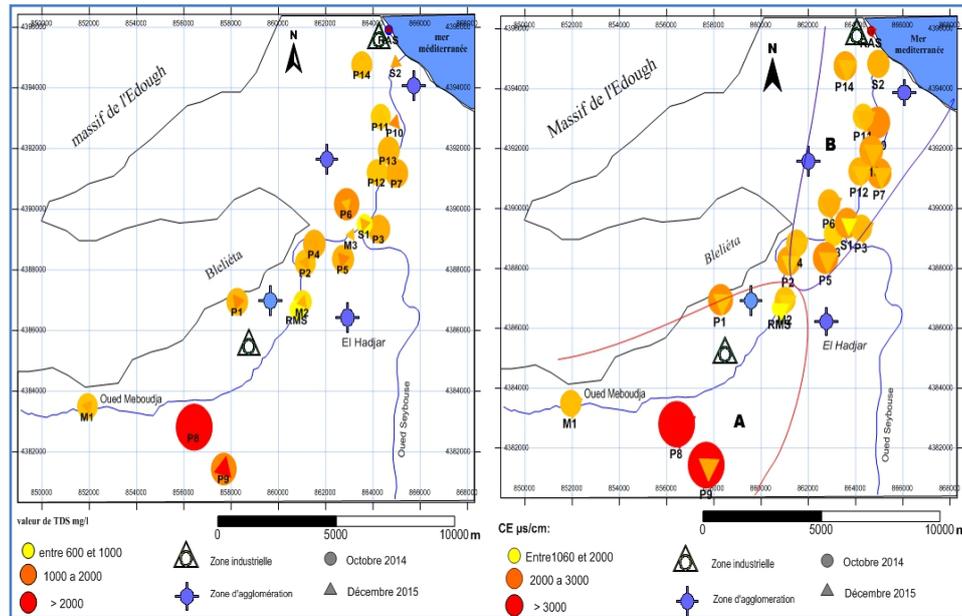


Fig. 05 : représentation graphique de la (Cond µs/cm) et (TDS mg/l) dans la plaine de la Meboudja et la basse Seybouse a l'aide du Surfer. (Boucenna. F, 2019).

Plus récemment, des systèmes d'information géographique (SIG) ont été introduits, qui, grâce à une série d'options, permettent de créer plus facilement des cartes similaires

III -2. Classification des eaux de point de vue géologique

En général, les eaux naturelles ont été classées de différentes manières sur la base de leur genèse, du type de roche associée, de leurs caractéristiques physico-chimiques, de leur agressivité, de leur utilisation et d'autres propriétés.

Sur la base de leur genèse, elles ont été classées autrement par différents chercheurs et peuvent être regroupés comme suit (White et al, 1963) :

1. les eaux juvéniles (qui ne participent pas à la circulation atmosphérique).
 - a) Magmatique. Autres eaux juvéniles.
2. Eaux ascendantes ou renouvelable (participant à la circulation atmosphérique).
 - (a) les eaux météoriques
 - b) Les eaux océaniques qui pénètrent dans les aquifères.
 - c) Eaux fossiles ou connates. D'origine marine ou non marine.
 - d) Eaux métamorphiques.
 - e) Eaux à forte teneur en CO₂ et en bore.

Autres types d'eau.

3. Eaux magmatiques.

III -2.1. Classification des eaux des formations carbonatées

Concernant la classification des eaux karstiques en particulier, les critères liés aux zones hydrogéologiques du karst, ainsi qu'à leur agressivité et à leurs propriétés physico-chimique, on a deux types bien distincts.

Les eaux qui circulent sous forme superficielle ou souterraine dans une région karstique peuvent être considérées comme étant de deux types : allochtones et autochtones par rapport au massif carbonaté.

Les eaux allochtones sont celles qui proviennent de lithologies différentes du karst, telles que les granites, les sédiments d'origine volcanique, les grès, les argiles et autres milieux peu perméables, constitués de minéraux insolubles, principalement des aluminosilicates. Dans de nombreux cas, la composition chimique de ces eaux diffère peu des précipitations en termes de degré de minéralisation et de type d'eau. Cependant, en raison des processus d'altération et des conditions d'écoulement qui se produisent dans le milieu, la composition chimique de ces eaux est très différente de ce qui est typique pour cette lithologie, bien qu'elles présentent généralement des caractéristiques qui les distinguent des eaux karstiques carbonatées.

Les eaux autochtones des massifs karstiques calcaires sont caractérisées par le reflet des ions qui sont dissous dans le processus d'érosion chimique, HCO_3^- , Ca^{2+} et Mg^{2+} et une minéralisation peu élevée. Mg^{2+} et une minéralisation pas très élevée. La teneur en SO_4^{2-} et Cl^- dépend de la présence de gypse ou de roches.

Dépendent de la présence de gypse ou de roches salines respectivement, ou de processus anthropiques.

Dans les sols carbonatés côtiers, on trouve une quantité plus ou moins grande d'ions Cl^- et Na^+ , selon le degré d'intrusion marine. En outre, au-delà d'un certain niveau.

La teneur en Mg^{2+} est supérieure à la teneur en Ca^{2+} à partir d'un certain niveau de mélange, en raison de la plus grande abondance de ce dernier ion dans la mer.

Les eaux karstiques peuvent également être classées en fonction de leur déplacement horizontal et vertical dans le massif. Dans le premier cas, une distinction est faite entre les eaux : de la zone d'alimentation, de conduction et d'émission. Dans le second cas, les eaux de la zone d'aération (vadose), de la zone de saturation (mixte) et de la zone de saturation et de circulation profonde (phréatique). D'un point de vue karstologique, cette zonation hydrogéologique a été définie autrement par différents chercheurs. D'un point de vue physico-chimique, le trait le plus distinctif est la teneur en CO_2 et en CaCO_3 .

III -2.2. Classification de l'eau par usage

La composition chimique d'une eau naturelle, en fonction de son utilisation, est appelée qualité de l'eau, et il existe un certain nombre de normes qui réglementent les concentrations admissibles de chaque élément ou indicateur de qualité pour différentes utilisations. Par

exemple, les normes établies pour l'eau destinée à être utilisée comme eau potable exigent une teneur négligeable des composants des cycles de l'azote et du phosphore. Cependant, pour l'irrigation, l'eau doit avoir une teneur élevée en azote et en phosphore.

Les mesures à prendre pour le prélèvement d'échantillons sont liées à la qualité de l'eau. García et Beato (1979) ont proposé une série de recommandations pour l'échantillonnage de l'eau et le contrôle de la pollution.

En plus de la qualité physico-chimique de l'eau, il est nécessaire de contrôler la qualité bactériologique. La pollution de l'eau par des organismes pathogènes est principalement due au rejet ou à la percolation de déchets urbains ou agro-industriels, car ce type de micro-organisme ne provient pas de conditions naturelles.

Dans le passé, la qualité bactériologique des rivières, des lacs et des eaux souterraines n'était pas contrôlée par la détermination des micro-organismes pathogènes, mais par l'identification des bactéries fécales, c'est-à-dire des bactéries qui subsistent normalement dans le tube digestif humain. En général, les bactéries appartenant au groupe des coliformes ont été utilisées comme indice. Il existe une relation approximative entre la quantité de ces bactéries et les bactéries pathogènes telles que *Salmonella*, *Aeromonas*, *Pseudomonas*, *Clostridium*, *Staphylococcus* et *Shigella*.

Les eaux de surface et les eaux souterraines, selon la nature de leur utilisation, peuvent être classées en dix groupes (Ferro, 1982) :

- ⇒ l'approvisionnement rural et urbain.
- ⇒ Irrigation pour la production agricole.
- ⇒ Approvisionnement pour les processus industriels.
- ⇒ Production d'énergie mécanique et électrique.
- ⇒ L'eau à des fins thérapeutiques.
- ⇒ De la consommation à la mise en bouteille.
- ⇒ Chargement, déchargement et transport.
- ⇒ Conservation de la vie sauvage.
- ⇒ Élevage et consommation de plantes et d'animaux aquatiques.
- ⇒ L'eau à des fins récréatives et culturelles.

Il existe une classification qui, en plus des dix considérations ci-dessus, énumère les principaux paramètres physico-chimiques et bactériologiques utilisés dans le contrôle de la qualité de l'eau (Gutiérrez, 1982). Pour la plupart des utilisations de l'eau, il existe des normes établies par OMS.

