

Contrôle géochimique des eaux par la formation de calcite en milieu méditerranéen et en milieu tropical. Arguments d'équilibre et argument de bilan.

O. RIBOLZI (*)
V. VALLES (*)
L. BARBIERO (**)

avec la collaboration technique de B. BES et M. MONJUSIAU

RÉSUMÉ

L'alcalinité résiduelle calcite, obtenue par différence entre l'alcalinité carbonatée et la teneur en équivalents calcium, est souvent utilisée comme critère qualitatif de classement des eaux. Cette grandeur est conservative en théorie, et pourrait être utilisée comme traceur dans des études à caractère quantitatif.

Ce travail est consacré à la vérification du comportement conservatif de l'alcalinité résiduelle calcite sur deux zones naturelles contrastées et de complexité croissante : (1) un bras mort du fleuve Niger au NIGER où les eaux présentent une alcalinité résiduelle calcite positive, (2) un bassin versant méditerranéen en FRANCE avec des eaux à alcalinité résiduelle calcite négative.

Sur les deux sites, les eaux se concentrent par évaporation pour le bras mort, par dissolution de calcite et évapotranspiration sur le bassin versant. Dans les deux cas, elles atteignent l'équilibre avec la calcite. Ce minéral exerce un contrôle sur les teneurs en calcium et l'alcalinité carbonatée au cours de la saison sèche sur le site nigérien, dès le début du processus de concentration des solutions de sol pour le bassin versant. La règle de l'alcalinité résiduelle calcite est satisfaite : dans les eaux du bras mort, l'alcalinité carbonatée augmente et la teneur en calcium diminue alors que sur le bassin versant les évolutions sont inverses. Dans les deux cas l'alcalinité résiduelle calcite évolue parallèlement à la concentration en chlorure, traceur de référence dans cette étude, contrairement au calcium et à l'alcalinité carbonatée. Le caractère conservatif de l'alcalinité résiduelle calcite est donc vérifié *in situ*.

Des perspectives d'utilisation du caractère conservatif de l'alcalinité résiduelle calcite sont proposées dans le domaine du traçage chimique des eaux ainsi que pour les aménagements hydro-agricoles en zone aride.

MOTS-CLÉS : traceur - calcite - géochimie - Niger - France.

GEOCHEMICAL CONTROL BY CALCITE FORMATION IN MEDITERRANEAN AND TROPICAL ENVIRONMENT. EQUILIBRIUM AND BUDGET CONSIDERATIONS

The calcite residual alkalinity, which is obtained from the difference between the carbonate alkalinity and the calcium equivalent content, is often used as a qualitative criterion for the grading of waters (VALLES et al., 1989 ; VALLES et al., 1990). This

(*) INRA Unité de Science du Sol - BP 91 Domaine Saint-Paul - 84143 Montfavet Cedex - FRANCE

(**) Laboratoire I.N.R.A. - E.N.S.A.R. de Science du Sol, 65 rue de Saint Brieuc - F35042 Rennes Cedex - FRANCE

ORSTOM Documentation



010004180

Fonds Documentaire ORSTOM
Cote : B* 4180 Ex : 1

parameter which is theoretically conservative (AL-DROUBI, 1976 ; VALLES, 1987 ; VALLES *et al.*, 1991), might be used as a tracer in quantitative studies.

The investigations were aimed at verifying the conservative behaviour of calcite residual alkalinity in two contrasted natural areas of increasing complexity : (1) a temporary channel of the river Niger in NIGER (fig. 1) where waters display a positive calcite residual alkalinity, (2) a Mediterranean watershed in FRANCE (fig. 2a & 2b) where the waters are characterised by a negative calcite residual alkalinity.

In both sites investigated, waters are concentrated by evaporation in the dead river arm and by calcite dissolution and evapotranspiration in the Mediterranean watershed. In both cases, equilibrium with calcite is reached (fig. 4a & 4b). This mineral rules the calcium contents and the carbonate alkalinity during the dry season on the NIGER site, and from the onset of the soil solution concentration process on the Mediterranean site. The rule of calcite residual alkalinity is obeyed : in the temporary channel waters, the carbonate alkalinity is increased and the calcium content is decreased (fig. 3a, Tab. I & III) whereas, in the watershed, the pattern of change follows the opposite trend (fig. 5a & 5b, Tab. II & IV). In both cases, the change in calcite residual alkalinity paralleled that observed for chloride ion (fig. 3 & 6a), used as the reference tracer in these investigations, in contrast to the behaviour of calcium ions and carbonate alkalinity. The conservative character of the calcite residual alkalinity could thus be verified *in situ*.

Possible uses of the conservative character of calcite residual alkalinity in water tracing or in agricultural water-management in arid areas are suggested.

KEY-WORDS : tracer - calcite - geochemistry - Niger - France.

INTRODUCTION

Les traceurs ont de multiples intérêts dans l'étude des sols. Ils sont couramment utilisés pour analyser les transferts d'eau et de solutés (JURY *et al.*, 1982 ; WITHE, 1986 ; WITHE *et al.*, 1986 ; VALLES, 1987 ; JARDINE *et al.*, 1988 ; HORNBERGER *et al.*, 1991 ; ...) ou pour prévoir l'évolution de la géochimie des solutions (AL-DROUBI, 1976 ; GAC, 1977 ; DOSSO, 1980 ; VALLES *et al.*, 1989). Les traceurs naturels tels que les chlorures, la silice dissoute, ou les isotopes de l'eau (^{18}O et ^2H) sont fréquemment utilisés pour comprendre l'hydrologie des bassins versants (BLAVOUX, 1978 ; SKLASH et FARVOLDEN, 1979 ; MEROT *et al.*, 1981 ; HUBERT, 1989 ; MAULE et STEIN, 1990 ; VALLES *et al.*, 1990 ; DURAND *et al.*, 1993 ; ...). Certains auteurs mettent à profit la présence d'éléments exogènes tel que le tritium (CROUZET *et al.*, 1970 ; MALOSZEWSKI *et al.*, 1983). La certitude du comportement conservatif de ces paramètres est souvent un obstacle pour leur utilisation dans des études quantitatives. En effet, malgré la grande diversité des éléments chimiques, les traceurs non réactifs sont rares, la plupart d'entre eux étant impliqués dans des processus complexes de type géochimiques, physico-chimiques ou biologiques. Or, un grand nombre de paramètres conservatifs est souvent nécessaire afin de contrôler que plusieurs traceurs donnent bien le même résultat, ou d'étendre les études à une plus grande diversité d'unités et de prendre en compte un plus grand nombre d'écoulements dans les études hydrologiques de bassin versant. L'objectif de ce travail est de vérifier que la combinaison linéaire de paramètres contrôlés peut être conservative. L'alcalinité résiduelle calcite (VAN BEEK et VAN BREEMEN, 1973 ;

AL-DROUBI, 1976), issue du concept de carbonate résiduel (EATON, 1950) sera utilisée dans ce travail. Elle se définit comme la différence entre l'alcalinité carbonatée et la teneur en équivalents calcium de la solution considérée. Cette grandeur est conservative en théorie (AL-DROUBI, 1976 ; VALLES, 1987 ; VALLES *et al.*, 1991). Cependant, l'intervention du complexe argilo-humique est susceptible d'altérer cette propriété, d'où l'idée d'analyser son comportement sur deux sites naturels très différents : un bras mort du fleuve Niger au NIGER et un bassin versant méditerranéen en FRANCE.

