



Département des Sciences de la Terre

Licence en Sciences et Techniques

Eau & Environnement

Mémoire de Projet de fin d'études

Modélisation Hydrochimique par le programme PHREEQC

Réalisé par : IRATWIBUTSE JEAN PIERRE & ITERITEKA VAILLANT PATRICK

Soutenu le : 23 Juin 2022

Devant la commission d'examen composée de :

- Pr Abdelfattah BENKADDOUR : Encadrant
- Pr Farid EL WAHIDI : Examinateur



2021-2022

Dédicaces et Remerciements

Au grand Dieu le Tout Puissant

Pour le don et la préservation de la vie, pour le maintien en santé, la détermination, l'endurance et l'intelligence qui ont permis la réussite dans nos études.

A nos familles

Pour leur appui, leur encouragement, leur soutien tout au long de nos parcours, Que ce travail soit l'accomplissement de vos vœux tant allégués, et le fruit de votre soutien infaillible, Merci d'être toujours là pour nous.

Que Dieu vous accorde la santé et une longévité pour que vous puissiez partager la joie de notre réussite.

A notre encadrant

La présentation de ce modeste travail nous offre l'occasion d'exprimer notre profonde gratitude au professeur Abdelfattah BENKADDOUR. Il a bien voulu diriger ce travail pendant toute sa durée de l'expérimentation et la mise en forme du document final. Ses nombreux conseils ne nous ont jamais fait défaut. Nous sommes heureux de lui exprimer ici notre respectueuse reconnaissance.

Aux membres du jury

Merci pour votre contribution en participant à l'amélioration de notre travail.

A nos professeurs

Nous tenons à remercier tout le corps professoral de l'université Cadi Ayyad et plus particulièrement se trouvant dans la formation eau et environnement, pour la formation reçue.

A nos amis collègues

Pour avoir facilité notre apprentissage en partageant telle ou telle autre information, pour vos conseils et vos encouragements, nous vous remercions.

Liste des abréviations.

CHESS	: Chemical Equilibrium of Species and Surfaces
CITD	: Carbone Inorganique Total Dissous
CO ₂	: Dioxyde de carbone
IS _{si}	: Indice de Saturation <i>vis-à-vis</i> de la silice
IS _c	: Indice de Saturation <i>vis-à-vis</i> de la calcite
IS _d	: Indice de Saturation <i>vis-à-vis</i> de la dolomite
IS _g	: Indice de Saturation <i>vis-à-vis</i> du gypse
MARTHE	: Modélisation d'Aquifères avec un maillage Rectangulaire, Transport et Hydrodynamique
P _{CO₂}	: Pression partielle en CO ₂
pe	: Potentiel d'électron
pH	: Potentiel d'hydrogène
PHREEQC	: pH-Redox-Equilibrium
TDS	: Total des Solides Dissous
δ _c	: Variation de la masse de la calcite
δ _d	: Variation de la masse de la dolomite
mg l ⁻¹	: Milligrammes par litre
Mm	: Millimoles
RAS	: Rapport d'Adsorption du Sodium

Sommaire

I. INTRODUCTION	2
II. PRESENTATION DE PHREEQC	4
1) Capacités de PHREEQC	4
2) Limites de PHREEQC	9
a) Modèle aqueux	9
b) Echanges d'ions.....	9
c) Complexation de surface	10
d) Solutions solides	10
e) Modélisation des transports	10
f) Modélisation inverse.....	11
3) Obtenir le logiciel et le guide d'utilisateur	11
III. MODELISATION DE LA CHIMIE DES PRECIPITATIONS	12
1) Evolution de l'eau de pluie en fonction de la pression partielle de CO₂	12
2) Evolution de la chimie de l'eau de pluie en fonction de la température	19
3) Impact sur l'environnement et recommandations	22
IV. MODELISATION DES INTERACTIONS EAU/ROCHE	24
1) Evolution de la chimie des eaux dans des carbonates	24
2) Evolution de la chimie de l'eau dans d'autres séquences sédimentaires	32
V. CONCLUSION	44
Références bibliographiques	46
Références webographiques	46
Liste des figures.....	47
Liste des tableaux	47

I. INTRODUCTION

L'importance de l'eau est sans équivoque. C'est l'élément essentiel qui soutient la vie tant au niveau humain qu'environnemental. Notre corps est majoritairement composé d'eau. L'organisme en a besoin comme c'est le cas pour tous les êtres vivants. Pourquoi l'eau nous est-elle essentielle à nous autres humains ? C'est la boisson sans laquelle l'homme disparaîtrait car indispensable aux cellules, à la formation et transport des éléments figurés du sang, sans oublier qu'elle est au centre de la vie végétale, base de la chaîne alimentaire. Ainsi, son étude est capitale pour des raisons sanitaires. Il importe également de comprendre son évolution depuis son arrivée à la surface jusqu'à son repos dans les réservoirs souterrains et parfois son affleurement par des sources ou l'alimentation des cours d'eau.

La chimie de l'eau varie. L'eau qu'on recueille des pluies n'a pas la même composition chimique que l'eau qui ressort des sources ou que l'on rencontre lors des forages. Tout au long de son cycle, l'eau est soumise à des processus successifs qui modifient sa composition chimique et affecte ainsi sa qualité. Les processus hydrogéochimiques sont généralement contrôlés ou influencés par différents facteurs tels que la dissolution de certains minéraux présents dans les roches et dans les sols, l'infiltration et l'écoulement de l'eau dans l'aquifère, les interactions entre les minéraux dissous et avec la matière organique, et la salinisation des eaux lorsque l'eau souterraine est en contact prolongé avec des argiles d'origine marine. Plus le temps de résidence de l'eau dans un aquifère est long et plus elle atteint des couches profondes, plus elle sera chargée en minéraux dissous. Selon les processus auxquels elle est soumise, l'eau souterraine acquiert ainsi une signature géochimique particulière en fonction du milieu où elle se trouve et de ceux qu'elle a traversés le long de son parcours. Ces signatures permettent de retracer l'origine des eaux souterraines, l'histoire de leurs interactions et leur âge.

Est-il ainsi possible de prévoir la qualité chimique de l'eau en fonction d'un certain nombre de paramètres proches ou reflétant la réalité. Il s'agit, explicitement, d'une modélisation hydrochimique. Mais alors, qu'est-ce que la modélisation ? Le dictionnaire Larousse définit la modélisation comme l'établissement de modèles, notamment des modèles utilisés en automatique, en informatique, en recherche opérationnelle et en économie. La modélisation est donc la représentation d'un système par un autre, plus facile à appréhender. Il peut s'agir d'un système mathématique ou physique. Le modèle sera alors numérique ou analogique. La modélisation numérique consiste à construire un ensemble de fonctions mathématiques décrivant le phénomène. En modifiant les variables de départ, on peut ainsi prédire les

modifications du système physique, tel est le cas en hydrogéochimie. La modélisation analogique consiste à construire un système physique qui reproduit plus ou moins un phénomène que l'on souhaite étudier. L'observation du comportement du modèle permet de tirer des enseignements sur le phénomène d'intérêt. Appliquée à l'hydrochimie, le modèle numérique va permettre d'effectuer une grande variété de calculs géochimiques aqueux.

La modélisation hydrochimique se fait par un certain nombre de programmes informatiques. Ces derniers ne cessent d'évoluer pour une meilleure compréhension de l'évolution chimique de l'eau ainsi que pour des simulations de phénomènes plus complexes. Ils diffèrent par leur puissance d'action et de précision. On peut citer :

- CHESS
- WATEQ4F
- PHREEQC
- DIAGRAMMES
- AQUACHEM
- MARTHE
- ...

Nous avons choisi d'utiliser le programme PHREEQC dans notre étude. L'avons-nous jugé par sa capacité à simuler beaucoup plus de phénomènes par rapport aux autres bien que laborieux à manipuler et qu'il est libre de droits.

Ce travail consiste en l'étude prévisionnelle de la variation que subit la composition chimique de l'eau. En premier lieu, nous allons simuler la variation de la chimie de l'eau de pluie en fonction de la teneur en dioxyde de carbone (CO₂). Par la suite, nous en déduirons son évolution dans le temps et son impact sur l'environnement. En deuxième lieu, nous étudierons la chimie de l'eau souterraine compte tenu des différentes formations géologiques traversées lors de son infiltration.

II. PRESENTATION DE PHREEQC

PHREEQC est un programme informatique écrit en langage de programmation C. Il est conçu pour effectuer une grande variété de calculs géochimiques aqueux et permet de simuler des réactions chimiques et des processus de transport dans des eaux naturelles ou polluées, dans des expériences en laboratoire ou dans des processus industriels. Le programme est basé sur la chimie à l'équilibre des solutions aqueuses interagissant avec les minéraux, les gaz, les solutions solides, les échangeurs et les surfaces de sorption, ce qui explique l'acronyme original – PHREEQC : pH-REdox-EQuilibrium-Calculations (en anglais).

Il met en œuvre plusieurs types de modèles aqueux : deux modèles aqueux d'association d'ions (le modèle Lawrence Livermore National Laboratory et WATEQ4F), un modèle aqueux d'interaction ionique spécifique de Pitzer et le modèle aqueux SIT (Specific ion Interaction Theory).

En utilisant l'un de ces modèles aqueux, PHREEQC a des capacités pour (1) les calculs de spéciation et d'indice de saturation ; (2) calculs de réaction par lots et de transport unidimensionnel (1D) avec des réactions réversibles et irréversibles, qui comprennent des équilibres aqueux, minéraux, gazeux, en solution solide, de complexation de surface et d'échange d'ions, et des transferts molaires spécifiés de réactifs, réactions cinétiquement contrôlées, mélange de solutions et changements de pression et de température; et (3) la modélisation inverse, qui trouve des ensembles de transferts de moles de minéraux et de gaz qui tiennent compte des différences de composition entre les eaux dans des limites d'incertitude de composition spécifiées. Des bases de données chimiques extensibles permettent d'appliquer les capacités de réaction, de transport et de modélisation inverse à presque toutes les réactions chimiques reconnues pour influencer la qualité des eaux de pluie, des eaux du sol, des eaux souterraines et des eaux de surface.

PHREEQC est dérivé du programme Fortran PHREEQE, mais il a été complètement réécrit en C (actuellement en version 3 écrit en langages C et C++ permettant l'ajout de nombreuses nouvelles fonctionnalités).

1) Capacités de PHREEQC

PHREEQC peut être utilisé comme programme de spéciation pour calculer les indices de saturation, la distribution des espèces aqueuses, ainsi que la densité et la conductance

spécifique d'une composition de solution spécifiée. Pour calculer les activités des solutés, PHREEQC utilise des équations d'association d'ions, de Pitzer ou SIT (Specific Ion Interaction Theory) pour tenir compte de la non-idéalité des solutions aqueuses. Les données analytiques pour les bilans molaires peuvent être définies pour n'importe quel état de valence ou combinaison d'états de valence pour un élément. La distribution des éléments redox entre leurs états de valence peut être basée sur un pe spécifié ou sur tout couple redox pour lequel des données sont disponibles. PHREEQC permet d'ajuster la concentration d'un élément pour obtenir un équilibre (ou un indice de saturation ou une pression partielle de gaz spécifié) avec une phase spécifiée, ou pour obtenir un équilibre de charge. Les compositions de solution peuvent être spécifiées avec une variété d'unités de concentration.

Dans les calculs de réaction discontinue, PHREEQC est orienté vers l'équilibre du système plutôt que simplement vers l'équilibre aqueux. Pour un calcul d'équilibre, toutes les moles de chaque élément du système sont réparties entre la phase aqueuse, les phases pures, les solutions solides, la phase gazeuse, les sites d'échange et les sites de surface pour atteindre l'équilibre du système. Les réactions hors équilibre peuvent également être modélisées, y compris le mélange en phase aqueuse, les changements spécifiés par l'utilisateur dans les totaux élémentaires du système et tout type de réaction cinétiquement contrôlée. Les bilans molaires sur l'hydrogène et l'oxygène permettent le calcul de pe et de la masse d'eau dans la phase aqueuse, ce qui permet de modéliser correctement les réactions productrices ou consommatrices d'eau. Les effets de la température peuvent être modélisés avec l'enthalpie de réaction (équation de Van't Hoff) ou avec un polynôme pour la constante d'équilibre. Les effets de pression peuvent être simulés en entrant des volumes molaires de solides et des paramètres pour définir le volume spécifique d'espèces aqueuses en fonction de la température, de la pression et de la force ionique avec une équation de type Redlich. La solubilité des gaz dans les mélanges gazeux à (très) hautes pressions peuvent être calculée avec l'équation d'état de Peng-Robinson. Les paramètres de calcul du volume spécifique des espèces aqueuses, les paramètres de Peng-Robinson pour les gaz et les volumes molaires des minéraux ont été ajoutés aux bases de données phreeqc.dat, Amm.dat et pitzer.dat.

La sorption et la désorption peuvent être modélisées comme des réactions de complexation de surface ou comme des réactions d'échange d'ions (de charge neutre). PHREEQC a deux modèles pour la complexation de surface. Un modèle de complexation de surface est basé sur la base de données de Dzombak et Morel (1990) pour la complexation des ions de métaux lourds sur l'oxyde ferrique hydraté (Hfo, ou communément appelé ferrihydrite).

La ferrihydrite, comme beaucoup d'autres oxo-hydroxydes, lie les métaux et les protons sur des sites forts et faibles et développe une charge en fonction des ions sorbés. Le modèle utilise l'équation de Gouy-Chapman pour relier la charge de surface et le potentiel. L'autre modèle de complexation de surface est CD-MUSIC (Charge Distribution MULTISite Complexation), qui permet également plusieurs sites de liaison pour chaque surface. De plus, la charge, le potentiel et même les espèces sorbées peuvent être répartis sur la couche de Stern et la couche de Helmholtz dans ce modèle. Le modèle CD-MUSIC a plus d'options pour s'adapter aux données expérimentales et a été développé pour la sorption sur la goethite. Dans les deux modèles, la charge de surface peut être neutralisée par une double couche électrique (EDL) sur la surface. La composition de l'EDL peut être calculée par intégration explicite de l'équation de Poisson-Boltzmann, ou par moyennage pour un volume de Donnan. Les constantes de complexation de surface pour deux des bases de données distribuées avec le programme (phreeqc.dat et wateq4f.dat) sont tirées de Dzombak et Morel (1990) ; les constantes de complexation de surface pour les autres bases de données distribuées avec le programme (minTEQ.dat et minTEQ.v4.dat) sont extraites de MINTEQA2.

L'échange d'ions peut être modélisé avec la convention Gaines-Thomas (la fraction équivalente du cation échangeable est utilisée pour l'activité de l'espèce échangeuse), la convention Gapon (la fraction équivalente des sites d'échange occupés par un cation est utilisée pour l'activité de l'espèce échangeuse), ou la convention de Vanselow (la fraction molaire des cations échangeables est utilisée pour l'activité de l'espèce échangeuse). Les constantes d'équilibre du modèle Gaines-Thomas répertoriées dans Appelo et Postma (2005) sont incluses dans plusieurs bases de données distribuées avec le programme (Amm.dat, iso.dat, llnl.dat, phreeqc.dat, pitzer.dat, et wateq4f.dat).

Les réactions cinétiquement contrôlées peuvent être définies de manière générale à l'aide d'un interpréteur Basic intégré. Les expressions de taux écrites en langage Basic peuvent être incluses dans le fichier d'entrée, et le programme utilise l'interpréteur Basic pour calculer le taux de régularisation, qui peuvent dépendre de n'importe quel paramètre du modèle chimique. Plusieurs taux peuvent être intégrés simultanément en utilisant Runge-Kutta explicite ou le solveur d'équation implicite (raide) CVODE. Des formulations pour des solutions solides et liquides binaires idéales, multicomposantes et non idéales sont disponibles. Les compositions à l'équilibre de solutions solides binaires non idéales peuvent être calculées même s'il existe des lacunes de miscibilité, et la composition à l'équilibre de solutions solides et liquides idéales qui ont deux composants ou plus peut également être calculée. Il est possible de précipiter des

solutions solides à partir de conditions sursaturées sans solide préexistant et de dissoudre complètement les solutions solides. Les compositions en phase gazeuse à pression fixe (bulles de gaz à pression fixe) et en phase gazeuse à volume fixe peuvent être incluses dans les calculs.

