

BUREAU DE RECHERCHES GEOLOGIQUES ET MINIERES
74, rue de la Fédération – 75 – Paris 15^e Tél 783-94-00
DIRECTION DU SERVICE GÉOLOGIQUE NATIONAL
Boîte postale 818 – 45 - Orléans-La Source – Tél 87-06-60 à 64

LES DONNÉES DE L'ANALYSE DES EAUX

par

J. GREFFART et L. MONITION



Département Laboratoires
45 – Orléans-La Source
BP. 818 – Tél 87-06-60 à 64

Département d'Hydrogéologie
45 – Orléans-La Source
BP. 818 – Tél 87-06-60 à 64

69 SGL 200 HYD

Septembre 1969

R E S U M E

Le présent rapport, établi à l'intention des hydrogéologues du B.R.G.M., apporte des précisions sur la signification des données de l'analyse chimique, physique et bactériologique des eaux.

INTRODUCTION

Le présent rapport est destiné à familiariser les hydrogéologues avec la signification des données hydrogéochimiques fournies par le laboratoire ou obtenues sur le terrain par les soins de l'hydrogéologue lui-même.

Les données de l'analyse des eaux seront interprétées, par la suite, par l'hydrogéologue, en général par des moyens graphiques, diagramme logarithmique SCHOELLER-BERKALOFF - diagramme en losange de PIPER, pour suivre l'évolution de la composition chimique de l'amont vers l'aval hydraulique de la nappe et en tirer les relations avec la nature des aquifères, la vitesse des écoulements, les apports etc ...

Les résultats de l'analyse chimique pourront être également examinés sous l'aspect de l'utilisation : alimentation de centre, usage industriel ou agricole.

Ce document élaboré sur fonds propres par le département laboratoires et le département d'hydrogéologie, apporte un complément aux différents rapports établis par le département d'hydrogéologie et qui ont traité notamment de l'interprétation des analyses chimiques par diagrammes de SCHOELLER-BERKALOFF - diagramme de PIPER, les cartes hydrogéochimiques, et plus récemment de l'utilisation des eaux selon leur qualité chimique et de l'exploitation des données hydrogéochimiques.

Un document établi conjointement par les départements laboratoires et d'hydrogéologie traitant des méthodes et des moyens d'analyses chimiques au laboratoire et sur le terrain paraîtra au début de l'année 1970.

LES DONNEES DE L'ANALYSE DES EAUX

L'étude d'une eau peut comporter plusieurs volets : analyse physique, chimique, bactériologique.

L'analyse chimique quantitative donne la concentration des éléments en présence, ionisés ou non.

L'analyse physique, la résistivité, le pH, eH ...

L'analyse bactériologique, l'identification, le comptage des germes.

Certaines déterminations complémentaires, Demande Biologique en Oxygène (D B O), test de putrescibilité au bleu de méthylène, matières organiques exprimées en mg / l d'oxygène emprunté au permanganate permettent l'évaluation du degré de pollution, du temps nécessaire pour l'épuration biologique et les quantités d'air nécessaires, de la rapidité avec laquelle l'eau peut entrer en fermentation, des possibilités de traitement chimique et sur les doses de réactifs.

D'une façon générale, l'analyse d'une eau doit suivre sans retard la réception des échantillons qui seront conservés au frais et de préférence au réfrigérateur pour éviter l'évolution du prélèvement (examen bactériologique).

Enfin, certaines déterminations : température, pH, titre alcalimétrique, acide carbonique libre, oxygène dissous, chlore résiduel libre, hydrogène sulfuré ... doivent être effectuées sur le terrain.

Suivant l'étendue de l'analyse, la nature des déterminations effectuées, plusieurs prélèvements peuvent être nécessaires :

- Analyse physique et chimique complète, classique : flaconnage en plastique, rincé, exempt de matières organiques (volume 2 litres).

- Analyse des éléments traces : flaconnage en pyrex (volume 5 litres).

- Analyse bactériologique : prélèvement aseptique en flacons stérilisés (volume 100 ml).

