

**Laura Sigg
Philippe Behra
Werner Stumm**

Chimie des milieux aquatiques

5^e édition

DUNOD

Retrouvez les compléments en ligne de l'ouvrage
sur www.dunod.com/contenuscomplementaires/9782100588015

Illustration de couverture : Canal du Midi © Philippe Behra

<p>Le pictogramme qui figure ci-contre mérite une explication. Son objet est d'alerter le lecteur sur la menace que représente pour l'avenir de l'écrit, particulièrement dans le domaine de l'édition technique et universitaire, le développement massif du photocopillage.</p> <p>Le Code de la propriété intellectuelle du 1^{er} juillet 1992 interdit en effet expressément la photocopie à usage collectif sans autorisation des ayants droit. Or, cette pratique s'est généralisée dans les établissements</p>	<p>d'enseignement supérieur, provoquant une baisse brutale des achats de livres et de revues, au point que la possibilité même pour les auteurs de créer des œuvres nouvelles et de les faire éditer correctement est aujourd'hui menacée.</p> <p>Nous rappelons donc que toute reproduction, partielle ou totale, de la présente publication est interdite sans autorisation de l'auteur, de son éditeur ou du Centre français d'exploitation du droit de copie (CFC, 20, rue des Grands-Augustins, 75006 Paris).</p>
--	--

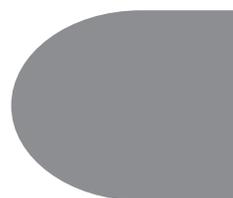


© Dunod, Paris, 2000, 2006, 2014
Masson, Paris, 1994, pour la 2^e édition
ISBN 978-2-10-058801-5

Le Code de la propriété intellectuelle n'autorisant, aux termes de l'article L. 122-5, 2^e et 3^e a), d'une part, que les « copies ou reproductions strictement réservées à l'usage privé du copiste et non destinées à une utilisation collective » et, d'autre part, que les analyses et les courtes citations dans un but d'exemple et d'illustration, « toute représentation ou reproduction intégrale ou partielle faite sans le consentement de l'auteur ou de ses ayants droit ou ayants cause est illicite » (art. L. 122-4).

Cette représentation ou reproduction, par quelque procédé que ce soit, constituerait donc une contrefaçon sanctionnée par les articles L. 335-2 et suivants du Code de la propriété intellectuelle.

TABLE DES MATIÈRES



Préface	IX
Prologue	XI
Avant-Propos	XII
Remerciements	XV
Chapitre 1. La composition chimique des eaux naturelles	1
1.1 Introduction	1
1.2 Cycle global de l'eau	2
1.3 Les processus d'altération	4
1.4 Interaction entre les organismes et l'eau	4
1.5 Processus chimiques et composition des eaux	7
1.6 L'eau et ses propriétés particulières	12
Exercices d'application	17
Chapitre 2. Acides et bases	23
2.1 Introduction	23
2.2 Théorie acide-base	24
2.3 La force d'un acide ou d'une base	25
2.4 Concentrations des acides et des bases en fonction du pH	27
2.5 Les calculs d'équilibre	29
2.6 pH en tant que variable principale ; diagramme log-log pour la représentation et la solution des problèmes d'équilibre	35
2.7 Courbes de titrage acide-base	43
2.8 La capacité de neutralisation d'un acide et d'une base	46
2.9 Convention de pH et d'activité	47
2.10 Précipitations atmosphériques acides	51
Exercices d'application	56

Table des matières

Chapitre 3. Équilibres des carbonates	58
3.1 Introduction	58
3.2 Systèmes des carbonates ouvert et fermé ; modèles pour les eaux naturelles	60
3.3 Alcalinité et acidité	73
3.4 Le pouvoir tampon du système carbonaté	79
3.5 Dosage analytique de l'alcalinité et de l'acidité	80
Exercices d'application	85
Chapitre 4. Interactions eau – atmosphère	88
4.1 Introduction	88
4.2 Équilibres gaz-eau ; signification pour la chimie des nuages, des pluies et des brouillards	89
4.3 La genèse d'une gouttelette de brouillard	104
4.4 Aérosols	106
4.5 Acidification et restauration des eaux de surface	108
Exercices d'application	115
Chapitre 5. Application des données thermodynamiques et de la cinétique	117
5.1 Données thermodynamiques	117
5.2 Enthalpie libre de réaction, potentiel chimique et équilibre chimique	117
5.3 Calcul des constantes d'équilibre à d'autres températures et pressions	122
5.4 Cinétique – Introduction	124
5.5 Réactions élémentaires	128
5.6 Théorie de l'état de transition ; le complexe activé	135
5.7 Étude d'un cas : hydratation de CO ₂	137
5.8 Exemple : Cinétique d'absorption de CO ₂ ; échange gazeux entre l'atmosphère et l'eau	139
Exercices d'application	142
Chapitre 6. Métaux en solution aqueuse	145
6.1 Introduction	145
6.2 La chimie de coordination et sa signification pour la spéciation des ions métalliques dans les eaux naturelles	146
6.3 Calculs d'équilibre de la complexation des métaux	152
6.4 Modèles simples pour la spéciation des métaux dans les eaux naturelles	160
6.5 Complexation avec les acides humiques et fulviques	163
6.6 Formation de complexes avec des colloïdes et particules	168
6.7 Solubilité des métaux	168
6.8 Cinétique de la complexation	169

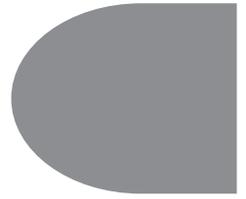
6.9 Spéciation et détermination analytique	172
6.10 Interactions des métaux avec les algues	174
Exercices d'application	180
Chapitre 7. Précipitation et dissolution ; activité des phases solides	183
7.1 Introduction : précipitation et dissolution des phases solides en tant que mécanisme de régulation de la composition des eaux naturelles	183
7.2 Équilibres de solubilité des hydroxydes	186
7.3 Solubilité des carbonates	188
7.4 Solubilité des sulfures	192
7.5 Solubilité de SiO ₂ et des silicates	193
7.6 Influence de la température, de la force ionique, de la pression et de la taille des particules sur la solubilité	198
7.7 Quelle phase solide contrôle la solubilité ?	199
7.8 Les phases solides sont-elles en équilibre de solubilité ?	207
7.9 Cinétique de germination et de dissolution d'une phase solide	210
Exercices d'application	214
Chapitre 8. Réactions d'oxydoréduction	216
8.1 Introduction	216
8.2 Définitions - Oxydation et réduction	217
8.3 Le cycle global des électrons (photosynthèse, respiration)	218
8.4 Équilibre d'oxydoréduction et intensité d'oxydoréduction	221
8.5 Calculs simples des équilibres d'oxydoréduction	225
8.6 Réactions d'oxydoréduction catalysées par des microorganismes	232
8.7 Cinétique des processus d'oxydoréduction	238
8.8 Oxydation par l'oxygène	250
8.9 Réactions photochimiques d'oxydoréduction	254
8.10 Mesure du potentiel d'oxydoréduction dans les eaux naturelles	260
8.11 Électrode de verre ; électrodes ioniques spécifiques	264
8.12 Utilisation d'oxydants pour la désinfection de l'eau	265
Exercices d'application	269
Chapitre 9. Chimie aux interfaces	273
9.1 Introduction	273
9.2 Particules dans les eaux naturelles	274
9.3 Interactions à l'interface solide-eau	276
9.4 Sorption à partir de la solution	278
9.5 Surfaces d'oxydes	282

Table des matières

9.6	Charge électrique de surface	288
9.7	Minéraux argileux - Échange d'ions	294
9.8	Spectroscopie moléculaire d'espèces chimiques adsorbées	300
9.9	Chimie de surface et réactivité ; cinétique de dissolution et formation de phases solides	303
9.10	Stabilité des colloïdes	313
9.11	Sorption des composés hydrophobes	317
9.12	Nanoparticules manufacturées	319
9.13	Conclusions et limites	320
	Exercices d'application	322
Chapitre 10.	Traitement de l'eau ; applications des processus aux interfaces	329
10.1	Introduction	329
10.2	Floculation, coagulation	330
10.3	Filtration	338
10.4	Flottation	345
10.5	Adsorption sur charbon actif	345
10.6	Corrosion des métaux : processus électrochimiques	347
Chapitre 11.	Les eaux souterraines : cas du transport réactif	353
11.1	Introduction	353
11.2	Mécanismes physico-chimiques influençant le transport des métaux	357
11.3	Considérations hydrodynamiques	363
11.4	Lien entre le terme de sorption et la concentration en solution ?	368
11.5	Modélisation du transport réactif de solutés en traces : couplage chimie-transport	383
11.6	Cinétique de transfert de matière entre les phases liquide et solide	387
11.7	Exemple de migration de micropolluants métalliques	391
11.8	Transport de colloïdes	403
	Exercices d'application	406
	Appendice	410
Chapitre 12.	Cycles biogéochimiques des éléments dans les milieux aquatiques	411
12.1	Répartition de substances dans l'environnement	411
12.2	Régulation biologique de la composition des eaux naturelles	412
12.3	Cycle du carbone	413
12.4	Cycle biogéochimique du phosphore	420
12.5	Cycle de l'azote ; problèmes causés par les composés de l'azote	421
12.6	Cycle global du soufre	428

12.7 Cycles d'éléments traces métalliques dans les eaux	429
12.8 Illustration du cycle biogéochimique d'un élément trace volatil : le mercure	436
12.9 Composés xénobiotiques dans les milieux aquatiques	440
12.10 Processus biogéochimiques dans les lacs	452
12.11 Processus biogéochimiques dans les rivières	461
Exercices d'application	471
Solutions numériques des exercices	473
Annexe 1	480
Annexe 2	481
Références bibliographiques	487
Index	497

PRÉFACE



Je suis ravi de voir enfin paraître la nouvelle édition de ce livre. En effet, la chimie des milieux aquatiques est un sujet qui aurait dû retenir depuis longtemps toutes nos préoccupations du fait de son impact tant émotionnel qu'environnemental et écologique, ainsi que des échanges constants entre les terres où nous vivons, l'atmosphère et les mers, les océans et les lacs. Il est toujours surprenant de constater que, parvenue au XXI^e siècle, l'humanité connaît aujourd'hui bien mieux les territoires extrêmes de notre globe, la Lune ou même Mars, que ces grandes et petites étendues d'eau qui conditionnent pourtant notre vie et le futur de notre planète.

