

LES ASSOCIATIONS IONIQUES DANS LES EAUX CONTINENTALES

LEURS CONSÉQUENCES SUR LA RÉGULATION THERMODYNAMIQUE D'UN MILIEU AQUEUX. CAS DES EAUX DU LAC TCHAD ET DU SYSTÈME FLUVIO-LACUSTRE DE L'ALTIPLANO BOLIVIEN. PROGRAMME DE CALCUL.

JEAN-PIERRE CARMOUZE*, XAVIER LAZZARO*
GERMAN LLANOS**

* Hydrobiologistes O.R.S.T.O.M. 24, rue Bayard, 75008 Paris

** Instituto de Investigaciones Químicas de la Universidad Mayor de San Andrés, La Paz-Bolivia

RÉSUMÉ

Cette note a pour objet de souligner l'importance des associations ioniques dans les eaux continentales. Pour cela, divers types d'eaux ont été examinés provenant du lac Tchad et du système fluviolacustre des lacs Titicaca et Poopó. Dans ces eaux, les associations ioniques concernent principalement CaCO_3 , CaSO_4 , MgCO_3 et MgSO_4 . Elles modifient les conditions de déroulement de certains processus physiques et chimiques dans le milieu. Trois types de processus ont été examinés : la régulation CO_2 dissous — P_{CO_2} atmosphérique, la précipitation de calcite et la précipitation de gypse. Les corrections à apporter peuvent être très importantes lorsque l'on a affaire à un milieu concentré. Ainsi dans le cas d'une eau du centre du lac Poopó (conductivité 65000 μmhos), nous avons noté une sursaturation en CO_2 dissous qui est de l'ordre de 20 % ; sans correction la sursaturation aurait été de 200 %. Par ailleurs, il y a précipitations de calcite et de gypse qui se déroulent dans des conditions de sursaturation : pour la calcite, le degré de dépassement de la réaction qui mesure cette sursaturation, est de 10,5 après correction contre 140 avant correction, pour le gypse de 1,86 contre 7,37. L'affinité chimique, qui est une sorte de force motrice de la réaction, en est modifiée d'autant.

SUMMARY

THE IONIC ASSOCIATIONS IN CONTINENTAL WATERS

This article emphasizes the ionic associations in continental waters. For this purpose, different kinds of waters have been examined, coming from the lake Chad and the Altiplano system including the lakes Titicaca and Poopó. In these waters, the ionic associations mainly concern CaCO_3 , CaSO_4 , MgCO_3 et MgSO_4 , they modify the development conditions of some physical and chemical processus in the medium. Three kinds of processus have been studied : the dissolved CO_2 — P_{CO_2} atmospheric regulation, the precipitation of calcite and gypsum. For concentrated waters, the correction to introduce may be very important. For example, for a highly concentrated water of the lake Poopó (conductivity 65000 μmhos) the supersaturation is about 20% higher than the saturation value, it would have been 200% higher without correction. Besides, there are precipitations of calcite and gypsum, in supersaturation conditions too. For calcite the supersaturation degree is about 10,5 after correction instead of 140 before correction ; for gypsum 1,86 instead of 7,37. The chemical affinity which is a kind of moving cause of the reaction is modified in the same proportions.

MM. CARMOUZE et LAZZARO ont séjourné à la Paz dans le cadre d'une convention passée entre l'Universidad Mayor de San Andrés et l'O.R.S.T.O.M.

RESÚMEN

El objeto de este artículo es dar énfasis a la importancia de las asociaciones iónicas en las aguas continentales. Para eso, varios tipos de aguas han sido examinados provenientes del lago Chad y del sistema fluvio-lacustre de los lagos Tílicaca y Poopó. En estas aguas, las asociaciones iónicas incumben principalmente CaCO_3 , CaSO_4 , MgCO_3 y MgSO_4 . Modifican las condiciones de desenvolvimiento de unos procesos físico y químico en el medio. Han sido considerados tres tipos de procesos: la regulación del CO_2 disuelto — P_{CO_2} atmosférico, las precipitaciones de calcita y de yeso. Las correcciones a introducir pueden ser muy importantes cuando se trata de aguas concentradas. Así, en el caso de un agua del lago Poopó (conductividad 65000 μmhos), se notó una sobre saturación en CO_2 disuelto que es del orden de 20 %, sin corrección habría sido de 200 %. Por otra parte, hay precipitación de calcita y de yeso que se desenvuelven en condiciones de sobresaturación. Para la calcita el grado de sobresaturación es de 10,5 después de corregir, contra 140 antes de corregir; para el yeso de 1,86 contra 7,37. La afinidad química que es una especie de fuerza motriz de la reacción disminuye en las mismas proporciones.

1. INTRODUCTION

Généralement, la composition chimique d'un milieu aqueux, obtenue à partir de l'analyse chimique, ne correspond pas exactement à la composition chimique réelle. Celle-ci est plus complexe, car la plupart des ions rencontrés dans les eaux naturelles peuvent s'associer par paire, selon leur charge, sous l'effet de l'attraction électrostatique. Les associations sont d'autant plus importantes que l'on a affaire à des solutions concentrées.

Ces ions appariés, qui peuvent être électriquement chargés ou neutres, sont généralement dissociés au cours du dosage de l'un ou de l'autre des ions constitutifs, échappant ainsi à l'analyse. Pourtant, leur existence doit être prise en compte si l'on veut aborder l'étude thermodynamique des solutions; chacune de ces espèces complexes est à considérer en effet comme une entité thermodynamique indépendante, au même titre que les autres ions libres.

En conséquence, pour étudier le comportement chimique d'un milieu aqueux, il faut appréhender la composition chimique réelle, c'est-à-dire qui rend compte de la distribution de tous les ions libres et appariés. Pour cela, de nombreux travaux expérimentaux ont été réalisés dans le but de définir la nature des ions appariés et leur relation d'équilibre avec les ions constitutifs. Nous disposons maintenant de données suffisamment complètes et sûres pour élaborer, à partir de la composition chimique « brute » (1) d'une eau donnée, un modèle d'équilibre des principales espèces ioniques et appariées se rapprochant de la composition chimique réelle du milieu (2).

Étant donné que le modèle est fondé sur la théorie de la thermodynamique de l'équilibre, on est obligé d'assimiler le milieu à un système fermé, ou pour le moins, à un système ouvert dans lequel les vitesses des processus chimiques sont nettement plus élevées que les vitesses de renouvellement dans le milieu des constituants dissous concernés, de sorte que les relations d'équilibre thermodynamique, sont maintenues (3). On admet qu'il en est ainsi en ce qui concerne les paires d'ions et leurs ions constitutifs, car les associations-dissociations ioniques s'opèrent à cinétique rapide.

Le modèle reconstituant la composition chimique des eaux, en tenant compte de toutes les espèces dissoutes y compris celles qui échappent à l'analyse chimique, devient le point de départ de toute étude thermodynamique du milieu aqueux; en effet, pour étudier les conditions d'existence ou de déroulement d'un quelconque processus chimique dans un milieu donné, il faut prendre en considération les seules espèces dissoutes réellement engagées dans la relation thermodynamique qui règle ce processus.

Dans quels cas cette reconstitution thermodynamique de la composition chimique est-elle indispensable? Cela dépend évidemment du type de processus étudié et de la nature de la solution (constituants dissous présents et leurs concentrations) au sein de laquelle il se déroule. Il n'y a pas de réponses générales à cette question. Il n'y a que des réponses particulières. Aussi allons-nous envisager différents cas concrets à travers deux groupes d'eaux de faciès chimiques distincts :

— le premier groupe est relatif à des eaux bicarbonatées calciques qui, par concentration, évoluent

(1) Il s'agit de la composition chimique procédant de l'analyse chimique fournissant la somme des ions libres et des ions appariés, lesquels sont dissociés au cours du dosage.

(2) La première tentative réalisée en ce sens pour les eaux de mer, vient de Garrels et Christ (1965). Cette entreprise a été successivement approfondie et généralisée par Helgeson (1969), Truesdell et Jones (1974) et Al Droubi (1976).

(3) Il s'agit d'un système en état d'équilibre thermodynamique contrôlé, concept qui est développé dans une note en préparation.

vers des eaux *carbonatées sodiques*. C'est le cas par exemple des eaux du lac Tchad;

— le second groupe correspond à des eaux *chloruro-sulfato-carbonatées* qui, par concentration, évoluent vers des eaux *chlorurées sodiques*. C'est le cas, entre autres, des eaux appartenant au système des lacs Titicaca-Poopó.

Parmi les eaux retenues, les conditions de déroulement de différents processus peuvent être examinées, en tenant compte ou non des associations ioniques, de façon à évaluer les corrections que ces dernières apportent. Les processus étudiés seront au nombre de trois :

— la *régulation du CO₂ dissous* dans les différentes eaux étudiées avec la pression atmosphérique en CO₂;

— les conditions de *précipitation de la calcite* dans deux eaux du lac Tchad et trois eaux du système Titicaca-Poopó;

— les conditions de *précipitation du gypse* dans deux eaux du Poopó.

L'étude sera conduite de la manière suivante : dans un premier temps, établir le modèle; puis nous l'appliquerons aux différentes eaux envisagées afin de reconstituer la composition chimique de celles-ci; enfin nous comparerons les conditions d'existence et de déroulement des processus examinés en considérant pour chaque eau les données provenant de la composition chimique brute et celles provenant de la composition chimique reconstituée.

2. ÉTABLISSEMENT DU MODÈLE D'ÉQUILIBRE CHIMIQUE

L'établissement du modèle est réalisé en plusieurs étapes successives. Il s'agit de :

— préciser les différents constituants dissous, généralement à partir de l'analyse chimique, ainsi que les relations d'équilibre dans lesquelles ils sont engagés;

— calculer les constantes d'équilibre de ces différentes relations en tenant compte de la température du milieu;

— calculer les coefficients d'activité des constituants à partir de la composition chimique brute de l'eau étudiée;

— établir, enfin, à l'aide des éléments de calcul précédemment obtenus, les concentrations d'équilibre des différents constituants pour chaque type d'eau.

2.1. Relations d'équilibre et constantes d'équilibre

Les constituants majeurs dissous qui sont généralement à prendre en considération sont : Na⁺ K⁺ Ca⁺⁺ Mg⁺⁺ SO₄⁻ Cl⁻ HCO₃⁻ CO₃⁻ et H₄SiO₄ (1). Les espèces complexes qui proviennent de leur associations sont : CaHCO₃⁺, MgHCO₃⁺, NaHCO₃⁰, CaCO₃⁰, MgCO₃⁰, NaCO₃⁻, CaSO₄⁰, MgSO₄⁰, NaSO₄⁻ et KSO₄⁻ (2).

Ces espèces sont reliées par les équilibres et les constantes d'équilibre suivants :

2.2. Valeurs des constantes d'équilibre

Les valeurs des constantes d'équilibre des équations envisagées sont regroupées dans le tableau I; elles sont données à 25 °C. En conséquence, pour étudier des eaux de température différentes, il faut introduire un facteur correctif. Pour ce faire, on utilise la loi de VAN'T HOFF, la pression étant supposée constante :

$$\frac{d \log K}{dt} = \frac{\Delta H_T^0}{RT^2}$$

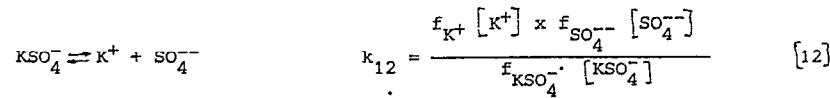
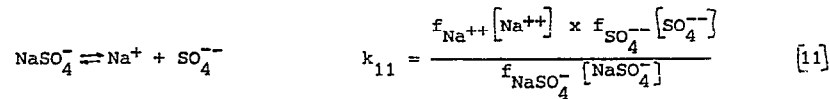
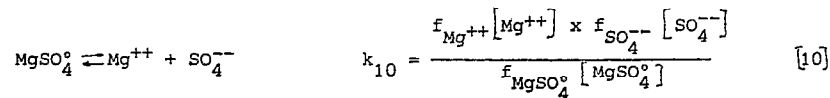
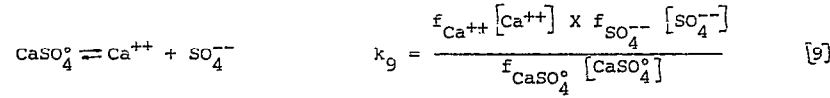
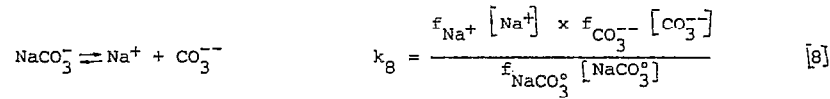
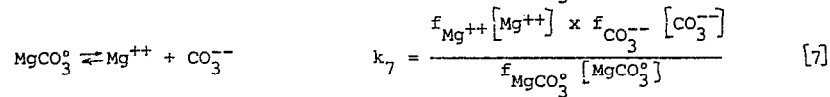
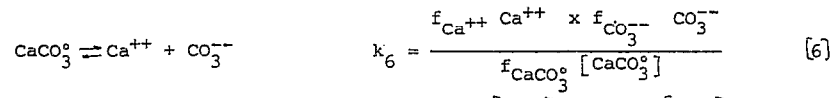
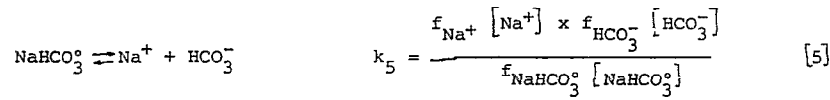
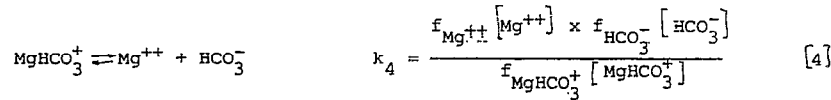
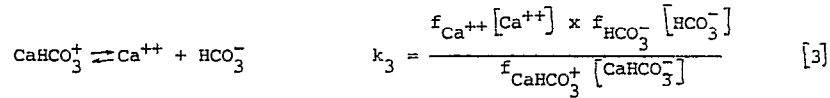
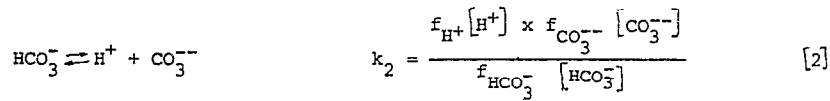
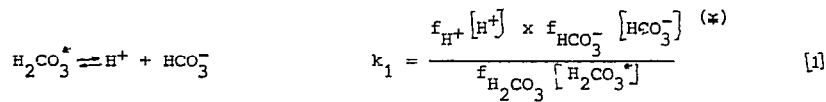
TABLEAU I

Valeurs des constantes d'équilibre (log K) et enthalpies des réactions à 25 °C, pour les équilibres [1] à [12]

Équations	—log K	ΔH° (Cal/mol)	Sources
1	6,35	—	Harned Bonner (1945)
2	10,33	—	Harned Sholes (1941)
3	1,10	—6331	Reardon Langmuir (1976); Truesdell Jones (1974)
4	0,90	—10370	Reardon Langmuir (1976); Truesdell Jones (1974)
5	—0,25	—	Garrels Christ (1965)
6	3,15	—3130	Reardon Langmuir (1976); Truesdell Jones (1974)
7	2,88	—58	Reardon Langmuir (1976); Truesdell Jones (1974)
8	1,23	—8911	Truesdell Jones (1974)
9	2,31	—1650	Reardon Langmuir (1976); Truesdell Jones (1974)
10	2,24	—4920	Truesdell Jones (1974)
11	0,82	—2229	Reardon Langmuir (1976); Truesdell Jones (1974)
12	0,85	—3082	Reardon Langmuir (1976); Truesdell Jones (1974)

(1) H₄SiO₄ qui, contrairement aux autres éléments, se dissocie faiblement selon H₄SiO₄ ⇌ H₃SiO₄⁻ + H⁺ avec log K = —9,93 (Ryzhenko, 1967), n'est pas pris en compte dans l'étude des associations ioniques.

(2) L'association d'ions d'ordre supérieur à deux, tels que Na(CO₃)₂³⁻ et Na₂CO₃⁰, n'est notable que pour des solutions très concentrées et/ou à haute température; aussi ces espèces ne sont-elles pas prises en compte (REARDON et LANGMUIR, 1976).



f_i = coefficient d'activité du constituant i

$[i]$ = concentration du constituant i

k_n = constante d'équilibre de la réaction n .

(*) Le CO_2 dissous est en partie hydraté : $\text{H}_2\text{CO}_3 \rightleftharpoons \text{CO}_2(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}$. Mais on a l'habitude de poser $[\text{H}_2\text{CO}_3^*] = [\text{CO}_2(\text{aq})] + [\text{H}_2\text{CO}_3]$. On définit alors une constante d'acidité composite pour tout le CO_2 dissous, hydraté ou pas (Stumm et Morgan, 1970).

ΔH_T^0 = variation d'enthalpie standard de la réaction.

R = constante universelle de gaz parfaits ou des solutions parfaites.

T = température en °K.

On considère en première approximation que ΔH^0 est constant dans l'intervalle de température considéré, soit 5 - 25 °C.

$$\text{d'où : } \log K_{T_2} - \log K_{T_1} = \frac{\Delta H_T^0}{R} \left[-\frac{1}{T_2} + \frac{1}{T_1} \right]$$

$$\text{ou encore : } \log K_T = \log K_{25\text{ °C}} + \frac{\Delta H_T^0}{2,303 \times 1,987 \times 298} - \frac{\Delta H_T^0}{2,303 \times 1,987 \times T}$$

R étant égal à $1,987 \times 10^{-3}$ Kcal mole⁻¹ °K⁻¹.

Les valeurs de ΔH^0 des différentes équations de [3] à [12], exception faite de [5], sont consignées dans le tableau I. A partir de ces valeurs et à l'aide de la loi de VAN'T HOFF, les valeurs de $\log K_T$, pour les températures comprises entre 5 et 25 °C, ont été calculées puis représentées graphiquement (fig. 1).

Dans le cas des équations [1] et [2], la variation $\log K$ en fonction de la température (fig. 1) provient des données expérimentales de HARNED et BONNER (1945) et de HARNED et SHOLES (1941). Enfin, pour l'équation [5], nous avons utilisé, faute de données expérimentales, la théorie de KRAUSS et FUOSS (1933); les calculs ont été développés par LLANOS (1978) (fig. 1) (1).

2.3. Valeurs des coefficients d'activité

Nous allons utiliser pour le calcul des coefficients d'activité, soit des formules théoriques, soit des lois empiriques selon les constituants considérés.

