

Ministère de l'Economie,
des Finances et de l'Industrie



Secrétariat
d'Etat à l'Industrie

Les eaux minérales et le gaz carbonique

Note technique n° 10

Octobre 1997

**DIVISION NATIONALE DES EAUX
MINÉRALES ET THERMALES**

**BUREAU DE RECHERCHES
GÉOLOGIQUES ET MINIÈRES**

R É S U M É

Derrière la notion d'eau minérale gazeuse se cache une réalité complexe faite d'une somme de problèmes particuliers liés à l'instabilité des équilibres calcocarboniques et à leur sensibilité aux variations de température et de pression et donc, aux conditions d'exploitation qu'on leur impose.

A partir d'une documentation très générale, et souvent tournée vers les problèmes de distribution d'eau potable, cette note tente de faire le point sur un certain nombre d'interrogations parmi les plus courantes, liées aux eaux minérales.

La liste des questions traitées ne prétend pas être exhaustive et pourrait le cas échéant être complétée.

SOMMAIRE

1. INTRODUCTION	1
2. DÉFINITION DES EAUX MINÉRALES GAZEUSES	1
3. RÉPARTITION DES ÉMANATIONS IMPORTANTES DE CO₂ EN FRANCE (fig. 1).....	2
4. AUTRES ORIGINES DU GAZ CARBONIQUE DANS LES EAUX SOUTERRAINES.....	2
5. LE SYSTÈME CARBONATE : RAPPELS THÉORIQUES	3
5.1 Équilibres entre espèces dissoutes	4
5.2 Équilibre entre gaz et solution.....	4
5.3 Équilibre entre minéraux et solution.....	5
5.4 Distribution du CO ₂ dans l'eau.....	5
5.5 Valeurs de la pression partielle de CO ₂ dans la nature.....	6
5.5.1 Dans l'atmosphère.....	6
5.5.2 Dans le sol.....	7
5.5.3 Dans le sous-sol.....	7
5.6 Alcalinité	7
6. DÉGAZAGE, OXYDATION ET REGAZAGE D'UNE EAU MINÉRALE.....	8
6.1 Exemple de la déferrisation.....	8
6.2 Dégazage/regazage.....	8
7. RAPPORT GAZ/EAU ET POINT DE BULLE.....	9
8. MÉTROLOGIE DANS LES FORAGES D'EAUX GAZEUSES	10
9. LES MESURES DE CO₂ LIBRE À L'ÉMERGENCE	11
10. MESURE DU VOLUME DES GAZ DISSOUS.....	11
11. CONCLUSION	12
BIBLIOGRAPHIE.....	13

LISTE DES FIGURES

Fig. 1 : Répartition des émanations importantes de CO₂ en France

Fig. 2 : Échanges dans le système carbonate

Fig. 3 : Neutralisation de l'eau alcaline avec H₂SO₄

Fig. 4 : Solubilité du CO₂ et de O₂ dans l'eau

Fig. 5 : Exemple de courbe Pression/Volume

Fig. 6 : Évolution du volume gazeux en fonction de la profondeur

Fig. 7 : Évolution du pH en fonction de la profondeur

Fig. 8 : Évolution de l'équilibre chimique vis à vis des carbonates

I. INTRODUCTION

L'eau couvre environ 70 % de la surface terrestre et possède donc une surface de contact extrêmement étendue avec les autres phases en présence :

- phase gazeuse (atmosphère)
- phase solide (roches)

La chimie des eaux naturelles est régie par les échanges de matière à ces deux interfaces, l'eau étant un excellent solvant.

Ces échanges sont les échanges gazeux à l'interface entre hydrosphère et atmosphère et les dissolutions, précipitations, adsorptions et désorptions à l'interface entre hydrosphère et lithosphère. Le sens et la rapidité des échanges sont conditionnés par des paramètres chimiques "internes", essentiellement la composition chimique de chacun des milieux en contact, mais aussi par deux paramètres physiques "externes" qui sont la température et la pression.

Dans le cas qui nous occupe, les eaux minérales gazeuses, la minéralisation de l'eau sera presque exclusivement gouvernée par l'ensemble des réactions d'équilibre acido-basique impliquant les espèces dérivées de la dissolution dans l'eau du CO₂ gazeux et les espèces dissoutes provenant de la réaction entre cette eau et les roches.

Cet ensemble de réactions est en général appelé le système carbonate.

2. DÉFINITION DES EAUX MINÉRALES GAZEUSES

"Les eaux minérales naturelles effervescentes dégagent, à l'origine ou après embouteillage, spontanément et de façon nettement perceptible, du gaz carbonique dans les conditions normales de température et de pression".

(DIRECTIVE CEE N° 80/777 DU 15 JUILLET 1980 - ANNEXE 1)

Cette même directive limite l'usage de la mention "acidulée" aux eaux contenant plus de 250 mg/l de CO₂ libre.

Dans la norme ALINORM 97/20 adoptée par le Codex Alimentarius lors de sa 22^{ème} session à Genève du 23 au 28 juin 1997, on trouve la définition suivante :

Une "eau minérale naturelle naturellement gazeuse" est une eau minérale naturelle dont la teneur en gaz carbonique est, après traitement éventuel conformément à la section 3.1.1, réincorporation éventuelle du gaz et conditionnement, compte-tenu des tolérances techniques usuelles, la même qu'à l'émergence. Il s'agit du gaz carbonique spontanément et visiblement dégagé dans des conditions normales de température et de pression.

A contrario :

Une "eau minérale naturelle non gazeuse" est une eau minérale naturelle qui, à l'état naturel et après traitement éventuel conformément à la section 3.1.1 et conditionnement, compte-tenu des tolérances techniques usuelles, ne contient pas de gaz carbonique libre en proportion supérieure à la quantité nécessaire pour maintenir dissous les sels hydrogéo-carbonatés présents dans l'eau.

Ces quatre énoncés illustrent l'embarras du législateur qui est le reflet des problèmes particuliers posés par les eaux gazeuses.

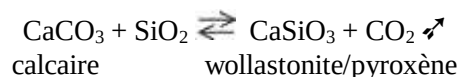
3. RÉPARTITION DES ÉMANATIONS IMPORTANTES DE CO₂ EN FRANCE (Fig.1)

A la suite de l'orogénèse alpine et de l'ouverture de la Méditerranée, les failles méridiennes des fossés d'effondrement du Massif Central et les grandes lignes de fractures de direction cévenole (NE-SW), ont joué en distension à partir du tertiaire. Elles affectent le socle cristallin, et ont favorisé la mise en place du volcanisme du Centre et du Sud Est de la France au Massif Central français. Elles permettent encore la remontée actuelle de CO₂ d'origine magmatique, formant la province des eaux bicarbonatées sodiques du Massif Central.