Cette remarque est d'autant plus vraie lorsque la chimie des milieux aquatiques concerne plus particulièrement les échanges chimiques si particuliers qui s'y déroulent tant en milieux aqueux proprement dits qu'à leurs nombreuses interfaces solide-liquide dont chacune a ses propriétés propres liées à leur composition géologique et aux flux de matières qui les alimentent et sous-tendent les transformations des espèces chimiques aussi bien que l'ensemble des interactions avec le milieu vivant. Se retrouvent intégrées dans cette chimie si particulière aussi bien la chimie des solutions d'électrolytes, la chimie de coordination, la chimie redox et la catalyse par les nanoparticules dissoutes ou dispersées à la surface de roches et de sédiments. Cela, sauf peut-être le dernier point, est bien connu individuellement mais il est rare de voir leur ensemble traité comme le tout qu'il représente. De plus ces « chimies », si essentielles à un environnement majeur de notre planète, sont finement intégrées, retravaillées et décuplées par la chimie du vivant opérée à chaque instant, selon des processus bien moins compris, non seulement par des animaux et des plantes bien identifiés aujourd'hui mais aussi par les myriades de microorganismes qui restent encore à découvrir. Si la chimie analytique est une discipline indispensable, elle n'en est pas pour autant la seule discipline physico-chimique indispensable pour ce faire. La thermodynamique, la cinétique, la physico-chimie dynamique sont des outils tout aussi puissants et essentiels pour découvrir et appréhender toute la complexité de ce domaine majeur que sont les milieux aquatiques pour l'humanité.

Comment en effet maîtriser les impacts anthropomorphiques de nos économies débridées et souvent irresponsables sur ces environnements et écosystèmes si délicats sans connaître, mesurer, et comprendre les réactivités synergiques et intriquées ? En effet, toutes ces « chimies » interagissent souvent via des espèces chimiques essentielles mais présentes uniquement à l'état de traces soit du fait d'états stationnaires dus à des cinétiques de transformation plus rapides que celles de leur formation - de grands flux de matière passent alors par ces formes chimiques cruciales bien qu'elles soient difficilement détectables de par leurs faibles concentrations -, soit qu'elles agissent comme des catalyseurs chimiques et géochimiques importants, ainsi que via de nombreuses réactions encore insoupçonnées mais très efficaces dues à des biotopes locaux et spécifiques.

Préface

La prise de conscience de tels nouveaux concepts, leur développement théorique et instrumental, ainsi que leur mise en œuvre sur le terrain, nécessitent la formation de corps de spécialistes capables, pour certains, de concevoir des appareillages autonomes de mesure analytique hautement fiables et précis de composés pouvant être présents à l'état de traces et pour d'autres d'inventer de nouvelles approches multi-échelles, interfaciales et multi-phases. Dans les deux cas, cela ne peut passer que par l'intégration de très bonnes connaissances fondamentales sur les bases thermodynamiques, cinétiques et de dynamique des flux propres à chacune des « chimies » concernées, associée à une parfaite maîtrise de l'ingénierie nécessaire à la réalisation de sondes et systèmes spécifiques mais robustes, intégrés dans un même flotteur ou dans une même sonde, tout en maintenant des liens forts et explicites avec les processus biogéochimiques.

Il est remarquable, et cela montre d'ailleurs la jeunesse de ce nouveau domaine scientifique, que, même sans véritable motivation de nos systèmes de recherche, au fur et à mesure des différentes éditions de cet ouvrage, se soit constituée progressivement une communauté que certains collègues, qui ne feraient pas l'effort de comprendre, pourraient qualifier d'hétéroclite. Grâce à l'un des auteurs et aux ateliers qu'il a participé à organiser, j'ai vu avec plaisir cette communauté se structurer nationalement et internationalement à travers des recherches coordonnées en réseaux aussi bien que par la création de nouvelles filières d'enseignement et de nouveaux Masters tant en France qu'à l'étranger.

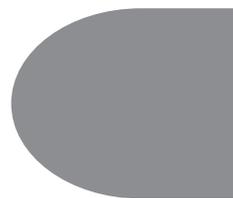
Je gage que les différentes éditions de cet ouvrage, et ses traductions allemandes et anglaises, en sont responsables pour une grande partie. Il est donc sûr que cette nouvelle édition saura facilement trouver son public tant parmi les enseignants universitaires, dont je fais partie et qui voudront faire l'effort de découvrir « en autodidactes » de nouvelles façons d'intégrer leurs propres connaissances dans un cadre plus large et très stimulant, que parmi les étudiants de Licence, Master ou d'Écoles d'Ingénieurs auquel ce livre est tout particulièrement destiné. Ces derniers sauront y trouver les éléments afin d'approfondir leurs cours magistraux par des exposés clairs, très bien structurés et s'appuyant sur des exercices judicieux ainsi que sur des références de publications essentielles retenues par les auteurs pour leur qualité scientifique intrinsèque et leur caractère séminal pour l'émergence et l'établissement scientifique de cette nouvelle discipline.

Paris, décembre 2013

Christian Amatore

*Membre des Académies des Sciences Française et Chinoise
Honorary Fellow de la Royal Society of Chemistry*

PROLOGUE

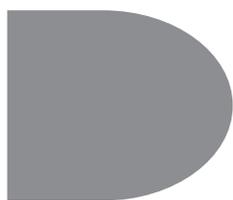


L'étude systématique de la chimie des eaux naturelles commença en 1970 avec la publication d'*Aquatic Chemistry* par Werner Stumm et James J. Morgan. Cet ouvrage fut suivi par d'autres éditions des mêmes auteurs et d'autres livres en anglais. Vingt-deux ans plus tard, Laura Sigg, Werner Stumm et Philippe Behra publiaient la première édition de *Chimie des Milieux Aquatiques*. Avec une belle symétrie, voici vingt-deux ans plus tard encore la cinquième édition de cette œuvre maintenant classique destinée aux étudiants francophones.

Dans le prologue de la première édition, je notais que « La chimie des eaux naturelles... qui reflète la composition minérale du globe et les besoins biochimiques de ses habitants, est un sujet central des sciences de l'environnement. » Ces sciences ont connu un essor exceptionnel au cours des décades récentes et le sujet de ce livre est plus important que jamais. Ainsi, l'acidification des océans due à l'augmentation du dioxyde de carbone dans l'atmosphère est devenue une préoccupation centrale des océanographes ; c'est aussi un excellent exemple de la chimie des carbonates, un sujet central couvert au Chapitre 3. Un autre exemple est celui de la spéciation chimique des métaux détaillé au Chapitre 6. Le rôle de cette spéciation dans l'activité biologique des métaux comme éléments essentiels ou toxiques est maintenant un vaste domaine de recherche ; c'est aussi la base de réglementations pour la protection de l'environnement dans plusieurs pays.

Dans cette nouvelle édition, les auteurs ont réussi la difficile alliance de la théorie et de ses applications, et l'intégration de résultats récents avec les principes immuables. Les exemples tirés de la nature ont été encore enrichis par rapport aux éditions précédentes, donnant vie aux formules et aux équations. Des sujets qui nous étaient inconnus encore récemment sont maintenant expliqués, comme c'est le cas du fractionnement isotopique du mercure et son utilisation expérimentale. Par sa rigueur didactique et l'étendue des sujets qu'il couvre, ce nouvel ouvrage donne aux étudiants francophones des sciences de l'environnement un outil d'étude et de référence de première qualité.

François M. M. Morel, Professeur
Princeton University
Princeton, NJ, USA
Décembre 2013



AVANT-PROPOS

S'attaquer à une nouvelle édition constitue toujours un défi. Un défi contre soi-même, mais aussi un défi de poursuivre une démarche commencée il y a plus de vingt ans, déjà. La chimie des milieux aquatiques, qui a pour fondement d'une part la chimie des électrolytes (chimie des solutions, chimie de coordination, réactions d'oxydoréduction...) et d'autre part la chimie de surface, en particulier la chimie des interfaces solide-liquide, a pris maintenant son envol. Elle est aujourd'hui reconnue comme une partie intégrante des enseignements afin d'apporter en même temps des connaissances de base générales en physico-chimie des systèmes aqueux et des connaissances sur leur application aux problèmes liés à la qualité de l'eau et au devenir ainsi qu'à l'impact de l'ensemble des rejets sur l'environnement. Les concepts de base restent les mêmes, mais la perception que beaucoup ont de notre environnement a évolué durant cette période. Le fait de comprendre les impacts a permis d'améliorer la qualité physico-chimique des eaux, tout en gardant à l'esprit que de nouveaux champs d'interrogations ont émergé. Notamment les progrès de la chimie analytique mettent en évidence la présence de composés, qui même à de très faibles concentrations, ont des effets sur les écosystèmes et la santé. Cet aspect fait partie de la directive cadre européenne sur l'eau (2000/60/CE du 23 octobre 2000) dans laquelle il est fait mention non seulement de la qualité physico-chimique de l'eau, mais aussi de sa bonne qualité écologique. Ce nouveau concept nécessite une approche qui intègre une très bonne connaissance des bases fondamentales en lien avec les processus.