1 - Mode d'expression de la composition chimique

La composition chimique s'exprimera suivant le facteur dosé :

- en mg/litre
- en ppm (partie par million) c'est-à-dire en mg par kg de solution.

mg et ppm ont sensiblement la même valeur pour des eaux peu chargées dont le poids spécifique est voisin de 1

$$\text{- en milli équivalent / litre} = \frac{\text{Poids moléculaire}}{\text{valence}} \text{ / litre}$$

Le bilan anions - cations, exprimé en milli équivalents permet de vérifier si une analyse ne comporte pas d'erreurs grossières.

<u>Exemple</u>	<u>ppm</u>	<u>anions</u> <u>még/l</u>	<u>cations</u> <u>még/l</u>
Ca ⁺	42	2,10	
Mg ⁺⁺	27	2,22	
HCO ₃ ⁻	196		3,21
SO ₄ ⁻⁻	15		0,31
cl ⁻	72		2,03
NO ₃ ⁻	5		0,08
		4,32	5,63

Bilan non équilibré, l'analyse est erronée ou incomplète (sodium et potassium non dosés).

Un bilan idéal est rarement obtenu. Les résultats d'une analyse peuvent être considérés comme satisfaisants si l'écart est inférieur à 10 %.

Pour les éléments traces :

Les résultats des dosages sont exprimés en ppb (partie par billion), c'est-à-dire microgramme par kilogramme (μ g/kg).

Remarques :

- Dans les pays Anglo-Saxons, on utilise :

- . le grain par gallon US = 17,12 mg/l
- . le grain par impérial gallon = 14,3 mg/l

- La silice, matériau partie en solution, partie en suspension, la dureté totale, l'alcalinité (TA et TAC) ne sont pas exprimés en m.éq.

La dureté et l'alcalinité s'expriment en degrés Français qui vaut 10 mg/l exprimés en CO_3Ca

donc 1 m.éq./l = 5 degrés Français.

Remarque : Les anciennes analyses sont exprimées en terme de composition hypothétique : Ca CO_3 , Mg Cl , Na Cl , etc ... Il est toutefois possible de reconstituer la composition ionique de tels composés. En effet, soit un composé An Bm , l'ion A a pour concentration en ppm :

$$\text{A ppm} = \text{ppm du composé An Bm} = \frac{n (\text{poids atomique A})}{\text{poids moléculaire An Bm}} \quad \text{et de}$$

même pour l'ion B.

Exemple une analyse donne pour une certaine eau 32ppm de CaCl_2 .

$$\text{Cl}^- \text{ en ppm} = 32 \frac{2 (35,5)}{111} = 20,5$$

Ainsi peuvent se retrouver des valeurs ioniques données en valeurs combinées (en ppm) :

Ca ⁺⁺	=	CaO x 0,714
CO ₃ ⁻⁻	=	CO ₃ Ca x 0,6
Mg ⁺⁺	=	MgO x 0,6
SO ₄ ⁻⁻	=	SO ₃ x 1,2
N	=	NO ₃ x 0,226
Cl ⁻	=	ClNa x 0,607
HCO ₃ ⁻	=	CO ₃ Ca x 0,82

ce qui est souvent le cas dans des analyses anciennes.

FACTEURS DE CONVERSION
milligrammes par litre en
milliéquivalents par litre
(mg/l en m. eq./l)

I O N	Diviser par	ou Multiplier par
Aluminium (Al ⁺⁺⁺)	8,99	0,11119
Calcium (Ca ⁺⁺)	20,04	0,04990
Cuivre (Cu ⁺⁺)	31,77	0,03140
Fer (Fe ⁺⁺)	27,92	0,03581
(Fe ⁺⁺⁺)	18,61	0,05372
Plomb (Pb ⁺⁺)	103,61	0,00965
Lithium (Li ⁺)	6,94	0,14409
Magnésium (Mg ⁺⁺)	12,16	0,08224
Manganèse (Mn ⁺⁺⁺⁺)	13,73	0,07281
(Mn ⁺⁺)	27,465	0,03641
Potassium (K ⁺)	39,096	0,02558
Sodium (Na ⁺)	22,997	0,04350
Zinc (Zn ⁺⁺)	32,69	0,03059