Toutefois cette province carbogazeuse du Massif Central fait partie d'une plus grande province carbogazeuse, d'extension périalpine, qui prend la France en écharpe du Roussillon jusqu'à l'Alsace. Elle intéresse des zones cristallines, l'extrémité orientale de la chaîne axiale pyrénéenne et les Vosges, avec des eaux au profil bicarbonaté sodique, comme des zones à recouvrement sédimentaire, le Languedoc, la vallée du Rhône et les chaînes subalpines avec des eaux à profil bicarbonaté calcique.

4. AUTRES ORIGINES DU GAZ CARBONIQUE DANS LES EAUX SOUTERRAINES

Hormis l'origine magmatique qui vient d'être évoquée, on mentionne également l'existence de CO₂ d'origine profonde, produit par métamorphisme des formations carbonatées, notamment à la périphérie des provinces volcaniques ; le dégagement de CO₂ serait produit par des réactions de type,



Ces dégagements de gaz peuvent soit remonter directement jusqu'en surface sans relais ni stockage intermédiaire, soit être piégés dans des horizons intermédiaires (couches de charbon) ou des aquifères captifs de nature calcaire.

Enfin, le CO₂ peut être d'origine biogénique : dans les horizons superficiels, l'activité biologique de la faune et de la flore peut contribuer localement à la création de pressions partielles de CO₂ dans les sols excédant nettement la pression de CO₂ atmosphérique (voir plus loin).

STATIONS THERMALES FRANÇAISES



Figure 1 - Répartition des émanations importantes de CO₂ en France

Ces différentes origines peuvent être caractérisées par l'analyse de la teneur en ^{13}C du carbone.

5. LE SYSTÈME CARBONATE : RAPPELS THÉORIQUES

C'est l'ensemble formé par trois types de composés chimiques, qui sont :

- dans l'atmosphère : le gaz carbonique (CO_2) ;
- dans l'eau : les composés de l'acide carbonique :



- dans les roches : les minéraux carbonatés (surtout calcite, CaCO_3 , et dolomite, $\text{Ca Mg}(\text{CO}_3)_2$).

NB : Dans les textes officiels, on utilise généralement le terme hydrogénocarbonates au lieu de bicarbonates

Ces divers composés sont en relation, comme l'indique la figure 2. Au contact entre eau et atmosphère, il peut y avoir dissolution ou dégazage de gaz carbonique. Au contact entre eau et roches, il peut se produire une dissolution ou une précipitation de calcite - par exemple -. C'est en ce sens que l'on peut définir l'ensemble de ces composés comme un système, puisque toute modification de l'un des termes entraîne des variations de chacun des autres.

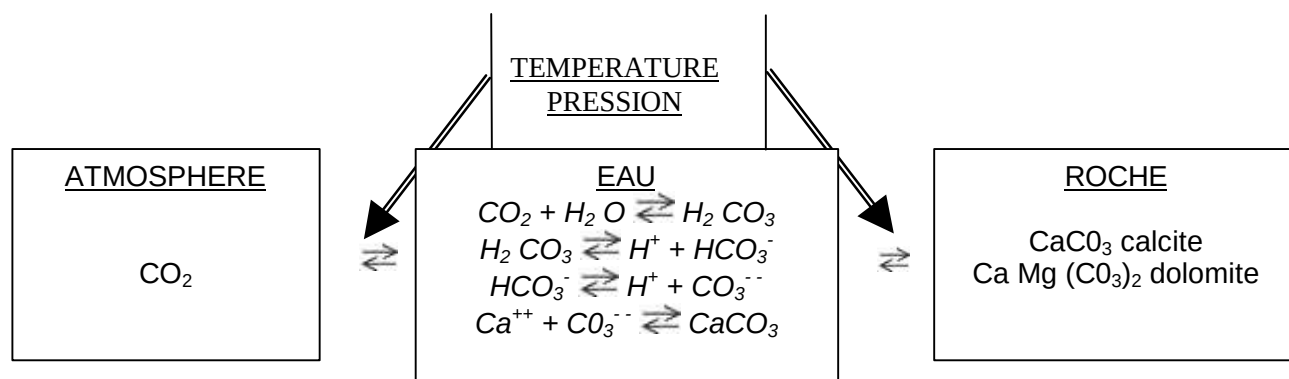
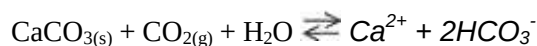


Fig. 2 : Échanges dans le "système carbonate"

Cet ensemble de réactions, étroitement dépendant des conditions de température et de pression, peut être résumé par la réaction de dissolution de la calcite au contact d'une eau chargée en gaz carbonique.



Chacune des réactions de la figure 2 sont des réactions réversibles pour lesquelles on peut définir des états d'équilibre (constantes d'équilibre des réactions).

5.1 ÉQUILIBRES ENTRE ESPÈCES DISSOUTES

En prenant l'exemple de la réaction entre bicarbonate et carbonate dissous :



on peut définir l'équilibre par la relation :

$$K_2 = \frac{(\text{H}^+)(\text{CO}_3^{--})}{(\text{HCO}_3^-)}$$

dans laquelle K_2 est la constante d'acidité de l'ion bicarbonate, et où les parenthèses symbolisent l'activité des différents ions impliqués dans la réaction. La constante K_2 ne dépend que de la température et, très faiblement pour cette réaction, de la pression.

N.B. : L'activité d'un ion est le produit de sa concentration par un coefficient correcteur dépendant de la minéralisation totale de l'eau. Pour des eaux peu minéralisées, ce coefficient est proche de 1 et on peut assimiler activité et concentration.

De même, on peut définir K_1 , constante de l'acide carbonique, qui correspond à la réaction :



et s'écrit :

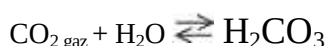
$$K_1 = \frac{(\text{H}^+)(\text{HCO}_3^-)}{(\text{H}_2\text{CO}_3)}$$

K_1 et K_2 sont les deux paramètres caractéristiques des relations entre pH et espèces carbonatées dissoutes.

Les réactions homogènes telles que les deux exemples cités sont des réactions très rapides. L'équilibre s'établit très généralement en quelques fractions de secondes. On peut considérer notamment dans les eaux souterraines, que toutes les réactions en phase liquide sont en permanence à l'équilibre.