I. DÉFINITIONS ET PROPRIÉTÉS THÉORIQUES

1. Alcalinité carbonatée

L'alcalinité peut être définie comme la capacité d'un système aqueux à neutraliser l'acidité (STUMM et MORGAN, 1970). Il s'agit de la somme des produits des bases par le nombre de protons qu'elles peuvent neutraliser, moins la concentration en protons (BOURRIE, 1976, 1978 ; BOURRIE et LELONG, 1990). L'alcalinité carbonatée (Alc_c) est la part de l'alcalinité totale liée aux anions HCO_3^- et CO_3^{2-} . Ces derniers peuvent former des paires d'ions avec les cations Na^+ , K^+ , Ca^{2+} et Mg^{2+} , Alc_c peut s'écrire :

$$Alc_c = [HCO_3^-] + [NaHCO_3^{\circ}] + [KHCO_3^{\circ}] + [MgHCO_3^+] + [CaHCO_3^+] + \dots \\ + 2[CO_3^{2-}] + 2[NaCO_3^-] + 2[KCO_3^-] + 2[MgCO_3^{\circ}] + 2[CaCO_3^{\circ}] \dots \quad (1)$$

où les [] représentent les molalités. L'alcalinité totale équivaut à l' Alc_c à condition que les protons, les ions hydroxydes et la part d'alcalinité non carbonatée soient négligeables (VOROB'YEVA et ZAMANA, 1984 ; KELLER *et al.*, 1987). Dans ces conditions, l'équation d'électroneutralité permet d'obtenir l' Alc_c par différence entre la somme des concentrations totales (indice t) en cations moins celle des anions :

$$Alc_c = ([Na^+]_t + [K^+]_t + 2[Ca^{2+}]_t + 2[Mg^{2+}]_t + [NH_4^+]_t) - ([Cl^-]_t + [NO_3^-]_t + 2[SO_4^{2-}]_t) \quad (2)$$

2. Alcalinité résiduelle calcite

L'alcalinité résiduelle calcite (A.R.C.), exprimée en meq/l, est donnée par la relation :

$$[A.R.C.] = [Alc_c] - 2[Ca^{2+}] \quad (3)$$

Le concept d'A.R.C. peut être étendu à la précipitation successive de plusieurs minéraux (VAN BEEK et VAN BREEMEN, 1973 ; AL-DROUBI, 1976).

3. Propriétés théoriques

a) Traceur conservatif : définition

D'une manière générale, un traceur conservatif est une substance ou une grandeur calculée qui marque les flux d'eau sans interagir avec son environnement. Seuls des processus tels que la concentration par évaporation ou le mélange d'eau font varier leur concentration proportionnellement aux variations de volume. Ceci peut se traduire par la relation simple de proportionnalité entre la molalité d'un traceur T à l'état initial (indice i) et sa molalité après évaporation d'une fraction d'eau (indice f) :

$$[T]_f = FC \cdot [T]_i \quad (4)$$

où FC est le facteur de concentration, c'est-à-dire le rapport du volume d'eau initial sur

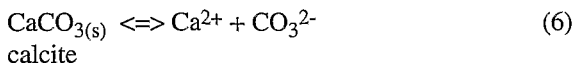
le volume final. Le logarithme de (4) correspond à l'équation d'une droite de pente 1, dans un diagramme $\log([T]_f)$ versus $\log(FC)$, caractéristique des substances conservatives :

$$\log([T]_f) = \log(FC) + \log([T]_i) \quad (5)$$

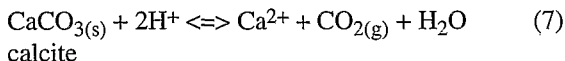
b) *Quelques propriétés de l'alcalinité et du calcium*

L'alcalinité est conservative dans le sens où elle n'est pas affectée par le gain ou la perte de CO_2 , la dissolution ou la précipitation d'un sel d'acide fort ou de base forte (STUMM et MORGAN, 1981 ; BOURRIE, 1976). Cependant, elle peut être modifiée par la précipitation ou la dissolution de sels d'acide ou de base faible.

Dans les solutions naturelles, les interactions avec les minéraux sont les principaux contrôles qui s'exercent sur l'Alc et le calcium, la calcite étant le premier minéral concerné. La réaction d'équilibre calco-carbonique peut s'écrire :



ou encore :



Dans certains cas, les échanges de cations entre le complexe argilo-humique et la solution du sol interviennent de manière significative sur la concentration en calcium. En général, les échanges augmentent la libération du calcium lors de la concentration des solutions, ce qui diminue légèrement l'A.R.C. (VALLES, 1987 ; DOSSO 1980) ; c'est l'inverse lors d'une dissolution.

c) *Propriétés de l'alcalinité résiduelle calcite*

Dans l'hypothèse où la précipitation de calcite est le seul mécanisme susceptible de modifier l'Alc_c et la teneur en calcium d'une solution, si cette solution se concentre, la teneur en calcium et l'alcalinité carbonatée se comportent comme des traceurs tant que l'équilibre avec ce minéral n'est pas atteint. Au point où l'équilibre avec la calcite (indice e) est atteint, on a :

$$[Alc_c]_e = FC_1 \cdot [Alc_c]_i \quad (8)$$

$$[Ca^{2+}]_e = FC_1 \cdot [Ca^{2+}]_i \quad (9)$$

La définition de l'A.R.C. (3) et la différence entre (8) et (9) permettent d'obtenir la relation :

$$[A.R.C.]_e = FC_1 \cdot [A.R.C.]_i \quad (10)$$

Si la concentration se poursuit, la précipitation de calcite soustrait à la solution une quantité ϵ d'alcalinité carbonatée et une quantité égale de calcium :

$$[Alc_c]_f = FC_2 \cdot ([Alc_c]_e - \epsilon) \quad (11)$$

$$[Ca^{2+}]_f = FC_2 \cdot ([Ca^{2+}]_e - \epsilon) \quad (12)$$

De même, la différence entre ces deux égalités permet d'obtenir la relation :

$$[A.R.C.]_f = FC_2 \cdot [A.R.C.]_e \quad (13)$$

Les égalités (10) et (13) montrent que l'A.R.C. est conservative quel que soit l'état de saturation par rapport à la calcite :

$$[A.R.C.]_f = FC \cdot [A.R.C.]_i \quad (14)$$

avec $FC = FC_1 \cdot FC_2$

Cette règle reste valable dans le sens de la dissolution. Cependant, dans le cas des solutions de sol, les échanges de cations avec le complexe adsorbant peuvent intervenir de manière significative et inverser le signe de l'A.R.C. en particulier lorsqu'elle est proche de zéro (VALLES, 1987).

Par ailleurs, le signe de l'A.R.C. permet de prévoir l'évolution de l'Alc_c et de la teneur en calcium lors de la précipitation de calcite (GAC *et al.*, 1977 ; DOSSO, 1980 ; VALLES *et al.*, 1989). Trois cas se présentent :

[A.R.C.] > 0 : l'alcalinité carbonatée continue d'augmenter mais moins vite que le facteur de concentration, la teneur en calcium diminue,

[A.R.C.] < 0 : c'est l'inverse,

[A.R.C.] = 0 : les deux paramètres restent constants.

L'A.R.C. couvre une gamme de concentration suffisante dans la plupart des cas. Cependant, lorsque la saturation de minéraux calciques ou carbonatés autres que la calcite est atteinte, il faut avoir recours au concept d'alcalinité résiduelle généralisée. Par exemple, si la saturation avec le gypse est atteinte, après précipitation de calcite, si les phénomènes d'échanges ioniques ne sont pas trop importants, il est possible d'utiliser l'A.R.C. plus gypse définie par :

$$A.R.C. + \text{Gypse} = [Alc_c] - 2[Ca^{2+}] + 2[SO_4^{2-}] \quad (15)$$

II - MATÉRIEL ET MÉTHODE

1. Zones d'études

a) Niger

La zone étudiée est un bras du fleuve Niger situé à 75 km au nord-ouest de Niamey (fig.1). La géologie régionale est composée de gneiss calco-alcalins à biotite. Les parties les plus hautes du paysage correspondent à des plateaux cuirassés développés sur des matériaux sédimentaires du Continental Terminal. Le fleuve Niger est le seul cours d'eau permanent de la région. Les apports latéraux sont nuls durant la saison sèche. Durant la crue du fleuve qui s'étale du mois d'août au mois de décembre, le bras étudié s'écoule normalement. En revanche, lorsque le niveau du fleuve baisse, le bras s'individualise et ses eaux se concentrent sous l'influence de l'évaporation, malgré un système de pompage qui permet d'alimenter le bras à partir du fleuve. Les eaux de ce bras mort servent pour l'irrigation de quatre aménagements hydro-agricoles situés à proximité.

b) France

Le bassin versant étudié est situé en zone méditerranéenne, sur la commune de Roujan (fig. 2a). Il est presque entièrement viticole et couvre 0,91 km². Il comporte quatre unités géomorphologiques (ANDRIEUX *et al.*, 1992) : le plateau et sa bordure, les versants aménagés en terrasses, le glacis et la dépression (fig. 2b). Son altitude est comprise entre 80 et 124 mètres. La moyenne annuelle des précipitations est de 651 mm, pour une température moyenne de 15°C. Les vents du Nord, desséchants, sont dominants en fréquence et en intensité. Le Miocène moyen, étage géologique dominant

(BRGM, 1981), est recouvert de sols calcaires en majorité et présentant des caractères d'hydromorphie temporaire dans la dépression (ANDRIEUX *et al.*, 1992 ; TAMIA, 1992). Au niveau du plateau, on trouve le Pliocène continental et le Villafranchien, formations caillouteuses à dominantes siliceuses.