(a) la formule de DEBYE et HUCKEL est utilisée pour $MgHCO_3^+$, HCO_3^- , CO_3^{2-} , $NaCO_3^-$, $CaHCO_3^+$, $NaSO_4^-$ et KSO_4^-

$$\log f_i = \frac{-A Z_i^2 \sqrt{I}}{1 + B a_i \sqrt{I}}$$

a_i = rayon ionique de i en solution (tableau 2).

z_i = valence de i

A et B sont des paramètres qui dépendent de la température et de la constante diélectrique de la

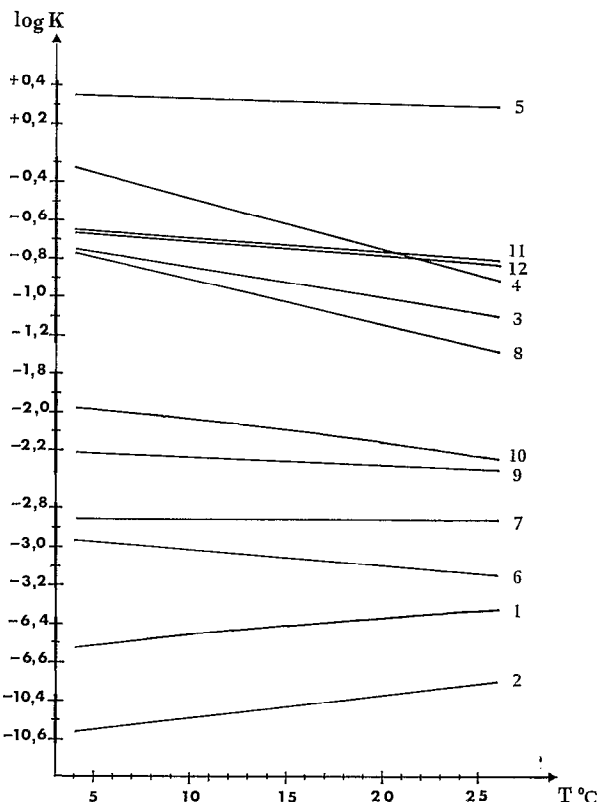


Fig. 1. — Variations des constantes de dissociations, $\log K$, en fonction de la température T °C des espèces suivantes :
Plots of dissociation constant, $\log K$, versus temperature T °C of the following dissolved species :

- 1 = H_2CO_3 2 = HCO_3^- 3 = $CaHCO_3^+$ 4 = $MgHCO_3^+$
5 = $NaHCO_3^-$ 6 = $CaCO_3^0$ 7 = $MgCO_3^0$ 8 = $NaCO_3^-$
9 = $CaSO_4^0$ 10 = $MgSO_4^0$ 11 = $NaSO_4^-$ 12 = KSO_4^-

solution, elle même dépendant de la température. Toutefois, entre 5 et 25 °C, A et B varient peu. Aussi, retiendrons-nous, pour le calcul des coefficients d'activité, les valeurs de A et B prises à 15 °C, soit $A_{15^\circ} = 0,500$ et $B_{15^\circ} = 0,3265 \times 10^{-8}$ (MANOV *et al.*, 1943).

$$I = \text{la force ionique} = \frac{1}{2} \sum_i [i] Z_i^2 \quad (2)$$

(1) Les constantes d'équilibre sont également fonction de la pression. Les valeurs sont données pour 760 mm de Hg. Les corrections à introduire sont généralement négligeables, sauf pour des eaux de grandes profondeurs (>500 m).

(2) En toute rigueur, il faut connaître pour calculer I la distribution de toutes les espèces chimiques. En fait, on constate que pour $I < 0,2$ on peut calculer I à partir de la composition chimique fournie par l'analyse chimique, en général. Pour $I > 0,2$ on calcule par itération une valeur de I corrigée, avant d'établir le modèle définitif (voir annexe).

(b) la formule modifiée de DEBYE et HUCKEL est employée pour K^+ , Ca^{++} , Mg^{++} , Na^+ , et SO_4^-

$$\log f_i = \frac{-A Z_i^2 \sqrt{I}}{1 + B a_i \sqrt{I}} + b_i I$$

b_i est un terme empirique correctif, non négligeable lorsqu'il s'agit de solutions concentrées. Les valeurs sont regroupées dans le tableau 2.

(c) Pour $MgCO_3^0$ et $CaSO_4^0$ nous disposons d'une loi empirique (REARDON et LANGMUIR, 1976).

$f_{MgCO_3^0} = 10^{-0,63 \times I}$; $f_{CaSO_4^0} = 10^{-0,45 \times I}$. Ces formules sont valables pour $I < 1.0$.

Avant de disposer de ces données, il était généralement admis que les ions appariés neutres avaient un coefficient d'activité égal ou $>$ à 1 (GARRELS et CHRIST, 1965). Aussi, préférons nous attribuer à $CaCO_3^0$ et $MgSO_4^0$, pour lesquels nous ne disposons

TABLEAU 2

Les paramètres a et b de l'équation de Debye et Huckel (TRUESDELL et JONES, 1974)

	Ca^{++}	Mg^{++}	Na^+	K^+	SO_4^{--}	HCO_3^-	CO_3^{--}	$MgHCO_3^+$	$NaCO_3^-$	$NaSO_4^-$	KSO_4^-	$CaHCO_3^+$
$a \times 10^8$	5,0	5,5	4,0	3,5	5,0	5,4	5,4	4,0	5,4	5,4	5,4	6,0
b	0,165	0,20	0,075	0,015	0,04	—	—	—	—	—	—	—

d'aucune donnée, des valeurs de coefficients intermédiaires entre celles des coefficients de $MgCO_3^0$ et $CaSO_4^0$, étant donné qu'il s'agit d'espèces chimiques voisines de ces deux dernières.

$$f_{CaCO_3^0} \simeq f_{MgSO_4^0} \simeq 10^{-0,54 \times I}$$

(d) Un problème identique se pose pour $NaHCO_3^0$. Nous allons lui attribuer le même coefficient d'activité que celui de HCO_3^- , comme cela se fait communément, en raison de leur parenté.

Les figures 2, 3 et 4 regroupent les courbes de variations des coefficients d'activité des diverses espèces chimiques envisagées en fonction de la force ionique de la solution.

2.4. Calcul des concentrations d'équilibre

Il s'agit de déterminer les concentrations des espèces suivantes : Na^+ , Ca^{++} , Mg^{++} , K^+ , SO_4^- , Cl^- , $H_2CO_3^*$, HCO_3^- , CO_3^{--} , $CaHCO_3^+$, $MgHCO_3^+$, $NaHCO_3^0$, $CaCO_3^0$, $MgCO_3^0$, $NaCO_3^-$, $CaSO_4^0$, $MgSO_4^0$, $NaSO_4^-$ et KSO_4^- .

La méthode de calcul est développée en annexe; nous allons, ici, en donner rapidement le principe. Pour résoudre ce problème, nous disposons des équations d'équilibre de [1] à [12] et des bilans massiques des constituants analysés.

$$[Ca]_T = [Ca^{++}] + [CaHCO_3^+] + [CaCO_3^0] + [CaSO_4^0] \quad [13]$$

$$[Mg]_T = [Mg^{++}] + [MgHCO_3^+] + [MgCO_3^0] + [MgSO_4^0] \quad [14]$$

$$[Na]_T = [Na^+] + [NaHCO_3^0] + [NaSO_3^-] + [NaSO_4^-] \quad [15]$$

$$[K]_T = [K^+] + [KSO_4^-] \quad [16]$$

$$[HCO_3]_T = [HCO_3^-] + [CaHCO_3^+] + [MgHCO_3^+] + [NaHCO_3^0] \quad [17]$$

$$[CO_3]_T = [CO_3^{--}] + [CaCO_3^0] + [MgCO_3^0] + [NaCO_3^-] \quad [18]$$

$$[SO_4]_T = [SO_4^-] + [CaSO_4^0] + [MgSO_4^0] + [NaSO_4^-] + [KSO_4^-] \quad [19]$$

Cet ensemble d'équations est résolu par approximations successives. En première approximation on pose :

$$[Na]_T = [Na^+], [Ca]_T = [Ca^{++}], [Mg]_T = [Mg^{++}], [K]_T = [K^+]$$

la résolution est alors effectuée à l'aide des équations de [1] à [12] et de [17] à [19]. Puis les concentrations des cations libres sont recalculées à l'aide de [13], [14], [15] et [16]. Si les différences entre les nouvelles valeurs et celles qui ont été introduites pour développer le calcul précédent excèdent 5 %, le même calcul est recommencé avec ces nouvelles valeurs autant de fois qu'il est nécessaire pour que les différences deviennent inférieures à cet écart (1).

(1) On aurait pu tout aussi bien poser en première approximation $[HCO_3]_T = [HCO_3^-]$, $[CO_3]_T = [CO_3^{--}]$ et $[SO_4]_T = [SO_4^-]$. La résolution aurait été effectuée à partir de [1] à [12] et de [13] à [16]. Les anions libres auraient été recalculés à l'aide de [17], [18] et [19]. Ce second type de calcul peut s'avérer plus avantageux pour traiter des eaux très alcalines.

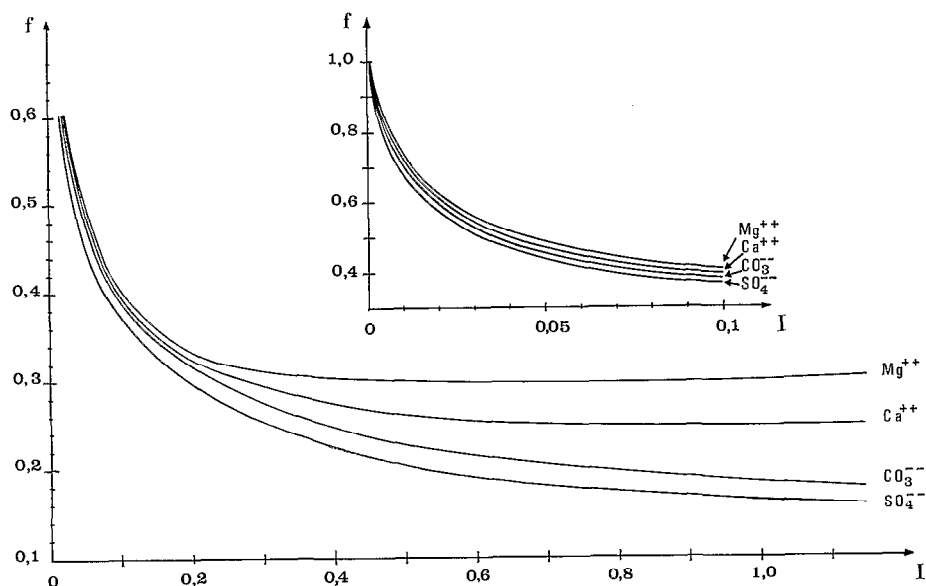


Fig. 2. — Variation des coefficients d'activité, f , de Mg^{++} , Ca^{++} , CO_3^{--} et SO_4^{--} en fonction de l'activité ionique, I , de la solution.
 Plots of activity coefficients, f , of Mg^{++} , Ca^{++} , CO_3^{--} and SO_4^{--} , versus ionic strengths of solutions, I .

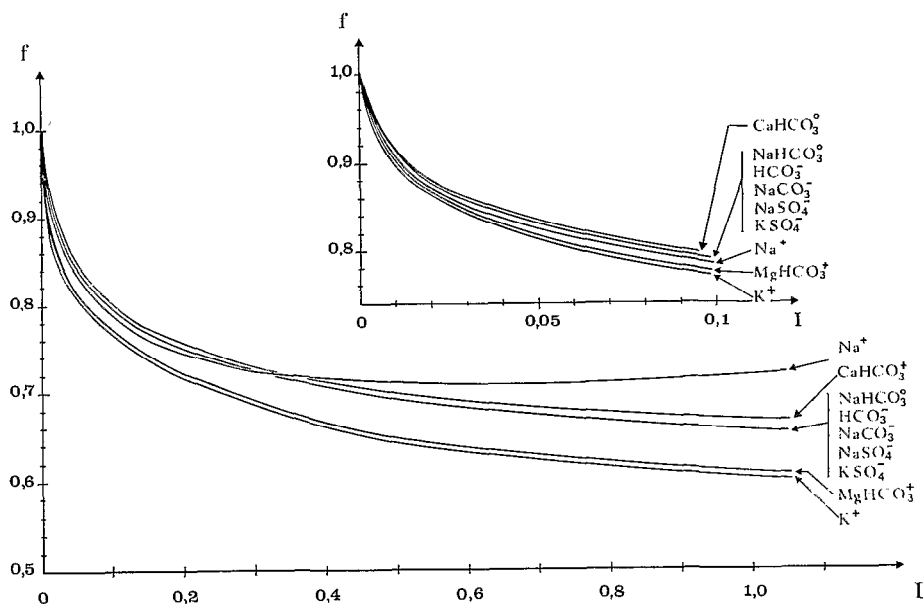


Fig. 3. — Variation des coefficients d'activité, f , de $CaHCO_3^+$, $NaHCO_3$, HCO_3^- , $NaCO_3^-$, $NaSO_4^-$, KSO_4^- , Na^+ , $MgHCO_3^+$ et K^+ en fonction de l'activité ionique, I , de la solution.
 Plots of activity coefficients, f , of $CaHCO_3^+$, $NaHCO_3$, HCO_3^- , $NaCO_3^-$, $NaSO_4^-$, KSO_4^- , Na^+ , $MgHCO_3^+$ and K^+ versus ionic strengths of solutions, I .

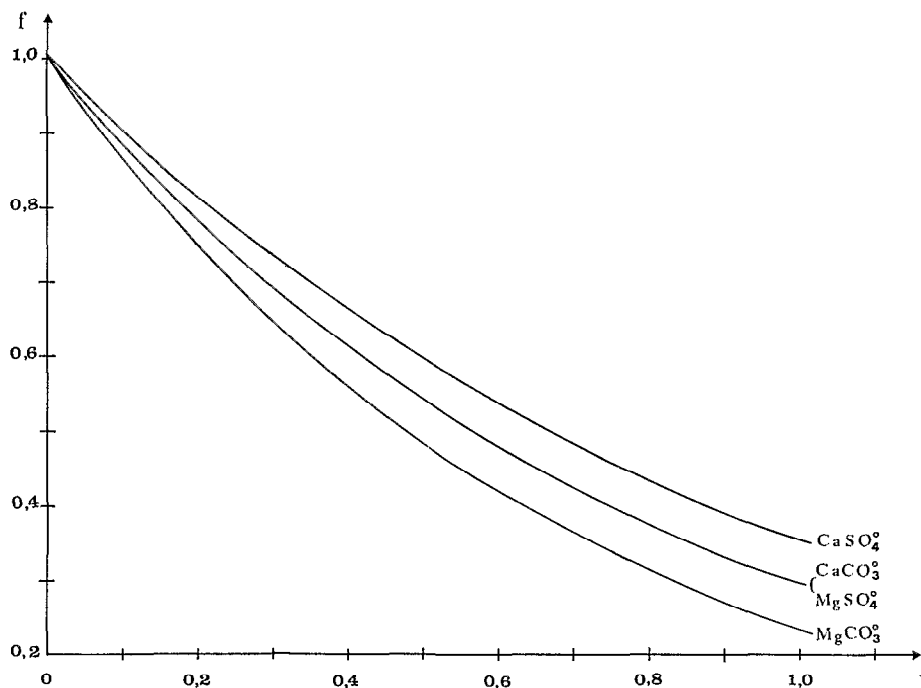


Fig. 4. - Variations des coefficients d'activité, f , de CaCO_3 , CaSO_4 , MgCO_3 et MgSO_4 en fonction de l'activité ionique, I , de la solution.

Plots of activity coefficients, f , of CaCO_3 , CaSO_4 , MgCO_3 and MgSO_4 versus ionic strengths of solutions, I .

3. L'IMPORTANCE DES ASSOCIATIONS IONIQUES DANS LES EAUX DU LAC TCHAD ET DU SYSTÈME TITICACA-POOPÓ

3.1. Les eaux du lac Tchad

Quatre eaux du lac Tchad ont été retenues. Classées par ordre de salures croissantes, elles ont des conductivités respectivement égales à 225, 450, 800 et 1 250 μmhos ; leurs caractéristiques chimiques sont détaillées dans les tableaux 3 à 6. Elles sont à dominante de bicarbonate et de sodium; ce caractère est autant plus prononcé que l'on a affaire à des eaux concentrées (fig. 5 à 8). Les sulfates et les chlorures n'y sont pas représentés (CARMOUZE, 1976).

Le modèle d'équilibre chimique a été appliqué pour chacune de ces eaux afin de reconstituer la distribution de toutes les espèces dissoutes à partir des données analytiques. Les résultats sont consignés dans les tableaux 3 à 6 et illustrés par les figures 5 à 8.

On peut en dégager les principaux points suivants :

— l'ion K^+ ne s'associe pas;

— les ions HCO_3^- et Na^+ sont en grande partie sous forme libre : 1 à 1,7 % de leur concentration totale seulement se trouve sous forme combinée;

— les ions Ca^{++} et Mg^{++} , en revanche entrent dans des associations ioniques en plus grande proportion. L'importance des associations croît rapidement avec la salure des eaux. La proportion des formes complexées est : pour Ca, de 6,5 % dans le cas de l'eau la plus diluée et de 43,5 % dans le cas de l'eau la plus concentrée; pour Mg, respectivement de 3,7 % et de 43,5 %;

— l'ion CO_3^{--} , bien qu'il soit beaucoup plus faiblement représenté que HCO_3^- (dans la série des eaux envisagées, $[\text{CO}_3]_{\text{T}} / [\text{HCO}_3]_{\text{T}}$ passe de 0,016 à 0,098), prend une part plus grande dans les associations ioniques, et ceci est d'autant plus marqué que les eaux sont riches en CO_3^{--} (ou encore caractérisées par des pH élevés). En effet, les complexes carbonatés représentent 65,9 % du total des formes complexées contre 34,1 % pour les complexes bicarbonatés dans l'eau la plus diluée; 82,8 % contre 17,2 % dans l'eau la plus concentrée.

En somme, pour les eaux bicarbonatées et carbonatées que l'on vient d'examiner, on constate que les associations ioniques sont notables lorsque la

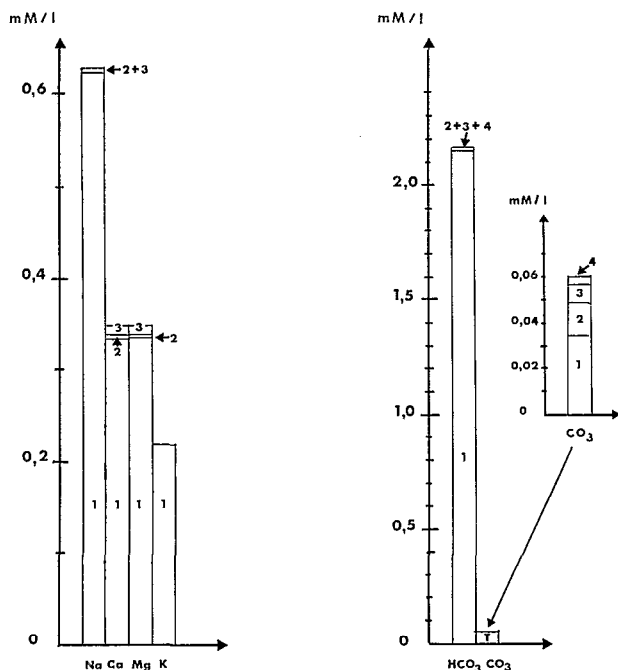


Fig. 5. — Composition chimique « reconstituée » d'une eau du centre sud du lac Tchad.

“Reconstitued” chemical composition of a water from the southern part of the lake Chad.

pour les cations, cat. 1 = cation libre ; free cation.
 for cations, cat. 2 = cat. -HCO₃ 3 = cat. -CO₃
 pour les anions, an. 1 = anion libre ; free anion.
 for anions, an. 2 = an. -Ca 3 = an. -Mg
 4 = an. -Na

conductivité est supérieure à 400-500 μmhos. Il se forme essentiellement CaCO₃ et MgCO₃.

3.2. Les eaux du système Titicaca-Poopó

Les eaux retenues sont comprises dans une large gamme de salure : les conductivités des eaux du Ramis du Titicaca, du nord du Poopó et du centre du Poopó, prises comme exemple, sont, dans l'ordre, égal à 510, 1 400, 22 000 et 65 000 μmhos. Elles contiennent, non seulement des carbonates et bicarbonates comme les eaux du lac Tchad, mais aussi des chlorures et des sulfates. Toutefois, elles sont d'autant plus proches du faciès chloruré-sodique qu'elles sont concentrées (CARMOUZE, ARCE, QUINTANILLA, 1978). Leurs compositions chimiques brutes et leurs compositions chimiques reconstituées à partir du modèle d'équilibre sont regroupées dans les tableaux 7 à 10 et illustrés par les figures 9 à 12.