5.2 ÉQUILIBRE ENTRE GAZ ET SOLUTION

On peut définir un état d'équilibre de la réaction :



par la constante de Henry pour le gaz carbonique. Celle-ci s'écrit :

$$K_{\text{HCO}_2} = \frac{(\text{H}_2\text{CO}_3)}{p\text{CO}_2}$$

où $p\text{CO}_2$ représente la pression partielle du CO_2 dans le milieu gazeux avec lequel l'eau est en contact et (H_2CO_3) l'activité de l'acide carbonique en solution. La constante de Henry K_H dépend, là encore, de la température mais aussi de la pression totale. Si une eau est en équilibre avec un gaz (atmosphère libre, gaz du sol, etc...) de pression partielle de CO_2 donnée, l'activité de l'acide carbonique dans la solution est donc fixée.

Les vitesses de dissolution ou de dégazage sont très variables selon le gaz considéré. Le gaz carbonique se dissout dans l'eau pour atteindre un équilibre en quelques heures. D'autres facteurs comme la température, la pression, le pH et la minéralisation de l'eau, influent sur cette cinétique. Les réactions d'échange entre phase gazeuse et phase liquide sont généralement plus lentes que les réactions homogènes en phase liquide.

5.3 ÉQUILIBRE ENTRE MINÉRAUX ET SOLUTION

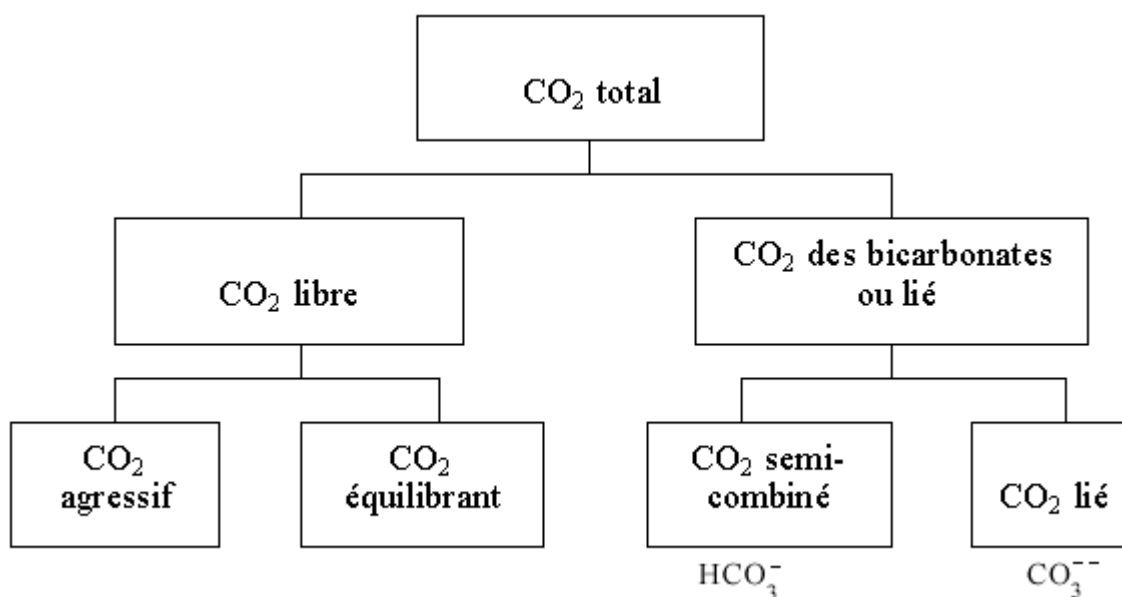
L'équilibre entre la calcite et une eau se définit par le produit de solubilité de la calcite. Celui-ci s'écrit :

$$K_{S_{CaCO_3}} = (Ca^{++}) (CO_3^{--})$$

c'est-à-dire qu'à l'équilibre avec la calcite, le produit des activités des ions en solution susceptibles de former le minéral est une constante. Ici encore, la constante (le produit de solubilité) dépend uniquement de la température et de la pression.

De même que pour les réactions hétérogènes entre gaz et solution, la précipitation et la dissolution d'un minéral sont des réactions plus lentes que les réactions homogènes en solution.

5.4 DISTRIBUTION DU CO₂ DANS L'EAU



Elle est classiquement schématisée ainsi :

Dans ce schéma :

- **CO₂ total** représente la somme des espèces carbonatées :

CO₂ dissous moléculaire (pour mémoire)
 et H₂CO₃
 HCO₃⁻
 CO₃⁻⁻

- **CO₂ libre** est la somme de :

CO₂ dissous moléculaire à l'état de microbulles et H₂CO₃, **c'est-à-dire en fait le CO₂ dissous.**

- **CO₂ des bicarbonates (ou lié)** est la somme de :



- **Les notions de CO₂ équilibrant et agressif** sont des concepts dérivés de l'industrie de distribution de l'eau :
- le CO₂ libre équilibrant est la fraction de CO₂ dissous (non combiné en HCO₃⁻ ou CO₃⁻⁻) juste nécessaire pour qu'il n'y ait ni dissolution ni précipitation de carbonate de calcium (équilibre).
- le CO₂ libre agressif est la fraction de CO₂ dissous présente dans l'eau en excès par rapport au CO₂ équilibrant et qui confère à l'eau son caractère agressif (risques de corrosion).

Ainsi, si l'on s'en tient aux définitions citées dans le § II, une eau minérale gazeuse est une eau contenant du CO₂ libre agressif.

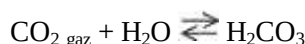
5.5 VALEURS DE LA PRESSION PARTIELLE DE CO₂ DANS LA NATURE

5.5.1 Dans l'atmosphère

Elle était à la fin des années 1970 de 2×10^{-4} atm.

Vingt ans plus tard, du fait de l'évolution des activités humaines (effet de serre) elle est en moyenne de $3,4 \times 10^{-4}$ atm.

L'équilibre :



est réglé par la constante de Henry dont la valeur est :

$$K_H = \frac{(\text{H}_2\text{CO}_3)}{p\text{CO}_2} = 10^{-1,46}$$

à 25° et 1 atm.

- Cette constante varie avec la température suivant l'expression empirique :

$$\log K_H = 1,46 + 0,0127 (t-25)$$

avec t en ° Celsius

- Notons que l'activité (H₂CO₃) représente en fait :

- la molécule H₂CO₃ vraie (acide carbonique)
- et le CO₂ dissous moléculaire présent à l'état de microbulles.

Par conséquent, dans une eau de surface à 25°C on aura :

$$\begin{aligned}(\text{H}_2\text{CO}_3) &= K_{\text{H.p}} \text{CO}_2 \\ &= 10^{-1,46} \times 3,4 \cdot 10^{-4} = 1,2 \cdot 10^{-5} \text{ mole/kg} \text{ soit } 0,53 \text{ mg de CO}_2 \text{ libre par litre d'eau.}\end{aligned}$$

5.5.2 Dans le sol

La phase gazeuse est très enrichie en CO₂ par les phénomènes de respiration de la faune et de la flore ; la pression partielle de CO₂ est relativement stable autour d'une valeur voisine de 0,1 atm. Le même calcul que précédemment donne une concentration en CO₂ libre de 150 mg par litre d'eau.