Il est possible de définir indépendamment un nombre quelconque de compositions de solutions, de phases gazeuses ou d'assemblages en phase pure, en solution solide, d'échange ou de complexation de surface. Les réactions discontinues permettent de rassembler n'importe quelle combinaison de solution (ou de mélange de solutions), de phase gazeuse et d'assemblages, toutes les réactions irréversibles peuvent être ajoutées et l'équilibre est calculé pour le système résultant. (L'équilibre est identique à l'énergie minimale de Gibbs pour le système.) Si des réactions cinétiques sont définies, alors les réactions cinétiques sont intégrées à un algorithme de pas de temps automatique tandis que l'équilibre du système est maintenu pour les réactions d'équilibre qui sont définies.

PHREEQC fournit une méthode numériquement efficace pour simuler le mouvement des solutions à travers une colonne ou un chemin d'écoulement 1D avec ou sans les effets de la dispersion. La composition initiale des phases aqueuse, gazeuse et solide à l'intérieur de la colonne est précisée et les changements de composition dus à l'advection et à la dispersion et (ou) à la diffusion (Appelo et Postma, 2005) couplés à des réactions chimiques réversibles et irréversibles à l'intérieur de la colonne peuvent être modélisés. Pour simuler le transport colloïdal, les surfaces peuvent recevoir un coefficient de diffusion et être transportées sous forme de solutés à travers la colonne. Pour modéliser un milieu à double porosité, des zones stagnantes peuvent être incorporées dans la colonne. La diffusion à plusieurs composants, un processus où chaque soluté diffuse en fonction de son propre coefficient de diffusion, peut être incluse dans les simulations de transport par advection ou en tant que processus de diffusion autonome. Dans le processus de diffusion à plusieurs composants, la diffusion dans l'EDL et dans les intercouches de minéraux argileux peut être incluse, et les coefficients de diffusion peuvent être couplés aux changements de porosité qui peut résulter de la dissolution et de la précipitation des minéraux, fournissant ainsi un cadre pour simuler des expériences avec des argiles et roches argileuses. Une option de zone stagnante peut être utilisée pour modéliser la diffusion (multi composant) en trois dimensions en utilisant des équations aux différences finies explicites pour définir le mélange entre les cellules stagnantes. Une option simple de simulation de transport adjectif-réactif avec des réactions chimiques réversibles et irréversibles est retenue de la version 1.

La modélisation inverse tente de rendre compte des changements chimiques qui se produisent lorsque l'eau évolue le long d'un chemin d'écoulement. En supposant que deux analyses d'eau représentent les compositions d'eau de départ et d'arrivée le long d'un chemin d'écoulement, la modélisation inverse est utilisée pour calculer les moles de minéraux et de gaz qui doivent entrer ou sortir de la solution pour tenir compte des différences de composition. Des modèles inverses qui mélangent deux eaux ou plus pour former une eau finale peut également être calculée. PHREEQC permet de définir des limites d'incertitude pour toutes les données analytiques, de sorte que les modèles inverses sont contraints de satisfaire l'équilibre molaire pour chaque élément et état de valence ainsi que l'équilibre de charge pour chaque solution, tandis que les ajustements aux données analytiques sont contraints d'être dans les limites spécifiées (limites d'incertitude). Les équations d'équilibre molaire isotopique avec les limites d'incertitude associées peuvent être spécifiées, mais la modélisation inverse n'inclut pas les processus de fractionnement de Rayleigh.

L'entrée de PHREEQC est entièrement libre et basée sur le symbolisme chimique. Des équations équilibrées, écrites en symboles chimiques, sont utilisées pour définir les espèces aqueuses, les espèces d'échange, les espèces de complexation de surface, les solutions solides et les phases pures, ce qui élimine toute utilisation de numéros d'indice pour identifier des éléments ou des espèces. Le langage de programmation C permet l'allocation dynamique de la mémoire de l'ordinateur, il n'y a donc aucune limitation sur la taille des tableaux, la longueur des chaînes ou le nombre d'entités, telles que les solutions, les phases, les ensembles de phases, les échangeurs, les solutions solides ou les surfaces pouvant être définies pour le programme. L'interface utilisateur graphique PHREEQCI fournit des écrans de saisie pour toutes les fonctionnalités de la version 2 et la plupart des fonctionnalités de la version 3, y compris les graphiques. Une autre interface utilisateur graphique avec des options graphiques, PHREEQC pour Windows, a été écrite par Vincent Post. La structure au format libre des données, l'utilisation de blocs de données de mots-clés indépendants de l'ordre et la syntaxe relativement simple faciliter la génération de fichiers d'entrée avec un éditeur standard.

Une nouvelle fonctionnalité de la version 3 de PHREEQC, le mot-clé INCLUDE\$, permet d'insérer des fichiers dans des fichiers d'entrée et de base de données. Le point d'insertion peut, mais ne doit pas nécessairement correspondre à la fin des blocs de données de mot-clé. Les fichiers insérés peuvent à leur tour insérer d'autres fichiers, de sorte qu'une collection de fichiers peut être fusionnée en un seul flux pour la base de données PHREEQC et (ou) les fichiers d'entrée. La fusion est effectuée "à la volée", de sorte qu'il est possible d'écrire

un fichier avec un bloc de données SELECTED_OUTPUT qui est ensuite inclus dans la même exécution.

Des capacités de création de graphiques similaires à celles de PHREEQC pour Windows ont été ajoutées aux distributions Windows de PHREEQC version 3. La création de graphiques est possible pour Linux, mais nécessite l'installation de Wine. Le bloc de données de mots clés USER_GRAPH permet de sélectionner des données pour le traçage et la manipulation de l'apparence du graphique. Presque tous les résultats des simulations géochimiques (par exemple, les concentrations, les activités ou les indices de saturation) peuvent être récupérés à l'aide des fonctions du langage Basic et spécifiés comme données pour le traçage dans USER_GRAPH. Les résultats des simulations de transport peuvent être tracés en fonction de la distance ou du temps.

2) Limites de PHREEQC

Le PHREEQC est un programme géochimique généraliste et s'applique à de nombreux environnements hydrogéochimiques. Cependant, plusieurs limites doivent être prises en compte.

a) Modèle aqueux

Une limitation du modèle aqueux est le manque de cohérence interne des données dans les bases de données. La base de données pitzer.dat définit le modèle aqueux le plus cohérent ; cependant, il ne comprend qu'un nombre limité d'éléments. Toutes les autres bases de données sont des recueils de logarithmes de constantes d'équilibre ($\log K$) et d'enthalpies de réaction tirées de diverses sources littéraires. Aucune tentative systématique n'a été faite pour déterminer le modèle aqueux qui a été utilisé pour développer les $\log K$ individuels ou si les modèles aqueux définis par les fichiers de base de données actuels sont cohérents avec les données expérimentales d'origine. Les fichiers de base de données fournis avec le programme doivent être considérés comme préliminaires. Une sélection rigoureuse des espèces aqueuses et des données thermodynamiques est laissée aux utilisateurs du programme.

b) Echanges d'ions

La formulation d'échange d'ions par défaut suppose que l'activité thermodynamique d'une espèce échangeuse est égale à sa fraction équivalente. Eventuellement, la fraction équivalente peut être multipliée par un coefficient d'activité de Debye-Hückel et (ou) un

coefficient de « fraction active » pour définir l'activité d'une espèce échangeuse. D'autres formulations utilisent d'autres définitions d'activité (fraction molaire au lieu de fraction équivalente, par exemple) et peuvent être incluses dans la base de données avec une réécriture appropriée des espèces ou des solutions solides. Aucune tentative n'a été faite pour inclure d'autres modèles d'échange ou des modèles plus compliqués. Dans de nombreuses études sur le terrain, la modélisation des échanges d'ions nécessite des données expérimentales sur les matériaux du site d'étude pour une application appropriée du modèle.

c) Complexation de surface

Davis et Kent (1990) ont passé en revue la modélisation de la complexation de surface et noté des problèmes théoriques avec l'utilisation de la molarité comme état standard pour les espèces sorbées. PHREEQC utilise la fraction molaire pour l'activité des espèces de surface au lieu de la molarité. Ce changement d'état standard n'a aucun effet sur les espèces de surface mono dentées mais affecte de manière significative les espèces multi dentées. D'autres incertitudes surviennent dans la détermination du nombre de sites, de la superficie, de la composition des espèces adsorbées et du $\log K_s$ approprié. Dans de nombreuses études sur le terrain, la modélisation de la complexation de surface nécessite des données expérimentales sur le matériau du site d'étude pour une application appropriée du modèle.

d) Solutions solides

PHREEQC utilise une approche Guggenheim pour déterminer les activités des composants dans des solutions solides binaires non idéales. Les solutions solides non idéales ternaires ne sont pas implémentées. Il est possible de modéliser des solutions solides à deux composants ou plus en supposant l'idéalité. Cependant, l'hypothèse d'idéalité est généralement une simplification excessive, sauf peut-être pour les isotopes du même élément.

e) Modélisation des transports

Un algorithme de différences finies explicite est inclus pour les calculs de transport advectif-dispersif 1D, et éventuellement, de diffusion dans les zones stagnantes. L'algorithme peut montrer une dispersion numérique lorsque la grille est grossière. L'ampleur de la dispersion numérique dépend également de la nature des réactions modélisées ; la dispersion numérique peut être importante dans de nombreux cas - échange linéaire, complexation de surface, diffusion dans des zones stagnantes, entre autres - mais peut être faible lorsque des réactions chimiques contrecarrent les effets de la dispersion. Il est recommandé que la modélisation soit

effectuée par étapes, en commençant par une grille grossière pour obtenir rapidement des résultats et pour étudier les réactions hydrochimique, et en terminant par une grille plus fine pour évaluer les effets de la dispersion numérique sur les espèces réactives et conservatrices.

f) Modélisation inverse

L'inclusion des incertitudes dans le processus d'identification des modèles inverses est une avancée majeure par rapport aux programmes de modélisation inverse précédents. Cependant, la méthode numérique a montré certaines incohérences dans les résultats en raison de la façon dont le solveur gère les petits nombres. L'option de modification de la tolérance utilisée par le solveur (-tol dans le bloc de données INVERSE_MODELING) est une tentative pour remédier à ce problème. Certaines versions de PHREEQC ont une option pour utiliser un solveur de précision étendu dans les calculs inverses, mais cette option ne s'est pas avérée efficace. L'incapacité de faire des calculs de fractionnement de Rayleigh pour les isotopes dans les minéraux précipitants est une limitation majeure.

3) Obtenir le logiciel et le guide d'utilisateur

Les formats PDF peuvent être obtenus sur le site Web [http:// water.usgs.gov/ software/](http://water.usgs.gov/software/). La version la plus récente (Appelo & Parkhurst, 1999) ainsi que des bibliographies supplémentaires et des fichiers d'information sont disponibles à l'adresse <http://wwwbrr.cr.usgs.gov/>

Une interface utilisateur interactive pour Windows peut être obtenue à partir du site Web <http://www.geo.vu.nl/>

Les versions Win32 et Unix de PHREEQC, peuvent être obtenues par ftp anonyme à partir de l'adresse Internet : [brrcrftp.cr.usgs.GOV](ftp://brrcrftp.cr.usgs.GOV). Pour un accès ftp, les fichiers résident dans les répertoires /geochem/ pc/ phreeqc

Le logiciel PHREEQC interactif est téléchargeable sur le site :

<https://phreeqc-interactive.software.informer.com/3.3/>

III. MODELISATION DE LA CHIMIE DES PRECIPITATIONS

Les précipitations désignent tous les météores qui tombent dans une atmosphère et il peut s'agir de solides (neige, grêle, cristal de glace,...) ou de liquides (pluie, bruine, brouillard,...) selon la composition et la température de cette dernière.

Cette partie étudie le caractère chimique de l'eau de pluie en fonction de la variation de la pression de dioxyde de carbone (CO₂) de l'air et de la température.

Une eau de pluie, ou une eau pluviale, est un liquide sous forme de gouttelettes condensées à partir de l'atmosphère, puis sous forme de vapeur d'eau, puis d'un précipité lorsqu'elle est enfin devenue assez lourde pour tomber sous l'effet de la gravité. Elle est une eau douce.

La composition chimique de l'eau diffère d'un environnement à l'autre, ce qui peut se traduire par la notion de système. Il est donc nécessaire de comprendre cette notion afin de déceler la nuance.

Un système est un ensemble d'éléments interagissant entre eux selon certains principes ou règles. Il est défini par sa frontière et son interaction avec l'extérieur. Dans notre cas, nous distinguons deux types de systèmes, définis *vis-à-vis* de l'atmosphère et en particulier le CO₂ :

- Système carboné ouvert : constitué par l'eau de pluie qui est en contact permanent avec le CO₂ atmosphérique.
- Système calco-carbonique fermé : constitué par l'eau souterraine qui n'est pas en contact avec le CO₂ atmosphérique mais celui du sous-sol, d'origine organique ainsi que les formations géologiques.

Dans le principe de sa formation, la composition chimique de l'eau de pluie est variable : elle dépend de la qualité de l'air atmosphérique traversé. De nos jours, autour des centres urbains, il faut considérer l'eau de pluie comme non potable pour un usage humain. Pour le comprendre, poursuivons notre étude.

1) Evolution de l'eau de pluie en fonction de la pression partielle de CO₂

Cette partie montre la simulation de la composition chimique d'une eau de pluie pour différentes pressions de CO₂. Les pressions utilisées sont comprises entre 10⁻⁵ et 10⁻¹ atm. Ces

valeurs sont choisies à la base des valeurs qu'on trouve dans notre environnement (Palmer and Cherry, 1984).

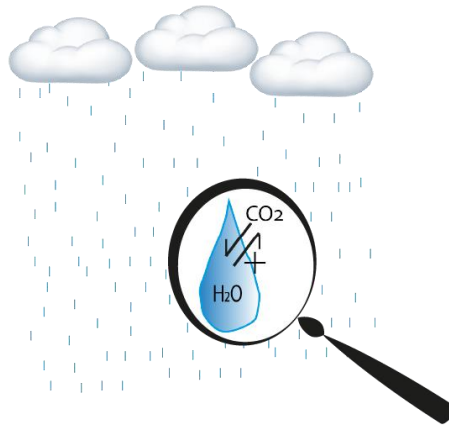


Figure 1: Goutte de pluie dans l'atmosphère.

PHREEQC demande à spécifier les caractéristiques chimiques fondamentales de la solution à utiliser (l'eau dans ce cas), à citer : le pH, la température, le p_e , et celles d'une eau pure sont données par défaut. La solution de base dans ce travail est l'eau pure et on n'a pas besoin de spécifier ses caractéristiques, à part quelques-unes à varier pour la simulation.

Toutes les simulations sont réalisées à la température de 25°C. Ceci, parce que 25°C correspond à la température moyenne de l'air atmosphérique.

En premier lieu, l'eau est mise en contact d'une atmosphère à une pression de $10^{-3.5}$ atm en CO_2 . Cette pression a été choisie car elle représente la valeur couramment rencontrée. L'équilibre chimique entre l'eau et le CO_2 est ainsi simulé. La fin de la simulation est marquée par "END" (Figure 2).