Borate (BO ₂ ⁻)	42,82	0,02335
Chlorure (Cl ⁻)	35,453	0,02820
Sulfate (SO ₄ ⁻⁻)	48,03	0,02082
Carbonate (CO ₃ ⁻⁻)	30,00	0,03333
Bicarbonate (HCO ₃ ⁻)	61,007	0,01639
Fluorure (F ⁻)	19,00	0,05263
Nitrate (NO ₃ ⁻)	62,008	0,01613
Iodure (I ⁻)	126,92	0,00788
Bromure (Br ⁻)	79,904	0,01251
Phosphate (PO ₄ ⁻⁻⁻⁻)	31,673	0,03159
(HPO ₄ ⁻⁻⁻)	47,99	0,02084
Sulfure (S ⁻⁻)	16,03	0,06237
Silicate (SiO ₃ ⁻⁻)	38,05	0,02629
	Multiplier par	ou Diviser par
	Conversion des m. eq./l en mg/l	

2 - Déterminations chimiques

Dureté totale ou degré hydrotimétrique

La dureté de l'eau est presque entièrement due aux sels de calcium et de magnésium. D'autres éléments, fer, manganèse, aluminium, baryum, strontium ... modifient la dureté à concentration suffisante, mais pour les eaux normalement minéralisées, leur influence peut être négligée.

Par conséquent, le Titre Hydrotimétrique désigne la teneur globale de l'eau en sels de calcium et de magnésium.

En France, il est exprimé en degrés Français par de nombreux professionnels.

- . 1 degré Français = 10 mg/l de CaCO₃
- . comme le m.éq. CaCO₃ = $\frac{100}{2}$ soit 50 mg/l
- . 5 degrés Français = 1 m.éq.

A l'étranger, les conventions étant différentes, le tableau ci-dessous donne les correspondances.

	Français	Anglais	Allemand	Américain	m.éq.
1 degré français	1	0,70	0,56	0,58	0,2
1 " anglais	1,43	1	0,80	0,83	0,29
1 " allemand	1,79	1,26	1	1,04	0,36
1 " américain	1,72	1,2	0,96	1	0,34
1 m.éq	5	3,5	3,8	2,9	1

A titre d'information, rappelons la définition des autres titres hydrotimétriques :

Le titre hydrotimétrique permanent

Il est mesuré sur l'eau bouillie une demi-heure, puis filtrée et ramenée à son volume initial avec de l'eau distillée.

Il indique globalement la teneur en sulfates et chlorures de calcium et de magnésium.

Le titre hydrotimétrique temporaire

Il est égal à la différence :

$$\text{TH total} - \text{TH permanent}$$

Il indique la teneur en carbonates et bicarbonates de calcium et de magnésium.

De même on définit un titre hydrotimétrique magnésium total, permanent, temporaire

Ces déterminations ne sont plus effectuées, étant données leur imprécision. En effet, le carbonate de magnésium est assez soluble, même après ébullition.

Aussi préfère-t-on parler uniquement de dureté carbonatée (titre alcalimétrique complet) et de dureté non carbonatée qui est égale à la différence :

$$\text{TH} - \text{TAC}$$

ALCALINITE

Titre alcalimétrique T.A.

Titre alcalimétrique complet T.A.C.

- Le titre alcalimétrique ou alcalinité libre correspond à la teneur de l'eau en alcalis libres et en carbonates alcalins - alcalino terreux.

Il se mesure en présence de phénol phtaleine (virage pH 8,3)

- Le titre alcalimétrique complet ou alcalinité totale, correspond à la teneur de l'eau en alcalis libres, carbonates et bicarbonates alcalins - alcalino terreux.

Le T.A.C. se mesure en présence de méthylorange (virage pH 4,5)

Le tableau ci-dessous permet de connaître sous quelle forme se trouvent les éléments alcalins et alcalino terreux contenus dans l'eau en fonction des valeurs mesurées pour le T.A. et le T.A.C.

