

Chapitre 4 : Caractéristiques hydrochimiques d'une eau

4.1. Généralités

L'eau est constamment recyclée dans le cycle hydrologique c'est un excellent solvant il est vital, dans les cycles géochimiques de la terre l'eau contient des gaz dissous, des ions, des molécules inorganiques et organiques, des organismes, ...

La composition d'une eau est caractérisée par un certain nombre de chimiques, déterminant à leur tour des caractères organoleptiques ou chimique de l'eau:

4.1.1. Les gaz dissous

L'eau dissout certains gaz au contact de sa surface. Les gaz peuvent rester à l'état moléculaire (cas de l'oxygène ou de l'azote) ou passer sous forme d'ions (cas du dioxyde de carbone qui devient du carbonate ou du bicarbonate et des ions hydrogène).

4.1.1. Les ions dans l'eau

La minéralisation de la plupart des eaux est dominée par huit ions appelés couramment les ions majeurs. On distingue:

Les cations: calcium, magnésium, sodium et potassium.

Les anions: chlorure, sulfate, nitrate et bicarbonate.

Les éléments mineurs se retrouvent dans les eaux à moindre quantité par exemple : le bore (B), le fer (Fe^{2+} et Fe^{3+}), le fluore (F^-), le manganèse (Mn^{2+}) et le nitrate (NO_3^-).

Les autres ions sont qualifiés d'éléments traces, apparaissant généralement en concentrations très faibles.

4.1.1.1. Les cations

a- Le calcium :

Dans la plupart des eaux douces naturelles, le calcium est le principal cation. L'élément est très largement distribué dans les minéraux communs des roches et du sol.

Le calcium est un constituant essentiel de nombreux minéraux de roche ignée, en particulier de la chaîne des silicates, du pyroxène et de l'amphibole, et des feldspaths. Le calcium se trouve également dans d'autres minéraux silicatés qui sont produits par le métamorphisme.

Les formes les plus courantes de calcium dans la roche sédimentaire sont les carbonates. Les deux formes cristallines, la calcite et l'aragonite, ont toutes deux la formule CaCO_3 , et la dolomite minérale peut être représentée par $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$. Le calcaire se compose principalement de calcite avec des mélanges de magnésium et d'autres impuretés. Les autres minéraux de calcium courants dans les sédiments comprennent les sulfates, le gypse (CaSO_4)

2H₂O) et l'anhydrite (CaSO₄), et le fluorure, la fluorite (CaF₂). Le calcium est également un composant de certains types de zéolite et de montmorillonite.

Dans le grès et autres roches détritiques, le carbonate de calcium est généralement présent sous forme de ciment entre les particules ou de remplissage partiel des interstices. Le calcium est également présent sous forme d'ions adsorbés sur les surfaces minérales chargées négativement dans les sols et les roches.

b- magnésium :

le magnésium et le calcium, sont les principales causes de la propriété de la dureté.

Les ions magnésium sont plus petits que les ions sodium ou calcium et ont donc une densité de charge plus forte et une plus grande attraction pour les molécules d'eau. En solution dans l'eau, l'ion magnésium est probablement entouré de six molécules d'eau dans un arrangement octaédrique, similaire à celui décrit pour l'aluminium.

Dans la roche ignée, le magnésium est généralement un constituant des minéraux ferromagnésiens de couleur foncée. Plus précisément, ceux-ci comprennent l'olivine, les pyroxènes, les amphiboles et les micas de couleur foncée, ainsi que diverses espèces moins communes. Les formes sédimentaires de magnésium comprennent des carbonates tels que la magnésite et l'hydromagnésite, l'hydroxyde de brucite et des mélanges de magnésium avec du carbonate de calcium. La dolomite a une structure cristalline définie dont le calcium et le magnésium sont présents en quantités égales.

L'ion magnésium, Mg⁺², est la forme prédominante de magnésium en solution dans l'eau naturelle.

c- sodium :

Le sodium est l'élément le plus abondant du groupe des métaux alcalins.

