

SCIENCES



GÉOLOGiques

ulp

UNIVERSITÉ LOUIS PASTEUR DE STRASBOURG

INSTITUT DE GÉOLOGIE

ACQUISITION DE LA COMPOSITION CHIMIQUE  
DES EAUX EN CLIMAT TEMPÉRÉ

APPLICATION AUX GRANITES DES VOSGES ET DE LA MARGERIDE

PAR

Guilhem BOURRIÉ

Docteur-Ingénieur

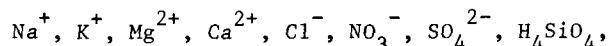
## SOMMAIRE

	<i>Pages</i>
AVANT-PROPOS	1
INTRODUCTION.....	5
Première Partie	
CONSIDERATIONS FONDAMENTALES SUR LES RELATIONS	
MINÉRAUX - SOLUTIONS - ATMOSPHERE	
CHAPITRE I - Les équilibres Atmosphère (CO <sub>2</sub> )-Solution, l'Alcalinité et le pouvoir tampon des eaux superficielles .....	7
CHAPITRE II- Les équilibres Minéraux - Solution .....	13
Deuxième Partie	
L'ENVIRONNEMENT NATUREL DES SOURCES ET DES RIVIERES	
CHAPITRE III-Localisation des sources et des rivières, le cadre pétrographique	23
CHAPITRE IV- Le climat .....	33
CHAPITRE V - La végétation et les types de sols .....	43
Troisième Partie	
LES DONNEES DE TERRAIN	
CHAPITRE VI-Echantillonnage et méthodes d'analyse, discussion .....	45
CHAPITRE VII-Les eaux de pluie et de neige .....	55
CHAPITRE VIII-Les eaux de sources .....	65
CHAPITRE IX- Les eaux de rivières .....	71
Quatrième Partie	
SIGNIFICATION DE LA COMPOSITION CHIMIQUE DES EAUX DE SOURCES	
CHAPITRE X - Origine des éléments, part de l'apport par les précipitations et de la concentration par évaporation, part de l'altération des roches ..	75
CHAPITRE XI- Les équilibres Minéraux - Eaux de sources - Atmosphère .....	91
CHAPITRE XII-Composition chimique des eaux et écologie .....	101
CHAPITRE XIII-Modalités, vitesse et bilan de l'altération .....	109
Cinquième Partie	
L'APPORT DES MODELES DE SIMULATION	
CHAPITRE XIV-Dissolution, application aux eaux de sources .....	121
CHAPITRE XV -Bilans et équilibres dans les eaux de rivières, application de la simulation de l'évaporation .....	135
CONCLUSIONS GENERALES .....	143
Bibliographie .....	147
Annexes .....	155
Table des figures .....	165
Table des tableaux .....	167
Table des matières .....	169

## INTRODUCTION

L'étude des altérations et des sols porte le plus souvent sur les constituants solides, organiques ou minéraux, de ces formations. L'observation visuelle, complétée par des données analytiques a abouti à des conceptions de la genèse de ces formations en termes de flux, de migrations de matière suivant des voies verticales ou latérales et suivant des mécanismes géochimiques précis : hydrolyse, néoformations... Ces voies et ces mécanismes font jouer l'eau comme vecteur et comme agent, quelquefois d'une façon explicite, mais le plus souvent de façon implicite. Au cours de ces dernières années, après les travaux notamment de SCHOELLER (1963) et TARDY (1969), l'étude des eaux elles-mêmes a complété l'étude des solides. Des travaux récents ont associé l'étude des eaux à l'étude de la pédogenèse en climat tropical, en particulier BOULET (1974), CHEVERRY (1974), TRESCASES (1973) pour distinguer des variations de dynamique saisonnières ou spatiales. De nouvelles méthodes de raisonnement sur les solutions ont été proposées, en termes d'équilibres chimiques et de thermodynamique irréversible (KORZHINSKII, 1957 ; HELGESON, 1968) et des données fondamentales accumulées.

