

SOMMAIRE

SOMMAIRE.....	1
INTRODUCTION.....	2
MATERIELS ET METHODES.....	3
Situation théorique de l'étude.....	3
Expérimentation.....	3
RESULTATS ET INTERPRETATIONS.....	5
Etude des différents paramètres du système.....	5
Electroneutralité.....	7
Température et pH.....	7
Hydrogénocarbonates, Ca^{2+} et Mg^{2+}	10
Indice de saturation, aCO_3^{2-} et pCO_2	13
Rapport des concentrations.....	16
Taux de précipitation.....	17
Analyse détaillée.....	18
DISCUSSION.....	21
CONCLUSION.....	23
ANNEXES.....	24

INTRODUCTION

L'eau des pluies qui tombent dans la région de Roquefort-Les Cascades située au dessus de la source se charge en dioxyde de carbone dans le sol, constitué de calcaires dolomitiques qui se dissolvent par l'action de cette eau.

Plusieurs sources secondaires jalonnent le parcours de la rivière. Il est nécessaire de les identifier pour déterminer leurs caractéristiques et ainsi constater les effets de mélange avec la rivière.

Deux jours de travaux pratiques ont été nécessaires pour réaliser les prélèvements et les dosages utiles à notre étude. L'objectif est de caractériser la précipitation de la calcite magnésienne dans l'eau des cascades.

Nous avons réalisé des mesures de pH, des dosages d'alcalinité ainsi que des dosages de concentrations en ions calcium et magnésium. Les résultats de ces mesures nous permettent d'étudier la précipitation de la calcite magnésienne et de discuter des problèmes de mélange des eaux.

Après une brève présentation de la méthodologie appliquée sur le terrain, nous exposerons les résultats des mesures associés à leurs interprétations. Enfin nous discuterons de leur validité avant de conclure sur l'étude menée.

MATERIELS ET METHODES

Situation théorique de l'étude

Le but de notre étude de terrain est de mettre en évidence des sources arrivant dans le cours d'eau étudié, d'observer les effets de mélange des sources avec le cours d'eau et de localiser des zones de précipitation de la calcite. Pour cela nous allons étudier l'évolution des paramètres constitutifs du système carbonaté, que sont le pH, la concentration en ions HCO_3^- , Ca^{2+} , Mg^{2+} et CO_3^{2-} , la pCO_2 de l'eau ou encore l'indice de saturation de l'eau vis-à-vis de la calcite.

Sur le terrain, les mesures facilement effectuées sont celles de la température, du pH, de l'alcalinité et de la concentration en ions Mg^{2+} et Ca^{2+} . A partir de ces mesures, nous calculons les autres paramètres (pCO_2 , aCO_3^{2-} , indice de saturation) en utilisant les relations du système carbonaté (cf. annexe).

Dans les domaines de pH considérés, HCO_3^- est prédominant dans le système carbonaté. Les valeurs de la température vont nous permettre d'identifier sur le terrain des apports de sources, celles-ci présentant des températures plus basses en général que le cours d'eau. Les variations de concentration des espèces carbonatées, de Ca^{2+} et Mg^{2+} (également indice de saturation) mettent en valeur des mélanges de sources dans le cours d'eau et/ou des zones de précipitation. Les valeurs de pH et de pCO_2 nous permettent d'expliquer les mécanismes de précipitation, et de différencier une zone de précipitation d'une zone de mélange d'une source avec la rivière.

Expérimentation

Les connaissances théoriques explicitées ci-dessus nous ont permis de cibler notre étude sur quelques uns de ces paramètres, les autres seront simplement déduits des équations ou des raisonnements établis. Nous avons donc choisi de construire notre étude autour de paramètres majeurs qui gouvernent l'évolution du système carbonaté. Pour ce faire, nous nous sommes intéressés au pH, à l'alcalinité et aux concentrations en calcium et en magnésium présent dans chacun des prélèvements.

Le nombre de prélèvements maximum, limité à 15, nous a conduits à les choisir avec attention. Sur 34 stations échantillonnées, c'est donc 14 prélèvements qui seront analysés. La répartition de ces prélèvements figure en annexe (2 et 3).

La très faible variation de ces paramètres tout au long de la rivière, dans la portion étudiée, nous oblige à une précision élevée pour pouvoir mettre en évidence une modification de l'équilibre du système carbonaté. Nous avons donc opté pour une double mesure du pH pour les échantillons mesurés, obtenue à l'aide de deux pH-mètres.

Le choix des points de prélèvements était laissé à l'appréciation des étudiants. La caractéristique de ce cours d'eau réside dans la complexité de son réseau hydraulique de surface et souterrain. C'est cette composante qui a guidé notre choix des points de prélèvements. En effet, ce cours d'eau présente bon nombre de résurgences et sources secondaires qui modifient localement la composition de l'eau. Conscient que ces variations entraînent une modification des paramètres, nous avons comme objectif de mettre en

évidence la plupart de ces sources. C'est essentiellement sur la mesure du pH que notre détermination se portait. Une variation de 1,11 unité pH entre la valeur minimale et maximale observée révèle l'amplitude faible des écarts. C'est ainsi qu'une variation supérieure à 0,5 unité pH entre une station amont et une station aval, conduisait systématiquement à un prélèvement. La plupart des prélèvements se sont effectués autour d'une variation de 0,1 à 0,4 unité pH. La morphologie du site nous a également amené à prélever dans les petits bras du cours d'eau pour en déterminer l'influence. C'est pour cette raison que les prélèvements P10 et P11 n'ont pas été précédé de la mesure de la température et des deux mesures de pH.

Tout au long du cheminement, aux travers ces mesures, nous avons cherché les variations de la température et du pH. Les deux mesures du pH effectuées sur chaque station étaient considérées comme correctes si la différence entre les deux pH mesurés était inférieure à $5/100^{\text{ième}}$. Il est important de noter que ces deux prélèvements d'eau pour la mesure du pH, ont été effectués au même endroit exactement. En effet, un prélèvement effectué à quelques centimètres de l'autre pouvait donner des résultats très différents. Quand une variation significative du pH était mise en évidence, nous resserrions les points de mesure. Quand celle-ci ne fluctuait pas, ou très peu, nous éloignons les mesures.

L'ensemble des prélèvements ont été analysés, l'après-midi même pour une partie (journée du 5 Avril) et le lendemain (journée du 6 Avril) pour l'autre partie. Les différentes méthodes d'analyse utilisées, nous ont conduit à la :

- mesure du Calcium et mesure du Magnésium par complexation avec l'EDTA.
- mesure de l'alcalinité par la méthode de Gran.
- mesure de la conductivité. Une seule mesure de ce type a été réalisée, du fait qu'elle évolue très peu sur la portion étudiée. La température et la conductivité étant deux paramètres fortement corrélés, des mesures sur l'ensemble du cours d'eau nous auraient simplement montré une variation de température. Cependant, il nous est apparu intéressant d'effectuer une mesure ponctuelle pour éviter l'oubli d'ions majeurs (c'est-à-dire : K, Cl, Na, SO_4^{2-} , Ca, Mg, CO_3). La concentration des ions majeurs doit rester constante.

Enfin, nous avons prélevé à un point de précipitation supposé, un échantillon de solide pour calculer le pourcentage de calcium et de magnésium dans la calcite.

Méthode de prélèvement d'eau au bord de la rivière pour la détermination du pH

Nous utilisons un récipient en plastique muni d'une perche pour pouvoir atteindre le milieu de la rivière quand nécessaire. Ensuite pour chaque expérimentateur (2) une quantité d'eau est introduite dans le bécher où la sonde pHmétrique plonge. Après stabilisation, on lit la valeur du pH.

Méthode de prélèvement en vue d'une analyse

Identique à la partie ci-dessus, on introduit de l'eau dans deux récipients en plastique jusqu'au débordement. Pour l'analyse des ions carbonates on referme les couvercles en évitant les bulles d'air, de façon à limiter au maximum le dégazage. Pour la mesure du calcium+magnésium, on ajoute une quantité d'acide suffisante pour figer le système, et on referme le récipient.

RESULTATS ET INTERPRETATIONS

Etude des différents paramètres du système

Les résultats des mesures effectuées sur le terrain et des calculs des différents paramètres sont détaillés ci-dessous.

Afin de faciliter la compréhension des phénomènes, les graphiques d'évolution des paramètres en fonction de la distance à la source seront présentés dans cette partie.

Pour les concentrations de H^+ , nous avons pris $\gamma = 1$, ce qui revient à confondre concentration et activité.