III -2.3. Classification hydrochimique

Les critères physico-chimiques de classification des eaux karstiques ne diffèrent pas de ceux utilisés pour les eaux naturelles en général. Ils sont basés sur le contenu des ions les plus abondants.

Il existe de nombreuses classifications dans la littérature qui répondent à différents objectifs (García, 1988 ; Catalán, 1988). D'après leur analyse, les éléments suivants peuvent être considérés comme les plus avantageux :

1. classification Alekine.
2. La classification de Shchoukarev.
3. La classification de Kurlov
4. Le classement de Palmer.
5. Classification Schoeller.

A. Méthode de classification Alekine

Cette méthode prend en compte les trois anions les plus importants : $\text{HCO}_3^- + \text{CO}_3^{2-}$, Cl^- et SO_4^{2-} . Chaque classe est ensuite divisée en trois groupes selon le cation prédominant (Ca^{2+} , Mg^{2+} ou Na^+). Ainsi, les eaux sont classées en deux catégories :

Type:

- A. Eaux bicarbonatées (prédominance de HCO_3^-).
- B. Eaux sulfatées (prédominance de SO_4^{2-}).
- C. Eaux chlorées (prédominance de Cl^-).
- D. Eaux calciques (prédominance de Ca^{2+}).
- E. Eaux magnésiennes (prédominance de Mg^{2+}).
- F. Eaux sodiques (prédominance de Na^+).

Groupe :

1. $r \text{HCO}_3^- > r \text{Ca}^{2+} + r \text{Mg}^{2+}$
2. $r \text{HCO}_3^- < r \text{Ca}^{2+} + r \text{Mg}^{2+} < r \text{HCO}_3^- + r \text{SO}_4^{2-}$
3. $r \text{HCO}_3^- + r \text{SO}_4^{2-} < r \text{Ca}^{2+} + r \text{Mg}^{2+}$, c'est-à-dire $r \text{Cl}^- > r \text{Na}^+$
4. $r \text{HCO}_3^- = r \text{Ca}^{2+} + r \text{Mg}^{2+}$, c'est-à-dire $r \text{Cl}^- > r \text{Na}^+$
4. $r \text{HCO}_3^- = 0$. Ce groupe n'existe pas dans le type I.

B. La méthode de classification de Shchoukarev

Il utilise comme indice de classification les ions qui se trouvent dans un pourcentage supérieur à 25 % du total des milliéquivalents d'anions ou de cations :

1. en ce qui concerne les anions :

- A. Eaux bicarbonatées.
- B. Eaux sulfatées
- C. Eaux chlorurées
- D. Eaux bicarbonatées sulfatées.
- E. Eaux bicarbonatées chlorées.
- F. Eaux chlorées sulfatées.
- G. Eaux sulfatées-chlorurées-bicarbonatées.

2. En ce qui concerne les cations

- A. Eaux calciques
- B. Eaux magnésiennes
- C. Eaux sodiques
- D. Les eaux calci-magnésiennes.
- E. Les eaux calci-sodiques.
- F. Eaux magnési-sodiques
- G. Les eaux calciques-magnésiennes-sodiques.

C. La méthode de classification de Kurlov

Cette méthode est similaire à la précédente, mais prend en compte pour la classification les ions qui se trouvent dans un pourcentage supérieur à 20 % au lieu de 25 % du total des milliéquivalents d'anions ou de cations.

Une variante des méthodes de Kurlov a été proposée par Fagundo et Rodriguez (1992) sur la base des rapports stœchiométriques $Na^+ + K^+ : Ca^{2+} : Mg^{2+} : Cl^- : HCO_3^- : SO_4^{2-}$. Par exemple, une eau du type bicarbonate de calcium ($HCO_3^- - Ca^{2+}$) a un rapport stœchiométrique de 1:8:1:1:1:8:1. Au total, toutes les eaux naturelles peuvent être caractérisées par cette méthode, à travers $28 \times 28 = 784$ combinaisons numériques ou types d'eau, comme indiqué dans le tableau 03. Ces types d'eau peuvent être représentés graphiquement par des diagrammes de Stiff pour une compréhension facile, et correspondent à des modèles hydrogéochimiques déterminés par des facteurs géologiques, hydrogéologiques et environnementaux. Parmi ces types d'eau naturelle, ceux qui se développent dans les aquifères karstiques constituent un nombre plus limité.

Tableau 03 : Rapport stœchiométrique entre les anions et les cations correspondant aux $28 \times 28 = 784$ schémas hydrogéochimiques des eaux naturelles.

Cations	Rapport stœchiométrique			Anions
Ca^{2+}		1:8:1		HCO_3^-
$Na^+ + K^+$		8:1:1		Cl^-
Mg^{2+}		1:1:8		SO_4^{2-}
$Ca^{2+} > (Na^+ + K^+)$	2:7:1	3:6:1	4:1:5	$HCO_3^- > Cl^-$
$Ca^{2+} > Mg^{2+}$	1:7:2	1:6:3	1:5:4	$HCO_3^- > SO_4^{2-}$
$(Na^+ + K^+) > Ca^{2+}$	7:2:1	6:3:1	5:4:1	$Cl^- > HCO_3^-$
$(Na^+ + K^+) > Mg^{2+}$	7:1:2	6:1:3	5:1:4	$Cl^- > SO_4^{2-}$
$Mg^{2+} > Ca^{2+}$	1:2:7	1:3:6	1:4:5	$SO_4^{2-} > HCO_3^-$

$Mg^{2+} > (Na^+ + K^+)$	2:1:7	3:1:6	4:1:5	$SO_4^{2-} > Cl^-$
$Ca^{2+} > (Na^+ + K^+) > Mg^{2+}$		3:5:2		$HCO_3^- > Cl^- > SO_4^{2-}$
$Ca^{2+} > Mg^{2+} > (Na^+ + K^+)$		2:5:3		$HCO_3^- > SO_4^{2-} > Cl^-$
$(Na^+ + K^+) > Ca^{2+} > Mg^{2+}$		5:3:2		$Cl^- > HCO_3^- > SO_4^{2-}$
$(Na^+ + K^+) > Mg^{2+} > Ca^{2+}$		5:2:3		$Cl^- > SO_4^{2-} > HCO_3^-$
$Mg^{2+} > Ca^{2+} > (Na^+ + K^+)$		2:3:5		$SO_4^{2-} > HCO_3^- > Cl^-$
$Mg^{2+} > (Na^+ + K^+) > Ca^{2+}$		3:2:5		$SO_4^{2-} > Cl^- > HCO_3^-$

D. Méthode de classification Palmer

Cette méthode est basée sur le fait que les caractéristiques des eaux naturelles dépendent de la salinité. Elle considère que les sels des acides forts donnent lieu à la salinité, tandis que ceux des acides faibles donnent lieu à l'alcalinité. Selon cette méthode, les eaux sont caractérisées par les propriétés suivantes :

- S1 : Salinité primaire (par alcali).
- S2 : Salinité secondaire (dureté permanente).
- S3 : Salinité tertiaire (acidité).
- A1 : Alcalinité primaire (alcalinité permanente).
- A2 : Alcalinité secondaire (alcalinité temporaire).

E. Méthode de classification de Schoeller

Cette méthode prend en compte la teneur (en meq/L) en composés dissous, en donnant l'ordre d'importance suivant : chlorures > sulfates > bicarbonates plus carbonates > rapport d'échange de bases (RIB) > rapports anions/cations. Les types d'eau suivants sont établis par cette méthode :

1. par rapport au chlorure (r Cl⁻) :
 - a. Eaux hyperchlorées (> 700 à saturation).
 - b. Eaux chlorohalassiques (420-700).
 - c. Eaux fortement chlorées (140-420).
 - d. Eaux moyennement chlorées (40-140).
 - e. Eaux oligochlorées (15-40).
 - f. Eaux normalement chlorées (< 10).
2. sur la base du (r SO₄²⁻) :
 - a. Eaux hyper-sulfatées (> 58).

- b. Eaux sulfatées (24-58).
 - c. Eaux oligo-sulfatées (6-24).
 - d. Eaux sulfatées normales (< 6).
3. En fonction de la concentration des bicarbonates plus les carbonates ($r \text{HCO}_3^- + r \text{CO}_3^{2-}$) :
- a. Eaux hyper-carbonatées (> 7).
 - b. Eaux carbonatées normales (2-7).
 - c. Eaux hypo-carbonées (< 2).