Les autres éléments naturels de ce groupe sont le lithium, le potassium, le rubidium et le césium. Dans les roches ignées, le sodium n'est que légèrement plus abondant que le potassium, mais dans les sédiments, le sodium est beaucoup moins abondant. Les quantités de sodium retenues dans les sédiments d'évaporite et en solution dans l'océan représentent une part importante du total. Selon l'estimation de Clarke (1924), environ 60 pour cent du corps de roche ignée dans la croûte externe de la terre est constitué de feldspaths. Le feldspath potassique est très résistant aux attaques chimiques; cependant, les espèces contenant du sodium et du calcium sont plus sensibles et, lors d'une attaque, donnent le cation métallique et la silice en solution et forment un minéral argileux avec l'aluminium et une partie de la silice d'origine.

d- potassium :

Le potassium est légèrement moins courant que le sodium dans la roche ignée, mais le potassium est le plus abondant dans toutes les roches sédimentaires. Le sodium a tendance à rester en solution de manière assez persistante une fois qu'il a été libéré des structures silico-minérales. Le potassium est libéré plus difficilement des minéraux silicatés et présente une forte tendance à être réincorporé dans les produits d'altération solides, en particulier certains minéraux argileux. Dans la plupart des eaux naturelles, la concentration de potassium est bien inférieure à la concentration de sodium. Les principaux minéraux de potassium des roches silicatées sont l'orthoclase et le microcline des feldspaths, les micas et la leucite feldspathoïde. Les feldspaths de potassium sont très résistants aux attaques de l'eau, mais ils sont vraisemblablement modifiés en ions silice, argile et potassium par le même processus que les autres feldspaths, mais plus lentement.

4.1.1.2. Les Anions

a- chlorure

Le chlore fait partie du groupe des éléments halogène. D'autres éléments importants de ce groupe sont le fluor, le brome et l'iode. Le chlore, cependant, est de loin le plus important et le plus largement distribué des halogènes dans l'eau naturelle. Généralement, il est présent sous forme d'ion chlorure, Cl^- . L'ion chlorure peut former des complexes avec quelques-unes des espèces ioniques chargées positivement de l'eau naturelle.

Le chlorure est présent dans les différents types de roches à des concentrations plus faibles que les autres principaux constituants de l'eau naturelle. Parmi les minéraux chlorés présents dans la roche ignée, on trouve la sodalite feldspathoïde. Le comportement chimique du chlorure dans l'eau naturelle est très modéré par rapport aux autres ions majeurs. Les ions chlorure n'entrent pas de manière significative dans les réactions d'oxydation ou de réduction, ne forment pas de complexes de soluté importants avec d'autres ions, ne forment pas de sels de faible solubilité, ne sont pas adsorbés de manière significative sur les surfaces minérales et jouent peu de rôles biochimiques vitaux. La circulation des ions chlorure dans le cycle hydrologique se fait en grande partie par des processus physiques.

b- sulfate

L'élément soufre, lorsqu'il est dissous dans l'eau, se produit généralement à l'état complètement oxydé, avec de l'oxygène sous forme de sulfate. La forme réduite S^{-2} se trouve parfois sous forme d'ion HS^- ou sous forme de H_2S dissocié non dissous.

Le soufre n'est pas un constituant majeur de la croûte extérieure de la terre, mais il est largement distribué sous forme réduite à la fois dans les roches ignées et sédimentaires sous forme de sulfures métalliques. Les concentrations de ces sulfures constituent souvent des

minerais d'importance économique. Lors de l'altération au contact de l'eau aérée, les sulfures sont oxydés pour donner des ions sulfates qui sont emportés dans l'eau.

Le sulfate se trouve dans certains minéraux de roches ignées du groupe des feldspathoïdes de terrain, mais les occurrences les plus étendues et les plus importantes se trouvent dans les sédiments d'évaporite. Le sulfate de calcium sous forme de gypse, $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ou s'anhydrite, qui ne contient pas d'eau de cristallisation, constitue une partie considérable de nombreuses séquences évaporite-roche. Les sulfates de baryum et de strontium sont moins solubles que le sulfate de calcium, mais sont relativement rares. Le sulfate de sodium se trouve dans certains bassins fermés. L'ion sulfate est chimiquement stable dans l'eau aérée et forme des sels de faible solubilité avec seulement quelques métaux, dont la plupart ne sont pas courants. Les principales complications de la chimie des sulfates préoccupantes dans l'eau naturelle sont liées à la tendance du sulfate à former des paires d'ions et des complexes avec des ions métalliques et à l'implication du soufre dans les processus biologiques.