Les valeurs de concentration des autres ions présents dans l'eau ont été prises comme constantes, et sont reportées dans le tableau suivant :

$[Na^+] =$	1,35mg/L
$[K^+] =$	0,15mg/L
$[Cl^-] =$	2,4mg/L
$[SO_4^{2-}] =$	9,6mg/L

Tableau n°1 : valeurs des ions non dosés, considérés comme constantes

Sur les graphiques, la série 1 représente l'évolution d'un paramètre le long du cours d'eau. Les séries 2 et 4 représentent l'apport de la première source (identifiée visuellement sur le terrain) et d'une autre sur le bas du parcours. La série 3 représente l'évolution d'un paramètre le long du bras rive gauche dans la cascade de 11,5m, à partir d'une source identifiée sur le terrain. Ce bras de rivière recevant deux sources identifiées visuellement son évolution peut être considérée indépendamment de celle du bras principal (ne recevant pas de source).

Description de la station	Référence station	Prélèvement	Distance à la source (m)	Altitude sur le terrain (m)
Source - Dans petit ruisseau en dessous de la cascade de 24m	S 0	P 1	0,00	0,00
Cascade 24m	C 0			
10m en dessous dans le ruisseau	S 1			
Même endroit mais dans la petite source qui arrive dans le ruisseau	S 2			
5m plus bas	S 3	P 2	27,04	6,41
Au dessus de la cascade 7m	S 4			
Dans la cascade	S 5	P 3	43,37	8,39
Petit affluent au pied de la cascade	S 6			
Résurgence gauche cascade de 7m	S 7	P 4	53,57	14,80
Bouillon au pied de la cascade 7m	S 8	P 5	57,65	11,35
10m après la cascade 7m	S 9			
Hauteur du camp	S 10	P 6	84,69	19,74
Avant cascade 11,40m	S 11			
Milieu cascade 11,40m	S 12	P 7	123,98	25,66
Même niveau mais plus bas	S 13			
Même niveau mais côté gauche	S 14		130,00	
3m en dessous de S14	S 15	P 8	133,16	33,06
Petit affluent	S 16		155,00	
4m en dessous du petit affluent	S 17	P 9	175,00	38,49
10m en dessus de S17	S 18			
Avant petit pont (après petit apport)	S 19			
Avant petit pont (avant petit apport)	S 20			
Affluent du dessus (à côté cascade)	S 21	P 10	196,43	40,46
	S 21 bis			
Avant virage à 90°	S 22		235,00	
Après virage à 90°	S 23			
	S 24			
	S 25		335,00	
Petite source	S 26			
	S 27	P 11	339,29	46,38
Avant cascade 2,50m - début cascade	S 28			
Milieu cascade 2,50m - petit filet d'eau	S 29	P 12	377,04	48,36
Petit gouffre après cascade 2,50m	S 30	P 13	378,57	50,33
15m en dessous de la cascade 2,50m	S 31	P 14	408,16	53,78

Tableau n°2 : description des stations et des points de prélèvement

Electroneutralité

Point de prélèvement	aH+	Force ionique	EN
	mol/L	mol/L	mol/L
P 1	3,631E-08	8,381E-03	2,315E-04
P 2	2,512E-08	8,451E-03	2,056E-04
P 3	1,380E-08	9,741E-03	1,571E-03
P 4	2,754E-08	8,816E-03	6,775E-04
P 5	8,222E-09	8,546E-03	2,784E-04
P 6	6,026E-09	8,775E-03	4,607E-04
P 7	3,467E-09	8,076E-03	7,600E-06
P 8	8,511E-09	8,241E-03	2,924E-04
P 9	1,175E-08	8,526E-03	3,951E-04
P 10	9,120E-09	7,686E-03	2,897E-05
P 11	3,126E-08	8,134E-03	4,234E-04
P 12	3,890E-09	8,000E-03	1,764E-04
P 13	6,237E-09	7,853E-03	1,535E-04
P 14	4,898E-09	8,063E-03	4,353E-04

Tableau n°3 : activité de H^+ , force ionique et électroneutralité pour chaque prélèvement

La valeur calculée pour l'électroneutralité n'est pas nulle. Cela peut être dû aux incertitudes sur les différentes mesures que l'on a réalisées. Les concentrations des autres ions (Na^+ , Cl^- , SO_4^{2-} , K^+) considérées comme constantes peuvent aussi varier le long du cours d'eau.

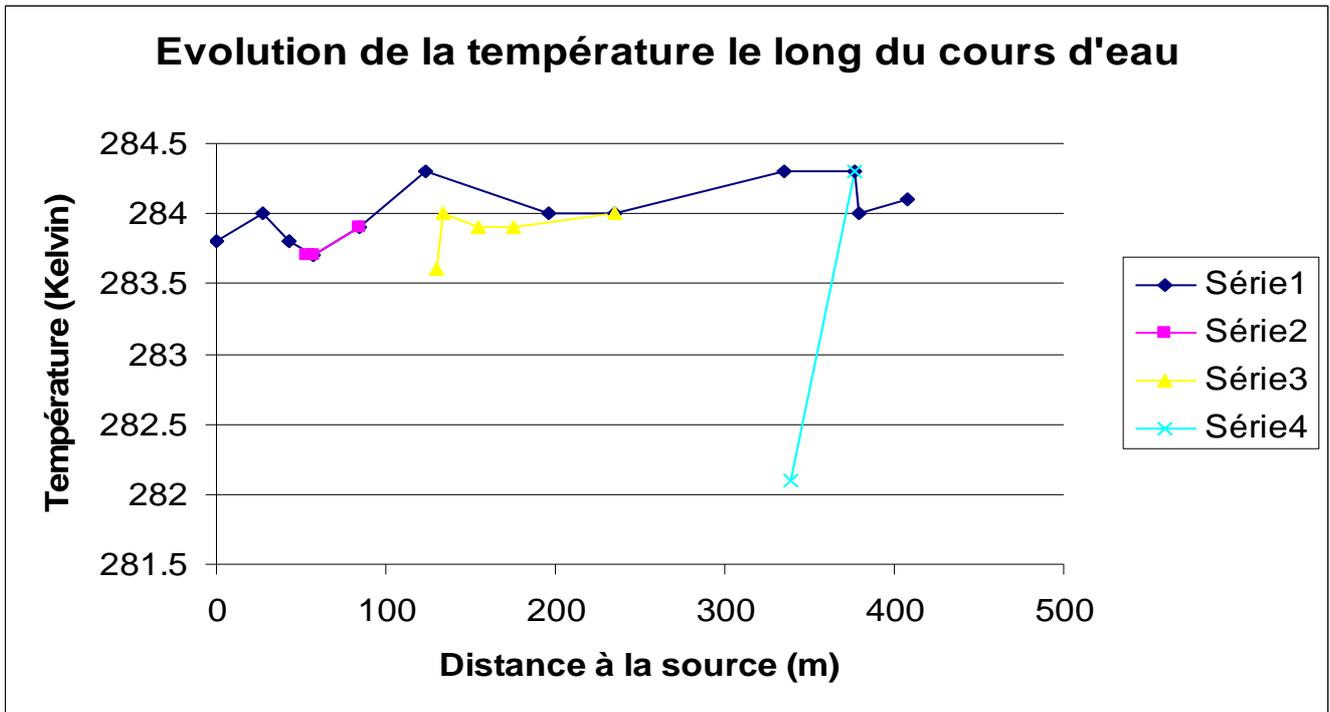
Température et pH

La température et le pH sont les premières mesures que nous avons réalisées sur le terrain. Elles nous permettent de mettre en évidence une source, par changement de température et de pH, ou une précipitation par augmentation du pH. Des mesures de ces deux paramètres ont été effectuées tout au long du parcours, et étaient les premiers indices d'un changement dans la composition de l'eau.