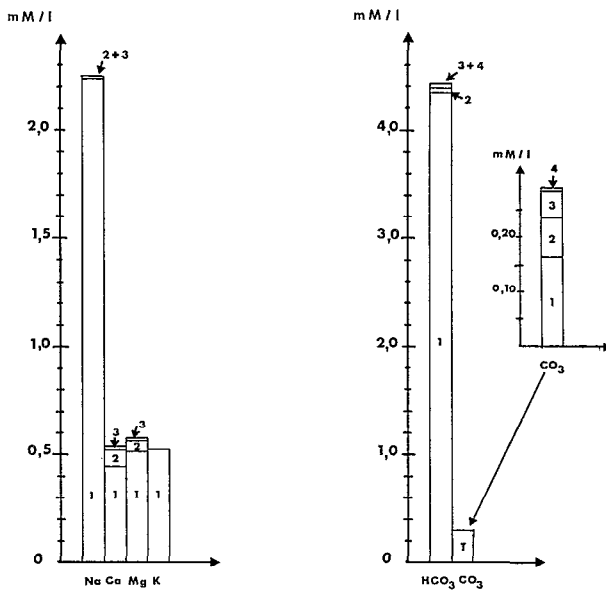


Fig. 6. — Composition chimique « reconstituée » d'une eau du centre nord du lac Tchad.

“Reconstitued” chemical composition of a water from the central part of the lake Chad.

pour les cations, cat. 1 = cation libre ; free cation.
 for cations, cat. 2 = cat. -HCO₃ 3 = cat. -CO₃
 pour les anions, an. 1 = anion libre ; free anion.
 for anions, an. 2 = an. -Ca 3 = an. -Mg
 4 = an. -Na

Nous allons en dégager les principales associations ioniques :

- l'ion Cl⁻ ne s'apparie pas ;
- les ions Na⁺ et K⁺ s'associent dans des faibles proportions. Leurs formes complexées ne dépassent pas, dans l'ordre, 4,5 % et 4 % des formes totales dans le cas de l'eau la plus concentrée. Il s'agit de formes principalement bicarbonatée pour Na et uniquement sulfatée pour K ;
- les associations de Ca⁺⁺, et à un degré moindre, de Mg⁺⁺, notables dans l'eau du Ramis (8 % du calcium total est apparié, 5,5 % du magnésium total), croissent rapidement lorsque la salure des eaux augmente (47 % du calcium total est complexé, contre 40,5 % du magnésium total dans l'eau du centre du Poopó). Ce sont essentiellement des formes sulfatées ;
- la fraction de SO₄⁻ qui s'associe est relativement importante. Elle passe de 13 % pour l'eau du Ramis, à 55,5 % dans l'eau du centre du Poopó. SO₄⁻ s'apparie essentiellement avec Ca⁺⁺ et Mg⁺⁺ dans le cas des salures moyennes, avec Na⁺ dans le cas des salures élevées ;

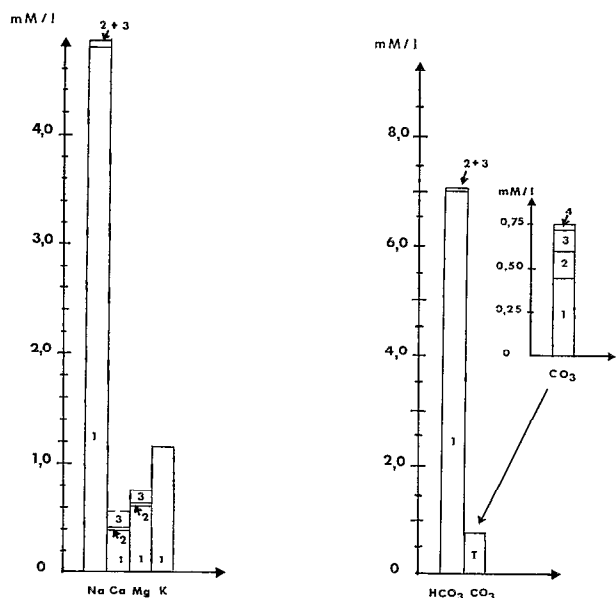


Fig. 7. — Composition chimique « reconstituée » d'une eau du nord du lac Tchad.

“Reconstitued” chemical composition of a water from the northern part of the lake Chad.

- pour les cations, cat. 1 = cation libre ; free cation.
 for cations, cat. 2 = cat. -HCO₃ 3 = cat. -CO₃
 pour les anions, an. 1 = anion libre ; free anion.
 for anions, an. 2 = an. -Ca 3 = an. -Mg
 4 = an. -Na

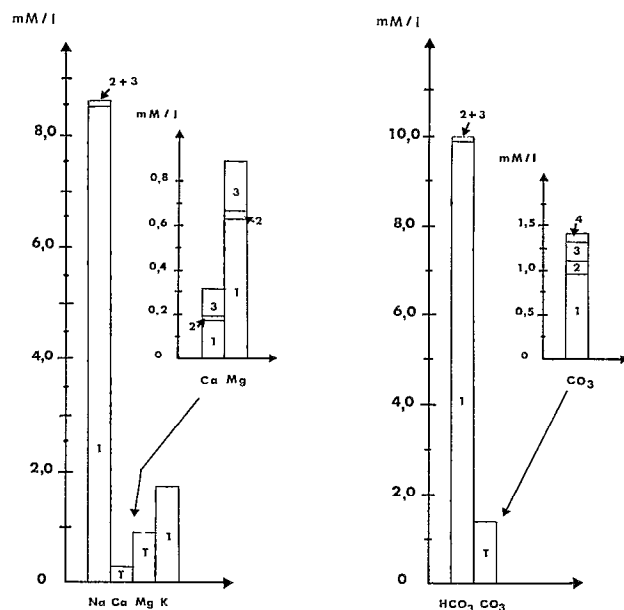


Fig. 8. — Composition chimique « reconstituée » d'une eau de l'extrême nord du lac Tchad.

“Reconstitued” chemical composition of a water from the far northern part of the lake Chad.

- pour les cations, cat. 1 = cation libre ; free cation.
 for cations, cat. 2 = cat. -HECO₃ 3 = cat. -CO₃
 pour les anions, an. 1 = anion libre ; free anion.
 for anions, an. 2 = an. -Ca 3 = an. -Mg
 4 = an. -Na

TABLEAU 3

Une eau du centre sud du lac Tchad (conductivité 225 μ mhos ; température 25 °C)

Composition chimique brute en M/l						
$[Na]_T = 0,63 \times 10^{-3}$, $[Ca]_T = 0,35 \times 10^{-3}$, $[Mg]_T = 0,35 \times 10^{-3}$ $[K]_T = 0,22 \times 10^{-3}$, $[HCO_3]_T + 2[CO_3]_T = 2,30 \times 10^{-3}$ pH = 8,55						
Composition chimique réelle en M/l						
$[Na^+] = 0,625 \times 10^{-3}$, $[NaHCO_3^0] = 0,0008 \times 10^{-3}$, $[NaCO_3^-] = 0,004 \times 10^{-3}$ $[Ca^{++}] = 0,327 \times 10^{-3}$, $[CaHCO_3^+] = 0,008 \times 10^{-3}$, $[CaCO_3^{--}] = 0,0146 \times 10^{-3}$ $[Mg^{++}] = 0,337 \times 10^{-3}$, $[MgHCO_3^+] = 0,005 \times 10^{-3}$, $[MgCO_3^{--}] = 0,0081 \times 10^{-3}$ $[K^+] = 0,22 \times 10^{-3}$, $[HCO_3^-] = 2,163 \times 10^{-3}$, $[CO_3^{--}] = 0,0348 \times 10^{-3}$, $[H_2CO_3^*] = 0,0128 \times 10^{-3}$						
Cations	Formes libres et complexées en M/l	% des formes libres	% des formes complexées			
			Cat. — HCO ₃	Cat. — CO ₃		
Na.....	$0,63 \times 10^{-3}$	99,23	0,12	0,63		
Ca.....	$0,35 \times 10^{-3}$	93,54	2,29	4,17		
Mg.....	$0,35 \times 10^{-3}$	96,25	1,42	2,31		
K.....	$0,22 \times 10^{-3}$	100 %	0,00	0,00		
Anions	Formes libres et complexées en M/l	% des formes libres	% des formes complexées			
			An. — Ca	An. — Mg	An. — Na	An. — K
HCO ₃	$2,177 \times 10^{-3}$	99,35	0,36	0,23	0,03	0,00
CO ₃	$0,0613 \times 10^{-3}$	56,75	23,80	13,05	6,52	0,00

TABLEAU 4

Une eau du centre nord du lac Tchad (Conductivité 450 μ mhos ; température 25 °C)

Composition chimique brute en M/l						
$[Na]_T = 2,24 \times 10^{-3}$, $[Ca]_T = 0,54 \times 10^{-3}$, $[Mg]_T = 0,58 \times 10^{-3}$ $[K]_T = 0,53 \times 10^{-3}$, $[HCO_3] + 2[CO_3]_T = 5,00 \times 10^{-3}$ pH = 8,85						
Composition chimique réelle en M/l						
$[Na^+] = 2,229 \times 10^{-3}$, $[NaHCO_3^0] = 0,005 \times 10^{-3}$, $[NaCO_3^-] = 0,006 \times 10^{-3}$ $[Ca^{++}] = 0,447 \times 10^{-3}$, $[CaHCO_3^+] = 0,020 \times 10^{-3}$, $[CaCO_3^0] = 0,072 \times 10^{-3}$ $[Mg^{++}] = 0,520 \times 10^{-3}$, $[MgHCO_3^+] = 0,015 \times 10^{-3}$, $[MgHCO_3^0] = 0,045 \times 10^{-3}$ $[K^+] = 0,53 \times 10^{-3}$, $[HCO_3^-] = 4,377 \times 10^{-3}$, $[CO_3^{--}] = 0,165 \times 10^{-3}$, $[H_2CO_3^*] = 0,0125 \times 10^{-3}$						
Cations	Formes libres et complexées en M/l	% des formes libres	% des formes complexées			
			Cat. — HCO ₃	Cat. — CO ₃		
Na.....	$2,24 \times 10^{-3}$	99,50	0,22	0,27		
Ca.....	$0,54 \times 10^{-3}$	82,78	3,83	13,33		
Mg.....	$0,58 \times 10^{-3}$	89,65	2,58	7,76		
K.....	$0,53 \times 10^{-3}$	100,00	0,00	0,00		
Anions	Formes libres et complexées en M/l	% des formes libres	% des formes complexées			
			An. — Ca	An. — Mg	An. — Na	An. — K
HCO ₃	$4,422 \times 10^{-3}$	98,98	0,45	0,34	0,11	0,00
CO ₃	$0,288 \times 10^{-3}$	57,29	25,00	15,62	2,08	0,00

TABLEAU 5

Une eau du nord du lac Tchad (conductivité 800 μ mhos ; température 25 °C)

Composition chimique brute en M/l						
$[Na]_T = 4,84 \times 10^{-3}$, $[Ca]_T = 0,56 \times 10^{-3}$, $[Mg]_T = 0,75 \times 10^{-3}$ $[K]_T = 1,15 \times 10^{-3}$, $[HCO_3] + 2[CO_3]_T = 8,60 \times 10^{-3}$ pH = 9,05						
Composition chimique réelle en M/l						
$[Na^+] = 4,795 \times 10^{-3}$, $[NaHCO_3^0] = 0,017 \times 10^{-3}$, $[NaCO_3^-] = 0,028 \times 10^{-3}$ $[Ca^{++}] = 0,391 \times 10^{-3}$, $[CaHCO_3^+] = 0,026 \times 10^{-3}$, $[CaCO_3^0] = 0,142 \times 10^{-3}$ $[Mg^{++}] = 0,605 \times 10^{-3}$, $[MgHCO_3^+] = 0,026 \times 10^{-3}$, $[MgCO_3^0] = 0,120 \times 10^{-3}$ $[K^+] = 1,15 \times 10^{-3}$, $[HCO_3^-] = 7,023 \times 10^{-3}$, $[CO_3^{--}] = 0,461 \times 10^{-3}$, $[H_2CO_3^*] = 0,0126 \times 10^{-3}$						
Cations	Formes libres et complexées en M/l	% des formes libres	% des formes complexées			
			Cat. — HCO ₃	Cat. — CO ₃		
Na.....	$4,84 \times 10^{-3}$	99,07	0,35	0,58		
Ca.....	$0,56 \times 10^{-3}$	69,82	4,64	25,6		
Mg.....	$0,75 \times 10^{-3}$	80,66	3,46	16,0		
K.....	$1,15 \times 10^{-3}$	100,0	0,00	0,00		
Anions	Formes libres et complexées en M/l	% des formes libres	% des formes complexées			
			An. — Ca	An. — Mg	An. — Na	An. — K
HCO ₃	$7,09 \times 10^{-3}$	99,05	0,36	0,36	0,24	0,00
CO ₃	$0,75 \times 10^{-3}$	61,46	18,93	16,00	3,73	0,00

TABLEAU 6

Une eau de l'extrême nord du lac Tchad (conductivité 1250 μ mhos ; température 25 °C)

Composition chimique brute en M/l						
$[Na]_T = 8,64 \times 10^{-3}$, $[Ca]_T = 0,31 \times 10^{-3}$, $[Mg]_T = 0,89 \times 10^{-3}$ $[K]_T = 1,76 \times 10^{-3}$, $[HCO_3]_T + 2[CO_3]_T = 12,80 \times 10^{-3}$, pH = 9,20						
Composition chimique réelle en M/l						
$[Na^+] = 8,50 \times 10^{-3}$, $[NaHCO_3^0] = 0,04 \times 10^{-3}$, $[NaCO_3^-] = 0,095 \times 10^{-3}$ $[Ca^{++}] = 0,175 \times 10^{-3}$, $[CaHCO_3^+] = 0,016 \times 10^{-3}$, $[CaCO_3^0] = 0,119 \times 10^{-3}$ $[Mg^{++}] = 0,632 \times 10^{-3}$, $[MgHCO_3^+] = 0,035 \times 10^{-3}$, $[MgCO_3^0] = 0,223 \times 10^{-3}$ $[K^+] = 1,76 \times 10^{-3}$, $[HCO_3^-] = 9,89 \times 10^{-3}$, $[CO_3^{--}] = 0,969 \times 10^{-3}$, $[H_2CO_3^*] = 0,0124 \times 10^{-3}$						
Cations	Formes libres et complexées en M/l	% des formes libres	% des formes complexées			
			Cat. — HCO ₃	Cat. — CO ₃		
Na.....	$8,64 \times 10^{-3}$	98,37	0,46	1,09		
Ca.....	$0,31 \times 10^{-3}$	56,45	5,16	38,38		
Mg.....	$0,89 \times 10^{-3}$	71,01	3,93	25,06		
K.....	$1,76 \times 10^{-3}$	100,00	0,00	0,00		
Anions	Formes libres et complexées en M/l	% des formes libres	% des formes complexées			
			An. — Ca	An. — Mg	An. — Na	An. — K
HCO ₃	$9,99 \times 10^{-3}$	98,99	0,16	0,35	0,40	0,00
CO ₃	$1,405 \times 10^{-3}$	68,96	8,46	15,87	6,76	0,00

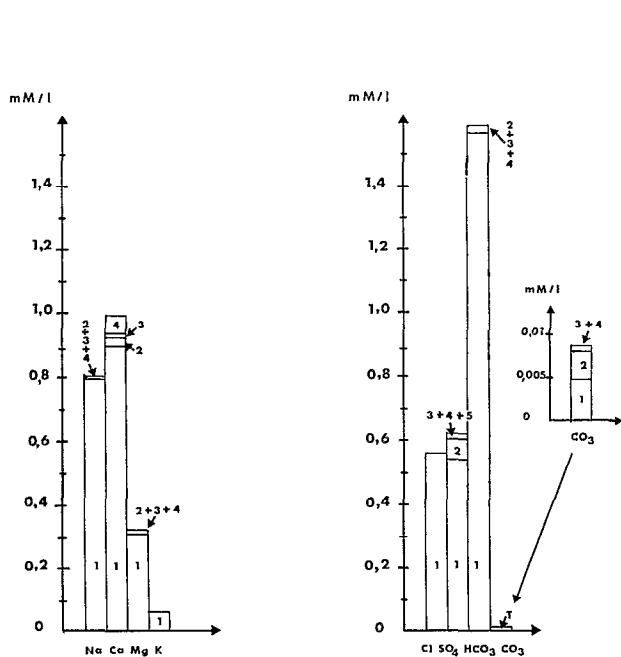


Fig. 9. — Composition chimique « reconstituée » d'une eau du fleuve Ramis affluent du lac Titicaca.

«Reconstitued» chemical composition of a water from ther river Ramis, affluent of the lake Titicaca.

pour les cations, cat. 1 = cation libre ; free cation.

for cations cat. 2 = cat. -HCO₃ 3 = cat. -CO₃

4 = cat. -SO₄

pour les anions, an. 1 = anion libre ; free anion. 2 = an. -Ca

for anions an. 3 = an. -Mg 4 = an. -Na

5 = an. -K

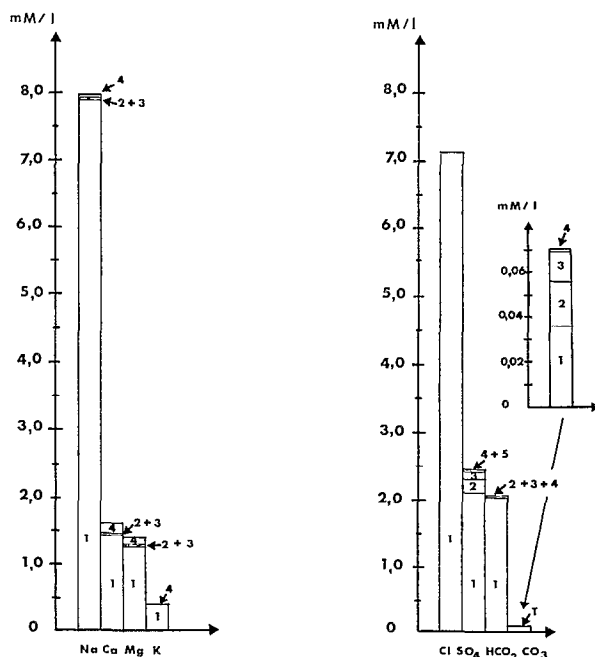


Fig. 10. — Composition chimique « reconstituée » d'une eau du centre du lac Titicaca.

«Reconstitued» chemical composition of a water of the central part of the lake Titicaca.

pour les cations, cat. 1 = cation libre ; free cation.

for cations cat. 2 = cat. -HCO₃ 3 = cat. -CO₃

4 = cat. -SO₄

pour les anions, an. 1 = anion libre ; free anion.

for anions 2 = an. -Ca

3 = an. -Mg 4 = an. -Na 5 = an. -K

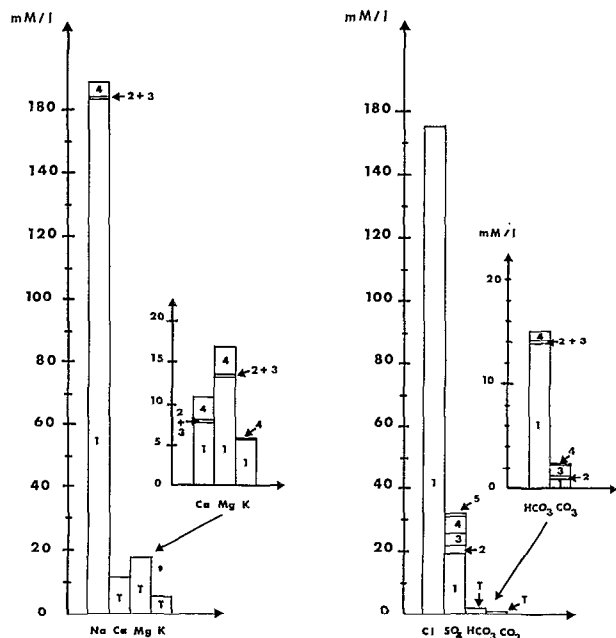


Fig. 11. — Composition chimique «restituée» d'une eau du nord du lac Poopó.