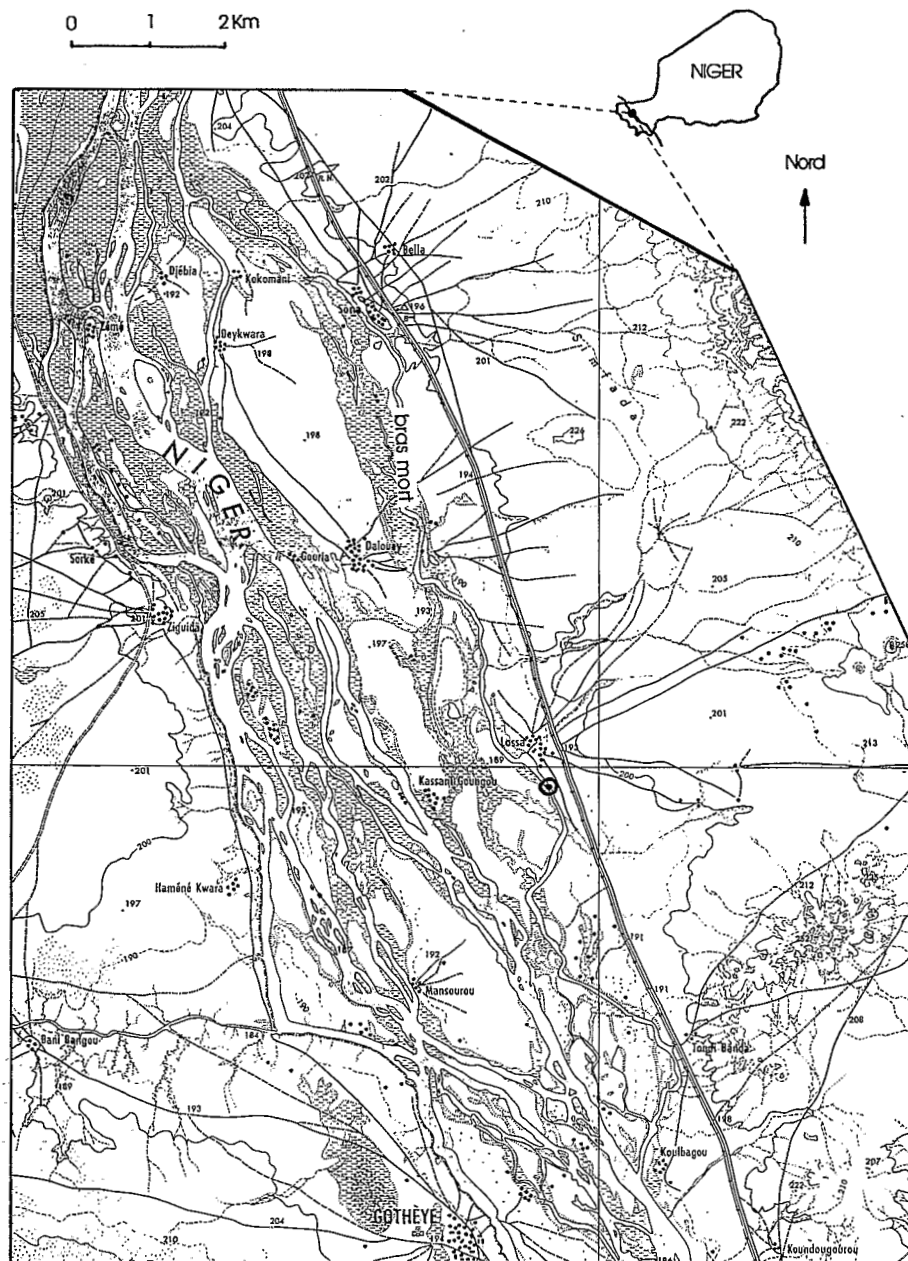


Figure 1 : Localisation géographique du bras mort du fleuve Niger
 Geographic location of the Niger's temporary channel.

CONTRÔLE DES EAUX PAR LA CALCITE

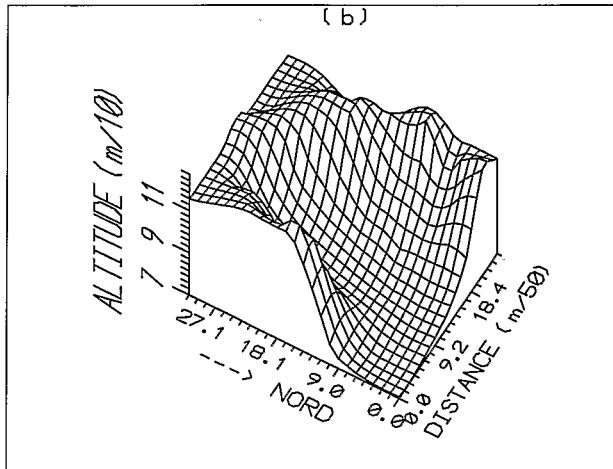
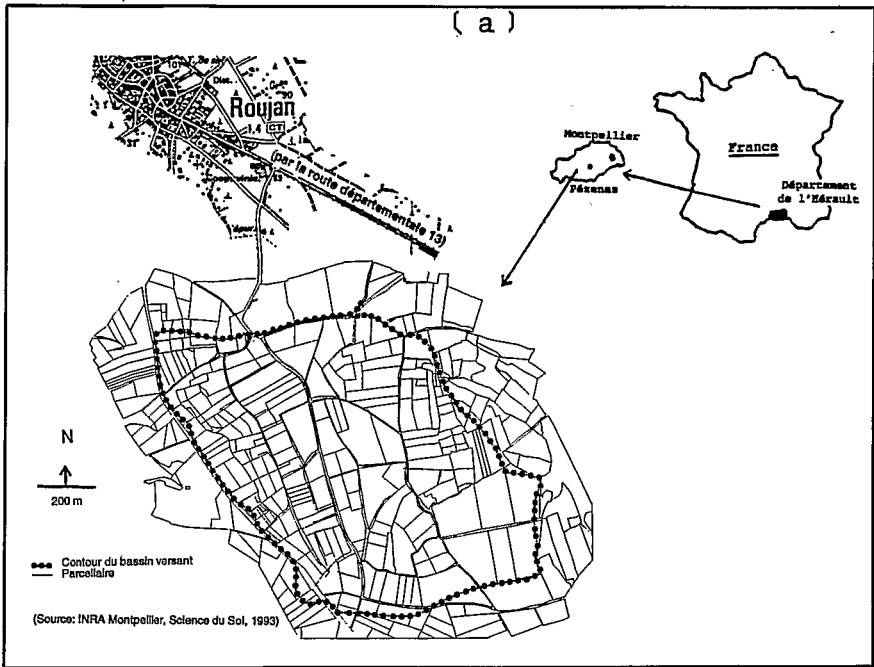


Figure 2 : Localisation géographique (a) et géomorphologie (b) du bassin versant.
Geographic location (a) and geomorphology (b) of the watershed.

