

# Chimie des eaux naturelles

Philippe Behra\* chargé de recherche, Laura Sigg\*\* professeur

**Summary :** *Chemistry of natural waters*

A set of complex chemical, biological, geological and physical mechanisms controls the hydrogeochemical cycles of many elements and chemical compounds in natural systems. The chemical composition of oceans, fresh waters and the atmosphere is also controlled by these processes in which living organisms play a key role. It is thus necessary to consider all the interactions between the different compartments (waters, biosphere, atmosphere, soils and rocks) in order to understand the composition of natural waters. Moreover, it is important to take into account the change in fluxes of matter due to human activities which can strongly disturb the cycles and thus the chemical composition of natural waters of large reservoirs.

**Mots clés :** *Eaux naturelles, pouvoir tampon, réservoirs, composition chimique, cycles géochimiques, biosphère.*

**Key-words :** *Natural waters, buffering, reservoirs, chemical composition, geochemical cycles, biosphere.*

Dans cet article, nous allons donner un aperçu sur les processus biologiques, chimiques et physiques qui régulent les écosystèmes ainsi que la composition chimique des eaux naturelles. Certains processus chimiques les plus importants comme la dissolution des roches, la précipitation des minéraux, les échanges entre l'atmosphère et l'eau, seront présentés. Un écosystème aquatique est considéré comme une unité de l'environnement dans laquelle sont entretenus une communauté biologique (production, consommation et décomposition des organismes vivants), ainsi que les cycles des substances nécessaires à la vie, grâce à l'énergie fournie par le soleil. Dans les cycles des roches et du milieu vivant, l'eau est considérée non seulement comme un réactif chimique et un solvant, mais aussi comme un vecteur.

Afin d'exprimer notre préoccupation face aux dangers menaçant les eaux en tant qu'écosystèmes, nous montrerons, par une analyse simple, que les eaux douces ainsi que l'atmosphère, sont des

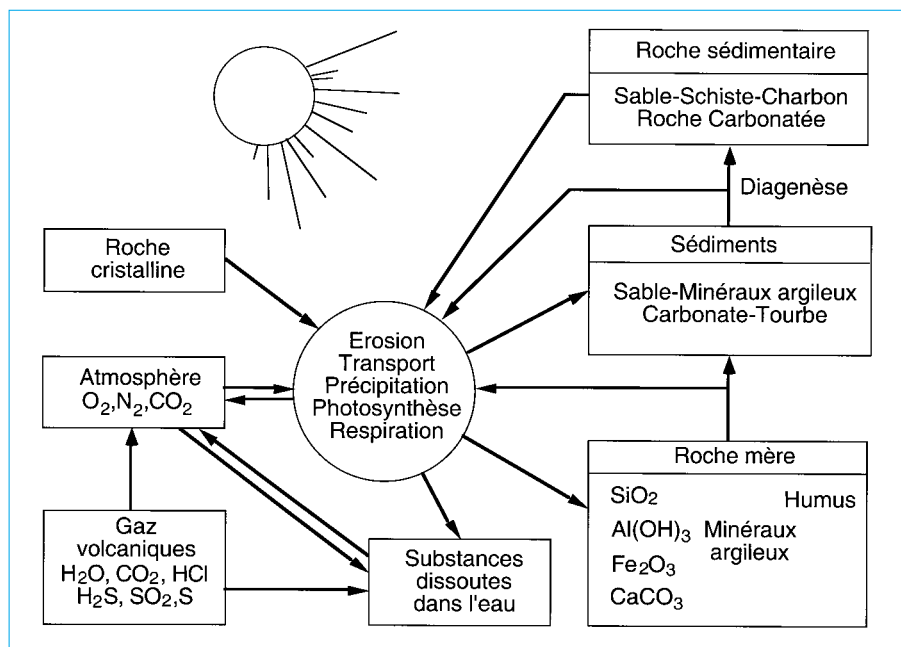


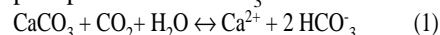
Figure 1 - Interactions entre le cycle des roches et celui des eaux. L'eau représente le vecteur, le solvant et le réactif chimique. Lors de son interaction avec les roches (dissolution-précipitation) vont naître les sols, les sédiments et les roches sédimentaires ; en contrepartie, les substances dissoutes parviennent dans l'eau [1].

systèmes particulièrement sensibles aux atteintes causées par l'homme.