	TA = 0	TA < $\frac{TAC}{2}$	TA = $\frac{TAC}{2}$	TA > $\frac{TAC}{2}$	TA = TAC
Alcalis	o	o	o	+	+
Carbonates	o	+	+	+	o
Bicarbonates	+	+	o	o	o

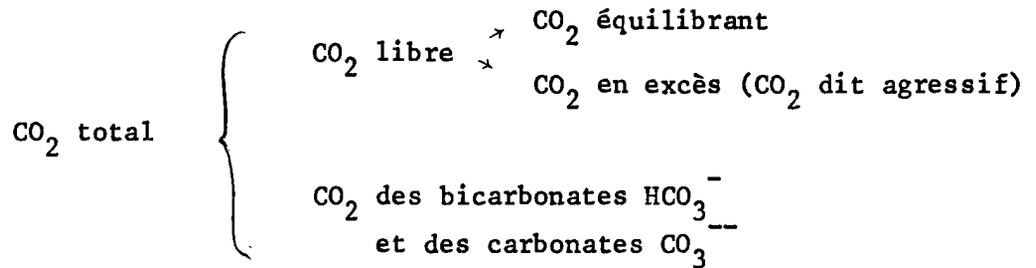
Unités de mesure : m.éq.

Les professionnels l'expriment encore très souvent en degrés français ou en carbonate de calcium.

Les eaux présentent habituellement un TA = 0 ou un TA $\frac{TAC}{2}$. Elles ne contiennent que des bicarbonates, éventuellement des carbonates

en équilibre avec le gaz carbonique libre.

La répartition de l'acide carbonique dans les eaux peut se schématiser de la façon suivante :



L'acide carbonique libre peut exister :

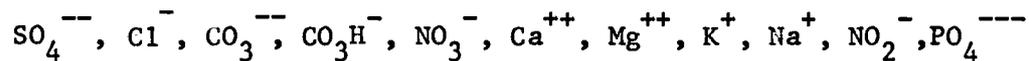
- soit uniquement sous forme de "CO₂ équivalent" quantité juste nécessaire pour éviter la précipitation des carbonates et qui dépend des divers sels dissous dans l'eau.

- soit également sous forme de "CO₂ en excès " susceptible de dissoudre, en particulier, du carbonate de calcium ou de constituer un facteur de corrosion vis à vis des canalisations métalliques (Fer - Cu) qu'il est indispensable d'évaluer par l'essai au marbre.

Bilan chimique

Le bilan des anions et des cations ne peut être effectué qu'en laboratoire.

Pour une analyse complète, il comporte le dosage des éléments suivants :



Silice

Une analyse fine comporte, de plus, la recherche et le dosage éventuel d'éléments existants à des concentrations inférieurs au mg/litre.

Pour les anions, on a recours essentiellement à des méthodes de dosages volumétriques, colorimétriques, éventuellement gravimétriques et électrochimiques.

Pour les cations, il s'avère plus rapide, souvent indispensable d'utiliser la spectrophotométrie de flamme, l'absorption atomique (directement ou après concentration) la spectrographie à lecture directe ("quantomètre") en partant de l'extrait sec.

Déterminations physiques - Résistivité ou conductivité

La résistivité ou son inverse, la conductivité, permet une estimation rapide et approchée de la salinité de l'eau.

La résistivité ou résistance spécifique d'une eau, est la résistance d'une colonne d'eau de 1 cm de longueur et de 1 cm² de section droite.

Elle est fonction de la température, de la concentration, de la nature de l'état d'ionisation des composés en solution.

Elle est généralement donnée pour la température de 18° C ou 20° C.

Ce paramètre s'exprime en ohms / cm / cm².

La conductivité en mhos / cm / cm².