c- nitrate

De petites quantités d'azote sont présentes dans les roches, mais l'élément est concentré d'avantage dans le sol ou le matériel biologique. Une partie considérable de l'azote total de la terre est présente sous forme d'azote gazeux dans l'atmosphère. L'azote peut se produire à tous les états d'oxydation, bien que tous ne soient pas représentés par des espèces importantes dans l'eau naturelle. Lors de l'oxydation, les espèces d'azote réduit peuvent être converties en gaz N_2 , ou en nitrite NO_2^- , et enfin en nitrate NO_3^- . L'azote sous forme de nitrate dissous est un nutriment majeur pour la végétation, et l'élément est essentiel à toute vie. Certaines espèces de bactéries dans le sol, en particulier celles qui vivent sur les racines des légumineuses et les algues bleu-vert, et d'autres microbiotes présents dans l'eau, peuvent extraire l'azote de l'air et le convertir en nitrate, une certaine quantité de nitrate se trouve aussi dans l'eau de pluie. Le nitrate dans le sol qui est utilisé par les plantes est en partie retourné dans le sol lorsque les plantes meurent, bien qu'une partie du nitrate soit perdue du cycle dans le drainage et le ruissellement dans l'eau de la rivière. Le nitrate dans le sol est artificiellement augmenté par l'homme lorsque des engrais à base de nitrate sont utilisés.

d- bicarbonate.

Les ions bicarbonate et calcium majoritairement présents dans les eaux naturelles ont pour origine la dissolution du carbonate de calcium (calcite ou aragonite) par l'intervention de l'anhydride carbonique dissous dans l'eau et proviennent de l'air atmosphérique.

Le dioxyde de carbone qui est dissous par l'eau en circulation naturelle apparaît dans les principalement sous forme d'ions bicarbonate et carbonate. Le carbone qui suit cette voie

représente un lien entre le cycle du carbone et le cycle hydrologique. La grande quantité de dioxyde de carbone atmosphérique est en partie interceptée par la végétation photosynthétisante et convertie en cellulose, amidon et glucides apparentés.

4.2. Classification des eaux

La classification des eaux diffère d'une référence à une autre, quelques unes les classifient suivant l'origine ; quelques auteurs parlent même des eaux de pluies, certains autres s'intéressent à l'utilisation des eaux.

4.3. Représentation des analyses hydrochimiques

4.3.1. balance ionique

Les eaux continentales contiennent naturellement des ions en quantité plus ou moins importante. Ces ions se divisent en cations, à charge positive, et en anions chargés négativement.

L'équilibre ionique ou la balance est basé sur le principe de neutralité électrique, ce qui signifie que la concentration équivalente d'ions chargés positivement, les cations, est égale à la concentration équivalente d'ions chargés négativement, les anions. Les ions majeurs, tels que le sodium et le chlorure, représentent généralement la plupart des ions dissous dans l'eau, de sorte que la somme en milliéquivalents des principaux cations et anions devrait être presque égale.

Sur la base de la mesure des ions présents (ils peuvent généralement être identifiés dans l'eau naturelle mais pas dans les eaux usées), l'eau peut être caractérisée par un bilan ionique. Lorsque le contenu de certains ions ne peut être calculé que par différence, cet équilibre est souvent approximatif.

$$Bi = \frac{\sum cation - \sum anion}{\sum cation + \sum anion} < 5\%$$

4.3.2. Diagramme de Schoeller-Berkaloff

Le diagramme de Schoeller Berkalov permet de représenter le faciès chimique de plusieurs eaux. Chaque échantillon est représenté par une ligne brisée. La concentration de chaque élément chimique est figurée par une ligne verticale en échelle logarithmique. La ligne brisée est formée en reliant tous les points figurant les différents éléments chimiques. Lorsque les lignes se croisent, un changement de faciès chimique est mis en évidence.

