



revue
de l'INSTITUT
FRANÇAIS
du PÉTROLE

et annales des combustibles liquides

H O R S S É R I E

Possibilités pétrolifères du Bassin de Paris. D. TRUMPY, B. CLAVIER.

Principe et application de l'analyse des pollens aux études de recherche de pétrole. C. SITTLER.

Étude géochimique de pétroles du Fossé Rhénan. M. LOUIS, F. BIENNER.

Diagraphies instantanées en cours de forage. J. NOUGARO, R. MONICARD.

Caractéristiques capillaires du réservoir du cap Bon par la méthode Purcell. P. ALBERT, L. BUTAULT.

Analyse d'essences par spectrométrie infra-rouge. J. FAVRE.

La catalyse hétérogène. J. C. JUNGERS, J. C. BALACÉANU.

Étude de la valorisation du pétrole brut de Lacq. CENTRE DE RECHERCHES APPLIQUÉES.

Dispositif électronique I. F. P. pour l'étude des carburants sur route. F. KERMARREC, J. WEISSMANN.

Le phosphore dans les dopes pour lubrifiants. G. AVICO, N. TCHERKÉZOFF.

Application des méthodes optiques à l'examen des graisses lubrifiantes. R. COURTEL, B. BERNELIN.

Géochimie des eaux souterraines

Application aux eaux des gisements de pétrole

par H. SCHOELLER

INTRODUCTION

Les eaux des gisements de pétrole ne représentent qu'un cas particulier des eaux souterraines. Mais beaucoup plus que n'importe quelle autre, elles sont riches non seulement en enseignements, mais en problèmes. Leurs phénomènes physiques et chimiques, souvent poussés à l'extrême, y apparaissent ainsi beaucoup plus clairement et permettent de résoudre plus nettement les problèmes relatifs aux eaux souterraines normales.

Beaucoup d'idées trop catégoriques et souvent bien trop absolues naissent dans les nombreuses études des eaux de gisements de pétrole. Une tendance continuelle est de généraliser les observations et les conclusions relatives aux seules eaux examinées.

Au premier examen, ce travail pourrait paraître essentiellement destructif, car il semble renverser bien des idées courantes, très ancrées, et si bien ancrées qu'elles se sont transformées en dogmes. Or, ce que cette étude détruit, c'est précisément ce côté dogmatique, bien plus fondé sur des idées que sur des observations. L'étude des eaux de gisements de pétrole demande beaucoup plus de souplesse. Elle doit avoir pour base non seulement les observations géologiques, hydrodynamiques, les analyses chimiques correctement faites et aussi complètes que possible, mais aussi les lois physiques et chimiques qui doivent être satisfaites. Elles conditionnent la composition chimique des eaux.

Quelle que soit leur origine, les eaux de gisements se mettent ou se maintiennent en équilibre dynamique, physique et chimique, avec les terrains qui les renferment, et au contact desquels elles se trouvent. Autrement dit, les phénomènes de dissolution, de précipitation, d'attaque chimique interviendront constamment. Et ce sont eux qui détermineront la présence de tels ou tels éléments dans les eaux. Mais d'autres phénomènes peuvent s'ajouter aux précédents et modifier la composition : les échanges de bases, la réduction des sulfates, la concentration, et d'autres encore. Il est donc nécessaire d'examiner tous ces processus. On verra ainsi comment la composition chimique des eaux apparaît dans les nappes et y évolue. Ce sera l'objet du premier chapitre.

Mais puisqu'il est raisonnable d'admettre que les eaux de gisements de pétrole peuvent être en totalité ou en partie des eaux connées, c'est-à-dire des eaux du milieu de la formation du pétrole, et emprisonnées par la sédimentation dans les futures roches pétrolifères, on supposera que la genèse des pétroles a pu avoir une action sur la composition chimique des eaux. Le second chapitre traitera de cela.

Tous les phénomènes précédents, genèse des pétroles, dissolution, attaque, précipitation chimique, échanges des bases, réduction des sulfates, ont déterminé la composition chimique des eaux de gisements. L'examen de chacun des éléments dissous doit donc nous apporter des éclaircissements sur l'origine des eaux de gisements, sur les différentes phases par lesquelles elles sont passées, nous indiquer quels sont les effets dus à l'origine de l'eau, à la présence du pétrole et à d'autres agents modificateurs, en somme quelles sont les raisons de telle ou telle composition. C'est ce que nous traiterons dans un troisième chapitre intitulé : Les éléments contenus dans les eaux de gisement de pétrole.

La composition chimique des eaux permettra de les classer, de distinguer parmi elles plusieurs types que nous essaierons de définir dans le chapitre 4.

Le chapitre 5 traitera des caractéristiques chimiques des eaux de quelques gisements de pétrole.

Une comparaison des eaux de gisements avec les autres eaux de la croûte terrestre, chapitre 6, eaux souterraines à forte concentration, eaux superficielles concentrées, eau de mer, eaux d'imbibition des vases marines, eau de mer concentrée par évaporation, devrait nous permettre de différencier les eaux de gisements, et nous amener à connaître leur origine, chapitre 7. Nous verrons ainsi que seules certaines de ces eaux peuvent être considérées comme connées. La plupart ne sont que des eaux d'infiltration ayant envahi les terrains pétrolifères.

Ce travail est beaucoup plus long qu'il n'avait été primitivement envisagé, en particulier le chapitre I, la chimie générale des eaux souterraines. Mais cette chimie est la base même de tout le travail. Il permettra aux pétroliers qui ne sont pas familiarisés avec de telles études chimiques, de mieux comprendre les analyses et de pouvoir en tirer parti. Il rassemble un grand nombre de données dispersées ou peu accessibles, et indispensables pour l'étude des eaux de gisements. Ce travail pourra aussi servir à l'étude chimique des eaux souterraines normales.

Des bibliographies se trouveront à la fin du chapitre 1, du chapitre 2 et du chapitre 7.

CHAPITRE I

I. LA CHIMIE GÉNÉRALE DES EAUX SOUTERRAINES

La chimie des eaux de gisements de pétrole participe de la chimie générale des eaux souterraines dont il est ainsi nécessaire d'exposer, au moins brièvement, les principaux traits. Nous avons donc à envisager : la mise en solution primaire des divers éléments, les phénomènes modificateurs susceptibles de transformer cette première acquisition, et, enfin, les phénomènes limitant la saturation des éléments.

Il s'agira également d'examiner les conditions physico-géologiques réglant toutes les réactions, puis d'en tirer les conséquences qui en découlent à l'intérieur des nappes d'eaux souterraines.

1^o La mise en solution.

La mise en solution est certainement l'un des phénomènes les plus importants de la chimie des eaux souterraines, dont elle est pour ainsi dire le premier pas. Elle se fait par dissolution et par attaque des substances contenues dans les roches traversées par ces eaux.

Les dissolutions.

A. Gaz.

Au cours de leur trajet ou de leur séjour souterrain, les eaux peuvent être en contact non seulement avec les roches, mais également avec des gaz. Dans les zones où les pores des roches renferment à la fois une atmosphère et de l'eau, comme par exemple dans la zone d'infiltration, l'équilibre entre les gaz dissous et les gaz de l'atmosphère est nécessairement rapidement réalisé. Par contre, dans les régions où les gaz surmontent une nappe d'eau, surtout si gaz et eau sont en régime dynamique, un certain déséquilibre sera susceptible de se maintenir. Si les mouvements sont permanents, les gaz dissous et les gaz de l'atmosphère auront un équilibre dynamique. Les principaux gaz en contact avec les eaux de gisement, sont : N_2 , Ar, O_2 , H_2 , He, CO_2 , NH_3 , CH_4 , C_2H_6 , C_3H_8 .

1° La dissolution des gaz.

Rappelons que le coefficient d'absorption, α , est le volume de gaz, ramené à 0°C et 760 mm de Hg de pression, que peut dissoudre un volume d'eau, lorsque la pression partielle de ce gaz est de 760 mm de Hg. Il est facile d'en tirer le poids. On a donc pour le volume V de gaz dissous, sous une pression P en atmosphères, C étant la concentration de ce gaz dans l'atmosphère surmontant l'eau : $V = \alpha \cdot C \cdot P$. Et le nombre de moles de ce gaz dissous est alors $[M] = \frac{\alpha}{22,4} \cdot C \cdot P$.

Le coefficient d'absorption décroît pour des températures croissantes ou des concentrations croissantes en sels. Nous ne pouvons donner les valeurs de α pour toutes les températures et toutes les concentrations en sels. Nous renvoyons aux tables de constantes.

La solubilité, λ , d'un gaz est le volume de gaz dissous dans l'unité de volume, ces deux volumes étant mesurés à la même température. La loi de GAY-LUSSAC nous donne alors la relation suivante entre α et λ : $\lambda = \alpha (1 + t/273)$, t étant la température en degrés centigrades. Nous donnons dans les tableaux ci-dessous, les solubilités des principaux gaz, solubilités que l'on trouvera dans les tables de constantes des ouvrages suivants : LANDOLT et BORNSTEIN (1935-1936), HODGMAN (1951) ; Tables annuelles des constantes (*).

L'examen de ces tableaux permet de constater :

1° que la plupart des gaz les plus connus en contact avec l'eau, N_2 , Ar, O_2 , H_2 , He, ont une solubilité à peu près égale, ne variant que du simple au double ;

2° que ceux des gaz que nous rencontrerons fréquemment en rapport avec les pétroles CO_2 , H_2S , NH_3 , ont une solubilité bien plus grande, 40 à 200 fois et même jusqu'à 60.000 fois pour NH_3 ;

3° que des hydrocarbures gazeux des pétroles ont une solubilité voisine de celle des gaz de l'atmosphère, c'est-à-dire qu'ils sont donc susceptibles d'être retrouvés dans les eaux des gisements de pétrole.

1° Coefficients d'absorption et de solubilité dans l'eau pure.

Coefficient α en l/l ou cc/cc, à diverses températures.

θ	N_2 (1)	Ar (2)	O_2 (1)	H_2 (1)	He (2)	CO_2 (1)	H_2S (1)	NH_3 (2)
0	0,02354	0,05780	0,04889	0,02148	0,00967	1,713	4,670	1305
5	0,02086	0,05081	0,04287	0,02044		1,424	3,977	1024
10	0,01861	0,04525	0,03802	0,01955	0,00991	1,194	3,399	915,5
15	0,01685	0,04100	0,03415	0,01883		1,019	2,945	806,7
20	0,01546	0,03791	0,03102	0,01819	0,00994	0,878	2,582	715,4
25	0,01434	0,03442	0,02831	0,01754		0,759	2,282	640,5
30	0,01342	0,03256	0,02608	0,01699	0,01003	0,665	2,037	
35	0,01256	0,03055	0,02440	0,01666		0,592	1,831	
40	0,01184	0,02866	0,02306	0,01644	0,01021	0,530	1,660	
45	0,01130	0,02733	0,02187	0,01624		0,479	1,516	
50	0,01088	0,02569	0,02090	0,01608	0,0107	0,436	1,392	
55								
60	0,01023		0,01946	0,01600		0,359	1,190	
65								
70	0,00977		0,01833	0,0160			1,022	
75								
80	0,00958		0,01761	0,0160			1,917	
85								
90	0,0095		0,0172	0,0160			0,84	
95								
100	0,0095		0,0170	0,0160			0,81	

(1) HODGMAN (1951).

(2) LANDOLT et BORNSTEIN.

(*) Les références bibliographiques se trouvent à la fin du premier chapitre.

0	CH ₄ ⁽²⁾	C ₂ H ₆ ⁽³⁾	C ₃ H ₈ ⁽¹⁾	C ₄ H ₁₀ ⁽³⁾	C ₂ H ₄ ⁽³⁾	C ₃ H ₆ ⁽³⁾
0	0,05563	0,0987		0,03147	0,226	0,4465
5	0,04805	0,0803		0,0266	0,191	0,3512
10	0,04177	0,0650		0,0235	0,162	0,2796
15	0,03690	0,0550		0,0214	0,139	0,2366
20	0,03308	0,0472	0,0650	0,0206	0,122	0,2205
25	0,03006	0,0410			0,108	
30	0,02762	0,0362				
35	0,02546	0,0323			0,098	
40	0,02369					
45	0,02238					
50	0,02134					
55	(1)					
60	0,01954					
65						
70	0,01825					
75						
80	0,01770					
85						
90	0,01735					
95						
100	0,0170					

(1) HODGMAN (1951).

(2) LANDOLT et BORNSTEIN.

(3) Agenda Dunod, Chimie (1952).

Solubilités en mg/l.

	CO ₂ ⁽¹⁾	H ₂ S ⁽¹⁾		CO ₂ ⁽¹⁾	H ₂ S ⁽¹⁾		CO ₂ ⁽¹⁾	H ₂ S ⁽¹⁾
0	3346	7066	30	1257	2983	70		1101
5	2871	6001	35	1105	2648	80		765
10	2318	5112	40	973	2361	90		41
15	1970	4411	45	860	2110	100		00
20	1737	3846	50	761	1883			
25	1449	3375	60	576	1480			

(1) HODGMAN (1951).

3° Coefficients d'absorption et de solubilité dans les eaux chargées en sels.

Mais la présence de sels dissous dans l'eau diminue la solubilité des gaz.

Coefficients d'absorption α pour diverses teneurs en NaCl ⁽¹⁾.

	H ₂ 15°C	N ₂ 15°C	O ₂	
			15°C	25°C
N				
0	0,01883	0,01685	0,03441	0,0281
1/2		0,0112	0,0292	0,0204
1	0,01478		0,0246	0,0205
2	0,01144		0,0173	0,0145
3	0,00880			
4	0,00699			
5	0,00573			

(1) LANDOLT et BORNSTEIN.

*Coefficients d'absorption α du CO_2 , dans des solutions de NaCl
d'après les mesures de BOHR, d'après BUCH (1932), in PIA (1933).*

g de NaCl dans 1 kg de solution

°C	0	2	4	6	8	10	12	14	16	18	20
-2	1,890	1,871	1,853	1,834	1,816	1,798	1,779	1,761	1,744	1,726	1,708
0	1,713	1,697	1,680	1,664	1,648	1,632	1,616	1,601	1,585	1,570	1,554
+2	1,584	1,569	1,554	1,539	1,524	1,509	1,495	1,480	1,466	1,451	1,437
4	1,473	1,459	1,445	1,431	1,417	1,403	1,389	1,375	1,362	1,348	1,335
6	1,377	1,364	1,350	1,337	1,324	1,311	1,298	1,285	1,272	1,260	1,247
8	1,282	1,270	1,258	1,246	1,234	1,222	1,210	1,198	1,187	1,175	1,163
10	1,194	1,183	1,172	1,162	1,151	1,140	1,130	1,119	1,109	1,098	1,088
12	1,117	1,107	1,097	1,087	1,077	1,068	1,058	1,048	1,039	1,029	1,020
14	1,050	1,041	1,032	1,022	1,013	1,004	0,995	0,986	0,977	0,968	0,960
16	0,985	0,977	0,968	0,960	0,951	0,943	0,935	0,927	0,919	0,911	0,903
18	0,928	0,920	0,913	0,905	0,897	0,890	0,882	0,875	0,867	0,860	0,853
20	0,878	0,871	0,864	0,856	0,849	0,842	0,835	0,829	0,822	0,815	0,808
22	0,829	0,822	0,816	0,809	0,803	0,796	0,790	0,783	0,776	0,770	0,764
24	0,781	0,775	0,769	0,763	0,757	0,751	0,745	0,739	0,733	0,727	0,721
26	0,738	0,732	0,727	0,721	0,716	0,710	0,705	0,699	0,694	0,689	0,683
28	0,699	0,694	0,689	0,683	0,678	0,673	0,668	0,663	0,658	0,653	0,648
30	0,665	0,660	0,655	0,650	0,646	0,641	0,636	0,631	0,626	0,622	0,617

g de NaCl dans 1 kg de solution

°C	22	24	26	28	30	32	34	36	38	40
-2	1,691	1,673	1,656	1,639	1,622	1,605	1,588	1,572	1,556	1,540
0	1,539	1,524	1,509	1,494	1,479	1,464	1,449	1,435	1,420	1,406
+2	1,423	1,409	1,395	1,382	1,368	1,354	1,340	1,327	1,314	1,300
4	1,322	1,309	1,296	1,283	1,270	1,257	1,244	1,231	1,219	1,207
6	1,235	1,223	1,210	1,198	1,186	1,174	1,162	1,150	1,139	1,127
8	1,152	1,140	1,129	1,118	1,107	1,096	1,085	1,074	1,064	1,053
10	1,078	1,068	1,058	1,048	1,038	1,028	1,018	1,009	0,999	0,990
12	1,010	0,001	0,992	0,983	0,973	0,964	0,955	0,946	0,937	0,929
14	0,951	0,942	0,934	0,925	0,917	0,908	0,900	0,891	0,883	0,875
16	0,895	0,887	0,879	0,871	0,863	0,856	0,848	0,840	0,833	0,825
18	0,845	0,838	0,831	0,824	0,816	0,809	0,802	0,795	0,788	0,781
20	0,801	0,794	0,788	0,781	0,774	0,768	0,761	0,755	0,748	0,742
22	0,757	0,751	0,745	0,738	0,732	0,726	0,720	0,714	0,708	0,702
24	0,716	0,710	0,704	0,699	0,693	0,687	0,682	0,676	0,671	0,665
26	0,678	0,673	0,667	0,662	0,657	0,652	0,646	0,641	0,636	0,631
28	0,643	0,638	0,633	0,629	0,624	0,619	0,614	0,609	0,604	0,600
30	0,612	0,608	0,603	0,599	0,594	0,590	0,585	0,581	0,576	0,572

B. Sels.

Au cours de leur séjour souterrain, et pour les eaux d'infiltration dès leur présence à la surface du sol et dans le sol, les eaux dissolvent un certain nombre de substances parmi lesquelles se trouvent le calcaire CaCO_3 , les dolomies ou calcaires dolomitiques $(\text{Ca}, \text{Mg}) \text{CO}_3$, le gypse $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, l'anhydrite (CaSO_4) , le chlorure de sodium NaCl , le chlorure de potassium KCl .

La dissolution de ces substances constituant la masse principale des roches sédimentaires solubles, est nécessairement relativement importante.

D'autres éléments des roches, réputés insolubles, comme la silice ou les silicates se laissent tout de même dissoudre, mais en très faible quantité. Mais les roches, et essentiellement les roches sédimentaires, contiennent aussi d'autres substances solubles, mais en très faibles quantités (des micro-éléments), dont l'existence est très difficile à mettre en évidence.

Comme nous le verrons, les concentrations jouent un rôle énorme dans les phénomènes de dissolution. Il y aura constamment lieu de faire intervenir les produits de solubilité, les dissociations, etc...

1° La dissolution des sels.

Si l'on admet que les substances dissoutes ne sont pas entièrement ionisées, on a, pour chaque substance, une constante de dissociation K ⁽¹⁾. $[\text{A}^{\alpha-}]^{\alpha} [\text{B}^{\beta+}]^{\beta} / [\text{A B}] = K_{\text{AB}}$, $[\text{A}^{\alpha-}]$, $[\text{B}^{\beta+}]$ étant les concentrations en moles des ions A, B ; A B étant la concentration en moles de la partie non dissociée de la substance, par litre de solution, α le nombre de charges de l'ion A, β le nombre de charges de l'ion B. Et pour chaque substance l'on a un coefficient d'ionisation $\alpha = N'/N$, le rapport du nombre de molécules dissociées N' au nombre de molécules non dissociées N .

La concentration, c'est-à-dire aussi le coefficient d'ionisation sont d'autant plus grands que la dilution est grande. Et le coefficient tend vers l'unité lorsque la dilution augmente indéfiniment,

puisque les deux équations précédentes nous donnent : $[\text{N}] \frac{\alpha^2}{1 - \alpha} = K$; K restant constant.

Lorsque la solution est saturée, AB étant constant, $[\text{A}^{\alpha-}]^{\alpha} [\text{B}^{\beta+}]^{\beta} = K_{\text{AB}}$ l'est aussi. K_{AB} est le produit de solubilité ou produit de la concentration des ions. Mais ce produit de solubilité augmente généralement avec la température. D'autres fois il croît puis décroît à partir d'une certaine température comme pour le sulfate de calcium à partir de 60° , la phase solide passant de $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ à CaSO_4 . Ce produit augmente aussi lorsque la concentration de la solution augmente. Il y a lieu d'en tenir compte dans les eaux souterraines où la concentration peut atteindre des valeurs très élevées, en particulier dans les eaux de gisements de pétrole, surtout par dissolution de NaCl .

Si l'on admet l'ionisation totale des substances dissoutes, comme dans la théorie de l'activité, on a entre des activités, représentées par $< >$, la relation suivante, conforme à la loi d'actions des masses :

$$\frac{<\text{A}^{\alpha-}>^{\alpha} <\text{B}^{\beta+}>^{\beta}}{<\text{A B}>} = K$$

K étant alors indépendant de la concentration. On passe des concentrations en moles aux activités en multipliant ces concentrations par un coefficient d'activité γ :

$$\begin{aligned} <\text{A}^{\alpha-}> &= \gamma_{\text{A}} [\text{A}] \\ \text{d'où : } \frac{[\text{A}]^{\alpha} [\text{B}]^{\beta}}{[\text{A B}]} &= K \frac{\gamma_{\text{AB}}}{\gamma_{\text{A}}^{\alpha} \gamma_{\text{B}}^{\beta}} \end{aligned}$$

Les coefficients d'activité varient avec la force ionique μ de la solution ⁽²⁾ et la température.

(1) Les concentrations molaires, c'est-à-dire le nombre de moles dans 1 litre de solution, figurent entre crochets rectangulaires.

(2) La force ionique μ d'une solution est en grandeur la demi-somme de la molarité stoechiométrique de chaque ion, multipliée par le carré de sa valence. Soit C la concentration molale, c'est-à-dire le nombre de moles dans 1 kg d'eau, Z la valence de l'ion :

$$\mu = 1/2 [C_1 Z_1^2 + C_2 Z_2^2 + \dots + C_n Z_n^2]$$

Pour des solutions infiniment diluées, $\gamma = 1$. Pour des solutions diluées à force ionique supérieure à 0,07, le coefficient d'activité d'un électrolyte fort, donné, est le même pour toutes les solutions de même force ionique, tandis que, pour des concentrations plus élevées, il varie avec la nature du solvant.

Très fréquemment on rencontre des eaux de gisement de pétrole arrivant à saturation, par exemple en CaSO_4 . Un échange de bases est susceptible d'apporter du Ca à l'eau. Le terme Ca du produit $[\text{Ca}] \cdot [\text{SO}_4] = K$ augmentant et K restant le même, SO_4 devra diminuer, et du CaSO_4 précipitera. En d'autres cas, un échange de bases diminuera la concentration en Ca de l'eau. De nouvelles dissolutions de sulfates seront alors possibles.

La force ionique joue un très grand rôle dans les eaux de gisement de pétrole, très souvent chargées et même très chargées en NaCl, ce qui permet des teneurs élevées en éléments n'ayant pas d'ions communs avec NaCl, tels SO_4 , HCO_3 , Mg et Ca.

Un autre point à considérer est la vitesse de la dissolution, vitesse qui explique bien des phénomènes du chimisme de l'eau souterraine. On sait que, d'après la loi de NERNST, cette vitesse est proportionnelle au déficit de saturation.

Nous donnons brièvement ci-après la solubilité des sels les plus communément rencontrés dans les eaux souterraines.

2° Valeurs des coefficients d'activités γ , en fonction de la force ionique μ .

Pour un ion simple, jusqu'à $\mu = 0,02$:

$$\log \gamma = -0,505 Z^2 \mu^{1/2},$$

Z étant la charge de l'ion.

D'après GUGGENHEIM et SCHINDLER, pour les faibles forces ioniques :

$$p\gamma = +0,505 Z^2 \frac{\mu^{1/2}}{1 + \mu^{1/2}} \quad \text{dans laquelle } p\gamma = \log \frac{1}{\gamma}.$$

Dans l'eau de mer, qui est dans certains cas comparable aux eaux de gisements de pétrole, on aurait à 38° :

$$\left. \begin{aligned} p\gamma_{\text{CO}_3} &= +1,6 \sqrt{\mu} && \text{jusqu'à } \mu = 0,16 \quad (1) \\ p\gamma_{\text{HCO}_3} &= +0,5 \sqrt{\mu} && \text{jusqu'à } \mu = 0,18 \quad (1) \\ p\gamma_{\text{CO}_3} &= -0,01 + 2,36 \sqrt[3]{\mu} + 0,136 \mu^{(2)} \\ p\gamma_{\text{HCO}_3} &= -0,009 + 0,546 \sqrt[3]{\mu} - 0,049 \mu^{(2)} \end{aligned} \right\} \text{jusqu'à } \mu = 0,7.$$

$p\gamma_{\text{HCO}_3}$ diminue de 0,001 pour chaque degré d'élévation de température, et $p\gamma_{\text{CO}_3}$ à peu près de même.

$$p\gamma_{\text{Ca}^{++}} = + \frac{4,94 \sqrt{\mu}}{1 + 1,85 \sqrt{\mu}} - 1,6 \mu^{(3)}$$

$$p\gamma_{\text{Ca}^{++}} = + \frac{4,94 \sqrt{\mu}}{1 + 1,61 \sqrt{\mu}} - 1,6 \mu^{(4)}$$

valables jusqu'à $\mu = 0,7$ environ à 38°.

(1) D'après HASTINGS A. B., MURRAY C. D. et SENDROY J. (1927).

(2) BUCH K., (1932).

(3) SENDROY J. et HASTINGS A. B. (1927), in PIA J. (1932).

(4) HASTINGS, MURRAY et SENDROY (1927).

3° Solubilités de quelques sels.

Solubilité en g/kg de solution.

θ	NaCl (1)	KCl (1)	CaCl ₂ (1)	MgCl ₂ (2) (3)	Na ₂ SO ₄ (1) (2)	K ₂ (1)	CaSO ₄ (1) (2)	MgSO ₄ (1) (2) (3)
0°	263,4	219	373	346 (3)	44,9	68,9	1,756	211 à + 1,80
10°	263,6	238	394	349 (1)	82,6	85,0	1,926	236
20°	264,4	255	427	351 (2)	160,2	100,7	2,016 à 18°	262
30°	265,5	272	501	357	291,0	115,0	2,095	290
40°	267,2	287	535	365	325	129,9	2,120 (3)	313
50°	269,1	300		370	318	141,7	2,083 à 55°	334 (3)
60°	271,1	313	578	378	312	154,7	2,015 (3)	349 (3)
70°	273,2	326	586	385	306	166,0		371 (2)
80°	275,6	337	595	397	302	176,0		351 (2)
90°	278,1	350	604	410	299	186,0		345 (2)
100°	281,5	359	614	424	299	194,0	0,67 (2)	318 (3)

(1) LANDOLT et BORNSTEIN (1912), 4^e édit. (2) *Id.* (1931), 5^e édit., Zweiter Ergänzungsband. (3) *Id.* (1935), 3^e édit., Dritter Ergänzungsband.

θ	NaNO ₃ (1)	Ca(NO ₃) ₂ (1) et (2)	Mg(NO ₃) ₂ (1) et (2)	θ	Na ₂ CO ₃ (1) (2) et (3)	NaHCO ₃ (1)
0°	422	482 (1)	385 1°	0°	64,2 (3)	64,5
10°	446		404 10,2°	10°	107 (2)	75,8
20°	468	555 (2)	425 25°	20°	177,5 (2)	87,6
30°	490	594 (2)		30°	271,5 (2)	99,9
40°	512	653	441	40°	326,6 (2) à 40°	112,7
50°	533	730 (2)	458	50°	320 (3)	126,7
60°	555		484	60°	316 (3)	140,9
70°	576		503 75°	70°	314 (1)	
80°	597		515 80°	80°		
90°	617		570 89°	90°	305 (3)	
100°	635					

(1) LANDOLT et BORNSTEIN, 4^e édit.(2) *Id.*, 5^e édit., 3^e Egbd.(1) LANDOLT et BORNSTEIN, 4^e édit.(2) *Id.*, 5^e édit., 2^e Egbd.(3) *Id.*, 5^e édit., 3^e Egbd.