“Reconstituted” chemical composition of a water of the northern part of the lake Poopó.

- pour les cations, cat. 1 = cation libre ; free cation.
 for cations cat. 2 = cat. -HCO₃ 3 = cat. -CO₃
 4 = cat. -SO₄
- pour les anions, an. 1 = anion libre ; free anion.
 2 = an. -Ca
 for anions an. 3 = an. -Mg 4 = an. -Na
 5 = an. -K

— CO₃⁻ s'associe en grande proportion dans toutes les eaux examinées. Les carbonates complexés passent de 44,4 % du total des carbonates dans l'eau la plus diluées à 86,6 % dans l'eau la plus concentrée. CaCO₃⁰ et MgCO₃⁰ sont dominants dans les eaux de salure moyenne, CaCO₃⁻ dans les eaux de fortes salures.

En définitive, dans les eaux bicarbonatées et carbonatées de salures faibles et moyennes, ce sont essentiellement CaCO₃⁰ et MgCO₃⁰ qui se forment; dans les eaux de plus fortes salures (<1 500 μmhos) NaCO₃⁻ devient important. Dans les eaux à la fois bicarbonatées carbonatées et sulfatées de salures faibles et moyennes, c'est principalement CaSO₄⁰ qui se forme et à un degré moindre MgSO₄⁰, CaCO₃⁰ et MgCO₃⁰; dans les eaux de salures très élevées (>1 500 μmhos), MgSO₄⁰, CaSO₄⁰ et NaSO₄⁻ prédominent.

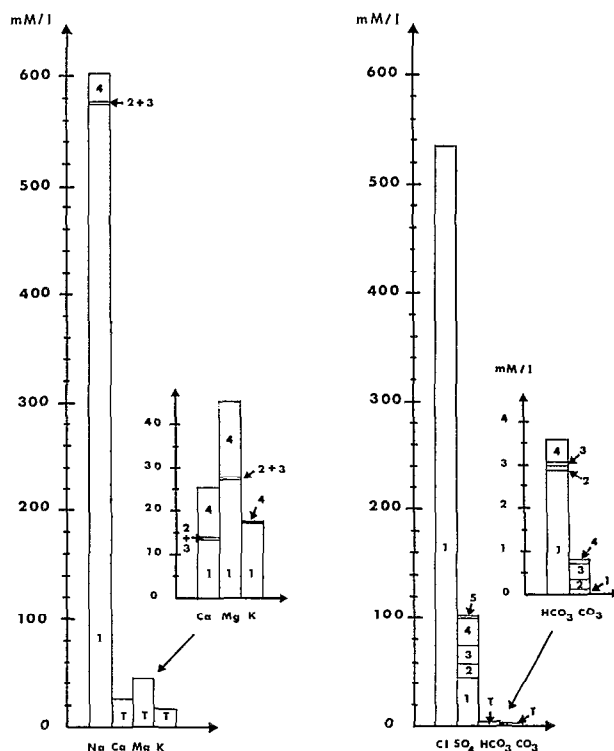


Fig. 12. — Composition chimique «restituée» d'une eau du centre du lac Poopó.

“Reconstituted” chemical composition of a water from the central part of the lake Poopó.

- pour les cations, cat. 1 = cation libre ; free cation.
 for cations cat. 2 = cat. -HCO₃ 3 = cat. -CO₃
 4 = cat. -SO₄
- pour les anions, an. 1 = anion libre ; free anion.
 2 = an. -Ca
 for anions an. 3 = an. -Mg 4 = an. -Na
 5 = an. -K

4. INFLUENCES DES ASSOCIATIONS IONIQUES SUR LE DÉROULEMENT DE CERTAINS PROCESSUS GÉOCHIMIQUES DANS LES MILIEUX EXAMINÉS

Nous allons considérer successivement la régulation « CO₂ dissous — PCO₂ atmosphérique », la précipitation de calcite et la précipitation de gypse.

4.1. Influence des associations ioniques sur la régulation CO₂ dissous — PCO₂ atmosphérique

La pression atmosphérique en CO₂ contrôle la concentration en CO₂ dissous [H₂CO₂^{*}] dans les eaux, selon la loi de HENRY :

$$[H_2CO_2^*]_{\text{éq}} = K_H \times P_{CO_2} [20]$$

TABLEAU 7

Une eau du Ramis, affluent du lac Titicaca (conductivité 510 μ mhos ; température 15 °C)

Composition chimique brute en M/l						
[Na] _T = 0,80 × 10 ⁻³ , [Ca] _T = 0,98 × 10 ⁻³ , [Mg] _T = 0,33 × 10 ⁻³ , [K] _T = 0,065 × 10 ⁻³ [SO ₄] _T = 0,625 × 10 ⁻³ , [Cl] _T = 0,56 × 10 ⁻³ , [HCO ₃] _T +2[CO ₃] _T = 1,60 × 10 ⁻³ pH = 7,85						
Composition chimique réelle en M/l						
[Na ⁺] = 0,797 × 10 ⁻³ , [NaHCO ₃ ⁺] = 0,058 × 10 ⁻⁵ , [NaCO ₃ ⁻] = 0,0314 × 10 ⁻⁶ , [NaSO ₄ ⁻] = 0,002 × 10 ⁻³ [Ca ⁺⁺] = 0,902 × 10 ⁻³ , [CaHCO ₃ ⁺] = 0,010 × 10 ⁻³ , [CaCO ₃ ⁻] = 0,003 × 10 ⁻³ , [CaSO ₄ ⁻] = 0,064 × 10 ⁻³ [Mg ⁺⁺] = 0,312 × 10 ⁻³ , [MgHCO ₃ ⁺] = 0,002 × 10 ⁻³ , [MgCO ₃ ⁻] = 0,073 × 10 ⁻⁵ , [MgSO ₄ ⁻] = 0,015 × 10 ⁻³ [K ⁺] = 0,0649 × 10 ⁻³ , [HCO ₃ ⁻] = 1,572 × 10 ⁻³ , [CO ₃ ⁻] = 0,0047 × 10 ⁻³ , [H ₂ CO ₃ [*]] = 0,055 × 10 ⁻³ [KSO ₄ ⁻] = 0,011 × 10 ⁻³ , [Cl ⁻] = 0,56 × 10 ⁻³ , [SO ₄ ⁻] = 0,543 × 10 ⁻³						
Cations	Formes libres et complexées en M/l	% des formes libres	% des formes complexées			
			Cat. — HCO ₃	Cat. — CO ₃	Cat. — SO ₄	Cat. — Cl
Na.....	0,80 × 10 ⁻³	99,63	0,07	0,00	0,25	0,00
Ca.....	0,98 × 10 ⁻³	92,04	1,02	0,31	6,50	0,00
Mg.....	0,33 × 10 ⁻³	94,55	0,60	0,22	4,54	0,00
K.....	0,065 × 10 ⁻³	99,84	0,00	0,00	0,16	0,00
Anions	Formes libres et complexées en M/l	% des formes libres	% des formes complexées			
			An. — Ca	An. — Mg	An. — Na	An. — K
HCO ₃	1,585 × 10 ⁻³	99,17	0,63	0,126	0,036	0,00
CO ₃	0,0085 × 10 ⁻³	55,65	35,29	8,59	0,369	0,00
SO ₄	0,625 × 10 ⁻³	86,88	10,24	2,40	0,32	0,16
Cl.....	0,56 × 10 ⁻³	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00

TABLEAU 8

Une eau de la zone centrale du lac Titicaca (Conductivité 1400 μ mhos ; température 12 °C)

Composition chimique brute en M/l						
[Na] _T = 7,95 × 10 ⁻³ , [Ca] _T = 1,60 × 10 ⁻³ , [Mg] _T = 1,40 × 10 ⁻³ , [K] _T = 0,40 × 10 ⁻³ [SO ₄] _T = 2,45 × 10 ⁻³ , [HCO ₃] _T +2[CO ₃] _T = 2,20 × 10 ⁻³ , [Cl] _T = 7,17 × 10 ⁻³ pH = 8,55						
Composition chimique réelle en M/l						
[Na ⁺] = 7,888 × 10 ⁻³ , [NaHCO ₃ ⁺] = 0,007 × 10 ⁻³ , [NaCO ₃ ⁻] = 0,0016 × 10 ⁻³ , [NaSO ₄ ⁻] = 0,053 × 10 ⁻³ [Ca ⁺⁺] = 1,384 × 10 ⁻³ , [CaHCO ₃ ⁺] = 0,013 × 10 ⁻³ , [CaCO ₃ ⁻] = 0,020 × 10 ⁻³ , [CaSO ₄ ⁻] = 0,185 × 10 ⁻³ [Mg ⁺⁺] = 1,269 × 10 ⁻³ , [MgHCO ₃ ⁺] = 0,006 × 10 ⁻³ , [MgCO ₃ ⁻] = 0,0135 × 10 ⁻³ , [MgSO ₄ ⁻] = 0,111 × 10 ⁻³ [K ⁺] = 0,397 × 10 ⁻³ , [KSO ₄ ⁻] = 0,003 × 10 ⁻³ , [HCO ₃ ⁻] = 2,03 × 10 ⁻³ , [CO ₃ ⁻] = 0,036 × 10 ⁻³ [SO ₄ ⁻] = 2,098 × 10 ⁻³ , [Cl ⁻] = 7,17 × 10 ⁻³ , [H ₂ CO ₃ [*]] = 0,0138 × 10 ⁻³						
Cations	Formes libres et complexées en M/l	% des formes libres	% des formes complexées			
			Cat. — HCO ₃	Cat. — CO ₃	Cat. — SO ₄	Cat. — Cl
Na.....	7,95 × 10 ⁻³	99,92	0,09	0,02	0,66	0,00
Ca.....	1,60 × 10 ⁻³	86,50	0,81	1,25	11,56	0,00
Mg.....	1,40 × 10 ⁻³	90,64	0,42	0,96	7,92	0,00
K.....	0,40 × 10 ⁻³	99,25	0,75	0,00	0,00	0,00
Anions	Formes libres et complexées en M/l	% des formes libres	% des formes complexées			
			An. — Ca	An. — Mg	An. — Na	An. — K
HCO ₃	2,057 × 10 ⁻³	98,69	0,63	0,29	0,33	0,00
CO ₃	0,071 × 10 ⁻³	50,83	28,00	18,93	2,24	0,00
SO ₄	2,45 × 10 ⁻³	85,63	7,55	4,53	2,16	0,12
Cl.....	7,17 × 10 ⁻³	100,00	0,00	0,00	0,00	0,00

Cet équilibre n'est pas toujours réalisé. Il peut y avoir sursaturation ou sous-saturation du milieu en CO_2 dissous. Dans chacun de ces cas, il s'établit alors un transfert de CO_2 à l'interface eau-atmosphère qui tend à provoquer un retour de la concentration en CO_2 dissous à sa valeur de saturation. Le flux net ainsi créé, est fonction de la différence entre la valeur de saturation $[\text{H}_2\text{CO}_3^*]_{\text{éq}}$ et la valeur actuelle $[\text{H}_2\text{CO}_3^*]$, soit $\Delta [\text{H}_2\text{CO}_3^*]$, d'après la première loi de FICK.

$$F = K \times \Delta [\text{H}_2\text{CO}_3^*]$$

F = flux de CO_2 en moles/cm²/sec.

K = coefficient de transfert en cm/sec.

D'où l'intérêt de connaître $[\text{H}_2\text{CO}_3^*]$ réellement dissous avec le plus d'exactitude possible dans l'étude de ce problème. Aussi, allons-nous examiner les corrections à introduire provenant des associations ioniques. Pour cela, nous allons calculer la concentration en CO_2 dissous des différentes eaux envisagées, avec ou sans correction, soit $[\text{H}_2\text{CO}_3^*]_{\text{corr.}}$ et $[\text{H}_2\text{CO}_3^*]$, puis nous comparerons ces valeurs à $[\text{H}_2\text{CO}_3^*]_{\text{éq}}$ correspondant.

$[\text{H}_2\text{CO}_3^*]_0$ peut être calculé à partir du pH et de l'alcalinité qui sont des paramètres généralement mesurés à l'aide des relations suivantes :

$$[\text{HCO}_3^-]_{\text{T}} + 2 [\text{CO}_3^{2-}]_{\text{T}} = \text{alcalinité}$$

$$\text{et } [\text{CO}_3^{2-}]_{\text{T}} = 10^{\text{pH}} \times [\text{HCO}_3^-]_{\text{T}} \times \frac{f_{\text{HCO}_3^-}}{f_{\text{CO}_3^{2-}}} \times k_2$$

(d'après [2]), [2'].

On en tire tout d'abord $[\text{HCO}_3^-]_{\text{T}}$

$$[\text{HCO}_3^-]_{\text{T}} = \frac{\text{alcalinité}}{1 + 2 \times 10^{\text{pH}} \times k_2 \times \frac{f_{\text{HCO}_3^-}}{f_{\text{CO}_3^{2-}}}}$$

Puis on introduit cette valeur de $[\text{HCO}_3^-]_{\text{T}}$ dans l'équation [1] et l'on en déduit $[\text{H}_2\text{CO}_3^*]_0$:

$$[\text{H}_2\text{CO}_3^*]_0 = \frac{10^{-\text{pH}} \frac{f_{\text{HCO}_3^-}}{f_{\text{H}_2\text{CO}_3}} \times \frac{1}{k_1} \times \text{alcalinité}}{1 + 2 \times 10^{\text{pH}} \times \frac{f_{\text{HCO}_3^-}}{f_{\text{CO}_3^{2-}}} \times k_2}$$

$[\text{H}_2\text{CO}_3^*]_{\text{corr.}}$ est obtenu rapidement à partir de [1], après calcul préalable de $[\text{HCO}_3^-]$ par application du modèle.

$$[\text{H}_2\text{CO}_3^*]_{\text{corr.}} = 10^{\text{pH}} \times [\text{HCO}_3^-] \times \frac{f_{\text{HCO}_3^-}}{f_{\text{H}_2\text{CO}_3}} \times \frac{1}{k_1} \quad [1']$$

$[\text{H}_2\text{CO}_3^*]_{\text{éq}}$ est calculé à partir de la loi de HENRY [20]. Pour les eaux du lac Tchad, nous avons retenu $P_{\text{CO}_2} = 10^{-3,49}$ atm.; pour celles du système Titicaca-Poopó $P_{\text{CO}_2} = 10^{-3,68}$ (1). Les valeurs de K_{H} , qui sont fonction de la température, sont tirées du graphique 13. Les valeurs de $f_{\text{CO}_3^{2-}}$ et de $f_{\text{HCO}_3^-}$ sont tirées des graphiques 2 et 3. Les valeurs de $f_{\text{H}_2\text{CO}_3}$ sont prises égales à 1, pour toutes les eaux, excepté pour celles du lac Poopó. Pour celle du nord du lac Poopó $f_{\text{H}_2\text{CO}_3} = 1,07$, pour celle du centre du lac $f_{\text{H}_2\text{CO}_3} = 1,17$ (2).

Les résultats sont regroupés dans le tableau 11. Nous allons les étudier séparément dans les différents types de systèmes hydrochimiques étudiés.

4.1.1. LES EAUX DU LAC TCHAD

Pour ces eaux, l'influence des associations ioniques sur l'estimation de $[\text{H}_2\text{CO}_3^*]$ reste faible, ceci bien que les seuls anions représentés HCO_3^- et CO_3^{2-} soient justement ceux qui par leurs associations, modifient $[\text{H}_2\text{CO}_3^*]_0$. Il y a toutefois une diminution non négligeable de $[\text{H}_2\text{CO}_3^*]_0$ qui dépasse 7 % dans le cas des eaux du nord et de l'extrême nord du lac, de conductivité > 750 μmhos . Toutes ces eaux sont légèrement sursaturées. La sursaturation exprimée par l'écart entre la concentration du milieu et la concentration d'équilibre, diffère notablement selon que l'on considère $[\text{H}_2\text{CO}_3^*]_0$ ou $[\text{H}_2\text{CO}_3^*]_{\text{corr.}}$. Par exemple pour l'eau de l'extrême nord et celle du nord du lac, la sursaturation, après correction, est diminuée de 40 %. En conséquence, le flux en CO_2 , sortant du milieu est diminué d'autant.

4.1.2. LES EAUX DU SYSTÈME TITICACA-POOPÓ

Dans les eaux de ce système fluvio-lacustre, les ions HCO_3^- et CO_3^{2-} sont en proportion plus faible que dans celles du lac Tchad. Aussi, à salure égale, les associations ioniques sont elles-mêmes, moins importantes. Ainsi la diminution de $[\text{H}_2\text{CO}_3^*]$ dans les eaux du lac Titicaca, de conductivité égale à 1 400 μmhos , n'est que de 5 %, après correction. En revanche, pour les eaux fortement salées du lac Poopó, les corrections sont importantes : pour l'eau du nord du lac (22 000 μmhos) la diminution de $[\text{H}_2\text{CO}_3^*]_0$ est de 29,6 %; pour celle du centre du lac (65 000 μmhos), la diminution est de 52 %.

(1) Valeur approchée tenant compte de l'altitude, soit 3 800 m.

(2) Ces valeurs proviennent de la relation entre $f_{\text{H}_2\text{CO}_3}$ et la force ionique donnée par GARRELS et CHRIST (1965).

TABLEAU 11

Les diverses valeurs de $[H_2CO_3^*]$ en M/l, en fonction des différentes eaux étudiées : $[H_2CO_3^*]_{\text{éq.}}$ = valeur de saturation ; $[H_2CO_3^*]_o$ = valeur actuelle de CO_2 dissous, compte non tenu des associations ioniques. $[H_2CO_3^*]_{\text{corr.}}$ = valeur actuelle de CO_2 dissous, correction faite des associations ioniques. Les écarts entre la concentration actuelle et celle de saturation, $\Delta[H_2CO_3^*]_o$ et $\Delta[H_2CO_3^*]_{\text{corr.}}$ selon qu'il est tenu compte de $[H_2CO_3^*]_o$ ou de $[H_2CO_3^*]_{\text{corr.}}$.