Cette valeur est à comparer au seuil de 250 mg/l de CO₂ libre retenu dans les définitions du § 2 ; une eau minérale gazeuse est donc nécessairement associée à un apport de CO₂ autre que biogénique.

5.5.3 Dans le sous-sol

Dans les régions définies au § III, des pressions de CO₂ de plusieurs dizaines d'atmosphères ont été rencontrées en profondeur.

5.6 ALCALINITE

Une solution aqueuse est électriquement neutre : la somme des charges des ions positifs doit contrebalancer la somme des charges des ions négatifs. Une solution naturelle contient principalement les ions Na⁺, K⁺, Mg²⁺, Ca²⁺, Cl⁻, SO₄²⁻ et HCO₃⁻. Les concentrations de ces ions ne sont pas indépendantes et doivent vérifier l'équation d'électroneutralité :

$$(\text{H}^+) + (\text{Na}^+) + (\text{K}^+) + 2(\text{Mg}^{2+}) + 2(\text{Ca}^{2+}) = (\text{Cl}^-) + 2(\text{SO}_4^{2-}) + (\text{HCO}_3^-) + (\text{OH}^-)$$

On peut la réordonner en :

$$(\text{Na}^+) + (\text{K}^+) + 2(\text{Ca}^{2+}) + 2(\text{Mg}^{2+}) - (\text{Cl}^-) - 2(\text{SO}_4^{2-}) = (\text{HCO}_3^-) + 2(\text{CO}_3^{--}) + (\text{OH}^-) - (\text{H}^+)$$

Dans le 1^{er} terme de l'équation (appelé réserve alcaline), on regroupe tous les composés "inactifs" de l'eau (sans propriétés acido-basiques, non concernés par des variations de pH, de température ou de pression).

Le second terme regroupe, quant à lui, les bases et acides actifs : il constitue l'alcalinité totale (T.A.C.).

Le dosage de l'alcalinité de l'eau, somme des concentrations des espèces du second membre de l'équation, se fait par colorimétrie ou potentiométrie en présence d'un acide fort (HCl ou H₂SO₄) (fig. 3).

On détermine ainsi :

- le T.A. (titre alcalimétrique, virage à la phénolphthaléine) oxhydrides et demi-somme des carbonates.
- le TAC (titre alcalimétrique complet, virage au méthylorange) somme des oxhydrides carbonates et bicarbonates.

N.B. : La concentration en OH⁻ est négligeable face à la concentration en espèces carbonatées et dans la plupart des eaux naturelles (6 < pH < 8) le T.A.C. correspond en première approximation à la teneur en bicarbonates.

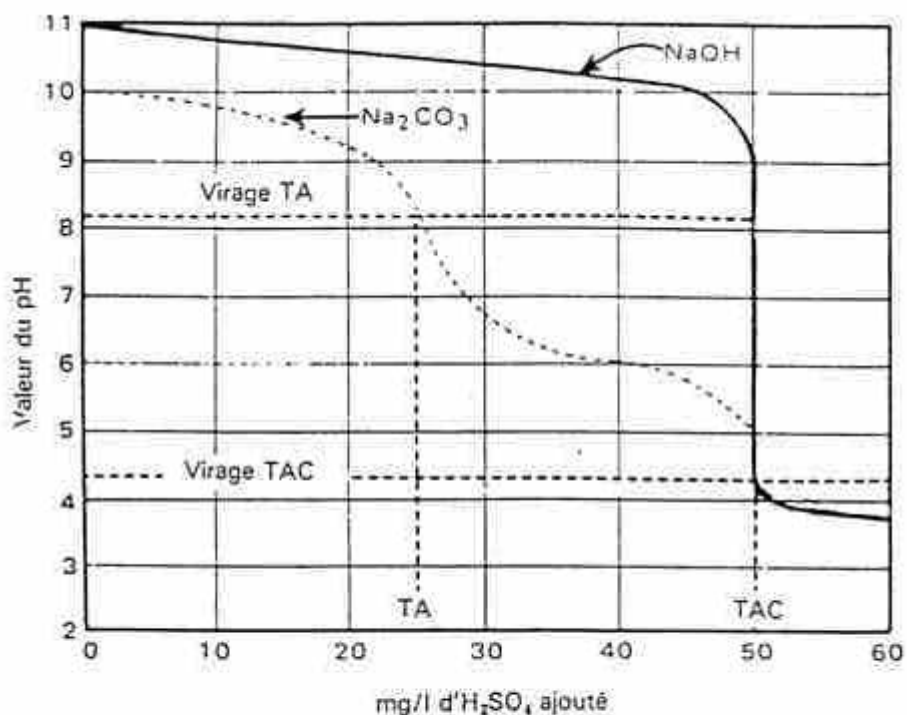


Figure 3 - Neutralisation de l'eau alcaline avec H₂SO₄ (en supposant une alcalinité totale de 50 mg/l)

unité d'alcalinité

T.A. et T.A.C. sont généralement exprimés en ° Français :

1°F = 12,2 mg/l d'HCO₃⁻

N.B. : Dans certaines conditions, ou pour certaines eaux particulières, d'autres espèces actives, en plus du système carbonate, peuvent intervenir dans la détermination de l'alcalinité totale ; ce sont :

- les sulfures
- les borates (eau de mer)
- les silicates (eaux sulfurées basiques)
- l'ammonium et les phosphates (eaux dépourvues d'oxygène)

6. DÉGAZAGE, OXYDATION ET REGAZAGE D'UNE EAU MINÉRALE

6.1 EXEMPLE DE LA DEFERRISATION

Dans son application la plus simple, la déferrisation par oxydation à l'air libre consiste à chasser le CO₂ libre de l'eau par brassage mécanique.

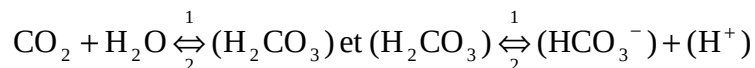
Ce faisant, l'équilibre carbonique est modifié ; l'eau, en équilibre avec une pression partielle de CO₂ importante dans le sous-sol, va s'équilibrer avec la pression partielle de CO₂ atmosphérique et la pression partielle d'oxygène de l'air. Cet oxygène dissous permettra l'oxydation plus ou moins rapide du fer.

6.2 Dégazage/regazage

Après décantation et élimination de l'hydroxyde ainsi formé, l'industriel procède à la regazéification à la pression partielle de CO₂ choisie, souvent égale ou supérieure à la pression partielle de CO₂ à l'émergence, en tenant compte des contraintes réglementaires en termes d'étiquetage.