Enfin, le RIB est utilisé pour indiquer le rapport entre les ions qui sont échangés par rapport à ceux initialement présents dans l'eau.

III -3. L'utilisation des méthodes numériques

Le traitement numérique des données hydrochimiques est essentiel pour pouvoir interpréter l'objet et le fonctionnement des formations réservoirs vis-à-vis de l'eau d'imbibition : le processus d'interaction des eaux naturelles avec l'environnement géologique local, les caractéristiques d'un aquifère, le relief d'un paysage karstique (suite à l'action des agents d'altération et d'autres facteurs), l'évolution chimique d'une eau due à l'activité humaine, etc., à travers des attributs ou paramètres chimiques et physiques : température, pH, conductivité électrique, débit, quantité de CO_2 dissous, concentration de macro composants, microcomposants, indicateurs de qualité, etc.

3-1- Les méthodes mathématiques et statistiques, en particulier, donnent la possibilité d'exprimer sous une forme compacte l'objet en relation avec ses attributs. Les méthodes statistiques classique ou descriptive ont été les plus largement utilisées par les chercheurs, tant dans le domaine des géosciences que dans d'autres sciences. Leur utilisation a été particulièrement appropriée dans le traitement de grandes bases de données provenant de programmes de surveillance de la qualité de l'eau (Machkova et al, 1993).

Parmi les évaluations statistiques les plus généralement utilisées pour caractériser les phénomènes naturels figurent : les moyennes arithmétiques et géométriques, les valeurs maximales et minimales, le mode, la variance, l'écart-type, les intervalles de confiance, le modèle de distribution des données, les tests d'hypothèse, la dépendance mathématique entre les attributs qualitatifs (régression et corrélation mathématique), les séries chronologiques, etc.

Dans de nombreux pays, il existe des réseaux de surveillance de la qualité des eaux, tant de surface que souterraines, qui génèrent un grand volume de données hydrochimiques, hydrologiques et climatiques, dont le traitement statistique peut fournir des informations précieuses sur les régularités mathématiques entre les différentes variables. Ainsi, par exemple, il est possible de trouver quelques relations simples, au moins pour certains intervalles, qui s'approchent des fonctions réelles et permettent d'estimer certaines variables en fonction d'autres plus faciles à mesurer (Güerón et al, 1993).

Le développement et l'utilisation des logiciels de traitement, de manière simple, offrent aux spécialistes la possibilité de traiter de grands volumes de données de mesure obtenues dans des réseaux d'observation et de contrôle systématiques.

Afin de caractériser le comportement physico-chimique des eaux de surface et souterraines, des logiciels commerciaux ont été utilisés pour obtenir des matrices de corrélation et étudier l'effet réciproque de chaque variable par rapport aux autres (Alvarez et al, 1993) ; ainsi que les corrélations multiples lorsqu'une variable dépend du comportement simultané des autres (Paterson, 1972).

Un système informatisé pour la réalisation de cartes et de diagrammes hydrogéologiques a été rapporté par Yelmos (1993), qui permet la création de diagrammes d'essais de pompage, de cartes d'inventaire des points d'eau, de diagrammes de Piper-Hill, de tracés logarithmiques de Schoeller, de diagrammes de Stiff et de cartes hydrogéochimiques.

En plus des méthodes classiques, les méthodes statistiques multivariées développées à la fin des années 1970 sont de plus en plus utilisées. Il s'agit notamment de l'analyse dite en grappes et de l'analyse factorielle. Nombre de ces méthodes ont été appliquées dans d'autres disciplines scientifiques avant les sciences de la Terre.

L'analyse en essaim est un outil utile pour décrire des données qualitatives et quantitatives. Cette méthode consiste à sélectionner les plus fortes similitudes (corrélations) entre des paires de variables (Pulido-Bosch, 1989). De cette façon, les premières paires qui dénotent la plus grande similarité entre elles sont formées. Une nouvelle matrice de similarité est alors générée qui inclut les groupements précédents, comme s'il s'agissait d'une seule variable (Callejón et al, 1984). Une fois que toutes les variables ont été regroupées, le graphique résultant (dendogramme) permet de visualiser rapidement les groupes de variables liées et de les distinguer de celles qui sont à peine liées au reste.

L'analyse factorielle est une autre méthode de statistiques multivariées qui a été utilisée dans la recherche sur le karst. Les facteurs contrôlant le comportement physico-chimique des eaux dans les régions carbonatées (Jacobson et al, 1971) et des eaux souterraines en général (Dimitrov et al, 1993) ont été étudiés en utilisant ce traitement. Le traitement dans l'analyse factorielle commence par l'obtention de n valeurs propres et vecteurs propres (composantes principales) à partir de la matrice des corrélations $n \times n$ et l'estimation de la fraction de la variance totale des données expliquée par chacune de ces composantes (Pulido-Bosch, 1989). Celles-ci peuvent à leur tour être interprétées comme de nouvelles "variables" non corrélées, qui sont des combinaisons linéaires des variables originales, ce qui conduit à une réduction de la dimensionnalité de l'espace dans lequel nous travaillons, sans perte significative de la variance de l'ensemble des données.

Afin de mieux interpréter les facteurs, une rotation varimax est effectuée sur ceux-ci, les variables originales étant projetées sur les axes. Cette opération ne change pas la variance expliquée par les facteurs avant rotation.

Les méthodes d'analyse en grappes et d'analyse factorielle ont été appliquées pour la première fois à Cuba par Valdés et ses collaborateurs pour caractériser des eaux de nature hydrogéologique différente (Valdés, Fagundo et Pajón, 1981 ; Valdés et De la Cruz, 1982 ; De la Cruz et Valdés, 1985) et ont ensuite été généralisées à d'autres études liées au karst (Abelló et al, 1993).

Au cours des dernières décennies, les analyses de corrélation et spectrales ont été l'une des techniques les plus populaires pour la caractérisation et la quantification des séries temporelles de précipitations et de débits (Padilla et Pulido-Bosch, 1993). Ces méthodes ont été utilisées par de nombreux chercheurs pour décrire et identifier la structure et les composantes des aquifères karstiques (Manguin, 1981 ; Manguin et Pulido-Bosch, 1983 ; Antigüedad, 1988 ; Padilla et Pulido-Bosch, 1993).

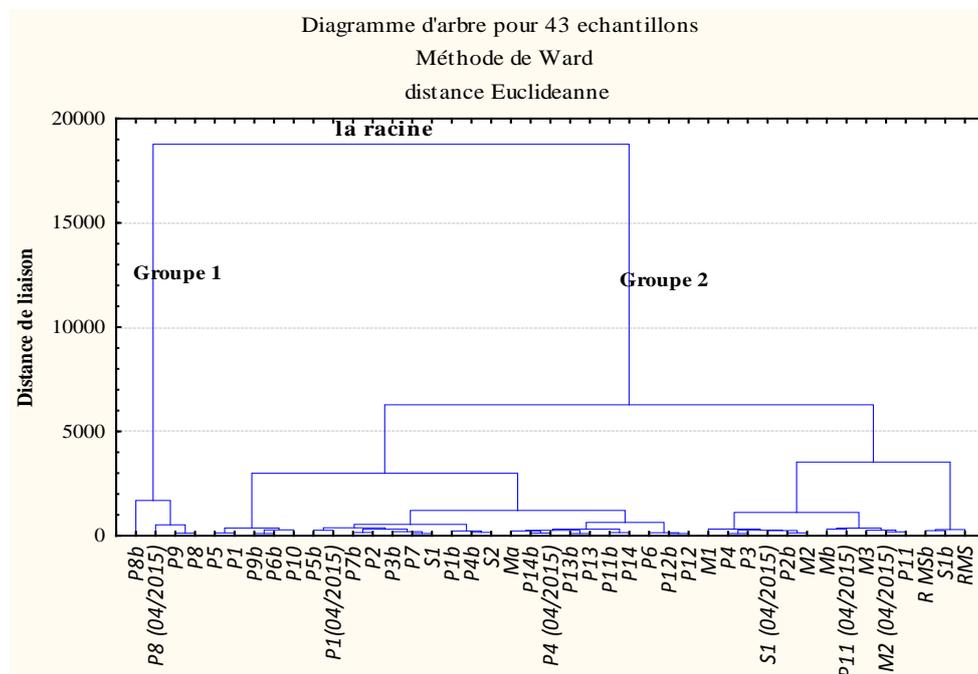


Fig.05 : Dendrogramme montrant les groupes numériques déterminés par la méthode d'analyse en cluster lors du traitement des données hydrochimiques de la plaine de la Méboudja. (Boucenna. F, 2019).