2. Prélèvements et analyses

a) Niger

Les prélèvements ont été effectués du 15 décembre 1991 au 15 juin 1992 et réalisés au niveau d'une vanne d'irrigation du périmètre de Lossa. Les échantillons ont été stockés dans des flacons en polyéthylène de 25 ml et conservés au frais et à l'obscurité durant plusieurs mois. Un bilan ionique a été réalisé par chromatographie ionique (DIONEX) au Laboratoire de Science du sol INRA-ENSA de Rennes. Les ions dosés sont Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+ , NH_4^+ et F^- , Cl^- , NO_2^- , NO_3^- , PO_4^{3-} , SO_4^{2-} ainsi que les oxalates. Les carbonates ont été déduits par différence électrique à partir de ce bilan ionique. Une vérification des résultats obtenus a été menée sur 2 échantillons par titration à l'acide et calcul suivant la méthode de GRAN (1952). La mesure du pH des solutions a été réalisée au moment de l'analyse. (Tableau I).

Tableau I : Concentrations totales des éléments majeurs dans les eaux du bras mort.
Total concentrations of the major ions in the temporary channel waters

Date	[K ⁺]	[Na ⁺]	[Ca ²⁺]	[Mg ²⁺]	[Cl ⁻]	[SO ₄ ²⁻]	Alc _c
	Concentration totale en meq/l						
15/12/91	0,082	0,287	0,172	0,090	0,064	0,008	0,559
21/01/92	0,127	0,424	0,238	0,154	0,086	0,016	0,841
14/02/92	0,141	0,541	0,374	0,162	0,108	0,014	1,096
28/02/92	0,236	0,795	0,438	0,204	0,161	0,024	1,488
17/03/92	0,293	1,112	0,652	0,276	0,259	0,036	2,039
17/04/92	0,621	2,661	0,524	0,802	0,564	0,084	3,960
11/05/92	0,940	4,620	0,368	0,132	1,240	0,013	5,878
02/06/92	1,270	6,120	0,294	0,870	1,220	0,222	7,982

b) France

Les prélèvements ont été effectués dans le ruissellement de surface et la nappe d'eau souterraine. Sur le terrain, nous avons mesuré la température et le pH avant filtration. Les échantillons ont été stockés moins de 24 heures à l'obscurité et à basse température dans des flacons en polyéthylène. Au laboratoire, les ions K^+ , Na^+ , Ca^{2+} et Cl^- ont été dosés par électrode spécifique, en présence d'ajusteur de force ionique et de "suppresseur" d'interférences. Le magnésium a été dosé par spectrométrie d'absorption atomique et le soufre par émission plasma. L'alcalinité carbonatée a été dosée par la méthode de GRAN avec titration en retour par de la soude (VOROB'YEVA et ZAMANA, 1984 ; KELLER, 1987).

c) Calcul des activités et diagramme d'équilibre

Les activités des ions en solutions ont été calculées à partir des concentrations totales grâce au modèle d'association ionique du logiciel "AQUA" (VALLES et DE COCKEBORNE, 1991) issu de "GYPSOL" (VALLES, 1987) fondé sur la loi de DEBYE-HÜCKEL étendue par la fonction de déviation de SCATCHARD (1936). Afin de représenter graphiquement les résultats conformément aux équilibres (6) et (7), nous avons retenu pour la solubilité de la calcite (HELGESON, 1969 ; HELGESON *et al.*, 1971) :

CONTRÔLE DES EAUX PAR LA CALCITE

$$\log(\text{Ca}^{2+}) + \log(\text{CO}_3^{2-}) = -8,37 \quad (16)$$

$$\log(\text{Ca}^{2+}) + 2\text{pH} + \log(\text{H}_2\text{O}) + \log(\text{pCO}_2) = 9,76 \quad (17)$$

Tableau II : Concentrations totales des éléments majeurs dans les eaux du bassin versant.

Total concentrations of the major ions in watershed waters.

[K ⁺]	[Na ⁺]	[Ca ²⁺]	[Mg ²⁺]	[Cl ⁻]	[SO ₄ ²⁻]	Alc
Concentration totale en meq/l						
Eaux souterraines de la dépression						
0,092	4,314	17,444	9,576	12,210	13,432	5,784
0,082	4,395	21,060	9,782	14,080	15,268	5,971
0,078	6,609	18,848	9,236	13,380	14,704	6,687
0,056	1,152	7,338	2,518	2,050	2,696	6,318
0,050	1,071	7,288	2,546	2,143	2,808	6,004
0,047	0,786	7,422	2,476	1,939	2,578	6,214
0,005	1,477	12,398	2,824	4,030	5,012	7,662
0,010	1,181	11,230	2,718	3,922	4,868	6,349
0,047	2,265	8,276	4,858	5,468	6,608	3,370
0,057	1,860	11,678	3,500	4,329	5,318	7,448
0,024	1,313	13,992	3,787	3,976	4,900	10,240
0,012	2,996	13,462	7,044	6,910	8,116	8,488
0,017	1,887	14,294	6,176	6,839	8,018	7,517
0,111	1,461	5,930	3,148	2,946	3,738	3,966
0,990	0,099	5,958	3,004	2,412	3,134	4,505
0,115	2,439	14,264	7,158	7,114	8,310	8,552
0,113	1,915	11,632	6,802	5,582	6,682	8,198
Eaux souterraines du plateau et des versants						
0,083	0,760	9,056	0,526	2,370	3,066	4,989
0,085	0,890	8,550	0,594	2,540	2,234	4,345
0,072	0,452	4,442	0,416	0,752	3,142	5,324
0,155	0,452	4,442	0,416	0,752	1,088	3,625
0,147	0,489	4,112	0,410	0,799	1,150	3,209
0,132	0,251	5,036	0,402	0,757	1,102	3,962
0,024	0,426	13,122	0,864	4,279	4,872	5,285
0,030	1,594	13,474	0,976	4,393	5,348	6,333
0,028	1,033	15,022	0,986	4,865	5,834	6,400
0,008	1,206	12,254	0,746	3,827	4,724	5,663
0,008	1,063	12,956	0,736	4,126	5,068	5,569
0,016	0,734	13,152	0,740	3,982	4,916	5,744
0,034	1,729	10,886	1,002	3,956	4,856	4,839
0,024	1,493	11,050	1,080	3,744	4,606	5,297
Eaux de ruissellement de surface						
0,137	0,321	1,302	0,156	0,309	0,486	1,121
0,176	0,371	1,578	0,176	0,361	0,556	1,384

L'état de saturation des solutions par rapport à la calcite a été déterminé grâce au calcul de l'indice de saturation (I.S.) :

I.S. < 0, la solution est sous-saturée,

I.S. = 0, la solution est à l'équilibre,

I.S. > 0, la solution est sursaturée,

avec I.S. = $\log(Q/K)$, où Q est le produit ionique de la solution et K le produit de solubilité de la calcite.

La pression partielle de CO_2 équilibrante a été estimée à partir de la mesure du pH et de l'alcalinité carbonatée (BOURRIE, 1976 ; KELLER *et al.*, 1987).

Tableau III : Activité des ions Ca^{2+} et CO_3^{2-} , indice de saturation par rapport à la calcite et facteur de concentration des eaux du bras mort.

Ca²⁺ and CO₃²⁻ activities, saturation index with respect to calcite and concentration ratio of temporary channel waters.

Date	$\log(\text{Ca}^{2+})$	$\log(\text{CO}_3^{2-})$	$\log Q$	I.S.	$\log FC$
15/12/91	-4,123	-6,328	-10,45	-2,08	0,000
21/01/92	-4,996	-5,965	-9,96	-1,56	0,128
14/02/92	-3,810	-5,545	-9,36	-0,99	0,227
28/02/92	-3,756	-5,306	-9,06	-0,69	0,401
17/03/92	-3,603	-4,968	-8,57	-0,20	0,605
17/04/92	-3,750	-4,467	-8,22	0,15	0,945
11/05/92	-3,945	-4,258	-8,20	0,17	1,287
02/06/92	-4,076	-4,132	-8,21	0,16	1,280

Les () représentent les activités

d) Estimation du facteur de concentration

L'étude de la chimie des solutions lors de processus de concentration permet de mettre en évidence des comportements différents selon les éléments (AL-DROUBI, 1976 ; FRITZ, 1981 ; GAC, 1980 ; VALLES, 1987). Dans la gamme de concentration étudiée, le chlorure peut être considéré comme inerte par rapport à la matrice poreuse, il peut constituer un critère d'estimation du facteur de concentration (FC). Ce dernier peut être estimé égal au rapport entre la teneur en chlorures de l'échantillon et celle de l'eau la plus diluée.