Le but de ce travail est donc dans cet esprit de tenter de préciser dans deux cas naturels bien délimités mais présentant des situations variées, les Vosges et la Margeride, quels sont les enseignements que l'on peut tirer de l'étude des eaux en ce qui concerne l'altération des granites en climat tempéré. Si donc on a uniquement recueilli des données sur les eaux, ce n'est pas faute de reconnaître l'importance des constituants solides des sols et des arènes, mais simplement que la matière était assez vaste. D'un autre côté, cette étude se limite aux éléments majeurs des eaux :



l'Alcalinité (bicarbonate et carbonate) et le pH. Le fer et l'aluminium, ainsi que les problèmes d'oxydoréduction, ont été laissés de côté, comme les composés organiques et les éléments traces.

L'objectif géochimique de ce travail est d'établir *un bilan de matière pour un litre d'eau traversant un bassin versant et de remonter par là aux processus d'altération.* Ceci nécessite :

- la connaissance des termes du bilan de l'eau : pluviosité, évaporation, écoulement, pour calculer le bilan par unité de surface du bassin versant ;
- la connaissance de la composition chimique de l'eau à deux étapes successives :
  - . des pluies et des neiges
  - . des eaux de sources à l'exutoire de différents bassins versants ; le bilan de l'altération sera tenté entre ces deux étapes. Des prélèvements d'eaux de rivières compléteront le tableau de la distribution des éléments chimiques au cours des premières étapes du cycle continental de l'eau.

Une fois établi le bilan de l'altération pour plusieurs bassins versants, la question qui se pose naturellement est de savoir pourquoi les hydrolyses vont plus loin à tel endroit qu'à tel autre et comment les paramètres chimiques sont reliés aux facteurs na-

turels, climat, roche mère, végétation et type de sol, altitude, et quelle est la hiérarchie de ces facteurs.

L'échelle d'étude choisie a l'avantage et l'inconvénient d'intégrer les petites variations qui se produisent dans les bassins versants. Ceci rend plus représentatif le résultat obtenu sur le plan régional, mais empêche d'analyser directement l'importance comparée des différents facteurs dans un bassin versant donné. On a donc choisi sur chaque massif plusieurs dizaines de sources dans des situations variées d'altitude, de type de roche (dans les Vosges) de végétation et de type de sol.

Chaque fois que c'était possible, on a préféré à une analyse statistique de l'influence de ces différents facteurs une analyse théorique en termes ayant un sens physique, chimique ou naturaliste précis.

Cette étude est divisée en cinq parties :

- La première partie présente les méthodes de raisonnement utilisées concernant les équilibres chimiques atmosphère de  $\text{CO}_2$  - Solution et minéraux - solution.
- La deuxième partie indique les points de prélèvement choisis et leur environnement naturel : climat, végétation et types de sols.
- La troisième partie est consacrée aux données de terrain et à la description de la distribution des éléments chimiques dans les eaux de pluies et de neiges, de sources et de rivières échantillonnées.
- La quatrième partie traite de l'interprétation de la composition chimique des eaux de sources, du calcul des bilans et des équilibres chimiques, de l'analyse de l'influence des différents facteurs naturels ; elle aboutit à la présentation d'un modèle de leur interaction.
- La cinquième partie est consacrée à l'apport des modèles de simulation par calcul et à la confrontation des résultats obtenus avec les données naturelles.

## CONCLUSIONS GENERALES

L'étude de la composition chimique des eaux naturelles a été menée à partir d'échantillons de pluies, de neiges, de sources et de rivières dans les Vosges et en Margeride (Lozère). Ceci a permis d'établir les distributions des éléments majeurs (Na, K, Mg, Ca, Cl,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{H}_4\text{SiO}_4$ , pH et Alcalinité) au cours des trois premières étapes du cycle de l'eau.