Les problèmes rencontrés dans l'environnement en général et dans les différents compartiments comme les eaux souterraines et les lacs en particulier exigent aujourd'hui plus encore qu'hier la formation de spécialistes capables de les résoudre aussi bien à une échelle globale qu'à une échelle locale en y intégrant une dimension temporelle, trop souvent négligée ou sous-estimée. En effet, pour comprendre les perturbations dues aux activités humaines, il est fondamental d'une part de connaître le fonctionnement des cycles biogéochimiques et d'autre part d'être en mesure d'appliquer les principes de la physico-chimie aux systèmes naturels.

Cette cinquième édition s'est nourrie des versions allemande *Aquatische Chemie* et anglaise *Aquatic Chemistry*, ainsi que des interactions toujours fertiles avec les participants aux cours dispensés en Suisse, en France, mais aussi au Vietnam. Elle a été pensée pour les enseignements de la chimie des systèmes aquatiques dans le cadre de la filière « Sciences de l'environnement » à l'École Polytechnique Fédérale de Zürich (ETHZ) (Suisse), du Master « Hydrologie – Hydrochimie – Sol – Environnement » et de l'option « Génie de l'environnement » à l'Institut National Polytechnique de Toulouse (INPT), ainsi que pour le Master « Eau – Environnement – Océanographie » de l'Université des Sciences et des Technologies de Hanoi (USTH) (Vietnam).

Le public visé est en premier lieu l'ensemble des étudiants de licence et de Master, les élèves des écoles d'ingénieurs, mais aussi les doctorants ayant des connaissances de base en chimie générale, en thermodynamique et en physico-chimie, qui tous souhaitent connaître et approfondir les processus ayant lieu dans les systèmes aquatiques ou qui en ont besoin pour mieux maîtriser le système étudié. Il peut être utilisé pour les enseignements en chimie pour l'environnement, en chimie de l'eau, en traitement des eaux, en géochimie, mais aussi en hydrobiologie. Nous espérons que cette nouvelle édition sera aussi utile aux spécialistes travaillant dans les domaines de la surveillance et du contrôle de la qualité et de la technologie des eaux, ainsi qu'aux chercheurs s'intéressant aux processus ayant lieu dans les eaux, aux interactions entre l'eau, le sol ou le sous-sol, l'air et la biosphère, intégrant les différentes échelles spatiales et temporelles pour mieux comprendre les mécanismes. Bien que pensé comme support de cours, cet ouvrage peut également être utilisé pour une étude autodidacte de la chimie des milieux aquatiques. Des exercices permettant d'évaluer l'assimilation des connaissances sont présents à la fin de chaque chapitre. Leur solution, donnée en fin d'ouvrage, permet de vérifier la compréhension des concepts et les applications numériques.

La chimie des milieux aquatiques étudie la nature des substances dissoutes et en suspension dans les eaux naturelles et autres systèmes aquatiques, les équilibres chimiques et les processus physico-chimiques dans lesquels ces substances, dissoutes ou en suspension, sont impliquées. Elle est influencée par d'autres disciplines comme la géologie ou la biologie, et peut être considérée comme une base fondamentale pour les disciplines apparentées comme la géochimie, la chimie des sols et de l'atmosphère, ainsi que la technologie des eaux. Les principes exposés sont ainsi illustrés tout au long de l'ouvrage par des exemples de composition physico-chimique de diverses eaux naturelles, avec ou sans influence des activités humaines.

Dans un chapitre introductif, nous présentons succinctement les principaux processus chimiques, biologiques et physiques qui influencent la composition physico-chimique des eaux naturelles. Les chapitres 2 à 9 ont comme objectif d'exposer les concepts de base. Les chapitres 10 à 12 portent sur l'application des concepts présentés auparavant au traitement et à l'épuration des eaux, au transport réactif dans les milieux poreux tels que les eaux souterraines, et aux cycles biogéochimiques des éléments.

Dans cet ouvrage, une place très importante est dévolue à la thermodynamique chimique et plus particulièrement au concept d'équilibre chimique (loi d'action de masse) qui permet de quantifier les paramètres déterminant la composition physico-chimique des eaux naturelles. Pour représenter les équilibres, nous avons conservé la représentation sous forme de « tableaux des équilibres ». En effet, y sont résumées, sous une forme synthétique et systématique, toutes les informations nécessaires pour calculer les concentrations. Pour les distinguer des autres tableaux, ces tableaux des équilibres sont numérotés séparément. Nous avons complété cette présentation avec une annexe relative à l'utilisation d'un des nombreux logiciels qui permettent aujourd'hui de calculer directement les concentrations à l'équilibre. Par contre, il est important que le lecteur prenne conscience de la nécessité de garder une vision globale d'un problème, cette dimension pouvant disparaître, cachée par les nombreux calculs.

Si la thermodynamique chimique permet de déterminer le sens d'évolution d'un système, elle ne donne aucune information sur la cinétique de cette transformation. En effet, la réaction se produit-elle dans l'échelle de temps considérée ? La cinétique en est donc le complément indispensable. Dans chaque chapitre, des exemples de cinétique jouant un rôle important dans les systèmes naturels sont présentés. Par ailleurs, nous illustrons aussi le principe de l'état stationnaire ou permanent et du régime transitoire (modèles dynamiques), faisant bien la différence entre ces notions dans le cas des systèmes fermés et des systèmes ouverts (notamment dans le cadre du chapitre 11 sur le transport réactif). Un traitement détaillé de la

Avant-Propos

thermodynamique et de la cinétique dépassant le seul cadre de cet ouvrage, nous renvoyons le lecteur intéressé à des ouvrages spécialisés. Cependant, nous montrons comment les données thermodynamiques peuvent être utilisées pour calculer les constantes d'équilibre et pour savoir quelles sont les réactions possibles dans des conditions données.

Afin d'illustrer que l'eau, l'atmosphère et le sol sont étroitement liés par les cycles hydrogéochimiques, les interactions entre l'eau et les composés présents dans l'atmosphère sont discutées. Il apparaît en effet comme essentiel de comprendre la composition des précipitations atmosphériques comme les eaux de pluie, de brouillard et autres dépôts atmosphériques, ainsi que les mécanismes à l'origine des précipitations acides. L'importance de l'augmentation du CO₂ est notamment abordée pour mieux en comprendre le rôle dans les différents cycles.

Le chapitre traitant des métaux a été revu en intégrant le rôle que peut jouer la matière organique naturelle dans leur devenir et leur spéciation, notamment du fait de leur faible concentration, en présentant les nouveaux modèles. Les interactions des métaux essentiels ou toxiques avec les algues sont également abordées. Dans le chapitre sur l'oxydoréduction, des ajouts concernent l'importance de l'oxydation de la pyrite dans les milieux naturels et anthropisés. Le chapitre traitant des interfaces a été revu afin d'intégrer de nouvelles avancées, notamment dans le domaine des méthodes spectroscopiques qui permettent de mieux comprendre les réactions aux interfaces. Un paragraphe est dédié aux nanoparticules manufacturées qui sont de plus en plus introduites dans les milieux aquatiques.

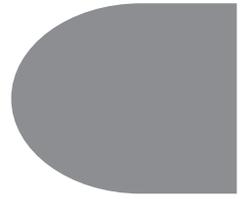
Le dernier chapitre, constitue le pendant du chapitre introductif en situant les interactions entre les organismes vivants et l'environnement minéral dans ces cycles, plus particulièrement l'influence de la photosynthèse et les réactions d'oxydoréduction catalysées par les microorganismes. Y sont exposés d'une part le cycle des éléments qui jouent un rôle fondamental dans la composition et la régulation des hydrosystèmes comme le carbone, le phosphore, l'azote et le soufre, et d'autre part le cycle d'éléments traces. L'exemple choisi est celui du mercure, élément métallique, toxique et volatil. Il permet aussi d'illustrer l'intérêt d'utiliser des isotopes stables pour mieux identifier les sources d'un élément et son transfert dans la chaîne trophique. Un paragraphe traitant brièvement des xénobiotiques a été ajouté afin de permettre au lecteur de mieux comprendre leur devenir et leurs effets, même à de très faibles concentrations, dans les eaux naturelles, dans la limite des connaissances actuelles. Les deux derniers paragraphes apportent une vision plus globale par l'intégration de l'ensemble des concepts présentés dans cet ouvrage appliqués aux cycles biogéochimiques dans les lacs et les rivières.

Les références bibliographiques données dans le texte et en fin de chapitre correspondent à des publications que nous considérons comme essentielles. Elles sont pour la plupart relativement faciles à lire. Nous sommes cependant conscients que les sujets traités font l'objet de nombreuses autres publications qui pourront être abordées par des lecteurs désormais avertis.

Toulouse-Zürich, novembre 2013

Laura Sigg, Philippe Behra

REMERCIEMENTS



À l'origine, cet ouvrage a été fortement influencé par le traité beaucoup plus complet de Werner Stumm et James J. Morgan *Aquatic Chemistry*, qui dans sa dernière édition s'était aussi nourri des premières éditions allemandes et françaises. Nous sommes reconnaissants à James J. Morgan pour son soutien et ses précieux commentaires. Nous remercions également François M.M. Morel qui a accepté de récrire le prologue à cette nouvelle édition. C'est à lui que nous devons le concept de « tableau des équilibres », introduit dans la première édition de son livre *Principles of Aquatic Chemistry*. Nous sommes aussi reconnaissants à Christian Amatore d'avoir préfacé cette nouvelle édition.