III - RÉSULTATS ET DISCUSSION

1. Diversité des zones d'étude

Les deux sites étudiés présentent des caractéristiques propres :

- les eaux sont de familles chimiques différentes, l'A.R.C. est positive sur le site sahélien et négative sur le bassin versant méditerranéen,
- il s'agit d'eaux libres au contact d'un sédiment dans un cas et de solutions de sols dans l'autre,
- les résultats traduisent l'évolution temporelle d'une eau qui se concentre par évaporation sur le bras mort, alors qu'il s'agit d'une mesure à un instant donné de la diversité spatiale des eaux sur le bassin versant.

Les caractères évoqués soulignent la complémentarité des deux zones d'étude ; les résultats obtenus seront validés sur une large gamme de situations.

CONTRÔLE DES EAUX PAR LA CALCITE

Tableau IV : Activité des ions Ca^{2+} et CO_3^{2-} , indice de saturation par rapport à la calcite et facteur de concentration des eaux du bassin versant.

Ca²⁺ and CO₃²⁻ activities, saturation index with respect to calcite and concentration ratio of watershed waters.

log (Ca ²⁺)	log(CO ₃ ²⁻)	logQ	I.S.	logFC
Eaux souterraines de la dépression				
-2,448	-5,846	-8,29	0,08	1,597
-2,381	-5,509	-7,89	0,48	1,659
-2,427	5,849	-8,28	0,09	1,636
-2,687	-5,795	-8,48	-0,11	0,822
-2,690	-5,489	-8,18	0,19	0,841
-2,680	-5,651	-8,33	0,04	0,798
-2,508	-5,941	-8,45	-0,08	1,115
-2,542	-5,937	-8,48	-0,11	1,104
-2,686	6,319	-9,01	-0,64	1,248
-2,530	-6,169	-8,70	-0,33	1,146
-2,469	-5,688	-8,16	0,21	1,109
-2,511	-6,162	-8,67	-0,30	1,350
-2,488	-6,073	-8,56	-0,19	1,345
-2,786	-6,006	-7,87	0,50	0,979
-2,775	-5,213	-7,99	0,38	0,892
-2,497	-5,803	-8,30	0,07	1,362
-2,564	-5,853	-8,42	-0,05	1,257
Eaux souterraines du plateau et des versants				
-2,592	-5,770	8,36	0,01	0,885
-2,616	-5,483	8,10	0,27	0,915
-2,563	-5,566	8,13	0,24	0,895
-2,829	-6,014	8,84	-0,47	0,386
-2,860	-5,667	8,53	-0,16	0,413
-2,787	-5,776	8,56	-0,19	0,389
-2,461	-5,607	8,07	0,30	1,141
-2,469	-5,959	8,53	-0,16	1,153
-2,432	-5,845	8,28	0,09	1,194
-2,496	-6,048	5,54	-0,17	1,093
-2,577	-5,789	8,27	0,10	1,126
-2,462	-6,009	8,47	-0,10	1,110
-2,545	-6,019	8,56	-0,19	1,107
-2,540	-5,737	8,28	0,09	1,083
Eaux de ruissellement de surface				
-3,296	-6,666	9,96	-1,59	0,000
-1,225	-5,940	9,17	-0,80	0,068

2. Évolutions de la teneur en calcium et de l'alcalinité carbonatée

Les concentrations en chlorures et l'alcalinité carbonatée de l'eau du bras mort du Niger augmentent durant la saison sèche. En revanche, la concentration en calcium

augmente au début de la saison mais diminue régulièrement à partir du mois de juin (fig. 3a). La saturation avec la calcite est atteinte (fig. 4a et 3b) et la diminution de la teneur en calcium traduit la précipitation de calcite. L'alcalinité carbonatée continue d'augmenter mais moins que le facteur de concentration, ce qui traduit que des carbonates quittent la solution pour participer à la synthèse de calcite. Le pH des solutions augmente (fig. 3a) et la pression partielle estimée en CO_2 ($p\text{CO}_2$) reste faible, assez proche de l'équilibre avec la $p\text{CO}_2$ atmosphérique (fig. 4a). Les résultats obtenus sont proches de ceux obtenus durant la saison sèche de 1990 en collaboration avec l'I.N.R.A.N. (BARBIERO, 1990). A ce titre, ils sont représentatifs de l'évolution du faciès chimique des eaux d'irrigation.

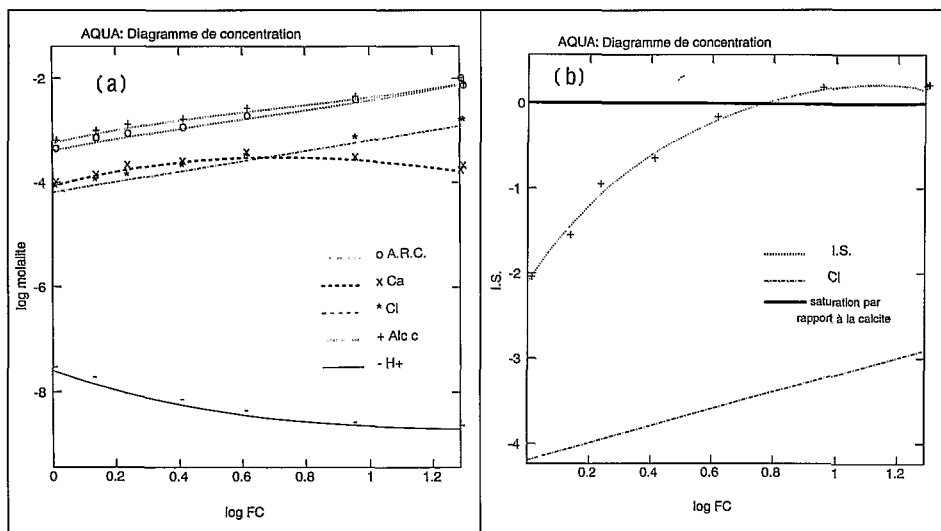


Figure 3 : Diagramme de concentration de l'alcalinité carbonatée (Alc_c), de la teneur en calcium et de l'alcalinité résiduelle calcite (A.R.C.) (a) et diagramme résidus (b) des eaux du bras mort.

Temporary channel water : Concentration diagram of carbonate alkalinity (Alc_c), of calcium content and of calcite residual alkalinity (A.R.C.) (a) and residues diagram (b).

Le cas du bassin versant méditerranéen est plus complexe. Dans une première étape, la teneur en calcium et l'alcalinité carbonatée augmentent plus rapidement que le facteur de concentration (fig. 5a et 5b, Tab. II). Une dissolution de calcite dans les eaux de ruissellement de surface, sous-saturées par rapport à ce minéral (fig. 4b et 6b, tab. IV), permet d'expliquer cet enrichissement. Puis, les teneurs en chlorure, calcium et l'alcalinité carbonatée des eaux de nappe souterraines augmentent depuis le plateau vers la dépression du bassin versant (fig. 8a, 7a et 7b). Cet accroissement s'accroît dans la partie la plus basse, à l'exception de l'alcalinité carbonatée dont le maximum est atteint dès le centre de la dépression (fig. 7b). L'évaporation et la transpiration par la vigne sont probablement les mécanismes à l'origine d'une concentration des eaux qui permet d'expliquer la répartition spatiale des chlorures et en partie celles du calcium et de l'alcalinité carbonatée. La $p\text{CO}_2$ des eaux souterraines est d'autant plus élevée qu'elle

CONTRÔLE DES EAUX PAR LA CALCITE

est proche du bas fond (fig. 7c et 4b), le maximum correspond aux valeurs d'alcalinité carbonatée les plus élevées (fig. 7b). Par ailleurs, à facteur de concentration égal, les eaux du plateau présentent des teneurs en calcium et une alcalinité carbonatée inférieures à celles de la dépression. Le cheminement des eaux au travers des horizons pédologiques conduit à leur enrichissement en gaz carbonique, ce qui accentue la dissolution du carbonate de calcium contenu dans la plupart des sols du bassin versant. Ce phénomène est bien marqué dans la dépression centrale, où la faible pente limite les écoulements et provoque la stagnation de l'eau, peu propice à leur aération. Ceci explique en grande partie les différences de concentrations entre le plateau et la dépression ainsi que le maximum d'alcalinité carbonatée au centre du bassin versant. La concentration des eaux entraîne la précipitation de calcite. Face à ce processus, le calcium et l'alcalinité carbonatée obéissent à la règle de l'alcalinité résiduelle calcite. En effet, l'alcalinité carbonatée se stabilise avant de décroître légèrement alors que le calcium continue de croître mais moins rapidement que les chlorures (fig. 5a et 5b). La dispersion de l'alcalinité carbonatée et de la teneur en calcium pour des facteurs de concentration assez voisins provient principalement de la variabilité spatiale de la $p\text{CO}_2$ et accessoirement de l'hétérogénéité lithologique et des échanges avec le complexe argilo-humique.