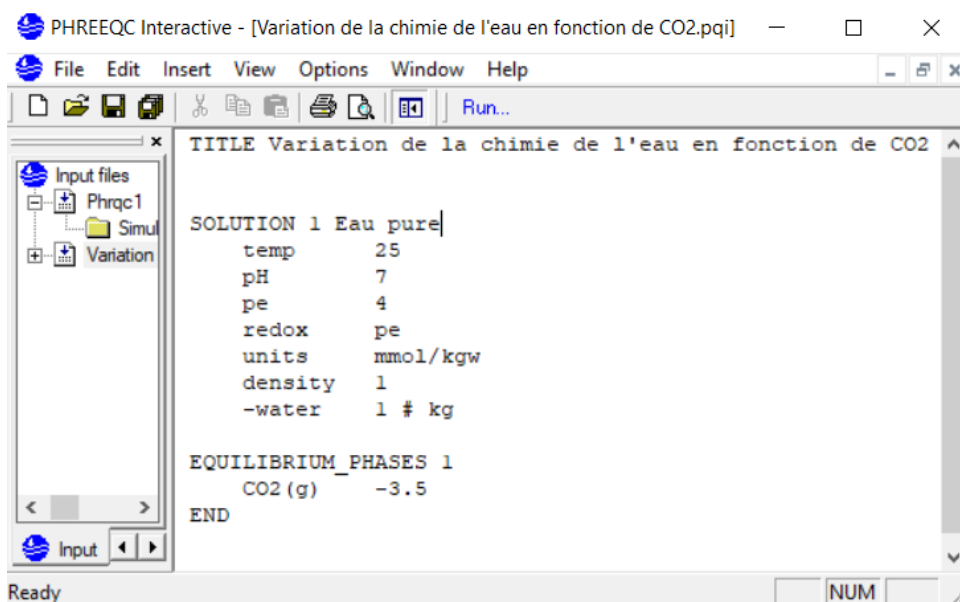


Figure 2 : Fenêtre des données d'entrée de PHREEQC pour une simulation de la chimie de l'eau de pluie à une pression en CO_2 de $10^{-3,5}$ à 25°C .

```

-----Description of solution-----
                                pH = 5.660      Charge balance
                                pe = 0.316      Adjusted to redox equilibrium
Specific Conductance (µS/cm, 25°C) = 0
                                Density (g/cm³) = 0.99704
                                Volume (L) = 1.00297
                                Activity of water = 1.000
                                Ionic strength (mol/kgw) = 2.194e-06
                                Mass of water (kg) = 1.000e+00
                                Total alkalinity (eq/kg) = 1.217e-09
                                Total CO2 (mol/kg) = 1.295e-05
                                Temperature (°C) = 25.00
                                Electrical balance (eq) = -1.217e-09
Percent error, 100*(Cat-|An|)/(Cat+|An|) = -0.03
                                Iterations = 12
                                Total H = 1.110124e+02
                                Total O = 5.550624e+01

```

Figure 3 : Extrait des données de sortie de PHREEQC pour une simulation de la chimie de l'eau de pluie à une pression en CO_2 de $10^{-3,5}$ atm à 25°C .

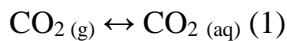
La figure 3 montre les résultats de la simulation de la chimie de l'eau météorique sous la pression partielle de CO_2 de $10^{-3,5}$ atm à 25°C . PHREEQC donne les résultats de la simulation après un certain nombre de répétition de la résolution (12 Itérations - ligne 14). Les caractéristiques de la solution de la pluie simulée sont définies en 16 lignes (1 à 16). Ces caractéristiques sont : le pH (ligne 1), le pe (ligne 2), la conductivité (ligne 3), la densité de l'eau (ligne 4), le volume (ligne 5), l'activité de l'eau (ligne 6), la force ionique (ligne 7), la masse de l'eau (ligne 8), l'alcalinité (ligne 9), le Carbone Inorganique Total Dissous (CITD) (ligne 10), la température (ligne 11), la balance électrique (ligne 12), la balance ionique (ligne

13), le nombre d'itérations (ligne 14), le nombre total des espèces hydrogène (ligne 15) et le nombre total des espèces oxygénées (ligne 16).

Les interprétations vont porter, surtout, sur le pH, la conductivité et le CITD. Ces paramètres sont choisis puisqu'ils donnent une idée claire sur l'évolution de la chimie des eaux de pluie en présence du CO₂ (Stumm & Morgan, 1981).

La simulation révèle que l'eau de pluie en contact avec du CO₂ à une pression de 10^{-3.5}atm a un pH relativement acide de 5.66, une conductivité presque nulle puisque cette eau présente une force ionique négligeable.

En présence du CO₂, l'eau devient acide. Chimiquement,
Le CO₂ se dissout dans l'eau et donne l'acide carbonique selon :



A l'équilibre, la quantité de CO₂ dissous est définie par le coefficient de dissolution du CO₂ (K_D).

$$K_D = [\text{CO}_2 (\text{aq})] / [\text{CO}_2 (\text{g})] \quad (2)$$

$$[\text{CO}_2 (\text{aq})] = K_D \cdot [\text{CO}_2 (\text{g})] \quad (3)$$

Supposant le CO₂ comme un gaz parfait, la loi de Clapeyron nous donne

$$P_{\text{CO}_2} = [\text{CO}_2 (\text{g})] \cdot RT \quad (4)$$

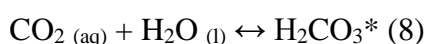
$$[\text{CO}_2 (\text{g})] = P_{\text{CO}_2} / RT \quad (5)$$

(3) dans (5) donne :

$$[\text{CO}_2 (\text{aq})] = (K_D / RT) \cdot P_{\text{CO}_2} \quad (6)$$

$$[\text{CO}_2 (\text{aq})] = K_H \cdot P_{\text{CO}_2} \quad (7) \text{ avec } K_H = K_D / RT$$

A 25°C, la concentration du CO₂ (aq) est largement plus élevée que celle de H₂CO₃. Il y a environ 600 fois de CO₂ (aq) que de H₂CO₃ (Appelo & Postma, 2005) et on simplifie en combinant les deux dans H₂CO₃* :



K_H = 10^{-1.5} et le CO₂ représente 0,03% de l'air atmosphérique (P_{CO₂} = 0,0003 atm = 3.10⁻⁴) à 25°C.

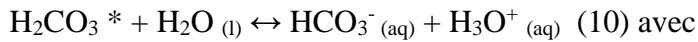
Par ailleurs,

$$K_H = [\text{H}_2\text{CO}_3^*] / P_{\text{CO}_2}$$

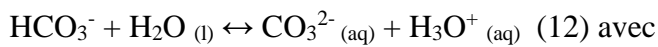
$$[\text{H}_2\text{CO}_3^*] = K_H \cdot P_{\text{CO}_2}$$

$$\log [\text{H}_2\text{CO}_3^*] = -5 \text{ (A)}$$

L'acide carbonique est un diacide qui se dissout dans l'eau selon :



$$K_1 = [\text{HCO}_3^-] [\text{H}_3\text{O}^+] / [\text{H}_2\text{CO}_3^*] = 10^{-6.3} \text{ (11)}$$



$$K_2 = [\text{CO}_3^{2-}] [\text{H}_3\text{O}^+] / [\text{HCO}_3^-] = 10^{-10.3} \text{ (13)}$$

De (11),

$$[\text{HCO}_3^-] = 10^{-6.3} \cdot 10^{-1.5} \cdot P_{\text{CO}_2} / [\text{H}_3\text{O}^+]$$

$$\log [\text{HCO}_3^-] = \text{pH} - 7.8 + \log P_{\text{CO}_2} \text{ (14)}$$

$$\log [\text{HCO}_3^-] = \text{pH} - 11.3 \text{ (B)}$$

De (13),

$$[\text{CO}_3^{2-}] = 10^{-10.3} \cdot 10^{-6.3} \cdot 10^{-1.5} \cdot P_{\text{CO}_2} / ([\text{H}_3\text{O}^+])^2$$

$$\log [\text{CO}_3^{2-}] = 2\text{pH} - 18.1 + \log P_{\text{CO}_2} \text{ (15)}$$

$$\log [\text{CO}_3^{2-}] = 2\text{pH} - 21.6 \text{ (C)}$$

Les relations (11) et (12) montrent que l'augmentation de P_{CO_2} induit une augmentation des concentrations en HCO_3^- et CO_3^{2-} . Les relations (B) et (C) montrent que le pH diminue lorsque les concentrations en HCO_3^- et CO_3^{2-} augmentent. C'est ainsi que l'eau de pluie est acide.

En deuxième étape, les simulations sont réalisées pour différentes pressions en CO_2 . Ceci, dans le but d'étudier l'effet de l'augmentation du CO_2 atmosphérique sur la composition chimique de l'eau des pluies. Les résultats des simulations réalisées sont consignés dans le tableau n°1.

Tableau 1 : Résultats des simulations d'une eau de pluie sous différentes pressions partielles de CO_2 à 25°C

Log(Pco2)	pH initial	pH final	Conductivité ($\mu\text{S/cm}$)	CITD (mol/kg)
-5	7	6,4	0	$7,2 \cdot 10^{-07}$
-4,5	7	6,2	0	$1,8 \cdot 10^{-06}$
-4	7	5,9	0	$4,6 \cdot 10^{-06}$
-3,5	7	5,7	0	$1,3 \cdot 10^{-05}$
-3	7	5,4	1	$3,8 \cdot 10^{-05}$
-2,5	7	5,2	2	$1,1 \cdot 10^{-04}$
-2	7	4,9	4	$3,5 \cdot 10^{-04}$
-1,5	7	4,7	8	$1,1 \cdot 10^{-03}$
-1	7	4,4	15	$3,4 \cdot 10^{-03}$

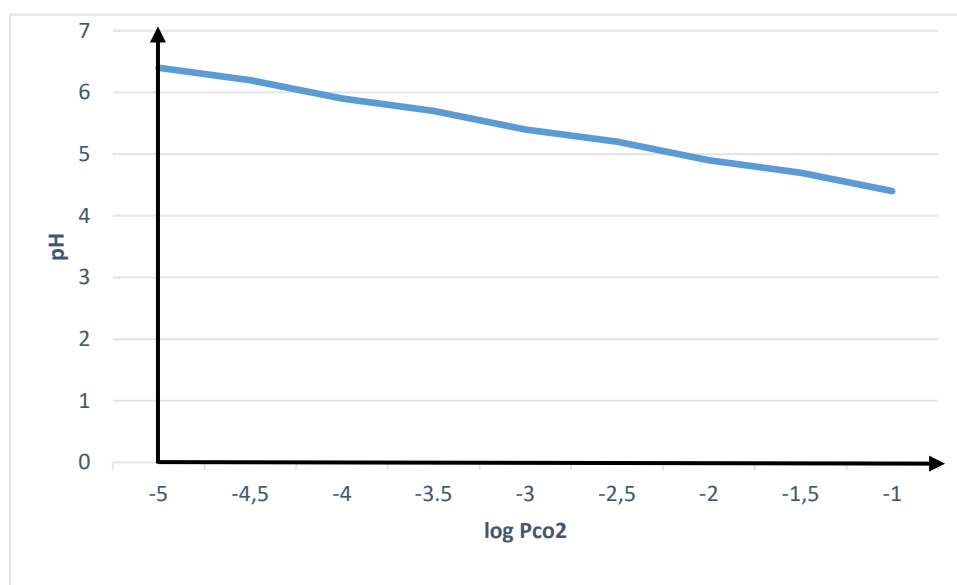


Figure 4 : Résultats des simulations du pH en fonction des pressions partielles en CO_2 utilisées.

La figure 4 et le tableau 1 montrent qu'en passant d'une pression de $10^{-3,5}$ à 10^{-3} atm, le pH passe de 5,7 à 5,4. A la pression de 10^{-1} atm, le pH est alors de 4,4. Ces résultats révèlent alors que l'augmentation du CO_2 atmosphérique entraîne une hausse de l'acidité des eaux météoriques. Or, la quantité de CO_2 atmosphérique ne cesse d'augmenter. Le site [CO2.earth](https://www.co2.earth/) (<https://www.co2.earth/>) donne l'évolution réelle du CO_2 dans le temps (Figure 5).

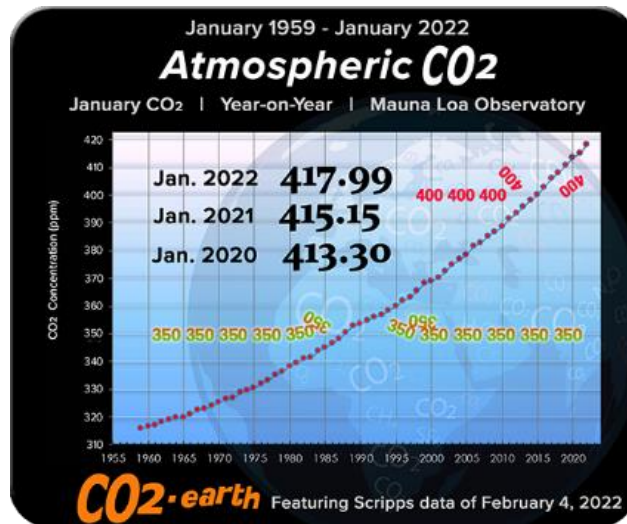


Figure 5 : Evolution du CO₂ atmosphérique de 1985-2022.

(Source : <https://www.co2.earth/>)

Les études confirment une montée incessante du CO₂. Cela est dû à la pollution d'origine surtout anthropique.

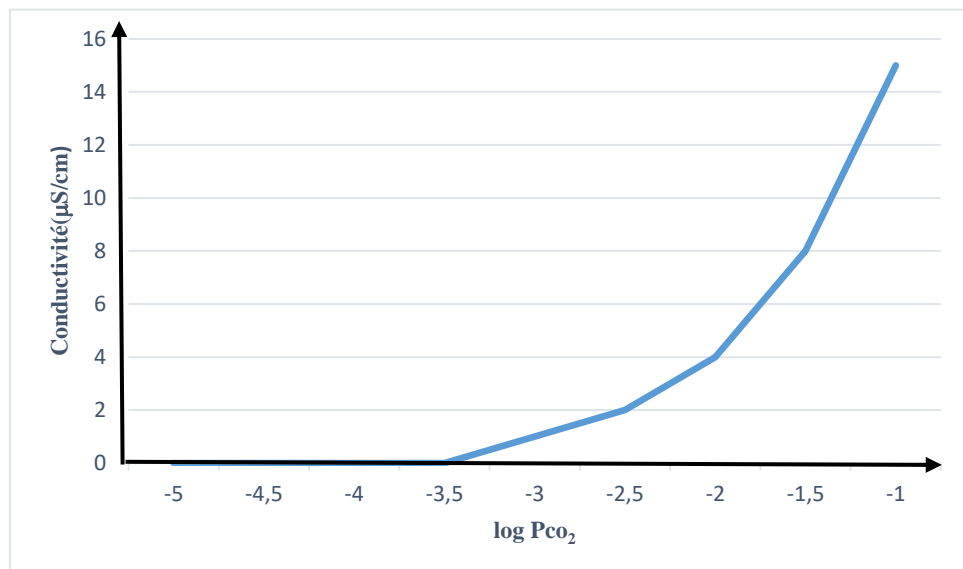


Figure 6 : Résultats des simulations de la conductivité en fonction des pressions partielles en CO₂ utilisées.

Un autre constat (Figure 6 et Tableau 1) est l'augmentation de la conductivité spécifique de l'eau avec l'augmentation de la pression de CO₂. Or, la conductivité d'une eau est liée à la concentration et à la nature des substances dissoutes (spécifiquement les ions). Jusqu' à Pco₂= 10^{-3.5}, la conductivité est presque nulle, mais elle croit à partir de Pco₂= 10⁻³. Les équations (13) et (15) nous donnent les ions présents dans notre solution d'eau météorique : HCO₃⁻, CO₃²⁻

, H_3O^+ et en moindre quantités OH^- . Les ions H_3O^+ et OH^- n'interviennent pas rigoureusement dans la conductivité. C'est, surtout, HCO_3^- et CO_3^{2-} qui contribuent à cette conductivité. Pour étudier la conductivité, (B) et (C) nous indiquent que $[\text{HCO}_3^-]$ et $[\text{CO}_3^{2-}]$ varient en fonction du pH. Si la pression en CO_2 augmente, les concentrations de $[\text{HCO}_3^-]$ et $[\text{CO}_3^{2-}]$ vont aussi augmenter.

Les résultats montrent aussi augmentation du CITD. Il s'agit de la quantité du Carbone Inorganique Total Dissous. Il est donné par : $\text{CITD} = \text{H}_2\text{CO}_3^* + \text{HCO}_3^- + \text{CO}_3^{2-}$ (D). Sa variation vient donc de la présence du CO_2 dans l'eau météorique d'où l'influence directe de P_{CO_2} (voir (A), (B), (C)).

2) Evolution de la chimie de l'eau de pluie en fonction de la température

Cette partie met en évidence l'influence de la température sur la solubilité du CO_2 atmosphérique dans l'eau. Les simulations sont réalisées avec des températures allant de 0 à 60°C, avec un écart de 5°C. Cette gamme de température est choisie du fait qu'elles reflètent la réalité : 0°C est la température de la glace, et 60°C correspond à l'extrême des eaux thermales de surface.

