

L'évolution géochimique de l'eau.

GÉNÉRALISATION DE LA THÉORIE DE J. DELECOURT,

par R. LEGRAND.

I. — LA THÉORIE DE J. DELECOURT.

J. DELECOURT a exposé sa remarquable théorie dans trois notes sur : « Le titre natronique », publiées dans les *Bulletins* de notre Société (1941, t. L, pp. 152-166; 1942, t. LI, pp. 107-142; 1943, t. LII, pp. 143-171), couronnées par son Mémoire sur la : « Géochimie des océans, des bassins clos et des gîtes salifères — Mers et lacs contemporains » (1946, Mém. in-8°, n° 1, 177 p., 3 fig.), suivi lui-même d'un développement particulier : « Deux dates mémorables dans l'histoire des océans » (1946, t. LV, pp. 136-146.)

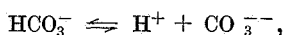
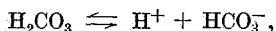
Cette théorie, basée au début sur l'évolution de la salure des eaux souterraines de la Moyenne- et de la Basse-Belgique, se hausse ensuite sur le plan absolument général.

II. — CONVENTION DE CLASSEMENT : LES RAPPORTS EXPRIMÉS EN ÉQUIVALENTS.

L'immense mérite de J. DELECOURT est d'avoir démontré qu'on ne peut pas comparer des eaux, contenant des ions différents, en fonction de leur *quantité* de salinité, mais qu'il faut le faire en fonction de leur *qualité* en n'examinant que les rapports entre ions présents.

C'est pourquoi il est nécessaire de transcrire les données pondérales des analyses en milli-équivalents. Faut-il rappeler que l'équivalent ne constitue ni un ion, ni une particule ? L'équivalent est le facteur obtenu en divisant le poids d'un radical moléculaire par sa valence. Exprimé par rapport à l'Hydrogène pris comme unité de poids et de charge électrique, l'équivalent devient l'équivalent-gramme quel que soit le signe de sa charge.

Pour l'acide carbonique H_2CO_3 , les dissociations ioniques successives donnent :

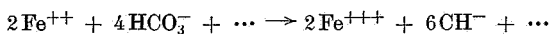


soit, en dissociation partielle, 1 équivalent H^+ et 1 équivalent HCO_3^- ou, en dissociation totale, 2 équivalents H^+ et 2 équivalents CO_3^{2-} pour 3 ions. S'il y avait une milli-molécule-gramme de H_2CO_3 en solution, soit 62 mgr, on obtiendrait dans le premier cas deux milli-équivalents-gramme de poids respectif 1 et 61; dans le second cas il y en aurait quatre, deux de poids 1 et deux de poids 30.

Dans l'oxydation de fer ferreux en fer ferrique :



c'est-à-dire



le poids atomique du fer étant 55,8, l'équivalent-gramme de Fe^{++} pèse 27,9 et celui de Fe^{+++} 18,6.

Dans une analyse chimique quelconque, il faut diviser le poids obtenu d'un radical par l'équivalent-gramme de ce dernier de façon à pouvoir exprimer les rapports entre radicaux présents. Dans le cas de l'eau, l'unité pratique est le milli-équivalent.

III. — CAS GÉNÉRAL DE LA THÉORIE DE J. DELECOURT.

J. DELECOURT a toujours été particulièrement soucieux du caractère concret de son exposé. Aussi, certains n'ont pas réalisé que sa théorie est de portée générale.

Il est indifférent qu'un cation monovalent soit H^+ , NH_4^+ , Na^+ , K^+ ... : notons-le C^+ ; ou qu'un cation polyvalent soit Ca^{++} , Mg^{++} , Fe^{++} , $H_2SiO_2^+$ (1),... ou Fe^{+++} , Al^{+++} ,... Ces derniers étant négligeables dans la géochimie des eaux, de même que les cations tétra- à heptavalents, incluons-les par convention dans : C^{++} .

De même pour les anions, notons A^- tous les monovalents : HCO_3^- , HSO_3^- , HSO_4^- , HS^- , NO_2^- , NO_3^- , Cl^- , Br^- ,... et notons par A^{--} tous les polyvalents : CO_3^{2-} , SO_3^{2-} , SO_4^{2-} , SiO_3^{2-} , $H_2SiO_4^{2-}$ (2),... Par convention, C^+ , C^{++} , A^- et A^{--} seront toujours exprimés en milli-équivalents, au sens de eC^+ , eC^{++} , eA^- et eA^{--} . Leur somme sera ramenée à 100 pour éliminer la quantité de salinité et ne conserver que la qualité.



acide orthosilicique (amphotère).

IV. — POINTS REMARQUABLES DU DOMAINE GÉNÉRAL.

On peut classer les eaux d'après les pourcentages des ions présents en exprimant leurs proportions soit sous forme de rapports, soit sous forme de différences ainsi que l'a fait J. DELECOURT. Les anions étant ramenés à A^- et A^{--} , et les cations à C^+ et C^{++} , il y a quatre relations fondamentales à envisager :

$$(a) A^- - A^{--} \geq 0, \quad (c) C^+ - C^{++} \geq 0,$$

$$(b) C^+ - A^{--} \geq 0, \quad (d) C^+ - A^+ \geq 0,$$

dont la combinaison offre 16 possibilités :

| <i>a b c d</i> | <i>a b c d</i> | <i>a b c d</i> | <i>a b c d</i> |
|----------------|----------------|----------------|----------------|
| 1 + + + + | 5 - + + + | 9 + - - + | 13 - + - - |
| 2 + + + - | 6 + + - - | 10 - + - + | 14 - - + - |
| 3 + + - + | 7 + - + - | 11 - - + + | 15 - - - + |
| 4 + - + + | 8 - + + - | 12 + - - - | 16 - - - - |

Comme dans toute solution la somme des cations est égale à la somme des anions, $C^+ + C^{++} = A^- + A^{--} = 50 \%$. Mais aussi si $C^+ > C^{++}$ et $A^- > A^{--}$, C^+ et $A^- > 25 \% > C^{++}$ et A^{--} .

Aussi si $C^+ > C^{++}$ $C^+ < C^{++}$
 et $A^- > A^{--}$ et $A^- < A^{--}$

nécessairement $C^+ > A^{--}$ $C^+ < A^{--}$
 d'où les inégalités 4 et 7 ainsi que 10 et 13 sont impossibles.

De même si $C^+ > C^{++}$ $C^+ < C^{++}$
 et $A^- < A^{--}$ et $A^- > A^{--}$

obligatoirement $C^+ > A^-$ $C^+ < A^-$
 d'où les inégalités 8 et 14 ainsi que 3 et 9 sont impossibles.

Il ne reste donc que 8 inégalités possibles, séparées par 8 points remarquables où l'une des 4 inégalités fondamentales est nulle. C'est ce qu'illustre le tableau de la page suivante.

Dans la théorie de J. DELECOURT, seuls comptent les rapports entre équivalents de même type. Dans certains cas cependant, il pourra être utile de grouper les équivalents pour établir une composition moléculaire virtuelle. On posera alors une sélectivité plus grande de C^+ pour A^- et de C^{++} pour A^{--} pour se conformer aux lois générales de la chimie. Lors de l'évaporation totale, si $C^+ > C^{++}$ et $A^- > A^{--}$, on aura certainement $C^+A^- > 50 \%$, tandis que si $C^+ < C^{++}$ et $A^- < A^{--}$, on aura $C^{++}A^{--} > 50 \%$. Mais par suite de la sélec-

