

APPROCHE HYDROGEOCHIMIQUE A L'ETUDE DE LA FLUORATION DES EAUX DE LA NAPPE DU COMPLEXE TERMINAL DE LA BASSE VALLEE DE L'OUED M'YA (OUARGLA)

Hydrogeochemical approach to study the water fluoridation of the Terminal Complex aquifer in the low algerian Valley of M'ya (Ouargla)

Imed Eddine NEZLI¹, Samia ACHOUR², Baelhadj HAMDIAÏSSA¹

¹Laboratoire de Protection des Ecosystèmes en Zones Arides et Semi Arides, BP 511, Université de OUARGLA
imedinezli@yahoo.fr

²Laboratoire de Recherche en Hydraulique Souterraine et de Surface, LARHYSS, Université de BISKRA

RESUME

Le présent travail porte sur la présence et l'origine géochimique du fluor dans les eaux de la nappe du Complexe Terminal (CT) de Ouargla. Les résultats obtenus montrent qu'il existe avec des teneurs variables allant de 0,9 à 1,42 mg.l⁻¹. Le calcul de l'indice de saturation des eaux par les minéraux dominants, en utilisant le modèle thermodynamique *Phreeqci*, révèle la susceptibilité des minéraux carbonatés à la précipitation, et les minéraux évaporitiques et fluorurés à la dissolution.

MOTS CLES : Complexe Terminal, Ouargla, Hydrogéochimie, Fluor, Indice de saturation.

ABSTRACT

The present work deals with the presence and the hydrochemical origin of fluoride in Terminal Complex aquifer of Ouargla. The results show the presence of fluoride in studied water. The concentrations vary between 0,9 and 1,42 mg.l⁻¹. The calculation of water saturation index in relation to the preponderant minerals, using the thermodynamic model *phreeqci* reveals a sensitivity of carbonate minerals towards precipitation, and dissolution of evaporitic minerals and fluorides clays as well.

KEYS WORDS: Terminal Complex, Ouargla, Hydrogeochemistry, Fluoride, Saturation index.

1 INTRODUCTION

Les ressources en eaux souterraines dans la zone d'étude sont représentées, comme partout dans les régions du Sahara septentrional algéro-tunisien, par deux grands systèmes aquifères superposés : le Continental Intercalaire (CI) et le Complexe Terminal (CT). Ces derniers renferment d'importantes réserves évaluées à 31.000×10⁹ m³. Les prélèvements actuels avoisinent 1,4 milliards de m³ par an, ce qui se traduit sur le plan pratique, par des rabattements continus des nappes, plus ou moins importants selon les zones. Du point de vue qualitatif, ces eaux souterraines sont fortement minéralisées (UNESCO, 1972 ; OSS, 2003 ; Ould Baba Sy, 2005). Le titre alcalimétrique complet des eaux (TAC) est bicarbonaté car le pH est souvent inférieur à 8,3. Cette alcalinité est très faible par rapport à la dureté totale, exprimée par le titre hydrotimétrique (TH) et indique la présence d'une dureté

permanente (TH > >TAC) (Achour, 1990).

Les concentrations en fluor dans les nappes les moins profondes du CT dépassent fréquemment les teneurs recommandées par l'Organisation Mondiale de la Santé (OMS), soit 0,6 à 0,8 mg.l⁻¹, selon la température diurne maximale de la région considérée. Le problème de l'excès en fluor a été soulevé, à l'échelle régionale, à travers des études diverses sur la qualité des eaux du Sahara algérien (Achour, 1990 ; Guendouz et al, 2003 ; Nezli, 2004).

La présente étude tente de décrire l'existence et la provenance du fluor (F⁻) dans les eaux de cette zone du Sahara Septentrional. La démarche s'articule sur les aspects suivants :

- échantillonnage et analyse physicochimique des eaux de la nappe.