La composition des eaux naturelles est déterminée par quelques processus importants qui sont exposés dans la figure 1 [1]. Dans la nature, la régulation de O<sub>2</sub> et CO<sub>2</sub> se fait lors de la photosynthèse et de la respiration des organismes vivants et au cours de l'altération des roches.

Les processus d'altération consistent en des réactions de dissolution des roches les plus abondantes (silicates,

oxydes, carbonates). La composition de l'eau résulte de ces réactions et se comprend facilement à partir d'un modèle d'équilibre, comme la dissolution et la précipitation de CaCO<sub>3</sub> :



A partir des constantes d'équilibre et pour une atmosphère composée entre autres de CO<sub>2</sub> à 0,03 %, il est possible de calculer les concentrations suivantes, pour le système (CaCO<sub>3</sub>)<sub>(s)</sub>, CO<sub>2(g)</sub> (pCO<sub>2</sub> = 3 x 10<sup>-4</sup> atm) en solution aqueuse à 25 °C :

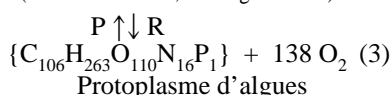
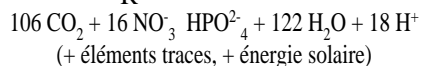
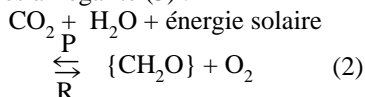
\* CNRS, Institut de Mécanique des Fluides, UMR 7507, Université Louis Pasteur, 2, rue Bousisingault, 67000 Strasbourg. Tél. : 03.88.41.65.63/65.65. Fax : 03.88.61.43.00. E-mail : behra@imf.u-strasbg.fr

\*\* École Polytechnique Fédérale de Zurich, EAWAG, Überlandstr. 133, 8600 Dübendorf, Suisse. Tél. : +41 1 823 5494. Fax : +41 1 823 5028. E-mail : sigg@eawag.ch

$$\text{pH} = 8,3 ; [\text{HCO}_3^-] = 1 \times 10^{-3} \text{ M} ;$$

$$[\text{Ca}^{2+}] = 5 \times 10^{-4} \text{ M}$$

La photosynthèse, P, et le processus de respiration, R, sont représentés de manière fortement simplifiée par la réaction (2). De nombreuses substances nutritives sont nécessaires pour la photosynthèse ; la stœchiométrie satisfait à peu près à l'égalité (3) :



Le flux d'énergie nécessaire au système est couplé aux cycles des nutriments et à ceux des éléments traces. Même si la stœchiométrie de la réaction (3) est différente pour chaque système aquatique et pour chaque algue, la dynamique photosynthèse-respiration (P-R) pour ces différents organismes est représentée par des relations simples  $\Delta\text{C} : \Delta\text{N} : \Delta\text{P} \approx 106 : 16 : 1$ . Les différences de concentrations des substances nutritives en fonction de la profondeur, aussi bien dans la mer que dans les lacs, sont dues au fait que les éléments C, N, P sont en même temps assimilés lors de la photosynthèse puis libérés dans les mêmes proportions lors de la respiration par les organismes.

### Le pouvoir tampon dans les eaux naturelles

La nature et la teneur des substances chimiques présentes dans l'eau semblent *a priori* fortuites. Elles peuvent cependant être expliquées par une approche plus précise du cycle de l'eau, par les processus chimiques à l'interface roche-eau et atmosphère-eau ainsi que par les processus biologiques (photosynthèse-respiration). Il vient intuitivement que  $\text{Ca}^{2+}$  et  $\text{Mg}^{2+}$  proviennent des carbonates,  $\text{Na}^+$  et  $\text{K}^+$  des feldspaths et des micas, le sulfate du gypse ou de l'oxydation de la pyrite, le phosphate et le fluorure de l'apatite [2]. Les processus de dissolution correspondent à des réactions acide-base. Ainsi, la composition des mers s'interprète comme le résultat du titrage entre les