	Eau du Sud du lac Tchad	Eau du centre nord du lac Tchad	Eau du nord du lac Tchad	Eau de l'extrême nord du lac Tchad
$[H_2CO_3^*]_{\text{éq.}}$	$0,0110 \times 10^{-3}$	$0,0110 \times 10^{-3}$	$0,0110 \times 10^{-3}$	$0,0110 \times 10^{-3}$
$[H_2CO_3^*]_o$	$0,0131 \times 10^{-3}$	$0,0132 \times 10^{-3}$	$0,0136 \times 10^{-3}$	$0,0134 \times 10^{-3}$
$[H_2CO_3^*]_{\text{corr.}}$	$0,0128 \times 10^{-3}$	$0,0125 \times 10^{-3}$	$0,0126 \times 10^{-3}$	$0,0124 \times 10^{-3}$
$\Delta[H_2CO_3^*]_o(^*)$	$0,0021 \times 10^{-3}$	$0,0022 \times 10^{-3}$	$0,0026 \times 10^{-3}$	$0,0024 \times 10^{-3}$
$\Delta[H_2CO_3^*]_{\text{corr.}}(^*)$	$0,0018 \times 10^{-3}$	$0,0015 \times 10^{-3}$	$0,0016 \times 10^{-3}$	$0,0014 \times 10^{-3}$
	Eau du fleuve Ramis	Eau du centre du lac Titicaca	Eau du nord du lac Poopó	Eau du centre du lac Poopó
$[H_2CO_3^*]_{\text{éq.}}$	$0,0095 \times 10^{-3}$	$0,0106 \times 10^{-3}$	$0,0117 \times 10^{-3}$	$1,0117 \times 10^{-3}$
$[H_2CO_3^*]_o$	$0,0561 \times 10^{-3}$	$0,0145 \times 10^{-3}$	$0,0057 \times 10^{-3}$	$0,0240 \times 10^{-3}$
$[H_2CO_3^*]_{\text{corr.}}$	$0,0555 \times 10^{-3}$	$0,0138 \times 10^{-3}$	$0,0042 \times 10^{-3}$	$0,0141 \times 10^{-3}$
$\Delta[H_2CO_3^*]_o(^*)$	$0,0466 \times 10^{-3}$	$0,0039 \times 10^{-3}$	$0,0060 \times 10^{-3}$	$0,0123 \times 10^{-3}$
$\Delta[H_2CO_3^*]_{\text{corr.}}(^*)$	$0,0460 \times 10^{-3}$	$0,0032 \times 10^{-3}$	$0,0075 \times 10^{-3}$	$0,0024 \times 10^{-3}$

(*) Il s'agit de valeurs absolues.

Par voie de conséquence, si l'on considère l'état de saturation des eaux (sursaturation ou sous-saturation selon le cas), on constate que :

— L'eau du fleuve Ramis est fortement sursaturée : $[H_2CO_3]_{\text{corr.}}$ est 5,9 fois $>$ à $[H_2CO_3^*]_{\text{éq.}}$ (1). L'estimation de la sursaturation est sensiblement la même que l'on prenne $[H_2CO_3^*]_o$ ou $[H_2CO_3^*]_{\text{corr.}}$. L'eau du Titicaca est également sursaturée, mais en proportion moindre : $[H_2CO_3]_{\text{corr.}}$ est 30 % $>$ à $[H_2CO_3^*]_{\text{éq.}}$; sa sursaturation qui correspond à $0,0032 \times 10^{-3}$ moles/l serait, sans correction, de $0,0039 \times 10^{-3}$, entraînant une surestimation de 22 %. Il en serait de même dans le calcul du flux de CO_2 sortant du milieu.

— L'eau du nord du lac Poopó est nettement sous-saturée : $[H_2CO_3^*]_{\text{corr.}}$ (2) ne représente que 36 % de la valeur de saturation. La sous-saturation, exprimée en moles, est de $0,0075 \times 10^{-3}$ moles/l avant correction, contre $0,0060 \times 10^{-3}$ moles/l après correction. Donc, sans correction, la sous-saturation est sous-évaluée de 25 % ainsi que, par voie de conséquence, le flux de CO_2 entrant dans le milieu. L'eau du centre du Poopó est légèrement sursaturée : $[H_2CO_3^*]_{\text{corr.}}$ est 20 % $>$ à $[H_2CO_3^*]_{\text{éq.}}$. Cette sursaturation diminue de 80 % lorsque l'on tient

compte des associations ioniques. Le flux de CO_2 sortant ne correspond plus qu'à 20 % de ce qu'il serait sans correction.

En définitive, on constate que pour mener une étude fine sur l'état de saturation d'un milieu aqueux en CO_2 et les flux de CO_2 engendrés, il faut prendre en considération les associations ioniques pour le calcul de $[H_2CO_3^*]$, ceci pour des eaux de conductivités $>$ à 500-800 μmhos . La correction apportée devient en effet très importante pour les eaux de fortes salures.

4.2. Influence des associations ioniques sur les conditions de précipitation de la calcite

Parmi les eaux étudiées, celles du nord et de l'extrême nord du lac Tchad, celle du lac Titicaca et celles du lac Poopó sont le siège de précipitation de calcite. Aussi, allons-nous les examiner pour préciser les conditions de déroulement de ce processus, avec et sans prise en compte des associations ioniques, dans le but d'évaluer le facteur correctif que ces dernières apportent.

La réaction est la suivante : $Ca^{++} + CO_3^{--} \rightleftharpoons CaCO_3$ (calcite). La constante d'équilibre, $K_{s\text{-calc}}$, exprime

(1) Cette sursaturation est fréquente dans les eaux de fleuves.

(2) Cette sous-saturation provient de l'activité photosynthétique de macrophytes dans une zone de très faible profondeur (70 cm).

le produit de solubilité de la calcite : $K_{s-calc.} = f_{Ca^{++}} [Ca^{++}]_{eq.} \times f_{CO_3^{--}} [CO_3^{--}]_{eq.}$. Les conditions de précipitation dans le milieu peuvent être définies par le *produit d'activités ioniques* : $PAI_{calc.} = f_{Ca^{++}} [Ca^{++}] \times f_{CO_3^{--}} [CO_3^{--}]$. L'écart entre ces conditions et celles correspondant au déroulement du processus à l'équilibre thermodynamique peut être caractérisé par le *degré de dépassement* de la réaction : $\delta_{calc.} = PAI_{calc.} / K_{s-calc.}$. Ce rapport a l'avantage d'être directement proportionnel à l'*affinité* de la réaction chimique, A, qui est une sorte de force motrice de la réaction (1). En effet, on sait que le courant de la réaction chimique est fonction de l'affinité chimique. Aussi, bien qu'il n'y ait généralement pas une relation de proportionnalité entre ces

deux grandeurs, ces dernières varient-elles dans le même sens; le courant de la réaction est d'autant plus grand que l'affinité, ou encore le degré de dépassement de la réaction, est élevé, et inversement. D'où l'intérêt de connaître avec le plus d'exactitude possible δ , soit dans le cas présent $PAI_{calc.}$, pour toute étude sur les courants de processus chimique.

Nous allons successivement calculer $(PAI_{calc.})_o$ à partir des données brutes $[Ca]_T$ et $[CO_3]_T$ et $(PAI_{calc.})_{corr.}$ à partir des données corrigées $[Ca^{++}]$ et $[CO_3^{--}]$, fournies par les tableaux 5, 6, 8, 9 et 10. Pour le calcul des degrés de dépassement correspondants $(\delta_{calc.})_o$ et $(\delta_{calc.})_{corr.}$, nous utilisons les valeurs de $K_{s-calc.}$ reportées sur le graphique 13. Les résultats sont regroupés sur le tableau 12.

TABLEAU 12

Valeurs des produits d'activités ioniques relatifs à la calcite avant et après correction, $(PAI_{calc.})_o$ et $(PAI_{calc.})_{corr.}$ exprimés en moles/l pour différentes eaux des lacs Tchad, Titicaca et Poopó

	Eau du nord du lac Tchad	Eau de l'extrême nord du lac Tchad	Eau du centre du lac Titicaca	Eau du nord du lac Poopó	Eau du centre du lac Poopó
$(PAI_{calc.})_o$	$202,8 \times 10^{-9}$	192×10^{-9}	$42,2 \times 10^{-9}$	244×10^{-9}	1017×10^{-9}
$(PAI_{calc.})_{corr.}$	87×10^{-9}	$74,9 \times 10^{-9}$	$18,5 \times 10^{-9}$	$48,6 \times 10^{-9}$	76×10^{-9}
$K_{s-calc.}$	$4,57 \times 10^{-9}$	$4,57 \times 10^{-9}$	$6,68 \times 10^{-9}$	$7,24 \times 10^{-9}$	$7,24 \times 10^{-9}$
$(\delta_{calc.})_o$	44,3	42	6,3	33,7	140,5
$(\delta_{calc.})_{corr.}$	18,9	16,4	2,8	6,7	10,5

La précipitation de calcite a lieu dans des eaux relativement concentrées au sein desquelles les associations ioniques sont importantes. Aussi, dans toutes les eaux examinées, la correction apportée dans les calculs est-elle importante. En effet, on constate que dans les eaux du Tchad et celle du Titicaca $(PAI_{calc.})_o$ est 2,3 - 2,6 fois $>$ à $(PAI_{calc.})_{corr.}$; dans l'eau du nord du Poopó 5 fois et dans l'eau du centre du Poopó 13,4 fois.

Cela entraîne de profondes modifications des degrés de dépassement des réactions. Ainsi dans les eaux du lac Tchad $(\delta_{calc.})_{corr.}$ est de 16,5 - 19 contre 42 - 44 avant correction. Dans l'eau du Titicaca, le degré de dépassement est de 2,8 contre 6,3. Pour les eaux du lac Poopó, les corrections sont encore plus grandes : pour celle du nord la valeur du degré de dépassement passe de 33,7 avant correction,

à 6,7 après correction et, pour celle du centre, de 140,5 à 10,5.

En somme, qu'elles que soient les eaux envisagées, l'influence des associations ioniques sur les conditions de déroulement de la précipitation de calcite est très grande. Il est donc indispensable de tenir compte des modifications qu'elles apportent, sous peine de commettre d'importantes erreurs d'estimation.

4.3. Influence des associations ioniques sur les conditions de précipitation du gypse

Nous allons examiner l'état de saturation des eaux du nord et du centre du lac Poopó vis-à-vis du gypse, toujours en tenant compte ou non des associations ioniques pour évaluer le terme correctif.

$$(1) A = -RT \sum_i \gamma_i \log \frac{\{i\}}{\{i\}_{eq}} \quad (\text{PRIGOGINE, 1969}).$$

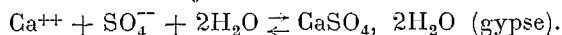
γ_i = coefficients stoechiométriques.

$\{i\}$ = activité actuelle de i.

$\{i\}_{eq}$ = activité d'équilibre de i.

Les sédiments au niveau desquels se trouvent des eaux de caractéristiques chimiques voisines de l'eau du nord ne contiennent que des traces de gypse, tandis que ceux de la zone centrale du lac contiennent 20 à 25 % de gypse (1).

La réaction en jeu est la suivante :



La constante d'équilibre, $K_{s\text{-gyp}}$, exprime le produit de solubilité du gypse : $K_{s\text{-gyp}} = f_{\text{Ca}^{++}} [\text{Ca}^{++}]_{\text{éq}} \times f_{\text{SO}_4^{--}} [\text{SO}_4^{--}]_{\text{éq}} \times f_{\text{H}_2\text{O}}^2 [\text{H}_2\text{O}]^2$. Les conditions de précipitation dans le milieu sont définies, comme pour la calcite, par le produit d'activités ioniques : $\text{PAI}_{\text{gyp}} = f_{\text{Ca}^{++}} [\text{Ca}^{++}] \times f_{\text{SO}_4^{--}} [\text{SO}_4^{--}] \times f_{\text{H}_2\text{O}}^2 [\text{H}_2\text{O}]^2$. L'écart entre ces conditions et celles correspondant au déroulement du processus à l'équilibre thermodynamique est caractérisé par le degré de dépassement de la réaction : $\delta_{\text{gyp}} = \text{PAI}_{\text{gyp}} / K_{s\text{-gyp}}$.

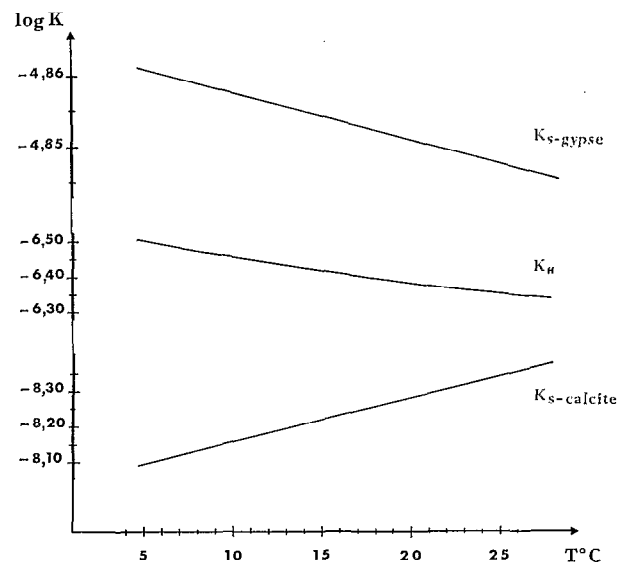


Fig. 13. — Variations des produits de solubilité de la calcite $K_{s\text{-calc.}}$, du gypse, $K_{s\text{-gyp.}}$, et de la constante de Henry, K_H en fonction de la température, T °C.

Plots of solubility products of calcite, $K_{s\text{-calc.}}$, of gypsum, $K_{s\text{-gyp.}}$, and Henry's constant, K_H , versus temperature, T °C.

$(\text{PAI}_{\text{gyp.}})_0$ est calculé à partir des données brutes $[\text{Ca}]_T$ et $[\text{SO}_4]_T$, $(\text{PAI}_{\text{gyp.}})_{\text{corr.}}$ à partir des données corrigées $[\text{Ca}^{++}]$ et $[\text{SO}_4^{--}]$, qui sont fournies dans les

TABEAU 13

Valeurs des produits d'activités ioniques relatifs au gypse avant et après correction $(\text{PAI}_{\text{gyp.}})_0$ et $(\text{PAI}_{\text{gyp.}})_{\text{corr.}}$, exprimés en moles/l, pour deux eaux du lac Poopó.

	Eau du nord du lac Poopó	Eau du centre du lac Poopó
$(\text{PAI}_{\text{gyp.}})_0$	$2,54 \times 10^{-5}$	$10,55 \times 10^{-5}$
$(\text{PAI}_{\text{gyp.}})_{\text{corr.}}$	$1,21 \times 10^{-5}$	$2,67 \times 10^{-5}$
$K_{s\text{-gyp.}}$	$1,431 \times 10^{-5}$	$1,431 \times 10^{-5}$
$(\delta_{\text{gyp.}})_0$	1,77	7,37
$(\delta_{\text{gyp.}})_{\text{corr.}}$	0,845	1,86

tableaux 9 et 10. Pour calculer les degrés de dépassement correspondants $(\delta_{\text{gyp.}})_0$ et $(\delta_{\text{gyp.}})_{\text{corr.}}$, nous utilisons les valeurs de $K_{s\text{-gyp.}}$ reportées sur le graphique 13. L'activité de l'eau $f_{\text{H}_2\text{O}}$ est prise égale à 0,975 pour l'eau centrale du lac Poopó, à 1 pour l'eau du nord (2). Les résultats sont regroupés dans le tableau 13.

L'influence des associations ioniques sur le calcul du produit d'activités ioniques du gypse, bien que moins grande que dans le cas de la calcite, reste importante. En effet, on constate que pour l'eau du nord du lac Poopó $(\text{PAI}_{\text{gyp.}})_0$ est 2 fois > à $(\text{PAI}_{\text{gyp.}})_{\text{corr.}}$ et pour celle du centre du lac $(\text{PAI}_{\text{gyp.}})_0$ est 4 fois > à $(\text{PAI}_{\text{gyp.}})_{\text{corr.}}$. Les degrés de dépassement des réactions sont modifiés dans les mêmes rapports : pour l'eau du nord, $(\delta_{\text{gyp.}})_{\text{corr.}}$ est de 0,845 contre 2,77 avant correction; pour l'eau du centre de 1,86 contre 7,37.

Ainsi, on observe que l'eau du nord est sursaturée vis-à-vis du gypse, si l'on ne tient pas compte des associations ioniques; elle devient sous-saturée après correction, ce qui explique l'absence de gypse dans la région occupée par des eaux chimiquement voisines de cette dernière.

L'eau du centre, par contre, reste largement saturée après correction. Cela se traduit bien par une précipitation de gypse dans les sédiments de cette zone.

L'affinité chimique est elle-même corrigée dans les mêmes proportions que le degré de dépassement de la réaction.

5. CONCLUSION

Pour prévoir l'existence d'un processus physique ou chimique, ou encore préciser les conditions dans

(1) BOULANGÉ (communication personnelle).

(2) L'activité de l'eau a été calculée à l'aide de la relation approximative : $f_{\text{H}_2\text{O}} \text{H}_2\text{O} = 1 - 0,017 \times m_1$; m_1 est la somme de toutes espèces dissoutes chargées ou neutres (GARRELS et CHRIST, 1965).

lesquelles il se déroule dans un milieu donné, il faut prendre en considération les seules espèces dissoutes réellement engagées dans la relation thermodynamique qui règle le processus. Or, celles-ci ne sont pas directement données par l'analyse chimique lorsque les associations ioniques sont notables. Dans ce cas, il faut reconstituer la composition chimique réelle du milieu à partir de l'analyse chimique « brute » par application d'un modèle d'équilibre thermodynamique. La nécessité d'une telle opération dépend de la nature et de la concentration des diverses espèces dissoutes dans le milieu, et, plus particulièrement de celles qui sont engagées dans le processus envisagé.

À titre d'exemple, nous avons étudié l'influence des associations ioniques sur trois types de processus : régulation CO_2 dissous — P_{CO_2} atmosphérique, précipitations de calcite et de gypse, se déroulant dans différents milieux. Les principaux points suivants se dégagent :

— La régulation CO_2 dissous — P_{CO_2} atmosphérique dans les eaux examinées est susceptible d'être affectée de façon notable par les associations ioniques quand les salures atteignent et dépassent $500 \mu\text{mhos}$. Lorsque l'on calcule $[\text{H}_2\text{CO}_3^*]$ à partir du pH et de l'alcalinité, on obtient une valeur trop forte si l'on ne tient pas compte de celles-ci. Autrement dit, si l'on définit l'état de saturation actuel du milieu par rapport à l'état de saturation d'équilibre, cette erreur entraîne, lorsqu'il y a sursaturation, une surestimation de cette dernière, lorsqu'il y a sous-saturation, une sous-estimation. Par voie de conséquence, pour les études de flux de CO_2 , à l'interface eau-atmosphère, qui tendent à rétablir l'état de saturation d'équilibre, la force motrice de la diffusion — qui dépend de l'écart entre l'état de saturation actuel et celui d'équilibre —, sera surestimé dans le premier cas, sous-estimé dans le second. Citons, en exemple, que la sursaturation d'une eau du lac Tchad, de conductivité égale à $500 \mu\text{mhos}$, qui est de 113 %, serait sans correction de 120 % et que, la sursaturation d'une eau du lac Poopó, de conductivité égale à $65\,000 \mu\text{mhos}$, qui est de 127 % serait sans correction de 205 %.

— Les conditions dans lesquelles se déroule la précipitation de calcite sont généralement profondément modifiées par les associations ioniques. En effet, celles-ci sont définies par le produit d'activités ioniques $\text{PAI}_{\text{calc.}} = \{\text{Ca}^{++}\} \times \{\text{CO}_3^{--}\}$. Or, il s'agit, là, de deux éléments qui ont une forte tendance à

s'apparier pour former notamment CaCO_3^0 , CaSO_4^0 et MgCO_3^0 . Il s'ensuit une importante surestimation du produit d'activités ioniques, et, par là-même, du degré de dépassement de la réaction ($\delta = \text{PAI}_{\text{calc.}} / K_{\text{s-calc.}}$), si l'on ne tient pas compte des associations ioniques. Par suite, la force motrice de la réaction, de laquelle dépend en partie le courant de précipitation de la calcite dans le milieu, est modifiée dans les mêmes proportions que le degré de dépassement (étant égale à ce paramètre à une constante près). Rappelons que le degré de dépassement de la réaction de précipitation de la calcite d'une eau du lac Tchad, de conductivité égale à $800 \mu\text{mhos}$, qui est de 18,9 serait de 44,3 sans correction; le degré de dépassement pour une eau du lac Poopó, de conductivité égale à $65\,000 \mu\text{mhos}$, qui est de 10,5 serait de 140,5 sans correction.