| Égalités limites | A ⁻ A ⁻ C ⁺ C ⁺ C ⁺⁺ C ⁺ A ⁻ | | | | Zones | Classement des équivalents | | | | Types moléculaires virtuels | | | | | |
|----------------------------------|---|---|---|---|-------|----------------------------|-----------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------------|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|
| | a | b | c | d | | > 25 % | | < 25 % | | Dominant > 50 % | Caractéristique | | Présent | Absent | |
| | | | | | | 1 > 2 | 3 > 4 | 1 ^{er} > 0 % | 2 ^d < 50 % | | | | | | |
| C ⁺ = A ⁻ | 1. | + | + | + | + | O | C ⁺ | A ⁻ | A ⁻ | C ⁺⁺ | C ⁺ A ⁻ | — | C ⁺ A ⁻ | C ⁺⁺ A ⁻ | C ⁺⁺ A ⁻ |
| | | + | + | + | O | | | | | | | | | | |
| C ⁺ = C ⁺⁺ | 2. | + | + | + | - | I | A ⁻ | C ⁺ | C ⁺⁺ | A ⁻ | C ⁺ A ⁻ | — | C ⁺⁺ A ⁻ | C ⁺⁺ A ⁻ | C ⁺ A ⁻ |
| | | + | + | O | - | | | | | | | | | | |
| C ⁺ = A ⁻ | 6. | + | + | - | - | II | A ⁻ | C ⁺⁺ | C ⁺ | A ⁻ | — | C ⁺⁺ A ⁻ | C ⁺ A ⁻ | C ⁺⁺ A ⁻ | C ⁺ A ⁻ |
| | | + | O | - | - | | | | | | | | | | |
| A ⁻ = A ⁻ | 12. | + | - | - | - | III | C ⁺⁺ | A ⁻ | A ⁻ | C ⁺ | — | C ⁺⁺ A ⁻ | C ⁺⁺ A ⁻ | C ⁺ A ⁻ | C ⁺ A ⁻ |
| | | O | - | - | - | | | | | | | | | | |
| C ⁺ = A ⁻ | 16. | - | - | - | - | IV | C ⁺⁺ | A ⁻ | A ⁻ | C ⁺ | C ⁺⁺ A ⁻ | — | C ⁺⁺ A ⁻ | C ⁺ A ⁻ | C ⁺ A ⁻ |
| | | - | - | - | O | | | | | | | | | | |
| C ⁺ = C ⁺⁺ | 15. | - | - | - | + | V | A ⁻ | C ⁺⁺ | C ⁺ | A ⁻ | C ⁺⁺ A ⁻ | — | C ⁺ A ⁻ | C ⁺ A ⁻ | C ⁺⁺ A ⁻ |
| | | - | - | O | + | | | | | | | | | | |
| C ⁺ = A ⁻ | 11. | - | - | + | + | VI | A ⁻ | C ⁺ | C ⁺⁺ | A ⁻ | — | C ⁺ A ⁻ | C ⁺⁺ A ⁻ | C ⁺ A ⁻ | C ⁺⁺ A ⁻ |
| | | - | O | + | + | | | | | | | | | | |
| A ⁻ = A ⁻ | 5. | - | + | + | + | VII | C ⁺ | A ⁻ | A ⁻ | C ⁺⁺ | — | C ⁺ A ⁻ | C ⁺ A ⁻ | C ⁺⁺ A ⁻ | C ⁺⁺ A ⁻ |
| | | O | + | + | + | | | | | | | | | | |
| | 1. | + | + | + | + | O' | Harmonique de O | | | | — | — | — | — | — |

tivité chimique, les ions de valence dissemblable ne seront combinés qu'après l'association des monovalents entre eux et des bivalents entre eux. Dans le cas où $C^+ > C^{++}$ et $A^- < A^{--}$, ou l'inverse, la combinaison des ions prépondérants sera certainement présente mais pourra être réduite à quelques pourcents tandis qu'aucune des combinaisons d'ions de même valence n'atteindra 50 %.

Exemples :

1^{er} cas : Na = 26 % et Mg = 24 %;
Cl = 28 % et SO₄ = 22 %.

Composition virtuelle : NaCl = 52 %, MgSO₄ = 44 %, MgCl₂ = 4 %.

2^e cas : Mg = 25,5 % et Na = 24,5 %;
Cl = 32 % et SO₄ = 18 %.

Composition virtuelle : NaCl = 49 %, MgSO₄ = 36 %, MgCl₂ = 15 %.

Dans le premier cas, on a une eau chlorurée alcaline (Cl et Na > 25 %), magnésienne (Cl > Na). Dans le second cas, on a une eau chlorurée magnésienne (Cl et Mg > 25 %), alcaline (Cl > Mg).

De même, si $C^+ > A^-$ on aura $C^{++} < A^{--}$, d'où certainement C^+A^{--} tandis qu'on n'aura certainement pas $C^{++}A^-$. Le raisonnement est applicable depuis le début de la précipitation, mais n'est pas valable en solution diluée où tous les sels sont dissociés en ions. Le calcul de la composition moléculaire virtuelle offre cependant de nombreux avantages.

Le classement des équivalents 3 et 4 étant nécessairement inverse des équivalents 1 et 2, seuls ceux-ci sont caractéristiques. Appelons l'équivalent prépondérant 1 : caractéristique premier, et le suivant 2 : caractéristique second.

La combinaison des équivalents caractéristiques constitue le type moléculaire caractéristique premier; ce type sera dominant (> 50 %) dans le cas où les ions sont de même valence mais pourra souvent ne pas l'être si les ions sont dissemblables. La combinaison moléculaire incluant le surplus de l'équivalent prépondérant 1 constitue le type moléculaire caractéristique second qui sera nécessairement inférieur à 50 %.

On voit d'emblée que les zones O et I renferment le même type moléculaire C^+A^- dominant. La somme des deux autres types moléculaires présents sera donc < 50 %. Cependant leur abondance relative sera fonction de la plus ou moins grande surabondance des équivalents caractéristiques. Les zones II et III, IV et V, VI et VII présentent deux à deux les mêmes types moléculaires caractéristiques premiers. De plus, les zones II et III ainsi que VI et VII contiennent des types moléculaires identiques sans qu'il y ait prépondérance obligée d'un type, du fait de la sélectivité des ions de même signe pour se combiner entre eux, ce qui introduit une importante complication.

Exemples :

1^{er} cas :

eNa = 48 et eMg = 2;
eCl = 26 et eSO₄ = 24.

2^e cas :

eNa = 28 et eMg = 22;
eCl = 26 et eSO₄ = 24.

| Types moléculaires : | 1 ^{er} cas. | 2 ^e cas. |
|--|---|--|
| Caractéristique 1 ^{er} | NaCl = 52 %; | NaCl = 52 %. |
| Caractéristique 2 ^e | Na ₂ SO ₄ = 44 %; | Na ₂ SO ₄ = 4 %. |
| Présent. | MgSO ₄ = 4 %; | MgSO ₄ = 44 %. |

Le classement des types moléculaires donne $1 > 2 > 3$ et $1 > 3 > 2$.

Dans le classement en équivalents par contre, il s'agit d'eaux alcalines chlorurées (eNa et $eCl > 25$ %) avec sulfates alcalins ($eNa > eCl$) de type O'. La théorie de J. DELECOURT élimine les difficultés en se basant uniquement sur les rapports entre équivalents, sans se soucier de composition moléculaire virtuelle.

V. — LA GAMME DES EAUX NON SALÉES.

On peut présenter un tableau exemplatif en partant de la pénétration dans le sol de l'eau de pluie, cet acide dilué constitué d'un mélange de $H^+ \gg NH_4^+$ et de HCO_3^- , HSO_3^- , HSO_4^- , NO_2^- , NO_3^- ,... avec très peu de CO_3^{--} , SO_4^{--} ,... Pour la facilité, la somme de chaque type d'équivalent sera représentée par une seule espèce chimique. On obtient le tableau ci-contre.

En se rapportant au tableau précédent (p. 108), on voit que les zones IV et V sont à $CaCO_3$ dominant tandis que les zones O et I sont à $H.HCO_3$ dominant. Il faut une fois pour toutes comprendre le *paradoxe* de la classification de J. DELECOURT qui néglige les combinaisons moléculaires pour se baser sur les équivalents : l'eau de la zone I renferme virtuellement plus de 50 % d'acide carbonique, mais puisque $eHCO_3^- > eH^+$ cette eau a comme caractéristique première d'être *agressive*; elle n'est acide que par caractéristique seconde. De même pour la zone V, qui est *neutralisée* (prépondérance des sels neutres sur les sels acides) avant d'être dure.

L'impossibilité de rencontre virtuelle de $Ca(HCO_3)_2$ dans la zone O est compréhensible puisque $CO_3^{--} > Ca^{++}$.

Une autre division proposée par J. DELECOURT est basée sur les impossibilités : le domaine anatronique s'étend de I à IV. Le domaine natronique (carbonaté par définition, sulfaté par assimilation) couvre les zones V à VII et s'étend également à O' (VIII).

En partant de la zone d'infiltration des eaux de pluie où C^+ et A^- s'expriment en eH^+ et $eHCO_3^-$, on arrive à un seuil harmonique marquant la limite entre eaux non salées et eaux salées où C^+ et A^- deviennent eNa^+ et eCl^- . La *gamme* des eaux dessalantes comporte huit « genres » de proportions ioniques déterminant les caractéristiques fondamentales des zones.

| Limites | Équivalents | | | | Zones de l'eau | | | |
|-------------------------|--------------|--------------|--------------|--------------|----------------|--------------|------------|-------------------------|
| | 1 | > | 2 | > | | | | 3 |
| $eH^+ = eHCO_3^-$ | eH^+ | | $eHCO_3^-$ | | eCO_3^{--} | | eCa^{++} | O ACIDE |
| $eH^+ = eCa^{++}$ | $eHCO_3^-$ | eH^+ | | eCa^{++} | | eCO_3^{--} | | I Acide |
| $eH^+ = eCO_3^{--}$ | $eHCO_3^-$ | | eCa^{++} | eH^+ | | eCO_3^{--} | | II AGRESSIVE Dure |
| $eHCO_3^- = eCO_3^{--}$ | eCa^{++} | $eHCO_3^-$ | | eCO_3^{--} | eH^+ | | | III Agressive |
| $eNa^+ = eHCO_3^-$ | eCa^{++} | eCO_3^{--} | $eHCO_3^-$ | | eNa^+ | | | IV DURE Neutralisée |
| $eNa^+ = eCa^{++}$ | eCO_3^{--} | eCa^{++} | | eNa^+ | $eHCO_3^-$ | | | V NEUTRALISÉE Dure |
| $eNa^+ = eCO_3^{--}$ | eCO_3^{--} | eNa^+ | | eCa^{++} | eCl^- | | | VI ALCAINE |
| $eCl^- = eCO_3^{--}$ | eNa^+ | eCO_3^{--} | eCl_3^- | | eCa^{++} | | | VII ALCAINE Neutralisée |
| | eNa^+ | eCl^- | eCO_3^{--} | | eCa^{++} | | | O' ALCAINE Chlorurée |

VI. — LES « ESPÈCES » D'EAUX.

Le mode exemplatif impose le choix d'un ion présenté comme étant le plus caractéristique, mais la théorie reste générale. Peu importe les espèces d'ions du moment qu'ils sont de même genre.