**Tableau I** - Composition chimique moyenne des eaux naturelles (d'après Stumm et Morgan [1]).

	Eaux des rivières Eau de surface moyenne - log M	Eau de mer - log M
$\text{HCO}_3^-$	3,0 ( $\pm$ 0,6)	2,6
$\text{Ca}^{2+}$	3,4 ( $\pm$ 0,9)	2,0
$\text{H}^+$	6,5 - 8,5	8,1
$\text{H}_4\text{SiO}_4$	3,7 ( $\pm$ 0,5)	4,1
$\text{Mg}^{2+}$	3,8 ( $\pm$ 1,0)	1,3
$\text{Cl}^-$	3,7 ( $\pm$ 1,0)	0,3
$\text{Na}^+$	3,6 ( $\pm$ 1,0)	0,3

acides émis lors des éruptions volcaniques et les bases des roches comme les silicates, les oxydes, ou les carbonates (figure 1). La composition des eaux de rivière peut être aussi considérée comme la résultante de l'effet du  $\text{CO}_2$  atmosphérique sur les minéraux (tableau I). Malgré des différences de composition chimique, de nombreuses eaux naturelles ont la même concentration en certains éléments. Les eaux des rivières ont généralement des pH compris entre 6,5 et 8,5. La concentration des autres co posants varie également mais jamais de plus d'un facteur 100 (tableau I). La composition de l'eau de mer reste remarquablement constante ; les eaux provenant de différentes mers et océans ne diffèrent que faiblement. Le pouvoir tampon représente cette capacité d'un système à maintenir une composition constante.

Les réactions d'échanges entre l'atmosphère et l'eau contribuent de manière significative à ce pouvoir tampon. En effet, les gaz et autres substances volatiles sont échangés à l'interface eau-atmosphère. Il s'ensuit un équilibre dans les processus d'absorption à la surface de l'eau. La solubilité des gaz dans l'eau est estimée à l'aide de la loi de Henry [3].

Les réactions de sorption (adsorption et désorption) régulent la concentration en de très nombreuses substances comme les métaux lourds ou les composés organiques présents dans les eaux [4, 5]. En effet, les substances dissoutes des sols et les particules solides en suspension et être ensuite désorbées. De plus, les minéraux argileux ou colloïdes en suspension, en tant que substances adsorbantes, servent à la fois de moyen

de transport et de réservoir de polluants. De tels processus d'adsorption sont également traités par le modèle de l'équilibre chimique (échange d'ions, complexation de surface...) [1, 5, 6].

### Composition chimique des eaux de surface et des eaux souterraines

A partir du tableau II, nous pouvons observer qu'il existe un rapport entre la composition géologique des bassins versants et la composition chimique de l'eau. Alors que le magnésium, le calcium et les bicarbonates ne sont présents que dans les cours d'eau qui s'écoulent au travers de sédiments, les concentrations dans les cours d'eau qui s'écoulent au travers de roches cristallines sont plus élevées en acide silicique et plus faibles en  $\text{Ca}^{2+}$  et  $\text{Mg}^{2+}$ . Par contre, la concentration en sulfates n'est que partiellement corrélée aux teneurs en sulfates contenus dans les roches, car elle dépend des activités humaines. Les émissions de gaz dues à la combustion des énergies fossiles sont à l'origine des pluies et dépôts acides chargés en sulfates. Concernant le lac du Bourget, la concentration en phosphates a diminué après la mise en place de stations d'épuration. L'exemple de la Thur (Alsace) illustre l'impact des activités humaines ainsi que celui du substratum sur la qualité de l'eau. En effet, les valeurs mesurées à Ensisheim reflètent le passage de cette rivière à travers le bassin potassique.

Le pouvoir tampon des eaux naturelles est dominé par le  $\text{CO}_2$  atmosphérique, les ions carbonates dissous dans l'eau, le  $\text{CaCO}_3$ , et par d'autres minéraux (dolomite, aluminosilicates), qui déterminent leur composition chimique minérale. Un examen des processus chimiques dans les eaux naturelles montre qu'il est surtout nécessaire de comprendre le système carbonaté et, par là, toutes les relations acide-base qui s'y rattachent.