- simulation à l'évaporation naturelle et isotherme (25°C) des paramètres sus indiqués afin de préciser les processus d'acquisition de la fluoration des eaux.

2 PRÉSENTATION DE LA RÉGION D'ÉTUDE

La Vallée de Ouargla (Figure 1) correspond à une grande dépression, qui s'étend sur une superficie de 750 Km² environ du lit quaternaire de la basse vallée fossile de l'Oued M'ya. Le climat de Ouargla est du type saharien hyper aride, à hiver tempéré, et d'une sécheresse permanente. Les précipitations moyennes (43,20 mm/an) sont toujours inférieures au double des températures (maxima moyen 42,69°C). Le cumul de l'évapotranspiration potentielle ETP est de l'ordre de 2758,80 mm/an, soit près de 60 fois celui de la pluviométrie (ONM, 2000). Quatre aquifères utilisables à des fins urbaines et agricoles existent dans le sous-sol de Ouargla. De bas en haut, nous pouvons distinguer :

Les grès et les argiles sableuses du Continental Intercalaire (CI), avec la nappe dite de l'Albien, d'une épaisseur de 600 m environ, située à 1500m de profondeur.

Les calcaires, avec la nappe du Sénono-Eocène carbonaté, d'épaisseur de 300m, sise à une profondeur de 200m.

L'ensemble détritique (sables, argiles, et évaporites) des formations continentales, avec la nappe du Mio-Pliocène, située entre 20 et 100 m de profondeur et d'épaisseur de 100 m environ.

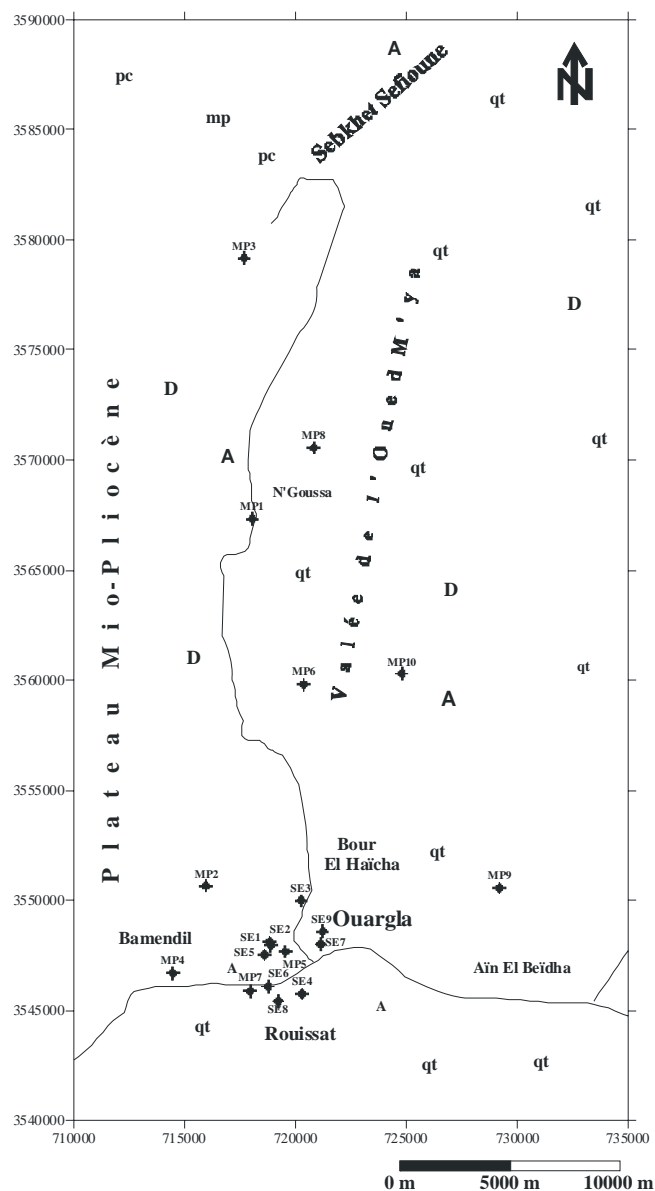
Les sables du Quaternaire avec la nappe phréatique, située à une profondeur de moins de 2m