— La précipitation de gypse a lieu dans des eaux généralement concentrées, ce qui favorise les associations ioniques; de plus, les ions concernés, à savoir Ca^{++} et SO_4^{--} s'apparient facilement. De même que dans le cas de la calcite, le degré de dépassement de la réaction de formation de gypse, calculé à partir de valeurs de concentrations non corrigées est fortement surestimé : ainsi, pour une eau du lac Poopó, de conductivité égale à $65\,000 \mu\text{mhos}$, il est de 7,37 contre 1,86 après correction.

En définitive, on constate d'une manière générale que :

— Lorsque le milieu est sursaturé en un élément dissous donné, la sursaturation est surestimée si l'on ne tient pas compte des associations ioniques; il en est de même de la force motrice du courant de la réaction qui tend à réduire la sursaturation et à rétablir la concentration d'équilibre de l'élément.

— Lorsque, au contraire, le milieu est sous-saturé en un élément dissous donné, la sous-saturation est sous-estimée, si l'on ne considère pas les associations ioniques; la force motrice du courant de la réaction, qui tend à réduire la sous-saturation et à rétablir la concentration d'équilibre de l'élément, est sous-estimé dans les mêmes proportions.

D'une autre manière, on peut dire que les associations ioniques favorisent le maintien d'un état de sursaturation en éléments dissous d'un milieu, tandis qu'elles défavorisent le maintien d'un état de sous-saturation.

Manuscrit reçu au Service des Publications de l'O.R.S.T.O.M.
le 20 juillet 1979.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- AL DROUBI (A.), 1976. — Géochimie des sels et des solutions concentrées par évaporation — Modèle thermodynamique et simulation. Sciences géol. Strasbourg, Mémoire n° 46, 177 p.
- CARMOUZE (J.-P.), 1976. — La régulation hydrogéochimique du lac Tchad. *Trav. et Doc. de l'O.R.S.T.O.M.* n° 58, Paris, 418 p.
- CARMOUZE (J.-P.), ARCE (C.) et QUINTANILLA (J.), 1978. — Circulación de materia (agua-sales disueltas) a través del sistema fluvio-lacustre del Altiplano. *Cah. O.R.S.T.-O.M., sér. Géol.* vol. X, n° 1 : 49-68.
- GARRELS (R. M.) et CHRIST (C. L.), 1965. — Solutions, Minerals and Equilibria. Harper and Row, Ed., New York, 450 p.
- HARNED (H. S.) et BONNER (F. T.), 1945. — The ionization constant of CO_3^{2-} from 0 to 50 °C. *J. Am. Chem. Soc.*, 67 : 1026.
- HELGESON (H. C.), 1969. — Thermodynamics of hydrothermal systems at elevated temperatures and pressures. — *Amer. J. Sci.* 267 : 724-804.
- KRAUS (C.) et FUOSS (R.), 1963. — *J. Am. Chem. Soc.*, 55 : 1019.
- LLANOS (G.), 1978. — Modelo de equilibrio químico para las aguas del lago Titicaca. — Thèse de l'Université de Saint André, La Paz, 51 p.
- MANOV (G.), BATES (G.), HAMER (W. J.) et ACREE (S. F.), 1943. — Values of the constants in the Debye-Hückel equation for activity coefficients, *J. Am. Soc.* V, 65 : 1765-1767.
- PRIGOGINE (I.), 1968. — Introduction à la thermodynamique des processus irréversibles. Dunod. Paris, 160 p.
- REARDON (J. E.) et LANGMUIR (D.), 1976. — Activity coefficients of MgCO_3^0 and CaSO_4^0 ion pairs as a function of ionic strength. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 40 : 549-554.
- RYZHENKO (B. N.), 1963. — Determination of dissociation constants of carbonic acid and the degree of hydrolysis of the CO_3^{2-} and HCO_3^- ions in solutions of alkali carbonates and bicarbonates at elevated temperatures. *Geochemistry*, 2 : 151-163.
- STUM (W.) et MORGAN (Y. Y.), 1970. — Aquatic Chemistry. Wiley Interscience, New York, 583 p.
- TRUESDELL (A. H.) et JONES (B. F.) WATERQ, a computer for calculating chemical equilibria of natural waters. *J. Res. Geol. Survey*, 2, 2 : 233-248.

ANNEXE I

Détails de calcul sur l'établissement du modèle

L'analyse chimique donne les grandeurs suivantes :

$$\text{pH}, [\text{Na}]_T, [\text{Ca}]_T, [\text{Mg}]_T, [\text{K}]_T, [\text{Cl}]_T, [\text{SO}_4]_T, [\text{HCO}_3]_T + 2[\text{CO}_3]_T$$

Les coefficients d'activité sont tirés des graphiques 2, 3 et 4 pour la valeur de la force ionique calculée, I. (Pour le calcul de I, on admet tout d'abord que l'alcalinité $[\text{HCO}_3]_T + 2[\text{CO}_3]_T$ provient des seuls bicarbonates.)

Les constantes d'équilibre, correspondant à la température θ du milieu, sont tirées de la figure 1.

A. PREMIÈRE APPROXIMATION

On admet dans un premier temps que $[\text{Na}^+] = [\text{Na}]_T$, $[\text{Ca}^{++}] = [\text{Ca}]_T$, $[\text{Mg}^{++}] = [\text{Mg}]_T$ et $[\text{K}^+] = [\text{K}]_T$ et l'on développe le calcul suivant :

$$\begin{aligned} \frac{[\text{CaHCO}_3^+]_1}{[\text{HCO}_3^-]_1} &= [\text{Ca}]_T \times \frac{1}{k_3} \times \frac{(f_{\text{Ca}^{++}})_1 \times (f_{\text{HCO}_3^-})_1}{(f_{\text{CaHCO}_3^+})_1} = a_1 \\ \frac{[\text{MgHCO}_3^+]_1}{[\text{HCO}_3^-]_1} &= [\text{Mg}]_T \times \frac{1}{k_4} \times \frac{(f_{\text{Mg}^{++}})_1 \times (f_{\text{HCO}_3^-})_1}{(f_{\text{MgHCO}_3^+})_1} = b_1 \\ \frac{[\text{NaHCO}_3^0]_1}{[\text{HCO}_3^-]_1} &= [\text{Na}]_T \times \frac{1}{k_5} \times \frac{(f_{\text{Na}^+})_1 \times (f_{\text{HCO}_3^-})_1}{(f_{\text{NaHCO}_3^0})_1} = c_1 \\ \frac{[\text{CaCO}_3^0]_1}{[\text{CO}_3^{--}]_1} &= [\text{Ca}]_T \times \frac{1}{k_6} \times \frac{(f_{\text{Ca}^{++}})_1 \times (f_{\text{CO}_3^{--}})_1}{(f_{\text{CaCO}_3^0})_1} = d_1 \\ \frac{[\text{MgCO}_3^0]_1}{[\text{CO}_3^{--}]_1} &= [\text{Mg}]_T \times \frac{1}{k_7} \times \frac{(f_{\text{Mg}^{++}})_1 \times (f_{\text{CO}_3^{--}})_1}{(f_{\text{MgCO}_3^0})_1} = e_1 \\ \frac{[\text{NaCO}_3^0]_1}{[\text{CO}_3^{--}]_1} &= [\text{Na}]_T \times \frac{1}{k_8} \times \frac{(f_{\text{Na}^+})_1 \times (f_{\text{CO}_3^{--}})_1}{(f_{\text{NaCO}_3^0})_1} = f_1 \\ \frac{[\text{CaSO}_4]_1}{[\text{SO}_4^{--}]_1} &= [\text{Ca}]_T \times \frac{1}{k_9} \times \frac{(f_{\text{Ca}^{++}})_1 \times (f_{\text{SO}_4^{--}})_1}{(f_{\text{CaSO}_4})_1} = g_1 \\ \frac{[\text{MgSO}_4]_1}{[\text{SO}_4^{--}]_1} &= [\text{Mg}]_T \times \frac{1}{k_{10}} \times \frac{(f_{\text{Mg}^{++}})_1 \times (f_{\text{SO}_4^{--}})_1}{(f_{\text{MgSO}_4})_1} = h_1 \\ \frac{[\text{NaSO}_4]_1}{[\text{SO}_4^{--}]_1} &= [\text{Na}]_T \times \frac{1}{k_{11}} \times \frac{(f_{\text{Na}^+})_1 \times (f_{\text{SO}_4^{--}})_1}{(f_{\text{NaSO}_4})_1} = i_1 \\ \frac{[\text{KSO}_4]_1}{[\text{SO}_4^{--}]_1} &= [\text{K}]_T \times \frac{1}{k_{12}} \times \frac{(f_{\text{K}^+})_1 \times (f_{\text{SO}_4^{--}})_1}{(f_{\text{KSO}_4})_1} = j_1 \end{aligned}$$

* Calcul des espèces bicarbonatées et carbonatées :

$$\begin{aligned} [\text{HCO}_3]_T &= [\text{HCO}_3]_1 + [\text{CaHCO}_3^+]_1 + [\text{MgHCO}_3^+]_1 + [\text{NaHCO}_3^0]_1 = [\text{HCO}_3]_1(1 + a_1 + b_1 + c_1) \\ [\text{CO}_3]_T &= [\text{CO}_3^{--}]_1 + [\text{CaCO}_3^0]_1 + [\text{MgCO}_3^0]_1 + [\text{NaCO}_3^0]_1 = [\text{CO}_3^{--}]_1(1 + d_1 + e_1 + f_1) \end{aligned}$$

$[\text{HCO}_3]_T$ et $[\text{CO}_3]_T$ qui ne sont pas directement donnés par l'analyse chimique sont calculés en résolvant le système d'équations suivant :

$[\text{HCO}_3]_T + 2[\text{CO}_3]_T = \text{Alcalinité de l'eau.}$

$$\frac{[\text{CO}_3]_T}{[\text{HCO}_3]_T} \times \frac{1 + a_1 + b_1 + c_1}{1 + d_1 + e_1 + f_1} \times 10^{-\text{pH}} \times \frac{(f_{\text{CO}_3^{--}})_1}{(f_{\text{HCO}_3^-})_1} = k_2$$

On en déduit, par la suite :

$$\begin{aligned} [\text{HCO}_3^-]_1 &= [\text{HCO}_3]_T / (1 + a_1 + b_1 + c_1); [\text{CO}_3^{2-}]_1 = [\text{CO}_3]_T / (1 + d_1 + e_1 + f_1) \\ [\text{CaHCO}_3^+]_1 &= [\text{HCO}_3^-]_1 \times a_1; [\text{MgHCO}_3^+]_1 = [\text{HCO}_3^-]_1 \times b_1; [\text{NaHCO}_3^0]_1 = [\text{HCO}_3^-]_1 \times c_1 \\ [\text{CaCO}_3^0]_1 &= [\text{CO}_3^{2-}]_1 \times d_1; [\text{MgCO}_3^0]_1 = [\text{CO}_3^{2-}]_1 \times e_1; [\text{NaCO}_3^-]_1 = [\text{CO}_3^{2-}]_1 \times f_1 \end{aligned}$$

* Calcul des espèces sulfatées :

$$[\text{SO}_4]_T = [\text{SO}_4^-]_1 + [\text{CaSO}_4^0]_1 + [\text{MgSO}_4^0]_1 + [\text{NaSO}_4^-]_1 + [\text{KSO}_4^-]_1 = [\text{SO}_4^-]_1 (1 + g_1 + h_1 + i_1 + j_1)$$

on en déduit :

$$\begin{aligned} [\text{SO}_4^-]_1 &= [\text{SO}_4]_T / (1 + g_1 + h_1 + i_1 + j_1) \\ [\text{CaSO}_4^0]_1 &= [\text{SO}_4^-]_1 \times g_1; [\text{MgSO}_4^0]_1 = [\text{SO}_4^-]_1 \times h_1; [\text{NaSO}_4^-]_1 = [\text{SO}_4^-]_1 \times i_1; [\text{KSO}_4^-]_1 = [\text{SO}_4^-]_1 \times j_1 \end{aligned}$$

* Calcul des cations libres :

$$\begin{aligned} [\text{Ca}^{++}]_1 &= [\text{Ca}]_T - [\text{CaHCO}_3^+]_1 - [\text{CaCO}_3^0]_1 - [\text{CaSO}_4^0]_1 \\ [\text{Mg}^{++}]_1 &= [\text{Mg}]_T - [\text{MgHCO}_3^+]_1 - [\text{MgCO}_3^0]_1 - [\text{MgSO}_4^0]_1 \\ [\text{Na}^+]_1 &= [\text{Na}]_T - [\text{NaHCO}_3^0]_1 - [\text{NaCO}_3^-]_1 - [\text{NaSO}_4^-]_1 \\ [\text{K}^+]_1 &= [\text{K}]_T - [\text{KSO}_4^-]_1 \end{aligned}$$

B. APPROXIMATIONS SUCCESSIVES

On recommence le calcul précédent en remplaçant les valeurs des cations libres prises au départ par celles obtenues en fin de calcul (ex. : pour la seconde approximation, on remplace Na_T par $\text{Na}^+_{1...}$; pour la troisième Na^+_1 par $\text{Na}^+_{2...}$) ainsi qu'en prenant les nouvelles valeurs des coefficients d'activité des espèces dérivant de la nouvelle force ionique tenant compte de la nouvelle distribution des espèces.

Le calcul est répété jusqu'à ce que les distributions des espèces résultant de deux approximations successives deviennent voisines (les modifications des concentrations des espèces variant le plus entre deux tours de calcul ne doivent pas excéder 5 %).

Prenons le cas de la $n^{\text{ième}}$ approximation :

$$\begin{aligned} \frac{[\text{CaHCO}_3^+]_n}{[\text{HCO}_3^-]_n} &= [\text{Ca}^{++}]_{n-1} \times \frac{1}{k_3} \times \frac{(f_{\text{Ca}^{++}})_n \times (f_{\text{HCO}_3^-})_n}{(f_{\text{CaHCO}_3^+})_n} = a_n \\ \frac{[\text{KSO}_4^-]_n}{[\text{SO}_4^-]_n} &= [\text{K}^+]_{n-1} \times \frac{1}{k_{12}} \times \frac{f_{\text{K}^+}_n \times (f_{\text{SO}_4^-})_n}{(f_{\text{KSO}_4^-})_n} = j_n \end{aligned}$$

* Calcul des espèces bicarbonatées et carbonatées :

$$\begin{aligned} [\text{HCO}_3]_T &= [\text{HCO}_3^-]_n + [\text{CaHCO}_3^+]_n + [\text{MgHCO}_3^+]_n + [\text{NaHCO}_3^0]_n = [\text{HCO}_3^-]_n (1 + a_n + b_n + c_n) \\ [\text{CO}_3]_T &= [\text{CO}_3^{2-}]_n + [\text{CaCO}_3^0]_n + [\text{MgCO}_3^0]_n + [\text{NaCO}_3^-]_n = [\text{CO}_3^{2-}]_n (1 + d_n + e_n + f_n) \end{aligned}$$

$[\text{HCO}_3]_T$ et $[\text{CO}_3]_T$ sont obtenus à partir du système d'équations suivant :

$[\text{HCO}_3]_T + 2[\text{CO}_3]_T = \text{Alcalinité}$

$$\frac{[\text{CO}_3]_T}{[\text{HCO}_3]_T} \times \frac{1 + a_n + b_n + c_n}{1 + d_n + e_n + f_n} \times 10^{-\text{pH}} \times \frac{(f_{\text{CO}_3^{2-}})_n}{(f_{\text{HCO}_3^-})_n} = k_2$$

On en déduit par la suite :

$$\begin{aligned} [\text{HCO}_3^-]_n &= [\text{HCO}_3]_T / (1 + a_n + b_n + c_n); [\text{CO}_3^{2-}]_n = [\text{CO}_3]_T / (1 + d_n + e_n + f_n) \\ [\text{CaHCO}_3^+]_n &= [\text{HCO}_3^-]_n \times a_n; [\text{MgHCO}_3^+]_n = [\text{HCO}_3^-]_n \times b_n; [\text{NaHCO}_3^0]_n = [\text{HCO}_3^-]_n \times c_n \\ [\text{CaCO}_3^0]_n &= [\text{CO}_3^{2-}]_n \times d_n; [\text{MgCO}_3^0]_n = [\text{CO}_3^{2-}]_n \times e_n; [\text{NaCO}_3^-]_n = [\text{CO}_3^{2-}]_n \times f_n \end{aligned}$$

* Calcul des espèces sulfatées :

$$[\text{SO}_4]_T = [\text{SO}_4^-]_n + [\text{CaSO}_4^0]_n + [\text{MgSO}_4^0]_n + [\text{NaSO}_4^-]_n + [\text{KSO}_4^-]_n = [\text{SO}_4^-]_n (1 + g_n + h_n + i_n + j_n)$$

On en déduit :

$$\begin{aligned} [\text{SO}_4^-]_n &= [\text{SO}_4]_T / (1 + g_n + h_n + i_n + j_n) \\ [\text{CaSO}_4^0]_n &= [\text{SO}_4^-]_n \times g_n; [\text{MgSO}_4^0]_n = [\text{SO}_4^-]_n \times h_n; [\text{NaSO}_4^-]_n = [\text{SO}_4^-]_n \times i_n; [\text{KSO}_4^-]_n = [\text{SO}_4^-]_n \times j_n \end{aligned}$$

* Calcul des cations libres :

$$\begin{aligned} [\text{Ca}^{++}]_n &= [\text{Ca}]_T - [\text{CaHCO}_3^+]_n - [\text{CaCO}_3^0]_n - [\text{CaSO}_4^0]_n \\ [\text{Mg}^{++}]_n &= [\text{Mg}]_T - [\text{MgHCO}_3^+]_n - [\text{MgCO}_3^0]_n - [\text{MgSO}_4^0]_n \\ [\text{Na}^+]_n &= [\text{Na}]_T - [\text{NaHCO}_3^0]_n - [\text{NaCO}_3^-]_n - [\text{NaSO}_4^-]_n \\ [\text{K}^+]_n &= [\text{K}]_T - [\text{KSO}_4^-]_n \end{aligned}$$

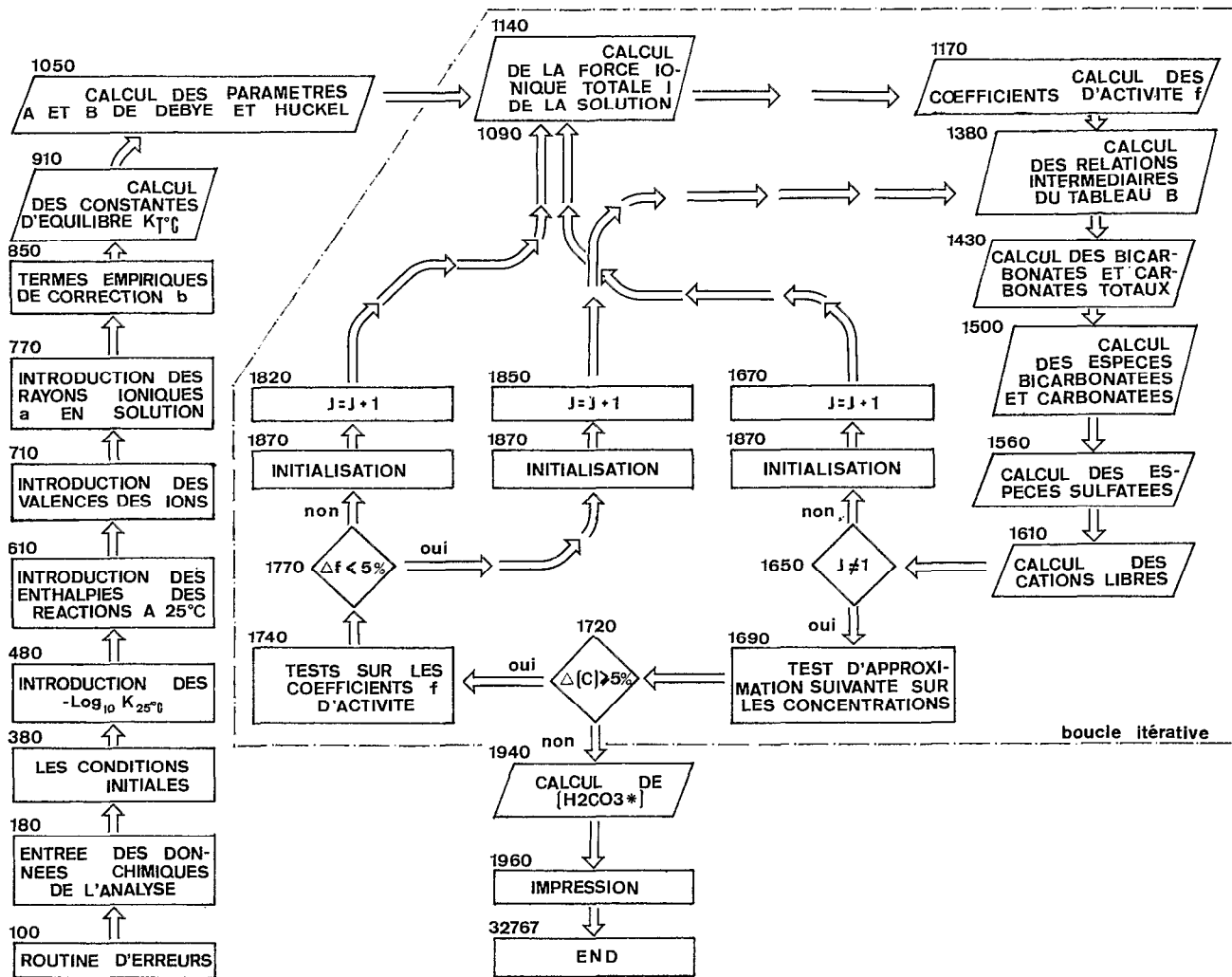


Fig. 14. — Organigramme du programme informatique. Composition chimique des eaux-basic-plus.