Variation de la solubilité avec la pression, NaCl à 24,05° (1).

p	S ₁	S ₂	
1	359,0	264,16	S ₁ = poids en grammes dans 1 000 g d'eau. S ₂ = poids en grammes dans 1 000 g de la solution.
250	362,5	266,05	
500	365,5	267,66	
1000	370,2	270,18	
1500	373,3	271,98	

(1) Tables annuelles de constantes (1910).

Solubilité en g/kg de solution ⁽¹⁾

θ	KI	Na I	MgI ₂	CaI ₂	KIO ₃	NaIO ₃	MgIO ₃	CaIO ₃
10°	1360	1686		66,0				1,7
20°	1440	1787	1400	67,6	81,3	90	102	

θ	KBr	NaBr	CaBr ₂	MgBr ₂				
0°	53,5	443 (c)	1250 (a)	910				
10°	59,5		1320 (a)	945				
20°	65,2	475 (c)	1430 (a)	965				
30°	70,6	494 (c)		992				
40°	75,5	514 (c)	68,1 (b)	1016				
50°	80,2	537 (c)		1041				
60°	85,5		73,5 (b)	1075				
70°	90,0							
80°	95,0	542 (d)	74,7 (b)	1137				
90°	99,2							
100°	104,0			1202				

a) CaBr₂ 6H₂O b) CaBr₂ 4H₂O c) NaBr 2H₂O d) NaBr

(1) HODGMAN (1951).

Solubilité SO₄Ca, aux températures élevées.

θ	g/kg (1)	θ	g/kg (1)	θ	g/kg (1)	θ	g/kg (1)
100°	0,65	130°	0,350	160°	0,176	190°	0,092
110°	0,535	140°	0,280	170°	0,140	200°	0,076
120°	0,435	150°	0,222	180°	0,112	220°	0,055

(1) LANDOLT et BORNSTEIN, 5^e édit., 2^e Eghd.

Solubilité dans l'eau dépourvue de CO₂ ⁽¹⁾.

θ	CO ₃ Ca	CO ₃ Mg	θ	CO ₃ Ca	θ	CO ₃ Ca
	calcite			aragonite		amorphe
25°	1,433 · 10 ⁻²	94 à 117,6 · 10 ⁻²	25°	1,528 · 10 ⁻²	25°	1,445 · 10 ⁻²
50°	1,504		50°	1,616	50°	1,515
100°	1,779		100°	1,902	100°	1,816

(1) LANDOLT et BORNSTEIN, loc. cit.

Solubilité du $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ dans des solutions de NaCl ⁽¹⁾.

NaCl		CaSO ₄ en g/kg		CaSO ₄ en équivalents		μ	
g	millimoles	à 14°	à 20°	à 14°	à 20°	à 14°	à 20°
0	0	1,70	2,10	0,025	0,031	0,050	0,062
0,2925	50	2,32	2,70	0,034	0,040	0,118	0,130
5,850	100	2,79	3,15	0,041	0,046	0,182	0,192
11,70	200	3,41	3,75	0,050	0,055	0,300	0,210
14,62	250	3,68	4,00	0,054	0,059	0,358	0,368
29,25	500	4,40	4,70	0,065	0,069	0,630	0,638
58,50	1000	5,72	6,00	0,084	0,088	1,168	1,176
87,75	1500	6,58	6,85	0,097	0,101	1,694	1,702
102,3	1750	6,90	7,15	0,101	0,105	1,952	1,960
117,0	2000	7,10	7,30	0,104	0,107	2,208	2,214
131,6	2250	7,20	7,30	0,106	0,107	2,462	2,464
146,2	2500	7,10	7,13	0,104	0,105	2,708	2,710
160,8	2750	7,00	7,05	0,103	0,103	2,956	2,958
175,6	3000	6,80	6,80	0,100	0,100	3,200	3,200
204,7	3500	6,30	6,30	0,093	0,093	3,686	3,686
234,0	4000	5,90	5,90	0,087	0,087	4,174	4,174
263,2	4500	5,50	5,52	0,081	0,081	4,662	4,662
292,6	5000	5,30	5,30	0,078	0,078	5,156	5,156

(1) ANSELME Alex. (1903).

SiO_2 . — Dans les eaux souterraines, la silice est essentiellement en vraie solution, plutôt qu'à l'état colloïdal. Il est vraisemblable qu'elle est sous forme ionique (ROY, 1945), du moins dans les eaux alcalines et neutres.

La solubilité de la silice a été étudiée par CORRENS (1940) et (1949). L'interprétation du graphique de CORRENS donne pour la solubilité de la silice environ, aux différents pH :

SiO_2		
pH	millimoles/l	mg/l
2	0,6	36
3	0,6	36
4	1,0	60
5	1,8	108
6	3,6	216
7	4,7	282
8	5,3	318
9	5,7	342
10	6,0	360
11	6,3	378

Hydrocarbures liquides. Parmi les hydrocarbures liquides, à peu près seuls les naphténates sont solubles dans l'eau, surtout dans les eaux à réaction alcaline.

Nous avons donné plus haut la solubilité des hydrocarbures gazeux.

4° *Produits de solubilité* (ou produits de concentration ionique).

	k	θ		k	θ
[Ba] [CO ₃]	7 . 10 ⁻⁹ 8,1 . 10 ⁻⁹	16° (1) 25° (1)	[Li] ² [CO ₃] [Mg] [CO ₃]	1,7 . 10 ⁻³ 2,6 . 10 ⁻⁵	25° (1) 12° (1)
[Ba] [F] ²	1,6 . 10 ⁻⁶ 1,7 . 10 ⁻⁶ 1,73 . 10 ⁻⁶	9°5 (1) 18° (1) 25°8 (1)	[Mg] [F] ² [Mg] [OH] ²	7,1 . 10 ⁻⁹ 1,2 . 10 ⁻¹¹	18° (1) 18° (1)
[Ba] [IO ₃] ²	6,5 . 10 ⁻¹⁰	25° (1)	[Sr] [CO ₃]	1,6 . 10 ⁻⁹	25° (1)
[Ba] [SO ₄]	0,87 . 10 ⁻¹⁰ 1,08 . 10 ⁻¹⁰ 1,98 . 10 ⁻¹⁰	18° (1) 25° (1) 50° (1)	[Sr] [F] ²	2,8 . 10 ⁻⁹	18° (1)
[Ca] [CO ₃]	0,99 . 10 ⁻⁸ 0,87 . 10 ⁻⁸	15° (1) 25° (1)	[Sr] [SO ₄]	2,77 . 10 ⁻⁷ 3,81 . 10 ⁻⁷	2°9 (1) 17°4 (1)
[Ca] [F] ²	3,4 . 10 ⁻¹¹ 2,95 . 10 ⁻¹¹	18° (1) 26° (1)	[Fe] [S]	3,7 . 10 ⁻¹⁹ 4 . 10 ⁻¹⁹	18° (1) 25° (2)
[Ca] [IO ₃] ²	6,44 . 10 ⁻⁷	18° (1)	[Fe] [CO ₃]	2,11 . 10 ⁻¹¹	25° (2)
[Ca] [SO ₄]	6,1 . 10 ⁻⁵	10° (1)	[Fe] [IOH] ²	1,64 . 10 ⁻¹⁴ 1,8 . 10 ⁻¹⁵	18° (1) 25° (7)
			[Fe] [OH] ³	1,1 . 10 ⁻³⁶ 6 . 10 ⁻³⁸	18° (1) 25° (2)

(1) HODGMAN.

(2) LATIMER W. (1952).

Produits de solubilité [Ca] [CO₃] = kc .

16°	2,8 . 10 ⁻⁸ 1,26 . 10 ⁻⁸	BÖDLANDER (1900). STIEGLITZ.
17°	2,10 . 10 ⁻⁸	STRUMPER (1934).
20°	1,15 . 10 ⁻⁸	SHIPLEY et MacHAFFIE (1923).
25°	0,72 . 10 ⁻⁸ 1,6 . 10 ⁻⁸ 0,93 . 10 ⁻⁸ 0,48 . 10 ⁻⁸	OSAKA. TILLMAN et KLARMAN. Mc COY et H. SMITH (1911). FREAR et JOHNSTON (1929).
0°	1,22 . 10 ⁻⁸	JOHNSTON et WILLIAMSON (1916).
5°	1,14 . 10 ⁻⁸	
10°	1,06 . 10 ⁻⁸	
15°	0,99 . 10 ⁻⁸	
20°	0,93 . 10 ⁻⁸	
25°	0,87 . 10 ⁻⁸	
30°	0,81 . 10 ⁻⁸	

On aurait ainsi, aux différentes températures, pkc augmentant de 0,007 à 0,011 par élévation de 1° de température :

	$pkc - 4\sqrt{\mu}$	kc
90°	8,82 — $4\sqrt{\mu}$	0,15 . 10 ⁻⁸
80°	8,75 — $4\sqrt{\mu}$	0,18 . 10 ⁻⁸
70°	8,68 — $4\sqrt{\mu}$	0,21 . 10 ⁻⁸
60°	8,61 — $4\sqrt{\mu}$	0,24 . 10 ⁻⁸
50°	8,53 — $4\sqrt{\mu}$	0,36 . 10 ⁻⁸
30°	8,37 — $4\sqrt{\mu}$	
25°	8,32 — $4\sqrt{\mu}$	0,48 . 10 ⁻⁸
20°	8,27 — $4\sqrt{\mu}$	0,54 . 10 ⁻⁸
15°	8,22 — $4\sqrt{\mu}$	
10°	8,17 — $4\sqrt{\mu}$	0,68 . 10 ⁻⁸
5°	8,11 — $4\sqrt{\mu}$	
0°	8,06 — $4\sqrt{\mu}$	0,87 . 10 ⁻⁸

Actuellement on prend, pour kc , surtout la valeur indiquée par FREAR et JOHNSTON (1929).

[Ca] [SO₄]. — Les valeurs suivantes sont des solubilités de Ca SO₄, données dans les pages précédentes.

θ	[Ca] [SO ₄]
0°	1,67.10 ⁻⁴
10°	1,99.10 ⁻⁴
18°	2,19.10 ⁻⁴
30°	2,37.10 ⁻⁴
55°	2,34.10 ⁻⁴
60°	2,16.10 ⁻⁴

θ	[Ca] [SO ₄]
120°	9,7 .10 ⁻⁶
140°	4,5 .10 ⁻⁶
160°	1,82.01 ⁻⁶
180°	8,1 .10 ⁻⁷
200°	3,6 .10 ⁻⁷

NaCl		[SO ₄] [Ca]	
		à 14°	à 20°
0 g	N/∞	1,56.10 ⁻⁴	2,40.10 ⁻⁴
0,2925	N/20	2,90.10 ⁻⁴	4,00.10 ⁻⁴
5,850	N/10	4,20.10 ⁻⁴	5,30.10 ⁻⁴
11,70	N/5	6,25.10 ⁻⁴	7,56.10 ⁻⁴
14,62	N/4	7,30.10 ⁻⁴	8,12.10 ⁻⁴
29,25	N/2	10,56.10 ⁻⁴	10,85.10 ⁻⁴
58,50	N	17,64.10 ⁻⁴	19,36.10 ⁻⁴
87,75	N ^{1/2}	23,5 .10 ⁻⁴	25,5 .10 ⁻⁴
102,3	N ^{3/4}	25,5 .10 ⁻⁴	27,5 .10 ⁻⁴
117,0	2N	27,0 .10 ⁻⁴	28,6 .10 ⁻⁴
131,6	2N ^{1/4}	28,1 .10 ⁻⁴	28,6 .10 ⁻⁴
146,2	2N ^{2/4}	27,0 .10 ⁻⁴	27,5 .10 ⁻⁴
160,8	2N ^{3/4}	26,5 .10 ⁻⁴	26,5 .10 ⁻⁴
175,6	3N	25,0 .10 ⁻⁴	25,0 .10 ⁻⁴
204,7	3N ^{1/2}	21,6 .10 ⁻⁴	21,6 .10 ⁻⁴
234,0	4N	18,9 .10 ⁻⁴	18,9 .10 ⁻⁴
263,2	4N ^{1/2}	16,4 .10 ⁻⁴	16,4 .10 ⁻⁴
292,6	5N	15,2 .10 ⁻⁴	15,2 .10 ⁻⁴

Comme nous le verrons, la solubilité du sulfate de calcium dans les eaux de gisements de pétrole peut dépasser ces valeurs lorsque la concentration en sels est élevée.

L'attaque chimique.

A. Les agents de l'attaque chimique.

L'attaque chimique des roches est généralement assez complexe, et se fait par plusieurs processus :

1° *L'hydratation*, c'est-à-dire la pénétration de l'eau dans le système réticulaire des cristaux, est l'un des phénomènes les plus communs de l'altération de beaucoup des minéraux dont elle représente la phase initiale. Elle est effective dans certains minéraux d'origine sédimentaire, hydratation de l'anhydrite en gypse ; dans des minéraux d'origine métamorphique, transformation de la biotite en vermiculite ; et dans d'autres minéraux tels que l'oligiste passant à la limonite.

2° *L'hydrolyse* joue un rôle important dans l'attaque de certaines substances, en particulier des silicates. Cependant l'hydrolyse, à elle seule, est incapable de décomposer rapidement les minéraux, car il tend à s'établir un équilibre entre elle et les réactions inverses. Pour que l'hydrolyse puisse se poursuivre, il faut ou bien qu'il y ait élimination au moins de certains éléments du milieu dans lequel se fait l'hydrolyse, ou bien, au contraire, qu'il y ait un apport de certains ions. L'élimination se fera par un renouvellement de l'eau en contact. L'apport d'ions sera dû, par exemple, à la dissociation de l'acide carbonique de l'eau. Mais un apport d'ions peut aussi faire rétrograder l'hydrolyse.

En général les éléments hydrolysables sont des sels de bases fortes. Dans ce cas les ions H⁺ accéléreront l'hydrolyse, tandis que les ions OH⁻ la feront rétrograder.

En tous les cas le point final de l'hydrolyse est une mise en solution.

3° *Oxydation et réduction*. — Les phénomènes d'oxydation sont très importants, mais surtout dans les zones traversées par les eaux d'origine superficielle. Ils sont au maximum dans la zone d'infiltration, entre le niveau du sol et la surface des nappes, où eau et air coexistent. L'oxygène y entre plus ou moins facilement par respiration du sol et par dissolution dans l'eau d'infiltration.

Mais les phénomènes d'oxydation se produisent encore plus bas, dans la zone saturée d'eau, c'est-à-dire à l'intérieur des nappes, mais évidemment à un degré bien moindre. En effet, l'eau transportant l'oxygène n'en dissout que 6,6 cc par litre à 20° (9 mg/l), alors qu'un litre d'air en renferme 200 cc. A plus grande profondeur, tout l'oxygène de l'eau se trouve consommé. Il y a presque toujours déficit.

L'oxydation intéresse particulièrement :

1° les *sulfures* tels que les pyrites. Le résultat est la production d'oxyde de fer, d'acide sulfurique pouvant attaquer les carbonates avec formation de sulfates facilement solubles et de CO_2 , ou pouvant, en l'absence de carbonates, donner des aluns avec l'argile ;

2° Les *sulfures dissous* qui peuvent être transformés, soit en sulfates, en hyposulfites, soit en S, en particulier sous l'influence de bactéries.

3° Les *oxydes* incomplètement pourvus d'oxygène, comme, par exemple, la magnétite qui donnera de la limonite.

4° Les *ions ferreux, manganoux*.

5° Les *matières organiques* contenues dans les terrains, tourbes, lignites, charbons, bitume, pétrole. Elle est alors source de CO_2 .

Les phénomènes de réduction, inverses des précédents, sont non moins importants dans les eaux souterraines et en particulier dans les eaux de gisements de pétrole.

La matière organique, les tourbes, charbons, bitumes, pétroles créent un milieu réducteur. Lorsque l'arrivée de l'oxygène libre est insuffisante, l'oxygène est emprunté à des oxydes, des sulfates, des nitrates, des nitrites. Les produits de cette réduction sont généralement H_2 , H_2S , CH_4 et peut-être d'autres hydrocarbures, puis S^{2-} , NO_2^- , NH_4^+ , Fe^{++} , Mn^{++} .

Le potentiel redox est donc susceptible de jouer un grand rôle dans les eaux souterraines.

Les éléments peuvent se présenter sous divers états d'oxydation. Ainsi l'on a :

Fe^{++} et Fe^{+++}			N^{3-}	N_2	N^{5+}
Mn^{++}	Mn^{+++}	Mn^{4+}	H_2	H^+	
$\text{S}^=$	S	S^{6+}			
Va^{3+}	Va^{4+}	Va^{5+}			
Cu^-	Cu^+	Cu^{++}			

La stabilité d'un élément dans un état d'oxydation donné, est fonction du changement d'énergie, dû à l'addition ou à la soustraction d'électrons. Ce changement d'énergie peut être mesuré par le potentiel d'oxydo-réduction ou potentiel redox. Eh, qui est donné par l'équation suivante :

$$\text{Eh} = \text{Eo} + \frac{\text{R T}}{n \text{ F}} \log e \frac{\langle \text{Ox} \rangle}{\langle \text{Red} \rangle}$$

$\langle \text{Ox} \rangle$ = concentration molaire (activité) du corps oxydé, par exemple $\langle \text{Fe}^{+++} \rangle$.

$\langle \text{Red} \rangle$ est la même concentration du corps réduit, par exemple $\langle \text{Fe}^{++} \rangle$.

Eh = le potentiel mesuré en volts.

Eo = le potentiel de l'électrode lorsque $\langle \text{Ox} \rangle = \langle \text{Red} \rangle$.

R = constante des gaz, soit 8,32 joules.

T = température absolue.

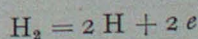
n = nombre d'électrons intéressés, c'est-à-dire la différence d'électrons entre le corps oxydé et le corps réduit.

F = le Faraday = 96.540 coulombs.

On a donc à 25° :

$$\text{Eh} = \text{Eo} + \frac{0,059}{n} \log \frac{\langle \text{Ox} \rangle}{\langle \text{Red} \rangle}$$

Rappelons que le potentiel redox, Eo, des éléments est comparé à un potentiel standard, celui de :



$$\text{Eh} = \text{Eo} + 0,059 \log \frac{\langle \text{H}^+ \rangle}{\text{H}_2}$$

où l'on pose arbitrairement $\text{Eo} = 0$, lorsque $\text{H}_2 = \langle \text{H}^+ \rangle$.

Voici quelques potentiels E_0 :

Mn^{2+}	$= Mn^{3+} + e$	$E_0 = 1,51$ volts
$2 H_2O$	$= O_2 + 4 H^+ + 4 e$	1,23
$NH_4 + 3H_2O$	$= NO_3^- + 10 H^+ + 8 e$	0,84
Fe^{2+}	$= Fe^{3+} + e$	0,77
$4OH^-$	$= O_2 + 2H_2O + 4e$	0,25
H_2	$= 2H^+ + 2 e$	0,00
$Mn(OH)_2 + OH^-$	$= Mn(OH)_3 + e$	-0,40
$Fe(OH)_2 + OH^-$	$= Fe(OH)_3 + e$	-0,56

Les couples sont rangés par ordre de potentiel redox décroissant.

Tout élément réduit d'un couple a suffisamment d'énergie pour réduire l'élément oxydé ayant un potentiel E_h plus élevé.

Les éléments réduits et même beaucoup d'éléments oxydés sont en liaison avec les ions OH^- et ainsi avec les ions H^+ de l'eau.

Par exemple : $Fe^{+++} + 3OH^- \rightarrow Fe(OH)_3$

Il est donc aussi nécessaire de tenir compte du pH , lors de l'étude des réductions et oxydations. On a en effet :

$$E_h = 0,059 \log \frac{[H^+]}{H_2} = -0,059 \log H_2 - 0,059 pH \text{ à } 25^\circ$$

Lorsque $H_2 = 1$, c'est-à-dire lorsque la pression de l'hydrogène est égale à celle qu'elle a dans l'air à 1 atmosphère :

$$E_h = -0,059 pH$$

Dans ce cas, lorsque le potentiel E_h d'un couple est plus petit que $E_h = -0,059 pH$, il y a dégagement d'hydrogène gazeux.

Lorsque l'eau renferme de l'oxygène on a :

$$2H_2O = O_2 + 4 H^+ + 4 e \quad \text{avec } E_0 = 1,23 \text{ volts,}$$

$$E_h = 1,23 + 0,0147 \log [O_2] - 0,059 pH$$

Avec

$$O_2 = 1 \quad E_h = 1,23 - 0,059 pH$$

Lorsque donc un autre couple a un potentiel redox plus positif que cette valeur, il provoque un dégagement d'oxygène gazeux. Mais il faut aussi tenir compte du survoltage de 0,5 volts environ nécessaire pour le décrochage de H_2 et O_2 . D'une manière générale les potentiels d'oxydo-réduction sont tels dans les eaux souterraines, qu'il ne se produit ni dégagement d' O_2 , ni dégagement de H_2 .

Cependant le dégagement de H_2 n'est pas inconcevable dans les milieux à pH très faibles et à potentiels redox fortement négatifs.

En somme, l'équilibre d'oxydo-réduction dans l'eau est influencé :

1° d'une part, par la possibilité d'arrivée d'oxygène en provenance de l'oxygène de l'air, $E_h = 1,23 + 0,0147 \log O_2 - 0,059 pH$, ou de charges venant de Fe^{+++} , Mn^{+++} , $SO_4^{=}$, H^+ , $Fe(OH)_3$;

2° d'autre part, par la consommation de l'oxygène par les substances réductrices : matières organiques, Fe^{++} , Mn^{++} , $S^{=}$, N , NH_4^+ , H_2 , OH^- , $Fe(OH)_2$.

4° Acides.

Les attaques par les acides, en particulier le gaz carbonique, l'acide nitrique, l'acide nitreux, l'acide sulfurique et les acides organiques jouent un rôle de premier ordre dans les mises en solution.

Le **gaz carbonique** provient en très faible proportion de l'atmosphère extérieur où la tension partielle du CO_2 n'est que de 0,0003 atm., ce qui ne donne guère qu'une dissolution de CO_2 de 0,5 mg à 20° et 1,6 mg à 10°.

La presque totalité du gaz carbonique des eaux souterraines a son origine dans le sol agricole où la tension partielle du CO_2 varie de 0,1 à 0,001 atm., ce qui permet une dissolution de 1,7 à 170 mg à 20° et de 5,4 à 540 mg à 10° de CO_2 dans l'eau. Presque tout ce gaz carbonique provient de la respiration des organismes et micro-organismes vivant dans le sol, et de la décomposition de la matière organique. Mais il s'y ajoute celui résultant de l'attaque des carbonates par les acides organiques du sol, l'acide sulfurique provenant de l'oxydation des sulfures et surtout de l'attaque par l'acide nitrique formé au cours des phénomènes de nitrification.

Dans les eaux souterraines normales, les teneurs en CO_3 combiné varient entre 90 et 270 mg, dépassant rarement 300 mg. Les valeurs les plus courantes sont comprises entre 90 et 180 mg, correspondant donc à des tensions semblables à celles des sols agricoles.

Comme nous le verrons ultérieurement, les gisements de pétrole sont générateurs de gaz carbonique. La tension du gaz carbonique y est souvent très élevée, non seulement en raison de la forte proportion du gaz carbonique, mais aussi de la pression très grande de ceux-ci. La tension du CO_2 peut y atteindre plusieurs atmosphères (7 à 8 atm.). Dès lors, les phénomènes de mise en solution par attaque peuvent être extrêmement importants.

Les acides nitriques et nitreux qui proviennent des phénomènes de nitrification et l'acide sulfurique issu de l'oxydation des sulfures, attaquent surtout les carbonates. Mais il est vraisemblable qu'ils ne sont pas aussi sans action sur certains autres minéraux.

Les acides organiques du sol sont de deux sortes :

- 1° Les acides produits pendant la croissance des plantes et mis en liberté après la mort de celles-ci.
- 2° Les acides résultant de la décomposition des matières végétales par les bactéries. Ce sont les acides butyrique, formique, acétique, propionique, oxalique, fumarique, succinique, citrique, tanique, lactique, valériannique. Instables, ils ne persistent pas dans les eaux souterraines, mais restent suffisamment longtemps dans le sol pour attaquer les carbonates en particulier. La mise en solution des carbonates par ces acides peut être de 1 à 10 fois plus grande que par le CO_2 .

B. L'attaque des principaux minéraux.

Il n'est pas possible d'examiner en détail, ici, l'attaque de tous les minéraux et de toutes les roches. Je ne choisirai que les principaux.

1° *Attaque du calcaire.*

La calcite, même l'aragonite, comme nous l'avons vu, ne sont que très faiblement solubles dans l'eau, 14 à 15 mg/l environ à 25° (p. 189). Leur mise en solution en quantité notable ne peut être faite que par une attaque chimique par le gaz carbonique dissous dans l'eau.

Le gaz carbonique de l'atmosphère surmontant l'eau est dissous, hydraté en petite quantité pour donner de l'acide carbonique H_2CO_3 qui se dissocie fortement en ions H^+ et HCO_3^- . De même les ions HCO_3^- se dissocient à leur tour partiellement en ions H^+ et $\text{CO}_3^{=}$. Ce sont ces ions H^+ qui déterminent l'acidité de l'eau.

Les ions $\text{CO}_3^{=}$ s'équilibreront à leur tour avec les divers cations de la solution, équilibres qui seront réglés par la loi d'action des masses, le produit de solubilité. L'équilibre des ions HCO_3^- et des cations n'interviendra pas, la solubilité des bicarbonates, du moins de Ca et de Mg, étant plus grande que celle des carbonates.

Nous avons donc à envisager les équilibres suivants :

- 1° L'équilibre d'absorption du gaz carbonique dans l'eau à partir de l'atmosphère surmontant le liquide :

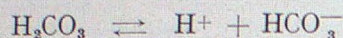
$$[\text{CO}_2] = \frac{\alpha \cdot \hat{p}}{22,4} = \frac{\alpha \cdot \text{C.P.}}{22,4}$$

$[\text{CO}_2]$ étant la concentration en moles du CO_2 dans l'eau, α le coefficient d'absorption, $\hat{p}$ la tension partielle du CO_2 de l'atmosphère, C la concentration du CO_2 dans l'atmosphère et P la pression en atmosphères de la totalité des gaz.

2° L'équilibre d'hydratation :



3° L'équilibre de dissociation de l'acide carbonique :



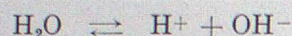
4° L'équilibre de dissociation du bicarbonate :



5° L'équilibre de dissociation du CaCO_3 :



6° L'équilibre de dissociation de l'eau :



Nous avons donc pour exprimer tous ces équilibres, les équations suivantes :

$$1^\circ \quad [\text{CO}_2] = \frac{\alpha_x \cdot \hat{z}}{22,4} \quad \text{ou} \quad \langle \text{CO}_2 \rangle = \frac{\alpha_0 \hat{z}}{22,4}$$

$$2^\circ \quad \frac{\langle \text{CO}_3\text{H}_2 \rangle}{\langle \text{CO}_2 \rangle} = k \quad (1)$$

$$3^\circ \quad \frac{\langle \text{H}^+ \rangle \langle \text{HCO}_3^- \rangle}{\langle \text{H}_2\text{CO}_3 \rangle} = K_{1r}$$

K_{1r} étant la constante d'activité réelle. Mais il est pratiquement avantageux de confondre ensemble l'acide H_2CO_3 et le gaz carbonique CO_2 dissous dans l'eau, soit $\langle \text{H}_2\text{CO}_3 \rangle + \langle \text{CO}_2 \rangle$ que pour simplification nous écrirons $\langle \text{H}_2\text{CO}_3 \rangle$. Nous avons alors :

$$4^\circ \quad \frac{\langle \text{H}^+ \rangle \langle \text{HCO}_3^- \rangle}{\langle \text{H}_2\text{CO}_3 \rangle} = K_1 = 4,54 \times 10^{-7}, \text{ à } 25^\circ \quad (2)$$

K_1 , étant la constante apparente. K_1 s'accroît de 0,25 % pour chaque degré d'élévation de température (MOORE).

$$5^\circ \quad \frac{\langle \text{H}^+ \rangle \langle \text{CO}_3^{=} \rangle}{\langle \text{HCO}_3^- \rangle} = K_2 = 5,61 \times 10^{-11}, \text{ à } 25^\circ \quad (2)$$

K_2 s'accroît de 0,58 % pour chaque degré d'élévation de température (MOORE).

$$6^\circ \quad \langle \text{Ca}^{++} \rangle \langle \text{CO}_3^{=} \rangle = K_c$$

$$7^\circ \quad \langle \text{H}^+ \rangle \langle \text{OH}^- \rangle = K_{\text{H}_2\text{O}} = 1 \times 10^{-14}, \text{ à } 25^\circ.$$

Comme l'on a :

$$\begin{aligned} \langle \text{H}_2\text{CO}_3 \rangle &= \gamma_0 [\text{H}_2\text{CO}_3] \quad (3) \\ \langle \text{HCO}_3^- \rangle &= \gamma_1 [\text{HCO}_3^-] \\ \langle \text{CO}_3^{=} \rangle &= \gamma_2 [\text{CO}_3^{=}] \\ \langle \text{Ca}^{++} \rangle &= \gamma_{\text{Ca}} [\text{Ca}^{++}] \\ \langle \text{H}^+ \rangle &= \gamma_{\text{H}} [\text{H}^+] \end{aligned}$$

Nous avons donc les équations suivantes :

$$1^\circ \quad [\text{H}_2\text{CO}_3] = \alpha_x \frac{\hat{z}}{22,4}$$

(1) Les parenthèses $\langle \rangle$ indiquent les activités.