Toutes les formations perméables contenues dans la série allant du Cénomaniens au Mio-Pliocène, sont groupées sous le nom de « nappe du Complexe Terminal » (Kilian, 1931 ; Cornet, 1964 ; ANRH, 2006). L'âge géologique des eaux de la nappe, déterminé par le radiocarbone, est estimé entre 10 000 et 20 000 ans BP (Guendouz, et al 2003 ; Ould Baba Sy, 2005). C'est donc des eaux anciennes, ayant pris place dans le réservoir des formations sédimentaires de la nappe du Complexe Terminal durant de longues périodes de séjour.

3 LE FLUOR DANS LES EAUX DES FORMATIONS SÉDIMENTAIRES

Le fluor étant l'élément le plus chimiquement réactif du tableau périodique, on ne le trouve pas naturellement sous son état élémentaire, mais plutôt sous forme de fluorure inorganique. Il pourra être libre en solution, lié par des liaisons de coordination à des cations en solution, ou lié à une matrice minérale solide ou de fluorure organique. Les formes solides de fluorures qui sont susceptibles de se trouver dans les eaux naturelles sont la fluorine CaF₂ et la sellaïte MgF₂. Lorsque le phosphore est présent dans le milieu, on peut aussi trouver la fluorapatite (Ca₅(PO₄)₃F). Il est l'halogène le plus abondant des roches sédimentaires

(Wedepohl, 1974). La fluorine et la fluorapatite des bassins phosphatés sont les principaux minéraux fluorurés de ces roches et en l'absence des phosphates, l'origine doit être recherché au niveau du toit argileux des aquifères (Schoeller, 1948).



Légende

- A : Alluvions actuelles (Chotts, sebkhas, et croûtes gypso-salines).
- D : Dunes récentes
- qt : Quaternaire continental (alluvions, regs, et terrasses).
- pc : Pliocène continental (poudings, calcaires lacustres)
- mp : Pontien (localement équivalent de Miocène continental)
- MP : Forage Mio-Pliocène
- SE : Forage Sénono-Eocène

Figure 1 : Carte de situation géographique de la zone d'étude et localisation des différents forages échantillonnés (MP et SE).

4 MATÉRIEL ET MÉTHODES

4.1 Echantillonnage

Dix-neuf (19) échantillons d'eau (Cf. Figure1) ont été prélevés à partir de dix (10) forages au niveau du Mio-Pliocène (MP) et neuf (09) forages du Sénono-Eocène (SE). Les flacons d'échantillonnage en plastique ont été traités à l'acide nitrique, rincés à l'eau distillée et égouttés avant d'être rincés trois fois et remplis par l'eau à analyser.

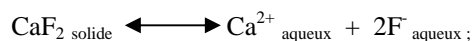
4.2 Méthodes d'analyse

Les analyses ont été effectuées au laboratoire de l'Agence Nationale des Ressources Hydrauliques (ANRH) de Ouargla selon les techniques standard (Rodier, 1996). Le fluor, les nitrates, les sulfates, et les chlorures ont été dosés à l'aide d'un spectrophotomètre type DR2000 (HACH), le calcium, le sodium et le potassium par photométrie de flamme (410 CORNING), la dureté totale par complexométrie, par titrage avec l'acide éthylène-diaminetétracétique (EDTA). Le magnésium est déduit de la différence $Mg^{2+} = TH - Ca^{2+}$, le pH est mesuré à l'aide d'un pH-mètre type E632 (METLOOHM).