PHREEQC permet de réaliser une suite de simulations en une seule, dépendamment de la tâche à exécuter. Pour ce cas, il n'y a que la température qui varie d'une réaction à une autre. Cette variation de la température permet de mettre en évidence son effet sur l'évolution de la chimie de l'eau météorique. L'équilibre chimique avec l'atmosphère est simulé en introduisant du CO_2 dans une eau pure pour obtenir l'eau de pluie. Une pression constante de $10^{-3.5}$ atm en CO_2 est utilisée.

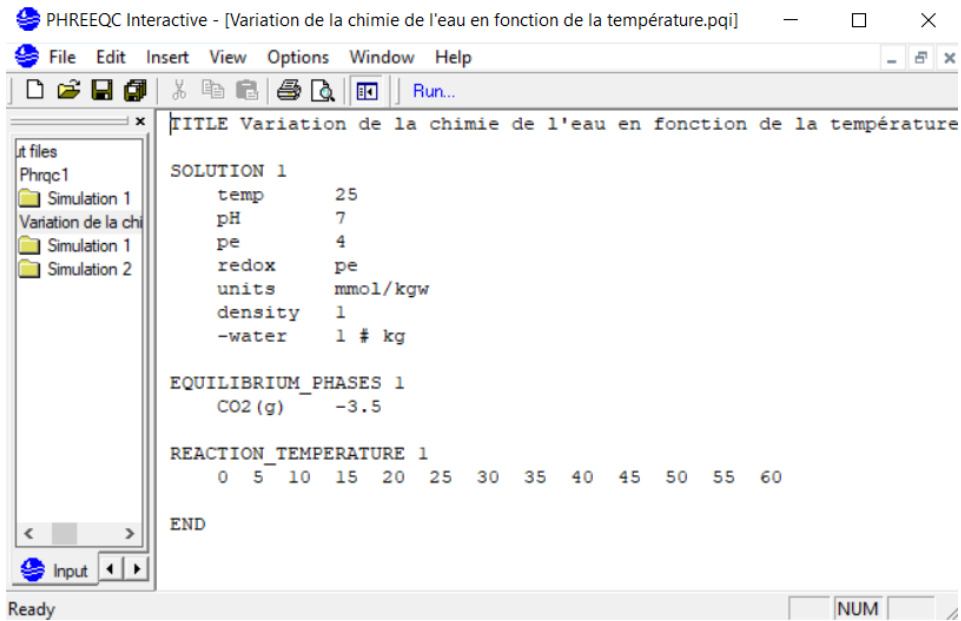


Figure 7 : Données d'entrée de PHREEQC pour la simulation de l'effet de la variation de température sous une $P_{CO_2} = 10^{-3.5}$ atm.

PHREEQC effectue un certain nombre de répétition de la résolution (12 Itérations-Ligne 14) des différentes réactions avant de donner les résultats. La figure 6 donne un exemple des résultats à 20°C.

```

-----Description of solution-----
                                pH = 5.644      Charge balance
                                pe = 0.342      Adjusted to redox equilibrium
Specific Conductance (µS/cm, 20°C) = 0
                                Density (g/cm³) = 0.99820
                                Volume (L) = 1.00180
                                Activity of water = 1.000
                                Ionic strength (mol/kgw) = 2.273e-06
                                Mass of water (kg) = 1.000e+00
                                Total alkalinity (eq/kg) = 1.217e-09
                                Total CO2 (mol/kg) = 1.466e-05
                                Temperature (°C) = 20.00
                                Electrical balance (eq) = -1.217e-09
Percent error, 100*(Cat-|An|)/(Cat+|An|) = -0.03
                                Iterations = 12
                                Total H = 1.110124e+02
                                Total O = 5.550625e+01

```

Figure 8 : Extrait des données de sortie de PHREEQC pour une simulation de l'effet de la variation de la température (20°C).

Tableau 2 : Résultats des simulations de la chimie de l'eau météorique en fonction de la variation de la température, sous une Pco2 de 10^{-3.5}.

T en °C	pH initial	pH final	CITD (mol/kg)
0	7	5,59	2,72*10 ⁻⁰⁵
5	7	5,60	2,28*10 ⁻⁰⁵
10	7	5,62	1,94*10 ⁻⁰⁵
15	7	5,63	1,68*10 ⁻⁰⁵
20	7	5,64	1,47*10 ⁻⁰⁵
25	7	5,66	1,29*10 ⁻⁰⁵
30	7	5,68	1,16*10 ⁻⁰⁵
35	7	5,69	1,04*10 ⁻⁰⁵
40	7	5,71	0,94*10 ⁻⁰⁵
45	7	5,73	0,86*10 ⁻⁰⁵
50	7	5,74	0,79*10 ⁻⁰⁵
55	7	5,76	0,73*10 ⁻⁰⁵
60	7	5,78	0,68*10 ⁻⁰⁵

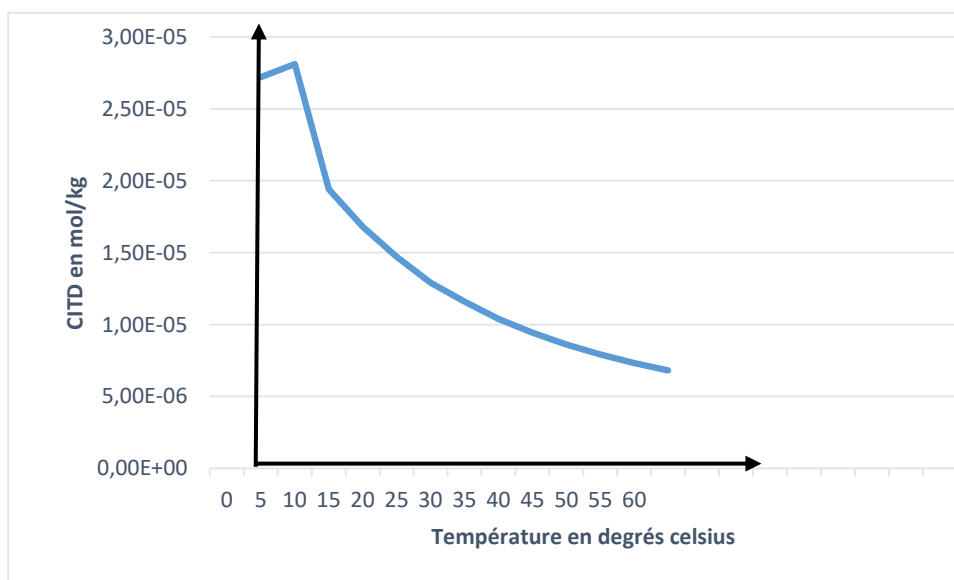


Figure 9 : Evolution du CITD en fonction des températures atmosphériques.

Le tableau 2 et la figure 9 montrent une variation inverse du CITD en fonction de la température. Le CITD passe de 1,47.10⁻⁰⁵ à 20°C à 1,29.10⁻⁰⁵ à 25°C. En effet, la température

influe sur la capacité de l'eau à retenir les gaz dissous en renforçant ou en détruisant les forces moléculaires et intermoléculaires de l'eau. Les basses températures renforcent les forces moléculaires et intermoléculaires favorisant la dissolution du CO₂ dans l'eau. Il en résulte de fortes valeurs du CITD. La solubilité d'une espèce chimique représente, à une température donnée, la quantité de matière maximale de cette espèce que l'on peut dissoudre par litre de solution. La solubilité du CO₂ varie donc inversement avec la température.

3) Impact sur l'environnement et recommandations

La première conséquence de la pollution en CO₂ est le réchauffement climatique. On peut expliquer cela par l'« effet de serre » : la chaleur qui s'élève de la surface est en partie absorbée par les gaz et la vapeur d'eau présente dans l'atmosphère. En l'absence de gaz à effet de serre (dioxyde de carbone (CO₂), méthane (CH₄) et oxyde nitreux (N₂O)), la plus grande partie de la chaleur pénétrant dans l'atmosphère terrestre serait directement réémise dans l'espace, et la température moyenne de la Terre serait de -18 °C au lieu de 15 °C.

L'émission des gaz à effet de serre perturbe les proportions qui sont dans l'atmosphère. L'effet de serre est déséquilibré par les activités humaines, en particulier l'utilisation des énergies fossiles (pétrole, gaz, charbon). Celles-ci provoquent artificiellement l'augmentation des concentrations de gaz à effet de serre dans l'atmosphère.

Le CO₂ représente près des 2/3 des émissions mondiales de gaz à effet de serre induites par les activités humaines (<https://www.actu-environnement.com/blogs/christian-perthuis/64/rapport-giec-23-co2-autres-468.html>) et a la particularité de rester présent longtemps dans l'atmosphère. C'est pourquoi on mesure usuellement l'effet des autres gaz à effet de serre en équivalent CO₂ (eq.CO₂). Les émissions de CO₂ actuelles auront un impact sur les concentrations dans l'atmosphère et sur la température du globe pendant des dizaines d'années. En haut, on avait vu que l'augmentation des températures entraîne la baisse de la solubilité du CO₂. Cela réduit le pouvoir de captage du CO₂ par les océans. La conséquence directe est l'augmentation du CO₂ atmosphérique qui accentue d'avantage les températures. Il en résulte une montée du niveau des mers par la fonte des glaciers.

L'augmentation de la concentration en CO₂ dans l'atmosphère entraîne une plus forte absorption de CO₂ par l'océan et la pluie. Conséquence, l'eau de pluie et de mer s'acidifient. Au contact de l'eau, le CO₂ se transforme en acide carbonique sur la quasi-totalité du globe.

Cette acidification représente un risque majeur pour les récifs coralliens et certains types de plancton, menaçant l'équilibre de nombreux écosystèmes.

Comme action, il faut diminuer la pollution. Ceci en s'attaquant aux causes du changement climatique en maîtrisant les émissions de gaz à effet de serre (GES), c'est ce qu'on. Des réductions des émissions de GES sont possibles dans tous les secteurs. On peut aussi essayer de s'adapter. Les politiques d'adaptation visent à réduire notre vulnérabilité aux impacts du changement climatique (<http://journals.openedition.org/vertigo/4042>). Adapter la forêt à l'augmentation de la fréquence des événements exceptionnels, s'ajoutent la progression de certaines espèces animales et des évolutions de fond (hausse des températures, baisse des précipitations...). Préparer l'avenir de la forêt, c'est donc améliorer sa résistance au changement climatique dès aujourd'hui. Cela passe notamment par l'identification de variétés d'arbres mieux adaptées, un bon état écologique des forêts et une diversité génétique aussi large que possible.

Bref, se lever en un seul homme et protéger notre environnement.

IV. MODELISATION DES INTERACTIONS EAU/ROCHE

Cette partie est dédiée à la simulation de l'évolution de la chimie d'une eau percolant des formations géologiques. Dans ce but, on a travaillé sur des formations géologiques composées de : sol, calcaires, dolomies, gypse, grès et de schiste argileux riches en matière organique. La roche est constituée d'un ensemble de différents minéraux ce qui ne facilite pas les simulations. Pour des raisons de simulations, on suppose que les roches sont pures et constituées d'un seul minéral à 100%. Ainsi, les calcaires sont composés de calcite ; les dolomies de la dolomite ; le gypse du gypse ; les grès d'albite et les schistes argileux contiennent des argiles où l'échange Ca-Na se passe.

1) Evolution de la chimie des eaux dans des carbonates

Cette partie montre l'effet de la P_{CO_2} initiale, la température et la dissolution en système ouvert ou fermé des minéraux carbonatés sur l'évolution géochimique des eaux souterraines. Des simulations à travers un terrain carbonaté hypothétique sont réalisées. Le terrain carbonaté hypothétique comporte deux unités (Calcaire et Dolomie) (figure 10). Les deux unités sont couvertes par un sol et reposent sur un terrain argileux imperméable. On suppose que l'écoulement est suffisamment lent pour permettre d'atteindre l'équilibre (Eau/roche).

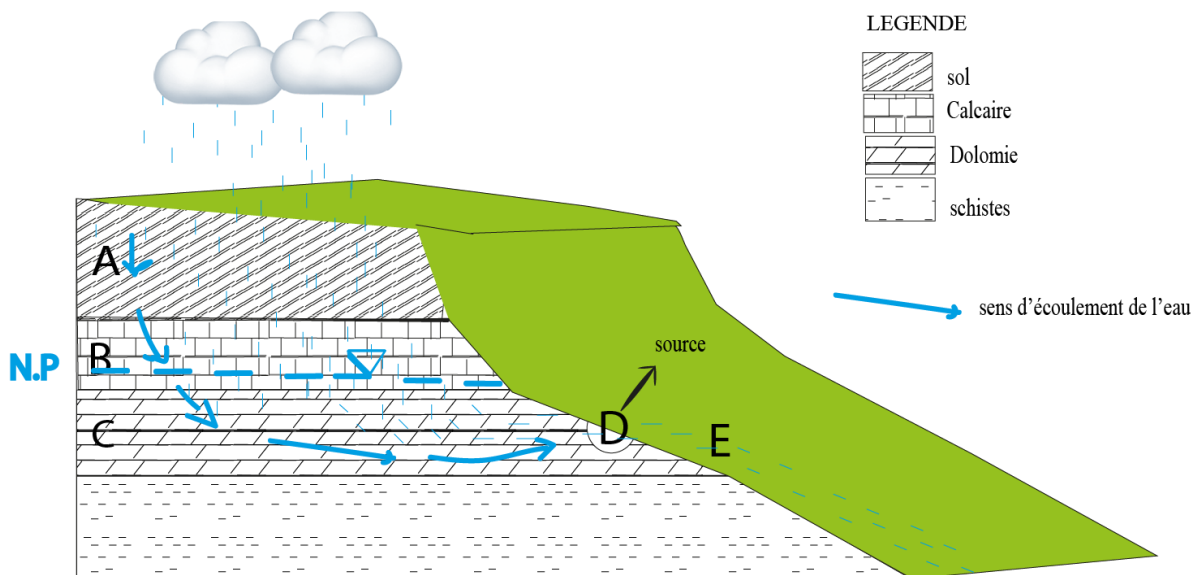


Figure 10 : Schéma des formations géologiques percolées par les eaux d'infiltration.

Le CO₂ du sol forme l'acide carbonique (H₂CO₃) avec l'eau de pluie qui s'infiltré dans le sol (A). L'eau traverse ensuite le calcaire où la dissolution peut se faire sous système ouvert (au-dessus du niveau phréatique) ou fermé (en dessous du niveau phréatique) *vis-à-vis* du CO₂ (B). Puis, l'eau passe dans la dolomie et l'équilibre s'établit (C). L'équilibration avec la dolomie peut produire le déséquilibre *vis-à-vis* de la calcite. Au cours de son d'écoulement dans les formations, l'eau finit par atteindre le point de décharge (D) où s'établit un équilibre avec le CO₂ atmosphérique. Selon que l'eau de la source est sursaturée ou sous-saturée en calcite, elle s'équilibre sous la pression atmosphérique (E).

Les simulations de la chimie de l'eau sont d'abord réalisées pour des formations où l'eau traverse le calcaire avant la dolomie. Le tableau 3 illustre le 1^{er} cas où la pression en CO₂ du sol est de 10^{-2.5} atm, et la température de 10°C. La notation (*) indique que la P_{CO2} est fixe (le système est ouvert *vis-à-vis* du CO₂).