(2) MacINNES et BELCHER (1933).

(3) Les crochets $[\]$ indiquent les concentrations molaires, c'est-à-dire le nombre de moles dans 1kg de solution. Pour simplifier l'écriture :

$$\gamma_0 = \gamma_{\text{H}_2\text{CO}_3} \quad \gamma_1 = \gamma_{\text{HCO}_3} \quad \gamma_2 = \gamma_{\text{CO}_3}$$

$$2^0 \quad \frac{[H^+] [HCO_3^-]}{[H_2CO_3]} = \frac{\gamma_0}{\gamma_H \gamma_1} K_1 = K'_1$$

$$3^0 \quad \frac{[H^+] [CO_3^{=}] }{[HCO_3^-]} = \frac{\gamma_1}{\gamma_H \gamma_2} K_2 = K'_2$$

$$4^0 \quad [CO_3^{=}] [Ca^{++}] = \frac{K_c}{\gamma_{Ca} \gamma_2} = K'_c$$

$$5^0 \quad [H^+] [OH^+] = K'_{H_2O}$$

avec : $pK'_{H_2O} = pK_{H_2O} + 0,58 \mu - 0,5 \sqrt{\mu} \quad (1)$

Mais ce qui est mesuré à l'aide du pH est la concentration en activités $<H^+>$. On a donc à utiliser :

$$2' \quad \frac{<H^+> [HCO_3^-]}{[H_2CO_3]} = K'_1 \gamma_H = K''_1$$

$$3' \quad \frac{<H^+> [CO_3^{=}] }{[HCO_3^-]} = K'_2 \gamma_H = K''_2$$

Le gaz carbonique dissous dans l'eau et qui règle l'équilibre du carbonate de calcium, est appelé l'acide carbonique ou le **gaz carbonique d'équilibre**.

Si la teneur en gaz carbonique dissous dans l'eau est inférieure à cette valeur du gaz carbonique libre, la solution n'étant plus en équilibre, il se précipitera du carbonate de chaux.

Si, au contraire, la teneur en gaz carbonique ou acide carbonique libre est supérieure à la valeur du gaz carbonique ou acide carbonique d'équilibre, l'eau pourra encore attaquer du calcaire et le dissoudre. Ce surplus de gaz carbonique peut être appelé **gaz carbonique indépendant**. On l'appelle aussi **gaz carbonique agressif**.

Le pH correspondant au CO_2 d'équilibre est appelé **pH d'équilibre**.

Les équations [2], [3] et [4] nous donnent :

$$6^0 \quad [H_2CO_3]_{eq} = \frac{K'_2}{K'_1 K'_c} [HCO_3^-]^2 [Ca^{++}]$$

Ici : $\frac{K'_2}{K'_1} = \frac{K''_2}{K''_1}$

$$7^0 \quad [H_2CO_3]_{eq} = \frac{K'_c}{K'_1 K'_2} \frac{[H^+]^2}{[Ca^{++}]}$$

$$7' \quad [H_2CO_3]_{eq} = \frac{K'_c}{K''_1 K''_2} \frac{<H^+>^2}{[Ca^{++}]}$$

$$8^0 \quad p[H]_{eq} = \log \frac{K'_c}{K'_2} - \log [HCO_3^-] - \log [Ca^{++}]$$

$$p<H>_{eq} = \log \frac{K'_c}{K''_2} - \log [HCO_3^-] - \log [Ca^{++}]$$

Dans la majorité des cas, c'est-à-dire lorsque les eaux ont un pH inférieur à 8,3, on peut confondre le CO_3 combiné, celui qui est dosé avec H_2SO_4 N/10 et le méthylorange comme indicateur, soit

(1) D'après KOLTHOFF et ROSENBLUM, in MOORE (1939).

$[A^-] = \frac{[\text{HCO}_3^-]}{2} + [\text{CO}_3^{--}]$, avec $\frac{[\text{HCO}_3^-]}{2}$. Mais au-dessus de ce pH , la quantité de CO_3^{--} ne peut plus être négligée. On a alors :

$$[\text{H}_2\text{CO}_3]_{eq} = \frac{4 K'_2}{K'_1 K'_e} \left([A^-] - \frac{K'_e}{[Ca^{++}]} \right)^2 [Ca^{++}]$$

Ici :

$$\frac{K'_2}{K'_1} = \frac{K''_2}{K''_1}$$

et :

$$p[H]_{eq} = \log \frac{K'_e}{2 K'_2} - \log ([A^-] [Ca^{++}] - K'_e)$$

$$p[H]_{eq} = \log \frac{K'_e}{2 K''_2} - \log ([A^-] [Ca^{++}] - K'_e)$$

Les valeurs les plus récentes de K'_1 , K'_2 et K'_e seraient à 25° :

$$p K'_1 = 6,34 - 0,119 \mu \quad (1)$$

$$p K'_2 = 10,25 - 0,382 \sqrt{\mu} \quad (1)$$

$$p K'_e = 8,32 - 4 \sqrt{\mu} \quad (2)$$

d'où :

$$\log \frac{K'_2}{K'_1 K'_e} = 4,41 - 0,119 \mu - 3,618 \sqrt{\mu} \quad \text{à } 25^\circ$$

$\log \frac{K'_2}{K'_1 K'_e}$ augmenterait de 0,012 pour chaque degré d'élévation de température entre 0 et 30° .

Mais ces équations ne sont valables que pour des forces ioniques, μ , inférieures à 0,1. K_1 s'accroît de 0,25 % et K_2 de 0,58 % par degré d'élévation de température. D'où :

$$p K_{1\theta} = p K_{125^\circ} - \log (1 + 0,0025 (\theta - 25^\circ))$$

$$p K_{2\theta} = p K_{225^\circ} - \log (1 + 0,0058 (\theta - 25^\circ))$$

Des valeurs plus anciennes donnent jusqu'à $\mu = 0,16$:

$$p K''_1 = 6,33 - 0,5 \sqrt{\mu} \quad \text{HASTINGS et SENDROY (1925).}$$

$$p K''_1 = 6,395 - 0,48 \sqrt[3]{\mu} \quad \text{BUCH (1932).}$$

$p K''_1$ diminuerait de 0,0083 par degré d'élévation de température.

$$p K'''_2 = 10,22 - 1,1 \sqrt{\mu} \quad \text{à } 38^\circ \quad \text{HASTINGS, MURRAY et SENDROY (1927).}$$

$$p K'''_2 = 10,28 - 0,77 \sqrt[3]{\mu} - 0,52 \mu \quad \text{BUCH (1932).}$$

$p K'''_2$ diminuerait en moyenne de 0,01 par degré d'élévation de température.

$$p K'_e = 8,50 - \frac{4,94 \sqrt{\mu}}{1 + 1,61 \sqrt{\mu}} \quad \text{à } 25^\circ \quad (3)$$

On aurait donc jusqu'à 0,16 μ :

$$\log \frac{K'_2}{K'_1 K'_e} = 4,61 + 0,6 \sqrt{\mu} - \frac{4,94 \sqrt{\mu}}{1 + 1,61 \sqrt{\mu}} \quad \text{à } 38^\circ$$

ou :

$$\log \frac{K'_2}{K'_1 K'_e} = 4,615 + 0,29 \sqrt[3]{\mu} - \frac{4,94 \sqrt{\mu}}{1 + 1,61 \sqrt{\mu}} + 0,52 \mu$$

(1) MacINNES et BELCHER (1933).

(2) FREAR et JOHNSON (1929).

(3) HASTINGS, MURRAY et SENDROY (1927).

Pour des teneurs élevées en sels, doivent être plus ou moins applicables les formules empiriques de BUCH (1932), valables ou delà de $\mu = 0,43$, pour l'eau de mer :

$$\phi K_1''' = 6,501 - 0,546 \sqrt[3]{\mu} + 0,049 \mu \text{ à } 20^\circ$$

$$\phi K_2''' = 10,48 - 1,76 \sqrt[3]{\mu} - 0,186 \mu \text{ à } 20^\circ$$

On aurait donc avec :

$$\phi K'_e = 8,47 - \frac{4,94 \sqrt{\mu}}{1 + 1,61 \sqrt{\mu}} \text{ à } 20^\circ,$$

$$\log \frac{K'_2}{K'_1 K'_e} = 4,49 + 1,214 \sqrt[3]{\mu} + 0,235 \mu - \frac{4,94 \sqrt{\mu}}{1 + 1,61 \sqrt{\mu}} \text{ à } 20^\circ.$$

Mais on obtient, semble-t-il, des valeurs trop élevées pour des hautes valeurs de μ . Les autres formules semblent mieux convenir pour $\log \frac{K'_2}{K'_1 K'_e}$.

Nous donnons ci-après un graphique (fig. 1) des valeurs de $\frac{K'_2}{K'_1 K'_e}$ et de $\log \frac{K'_2}{K'_1 K'_e}$, établi d'après les travaux d'ORLOV, de CAMERON, SEIDEL et RUPIN (en admettant $\delta = 0,0006$). Sur le même graphique nous donnons la représentation de :

$$\log \frac{K'_2}{K'_1 K'_e} = 4,61 + 0,6 \sqrt{\mu} - \frac{4,94 \sqrt{\mu}}{1 + 1,61 \sqrt{\mu}}$$

La formule :

$$\log \frac{K'_2}{K'_1 K'_e} = 4,61 + 0,29 \sqrt{\mu} - \frac{4,94 \sqrt{\mu}}{1 + 1,61 \sqrt{\mu}} + 0,52 \mu$$

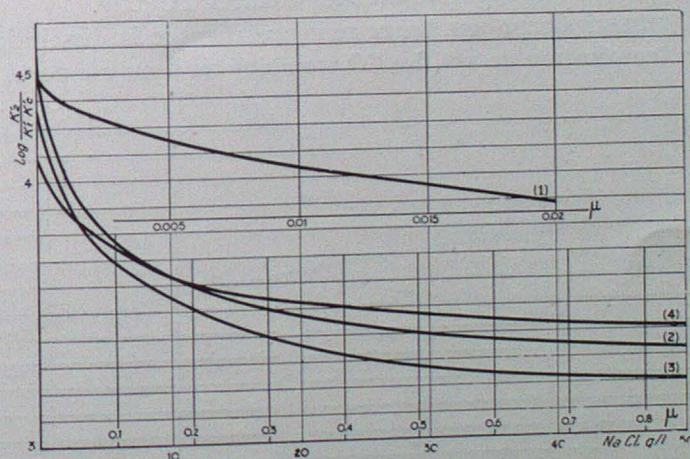


FIG. 1. — $\log \frac{K'_2}{K'_1 K'_e}$ en fonction de la force ionique μ ou de la concentration en NaCl (g/l).

1. $\log \frac{K'_2}{K'_1 K'_e} = 4,41 - 0,119 \mu - 3,618 \sqrt{\mu}$ pour les forces ioniques inférieures à 0,02.

2. $\log \frac{K'_2}{K'_1 K'_e} = 4,61 + 0,6 \sqrt{\mu} - \frac{4,94 \sqrt{\mu}}{1 + 1,61 \sqrt{\mu}}$.

3. Courbe d'après les solubilités données par CAMERON, SEIDEL et RUPIN, et calculée avec $\delta = 0,0006$.

4. Courbe d'après les données d'ORLOV.

donne pour $\mu < 0,1$ des valeurs voisines de la précédente et pour $\mu > 0,1$ des valeurs voisines de la courbe d'ORLOV.

La formule :

$$\log \frac{K'_2}{K'_1 K'_e} = 4,49 + 1,214 \sqrt[3]{\mu} + 0,235 \mu - \frac{4,94 \sqrt{\mu}}{1 + 1,61 \sqrt{\mu}}$$

des valeurs trop élevées pour les fortes concentrations. Nous n'en représentons pas la courbe. Nous aurons ultérieurement à utiliser la valeur :

$$kr = \sqrt[3]{[r \text{HCO}_3^-]^2 [r \text{Ca}]}$$

or :

$$[r \text{HCO}_3^-] = [\text{HCO}_3^-] \times 10^{-3}$$

et :

$$[r \text{Ca}] = 2 [\text{Ca}] \times 10^{-3}$$

Et de l'équation (6) nous tirons :

$$[\text{HCO}_3^-]^2 [\text{Ca}^{+}] = [\text{H}_2\text{CO}_3]_{eq} \frac{K'_2}{K'_1 K'_e} = \frac{\alpha_x \delta_{eq}}{22,4} \frac{K'_2}{K'_1 K'_e}$$

Nous en tirons donc :

$$kr = \sqrt[3]{\frac{\alpha_x \delta}{11,2} \frac{K'_2}{K'_1 K'_e}} \cdot 10^3$$

$$\text{ou } kr = \sqrt[3]{2 [\text{H}_2\text{CO}_3]_{eq} \frac{K'_2}{K'_1 K'_e}} \cdot 10^3$$

kr représente, somme toute, le nombre de milliéquivalents de CaCO_3 qu'une eau peut dissoudre.

Les expériences de CAMERON, SEIDL et RUPIN, nous donnent immédiatement la valeur de kr pour différentes concentrations de NaCl , avec $\delta = 0,0006$ environ. Nous en donnons la courbe (fig. 2). Nous avons également construit des courbes avec les données d'ORLOV.

Le graphique de MÜNDLEIN donne une bonne représentation de la dissolution du carbonate de chaux dans l'eau à la température de 17° . Le CO_3 combiné de l'eau est porté en abscisse, le CO_2

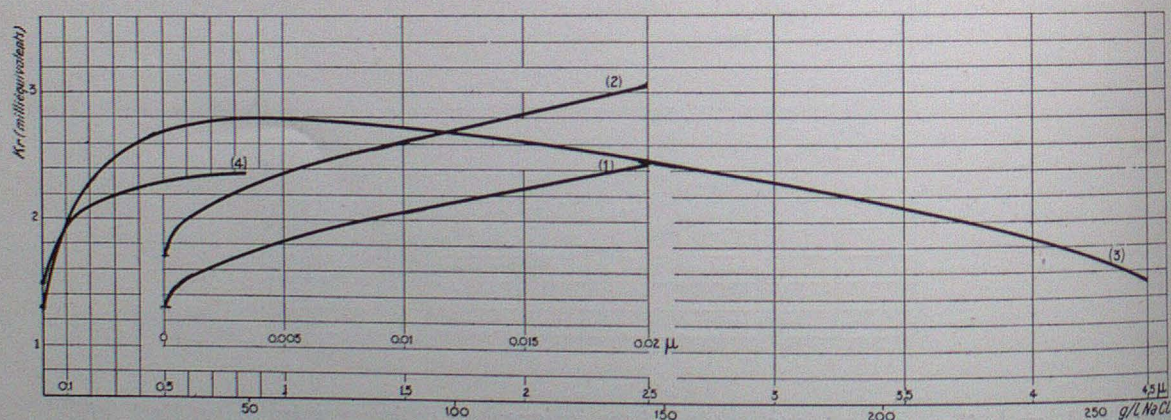


FIG. 2. — kr (en milliéquivalents), en fonction de la force ionique μ , ou de la concentration en NaCl (g/l), à 25° .

1. kr calculé avec $\log \frac{K'_2}{K'_1 K'_e} = 4,41 - 0,119 \mu - 3,618 \sqrt{\mu}$, pour les forces ioniques inférieures à $0,02 \mu$, avec $\delta = 0,0006$.
2. *Id.*, avec $\delta = 0,001$.
3. kr calculé d'après les solubilités données par CAMERON, SEIDEL et RUPIN, et avec $\delta = 0,0006$.
4. Courbe de kr , calculée d'après les données d'ORLOV ; $\delta = 0,0006$.

libre en ordonnée. Une courbe donne l'équilibre du carbonate de chaux. Le CO_2 libre situé au-dessous de la courbe est le CO_2 équilibrant. Tout le CO_2 en surplus, et par conséquent situé au-dessus de la courbe, correspond au CO_2 indépendant ou agressif.

Des obliques rectilignes du graphique donnent le pH en fonction du CO_2 libre et du CO_3 combiné.

Cette courbe de MÜNDLEIN n'est directement applicable qu'aux eaux renfermant autant d'ions Ca^{++} que d'ions $\frac{\text{HCO}_3}{2} + \text{CO}_3$. S'il y a plus d'ions de l'un que de l'autre, l'on doit prendre pour le

CO_3 combiné la valeur $\sqrt[3]{(\text{CO}_3)^2 \frac{3}{2} (\text{Ca})}$ exprimé en milligrammes.

2° Attaque des dolomies.

Le carbonate de magnésie se trouve sous forme de giobertite MgCO_3 , ou de nesquehonite $\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. L'attaque de ces carbonates doit se faire comme celle de la calcite, sous l'influence du gaz carbonique dissous dans l'eau. Nous n'avons donc qu'à examiner le produit $[\text{Mg}] [\text{CO}_3]$. En admettant qu'il n'y a pas d'hydrolyse et que la dissociation soit complète, on aurait d'après les résultats de Roger C. WELLS (1915) :

$$[\text{Mg}] [\text{CO}_3] = 1 \times 10^{-4} \text{ à } 20^\circ$$

D'après JOHNSTON (1915), en tenant compte de la dissociation et de l'hydrolyse, on aurait :

$$[\text{Mg}^{++}] [\text{CO}_3] = 1,93 \times 10^{-4} = K_{\text{Mg}}$$

et d'après le même auteur :

$$\log K_{\text{Mg}} = (2.315/T) - 11.870,$$

T étant la température absolue.

KLINE (1929) donne :

$$\langle \text{Mg} \rangle \langle \text{CO}_3 \rangle = 1 \times 10^{-5} \text{ à } 25^\circ$$

D'après KLINE (1929), la solubilité du carbonate de magnésie serait à 25° , pour différentes tensions $\hat{z}$ du CO_2 :

$\hat{z} \text{ CO}_2$ en atm.	Millimoles de Mg^{++} dans 1.000 g H_2O	Millimoles de HCO_3 dans 1.000 g H_2O	Phase solide
0,000107	4,33	4,83	$\text{Mg}(\text{OH})_2$
0,000210	7,08	8,06	—
0,000310	10,13	11,83	—
0,000380	13,55	14,32	—
0,000510	14,37	17,10	$\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$
0,000845	15,66	19,90	—
0,00160	18,59	26,98	—
0,00334	22,10	35,48	—
0,00690	25,07	44,68	—
0,0150	31,27	60,22	—
0,0432	46,01	89,98	—
0,1116	62,66	123,6	—
0,9684	213,5	426,9	—

A 18° , lorsque la tension $\hat{z}$ du CO_2 est supérieure à 0,000369, comme dans les eaux souterraines, la phase solide est la nesquehonite. Au-dessous, la phase solide est la brucite, $\text{Mg}(\text{OH})_2$.

En ce qui concerne la giobertite, on sait seulement qu'elle est plus difficilement soluble que la nesquehonite et que le carbonate de chaux sous une tension de CO_2 de 0,0003. Mais, si la pression s'accroît, la solubilité augmente, de telle sorte qu'entre 1 et 4 atmosphères, elle est à peu près égale à celle du CO_3Ca .

D'après Roger C. WELLS (1915), au bout de 61 jours, l'eau dissoudrait 63 mg de MgCO_3 , giobertite, sous une tension $\hat{z} = 0,0003$. La solubilité du carbonate de magnésie est augmentée par la présence de NaCl . Ainsi, d'après CAMERON et SEIDELL (1903) : Voir tabl. p. 202, en haut.

La dissolution de la dolomite est encore plus mal connue. Il y aurait lieu de tenir compte de la constante :

$$[\text{Ca}^{++}] \cdot [\text{Mg}^{++}] \cdot [\text{CO}_3]^2 = K_{do}$$

D'après COSSA (1869), il ne se dissoudrait que 320 mg/l de dolomite dans l'eau saturée de CO_2 à 18° et 760 mm de pression.

A 25° dans l'eau sans CO₂, on aurait en g/l :

Cl Na	0	28	59,5	106,3	147,4	231,1	272,9
CO ₃ Mg	0,176	0,418	0,527	0,585	0,544	0,460	0,393

A 25° dans l'eau en présence de CO₂ :

Cl Na	7	56,5	119,7	163,9	224,8	306,6	
CO ₃ Mg	30,64	30,18	27,88	24,96	28,78	10,75	

BÄHR (1924) et (1932) a examiné la solubilité de la dolomite en présence de calcite sous une pression de 1 atmosphère et à 17°. Il trouva pour la solubilité de la calcite seule 1,00 g/l H₂O, et pour la solubilité de la dolomite en présence de calcite : 0,6339 g CaCO₃/l H₂O + 0,0093 g MgCO₃/l H₂O.

On a donc peu de renseignements sur la saturation avec la dolomite comme phase solide.

Voyons quels sont les rapports Mg/Ca de l'eau et de la roche, lorsque la dissolution n'est pas poussée à saturation. D'après KLÄHN (1929), lorsque l'on dissout de la dolomite seule le rapport Mg/Ca de l'eau est le même que celui de la dolomite. Et, suivant de vieilles observations de GORUP-BESANETS (1872), celui des eaux issues des dolomites serait le même que celui de la roche.

Dans les calcaires dolomitiques formés d'éléments séparés de calcite et de dolomite, la dissolution ne se fait pas de la même façon. La solubilité de la calcite étant beaucoup plus grande que celle de la dolomite, la roche s'enrichira en dolomite. Et le rapport Mg Ca des eaux sera plus faible que celui de la roche.

	[Mg]/[Ca] = rMg/rCa	
	roche	eau
Onodonga limestone (1)	0,980	0,833 à 0,206
Niagara limestone (1)	0,980	0,968 à 0,412
Bundsandstein moyen (2)	1,4	0,186 à 0,206
— inférieur (2)	0,932	0,325

(1) MURRAY A. N. (1930).

(2) DIETRICH (1900).

3° Attaque des silicates.

L'attaque des silicates joue un rôle de premier ordre dans la géochimie des eaux souterraines et superficielles. Mais il ne paraît pas en être de même dans la géochimie des eaux de gisements de pétrole où prédominent les roches sédimentaires. Néanmoins, il est nécessaire de

jeter un coup d'œil sur cette altération pour la compréhension générale.

A la surface des silicates, il peut exister des valences non satisfaites permettant une hydratation sur ces surfaces. Une hydrolyse souvent fort importante prend également naissance. Des bases fortes telles, K, Na, Mg, Ca, sont ionisées et entraînées par l'eau. Les anions oxygène de la maille cristalline peuvent être partiellement remplacés par des ions OH⁻, attirés en particulier par l'aluminium et le silicium.

Anions et cations passent ainsi tous, comme l'a montré CORRENS (1940), directement en solution vraie sans laisser derrière eux un squelette cristallin se transformant en maille argileuse. Ce n'est qu'ultérieurement, selon les conditions de pH en particulier, que se forment des argiles, des colloïdes d'alumine, de silice. Si, au début de l'attaque, les ions ne s'échappent pas du cristal tous à la même vitesse, lorsque le régime d'altération devient permanent, ils doivent forcément passer dans l'eau en proportion égale à celle qu'ils ont dans le minéral, si effectivement l'altération ne laisse pas derrière elle un reste insoluble de la maille cristalline.

Dans le cas de l'altération expérimentale de l'orthose, de la leucite, de la trémolite (CORRENS, 1940), il y a bien à la surface du cristal une couche résiduelle de SiO₂ et d'Al₂O₃ (orthose, leucite) ou de SiO₂ et de MgO (trémolite). Mais au cours de l'altération, cette pellicule résiduelle, extrêmement mince, garde toujours la même épaisseur ; ce qui veut dire qu'elle aussi se solubilise. Ce sont d'une manière générale les ions K⁺, Na⁺, Ca⁺⁺ et Mg⁺⁺ qui passent le plus rapidement en solution, tan-

dis que la silice et l'alumine, moins solubles, s'éliminent le plus difficilement du silicate ; et ce sont ces derniers qui constituent la couche résiduelle. Autrement dit, c'est à la mise en solution de la silice et de l'alumine que sont dévolus les facteurs de contrôle réglant la vitesse de l'altération.

Mais ce facteur de contrôle appartient tantôt à la silice, tantôt à l'alumine, suivant le pH de l'eau. Entre les pH 5 et 7,5, l'alumine a une solubilité à peu près nulle, tandis que la dite solubilité croît rapidement au-dessus de pH 8,5 et en dessous de pH 4,5. Au contraire, si en dessous de pH = 4,5 la solubilité de la silice est très faible, avec un minimum pour pH = 3, elle croît par contre rapidement au-dessus de ce pH lorsque le pH s'élève.

Aussi pour l'orthose, l'alumine est-elle le facteur de contrôle entre les pH 6 et 10 et la silice pour les $pH < 6$ et les $pH > 10$.

Pour la leucite, la silice est le facteur de contrôle pour les $pH < 5,5$, tandis que l'alumine est le facteur de contrôle depuis le pH 5,5 jusqu'au moins pH 11.

Pour la trémolite, le facteur de contrôle est SiO_2 pour des $pH < 4$, tandis que de pH 4 à 6 il semblerait que ce soit Mg .

Les expériences de CORRENS ont montré l'importance toute particulière du pH de l'eau sur la vitesse d'attaque de l'orthose et de la leucite. C'est au pH 6,5 que la vitesse de mise en solution est la plus faible. Et la vitesse est d'autant plus grande que le pH de l'eau s'écarte de 6,5, c'est-à-dire se dirige, soit vers pH 3, soit vers pH 11. Mais l'attaque se fait plus rapidement par les eaux acides que par les eaux alcalines. Il est à noter que les eaux acides prédominent en général sur les eaux alcalines, et que **l'acidité est en particulier due au CO_2 dissous dans l'eau. On voit donc le rôle important du CO_2 dans l'attaque des silicates.**

Les phénomènes de mise en solution dépendent naturellement, aussi en grande partie, de la température et de la diffusion à partir des silicates.

Les altérations qui viennent d'être envisagées, ont essentiellement lieu à la surface du cristal. Mais il en est d'autres, comme par exemple la damouritisation des plagioclases, qui se font à l'intérieur du minéral, et souvent même seulement au cœur du cristal. La damouritisation n'intéresse pas les feldspaths alcalins, mais les plagioclases. C'est qu'elle est en liaison avec la teneur en Ca , ce que l'on voit en particulier fort bien dans les plagioclases zonés. Les mouvements ioniques se passent ici à l'intérieur même du cristal. Comme le mica formé, la damourite est potassique, cela nécessite un apport de potassium et d'aluminium ou un maintien de l'aluminium sur place avec départ de SiO_3^- . Ceux-ci peuvent venir de l'altération de l'orthose et de celle de la biotite. Ainsi, il apparaît dans le feldspath un réseau micacé, aux dépens des ions SiO_3^- , Al^{+++} , OH^- du feldspath et avec un apport de K^+ et de Al^{+++} . Mais il y a élimination de Na et du Ca du feldspath. Comme MILLOT (1949) l'a montré, le Ca joue un rôle prépondérant dans cette damouritisation. Il empêche l'aluminium nécessaire à la formation du réseau micacé de partir du milieu du feldspath. Après la mise en solution, des réactions secondaires ont lieu. Et celle-ci sont très importantes, car elles commandent la composition de l'eau. Si elle n'existaient pas, les substances dissoutes dans l'eau seraient entre elles dans les mêmes rapports que dans les silicates.