Cet ouvrage doit beaucoup au creuset que représentent l'Eawag, l'Institut de recherche de l'eau du domaine des Écoles polytechniques fédérales suisses, l'Institut national polytechnique de Toulouse (INPT), ainsi que des laboratoires associés au Centre national de la recherche scientifique (CNRS) à Strasbourg, Nancy et Pau. Pour les précédentes éditions, nous témoignons notre reconnaissance à Janet Hering, Jürg Hoigné, Charles O'Melia, Beat Müller et Barbara Sulzberger, mais aussi à Michel Sardin du Laboratoire Réactions et Génie des Procédés (Nancy), Daniel Schweich du Laboratoire de Génie des Procédés Catalytiques (Lyon), Fritz Stauffer et Andreas Zysset de l'ETHZ, Johannes Lützenkirchen durant sa thèse à l'Institut de Mécanique des Fluides (IMF) à Strasbourg, ainsi qu'aux commentaires de Freddy Dumont (Université Libre de Bruxelles), de Jacques Jousset-Dubien (Université de Bordeaux I), de Guy Ourisson et Lothaire Zilliox (Strasbourg).

Pour cette cinquième édition, nous remercions tout particulièrement les personnes qui ont apporté de nouvelles idées lors de nombreuses discussions critiques : Adrian Ammann, Renata Behra, Silvio Canonica, Renata Hari, Stephan Hug, Flavio Piccapietra et Marc Suter (Eawag) ; Bernd Nowack (Empa) ; Jean-Jacques Ehrhardt (Laboratoire de Chimie Physique et Microbiologie pour l'Environnement, Nancy) ; Jérôme Carayrou (Laboratoire d'Hydrologie et de Géochimie de Strasbourg) ; Laure Laffont et Jeroen Sonke (Géosciences Environnement Toulouse) ; Maïté Bueno (Institut Pluridisciplinaire de Recherche sur l'Environnement et les Matériaux, Pau) ; Pierre-Yves Pontalier et Brigitte Dubreuil (Laboratoire de Chimie Agro-industrielle, LCA, Toulouse) ; Jérôme Gaillardet (Institut de Géophysique du Globe de Paris) et André Mariotti (Université Pierre et Marie Curie, Paris). De nombreux autres collègues et étudiant(e)s ont contribué à la réalisation de ce livre, par leurs remarques, corrections et soutiens. Qu'ils en soient chaleureusement remerciés.

La composition de certaines eaux naturelles nous a été aimablement fournie par l'Agence d'Eau Rhin-Meuse, l'Institut de recherche en sciences et technologies pour l'environnement et l'agriculture (Irstea), le Service des eaux et des milieux aquatiques d'Alsace, la Commission

Remerciements

internationale pour la protection des eaux du Léman (CIPEL). Que Valérie Trommetter, Christophe Tiffreau et Manuel de Atocha Hernández Cortázar (Université Louis Pasteur, Strasbourg), Pascale Bonnissel-Gissing et Emilie Lecarme-Théobald (Université Henri Poincaré, Nancy), Grégory Cohen (INP Toulouse) soient remerciés pour avoir fourni des données expérimentales issues de leurs travaux de thèse ou de Master.

Nous remercions chaleureusement Lydia Zweifel qui a réalisé le nouveau jeu de figures, parfois à partir de schémas difficiles à déchiffrer. Nous sommes reconnaissants à l'INPT (ENSIACET et LCA) d'avoir accueilli comme professeure invitée Laura Sigg à Toulouse, et à l'Eawag pour son hospitalité lors du séjour de Philippe Behra à Zürich. Enfin, merci à nos entourages proches pour avoir supporté nos moments d'absence pour mener à bien ce défi.

Toulouse-Zürich, novembre 2013

Laura Sigg, Philippe Behra

LA COMPOSITION CHIMIQUE DES EAUX NATURELLES

1

1.1 INTRODUCTION

Ce chapitre d'introduction nous permet de donner un rapide aperçu sur la composition chimique des eaux naturelles, et de comprendre les processus biologiques, chimiques et physiques interdépendants qui régissent l'écosystème de l'eau (figure 1.1). Les processus chimiques les plus importants comme la dissolution des roches, la précipitation des minéraux, l'interaction entre l'atmosphère et l'eau, sont exposés sommairement. L'écosystème aquatique est considéré comme une unité de l'environnement dans laquelle sont entretenus grâce à la lumière du soleil une communauté biologique (production, consommation et décomposition des organismes vivants), ainsi que les cycles des substances nécessaires à la vie. Dans les cycles des roches et du milieu vivant, l'eau est considérée comme réactif chimique, comme solvant et comme moyen de transport. Les apports anthropiques de diverses substances doivent être considérés, ainsi que leurs effets probables sur les écosystèmes aquatiques.

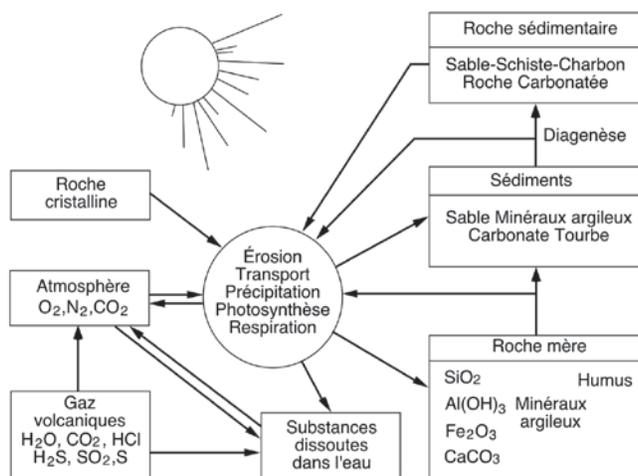


Figure 1.1 Interactions entre le cycle des roches et celui des eaux.

L'eau représente le mode de transport ainsi que le réactif chimique. Lors des nombreuses interactions ayant lieu avec les roches (par exemple dissolution et précipitation) et le milieu vivant vont naître les sols, les sédiments et les roches sédimentaires, et en retour les substances dissoutes parviennent dans l'eau.

La composition des eaux naturelles est déterminée par quelques processus importants qui sont exposés dans la figure 1.1, en particulier l'altération des roches, les interactions entre organismes et eau par photosynthèse et respiration, et les échanges entre l'atmosphère et l'eau. L'oxygène (O_2) et le dioxyde de carbone (CO_2), qui jouent un rôle primordial dans la composition des eaux, sont régulés, outre les échanges avec l'atmosphère, par la photosynthèse et la respiration des organismes vivants et par l'altération des roches.

1.2 CYCLE GLOBAL DE L'EAU

L'eau est présente en très grandes quantités sur la Terre, la plus grande partie dans les océans (tableau I.1. et figure 1.2). L'eau douce présente dans les lacs et rivières ainsi que dans les eaux souterraines ne constitue qu'un petit réservoir par comparaison avec les océans. Une grande partie de l'eau douce est aussi liée sous forme de glace (calottes polaires et glaciers). L'échange de l'eau entre ces réservoirs détermine le cycle global de l'eau (figure 1.2). L'eau s'évapore à partir des océans et de la surface des continents, est transportée par l'atmosphère, et retourne par les précipitations dans les lacs, rivières et océans. L'écoulement global des rivières apporte l'eau dans les océans. Les temps de séjour dans ces différents réservoirs d'eau peuvent être évalués à partir des flux et des quantités d'eau dans les réservoirs. Dans les océans, ce temps de séjour est d'environ 3 200 ans, sur la base de la somme des précipitations atmosphériques et de l'écoulement des rivières, par rapport à l'ensemble des océans. Par contre, le temps de séjour de l'eau dans l'atmosphère n'est que de 10 jours. En ce qui concerne l'eau dans les lacs et rivières, les valeurs sont très variables, en fonction des conditions locales. Les temps de séjour de l'eau dans les grands lacs sont de l'ordre d'une à quelques années.

Les lacs et rivières qui sont essentiels en tant que ressources en eau pour les besoins des humains ne représentent qu'environ 0.01^1 % du total de l'eau sur la Terre, auxquels s'ajoutent les eaux souterraines avec environ 1 % de l'eau totale. Le volume total des eaux souterraines est incertain, et une partie seulement de ce volume est facilement accessible. Ces chiffres démontrent que l'eau douce disponible est une ressource rare.

Les océans contiennent la plus grande masse d'eau et jouent un rôle essentiel, en tant que support de la vie des organismes aquatiques, dans les échanges globaux d'énergie, comme tampon aussi bien d'un point de vue énergétique que physico-chimique, et les cycles globaux des éléments. De plus, les échanges entre les océans et l'atmosphère jouent un rôle fondamental dans le cycle global de CO_2 .

1. Pour les nombres, nous emploierons dans l'ensemble de cet ouvrage la notation anglo-saxonne, qui est celle utilisée dans les codes de calculs : 0.01 sera donc équivalent à 0,01 (cette dernière devant être privilégiée en Europe). Pour plus de détails, voir http://www.bipm.org/utis/common/pdf/si_brochure_8.pdf (version en français et anglais) ainsi que http://www.bipm.org/fr/si/new_si/ (en anglais) pour ce qui concerne le projet d'éventuelle révision à venir du Système international d'unités.