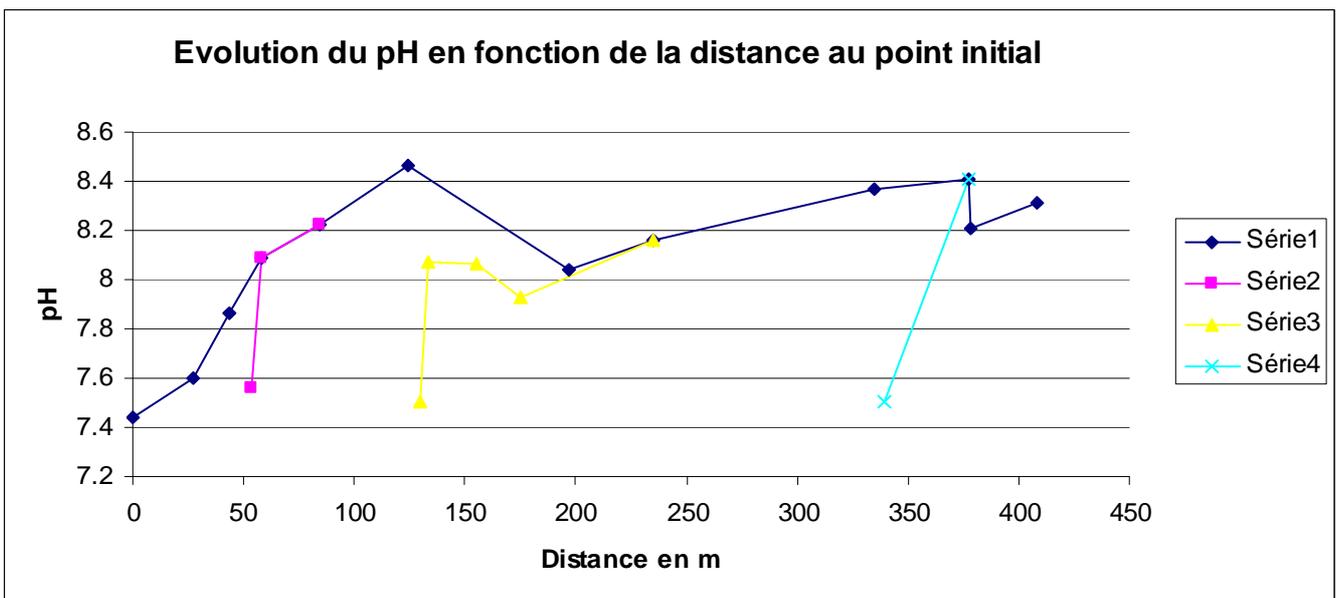
Référence station	T°(en °C)	pH moyen	incertitude pH
S 0	10,8	7,44	0,03
C 0	11,0	8,53	0,01
S 1	10,9	7,59	0,01
S 2	10,7	7,49	0,01
S 3	11,0	7,60	0,02
S 4	10,8	7,71	0,04
S 5	10,8	7,86	0,05
S 6	10,8	7,52	0,01
S 7	10,7	7,56	0,02
S 8	10,7	8,09	0,02
S 9	10,8	8,10	0,01
S 10	10,9	8,22	0,01
S 11	11,0	8,28	0,02
S 12	11,3	8,46	0,02
S 13	11,4	8,44	0,01
S 14	10,6	7,51	0,01
S 15	11,0	8,07	0,02
S 16	10,9	8,06	0,02
S 17	10,9	7,93	0,02
S 18	10,9	7,98	0,02
S 19	11,7	8,37	0,03
S 20	11,0	8,04	0,02
S 21	11,0	8,04	0,02
S 21 bis	10,9	7,64	0,01
S 22	11,0	8,16	0,02
S 23	11,1	8,29	0,01
S 24	11,2	8,31	0,01
S 25	11,3	8,37	0,01
S 26	9,1	7,51	0,02
S 27	9,1	7,51	0,02
S 28	11,3	8,39	0,01
S 29	11,3	8,41	0,01
S 30	11,0	8,21	0,02
S 31	11,1	8,31	0,01

Tableau n°4 : température et pH pour chaque station

Toutes les mesures de pH et de température n'ont pas été reportées dans les graphiques suivants, seuls les points mettant en valeur une variation d'un paramètre apparaissent sur les courbes.



Graphique n°1 : évolution de la température le long du cours d'eau et les apports des sources



Graphique n°2 : évolution du pH le long du cours d'eau et les apports des sources

Sur ces deux graphiques on remarque que les sources présentent une température et un pH plus bas que le cours d'eau principal. La température se stabilise vers le bas du parcours à environ 11°C. Le pH se stabilise autour d'une valeur de 8,3. Pour les deux paramètres, on observe une augmentation des valeurs lorsque l'on se dirige vers l'aval.

Hydrogénocarbonates, Ca²⁺ et Mg²⁺

Les teneurs en ions HCO₃⁻ et Ca²⁺ ont été mesurées dans les échantillons prélevés sur des sites où l'on observe une variation de pH ou de température. Les valeurs des mesures ont été reportées dans les tableaux suivants :

Point de prélèvement	[HCO₃⁻]	incertitude	γHCO₃	aCO₃²⁻	γCO₃²⁻	[CO₃²⁻]
	mol/L	mol/L		mol/L		mol/L
P 1	0,00511	0,00002	0,9147	4,257E-06	0,6999	6,083E-06
P 2	0,00517	0,00013	0,9144	6,259E-06	0,6990	8,955E-06
P 3	0,00511	0,00006	0,9092	1,113E-05	0,6834	1,629E-05
P 4	0,00510	0,00001	0,9129	5,575E-06	0,6944	8,028E-06
P 5	0,00516	0,00005	0,9140	1,892E-05	0,6978	2,711E-05
P 6	0,00518	0,00003	0,9130	2,602E-05	0,6949	3,744E-05
P 7	0,00498	0,00004	0,9159	4,411E-05	0,7038	6,266E-05
P 8	0,00495	0,00007	0,9152	1,770E-05	0,7017	2,523E-05
P 9	0,00508	0,00014	0,9140	1,311E-05	0,6980	1,878E-05
P 10	0,00476	0,00000	0,9177	1,593E-05	0,7091	2,246E-05
P 11	0,00482	0,00002	0,9157	4,445E-06	0,7031	6,322E-06
P 12	0,00483	0,00009	0,9163	3,813E-05	0,7049	5,409E-05
P 13	0,00477	0,00003	0,9169	2,334E-05	0,7068	3,301E-05
P 14	0,00471	0,00003	0,9160	2,940E-05	0,7040	4,176E-05

Tableau n°5 : calcul de HCO₃⁻ et CO₃²⁻ pour chaque prélèvement

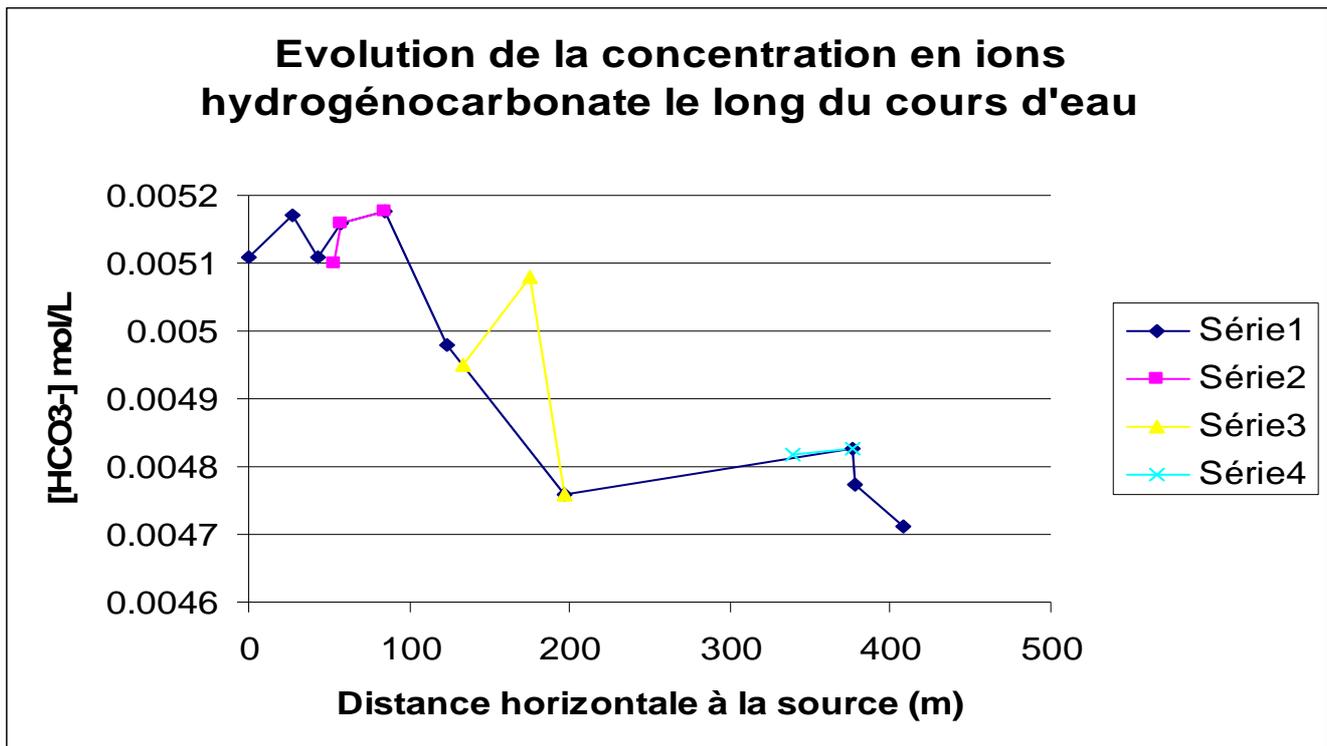
Point de prélèvement	volume EDTA	[Ca²⁺]	incertitude	γCa²⁺	aCa²⁺
	mL	mol/L	mol/L		mol/L
P 1	4,60	0,00230	0,00003	0,6735	0,00155
P 2	4,46	0,00223	0,00003	0,6725	0,00150
P 3	5,72	0,00286	0,00003	0,6555	0,00187
P 4	4,44	0,00222	0,00003	0,6675	0,00148
P 5	4,56	0,00228	0,00003	0,6712	0,00153
P 6	4,44	0,00222	0,00003	0,6680	0,00148
P 7	4,36	0,00218	0,00003	0,6778	0,00148
P 8	4,26	0,00213	0,00003	0,6754	0,00144
P 9	4,20	0,00210	0,00003	0,6714	0,00141
P 10	4,14	0,00207	0,00003	0,6835	0,00141
P 11	4,22	0,00211	0,00003	0,6770	0,00143
P 12	4,18	0,00209	0,00003	0,6789	0,00142
P 13	4,16	0,00208	0,00003	0,6810	0,00142
P 14	4,10	0,00205	0,00003	0,6780	0,00139