Par une démarche théorique, on a tenté d'établir un bilan géochimique de ces éléments au cours de l'altération des granites en pays tempérés et on a proposé des explications concernant les mécanismes qui produisent ces distributions.

### BILAN GEOCHIMIQUE DES ELEMENTS

#### AU COURS DE L'ALTERATION

Les différents termes de ce bilan sont les suivants :

- les apports par les eaux de pluie et de neige
- la fourniture d'ions  $\text{H}^+$  par des processus biogéochimiques
- la dissolution des minéraux primaires des roches
- la formation de minéraux secondaires dans les arènes et les sols

#### 1. L'apport par les précipitations a été chiffré dans les deux régions étudiées :

- Dans la Margeride, les eaux de pluie et de neiges sont peu chargées (7 mg/l) ; leur pH, proche de la neutralité (5,5) est contrôlé par l'équilibre avec  $\text{CO}_2$  de l'atmosphère ; chlorure et bicarbonate de calcium sont les sels dominants. L'apport, pour une pluviosité moyenne de 1100 mm, est de l'ordre de 80 kg/ha/an de charge globale, dont 32 kg/ha/an de cations majeurs.

Ces apports viennent principalement de la mer.

- Dans les Vosges, les précipitations sont acides (pH 4,2) du fait de la présence d'acide sulfurique et d'acides organiques, et plus chargées (9 mg/l), notamment en nitrate et ammoniac. Pour une pluviosité de 700 mm/an, cet apport représente 62 kg/ha/an, de charge globale, 7 kg/ha/an de cations majeurs (exprimés en éléments simples).

Ces apports proviennent sans doute de la mer, mais aussi des rejets atmosphériques industriels de la Lorraine et du Bassin Parisien.

2. Ces apports par les eaux de précipitation sont concentrés par évaporation en moyenne d'un facteur 1,25 dans les Vosges, 1,65 dans la Margeride.

En Margeride, ces apports représentent moins de 10 % des ions  $H^+$  consommés par l'hydrolyse, contre 17 à 25 % dans les Vosges suivant la saison.

3. Les processus biogéochimiques sont responsables de la fourniture du reste des ions  $H^+$  consommés par l'hydrolyse. La production de  $CO_2$  ou d'acides organiques secondairement oxydés en  $CO_2$ , l'oxydation de l'azote en acide nitrique et du soufre en acide sulfurique contribuent pour des parts variables suivant les deux massifs ;

- en Margeride,  $CO_2$  fournit 80 % des ions  $H^+$  consommés.

- dans les Vosges,  $CO_2$  fournit en Novembre 40 %, en Juin, 70 % des ions  $H^+$  consommés, le reste venant d' $HNO_3$  ou  $H_2SO_4$  suivant des parts variables.

Les bilans de l'azote et du soufre sont parfois négatifs, ce qui implique des variations des stocks de ces éléments dans les sols et l'intervention des volants biologiques.

4. La dissolution affecte tous les minéraux primaires des granites, à l'exception peut-être du feldspath potassique et de la muscovite. Elle atteint surtout les plagioclases et aussi les ferromagnésiens, mais *une certaine dissolution (10 à 20 %) du quartz intervient.*

- En Margeride, 80 % du sodium, 41 % du potassium, 83 % du magnésium et 31 % du calcium contenus dans les eaux de source viennent des minéraux : ces cations totalisent en moyenne environ 110 kg/ha/an.

- Dans les Vosges, 77 % du sodium, 76 % du potassium, 92 % du magnésium et 86 % du calcium des eaux de sources viennent des roches, *mais aussi 43 % du chlorure, ce qui pose le problème des rapports Na Cl.* Ces cations totalisent en moyenne 70 kg/ha/an.

La silice vient entièrement des roches et représente en Margeride environ 100 kg/ha/an, dans les Vosges 30 kg/ha/an exprimés sous forme  $SiO_2$ .