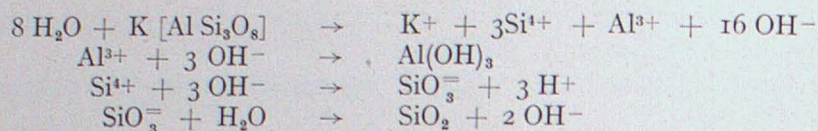
Mais il y a, par exemple, fixation du K par les feldspaths calcosodiques, où le Ca préside à la formation du réseau micacé de la damourite (MILLOT, 1949). Du K est également fixé par des illites et montmorillonites en formation.

Parmi ces réactions secondaires, l'une des plus importantes a lieu entre les ions SiO_3^- et Al^{+++} et aussi K^+ , pour donner naissance à des argiles. Mais la nature de ces argiles dépendra du pH . Dans un milieu basique prendront naissance surtout de l'illite et de la montmorillonite, mais peu de kaolinite ; ce sont les conditions ordinaires surtout réalisées lorsque le milieu est calcique, d'autant plus que Ca favorise l'apparition du réseau micacé et neutralise l'acidité de l'eau. Tandis que dans un milieu franchement acide, c'est-à-dire dans un milieu où l'acide carbonique de l'eau n'est pas équilibré par Ca en particulier, ce seront au contraire l'halloysite et la kaolinite qui prédomineront. Silice et alumine resteront ainsi sur place, d'autant plus qu'il pourra y avoir également précipitation de gels de SiO_2 dans les eaux à $pH < 5$ et de gels d' $Al(OH)_3$ en particulier dans les eaux à pH compris entre 5 et 7,5. De même, le fer transportable surtout à l'état d'ions Fe^{++} , en particulier

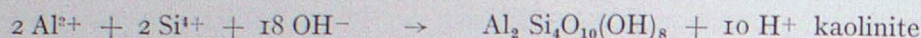
dans les eaux à faible potentiel redox et à pH faible, passe rapidement lorsque le potentiel redox s'élève à des ions Fe^{+++} peu solubles qui donnent des colloïdes de $Fe(OH)_3$, qui précipitent en gels à des $pH > 5,2$.

Nous donnons ici d'une manière très schématique quelques exemples de l'altération des principaux silicates :

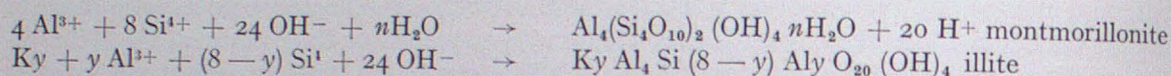
1° ORTHOSE.



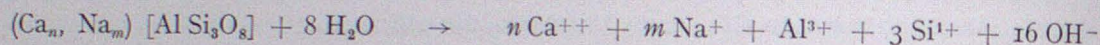
— en milieu acide :



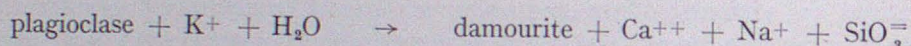
— en milieu basique :



2° PLAGIOCLASES.

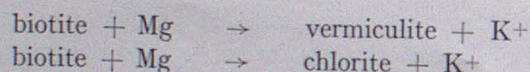


— damouritisation à l'intérieur du plagioclase :

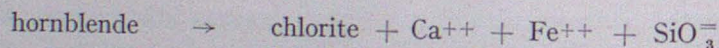


— kaolinisation sur les bords des cristaux en milieu très acide : processus similaire à celui de l'orthose.

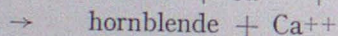
3° BIOTITE.



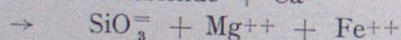
4° HORNBLENDE.



5° PYROXÈNE



6° PÉRIDOT

*Composition des eaux.*

En somme, seuls les ions Na^+ , Ca^{++} et Mg^{++} , transportés par les eaux pourront, en totalité, quitter les silicates et le milieu d'altération.

Une certaine quantité de SiO_2 , en particulier sous forme d'ions $SiO_3^{=2}$, pourra être entraînée par les eaux à $pH > 5$ et en quantités d'autant plus grandes que ces pH sont plus élevés. Il en sera de même des ions Al^{+++} avec des $pH < 5$ ou $> 7,5$. Mais la plus grande partie de Si et Al sera fixée par formation de minéraux argileux : kaolinite, halloysite, illites, montmorillonites ou précipitation de SiO_2 et d' $Al(OH)_3$. Le fer pourra dans une certaine mesure être dissous dans les eaux, selon le pH , le restant se précipitant sous forme d'hydroxyde.

Quant aux anions autres que $SiO_3^{=2}$, les silicates ne peuvent eux-mêmes en fournir de grandes quantités. Le $SO_4^{=2}$ aura surtout sa source dans l'oxydation des pyrites et autres sulfures.

Le chlore proviendra en particulier de la biotite, de la muscovite, de la hornblende, qui peuvent en renfermer 200 à 600 mg/kg, tandis que les feldspaths en contiennent moins, de l'ordre de 50 mg (BEHNE, 1953). L'apatite avec ses 3 g/kg fournit également du chlore.

Les granites ont une teneur moyenne de 200 mg/kg. Les roches éruptives en renferment en moyenne 150 mg/kg, soit une proportion sensiblement égale à celle des roches sédimentaires, 154 mg/kg.

On voit donc que nécessairement la plus grande partie des anions sera constituée par HCO_3^- et $\text{CO}_3^{=}$, issus du CO_2 dissous, originaire de l'atmosphère des sols et en très petite partie de l'air atmosphérique.

Les ions Cl n'y joueront qu'un rôle accessoire. Et, fait très important, ils seront en règle générale, bien moins nombreux que les ions Na et K réunis. *Il ne s'agit pas d'interpréter cette inégalité comme due à un échange de bases.* Nous avons là un *déséquilibre chlore-alcalin* d'origine. *Ce déséquilibre chlore-alcalin est un des caractères des eaux issues des roches cristallines ou cristallophyliennes.*

Étant donnée la faible vitesse d'attaque des silicates, le total des substances dissoutes dans les eaux ne pourra, d'une manière générale, être que très faible.

4° Mise en solution du fer (fig. 3, 4 et 5).

Dans les eaux souterraines, le fer peut être à l'état d'ions ferriques Fe^{+++} , ferreux Fe^{++} et FeOH^{++} . Mais ce fer se trouve être en relation avec les ions $\text{CO}_3^{=}$, OH^- et $\text{S}^{=}$, en raison des phases solides FeCO_3 , $\text{Fe}(\text{OH})_3$, $\text{Fe}(\text{OH})_2$ et FeS . D'un autre côté, il y a lieu de tenir compte des potentiels d'oxydo-réduction qui règlent les rapports entre Fe^{++} et Fe^{+++} , entre H_2 et H^+ , entre $\text{S}^{=}$ et SO_4 , et entre O_2 et H^+ . Nous avons donc à considérer les relations suivantes :

$$\begin{aligned} (1) \quad & \langle \text{Fe}^{++} \rangle \langle \text{OH}^- \rangle^2 = S_2 = 1,8 \cdot 10^{-15} \text{ à } 25^\circ (1) \\ (2) \quad & \langle \text{Fe}^{+++} \rangle \langle \text{OH}^- \rangle^3 = S_3 = 6 \cdot 10^{-38} \text{ à } 25^\circ (1) \\ (3) \quad & \langle \text{Fe}^{++} \rangle \langle \text{CO}_3^{=} \rangle = S_{\text{Fe}} = 2,11 \cdot 10^{-11} \text{ à } 25^\circ (1) \\ (4) \quad & \langle \text{Fe}^{++} \rangle \langle \text{S}^{=} \rangle = S_s = 4 \cdot 10^{-19} \text{ à } 25^\circ (1) \\ (5) \quad & \langle \text{H}^+ \rangle \langle \text{OH}^- \rangle = K_{\text{H}_2\text{O}} = 1,008 \cdot 10^{-14} \text{ à } 25^\circ (1) \end{aligned}$$

$$(6) \quad \frac{\langle \text{HCO}_3^- \rangle \langle \text{H}^+ \rangle}{\langle \text{H}_2\text{CO}_3 \rangle} = K'_1 = 4,16 \cdot 10^{-7} \text{ à } 25^\circ (1)$$

$$(7) \quad \frac{\langle \text{CO}_3^{=} \rangle \langle \text{H}^+ \rangle}{\langle \text{HCO}_3^- \rangle} = K'_2 = 4,84 \cdot 10^{-11} \text{ à } 25^\circ (1)$$

$$(8) \quad \frac{\langle \text{FeOH}^{++} \rangle \langle \text{H}^+ \rangle}{\text{Fe}^{+++}} = 6,0 \cdot 10^{-3} \text{ à } 25^\circ (2)$$

$$(9) \quad \text{Eh} = 1,229 + 0,0147 \log \text{O}_2 - 0,059 \text{ pH} \text{ à } 25^\circ (1)$$

$$(10) \quad \text{Eh} = 0,771 + 0,059 \log \frac{\langle \text{Fe}^{+++} \rangle}{\langle \text{Fe}^{++} \rangle} \text{ à } 25^\circ (1)$$

$$(11) \quad \text{Eh} = 0,14 + 0,0075 \log \frac{\langle \text{SO}_4^{=} \rangle \langle \text{H}^+ \rangle^8}{\langle \text{S}^{=} \rangle}$$

Champs de stabilité. — Nous sommes ainsi amenés à délimiter les champs de stabilités des 3 phases solides $\text{Fe}(\text{OH})_3$, FeCO_3 , FeS . Nous n'avons pas à nous occuper de la phase solide $\text{Fe}(\text{OH})_2$ qui, dans les conditions des eaux souterraines, ne peut avoir lieu.

La limite entre les phases $\text{Fe}(\text{OH})_3$ et FeCO_3 est donnée par la mise en commun des activités Fe^{++} et Fe^{+++}

$$\text{avec : } \langle \text{Fe}^{+++} \rangle \langle \text{OH}^- \rangle^3 = S_3 \\ \langle \text{Fe}^{++} \rangle \langle \text{CO}_3^{=} \rangle = S_{\text{Fe}}$$

$$\text{Eh} = \text{E}_0 + 0,059 \log \frac{\langle \text{Fe}^{+++} \rangle}{\langle \text{Fe}^{++} \rangle}$$

(1) LATIMER W. (1952). The oxidation states of the elements and their potentials in aqueous solutions. Prentice Hall, N. Y.

(2) In COOPER.

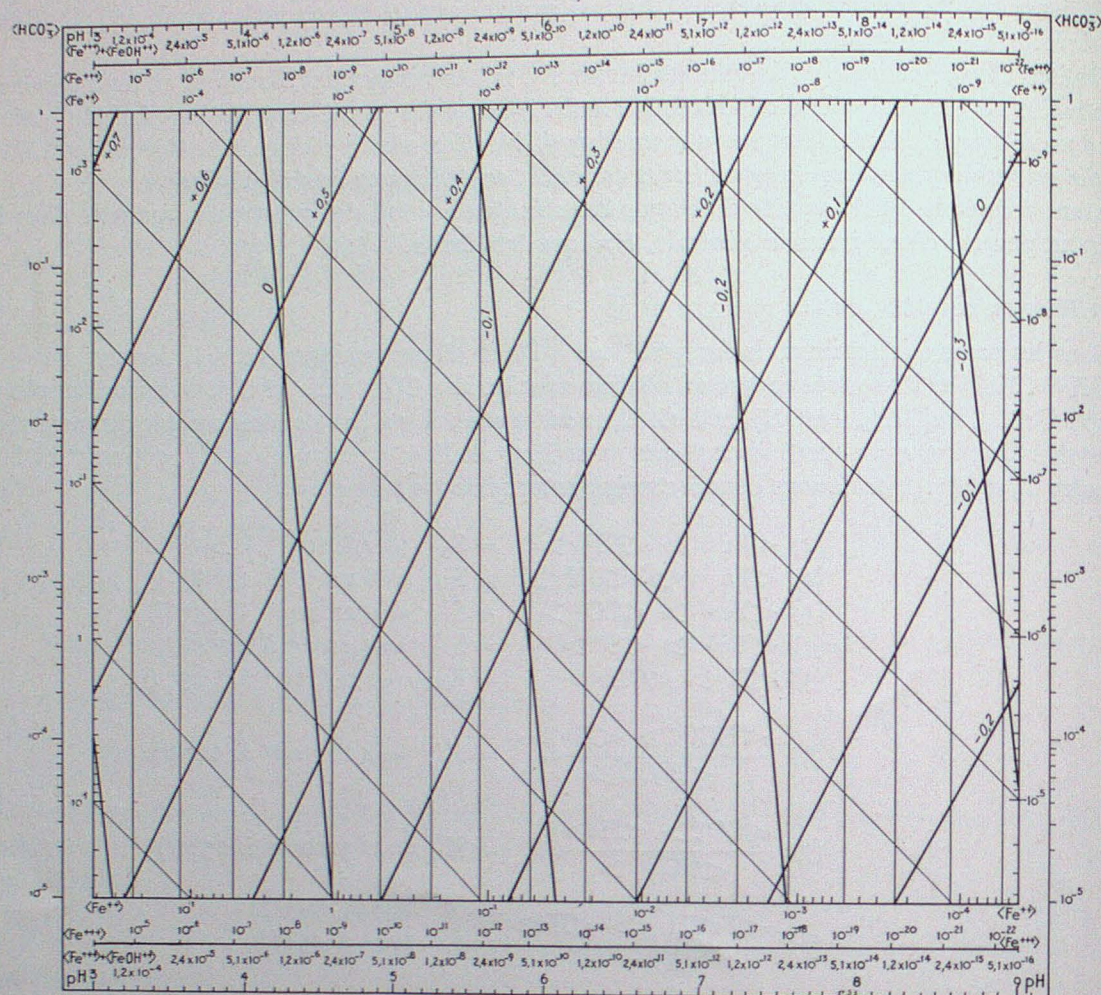


FIG. 3. — Graphique des champs de précipitation de Fe(OH)_3 , FeCO_3 et de FeS , en fonction de Eh, pH et HCO_3^- ; et teneurs maxima en $\langle \text{Fe}^{++} \rangle$, $\langle \text{Fe}^{+++} \rangle$ et Fe(OH)^{++} , dans chacun de ces champs.

Coordonnées dans le cadre extérieur : en ordonnée, activités de $\langle \text{HCO}_3^- \rangle$ de 10^{-5} à 1 : en abscisse pH de 3 à 9.

Les **limites des champs de précipitation** de Fe(OH)_3 et de FeCO_3 pour les différentes valeurs du potentiel redox, Eh, sont représentées par des obliques épaisses, de direction NE-SW. Les potentiels redox sont portés sur ces obliques.

Les **limites des champs de précipitation** de FeCO_3 et de FeS pour les différentes valeurs du potentiel redox sont représentées par des obliques épaisses de direction NW-SE. Les potentiels, Eh, correspondants sont portés sur ces obliques.

Concentration maxima en $\langle \text{Fe}^{++} \rangle$. — Dans le champ de précipitation de FeCO_3 , c'est-à-dire au-dessus de la limite $\text{FeCO}_3\text{-Fe(OH)}_3$, ou à la droite de la limite $\text{FeCO}_3\text{-FeS}$ correspondant au Eh de l'eau, les lignes d'égale concentration maxima en $\langle \text{Fe}^{++} \rangle$ sont indiquées par des obliques fines de direction NW-SE.

Dans le champ de précipitation de Fe(OH)_3 , c'est-à-dire en dessous de la limite $\text{FeCO}_3\text{-Fe(OH)}_3$ et à droite de la verticale limite $\text{Fe(OH)}_3\text{-FeS}$, les lignes d'égale concentration en $\langle \text{Fe}^{++} \rangle$, sont données par les verticales issues de la limite $\text{FeCO}_3\text{-Fe(OH)}_3$ se raccordant à ces verticales le long de la ligne $\text{FeCO}_3\text{-Fe(OH)}_3$.

Dans le champ de précipitation FeS , c'est-à-dire à gauche de la limite $\text{FeCO}_3\text{-FeS}$ et de la limite verticale $\text{Fe(OH)}_3\text{-FeS}$, les lignes d'égale concentration en $\langle \text{Fe}^{++} \rangle$ sont données par les verticales issues de la limite $\text{FeCO}_3\text{-FeS}$. Et les valeurs à porter sont celles des obliques se raccordant à ces verticales, le long de la ligne $\text{FeCO}_3\text{-FeS}$.

Concentration maxima en $\langle \text{Fe}^{+++} \rangle$. Ces concentrations sont données dans le champ de précipitation de Fe(OH)_3 par les verticales. Dans le champ de précipitation de FeCO_3 , elles sont données par des obliques parallèles aux obliques Fe(OH)_3 . La valeur à porter sur ces obliques est celle des verticales se raccordant à ces obliques le long de la ligne $\text{FeCO}_3\text{-Fe(OH)}_3$.

Dans le champ de précipitation de FeS , elles sont données par des verticales dont la valeur est celle des obliques à leur point de raccordement commun, le long de la ligne $\text{FeCO}_3\text{-FeS}$.

Les figures 4 et 5 donnent un exemple d'application de ce diagramme.

$$(12) \text{ soit } Eh_a = 1,074 + 0,059 \log \langle \text{HCO}_3^- \rangle - 0,118 \text{ pH à } 25^\circ$$

(13) ou en fonction de O_2 :

$$\log O_2 = -10,54 + 4,01 \log \langle \text{HCO}_3^- \rangle - 4,01 \text{ pH à } 25^\circ$$

en introduisant l'équation (9) dans l'équation (12).

Dès lors, on a précipitation d'hydroxyde ferrique lorsque le Eh de l'eau est plus grand que Eh_a , ou que $\log O_2$ de l'eau est plus grand que $\log O_{2a}$. Et l'on a précipitation de carbonate de fer dans le cas inverse.

La limite entre les phases FeCO_3 et FeS est donnée par la mise en commun des activités Fe^{++} de :

$$\begin{aligned} \langle \text{Fe}^{++} \rangle \langle \text{CO}_3^{--} \rangle &= S_{Fe} \\ \langle \text{Fe}^{++} \rangle \langle \text{S}^{--} \rangle &= S_s \end{aligned}$$

avec

$$Eh = 0,14 + 0,0075 \log \frac{\langle \text{SO}_4^{--} \rangle \langle \text{H}^+ \rangle^8}{\langle \text{S}^{--} \rangle}$$

ce qui nous conduit à la relation :

$$(14) \quad Eh_b = 0,275 + 0,0075 \log \langle \text{SO}_4^{--} \rangle - 0,0075 \log \langle \text{HCO}_3^- \rangle - 0,0675 \text{ pH}$$

ou :

$$(15) \quad \log O_{2b} = -64,9 + 0,510 \log \langle \text{SO}_4^{--} \rangle - 0,510 \log \langle \text{HCO}_3^- \rangle - 0,422 \text{ pH}$$

en introduisant l'équation (9) dans (14).

Dès lors, on a précipitation de FeCO_3 lorsque le Eh de l'eau est plus grand que Eh_b , ou que $\log O_2$ de l'eau est plus grand que $\log O_{2b}$. Et il y a précipitation de FeS dans le cas contraire.

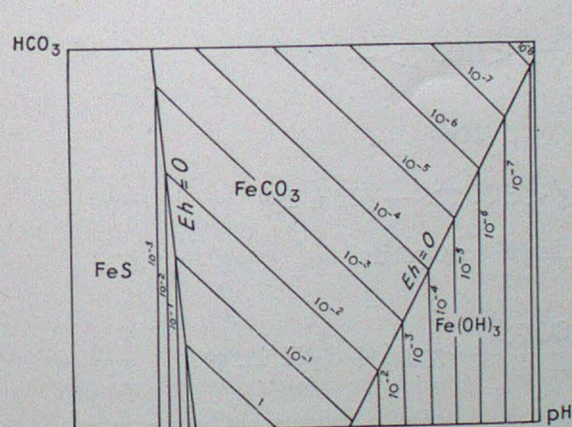


FIG. 4. — Exemple de la teneur en Fe^{++} , avec $Eh = 0$.

Champs de précipitation : à gauche de FeS , au milieu de FeCO_3 , à droite de Fe(OH)_3 , avec lignes d'égale teneur en $\langle \text{Fe}^{++} \rangle$.

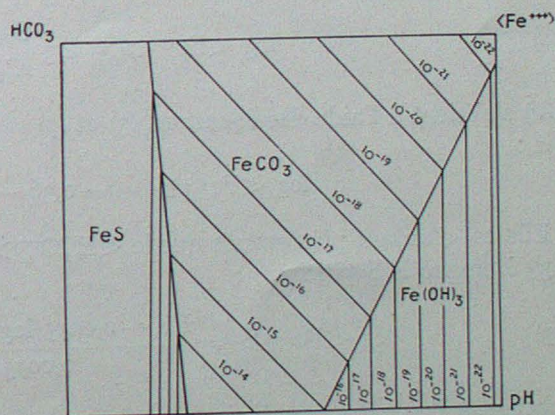


FIG. 5. — Exemple de la teneur en Fe^{+++} , avec $Eh = 0$.

Champs de précipitation : à gauche de FeS , au milieu de FeCO_3 , à droite de Fe(OH)_3 , avec lignes d'égale teneur en $\langle \text{Fe}^{+++} \rangle$.

Mais il peut être aussi nécessaire d'examiner la limite des phases solides Fe(OH)_3 et FeS , qui peut exister dans certains cas. Elle est donnée par la mise en commun des activités Fe^{+++} et Fe^{++} des deux champs de stabilité :

$$\begin{aligned} \langle \text{Fe}^{+++} \rangle \langle \text{OH}^- \rangle^3 &= S_3 \\ \langle \text{Fe}^{++} \rangle \langle \text{S}^{--} \rangle &= S_s \end{aligned}$$

avec :

$$Eh = 0,14 + 0,0075 \log \frac{\langle SO_4^- \rangle \langle H^+ \rangle^8}{\langle S= \rangle}$$

$$Eh = 0,771 + 0,059 \log \frac{\langle Fe^{+++} \rangle}{\langle Fe^{++} \rangle}$$

d'où l'on tire :

$$(16) \quad Eh_e = 0,00666 \log \langle SO_4^- \rangle + 0,365 - 0,0733 pH \text{ à } 25^\circ$$

La teneur maxima en activités Fe^{++} est la suivante :

1° Lorsque $Fe(OH)_3$ précipite :

$$(17) \quad \log \langle Fe^{++} \rangle = \frac{E_o - Eh}{0,059} + \log \frac{S_s}{(K_{H_2O})^3} - 3 pH$$

s'obtient à l'aide des équations (2) (5) et (10) ou

$$(17') \quad \log \langle Fe^{++} \rangle = 17,84 - 17,95 Eh - 3 pH \text{ à } 25^\circ$$

soit :

$$\log \langle Fe^{++} \rangle = \frac{E_o}{0,059} - 20,85 + \log \frac{S_s}{(K_{H_2O})} - 0,25 \log O_2 - 2 pH$$

s'obtient à l'aide des équations (17) et (9) ou :

$$\log \langle Fe^{++} \rangle = -2,98 - 0,25 \log O_2 - 2 pH \text{ à } 25^\circ$$

Elle est d'autant plus grande que le Eh est petit et que l'eau est acide, c'est-à-dire que le pH est plus faible.

2° Lorsque $FeCO_3$ précipite :

$$(18) \quad \log \langle Fe^{++} \rangle = \log \frac{S_{Fe}}{K'_2} - \log \langle HCO_3^- \rangle - pH$$

(18') s'obtient à l'aide des équations (3) et (7)

soit :

$$\log \langle Fe^{++} \rangle = -0,36 - \log \langle HCO_3^- \rangle - pH \text{ à } 25^\circ$$

Elle est d'autant plus grande que le $\langle HCO_3^- \rangle$ et le pH sont petits.

3° Lorsque FeS précipite :

$$(19) \quad \log \langle Fe^{++} \rangle = \frac{Eh - 0,0075 \log \langle SO_4^- \rangle}{0,0075} - 37,06 + 8 pH \text{ à } 25^\circ$$

s'obtient à l'aide des équations (4) et (11).

La précipitation de FeS ne se fait qu'à des Eh faibles $< 0,15$ à $pH = 3$; et $< -0,25$ à $pH = 9$. Il faut donc des Eh d'autant plus faibles que le pH est plus élevé. La précipitation n'est donc favorisée que dans les eaux acides et dans les eaux à Eh très faibles.

Plus le HCO_3^- est faible, plus le champ de précipitation est grand, c'est-à-dire plus il a de possibilités de se faire à des pH plus élevés.

La teneur maxima en activités Fe^{+++} est la suivante :

1° Lorsque $Fe(OH)_3$ précipite :

$$(20) \quad \log \langle Fe^{+++} \rangle = \log \frac{S_s}{(K)_{H_2O}} - 3 pH$$

s'obtient à l'aide des équations (2) et (5)

soit :

$$(20') \quad \log \langle \text{Fe}^{+++} \rangle = -4,768 - 3 \text{ pH à } 25^\circ$$

2° Lorsque FeCO_3 précipite :

$$(21') \quad \log \langle \text{Fe}^{+++} \rangle = \frac{\text{Eh} - \text{E}_0}{0,059} + \log \frac{S_{\text{Fe}}}{K'_2} - \log \langle \text{HCO}_3^- \rangle - \text{pH}$$

S'obtient à l'aide des équations (3), (7) et (10)

soit :

$$(21') \quad \log \langle \text{Fe}^{+++} \rangle = \frac{\text{Eh}}{0,059} - 13,42 - \log \langle \text{HCO}_3^- \rangle - \text{pH à } 25^\circ$$

3° Lorsque FeS précipite :

$$(22) \quad \log \langle \text{Fe}^{+++} \rangle = 150,28 \text{ Eh} - \log \langle \text{SO}_4^{=4} \rangle - 50,12 + 8 \text{ pH à } 25^\circ$$

s'obtient à l'aide des équations (4), (10) et (11).

On voit ainsi que les ions Fe^{+++} ne sont présents en quantité relativement importante que dans les eaux très acides, à $\text{pH} < 3$. Ces eaux sont excessivement rares, n'existent pour ainsi dire pas. Aussi les eaux, en général, ne transportent que des quantités négligeables d'ions Fe^{+++} , tandis que les ions Fe^{++} peuvent atteindre des valeurs relativement importantes.