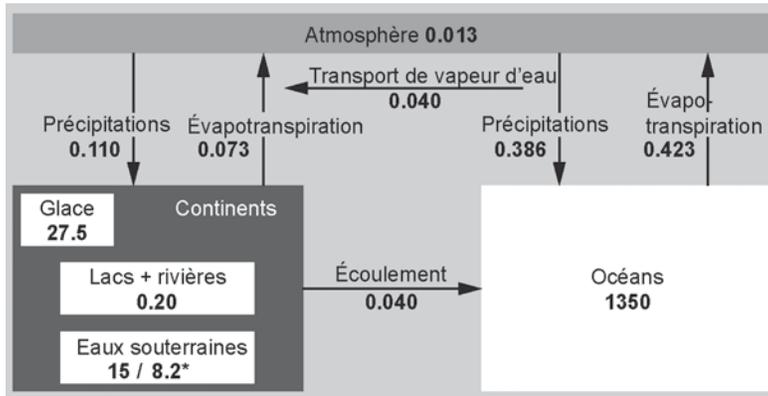


Figure 1.2 Cycle global de l'eau (réservoirs, volumes exprimés en $10^{15} \text{ m}^3 = 10^6 \text{ km}^3$; flux d'eau en $10^{15} \text{ m}^3 \text{ an}^{-1}$).

* Le volume $8.2 \times 10^{15} \text{ m}^3$ représente l'estimation du réservoir eaux souterraines en tant qu'eau douce ; la quantité totale d'eaux souterraines est incertaine (D'après de Marsily 2009).

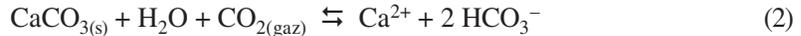
Tableau I.1 – Le système Terre-hydrosphère

Surface de la Terre	$5.1 \times 10^{14} \text{ m}^2$
Surface des océans	$3.6 \times 10^{14} \text{ m}^2$
Surface des continents	$1.5 \times 10^{14} \text{ m}^2$
Masse atmosphérique	$52 \times 10^{17} \text{ kg}$
Océans	$1\,335 \times 10^{15} \text{ m}^3$
Glace (calottes polaires et glaciers)	$28.5 \times 10^{15} \text{ m}^3$
Eaux souterraines (salines)	$15 \times 10^{15} \text{ m}^3$
Eaux souterraines (eau douce)	$8.2 \times 10^{15} \text{ m}^3$
Mers et lacs intérieurs	$0.20 \times 10^{15} \text{ m}^3$
Humidité des sols	$0.122 \times 10^{15} \text{ m}^3$
Humidité de l'air	$0.013 \times 10^{15} \text{ m}^3$
Rivières	$0.002 \times 10^{15} \text{ m}^3$
Eau dans la biomasse	$0.001 \times 10^{15} \text{ m}^3$
Évaporation totale = précipitations	$0.498 \times 10^{15} \text{ m}^3 \text{ an}^{-1}$
Bilan flux surfaces continentales	
Précipitations	$0.113 \times 10^{15} \text{ m}^3 \text{ an}^{-1}$
Évapotranspiration	$0.073 \times 10^{15} \text{ m}^3 \text{ an}^{-1}$
Différence :	$0.040 \times 10^{15} \text{ m}^3 \text{ an}^{-1}$
*Ruissellement	$0.028 \times 10^{15} \text{ m}^3 \text{ an}^{-1}$
*Infiltration et recharge des nappes	$0.012 \times 10^{15} \text{ m}^3 \text{ an}^{-1}$

1.3 LES PROCESSUS D'ALTÉRATION

Les processus d'altération consistent en des réactions de dissolution des roches les plus abondantes (silicates, oxydes, carbonates) (voir tableau I.2). Ils peuvent être considérés comme des réactions entre les bases des roches et les acides de l'atmosphère, principalement l'acide carbonique H_2CO_3^* ¹ qui se forme dans l'eau à partir de CO_2 .

La composition des phases dissoutes résulte de ces réactions et se comprend facilement en considérant les modèles simples d'équilibre, comme la dissolution et la précipitation de $\text{CaCO}_{3(s)}$:



ou pour les silicates :



Tableau I.2 - Réactions typiques d'altération des minéraux

<i>Calcaire</i>	
$\text{CaCO}_{3(s)} + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_{2(\text{g})}$	$\rightleftharpoons \text{Ca}^{2+} + 2 \text{HCO}_3^-$
<i>Dolomite</i>	
$\text{CaMg}(\text{CO}_3)_{2(s)} + 2 \text{H}_2\text{CO}_3^*$	$\rightleftharpoons \text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+} + 4 \text{HCO}_3^-$
<i>Anhydrite^a</i>	
$\text{CaSO}_{4(s)}$	$\rightleftharpoons \text{Ca}^{2+} + \text{SO}_4^{2-}$
<i>Quartz^b</i>	
$\text{SiO}_{2(s)} + 2 \text{H}_2\text{O}$	$\rightleftharpoons \text{H}_4\text{SiO}_4$
<i>Feldspath^b</i>	
$\text{Na AlSi}_3\text{O}_8(s) + 4.5 \text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{CO}_3^*$	$\rightleftharpoons \text{Na}^+ + \text{HCO}_3^- + 2 \text{H}_4\text{SiO}_4 + 0.5 \text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4(s)$ (kaolinite)
<i>Sel</i>	
NaCl	$\rightleftharpoons \text{Na}^+ + \text{Cl}^-$

a) sous forme hydratée, $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ est le gypse ; b) dans le granite par exemple.

Dans les chapitres suivants, il sera discuté comment la composition des eaux naturelles peut être comprise sur la base de ces équilibres.

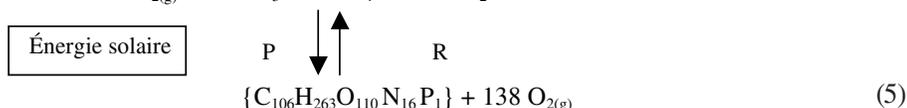
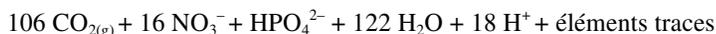
Les réactions d'altération apportent en particulier les principaux cations et anions dans les eaux (Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , HCO_3^- , Cl^- , SO_4^{2-}). Les interactions entre l'eau, les roches et le CO_2 de l'atmosphère tamponnent les eaux par rapport aux conditions acide-base (cf. chapitre 3).

1.4 INTERACTION ENTRE LES ORGANISMES ET L'EAU

La photosynthèse, P, et le processus de respiration, R, sont étroitement liés aux cycles des nutriments. Sous l'effet de l'énergie solaire, la biomasse, dans l'eau principalement des algues, est produite à partir de CO_2 , eau et nutriments. Ces processus sont représentés de manière fortement simplifiée par l'équation (4). De nombreuses substances nutritives, en particulier azote et phosphore, sont nécessaires pour la photosynthèse. La stœchiométrie satisfait à peu près l'équilibre (5) :

1. Cf. § 2.3.3 pour la définition de H_2CO_3^* .

1.4 • Interaction entre les organismes et l'eau



Le flux d'énergie nécessaire au système est accompagné par le cycle des nutriments et celui des éléments traces. La stœchiométrie de la biomasse des algues dans la réaction (5) a tout d'abord été observée dans les océans où elle est très constante (rapport ou stœchiométrie de Redfield (Redfield 1958)). Même si la stœchiométrie de la réaction (5) est différente pour chaque système aquatique et pour chaque algue, il est remarquable de constater que la dynamique compliquée photosynthèse-respiration (P-R) pour ces différents organismes peut être transcrite par des relations simples pour les variations des teneurs en nutriments dans l'eau et dans les algues :

$$\Delta\text{C} : \Delta\text{N} : \Delta\text{P} \approx 106 : 16 : 1 \quad (6)$$

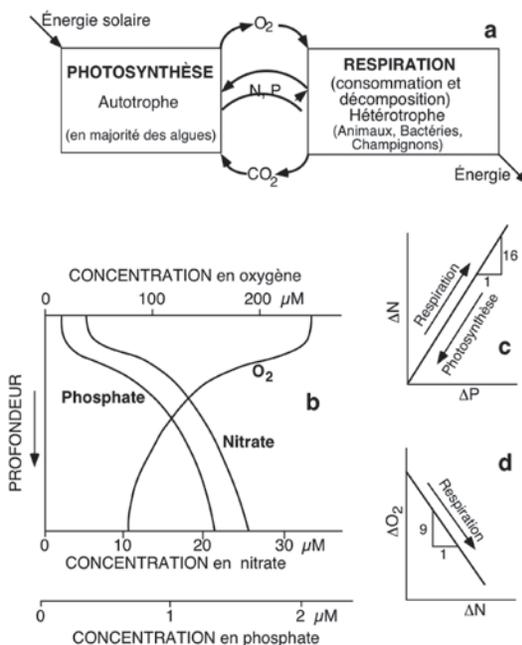
Les différences de concentrations des substances nutritives en fonction de la profondeur dans la mer ou dans les lacs sont dues au fait que les éléments C, N, P sont en même temps assimilés par photosynthèse et ultérieurement libérés dans les mêmes proportions par la respiration (figure 1.3). La respiration est caractérisée par un quotient, qui correspond à la pente de la droite dans la figure 1.3.d :

$$\Delta\text{O}_2 : \Delta\text{C} \approx -1.3 \text{ et } \Delta\text{O}_2 : \Delta\text{N} \approx -9 \quad (7)$$

Les figures 1.4 et 1.5 illustrent la relation entre les concentrations en N-(NO₃⁻) et P-(phosphate) dans les océans et les lacs.

Figure 1.3 Un écosystème en équilibre est caractérisé par des conditions stables entre P (Vitesse de production par photosynthèse de la biomasse) et R (Vitesse de minéralisation par respiration de la matière organique).