4.3 Outil de simulation

L'étude géochimique a été effectuée par simulation à l'évaporation naturelle (température de l'échantillon) ou isotherme (25°C), en utilisant le logiciel thermodynamique chimique, *Phreeqc.v.2.12* (Parkhurst et Appelo, 1999). Le calcul de l'indice de saturation ($IS = \log(Q)/\log(Kps)$) des minéraux dissous dans l'eau a été mené en utilisant la loi de Debye-Hückel (1923) en considérant que l'état d'équilibre se fait dans l'intervalle de -0,5 à +0,5.

Le contrôle chimique de la concentration en fluor dans les eaux dépend essentiellement de l'état de saturation vis-à-vis de la fluorine (CaF_2). Si l'eau est sous-saturée, la teneur en fluor est généralement le reflet de la quantité disponible au sein de la roche lessivée. Par contre, dans le cas d'une eau saturée, la concentration de fluor est alors limitée par la valeur de la constante de solubilité Kps de la réaction de dissolution de la fluorine :



avec $\log K_{ps} = -10,10$ (Parkhurst et Appelo, 1999).

5 RÉSULTATS ET DISCUSSION

5.1 Caractéristiques physico-chimiques des eaux échantillonnées

Les résultats obtenus (Tableau 1) montrent des valeurs élevées de la conductivité allant de 1840 à 4090 $\mu S.cm^{-1}$ et une fluoration au-delà des normes de potabilité, soit des teneurs supérieures à 0,6 à 0,8 $mgF.l^{-1}$. Les pH tendent vers l'alcalinité, avec des valeurs entre 7,34 et 8,7. Trois

éléments chimiques présentent des teneurs dominantes (SO_4^{2-} , Cl^- et Na^+) suivis par Ca^{2+} , Mg^{2+} , et HCO_3^- avec des concentrations variables.

La richesse des eaux en éléments Na^+ , Cl^- , et SO_4^{2-} est liée à la dissolution des formations évaporitiques. Par contre, les éléments Ca^{2+} et Mg^{2+} , proviennent de deux origines, en l'occurrence les formations gypseuses (évaporites) et le calcaire dans le cas des carbonates.

Trois faciès chimiques ont été observés (Figure 2), dont deux demeurent caractéristiques :

L'un est chloruré sodique (conductivité supérieure à 2600 $\mu S.cm^{-1}$) et que l'on rencontre dans la plupart des eaux du Mio-Pliocène.

Tableau 1 : Variation des principaux paramètres physico-chimiques des eaux de la nappe du Complexe Terminal. MP : forage du Mio-Pliocène, SE : forage du Sénono-Eocène

Paramètres	Forages	
	MP1 à MP10	SE1 à SE9
CE ($\mu S/cm$)	2110-4090	1810-3310
pH	7,4-8,7	7,34-8,4
Ca^{2+} (mg/l)	131-232	130-238
Mg^{2+} (mg/l)	104-133	97-128
Na^+ (mg/l)	207-478	200-428
K^+ (mg/l)	7-34	6-20
HCO_3^- (mg/l)	112-192	98-170
Cl^- (mg/l)	352-895	350-600
SO_4^{2-} (mg/l)	581-934	575-942
NO_3^- (mg/l)	7-17	5-12
F (mg/l)	1,10-1,42	0,90-1,23

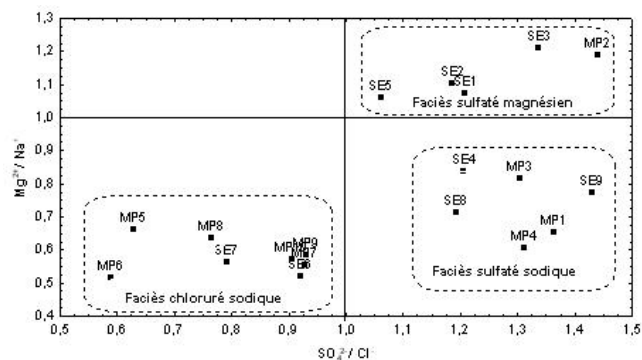


Figure 2 : Répartition spatiale des faciès chimiques des eaux de la nappe du CT

L'autre faciès est sulfaté magnésien, (CE inférieure à 2700 $\mu S.cm^{-1}$) observé essentiellement dans les eaux du Sénono-Eocène. Le troisième faciès rencontré est du type sulfaté sodique, de conductivité électrique supérieure ou égale à 2000 $\mu S.cm^{-1}$, qui regroupe des eaux des deux formations aquifères du CT.