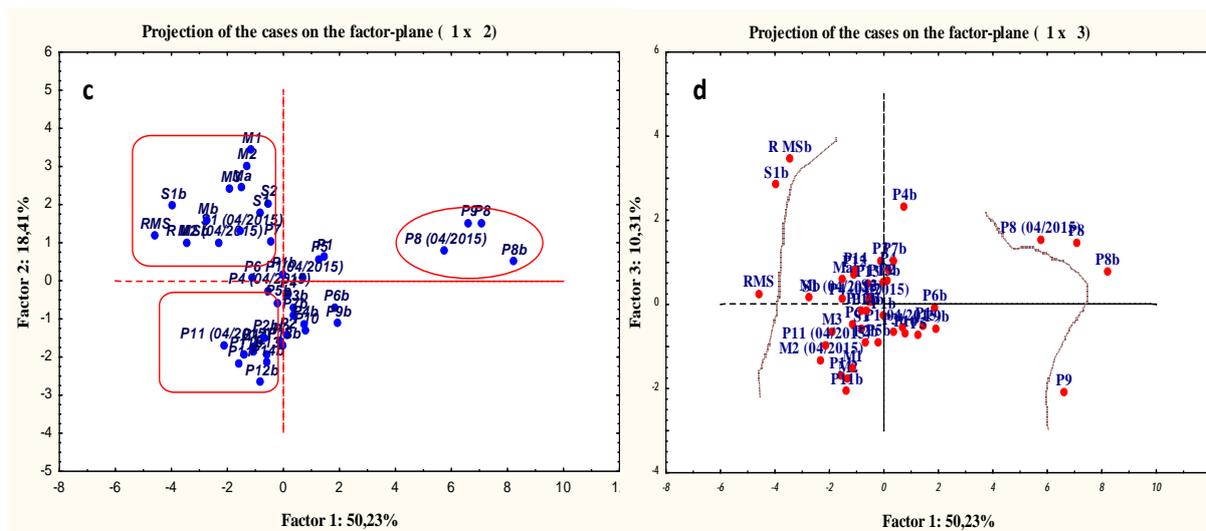


Fig 2.11. Représentation du résultat du traitement par analyse factorielle des données hydrochimiques de la plaine de la Méboudja. (Boucenna. F, 2019).

III – 4. L'eau et l'irrigation

Il n'existe pas de norme, au niveau national ou mondial, pour la qualité de l'eau destinée à l'irrigation. Les seules références disponibles sont les recommandations émanant du ministère de l'agriculture qui ont été reprises par les Agences de l'Eau.

III - 4.1. Evaluation des eaux destinées à l'irrigation

Pour contrôler la qualité des eaux souterraines d'une nappe en vue d'un usage agricole, nous avons utilisés les différentes méthodes qui ont citées avant plus le diagramme de PIPER, pour la détermination des faciès chimiques, et les diagrammes de L.V. Wilcox (1948) et L.A. Richards (1954 – diagramme de "Riverside"), pour appréhender le risque de salinisation et de sodisation des sols.

Le Carbonate de Sodium Résiduel ($RSC = [HCO_3^- + CO_3^{2-}] - [Ca^{2+} + Mg^{2+}]$, les concentrations étant exprimées en méq/l – F.M. Eaton, 1950) contribue également à cette évaluation. Un RSC positif indique un risque de sodisation, lequel est d'autant plus fort que l'index est plus élevé. Dans le cas où l'index est négatif, la prise en compte des ions sulfates ($RSC' = [HCO_3^- + CO_3^{2-} + SO_4^{2-}] - [Ca^{2+} + Mg^{2+}]$, – S. Marlet Et J.O. Job, 2006) permet de distinguer les eaux à risque de sodisation ($RSC' > 0$ – "voie saline neutre à dominance chlorurée") de celles qui ne portent pas ce risque ($RSC' < 0$ – "voie saline neutre à dominance sulfatée").

III - 4.1.1 Calcul des paramètres des eaux à usage agricole

Les principaux facteurs qui peuvent dégradé la qualité des eaux destinées à l'irrigation se résumant donc à la concentration en sels dissous, exprimés par le résidu sec ou la conductivité électrique, la salinité potentielle, la concentration relative en sodium et la quantité

des éléments toxiques (Bore et Chlore) présents dans l'eau. Lorsque les sels sont concentrés dans les solutions de sol, chacun des facteurs dégradant la qualité a un effet sur la croissance de la plante et par conséquent sur sa production d'une part, et sur les propriétés physiques et chimiques d'autre part.

L'effet primordial de la salinité totale est de réduire la croissance des cultures et leur production. Elle est généralement exprimée par la minéralisation globale ou par la conductivité électrique (CE). Cette dernière est liée au résidu sec (RS) et à la pression osmotique π par les formules suivantes :

$$RS \text{ (mg / l)} = 0,7CE \text{ (\mu S / cm)}$$

$$\pi \text{ (atm.)} = 0,00036CE$$

La salinité du sol est constituée par tous les sels de chlorures de sodium et des sulfates de magnésium, par conséquent la salinité potentielle (S_p) pourrait être estimée par (Doneen, 1961) :

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

Où tous les termes sont exprimés en milliéquivalent par litre. Pour le sodium, il a été reconnu que sa concentration dans les eaux d'irrigation a une influence sur la perméabilité et l'infiltration des sols. La présence de Na^+ a des effets néfastes sur la structure des sols par défloculation de l'argile. Cet effet est interprété par différents auteurs en calculant plusieurs paramètres tels que le SAR :

$$SAR = \frac{Na^{2+}}{\sqrt{(Ca^{2+} + Mg^{2+}) / 2}}$$

Le pourcentage en sodium est donné par :

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

Le pourcentage d'échange de sodium est :

$$ESP = 100 \times \frac{[b(SAR) - a]}{1 + [b(SAR) - a]}$$

où $a = 0,0126$ et $b = 0,01475$.

Dans les formules ci-dessus, tous les éléments sont exprimés en milliéquivalent par litre. De plus, des études récentes ont indiquées que la perméabilité du sol dépend de plusieurs autres facteurs tels que la concentration totale de l'eau, la quantité de sodium, la concentration en bicarbonates et la nature du sol lui-même. Les trois premiers termes ont été combinés dans une

seule formule donnant ce que l'on appelle l'indice de perméabilité (IP) défini par (Doneen, 1961) :

$$\text{IP}(\%) = 100 \times \frac{\text{Na}^+ + \sqrt{\text{HCO}_3}}{\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+} + \text{Na}^+}$$

Où tous les termes sont en milliéquivalent par litre.

Parmi les éléments reconnus toxiques, on note les concentrations en bore et en chlore. Le bore est généralement présent dans certaines eaux d'irrigation en quantité indésirable mais pas tellement toxique. Quant au chlore, sa présence excessive dans le sol exerce des effets défavorables sur la végétation et la qualité de certaines cultures. Ces différents paramètres peuvent agir séparément ou de façon combinée dans la classification des eaux à usage agricole.

III - 4.1.2. Classification selon la teneur en sels et le SAR

Deux approches ont été utilisées pour cette comparaison :

D'une part, le test de conformité de KAPPA : Le coefficient de KAPPA (K) mesure le degré de concordance d'une évaluation faite par des méthodes différentes. Un guide d'interprétation, proposé par J.R. Landis et G.G. Koch (1977), permet l'appréciation du degré de conformité, en fonction de la valeur observée pour le coefficient de KAPPA.

D'autre part, la cartographie des classes mises en évidence par les méthodes de Richards et de Wilcox et la confrontation des documents ainsi établis. L'analyse a été menée en considérant des mailles de 500 m × 500 m et en les comparant une à une sur les deux cartes. Lorsque les ions Na^+ sont très abondants à l'état dissous dans les sols, ils peuvent remplacer les ions Ca^{2+} dans le complexe absorbant (échange de bases). La combinaison de la conductivité électrique et du SAR (Sodium Absorption Ratio) permet de discerner ce risque : le risque est d'autant plus grand que la conductivité et le SAR sont élevés.