### L'eau et ses propriétés particulières

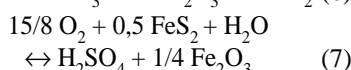
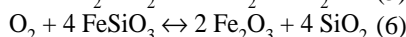
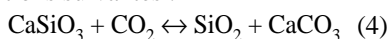
Une molécule d'eau est représentée en trois dimensions sous la forme d'un tétraèdre déformé. Les deux liaisons O-H forment un angle de  $104,5^\circ$  (au



**Tableau III** - Les propriétés physiques de l'eau [7, 8].

Propriétés	En comparaison avec d'autres liquides	Signification pour l'environnement
Densité	Maximum vers 4 °C, détente lors des gelées	Difficultés en cas de gelées, donne lieu à des stratifications saisonnières
Point de fusion et d'ébullition	Exceptionnellement élevés	Possibilité d'eau sous forme liquide à la surface de la terre
Capacité calorifique	Capacité calorifique la plus élevée de tous les fluides, exception faite de NH <sub>3</sub>	Tampon face aux températures extrêmes
Chaleur d'évaporation	Extrêmement forte	Tampon face aux températures extrêmes
Tension superficielle	Élevée	Importante pour la formation des gouttes dans les nuages et les pluies
Absorption lumineuse	Élevée dans le domaine des infrarouges et des UV, moins forte dans le domaine de la lumière visible	Importante pour la régulation de l'activité biologique (photosynthèse) et pour la température atmosphérique
Propriétés en tant que solvant	A cause de la propriété dipolaire, l'eau convient à la dissolution des sels (ions) et des molécules polarisées	Transport de substances dissoutes dans le cycle hydrologique et dans la biomasse

important. La surface des cercles est proportionnelle à l'importance des réservoirs. Les plus importantes interconnexions concernent les interactions entre les réservoirs tels les sédiments et le dioxyde de carbone (CO<sub>2</sub>), l'eau (H<sub>2</sub>O) et l'oxygène (O<sub>2</sub>), la matière organique (CH<sub>2</sub>O) avec par exemple les réactions suivantes :



Réaction (4) : altération des silicates.

Réaction (5) : représentation simplifiée de la réaction photosynthèse-respiration.

Réactions (6) et (7) : oxydation des composés du fer(II) et du soufre en oxyde de fer(III) et en sulfate par de l'oxygène libéré par la photosynthèse.

Ces exemples montrent la complexité des réservoirs à O<sub>2</sub> et CO<sub>2</sub> relativement petits et particulièrement importants pour notre écomilieu (le réservoir en CO<sub>2</sub> gazeux est si petit que le réservoir n'apparaît que sous la forme d'un point dans la *figure 2*) et leurs interconnexions à des réservoirs gigantesques. Si l'on utilise l'image des roues dentées, les petites roues à CO<sub>2</sub> et à O<sub>2</sub> tournent relativement vite, et sont

reliées aux gigantesques roues extrêmement lentes des composants des sédiments. Les cycles hydrogéochimiques et la nature de leur synchronisation régulent la composition des mers et sont largement responsables du maintien d'une atmosphère et de climats constants.

Les différents cycles liés par des réactions donnent une énorme stabilité. L'homme influence aujourd'hui la composition des petits réservoirs, il peut accélérer les petites roues mais pas les grandes ; lorsque les grandes roues ne freinent plus les petites, les différents cycles sont dissociés.

### Évolution et état stationnaire actuel de la biosphère

Comme il est admis aujourd'hui, la vie sur terre fut d'abord anaérobie. Lors de l'apparition de la photosynthèse, de l'oxygène a été émis contribuant ainsi à maintenir des conditions redox dans l'atmosphère et à la surface de la terre. Ceci correspond à l'équilibre (5) qui, pour chaque molécule organique (CH<sub>2</sub>O) produite lors de la photosynthèse, va former une molécule d'oxygène (O<sub>2</sub>). Le réservoir de CH<sub>2</sub>O dans les sédiments est presque 50 fois plus grand que le réservoir à O<sub>2</sub> car la majeure partie de l'oxygène produit lors de la

photosynthèse a été utilisée pour oxyder les éléments réduits de la croûte terrestre comme les silicates ferreux (réaction 6) ou les pyrites (réaction 7).