Il existe une relation approchée entre la résistivité et la concentration ionique totale : (la relation entre le R.S. et la résistivité est uniquement valable dans le cas où le R.S. est formé uniquement de sels complètement dissociés en solution aqueuse),

soit ρ = résistivité en ohm / cm / cm² , à 20° C

RS = résidu sec à 105 - 110°, en mg/l

pour Résistivité inférieure à 100	RS = $\frac{850\ 432}{\text{résistivité}}$
pour Résistivité comprise entre 100 et 1200	RS = $\frac{758\ 544}{\text{résistivité}}$
pour Résistivité comprise entre 1200 et 3000	RS = $\frac{715\ 920}{\text{résistivité}}$
pour Résistivité comprise entre 3000 et 6000	RS = $\frac{769\ 574}{\text{résistivité}}$
pour Résistivité comprise entre 6000 et 20000	RS = $\frac{947\ 658}{\text{résistivité}}$
pour Résistivité supérieure à 20 000	RS = $\frac{1\ 365\ 079}{\text{résistivité}}$

D'après la "règle de DOROSCHENWSKI" ($c = \frac{688\ 000}{\text{résistivité}}$)

corrigée empiriquement d'après l'erreur moyenne constatée expérimentalement par C. RICHARD et N.C. Cu (l'eau 1961 n° 1).

D'après ces formules, l'erreur commise ne dépasserait pas 10 % en valeur absolue ; elle est aussi fréquente par excès que par défaut.

La concentration de la solution peut être estimée grossièrement en ppm en multipliant la conductivité spécifique en micromhos par 0,7.

Il existe des règles empiriques en usage au Geological Survey des Etats-Unis, liant la conductivité et la concentration:

- quand le total de la concentration B exprimée en m.éq. est inférieur à 1, la conductivité en micromhos est $C = 100 B$.

- quand B est compris entre 3 et 10

$$C = 12,27 + 86,38 B + 0,835 B^2$$

- quand B est compris entre 3 et 10

$$C = B (95,5 - 5,54 (\log B))$$

- quand B est supérieur à 10 et si HCO_3 est l'anion dominant

$$C = 90 B$$

- quand B dépasse 10 et si SO_4 est l'anion dominant

$$C = 101 B^{0,949}$$

pH

Le pH constitue un mode de représentation de la concentration en ions H^+ du milieu, c'est-à-dire de l'acidité ou de l'alcalinité de l'échantillon.

En réalité le pH est le logarithme de l'inverse de la concentration en ions H^+ , mode d'expression plus maniable que les concentrations.

Remarque :

La détermination du pH au contact de l'air avec un potentiomètre classique perd une partie de son sens avec une eau peu minéralisée (inférieure à 2 m.éq./l) donc peu tamponnée et n'a plus aucune signification avec une eau déminéralisée.

Il convient dans ce cas particulier d'effectuer les mesures à l'abri de l'air.

La mesure du pH doit s'effectuer sur le terrain pour éviter la modification des équilibres ioniques en cours de transport ou de conservation. En général :

- a pH 8,5 . les eaux sont carbonatées sodiques
- pH 6-8 . bicarbonatées
- 4 < pH < 6 . Les eaux sont acides - peu minéralisées - riches en CO₂ libres, ou en dérivés d'oxydation des sulfures (pyrite en général), H₂S (zones volcaniques ou réduction des sulfates par des bactéries, cas des vases marines et des eaux associées, etc ...

Potentiel d'oxydo - réduction

Le potentiel d'oxydo - réduction traduit la nature oxydante ou réductrice de l'échantillon.

Il s'exprime en milli volts.

Le potentiel d'oxydo-réduction dépend aussi du pH. Les ions H^+ et OH^- devant être considérés comme les éléments d'un système oxydo-réducteur.

Exemple : En solution alcaline, l'oxydation des hydroxides de Fer^{++} et Mn^{++} a lieu à eH faible. En milieu acide, elle a lieu à eH plus élevé.

Cette détermination est extrêmement importante car ses variations peuvent affecter la stabilité, donc la mobilité des ions en solution.

Examen bactériologique

L'analyse bactériologique d'une eau est la recherche et la numérotation des bactéries pathogènes de contamination humaine ou animale.