5.2 Présence du fluor dans les eaux de la nappe du CT

Les teneurs en fluor (Cf. Tableau 1) observées au niveau la nappe du Complexe Terminal (Miopliocène et Sénono-Eocène) de la Vallée, varient entre 0,90 et 1,42 mg.l⁻¹. Les concentrations enregistrées dépassent dans leur totalité 1 mg.l⁻¹ (74 % des échantillons), et demeurent ainsi au-delà de la dose optimale (0,7 mg.l⁻¹) estimée à l'aide de la formule de Galagan et Vermillion (1957) pour la population de la région d'étude. Les concentrations les plus élevées proviennent essentiellement des eaux de du Miopliocène où nous avons enregistré des concentrations de 1,27 à 1,42 mg.l⁻¹ dans les forages MP8, MP9, MP6, MP10 et MP3, situés dans la zone nord de la ville de Ouargla (Cf. Figure 1). Nos résultats confirment ceux obtenus auparavant par des méthodes potentiométriques et concernant la région de Ouargla (Achour, 1990 ; Guendouz et al, 2003).

5.3 Origines du fluor dans les eaux de la nappe

5.3.1 Approche thermodynamique

Les formations aquifères du Complexe Terminal, hétérogènes, constituées de sables, de grès, d'argiles, de calcaires et d'évaporites, sont susceptibles de renfermer, théoriquement, dans leur matrice aquifère des proportions notables et variables en fluor. Cependant, le manque de connaissances détaillées sur la minéralogie des ces formation dans cette partie du Sahara septentrional est une entrave à la connaissance des processus hydrogéochimiques gouvernant la minéralisation du fluor dans les eaux de la nappe du Complexe Terminal. Dans le but de palier à cette défaillance, nous avons procédé à une approche thermodynamique par le biais du logiciel *phreeqc.v.2.12*, pour mettre en exergue la relation de la minéralisation en fluor des eaux de la nappe avec la géologie des différentes formations aquifères.

5.3.2 Contrôle chimique du fluor

L'équilibre par rapport à la fluorine (CaF₂) dans les eaux de la nappe du Complexe terminal, se traduit par une droite dans le diagramme de la figure 3 et que l'on rapporte à log (Ca²⁺) versus 2log (F), en terme d'activités de Ca²⁺ et F⁻. Ce diagramme met en évidence une sous saturation des eaux par rapport à la fluorine. Nous observons que le nuage de points sur ce diagramme évolue vers la branche du calcium, ce qui suggère l'apparition d'autres minéraux qui contrôlent le domaine de calcium, et/ou des minéraux qui contrôlent le domaine du fluor, autres que la fluorine. La corrélation entre les concentrations en calcium et en fluor est d'une qualité moyenne soit $r = 0,45$. Cependant, ceci est un peu contradictoire pour des eaux sous saturées en fluorine. Et par conséquent, il est possible qu'il existe d'autres minéraux fluorurés susceptibles de contrôler cet élément dans les eaux de la nappe.