Actuellement, les conditions entre vitesse des processus d'oxydation et de réduction (consommation et libération d'électrons, e<sup>-</sup>, ainsi que production et libération de protons, H<sup>+</sup>) sont globalement dans un état stationnaire. Il s'ensuit la formation d'une atmosphère et d'une mer à composition constante, d'une part grâce à une gigantesque réaction acide-base (les acides émis par les volcans réagissant avec les bases contenues dans les roches) et, d'autre part, grâce à la photosynthèse. Cet état stationnaire dépend des flux des différents composants dans l'atmosphère et dans les océans, de sorte que les concentrations moyennes globales des composants redox et acide-base dans ces réservoirs sont constantes.

De ce fait, le pE et le pH (*paramètres caractérisant l'activité de l'ion H<sup>+</sup> et de l'électron, e<sup>-</sup> ; pH = -log {H<sup>+</sup>} et pE = -log {e<sup>-</sup> ; un faible pE représentant une forte activité de l'électron, c'est-à-dire un environnement anaérobie et réducteur*) de notre environnement sont caractéristiques des conditions d'oxydo-réduction et du réservoir en protons qui correspondent aux sources d'altération des sédiments. Il existe de nombreuses différences locales et des perturbations pour les bilans de H<sup>+</sup> et de e<sup>-</sup>. Il en est ainsi du problème des précipitations acides fortement liées aux activités humaines qui perturbent localement ou globalement ces bilans et modifient le fonctionnement des écosystèmes.

### Forêt, eau et atmosphère : des réservoirs très menacés

Dans la *figure 3*, sont comparés quelques réservoirs particulièrement importants. Pour chacun d'eux, le temps de séjour moyen des molécules (atomes) est donné. Une molécule H<sub>2</sub>O, apportée par un cours d'eau dans la mer, va y rester en moyenne 40 000 ans, jusqu'à ce qu'elle en ressorte par évaporation. Les réservoirs comparativement grands - H<sub>2</sub>O dans la mer, SiO<sub>2</sub> et le carbone organique dans les sédiments (*CH<sub>2</sub>O dans la réaction (5) et la figure 2 ; toute la matière organique de*

ces réservoirs est due à la photosynthèse ; une faible partie est exploitée sous forme de carbone fossile) - sont opposés aux réservoirs plus petits (et par là même plus exposés comme l'atmosphère, les eaux douces de surface), et à l'ensemble des organismes vivants. La majeure partie de la biomasse est contenue dans les forêts.

La combustion du carbone fossile (cf. figure 2) issu des réservoirs carbonés des sédiments conduit à l'augmentation du réservoir CO<sub>2</sub> de l'atmosphère. De même, un déboisement des forêts (notamment les forêts tropicales) et la combustion du bois augmentent le contenu en CO<sub>2</sub> de l'atmosphère. Par ailleurs, cette augmentation accroît la productivité de la biomasse. D'autre part, l'accélération du cycle du phosphore lié aux apports d'engrais phosphatés et de phosphate des détergents affecte surtout les petits réservoirs, plus particulièrement les eaux de surface.

La composition de l'atmosphère est très sensible aux activités humaines car, d'un point de vue quantitatif, ce réservoir est petit à côté des autres. Lors de la combustion des combustibles fossiles, de nombreux éléments et composés traces sont émis (soufre, métaux lourds, métalloïdes, hydrocarbures). Selon la nature de la combustion, les composés de l'azote sont transformés en oxydes d'azote. Par ailleurs, la concentration en CO<sub>2</sub> a augmenté globalement alors que les concentrations en CO, NO, HNO<sub>2</sub>, HNO<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub> et H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ont augmenté localement. Les temps de séjour pour les oxydes d'azote, l'ammoniac et les composés du soufre dans l'atmosphère sont très courts ; après quelques jours seulement, ils sont éliminés de l'atmosphère. L'atmosphère, comme maillon dans les cycles géochimiques de nombreux éléments, est un important convoyeur pour les polluants qui peuvent porter atteinte aux écosystèmes terrestres et aquatiques.