- La dissociation verticale de P et de R dans la mer et les lacs.
- Les substances nutritives sont consommées en surface et sont à nouveau libérées en profondeur.
- , d) La composition élémentaire de la biomasse avec une stœchiométrie pratiquement constante conduit à des corrélations dans les concentrations des substances nutritives.



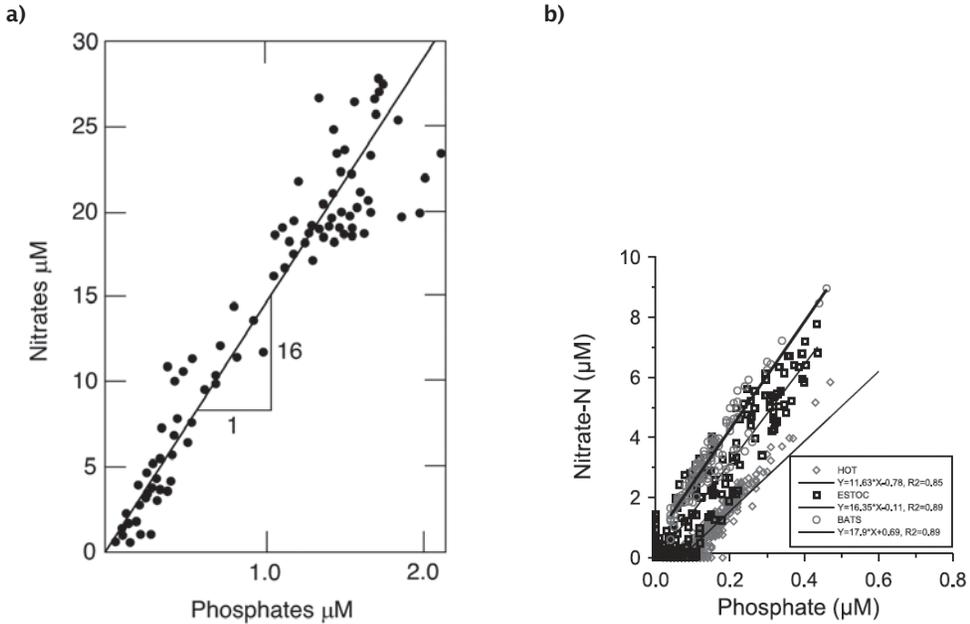


Figure 1.4 Corrélation stœchiométrique entre la concentration des nitrates et des phosphates (µM).

a. Dans l'Atlantique avec $N : P = 16$.
 b. Pour trois stations océaniques (1996-1998). HOT : Pacifique près de Hawaï; ESTOC : Atlantique Nord près des îles Canaries; ATS : Atlantique près des Bermudes. Reproduit avec permission de Wiley, de : Neuer, S., Davenport, R., Freudenthal, T., Wefer, G., Llinas, O., Rueda, M.J., Steinberg, D.K., Karl, D.M., 2002. Differences in the biological pump at three subtropical ocean sites. *Geophys. Res. Lett.* 29, 1885. Copyright 2002 by the American Geophysical Union.

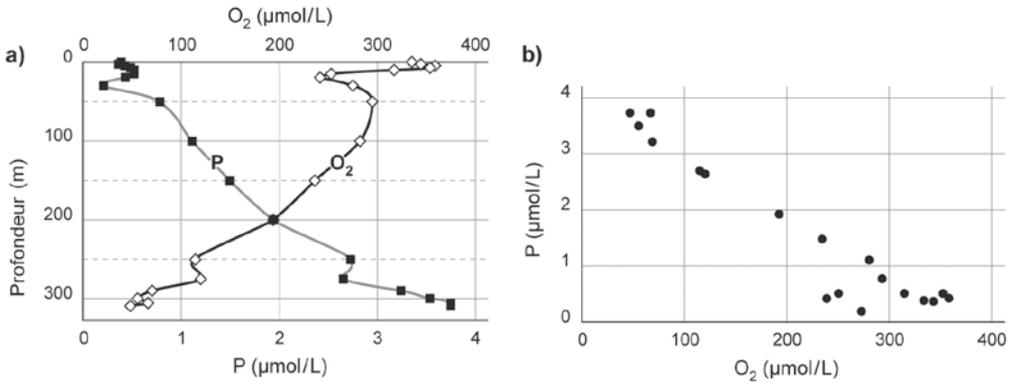


Figure 1.5 Concentrations en phosphate et oxygène dans le Lac Léman en été : a) en fonction de la profondeur ; b) relation entre P et O₂.

Le phosphate est assimilé par les algues par photosynthèse dans les couches supérieures et est remis en solution dans les couches plus profondes. L'oxygène diminue avec la profondeur à cause des processus de minéralisation.

(Données de la CIPEL, Commission internationale pour la protection des eaux du Lac Léman)

1.5 PROCESSUS CHIMIQUES ET COMPOSITION DES EAUX

1.5.1 Altération des roches et composition des eaux

La nature et la teneur des substances chimiques présentes dans l'eau semblent fortuites à première vue, mais comme nous l'avons brièvement montré dans le paragraphe précédent, elles peuvent 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). Intuitivement, il vient que Ca^{2+} et Mg^{2+} proviennent des carbonates, Na^+ et K^+ des feldspaths et des micas, le sulfate du gypse ou de la pyrite, le phosphate et le fluorure de l'apatite. Les processus de dissolution sont dans une large mesure des réactions acide-base. Ainsi en première approche, la composition des mers peut s'interpréter comme le résultat d'un titrage entre les acides des volcans et les bases des roches (silicates, oxydes, carbonates (figure 1.1)). De même, la composition des eaux des rivières peut être considérée comme la conséquence de l'influence du CO_2 de l'atmosphère sur les minéraux. Le tableau I.3 donne un aperçu des éléments les plus importants dans l'eau de mer, une composition moyenne pour les eaux des rivières, ainsi que quelques exemples. Malgré des différences dans la composition chimique, de nombreuses eaux naturelles ont des concentrations similaires en certains éléments. La plupart des eaux des rivières ont leur pH compris entre 6.5 et 8.5. La concentration des autres composants varie également mais jamais de plus d'un facteur 100 (tableau I.3). La composition de l'eau de mer reste remarquablement constante, et les eaux provenant de différentes mers et océans ne diffèrent que faiblement. Le pH de l'eau de mer est tamponné à pH 8.1. Le pouvoir tampon est représentatif de la capacité d'un système à maintenir une composition chimique constante, en particulier par rapport aux acides et bases. Le pouvoir tampon des eaux naturelles est dominé par le CO_2 de l'atmosphère, les ions H_2CO_3^* , HCO_3^- et CO_3^{2-} dissous dans l'eau, le $\text{CaCO}_{3(s)}$, et par d'autres minéraux (dolomite, alumino-silicates), qui déterminent donc leur composition chimique minérale.

Tableau I.3 - Composition chimique des eaux naturelles

Paramètres	Eau de rivière ^{a)} « moyenne »	Loire ^{b)}	Seine ^{c)}	Lac du Bourget ^{d)}	Eau de mer ^{e)}
pH	6.5 – 8.5	7.0 – 8.3	7.8 – 8.1	7.3	8.1
Ca^{2+} mM	0.4	0.85	2.4	1.4	10
Mg^{2+} mM	0.16	0.19	0.21	0.25	55
Na^+ mM	0.3	0.5	0.4	0.3	500
HCO_3^- mM	1.0	1.6	3.9	(2.8)	2.1
Cl^- mM	0.2	0.3	0.5	0.2	565
SO_4^{2-} mM	0.1	0.15	0.3	0.26	29
H_4SiO_4 mM	0.2		0.06	0.03	0.04 – 0.16

a) D'après (Stumm and Morgan 1996) ; cette composition correspond à la moyenne des rivières se déversant dans les océans ; b) d'après (Grosbois *et al.* 2000) ; c) d'après (Roy *et al.* 1999) ; d) d'après le Centre national du machinisme agricole, du génie rural, des eaux et forêts, groupement de Lyon et (Jacquet *et al.* 2009) ; e) d'après (Millero 2006).

1.5.2 Réactions d'échanges entre l'atmosphère et l'eau

Les gaz et autres substances volatiles sont échangés à l'interface entre l'eau et l'atmosphère. Un équilibre dans les processus d'absorption va s'établir à la surface de l'eau. L'échange entre eau et gaz est particulièrement important pour les concentrations des gaz O₂, CO₂, N₂, ainsi que pour des gaz présents en traces comme CH₄, N₂O, SO₂, NH₃.

La réaction d'équilibre entre une substance gazeuse et une substance dissoute est décrite par l'équilibre suivant :



avec la constante d'équilibre :

$$K_H = \frac{[A_{(aq)}]}{p_A} \quad (9)$$

où [A_(aq)] est la concentration dissoute en mol/L et la pression partielle p_A est exprimée en bar, en pascal (1 bar = 10⁵ Pa) ou en atm.

La solubilité des gaz peut être estimée par la loi de Henry. Ainsi, à température constante, la concentration du gaz dissous dans l'eau est proportionnelle à la pression partielle de ce gaz p_i. Par exemple pour O₂, nous avons :

$$[O_{2(aq)}] = K_H p_{O_2} \quad (10)$$

pour laquelle K_H = la constante de Henry (M atm⁻¹) ou (M bar⁻¹), p_{O₂} = la pression partielle de O₂ [atm ou bar], [O_{2(aq)}] = concentration de O₂ [M].