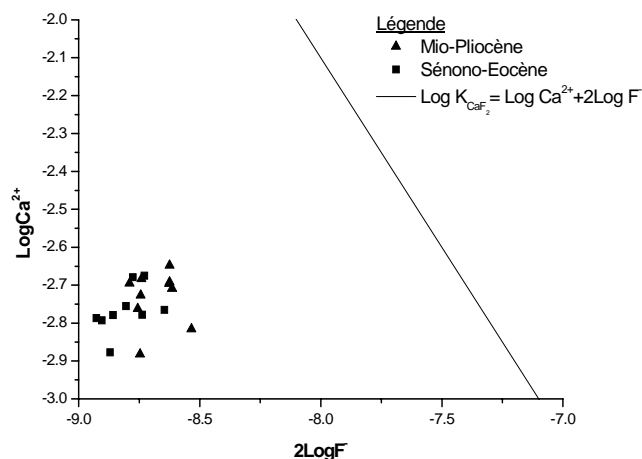


Figure 3 : Diagramme d'équilibre vis-à-vis de la fluorine dans les eaux de la nappe CT.

5.3.3 Indice de saturation et fluoration de l'eau

La bibliographie que nous avons évoquée avait mentionné que la présence du fluor dans les bassins sédimentaires est liée étroitement aux minéraux phosphatés en référence à l'apatite et/ou à la fluoroapatite. C'est la raison pour laquelle nous avons procédé à l'utilisation de données analytiques pour quatre forages (MP4, MP7, SE4 et SE6) affichant une température comprise entre 20 et 23 °C. Ces données ne se sont pas limitées aux éléments majeurs et au fluor mais ont été étendues à d'autres éléments, et plus particulièrement le phosphore dans le but de vérifier cette hypothèse.

Le calcul de l'indice de saturation des eaux de la nappe par les minéraux fluorurés (Tableau 2) révèle une sursaturation (précipitation) par la fluoroapatite (Ca₅(PO₄)₃F ; log(K_{ps})=24,88) ainsi qu'une sous-saturation par le couple fluorine (CaF₂ ; log(K_{ps})= -10,10) et sellaïte (MgF₂, log(K_{ps})=-9,40) dans la totalité des échantillons.

Le calcul de l'indice de saturation des eaux par les minéraux sus indiqués a mis en évidence une relation plausible entre le fluor et les minéraux phosphatés, susceptibles de participer dans la matrice aquifère du CT de la région d'étude.

En fait, cet indice de saturation des minéraux dissous dans les eaux de la nappe, calculé à partir des données du tableau 1, montre la sensibilité des minéraux carbonatés, en l'occurrence la dolomite, la calcite, et l'aragonite, à la précipitation, et les minéraux évaporitiques notamment le gypse et l'anhydrite, ainsi que la fluorine à la dissolution (figure 4). La précipitation des carbonates et la dissolution des évaporites ainsi que la fluorine augmentent proportionnellement avec l'alcalinité (pH) de l'eau, traduisant ainsi le caractère de l'ion commun relatif au calcium.

Tableau 2 : Indice de saturation par les minéraux fluorés.

Forages	MP4	MP7	SE4	SE6
T°C	21	21	23	20
IS CaF ₂	-1,41	-1,41	-1,06	-0,98
IS Ca ₅ (PO ₄) ₃ F	5,39	6,87	7,98	8,16
IS MgF ₂	-1,64	-1,62	-1,25	-1,22

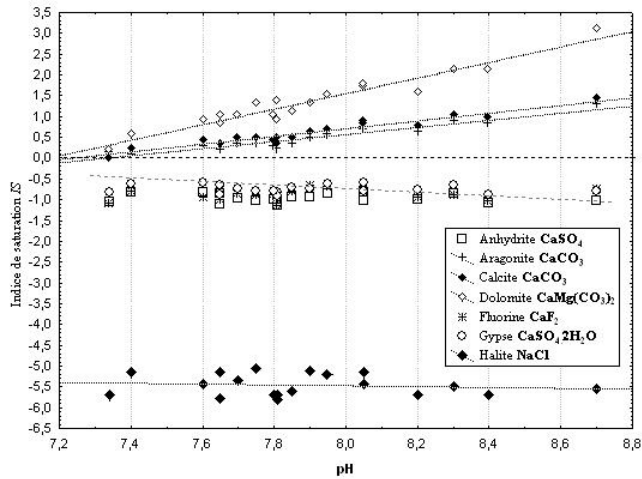


Figure 4 : Evolution de l'indice de saturation des minéraux en fonction de l'alcalinité des eaux de la nappe du Complexe Terminal.

