

LE CONTROLE DE LA COMPOSITION CHIMIQUE DES SOLUTIONS PAR  
LA PRECIPITATION DE MINERAUX. UTILISATION D'UN MODELE DE  
SIMULATION.

par Y. DAOU

Département des Sciences du Sol

Institut National Agronomique -Alger .-

### خلاصة :

يهدف هذا البحث الى دراسة دور ترسيب المعادن خلال  
تغيرات تركيب المحصول الكيميائي بواسطة التبخر من الناحية الحركية  
الحرارية الدينامية الحرارية .

تستند الدراسة على استخدام نموذج اصطناعي الذي يقدر  
توزيع الانواع العائية وخصائصها أو فعاليتها .

يسمح هذا التقدير بتحقيق اختبارات اشباع المحلول بالنسبة للمعارف .  
تكون مياه الري في المحيط العلوي للمنطقة الشلف الغربية في البداية  
مشبعة ازايا الكالسيت (كربونات الكالسيوم البلورية) .

والمغنيسيت (كربونات المغنسيوم المتبلورة) ومن ثم فان ترسب هذه  
المعادن يزيد من الخاصية القلويدية لهذه المياه بفعل زيادة  
التركيز بها بواسطة التبخر في التربة .

كما وان تقدير الخاصية القلوية في محلول ما انطلاقا من قابليته  
لامتصاص الصوديوم SAR يجب ان تأخذ بعين الاعتبار التبدلات الايونية في  
هذا المحلول .

### RESUME

Le rôle de la précipitation des minéraux dans l'évolution de la composition chimique de solution qui se concentre par évaporation est abordée

dans ce travail. L'approche est thermodynamique. Elle est basée sur l'utilisation d'un modèle de simulation qui calcule la distribution des espèces aqueuses et leurs activités. Ce calcul permet de réaliser les tests de saturation de la solution vis à vis de minéraux.

L'eau d'irrigation du périmètre du Haut-Chélif est, au départ saturée vis à vis de la calcite et de la magnésite. La précipitation de ces minéraux augmente le pouvoir alcalinisant d'une solution à partir de son SAR doit prendre en compte les activités des ions en solution.

## INTRODUCTION

Dans les paysages à climat chaud et sec, les solutions du sol peuvent se concentrer fortement. Au cours des phases successives de concentration, les apports des concentrations totales des éléments dans la solution du sol sont soit constants et égaux à ceux de la solution initiale, soit variables. La précipitation des minéraux serait la cause principale de la variation de ces rapports (DROUBI, 1976). Les analyses chimiques permettent de suivre la concentration totale des ions et de déceler ceux qui rentreraient dans la précipitation de minéraux (GAG et al., 1977). Les calculs thermodynamiques des équilibres minéraux-solutions mettent en évidence les minéraux susceptibles de contrôler la composition de la solution aux différents stades de concentration. (GARRELS et CHRIST, 1965 ; FRITZ, 1975 ; HELGESON et al., 1969).

Ces calculs permettent donc de vérifier les hypothèses de contrôle émises à partir des analyses chimiques. Cette approche nécessite le calcul de la distribution des espèces aqueuses en solution. A partir de ces données, le test de saturation de la solution vis à vis des minéraux peut-être réalisé. Ce calcul est réalisé par des itérations successives difficiles à mener à terme.

Le développement récent de la géochimie et de l'informatique a permis de mettre au point des modèles thermodynamiques de simulation des équilibres minéraux-solutions (HELGESON et al., 1969 ; FRITZ, 1975 ; DROUBI, 1976) et de l'appliquer à l'étude des solutions naturelles (DOSSO, 1980 ; DROUBI, 1976 ; GAC et al., 1977).

Il s'agit dans ce travail , d'appliquer un modèle thermodynamique de simulation de ces équilibres à des eaux d'irrigation et de drainage prélevées dans le périmètre irrigué du Haut-Chélif.

## 1.- PRESENTATION DU PROGRAMME DE CALCUL

### A.- Le programme de calcul

Le programme utilisé a été mis au point par FRITZ (1975) d'après les versions CDC et IBM élaborées par HELGESON et al. (1970).