Ainsi, il est indifférent que le cation C^{++} soit le Calcium, le Magnésium, le Fer ferreux ou un autre métal. Le type spécifique Ca est celui de la majorité des nappes aquifères du sous-sol de la Belgique. Celui de Fe caractérise les nappes superficielles de Campine et de la haute Ardenne. Il peut y avoir des eaux où Mg est le cation bivalent prépondérant. Cependant Ba et Sr sont exclus car Ba^{++} et Sr^{++} sont insolubles en présence d'ions A^{-} . Les eaux non salées peuvent donc être calciques, ferreuses, magnésiennes,...

L'anion aussi peut différer. Les eaux peuvent être carbonatées, qu'elles soient calciques, ferreuses ou magnésiennes. Elles peuvent être sulfatées calciques comme les eaux amandinoises. Des eaux sulfatées ferreuses se forment lors de la pénétration en terrain houiller pyriteux. Des eaux sulfatées magnésiennes sont fréquentes au Sahara. Faut-il rappeler les eaux humiques ferreuses des tourbières et des fagnes ? Il ne faut pas omettre les eaux silicatées ferreuses des régions tropicales, brunes à l'émergence de la nappe par suite de leur oxydation en eaux ferriques, l'hydrolyse des sels ferriques étant très accentuée à cause du pH habituellement très acide de ces eaux (pH 5 est fréquent et pH 4 n'est pas rare); la décomposition des silicates ferreux avec libération de sels ferriques très hydrolysés a lieu en sous-sol au contact immédiat de la zone d'oxydation avec pour résultat la floculation de la silice alfitique, qui se transformera en calcédoine par déshydratation ultérieure. Dans nos régions où la température est trop basse pour permettre la solubilisation appréciable de la silice et des silicates par l'acide carbonique ⁽¹⁾, le silicate ferreux sera toujours accessoire. Par contre les eaux ferreuses carbonatées continuent à nourrir les alios en sous-sol à la base de la zone d'oxydation, le fer ferrique étant immédiatement floculé à

(1) Cette réaction est déjà prononcée à la température des poumons et l'irritation résultant du pH nettement plus acide de l'acide silicique favoriserait l'infection, constituant la silicose.

cause du pH basique des eaux carbonatées. La formation d'alios par ce processus est actuelle en Campine.

Le cachet spécifique de l'eau peut être facilement indiqué par la notation des ions spécifiques prépondérants, inscrits dans l'ordre des critères génériques. On aura par exemple IV-Ca-CO₃ en terrain calcaire et IV-Fe-SO₄ en terrain pyriteux, l'indice de zone IV postulant la présence accessoire de radicaux acides, HCO₃⁻ dans le premier cas et HSO₄⁻ dans le second. En nappes profondes, V-CO₃-Ca indique une eau accessoirement alcaline tandis que VI-CO₃-Na indique une eau alcaline renfermant accessoirement des alcalino-terreux; l'ion Na⁺ étant le radical d'une base forte et l'ion CO₃⁻ le radical d'un acide faible, ces eaux seront basiques. Il est utile de rappeler à ce sujet qu'il n'y a pas de rapport immédiat entre la teneur en alcalins et le pH. Une eau saturée de chlorure de sodium serait hyperalcaline et parfaitement neutre, le radical acide et le radical basique étant de même force.

VII. — LES EAUX SALÉES HARMONIQUES.

J. DELECOURT a très élégamment résolu les problèmes posés par la classification des eaux salées en s'appuyant sur des critères spécifiques et génériques. La hiérarchisation des critères n'était pas indispensable pour J. DELECOURT, qui a classifié séparément d'une part les eaux souterraines et d'autre part les lacs salés. Dans ses deux modes de classification, J. DELECOURT est logique. C'est la généralisation de sa théorie qui impose une hiérarchisation en critères génériques et critères spécifiques.

La poursuite de l'évolution des eaux fait apparaître une évolution *harmonique* à celle constatée dans les zones d'infiltration et des nappes non captives. La différence fondamentale du domaine harmonique est constituée par la prépondérance des ions halogènes sur les autres anions monovalents : $2 eCl^- \rightarrow A^-$. J. DELECOURT a donné à ces eaux le nom de « sursalées »; « surchlorurées » conviendrait mieux, car si la salinité de ces eaux est généralement élevée, le vrai critère est l'abondance des halogènes, c'est-à-dire, en fait, du chlore.

L'évolution générale des eaux caractérisées par $2 eCl^- \rightarrow A^-$ peut être illustrée par l'application du tableau général de la page 108 à un cas particulier :

| Limites | Équivalents | | | | Zones de l'eau | | |
|----------------------|--------------------|--------------|--------------|--------------|----------------|-------------|-------------------------|
| | 1 | > | 2 | > | 3 | > | 4 |
| | Gamme fondamentale | | | | | | |
| $eCl^- = eCO_3^{--}$ | eNa^+ | eCl^- | eCO_3^{--} | eMg^{++} | O' (VIII) | ALCALINE | Chlorurée |
| $eNa^+ = eCl^-$ | eCl^- | eNa^+ | eMg^{++} | eCO_3^{--} | I' (IX) | | Alcaline |
| $eNa^+ = eMg^{++}$ | eCl^- | eMg^{++} | eNa^+ | eSO_4^{--} | II' (X) | CHLORURÉE | Dure |
| $eNa^+ = eSO_4^{--}$ | eMg^{++} | eCl^- | eSO_4^{--} | eNa^+ | III' (XI) | | Chlorurée |
| $eCl^- = eSO_4^{--}$ | eMg^{++} | eSO_4^{--} | eCl^- | eNa^+ | IV' | DURE | Neutralisée (chlorurée) |
| $eNa^+ = eCl^-$ | eSO_4^{--} | eMg^{++} | eNa^+ | eCl^- | V' | | Dure |
| $eNa^+ = eMg^{++}$ | eSO_4^{--} | eNa^+ | eMg^{++} | eCl^- | VI' | NEUTRALISÉE | Alcaline |
| $eNa^+ = eSO_4^{--}$ | eNa^+ | eSO_4^{--} | eCl^- | eMg^{++} | VII' | ALCALINE | Neutralisée |
| $eCl^- = eSO_4^{--}$ | Retour à O' | | | | | | |

Les eaux surchlorurées terminent l'évolution normale des eaux. Après les eaux hypochlorurées de type VII, on observe successivement les types suivants :

VIII : Définit les eaux les plus évoluées des nappes profondes, parvenues à un stade sénile si pas fossile.

IX : Renferme l'eau océanique actuelle et les eaux fossiles de même type, eaux connées par postulat (J. DELECOURT utilise la dénomination d'eaux paraconnées qui convient mieux, car la salure des océans a très certainement varié au cours des temps géologiques).

X : Correspond aux eaux-mères très concentrées où les alcalino-terreux sont devenus prépondérants après la précipitation abondante des chlorures alcalins.

XI : Peut représenter le stade ultime de concentration des eaux-mères où la solution résiduaire renferme essentiellement des sels déliquescents, que cette concentration soit faite à l'air libre ou soit réalisée par des réactions thermiques à grande profondeur; ce sont les dernières eaux d'imprégnation avant l'évaporation totale.

IV' : Constitue une évolution régressive des eaux précédentes par leur mélange avec des eaux dessalantes sans que les sels précipités puissent être redissous, soit que ceux-ci aient été isolés par une couche imperméable, soit que les eaux-mères aient migré; ce n'est plus une harmonique normale de l'évolution des eaux, mais un mélange effectué dans des conditions très particulières.

V' et VI' : Ne constituent plus des harmoniques; ce sont des eaux sulfatées magnésiennes ou alcalines où la présence de A^- , ici le chlore, est parfaitement négligeable; ces eaux peuvent provenir soit de la dessalure accrue des eaux précédentes, soit de l'évolution normale d'eaux dessalées dures; l'utilisation du critère fondamental constitué par la proportion de eCl^- dans A^- serait dénuée de signification valable puisque A^- est l'équivalent le plus accessoire; on a donc $V' \text{ et } VI' = V \text{ et } VI$.