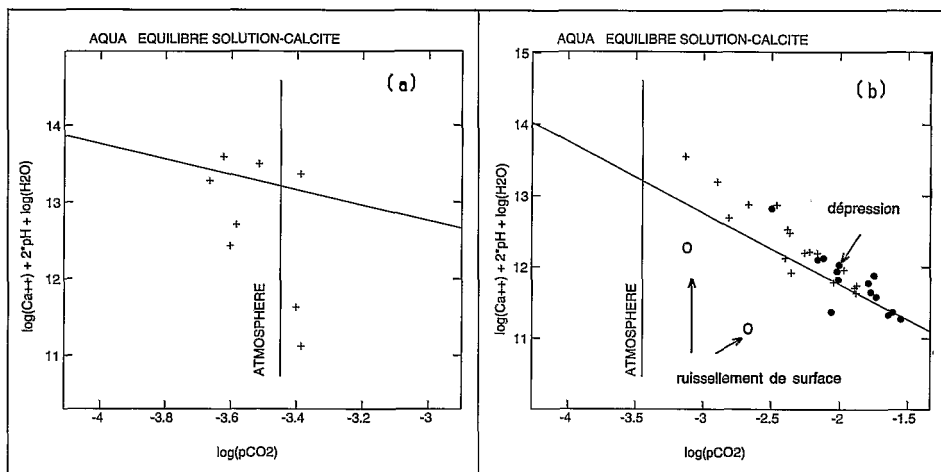


Figure 4 : Diagramme de saturation par rapport à la calcite de l'eau du bras mort (a) et des eaux du bassin versant (b), du plateau et des versants (+), de la dépression (●) et des eaux de ruissellement de surface (O).

Saturation diagram with respect to calcite for temporary channel water (a) and watershed waters (b), on plateau (+), downstream side (●) and surface flow waters (O).

Conformément au concept d'alcalinité résiduelle appliqué à la précipitation de la calcite, une fois la saturation atteinte, on observe une augmentation des teneurs en calcium et une diminution de l'alcalinité carbonatée sur le bassin versant méditerranéen, une augmentation de l'alcalinité carbonatée et une diminution des teneurs en calcium dans le bras mort du fleuve Niger. La règle de l'A.R.C. qui permet une prévision qualitative du comportement du calcium et de l'alcalinité carbonatée, est donc vérifiée dans les deux zones étudiées.

Sur les deux sites, la formation de calcite se fait à partir de solutions sursaturées (fig. 4a et 4b). Sur le bassin versant en particulier, la sursaturation augmente lorsque la $p\text{CO}_2$ estimée diminue (fig. 4b), ce phénomène a déjà été observé dans la littérature (DROUBI, 1976 ; DOSSO, 1980 ; GAC, 1980 et VALLES, 1987). A l'opposé, l'eau souterraine de la dépression apparaît localement sous-saturée par rapport à la calcite (fig. 4b et 6b) pour des $p\text{CO}_2$ élevées. Les eaux souterraines sont donc localement sursaturées ou sous-saturées par rapport à la calcite. Dans les deux cas, un processus cinétique de précipitation ou de dissolution est probablement mis en jeu. Il permettrait d'expliquer les résidus autour de la droite de saturation calculée pour des solutions à l'équilibre. Enfin, la répartition spatiale de la $p\text{CO}_2$ estimée étant structurée (fig. 7c) la sursaturation des solutions ne peut être attribuée à des imprécisions sur la mesure du pH. L'interprétation des diagrammes de saturation par rapport à la calcite est donc délicate.

3. Comportement de l'alcalinité résiduelle calcite

L'évolution de l'A.R.C. de l'eau du bras mort est parfaitement proportionnelle à celle des ions chlorures, quel que soit l'état de saturation par rapport à la calcite (fig. 3a). Elle est donc conservatrice contrairement au calcium et à l'alcalinité carbonatée. Elle ne semble pas affectée par les interactions avec les sédiments du bras mort.

Sur le bassin versant, l'A.R.C. diminue proportionnellement au facteur de concentration estimé (fig. 6a). La continuité des points est moins bonne que dans le cas précédent. Cette dispersion résulte en partie de l'hétérogénéité lithologique dont découlent des familles chimiques sensiblement différentes. L'état d'asphyxie des sols est également à l'origine d'une variabilité spatiale de l'A.R.C. indépendamment des variations de teneur en chlorure. Le complexe argilo-humique est probablement proche de l'équilibre avec les solutions qui parviennent à son contact, ce qui permet d'expliquer que son influence soit négligeable.

Il résulte de ces observations que l'A.R.C. se comporte sur le terrain comme un paramètre conservatif conformément à la théorie. Il est donc possible d'utiliser l'A.R.C. comme traceur au même titre que les ions chlorures.

CONCLUSION ET PERSPECTIVES

L'alcalinité résiduelle calcite permet de décrire l'évolution de la composition chimique d'une eau lors de la concentration par évaporation (AL-DROUBI, 1976 ; GAC *et al.*, 1977 ; DOSSO, 1980 ; VALLES *et al.*, 1989). Elle a été envisagée comme critère qualitatif de classification des eaux d'origines différentes (VALLES *et al.*, 1989 ; VALLES *et al.*, 1990). Son caractère conservatif était connu en théorie (AL-DROUBI, 1976 ; VALLES, 1987 ; VALLES *et al.*, 1991), il convenait de le vérifier sur le terrain.

La vérification a été faite dans le cas des eaux d'un bras mort soumises à évaporation ainsi que dans celui des eaux d'un bassin versant cultivé soumises à divers processus de concentration. Malgré l'intervention des sédiments du bras mort, l'alcalinité résiduelle calcite se comporte comme un traceur. Sur le bassin versant, la diversité des sols en contact avec les solutions et les variations spatiales de leur état d'aération permettent d'expliquer que l'A.R.C. des eaux ne suit pas parfaitement le chlorure. On peut s'étonner que l'intervention du complexe argilo-humique soit aussi faible. Lors des

CONTRÔLE DES EAUX PAR LA CALCITE

prélèvements, la plupart des eaux du bassin versant étaient en régime stationnaire. Il n'est pas dit que le complexe argilo-humique ne modifie pas davantage l'A.R.C. en période de crue.

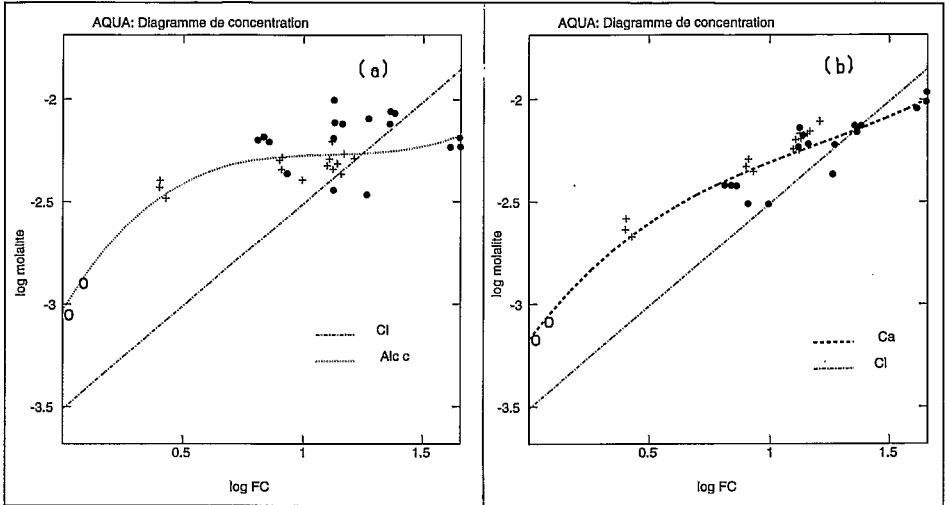


Figure 5 : Diagramme de concentration de l'alcalinité carbonatée (Alc_c) (a) et de la teneur en calcium (b) des eaux du bassin versant, sur le plateau et les versants (+), la dépression (●) et dans les eaux de ruissellement de surface (O).
 Watershed waters : concentration diagram of carbonate alkalinity (Alc_c) (a) and calcium content (b) on plateau (+), downstream side (●) and surface flow waters (O).