Après avoir reporté tous les points d'eau sur le diagramme de Richards, les classes suivantes sont mis en évidence:

- La classe C2S1 caractérise des eaux d'assez bonne qualité, pouvant être utilisées sans contrôle particulier pour l'irrigation de plantes moyennement tolérantes aux sels.
- Les classes C3S1, C3S2 désignent des eaux médiocres, utilisables seulement pour l'irrigation de cultures tolérantes aux sels, sur des sols bien drainés ou de bonne perméabilité, avec une salinité qui doit être contrôlée.
- Les classes C4S1 et C4S2 indiquent des eaux de mauvaise qualité, fortement minéralisées, qui ne peuvent convenir qu'à des espèces bien tolérantes aux sels et sur des sols bien drainés et lessivés.

✓ Selon la teneur en sel

Classe	Conductivité électrique en $\mu\text{mhos/cm}$	Définition
C1	< 250	Eau a faible salinité. Elle peut être utilisée pour la plupart des cultures sur la plus part des sols.
C2	250 -750	Eau de salinité moyenne. Elle peut être utilisée s'il se produit un lessivage modéré.
C3	750 -2250	Eau à forte salinité .Elle ne peut pas être utilisée sur des sols faiblement drainés. Même lorsque le drainage est suffisant
C4	2250 - 5000	Eau a très forte salinité. Elle ne convient pas à l'irrigation dans des conditions ordinaires.

✓ **Selon le SAR:**

Classe	SAR	Définition
S ₁	SAR<10	L'eau contenant une faible quantité de sodium, peut être utilisée pour l'irrigation de presque tous les sols sans qu'il y ait à craindre que des difficultés ne surgissent du point de vue alcalinisation.
S ₂	10<SAR<18	L'eau contenant une quantité moyenne de sodium peuvent présenter quelques difficultés dans les sols a texture fine .Ces eaux peuvent être utilisées sur des sols a texture grossière ou sur des sols organiques qui absorbent bien l'eau.
S ₃	18<SAR<26	Les eaux contenant une quantité élevée de sodium peuvent provoquer des difficultés dans la plus part des sols et ne peuvent être employées qu'avec des précautions spéciales : bon drainage, lessivage important et addition de matières organiques .S'il n'y a pas de gypse, il faut en ajouter un amendement chimique exerçant le même effet.
S ₄	SAR>26	L'eau contenant une quantité très élevée de sodium, sont généralement impropre à l'irrigation, sauf pour un degré de salinité moyen ou faible, lorsque l'usage du gypse ou amendements analogues permettent l'utilisation.

III - 4.1.3. Alcalinité résiduelle des eaux

Dans le cas de faciès chimiques chlorurés, le SAR minimise fréquemment le risque de sodisation et d'alcalinisation des eaux. C'est pourquoi nous avons adopté le Carbonate de Sodium Résiduel (RSC) comme autre moyen pour évaluer la qualité des eaux d'irrigation.

- Certains ont un $RSC' > 0$, ce qui traduit un risque de sodisation des sols.
- Mais dans la plupart des cas, le RSC' reste négatif. Le risque de sodisation est alors très faible (S. Marlet Et J.O. Job, 2006).

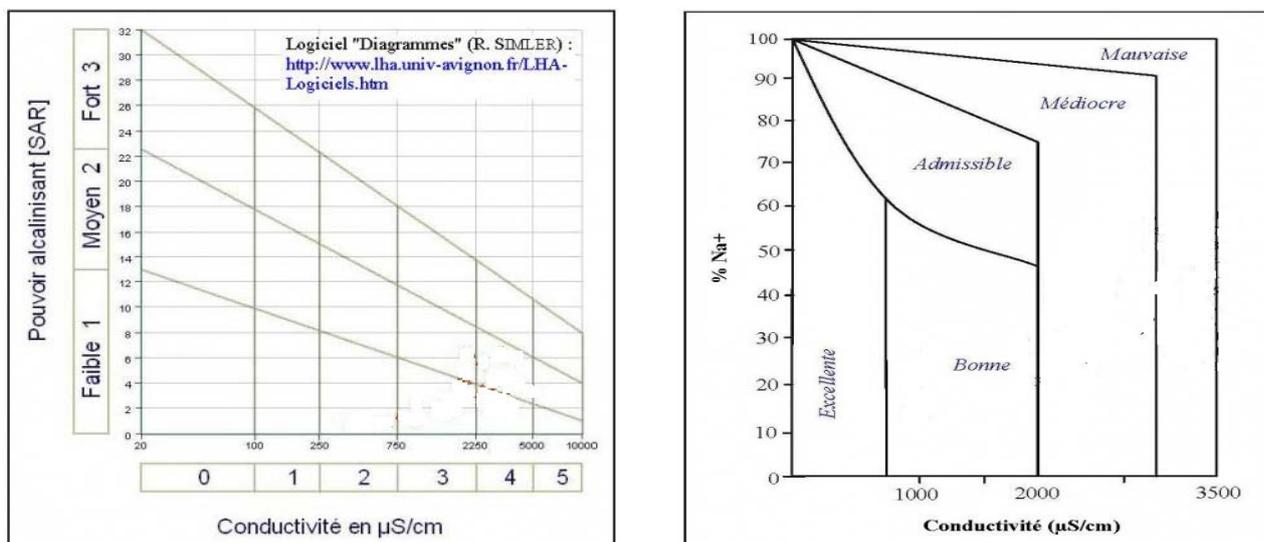


Fig. 06: diagrammes de Riverside et Wilcox.

Chapitres IV : Hydrologie isotopique

IV-1. Hydrologie isotopique environnementale

L'hydrologie isotopique est une spécialité de l'hydrologie qui traite de l'application des techniques isotopiques aux études hydrologiques. Elle peut être divisée en deux catégories : l'hydrologie isotopique environnementale et l'hydrologie isotopique artificielle (Bradley et al, 1972).

L'hydrologie isotopique environnementale est basée sur les régularités géochimiques des isotopes dans les eaux de surface et souterraines dues à des processus naturels. L'utilisation de ces isotopes est basée sur l'observation et l'interprétation de leurs variations dans la nature et l'application de ces connaissances aux problèmes hydrologiques. L'hydrologie des isotopes artificiels utilise des isotopes radioactifs artificiels en les injectant en un point défini du système étudié et en suivant l'évolution de leur concentration dans le temps et l'espace dans le bassin ou l'aquifère. Grâce à ces techniques, on peut obtenir une bonne description du système hydrologique étudié.

Les techniques isotopiques ont été utilisées pour résoudre, entre autres, les problèmes suivants : identification de l'origine des eaux souterraines ; détermination de l'âge de l'eau (temps de résidence de l'eau dans l'aquifère) ; détermination de la direction et de la vitesse de l'écoulement ; interconnexions éventuelles entre différents aquifères et entre ceux-ci et des rivières ou des lacs, ainsi que détermination de la porosité, de la transmissivité et de la dispersivité locales dans un aquifère.

L'hydrologie isotopique environnementale peut utiliser à la fois des isotopes stables et des radio-isotopes. Les isotopes stables utilisés à des fins hydrologiques sont :

^1H et ^2H (D) ; ^{12}C et ^{13}C ; ^{16}O et ^{18}O , ^{14}N et ^{15}N et ^{32}S et ^{34}S . Les isotopes environnementaux sont : ^3H (T) ; ^{14}C et ^{32}Si .

Les rapports des isotopes stables des composés naturels peuvent changer en raison de leur évolution historique et des processus environnementaux dans lesquels ils ont été impliqués. Les isotopes radioactifs environnementaux que l'on trouve dans la nature ont été produits par l'interaction des rayonnements cosmiques avec l'atmosphère et par l'homme lors d'explosions nucléaires. Ces derniers sont dispersés dans l'atmosphère et interviennent dans le cycle hydrologique par le biais des précipitations, puis sont régulés par des processus naturels.

IV - 2. Loi de décroissance de la radioactivité

Les radio-isotopes subissent des transformations par émission de rayonnements jusqu'à ce qu'ils atteignent une forme stable. L'activité du radio-isotope décroît exponentiellement selon l'équation : $N = N_0 e^{-\lambda t}$, où :

N : nombre d'atomes radioactifs présents au temps t N_0 : nombre d'atomes radioactifs présents au départ

λ : constante de désintégration.

Le taux de désintégration est unique pour chaque radio-isotope et est décrit par la demi-vie $t_{1/2}$, qui est le temps nécessaire pour que la radioactivité de l'isotope diminue de moitié. Les unités pratiques utilisées en hydrologie pour mesurer la radioactivité sont les suivantes :

Curie (Ci) = $3,70 \cdot 10^{10}$ désintégrations par seconde (d.p.s.) environ $2,22 \cdot 10^{12}$ désintégrations par minute (d.p.m.).