Tableau 3 : Evolution géochimique des eaux traversant un terrain carbonaté à **une pression initiale en CO₂ de 10^{-2.5} atm et à 10°C** où la première unité carbonatée rencontrée est le calcaire

	A	B	C ₁	C ₂	D	E
pH	5.12	7.64	8.27	7.95	8.65	8.52
logP _{CO2}	-2.5*	-2.5*	-3.09	-2.78	-3.5*	-3.5*
ΣCa ²⁺	0	1.4	1.48	0.66	0.66	0.25
ΣMg ²⁺	0	0	0.08	0.83	0.83	0.83
CITD	0.178	2.96	3.13	3.05	2.91	2.12
IS _c	-∞	0	+0.68	0	+0.66	0
IS _d	-∞	-∞	0	0	+1.33	+0.43
δ _c	0	+1.4	0	-1.57	0	-0.42
δ _d	0	0	+0.08	+0.75	0	0

L'eau de pluie infiltre le sol et s'équilibre avec la pression en CO₂ du sol (A) (Collin, 2004). L'acide carbonique formé, se dissocie en HCO₃⁻ et CO₃²⁻. Ces réactions de dissociation se traduisent par une augmentation nette des ions hydrogène. Le pH de la solution devient légèrement acide (pH = 5,12). L'eau est fortement sous saturée *vis-à-vis* de la calcite et de la dolomite (IS_c = - ∞ et IS_d = - ∞). En effet, cette eau ne contient ni Ca²⁺ ni Mg²⁺.

En B, l'eau du sol se met en équilibre avec l'unité calcaire en dissolvant 1,40 mM (soit 140 mg l⁻¹) de calcite. Le pH augmente à 7.64 et l'indice de saturation de la calcite monte à 0. Comme il n'y a pas de Mg²⁺ ajouté à la solution, l'eau reste sous saturée *vis-à-vis* de la dolomite (IS_d = - ∞). Une fois l'eau passe en dessous de la nappe phréatique, le système hydrogéochimique est considéré comme fermé *vis-à-vis* du CO₂. Aucune autre dissolution de calcite ne se produit car l'eau est déjà saturée *vis-à-vis* de cette phase minérale.

Au niveau du point C, l'eau rencontre l'unité de dolomie et dissout 0.08mM (soit 15 mg^l⁻¹) de dolomite, donnant un pH de 8,27 et une pression en CO₂ de 10^{-3,09} atm (au niveau du point C₁). L'augmentation des concentrations en Ca²⁺ et en HCO₃⁻ provoquent une sursaturation de l'eau *vis-à-vis* de la calcite (IS_c = +0,68). Le retour à l'équilibre *vis-à-vis* la calcite nécessitera une précipitation de cette dernière. La précipitation de Ca²⁺ et de HCO₃⁻ sous forme de calcite entraîne, donc, une dissolution supplémentaire de la dolomite pour maintenir l'équilibre avec cette phase. L'équilibre final avec les deux phases (au niveau du point C₂) sera atteint après la précipitation de 1,57 mM (soit 157 mg^l⁻¹) de calcite et la dissolution supplémentaire 0,75mM (soit 138 mg^l⁻¹) de dolomie. La pression en CO₂ baisse à 10^{-2,78} atm et le pH final est de 7.95. Cela est dû à la consommation de HCO₃⁻ dans la réaction.

Au niveau du point de décharge D (Figure 10), l'eau sourde au niveau de la source et se met en contact de l'atmosphère. La pression en CO₂ de l'eau souterraine étant de 10^{-2,78} atm, elle est supérieure à la pression atmosphérique (10^{-3,50} atm) et donc le CO₂ s'exsolvé de la solution. Cela fait monter le pH à 8,65 et par conséquent, l'eau sourdée est sursaturée à la fois *vis-à-vis* de la calcite (IS_c = +0,66) et *vis-à-vis* de la dolomite (IS_d = +1,33).

Au fur et à mesure que l'eau s'écoule de sa source, elle atteint à nouveau la saturation *vis-à-vis* de la calcite (point E) en précipitant 0,42 mM (soit 42 mg^l⁻¹) de cette phase. Le pH final de l'eau est de 8.52. A ce niveau l'eau reste relativement sursaturée *vis-à-vis* de la dolomite (IS_d = +0,43). En effet, la formation des dolomies modernes ne se produit que dans des environnements relativement salins avec de grands rapports Mg²⁺/Ca²⁺ (Hanshaw et al. 1971 In: Geochemical evolution of groundwater in sequences of sedimentary rocks). La formation de dolomie est inhibée par la cinétique de la réaction et par la concentration en Mg²⁺. Étant donné que seules des périodes de temps relativement courtes sont considérées et que les rapports Mg²⁺/Ca²⁺ sont faibles, la séquence évolutive hypothétique est autorisée à maintenir la condition sursaturée par rapport à la dolomie.

En augmentant la pression initiale en CO₂ du sol de 10^{-2,5} atm à 10^{-1,5} atm, la chimie de l'eau change (Tableau 4). Dans ce 2^{ème} cas, cette pression en CO₂ plus élevée entraîne un pH plus faible (pH = 4.62) pour l'eau du sol. Au niveau de l'unité calcaire (point B), il y a plus de HCO₃⁻ provenant de la dissolution de la calcite soit 3.23 mM (ou 323 mg^l⁻¹). Beaucoup plus que les 1.40mM (soit 140mg^l⁻¹) dissous dans le cas 1.

Tableau 4 : Evolution géochimique des eaux traversant un terrain carbonaté à **une pression initiale en CO₂ de 10^{-1.5} atm et à 10°C** où la première unité carbonaté rencontrée est le calcaire

	A	B	C ₁	C ₂	D	E
pH	4.62	6.99	7.38	7.23	8.98	8.79
logPco ₂	-1.5*	-1.5*	-1.79	-1.67	-3.5*	-3.5*
∑Ca ²⁺	0	3.23	3.66	1.68	1.68	0.08
∑Mg ²⁺	0	0	0.43	2.11	2.11	2.11
CITD	1.72	8.14	9	8.7	6.94	4.2
IS _c	-∞	0	+0.53	0	+1.62	0
IS _d	-∞	-∞	0	0	+3.27	+1.33
δ _c	0	+3.23	0	-3.65	0	-1.6
δ _d	0	0	+0.43	+1.7	0	0

Au niveau de la formation calcaire (point B), le pH augmente de 4.62 à 6.99. Ce pH est bien plus petit que dans le cas 1 (pH = 7.64). Quand l'unité dolomitique est rencontrée en C, 0.430 mM (soit 79 mg l⁻¹) de dolomite sont dissous, créant une condition sursaturée *vis-à-vis* de la calcite. L'équilibre final est atteint avec les deux phases lorsque 3.65 mM (soit 365 mg l⁻¹) de calcite sont précipités et 1.70 mM (soit 313 mg l⁻¹) supplémentaires de dolomite sont dissous. Dans le 2^{ème} cas, l'indice de saturation de la calcite lorsque la dolomite est rencontrée pour la première fois à C₁ et avant que l'équilibre en calcite soit atteint est de +0.53 alors qu'elle était de +0.68 à C₁ dans le cas 1. Autrement-dit, l'eau dans le 2^{ème} cas est proche de la saturation *vis-à-vis* de la calcite que dans le 1^{er} cas. Pour atteindre l'équilibre avec la calcite et la dolomite, le 2^{ème} cas a nécessité le transfert de plus de masse que le 1^{er} cas.

Au fur et à mesure que cette eau sourde, le CO₂ s'exsolvé de la solution et le pH monte à 8.98. Cette eau souterraine a une pression en CO₂ plus élevée que dans le 1^{er} cas. Ce pH plus élevé provoque une sursaturation à la fois de la calcite et de la dolomite que dans le 1^{er} cas. Pour atteindre l'équilibre avec la calcite au point E, 1.6 mM (soit 160 mg l⁻¹) de calcite sont précipités et le pH d'équilibre est de 8.79.

Une autre séquence évolutive identique aux deux premiers cas est illustrée par le 3^{ème} cas (Tableau 5), sauf que la pression initiale en CO₂ du sol est égale à la valeur atmosphérique de 10^{-3.5} atm. C'est le cas où le sol, au-dessus des calcaires, est peu développé ou absent. L'évolution géochimique de l'eau souterraine dans ce cas est similaire à celle des deux premiers cas, sauf que les valeurs de pH sont plus élevées et qu'il y a moins de transfert de masse.

Tableau 5 : Evolution géochimique des eaux traversant un terrain carbonaté à **une pression initiale en CO₂ de 10^{-3.5} atm et à 10°C** où la première unité carbonatée rencontrée est le calcaire

	A	B	C ₁	C ₂	D	E
pH	5.62	8.30	8.97	8.63	8.32	8.39
logPco ₂	-3.5*	-3.5*	-4.16	-3.83	-3.5*	-3.5*
∑Ca ²⁺	0	0.63	0.66	0.29	0.29	0.42
∑Mg ²⁺	0	0	0.03	0.36	0.36	0.36
CITD	0.019	1.26	1.33	1.28	1.31	1.56
IS _c	-∞	0	+0.68	0	-0.30	0
IS _d	-∞	-∞	0	0	-0.61	-0.16
δ _c	0	+0.63	0	-0.70	0	+0.13
δ _d	0	0	+0.03	+0.33	0	0

Au point C, l'équilibre final de pression en CO₂ est inférieur à l'atmosphère. Par conséquent, lorsque l'eau sourde (D), elle acquiert du CO₂ de l'atmosphère, le pH diminue et les indices de saturation de la calcite et de la dolomite sont inférieurs à zéro. Cela signifie qu'il faudrait dissoudre 0.130 mM (soit 13 mg l⁻¹) supplémentaires de calcite pour que l'eau atteigne l'équilibre avec la calcite au point E. En général, ces résultats pour les voies d'évolution chimique qui commencent par la dissolution en système ouvert montrent que plus la pression en CO₂ initiale du sol est élevée, plus les valeurs de pH sont faibles dans la zone des eaux souterraines (A, B et C) et plus la valeur de pH est élevée à la source (D) et par la suite dans le cours d'eau (E).

Le tableau 6 (4^{ème} cas) montre les résultats d'une simulation similaire au 1^{er} cas sauf que le système est considéré comme fermé *vis-à-vis* du CO₂. Ces conditions se produiraient lorsque l'unité de calcaire est située sous la nappe phréatique.

Tableau 6 : Evolution géochimique des eaux traversant un terrain carbonaté à **une pression initiale en CO₂ de 10^{-2.5} atm et à 10°C** où la première unité carbonatée rencontrée est le calcaire

	A	B	C ₁	C ₂	D	E
pH	5.12	9.27	9.7	9.56	7.91	8.33
logPco ₂	-2.5*	-4.99	-5.41	-5.28	-3.5*	-3.5*
∑Ca ²⁺	0	0.21	0.24	0.11	0.11	0.54
∑Mg ²⁺	0	0	0.03	0.13	0.13	0.13
CITD	0.178	0.39	0.45	0.42	0.50	1.36
IS _c	-∞	0	+0.48	0	-1.51	0
IS _d	-∞	-∞	0	0	-3.03	-0.7
δ _c	0	+0.21	0	-0.24	0	+0.43
δ _d	0	0	+0.03	+0.10	0	0

La dissolution de la calcite entraîne un pH élevé (pH = 9.27) et une Pco₂ bien inférieure à la pression atmosphérique (Pco₂ = 10^{-4.99} atm). Il n'y a pas de renouvellement de CO₂ puisque

le système est fermé. Cela se reflète également dans la quantité de dolomite dissoute au niveau du point C. Au niveau de la source (point D), le retour à l'équilibre eau/atmosphère se produit par l'entrée de CO₂ en solution. Le pH diminue à 7.91 et une sous-saturation *vis-à-vis* de la calcite (IS_c = -1.51) et de la dolomite (IS_d = -3.03) se produit. Comme l'eau de décharge s'écoule à travers le schiste calcaire, 0.43 mM (soit 43 mg l⁻¹) de calcite se dissolvent pour atteindre l'équilibre *vis-à-vis* de cette phase et le pH monte à 8.33.

La comparaison des séquences évolutives pour les cas où la dissolution initiale du carbonate se produit dans des conditions ouvertes et fermées révèle des difficultés qui peuvent survenir dans l'interprétation des analyses des échantillons de source. Un échantillon de source avec un pH élevé, disons 9, peut représenter, soit l'eau d'un système initialement fermé avant l'introduction de CO₂ au point de la source, soit l'eau d'un système initialement ouvert après le dégazage au point de jaillissement.

Une autre variable importante dans l'évolution géochimique des eaux souterraines est la température. En effet, les constantes à l'équilibre changent en fonction de la température. Cela peut être vu en comparant le 1^{er} (Tableau 3) et le 5^{ème} cas (Tableau 7) qui ne diffèrent que par les températures choisies pour les simulations (10 et 25°C).

Tableau 7: Evolution géochimique des eaux traversant un terrain carbonaté à **une pression initiale en CO₂ de 10^{-2.5} atm et à 25°C** où la première unité carbonatée rencontrée est le calcaire

	A	B	C ₁	C ₂	D	E
pH	5.16	7.62	8.18	7.83	8.61	8.44
logPco ₂	-2.5*	-2.5*	-3.03	-2.7	-3.5*	-3.5*
ΣCa ²⁺	0	+1.09	1.15	0.65	0.65	0.25
ΣMg ²⁺	0	0	0.05	0.48	0.48	0.48
CITD	0.114	2.28	2.38	2.32	2.19	1.43
IS _c	-∞	0	+0.59	0	+0.73	0
IS _d	-∞	-∞	0	0	+1.47	+0.42
δ _c	0	+1.09	0	-0.92	0	-0.41
δ _d	0	0	+0.05	+0.43	0	0

La température plus élevée du 5^{ème} cas entraîne des concentrations plus faibles en Ca²⁺, en Mg²⁺ et en HCO₃⁻ ; des valeurs de pH plus faibles ainsi que moins de masse transférée dans le système global. Par exemple, au point C où l'eau est en équilibre avec la calcite et la dolomite, le 5^{ème} cas a 9 % de Ca²⁺ de moins, 35 % de Mg²⁺ de moins et 24 % de HCO₃⁻ de moins que le 1^{er} cas. Le pH et log (Pco₂) sont respectivement de 0.09 et 0.57 unités de moins pour le 5^{ème} cas que pour le 1^{er} cas. Pour le 5^{ème} cas, 35 % de dolomite de plus sont dissouts et 35 % de calcite de plus précipitent lorsque l'eau s'équilibre avec la dolomite et la calcite au point C.

L'ordre dans lequel l'eau rencontre le calcaire et la dolomie a également un effet majeur sur l'évolution chimique de l'eau souterraine. Ceci est illustré dans les cas 6-10 (tableau 8) où la dolomie est rencontrée avant le calcaire.