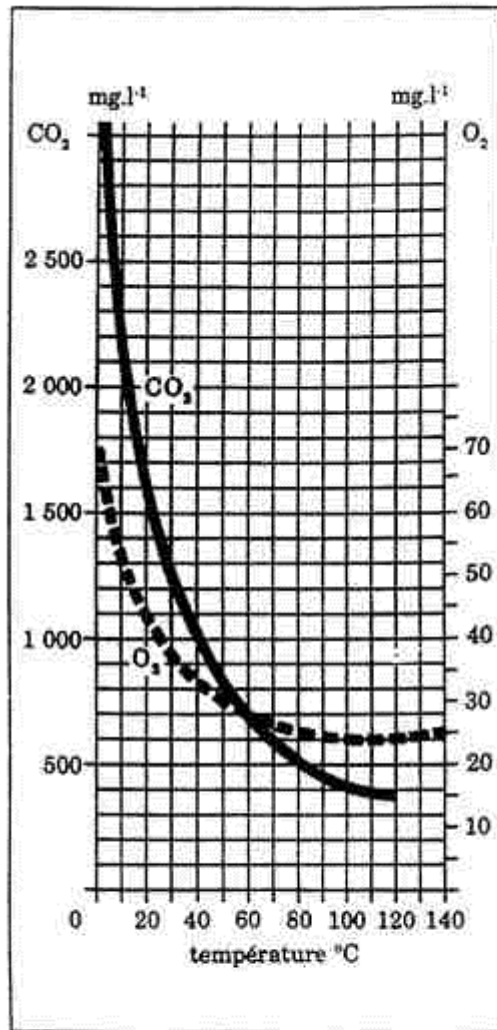
Cette opération se réalise à des pressions de l'ordre de 1 bar sous atmosphère de CO₂ mais souvent à basse température (4 à 5°C) en profitant de la solubilité accrue du CO₂ (fig. 4).

Au cours de ces opérations les équilibres réversibles :



se déplacent dans le sens 2 au moment du dégazage puis dans le sens 1 lors du regazage.

Ainsi également, à chaque fois que l'on ouvrira une bouteille d'eau gazeuse pour en déguster le contenu, ces équilibres se déplaceront dans le sens 2.



Solubilité de CO₂ et O₂ dans l'eau en mg.l⁻¹ de gaz par litre d'eau à la pression atmosphérique et sous atmosphère de gaz pur

Figure 4 - Solubilité de CO₂ et O₂ dans l'eau

7. RAPPORT GAZ/EAU ET POINT DE BULLE

La constante de Henry est également dépendante de la pression totale ; une eau souterraine contenant du CO₂ dissous va donc évoluer lors de la dépressurisation induite par exemple par le captage par forage : elle va dégazer.

Les premières mesures de rapport gaz/liquide (GLR) et de point de bulle, ont été mises au point par les compagnies pétrolières, au moyen de chambres (Pression/Volume/Température), permettant de mesurer l'accroissement de volume d'un échantillon de fluide, en fonction de la baisse de pression, à température constante.

Les courbes obtenues sont du type (fig. 5)

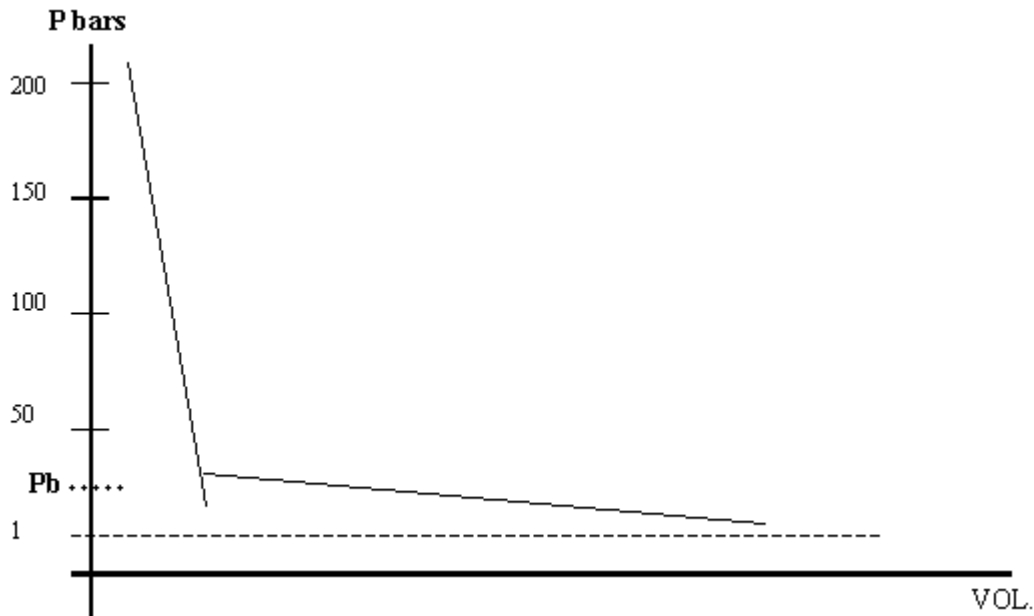


Fig. 5 : Exemple de Courbe P/V

Pb est la pression de point de bulle et le GLR est le rapport $\frac{\text{volume de gaz}}{\text{volume de liquide}}$ à la pression atmosphérique.

Dans notre cas, la pression de point de bulle est donc la valeur de pression à partir de laquelle les premières bulles de gaz vont s'individualiser dans l'eau, à partir de H_2CO_3 .

Des modèles de calcul permettent maintenant de quantifier l'ensemble des phénomènes induits par le dégazage en forage, en ayant au préalable défini les paramètres suivants :

- la composition chimique de l'eau et du gaz à l'émergence
- le débit d'eau et de gaz à l'émergence
- la température de fond de puits et la température à l'émergence.

Exemple de la figure 6

Une telle modélisation réalisée sur une eau minérale gazeuse issue d'un forage de 90 m de profondeur indique une pression de point de bulle de 5,5 bars.