Milli Curie (mCi) = $2,22 \cdot 10^9$ d.p.m.

Micro Curie (μ Ci) = $2,22 \cdot 10^6$ d.p.m.

Pic de Curie (pCi) = 2,22 d.p.m.

IV-2.1. Type de radiation :

Alpha (α) : particule positive du noyau d'hélium.

Bêta (β) : électrons se déplaçant à la vitesse de la lumière.

Gamma (γ) : Rayonnement électromagnétique similaire aux rayons X.

IV-2.2. Expression de la composition isotopique stable

La composition en isotopes stables d'un échantillon d'eau est exprimée en termes de déviation pour mille par rapport au rapport isotopique d'une substance de référence. Dans le cas de l'hydrogène et de l'oxygène, la norme de référence (Craig, 1961) est appelée SMOG (Standard Mean Oceanic Water) et s'exprime par

$$\delta = R - R_{\text{sample}} \cdot 10^{-3}\% \text{ ou } (12.1) R_{\text{smog}}$$

$$\text{Où } R = D/H \text{ ou } 18\text{O}/16\text{O}$$

Ainsi, un échantillon, $\delta 18\text{O} = +5$ (ou -5) a une teneur en 18O supérieure (ou inférieure) de 5 ‰ à celle de l'eau océanique moyenne.

Pour la détermination des radiations isotopiques de l'oxygène, de l'hydrogène ou d'un autre élément d'intérêt, il est nécessaire de préparer l'échantillon dans une ligne à vide spécifique au cas et de déterminer le rapport isotopique stable par spectrométrie de masse avec un système d'introduction double de l'échantillon et un système d'introduction double système de collecte (l'échantillon est placé dans un système et la norme dans l'autre).

IV -3. Variation isotopique

La différence de masse entre les isotopes d'un même élément entraîne des différences dans ses propriétés physiques et chimiques. Lorsque l'eau change d'état par évaporation ou condensation, un fractionnement isotopique se produit car les composants isotopiques de l'eau $\text{HD}18\text{O}$ et H^218O ont une pression de vapeur plus faible que $\text{DH}16\text{O}$ (cette dernière molécule

est plus volatile que la première). Ainsi, la vapeur d'eau produite par l'évaporation océanique est diminuée d'environ 12-15 ‰ en ^{18}O et 80-120 ‰ en D par rapport à l'eau océanique.

La diminution de la concentration des isotopes stables de l'oxygène et de l'hydrogène dépend de la pression de vapeur du rapport correspondant, du taux d'évaporation, de l'échange de vapeur d'eau et de la condensation dans l'air. Au fur et à mesure que l'air marin humide se refroidit, la composition des premières précipitations de condensation est relativement plus proche de l'eau de surface dont elles sont issues, et les précipitations de stade tardif possèdent moins d'isotopes lourds que le SMOG. De plus, cette diminution des isotopes lourds est d'autant plus importante que l'endroit est continental.

Le fractionnement est particulièrement dépendant de la température. Plus la température est basse, plus la concentration d'isotopes lourds est faible. Cet effet produit également des différences par rapport à la latitude, de sorte qu'il existe des corrélations entre la variation de la composition isotopique et la latitude et la hauteur au-dessus de la surface de la terre. Ainsi, les précipitations en haute montagne contiennent moins d'isotopes lourds que les précipitations en plaine. L'analyse des rapports isotopiques dans les précipitations montre une corrélation linéaire du type : $\delta D = 8 \delta^{18}\text{O} + 10$. Dans les eaux de surface soumises à l'évaporation, une diminution de la pente se produit.

IV - 3.1. Composition isotopique des eaux souterraines

Lorsque les précipitations s'infiltrent et alimentent les eaux souterraines, le mélange dans la zone non saturée de l'aquifère lisse la variation isotopique, de sorte que l'eau acquiert une composition qui correspond à la composition isotopique moyenne de l'infiltration dans la région, bien que certaines différences puissent apparaître en raison du fait que toutes les précipitations annuelles ne s'infiltrent pas en proportion égale. Par exemple, à la température d'un site continental donné, les précipitations d'été ou d'hiver sont partiellement ou totalement ré-évaporées du sol avant que l'infiltration n'ait lieu.

Dans l'aquifère, la composition isotopique de l'eau ne subit pas d'autres modifications, sauf en cas d'échange avec l'oxygène présent dans les roches. Ces processus des échanges sont généralement très faibles à la température normale de l'aquifère et ne sont perceptibles que dans le cas des eaux thermales (Craig, 1961).

La composition isotopique des eaux souterraines est alors mise en relation avec celle des précipitations dans la région d'alimentation de l'aquifère au moment où la recharge a lieu. Les eaux souterraines peuvent avoir une origine ancienne, de l'ordre de plusieurs milliers ou dizaines de milliers d'années, et les conditions climatiques de la région au moment de la recharge peuvent être différentes des conditions actuelles.

Les eaux souterraines ne peuvent être rechargées que par des apports d'eau de surface, comme l'eau des rivières ou des lacs, ou par l'infiltration verticale d'eau stagnante. Dans ce cas, les eaux souterraines reflètent la composition isotopique moyenne des rivières ou des lacs plutôt que la composition des précipitations locales. Les rivières peuvent recueillir de l'eau provenant de

précipitations survenant dans des zones différentes. Par exemple, dans les régions montagneuses, leur contenu isotopique devrait être inférieur à celui des précipitations dans les zones plates en raison de l'effet de l'altitude.

Dans le cas des lacs ou des réservoirs, les eaux peuvent être considérablement enrichies en isotopes lourds en raison de l'évaporation. Cet enrichissement peut être limité par l'échange avec l'humidité atmosphérique, de sorte que l'ampleur de l'enrichissement est plus élevée lorsque l'évaporation est plus intense, comme c'est le cas dans les lacs fermés des régions arides.

IV - 4. Isotopes radioactifs produits dans l'atmosphère

IV- 4.1. Le tritium dans le cycle hydrologique

Le tritium (^3H) est l'isotope radioactif de l'hydrogène. Il a une masse de 3, émet un rayonnement β d'énergie maximale $E = 18,1 \text{ KeV}$ et a une demi-vie $t_{1/2} = 12,26 \text{ ans}$. Elle est produite à la fois par des processus naturels et par l'activité humaine. Dans sa forme naturelle, il provient de l'action des rayons cosmiques sur l'azote et l'oxygène de la haute atmosphère à raison de $0,25 \text{ atome/cm}^2 / \text{sec}$. La plus grande quantité de tritium libérée dans l'atmosphère l'a été lors des essais nucléaires effectués à partir de 1953, et une plus petite quantité est libérée par l'activité de l'industrie nucléaire.

La teneur en tritium des eaux naturelles est exprimée en unités de tritium (U.T.)= 1 atome de tritium pour 10^{18} atomes d'hydrogène, équivalent à $7,2 \text{ dpm/litre}$ d'eau ou $3,2 \text{ pCi/litre}$.

La teneur en tritium des précipitations avant 1952, date des premiers essais nucléaires, était de l'ordre de 10 U.T. A partir de 1952, cette teneur a considérablement augmenté, atteignant 10.000 U.T. lors des essais nucléaires de 1961-1962. Après le moratoire de 1968, la teneur en tritium de l'atmosphère a diminué.

IV - 4.2. Variabilité du tritium dans la nature

La présence de tritium dans les précipitations permet de l'utiliser comme marqueur du cycle hydrologique. Sa teneur varie selon qu'elle se trouve dans les eaux océaniques, de surface ou souterraines. Pour son évaluation, il est nécessaire de disposer d'informations sur sa concentration dans les précipitations dans la zone d'étude. La concentration de ^3H dans les précipitations survenant à un endroit donné varie selon la saison, étant plus élevée à la fin du printemps et pendant l'été. On a également constaté que la concentration est plus élevée sur les continents que dans les océans et dans l'hémisphère nord que dans l'hémisphère sud.