5. Les taux d'exportation peuvent être recalculés par rapport à la surface du matériau, compte tenu de sa division. Les valeurs obtenues, de l'ordre de  $10^{-15}$  moles par  $cm^2$  de matériau par seconde sont tout-à-fait comparables avec les ordres de grandeur expérimentaux des constantes de cinétique de dissolution incongruente des minéraux.

6. La formation des minéraux secondaires

- Les minéraux secondaires en équilibre avec les eaux de sources sont la kaolinite, l'hydroxyde ferrique amorphe et différentes vermiculites et montmorillonites. *Aucune eau de source n'est en équilibre avec la gibbsite, la calcite ou la silice amorphe.*

Tous les minéraux altérables, plagioclases et ferromagnésiens participent à la néogénèse d'argiles et d'hydroxyde ferrique. Ces minéraux secondaires peuvent précipiter successivement ou simultanément.

- Les rapports  $R_E$  déduits des bilans cations - silice sont en moyenne de 1,3 ou 1,8 dans les Vosges selon que l'on corrige ou non le sodium lié au chlore, de 1 en Margeride. Ceci indique une forte proportion de kaolinite, d'hydroxydes et d'argiles à aluminium interfoliaire.

7. Les eaux de rivières héritent leur composition chimique des sources pour la plus grande part (70 % pour l'Ehn au point E<sub>5</sub>).

L'évaporation concentre ces solutions de l'amont vers l'aval et entraîne la précipitation d'argiles. Les apports d'autres terrains (CaCO<sub>3</sub>) et les pollutions modifient la physionomie géochimique de ces eaux que le petit nombre d'équilibres hétérogènes présents laisse désarmées.

## FACTEURS ECOLOGIQUES DE L'ACQUISITION DE LA COMPOSITION CHIMIQUE DES EAUX

8. Les facteurs écologiques qui règlent la composition chimique des eaux de sources sont, par ordre d'importance, l'écoulement, le type de sol, la nature de la roche.

- L'écoulement est le facteur climatique principal, responsable de la liaison entre l'altitude et les concentrations : il joue par la dilution plus ou moins grande qu'il provoque à partir des eaux concentrées situées dans la microporosité, dites solutions intragranulaires. Dans les Vosges, au facteur de dilution près, les solutions sont identiques lorsque l'écoulement est supérieur à 200 mm, c'est-à-dire que les exportations par unité de surface du bassin versant sont les mêmes.

L'écoulement ne modifie ni les quantités exportées, ni la nature des minéraux formés au contact des solutions intragranulaires, mais seulement les équilibres dans les solutions extragranulaires. Avec la réserve importante que la dilution favorise, ce qui se voit aussi bien dans les Vosges que dans la Margeride, l'échange au niveau des argiles des ions monovalents par des ions bivalents.

La plus ou moins grande quantité d'ions H<sup>+</sup> fournie par le sol (en termes de bilan et non en termes de pH) détermine la minéralisation globale de la solution intragranulaire.

Des sols podzolisés aux sols bruns acides inclus dans les Vosges, les eaux de sources sont peu différentes, et correspondent à la moyenne des eaux des Vosges : 70 kg/ha/an de cations libérés par altération. Dans les sols où l'activité biologique est plus forte : sols bruns mésotrophes, et aussi à haute altitude les rankers cryptopodzoliques, les exportations sont plus fortes : 210 kg/ha/an de cations, soit trois fois plus. Les solutions y sont plus concentrées et les néoformations plus avancées. Ceci découle de l'existence d'une fraction plus importante d'ions H<sup>+</sup> liés à CO<sub>2</sub>, comme le montre le bilan de l'alcalinité et non des valeurs plus élevées de pCO<sub>2</sub>.

- La nature du granite, c'est-à-dire les proportions de minéraux altérables, ne modifie pas les règles ci-dessus, mais modifie les proportions entre les cations. Une roche plus riche en biotite donne naissance à des eaux plus riches en Mg et K, moins riches en Na et Si.