COUPE TECHNIQUE

EVOLUTION DU VOLUME GAZEUX

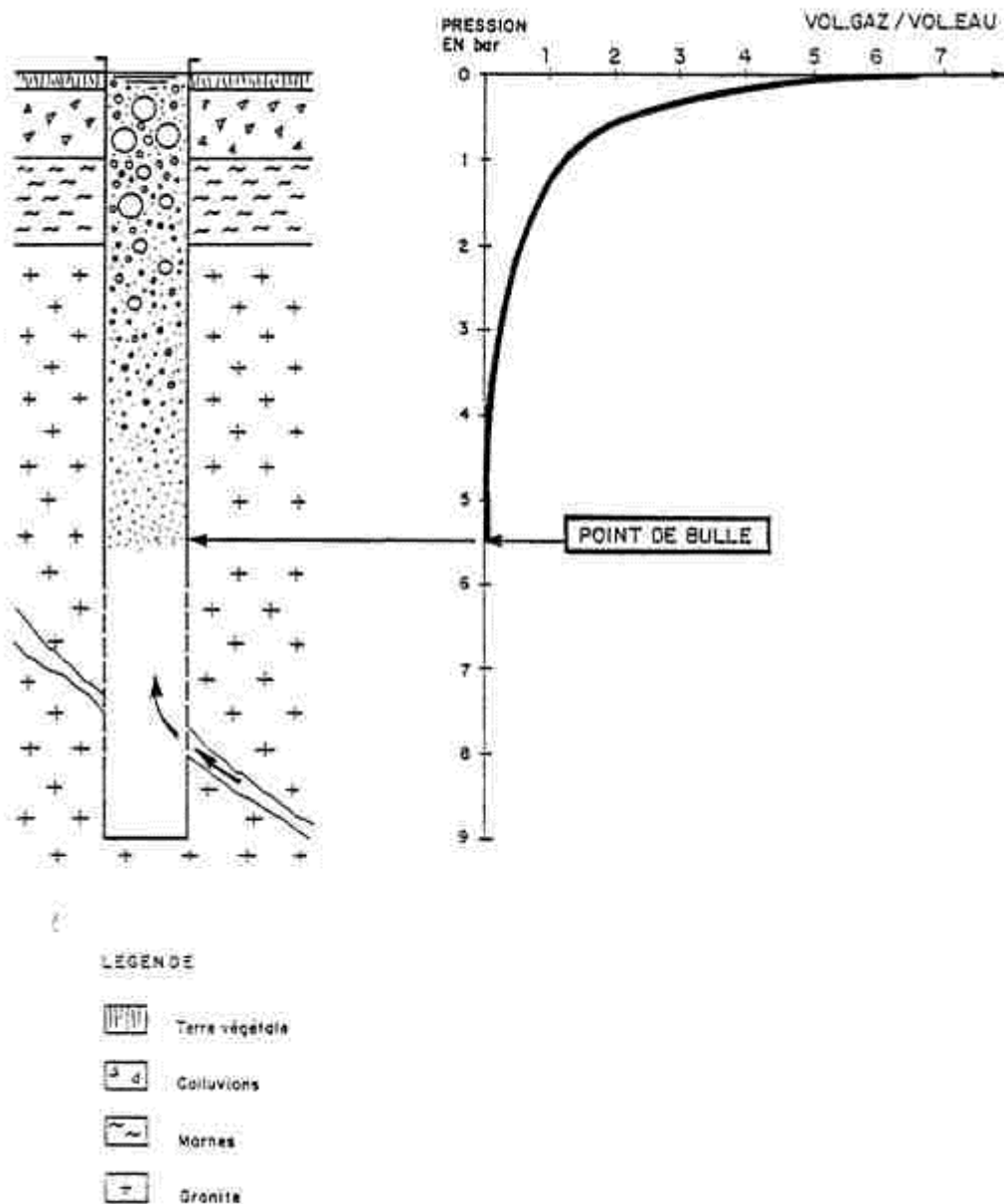


Figure 6 - Evolution du volume gazeux en fonction de la profondeur

En deçà de cette pression, de "début de bulle", le volume gazeux va croître jusqu'à atteindre la valeur le caractérisant à la pression atmosphérique.

Le dégagement de gaz correspondant va bouleverser les équilibres initiaux (de fond) du système carbonate en provoquant des variations significatives du pH de l'eau (fig. 7), entraînant une variation des concentrations de HCO_3^- et CO_3^{--} .

Ces variations vont également entraîner une évolution du comportement de l'eau vis à vis de la calcite.

Pour celle-ci :



L'équilibre s'écrit :

$$(\text{Ca}^{++}) (\text{CO}_3^{--}) = K_s \text{ produit de solubilité de la calcite}$$

En solution, trois situations théoriques peuvent se présenter :

1) $(\text{Ca}^{++})(\text{CO}_3^{--}) = Q_s = K_s$

avec Q_s = produit des activités des ions Ca^{++} et CO_3^{--} en solution.

La solution est en équilibre avec la calcite.

2) $Q_s < K_s$

La solution est sous saturée et, en l'absence de CaCO_3 solide, elle est stable. En présence de calcite elle va avoir tendance à en dissoudre jusqu'à ce que $Q_s = K_s$.

3) $Q_s > K_s$

La solution est sursaturée et il doit théoriquement y avoir précipitation mais dans la pratique la vitesse de réaction est faible et en l'absence d'autres facteurs, tels que la présence de particules en suspension ou la rugosité des parois, la solution peut parfois demeurer sursaturée.

Dans l'exemple considéré, le dégazage va entraîner une modification de la distribution des espèces carbonatées et l'état de saturation va suivre une évolution matérialisée par l'évolution de son index de saturation $\log Q_s/K_s$ (fig. 8) : en dessous d'une pression de 3,5 bars, l'eau minérale représentera théoriquement un risque d'entartrage du forage.

Ainsi si ce forage doit être exploité au moyen d'une pompe immergée (et cela vaudrait mieux pour sa préservation) deux conclusions pratiques doivent être tirées :

- la pompe immergée devra être positionnée à une profondeur telle que la pression correspondante soit supérieure à 5,5 bars, de façon à n'aspirer qu'un fluide monophasique. Cette profondeur devra être calculée en fonction du rabattement prévu et des corrections à apporter au gradient de pression, compte tenu de l'effet d'"allègement" lié à la présence de gaz.
- il faudra en principe maintenir une pression de refoulement de 3,5 bars afin d'éviter les problèmes de colmatage et ce jusqu'au point choisi du réseau de surface où la précipitation de CaCO_3 pourra être déclenchée (mise à la pression atmosphérique) et ses inconvénients maîtrisés.