Tableau 8 : Evolution géochimique des eaux traversant un terrain carbonaté à **différentes pressions en CO₂ et à 10 et à 25°C** où la première unité carbonatée rencontrée est la dolomie

6 ^{ème} Cas (température de 10°C)						
	A	B ₁	B ₂	C	D	E
pH	5.12	7.76	7.77	7.77	8.73	8.57
logPco ₂	-2.5*	-2.5*	-2.5*	-2.5*	-3.5*	-3.5*
∑Ca ²⁺	0	0.94	0.83	0.83	0.83	1.04
∑Mg ²⁺	0	0.94	1.04	1.04	1.04	0.83
CITD	0.178	3.91	3.91	3.91	3.63	2.44
IS _c	-∞	0.05	0	0	+0.92	0
IS _d	-∞	0	0	0	+1.84	+0.64
δ _c	0	0	-0.21	-0.21	0	-0.64
δ _d	0	+0.94	+0.10	+0.10	0	0
7 ^{ème} Cas (température de 10°C)						
pH	4.62	7.11	7.12	7.12	9.02	8.84
logPco ₂	-1.5*	-1.5*	-1.79	-1.67	-3.5*	-3.5*
∑Ca ²⁺	0	2.19	1.94	1.94	1.94	0.07
∑Mg ²⁺	0	2.19	2.44	2.44	2.44	2.44
CITD	1.72	10.4	10.4	10.4	7.92	4.77
IS _c	-∞	0.05	0	0	+1.76	0
IS _d	-∞	0	0	0	+3.54	+1.48
δ _c	0	0	-0.50	0	0	-1.88
δ _d	0	+2.19	+0.25	+1.7	0	0
8 ^{ème} Cas (température de 10°C)						
pH	8.42	8.42	8.42	8.42	8.42	8.42
logPco ₂	-3.5*	-3.5*	-3.5*	-3.5*	-3.5*	-3.5*
∑Ca	0	0.42	0.37	0.37	0.37	0.37
∑Mg	0	0.42	0.46	0.46	0.46	0.46
CITD	0.019	1.67	1.67	1.67	1.67	1.67
SI _c	-∞	0.05	0	0	0	0
SI _d	-∞	0	0	0	0	0
δ _c	0	0	-0.09	-0.09	-0.09	-0.09
δ _d	0	+0.42	+0.04	+0.04	+0.04	+0.04
9 ^{ème} Cas (température de 10°C)						
pH	5.12	9.56	9.56	9.56	7.91	8.33
logPco ₂	-2.5*	-5.28	-5.28	-5.28	-3.5*	-3.5*
∑Ca	0	0.12	0.11	0.11	0.11	0.54
∑Mg	0	0.12	0.13	0.13	0.13	0.13
CITD	0.178	0.42	0.42	0.42	0.50	1.36
SI _c	-∞	0.04	0	0	-1.51	0
SI _d	-∞	0	0	0	-3.03	-0.7
δ _c	0	0	-0.02	-0.02	0	+0.43
δ _d	0	+0.12	+0.01	+0.01	0	0
10 ^{ème} Cas (température de 25°C)						
pH	5.16	7.70	7.71	7.71	8.61	8.47
logPco ₂	-2.5*	-2.5*	-2.5*	-2.5	-3.5*	-3.5*
∑Ca	0	0.66	0.76	0.76	0.76	0.22
∑Mg	0	0.66	0.56	0.56	0.56	0.56
CITD	0.114	2.74	2.75	2.75	2.53	1.54
SI _c	-∞	-0.07	0	0	+0.9	0
SI _d	-∞	0	0	0	+1.81	+0.54
δ _c	0	0	+0.20	0	0	-0.54
δ _d	0	+0.66	-0.10	0	0	0

Le 6^{ème} cas donne les résultats pour une évolution similaire au 1^{er} cas. Il diffère du 1^{er} cas en ce que la dolomie se dissout en B au lieu de la calcite. Après 0.94 mM (soit 173 mg^l⁻¹) de dolomie se dissolvent, le pH est de 7.76 et l'indice de saturation de la calcite est de +0.05. La dissolution supplémentaire de 0.1 mM (soit 18.5 mg^l⁻¹) de dolomite et la précipitation de 0.21 mM (soit 21 mg^l⁻¹) de calcite rétablissent l'équilibre. L'eau étant déjà saturée *vis-à-vis* de la calcite, le mouvement ultérieur dans le calcaire n'entraîne aucun changement. La P_{CO2} est supérieure à la pression atmosphérique d'où le CO₂ s'exsolvé à la source (point D). Cela entraînera un pH plus élevé (pH = 8.73) et une sursaturation *vis-à-vis* de la calcite et la dolomite. La précipitation de 0,64mM (soit 64 mg^l⁻¹) de calcite (point E) lorsque l'eau s'éloigne de la source réduit le pH à 8.57. Une tendance similaire est trouvée pour le 7^{ème} cas qui a une pression initiale en CO₂ du sol de 10^{-1,5} atm. Lorsque la pression en CO₂ du sol est de 10^{-3,5} atm (8^{ème} Cas), la tendance est similaire aux 6^{ème} et 7^{ème} cas sauf que l'eau souterraine dans le calcaire a une pression en CO₂ inférieure à celle atmosphérique. A la source (9^{ème} cas), le CO₂ se dissout, le pH diminue et l'eau devient sous-saturée *vis-à-vis* de la calcite et de la dolomie (IS_c = -1.51, IS_d = -3.03). Le retour à l'équilibre *vis-à-vis* de la calcite (point E) nécessite une dissolution de 0,43 mM (43mg^l⁻¹) de cette phase.

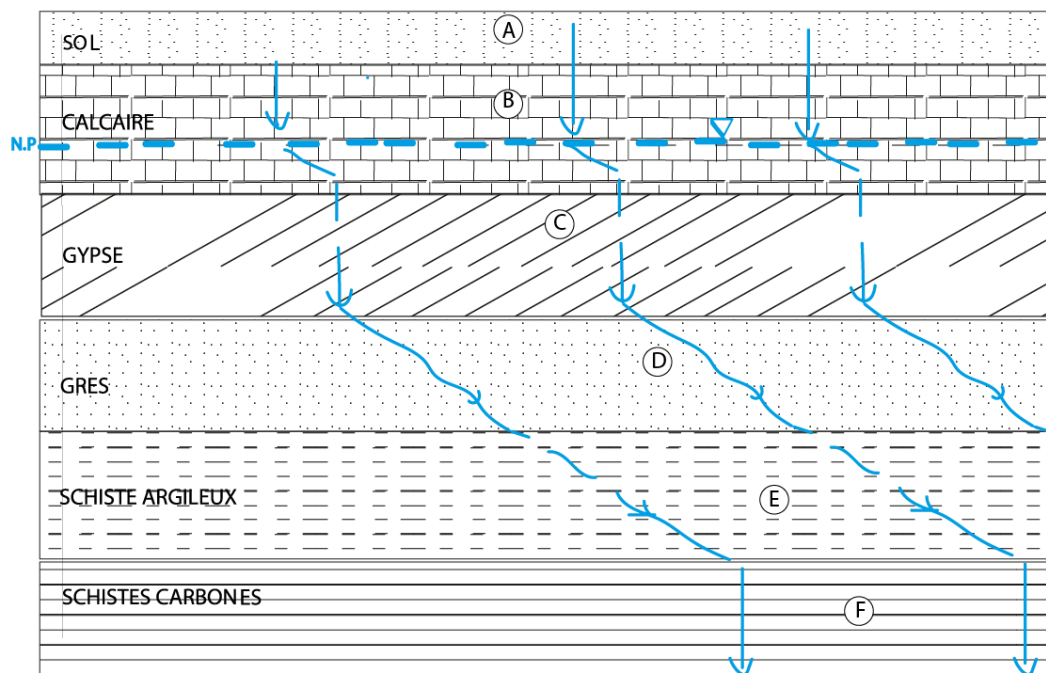
Le 10^{ème} cas est identique au 6^{ème} sauf que le système est à 25°C au lieu de 10°C. A cette température, l'équilibre avec la dolomie en B n'entraîne pas de sursaturation de l'eau en calcite. Cela signifie qu'au fur et à mesure que l'eau souterraine pénètre dans l'unité calcaire (point C), la dissolution de la calcite se produit et l'eau souterraine devient sursaturée *vis-à-vis* de la dolomite.

Lorsque l'unité dolomitique est rencontrée en premier (6^{ème} cas), il y a plus de dolomie dissoute et moins de calcite précipitée que dans le 1^{er} cas où l'unité calcaire est rencontrée en premier. L'eau de l'aquifère en C a un pH plus faible dans le 2^{ème} cas que dans le 1^{er}, mais après avoir été sourdée à la source, les valeurs sont plus élevées. Il en est de même pour le 7^{ème} et le 8^{ème} cas (pression initiale en CO₂ du sol de 10^{-1,5} et 10^{-3,5} atm respectivement) et le 10^{ème} cas (pression initiale en CO₂ du sol de 10^{-2,5} atm et température de 25°C). Après le point C, il n'y a essentiellement aucune différence dans la chimie de l'eau entre le 5^{ème} et le 9^{ème} cas. Ces deux cas commencent par la dissolution en système fermé de la calcite et de la dolomite, respectivement. L'absence de différence peut être attribuée aux quantités faibles et égales de H₂CO₃ disponibles pour la dissolution des minéraux carbonatés dans les deux cas.

2) Evolution de la chimie de l'eau dans d'autres séquences sédimentaires

Environ 78% de la colonne géologique est composée de types de roches sédimentaires autres que les carbonates (argiles, grès, évaporites et autres). Au niveau de cette partie, nous allons réaliser des simulations de l'évolution de la chimie des eaux souterraines dans trois sections stratigraphiques hypothétiques contenant les mêmes unités géologiques mais disposées dans des ordres différents. Ces séquences géologiques sont formées de calcaire, de grès, de gypse, de schiste argileux et de schiste carboné ainsi que d'un sol sus-jacent (Fig. 12)

Le schiste carboné est supposé ne contenir aucune phase minérale réactive mais il contient des bactéries sulfato-réductrices et du carbone organique labile. La réduction des sulfates nécessite une matière organique qui, avec la médiation bactérienne, cède des électrons au soufre. On supposera dans ces simulations que tout le sulfate entrant dans le schiste carboné est réduit.



A

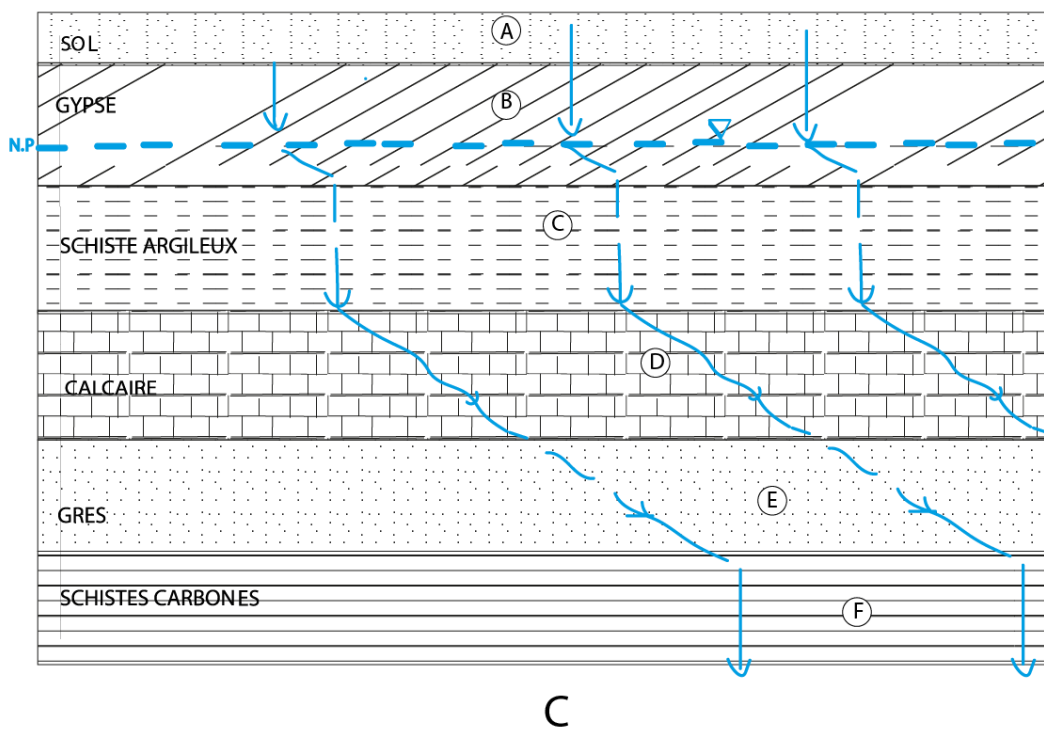
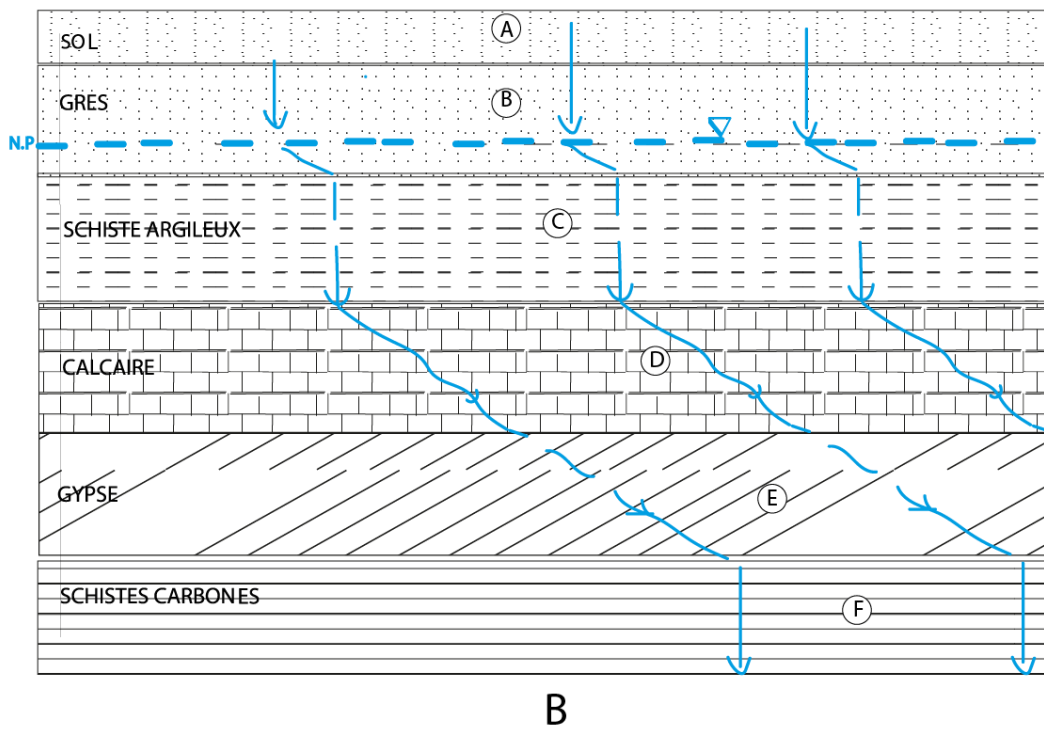


Figure 11 : Coupes transversales hypothétiques et chemins d'écoulement à travers des séquences stratigraphiques qui diffèrent par l'ordre des formations géologiques (A, B et C respectivement).

Tableau 9 : Evolution géochimique de l'eau souterraine à travers la **séquence A (calcaire-gypse-grès-schiste argileux-schiste carboné)**

Unité	Réactions Géochimiques	Transfert de masse (mM)	Paramètres chimiques pertinents							Indices de saturation		
			pH	log(Pco ₂)	TDS (mg l ⁻¹)	Na (mg l ⁻¹)	Ca (mg l ⁻¹)	CO ₂ (mg l ⁻¹)	SO ₄ (mg l ⁻¹)	IS _c	IS _g	IS _{si}
(A) Sol	(1) dissolution du CO ₂ sous une Pco ₂ fixe de 10 ⁻² atm	+0.353	4.91	-2	22	0	0	0.353	0	-∞	-∞	-∞
(B) Calcaire	(1) dissolution de la calcite sous une Pco ₂ fixe de 10 ⁻² atm	+1.635	7.29	-2	289	0	1.635	3.602	0	0	-∞	-∞
(C) Gypse	(1) dissolution du gypse	+14.646	7.21	-1.982	2283	0	16.28	3.602	14.646	+0.511	0	-∞
	(2) précipitation de la calcite et dissolution supplémentaire de gypse	-0.363 +0.120	6.81	-1.685	2262	0	16.04	3.241	14.766	0	0	-∞
(D) Grès	(1) altération de l'albite et formation de la kaolinite	+0.863 -0.430	8.15	-2.948	2452	0.863	16.04	3.241	14.766	+1.412	-0.006	-0.057
	(2) altération de l'albite, formation de la kaolinite, et précipitation de la silice	+1.087 -0.544 -0.544	7.07	-2.163	2539	1.951	14.56	1.763	14.766	0	-0.28	+0.305
	(3) altération de l'albite, formation de la kaolinite, et précipitation de la calcite et de silice	+1.246 -0.623 -1.053 -4.451	7.46	-2.917	2268	3.196	13.51	0.710	14.766	0	-0.050	0
(E) Schiste argileux	(1) échange de Ca ²⁺ avec Na ⁺ sur les sites de l'échangeur	-10.982 +21.964	7.51	-2.948	2332	25.160	2.528	0.710	14.766	-0.697	-0.715	0
(F) Schiste carboné	(1) réduction du sulfate	-	6.82	-0.706	3142	25.160	2.528	30.24	0	+0.355	-∞	+0.003
	(2) précipitation de la calcite et de la silice	-1.179 -0.012	6.76	-0.669	3024	25.160	1.348	29.06	0	0	-∞	0

Dans la séquence A (résultats illustrés dans le tableau 9), l'eau d'infiltration s'équilibre initialement avec le CO₂ du sol à une pression partielle de 10⁻² atm (point A). L'eau équilibrée est relativement acide avec un pH de 4,9 et elle est fortement sous-saturée *vis-à-vis* de toutes les phases minérales pertinentes (IS = -∞). Au fur et à mesure que cette eau d'infiltration descend sous la nappe phréatique, elle rencontre l'unité calcaire et dissout 1.64 mM (soit 164 mg l⁻¹) de calcite sous la Pco₂ fixe de 10⁻² atm (point B). Cela élève le pH à 7.3 et augmente le total des solides dissous (TDS) à 289 mg l⁻¹. L'indice de saturation de la calcite est maintenant de 0. Au fur et à mesure que l'eau continue de descendre, elle finit par atteindre la nappe phréatique où prévalent les conditions de CO₂ en système fermé.