prélèvement de solide	21,05	0,00842	0,000072524
	21,15	0,00846	0,000072612

Tableau n°6 : quantité de Ca²⁺ pour chaque prélèvement

Point de prélèvement	volume EDTA	[Mg²⁺]	incertitude
	mL	mol/L	mol/L
P 1	5,56	0,000480	0,000005
P 2	5,60	0,000570	0,000006
P 3	6,92	0,000600	0,000005
P 4	6,00	0,000780	0,000008
P 5	5,70	0,000570	0,000006
P 6	5,92	0,000740	0,000007
P 7	5,32	0,000480	0,000005
P 8	5,50	0,000620	0,000007
P 9	5,72	0,000760	0,000008
P 10	5,04	0,000450	0,000005
P 11	5,46	0,000620	0,000007
P 12	5,32	0,000570	0,000006
P 13	5,20	0,000520	0,000006
P 14	5,44	0,000670	0,000007
prélèvement de solide	21,30	0,000100	0,000001
	21,35	0,000080	0,000001

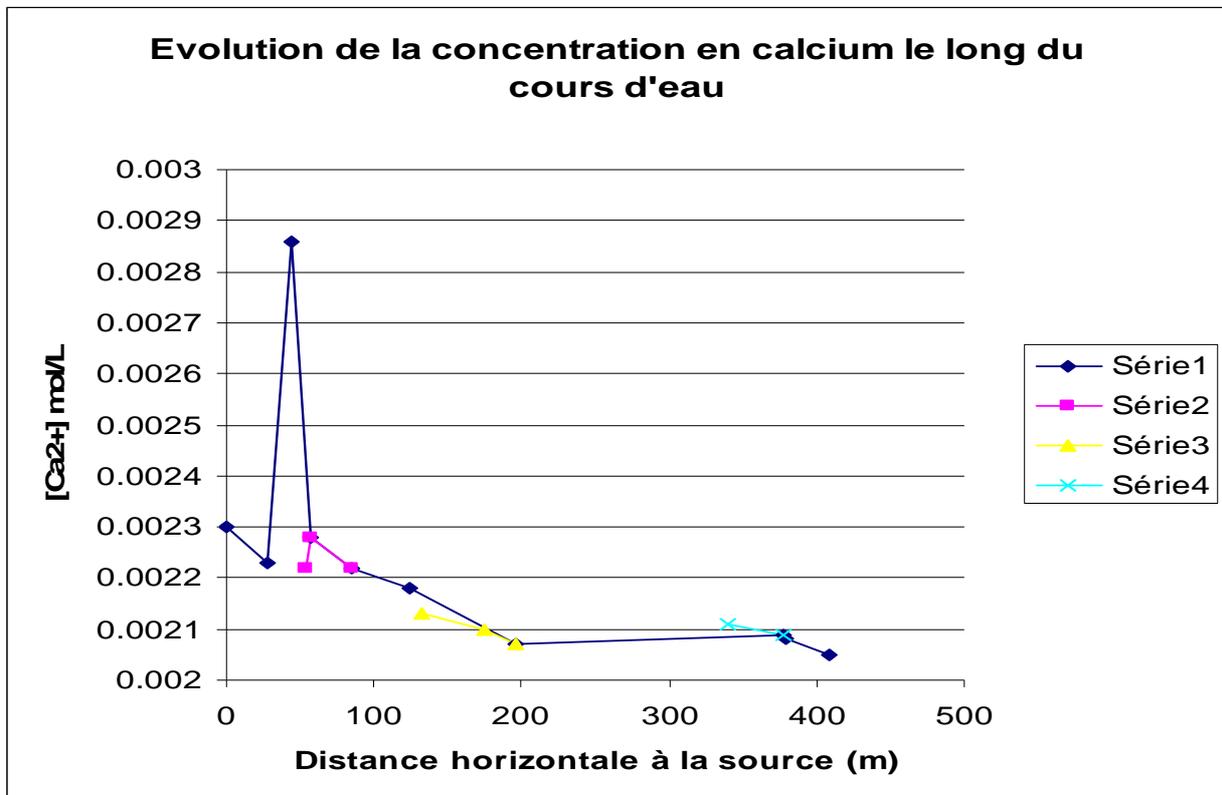
Tableau n°7 : quantité de Mg²⁺ pour chaque prélèvement



Graphique n°3 : représentation de l'évolution de la concentration en HCO₃⁻ le long du cours d'eau. La régression linéaire a été calculée pour la série 1, et représente donc la diminution de la concentration en HCO₃⁻ le long du cours d'eau

La série 2, représentant la première source après le point initial, n'est pas très différente du cours d'eau principal sur le plan de la concentration en HCO₃⁻. Le deuxième apport identifié, représenté par la série 3, est en revanche bien décalé de la courbe du cours d'eau principal

(concentration supérieure). La première source (premier point jaune) est semblable au cours d'eau principal, mais la deuxième présente une concentration nettement supérieure. Cette concentration est semblable à celle de la source initiale. La dernière source contient la même concentration en hydrogénocarbonates que le cours d'eau.



Graphique n°4 : représentation de l'évolution de la concentration en ions Ca²⁺ le long du cours d'eau. Comme pour le graphe précédent, la représentation linéaire est celle de la série 1, et représente donc la diminution de la teneur en Ca²⁺ le long du cours d'eau

Les sources identifiées (séries 2 à 4) ne sont pas caractérisées par des apports d'ions Ca²⁺. On observe cependant une nette augmentation de la concentration au 3^{ème} prélèvement. Ce point nous pose problème. En effet, rien ne justifie une telle augmentation en calcium. Bien que les deux dosages réalisés pour ce prélèvement concordent, on peut dire qu'il s'agit d'une erreur de notre part.

La concentration diminue de façon relativement linéaire le long du cours d'eau. Les fluctuations de grandes amplitudes dues à la précipitation, observées pour les autres paramètres tels que l'activité CO₃²⁻, ne sont pas autant marquées pour l'évolution de Ca²⁺ car les concentrations mises en jeu sont bien supérieures pour Ca²⁺. La concentration en HCO₃⁻ est environ le double de celle de Ca²⁺, mais les fluctuations sont dues aux apports des sources.

L'évolution des concentrations des ions Ca²⁺ et HCO₃⁻ est marquée par une diminution vers l'aval. Le coefficient directeur de cette droite pour HCO₃⁻ est 1.10⁻⁶, et 5.10⁻⁷ pour Ca²⁺. On a donc une diminution simultanée des deux espèces chimiques dans un rapport de 1/2 due à la réaction de précipitation :