Teneur maxima en ions FeOH^{++} . — La teneur maxima en ions FeOH^{++} est beaucoup plus grande que celles des ions Fe^{+++} . Mais eux-mêmes sont en quantité négligeable dans les eaux à $\text{pH} > 3$. La teneur en activités est donnée par la relation :

$$(8') \quad \log \langle \text{FeOH}^{++} \rangle = \log K'_1 + \text{pH} + \log \langle \text{Fe}^{+++} \rangle$$

soit :

$$(8'') \quad \log \langle \text{FeOH}^{++} \rangle = -2,222 + \text{pH} + \log \langle \text{Fe}^{+++} \rangle \text{ à } 25^\circ$$

A 25° on a donc :

	$\langle \text{FeOH}^{++} \rangle / \langle \text{Fe}^{+++} \rangle$	$\langle \text{FeOH}^{++} \rangle + \langle \text{Fe}^{+++} \rangle$
à pH = 3	6	7
4	60	61
5	600	601
6	6 000	6 001
7	60 000	60 001
8	600 000	600 001
9	6 000 000	6 000 001

Lorsque $\text{Fe}(\text{OH})_3$ précipite, (8'') et (20) donnent :

$$\log \langle \text{FeOH}^{++} \rangle = -6,99 - 2 \text{ pH}$$

Lorsque FeCO_3 précipite, (8'') et (21) donnent :

$$\log \langle \text{FeOH}^{++} \rangle = -15,642 + 16,95 \text{ Eh} - \log \langle \text{HCO}_3^- \rangle$$

Lorsque FeS précipite, (8'') et (22) donnent :

$$\log \langle \text{FeOH}^{++} \rangle = -52,342 + 150,28 \text{ Eh} - \log \langle \text{SO}_4^{=4} \rangle + 9 \text{ pH}$$

Les quelques tableaux suivants donnent les concentrations en fer des eaux suivant les différentes

conditions de précipitation de FeCO_3 , $\text{Fe}(\text{OH})_3$, FeS , c'est-à-dire aussi suivant les diverses valeurs de Eh , pH et de $\langle \text{HCO}_3^- \rangle$. Les teneurs en fer sont données en activités $\langle \text{Fe}^{++} \rangle$. Pour avoir les teneurs en moles $[\text{Fe}^{++}] = \frac{\langle \text{Fe}^{++} \rangle}{\gamma_{\text{Fe}}}$, il faut connaître le coefficient d'activité, γ_{Fe} , du fer. Mais celui-ci est mal connu. Il doit cependant être voisin de celui du calcium (p. 187). De même, dans ces tableaux, il sera nécessaire de calculer $\langle \text{HCO}_3^- \rangle = [\text{HCO}_3^-] \cdot \gamma_{\text{HCO}_3}$, à l'aide du coefficient d'activité $\log \gamma_{\text{HCO}_3} = -0,5\sqrt{\mu}$ pour les faibles valeurs de μ , ne dépassant pas 0,18. Pour les valeurs plus élevées jusqu'à celles de l'eau de mer à $\mu = 0,68$, on pourra se servir de :

$$\text{p} \gamma_{\text{HCO}_3} = -0,009 + 0,546 \sqrt[3]{\mu} - 0,049$$

Mais pour les concentrations encore plus grandes, cela reste du domaine expérimental.

Teneur en fer lorsque FeCO_3 précipite à 25°, avec $\langle \text{HCO}_3^- \rangle = 10^{-2}$. On a :

$$\begin{aligned} \log \langle \text{Fe}^{++} \rangle &= -0,36 - \log \langle \text{HCO}_3^- \rangle - \text{pH} \\ \log \langle \text{Fe}^{+++} \rangle &= 16,95 \text{ Eh} - 13,42 - \log \langle \text{HCO}_3^- \rangle - \text{pH} \\ \log \langle \text{FeOH}^{++} \rangle &= -2,222 + \text{pH} - \log \langle \text{Fe}^{+++} \rangle = -15,642 + 16,95 \text{ Eh} - \log \langle \text{HCO}_3^- \rangle \end{aligned}$$

Pour avoir la valeur de $\langle \text{Fe}^{++} \rangle$, de $\langle \text{Fe}^{+++} \rangle$, de $\langle \text{FeOH}^{++} \rangle$ et de $\Sigma \langle \text{Fe} \rangle$ pour les différentes valeurs de $\langle \text{HCO}_3^- \rangle$, diviser par 100 $\langle \text{HCO}_3^- \rangle$ de l'eau.

Valeurs de $\Sigma \langle \text{Fe} \rangle$ avec $\langle \text{HCO}_3^- \rangle = 10^{-2}$

pH	Eh de		
	-0,4 à +0,2	+ 0,4	+ 0,6
3	$4,35 \cdot 10^{-2}$	$4,35 \cdot 10^{-2}$	$4,38 \cdot 10^{-2}$
4	$4,35 \cdot 10^{-3}$	$4,35 \cdot 10^{-3}$	$4,69 \cdot 10^{-3}$
5	$4,35 \cdot 10^{-4}$	$4,35 \cdot 10^{-4}$	$7,74 \cdot 10^{-4}$
6	$4,35 \cdot 10^{-5}$	$4,36 \cdot 10^{-5}$	$3,83 \cdot 10^{-4}$
7	$4,35 \cdot 10^{-6}$	$4,49 \cdot 10^{-6}$	$3,43 \cdot 10^{-4}$
8	$4,35 \cdot 10^{-7}$	$5,73 \cdot 10^{-7}$	$3,39 \cdot 10^{-4}$
9	$4,35 \cdot 10^{-8}$	$1,82 \cdot 10^{-7}$	$3,39 \cdot 10^{-4}$

Pour les Eh inférieurs à + 0,4, la teneur en fer est essentiellement celle des ions $\langle \text{Fe}^{++} \rangle$, devant laquelle celles des autres activités $\langle \text{Fe}^{+++} \rangle$ et $\langle \text{FeOH}^{++} \rangle$ est négligeable.

Pour les Eh de + 0,4 de $\text{pH} = 3$ à $\text{pH} = 7$, la teneur des activités de Fe est aussi essentiellement celle des activités $\langle \text{Fe}^{++} \rangle$. Aux pH supérieurs à 7, les activités $\langle \text{FeOH}^{++} \rangle$ deviennent de plus en plus abondants, s'ajoutent aux activités $\langle \text{Fe}^{++} \rangle$ et finissent par prédominer à $\text{pH} = 9$. Pour Eh = + 0,6, de $\text{pH} = 3$ à $\text{pH} = 4$, la teneur en Fe est à peu près celle des activités $\langle \text{Fe}^{++} \rangle$. A $\text{pH} = 5$, les activités $\langle \text{Fe}^{++} \rangle$ et $\langle \text{FeOH}^{++} \rangle$ sont à peu près en quantités égales. A $\text{pH} = 6$, il y a près de 10 fois plus d'activités $\langle \text{FeOH}^{++} \rangle$ que d'acti-

tés $\langle \text{Fe}^{++} \rangle$ et à $\text{pH} = 7$ jusqu'à $\text{pH} = 9$, la teneur totale en fer $\Sigma \langle \text{Fe} \rangle$ est à peu de chose près celles des activités $\langle \text{FeOH}^{++} \rangle$, les autres activités $\langle \text{Fe}^{++} \rangle$ et $\langle \text{Fe}^{+++} \rangle$ devenant négligeables.

On a donc pour :

$$1^\circ \text{ Eh} < + 0,4 \quad \log \Sigma \langle \text{Fe} \rangle = -0,36 - \log \langle \text{HCO}_3^- \rangle - \text{pH}$$

$$2^\circ \text{ Eh} = + 0,4$$

$$\text{pH} < 7 \quad \log \Sigma \langle \text{Fe} \rangle = -0,36 - \log \langle \text{HCO}_3^- \rangle - \text{pH}$$

$$\text{pH} > 7 \quad \log \Sigma \langle \text{Fe} \rangle = -15,642 + 16,95 \text{ Eh} - \log \langle \text{HCO}_3^- \rangle$$

$$3^\circ \text{ Eh} = + 0,6$$

$$\text{pH} < 5 \quad \log \Sigma \langle \text{Fe} \rangle = -0,36 - \log \langle \text{HCO}_3^- \rangle - \text{pH}$$

$$\text{pH} > 5 \quad \log \Sigma \langle \text{Fe} \rangle = -15,642 + 16,95 \text{ Eh} - \log \langle \text{HCO}_3^- \rangle$$

Teneur en fer, lorsque $\text{Fe}(\text{OH})_3$ précipite à 25°.Valeurs de $\Sigma <\text{Fe}>$

pH	Eh				
	- 0,2	0	+ 0,2	+ 0,4	+ 0,6
3				$1,15 \cdot 10^2$	$4,70 \cdot 10^{-2}$
4				$1,15 \cdot 10^{-1}$	$5,02 \cdot 10^{-5}$
5			$3,55 \cdot 10^{-1}$	$1,15 \cdot 10^{-4}$	$8,22 \cdot 10^{-8}$
6			$3,55 \cdot 10^{-4}$	$1,15 \cdot 10^{-7}$	$4,02 \cdot 10^{-10}$
7		$6,92 \cdot 10^{-4}$	$3,55 \cdot 10^{-7}$	$1,18 \cdot 10^{-10}$	$3,60 \cdot 10^{-12}$
8	$1,70 \cdot 10^{-3}$	$6,92 \cdot 10^{-7}$	$3,55 \cdot 10^{-10}$	$1,50 \cdot 10^{-13}$	$3,55 \cdot 10^{-14}$
9	$1,70 \cdot 10^{-6}$	$6,92 \cdot 10^{-10}$	$3,55 \cdot 10^{-13}$	$4,70 \cdot 10^{-16}$	$3,55 \cdot 10^{-16}$

$$\log <\text{Fe}^{++}> = 17,84 - 16,95 \text{ Eh} - 3 \text{ pH}$$

$$\log <\text{Fe}^{+++}> = -4,768 - 3 \text{ pH}$$

$$\log <\text{FeOH}^{++}> = -6,99 - 2 \text{ pH}$$

Pour les Eh inférieurs à + 0,4, et pour les Eh = + 0,4 à pH < 7 ; et pour les Eh = + 0,6 à pH < 4, la teneur en fer (activités) est essentiellement celle des activités $<\text{Fe}^{++}>$, soit approximativement :

$$\log \Sigma <\text{Fe}> = 17,84 - 16,95 \text{ Eh} - 3 \text{ pH}$$

la teneur des autres activités $<\text{Fe}^{+++}>$ et $<\text{FeOH}^{++}>$ étant négligeable devant celle des activités $<\text{Fe}^{++}>$.

Pour les Eh + 0,4 à pH > 7 et les Eh + 0,6 à pH > 5, la teneur en fer (en activités) est à peu de chose près celle des activités $<\text{FeOH}^{++}>$ soit approximativement :

$$\log \Sigma <\text{Fe}> = -6,99 - 2 \text{ pH}$$

la teneur des autres activités $<\text{Fe}^{++}>$ et $<\text{Fe}^{+++}>$ étant négligeable devant celle des activités $<\text{FeOH}^{++}>$.

Teneur en fer lorsque FeS précipite.

$$\log <\text{Fe}^{++}> = \frac{\text{Eh} - 0,0075 \log <\text{SO}_4^{--}>}{0,0075} - 37,06 + 8 \text{ pH}$$

$$\log <\text{Fe}^{+++}> = 150,28 \text{ Eh} - \log <\text{SO}_4^{--}> - 50,12 + 8 \text{ pH}$$

$$\log <\text{FeOH}^{++}> = -52,342 + 150,28 \text{ Eh} - \log <\text{SO}_4^{--}> + 9 \text{ pH}$$

Valeurs de $\Sigma <\text{Fe}>$

pH	Eh - 0,0075 log $<\text{SO}_4^{--}>$		
	- 0,4	- 0,2	0
3	$4,0 \cdot 10^{-67}$	$2,0 \cdot 10^{-40}$	$9,94 \cdot 10^{-14}$
4	$4,0 \cdot 10^{-59}$	$2,0 \cdot 10^{-32}$	$9,94 \cdot 10^{-6}$
5	$4,0 \cdot 10^{-51}$	$2,0 \cdot 10^{-24}$	
6	$4,0 \cdot 10^{-43}$	$2,0 \cdot 10^{-16}$	
7	$4,0 \cdot 10^{-35}$	$2,0 \cdot 10^{-8}$	
8	$4,0 \cdot 10^{-27}$		
9	$4,0 \cdot 10^{-19}$		

La teneur en fer (en activités) est essentiellement celle des activités $<\text{Fe}^{++}>$, la teneur en fer des autres activités étant négligeable devant elle.

On a donc :

$$\log \Sigma <\text{Fe}> = \frac{\text{Eh} - 0,0075 \log <\text{SO}_4^{--}>}{0,0075} - 37,06 + 8 \text{ pH}$$

Le fer dans les eaux souterraines d'origine météoriques. — Les quelques données précédentes permettent de mieux comprendre la géochimie du fer dans les eaux souterraines.

Mais il ne sera donné ici qu'un court aperçu de ce problème très complexe qui reste encore à approfondir.

La mise en solution du fer est surtout liée à l'altération des minéraux ferro-magnésiens ou des minéraux essentiellement ferrifères, beaucoup plus dans le sol agricole ou immédiatement sous celui-ci que dans les couches profondes. Ce n'est qu'une fois ces minéraux altérés que les phénomènes de solubilisation peuvent entrer en jeu.

Dans le sol (BETREMIEUX, 1951), cette mise en solution est essentiellement le fait de micro-organismes qui produisent d'abord des phénomènes de réduction. Ce sont ces micro-organismes qui modifient le milieu.

La présence de matière organique, support des micro-organismes, y est indispensable. De plus, l'humidité du milieu empêchant l'arrivée de l'oxygène favorise la réduction. Il est ainsi nécessaire d'avoir un milieu anaérobie. Le fer est amené à l'état ferreux et passe en solution. Il pourra même y avoir production de sulfure de fer.

Le fer solubilisé peut passer directement dans les eaux souterraines, si les conditions d'oxydo-réduction de pH et de HCO_3^- se maintiennent en profondeur. Par contre, s'il y a sous la zone de solubilisation une zone où les conditions d'oxydation peuvent se déclencher, aération, absence de micro-organismes, diminution de l'activité microbienne, où il y a modification du pH , du potentiel d'oxydo-réduction, de la teneur en CO_2 ou en HCO_3^- , la précipitation d'hydroxyde ferrique peut avoir lieu. Cependant cet hydroxyde peut encore migrer sous forme d'ions complexes avec la silice, l'acide humique jusqu'à la rencontre d'un milieu précipitant. Si ces protecteurs font défaut, l'hydroxyde ferrique est très rapidement fixé par l'argile.

Si, peut-être très souvent, la mise en solution est en liaison avec la destruction des minéraux dans la zone d'altération, elle peut parfois se poursuivre même avec intensité en profondeur comme cela est attesté par la présence d'eaux ferrugineuses et sulfureuses dans les nappes profondes.

La mise en solution est ici en rapport avec un milieu réducteur dû à la présence de matière organique dans la couche aquifère et vraisemblablement en liaison avec une réduction des sulfates de l'eau ou du terrain apportant des ions $S^{=}$ dans l'eau. Cependant lorsque ces eaux précipitent du fer en surface, c'est toujours à l'état de $Fe(OH)_3$. Mais il est possible qu'en profondeur, la précipitation du fer se fasse sous forme de sulfure, comme le témoigne la présence de pyrite dans ces terrains aquifères où la précipitation de $Fe(OH)_3$ fait défaut, car les conditions d'oxydo-réduction y sont très différentes de celles de la surface.

Les données précédentes, sur la solubilité et la solubilisation du fer dans les eaux souterraines, permettent de mieux saisir les relations qui existent entre la teneur en fer des eaux et la nature des terrains. Je n'en donnerai ici qu'un court aperçu.

Les eaux des roches silicatées, c'est-à-dire des granites, des gneiss, des micaschistes, des schistes, des roches éruptives, de même les eaux des roches siliceuses, comme par exemple des grès siliceux, des sables siliceux, des alluvions purement siliceuses, de même, enfin, les eaux des roches argileuses pures sont susceptibles de renfermer des quantités relativement importantes de fer, et il est facile de le constater.

C'est qu'en raison de la pauvreté en bases solubles susceptibles d'équilibrer le gaz carbonique dissous dans ces eaux, leur pH est faible. Et cela est d'autant plus vrai, si aux sources normales de CO_2 s'ajoute, comme dans le cas de certaines eaux minérales, du CO_2 d'origine volcanique. Ce faible pH permet une mise en solution importante de fer, et cette mise en solution sera naturellement d'autant plus importante que le potentiel d'oxydo-réduction le sera aussi, comme cela peut se produire lorsque les terrains renferment des matières organiques, cela à la condition que l'eau soit dans le domaine de précipitation de $Fe(OH)_3$, car lorsque l'eau se trouve dans le domaine de précipitation de $FeCO_3$, la teneur en fer est indépendante du potentiel d'oxydo-réduction.

Les eaux des roches calcaires ou dolomitiques ne contiennent en général pas de fer, ou du fer seulement en très faible quantité. C'est que les eaux issues des calcaires ont en général un pH supérieur à 7, car le gaz carbonique libre, en général de moins de 100 mg/l, est équilibré par le calcium

dissous. Il ne peut donc y avoir des teneurs supérieures en fer de 10^{-5} moles pour des eaux ayant plus de 10^{-3} moles de HCO_3^- .

Mais la présence d'eaux acides à pH 7, issues de terrains calcaires n'est pas impossible. Il suffit pour cela que ces eaux aient des quantités de HCO_3^- et Ca au-dessus de la normale. Le pH d'équilibre, c'est-à-dire le pH correspondant à la saturation est en effet :

$$\text{pH}_{eq} = \log \frac{K'_c}{K'_2} - \log [\text{HCO}_3^-] - \log [\text{Ca}^{++}]$$

équation qui montre que le pH est d'autant plus faible que $[\text{HCO}_3^-]$ et $[\text{Ca}^{++}]$ sont plus grands et que par conséquent le CO_2 d'équilibre est plus grand, car :

$$[\text{H}_2\text{CO}_3]_{eq} = \frac{K'_2}{K'_1 K'_c} [\text{HCO}_3^-]^2 [\text{Ca}^{++}]$$

En prenant comme valeur $\log \frac{K'_c}{K'_2} = 1,64$ à 25° et $\mu = 0$, on a en effet avec :

$\sqrt{[\text{HCO}_3^-] [\text{Ca}^{++}]}$	$\text{HCO}_3 \text{ mg}$	pH
$6,6 \cdot 10^{-3}$	406	6
$2,1 \cdot 10^{-2}$	1.280	5
$6,6 \cdot 10^{-2}$	4.060	4
$2,1 \cdot 10^{-1}$	12.800	3

HCO_3 en mg/l, en posant ici $\text{HCO}_3^- = \text{Ca}^{++}$

Les eaux riches issues des calcaires, mais à la condition d'être riches en HCO_3 et en Ca , peuvent donc contenir du fer. On en a de beaux exemples dans les eaux de gisements de pétrole de l'Iran.

Les eaux issues des roches carbonées, c'est-à-dire des houilles, des lignites ou des tourbes, sont généralement acides. Leur pH est le plus souvent bien supérieur à 7. Aussi les voit-on fréquemment contenir du fer en quantité appréciable en solution. Mais ce qui favorise surtout leur grande teneur en fer, c'est que les eaux peuvent avoir des potentiels d'oxydo-réduction très faibles. D'ailleurs avec des potentiels nuls ou négatifs, ces eaux sont susceptibles de renfermer aussi de grandes quantités de fer, même dans le cas de pH élevés.

Enfin, un dernier cas d'eau ferrugineuse est celui d'eaux sulfatées ferrugineuses des terrains pyriteux ou alunifères. Elles sont caractérisées par une haute teneur en SO_4^{--} , la présence possible de HSO_4^- , la haute teneur en Fe^{++} , mais parfois une faible teneur en HCO_3^- et CO_3^{--} . Ces eaux résultent de l'oxydation des pyrites, oxydation qui donne naissance à des ions SO_4^{--} , Fe^{++} et Fe^{+++} facilement mis en solution. La production d'acide sulfurique chasse le CO_2 des eaux, mais à la condition que le terrain aquifère ne soit pas calcaire, faute de quoi cet acide serait neutralisé. Naturellement l'oxydation des pyrites indique que les eaux ne peuvent avoir un pH très faible.

(A suivre.)

Géochimie des eaux souterraines

Application aux eaux des gisements de pétrole

(suite) *

par H. SCHOELLER

2° La représentation des analyses d'eau.

A) La présentation des analyses.

Étant donné que les substances dissoutes dans les eaux sont en presque totalité ionisées, la méthode la plus correcte de présentation des éléments est la forme ionique, en poids par kilog ou par litre de solution. Tout essai de reconstitution des substances dissoutes, en se servant de règles plus ou moins empiriques, est absolument vain, car ces règles purement chimiques ne peuvent faire savoir si l'eau renfermant par exemple, CO_3 , SO_4 , Na, Ca, a dissout du CaSO_4 et du Na_2CO_3 ou du Na_2SO_4 et du CaCO_3 . Seul l'examen de la nature des terrains traversés par les eaux pourrait apporter un éclaircissement à ce sujet.

Les calculs et les comparaisons des analyses sont grandement facilités en transformant les poids, en milliéquivalents ⁽¹⁾ et ⁽²⁾ qui seront désignés par la lettre r précédant le symbole chimique ⁽¹⁾.

Le nombre de milliéquivalents s'obtient en divisant le poids en milligrammes, par l'équivalent de l'élément ou du radical considéré, l'équivalent étant le poids (ou le poids moléculaire, s'il s'agit d'un radical) divisé par sa valence.

Il va sans dire que dans une analyse complète de tous les éléments contenus en solution vraie dans l'eau, le nombre des milliéquivalents négatifs doit être égal à celui des milliéquivalents positifs. Le pourcentage d'erreur est :

$$e = 100 \frac{rp - rn}{rp + rn}$$

rp étant la somme des milliéquivalents positifs et rn celle des milliéquivalents négatifs. Naturellement n'y sont pas compris les substances à l'état colloïdal ou en suspension comme peuvent l'être, Al_2O_3 , Fe_2O_3 et SiO_2 en partie. $e > 5$, en valeur absolue, indique généralement une erreur d'analyse ou de calcul, élément non déterminé ou compté en trop. D'une manière générale $e \leq 2$ en valeur absolue.

B) La comparaison des analyses entre elles.

Il s'agit maintenant de comparer les compositions chimiques entre elles. Les méthodes ne manquent pas. On confrontera directement les analyses, les poids en milligrammes ou les milliéquivalents, ou bien l'on dressera des graphiques qui permettent un examen d'ensemble rapide.

(*) Voir notre numéro de mars 1955, p. 181.

(1) STABLER, HERMANN (1911).

(2) Deutsches Bäderbuch (1907).

De nombreux auteurs comparent les analyses entre elles, après avoir réduit les poids (en milligrammes) en % du total du poids des substances dissoutes. C'est ce qu'a fait CLARKE (1924) dans ses «Data of geochemistry», et plusieurs auteurs à sa suite. D'autres, tel CHASE PALMER (1911), réduisent les milliéquivalents en % du nombre total des milliéquivalents.

Ces comparaisons de pourcentages permettent de voir immédiatement si les proportions des éléments sont les mêmes.

Pour faciliter les comparaisons, CHASE PALMER groupe les milliéquivalents en %, de la manière suivante :

$$\begin{aligned} a &= \text{les métaux alcalins} = r\text{Na} + r\text{K} + r\text{Li} \\ b &= \text{les métaux alcalino-terreux} = r\text{Ca} + r\text{Mg} \\ c &= \text{l'hydrogène} = r\text{H} \\ d &= \text{les acides forts} = r\text{Cl} + r\text{SO}_4 + r\text{Br} + r\text{NO}_3 \\ e &= \text{les acides faibles} = r\text{HCO}_3 + r\text{CO}_3. \end{aligned}$$

Naturellement on doit avoir $a + b + c = d + e$.

Il distingue ensuite :

1° la **salinité**, propriété donnée par les sels peu hydrolysables des acides forts ;

2° l'**alcalinité**, la propriété donnée par les sels facilement hydrolysables des acides faibles.

Il appelle respectivement **primaire, secondaire, tertiaire** les propriétés des sels des métaux alcalins, des métaux alcalino-terreux et celles des acides libres. Les eaux posséderont donc les propriétés suivantes : salinité primaire, salinité secondaire, salinité tertiaire, alcalinité primaire, alcalinité secondaire.

Différents cas peuvent alors se présenter :

$$\begin{aligned} \text{Classe I} : d < a & \quad \left\{ \begin{array}{l} 2d = \text{salinité primaire} \\ 2(a - d) = \text{alcalinité primaire} \\ 2b = \text{alcalinité secondaire.} \end{array} \right. \\ \text{Classe II} : d = a & \quad \left\{ \begin{array}{l} 2a \text{ ou } 2d = \text{salinité primaire} \\ 2b = \text{alcalinité secondaire.} \end{array} \right. \\ \text{Classe III} : a + b > d > a & \quad \left\{ \begin{array}{l} 2a = \text{salinité primaire} \\ 2(d - a) = \text{salinité secondaire} \\ 2(a + b - d) = \text{alcalinité secondaire.} \end{array} \right. \\ \text{Classe IV} : d = a + b & \quad \left\{ \begin{array}{l} 2a = \text{salinité primaire} \\ 2b = \text{salinité secondaire.} \end{array} \right. \\ \text{Classe V} : d > a + b & \quad \left\{ \begin{array}{l} 2a = \text{salinité primaire} \\ 2b = \text{salinité secondaire} \\ 2(d - a - b) = \text{salinité tertiaire ou acidité.} \end{array} \right. \end{aligned}$$

En réalité, c'est là un groupement tout artificiel rassemblant des éléments, par exemple SO_4 et Cl , qui peuvent avoir des origines toutes différentes, ou séparant des éléments qui peuvent avoir une même origine comme Na et Mg .

Les comparaisons, soit des poids, soit mieux des milliéquivalents en %, n'ont qu'une valeur toute relative. En effet elles sont faites comme s'il ne pouvait exister que des dilutions ou des concentrations simples. Mais les phénomènes géochimiques des eaux souterraines sont beaucoup plus complexes. Les dilutions sont rares ; les concentrations de règle générales. Et ces dernières ne se font pas d'une manière égale pour tous les éléments. Les dissolutions peuvent être plus rapides pour certains éléments que pour d'autres. Il peut y avoir à un moment donné saturation pour une seule substance, les autres continuant à se concentrer. **Des eaux de même origine pourront donc prendre des faciès, c'est-à-dire des pourcentages, complètement différents.** Des éléments évoluent en gardant les mêmes proportions entre eux. D'autres restent stationnaires. Il y a donc à considérer non seulement des valeurs relatives, mais **également des valeurs absolues.**

Les méthodes précédentes ne conviennent donc pas, il faut bien le dire. Les analyses ne doivent pas être réduites en % du total des éléments exprimés en milligrammes ou même en milliéquivalents. Les comparaisons doivent être simplement faites en examinant certains rapports, tels $r\text{SO}_4/r\text{Cl}$, $r\text{Mg}/r\text{Ca}$, $\frac{r\text{Cl} - r\text{Na}}{r\text{Cl}}$, $\frac{r\text{Cl} - r\text{Na}}{r\text{SO}_4 + r\text{HCO}_3 + r\text{NO}_3}$, $(r\text{Ca} + r\text{Mg})/r\text{Na}$, certaines valeurs absolues, comme $r\text{A} = r\text{HCO}_3 + \text{CO}_3$ (1), certains produits susceptibles d'indiquer s'il y a saturation ou voisinage de la saturation, tels : $[\text{SO}_4][\text{Ca}]$, $[\text{A}][\text{Ca}]$.

Voici un exemple : Utilisant les analyses réduites en pourcentage, on caractérise souvent les eaux de gisements de pétrole par leur forte teneur en chlore, ce qui est exact, et leur teneur faible en HCO_3 , ce qui est absolument erroné ; car précisément les eaux de gisements se distinguent par une teneur en HCO_3 bien au-dessous de la normale, mais en valeur absolue. L'erreur provient de ce que le HCO_3 ne se concentre pas comme les autres éléments, le Cl par exemple. Il est en équilibre avec le CO_2 des gaz qui surmontent l'eau, et il reste à peu de chose près le même quelles que soient les concentrations par dissolution des éléments de l'eau. $r\text{HCO}_3$ % de l'eau de gisements de pétrole pourra donc devenir plus petit que $r\text{HCO}_3$ % d'une eau ordinaire, quoique dans les eaux de gisements la teneur en HCO_3 soit de beaucoup supérieure.