### Quel avenir ?

Les émissions globales et locales de CO<sub>2</sub> ainsi que des composés de S et de N sont actuellement bien connues. Actuellement, environ 5,4 milliards de

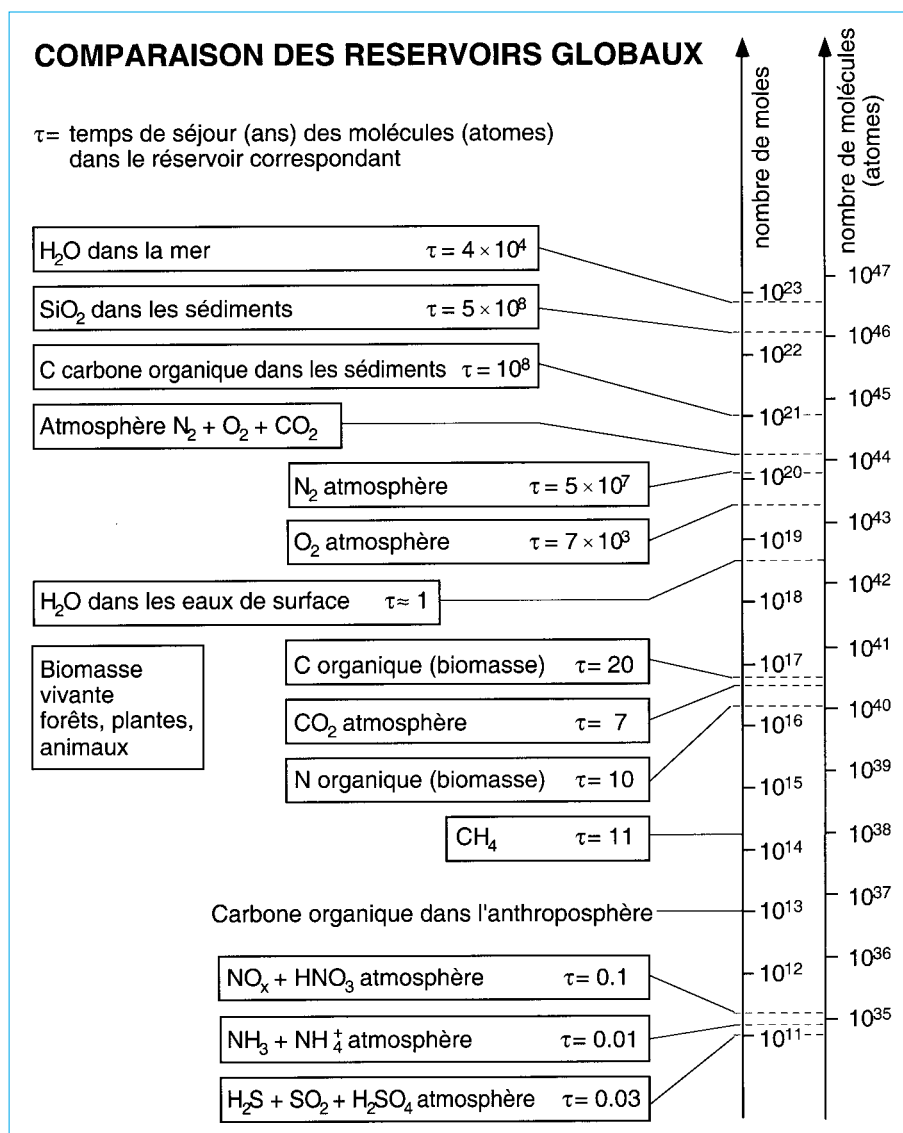


Figure 3 - Comparaison des réservoirs globaux. La comparaison entre quelques-uns des réservoirs les plus importants, mesurés en quantité moléculaire (ou atomique) ou en moles, montre que les trois réservoirs atmosphère, eaux douces de surface et biomasse vivante (la plus grande partie constituant les forêts), sont plus petits que les réservoirs sédimentaires ou la mer. De ce fait, l'atmosphère, la forêt et l'eau sont des réservoirs particulièrement exposés. Ils peuvent être influencés par l'exploitation humaine des grands réservoirs comme le carbone sédimentaire ou fossile. Suite à de nouvelles estimations, l'inventaire de la biomasse vivante pourrait être encore plus petit que les quantités fournies ici [10]. Les temps de séjour approximatifs donnés en années, c'est-à-dire le temps que passe en moyenne une molécule dans ce réservoir, est une mesure de la réactivité : l'azote est plutôt inerte dans l'atmosphère, alors que le dioxyde de carbone atmosphérique, après un temps de séjour moyen de 7 ans, participe à nouveau à l'activité de la photosynthèse. Les oxydes d'azote (NO<sub>x</sub> et HNO<sub>3</sub>), l'ammoniac et les composés du soufre (H<sub>2</sub>S, SO<sub>2</sub> et H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) sont présents en très faibles quantités dans l'atmosphère ; leur temps de séjour y est très court.

tonnes ( $4,5 \times 10^{14}$  moles) de carbone fossile sont brûlés chaque année. Jusqu'à présent, il a en été brûlé 216 milliards de tonnes ( $1,8 \times 10^{16}$  moles C). Ceci aurait élevé la concentration en CO<sub>2</sub> du réservoir atmosphérique d'environ 30 %. Un peu moins de la moitié de ce CO<sub>2</sub> a disparu à nouveau de l'atmosphère, principalement après absorption dans les océans. A ce stade, quelques questions subsistent : jusqu'où l'augmentation de la teneur en CO<sub>2</sub> favorise-t-elle une production végétale,