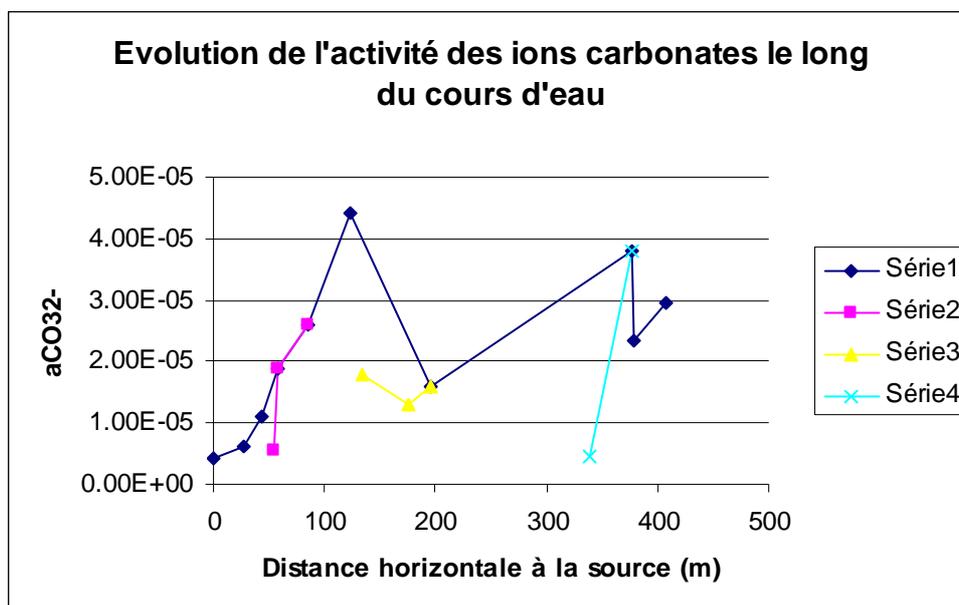


Indice de saturation, $a\text{CO}_3^{2-}$ et $p\text{CO}_2$

Point de prélèvement	$a\text{CO}_3^{2-}$	Ω	$p\text{CO}_2$
P 1	4,257E-06	1,511	9,285E-03
P 2	6,259E-06	2,153	6,512E-03
P 3	1,113E-05	4,782	3,509E-03
P 4	5,575E-06	1,892	7,008E-03
P 5	1,892E-05	6,628	2,119E-03
P 6	2,602E-05	8,845	1,560E-03
P 7	4,411E-05	14,973	8,699E-04
P 8	1,770E-05	5,842	2,114E-03
P 9	1,311E-05	4,237	2,989E-03
P 10	1,593E-05	5,168	2,184E-03
P 11	4,445E-06	1,442	7,406E-03
P 12	3,813E-05	12,430	9,467E-04
P 13	2,334E-05	7,582	1,497E-03
P 14	2,940E-05	9,377	1,161E-03

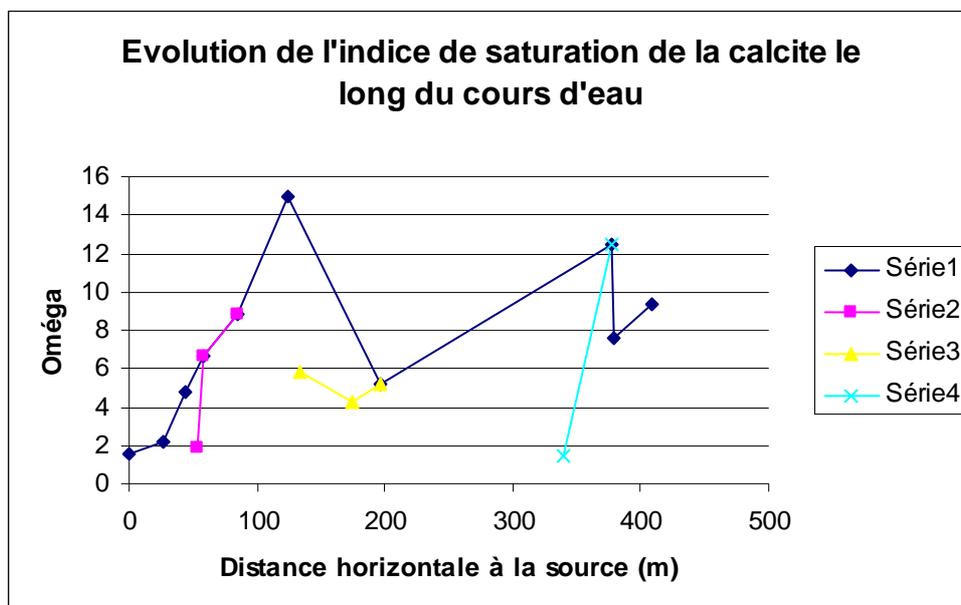
Tableau n°8 : Indice de saturation, $p\text{CO}_2$ et $a\text{CO}_3^{2-}$ pour chaque prélèvement

La $p\text{CO}_2$, l'activité des ions carbonates et l'indice de saturation ont été calculés pour chaque point de prélèvement grâce aux mesures de température, pH, concentration de HCO_3^- et Ca^{2+} . Les valeurs précédentes sont représentées dans les graphiques suivants.



Graphique n°5 : évolution de l'activité des ions carbonates dans le cours d'eau et les sources tout au long du parcours

L'activité des ions carbonates augmente depuis le point initial jusqu'à la cascade et les sources de la série 3. On observe alors une forte diminution due au mélange des sources et du cours d'eau. Après ces deux sources, l'activité augmente à nouveau jusqu'à la succession de petites cascades en fin de parcours (3^{ème} point avant la fin sur la série 1). On observe alors une diminution importante. La valeur maximale atteinte est située autour de 4.10^{-5} . Comme pour la $p\text{CO}_2$, les sources présentent toutes à peu près les mêmes valeurs d'activité, sauf les sources de la série 3 qui présentent une activité supérieure.



Graphique n°6 : représentation de l'évolution de l'indice de saturation dans le cours d'eau et les sources tout au long du parcours

L'indice de saturation suit la même évolution que l'activité des carbonates. Cet indice augmente jusqu'à une valeur maximale comprise entre 15 et 20. L'eau est donc sursaturée vis-à-vis de la calcite tout au long du parcours, à part au niveau des sources.

Sur le parcours, la concentration en Ca^{2+} varie au maximum de 15% (par rapport à la concentration la plus faible), alors que l'activité des carbonates varie de 800% sur la totalité du parcours (par rapport à la valeur d'activité la plus faible). La variation de l'indice de saturation, faisant intervenir les activités de Ca^{2+} et CO_3^{2-} , suit donc les variations de $a\text{CO}_3^{2-}$.

Remarques préalable : l'indice de saturation a été calculé vis-à-vis de la concentration en CO_3^{2-} . La discussion sur la valeur critique de l'indice de saturation et de $a\text{CO}_3^{2-}$ ne concerne donc que la précipitation à partir de CO_3^{2-} (il peut avoir précipitation de Ca^{2+} avec HCO_3^-). L'indice de saturation et $a\text{CO}_3^{2-}$ étant très bien corrélés, l'étude d'un seul graphique permet de distinguer les points de prélèvements que l'on prendra comme valeur critique. Cette corrélation est due à la valeur de concentration de Ca^{2+} , considérée comme constante par rapport aux variations de $a\text{CO}_3^{2-}$.

Sur ce graphique on remarque que l'indice de saturation augmente de manière quasi linéaire jusqu'à une valeur de 20, chute jusqu'à environ 6 puis augmente à nouveau, pour chuter encore jusqu'à 10.

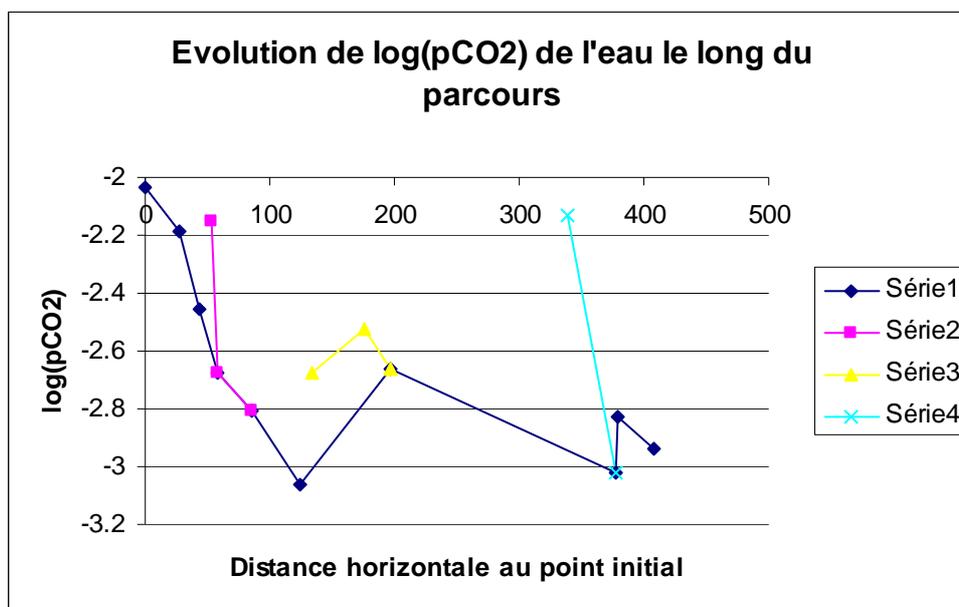
Dans un cas standard, si l'on augmente l'indice de saturation d'un sel au-dessus de 1, ce sel va précipiter jusqu'à ce que l'indice redescende à 1. Cette valeur est l'indice critique de précipitation. Pour la valeur critique de $a\text{CO}_3^{2-}$, on peut alors se servir de l'équation de l'indice de saturation, faisant intervenir $a\text{Ca}^{2+}$ et $a\text{CO}_3^{2-}$. On pourrait ainsi calculer la valeur de $a\text{CO}_3^{2-}$ critique, connaissant $a\text{Ca}^{2+}$.