IV - 4.3. Tritium dans les eaux souterraines

La teneur en tritium des précipitations sert de référence pour étudier le temps de résidence de l'eau dans le milieu souterrain et l'origine de ce dernier, car, au fur et à mesure que l'eau de pluie s'infiltré, son équilibre avec l'atmosphère extérieure cesse et sa teneur diminue

selon la loi de décroissance expérimentale des isotopes radioactifs. Prenons un exemple rapporté par Bradley et al. (1972) où l'on peut apprécier les informations fournies par l'analyse de la teneur en tritium dans l'eau :

IV-4.4. Informations fournies par la teneur en ^3H des eaux souterraines

C'est $UT < 3$. Il s'agit d'une eau ancienne dont la recharge a eu lieu il y a plus de 20 ans (en 1972), typique des aquifères captifs. Les aquifères d'eau souterraine peuvent avoir une faible teneur en tritium en raison : a) d'une très faible infiltration (régions arides ou semi-arides) ; b) d'une longue période de percolation (faible transmissivité, grande profondeur de la nappe phréatique ; stratification de l'âge de l'eau sous la nappe phréatique). 3 - 20 T.U. Une petite quantité de tritium d'origine thermonucléaire est présente, indiquant que l'eau de recharge provient principalement de la première période d'essais nucléaires (1954-1961). 20 U.T. Eau d'origine récente.

IV - 4.5. Échantillonnage et analyse du tritium

La faible énergie du rayonnement β émis par le ^3H et les niveaux de concentration relativement faibles dans les eaux souterraines nécessitent l'utilisation d'équipements de mesure très sensibles dans des laboratoires spécialisés. Un processus d'enrichissement est généralement nécessaire. Les procédés les plus couramment utilisés sont l'électrolyse ou la diffusion thermique et les mesures sont effectuées à l'aide de compteurs à scintillation liquide.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

1. Aminot, A. (1974). Geochimie des eaux d' aquiferes karstiques. Les analyses chimiques en Hydrologie Karstique. *Ann. Speleol.*, 29 (4): 462-486.
2. Antigüedad, I. (1988). Estudio de acuíferos kársticos a partir de sus respuestas naturales. Aplicación a los sistemas del País Vasco. *Rev. de la Soc. Geológica de España*. Vol. 1 (1-2): 211-227.
3. Antigüedad, I (1998). Evaluación y recuperación ambiental introducción a la Hidrogeología. En: Curso de Hidrogeología, Universidad del País Vasco (España), 1-28.
4. Appelo C. A. J. y D. Postma (1993). *Geochemistry, Groundwater and Pollution*. Ed Balkema, Rotterdam, Netherlands, 536 Págs.
5. Bakalowicz, M. (1974). Geochimie des eaux d' aquiferes karstiques. 1. Relation entre mineralisation et conductivite. *Ann. Speleol.*, 29 (2): 167-173.
6. Bakalowicz, M. (1976). Geochimie des eaux karstiques. Une methode d'etude de l' organisation des ecoulements souterrains, 2 College Hydrologie in Pays Calcaire. Fasc. 2, 3 ieme Serie. Universite de Besucon, pp. 49-58.
7. Bakalowicz, M. (1977). Etude du degre d' organisation des ecoulements souterrains dans les aquiferes carbonates pour une methode hydrogeochemique nouvelle, *C.R.Ac. Sc.*, pp. 2 463-2 466.
8. Bakalowicz, M. (1979). Contribution de la Geochimie des eaux a la connaissance de l'aquifere karstique et de la karstification. These D. Univ. Pierre et Marie Curie, Paris, pp. 269.
9. Bakalowicz, M. (1992). Geochimie des eaux et flux de matieres dissoutes. L'approche objective du role du climat dans la karstogenese. In: *Karst et evolutions climatiques*. Ed. J.N. Salomon; R. Maire, Presses Universitaires de Bordeaux, 61-74.
10. Bakalowicz, M. et A. Manguin (1980). L' aquiferes karstiques. Sa definition, ses caracteristiques et son identification. Coll. A.T.P. Hydrogeol. C.N.R.S. Montpellier 1978. In: *Bull. Soc. Geol. France*, 11: 71-79.
11. Bakalowicz, M. (1992). Geochimie des eaux et flux de matieres dissoutes. L'approche objective du role du climat dans la karstogenese. In: *Karst et evolutions climatiques*. Ed. J.N. Salomon; R. Maire, Presses Universitaires de Bordeaux, 61-74.
12. Bray, L.G. (1977 b). Rapid aggressiveness assessment using conductimetry. *Proceeding of the 7 th International Speleological Congress, Scheffield*, pp. 61-71.
13. Calaforra, J.M. y Pulido Bosch, A. (1989). Principales sistemas kársticos en yeso en España. En: *El karst en España*. Ed. J.J. Duran, J. López Martínez. Monografía de la Soc. de Geomorfología, 9: 277 - 294.
15. Soc. de Geomorfología, 9: 277 - 294.
16. Callejón, S.M., Pulido Bosch, A. y cluster al estudio de características Geol., 40: 193-200.

17. Valenzuela, P. (1984). Aplicación de los análisis físico-químicas de aguas subterráneas. Estudios
18. Caro, P. (1965). La chimie du gaz carbonique et des carbonates et les phenomenes hydrogeologiques karstiques. Chron. Hydrogeol. BRGM,7: 51-77.
19. Castillo, R. y Eraso, A. (1975). Estudio geoquímico del karst del río Duraton, relación entre litofacies y el contenido salino del agua. Ann. Speleol., 30 (4): 591-608.
20. Catalán, J. (1988). Química del Agua. Ed. CNIC., La Habana, pp. 422.
21. Cigna ,A.A., Cigna, L. et Vido, L. (1963). Quelques considerations sur l' effect sel dans la solubilité des calcaires. Ann. Speleol., (18): 185-191.
22. Comton, R.G. and Unwin, P.R. (1990). The dissolution of calcite in aqueous solution at pH < 4; kinetics and mechanism. Phil Trans. R. Soc. London A, 330: 1-45.
23. Corbel, J. (1959). Erosion en terrain calcaire, Vitesse d'erosion et morphologiea. Ann. Geogr., 68: 97-120.
24. Cotecchia, V., Tazioli, G.S. et Tittozzi, P. (1975). Geochimica delle acque della Penisola Salentins in relatione al rapparti tra le acque di falda, le acque marine sotterranee e il mare. Geol. Appl. e Idrogeol., 10: 1-9.
25. Curl, R. (1965). Solution Kinetics of Calcite. Proc. 4th Intern. Congress Speleolol. Ljubijana 1965, 3: 61-66.
26. Currie, J.A. (1961). Gaseous diffusion in the aeration of aggregated soils. Soil's Science, 92: 40-45.
27. Christopher, N.S.J. (1975). The use of saturation index and potassium to sodium ratio as indicators of speleological potential, with special reference to Derbyshire. Trans. Brit. Cave Res. Assoc., 2 (1): 29-34.
28. Christopher, N.S.J. (1977). The relative concentration of sodium to potassium in karst and allogenic waters. Proceeding of the 7 th International Speleological Congress, Sheffield, pp. 110-113.
29. Craig, H. (1961). Isotopic variations in meteoric waters. Science, pp. 133. 1702-1703.
30. Dimitrov, D., Velikov, B. and Machkova, M. (1993). Processing of ground water hydrochemical data by means of cluster and discriminant analysis. Hidrogeología (Granada) 8: 25-39.
31. Drever, J. I., 1988. The Geochemistry of Natural Waters. Ed. Prentice Hall, Englewood Cliffs, New Jersey, pp. 430.
32. Ettazarini. S. (2004). Incidences of water-rock interaction on natural resources characters, Oum Er-Rabia Basin (Morocco). Environmental Geology, 47 (1): 69 – 75. Springer-Verlag. ISSN: 0943-0105.
33. Fagundo, J.R. (1982). Determinación de índices para la caracterización de aguas cársicas mediante fórmulas semi empíricas. Coloquio Int. sobre Hidrología Cársica de la Región del Caribe, La Habana, pp. 496-509.
34. Fagundo, J.R. (1985). Caracterización de acuíferos mediante relaciones entre contenidos iónicos y parámetros químico físicos. Revista CENIC Ciencias Químicas, 16 (2): 321-236.