VII' = VII : Eaux alcalines neutralisées, hypochlorurées.

L'évolution géochimique normale de l'eau jusqu'à l'évaporation totale se poursuit progressivement de O à XI.

En l'absence d'alcalins, une voie anormale peut être réalisée par le passage de IV, où les radicaux de sels acides sont prépondérants sur les chlorures, à IV' où ce rapport est inversé. La distinction pratique entre les types IV et IV' est basée sur l'absence ou la présence virtuelle de chlorures alcalino-terreux. Le type IV' est une eau à bischofite ou à tachyhydrite au sens de J. DELECOURT. Cette distinction devient inutile pour le classement puisque A^- ne constitue pas un élément caractéristique dans ces deux cas. De plus, en pratique il sera le plus souvent impossible d'établir la distinction entre IV' et IV, car HCO_3^- et HSO_4^- ne sont qu'exceptionnellement dosés.

VIII. — LES ÉCHANGES D'IONS.

L'évolution des eaux est caractérisée par les modifications successives des proportions entre équivalents présents (pl. 1).

A. — Échanges de cations.

Dans les conditions les plus habituelles du sous-sol belge, un premier échange de cations se réalise par la neutralisation du premier hydrogène ionisable avec formation de sels acides alcalino-terreux. L'élimination des sels acides par la mise en solution des alcalins provoque la précipitation simultanée du calcium et du fer comme carbonates (cette réaction est expliquée par la suite), ce qui constitue un deuxième échange de cations. Un troisième échange de cations est réalisé en cours de concentration par la précipitation des chlorures alcalins avec accumulation des chlorures alcalino-terreux dans les eaux-mères.

On voit d'emblée qu'aucun critère ne permet de fixer de façon précise ni le début ni la fin des échanges. Par contre, chacun des échanges est caractérisé par un point singulier où $C^+ = C^{++} = 25\%$. Ces points singuliers constituent les lieux d'*inversion* des rapports.

B. — Échanges d'anions.

La pluie peut être assimilée à un acide très dilué où la dissociation électrolytique est quasi totale. Ce n'est plus vrai pour l'eau d'infiltration qui s'enrichit en anhydrides lors de la tra-

versée du tapis végétal et de l'humus, et ensuite dans sa percolation à travers la zone d'oxydation jusqu'à la rencontre de la nappe. La dissociation électrolytique est déjà freinée pour H_2SO_4 , plus encore pour H_2SO_3 et surtout pour H_2CO_3 . Ce recul de la dissociation revêt, en géochimie, l'aspect d'une fin d'échange d'anions. Le premier échange complet est constitué par la neutralisation progressive de l'hydrogène agressif du radical des sels acides jusqu'à la neutralisation totale (en pH basique par suite de la présence d'alcalins, radicaux de bases fortes). Le second échange résulte de la précipitation des carbonates allant de pair avec l'enrichissement en chlore. Au stade ultime de l'évaporation qui concentre les sels particulièrement déliquescents, surtout magnésiens, des modifications ou des mélanges peuvent amener une nouvelle inversion sans qu'il soit permis de parler d'un échange proprement dit.

Encore une fois, il n'y a pas de critères pour déterminer le début et la fin d'un échange d'anions. Seules les *inversions* constituent des lieux singuliers parfaitement caractérisés : $A^- = A^{--} = 25 \%$.

C. — Double inversion croisée.

Dans chacun des intervalles entre une inversion des cations et une inversion des anions, on observe une inversion croisée, c'est-à-dire entre équivalents de signes opposés et de valences dissemblables. Par suite des conventions de base, l'inversion doit affecter en même temps les quatre types d'équivalents : si $C^+ = A^{--}$, on a nécessairement $C^{++} = A^-$, sans précision quant au pourcentage.

D. — Double inversion pairée.

Dans l'intervalle entre une inversion des anions et une inversion des cations, on rencontre une inversion entre équivalents de même valence mais de signe opposé. LITTRÉ aurait écrit inversion pariée mais cette expression risque d'être mal comprise. Dans le langage actuel, on emploiera plus volontiers un néologisme dont les politiciens comprennent parfaitement le sens : inversion pairée. Si $C^+ = A^-$, on a nécessairement $C^{++} = A^{--}$, sans plus de précision.

E. — Inversion est différent d'échange.

J. DELECOURT a utilisé l'expression d'échanges de bases, c'est-à-dire de cations, pour définir la zone comprise entre les eaux dures et les eaux douces sodiques faute d'un terme adéquat pour désigner les eaux où A^{--} domine. En réalité cet échange de C^{++} vers C^+ débute déjà en eaux dures et ne se termine qu'en eaux douces sodiques. Il ne faut pas perdre de vue qu'il s'agit de l'échange de cations qui se réalise entre les nappes superficielles et les nappes profondes mais qu'un autre échange de cations a lieu, lors de l'infiltration par la neutralisation de l'acidité libre, et qu'un dernier échange peut se produire à la limite de concentration en eaux chlorurées. Aussi l'expression de J. DELECOURT devrait être abandonnée en faveur d'un terme plus adéquat pour désigner la zone de prépondérance des anions bivalents. Le terme d'eaux mixtes que j'utilise ne met pas en évidence cette prépondérance et n'est donc pas plus heureux, mais il indique l'absence de prépondérance des deux types de cations et la présence, très faible il est vrai, de chlorures. Le terme eaux neutralisées pourrait convenir pour indiquer la prépondérance des radicaux neutres sur les radicaux acides.

L'expression de J. DELECOURT n'est peut-être pas très heureuse mais juste. L'échange est progressif; l'inversion est ponctuelle. Il est regrettable de trouver dans des publications étrangères par ailleurs excellentes l'emploi du terme échanges d'ions alors que l'auteur veut manifestement parler du point d'inversion des rapports entre ions présents. La *limite de salure* est déterminée par l'inversion C^{++}/C^+ et la *limite de sursalure* par l'inversion A^{--}/A^- .

IX. — LES EAUX INHARMONIQUES.

Il peut arriver que des eaux anormales soient caractérisées par l'absence d'un des quatre types d'équivalents : C^+ , C^{++} , A^- ou A^{--} .

En vertu des lois de l'hydrolyse, C^+ et A^- , radicaux forts, ne peuvent être nuls en présence de A^{--} et C^{++} , radicaux faibles. Aussi, pas plus qu'elle ne peut ignorer H^+ et HCO_3^- , la géochimie ne peut négliger H^+ ou OH^- s'ils sont présents en radicaux de sels acides ou de sels basiques. Le pH des eaux

livre d'utiles indications à ce sujet. Il doit confirmer la différence trouvée par l'analyse entre la somme des équivalents cations et anions.

Dans les cas habituels, l'hydrolyse est négligeable.

A. — Domaine inharmonique où $C^{++} = 0$.

En atmosphère dépoussiérée, les seuls cations pouvant être présents dans l'eau de pluie sont l'hydrogène et très accessoirement l'ammonium. Sauf des cas réellement exceptionnels, les eaux dissolvent dès le début de leur infiltration une quantité de cations polyvalents suffisante pour être dosée. Aussi, le seuil de l'infiltration où $C^{++} = 0$ marque la limite entre la météorologie et la géochimie.

En consultant le tableau de l'évolution de l'eau, on voit que C^{++} ne pourrait être nul que dans des eaux hyperalcalines anormales de types VII et VIII.

B. — Domaine inharmonique où $A^{--} = 0$.

Par suite de l'insolubilité de leurs sulfates et de leurs carbonates, le Baryum et le Strontium ne peuvent être présents à plus d'un p.p.m. que dans des eaux hyperchlorurées exemptes d'anions A^{--} . Des eaux barytiques ne peuvent être formées par l'évolution naturelle des eaux tant océaniques que pluviales. Leur formation actuelle n'est possible qu'à la suite de l'élimination des A^{--} par la diffusion vers le haut des fractions les plus sublimables de fluides minéralisateurs engendrés à grande profondeur. Ce n'est plus une évolution naturelle des eaux mais une minéralisation.

Cependant, J. DELECOURT justifie l'hypothèse d'une évolution des océans marquée par des dates, au sens anglais d'événements, caractéristiques du point de vue chimique. Dans cette hypothèse, des eaux barytiques pourraient être des eaux perconnées d'océans « premiers » depuis longtemps révolus.

Des eaux barytiques ne peuvent être rencontrées que si les eaux sont hyperchlorurées. Les eaux salées harmoniques I' et II' seraient subdivisées en I'A⁻⁻ et I'Ba⁺⁺ ainsi que II'A⁻⁻ et II'Ba⁺⁺. Si les critères génériques sont figurés en plan, les critères spécifiques le seraient en hauteur. Les eaux barytiques ne peuvent être intégrées dans le plan de l'évolution normale; ce sont des eaux tronquées, *inharmoniques*.

J. DELECOURT leur attachait une grande importance théorique, voulant y voir des eaux révolues. Je crois plutôt à une minéralisation d'origine profonde constituant la première étape vers les solutions à cations métalliques tels que Pb, Zn, etc.