Ce programme calcule la distribution des espèces aqueuses en solution et permet de tester l'état de saturation de cette solution vis à vis des minéraux susceptibles de se former. Les produits de solubilité de ces derniers et les constantes de dissociation des espèces aqueuses recensées sont groupées dans une banque de données (FRITZ, 1975).

Pour calculer les activités des différents éléments chimiques, les  $n$  équations suivantes doivent être résolues :

- $X$  équations de conservation de masse pour les  $X$  éléments.

- n - X équations de la loi d'action de masse pour la dissolution de chaque ion complexe.

Lorsque le pH et la composition chimique d'une solution sont donnés, le programme débute le calcul en considérant que tous les éléments chimiques sont présents sous forme d'ions simples. Il calcule une forme ionique provisoire, et des coefficients d'activité initiaux pour tous les ions par la loi de DERBY KUCKEL. Ce premier calcul est réalisé par itération jusqu'à convergence des valeurs successives de la molalité des espèces aqueuses. Il conduit à une seconde valeur de la force ionique qui permet de reprendre le cycle de calcul précédent. Cette deuxième boucle d'itération se poursuit jusqu'à convergence de la force ionique. Ce procédé par double itération est nécessaire car la distribution des espèces aqueuses se calcule à partir des activités, que les activités ne peuvent être calculées que lorsqu'on connaît la force ionique qui ne peut être calculée que si une distribution des ions simples et des formes complexes est connue. Il calcule la fugacité de  $\text{CO}_2$  équivalent si elle n'est pas donnée au départ, les produits ioniques et le degré de saturation de la solution vis à vis du minéral considéré.

## B.- Le calcul de la distribution des espèces aqueuses :

### 1. Les ions simples et les espèces complexes :

Les analyses chimiques classiques (absorption atomique, colorimétrie, titrimétrie, etc...) donnent les concentrations totales des ions en solution. Or ces éléments sont présents à la fois sous forme d'ions simples et d'ions complexes (FRITZ, 1975). Ainsi pour l'élément calcium, par exemple, on a :

$$(\text{Ca}^{++}) \text{ total} = \frac{(\text{Ca}^{++})}{\text{ion libre}} + \frac{(\text{CaHCO}_3^+) + (\text{CaOH}^+) + (\text{CaCO}_3^0) + \dots}{\text{espèces complexes.}}$$

( ) : les parenthèses désignent des molalités (moles/Kg  $\text{H}_2\text{O}$ ).

Il s'agit, ici, d'une équation de conservation de masse. L'analyse des relations entre minéraux et solutions met en jeu l'activité des ions et non leur concentration totale (GARRELS et CHRIST, 1965).

## 2. La notion d'activité :

L'activité correspond à la concentration efficace ou thermodynamique. Dans le cas de solution idéale, l'activité est égale à la concentration totale de l'ion.

Pour une espèce considérée  $i$ , on a, d'après GARRELS et CHRIST (1965) :

$$A_i = \gamma_i m_i$$

avec

$A_i$  : activité de l'espèce  $i$

$\gamma_i$  : coefficient d'activité de l'ion  $i$

$m_i$  : molalité de l'ion  $i$  (mole /Kg  $H_2O$ ).

Le coefficient d'activité est estimé pour chaque espèce. Pour les ions simples et complexes, le coefficient d'activité est calculé à partir de l'équation de DERBY-HUCKEL. Une des formulations de cette équation, étendue aux solutions concentrées, est la suivante :

$$\log \gamma_i = \frac{AZ_i^2 \sqrt{I} - C_i I}{1 + a_i^0 B \sqrt{I}}$$

avec :

$\gamma_i$  : coefficient d'activité de l'ion  $i$

$Z_i$  : charge de l'ion  $i$

$A, B$  : constantes dépendant de la température, de la pression et de la nature de solvant.

$a_i^0, C_i$  : paramètres caractéristiques de l'ion  $i$

$I$  : force ionique de la solution ( $I = 1/2 \sum m_i Z_i^2$ ;  $Z_i$  étant la charge et  $m_i$  la molalité).