Dans un système comme celui de Roquefort les Cascades, la concentration en Ca^{2+} est très supérieure à celle de CO_3^{2-} . Le rapport $[\text{Ca}^{2+}] / [\text{CO}_3^{2-}]$ varie de 40 à 500 sur la totalité du parcours. On peut donc penser que c'est la forte concentration de Ca^{2+} qui donne des valeurs d'indice de saturation supérieures à 1, sans avoir forcément de précipitation de calcite à partir de CO_3^{2-} .

L'eau de Roquefort les Cascades présente une concentration en Ca de environ $2,15 \cdot 10^{-3}$ mol/L. Elle est donc particulièrement riche en Ca^{2+} .

Même si l'indice de saturation est supérieur à 1, la concentration en CO_3^{2-} est trop faible pour que la calcite précipite à partir de ces ions. Il faut donc une concentration suffisante pour que la précipitation ait lieu.

Par analogie avec un cas standard, la valeur critique de l'indice de saturation est déduite de la valeur minimum atteinte lors d'une diminution de l'indice de saturation. Cette valeur est la plus représentative de la concentration minimum en CO_3^{2-} , à l'équilibre avec la calcite dans notre système. Suivant cela, la valeur d'indice de saturation la plus faible observée après une diminution est celle du point P10, où l'indice de saturation atteint la valeur de 6,7. On pense donc que la valeur critique de l'indice de saturation est comprise entre 6 et 7. La valeur critique de $a\text{CO}_3^{2-}$, prise au même point, est de $1,59 \cdot 10^{-5}$.



Graphique n°7 : représentation de l'évolution de la $p\text{CO}_2$ le long du cours d'eau et des sources

La $p\text{CO}_2$ diminue vers l'aval, et se stabilise autour d'une valeur comprise entre -3,1 et -3 (valeur du log de la $p\text{CO}_2$). Les valeurs au point initial et aux sources des séries 2 et 4 sont assez proches, comprises entre -2,2 et -2. Les sources de la série 3 présentent en revanche une $p\text{CO}_2$ beaucoup plus faible, entre -2,7 et -2,5. Le mélange de cette source avec le cours d'eau principal est caractérisé par une augmentation de la $p\text{CO}_2$ dans le cours d'eau.

L'eau des sources rencontrées le long du parcours et au point de départ montre une $p\text{CO}_2$ élevée par rapport à la $p\text{CO}_2$ équilibrante atmosphérique ($\log(p\text{CO}_2\text{atm}) = -3,52$). Cette différence est due à la circulation de l'eau dans un domaine souterrain, où cette $p\text{CO}_2$ est supérieure à celle de l'atmosphère.

Cette valeur élevée induit une solubilité des carbonates plus grande que celle en équilibre avec l'atmosphère. La somme des carbonates dissous à la sortie de la source est donc supérieure à la somme de carbonates dissous en équilibre avec la $p\text{CO}_2$ atmosphérique : les carbonates sont sursaturés. Le pH de ces sources oscille autour de 7,5. Les ions hydrogénocarbonates sont majoritaires vis-à-vis des autres espèces carbonatées à ce pH.

Au fur et à mesure de l'écoulement vers l'aval, la $p\text{CO}_2$ de l'eau s'équilibre avec l'atmosphère par le phénomène de dégazage de CO_2 . Ce dégazage provoque une diminution de la solubilité des carbonates. L'augmentation de pH associée entraîne une augmentation de la concentration en ions CO_3^{2-} et de l'indice de saturation. On a précipitation de calcite.

Les diverses composantes de ce système tendent ensuite à s'équilibrer, autour d'une température de 11°C et d'un pH compris entre 8,3 et 8,4.

Cette tendance apparaît sur les courbes d'évolution des paramètres, mais la présence de nombreuses sources et zones de précipitation – dégazage de CO₂ ne permet pas une approche aussi schématique. Il était donc nécessaire de faire une analyse détaillée de l'évolution des paramètres le long du cours d'eau.

Rapport des concentrations

Les concentrations en Ca et Mg ont été dosées par complexation avec l'EDTA pour tous les échantillons d'eau prélevés et pour un échantillon de solide prélevé dans la rivière.

Les valeurs des rapports obtenus pour les prélèvements d'eau sont reportées dans le tableau suivant :

Prélèvement	Rapport Ca/Mg
P1	4,8
P2	3,9
P3	4,8
P4	2,8
P5	4
P6	3
P7	4,5
P8	3,4
P9	2,8
P10	4,6
P11	3,4
P12	3,7
P13	4
P14	3,1

Tableau n°9 : récapitulatif des rapports de concentration Ca/Mg pour chaque prélèvement

Pour la composition du précipité de calcite prélevé dans le cours d'eau, les résultats sont reportés dans le tableau suivant :

Volume de solution =	25mL
Masse de solide dissoute =	0,04g
	Nombre de moles
Première mesure de Ca =	0,0002105
Deuxième mesure de Ca	0,0002115
Première mesure de Ca+Mg =	0,000213
Deuxième mesure de Ca+Mg =	0,0002135
Première mesure de Mg =	2,5E-06
Deuxième mesure de Mg =	2E-06
Moyenne de Ca =	0,000211
Moyenne de Ca+Mg =	0,00021325
Moyenne de Mg =	2,25E-06
% de Ca =	98,94490035
% de Mg =	1,055099648

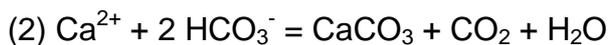
Tableau n°10 : analyse de la composition du précipité solide de calcite

99% de Ca et 1% de Mg, soit un rapport Ca/Mg_{solide} = 99

La différence entre ces deux valeurs de rapport s'explique par une cinétique de précipitation de CaCO₃ supérieure à la cinétique de précipitation de MgCO₃.

Taux de précipitation

La précipitation de la calcite peut se produire selon deux équations :



Le taux de précipitation de la calcite peut être considéré avec l'évolution des concentrations soit de HCO₃⁻, soit de CO₃²⁻. Ce taux correspond à la variation de concentration d'une espèce chimique par rapport à la distance entre les deux points de prélèvements considérés.

En considérant la précipitation à partir de l'équation (1), la zone de plus forte précipitation (plus forte pente négative observée sur la courbe d'évolution de aCO₃²⁻) est comprise entre les points P12 et P13 (petite cascade). A partir des valeurs de [CO₃²⁻] de ces points, on obtient un taux de précipitation de :

$$(4,16 \cdot 10^{-5} - 2,55 \cdot 10^{-5}) \text{ mol/L} / (378,5 - 377) \text{ m} = 1,073 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L/m}$$

Le taux de précipitation de calcite est d'environ 10⁻⁵ mol/L/m

A partir de l'équation (2), la zone de plus forte précipitation est située également entre P12 et P13. L'équation (2) précise que pour une mole de calcite précipitée, deux moles d'hydrogénocarbonates sont consommées. On divise donc le taux par deux :

$$(4,827 \cdot 10^{-3} - 4,772 \cdot 10^{-3}) \text{ mol/L} / (378,5 - 377) \text{ m} = 3,67 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L/m}$$
$$(3,67 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L/m}) / 2 = 1,83 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L/m}$$

Les deux taux de précipitation obtenus sont du même ordre de grandeur. En faisant la moyenne des deux valeurs on obtient un taux de précipitation de (1,415 ± 0,415) mol/L/m (écart à la moyenne de 30%).

Les deux équations de précipitation font intervenir Ca²⁺. On ne sait pas exactement dans quelles proportions la calcite précipite avec CO₃²⁻ ou avec HCO₃⁻. Entre les deux points choisis, on observe également une augmentation de pCO₂ et une diminution de pH. Les changements de ces valeurs peuvent introduire des variations des concentrations des espèces carbonatées, sans qu'il y ait précipitation. La valeur la plus représentative que l'on peut obtenir est donc celle de la diminution de la concentration de Ca²⁺. Entre P12 et P13 on a :

$$(0,00209 - 0,00208) \text{ mol/L} / (378,5 - 377) \text{ m} = 6,667 \cdot 10^{-6} \text{ mol/L/m}$$

Le taux de précipitation obtenu est de 6,667.10⁻⁶mol/L/m. Ce taux est bien inférieur à ceux calculés avec CO₃²⁻ et HCO₃⁻. On peut donc penser que la variation de concentration

des carbonates n'est pas due qu'à la précipitation, et que la valeur la plus représentative est celle de la diminution de Ca^{2+} : $6,667 \cdot 10^{-6} \text{ mol/L/m}$.