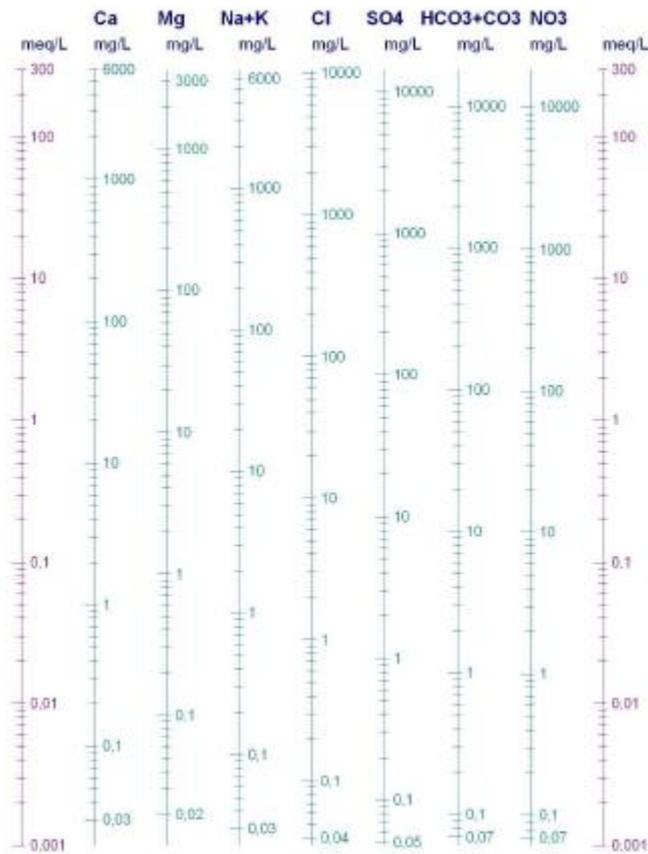


Figure 7: Diagrammes de de Schoeller Berkaloff

4.3.3. Diagramme de Piper

Piper (1944) a appliqué ces diagrammes trilineaires aux compositions de cations et d'anions des données de qualité de l'eau. Le diagramme de Piper utilise les éléments majeurs pour représenter les différents facies des eaux souterraines permet également de voir l'évolution d'une eau, passant d'un facies a un autre, grâce à des analyses espacées dans le temps ou des analyses d'échantillons a des endroits différents. Le diagramme de Piper est très utile pour représenter toutes autres sortes de groupes d'analyses.

Il a combiné les deux diagrammes trilineaires en un seul diagramme récapitulatif avec la forme d'un losange. Ce losange a quatre côtés, deux pour les cations et deux pour les anions. Cependant, il n'a également que deux axes indépendants, un pour les cations, et un pour les anions. Si le pourcentage (Ca + Mg) est connu, le pourcentage (Na + K) l'est aussi, l'un étant à 100% moins l'autre, et de même pour les anions. Les valeurs utilisées sont exprimées en % .meq.L¹.

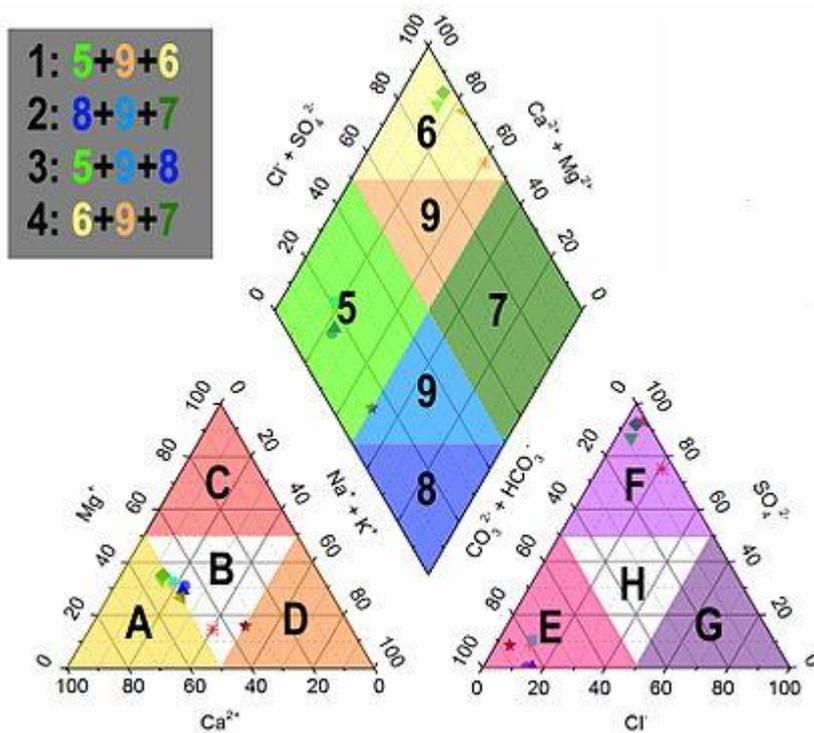


Figure: diagramme de Piper

Légende: A: type de calcium; B: Aucun type dominant; C: type magnésium; D: type sodium et potassium; E: type bicarbonate; F: type sulfate; G: Type de chlorure; 1: Les alcalino-terreux dépassent les alcalins; 2: Les alcalis dépassent les alcalino-terreux; 3: Les acides faibles dépassent les acides forts; 4: Les acides forts dépassent les acides faibles; 5: type bicarbonate de magnésium; 6: type chlorure de calcium; 7: type chlorure de sodium; 8: type bicarbonate de sodium; 9: Type mixte

4.3.4. Diagramme de Stiff

Le diagramme de Stiff est une présentation graphique de la teneur en cations et anions de l'eau présentés en milliéquivalents par litre. Par convention, les cations sont tracés sur le côté gauche du diagramme rigide et les anions sur la droite. Le diagramme est construit en traçant les milliéquivalents par litre de trois anions ou plus et de trois cations ou plus. Les parcelles peuvent être utilisées pour évaluer l'évolution de la qualité de l'eau en un seul endroit sur une période donnée, ou pour évaluer l'évolution de la qualité de l'eau lorsque l'eau traverse différentes formations géologiques ou différentes conditions de subsurface.