Les deux analyses suivantes, l'une (1) de l'eau de gisement du forage 32-12/23 du Miocène, 4, du Bassin de Sunset (*in* JENSEN (1934), 943), l'autre (2) de l'eau des sables paléocènes du forage de Roque-de-Thau (Gironde), illustrent ce que je viens de dire :

	Milligrammes		Milliéquivalents		Milliéquivalents %	
	1	2	1	2	1	2
N H ₄	160,0		8,88		0,82	0
Fe		0,43		0,01		0,10
Ca	214,0	61,4	10,67	3,06	0,98	31,19
Mg	85,0	9,5	6,99	0,78	0,64	7,95
Na	11853,0	24,0	<u>515,79</u>	<u>1,04</u>	<u>47,40</u>	<u>10,60</u>
			542,33	4,89	49,84	49,84
Cl	17552,0	25,0	495,02	0,70	45,50	7,13
SO ₄	90,0	10,0	1,87	0,21	0,17	2,14
NO ₃		2,1		0,03		0,31
HCO ₃	2973,0	243,0	<u>48,74</u>	<u>3,98</u>	<u>4,48</u>	<u>40,57</u>
			545,63	4,92	50,15	50,15
SiO ₂	240,0	21,0				
Al ₂ O ₃ Fe ₂ O ₃	100,0					
Résidu sec	38222,2					

C. La représentation graphique des analyses.

Il y a quatre sortes de représentations graphiques : en colonnes, en diagrammes triangulaires, diagrammes rayonnants, diagrammes verticaux :

1° Graphiques en colonnes,

a) *Éléments non réduits en %* ; c'est la méthode du *Deutsches Bäderbuch*. Dans une colonne à gauche on superpose de bas en haut le nombre de milliéquivalents des principaux radicaux basiques dans l'ordre suivant : Na, Ca, Mg ; dans une colonne voisine à droite le nombre de milliéquivalents des

(1) $[\text{A}] = \frac{[\text{HCO}_3]}{2} + [\text{CO}_3]$.

principaux radicaux acides des eaux, Cl , SO_4 , HCO_3 , et au-dessus de cette dernière on ajoute le CO_2 libre. Le poids total des sels dissous est représenté par un trait vertical à côté.

L'échelle des milliéquivalents est de $2,5 \text{ mm}^2$ pour 1 milliéquivalent/kg d'eau. La largeur des colonnes est de $2,5 \text{ mm}$ pour les faibles concentrations, et de $n \times 2,5 \text{ mm}$ pour les fortes concentrations, les hauteurs étant alors divisées par n , ce qui maintient la même échelle de surface.

W. D. COLLINS (1923) et B. C. RENICK (1924) adoptent une représentation à peu près semblable. Ils superposent de bas en haut, dans l'ordre suivant, le nombre de milliéquivalents des radicaux basiques, Ca, Mg, Na et dans une colonne adjacente, les radicaux acides, $\text{HCO}_3 + \text{CO}_3$, SO_4 , Cl (fig. 6).

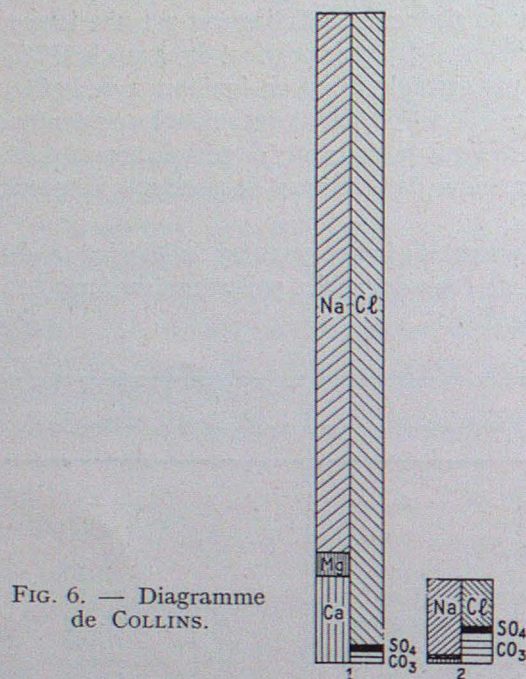


FIG. 6. — Diagramme de COLLINS.

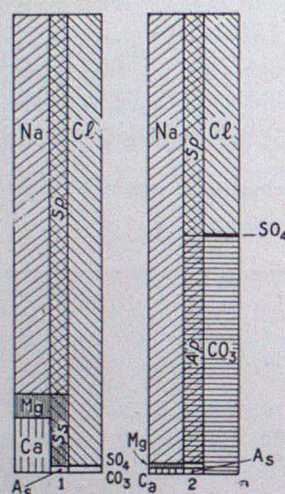


FIG. 7. — Diagramme de ROGERS.

S_p = Salinité primaire.
 S_s = Salinité secondaire.
 A_p = Alcalinité primaire.
 A_s = Alcalinité secondaire.

STABLER (1911) utilise un graphique semblable. Le pourcentage des éléments est indiqué par les hauteurs. Mais il a montré que l'on pouvait aussi représenter les valeurs absolues par la largeur des colonnes.

b) *Éléments réduits en %* : ROGERS (1917) dispose de bas en haut (fig. 7) dans une colonne de gauche les acides forts, $r\text{Cl}$, $r\text{SO}_4$; puis les acides faibles, $r\text{CO}_3$, $r\text{HCO}_3$, et dans une colonne de droite, les alcalins, $r\text{Na}$, $r\text{K}$, puis les alcalino-terreux, $r\text{Ca}$, $r\text{Mg}$, et dans une colonne médiane les salinités et les alcalinités.

Le graphique de PARKS E. M. (1925) est voisin des précédents. A gauche d'une verticale prise comme origine, sont superposées une colonne horizontale de $r\text{Na} + r\text{K} \%$, et en haut une colonne horizontale de $r\text{Cl} \%$. Et à droite de la verticale sont superposées les colonnes horizontales $r\text{Ca} + r\text{Mg} \%$ en face de $r\text{Na} + r\text{K} \%$, $r\text{SO}_4 \%$ en face de $r\text{Cl} \%$, et $r\text{CO}_3 \%$ + $r\text{HCO}_3$ au sommet.

De ces représentations en colonnes, la meilleure sans conteste est celle de COLLINS.

2° Diagrammes triangulaires.

Les éléments sont nécessairement réduits en %. On utilise un triangle équilatéral dans lequel les 3 axes de coordonnées, parallèles et égales aux hauteurs, sont divisées en 50 parties. $r\text{SO}_4$, $r\text{Cl}$, $r\text{CO}_3$ + $r\text{HCO}_3$ sont chacun reportés sur leur axe de coordonnées. Chaque eau se trouve alors représentée par un point à l'intérieur du triangle.

On pourrait alors procéder de même avec les radicaux basiques, $r\text{Na}$, $r\text{Mg}$, $r\text{Ca}$ et obtenir un second point. Une droite joignant ces deux points définirait alors l'eau.

Il est préférable de placer sur les mêmes axes de coordonnées, rCl et rNa , $rHCO_3 + rCO_3$ et rCa , rSO_4 et rMg . Cette disposition avait été autrefois imaginée par l'auteur de ce travail (fig. 8).

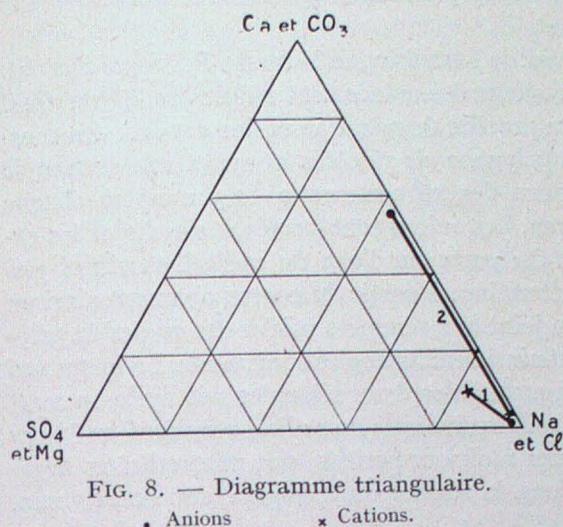


FIG. 8. — Diagramme triangulaire.

points A on mène une parallèle aux côtés du grand triangle. L'intersection de ces deux droites donne un point A' situé dans l'un des triangles des propriétés.

Dans ces représentations de HILL et LANGEIER, il y a une réduction en % objectionnable. De plus, un même point A' peut correspondre à toute une série de points A.

3^e Diagrammes rayonnants.

On porte sur un certain nombre d'axes rayonnants, régulièrement disposés autour d'un point central, le nombre soit de milliéquivalents, soit de milliéquivalents % de chacun des radicaux. On a par exemple :

a) le diagramme de TICKEL (1921) (fig. 11), à milliéquivalents réduits en %, avec axes $rNa + rK$, $rCa + rMg$, $rCO_3 + rHCO_3$, rSO_4 , rCl et concentration. On peut en particulier lui reprocher de ne pas séparer Ca et Mg.

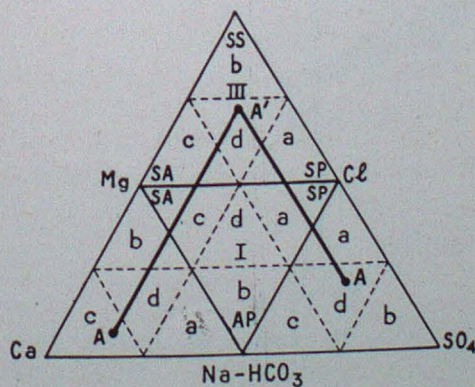


FIG. 10.
Diagramme de HILL modifié
par LANGEIER.

NIGGLI P. (1952) adopte une représentation voisine, mais à triangles séparés, ne figurant pas Mg, K prenant la place de ce dernier.

HILL (1941), in LANGEIER (1942), utilise 4 triangles équilatéraux disposés comme dans la figure 9. Les deux triangles de base sont ceux des cations et des anions. Les triangles sont divisés en champs comprenant des types primaires (chiffres romains) et des sous-types (chiffres arabes). Par les deux points A représentatifs de l'eau on mène une parallèle aux bases des triangles représentatifs. L'intersection de ces droites donne un point A' qui tombe dans l'un des champs des propriétés de PALMER.

LANGEIER (1942) modifie la disposition de HILL, en plaçant les triangles d'anions et de cations côte à côte et en prolongeant leurs côtés en un triangle des propriétés de PALMER (fig. 10). Des

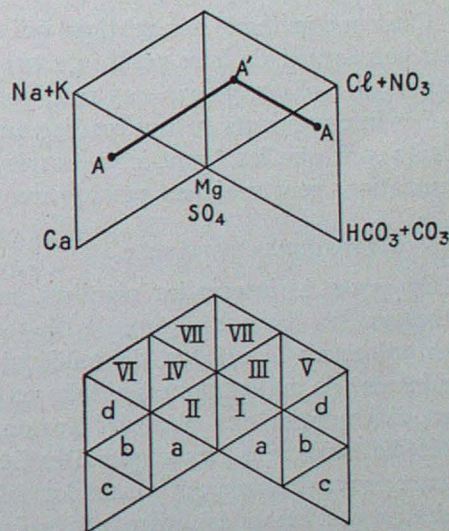


FIG. 9. — Diagramme de HILL.

b) le diagramme GIRARD (1935) (fig. 12), à milliéquivalents non réduits en %, portés sur deux axes rectangulaires en $+x$, rCa et $rHCO_3$; $-x$, rH et rCO_3 ; $+y$, rSO_4 et rMg ; $-y$, rCl et rNa . Les radicaux positifs sont réunis par un trait plein, et les négatifs par un trait interrompu. Ce diagramme ne peut être en totalité utilisé que si l'on connaît H et CO_3 .

c) Diagramme de FREY (1933) (fig. 13), en milliéquivalents réduits en %, portés sur deux axes rectangulaires. On porte en $+x$, les carbonates alcalins; $+y$, les carbonates terreux; $-x$, les sulfates alcalins; $-y$, les sulfates terreux. On joint les trois points, car on ne peut

en obtenir que trois au maximum et l'on hachure le triangle formé. Ce triangle est horizontal dans les eaux alcalines, vertical dans le cas des eaux terreuses. On ajoute ensuite un second triangle en blanc, en portant en $+x$, rNa % et en $-y$, rCl %. Le diagramme exige une reconstitution des sels dissous, et doit, pour cela même, être abandonné.

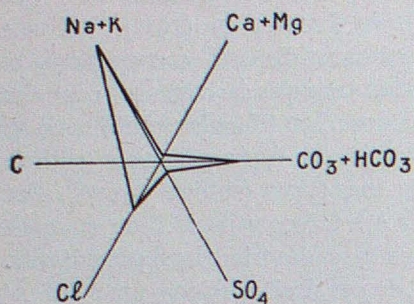


FIG. 11. — Diagramme de TICKEL.

d) *Diagramme de TELKESSY, in MAUCHA R. (1932) (fig. 14).* Les milliéquivalents des anions sont réduits en % du total de ceux-ci. On procède de même pour les cations. On construit alors un polygone de 16 côtés et ayant une surface de 200 mm². Chacun des 16 secteurs a 12,5 mm² et chaque rayon 8,082 mm. Les anions sont portés à gauche et les cations à droite. On porte sur l'axe du radical considéré une longueur, l , déterminée à partir du centre, obtenant ainsi un point que l'on joint aux sommets voisins des angles du polygone, obtenant ainsi deux triangles congruents. La longueur l est telle que la surface des deux triangles soit égale en mm² au nombre de milliéquivalents du radical considéré en % par rapport soit aux radicaux positifs, soit aux radicaux négatifs.

Par exemple si $rHCO_3^- = 74,5$ % des autres anions, la surface du triangle étant de 74,5 mm, la longueur l sera :

$$l = 74,5 / 8,082 \sin 22,5^\circ = 74,5 / 3,093 = 24,1.$$

C'est une méthode peu pratique qui a l'inconvénient de demander des calculs supplémentaires et par conséquent de faire perdre du temps. Il est à remarquer cependant qu'il suffit de prendre un rayon de $8,082 \times 3,093 = 25$ mm, pour que l'on puisse reporter directement les pourcentages.

Les inconvénients de tous ces diagrammes rayonnants sont que les figurations des très faibles concentrations sont vraiment peu apparentes.

4° Diagrammes verticaux.

On porte à intervalles réguliers sur l'axe des abscisses les divers radicaux de l'eau et sur l'axe des ordonnées le nombre de milliéquivalents (ou seulement de milligrammes) réduits ou non en %. Ces diagrammes ont plusieurs avantages sur les précédents. Ils sont plus souples. Des éléments nouveaux peuvent être ajoutés sans les déformer. Ensuite, et ceci est un avantage, non moins grand, on peut disposer sur un même diagramme plusieurs eaux sans amener de confusion de traits lorsque l'on ne procède pas aux réductions en %, ce qu'il n'est guère possible de faire avec la plupart des dispositions précédentes.

a) Diagrammes arithmétiques (fig. 15).

On porte sur les colonnes les milliéquivalents des divers radicaux acides, rCl , rSO_4 , rCO_3 et basiques, $rNa + rK$, rMg , rCa et le résidu sec. Ces milliéquivalents sont le plus fréquemment réduits en %.

Les diagrammes arithmétiques non réduits en % ne sont souvent guère utilisables, car il n'est pas possible de mettre, sur un même graphique, des eaux très concentrées et des eaux très diluées.

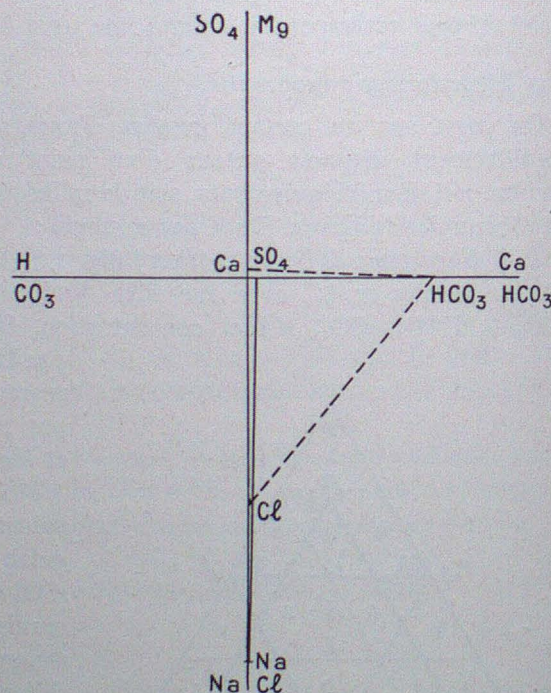


FIG. 12. — Diagramme de GIRARD.
Eau n° 2.

b) Diagrammes semi-logarithmiques (SCHOELLER, 1935, 1938).

L'auteur utilise les diagrammes semi-logarithmiques (fig. 16). Sur l'axe des abscisses, il dispose à intervalles réguliers, et successivement de gauche à droite, le dixième de la concentration, les radicaux rCa , rMg , rNa , rCl , rSO_4 , $rHCO_3 + rCO_3$ et porte sur l'axe des ordonnées, gradué suivant une échelle logarithmique, le nombre de milliéquivalents de chacun des radicaux. Les points obtenus

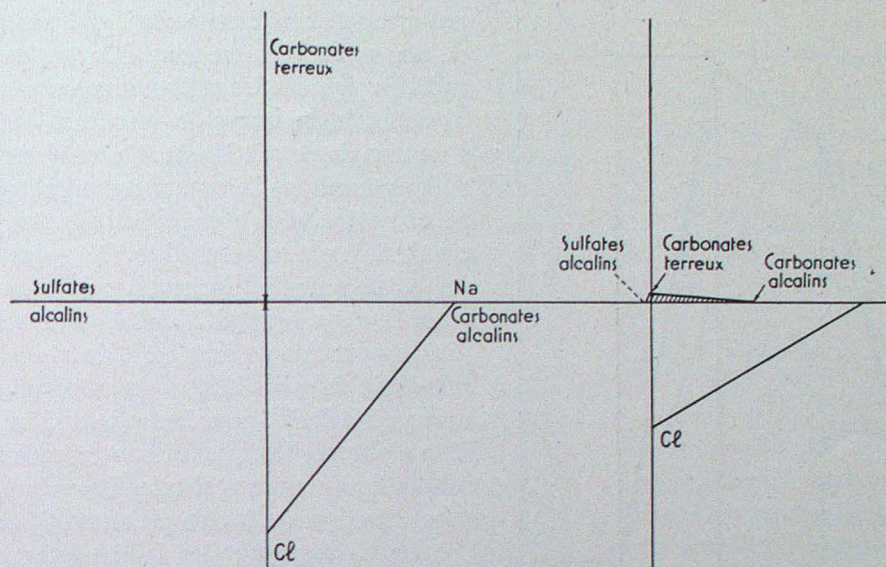


FIG. 13. — Diagramme de FREY.

sont reliés par des droites. Il en résulte des graphiques moins enchevêtrés que les graphiques arithmétiques à réduction en %. Si les eaux ont des concentrations différentes, ils se placent les uns au-dessus des autres au lieu de se recouvrir. Comme nous l'avons déjà dit, la réduction en % des divers éléments ne permet pas une comparaison exacte du fait de la constance du CO_3 combiné

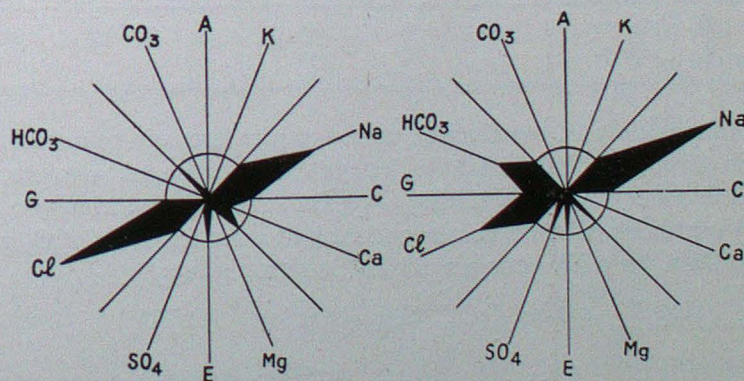


FIG. 14. — Diagramme de TELKESSY.

dans tous les cas, et de la constance ou de la faible variation d'autres éléments lorsque les concentrations sont très élevées. La méthode préconisée évite cet inconvénient. De plus, dans notre graphique, par suite de l'échelle logarithmique, toute droite réunissant deux éléments A et B d'une même eau, et parallèle à une autre droite réunissant les mêmes éléments A' et B' d'une autre eau, indique un même rapport des éléments : $A/B = A'/B'$. Ces graphiques permettent également, d'après

l'inclinaison des traits, de voir les rapports des éléments entre eux et en particulier des rapports que nous considérons comme caractéristiques ou de première importance :

$$r\text{Mg}/r\text{Ca}, r\text{SO}_4/r\text{Cl}, r \frac{\text{Cl-Na}}{\text{Cl}}, r \text{Na}/r\text{Ca}, r \text{Na}/r\text{Mg}.$$

De plus, il est ainsi possible d'exécuter un certain nombre de calculs. Veut-on connaître la valeur du produit $[\text{SO}_4][\text{Ca}]$ afin de se rendre compte si la saturation en sulfate de chaux est atteinte ou

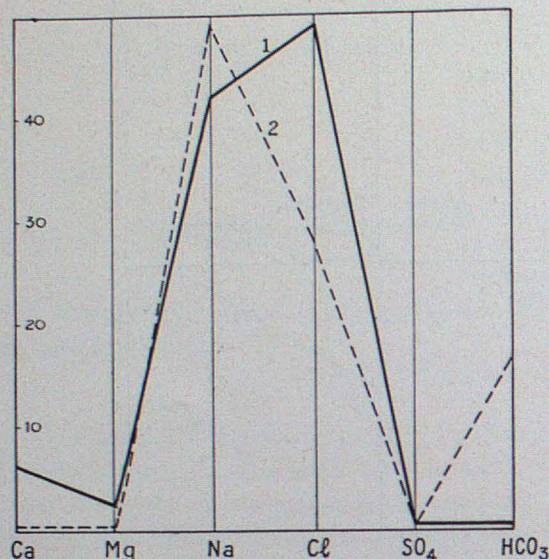


FIG. 15. — Diagramme arithmétique en %.

presque atteinte, c'est-à-dire, si l'eau peut encore ou non se charger en ions SO_4 ou en ions Ca , il suffit de joindre les milliéquivalents $r\text{SO}_4$ et $r\text{Ca}$. Si cette droite coupe la verticale CaSO_4 , placée à mi-chemin entre $r\text{SO}_4$ et $r\text{Ca}$, au-dessous du point S de saturation, la saturation n'est pas atteinte. Si, au contraire, le point d'intersection est au-dessus de S, il y a sursaturation. Ce point S est situé sur la verticale de telle sorte que l'on a :

$\log S = 1/2 \log ([r\text{SO}_4][r\text{Ca}]) = 1/2 \log (4 [\text{SO}_4][\text{Ca}])$ du produit de solubilité. Ce point S est fonction de la force ionique et en particulier de la teneur en NaCl de l'eau. Les points S relatifs à ces diverses forces ioniques et concentrations de NaCl , sont indiqués sur la verticale. De même, le point S est fonction de la température. Mais l'influence a lieu surtout pour les faibles forces ioniques et les températures basses. Il s'agit alors de déplacer le point S d'une valeur égale à celle qui est indiquée au bas de l'échelle.

Valeurs à ajouter à S'_0 de $\text{SO}_4 \text{ Ca}$ pour les différentes températures, à $\mu = 0$.

	$\Delta S'_0$		$\Delta S'_0$		$\Delta S'_0$		$\Delta S'_0$
0°	-3,8	20°	0	40°	1,6	60°	0
10°	-1,3	30°	1,2	55°	1,0		

Pour les hautes valeurs de μ , il semblerait que la température soit peu sensible.

Veut-on de même savoir si la saturation de l'eau en CaCO_3 est ou non atteinte, l'on joint par une droite les milliéquivalents $r\text{Ca}$ et $rA = r\text{HCO}_3^- + r\text{CO}_3^{2-}$. A mi-distance de $r\text{Ca}$ et de $rA = \text{CO}_3$ combiné, une droite porte des points S correspondant à la saturation en CaCO_3 pour les divers pH d'équilibre de l'eau. On a, en effet, pour ces points (SCHOELLER, 1938).

$$\log S = 1/2 \log ([r\text{Ca}][rA]) = 1/2 \log (4 [\text{Ca}][A])$$

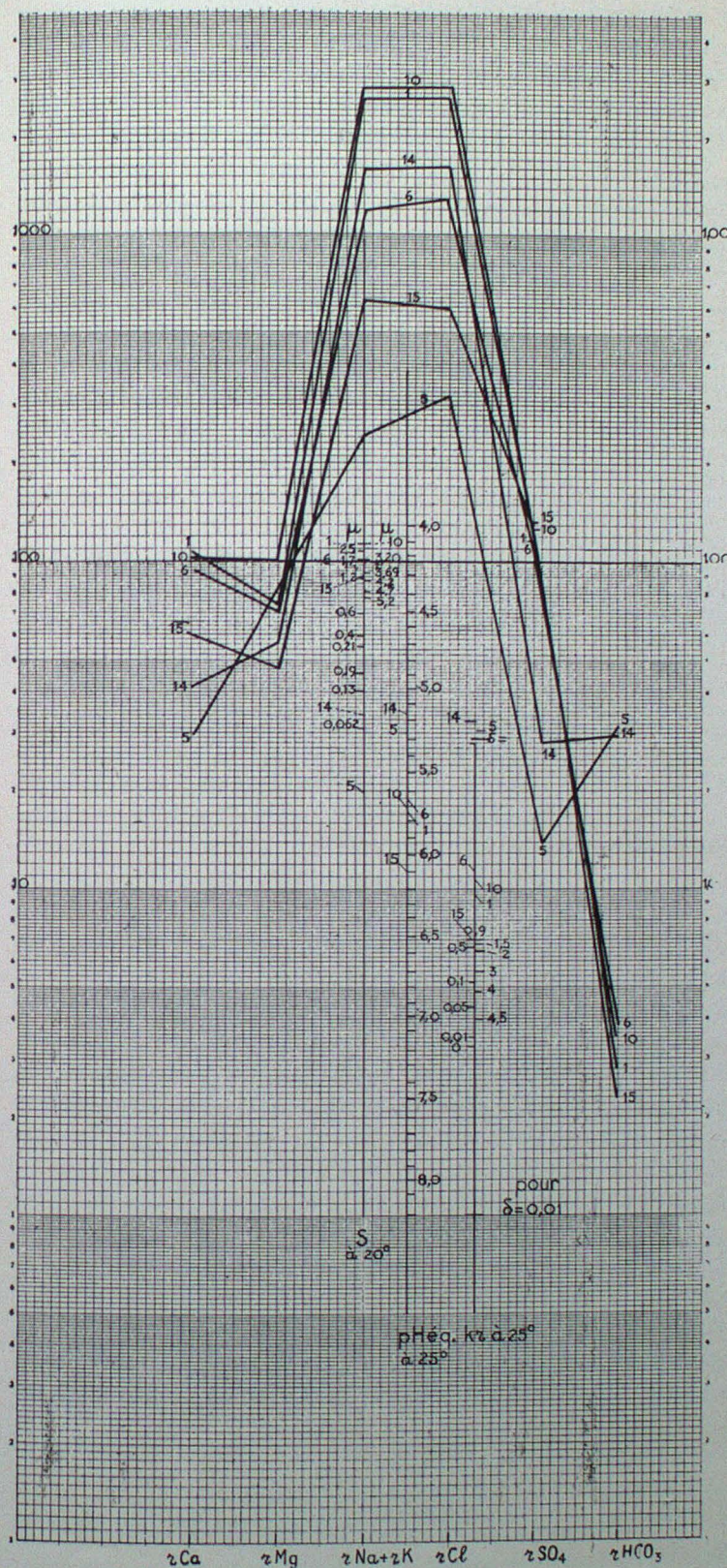
et :

$$S^2 = 4 [\text{Ca}][A] = 4 K'_c \left(\frac{<\text{H}^+> \text{éq.}}{2 K'_2} + 1 \right)$$

S peut être ainsi déterminé pour chaque concentration en ions H^+ , c'est-à-dire aussi pour chaque pH .

Le point d'intersection de la droite A-Ca avec la verticale, nous donne donc le pH d'équilibre. Si le pH de l'eau est inférieur à ce pH d'équilibre, l'eau est agressive vis-à-vis du calcaire. Si au contraire il est supérieur, l'eau est sursaturée.