Pour les espèces neutres, on admet que les coefficients d'activité sont identiques à ceux du  $CO_2$  dans une solution de NaCl (GARRELS et CHRIST, 1965 ; HELGESON et al., 1970 ; FRITZ, 1975). Pour l'eau et les espèces solides, les

coefficients d'activité sont considérés , dans ces calculs, égaux à l'unité. Un exemple de résultats fournis par le modèle est présenté au tableau I.

### 3. Calcul de l'état de saturation d'une solution

La précipitation d'un minéral se produit lorsque la solution est saturée vis à vis de ce minéral. Soit un minéral constitué des éléments A et B.



A l'équilibre , le produit de solubilité est égal à la constante thermodynamique d'équilibre :

$$\frac{(A)^\alpha (B)^\beta}{(A'^\alpha B'^\beta)} = Kps$$

Le produit ionique est calculé pour n'importe quelle étape d'évolution du système :

$$Q = \frac{(A)^\alpha (B)^\beta}{(A'^\alpha B'^\beta)}$$

Dans ces deux formules, les parenthèses désignent les activités. La comparaison des valeurs de Kps et Q permet de déterminer l'état de saturation de la solution vis à vis du minéral considéré. En effet, lorsque :

- Q = Kps ; il y a saturation
- Q > Kps , il y a sursaturation
- Q < Kps , il y a sous-saturation.

### 2. Les solutions étudiées :

Elles proviennent du périmètre irrigué du Haut-Chélif.

Tableau I.- Calcul de la distribution des espèces aqueuses.  
 Cas de l'eau d'irrigation du Haut-Cheliff.  
 (C.E. : 2,60 mmhos/cm).

Espèces	Molalités $10^3$	Activités $10^3$	Coefficients d'activité.
$K^+$	0.31	0.26	0.82
$Na^+$	18.74	15.56	0.83
$Ca^{++}$	3.74	1.89	0.50
$Mg^{++}$	2.44	1.31	0.53
$H_4SO_4$	0.19	0.19	1.00
$NO_3^-$	0.22	0.18	0.82
$CO_3^{--}$	0.009	0.004	0.48
$SO_4^{--}$	4.24	1.99	0.47
$Cl^-$	15.97	13.12	0.82
$H^+$	0.00007	7.00006	0.86
KCl	0.00003	0.00003	1.00
$KSO_4^-$	0.0043	0.0035	0.82
NaCl	0.027	0.027	1.01
$NaSO_4^-$	0.42	0.35	0.83
$CaCO_3^+$	0.013	0.013	1.00
$CaHCO_3^+$	0.23	0.20	0.84
$CaSO_4$	0.80	0.80	1.00
$MgCa_3^+$	0.014	0.014	1.00
$MgHCO_3^+$	0.071	0.059	0.83
$MgSO_4$	0.47	0.47	1.00
$HCO_3^-$	6.60	5.51	0.83
$H_2CO_3$	0.71	0.71	1.00

Les échantillons étudiés représentent une eau d'irrigation (échantillon) et 5 eaux de drainage recueillies à la base des lysimètres de la station de l'Institut de développement des cultures industrielles (échantillons 2,3,4, 5,6). Le sol contenu dans les cases lysimétriques est peu évolué d'apport alluvial et colluvial ; sa texture est argilo-limoneuse ; la fraction argileuse est représentée par des illites, des smectites, de la kaolinite et de la chlorite (DAOUD,1983) ; le profil est calcaire et non salé.

Le pH et la température des eaux sont mesurés au moment du prélèvement. Les bilans ioniques sont réalisés selon les méthodes préconisées par l'U.S. S.L. (1954).

### 3. Résultats et discussion

#### 3.1. Evolution de la composition chimique des solutions en fonction de leur concentration

En considérant que les eaux de drainage, diversement minéralisées, représentent des phases successives de concentration de l'eau d'irrigation au contact du sol, nous représentons l'évolution de la concentration des espèces libres en fonction de la conductivité électrique (Fig.1.).