Remarque : comme décrit auparavant, la composition de la calcite précipitée est de 99% de Ca. On peut donc prendre la variation de la concentration de Ca^{2+} pour calculer le taux de précipitation, sans tenir compte de la précipitation de la fraction magnésienne (environ 1%).

Analyse détaillée

Source de départ : P1

Cette source est typiquement caractérisée (pour le système de Roquefort les Cascades) par une température de $10,8^\circ\text{C}$ (relativement basse par rapport au cours d'eau) due à son origine souterraine, un pH autour de 7,5, une pCO_2 élevée ($\log \text{pCO}_2 = -2,03$) et une concentration en hydrogénocarbonates également importante, $5,11 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$ ($[\text{HCO}_3^-] = 1,65 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}$ pour le même pH mais en équilibre avec l'atmosphère). Elle n'est pas beaucoup saturée par rapport à la calcite, du fait de son pH peu basique et donc de sa faible concentration en CO_3^{2-} . Les valeurs caractéristiques de cette source sont similaires aux autres sources du parcours. On considère qu'elles sont toutes à peu près identiques.

Deuxième source : P2

Cette source présente les mêmes caractéristiques que la source de départ. Elle est identifiée sur le graphique de l'évolution de la concentration de HCO_3^- par une légère augmentation.

Zone de précipitation 1 : la cascade de 7m

La diminution de la pCO_2 entre les points P2 (au dessus de la cascade), P3 (dans la cascade), P5 (au pied de la cascade) et P6 (10m plus bas) met bien en évidence le phénomène de dégazage. Ce dégazage s'accompagne d'une augmentation conjointe du pH, de l'activité des carbonates et de l'indice de saturation. Les prélèvements ont été effectués à l'amont et à l'aval des principales cascades, et les résultats montrent bien que le dégazage se produit fortement dans les cascades. La surface de contact entre l'eau et l'air étant augmentée dans les cascades, les échanges entre le liquide et l'atmosphère se font plus facilement.

Cette zone de précipitation n'est pas mise en évidence par une diminution de la concentration en HCO_3^- ou en CO_3^{2-} , mais a bien été observée sur le terrain (concrétions fraîches de calcaire). De plus sur cet intervalle la pCO_2 diminue franchement. Cette diminution de pCO_2 est normalement indicatrice de précipitation, le dégazage se produisant lorsque la concentration totale des carbonates est supérieure à l'équilibre. On a alors sursaturation de HCO_3^- , qui peut précipiter.

L'augmentation de la concentration de HCO_3^- observée entre P3 et P5 doit être due à l'apport d'une source au bas de la cascade, que nous n'avons pas vu sur le terrain.

Troisième source : P4

Située à l'aval de la cascade de 7m, cette résurgence se manifeste par une pCO_2 élevée (mais moins que la pCO_2 de la source de départ), et un pH autour de 7,5. Sa concentration en hydrogénocarbonates est également moins élevée que la source de départ. Les valeurs de pCO_2 et de concentration de HCO_3^- peuvent être significatives du dégazage qui se produit à la sortie de la source.

Zone de précipitation 2 : entre P6 et P10

La zone 2, située en majorité dans la cascade de 11,4m, est très complexe. Cette zone est constituée de plusieurs sources, et le cours d'eau se sépare en trois bras dans la cascade.

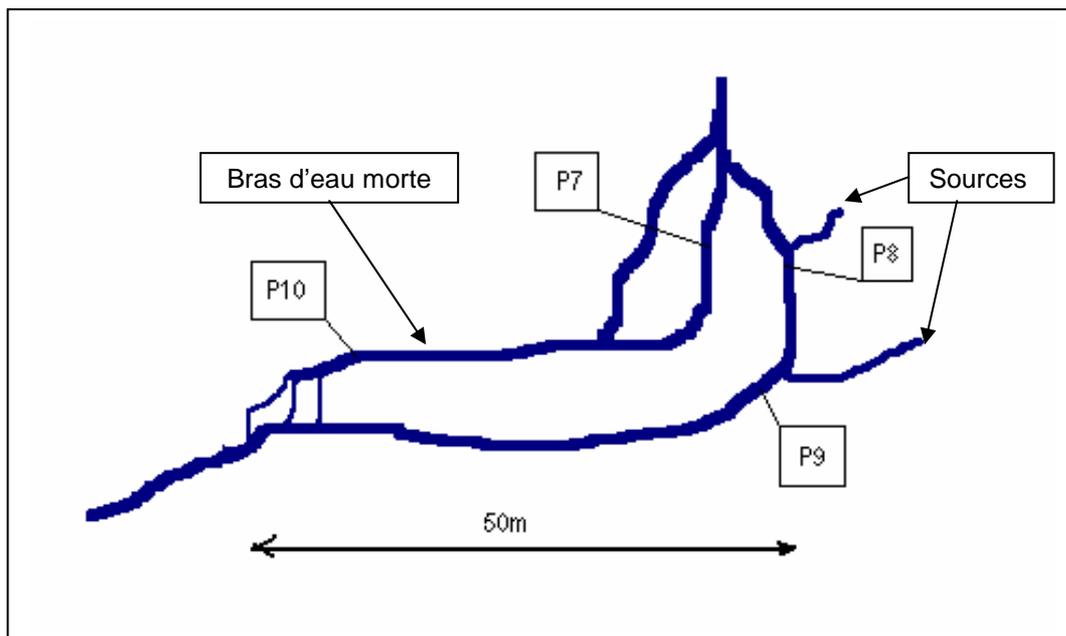


Figure 1 : schéma de la cascade de 11,4m, montrant la séparation des différents bras, les sources identifiées visuellement et les points de prélèvements

Le point P10 a été pris au bout du bras d'eau morte. Les valeurs de pH et de température entre ce point et le cours d'eau principal juste en aval étant similaires, les valeurs de concentration en HCO_3^- , Ca^{2+} et autres ont été extrapolées à partir de P10. L'approximation présente cependant la faiblesse de ne pas tenir compte de l'évolution du mélange à l'aval de P8 et P9, celle-ci ayant été jugée minime.

L'interprétation des données nécessite de bien prendre en compte les observations sur le terrain, pour différencier les zones.

Entre P6 et P10, il y a une forte diminution de la concentration en hydrogénocarbonates. Cette diminution est très probablement due à de la précipitation.

Entre P6 et P7, on remarque bien une diminution de la pCO_2 , traduisant un dégazage et une précipitation. Ce dégazage est justement localisé sur le haut de la cascade.

Entre P7 et P10, on observe une diminution conjointe du pH, de $[\text{HCO}_3^-]$, de aCO_3^{2-} et de $[\text{Ca}^{2+}]$. Ces variations présument une zone de forte précipitation, mais on observe également une augmentation de la pCO_2 . La vitesse du courant étant relativement faible dans cette partie, le temps de séjour de l'eau entre P7 et P10 est relativement long. Si la précipitation a eut lieu au début de cette zone, la diminution de concentration des carbonates a pu faire diminuer le pH. Cette diminution de pH entraîne une augmentation théorique de la pCO_2 . On observe alors une augmentation de la pCO_2 entre P7 et P10, même si on a pu avoir précipitation.

Quatrième et cinquième source : P8 et P9

La quatrième source est mise en valeur particulièrement par une température basse et un pH autour de 7,5.

La cinquième présente une concentration en hydrogénocarbonates élevée, mais son pH, son indice de saturation et sa pCO_2 sont proches de ceux du cours d'eau principal. La source de P9 est en fait un petit affluent s'écoulant à l'air libre sur environ 70-80m avant de

rejoindre le cours d'eau principal. C'est pour cela que la $p\text{CO}_2$ de cet affluent est aussi basse, le pH et la température aussi hauts.

Sur ces deux sources la $p\text{CO}_2$ et l'indice de saturation sont proches de ceux du prélèvement P10. Les sources ont dû dégazer de manière importante avant le point de prélèvement. La concentration en ions CO_3^{2-} est relativement proche de celle des autres sources du départ.

Les caractéristiques des deux sources ne sont pas les mêmes. La source de P8 présente un pH et une température bas (typique d'une source) mais une faible concentration en HCO_3^- et des valeurs de $p\text{CO}_2$ et indice de saturation proches d'une eau à l'équilibre avec l'air. L'affluent de P9 présente un pH, une température et une $p\text{CO}_2$ qui peuvent s'expliquer par un écoulement à l'air libre et un dégazage, mais la concentration élevée en HCO_3^- est plus typique d'une source. La concentration en CO_3^{2-} de la source P9 est supérieure à celle de P8. On pourrait penser que la diminution de $p\text{CO}_2$ est due à un dégazage important, mais qui n'est pas accompagné d'une forte précipitation. On a de la précipitation car la concentration en Ca^{2+} diminue entre P8 et P10 et entre P9 et P10.