Les eaux barytiques étant caractérisées par un critère secondaire, leur importance théorique ne suffit pas à justifier leur maintien comme types génériques, ce qui constituerait une entorse à la logique de la classification. Elles sont notées IX' pour les cas où $C^+ > C^{++}$ et X' si $C^+ < C^{++}$, mais on ne peut pas perdre de vue que ce sont des eaux à part, hors du plan normal de l'évolution actuelle des eaux.

X. — LES ZONES GÉOCHIMIQUES DE L'ÉVOLUTION DES EAUX.

Les zones définies par J. DELECOURT ont un sens d'étendue dans le domaine chimique. La transposition de ces critères chimiques à l'hydrogéologie pour subdiviser les nappes aquifères en tranches successives fait apparaître une distribution très inégale des différents types d'eaux, certains étant très stables, d'autres particulièrement fugaces; des zones peuvent être purement théoriques faute d'un support réel comme dans le cas d'infiltration en terrains salés. Comme types particulièrement fugaces, on peut citer les eaux V/VI à la limite de salure et les eaux VII/VIII à la limite de sursalure.

Les divisions entre les zones constituant les différents types chimiques successifs sont constituées par les lieux d'inversion d'un des quatre rapports fondamentaux. La généralisation de la théorie de J. DELECOURT est résumée dans le tableau ci-après.

Ce tableau est illustré par la planche 1 qui développe la généralisation de la théorie de J. DELECOURT en la comparant aux classifications qu'il a établies. Cette généralisation conserve comme critères premiers les rapports C^+/C^{++} et A^-/A^{--} , mais relègue comme critères seconds Ca^{++}/Mg^{++} et CO_3^{--}/SO_4^{--} utilisés comme critères premiers par J. DELECOURT dans sa classification des lacs salés.

| Équivalents caractéristiques | 1 ^{ers} | C ⁺ | A ⁻ | | C ⁺⁺ | | A ⁻⁻ | | C ⁺ |
|---|------------------------------------|----------------|----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|----------------|----------------|
| | 2 ^{ds} | A ⁻ | C ⁺ | C ⁺⁺ | A ⁻ | A ⁻⁻ | C ⁺⁺ | C ⁺ | A ⁻ |
| Domaine fondamental, dessalé | A ⁻ > 2eCl ⁻ | O | I | II | III | — | — | — | — |
| Transition : zones mixtes | A ⁻ ≥ 2eCl ⁻ | — | — | — | — | IV | V | VI | VII |
| Domaine harmonique, chloruré | A ⁻ < 2eCl ⁻ | VIII | IX | X | XI | — | — | — | — |
| Domaine inharmonique, hyperchloruré | A ⁻ = 2eCl ⁻ | — | IX' X' | | — | — | — | — | — |

XI. — LE GROUPEMENT DES ZONES EN DOMAINES.

J. DELECOURT utilise fréquemment le terme de « domaine » pour grouper les zones ayant en commun une caractéristique déterminée. La répartition des domaines est illustrée par la planche II. En combinant les divisions basées sur les cations et les anions, on peut restreindre l'étendue des domaines principaux couvrant quatre zones, en précisant des domaines particuliers réduits à deux zones, par exemple : le domaine des eaux dures agressives ou bien le domaine des eaux alcalines surchlorurées.

Les zones IV, V, VI et VII ont été comprises dans la gamme fondamentale pour suivre le déroulement des échanges d'ions jusqu'au retour harmonique d'un pareil déroulement. Mais c'est en somme un artifice théorique utilisé pour la facilité de l'exposé, car les zones V et VI constituent typiquement un domaine de transition où le critère fondamental basé sur l'abondance des chlorures est inapplicable, et dans les zones hypochlorurées IV et VII, ce critère n'est pas encore caractéristique.

Ainsi qu'il l'a été dit à la page 110, la distinction entre domaine natronique et domaines anatroniques est basée sur une composition moléculaire virtuelle.

XII. — EXEMPLES ILLUSTRANT LA CLASSIFICATION.

Sans donner le détail des analyses, empruntées à la littérature, voici quelques exemples destinés à illustrer la différence introduite par la généralisation proposée :

a) (X) XI-Mg-Cl; lac Elton, lac ouralo-baltique reliquat (Mém. J. DELECOURT).

b) X-Cl-Mg; eau de la Méditerranée concentrée à 35° Baumé (Mém. J. DELECOURT).

c) X-Cl-Mg; mer Morte (Mém. J. DELECOURT).

d) IX'-Cl-Na; eau « perconnée première » du terrain houiller à 1.800 m de profondeur sous Fontaine-l'Évêque (C. CAMERMAN, *B.S.B.G.*, 1951, t. LX, pp. 361-364).

e) IX'-Cl-Na; eau « perconnée première » du terrain houiller à 800 m de profondeur aux Charbonnages du Levant, près de Mons (C. CAMERMAN, *B.S.B.G.*, 1946, t. LV, pp. 127-130).

f) IX-Cl-Na; eau « perconnée deuxième » du calcaire carbonifère à 2.250 m sous Turnhout (M. GULINCK, *Communic. Observ. Roy. Belg.*, 1956, n° 108, Série Géophysique, n° 37).

g) IX-Cl-Na; océan actuel (Mém. J. DELECOURT).

h) (VIII) IX-Cl-Na; Grand Lac Salé, « lac à bischofite » (Mém. J. DELECOURT).

i) VIII (IX)-Na-Cl; lac Tamentica, au Pérou, « lac à mirabilite de 2^e catégorie » (Mém. J. DELECOURT).

j) VIII-Na-Cl; lac Albert, en Oregon, « lac natron chloruré » (Mém. J. DELECOURT).

k) VII-Na-SL₄; lac Altaï, en Sibérie, « lac à mirabilite de 1^{re} catégorie » (Mém. J. DELECOURT).

l) VI (VII)-CO₃-Na; lac Pélican, en Oregon, « lac natron carbonaté » (Mém. J. DELECOURT).

m) V (VI)-CO₃-Mg; lac Moses près de Washington, « lac natron carbonaté » (Mém. J. DELECOURT).

Au tableau suivant, les différentes espèces constituant chacune des quatre catégories d'équivalents, sont énumérées dans l'ordre d'importance du pourcentage présent exprimé en milli-équivalents (ce qui inverse assez souvent le classement en mg/l).

| C ⁺ | C ⁺⁺ | A ⁻ | A ⁻⁻ | Salinité | | |
|------------------|--|------------------------------|--|----------|--------|----------|
| | | | | gr/l | me/l | Rapport. |
| a) eNa, eK= 5,98 | eMg=44,02 | eCl, eBr=42,27 | eSO ₄ = 7,73 | 291,3 | 11.500 | 39,3 |
| b) eNa, eK=17,95 | eMg=32,05 | eCl, eBr=39,85 | eSO ₄ =10,15 | 522,9 | 18.800 | 35,9 |
| c) eNa, eK=17,37 | eMg, eCa=32,63 | eCl, eBr=49,76 | eSO ₄ , eCO ₃ = 0,24 | 188,5 | 7.100 | 37,7 |
| d) eNa=34,71 | eCa, eMg, eBa, eFe, eSr=15,29 | eCl, eBr=49,95 | eCO ₃ = 0,05 | 107,5 | 3.750 | 35,0 |
| e) eNa=41,80 | eMg, eCa, eBa, eSr, eH ₂ SiO ₂ =8,20 | eCl, eBr=49,90 | eCO ₃ = 0,10 | 104,9 | 3.650 | 34,8 |
| f) eNa, eK=40,50 | eCa, eMg, eFe=9,50 | eCl=48,40 | eCO ₃ , eSO ₄ = 1,60 | 134,7 | 4.600 | 34,7 |
| g) eNa, eK=39,40 | eMg, eCa=10,60 | eCl, eBr=45,20 | eSO ₄ , eCO ₃ = 4,80 | 34,76 | 1.200 | 34,5 |
| h) eNa, eK=43,09 | eMg, eCa= 6,91 | eCl=45,83 | eSO ₄ , eCO ₃ = 4,17 | 203,49 | 7.000 | 34,4 |
| i) eNa, eK=48,46 | eMg, eCa= 1,54 | eCl, eNO ₃ =44,20 | eSO ₄ = 5,80 | 285,5 | 9.400 | 32,9 |
| j) eNa, eK=50,00 | tr. | eCl=29,12 | eCO ₃ , eSO ₄ =20,88 | 39,2 | 1.350 | 34,7 |
| k) eNa, eK=47,45 | eMg, eCa= 2,55 | eCl=13,62 | eSO ₄ , eCO ₃ =36,38 | 108,8 | 3.300 | 30,0 |
| l) eNa, eK=40,22 | eMg, eCa= 9,78 | eCl= 6,62 | eCO ₃ , eSO ₄ =43,38 | 0,919 | 35,5 | 38,7 |
| m) eNa=22,88 | eMg, eCa=27,12 | eCl= 2,90 | eCO ₃ , eSO ₄ =47,10 | 2,966 | 120 | 40,4 |

On voit, par ces exemples, le classement obtenu en subordonnant les distinctions entre éléments mineurs utilisés par J. DELECOURT, aux distinctions à partir des éléments prépondérants. Il saute aux yeux que les espèces présentes comme ions prépondérants dans le domaine surchloruré allant de VIII à XI, sont exclusivement Cl, Na et Mg; leur indication après l'indice de la zone est donc superflue. Par contre, lorsque les pourcentages indiquent la proximité de l'inversion d'un rapport fondamental, il est utile d'indiquer la zone la plus voisine. On peut suggérer l'utilisation de la notation entre parenthèses de la zone voisine lorsque l'écart entre le pourcentage de l'élément caractéristique second et le pourcentage le plus proche est inférieur au dixième. L'indice de la zone indiquée entre parenthèses suffit pour préciser quelle est l'inversion proche. Si la différence n'atteint pas le centième, on conviendra qu'il s'agit d'un cas limite et on associera l'indice des deux zones voisines.