ou jusqu'à quel point la diminution des forêts – déboisement des forêts tropicales – contribue-t-elle à l'augmentation du réservoir en CO<sub>2</sub> atmosphérique ? L'augmentation de la teneur en CO<sub>2</sub>, qui devrait doubler dans le prochain siècle, devrait modifier significativement les climats (augmentation de la température et modification de la répartition des pluies) mais aussi la composition chimique des eaux naturelles. Une meilleure connaissance de ces modifications ainsi que de leurs

effets sur les temps de séjour dans les différents compartiments des hydrosystèmes constituera à n'en pas douter un des enjeux des recherches à venir.

### Remerciements

Cet article est dédié à la mémoire de Werner Stumm (professeur à l'École Polytechnique Fédérale de Zurich et directeur de l'EAWAG de 1970 à 1992), qui a fortement contribué à une meilleure connaissance de la chimie des eaux naturelles. Merci à Jérôme Carayrou et Élisabeth Jamet pour leurs critiques constructives.

### Références

- [1] Stumm W., Morgan J.J., *Aquatic Chemistry*, 3e édition, Wiley-Interscience, New York, **1996**.
- [2] Drever J.I., *Geochemistry of Natural Waters*, Prentice Hall, Upper Saddle River, 3e édition, **1997**.
- [3] Seinfeld J.H., Pandis S., *Atmospheric chemistry and physics, from air pollution to climate change*, Wiley-Interscience, New York, **1997**.
- [4] Schwarzenbach R.P., Gschwend P.M., Imboden D.M., *Environmental Organic Chemistry*, Wiley-Interscience, New York, **1993**.
- [5] Sigg L., Behra Ph., Stumm W., *Chimie des milieux aquatiques : Chimie des eaux naturelles et des interfaces dans l'environnement*, 3e édition, Dunod, Paris, **2000**.
- [6] Morel F.M.M., Hering J.G., *Principles and applications of aquatic chemistry*, Wiley Interscience, New York, 2e édition, **1993**.
- [7] Sverdrup H.U., Johnson M.W., Fleming R.H., *The Oceans*, Prentice-Hall, Englewood Cliffs, **1942**.
- [8] Berner E.K., Berner R.A., *Global Environment : Water, air, and geochemical cycles*, Prentice-Hall, Englewood Cliffs, **1996**.
- [9] Garrels R.M., Perry E.A.j., dans *The Sea*, vol. 5, éd. E.D. Goldberg, Wiley-Interscience, New York, **1974**.
- [10] Bolin B., *The major biogeochemical cycles and their interactions*, Scope 21, Wiley-Interscience, New York, **1984**.