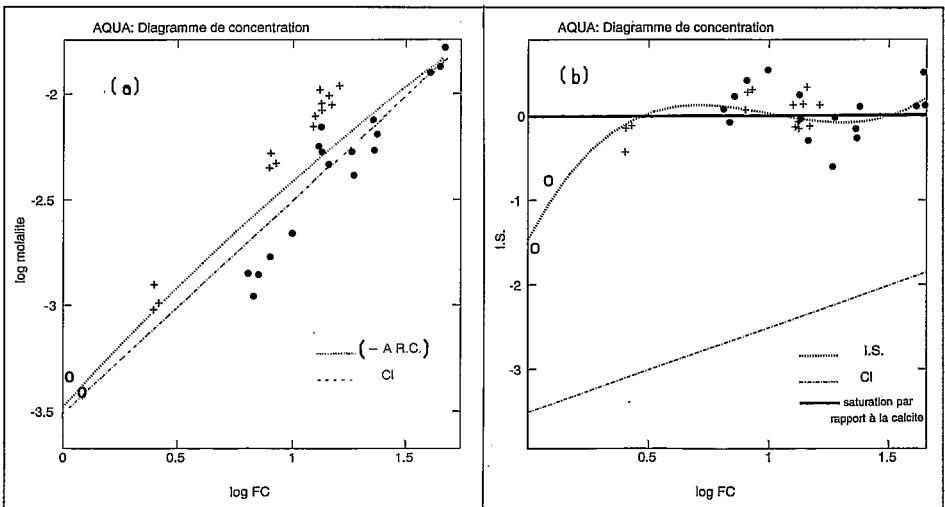


Figure 6 : Diagramme de concentration de l'alcalinité résiduelle calcite (A.R.C.) (a) et diagramme de résidus (b) des eaux du bassin versant sur le plateau et les versants (+), la dépression (●) et dans les eaux de ruissellement de surface (O).
 Watershed waters : concentration diagram of calcite residual alkalinity (A.R.C.) (a) and residues diagram (b) on plateau (+), downstream side (●) and surface flow waters (O).

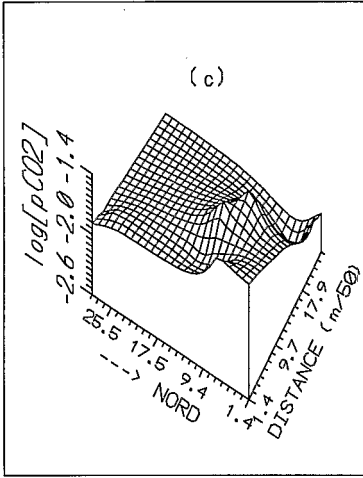
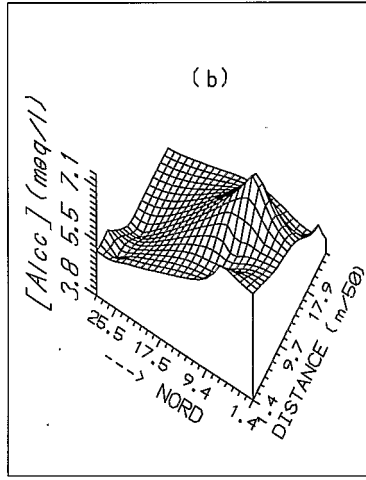
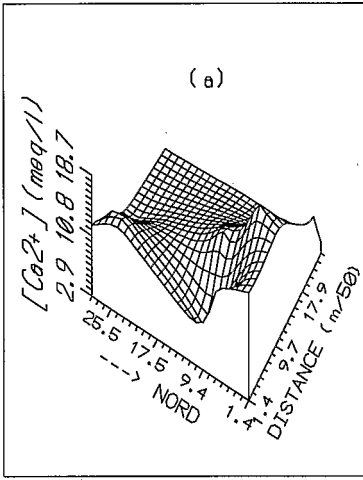


Figure 7 : Répartition spatiale de la teneur en calcium (a), de l'alcalinité carbonatée (Alc_c) (b) et de la pression partielle en CO_2 estimée (pCO_2) (c).

Spatial distribution of calcium content (a), carbonate alkalinity (Alc_c) (b) and partial pressure of equilibrating CO_2 (pCO_2) (c).

Les diagrammes de saturation sont intéressants mais leur interprétation est en partie limitée à cause des effets cinétiques d'origine diverse. En revanche, l'A.R.C. montre que les équivalents en calcium et l'alcalinité carbonatée s'équilibrent, prouvant l'intervention de la calcite et non d'un autre minéral. Ceci souligne l'intérêt du concept d'A.R.C. en complément des diagrammes de saturation.

Enfin, le caractère conservatif de l'alcalinité résiduelle calcite apporte une dimension quantitative à ce concept. Des bilans pourront être conduits à l'échelle d'un réservoir d'eau, d'une parcelle ou d'un bassin versant. Ainsi, elle devrait permettre de calculer les doses hydriques nécessaires au lessivage des sols alcalins, au même titre que le chlorure dans le cas des sols salins. Elle devient un outil à la fois qualitatif et quantitatif de prévision et d'estimation des risques pour les aménagements hydro-agricoles en zone aride, ainsi que d'appréciation de l'évolution chimique des parcelles irriguées. Sa qualité de traceur pourrait également être mise à profit dans le cadre de l'étude des flux hydriques sur les bassins versants. Traceur chimique indirect, elle pourrait être utilisée pour des décompositions géochimiques d'hydrogramme de crue.

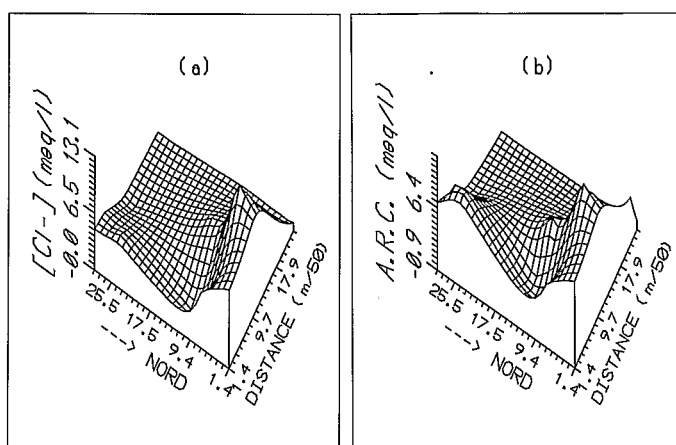


Figure 8 : Répartition spatiale de la teneur en calcium (a), de l'alcalinité carbonatée (Alc_C) (b) et de la pression partielle en CO_2 estimée (pCO_2) (c).

Spatial distribution of calcium content (a), carbonate alkalinity (Alc_C) (b) and partial pressure of equilibrating CO_2 (pCO_2) (c).

Remerciements : Nous remercions très vivement Guilhem BOURRIÉ et Bertrand FRITZ pour leurs commentaires judicieux et constructifs.