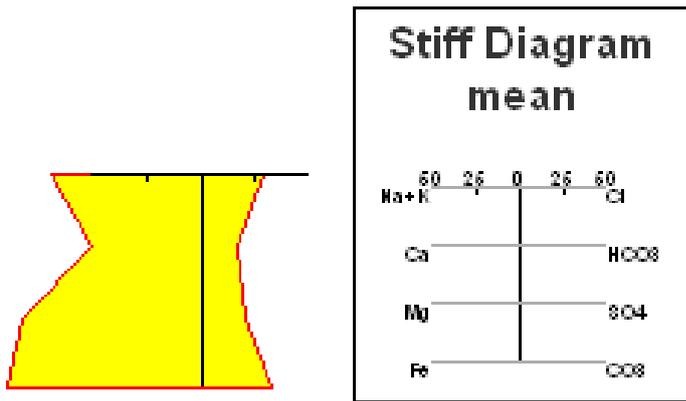


Figure diagramme de Stiff

4.3.5. Diagramme de Richards ou Wilcox

Ce diagramme est basé sur les valeurs du rapport d'absorption en sodium (SAR) et de la conductivité électrique des ions contenus dans l'eau. Ce diagramme est essentiellement utilisé pour évaluer le risque de salinisation des sols. Il utilise pour cela la conductivité électrique (CE) ou la charge totale dissoute, toutes deux relatives à la salinité de l'eau, et l'indice d'adsorption du sodium (SAR en anglais) aussi appelé "pouvoir alcalisant" qui est une mesure du risque de la sodisation du sol du fait de l'irrigation. Le diagramme est découpé en quatre classes de salinité (axe des abscisses) et quatre classes de risques de sodisation (axe des ordonnées)

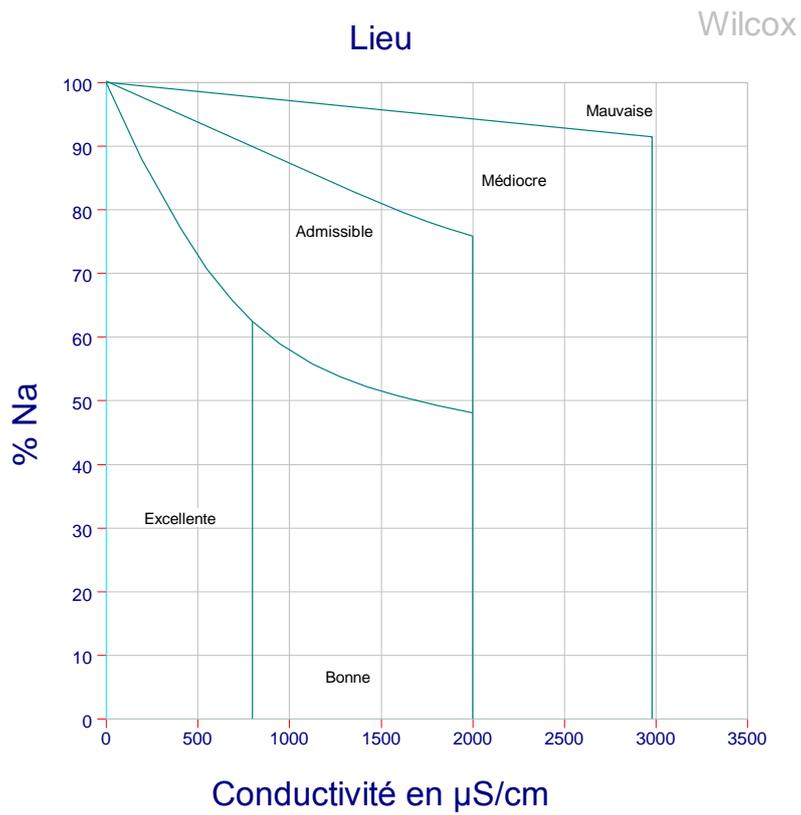


Figure: Diagramme Richards ou Wilcox ou Riverside