Le classement des zones 0 à V est le même que celui proposé par J. DELECOURT, à un complément près, et n'offre pas de difficulté.

XIII. — ÉVOLUTION DE LA SALINITÉ.

L'évolution de la salinité est synthétisée par la figure 1. Toutes les eaux des lacs contemporains citées dans le Mémoire de J. DELECOURT y sont indiquées, ainsi que les eaux connées mentionnées au paragraphe précédent. L'ensemble est complété par l'allure moyenne de l'évolution de la salinité dans la nappe baignant le sommet du socle paléozoïque de la Belgique.

De la zone 0 à la zone III, la notion de résidu fixe est très éloignée de la charge ionique réelle de l'eau : H_2CO_3 a été chassé, les bicarbonates ont été détruits et des carbonates peuvent avoir été éliminés par les radicaux encore acides d'acides plus forts ou moins volatils. Il est exceptionnel de trouver de bonnes analyses de la salinité totale d'eaux agressives.

De la zone IV à la zone V, ce sont des eaux de la région phréatique de la nappe, que le socle affleure ou qu'il soit recouvert de formations perméables. L'allure moyenne est fondée sur plusieurs dizaines d'analyses, eaux amandinoises exclues (CaSO_4 dominant) car ces eaux sont généralement beaucoup plus salines.

Il conviendrait de vérifier par un plus grand nombre de bonnes analyses l'évolution de la salinité de cette nappe dans la zone de salure.

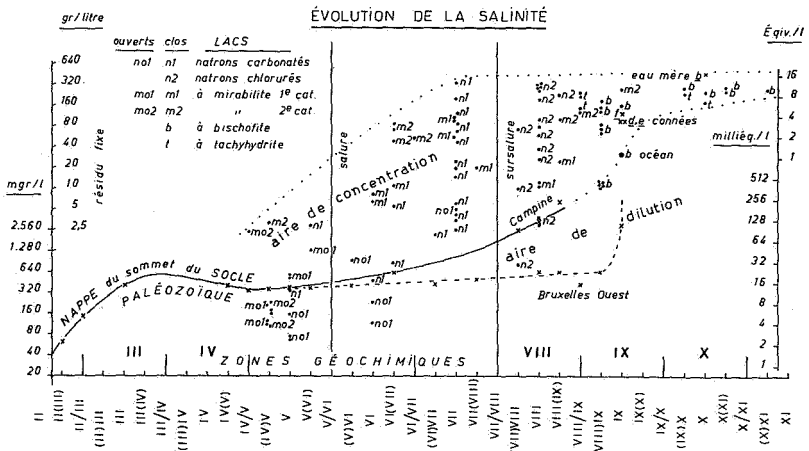


FIG. 1. — Schéma de l'évolution de la salinité.

Les eaux sursalées de la région bruxelloise à l'Ouest de la Senne sont aberrantes par leur trop faible salinité. C'est comme si la nappe du sommet du socle paléozoïque au contact du biseau terminal du Crétacé était alimentée en partie par la nappe de la craie, mise en charge dans les régions d'affleurement, qui se dégorgerait à son exutoire le plus bas en remontant le paléocreux situé sous la partie occidentale de la vallée de la Senne, en se diluant dans les eaux provenant de la nappe landénienne, phréatique au Sud immédiat de Bruxelles. Cette anomalie de salinité est accentuée par les nombreux pompages, mais elle existait déjà lors du creusement des premiers puits, à la fin du siècle dernier.

Le schéma de l'évolution de la salinité montre que l'accroissement le plus marqué se produit dans les eaux de type VIII et IX, ce qui est parfaitement normal vu la solubilité des chlorures alcalins.

Dans une nappe déterminée, la teneur saline peut varier du simple au double dans chacune des zones chimiques envisagées. Quand on compare des nappes ou des étendues d'eaux diffé-

rentes, la notion d'évolution moyenne de la salinité est presque dépourvue de signification. Le schéma de la figure 1 est suffisamment éloquent à cet égard.

Le rapport entre les expressions de la salinité en mgr/l et en me/l définit le poids de l'équivalent moyen. J. DELECOURT a fréquemment utilisé l'équivalent moyen de poids 30 (en le multipliant par 2 pour obtenir une combinaison moléculaire ramenée ensuite à la normalité en divisant par sa valence) pour interpréter des analyses incomplètes, à partir du résidu fixe. Ce procédé est très peu précis car, en zone de dessalure, le poids de l'équivalent moyen varie de 25 à 35 dans la plupart des nappes de Belgique (E. $\text{CaCO}_3 = 100 : 4 = 25$; E. $\text{CaSO}_4 = 136 : 4 = 34$; E. $\text{K}_2\text{SO}_4 = 43,5$). Il passe à 35, plus ou moins 5, en domaine sursalé. On comprend de suite qu'une eau carbonatée de la zone V, renfermant habituellement 14 me/l, contienne 350 mgr/l. A la même concentration de 14 me/l, une eau amandinoise de la même zone V renfermera 476 mgr/l. Mais CaSO_4 étant plus soluble, une eau amandinoise sera habituellement plus minéralisée. L'utilisation de l'équivalent moyen peut être intéressante pour un contrôle approximatif. Il vaut mieux cependant se baser sur la somme des millivalences des anions, toujours dosés en principe, pour déduire le nombre de milliéquivalents cations non dosés, procédé habituel pour la détermination approchée du pourcentage en Na.

XIV. — PHYSICO-CHIMIE DES NAPPES SOUTERRAINES.

L'eau distillée n'existe rigoureusement pas en sous-sol. Au bout d'un temps de stagnation très court, l'eau du sous-sol est une solution en équilibre avec tous les constituants de la roche encaissante car il n'y a aucun corps absolument insoluble. Que les chimistes me pardonnent de ne pas exprimer les vitesses de migration des ions en solution par des cm/h, mais de les transposer en kilomètres par siècle pour choisir une unité à l'échelle de la géologie !

En vertu du Principe de LE CHATELIER, qui est une application à la physique et à la chimie du principe de l'égalité entre l'action et la réaction énoncé en mécanique, la quantité de corps dissous est directement liée à la température et à la pression.

En application de ce principe, toute roche en équilibre avec sa solution saturée, subissant des pressions inégalement réparties, perdra de la matière par dissolution dans les parties subissant une pression supérieure tandis que la solution, devenant sursaturée vis-à-vis des parties subissant une pression moindre, y abandonnera l'excès par recristallisation. Ce processus est primordial en géologie : colmatage des fissures, obturation des pores par recristallisation, formation des joints stylolitiques par dissolution lente sélective, etc.

Un autre principe physique ne peut être ignoré : la stabilité de n'importe quel corps vis-à-vis de sa solution est fonction de son état physique, en particulier du rapport entre sa masse et sa surface de contact avec la solution. C'est pourquoi, dans toute solution en équilibre avec ses constituants, les substances amorphes, de plus grande surface spécifique, se dissolvent au profit des parties cristallines, de plus petite surface spécifique, mais, de plus, les plus petits cristaux disparaîtront à la longue en nourrissant les plus gros. L'application de ce principe de physique à la géologie fait postuler qu'en fonction du temps, les roches de même nature seront de plus en plus cristallines. La vitesse de cette action dépend des vitesses de migration des ions; c'est pourquoi, à âge égal et dans les mêmes circonstances de température et de pression, le sel gemme plus soluble sera mieux cristallisé que les dolomies, celles-ci le seront plus que les calcaires, ces derniers plus que les quartzites. Mais de nombreux autres facteurs interviennent : la granulométrie au départ, la quantité de solution d'imprégnation, la température, etc. C'est ainsi que des calcaires ou des quartzites de même âge pourront se distinguer par leur cristallinité en fonction de l'élévation de température subie et de la durée durant laquelle elle s'est exercée.

Tout ceci n'est qu'une digression apparente, car il s'agit de principes primordiaux de la géochimie des eaux souterraines. La théorie de J. DELECOURT s'appuie sur de nombreuses réactions chimiques expliquant les multiples échanges d'ions se produisant au cours de l'évolution géochimique des eaux.