35. Fagundo J.R.(1996). Química del Agua Kárstica. En Hidroquímica del Karst. Ed. Grupo de Investigación Recursos Hídricos y Geología Ambiental, 11-119, Granada. Fagundo, J.R., Alvarez, E., Benítez, G., Ferrera, V. y Vega, J. (1992). Simulación química y matemática de la disolución de rocas carbonatadas por las aguas.
36. Freeze, R.A. and Cherry, J.A. (1980). Groundwater. Ed. Prentice-Hall, Englewood, Cliffs, New York, pp. 604.
37. Fritz, F. and Pavicic, A. (1987). Hydrogeological aspect of protection of the karst spring Jadro in Croatia. 19 th Congress of Int. Association of Hydrologists, 19 (2):161- 167.
38. Furet, N.R., A. Dago, A.C. Rodríguez, J.R. Fagundo, M. Llerena, B. Luna, C. Portilla. “Estudio químico – estructural de rocas sedimentarias de tres zonas de Cuba mediante Difracción de Rayos X y Espectrometría de Absorción Atómica.” En: Contribución a la Educación y la Protección Ambiental. Editores: F.M. Luzardo, O. Arjona, J.E. Estévez y J. L. Santana. Ed. Academia, La Habana, 120-123, ISCTN 959-02-02535. 1998.
39. Garay P.e I. Morell (1989). Tasas de disolución en regiones kársticas españolas. En: El Karst en España, Monografía editada por J.J. Duran y L. López. Soc. Española de Geomorfología, pp. 257-264.
40. Garrels, R.M. and Christ, Ch.L. (1965). Solutions, Minerals and Equilibria. Ed. Harper and Row, New York, pp. 450.
41. Garrels, R.M., Thomposon, M.E. and Siever, R. (1960). Stability of some carbonates at 25 °C and one atmosphere total pressure. Am. Jour. Sci., 258: 402-418.
42. Gerstenhauer, A. und Pfeiffer, R.H. (1966). Beitrage zur Frage der Losungsfreudigkeit von kalkgesteinen. Abh. Karst-Hohlenked, A. 2.
43. Giménez, E. (1994). Caracterización hidrogeoquímica de los procesos de salinización en el acuífero detrítico costero de la Plana de Castellón (España). Tesis Doctoral, 469 pp.
44. Goldscheider, N, H. Hötzl, W. Käss, W. Ufrecht (2003). Combined tracer tests in the karst aquifer of the artesian mineral springs of Stuttgart, Germany. Environmental Geology, 43 (43): 922 – 929. Springer-Verlag. ISSN: 0943-0105.
45. González, A. y Jiménez, S. (1988). La protección sanitaria a los acuíferos cársicos cubanos: un problema actual. I Parte. Voluntad Hidráulica, 77: 3-18; II Parte. Voluntad Hidráulica, 78: 3-25.
46. González, P., J.R. Fagundo, G. Benítez, M. Suárez y J. Ramírez. Influencia de la reducción de sulfatos en los procesos de disolución y precipitación de carbonatos en un acuífero cársico costero. Ingeniería Hidráulica, 20 (3), 41-46, 1999
47. Hanshaw, B.B. and Back, W. (1980). Chemical mass-wasting of the northern Yucatan Peninsula by groundwater dissolution. Geology, 8: 222-224.
48. Hem, J.D. (1960). Chemical equilibrium diagrams for ground water system, Internat.
49. Scientific. Hydrology Bull., 19: 45-53.
50. Hutchinson, G.E. (1957). A treatise on Limnology. Geography, Physics and Chemistry. Ed. Wiley and Sons, New York, pp. 1 015.
51. Machkova, M., Tzankov, K., Mandadjiev,D., Velikovand, B. and Dimitrov,D. (1993). Solving an ecological problem related to the surface and groundwater quality in the Uppertiacian Lowland, Bulgaria. Hidrogeología, 8: 1-11.
52. Manguin, A. (1975). Contribution á l'étude hydrodinamique des aquifères karstiques.

53. Thèse Doctorat és Sciences Naturalles. Dijon. Annales Spéléologie, 29 (3): 283-332;
54. (4): 495-601; 30 (1): 21-124.
55. Manguin, A. (1981). Utilisation des analyses corrélatrice et spectrale dans l'approche des systèmes hydrologiques. C.R. Ac. Sc., 293: 401-409.
56. Manguin, A. et A. Pulido Bosch: (1983). Application de los análisis de correlación y
57. espectral en el estudio de acuíferos kársticos. Tecniterral, 51: 53-55.
58. Marín, L.E., B. Steinich, J. Pacheco, O.A. Escolero (2000). Hydrogeology of a contaminated sole-source karstic aquifer, Mérida, Yucatán, Mexico. Geofísica Internacional, 39 (4): 359-365.
59. Markowicz, M. (1968). Procesy współczesnej korozji krasowej masywu wapiennego Jury Czeszochowskiej. Speleologia, 3: 2.
60. Markowicz, M., Popov, W. and Pulina, M. (1972). Comments on karst denudation in Bulgaria. Geogr. Polonica, pp. 23.
61. Markowicz, M. and Pulina, M. (1979). Ilościowa pomikroanaliza chemiczna wód w obszarach krasu wulkanowego. Ed. Silesian University, Katowice, pp. 67
62. Montes, C., Amat, J.A. y Ramírez-Díaz, L. (1982a). Ecosistemas acuáticos del Bajo Guadalquivir (SW España) I. Características generales, físico-químicas y biológicas de las aguas. Studia Oecológica, 3 (1): 129-158.
63. Moran, J. E. T. P. Rose (2003). A chlorine-36 study of regional groundwater flow and vertical transport in southern Nevada. Environmental Geology, 43 (5): 592 - 605. Springer – Verlag. ISSN: 0943-0105.
64. Morell, I., Giménez, E. y Esteller, M. V. (1988). Comportamiento iónico y proceso físico-químico en acuíferos detríticos costeros de las Planas de Oropesa, Castellón y Granada (Com. Valenciana). Hidrogeología, 3: 21-33.
65. Pacheco, J., A. Armando-Cabrea, L.E. Marín (2000). Bacteriological contamination in the karstic aquifer of Yucatán, Mexico. Geofísica Internacional, 39 (2000): 285-291.
- Padilla, A. (1990). Los modelos matemáticos aplicados al análisis de los acuíferos kársticos. Tesis Doc. Univ. Granada, pp. 267.
66. Padilla, A. y Pulido Bosch, A. (1993). Consideraciones sobre la aplicación de los análisis de correlación y espectral al estudio de los acuíferos kársticos. Libro de Comunicaciones. I Taller sobre Cuencas Experimentales en el Karst, Matanzas (Cuba) 1992. Ed. Univ. Jaume I, Castellón (España), 149-160.
67. Paterson, K. (1972). Responses in the chemistry of springwater in the Oxford regions to some climatic variables. Trans. Cave Res. Group G. Brit., 14 (2): 132-140.
68. Picknett, R.G. (1977 a). Rejuvenation of aggressiveness in calcium carbonate solutions by means of magnesium carbonate. Proceeding of the 7 th Int. Speleological Congr. Sheffield, England, pp.346-348.
69. Picknett, R.G. (1977 b). Foreign substances and calcite solubility in carbonate waters. Proceeding of the 7 th Int. Speleological Congr. Sheffield, England, pp. 349-361.
70. Ponce, S.L. (1980). Statistical methods commonly used in water quality data analysis, WSDG Technical Paper WSDG-TP-00001. Ed. Watershed System Development Group. USDA Forest Service, Colorado, pp. 136.
71. Pourbaix, M. (1963). Atlas d'Equilibres Electrochimiques. Ed. Gauthiers-Villars, Paris.

72. Pulido Bosch, A. (1976). Salinización y recarga artificial en el acuífero de Javer (Alicante). Simposio Nacional de Hidrología, Valencia, 2: 772-787.
73. Pulido Bosch, A. (1989). Caracterización Hidroquímica del campo de Dalías (Almería). Ed. Inst. Andaluz de Reforma Agraria, España. pp. 265.
74. Pulido Bosch, A (1991). Algunas reflexiones relativas a la sobreexplotación de acuíferos kársticos. Hidrogeología (Granada), 6: 47-58.
75. Pulina, M. (1971). Observations of the chemical denudation of some karst areas of Europe and Asia. Studia Geomorphol. Carpatho-Balcanica, 5: 79-92.
76. Robert, C.W., Melvin, J. A. and Williams, H.B. (1983). CRC Handbook of Chemistry and Physics. 64 th Edition. Ed. CRC Press Inc., EE.UU., pp. D43-D92.
77. Schoeller, H. (1941). L' influence du climat sur la composition chimique des eaux souterraines vadoses. Bull. Soc. Geol. Fr, 11: 267-289.