Le pH d'équilibre est fonction de la force ionique et de la température. Aussi y a-t-il lieu d'ajouter



au pH d'équilibre les valeurs Δ_{pH} du tableau de la page 228 pour les différentes forces ioniques et les différentes températures.

Dans les pages précédentes, nous avons attiré l'attention sur l'expression :

$$kr = \sqrt[3]{[rHCO_3^-]^2 [rCa]}$$

qui nous donne somme toute la solubilité du carbonate de chaux dans l'eau. Et nous avons indiqué que :

$$kr = \sqrt[3]{\frac{2[H_2CO_3]_{\text{éq.}}}{K'_1 K'_e} \cdot 10^3}$$

ou

$$kr = \sqrt[3]{\frac{\alpha \delta \text{ éq.}}{11.2} \cdot \frac{K'_2}{K'_1 K'_e} \cdot 10^3}$$

Autrement dit, kr exprime aussi la teneur en gaz carbonique d'équilibre dissous dans l'eau, ou la tension d'équilibre du gaz carbonique dans l'atmosphère surmontant l'eau. Comme on le voit, le kr sera de grande utilité. Or ces valeurs de kr peuvent être immédiatement obtenues sur les diagrammes semi-logarithmiques. Elles se trouvent données par l'intersection de la droite joignant $rHCO_3^-$ à rCa avec la verticale située à $1/3$ de chemin de $rHCO_3^-$, soit à $2/3$ de chemin de rCa . Sur cette verticale, elles sont données en fonction de la force ionique ou de la concentration en NaCl. La température n'a que peu d'influence. La base de la règle donne les valeurs dont il faut déplacer S .

FIG. 16. - Diagramme logarithmique.

Eaux du West Texas, Reagan County, Permian Basin (analyses in Problems of Petroleum Geology (1934), p. 883-4.

S : échelle des produits $[SO_4][Ca]$ pour diverses forces ioniques μ , à 20° .

pH éq. : échelle des pH d'équilibre de la solubilité du $CaCO_3$ à 25° .

kr : échelle des kr à 25° , pour diverses forces ioniques μ .

Pour faciliter les opérations sur les graphiques commerciaux, nous utilisons des échelles découpées (fig. 17) dans le papier logarithmique, et qui portent les différentes valeurs de S .

Lorsque l'eau est à la température θ , on porte le trait θ de l'échelle de saturation de CaSO_4 sur le 1 du papier logarithmique. Dans le cas de l'échelle des pH , si l'eau a une force ionique μ , on porte cette force ionique μ de l'échelle sur le 1 du papier logarithmique. Dans le cas de l'échelle kr , on place

la température θ sur le 1 du graphique. On a ainsi la saturation en CaCO_3 pour les différentes forces ioniques pour une tension $\bar{z} = 0,01$. Pour connaître la tension $\bar{z}$ de l'eau en équilibre avec le CaCO_3 , il suffit de porter l'échelle des tensions sur l'échelle kr de telle manière que la valeur 0,01 de l'échelle des tensions se superpose à la valeur de μ de l'échelle kr (valeur de μ correspondant à celle de l'eau). La tension $\bar{z}$ de l'eau se trouve alors en face du point d'intersection de la droite $\text{Ca} - \text{CO}_3$ avec la verticale kr .

Un autre avantage de ces graphiques logarithmiques est de pouvoir se dispenser de calculer les milliéquivalents, en partant des poids des radicaux donnés par les analyses, et même en partant des valeurs de CaO , Na_2O , ClNa , SO_3 , etc., telles que les donnent les analyses anciennes. Pour cela, on se confectionne une sorte de règle à calcul, en découpant dans le papier logarithmique une bande étroite de l'échelle logarithmique. Sur cette règle graduée,

on porte les différents ions, radicaux, éléments ; le Ca à la graduation 20, le Mg à la graduation 12, Na à la graduation 23, SO_4 à 48, Cl à 35,5, HCO_3 à 61, CO_3 combiné à 30, SO_3 à 40, etc. Une fois cette règle ainsi construite, on s'en sert pour reporter les éléments de l'analyse sur le graphique. Ainsi veut-on porter le calcium, soit 240 mg, on place l'échelle de telle façon que la marque $\text{Ca} = 20$ de l'échelle se superpose à la valeur 1 de l'échelle logarithmique du graphique. On repère le point 240 de la règle et ce point est reporté à côté sur le papier logarithmique. Veut-on porter le SO_4 , soit 150 mg, on opère avec la même règle, mais en plaçant la marque $\text{SO}_4 = 48$ de la règle sur la valeur 1 du graphique. Et en face de la valeur 150 de la règle, on situe le point du SO_4 , et ainsi de suite.

M. BERKALOFF a transformé la présentation de mes graphiques en décalant une fois pour toutes sur le graphique les échelles des divers éléments. On porte alors directement les poids en milligrammes. Cela est pratique lorsque l'on a un très grand nombre de graphiques à confectionner. On peut se permettre de faire imprimer ou tirer les feuilles.

Mais la première présentation est plus claire. Et ces feuilles logarithmiques se trouvent dans le commerce. De plus, le report des éléments avec la règle est presque aussi rapide que le report direct sur la feuille. Les calculs sont plus aisés, plus simples. Et enfin la représentation en milliéquivalents est la plus logique.

Quels diagrammes employer ?

Tous les diagrammes réduisant les éléments en % sont absolument à déconseiller, car ils sont susceptibles d'interprétations erronées.

Les diagrammes rayonnants manquent de souplesse. Ils ne permettent guère d'ajouter d'éléments.

Valeurs à ajouter au pH d'équilibre
pour les diverses températures et valeurs de μ

$\Delta pH = 3,618 \sqrt{\mu}$							
μ	ΔpH	μ	ΔpH	θ	ΔpH	θ	ΔpH
0,001	0,12	0,014	0,44	0°	+ 0,50	16°	+ 0,18
0,002	0,16	0,015	0,45	1	+ 0,48	17	+ 0,16
0,003	0,20	0,016	0,47	2	+ 0,46	18	+ 0,14
0,004	0,23	0,017	0,48	3	+ 0,44	19	+ 0,12
0,005	0,26	0,018	0,49	4	+ 0,42	20	+ 0,10
0,006	0,28	0,019	0,51	5	+ 0,40	21	+ 0,08
0,007	0,31	0,020	0,52	9	+ 0,38	22	+ 0,06
0,008	0,33	0,021	0,53	7	+ 0,36	23	+ 0,04
0,009	0,35	0,022	0,55	8	+ 0,34	24	+ 0,02
0,010	0,37	0,023	0,56	9	+ 0,32	25	+ 0,00
0,011	0,39	0,024	0,57	10	+ 0,30	26	- 0,02
0,012	0,40	0,025	0,58	11	+ 0,28	27	- 0,04
0,013	0,42			12	+ 0,26	28	- 0,06
				13	+ 0,24	29	- 0,08
				14	+ 0,22	30	- 0,10
				15	+ 0,20		

Nous n'avons aucune donnée pour les valeurs de μ supérieures à 0,025.

De plus, ils rendent très difficile, sinon impossible, de placer plusieurs eaux sur un même graphique. Chaque eau doit avoir son graphique. Mais ils peuvent avoir une certaine utilité, lorsqu'il s'agit de distribuer des représentations sur une carte.

On peut faire les mêmes objections aux diagrammes en colonnes qui sont cependant séduisants, car très parlants.

Les diagrammes verticaux, plus souples, permettent d'ajouter de nouveaux éléments, de porter

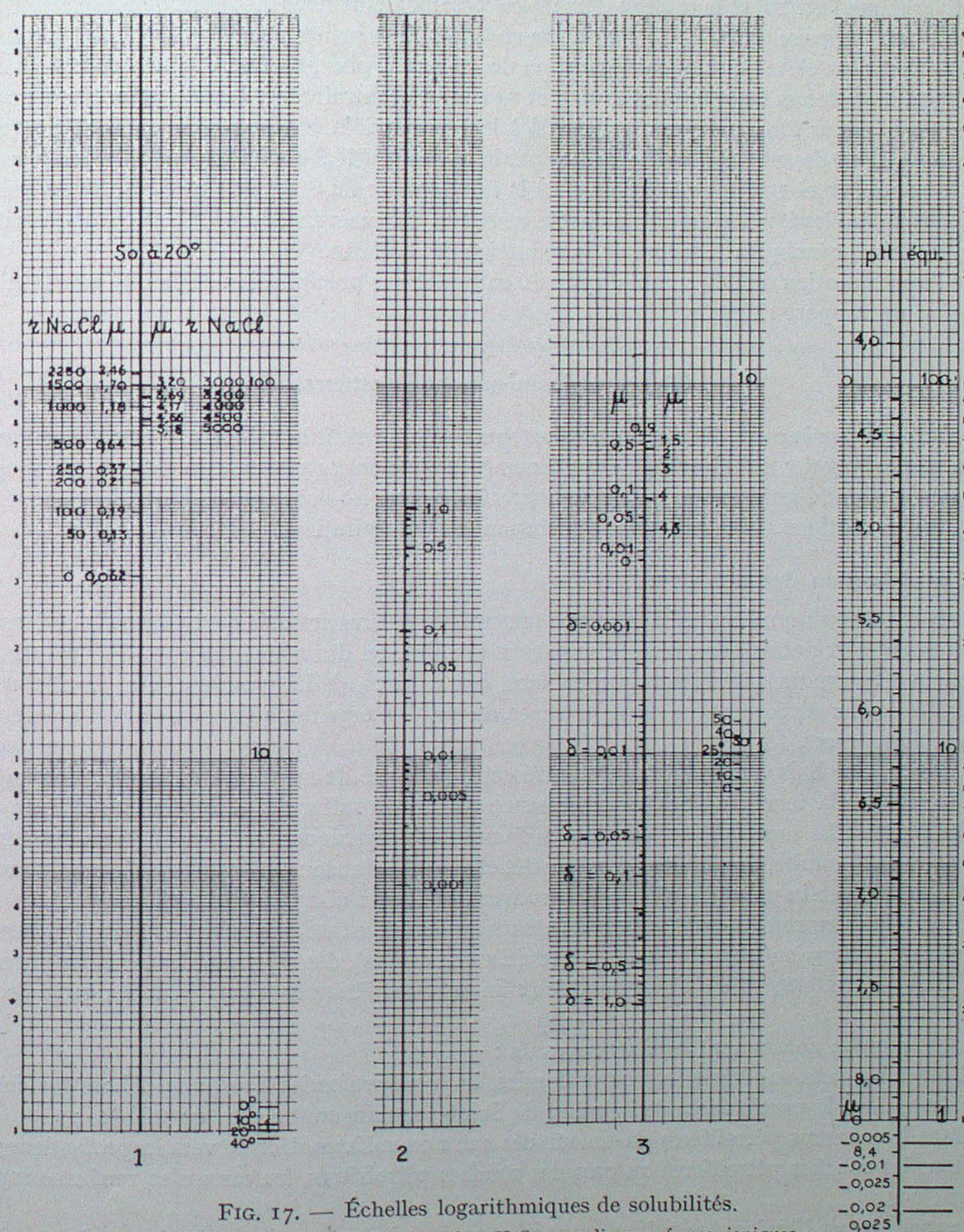


FIG. 17. — Échelles logarithmiques de solubilités.

1. Échelle de la solubilité du $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, pour diverses forces ioniques et diverses températures.
2. Échelle des kr . Calcul des tensions.
3. Échelle des kr en fonction de la force ionique et de la température.
4. Échelle des pH d'équilibre.

sur un même graphique plusieurs eaux sans amener de confusion. Et, parmi ceux-ci, les diagrammes logarithmiques sont les plus pratiques, car ils évitent tout calcul dans le report des éléments et, de plus, ils permettent de connaître immédiatement les rapports des éléments entre eux et des caractéristiques importantes.

A titre d'exemple, nous donnons à la page 231 quelques analyses d'eaux du Bassin Permien du West-Texas (BERGER et FASH, 1934), que nous avons également reportées sur le graphique de la fig. 16.

Ce diagramme (fig. 16) et le tableau d'analyses correspondant nous montrent que les eaux 1, 6, 10 et 15 sont au voisinage du point de saturation en CaSO_4 . Les points d'intersection avec la verticale sont d'autant plus élevés que la concentration des eaux est plus grande ; et ils correspondent sensiblement à leurs forces ioniques. Les eaux 5 et 14 sont au contraire fort loin du point de saturation, compte tenu de leur force ionique. Cela est dû à leur plus faible concentration en SO_4 , provoquée par une réduction des sulfates, qui se traduit par la présence d' H_2S et une teneur très élevée en CO_3 .

Les eaux 1, 6, 10 et 15 ont un kr faible, dû à la faible valeur du CO_3 combiné ; tandis que les eaux 5 et 14 ont un kr élevé, malgré leur plus faible teneur en Ca, mais en raison de la forte concentration en CO_3 combiné, conséquence encore de la réduction des sulfates.

C'est l'augmentation du CO_3 combiné qui a dû entraîner une précipitation de CaCO_3 , amenant alors l'élévation du rapport $r\text{Mg}/r\text{Ca}$.

3° Les phénomènes modificateurs.

Après les phénomènes de dissolution et d'attaques et souvent à la suite d'un parcours souterrain plus ou moins long des filets liquides, des phénomènes secondaires viennent modifier la composition chimique de l'eau. Parmi ceux-ci, les plus importants sont les échanges de bases, la réduction de sulfate, les oxydations et les nouvelles dissolutions ou précipitations.

A. La réduction des sulfates.

Certaines eaux souterraines présentent une teneur anormalement faible ou même nulle en ions SO_4 , contrairement aux autres eaux issues des mêmes terrains, ou des mêmes nappes. Par contre, elles renferment fréquemment de l'hydrogène sulfuré, des sulfures, de l'hyposulfite, etc. Et chaque fois cette faible teneur s'accompagne de la présence de matière organique dans le terrain aquifère, ou bien aux émergences.

Il y a ainsi une liaison très apparente entre cette présence de matière organique d'une part, et l'abaissement de la teneur en SO_4 et la présence d' H_2S , de sulfure et d'hyposulfite d'autre part. Ainsi les puits et les sources sales, encombrés de matières organiques, les nappes d'eau des terrains renfermant de la tourbe, des lignites et même des charbons, sont souvent caractérisés par une réduction des sulfates et la présence d' H_2S . On trouvera d'ailleurs ci-après quelques analyses.

Et depuis longtemps de nombreux observateurs avaient constaté que certaines eaux de gisements de pétrole ne contenaient pas ou peu de sulfates (EICHLER, 1874), dès 1874 pour les eaux des gisements du Caucase (POTILIZIN, 1882), et de nombreux autres dont ROGERS (1917) pour les eaux de Californie.

ROGERS montra notamment les faits suivants :

- 1° Toutes les eaux superficielles peu profondes, les eaux profondes situées en dehors des champs pétrolifères, dans la partie ouest de la vallée de Saint-Joaquin, sont riches en sulfates ;
- 2° dans les champs pétrolifères, la teneur des eaux en sulfates décroît vers la profondeur ;
- 3° dans les couches pétrolifères ou près des couches pétrolifères, les eaux n'en renferment pratiquement pas ;
- 4° les sulfures et l'hydrogène sulfuré apparaissent dans les eaux près des horizons où les sulfates commencent à décroître.

On pensait autrefois que la réduction des sulfates était provoquée par la matière organique elle-même. On ne faisait pas intervenir les bactéries.

La réduction des sulfates par la matière organique seule ne pourrait se produire qu'à des températures supérieures à 900°. Une réduction spontanée de $\text{SO}_4^{=}$, dans les conditions ordinaires des gisements de pétrole, est impossible en raison de ce que le passage de $\text{SO}_4^{=}$ à $\text{S}^{=}$ est lié à un accroissement du niveau d'énergie. Cependant il y a lieu de mentionner les expériences de KARITSCHOFF K. V. (1913) qui réduisit du Na_2SO_4 en solution à 10 % avec du kérosène ou du benzène et du chlorure de cadmium comme réactif. Mais la réduction ne se faisait qu'à des températures supérieures à 96°. Les solutions de MgSO_4 donnaient des réductions plus élevées.

Plus tard, les expériences de BEHRE et SUMMEBELL (1934) auraient montré la possibilité de réduction des sulfates alcalins et alcalino-terreux, sans intervention des bactéries, sans catalyseurs, à une température voisine du point d'ébullition.

En tous les cas aucune recherche de laboratoire n'a réussi la réduction des sulfates aux températures ordinaires, si ce n'est par intervention des bactéries.

Aussi attribue-t-on actuellement, d'une manière à peu près unanime, cette réduction des sulfates à des micro-organismes. C'est d'ailleurs une opinion très ancienne, formulée par LOTHAR MEYER (1864), PLANCHUD (1877 et 1882), ETARD et OLIVIER (1882). Et maintenant l'on sait que cette réduction est due à des anaérobies bien spécifiques :

Bassin Permien du West Texas-Reagan County (BERGER ET FASH 1934)

Analyses en mg/kg.	1	5	6	10	14	15
Oxydes de Fe et Al	0	0	40,0	16	24,0	8,0
Ca	2179,0	570,0	1893,9	2050,6	854,4	1238,9
Mg	921,6	981,0	873,6	1188,0	681,4	504,0
Na	59349,0	5859,5	28635,3	63892,9	36168,1	14460,6
Cl	93750,0	11320,0	46000,0	101000,0	57250,0	21250,0
SO_4	5611,0	644,0	5359,4	6189,0	1357,9	6573,5
CO_3	84,0	936,0	112,8	105,6	900,0	67,2
SiO_2	80,0	104,0	64,0	8,0	56,0	16,0
Total	161974,6	20414,5	82979,0	174450,1	97291,8	44208,0
H_2S	0	408,0	0	0	789,1	0

en milliéqu.	1	5	6	10	14	15
$r\text{Ca}$	108,95	28,50	94,695	102,53	42,72	61,945
$r\text{Mg}$	76,80	81,75	72,80	90,67	56,75	42,00
$r\text{Na}$	2580,43	254,76	1245,02	2777,95	1572,56	628,72
	2766,18	365,01	1412,52	2971,15	1672,03	732,67
$r\text{Cl}$	2640,27	312,81	1257,75	2845,07	1612,68	598,60
$r\text{SO}_4$	116,90	13,42	111,65	128,94	28,29	141,11
$r\text{CO}_3$	2,80	31,20	3,57	3,52	30,00	2,24
	2759,97	357,43	1372,97	2977,53	1670,97	741,95
$r\text{SiO}_2$	2,66	3,46	2,13	0,26	1,86	0,53
	2762,63	360,89	1375,10	2977,79	1672,83	742,48
$\sqrt{[r\text{Ca}][r\text{SO}_4]}$	113	33,2	103	115	34,8	77
kr	9,5	30,2	10,6	10	33,6	6,7
μ	2,918	0,442	1,536	3,132	1,752	0,861
$r\text{Mg}/r\text{Ca}$	0,703	2,86	0,770	0,884	1,329	0,678
$r\text{SO}_4/r\text{Cl}$	0,044	0,042	0,089	0,045	0,018	0,236
i.e.b.	+0,023	+0,186	+0,010	+0,024	+0,025	-0,210

Sporovibrio desulfuricans (BEIJERINCK) STARKEY, qui vit dans des eaux douces ou peu salées. Il ne supporte pas de concentrations de NaCl supérieures à 30 g/l. Sa température optima est de 30° à 45° (BARANIK-PIKOWSKY, 1927).

Sporovibrio desulfuricans var. *aestuarii* (Van DELDEN), BAARS, que l'on a trouvé d'abord dans les eaux de Hollande, en Mer Noire. L'activité de ce *Sporovibrio* exigeant des teneurs en NaCl supérieures à 30 g/l, croît avec la concentration en NaCl jusqu'à la teneur optima de 60 g/l, au-delà de laquelle elle décroît. Mais d'après BARANIK-PIKOWSKY (1927), elle supporterait des concentrations montant jusqu'à 200 g/l. GAHL et ANDERSON (1928) ont isolé des souches intermédiaires entre cette variété et le type précédent, qu'ils ont classées en trois types :

I	croissant avec moins de 10 g/l de NaCl	
II	— jusqu'à 30 g/l	—
III	— — 50 g/l	—

La température optima est également de 30 à 45°.

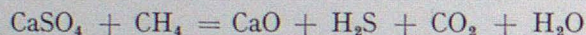
Sporovibrio desulfuricans var. *thermodesulfuricans* ELION. C'est une variété dont la température optima de croissance est de 55°.

Sporovibrio rubentschicki (BAARS) STARKEY.

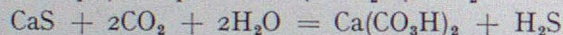
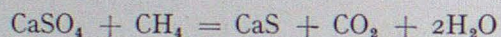
Sporovibrio rubentschicki var. *anomalus* (BAARS) STARKEY.

Comme nous le verrons ultérieurement, ces réducteurs de sulfate ont été trouvés dans les eaux des gisements de pétrole, c'est-à-dire dans des eaux en contact avec des hydrocarbures où précisément se produisent des réductions de sulfate.

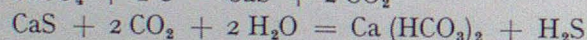
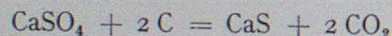
On admettait autrefois que les réactions étaient du type de celle indiquée par Hofer :



ou :

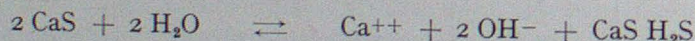


Mais cette réaction dans laquelle on faisait intervenir le méthane, ne pouvait être que tout à fait improbable, puisque le méthane est l'hydrocarbure le plus stable de la série paraffinique. On aurait d'ailleurs pu tout simplement écrire :

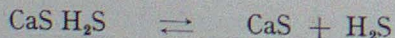


C étant le carbone de la matière organique réductrice.

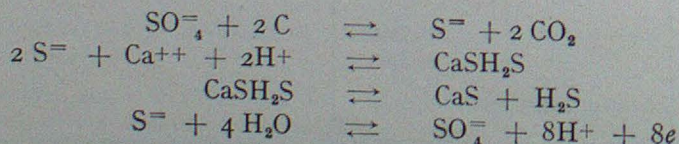
En réalité, même les réactions écrites sous cette forme seraient plus complexes, car CaS toujours à l'état de très grande dilution y est plus ou moins hydrolysé, avec formation de sulfhydrate de sulfure.



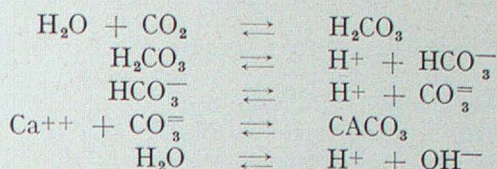
Le sulfhydrate est encore plus instable que le sulfure et a tendance à se dissocier en sulfure neutre et en acide sulfhydrique :



De plus H₂S peut réagir sur le Ca et donner du sulfhydrate. On aurait donc dans les eaux un mélange de ces divers ions et sels et il aurait plutôt fallu écrire :

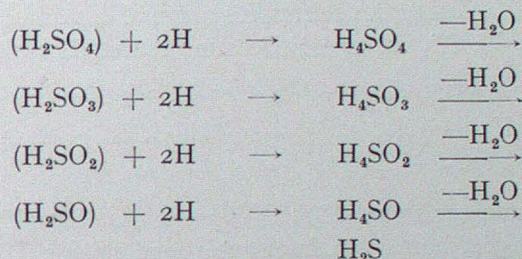
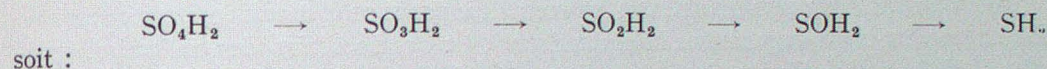


Soit : $Eh = E_0 + 0,0075 \log \frac{<SO_4^{=}> <H>^8}{<S^{=}>}$ avec $E_0 = 0,14$ à 25° :

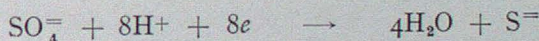


Comme nous l'avons dit, les phénomènes sont en réalité essentiellement dus à une activité bactérienne, spécialement des *Sporovibrio*.

Dans cette activité biochimique, le donateur d'hydrogène est un composé organique ou même l'hydrogène moléculaire. Le composé organique est oxydé anaérobiquement par l'action d'une deshydrogénase. L'hydrogène moléculaire est activé directement grâce à une hydrogénase. L'accepteur d'hydrogène est d'abord l'oxygène dissous dans l'eau. Et une fois tout cet oxygène utilisé, les accepteurs sont successivement : SO_4 , SO_3 , SO_2 , SO , soit quatre étapes conformément au schéma de KLUYVER (1943) :

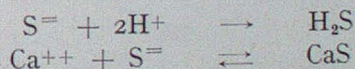


On aura donc au total :

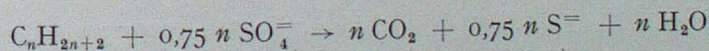


c'est-à-dire :

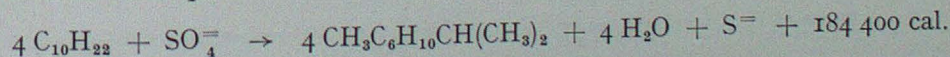
$$Eh = E_0 + 0,0075 \log \frac{<SO_4^{=}> <H^+>^8}{<S^{=}>} \text{ avec } E_0 = 0,14 \text{ à } 25^\circ$$



La réduction des sulfates est accompagnée d'une oxydation des composés organiques et par conséquent d'une production de CO_2 qui s'ajoutera à celui que contient déjà l'eau. Par exemple une oxydation complète d'un hydrocarbure donnerait (BEERSTECHE, 1954) (1) :

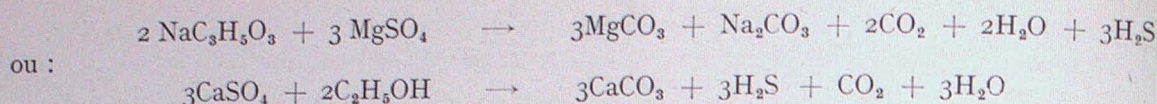


Il est vrai que les organismes (*id*) ont plutôt tendance à ne modifier que partiellement les hydrocarbures. Il a été suggéré par TAUSSON et ALESHINA (1932) que de tels organismes tendent à convertir les hydrocarbures paraffiniques en hydrocarbures cycliques par exemple, en obtenant leur énergie par des réactions telles que :

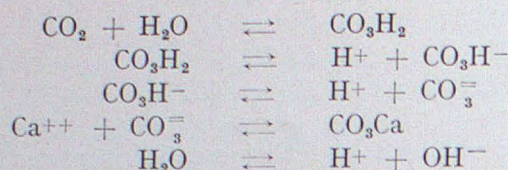


Mais dans tous les cas, au point terminal, il y aura production de gaz carbonique et d'eau. C'est ce qui se produit dans les expérimentations où l'on a établi les relations suivantes :

(1) BEERSTECHE ERN. (1954). *Petroleum Microbiology*, 1 vol., 375 p., Elsevier Press, Houston.



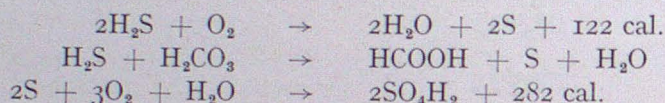
Ce nouveau CO_2 sera donc introduit dans les équilibres :



La réduction diminuera donc la teneur en ions $\text{SO}_4^{=}$ de l'eau, mais apportera des ions $\text{S}^{=}$, HCO_3^{-} et $\text{CO}_3^{=}$ et par conséquent aussi H_2S .

La réduction elle-même consommera de l'hydrogène provenant en particulier de la matière organique. Mais la dissociation de l'acide carbonique ajouté amènera une production d'ions H^+ . Si cette dernière est importante, supérieure à la consommation, l'eau pourra être agressive vis-à-vis du calcaire. Dans le cas contraire, elle précipitera du carbonate de chaux.