8. MÉTROLOGIE DANS LES FORAGES D'EAUX GAZEUSES

Les développements de l'exemple précédent illustrent également les difficultés qu'il y a à réaliser des mesures correctes dans les forages d'eau gazeuse :

COUPE TECHNIQUE

EVOLUTION DU pH

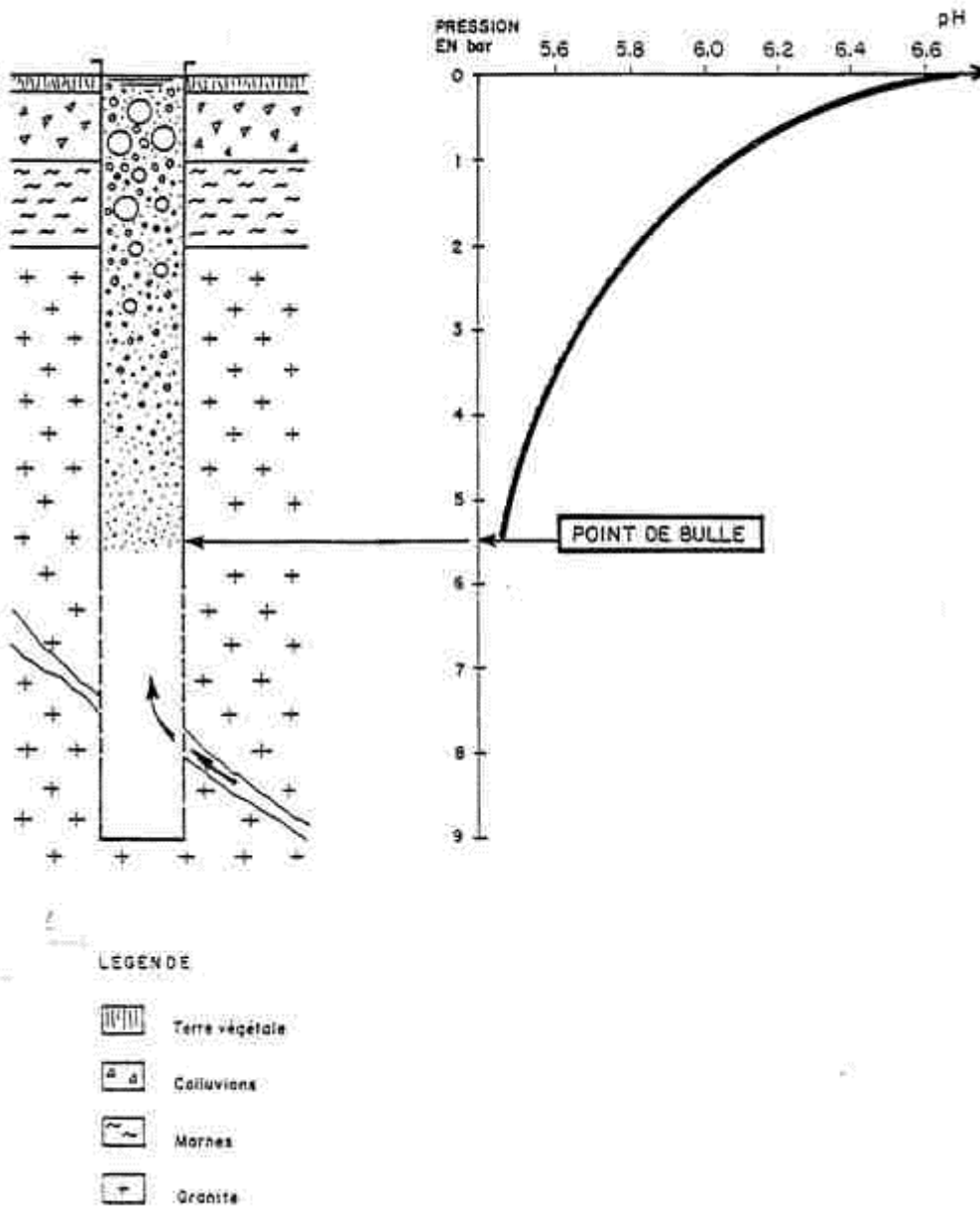


Figure 7 - Evolution du PH en fonction de la profondeur

EQUILIBRE CHIMIQUE VIS A VIS DES CARBONATES

COUPE TECHNIQUE

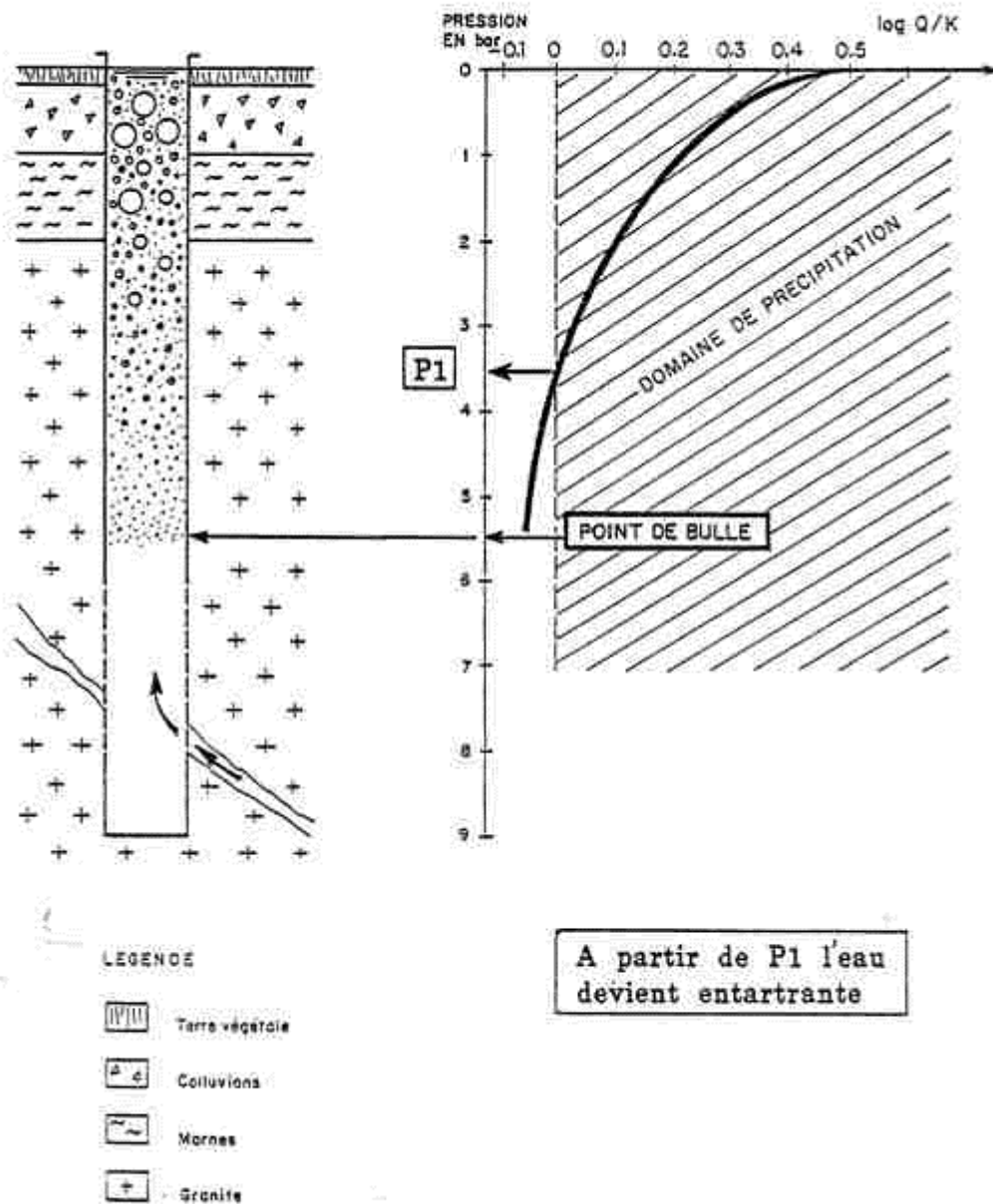


Figure 8 - Equilibre chimique vis à vis des carbonates

- les mesures classiques, à la sonde de niveau donneront des indications aléatoires et sans aucune signification hydrogéologique : on ne mesurera pas une hauteur d'eau, mais la hauteur d'une émulsion d'eau et de gaz. En fait, dans un forage d'eau gazeuse, la notion de niveau d'eau n'a plus aucun sens et doit être remplacée par des mesures de pression de fond de puits.
- les mesures de conductivité seront fortement perturbées par la circulation des bulles de gaz et par le caractère éventuellement entartrant de l'eau ; elles devront impérativement être réalisées en dessous du niveau de point de bulle.
- la même remarque s'applique aux mesures de débit : elles n'auront aucune signification en milieu diphasique et devront être réalisées sur des portions de canalisation maintenues sous pression supérieure à la pression de point de bulle.

9. LES MESURES DE CO₂ LIBRE À L'ÉMERGENCE

Les résultats d'analyse figurant dans les arrêtés d'autorisation d'exploiter à l'émergence comportent le cas échéant des déterminations du CO₂ libre.

Ces déterminations sont réalisées "in situ", par potentiométrie en présence de carbonate de soude, avec une électrode pH.

Pour limiter la déperdition de CO₂ pendant la mesure, l'échantillon est au préalable refroidi pendant 1 h dans un réfrigérateur.

Pour les contrôles, les laboratoires agréés régionaux peuvent utiliser des méthodes différentes ; il est recommandé de suivre la méthode spécifiée par la norme AFNOR 90-011 :

- prélèvement d'un volume connu dans une fiole jaugée contenant un volume connu de NaOH ; le CO₂ libre est transformé en carbonate et on le dose par titration à l'acide jusqu'à décoloration de l'indicateur coloré.

Quoi qu'il en soit, il s'agit d'une détermination délicate à effectuer (difficultés de prélever un échantillon représentatif) et les valeurs fournies sont surtout indicatives ; elles ne peuvent servir de base à l'évaluation de la stabilité de la qualité de l'eau.

A cet égard, une remarque s'impose : toute mesure concernant le système carbonate, réalisée sur une émergence d'eau minérale présentant un dégagement gazeux, peut être considérée comme non représentative car elle est réalisée sur une eau instable en train d'évoluer, au-dessus de son niveau de point de bulle.

La composition réelle de l'eau stable dans le sous-sol ne peut être obtenue que par le calcul.

10. MESURE DU VOLUME DES GAZ DISSOUS

Les eaux fortement gazeuses, à l'émergence à pression atmosphérique perdent brusquement leur excès de gaz libre.

Il peut néanmoins rester pendant assez longtemps des gaz en état de sursaturation.

On mesure parfois le volume correspondant au moyen du Karat (voir annexe) :