Connaissant la composition du gaz, la pression partielle est calculée. Pour O₂ (21 % en volume d'une atmosphère sèche), elle se calcule à l'aide de la relation suivante :

$$p_{O_2} = x_{O_2} (p_T - w) \quad (11)$$

pour laquelle x_{O₂} est le rapport moléculaire ou rapport volumique dans le gaz sec (pour l'atmosphère x_{O₂} = 0.21) ; p_T = la pression totale dans l'atmosphère, w = pression partielle de vapeur d'eau dans l'atmosphère.

Les constantes de Henry de quelques gaz sont répertoriées dans le tableau I.4a. Quelques exemples des concentrations dissoutes de O₂, N₂ et CO₂ sont donnés dans le tableau I.4b.

Tableau I.4 - a. Constantes de Henry (25 °C)

Gaz	K _H ^{a)}
O ₂	1.25 × 10 ⁻³
N ₂	0.63 × 10 ⁻³
CH ₄	1.32 × 10 ⁻³
CO ₂	33.4 × 10 ⁻³

a) pour l'équilibre A_(g) ⇌ A_(aq), avec [A_(aq)] en M et p_A en bar.

Tableau I.4 - b. Solubilité de O₂, N₂ et CO₂ dans l'eau

Gaz	Pression partielle (bar)	0 °C	10 °C	20 °C	30 °C	Unités
O ₂	0.21	14.58	11.27	9.08	7.53	mg L ⁻¹
N ₂	0.78	22.46	17.63	14.51	12.40	mg L ⁻¹
CO ₂	3.8 × 10 ⁻⁴	1.1	0.80	0.59	0.45	mg L ⁻¹

1.5.3 Les réactions d'adsorption et de désorption

Les substances dissoutes peuvent s'adsorber sur les composants des sols et les particules solides en suspension et être ensuite désorbées. De tels processus contribuent au contrôle des concentrations en métaux dans les eaux. De plus, les minéraux argileux 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 (des exemples seront étudiés de manière plus approfondie ultérieurement à partir du chapitre 9).

1.5.4 Composition chimique des eaux de surface et des eaux souterraines

La figure 1.6 illustre une composition représentative d'eau de surface, ainsi que l'échelle de dureté. La dureté totale est égale à la concentration de Ca²⁺ et Mg²⁺. La dureté permanente est la dureté totale moins la dureté des carbonates, c'est-à-dire la part de dureté restante après ébullition de l'eau (précipitation de CaCO_{3(s)} ; la solubilité de CaCO_{3(s)} diminue avec l'augmentation de la température).

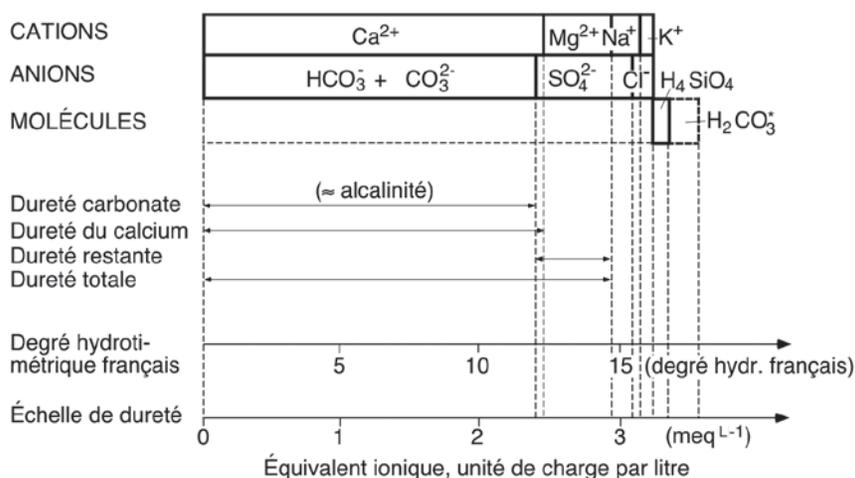


Figure 1.6 Composition des eaux européennes moyennes et leur échelle de dureté.

La dureté totale de l'eau (Ca²⁺ et Mg²⁺) est exprimée en pratique en degrés de dureté, °H :

– 1 degré français, °H ou °f, correspond à 10 mg de CaCO_{3(s)} dans 1 litre d'eau :

$$[\text{Ca}^{2+}] + [\text{Mg}^{2+}] = 0.1 \text{ mM et/ou}$$

$$[\text{HCO}_3^-] + 2 [\text{CO}_3^{2-}] = 0.2 \text{ meq L}^{-1}$$

Chapitre 1 • La composition chimique des eaux naturelles

Cela correspond aussi à 3.4 mg L^{-1} d'ion hydroxyde OH^- , 6.0 mg L^{-1} d'ion carbonate CO_3^{2-} ou 12.2 mg L^{-1} d'ion hydrogénocarbonate HCO_3^- ;

- 1 degré de dureté allemand, °H ou °G pour *GesamtHärte*, correspond à 10 mg de CaO dans 1 litre d'eau avec $[\text{Ca}^{2+}] + [\text{Mg}^{2+}] = 0.178 \text{ mM}$ ou 0.357 meq L^{-1} ;
- 1 degré américain, °TH pour *total hardness*, correspond à 10 mg d'hydroxyde de calcium, $\text{Ca}(\text{OH})_{2(s)}$, dans 1 litre d'eau.

La figure 1.7 et le tableau I.5, dans lesquels sont répertoriées les concentrations de certains ions, démontrent le rapport entre la composition géologique des bassins versants et la composition chimique de l'eau (cf. § 4.5 et 7). Alors que le magnésium, le calcium et les bicarbonates sont principalement présents dans les cours d'eau qui s'écoulent au travers de sédiments mésozoïques (sédiments du trias, jurassique et crétacé), les concentrations des cours d'eau qui s'écoulent au travers de roches cristallines sont plus élevées en acide silicique et plus faibles en Ca^{2+} et Mg^{2+} . Par contre, la concentration en sulfates n'est que partiellement corrélée aux teneurs en sulfates contenus dans les roches. Cette concentration en sulfates est aussi liée aux activités humaines. Les émanations de gaz dues à la combustion des énergies fossiles sont à l'origine des pluies acides chargées en sulfates (cf. § 4.3 et 4.5). Des exemples de concentrations caractéristiques d'eaux de surface et souterraines sont donnés dans le tableau I.5. En ce qui concerne le lac du Bourget, la mise en place de stations d'épuration a permis de diminuer les concentrations en phosphates. L'interdiction des phosphates dans les lessives domestiques depuis 2007 en France devrait contribuer encore à améliorer la qualité de tels lacs. Aujourd'hui, ce lac évolue vers un état mésotrophe et est considéré comme étant dans un état physico-chimique et biologique de type oligomésotrophe. L'exemple de la Thur (Alsace) permet d'illustrer 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 (cf. *Chimie et environnement*, chapitre 3, Behra 2013).

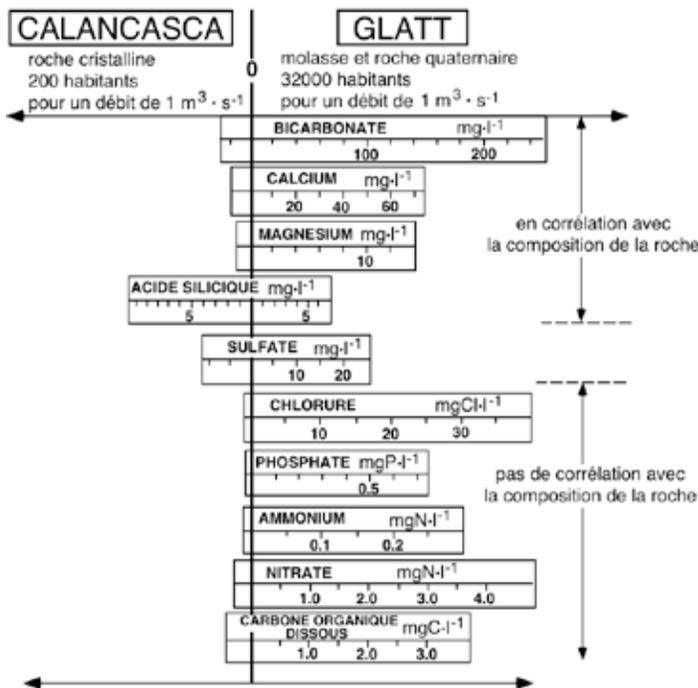


Figure 1.7 Comparaison entre la composition chimique du ruisseau Calancasca (sud de la Suisse), qui s'écoule au travers de roches cristallines, avec celle de la Glatt (plateau suisse), pour lequel les apports en $\text{CaCO}_{3(s)}$ (calcite) sont importants. La Glatt subit aussi l'influence des apports de sels et de nutriments liée aux activités humaines.