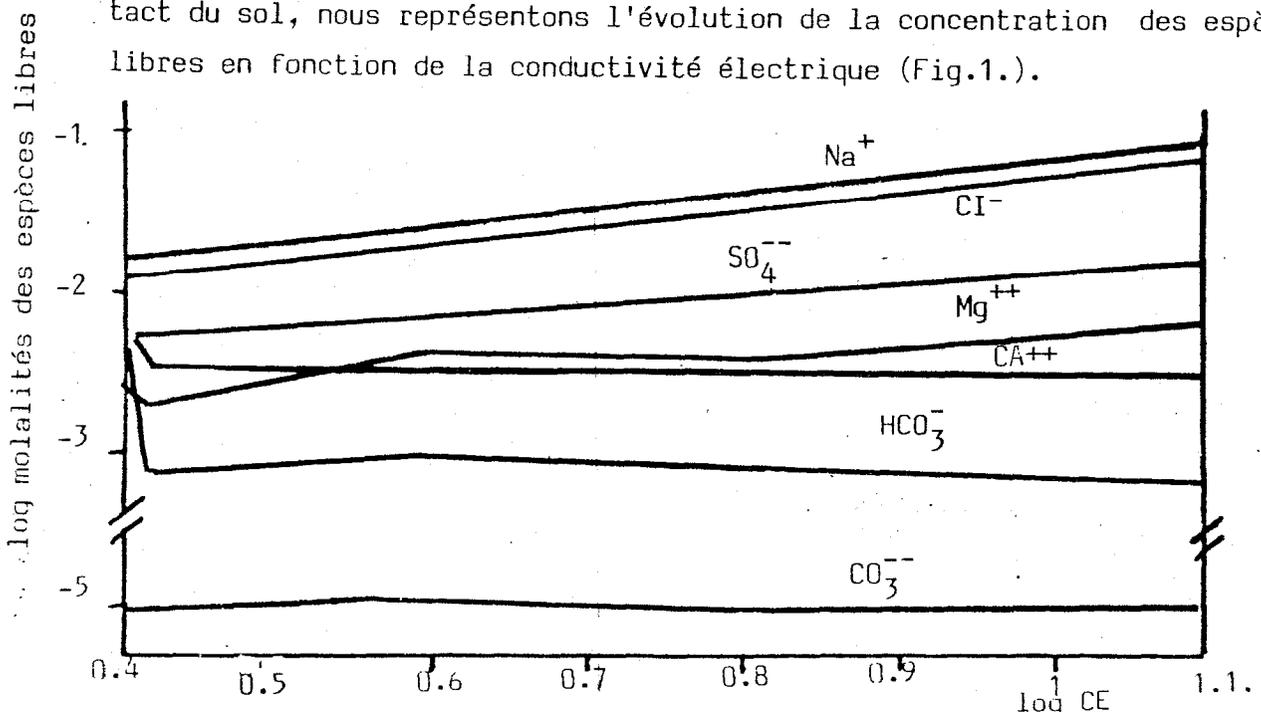


Fig.1. Evolution de la composition chimique des eaux en fonction de leur concentration.

Les résultats mettent en évidence deux (02) familles d'ions :

- Ceux dont l'évolution de la concentration est directement proportionnelle à celle de la conductivité électrique. Ce sont les ions  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Cl}^-$  et à un degré moindre le  $\text{SO}_4^{--}$ .
- Ceux dont la concentration évolue peu ou de façon moins que proportionnelle par rapport à la conductivité électrique. Ce sont les ions  $\text{Mg}^{++}$ ,  $\text{Ca}^{++}$ ,  $\text{CO}_3^{--}$ ,  $\text{HCO}_3^-$ .

Cette évolution différente du  $\text{Na}^+$  par rapport à celles du  $\text{Ca}^{++}$  et du  $\text{Mg}^{++}$  engendre une importante variation du pouvoir alcalinisant des solutions.

Pour détecter les minéraux susceptibles de précipiter et d'être donc à l'origine du comportement particulier du  $\text{Mg}^{++}$ ;  $\text{Ca}^{++}$ ,  $\text{CO}_3^{--}$ ,  $\text{HCO}_3^-$  et à un degré moindre du  $\text{SO}_4^{--}$ , nous réaliserons des tests de saturation des solutions vis à vis des minéraux renfermant dans leur composition une part importante de ces ions.