- dans un volume d'eau de 100 cc, on libère mécaniquement (par agitation) les gaz encore présents qui vont chasser par pression, un volume équivalent d'eau. Par différence entre le volume initial et le volume final, on obtient le volume de gaz libéré, exprimé en volume %. Le volume de gaz est mesuré à la température de l'eau à l'émergence ; ces mesures n'ont donc qu'une valeur indicative, "de terrain" permettant simplement de comparer le caractère plus ou moins gazeux de plusieurs émergences voisines.

11. CONCLUSION

La conclusion la plus importante à tirer est que les eaux minérales gazeuses sont particulièrement complexes et fragiles; elles se présentent dans un état donné, correspondant à certaines conditions hydrogéologiques et physiques,

et toutes les données analytiques ou mesures réalisées sur ces eaux doivent être rapportées et évaluées en fonction des conditions dans lesquelles l'échantillon a été prélevé, l'analyse réalisée et la mesure faite.

En l'absence de variation d'autre paramètre tel que la température, on peut résumer les choses ainsi :

- **le dégagement de CO₂** caractérisant ces eaux **va entraîner une variation du pH de l'eau** :
 - . pour des dégagements gazeux faibles, la variation de pH restera faible également et l'eau peut rester stable pour l'ensemble de ses éléments caractéristiques ;
 - . si le dégagement gazeux est important, passé un certain seuil de variation du pH, les équilibres du système carbonate vont se déplacer, affectant de variations les paramètres caractéristiques liés (pH, espèces carbonatées, calcium).

Dans ce cas, seuls les paramètres caractéristiques indépendants du système carbonate pourront être retenus pour témoigner de la constance de la qualité de l'eau considérée.

Par ailleurs, les analyses réalisées sur une eau minérale gazeuse, en surface, ne peuvent être représentatives de ce qu'est cette eau, en réalité dans le proche sous-sol et, a fortiori, dans le gisement ; sa composition dans le milieu souterrain ne peut être rapprochée que par le calcul.

Ce fait, indépendamment des phénomènes de mélanges naturels éventuels, contribue à expliquer les écarts très fréquents de composition chimique entre l'eau minérale gazeuse d'une émergence naturelle, et la même eau recaptée par forage.

Ce constat n'est pas sans poser des problèmes de principe au niveau réglementaire et, dans la pratique, les critères d'appréciation des qualités chimiques de ces eaux, et de leur constance doivent être appliquée avec précautions.

BIBLIOGRAPHIE

- G. MICHARD : *Équilibres chimiques dans les eaux naturelles*
Collection Sciences et Techniques PUBLISUD 1989
- C.J. ALLEGRE et G. MICHARD : *Introduction à la géochimie*
P.U.F. 1973
- J. CANNELLAS et B. BLAVOUX : *Relations entre les structures géologiques, la structure géologique, la composition chimique des eaux minérales et leurs orientations thérapeutiques*
La Houille Blanche 2/3 1995
- B. BLAVOUX et J. DAZY : *Caractérisation d'une province à CO₂ dans le Sud-Est de la France*
Hydrogéologie n° 4 1990
- F. IUNDT : *Méthodologie de terrain en hydrogéochimie*
Rapport BRGM 85 SGN 404 Eau 1985