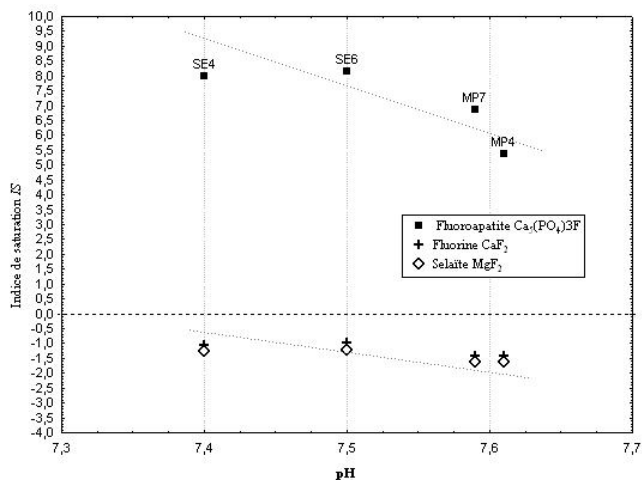


Figure 5 : Evolution de l'indice de saturation des minéraux fluorés en fonction de l'alcalinité des eaux de la nappe du Complexe Terminal

Cependant, la même corrélation pH : IS dans le diagramme de la figure 5, construit pour la deuxième série de données des forages (MP4, MP7, SE4, SE6) montre que les nuages de points exprimant l'indice de saturation vis-à-vis de la fluoroapatite (IS >> 0.5), ainsi que celui de la fluorine et de la sellaïte s'incurvent vers le bas, au fur et à mesure que le pH augmente. Ceci dit que le caractère alcalin de ces eaux favorise principalement les échanges ioniques entre les minéraux fluorés et le groupement hydroxyde (OH⁻), ce qui induit la solubilité du fluorure, conformément aux études de

Travi (1993), Barbiero et al (1995), Chernet et al (2001) et Mazet (2002).

6 CONCLUSION

L'étude de la présence du fluor dans les eaux de la nappe du Complexe terminal dans ce territoire du Sahara septentrional a fait l'objet de travaux antérieurs sans pour autant se focaliser sur l'origine de cet élément. Pour cela, nous avons orienté notre recherche vers l'aspect géochimique, rarement examiné, pour la mise en évidence de la relation géologie/caractéristiques hydrochimiques de l'aquifère étudiée. Les eaux de la nappe sont caractérisées par une forte salinité et un excès d'ions fluorures, fluoration qui peut nuire à la santé de la population. Les teneurs en fluorures que nous avons obtenus dans ces eaux se situent entre 0,9 et 1,42 mg.l⁻¹, dépassant ainsi 1 mg.l⁻¹ dans 74 % des forages échantillonnés. L'approche thermodynamique que nous avons adoptée a montré que l'augmentation de l'alcalinité de l'eau est en corrélation avec le contact de l'eau et des formations aquifères durant de longues périodes de séjour. Ceci se traduit par une diminution de l'activité chimique du calcium et l'augmentation de l'effet érosif de cette eau, en favorisant l'altération des minéraux argileux, et en entraînant davantage la solubilité des éléments chimiques comme le fluor.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] Achour, S. (1990). La qualité des eaux du Sahara Septentrional en Algérie. Etude de l'excès en fluor. Tribune de l'eau, Cebedeau, 42 (542), 53-57.
- [2] ANRH. (2006). Données sur les Logs stratigraphiques des forages de la Wilaya de Ouargla. Agence Nationale des Ressources Hydrauliques. Direction Régionale Sud, Ouargla, Algérie.
- [3] Barbiero, L ; Valles, V ; Régeard, A. (1995). Précipitation de la fluorine et contrôle géochimique du calcium dans des sols alcalins du Niger. Conséquences pour une estimation quantitative de l'évolution géochimique des sols. C.R. Acad. Sci. Paris, t. 321, série II a, 1147-1154.
- [4] Chernet, T., Travi, Y., Valles, V. (2001). Mechanism of degradation of the quality of natural water in the lakes, region of the Ethiopian rift valley. Water Research, 35, 12, 2819-2832.
- [5] Cornet, A. (1964). Introduction à l'hydrogéologie saharienne. Géog. Phys. et Géol. Dyn., vol. VI, fasc1, 5-72.
- [6] Debye, P., Hückel, E. (1923). Zur théorie der electrolyte I, Phys. Z. (Leipzig), 24, 185-197.
- [7] Guendouz, A., Moulla, A.S., Edmunds, W.M., Zouari, K., Shands, P., Mamou, A. (2003). Hydrogeochemical and isotopic evolution of water in the complex terminal aquifer in Algerian Sahara. Hydrogeology Journal, 11, 483-495.