### 3.2. Les tests de saturation

Le calcul, par le modèle de simulation, fournit les activités des ions et la distribution des espèces aqueuses. Un exemple des résultats du modèle est présenté dans le tableau I. A partir des activités, le produit ionique est calculé et comparé au produit de solubilité. Les résultats sont présentés sous forme de diagramme d'équilibre.

#### 3.2.1. Etat de saturation vis à vis de la calcite.

L'équilibre d'une solution avec la calcite est fonction, pour une température et une pression données, de la pression partielle de  $\text{CO}_2$  et du pH :



En considérant les activités de la phase solide et d' $H_2O$  égales à l'unité, la loi d'action de masse permet d'écrire, à l'équilibre :

$$\frac{(Ca^{++})}{(H^+)^2} + P^{CO_2} = K$$

soit

$$\log \left( \frac{Ca^{++}}{(H^+)^2} \right) + \log P^{CO_2} = \log K = 9,76 \text{ (HELGESON et$$

a., 1969).

Le report des points représentatifs des eaux sur un diagramme.

$\log \left( \frac{Ca^{++}}{(H^+)^2} \right) = \log P^{CO_2}$  (Fig.2) montre que ces eaux sont sursaturées vis à vis de cette calcite.

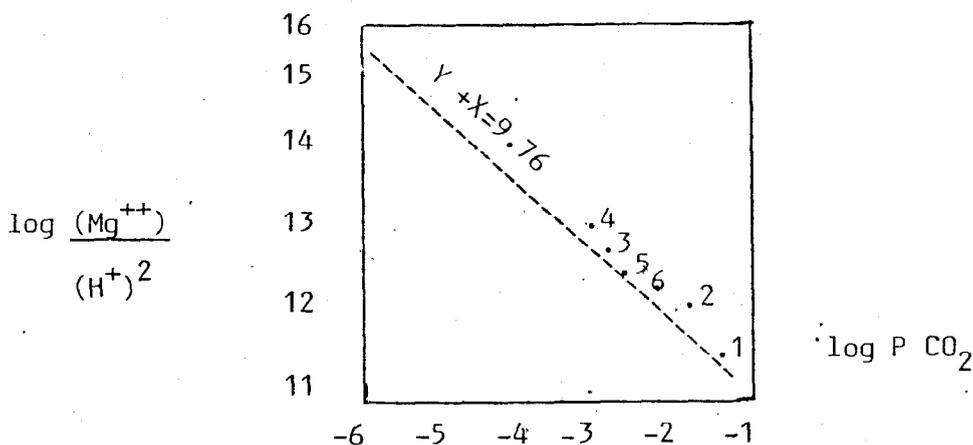
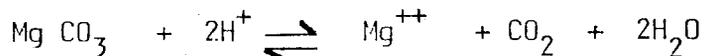


Fig.2. Diagramme d'équilibre de la calcite et points représentatifs des eaux.

Les points sont proches de la droite d'équilibre et relativement alignés. Cet état de sursaturation, déjà observé par certains auteurs, n'est pas encore bien expliqué (DAOUD, 1983 ; DOSSO, 1980 ; GRAS, 1974 ; SUAREZ, 1977).

### 3.2.2. Etat de saturation vis à vis de la magnésite

L'équation d'équilibre de la magnésite avec une solution s'écrit :



et  $\log \frac{(\text{Mg}^{++})}{(\text{H}^+)^2} + \log \text{PCO}_2 = \log K = 10.09$  (ROBIE et WALDBAUM, 1968).