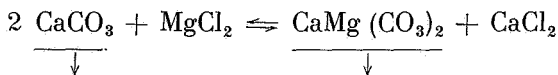
Un premier type de réactions chimiques est celui de la réduction s'opérant dans la partie non aérée des nappes souterraines ou des lacs profonds. La réduction la plus typique est celle des sulfates en sulfures avec dépôt de marcassite si l'eau est ferrugineuse. Mais il arrive fréquemment qu'il n'y ait pas assez de fer pour fixer l'ion sulfure. Celui-ci est l'ion d'un acide

excessivement faible, bien plus faible que l'acide carbonique. N'était la sélectivité du fer et d'autres métaux à son égard, l'acide sulfhydrique devrait rester en solution et finirait par être occlus dans la roche au cours de la recristallisation. C'est bien ce qu'on constate dans toutes les nappes profondes, assez jeunes ou assez isolées, pour que la diffusion des éléments métalliques, sucés de la plus grande profondeur par l'appauvrissement continu vers le haut, soit insuffisante. Mais ceci explique également la genèse de gisements sulfurés, si l'action réductrice de la nappe profonde a pu se poursuivre durant un temps suffisamment long avec diffusion continue du sulfate à partir du niveau supérieur et d'ions métalliques à partir de la profondeur. La réduction des sulfates en sulfures cause la précipitation, comme carbonate, du calcium devenu en excès.

Un deuxième type de réactions est constitué par la précipitation des carbonates. Le bicarbonate de calcium n'existe pas à l'état solide mais se forme en solution en fonction de l'excès de CO_2 présent et de la pression subie. A la température ordinaire, en absence de CO_2 , un litre d'eau ne peut dissoudre que 42 mgr de CaCO_3 . En présence de CO_2 à la pression d'une atmosphère, il s'en dissout 1,079 gr. A la pression de 4 atmosphères, ce sera 1,829 gr. Plus grande sera la profondeur de la nappe, plus pourra progresser la dissolution de CaCO_3 si l'excès de CO_2 est suffisant. Le retour en surface d'eaux surchargées de bicarbonate calcique, par suite de la dépression qui en résulte, provoquera le dépôt immédiat du CaCO_3 qui formera des travertins. En profondeur, la solubilisation du CaCO_3 progressera tant que la teneur en CO_2 augmentera, à pression constante, ou tant que la profondeur augmentera, à teneur en CO_2 constante, ce qui suppose un apport. A partir du moment où cesse l'apport de CO_2 , la pénétration de ces eaux dans des formations incomplètement lessivées provoque le dépôt des carbonates. En effet, la mise en solution des ions alcalins, délogés par les argiles et autres sédiments où ils sont adsorbés, s'accompagne d'une diminution équivalente de l'excès de CO_2 présent comme bicarbonate et provoque dans la même mesure la précipitation du carbonate neutre de calcium sous forme de calcite (parfois d'aragonite). Cette action est renforcée par l'augmentation de salure due au lessivage d'eaux connées, car l'augmentation de la salinité totale réduit fortement la solubilité des bicarbonates. Ces réactions expliquent la corrosion des roches carbonatées surtout le long des diaclases, lieux pri-

vilégiés de circulation de l'eau, dans les zones dessalées de la nappe, et le colmatage des diaclases et autres vides par de la calcite dans les zones de réduction et de salure. Ce phénomène de calcitation se poursuit actuellement dans toutes les nappes profondes. Cette réaction se produit pour tous les carbonates mais à des niveaux différents en fonction de leur produit de solubilité. Le carbonate de magnésium y échappera tant qu'il restera d'autres carbonates. Par contre la sidérose sera déposée bien avant la calcite (les innombrables lits de sidérose du terrain houiller sont autant de témoins du régime des nappes de cette époque).

Un troisième type important de réactions chimiques est la dolomitisation en profondeur par les eaux magnésiennes chlorurées. En effet, l'équilibre de la réaction chimique :



est fortement reculé vers la gauche à la température ordinaire de nos régions. En eau chaude, il se déplace vers la droite et la réaction est quasi totale dans ce sens à la température d'ébullition. De plus, cette réaction est favorisée par la pression, le volume de l'atome de magnésium étant inférieur à celui du calcium. Aussi, si des eaux chlorurées magnésiennes baignent des calcaires et que la température est suffisante, il y aura dolomitisation. Cette réaction chimique ne se produit pas seulement aux dépens des formations récifales des mers chaudes. Elle est actuelle en profondeur et dépend du gradient géothermique : un cas de dolomitisation actuelle est fourni par les eaux du Calcaire Carbonifère de Campine, dont la température est de 104°, à 2.200 m sous Turnhout ⁽¹⁾, ainsi qu'en témoigne la présence prépondérante de CaCl₂ dans les chlorures alcalino-terreux virtuels (eCa=7,9; eMg=1,6=eCO₃+eSO₄; eFe=tr.). La teneur en Mg correspond à la teneur nécessaire pour le maintien en solution de CO₃⁻ et de SO₄⁻ en présence de Ca⁺⁺ dans une eau aussi saline.

Ceci ne constitue que quelques exemples en plus de ceux fournis par J. DELECOURT sur la géochimie des eaux souterraines. Ils permettront, je crois, de mieux saisir le mécanisme des échanges d'ions au cours de l'évolution des eaux. Qu'on ne s' imagine surtout pas que l'ensemble des exemples fournis

(1) Eau f, citée page 122.

par les travaux de J. DELECOURT et par cette note constitue un aperçu exhaustif de la chimie des eaux en géologie. C'est à peine plus qu'une préface. On trouvera plus dans les travaux de H. SCHOELLER.

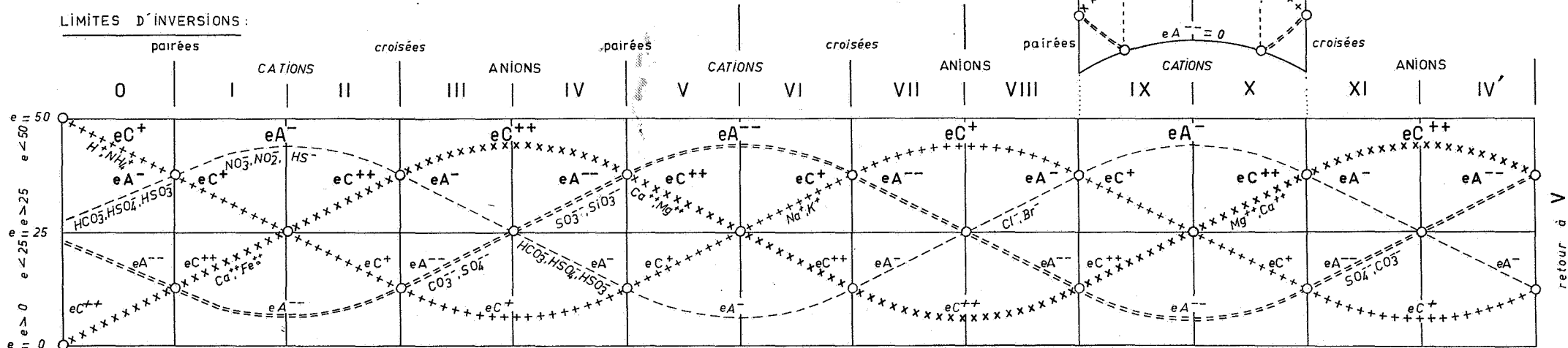
*
**

La présente note n'a pas pour objet de compléter ou de modifier la théorie de J. DELECOURT, amorcée dans ses quatre notes sur l'hydrologie du Bassin de Paris et de la Moyenne-Belgique et exposée dans ses travaux ultérieurs. Le but poursuivi est l'homogénéisation des différentes classifications de J. DELECOURT de façon à exposer sa théorie en un seul déroulement basé sur des critères ordonnés, pour en faciliter l'étude et les applications.

Il ne m'était pas venu à l'esprit de publier ce travail sans le lui avoir soumis, car non seulement il s'agissait de sa théorie mais il était le praticien le plus expérimenté dans la géochimie des eaux. Sa mort est survenue au moment même où cette note était achevée. Puisse-t-elle contribuer à le faire survivre en son œuvre !

SERVICE GÉOLOGIQUE DE BELGIQUE.