- [8] Galagan, D.J., Vermillion, J.R. (1957). Determining optimal fluoride concentrations, Public Health Repts, 72, 4913.
- [9] KILIAN C. (1931) .Les principaux complexes continentaux du Sahara. C.R. Soc. Géol. Fr. Paris.
- [10] Mazet, P. (2002). Les eaux souterraines riches en fluor dans le monde. DEA. Science de l'eau dans l'environnement continental. Rapport de stage, univ sci. tech de Montpellier II. 36 p.
- [11] Nezli, I .E. (2004). Mécanismes d'acquisition de la salinité et de la fluoruration des eaux de la nappe phréatique de la basse Vallée de l'Oued M'ya (Ouargla). Mémoire de Magister en Géologie, Université de Annaba, Algérie, 100p
- [12] ONM. (2000) Office National de la Météorologie, synthèse de données climatiques
- [13] OSS (2003). Système Aquifère du Sahara Septentrional. Volume 4 : Modèle Mathématique. Projet SASS ; Rapport interne. Annexes. Tunis, Tunisie. 229p.
- [14] Ould Baba Sy, M. (2005). Recharge et paléo recharge du système aquifère du Sahara Septentrional, Thèse Doctorat, Université El MANAR de TUNIS, 261p
- [15] Parkhurst, D.L., Appelo, C.A.J. (1999). User's guide to PHREEQC version2: a computer program for speciation, batch-reaction, one dimensional transport and inverse geochemical calculations. USGS, Water-resources investigations report 99-4259.
- [16] RODIER J. (1996) L'analyse de l'eau ; Eaux naturelles, eaux résiduaires, eau de mer, 8^{ème} Edition, Ed. Dunod, Paris.
- [17] Schoeller, H. (1948). Les modifications de la composition chimique de l'eau dans une nappe. Assemblée générale d'OSLO de l'union Géodésique et Géophysique internationale.
- [18] Travi, Y. (1993). "Hydrologie et Hydrochimie des aquifères du Sénégal, Hydrogéochimie du fluor dans les eaux souterraines." Mémoire N°95, institut de géologie, Université Louis
- [19] Pasteur de Strabourg et Centre de Géochimie de la surface, CNRS, 1, rue Blessig, F-67084 STRABOURG Cedex France : 155 pages
- [20] UNESCO (1972) : Etude des ressources en eau du Sahara Septentrional, Rapport sur les résultats du Projet REG-100, UNESCO, Paris.
- [21] Wedepohl, K. H. (1974). "Hand-book of Geochemistry." Springer-Verlage, Berlin, Heidelberg, New York, vol.II-4: p.9K-1