ANNEXE II

Programme informatique (1)

A ORGANIGRAMME

B TABLEAUX DIMENSIONNÉS EN MÉMOIRE

C LISTING

D EXEMPLE D'IMPRESSION DES RÉSULTATS

A. ORGANIGRAMME

Ce programme est constitué de deux parties : (cf. fig. 14).

1 Une partie entrées et calculs des paramètres de base :

- entrée des paramètres (2) : analyse chimique de l'eau (pH, concentrations respectives totales en Na, Ca, Mg, K, Cl, SO₄, alcalinité, T °C), constantes d'équilibres des réactions ($-\log_{10}k_{25 \text{ °C}}$), enthalpies des réactions ($\Delta H_{25 \text{ °C}}$), valences des ions (Z), rayons ioniques en solution (a), termes empiriques correctifs (b);

— calcul des paramètres : constantes d'équilibre à la température T °C (k_T °C), paramètres A et B de DEBYE et HUCKEL à la température T °C.

2 Une boucle itérative de calculs, initialisée par trois tests :

- un test portant sur le nombre d'itérations j déjà réalisées ($J \neq 1?$),
- un test d'itération suivante portant sur les concentrations calculées ($\Delta[\%] \geq 5 \%$?),
- un test complémentaire portant sur les coefficients d'activité ($\Delta f_i < 5 \%$?).

A l'issue de ces itérations est obtenue l'impression de la composition chimique réelle de l'eau considérée (ainsi que des données initiales dues à l'analyse chimique) (3).

B. TABLEAUX DIMENSIONNÉS EN MÉMOIRE

(1) TABLEAU A des données de l'analyse chimique :

	1	2 — $\log_{10}k_{25 \text{ °C}}$	3 $\Delta H_{252 \text{ °C}}$	4 $K^T_{\text{°C}}$
1	A1 = pH	— $\log_{10}k_1 = 6,35$		k_1
2	A2 = [Na] _T	— $\log_{10}k_2 = 10,33$		k_2
3	A3 = [Ca] _T	— $\log_{10}k_3 = 1,10$	$\Delta H^{\circ}_3 = - 6331$	k_3
4	A4 = [Mg] _T	— $\log_{10}k_4 = 0,90$	$\Delta H^{\circ}_4 = - 10370$	k_4
5	A5 = [K] _T	— $\log_{10}k_5 = - 0,25$		k_5
6	A6 = [Cl] _T	— $\log_{10}k_6 = 3,15$	$\Delta H^{\circ}_6 = - 3130$	k_6
7	A7 = [SO ₄] _T	— $\log_{10}k_7 = 2,88$	$\Delta H^{\circ}_7 = - 58$	k_7
8	[HCO ₃] _T	— $\log_{10}k_8 = 1,27$	$\Delta H^{\circ}_8 = - 8911$	k_8
9	[CO ₃] _T	— $\log_{10}k_9 = 2,31$	$\Delta H^{\circ}_9 = - 1650$	k_9
10	A8 = [HCO ₃] _T + 2[CO ₃] _T	— $\log_{10}k_{10} = 2,24$	$\Delta H^{\circ}_{10} = - 4920$	k_{10}
11	A9 = T °K	— $\log_{10}k_{11} = 0,82$	$\Delta H^{\circ}_{11} = - 2229$	k_{11}
12	[H ₂ CO ₃ ']	— $\log_{10}k_{12} = 0,85$	$\Delta H^{\circ}_{12} = - 3082$	k_{12}

Tableau A (12,4) dimensionné ligne 170, défini des lignes 480 à 700.

Données fournies par les auteurs (cf. Tableau 1),

Données fournies par l'analyse chimique de l'eau, A2, A3, A4, A5 recalculés à chaque itération.

Données calculées par le programme.

Concentrations en M/l.

Enthalpies en Cal/M.

(1) Nous remercions Rodrigo Caballero, Chef du C.P.D.I. « Centro de Procesamiento de Datos de Información » de La Paz, pour ses conseils et les facilités qu'il nous a accordés pour mener à bien l'établissement de ce programme réalisé sur PDP 1145 Digital.

(2) Les données A1...A9 sont introduites au moyen d'un sous-programme (cf. listing : 110 INPUT « INPUT FILE » ; W0 \$).

(3) Les résultats sont stockés dans un sous-programme utilisé ultérieurement pour l'impression du tableau récapitulatif (cf. listing : 150 INPUT « OUTPUT TO » ; W0 \$).

(2) TABLEAU B des rapports intermédiaires, au pas j : (j^{ième} itération).

1	$a_j = \frac{[\text{CaHCO}_3^+]}{[\text{HCO}_3^-]}$
2	$b_j = \frac{[\text{MgHCO}_3^+]}{[\text{HCO}_3^-]}$
3	$c_j = \frac{[\text{NaHCO}_3^0]}{[\text{HCO}_3^-]}$
4	$d_j = \frac{[\text{CaCO}_3^0]}{[\text{CO}_3^{2-}]}$
5	$e_j = \frac{[\text{MgCO}_3^0]}{[\text{CO}_3^{2-}]}$
6	$f_j = \frac{[\text{NaCO}_3^0]}{[\text{CO}_3^{2-}]}$
7	$g_j = \frac{[\text{CaSO}_4^0]}{[\text{SO}_4^{2-}]}$
8	$h_j = \frac{[\text{MgSO}_4^0]}{[\text{SO}_4^{2-}]}$
9	$i_j = \frac{[\text{NaSO}_4^0]}{[\text{SO}_4^{2-}]}$
10	$j_j = \frac{[\text{KSO}_4^0]}{[\text{SO}_4^{2-}]}$

Tableau B (10,1) dimensionné ligne 170, recalculé à chaque itération.

(3) TABLEAU I des forces ioniques partielles, au pas j : (j^{ième} itération)

1	$I_{\text{Na}^+} = \frac{1}{2} [\text{Na}^+] (Z_{\text{Na}^+})^2$
2	$I_{\text{Ca}^{++}} = \frac{1}{2} [\text{Ca}^{++}] (Z_{\text{Ca}^{++}})^2$
3	$I_{\text{Mg}^{++}} = \frac{1}{2} [\text{Mg}^{++}] (Z_{\text{Mg}^{++}})^2$
4	$I_{\text{K}^+} = \frac{1}{2} [\text{K}^+] (Z_{\text{K}^+})^2$
5	$I_{\text{Cl}^-} = \frac{1}{2} [\text{Cl}^-] (Z_{\text{Cl}^-})^2$
6	$I_{\text{SO}_4^{2-}} = \frac{1}{2} [\text{SO}_4^{2-}] (Z_{\text{SO}_4^{2-}})^2$
7	$I_{\text{HCO}_3^-} = \frac{1}{2} [\text{HCO}_3^-] (Z_{\text{HCO}_3^-})^2$
8	$I_{\text{CO}_3^{2-}} = \frac{1}{2} [\text{CO}_3^{2-}] (Z_{\text{CO}_3^{2-}})^2$
9	$I_{\text{CaHCO}_3^+} = \frac{1}{2} [\text{CaHCO}_3^+] (Z_{\text{CaHCO}_3^+})^2$
10	$I_{\text{MgHCO}_3^+} = \frac{1}{2} [\text{MgHCO}_3^+] (Z_{\text{MgHCO}_3^+})^2$
11	$I_{\text{NaCO}_3^0} = \frac{1}{2} [\text{NaCO}_3^0] (Z_{\text{NaCO}_3^0})^2$
12	$I_{\text{NaSO}_4^0} = \frac{1}{2} [\text{NaSO}_4^0] (Z_{\text{NaSO}_4^0})^2$
13	$I_{\text{KSO}_4^0} = \frac{1}{2} [\text{KSO}_4^0] (Z_{\text{KSO}_4^0})^2$

Tableau I (13,1) dimensionné ligne 170, recalculé à chaque itération (sauf quand le test sur les coefficients d'activité est positif : $\Delta f_i < 5 \%$).

(4) TABLEAU F des coefficients d'activité, au pas j : (j^{ième} itération)

État du Tableau F avant l'initialisation précédant l'itération suivante :

	1	2	3	4	5
	(f) _j	Z	a	b	(f) _{j-1}
1	(f Na ⁺) _j	+1	4.0	0.075	(f Na ⁺) _{j-1}
2	(f Ca ⁺⁺) _j	+2	5.0	0.165	(f Ca ⁺⁺) _{j-1}
3	(f Mg ⁺⁺) _j	+2	5.5	0.200	(f Mg ⁺⁺) _{j-1}
4	(f K ⁺) _j	+1	3.5	0.015	(f K ⁺) _{j-1}
5	(f Cl ⁻) _j	-1	.	.	(f Cl ⁻) _{j-1}
6	(f SO ₄ ²⁻) _j	-2	5.0	-0.040	(f SO ₄ ²⁻) _{j-1}
7	(f HCO ₃ ⁻) _j	-1	5.4	.	(f HCO ₃ ⁻) _{j-1}
8	(f CO ₃ ²⁻) _j	-2	5.4	.	(f CO ₃ ²⁻) _{j-1}
9	(f CaHCO ₃ ⁺) _j	+1	6.0	.	(f CaHCO ₃ ⁺) _{j-1}
10	(f MgHCO ₃ ⁺) _j	+1	4.0	.	(f MgHCO ₃ ⁺) _{j-1}
11	(f NaHCO ₃ ⁰) _j	0	.	.	(f NaHCO ₃ ⁰) _{j-1}
12	(f CaCO ₃ ⁰) _j	0	.	.	(f CaCO ₃ ⁰) _{j-1}
13	(f MgCO ₃ ⁰) _j	0	.	.	(f MgCO ₃ ⁰) _{j-1}
14	(f NaCO ₃ ⁰) _j	-1	5.4	.	(f NaCO ₃ ⁰) _{j-1}
15	(f CaSO ₄ ⁰) _j	0	.	.	(f CaSO ₄ ⁰) _{j-1}
16	(f MgSO ₄ ⁰) _j	0	.	.	(f MgSO ₄ ⁰) _{j-1}
17	(f NaSO ₄ ⁰) _j	-1	5.4	.	(f NaSO ₄ ⁰) _{j-1}
18	(f KSO ₄ ⁰) _j	-1	5.4	.	(f KSO ₄ ⁰) _{j-1}

Tableau F (18,5) dimensionné ligne 170, défini lignes 710 à 840.

Données imposées pour le calcul.

Données recalculées par le programme à chaque itération.

(5) TABLEAU C de la composition chimique réelle de l'eau, au pas j. (j^{ième} itération).

	1	2	3
1	[HCO ₃ ⁻] _j	[SO ₄ ²⁻] _j	[Ca ⁺⁺] _j
2	[CO ₃ ²⁻] _j	[CaSO ₄ ⁰] _j	[Mg ⁺⁺] _j
3	[CaHCO ₃ ⁺] _j	[MgSO ₄ ⁰] _j	[Na ⁺] _j
4	[MgHCO ₃ ⁺] _j	[NaSO ₄ ⁰] _j	[K ⁺] _j
5	[NaHCO ₃ ⁰] _j	[KSO ₄ ⁰] _j	[Cl ⁻] _j
6	[CaCO ₃ ⁰] _j	[NaCl] _j	[KCO ₃ ⁰] _j
7	[MgCO ₃ ⁰] _j	[CaCl ⁺] _j	[KCl] _j
8	[NaCO ₃ ⁰] _j	[MgCl ⁺] _j	[KHCO ₃] _j

Tableau C (8,3) dimensionné ligne 170, recalculé à chaque itération.

Concentration (M/l) effectivement utilisées dans l'établissement de la composition chimique réelle.

C. LISTING

```

100  DN ERROR GOTO 2190
110  INPUT "INPUT FILE :";W0$
120  IF LEN(W0$) <> 0% THEN Z 9%=-1%: GOTO 140
130  W0$="KB:"
140  OPEN W0$ FOR INPUT AS FILE 1%
150  INPUT "OUTPUT TO:"; W0$
160  OPEN W0$ FOR OUTPUT AS FILE 12%
170  DIM A(12,4), B(10), I(13), F(18,5), C(8,3)
180  REM ENTRADA DE LOS DATOS QUIMICOS DE LA ANALYSIS          EN MOLE/LIT.
190  &"PH:";: INPUT #1%, A1
200  LET A(1,1)=A1
210  &"[NA]T:";: INPUT #1%, A2
220  LET A(2,1)=A2
230  &"[CA]T:";: INPUT #1%, A3
240  LET A(3,1)=A3
250  &"[MG]T:";: INPUT #1%, A4
260  LET A(4,1)=A4
270  &"[K]T:";: INPUT #1%, A5
280  LET A(5,1)=A5
290  &"[SO4]T:";: INPUT #1%, A6
300  LET A(6,1)=A6
310  &"[SC4]T:";: INPUT #1%, A7
320  LET A(7,1)=A7
330  &"[HCO3]T+2[CO3]T:";: INPUT #1%, A8
340  LET A(10,1)=A8
350  &"TEMPERATURA EN GRADOS CELSIUS:";: INPUT #1%, A9
360  LET A9=A9+273
370  LET A(11,1)=A9
380  REM CONDICIONES INICIALES EN MOLE/LIT.
390  LET A(8,1)=A(10,1)
400  LET C(1,3)=A(3,1)
410  LET C(2,3)=A(4,1)
420  LET C(3,3)=A(2,1)
430  LET C(4,3)=A(5,1)
440  LET C(1,2)=A(7,1)
450  LET C(5,3)=A(6,1)
460  LET C(1,1)=A(8,1)
470  LET C(2,1)=0
480  REM INTRODUCCION DE LOS LOGGIO K A 25 GRD., CELSIUS
490  LET A(1,2)=6.35
500  LET A(2,2)=10.33
510  LET A(3,2)=1.10
520  LET A(4,2)=0.90
530  LET A(5,2)=-0.25
540  LET A(6,2)=3.15
550  LET A(7,2)=2.88
560  LET A(8,2)=1.27
570  LET A(9,2)=2.31
580  LET A(10,2)=2.24
590  LET A(11,2)=0.82
600  LET A(12,2)=0.85
610  REM INTRODUCCION DE LAS ENTHALPIAS DE LAS REACCIONES A 25 GRD. CELSIUS EN CAL./MOLE
620  LET A(3,3)=-6331
630  LET A(4,3)=-10370
640  LET A(6,3)=-3130
650  LET A(7,3)=-58
660  LET A(8,3)=-8911
670  LET A(9,3)=-1650
680  LET A(10,3)=-4920
690  LET A(11,3)=-2229
700  LET A(12,3)=-3082
710  REM VALENCIA DE LOS IONES
720  LET F(1,2), F(1,2), F(9,2), F(10,2)=1
730  LET F(2,2), F(3,2)=2

```

```

740 LET F(6,2), F(8,2)=-2 ! S04--, CU3--
750 LET F(11,2), F(12,2), F(13,2), F(15,2), F(16,2)=0 ! NAHCO3, CaCO3, MgCO3, CaSO4, MgSO4
760 LET F(5,2), F(7,2), F(14,2), F(17,2), F(18,2)=-1 ! CL-, HCO3-, NaCO3-, NaSO4-, KSO4-
770 REM MAYUS IONICOS A EN SOLUCION SIN UNIDAD
780 LET F(1,3)=3.5 ! K+
790 LET F(1,3), F(10,3)=4.0 ! NA+, MgCO3+
800 LET F(2,3), F(6,3)=5.0 ! CA++, SO4--
810 LET F(7,3), F(8,3), F(14,3), F(17,3), F(18,3)=5.4 ! HCC3-, CU3--, NaCO3-, NaSO4-, KSO4-
820 LET F(3,3)=5.5 ! MG++
830 LET F(9,3)=6.0 ! CAHCO3+
840 LET F(K,3)=F(K,3)*(10**8) FOR K=1 TO 18
850 REM TERMINOS EMPIRICOS DE CORECCION SIN UNIDAD
860 LET F(1,4)=0.075 ! NA+
870 LET F(2,4)=0.165 ! CA++
880 LET F(3,4)=0.200 ! MG++
890 LET F(4,4)=0.015 ! K+
900 LET F(6,4)=-0.010 ! SO4--
910 REM CALCULO DE LAS CONSTANTES DE EQUILIBRIO A TEMPERATURA 1 GR. CELSIUS
920 FOR K=1 TO 12
930 IF K=1 THEN 980
940 IF K=2 THEN 1000
950 IF K=5 THEN 1020
960 LET A(K,4)=[-A(K,2)+[A(K,3)/4.576]*[1/298-1/A(11,1)]]
970 GOTO 1030
980 LET A(K,4)=[0.0090*[A(11,1)-273]-6.5650]
990 GOTO 1030
1000 LET A(K,4)=[0.0120*[A(11,1)-273]-10.6200]
1010 GOTO 1030
1020 LET A(K,4)=[-0.0045*[A(11,1)-273]+0.3625]
1030 LET A(K,4)=10**[A(K,4)]
1040 NEXT K
1050 REM CALCULO DE LOS PARAMETROS DE DEBYE Y HUCKEL EN FUNCION DE LA TEMPERATURA SIN UNIDAD
1060 LET A=0.000836*[A(11,1)-273]+0.48792
1070 LET B=[0.000164*[A(11,1)-273]+0.32408]*[10**(-8)]
1080 J=1 ! PRIMERA APROXIMACION
1090 REM FUERZAS IONICAS POR PARTES
1100 DEF FNB2(X1,X2,X3)=0.5*C(X1,X2)*[F(X3,2)**2]
1110 I(1)=FNB2(3,3,1): I(2)=FNB2(1,3,2): I(3)=FNB2(2,3,3): I(4)=FNB2(4,3,4)
! I NA+, I CA++, I MG++, I K+
1120 I(5)=FNB2(5,3,5): I(6)=FNB2(1,2,6): I(7)=FNB2(1,1,7): I(8)=FNB2(2,1,8)
! I CL-, I S04--, I HCO3-, I CO3--
1130 I(9)=FNB2(3,1,9): I(10)=FNB2(4,1,10): I(11)=FNB2(8,1,14): I(12)=FNB2(4,2,17): I(13)=FNB2(5,2,18)
! I CAHCO3+, I MgCO3+, I NaCO3-, I NaSO4-, I KSO4-
! I=0.5*(SUMA CONC.*Z**2)
1140 REM FUERZA IONICA I TOTALE DE LA SOLUCION
1150 I=0
1160 LET I=I+I(K) FOR K=1 TO 13 ! SUMA DE LAS FUERZAS IONICAS POR PARTES
1170 REM CALCULO DE LOS COEFICIENTES DE ACTIVIDAD F
1180 FOR K=1 TO 18
1190 LET X=(-A)*[F(K,2)**2]*SQR(I)
1200 LET Y=1+[B*F(K,3)]*SQR(I)
1210 IF K=11 THEN 1280
1220 IF K=1 OR K=2 OR K=3 OR K=4 OR K=6 THEN 1300 ! [NAHCC3]
1230 IF K=13 THEN 1320 ! [NA+], [CA++], [MG++], [K+], [SU4--]
1240 IF K=15 THEN 1340 ! [MGCC3]
1250 IF K=12 OR K=16 THEN 1360 ! [CASO4]
1260 LET F(K,1)=10**[X/Y] ! [CACC3], [MGS04]
1270 GOTO 1370 ! [HCC3-], [CO3--], [CAHCO3+], [MgHCO3+], [NaCO3-], [NaSO4-], [KSO4-]
1280 LET F(11,1)=F(7,1) ! F [NAHCO3] = F [HCO3-]
1290 GOTO 1370
1300 LET F(K,1)=10**[X/Y+F(K,4)*1]
1310 GOTO 1370
1320 LET F(13,1)=10**[-0.63*1]
1330 GOTO 1370
1340 LET F(15,1)=10**[-0.45*1]
1350 GOTO 1370
1360 LET F(K,1)=10**[-0.54*1]