La source P8 présente les caractéristiques d'une source ayant déjà dégazé et précipité avant le point de prélèvement. Ces deux phénomènes peuvent se produire rapidement. De plus, la roche dans laquelle s'écoule la source n'est pas complètement hermétique à l'air, et peut présenter des circulations avant la sortie visible à l'air libre. L'eau a donc pu s'équilibrer avec l'atmosphère avant la résurgence observée.

La source P9 a probablement déjà dégazé, mais la concentration élevée en HCO_3^- ne traduit pas une forte précipitation.

Portion entre P10 et P12

Entre P10 et P12, la $p\text{CO}_2$ diminue et le pH augmente. L'activité de CO_3^{2-} et la concentration de HCO_3^- augmentent également. L'amplitude des variations des paramètres est faible, à part pour CO_3^{2-} qui double entre P10 et P12.

L'augmentation de HCO_3^- est en accord avec la diminution de la $p\text{CO}_2$ si CO_3^{2-} diminue, c'est-à-dire que l'équilibre de la réaction $\text{HCO}_3^- = \text{CO}_3^{2-} + \text{H}^+$ est dirigé vers la gauche. Or la concentration en CO_3^{2-} augmente avec le pH. L'augmentation de la concentration de CO_3^{2-} est de l'ordre de $3,5 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$, et celle de HCO_3^- de $6,8 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$. Ces variations sont du même ordre de grandeur. On peut alors penser qu'il y a une compétition entre l'augmentation de l' $a\text{CO}_3^{2-}$ due à l'augmentation du pH, et l'augmentation de la concentration en HCO_3^- due au déplacement vers la gauche de l'équilibre $\text{HCO}_3^- = \text{CO}_3^{2-} + \text{H}^+$.

Cette augmentation de la concentration en HCO_3^- pourrait également s'expliquer par des apports de sources que nous n'aurions pas identifiées sur le terrain. Mais l'évolution des autres paramètres (pH, $p\text{CO}_2$,...) ne vérifie pas cette hypothèse.

La source P11 est typique des autres sources de ce système carbonaté, mais elle présente une concentration en hydrogénocarbonates faible par rapport aux autres.

Le mélange de la source et du cours d'eau principal n'est pas mis en évidence par les valeurs de $p\text{CO}_2$, pH, $a\text{CO}_3^{2-}$ et température. Ces valeurs sont nettement plus faibles que celles du cours d'eau, mais la courbe ne fléchit pas en dessous de la source.

L'impact du mélange de la source P11 avec le cours d'eau ne semble pas être important. La différence de débits entre ces deux écoulements fait que la source est négligeable par rapport au cours d'eau.

Zone de précipitation entre P12 et P14

Entre les points P12 et P13, situés au dessus et en dessous d'une petite cascade, on observe une zone de forte précipitation, caractérisée par une diminution de $a\text{CO}_3^{2-}$ et de l'indice de saturation et de la concentration en HCO_3^- . On remarque également une chute du pH très franche, et une augmentation de la $p\text{CO}_2$. La diminution du pH peut être due à la

chute de concentration des ions HCO_3^- . La pCO_2 étant calculée à partir du pH et de $[\text{HCO}_3^-]$, elle va suivre l'évolution de ces deux paramètres.

L'amplitude de la diminution de $[\text{HCO}_3^-]$ n'est pas très importante, mais la distance sur laquelle la variation se produit est très courte. Cette zone est celle qui présente le plus fort taux de précipitation.

Après le point P13 les différents paramètres ayant subi une forte baisse augmentent légèrement jusqu'au point P14.

Globalement on peut différencier deux grandes zones sur le parcours étudié : entre P1 et P10, puis entre P10 et P14. Entre P1 et P10, la forte diminution de pCO_2 traduit une mise à l'équilibre du système. Cette zone est le siège d'une importante précipitation. Le débit est relativement faible, et l'eau assez vive (courant rapide). Entre P10 et P14, le système oscille autour de l'équilibre mais présente des zones de précipitations. Le courant est plus faible et on a plutôt une succession d'eaux calmes – seuils – cascades.

DISCUSSION

Les résultats mettent bien en évidence des zones de précipitation, de dégazage et des apports de sources. Mais nous avons pu voir qu'il est difficile de définir des zones précises. Les nombreuses composantes du système carbonaté et les relations qui les lient complexifient beaucoup l'interprétation.

Globalement les sources mises en évidence présentent des caractéristiques typiques. Mais les prélèvements effectués ne montrent pas des caractéristiques identiques entre toutes les sources.

Ces différences peuvent venir notamment de la distance entre la résurgence effective de la source et le point de prélèvement. On a vu que les réactions de précipitation et de dégazage sont rapides, et facilitées par la présence de cascades. On peut alors avoir une grande différence entre deux points de prélèvements séparés de quelques centimètres.

L'existence de circulation d'air au sein de la roche mère peut aussi jouer un rôle sur la composition de l'eau en sortie. Il aurait pu être intéressant d'effectuer de multiples prélèvements dans la source, à différents endroits (amont - aval, courant ou eau plus calme). Nous aurions pu ainsi évaluer l'évolution des composantes sur une courte distance, et avoir une idée des phénomènes qui s'y produisent.

Les zones de précipitations sont mises en évidence par des dégazages, des diminutions de la concentration en HCO_3^- , CO_3^{2-} ou Ca^{2+} . Si la diminution de $[\text{Ca}^{2+}]$ est vraiment synonyme de précipitation (les apports des sources sont globalement peu différents des concentrations du cours d'eau), les variations de HCO_3^- , CO_3^{2-} et pCO_2 nécessitent d'être replacées dans le contexte pour être interprétées au plus juste. L'équilibre qui relie ces paramètres, avec le pH, est fragile et peut changer de sens assez facilement.

Afin de mieux cerner les différents phénomènes, il aurait été encore une fois intéressant de faire plus de prélèvements, mais nous étions limité en temps. Le choix de nouveaux prélèvements à effectuer se serait fait après analyse des données, et il aurait fallu alors retourner sur le terrain, au risque de trouver des conditions différentes. Il faudrait localiser les zones à problèmes dans un premier temps, puis refaire l'intégralité des mesures, avec plus de prélèvements au niveau des sources et des zones de précipitation.

Les courbes de aCO_3^{2-} , pCO_2 et HCO_3^- théorique sont bien corrélées avec la courbe du pH. En revanche, la courbe de HCO_3^- expérimentale n'est pas corrélée avec celle du pH.

Un autre paramètre peut faire varier le pH, ou bien les phénomènes déduits ne sont pas bien cernés. Si le pH diminue à cause d'un autre paramètre, alors $a\text{CO}_3^{2-}$ diminue, $p\text{CO}_2$ diminue. Les valeurs de $a\text{CO}_3^{2-}$ et $p\text{CO}_2$ sont obtenues à partir d'équation faisant intervenir le pH. Il est donc normal que les courbes soient corrélées.

L'augmentation de $p\text{CO}_2$ observée entre P7 et P10 est due à une diminution du pH ($p\text{CO}_2$ calculée à partir du pH). Il se peut que ce soit la $p\text{CO}_2$ qui influence en partie le pH au début, mais que d'autres éléments interviennent. Si un autre élément intervient, alors la diminution de $a\text{CO}_3^{2-}$ n'est pas forcément synonyme de précipitation.

CONCLUSION

Le séjour à Roquefort-Les Cascades devait nous permettre d'étudier le système carbonaté dans une eau naturelle, sous l'influence de tous les paramètres du milieu.

A l'aide de multiples mesures de pH, nous avons déterminé une quinzaine de points de prélèvement tout au long des cascades, correspondant aux chutes d'eau, aux sources secondaires ou encore aux points de mélange de deux eaux.

Les dosages des ions mis en jeu lors de la précipitation de la calcite magnésienne, réalisés sur le site, ont conduit à la caractérisation du système carbonaté de ce cours d'eau.

Les mesures de pH, de température et les résultats des dosages ont montré les effets de mélange liés à l'apport des sources identifiées.

L'analyse d'un échantillon de calcite révèle que le solide formé est constitué majoritairement de calcium par rapport au magnésium.

Les résultats ont mis en évidence des zones de précipitation situées préférentiellement au niveau des cascades, phénomène généralement accompagné d'un fort dégazage.

Une étude approfondie sur les zones de précipitation détaillerait plus précisément la corrélation entre précipitation et dégazage.

ANNEXE