Reçu pour publication : août 1992

Accepté pour publication : août 1993

BIBLIOGRAPHIE

- AL-DROUBI A., 1976 - *Géochimie des sels et des solutions concentrées par évaporation. Modèle thermodynamique de simulation ; application aux sols salés du Tchad*. Th. Doc. Ing., Univ. Strasbourg, 177 p.
- ANDRIEUX P., BOUZIGUES R., JOSEPH C., BOURLET M. et LAGACHERIE Ph., 1992 - Le bassin versant de Roujan, caractéristiques générales du milieu. I.N.R.A. Station de Science du Sol Montpellier. Document interne.
- BARBIERO L., 1990 - *Contribution à l'amélioration foncière des terrasses du fleuve Niger. Périmètres de LOSSA et SONA*. Rapport D.A.A. ENSAT/INRAN/CIRAD, 83 p.
- BLAVOUX B., 1978 - *Étude du cycle de l'eau au moyen de ^{18}O et du ^3H . Possibilités et limites de la méthode des isotopes du milieu en hydrologie de la zone tempérée*. Thèse de doctorat d'État, Université Pierre et Marie Curie (Paris VI), 333 p.
- BOURRIE G., 1976 - Relation entre le pH, l'alcalinité, le pouvoir tampon et les équilibres de CO_2 dans les eaux naturelles. *Science du sol*, 3, 141-159.

- BOURRIE G., 1978 - Acquisition de la composition chimique des eaux en climat tempéré. Application aux granites des Vosges et de la Margeride. *Sci. Géol., Mém.*, **52**, 174 p.
- BOURRIE G. et LELONG F., 1990 - Formalization of proton balances in elementary basins based upon the alkalinity concept and graph properties. Hydrology in Mountainous Regions. 1 - Hydrological Measurements, the Water Cycle, IAHS Publ. n°193, 703-712.
- BRGM, 1981 - *Carte géologique au 1/50 000 de Pézenas*, et notice explicative, 42 p.
- CROUZET E., HUBERT P., OLIVE P., SIEWERTZ E. et MARCE A., 1970 - Le tritium dans les mesures d'hydrologie de surface. Détermination expérimentale du coefficient de ruissellement. *J. Hydrol.*, **11**, 217-229.
- DOSSO M., 1980 - *Géochimie des sols salés et des eaux d'irrigation. Aménagement de la Basse Vallée de l'Euphrate en Syrie*. Thèse Doct. Ing. Institut national polytechnique, Toulouse, 181 p.
- DURAND P., NEAL M. and NEAL C., 1993 - Variations in stable oxygen isotope and solute concentrations in small submediterranean montane streams. *J. Hydrol.*, **144**, 283-290.
- EATON F.M., 1950 - Significance of carbonates in irrigation water. *Soil Sci.*, **69**, 123-133.
- FRITZ B., 1981 - Étude thermodynamique et modélisation des réactions hydrothermales et diagénétiques. *Sci. Géol., Mém.*, **65**, 197 p.
- GAC J.Y., AL-DROUBI A., PAQUET H. and TARDY Y., 1977 - Chemical model for origin of elements in salts and brines during evaporation of waters. Application to some saline lakes of Tibesti and Chad. In : *2nd Symposium on the origin and distribution of elements*. Paris, UNESCO. AHRENS L.H. ed. Pergamon Press, 149-158.
- GAC J.Y., 1980 - *Géochimie du bassin du lac Tchad*. Documents et travaux de l'O.R.S.T.O.M., **123**, 251 p.
- GRAN G., 1952 - Determination of the equivalence point in potentiometric titration. Part II. *Analyst*, **77**, 661-671.
- HELGESON H.C. 1969 - Thermodynamics of hydrothermal systems at elevated temperatures and pressures. *Amer. J. Sci.*, **267**, 724-804.
- HELGESON H.C., JONES J.A., MUNDT T., BROWN T.H., NIGRINI A., LEEPER R.H. and KIRKHAM D.H., 1971 - PATH 1 and data bank PATDAT, program n°1000. Comp. library H.G. HELGESON, U.C. Berkeley, USA.
- HORNBERGER M.G., GERMAN P. and BEVEN K., 1991 - Throughflow and solute transport in an isolated sloping soil block in a forested catchment. *J. Hydrol.*, **124**, 81-99.
- HUBERT P., 1989 - La séparation de l'hydrogramme. Apports des méthodes isotopiques. *Hydrogéol.*, **3**, 143-150.
- JARDINE P.M., WILSON G.V. and LUXMOORE R., 1988 - Modeling the transport of inorganic ions through undisturbed soil columns from two contrasting watersheds. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, **52**, 1252-1259.
- JURY W.A., STOLZY L.H. and SHOUSE P., 1982 - A field test of the transfer function model for predicting solute transport. *Wat. Resour. Res.*, **18**, **2**, 369-375.
- KELLER C., BOURRIE G. et VEDY J.C., 1987 - Formes de l'alcalinité dans les eaux gravitaires. Influence des métaux lourds contenus dans des composts. *Science du Sol*, **25**, **1**, 17-29.

- MALOSZEWSKI P., RAUERT W., STICHLER WILLI and HERRMANN A., 1983 - Application of flow models in an alpine catchment area using tritium and deuterium data. *J. Hydrol.* **66**, 319-330.
- MAULE C.P. and STEIN J., 1990 - Hydrologic flow path definition and partitioning of spring meltwater. *Wat. Resour. Res.*, **26**, **12**, 2959-2970.
- MEROT Ph., BOURGUET M. et LE LEUCH M., 1981 - Analyse d'une crue à l'aide du traçage naturel par l'oxygène 18 mesuré dans les pluies, le sol, le ruisseau. *Catena*, **8**, 69-81.
- SCATCHARD G., 1936 - Concentrated solutions of strong electrolytes. *Chem. Res.*, **19**, 309.
- SKLASH M.G. and FARVOLDEN R.N., 1979 - The role of groundwater in storm runoff. *J. Hydrol.*, **43**, 45-65.
- STUMM W. and MORGAN J.J., 1981 - *Aquatic chemistry*. Wiley-Interscience, New-York, 780 p.
- TAMIA A.J., 1992 - *Étude des structures morphologiques liées à la redistribution du fer et du manganèse en milieu calcaire*. D.E.A. de Géosciences de l'Environnement, Univ. Aix Marseille III, 28 p.
- VALLES V., 1987 - Modélisation des transferts d'eau et de sels dans un sol argileux ; application au calcul des doses d'irrigation. *Sci. Géol., Mém.*, **79**, 148 p.
- VALLES V., BERTRAND R., BOURGEAT F. et N'DIAYE M., 1989 - Le concept d'alcalinité résiduelle généralisée et l'irrigation des sols sodiques. *Agron. trop.*, **44**, **3**, 157-163.
- VALLES V., GHOLAMI M. et LAMBERT R., 1990 - Chimie des eaux et alimentation du bassin versant de Djajerud (Iran). *Hydrol. cont.*, **5**, **1**, 61-69.
- VALLES V., PACHEPSKY Y.A. and PONIZOVSKY A.A., 1991 - Invariant criteria for irrigation water quality assessment in arid and semiarid regions. In : *Genesis and control of fertility of salt-affected soils*. ISSS Subcommittee on salt affected soils, All-union Society of Soil Science, USSR, V.V. Dockuchaev Soil Institute. Moscow, 330-333.
- VALLES V. and COCKBORNE A.M., 1992 - Élaboration d'un logiciel de géochimie appliquée à l'étude de la qualité des eaux. In : *Altération et restauration de la qualité des eaux continentales*, Colloque Port-Leucate, 1 et 2 oct., 27-30.
- VAN BEEK C.G.E.M. and VAN BREEMEN N., 1973 - The alkalinity of alkali soils. *J. Soil Sci.*, **24**, **1**, 129-136.
- VOROB'YEVA A. and ZAMANA S.P., 1984 - The nature of soil alkalinity and methods of determining it. *Pochvovedeniye*, **3**, 134-139.
- WHITE R.E., 1986 - A transfer function model of solute transport through soil 1. Fundamental concepts. *Wat. Resour. Res.*, **22**, **2**, 243-247.
- WHITE R.E., DYSON J.S., HAIGH R.A., JURY W.A. and SPOSITO G., 1986 - A transfer function model of solute transport through soil 2. Illustrative Applications. *Wat. Resour. Res.*, **22**, **2**, 248-254.