```

```

1370 NEXT K
1380 REM RELACIONES INTERMEDIARIAS DEL CUADRO B
1390 DEF FNB1(X1,X2,X3,X4,X5)=C(X1,3)*[1/A(X2,4)]*[(F(X3,1)+F(X4,1))/F(X5,1)]
1400 B(1)=FNB1(1,3,2,7,9): B(2)=FNB1(2,4,3,7,10): B(3)=FNB1(3,5,1,7,11): B(4)=FNB1(1,6,2,8,12)
! [CAHCU3+]/[HCU3-], [MGHCU3+]/[HCU3-], [NAHCU3+]/[HCU3-], [CACU3+]/[CU3--]
1410 B(5)=FNB1(2,7,3,8,13): B(6)=FNB1(3,8,1,8,14): B(7)=FNB1(1,9,2,8,15): B(8)=FNB1(2,10,3,6,16)
! [MGCU3+]/[CU3--], [NACU3-]/[CU3--], [CASU4+]/[SC4--], [MGSC4+]/[SU4--]
1420 B(9)=FNB1(3,11,1,6,17): B(10)=FNB1(4,12,4,6,18)
! [NASU4-]/[SU4--], [KSU4-]/[SU4--]
1430 REM BICARBONATOS Y CARBONATOS IGUALES
1440 LET Z=1+B(1)+E(2)+B(3)
1450 LET W=1+B(4)+E(5)+B(6)
1460 LET U=A(2,4)*A8 ! U=R2*([HCU3]1+2[CU3]1)
1470 LET V=F(8,1)/F(7,1) ! V=(F CU3--)/(F HCC3-)
1480 LET A(9,1)=U/[1+(Z/W)*[10**(-A(1,1))]*V]+2*A(2,4) ! [CU3]1 MULE/LIT.
1490 LET A(8,1)=A8-2*A(9,1) ! [HCC3]T MULE/LIT.
1500 REM ESPECIES BICARBONATADAS Y CARBONATADAS
1510 LET C(1,1)=A(8,1)/Z ! [HCL3-]=[HCU3]T/Z
1520 LET C(2,1)=A(9,1)/W ! [CC3--]=[CU3]1/W
1530 DEF FNB3(X1,X2)=C(X1,1)*X2
1540 C(3,1)=FNB3(1,B(1)): C(4,1)=FNB3(1,B(2)): C(5,1)=FNB3(1,B(3))
! [CAHCO3+]=[HCU3-]*B(1), [MGHCU3+]=[HCU3-]*B(2), [NAHCL3-]=[HCU3-]*B(3)
1550 C(6,1)=FNB3(2,B(4)): C(7,1)=FNB3(2,B(5)): C(8,1)=FNB3(2,B(6))
! [CACO3]=[CU3--]*B(4), [MGCU3]=[CU3--]*B(5), [NACU3-]=[CU3--]*B(6)
1560 REM ESPECIES SULFATADAS
1570 LET T=1+B(7)+B(8)+B(9)+B(10)
1580 LET C(1,2)=A(7,1)/T ! [SU4--]=[SU4]T/T
1590 DEF FNB4(X1)=C(1,2)*X1
1600 C(2,2)=FNB4(B(7)): C(3,2)=FNB4(B(8)): C(4,2)=FNB4(B(9)): C(5,2)=FNB4(B(10))
! [CASU4], [MGSC4], [NASU4-], [KSU4-]
1610 REM CATIONES LIBRES
1620 DEF FNB5(X1,X2,X3,X4)=X1-C(X2,1)-C(X3,1)-C(X4,2)
1630 C(1,3)=FNB5(A3,3,6,2): C(2,3)=FNB5(A4,4,7,3): C(3,3)=FNB5(A2,5,8,4)
! [CA+]=[CA]T-[CAHCO3+]-[CACO3]-[CASG4];
! [MG+]=[MG]T-[MGHCO3+]-[MGCU3-]-[MGSC4];
! [NA+]=[NA]T-[NAHCU3]-[NACU3-]-[NASG4-]
1640 LET C(4,3)=A5-C(5,2)
1650 IF J<>1 THEN 1690
1660 GOSUB 1870
1670 J=J+1
1680 GOTU 1090
1690 REM TEST DE APPROXIMACION SIGUIENTE: 5% SOBRE LAS CONCENTRACIONES
1700 N=ABS(A(2,1)-C(3,3)): C=ABS(A(3,1)-C(1,3)): M=ABS(A(4,1)-C(2,3)): K=ABS(A(5,1)-C(4,3))
! N=ABS([NA]T-[NA+]), C=ABS([CA]T-[CA+]), M=ABS([MG]T-[MG+]), K=ABS([K]T-[K+])
1710 N1=0.05*A(2,1): C1=0.05*A(3,1): M1=0.05*A(4,1): K1=0.05*A(5,1)
! N1=0.05*[NA]T, C1=0.05*[CA]T, M1=0.05*[MG]T, K1=0.05*[K]T
1720 IF N>N1 OR C>C1 OR M>M1 OR K>K1 THEN 1740
1730 GOTU 1940
1740 REM TEST SOBRE LOS COEFICIENTES DE ACTIVIDAD F: VARIACION 5 %
1750 F=0
1760 FOR K=1 TO 17
1770 IF [ABS(F(K,1))/F(K,5)]<0.05 THEN 1790
1780 F=F+1
1790 NEXT K
1800 IF F=0 THEN 1840
1810 GOSUB 1870
1820 J=J+1
1830 GOTU 1090
1840 GOSUB 1870
1850 J=J+1
1860 GOTU 1380
1870 REM INICIALIZACION
1880 LET A(2,1)=C(3,3) ! [NA]T=[NA+]
1890 LET A(3,1)=C(1,3) ! [CA]T=[CA+]
1900 LET A(4,1)=C(2,3) ! [MG]T=[MG+]
1910 LET A(5,1)=C(4,3) ! [K]T=[K+]
1920 LET F(K,5)=F(K,1) FOR K=1 TO 18

```

```

1930 RETURN
1940 REM CALCULO DE [H2CO3*]
1950 LET A(12,1)=[10**(-A1)*F(7,1)*C(1,1)]/A(1,4) ! [H2CO3*]=10E-FH*(F HCC3-)*(HCU3-)/K1
1960 REM IMPRESION DE LOS RESULTADOS ! DEFINICION DE LAS LINEAS DE IMPRESION
1970 T1$=" PROG : COMPO3.BAS"+SPACES(10)
1980 T1$=T1$+" COMPOSICION QUIMICA DE LAS AGUAS "+SPACES(10)
1990 T1$=T1$+"FECHA : \ \"+SPACES(2)
2000 T1$=T1$+"HORA : \ \"+SPACES(6)
2010 T1$=T1$+"P : ###"
2020 T2$=" PRGYECTO : \"+SPACES(25)+"\"+SPACES(6)
2030 T2$=T2$+"LAGO :\"+SPACES(19)+"\"+SPACES(6)
2040 T2$=T2$+"AUTOR : \"+SPACES(28)+"\"
2050 L1$=" TEMPERATURA = ##.## GRD.CEL"
2060 L2$=" \ \ = ##.##" \ = ###.###^" "+SPACES(39)
2070 L2$=L2$+" \ \ = ##.##"
2080 E1$=" \ \ = ###.###^"
2090 E2$=" \ \ = ###.###^"
2100 E3$=" \ \ = ##.##"
2110 E4$=" \ \ = ###.###^"
2120 L3$=" \ \"+SPACES(8)+"###.###^"
2130 L3$=L3$+SPACES(18)+"###.##"
2140 L3$=L3$+SPACES(11)+"###.##"
2150 L3$=L3$+SPACES(11)+"###.##"
2160 L3$=L3$+SPACES(11)+"###.##"
2170 L3$=L3$+SPACES(11)+"###.##"
2180 GOTO 2210
2190 & ERR, ERL : STOP.
2200 RESUME 2210
2210 !ROUTINA DE IMPRESION
2220 &#12%, CHR$(12%)
2230 V1$=DATES(0) !FECHA
2240 V2$=TIMES(0) !HORA
2250 V%=V%+1%
2260 &#12%, USING I1$, V1$, V2$, V%
2270 V3$="ORSTOM"
2280 V4$="P.O.C.A."
2290 V5$="X.LAZZARO"
2300 &#12%
2310 &#12%, USING I2$, V3$, V4$, V5$
2320 &#12%
2330 &#12%, TAB(30), "DATOS GENERALES"
2340 &#12%
2350 &#12%, " COMPOSICION QUIMICA BRUTA EN M/L"
2360 &#12%
2370 &#12%, USING L1$, A9-273
2380 &#12%, USING E1$, " [NA+] ", A2;
2390 &#12%, USING E1$, " [CA+] ", A3;
2400 &#12%, USING E1$, " [MG+] ", A4
2410 &#12%, USING E1$, " [K+] ", A5;
2420 &#12%, USING E1$, " [CL+] ", A6;
2430 &#12%, USING E1$, " [SO4]1 ", A7
2440 &#12%, USING E4$, " [HCO3]1 + 2*[CO3]1 ", A8
2450 &#12%, USING E3$, " PH ", A1
2460 &#12%
2470 &#12%, " COMPOSICION QUIMICA REAL EN M/L"
2480 &#12%
2490 &#12%, USING E1$, " [NA+] ", C(3,3);
2500 &#12%, USING E1$, " [NAHCO3] ", C(5,1);
2510 &#12%, USING E1$, " [NACU3-] ", C(8,1);
2520 &#12%, USING E1$, " [NASO4-] ", C(4,2)
2530 &#12%, USING E1$, " [CA++] ", C(1,3);
2540 &#12%, USING E1$, " [CAHCO3+1] ", C(3,1);
2550 &#12%, USING E1$, " [CACU3+] ", C(6,1);
2560 &#12%, USING E1$, " [CASU4+] ", C(2,2)
2570 &#12%, USING E1$, " [MG++] ", C(2,3);

```

```

2580 &#12%,USING L3$, "HRCU3J",C(4,1)7
2590 &#12%,USING E1$, "HRCU3J",C(7,1)7
2600 &#12%,USING E1$, "HRCU3J",C(3,2)7
2610 &#12%,USING E1$, "HRCU3J",C(4,3)7
2620 &#12%,USING E1$, "HRCU3J",C(1,1)7
2630 &#12%,USING E1$, "HRCU3J",C(1,1)7
2640 &#12%,USING E1$, "HRCU3J",C(2,1)7
2650 &#12%,USING E1$, "HRCU3J",C(5,2)7
2660 &#12%,USING E1$, "HRCU3J",C(1,2)7
2670 &#12%,USING E1$, "HRCU3J",C(5,3)7
2680 &#12%,H12%
2690 &#12%,TAB(15)::&#12%, "FORMAS LIBRES"+SPACES(17)+% DE LAS FORMAS COMPLEJAS"
2700 &#12%,TAB(15)::&#12%, "CATIONES"+SPACES(15)+% DE LAS FORMAS COMPLEJAS"
2710 &#12%,TAB(18)::&#12%, "ANIONES"+SPACES(18)+% DE LAS FORMAS COMPLEJAS"
2720 &#12%,TAB(18)::&#12%, "EN M/L"+SPACES(22)+% DE LAS FORMAS COMPLEJAS"
2730 &#12%,STRINGS(120,61)
2740 &#12%,USING L3$, "HA",A2,(100*(C(5,1))/A2,(100*(C(5,1))/A2,(100*(C(4,2))/A2,(100*(C(6,2))/A2,
&#12%,USING L3$, "CA",A3,(100*(C(1,3))/A3,(100*(C(3,1))/A3,(100*(C(4,2))/A3,(100*(C(7,2))/A3,
&#12%,USING L3$, "MG",A4,(100*(C(2,3))/A4,(100*(C(4,1))/A4,(100*(C(5,2))/A4,(100*(C(6,2))/A4,
&#12%,USING L3$, "K",A5,(100*(C(4,3))/A5,(100*(C(8,3))/A5,(100*(C(5,2))/A5,(100*(C(7,3))/A5,
&#12%:&#12%
&#12%,TAB(15)::&#12%, "FORMAS LIBRES"+SPACES(17)+% DE LAS FORMAS COMPLEJAS"
2800 &#12%,TAB(2)::&#12%, "ANTONES"+SPACES(2)+% DE LAS FORMAS COMPLEJAS"
2810 &#12%,TAB(18)::&#12%, "EN M/L"+SPACES(22)+% DE LAS FORMAS COMPLEJAS"
AN-K":&#12%
2820 &#12%,STRINGS(120,61)
2830 &#12%
2840 &#12%,USING L3$, "HCO3J",A(B,1),(100*(C(1,1))/A(B,1),(100*(C(3,1))/A(B,1),(100*(C(5,2))/A(B,1))/
(100*(C(8,3))/A(B,1))
J
2850 &#12%,USING L3$, "CUSJ",A(9,1),(100*(C(2,1))/A(9,1),(100*(C(6,1))/A(9,1),(100*(C(7,1))/A(9,1),(100*(C(6,1))/A(9,1))/A(
9,1))
2860 &#12%,USING L3$, "SO4J",A7,(100*(C(2,2))/A7,(100*(C(2,2))/A7,(100*(C(3,2))/A7,(100*(C(4,2))/A7,
LET C(8,3)=A6
2870 &#12%,USING L3$, "CL",A6,(100*(C(3,3))/A6,(100*(C(7,3))/A6,(100*(C(6,2))/A6,(100*(C(7,3))/A6,
29500 : ** FILICIL.BAS ** CONTROL DE NUMBRES DE FILAS *****
29510 W%,W%=: IF WOS=" THEN W%=-1%:RETURN
29530 W% = INSIP(L%,WOS,"): ; W% = INSIP(L%,WOS,"):
29535 IF W% = 0 THEN 29540 ELSE RETURN
29540 IF W% = 0% THEN &" FALIA PUNTO EN NUMBRE" : W% = 1% : RETURN
29555 IF W% > 7% THEN &" NUMBRE DEMASIADO LARGO" : W% = -1%:
RETURN
29556 W% = LEN(WOS,W%-1%) + SPACES(7% - W%)
29558 IF LEN(WOS) > 6% THEN W% = -1%: &"RAS DE b CARACTERES";
"ANTES DE LA COMA":RETURN
29560 IF LEN(RIGHT(WOS,W%+1%)) > 3% THEN &"ERROK EN EXTENSION":
W% = -1%: RETURN
29565 IF LEN(RIGHT(WOS,W%+1%)) = 0% THEN &"FALIA EXTENSION":
W% = -1%: RETURN
29570 WOS = W% + "." + SPACES(3% - (LEN(WOS) - W%)) +
RIGHT(WOS,W% + 1%)
29580 W% = 0%
:*****
32765 6, "O.K."
32769 CLOSE I_FUR.I = 1, I_U_12
32767 END

```

D. EXEMPLE D'IMPRESSION DES RÉSULTATS

PROG : COMPO3.BAS COMPOSITION QUIMICA DE LAS AGUAS FECHA : 10-JUL-77 HORA : 20:59 P : 1
 PROYECTO : ORSIOM LAGO : ~~PROBO~~ AUTOR : X.LAZZARO

DATOS GENERALES

COMPOSICION QUIMICA BRUTA EN M/L

TEMPERATURA = 9.00 GRD.CEL
 [NA]T = 188.200E-03 [CA]T = 107.900E-04 [MG]T = 165.200E-04
 [K]T = 568.000E-05 [CL]T = 175.200E-03 [SU4]T = 305.500E-04
 [HCO3]T + 2*[CO3]T = 205.000E-05
 PH = 8.82

COMPOSICION QUIMICA REAL EN M/L

[NA+] = 183.033E-03 [NAHCO3] = 881.005E-07 [NACO3-] = 298.000E-07 [NASO4-] = 504.908E-05
 [CA++] = 775.096E-05 [CAHCO3+] = 230.334E-07 [CACO3] = 741.378E-07 [CASO4] = 294.187E-05
 [MG++] = 130.016E-04 [MGHCO3+] = 184.048E-07 [MGC03] = 992.805E-07 [MGSO4] = 340.075E-05
 [K+] = 553.730E-05 [HCO3-] = 137.312E-05 [CO3--] = 704.521E-07 [KSO4-] = 142.703E-06
 [SO4--] = 190.156E-04 [CL-] = 175.200E-03 [H2CO3*] = 465.208E-08

CATIONES	FORMAS LIBRES Y COMPLEJADAS EN M/L	% DE LAS FORMAS LIBRES	% DE LAS FORMAS COMPLEJADAS			
			CAT-HCO3	CAT- CO3	CAT- SO4	CAT-CL
NA	188.200E-03	97.25	0.05	0.02	2.68	0.00
CA	107.900E-04	71.83	0.21	0.69	27.26	0.00
MG	165.200E-04	78.70	0.11	0.60	20.59	0.00
K	568.000E-05	97.49	0.00	0.00	2.51	0.00

ANIONES	FORMAS LIBRES Y COMPLEJADAS EN M/L	% DE LAS FORMAS LIBRES	% DE LAS FORMAS COMPLEJADAS			
			AN-HCO3	AN- CO3	AN- SO4	AN-CL
HCO3	150.266E-05	91.38	1.53	1.22	5.86	0.00
CO3	273.670E-06	25.74	27.09	36.28	10.89	0.00
SU4	305.500E-04	62.24	9.63	11.13	16.53	0.47
CL	175.200E-03	100.00	0.00	0.00	0.00	0.00

Erratum : Colonne Aniones, % de las formas complejadas, lire: AN-Ca, An-Mg, AN-Na, An-K au lieu de AN-HCO3, AN-CO3, AN-SO4, AN-CL.