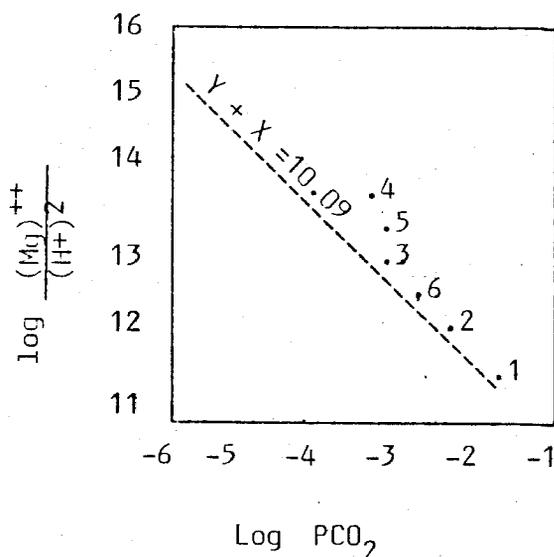
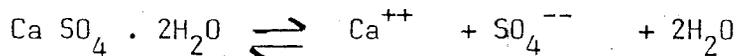


Fig . 3. Diagramme d'équilibre de la magnésite et points représentatifs des eaux.

La position des points sur le diagramme d'équilibre (Fig.3) montre que les eaux sont saturées vis à vis de cette magnésite.

### 3.2.3. Etat de saturation vis à vis du gypse

L'équilibre gypse - solution se traduit par une équation :



et  $\log (\text{Ca}^{++}) + \log (\text{SO}_4^{--}) = \log K = - 4,85$  (ROBIE et WALDBAUM, 1968).

La position des points par rapport à la droite d'équilibre montre que ces eaux sont sous-saturées vis à vis de ce minéral (Fig.4.).

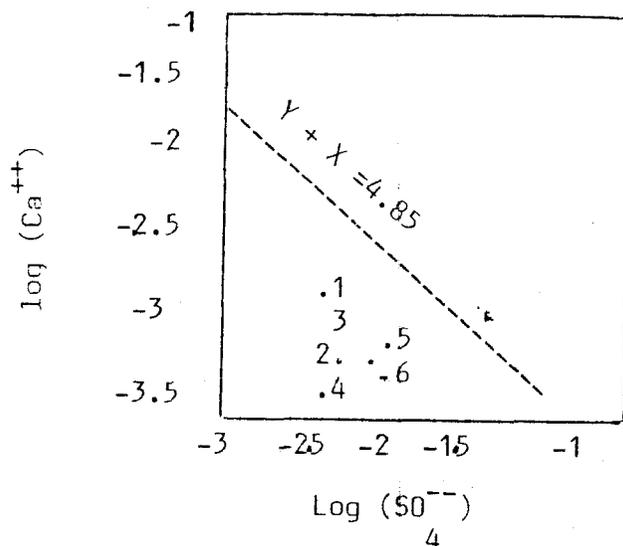


Fig.4. Diagramme d'équilibre du gypse et points représentatifs des eaux

En résumé, il s'avère que ces eaux sont sursaturées vis à vis de la calcite et de la magnésite. Ces deux minéraux consomment du calcium et du magnésium lors de leur précipitation.

### 3. Evaluation du SAR des eaux

L'un des paramètres de l'évaluation de la qualité de l'eau d'irrigation est représenté par le SAR. Il permet d'évaluer les risques d'alcalinisation entraînés par l'utilisation de l'eau en irrigation.

La formule de calcul du SAR est la suivante :

$$\text{SAR} = \frac{(\text{Na})^+}{\frac{(\text{Ca}^{++} + \text{Mg}^{++})}{2}}^{1/2}$$

$\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{++}$ ,  $\text{Mg}^{++}$  en meq/l.

Généralement, ce calcul utilise les résultats d'analyse classique (spectrophotométrie d'émission et d'absorption atomique, titrimétrie à l'EDTA) qui donne les molalités totales des éléments. Or c'est l'activité de l'ion qui détermine son comportement vis à vis du complexe adsorbant. A l'exception des solutions idéales, l'activité de ces ions diffère de la molalité et ces différences varient d'un ion à l'autre (GARRELS et CHRIST, 1965). Pour une même solution, le coefficient d'activité des  $\text{Na}^+$  est supérieur à ceux du  $\text{Ca}^{++}$  et  $\text{Mg}^{++}$ .