L'eau souterraine rencontre alors l'unité de gypse, où elle dissout 14.6 mM (soit 2250 mg l⁻¹) de gypse. Le pH est légèrement abaissé à 7.21 en raison de la complexation de Ca²⁺ et OH⁻, et de la dissociation de l'eau. Le Ca²⁺ mis en solution à partir du gypse provoque une sursaturation *vis-à-vis* de la calcite (IS_c = +0.511). La précipitation ultérieure de la calcite, cependant, provoque une sous-saturation *vis-à-vis* du gypse et donc plus de gypse se dissout. Pour atteindre l'équilibre *vis-à-vis* des deux phases, 0.361 mM (soit 36.1 mg l⁻¹) de calcite sont précipités et 0.12 mM (18.5 mg l⁻¹) de gypse sont dissous. Le pH final de la solution est de 6.81 et les concentrations de Ca²⁺ et SO₄²⁻ sont respectivement de 16.04 et 14.65 mM (soient 643 et 1407 mg l⁻¹).

Au fur et à mesure que l'eau pénètre dans le grès, elle rencontre de l'albite, qui s'altère en kaolinite. Ces réactions résultent en 0.863 mM (soit 225 mg l⁻¹) d'albite altérée en 0.432 mM (soit 112 mg l⁻¹) de kaolinite. Lors de la formation de la kaolinite, les ions hydrogène sont consommés et donc le pH monte à 8.15. Ce changement de pH entraîne une sursaturation de la solution *vis-à-vis* de la calcite (IS_c = +1.412). Lorsque l'équilibre est atteint *vis-à-vis* de la calcite ainsi que l'albite et la kaolinite, une quantité supplémentaire de 1.087 mM (soit 285 mg l⁻¹) d'albite est altérée en 0.544 mM (soit 140 mg l⁻¹) de kaolinite et 0.544 mM (soit 54.4 mg l⁻¹) de calcite précipitent. Il en résulte un pH de 7.07. La solution est maintenant à l'équilibre *vis-à-vis* de la calcite, l'albite et la kaolinite, et est sous-saturée *vis-à-vis* du gypse en raison de la perte de Ca²⁺ par précipitation de la calcite. L'eau est également sursaturée *vis-à-vis* de la silice amorphe en raison de l'altération supplémentaire de l'albite. La silice amorphe est utilisée ici plutôt que le quartz car il a été démontré que de nombreuses eaux souterraines sont sursaturées en quartz (Davis, 1964 In: Geochemical evolution of groundwater in sequences of sedimentary rocks). La vitesse de réaction du quartz est généralement trop lente pour contrôler la solubilité de la silice.

L'équilibre est alors atteint *vis-à-vis* de la silice amorphe, l'albite, la kaolinite et la calcite, le pH résultant est de 7.46. Ce pH d'équilibre final est de 0.65 unité de pH plus élevé que lorsque l'eau résidait dans l'unité de gypse. Les quantités nettes d'albite altérée, de kaolinite formée, de calcite précipitée et de silice amorphe précipitée sont respectivement de 3.20, 1.60, 1.60 et 4.45 mM (soient 839, 413, 160 et 267 mg^l⁻¹). C'est à ce point que la solution d'eau souterraine entre dans l'unité schisto-argileuse.

Dans le schiste argileux, 10.98 mM (soit 440 mg^l⁻¹) de Ca²⁺ sont échangés contre 21.96 mM (soit 505 mg^l⁻¹) de Na⁺. Cette perte de Ca²⁺ entraîne une sous-saturation de l'eau *vis-à-vis* de la calcite et du gypse. Une légère augmentation du pH est causée par la dissociation des paires d'ions CaHCO₃⁺ et CaCO₃ et la réaction subséquente des anions résultants avec H⁺ pour former HCO₃⁻ et H₂CO₃.

Dans le schiste carboné, la totalité des 14.77 mM (soit 1440 mg^l⁻¹) de SO₄²⁻ est réduite en une quantité égale de sulfure. Il en résulte la production de 29.53 mM (soit 1800 mg^l⁻¹) de bicarbonate dont une partie se dissocie entraînant une diminution du pH à 6.82. La Pco₂ monte à 10^{-0.71} atm. L'eau souterraine est maintenant sursaturée *vis-à-vis* de la calcite et légèrement sursaturée *vis-à-vis* de la silice amorphe. La précipitation de 1.18 mM (soit 118 mg^l⁻¹) de calcite et 0.012 mM (soit 0.72 mg^l⁻¹) de silice amorphe rétablit l'équilibre *vis-à-vis* de ces deux phases. Le pH de l'eau est alors de 6.76.

Tableau 10 : Evolution géochimique de l'eau souterraine à travers la **séquence B (grès-schisteux argileux-calcaire-gypse-schiste carboné)**

Unité	Réactions Géochimiques	Transfert de masse (mM)	Paramètres chimiques pertinents							Indices de saturation		
			pH	log(Pco ₂)	TDS (mg l ⁻¹)	Na (mg l ⁻¹)	Ca (mg l ⁻¹)	CO ₂ (mg l ⁻¹)	SO ₄ (mg l ⁻¹)	IS _c	IS _g	IS _{si}
(A) Sol	(1) dissolution du CO ₂ sous une Pco ₂ fixe de 10 ⁻² atm	+0.353	4.91	-2	22	0	0	0.353	0	-∞	-∞	-∞
(B) Grès	(1) altération de l'albite et formation de la kaolinite	+1.79 -0.843	7.05	-2	523	1.79	0	2.12	0	-∞	-∞	+0.266
	(2) altération de l'albite, formation de la kaolinite, et précipitation de la silice	+1.57 -0.735 -3.2	7.23	-2	496	3.35	0	3.68	0	-∞	-∞	0
(C) Schiste argileux	(1) échange de Ca ²⁺ avec Na ⁺ sur les sites de l'échangeur	-0.0486 +0.0243	7.32	-2	495	3.30	0.0243	3.68	0	-1.76	-∞	0
(D) Calcaire	(1) système fermé dissolution de la calcite	+0.286	7.94	-2.565	524	3.30	0.310	3.97	0	0	-∞	-0.003
(E) Gypse	(1) dissolution du gypse	+15.5	7.69	-2.402	2640	3.30	15.83	3.97	15.52	+1.038	0	-0.001
	(2) précipitation de la calcite et dissolution supplémentaire de gypse	-0.643 +0.214	6.82	-1.686	2600	3.30	15.40	3.33	15.73	0	0	+0.001
(F) Schiste carboné	(1) réduction du sulfate	-	6.79	-0.647	3468	3.30	15.40	34.79	0	+1.099	-∞	+0.002
	(2) précipitation de la calcite et de la silice	-9.19 -0.007	6.28	-0.422	2539	3.30	6.21	26.60	0	0	-∞	0

La séquence B est présentée dans le Tableau 10. L'eau souterraine commence par la même composition que dans la séquence A mais rencontre d'abord l'unité de grès dans des conditions de CO₂ en système ouvert. Initialement, 1.79 mM (soit 469 mg l⁻¹) d'albite s'altèrent en 0.843 mM (soit 218 mg l⁻¹) de kaolinite, mais cela crée une condition sursaturée *vis-à-vis* de la silice amorphe. L'équilibre *vis-à-vis* de la silice amorphe est atteint, tout en maintenant simultanément l'équilibre *vis-à-vis* de l'albite et la kaolinite, en altérant 3.35 mM soit (878 mg l⁻¹) d'albite en 1.58 mM (soit 408 mg l⁻¹) de kaolinite et 3.20 mM (soit 192 mg l⁻¹) de silice amorphe. Ces réactions augmentent le pH à 7.32.

Au fur et à mesure que cette eau pénètre dans le schiste argileux, un échange de cations se produit. Puisqu'il n'y a pratiquement pas de Ca²⁺ en solution mais 3.35 mM (soit 77 mg l⁻¹) de Na⁺, le Na⁺ est échangé contre du Ca²⁺ sur l'échangeur. Cela amène 0.024 mM (soit 1 mg l⁻¹) de Ca²⁺ en solution et augmente l'indice de saturation de la calcite à -1.769.

Lorsque l'unité calcaire est rencontrée, 0.286 mM (soit 28.6 mg l⁻¹) de calcite sont dissous et le pH monte à 7.94 et le TDS à 524 mg l⁻¹. Étant donné que la dissolution s'est effectuée dans des conditions de système fermé par rapport au CO₂, le H₂CO₃ est épuisé et, par conséquent, la Pco₂ diminue.

La dissolution de 15.5 mM (2390 mg l⁻¹) de gypse dans l'unité suivante provoque une forte augmentation du TDS. L'augmentation de CaOH⁺ fait baisser le pH à 7.69. Le Ca²⁺ mis en solution provoque cependant une sursaturation de l'eau *vis-à-vis* de la calcite. Pour atteindre l'équilibre *vis-à-vis* de la calcite et le gypse, une quantité supplémentaire de 0.214 mM (33 mg l⁻¹) de gypse est dissoute tandis que 0.643 mM (64.3 mg l⁻¹) de calcite est précipitée. La perte d'ions carbonate provoque alors la dissociation de l'acide carbonique et la baisse du pH à 6.82.

Dans le schiste carboné, la réduction des sulfates entraîne une sursaturation *vis-à-vis* de calcite et de la silice amorphe. La précipitation de 9.19 mM (soit 920 mg l⁻¹) de calcite et 0.007 mM (soit 0.4 mg l⁻¹) de silice amorphe rétablit l'équilibre. Le pH diminue à 6.28. Cette diminution du pH et l'ajout de 31.46 mM (soit 1920 mg l⁻¹) de bicarbonate créent une Pco₂ très élevée de 10^{-0.42} atm.

Tableau 11 : Evolution géochimique de l'eau souterraine à travers la **séquence C (gypse-schiste argileux-calcaire-grès-schiste carboné)**

Unité	Réactions Géochimiques	Transfert de masse (mM)	Paramètres chimiques pertinents							Indices de saturation		
			pH	log(Pco ₂)	TDS (mg l ⁻¹)	Na (mg l ⁻¹)	Ca (mg l ⁻¹)	CO ₂ (mg l ⁻¹)	SO ₄ (mg l ⁻¹)	IS _c	IS _g	IS _{si}
(A) Sol	(1) dissolution du CO ₂ sous une Pco ₂ fixe de 10 ⁻² atm	+0.353	4.91	-2	22	0	0	0.353	0	-∞	-∞	-∞
(B) Gypse	(1) dissolution du gypse	+15.21	4.98	-2	2.09	0	15.21	0.356	15.21	-3.992	0	-∞
(C) Schiste argileux	(1) échange de Ca ²⁺ avec Na ⁺ sur les sites de l'échangeur	-12.64 +25.28	5.01	-2	2.170	25.3	2.57	0.356	15.21	-4.750	-0.702	-∞
(D) Calcaire	(1) dissolution de la calcite	+0.363	8.13	-3.553	2.2	25.3	2.93	0.720	15.21	0	-0.650	-∞
(E) Grès	(1) altération de l'albite et formation de la kaolinite	+0.790 -0.395	8.82	-4.267	2.2	25.4	2.93	0.720	15.21	+0.654	-0.653	-1.126
	(2) altération de l'albite, formation de la kaolinite et précipitation de la calcite	+0.646 -0.323 -0.132	8.24	-3.752	2.2	25.4	2.80	0.587	15.21	0	0.669	-0.838
(F) Schiste carboné	(1) réduction du sulfate	-	6.82	-0.696	3.124	25.4	2.80	31.01	0	+0.242	-∞	-0.827
	(2) précipitation de la calcite	1.421	6.75	0.652	2.981	25.4	1.38	29.58	0	0	-∞	-0.827

Dans la séquence C (Tableau 11), l'eau souterraine acquiert du CO_2 sous la Pco_2 fixe puis rencontre l'unité de gypse. La dissolution de 15.21 mM (soit 2340 mg l^{-1}) de gypse fait augmenter les concentrations de Ca^{2+} et de SO_4^{2-} à 15.21 mM (soient 610 mg l^{-1} de Ca^{2+} et 1460 mg l^{-1} de SO_4^{2-}) et la TDS à 2090 mg l^{-1} . Le pH est encore bas (4.98) et la solution est sous-saturée *vis-à-vis* de la calcite avec un indice de saturation de -3.99. La perte de 12.64 mM (soit 507 mg l^{-1}) de Ca^{2+} due à l'échange de cations dans la couche de schiste réduit les indices de saturation de la calcite et du gypse à -4.75 et -0.702, respectivement. La dissolution de la calcite se produit dans la couche de calcaire et élève le pH à 8.13. Dans la couche de grès, 0.79 mM (soit 207 mg l^{-1}) d'albite altérée en 0.395 mM (soit 102 mg l^{-1}) de kaolinite augmente suffisamment le pH (pH = 8.82) pour créer une condition sursaturée *vis-à-vis* de la calcite. L'équilibre avec les trois phases est obtenu lorsque 0.132 mM (soit 13.21 mg l^{-1}) de calcite précipite et une quantité supplémentaire de 0.646 mM (soit 169 mg l^{-1}) d'albite se transforme en 0.323 mM (soit 83.4 mg l^{-1}) de kaolinite. Le pH de l'eau souterraine est alors de 8.24.

La réduction des sulfates fait chuter le pH à 6.82. L'ajout de carbonate issu de la sulfato-réduction conduit à une sursaturation *vis-à-vis* de la calcite ($\text{IS}_c = +0.242$). L'équilibre avec la calcite est atteint après précipitation de 1.42 mM (soit 142 mg l^{-1}) de CaCO_3 et chute du pH à 6.75.

Ces trois séquences ont des chimies de l'eau très différentes après les premières réactions minérales à l'emplacement B. La séquence A a une eau de type Ca- HCO_3 , la séquence B a une eau de type Na- HCO_3 et la séquence C a une eau de type Ca- SO_4 . Les valeurs de pH sont respectivement de 7.30, 7.05 et 4.98. Alors que la séquence A est saturée *vis-à-vis* de la calcite et fortement sous-saturée *vis-à-vis* des autres phases minérales, la séquence C est saturée *vis-à-vis* du gypse et a un indice de saturation pour la calcite de -3.99. La séquence B est à l'équilibre *vis-à-vis* de l'albite, la kaolinite et la silice amorphe, mais fortement sous-saturée à la fois *vis-à-vis* du gypse et de la calcite. De telles variations peuvent être trouvées à tous les emplacements le long des trajets d'écoulement à travers les séquences. Par exemple, à l'emplacement E, les séquences A et C ont donné des eaux de type Na- SO_4 tandis que la séquence B a donné une eau Ca- SO_4 . Les valeurs de pH de l'eau en E dans les trois séquences varient de 6.82 (séquence B) à 8.24 (séquence C). Alors que l'eau de la séquence A est sous-saturée *vis-à-vis* de la calcite et du gypse, la séquence B est en équilibre *vis-à-vis* des deux phases, et l'eau de la séquence C est en équilibre uniquement *vis-à-vis* de la calcite. La séquence C est la seule séquence où l'échange Ca-Na s'est produit avant la rencontre du grès. Cela a réduit la quantité d'albite qui s'est altérée en kaolinite en raison de l'effet d'ion commun avec Na^+ . Il en résulte que cette solution est

significativement sous-saturée *vis-à-vis* de la silice amorphe ($IS_{Si} = -0.838$) alors que les eaux des séquences A et B sont à saturation. Des chimies très différentes peuvent être trouvées dans le même type d'unité. Par exemple, dans les unités calcaires des trois cas, l'eau souterraine est saturée *vis-à-vis* de la calcite, cependant le pH varie de 7.30 (séquence A) à 8.13 (séquence C). La séquence A est majoritairement une eau Ca-HCO₃, la séquence B est une eau Na-HCO₃, tandis que la séquence C est une eau Na-SO₄. La quantité de calcite dissoute pour atteindre l'équilibre varie également considérablement de 0.286 à 1.64 mM (soit 28.6 à 164 mg l⁻¹). Des comparaisons similaires peuvent également être faites pour chacune des autres unités.