Les prélèvements des eaux, recueillis dans des flacons stérilisés, seront transportés dans des glacières dont la température doit être comprise entre 5 et 6° le plus rapidement possible, l'analyse bactériologique devant débuter dans un délai maximum de 24 heures après le recueil des échantillons. Dans ces conditions, la quantité et la qualité de la flore bactérienne seront respectées. Les origines de l'eau devront, dans la mesure du possible, être indiquées : source non captée, puits, surface (rivière, lac, barrage) ; ainsi que les profondeurs des prélèvements, les traitements éventuels (chlore, ozone) et les causes évidentes de contamination.

Les examens à envisager sont les suivants :

1°) Le dénombrement total des bactéries renseigne sur le degré de contamination de l'eau. Des examens répétés à diverses périodes

montrant une teneur en bactéries sensiblement constante sont en faveur d'une bonne protection contre les pollutions.

2°) De nombreux microbes pathogènes, comme les Salmonella, sont difficilement isolés de l'eau, c'est pourquoi les bactériologistes recherchent des bactéries hôtes habituels des intestins de l'homme et des animaux. Ce sont les Coliformes, notamment Escherichia coli, qui sont le meilleur test de contamination relativement récente car leur survie dans l'eau, dépendant de nombreux facteurs (pH, tension en O₂, concentration en matières organiques), est courte.

3°) La détermination des streptocoques fécaux permet d'apprécier la qualité d'une eau soumise à des contaminations fécales intermittentes et récentes. Les difficultés de l'interprétation de la présence des Coliformes imposent d'étayer leur recherche par celle d'autres bactéries habituelles des intestins humains et animaux.

4°) Les Clostridium sulfite - réducteurs sont également des hôtes habituels des intestins ; leurs spores ont une résistance considérable dans les milieux naturels, aussi leur présence dans une eau, en absence de Coliformes et de streptocoques fécaux, peut laisser supposer une dangereuse contamination organique ancienne.

5°) D'autres recherches peuvent être effectuées : celles des bactériophages fécaux, de bactéries pathogènes (Salmonella).

La connaissance d'une eau repose sur des enquêtes hydrogéologiques, des recherches chimiques et bactériologiques qui se complètent.

	Nombre de germes totaux par litre	Nombre de Coliformes par litre	Degré hydrotimétrique en o"	Matières organiques en millimoles par litre	chlorures en millimoles par litre	Nitrates en millimoles par litre	Ammoniaque en millimoles par litre
eau très pure	0 à 10	0	5 à 15	0	15	0	0
eau potable	10 à 100	0	15 à 30	1	60	0 à 15	0
eau suspecte	1000 à 10 000	10 à 50	30	3	85 à 165	15 à 30	2
eau mauvaise	100 000	100	30	4,6	165	30	10

Extrait de J. DUMAS (1961) - Bactériologie médicale. Ed. med. Flammarion

Des analyses successives doivent être faites à différentes saisons par le même bactériologiste qui, connaissant la flore d'une eau, remarquera rapidement la moindre variation des bactéries, qui est le plus souvent l'indice d'une contamination. Ces renseignements sont de la plus grande utilité, notamment en épidémiologie.

Pollution

Sous le vocable pollution, on entend tous les éléments minéraux ou organiques, qui rejetés intentionnellement ou accidentellement, sont toxiques à des degrés divers pour la flore et la faune, donc pour l'homme.

Ce facteur est devenu extrêmement important. En effet, il y a quelques décades, son influence se limitait aux eaux de charriage. Désormais son influence s'étend aux bassins eux-mêmes et toutes les eaux doivent subir un certain nombre de contrôles avant de passer dans les circuits de distribution.

Le nombre des éléments polluants devient infini. Leur nombre, leur diversité (produits organiques, minéraux ...) va grandissant. Il s'avère par conséquent indispensable que toute demande d'analyse soit accompagnée d'un compte-rendu sur les activités industrielles s'exerçant (dans le voisinage le plus large) autour des points de prélèvement pour permettre aux laboratoires d'exercer un contrôle efficace.