- L'évaporation et la température varient peu d'un bassin versant à l'autre dans les massifs montagneux étudiés et leurs variations n'entraînent pas de changements notables.

## APPORT DES MODELES DE SIMULATION

9. L'apport des modèles de simulation de la dissolution est le suivant :

- On retrouve l'ordre d'apparition des minéraux secondaires ; la gibbsite n'apparaît pas dans les régions étudiées.

- On peut calculer à partir de la silice et de l'ensemble des cations la contribution de chacun des minéraux primaires de l'altération : de 10 à 20 % du quartz présent se dissout, et la vitesse d'approfondissement des profils varie de  $3 \cdot 10^{-5}$  m/an dans les sols bruns mésotrophes, à  $3 \cdot 10^{-6}$  m/an dans les sols acides, avec formation d'environ 30 kg/ha/an de minéraux secondaires, soit une épaisseur de sol de 2 à  $4 \cdot 10^{-6}$  m/an ;

- Les valeurs de  $R_p$  obtenues par simulation coïncident avec les valeurs observées, et sont inférieures au rapport  $\frac{\text{SiO}_2}{\text{Al}_2\text{O}_3}$  des minéraux dont on simule la précipitation ;



- Il peut y avoir précipitation simultanée de kaolinite, d'hydroxyde ferrique amorphe et de montmorillonite, ce qui correspond bien à l'existence simultanée de ces minéraux dans les profils ;

- La composition chimique d'une source semble s'expliquer par un mélange entre une solution intragranulaire et une solution extragranulaire ; les modèles de simulation permettent de limiter les possibilités :

- . la solution intragranulaire ne peut pas, dans les Vosges, être plus concentrée que la solution à saturation avec la trémolite, elle doit être sous saturée par rapport à la calcite et la silice amorphe ;
- . la solution extragranulaire ne peut pas être plus diluée que la solution calculée à saturation avec le quartz et la kaolinite ;
- . le rapport de mélange pour une eau moyenne est de 1 volume de solution concentrée pour 10 volumes de solution diluée.

10. La comparaison des eaux naturelles avec le modèle de simulation permet en retour de préciser comment les facteurs écologiques déterminent les paramètres qui entrent dans les modèles :

- Le degré d'avancement des processus d'hydrolyse et de précipitation est fixé par la quantité d'ions  $\text{H}^+$  fournis par le milieu :  $\text{CO}_2$ ,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , acides organiques, produits par l'oxydation de la matière organique, en fonction de l'activité de l'humus, et des pressions partielles de  $\text{CO}_2$  et  $\text{O}_2$ .

- Les vitesses relatives d'hydrolyse des minéraux en condition incongruente dans des conditions de température peu variables dépendent de la nature de ces minéraux mais aussi du rapport surface active du matériau / unité de surface du bassin versant, c'est-à-dire de la granulométrie des minéraux altérables et de leur arrangement ;

- Le degré de dilution des eaux chargées par des eaux peu chargées dépend de l'écoulement hydrologique.

11. Le modèle de simulation de l'évaporation permet d'établir pour les eaux de rivières ce qui est dû à l'évaporation et ce qui est dû à des apports notamment *les pollutions*. On peut ainsi caractériser quantitativement le nombre et la nature des contrôles géochimiques existant dans l'eau, c'est-à-dire *la capacité d'autoépuration chimique* de la rivière.

Il apparaît donc que l'étude de la chimie des eaux permet de distinguer la dynamique actuelle des sols et des altérations des traits cumulés ou hérités qu'on y observe, et d'analyser le jeu des différents facteurs qui y sont intriqués.

La dynamique de l'eau est, en quelque sorte, la face cachée de la dynamique des sols et des altérations : en racontant l'histoire de l'eau, c'est donc l'histoire de ceux-ci que l'on raconte.