La direction de l'échange cationique dépend des minéraux rencontrés le long du trajet d'écoulement avant que l'eau n'entre dans l'unité dans laquelle l'échange se produit. Par exemple, dans les séquences A et C, le Ca²⁺ en solution est échangé contre du Na⁺ sur l'échangeur, mais dans la séquence B, le Na⁺ en solution est échangé contre du Ca²⁺ sur l'échangeur. En effet, très peu de Ca²⁺ était en solution dans l'eau entrant dans le schiste argileux dans la deuxième couche de la séquence B puisque ni la calcite ni le gypse ni aucune autre source de Ca²⁺ n'ont été rencontrés le long du chemin d'écoulement précédant le schiste argileux.

Dans la discussion qui précède, chaque unité a été considérée comme étant composée initialement d'une seule phase minérale. En réalité, les unités géologiques sont composées d'assemblages de minéraux. Si l'équilibre est atteint avec deux ou plusieurs phases simultanément, la chimie peut être tout à fait différente que lorsque l'équilibre est atteint séquentiellement. Ce point est souligné dans le Tableau 12 où la géochimie finale d'un système d'échange de calcite est obtenue pour quatre cas différents.

Dans chaque cas, il y a une zone non saturée au-dessus de la nappe phréatique qui a une P_{CO_2} du sol de 10⁻² atm et une zone saturée au-dessous de la nappe phréatique qui est fermée par rapport au CO₂. L'échangeur est identique à celui de l'unité argilo-schisteuse évoquée ci-dessus.

Dans le 1^{er} cas, la calcite est la seule phase dans la zone au-dessus de la nappe phréatique. À un certain point sous la nappe phréatique, il existe une unité de schiste qui ne contient qu'un échangeur. La chimie d'équilibre final d'une eau qui traverse ces deux couches le long de son trajet d'écoulement est donnée dans le Tableau 12.

Tableau 12 : Evolutions géochimiques possibles dans un **système calcite-argile-eau** en conditions ouverte et fermée vis-à-vis du CO₂

	1 ^{er} Cas	2 ^{ème} Cas	3 ^{ème} Cas	4 ^{ème} Cas
Système ouvert vis-à-vis du CO₂ (P _{CO₂} =10 ⁻² atm)	Calcite	Calcite + échangeur	Calcite	-
Système fermé vis-à-vis du CO₂	Echangeur	-	Calcite + échangeur	Calcite + échangeur
Ph	7.31	7.77	9.29	10.29
log(P _{CO₂})	-2.007	-2	-3.912	-5.535
Ca _{total} (mM)	0.0231	0.225	0.0191	0.0111
Na _{total} (mM)	3.20	9.39	4.91	3.24
SAR	21.6	20.9	42.6	42.9
δ _{calcite} ^(*1) (mM)	1.64	4.92	2.48	1.63
δ _{échangeur} ^(*1) (mM)	1.61	4.69	2.46	1.62
ΔCa _{échangeur} ^(*2) (m mol par 100g)	1.75*10 ⁻⁴	5.10*10 ⁻⁴	2.67*10 ⁻⁴	1.76*10 ⁻⁴
ΔNa _{échangeur} ^(*2) (m mol par 100g)	-3.51*10 ⁻⁴	-1.02*10 ⁻⁴	-5.24*10 ⁻⁴	-3.52*10 ⁻⁴

*1 Masse transférée du solide à la solution.

*2 Modification de la population de cations sur l'échangeur

Sur les 1.64 mM (soit 65.7 mg l⁻¹) de Ca²⁺ mis en solution par dissolution de calcite, 1.61 mM (soit 64.5 mg l⁻¹) sont perdus par échange cationique. Il en résulte une eau de type Na-HCO₃. Il y a un gain net de 1.75*10⁻⁴ mmol pour 100 g de Ca²⁺ sur l'échangeur et une perte nette de 3.51*10⁻⁴ mmol pour 100 g de Na⁺ de l'échangeur. Pour l'unité de schiste donnée, cela signifie que 530 l d'eau devront traverser le centimètre cube supérieur du sol avant qu'un changement de 1% des cations sur l'échangeur se produise. Dans les milieux semi-arides où la recharge est au rythme de 10 cm/an, 1 5300 ans seraient nécessaires pour effectuer ce changement de 1 %. Dans les zones plus humides où le taux de recharge est de 50 cm par an, environ 1000 ans seraient nécessaires. Ces temps seraient différents, bien sûr, pour un sol avec une population initiale de cations ou une porosité, une densité apparente ou une saturation en eau différentes.

Le rapport d'adsorption du sodium (RAS) est souvent utilisé par les pédologues comme mesure du risque lié au sodium d'une eau destinée à l'irrigation (Richards, 1954 In: Geochemical evolution of groundwater in sequences of sedimentary rocks). Le RAS est défini par :

$$\text{RAS} = (\text{Na}^+) / [(\text{Ca}^{2+}) + (\text{Mg}^{2+})]^{1/2}$$

où les parenthèses indiquent les concentrations des ions en millimoles par litre (mM). Pour le 1^{er} cas, une valeur RAS modérément élevée de 21.6 est obtenue.

Dans le 2^{ème} cas, l'équilibre *vis-à-vis* de la calcite et de l'échangeur est obtenu simultanément sous la P_{CO_2} constante au-dessus de la nappe phréatique. Au fur et à mesure que la calcite est dissoute, le Ca^{2+} est immédiatement perdu dans l'échangeur, ainsi la dissolution de la calcite sera poussée plus loin que dans le 1^{er} cas. Cela peut être vu dans la quantité totale de calcite dissoute (soit 4.92 mM ou 492 mg l^{-1}) qui est d'environ 3 fois celle du 1^{er} cas. Le RAS est presque le même bien qu'il y a environ 3 fois plus de Na^+ en solution. En effet, même si la concentration de Ca^{2+} est faible (soit 0.225 mM ou 9.0 mg l^{-1}), elle est toujours près de 10 fois la quantité en solution dans le 1^{er} cas.

Dans le 3^{ème} cas, l'eau qui s'infiltré rencontre d'abord la calcite et la dissout à l'état ouvert *vis-à-vis* du CO_2 . Avec un mouvement continu vers le bas, l'eau est transportée sous la nappe phréatique où le système est fermé *vis-à-vis* du CO_2 . Ici, l'eau rencontre finalement une couche qui contient à la fois de la calcite et l'échangeur. Au fur et à mesure que l'eau saturée *vis-à-vis* de la calcite pénètre dans cette couche, le Ca^{2+} est éliminé de la solution par échange d'ions, provoquant une sous-saturation de l'eau *vis-à-vis* de la calcite. Cela provoque à son tour une dissolution supplémentaire de la calcite. Parce que cette dissolution se fait dans des conditions de système fermé *vis-à-vis* du CO_2 , il n'y a qu'une petite quantité de H_2CO_3 pour fournir les ions hydrogène pour former HCO_3^- à partir du minéral CO_3^{2-} . Par conséquent, la P_{CO_2} devient faible ($10^{-3.912}$ atm) et le pH devient élevé (9.29). Dans ce cas, seuls 2.48 mM (soit 248 mg l^{-1}) de calcite sont dissous, contre 4.92 mM (soit 492 mg l^{-1}) dans le 2^{ème} cas. Même s'il y a environ la moitié de Na^+ en solution comme dans le 2^{ème} cas, le RAS est très élevé (42.6) car seule une très petite quantité de Ca^{2+} reste en solution.

Dans le 4^{ème} cas ni la calcite ni l'échangeur ne sont au-dessus de la nappe phréatique. Les deux phases solides se produisent ensemble uniquement sous la nappe phréatique dans des conditions de système fermé avec du CO_2 . Dans ce cas, le pH (10.29) et la valeur RAS (42.9) deviennent tous deux très élevés. Il y a moins de masse transférée dans ce système complètement fermé par rapport au 3^{ème} cas.

Ces exemples illustrent l'importance de considérer si les phases solides réagissent simultanément ou en séquence, et les conditions dans lesquelles ces réactions se produisent.

V. CONCLUSION

Ce travail, réalisé au moyen de PHREEQC, a permis de simuler la composition chimique de l'eau dépendamment de son réservoir. Les simulations réalisées ont mis en évidence l'évolution chimique de l'eau de pluie ainsi que des eaux souterraines.

Les résultats révèlent que l'augmentation de la quantité de CO₂ atmosphérique provoque une élévation de l'acidité de l'eau de pluie. L'augmentation du CO₂ est donc dangereuse pour l'environnement car les pluies acides ont des effets néfastes sur la flore et la faune (dont l'Homme). L'acidification des eaux météoriques contribue à l'acidification des eaux de certaines sources, des eaux de ruissellement et des eaux de surface, ainsi qu'à l'acidification des océans.

Les simulations de l'évolution chimique des eaux souterraines dans des séquences de roches carbonatées démontrent l'influence des facteurs de contrôle importants. L'augmentation de la pression initiale en CO₂ du sol entraîne généralement une diminution du pH. Le pH est faible en système ouvert qu'en système fermé. En effet, le CO₂ se trouve illimité en système ouvert qu'en système fermé où la réserve s'épuise par réaction avec d'autres phases présentes. A la source, l'eau se rééquilibre avec l'atmosphère en perdant du CO₂. Il en résulte une augmentation du pH sauf dans le cas où la pression initiale en CO₂ est égale à la valeur atmosphérique. Cette augmentation du pH se traduit par une sursaturation par rapport à la calcite et à la dolomite. Le retour à l'équilibre se traduit par une précipitation de la calcite. L'élévation de la température entraîne une faible diminution du pH ainsi qu'une réduction notable de la teneur totale en carbonates. Cela est lié à la diminution de la solubilité du CO₂ en fonction de la température.

L'ordre de rencontre des unités de dolomie et de calcaire influence la chimie de l'eau. Les résultats montrent qu'il y a plus de dolomite dissoute et moins de calcite précipitée lorsque la dolomie est rencontrée en premier, en système initialement ouvert. Le pH de l'eau affectée d'abord par la dissolution de la dolomie en système ouvert est plus élevé. Lorsque la dissolution en système fermé se produit dans la première unité de carbonates, l'ordre de rencontre calcite-dolomite a peu d'effet. L'influence de la séquence de rencontre est beaucoup plus prononcée lorsqu'il s'agit de réactions avec des phases minérales en plus des carbonates. Les simulations montrent aussi que, même avec des unités du même type de roche, l'hydrochimie peut varier considérablement.

Ce travail nous a permis d'acquérir des connaissances en matière de modélisation, spécifiquement hydrochimique. Toutefois, on signalerait qu'on n'est pas arrivé à entrer le

code pour simuler l'altération et les échanges d'ions. De ce fait, les résultats interprétés sur ces points ont été empruntés dans l'article avec lequel on a travaillé (Palmer and Cherry, 1985). Ainsi, on se doit de continuer à améliorer le codage de PHREEQC.

Références bibliographiques

- Appelo C.A.J. and Parkhurst D.L., (1999) - User's guide to PHREEQC; A computer program for speciation, batch-reaction, one-dimensional transport, and inverse geochemical calculations. Water; Ressources Investigations Report 99-4259, 312p.
- Appelo C.A.J. and Postma D., (2005) - Geochemistry, Groundwater and Pollution. Ben Akkerman Collection Stedelijk Musuem, Amsterdam, 2nd Edition, 647p..
- Collin J.J., (2004) - Les eaux souterraines. Hermann, éditeurs des sciences et des arts, 169p..
- Palmer C.D. and Cherry J.A., (1985) - Geochemical evolution of groundwater in sequences of sedimentary rocks. Journal of Hydrology, 75, pp. 27-67.
- Stumm W. and Morgan J.J., (1981) - Aquatic chemistry; An Introduction Emphasizing Chemical Equilibria in Natural Waters. Wiley interscience, 2nd ed., 780p..

Références webographiques

1. [http:// wwwbrr.cr.usgs.gov/](http://wwwbrr.cr.usgs.gov/)
2. <http://www.geo.vu.nl/>
3. brrcftp.cr.usgs.GOV.
4. <https://phreeqc-interactive.software.informer.com/3.3/>
5. <https://www.co2.earth/>
5. <https://www.actu-environnement.com/blogs/christian-perthuis/64/rapport-giec-23-co2-autres-468.html>
6. <http://journals.openedition.org/vertigo/4042>

Liste des figures

Figure 1 : Goutte de pluie dans l'atmosphère.....	13
Figure 2 : Fenêtre des données d'entrée de PHREEQC pour une simulation de la chimie de l'eau de pluie à une pression en CO ₂ de 10 ^{-3.5} à 25°C.....	14
Figure 3 : Extrait des données de sortie de PHREEQC pour une simulation de la chimie de l'eau de pluie à une pression en CO ₂ de 10 ^{-3.5} atm à 25°C.	14
Figure 4 : Résultats des simulations du pH en fonction des pressions partielles en CO ₂ utilisées.....	17
Figure 5 : Evolution du CO ₂ atmosphérique de 1985-2022.	18
Figure 6 : Résultats des simulations de la conductivité en fonction des pressions partielles en CO ₂ utilisées.....	18
Figure 7 : Données d'entrée de PHREEQC pour la simulation de l'effet de la variation de température sous une Pco ₂ = 10 ^{-3.5} atm.....	20
Figure 8 : Extrait des données de sortie de PHREEQC pour une simulation de l'effet de la variation de la température (20°C).	20
Figure 9 : Evolution du CITD en fonction des températures atmosphériques.....	21
Figure 10 : Schéma des formations géologiques percolées par les eaux d'infiltration.....	24
Figure 11 : Coupes transversales hypothétiques et chemins d'écoulement à travers des séquences stratigraphiques qui diffèrent par l'ordre des formations géologiques (A, B et C respectivement).	33

Liste des tableaux

Tableau 1 : Résultats des simulations d'une eau de pluie sous différentes pressions partielles de CO ₂ à 25°C	17
Tableau 2 : Résultats des simulations de la chimie de l'eau météorique en fonction de la variation de la température, sous une Pco ₂ de 10 ^{-3.5}	21
Tableau 3 : Evolution géochimique des eaux traversant un terrain carbonaté à une pression initiale en CO₂ de 10^{-2.5} atm et à 10°C où la première unité carbonatée rencontrée est le calcaire.....	25
Tableau 4 : Evolution géochimique des eaux traversant un terrain carbonaté à une pression initiale en CO₂ de 10^{-1.5} atm et à 10°C où la première unité carbonatée rencontrée est le calcaire.....	27
Tableau 5 : Evolution géochimique des eaux traversant un terrain carbonaté à une pression initiale en CO₂ de 10^{-3.5} atm et à 10°C où la première unité carbonatée rencontrée est le calcaire.....	28
Tableau 6 : Evolution géochimique des eaux traversant un terrain carbonaté à une pression initiale en CO₂ de 10^{-2.5} atm et à 10°C où la première unité carbonatée rencontrée est le calcaire.....	28
Tableau 7 : Evolution géochimique des eaux traversant un terrain carbonaté à une pression initiale en CO₂ de 10^{-2.5} atm et à 25°C où la première unité carbonatée rencontrée est le calcaire.....	29
Tableau 8 : Evolution géochimique des eaux traversant un terrain carbonaté à différentes pressions en CO₂ et à 10 et à 25°C où la première unité carbonatée rencontrée est la dolomie.....	30
Tableau 9 : Evolution géochimique de l'eau souterraine à travers la séquence A (calcaire-gypse-grès-schiste argileux-schiste carboné)	34
Tableau 10 : Evolution géochimique de l'eau souterraine à travers la séquence B (grès-schisteux argileux-calcaire-gypse-schiste carboné)	37
Tableau 11 : Evolution géochimique de l'eau souterraine à travers la séquence C (gypse-schiste argileux-calcaire-grès-schiste carboné)	39
Tableau 12 : Evolutions géochimiques possibles dans un système calcite-argile-eau en conditions ouverte et fermée vis-à-vis du CO₂	42