Déoulant de ces considérations, il s'avère donc que pour évaluer le risque d'alcalinisation par une eau, le SAR doit être calculé à partir des activités des ions en solution.

Tableau II-Valeurs du  $\text{SAR}_a$  et du  $\text{SAR}_m$ , pour quelques eaux diversement minéralisées.

CE mm /cm	2,60	2,70	5,36	12,02
SAR activité	7,62	7,72	14,05	25,08
SAR molalité	6,06	6,12	10,74	18,74
SAR	1,56	1,60	3,31	6,34

Ce calcul montre que l'évaluation du SAR à partir des molalités ( $\text{SAR}_m$ ) conduit à une sous-estimation du risque d'alcalinisation. La différence par rapport au SAR calculé à partir des activités ( $\text{SAR}_a$ ) augmente avec la force ionique.

## CONCLUSION

Les eaux étudiées ont toutes atteint le stade de saturation vis à vis de la calcite et de la magnésite. La précipitation de ces minéraux retire de la solution du sol du calcium et du magnésium. Ces eaux sont sous-saturées vis à vis du gypse, elles sont donc sous-saturées vis à vis des sels de sodium qui sont plus solubles que le gypse. L'une des conséquences de ces états de saturation est traduite par l'augmentation du pouvoir alcalinisant de l'eau d'irrigation lorsqu'elle se concentre dans la solution du sol. L'utilisation des activités des ions en solution permet de mieux évaluer le pouvoir alcalinisant d'une solution.

L'état de sursaturation des solutions vis à vis de minéraux, calcite et magnésite, reste encore insuffisamment expliqué.

## BIBLIOGRAPHIE

- DAOUD Y., (1983)- Contribution à l'étude de la dynamique des sels dans un sol irrigué du périmètre du Haut-Chélif (Algérie ).  
Thèse Doct. ing.E.N.S.A. - Université de Rennes, 194 p.
- 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.Univer. Paul SABATIER -Toulouse . 181 p.
- DROUBI A. (1976)- Géochimie des sels et des solutions concentrées par évaporation. Modèle thermodynamique de simulation. Application. Application aux sols salés du Tchad.  
Thèse Doct. ing. Univers. Louis PASTEUR de Strasbourg .  
177 p.

- FRITZ B. (1975) - Etude thermodynamique et simulation des réactions entre minéraux et solutions. Application à la géochimie des altérations et des eaux continentales. Thèse Doct. ing. Univers. Louis PASTEUR de Strasbourg. 152 p.
- GAC J.Y., DROUBI A., FRITZ B., TARDY Y. (1977) - Geochemical behaviour of silica and magnesium during the evaporation of waters in Chad. Chem. Geol., 19, p. 215-228.
- GARRELS R.M. et CHRIST C.L. (1965) - Solutions, minerals and equilibria. Harper et Row, Ed., New York, 450 p.
- GRAS F. (1974) - Application d'une méthode expérimentale à la détermination du pH et de la solubilité du carbonate de calcium dans les sols calcaires. Sciences du sol, n°1, p. 33-48.
- HELGESON H.C., GARRELS R.M. et MACKENZIE F.T. (1969) - Evaluation of irreversible reactions in geochemical processes involving aqueous solutions. II Applications. Geochim. Cosmochim. Acta, 33 p. 455-481.
- HELGESON H.C., BROWN T.H., NIGRINI A. et JONES T.A. (1970) - Calculation of mass transfer in geochemical processes involving aqueous solutions. Geochim. Cosmochim. Acta, 34, p. 569-592.
- ROBIE R.A. et WALDBAUM D.R. (1968) - Thermodynamic properties of minerals and related substances at 298, 15° K (25°C) and one atmosphere (1.013 bars) pressure and at higher temperatures. U.S. Geol. Surv. Bull., 1259, p. 256.
- SUAREZ D.L. (1977) - Non activity products of  $\text{CaCO}_3$  in water below root zone. Soil Sc. Soc. Am. J., Vol., 41 n°2
- U.S. SALINITY LABORATORY (1954) - Diagnosis and improvement of saline and alkali soils. U.S. Dept. Agric. Hand book, 50, Washington, VII 160 p