GÉNÉRALISATION par R. Legrand



Zones des EAUX SOUTERRAINES:

| | | | | | | | |
|-----------------------|--|---------------|-----------|----------------------|-------------------|-----------------------------|--|
| I ^o acides | II ^o neutralisées I ^o douces acides | II agressives | III dures | IV échanges de bases | V douces sodiques | VI sursalées natroniques | VII paraconnées si $eCa^{++} < eA^{--}$ VIII perconnées si $eCa^{++} > eA^{--}$ deuxièmes si $A^{--} > 0$; premières si $Ba^{++} > 0$ |
|-----------------------|--|---------------|-----------|----------------------|-------------------|-----------------------------|--|

LACS SALÉS:

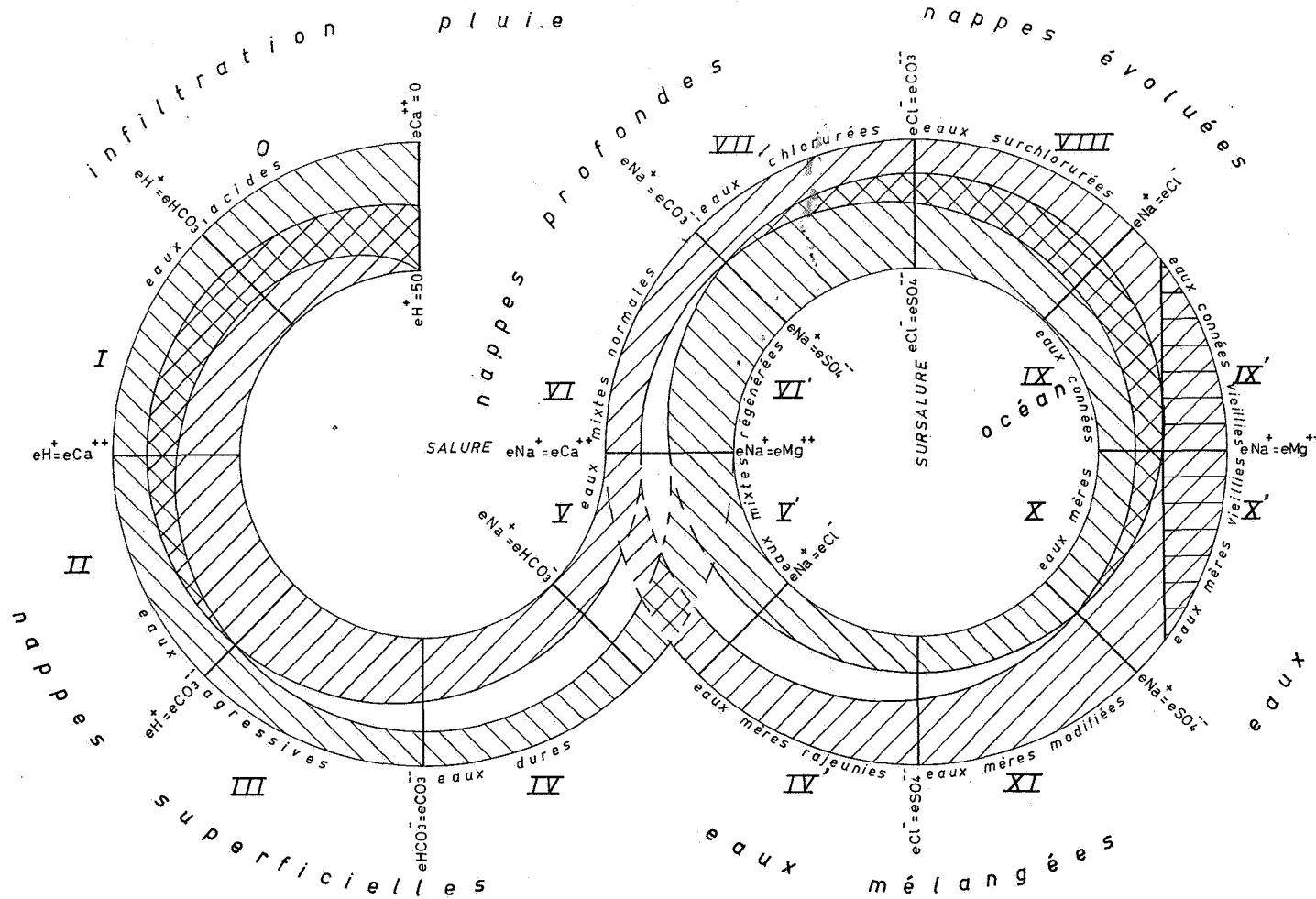
CLASSIFICATION de J. Delecourt

| | | | |
|--|---|--|--|
| $eC^{+} > eA^{-}$ | | $eC^{+} < eA^{-}$ | |
| I natrons (Na_2CO_3) si $eCO_3^{-} > eC^{+}$ | | III à bischofite ($MgCl_2$) si $eCa^{++} < eA^{--}$ | |
| I ^o carbonatés si $eA^{-} < 25\%$ | II ^o chlorurés si $>$ | | |
| II à mirabilite (Na_2SO_4) si $eSO_4^{-} > eC^{++} - eCO_3^{-}$ | I ^o à dépôts avec $MgCO_3$ sans $CaSO_4$ si $eCO_3^{-} > eCa^{++}$ | IV à tachyhydrite ($CaCl_2 \cdot 2MgCl_2$) si $eCa^{++} > eA^{--}$ | |
| 2 ^o à dépôts avec $CaSO_4$ sans $MgCO_3$ si $eCO_3^{-} \geq eCa^{++}$ | | | |

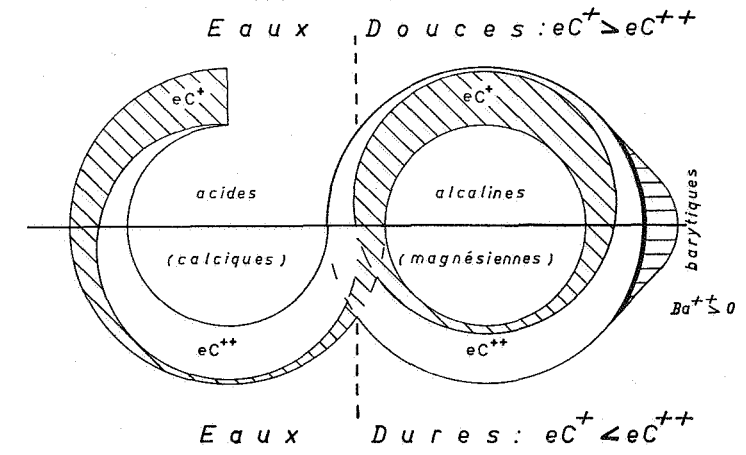
Océans:

| | |
|-------------------------|----------------------------------|
| si $eCa^{++} < eA^{--}$ | si $eCa^{++} > eA^{--}$ |
| 3 ^{es} | si $A^{--} > 0$ si $Ba^{++} > 0$ |
| | 2 ^{es} 1 ^{ers} |

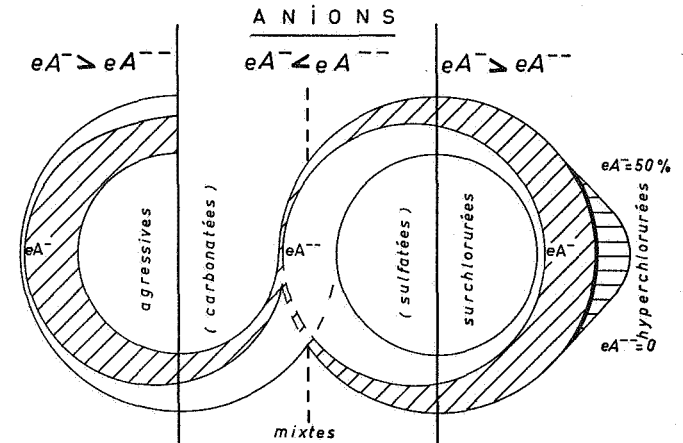
ÉVOLUTION GÉOCHIMIQUE DE L'EAU.



DOMAINES CHIMIQUES



CATIONS



ANIONS

EXEMPLE D'ÉVOLUTION

| | 0 | I | II | III | IV | V | VI | VII | VIII | IX | IX' | X' | X | XI | IV' |
|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|------------|------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|
| 1. PREMIER | eH^+ | $eHCO_3^-$ | eCa^{++} | eCa^{++} | eCO_3^{--} | eNa^+ | eCl^- | eNa^+ | eCl^- | eNa^+ | eBa^{++} | eMg^{++} | eMg^{++} | eMg^{++} | eMg^{++} |
| 2. SECOND | $eHCO_3^-$ | eH^+ | eCa^{++} | $eHCO_3^-$ | eCO_3^{--} | eCa^{++} | eNa^+ | eCO_3^{--} | eCl^- | eNa^+ | eBa^{++} | eMg^{++} | eMg^{++} | eCl^- | eSO_4^{--} |
| 3. } mineurs | eCO_3^{--} | eCa^{++} | eH^+ | eCO_3^{--} | $eHCO_3^-$ | eNa^+ | eCa^{++} | eCl^- | eCO_3^{--} | eMg^{++} | eBa^{++} | eNa^+ | eNa^+ | eSO_4^{--} | eCl^- |
| 4. } mineurs | eCa^{++} | eCO_3^{--} | eCO_3^{--} | eH^+ | eNa^+ | $eHCO_3^-$ | eCl^- | eCa^{++} | eMg^{++} | eCO_3^{--} | $A^{--} = 0$ | $A^{--} = 0$ | eSO_4^{--} | eNa^+ | eNa^+ |