(D'après J. Zobrist et J. Davis (Zobrist and Davis 1978))

Tableau I.5 – Exemples de composition d'eaux de surfaces et souterraines

Type d'eau	Eaux de surface		Eaux souterraines (3)			Eau de surface (3)	
	Lac du Bourget 140 m, été (1)	Thur Fellering (2)	Thur Ensisheim (2)	Verdun puits 1	Haybes		Bischwiller (nappe alluviale de la Moder)
Température °C	5.3	2.4	3.8	12.5		11.5	16.0
pH	7.3	6.7	8.4	7.35	7.08	7.06	7.53
Dureté totale meq L ⁻¹	3.24	0.79	1.28	6.1	2.13	4.24	
Dureté des carbonates meq L ⁻¹		0.31	1.84				
Calcium mg L ⁻¹	55	11	21	112	36.5	73.6	18.8
Magnésium mg L ⁻¹	6	2.9	2.8	4.9	3.7	6.7	5.3
Sodium mg L ⁻¹	6	3.0	101	5.0	12.5	8.0	26.6
Potassium mg L ⁻¹	2	0.6	20.4	1.2	0.6	2.4	6.2
Fer mg L ⁻¹				< 0.01	< 0.01	1.14	
Manganèse mg L ⁻¹				0.004	0.016	6.7	
Sulfates mg L ⁻¹	25	2.5	42	53.0	21.6	33.0	27.0
Chlorures mg L ⁻¹	6	14	116	13.0	15.6	14.6	30.5
Nitrates mg N L ⁻¹	0.85	0.77	1.04	17.7	4.1	0.0	9.5
Nitrites mg N L ⁻¹	< 0.01	0.02	0.06	< 0.01	< 0.01	< 0.01	0.27
Ammonium mg N L ⁻¹	< 0.05	0.02	0.96	< 0.02	< 0.05	0.07	0.33
o-phosphate mg P L ⁻¹	0.15	0.02	0.51				
Phosphate total mg P L ⁻¹	0.17	0.04	0.78	0.02		0.05	
Oxygène mg L ⁻¹		12.0	11.2	4.8		1.0	9.6
Acide silicique mg L ⁻¹	3						
COD mg L ⁻¹ (4)	2.5						

1) D'après le Centre national du machinisme agricole, du génie rural, des eaux et forêts, groupement de Lyon et (Jacquet *et al.* 2009).

2) D'après le Service régional de l'aménagement des Eaux d'Alsace (Colmar).

3) D'après l'Agence de l'Eau Rhin-Meuse (Metz).

4) COD : carbone organique dissous.

1.5.5 Apports anthropiques dans les eaux

Les apports anthropiques de nombreuses substances influencent les concentrations dans les eaux et les cycles dans les systèmes naturels. Les apports anthropiques concernent en particulier les nutriments, les acides forts, les métaux traces et les composés organiques xénobiotiques (substances étrangères aux organismes vivants et considérées comme issues de la synthèse d'origine anthropique). Les nutriments (azote, phosphore et carbone) parviennent dans les eaux de surface par les eaux usées et par leurs utilisations dans l'agriculture et causent des phénomènes d'eutrophisation (cf. chapitres 11 et 12). Les acides forts sont produits dans l'atmosphère à partir des composés du soufre et de l'azote dans les émissions gazeuses et conduisent à des modifications des conditions acide-base (cf. chapitres 2 et 4). Les métaux traces sont utilisés dans de nombreuses applications industrielles et sont toxiques pour les organismes aquatiques s'ils se trouvent à des concentrations trop élevées (cf. chapitre 6). Des milliers de composés organiques xénobiotiques ont des usages dans la vie quotidienne (par exemple les herbicides, pesticides, détergents, produits pharmaceutiques) et sont rejetés dans les eaux usées, l'air et sur les sols. Dans ce livre, nous nous concentrons sur les composés inorganiques, et nous ne traitons que brièvement des composés organiques xénobiotiques (cf. chapitre 12).

1.6 L'EAU ET SES PROPRIÉTÉS PARTICULIÈRES

1.6.1 Structure et propriétés de la molécule d'eau

Une molécule d'eau peut être représentée en trois dimensions sous la forme d'un tétraèdre déformé. Les deux liaisons présentes dans la molécule, H–O–H, forment un angle de 104.5° (au lieu de 109.5° dans un tétraèdre). La longueur de cette liaison O–H est de 0.096 nm ($1 \text{ nm} = 10^{-9} \text{ m}$). Dans l'eau sous forme liquide, l'angle H–O–H est un peu plus grand, et la liaison O–H un peu plus longue (0.10 nm) (figure 1.8, cf. aussi www.lsbu.ac.uk/water/molecule.html). La molécule d'eau se comporte comme un dipôle. Le pôle oxygène, avec deux paires d'électrons libres, est chargé négativement, tandis que les deux atomes d'hydrogène représentent la charge positive du dipôle. Cette distribution en charge inégale permet la formation d'associations entre molécules d'eau grâce à des liaisons-hydrogène. L'énergie des liaisons H est de 10 à 50 fois plus faible que celles des liaisons covalentes O–H. Dans la glace, ces associations sont souvent suffisamment fortes pour que puisse se former une structure organisée entre molécules d'eau. Dans les eaux, une partie de cette structure est conservée. Les liaisons-hydrogène, et en partie le désordre tétraédrique, font que l'eau – en comparaison avec d'autres liquides qui ne présentent pas de liaisons-hydrogène – possède des propriétés particulières (tableau I.6). Les liaisons-hydrogène sont détruites lors de l'évaporation.

La densité de l'eau est maximum vers 4°C (figure 1.9). C'est pourquoi l'eau se stratifie différemment en hiver et en été. (Pour plus de détails, cf. les articles sur l'eau et la liaison hydrogène : Angell 1982 ; Maréchal 1989.)

Tableau I.6 – Les propriétés physiques de l'eau

Propriétés	En comparaison avec d'autres liquides	Signification sur l'environnement
Masse volumique	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 ₃	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	À 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

Sources : modifié d'après Sverdrup *et al.* (1942) et Bemer and Bemer (1987)

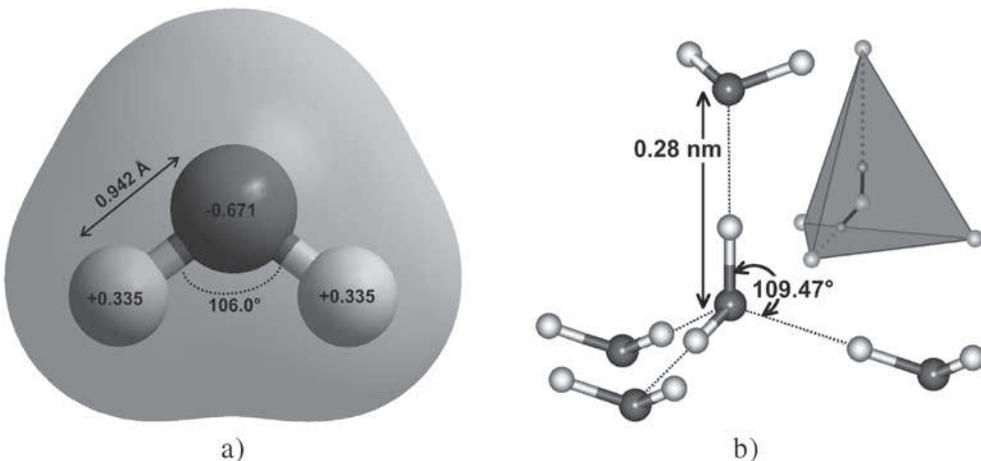


Figure 1.8 Structure (a) de la molécule d'eau et (b) de l'eau avec les liaisons-hydrogène. (Reproduit avec permission de M. Chaplin www.lsbu.ac.uk/water/molecule.html)

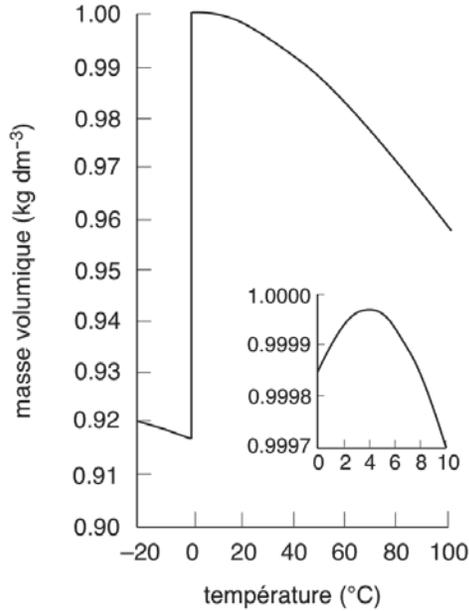


Figure 1.9 La masse volumique (pour 1 atm) de la glace et de l'eau en fonction de la température.

(Données de Eisenberg and Kauzmann 1969)

1.6.2 Ions en solution aqueuse

Les ions dissous sont entourés dans l'eau de molécules d'eau. Les dipôles d'eau sont orientés avec leur pôle oxygène chargé négativement vers les cations. Typiquement, six molécules d'eau (ordonnées dans un complexe octaédrique) ou quatre molécules d'eau (ordonnées selon un complexe tétraédrique) se trouvent dans l'environnement immédiat (sphère de coordination) d'un cation (figure 1.10). Dans ces conditions, un ion aqueux s'écrit $\text{Me}(\text{H}_2\text{O})_n$ comme par exemple : $\text{Ca}^{2+}(\text{H}_2\text{O})_6$ (cf. chapitre 6). La forme abrégée Na^+ , Ca^{2+} inclut en solution aqueuse toujours les molécules d'eau associées. Les dipôles d'eau sont orientés avec leur pôle chargé positivement (H) vers les anions alors que le pôle chargé négativement est orienté vers les cations (figure 1.10).

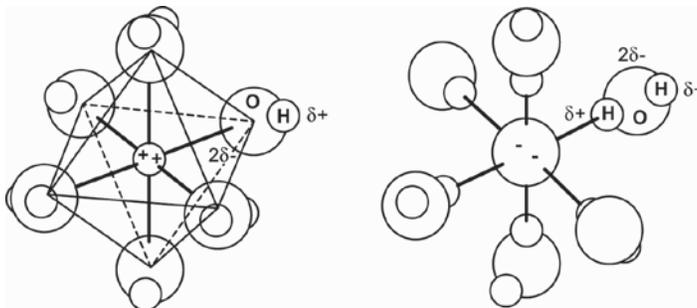


Figure 1.10 Structure d'un cation et d'un anion avec six molécules d'eau dans leur sphère de coordination.