Les eaux ayant subi une réduction des sulfates, peuvent être par la suite modifiées par une arrivée d'oxygène. Là encore les micro-organismes interviendront ⁽¹⁾ : des bactéries, des sulfuraires incolores, *Beggiatoa*, *Thiothrix*, *Thioploca* et des sulfuraires rouges *Thiorodacea* oxydent H_2S et déposent du soufre dans leurs cellules. Le CO_2 est essentiel comme source de carbone pour leur croissance :



D'autres bactéries oxydent non seulement H_2S , mais aussi des thiosulfates et des tétrathionates. Le soufre est généralement déposé hors des cellules quoique, dans quelques cas, il soit aussi dedans.

Avec *Thiobacillus thioparius*, on a :



Les *Thiobacillus thioparius* assimilent environ 1 gr de carbone pris au HCO_3^{-} pour chaque 125 gr de thiosulfate oxydé.

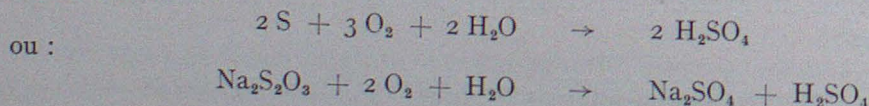
Avec *Th. novellus* :



Avec *Th. denitrificans* :



Enfin d'autres bactéries oxydent directement le soufre et les thiosulfates en sulfate, comme le *Thiobacillus thiooxidans*. Ils absorbent le CO_2 gazeux comme source de carbone et $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ comme source d'azote.



Il est intéressant de remarquer que ces bactéries oxydantes utilisent le CO_2 gazeux dissous ou le HCO_3^{-} de l'eau comme source de carbone, alors que les bactéries réductrices semblent être surtout productrices de CO_2 .

(1) PORTER (1947), Bacterial chemistry and physiology. John Wiley.

La bibliographie est tellement étendue qu'il n'est possible que de donner une sélection.

ARCHANGELSKY (1927). — BAARS (1930). — BARANIK, PIKOWSKY (1927). — BASTIN (1926). — BASTIN, GREER, MERRIT, MOULTON (1926). — BASTIN et GREER. (1930) — BEHRE et SUMMERBELL (1934). — BEIJERINCK (1895). — BENGSTON (1938). — COLACURCIO (1928). — VAN DELDEN (1903). — ELION (1924). — ELION (1927). — ETARD et OLIVIER (1882). — GAHL et ANDERSON (1928). — GINSBURG-KARAGITSCHewa (1926, 1927, 1933, 1936). — GINTER (1930, 1934). — HAMMAR (1934). — ISSATCHENKO (1924, 1940). — JANKOWSKY et ZO BELL (1944). — KHARITSCHOFF (1913). — MEYER L. (1864). — MILLS et WELLS (1919). — MURRAY et IRVIN (1895). — MURRAY (1900). — NOVELLI et ZO BELL (1944). — PLANCHUD (1877, 1882). — PREVOT (1949). — RENICK (1924). — ROGERS (1917, 1919). — SCHNEEGANS (1935). — SENEZ (1949). — STABLER (1931). — THIEL (1930). — ZO BELL et RITTENBERG (1948). — WINOGRADSKY (1887).

B. Les échanges de bases.

Au cours de leur trajet souterrain, les eaux entrent en contact avec différentes substances qui ont la propriété d'échanger leurs ions contre ceux contenus dans l'eau.

Ces substances sont pourvues de pouvoirs d'adsorption. Mais ces pouvoirs sont assez variables. En effet, on peut distinguer deux types extrêmes d'adsorption entre lesquels on trouve tous les intermédiaires : une adsorption physique ou adsorption de VAN DER WAALS à faibles liaisons entre l'adsorbant et l'adsorbé, et une adsorption chimique à liaisons énergiques de valence. D'ailleurs ces deux adsorptions peuvent agir simultanément.

Il peut y avoir ainsi non seulement fixation de cations à la surface ou même à l'intérieur de ces substances, mais aussi échange de ces cations fixés contre des cations de l'eau. Il se passe donc un échange de bases. Il est à remarquer que les mêmes phénomènes peuvent se produire pour les anions, si les conditions physiques de l'adsorbant le permettent.

Les substances contenues dans les terrains et susceptibles d'adsorber et d'échanger sont :

- 1° les minéraux argileux (s. l.) ;
- 2° les minéraux zéolithiques ;
- 3° l'hydroxyde ferrique ;
- 4° les substances organiques, l'humus par exemple.

Les minéraux argileux, l'hydroxyde ferrique, les substances organiques donnent naissance à des colloïdes, conséquemment à grand développement de surface par rapport au volume.

Les argiles et les humus donnent des colloïdes électronégatifs, donc capables de fixer et d'échanger des cations, c'est-à-dire des bases. L'alumine donne des colloïdes positifs. Enfin, les colloïdes d'hydroxyde ferrique ont un caractère amphotère, c'est-à-dire qu'ils peuvent être soit positifs, soit négatifs suivant le pH de l'eau, fixant donc soit des cations, soit des anions suivant l'acidité de l'eau.

Les minéraux argileux (GRIM, 1953), les échangeurs d'ions de beaucoup les plus fréquents dans les terrains, comprennent l'allophane, la kaolinite, l'halloysite, la montmorillonite, les illites, les chlorites, la vermiculite, l'attapugite, la sépiolite et la palygorskite. Nous pouvons y placer la glauconie souvent si abondante. Mais ils ne se comportent pas tous de la même manière.

Dans les minéraux argileux à fixation de cations due à des ruptures de liaisons, les cations échangeables se situent sur les bords des paillettes ou des éléments allongés. C'est en particulier le cas de la kaolinite et de l'halloysite, mais aussi celui des illites, chlorites et des minéraux du groupe sépiolite-palygorskite-attapugite, à fixations très réduites sur les feuillets.

Mais, chez d'autres minéraux argileux où il peut se produire des substitutions dans les mailles cristallines avec comme conséquence un déficit de valences, les cations fixés et échangeables sont pour la plus grande part situés sur les feuillets en plus de ceux qui sont fixés sur les bords comme pour les minéraux précédents. Tels sont, en particulier, la montmorillonite et la vermiculite, où 80 % des cations échangeables sont sur les feuillets, le restant sur les bords. La fixation est quantitativement plus importante sur les feuillets que sur les bords.

Aussi, la capacité d'échange de bases varie-t-elle avec la nature du minéral argileux. Elle est la suivante, en milliéquivalents pour 100 g (GRIM, 1953) :

Kaolinite	3-15
Halloysite, $2\text{H}_2\text{O}$	5-10
Halloysite, $4\text{H}_2\text{O}$	40-50
Montmorillonite.	80-150
Illite.....	10-40
Vermiculite	100-150
Chlorite	10-40
Sépiolite-Attapulgite-Palygorskite.....	20-30

La montmorillonite et la vermiculite, à fixation et échange surtout sur les feuillets, ont ainsi un échange de bases beaucoup plus grand que la kaolinite, les illites, les chlorites. Par contre, leur vitesse d'échange est beaucoup plus faible. La fixation ou l'échange sur les bords des minéraux est presque immédiate comme dans la kaolinite, tandis qu'elle est très lente sur les feuillets. Le cheminement des cations entre les feuillets est très long comme cela se produit à l'intérieur des tubes des zéolithes.

Les zéolithes sont apparemment peu abondantes dans les terrains sédimentaires. Cependant elles ont été signalées en plus grande quantité qu'on n'aurait pu le penser a priori. L'analcime et l'apophyllite existent dans les « shales » de Green River dans le Nord des Montagnes Rocheuses, aux États-Unis (BRADLEY, 1929). L'on sait d'ailleurs que la phillipsite est largement répandue dans les sédiments marins profonds.

Les glauconies sont par contre souvent très abondantes et doivent jouer un rôle de premier ordre.

Enfin, il ne faut pas sous-estimer la possibilité d'échange de bases par les matières organiques souvent très actives à ce point de vue. PIPER et GARRET (1953) ont insisté sur le rôle de la tourbe ou des matières charbonneuses dans la formation de San-Pedro en Californie. D'ailleurs, l'on sait que les substances humiques ont été les premières reconnues comme échangeurs de bases et que la tourbe, le charbon, les lignites, le bois, traités par des agents oxydants et surtout par l'acide sulfurique très concentré, donnent aussi des composés qui sont des échangeurs d'ions.

La nature des échangeurs n'est pas la seule à intervenir, mais aussi les dimensions de leurs particules. Les fixations et échanges se feront d'autant plus, que les surfaces de contact entre l'eau et les substances seront plus grandes. Elles augmentent donc avec le degré de finesse et seront au maximum dans les colloïdes. Mais ceci n'a lieu surtout que pour les minéraux, tels la kaolinite et l'illite où la capacité d'échange est surtout due à des ruptures de liaisons. Dans le cas de minéraux à mailles extensibles, à échange surtout sur les feuillets, il semble que la dimension des particules n'ait que peu d'effet.

Le degré de fixation dépend de la nature des cations. Ceux-ci sont d'autant plus énergiquement fixés que l'ion est moins hydraté. Les ions bivalents se fixent plus énergiquement que les ions monovalents à degré d'hydratation égale. Le pouvoir de fixation f est ainsi d'une manière générale :

$$f\text{H} > f\text{Rb} > f\text{Ba} > f\text{Sr} > f\text{Ca} > f\text{Mg} > f\text{K} > f\text{Na} > f\text{Li}$$

En réalité il dépend de la nature du matériel argileux.

Le potassium joue un rôle particulier. Il est très difficilement déplaçable, énergiquement fixé dans les illites. De plus, il a les dimensions exactes (diamètre ionique de 2,66 Å) qui lui permettent de se placer dans les cavités de la couche oxygène. NH_4 a d'ailleurs un rôle similaire à K.

L'adsorption est également fonction des concentrations respectives du cation dans l'adsorbant et dans le liquide. La concentration dans l'adsorbant varie beaucoup moins vite que la concentration dans la solution ; et l'adsorption relative est naturellement proportionnellement plus intense pour les solutions diluées que pour les solutions concentrées.

D'après WIEGENER et JENNY (1), les rapports qui existent à l'équilibre entre la concentration

(1) In DEMOLON (1934).

initiale a en milliéquivalents du cation dans le liquide et la concentration x en milliéquivalents après équilibre sont les suivants :

$$(a - x) = K' \left(\frac{x}{a - x} \right)^{\frac{1}{p}}$$

$a - x$ étant la quantité de cations échangés passant du liquide à l'argile. Si nous appelons :

i. e. b. $= \frac{a - x}{a}$ l'indice d'échange de bases, comme nous le définirons plus loin, on a :

$$i. e. b. = \frac{K'}{a} \left(\frac{x}{a - x} \right)^{\frac{1}{p}}$$

Enfin, nous noterons que l'échange de bases est d'autant plus complet, c'est-à-dire d'autant plus proche de l'équilibre, que la solution a été plus longtemps en contact avec l'échangeur.

En conclusion :

1° la quantité absolue dans une eau est d'autant plus grande que l'eau était plus chargée en éléments échangeables ;

2° la quantité relative est d'autant plus grande, c'est-à-dire l'échange est d'autant plus complet, en un temps donné, que la concentration est faible et que le temps de contact est grand.

Considérons maintenant des échanges de plusieurs cations entre les échangeurs et l'eau, par exemple des échanges de Ca et de Mg (*in DEMOLON*, 1938). On pourrait penser que l'on a suivant la loi d'action de masses :

$$\frac{[\text{Mg}] \text{ eau}}{[\text{Ca}] \text{ eau}} = k \frac{[\text{Mg}] \text{ argile}}{[\text{Ca}] \text{ argile}}$$

Mais de nombreux auteurs ont établi qu'il n'en est pas ainsi et que l'on a :

$$\frac{[\text{Mg}] \text{ eau}}{[\text{Ca}] \text{ eau}} = k \left\{ \frac{[\text{Mg}] \text{ argile}}{[\text{Ca}] \text{ argile}} \right\}^{\frac{1}{p}}$$

dans laquelle k et $\frac{1}{p}$ ont pour valeur, $k = 0,91$, $\frac{1}{p} = 0,58$.

Cette formule demeurerait approximativement valable quel que soit le couple de cations envisagé, à la valeur des coefficients près.

Des échangeurs de bases ayant été en équilibre avec une eau ayant des rapports : $r \frac{\text{Mg}_e}{\text{Ca}_e}$, $r \frac{\text{Na}_e}{\text{Ca}_e}$ ou $r \frac{\text{Na}_e}{\text{Ca}_e + \text{Mg}_e}$ de valeurs données, posséderont donc des rapports : $r \frac{\text{Mg}_p}{\text{Ca}_p}$, $r \frac{\text{Na}_p}{\text{Ca}_p}$, $r \frac{\text{Na}_p}{\text{Mg}_p}$ ou $r \frac{\text{Na}_p}{\text{Ca}_p + \text{Mg}_p}$ à valeurs bien définies.

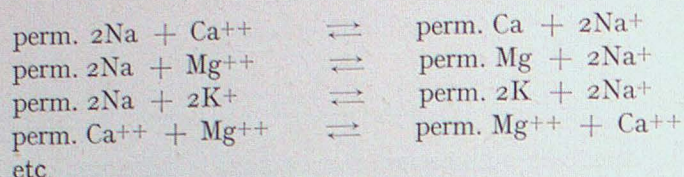
Si une autre eau entre en contact avec ces échangeurs, il tendra à y avoir un nouvel équilibre entre ces échangeurs et la nouvelle eau. Et il est bien évident que la modification des rapports : $r \frac{\text{Mg}_e'}{\text{Ca}_e'}$, $r \frac{\text{Na}_e'}{\text{Ca}_e'}$, $r \frac{\text{Na}_e'}{\text{Mg}_e'}$, $r \frac{\text{Na}_e'}{\text{Ca}_e' + \text{Mg}_e'}$ de la nouvelle eau se fera de telle sorte que ces rapports

auront tendance à se diriger vers les valeurs de la première eau : $r \frac{\text{Mg}_e}{\text{Ca}_e}$, $r \frac{\text{Na}_e}{\text{Ca}_e}$, $r \frac{\text{Na}_e}{\text{Mg}_e}$, $r \frac{\text{Ca}_e + \text{Mg}_e}{\text{Na}_e}$

Ces notions très importantes nous permettront ultérieurement (chapitre sur l'origine des eaux de gisements de pétrole) d'étudier les relations entre les échanges de bases et l'origine des eaux.

Nous avons vu que les substances susceptibles d'échanger les bases sont nombreuses dans les roches. Il n'est pas toujours possible de les préciser. Aussi pour ne pas préjuger de leur nature, je les appellerai **permutolites**.

Les eaux renferment : Na^+ , K^+ , Ca^{++} , Mg^{++} , H^+ , comme principaux cations. Nous pourrions donc avoir les échanges de bases suivants :



L'échange de bases est donc susceptible de modifier complètement les rapports des cations dans les eaux et en particulier parmi les plus importants : K/Na , Na/Ca , Na/Mg , Mg/Ca .

Nous appellerons **indice d'échange de bases** (SCHOELLER, 1934), le rapport entre les ions échangés et les ions de même nature primitivement existant. Si nous admettons que dans l'eau primitive il y avait autant de $r\text{Cl}$ que de $r(\text{Na} + \text{K})$, lorsqu'il y a échange de Na et de K de l'eau contre des alcalino-terreux des permutolites, on a pour l'échange des alcalins :

$$i.e.b. = r \frac{\text{Cl} - (\text{Na} + \text{K})}{\text{Cl}}$$

Lorsqu'il y a échange des alcalino-terreux contre des alcalins de l'eau, on a alors pour l'échange des alcalino-terreux :

$$i.e.b. = r \frac{\text{Cl} - (\text{Na} + \text{K})}{\text{SO}_4 + \text{HCO}_3 + \text{NO}_3}$$

Si l'on pouvait établir qu'il y avait déjà dans l'eau un déséquilibre $\hat{z} = r\text{Cl} - r(\text{Na}_0 + \text{K}_0)$, les indices d'échange de bases deviendraient :

$$i.e.b. = r \frac{(\text{Na}_0 + \text{K}_0) - (\text{Na} + \text{K})}{\text{Na}_0 + \text{K}_0}$$

$$i.e.b. = r \frac{(\text{Na}_0 + \text{K}_0) - (\text{Na} + \text{K})}{\text{SO}_4 + \text{HCO}_3 + \text{NO}_3 + \text{Cl} - (\text{Na}_0 + \text{K}_0)}$$

Ce déséquilibre qui existe entre le chlore et les alcalins, n'est pas toujours une caractéristique d'échange de bases. En effet, l'eau de mer a un rapport $r \frac{\text{Cl} - (\text{Na} + \text{K})}{\text{Cl}}$ positif sans qu'il y ait eu nécessairement échange de bases. Les eaux provenant de l'altération des roches cristallines et cristallophylliennes ont à peu près toujours un rapport $r \frac{\text{Cl} - (\text{Na} + \text{K})}{\text{Cl}}$ ou $r \frac{\text{Cl} - (\text{Na} + \text{K})}{\text{SO}_4 + \text{CO}_3 + \text{NO}_3}$ négatif, puisque la destruction des silicates amène beaucoup plus d'ions alcalins que d'ions chlore, en solution. Aussi, pour ne pas préjuger de l'origine du déséquilibre, appellerons-nous les rapports précédents **indice de déséquilibre chlore-alcalin** ou *i.d.*

D'autres indices avaient été auparavant proposés, tel le rapport $r \frac{\text{Na}}{\text{Na} + \text{Ca} + \text{Mg}}$ par VERSLUYS (1915) et que RUTTEN (1949) adopte sous le nom de **quotient sodium**. Mais il ne donne pas une idée nette de l'échange, car Na peut avoir d'autres sources. C'est simplement un rapport des alcalins sur les alcalino-terreux qui traduit non seulement un échange de bases, mais aussi un rapport entre Cl et $\text{SO}_4 + \text{CO}_3$, une influence de la concentration, etc.

DELECOURT (1941-1942-1943) utilise le **titre natronique** $r(\text{Na} + \text{K} - \text{Cl})$. Mais ce titre natronique ne donne que des valeurs absolues qui ne permettent pas des comparaisons puisque l'on fait abstraction de la concentration.

Souvent, enfin, on ne considère que le rapport $r \frac{\text{Na} + \text{K}}{\text{Cl}}$.

BIBLIOGRAPHIE.

CASE (1933). — DEMOLON (1938). — DELECOURT (1941, 1942, 1943). — FOSTER (1942-1950). — GRIM (1953). — JUNG (1933). — LEPERSONNE (1934). — RENICK (1924). — RUTTEN (1949). — SCHOELLER (1934, 1935, 1951). — TAYLOR (1928, 1929, 1930). — THRESH (1944). — VERSLUYS (1915, 1931).

C. Les nouvelles dissolutions.

Les nouvelles dissolutions sont à inscrire dans les phénomènes modificateurs.

C'est ainsi qu'une augmentation de la teneur en Cl et Na de l'eau permettra une dissolution plus grande de SO_4Ca ou de CO_3Ca . C'est là un phénomène très important que l'on constate tout particulièrement dans les eaux de gisements de pétrole. Si nous nous reportons au tableau de la solubilité du gypse, nous voyons qu'une eau à 14 g de NaCl dissout sensiblement deux fois plus de gypse qu'une eau pure, une eau à NaCl/N, 58,5 g, soit trois fois plus. Le maximum de solubilité du gypse, un peu plus de 7 g de SO_4Ca , se produit avec une eau à NaCl 2N.

4° Les phénomènes limitant.

Les phénomènes limitant la teneur des sels intéressent les corps dont la solubilité est la plus faible, c'est-à-dire : CaCO_3 , CaSO_4 , $2\text{H}_2\text{O}$, SiO_2 , etc., Mais dans certains cas où les concentrations peuvent atteindre de hautes valeurs, en particulier dans les eaux de gisement de pétrole, des sels facilement solubles, tel NaCl, peuvent en être affectés.

La concentration générale de l'eau opérant, des sels le plus souvent déjà à l'état de saturation, comme le CaCO_3 , garderont la même concentration, tandis que pour les autres cette concentration s'accroîtra. Le $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, dont la solubilité, quoique sensiblement plus élevée, reste malgré tout relativement faible, sera ensuite atteint. Des précipitations de $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ont été d'ailleurs constatées en maints endroits dans les eaux de gisements de pétrole, comme dans les Appalaches (MILLS et WELLS, 1919).

Lorsque la concentration est poussée à un degré élevé vraisemblablement par évaporation par les gaz de gisements de pétrole, du NaCl peut même précipiter comme l'ont constaté R. VAN A. MILLS et Roger C. WELLS (1919).

Des variations de la tension du CO_2 , par une diminution, soit de la proportion du CO_2 , soit de la pression des gaz, amèneront une précipitation de CaCO_3 . Si, au contraire, l'eau est déjà saturée en CaSO_4 , une augmentation de la tension du CO_2 , permettant une nouvelle dissolution de CaCO_3 , sera capable, par augmentation du nombre des ions Ca, de précipiter du CaSO_4 .

Température. — La température peut également agir. Un abaissement de température diminuera la solubilité du CaSO_4 , alors qu'il augmentera celle du CO_3Ca et inversement.

Mélanges. — Les mélanges d'eaux provenant de nappes différentes pourront amener des précipitations. Une eau à forte teneur en Ca pourra précipiter le CaCO_3 ou le CaSO_4 d'une autre eau. Une à forte teneur en SO_4 pourra en se mélangeant précipiter le CaSO_4 .

Échange de bases. — Les échanges de bases sont aussi très fréquemment particulièrement agissantes. Lorsqu'ils apportent du Ca en échange de Na, l'on peut fréquemment observer une diminution de HCO_3^- et aussi parfois de SO_4^- . Il y a là un phénomène tout à fait remarquable dont nous donnerons ultérieurement des exemples. Il est à remarquer que la précipitation de NaCl par apport de Na par échange de bases n'est pas impossible.

**5° Les conditions physiques et géologiques de la mise en solution,
des attaques chimiques et des réactions.**

Un certain nombre de conditions physico-géologiques président aux mises en solution, attaques chimiques et diverses réactions qui se passent dans les nappes d'eau souterraines.

La **température** et par conséquent la **profondeur** de la couche aquifère ne sont pas sans influence. Elle activera les dissolutions du CaSO_4 , du NaCl et de tous les autres sels à l'exception du CaCO_3 et du $(\text{MgCa})\text{CO}_3$ moins solubles aux températures plus élevées. Et elle favorisera également les attaques chimiques qui intéressent en particulier les silicates.

Les **augmentations de pression**, comme il peut y en avoir pour les gaz des gisements de pétrole et, par là, l'accroissement de la tension du CO_2 , permettront des attaques plus intenses des carbonates ou même des silicates.

La **grandeur des surfaces de contact** entre l'eau et les roches est aussi de première importance. Ainsi plus les couches aquifères meubles ont un grain fin, de même plus les couches aquifères consolidées ont de nombreuses diaclases ou chenaux, plus l'eau se concentrera rapidement en éléments chimiques. C'est ce qui explique la haute teneur, en général, des eaux des argiles et des sables argileux et la faible teneur des eaux des roches simplement fissurées.

La grandeur des surfaces de contact est naturellement proportionnelle à la longueur du trajet des eaux souterraines. C'est pourquoi l'on constate généralement une augmentation de la concentration de l'eau de l'amont à l'aval de la nappe (SCHOELLER, 1948).

La teneur en éléments de l'eau sera évidemment fonction de la concentration en sels se trouvant dans la roche, de la manière dont ils y sont répartis. Lorsque la roche est entièrement formée de sels solubles, CaCO_3 , $(\text{Ca}, \text{Mg})\text{CO}_3$, CaSO_4 , $2\text{H}_2\text{O}$, NaCl , ou de minéraux attaquables, les conditions de mises en solution seront optimum. Lorsqu'au contraire ces éléments sont disséminés dans la roche, la mise en solution d'un élément donné sera d'autant plus difficile que la dispersion sera grande ou que leur proportion sera plus faible. Les phénomènes de diffusion joueront un rôle prépondérant si le degré de porosité est suffisamment grand. Mais dans d'autres cas, comme par exemple celui de certains calcaires compacts, les substances solubles ou attaquables ne peuvent passer en solution qu'après dissolution de la matière calcaire qui les emprisonne.

Il y a lieu enfin, de remarquer que la vitesse de dissolution dans l'eau sera d'autant plus grande que l'eau est moins chargée en sels. En effet, selon la loi de NERNST, « la vitesse de dissolution d'un corps solide est proportionnelle au déficit de saturation ».

Ainsi le **temps de contact** entre en jeu. Il est lui aussi un facteur primordial dans la concentration, d'importance égale, sinon supérieure à la grandeur des surfaces de contact. C'est aussi lui qui permet un accroissement de la concentration de l'amont à l'aval des nappes. Et c'est le temps qui confère aux eaux stagnantes leur haute teneur en sels, qui souvent les fait confondre avec des eaux connées.

Au bout d'un certain temps, on peut admettre que les eaux sont en équilibre chimique avec les terrains qui les renferment.

6° La chimie de l'eau dans les nappes.

Les études précédentes concernant les mises en solution, les phénomènes limitant et les conditions physico-géologiques vont nous permettre de comprendre quelle peut être l'évolution de la composition de l'eau dans une même nappe, et quelles peuvent être les différences de compositions de l'eau des différentes nappes.

A. Évolution de la composition chimique de l'eau dans une même nappe.

La composition chimique d'une eau souterraine est quelque chose de très vivant. Et l'on aurait bien tort de ne la considérer que d'un point de vue statique.

Dans une même nappe, l'eau peut en effet subir les effets de plusieurs des phénomènes précédemment indiqués : concentration, échanges de bases, réduction des sulfates, capables de modifier partiellement et parfois du tout au tout l'aspect chimique de l'eau.

La concentration se fera, soit par évaporation, soit par dissolution. Dans la concentration par évaporation, il y a une influence essentiellement climatique. L'évaporation a lieu dans le sol même, y concentre l'eau, entre deux chutes de pluie. La dernière, si elle est suffisante, entraîne l'eau con-

centrée jusqu'à la nappe. Aussi plus le climat est-il chaud et sec, plus les eaux souterraines sont chargées en sels (SCHOELLER, 1941 et 1948). Mais une concentration par évaporation dans les nappes profondes peut s'établir lorsque des gaz s'échappent de ces nappes, entraînant alors de la vapeur d'eau. C'est le cas en particulier de certains gisements pétrolifères d'où s'évadent des hydrocarbures et du gaz carbonique.

Mais ce qui modifie plus particulièrement la composition chimique de l'eau d'une nappe, c'est la concentration par dissolution. Mais cette concentration ne peut dépasser un certain degré, car les eaux tendent vers un équilibre physico chimique avec les roches dans lesquelles elles circulent. Cet équilibre, lui-même, ne se réalise qu'après un temps plus ou moins long, suivant la nature du terrain et la différence de concentration des sels entre l'eau et le terrain. Mais il suffit d'une très petite quantité de sels solubles dans la roche ou d'une très petite quantité d'éléments chimiquement attaqués par l'eau, pour donner une concentration relativement élevée.

Soient, par exemple, une roche de densité d , contenant n % en poids de NaCl, m la porosité. Il y a donc dans un mètre cube de roche : $1.000 n. d. (1 - m)$ kg de NaCl et dans l'eau d'imbibition $1.000 d. n. (1 - m)$ g de sels par litre, en admettant qu'il y ait équilibre de telle façon que la concentration dans l'eau soit la même que dans la roche, naturellement à volume égal. Si donc une roche à porosité de 0,20 et densité réelle de 2,65 renferme seulement 2 pour 1.000 de NaCl, l'eau en équilibre avec la roche contiendrait 4,240 g de NaCl par litre. Les argiles ont jusqu'à 1 à 2 % de NaCl. Avec $d = 2,2$, $m = 0,40$, le calcul donne alors une concentration de 13,2 à 26,4 g de NaCl par litre d'eau. Ces proportions correspondent à celles des roches d'affleurement déjà lessivées. Par conséquent, les eaux profondes des terrains non lessivés peuvent avoir des concentrations de sels beaucoup plus grandes. Les grandes concentrations dans les eaux souterraines sont ainsi souvent susceptibles de se produire par de simples dissolutions.

Quelles vont être les conséquences sur les variations de la composition chimique le long du trajet souterrain ou bien en fonction du temps ?

Comme nous l'avons vu la teneur en CO_2 combiné des eaux est à peu près constante, car elle est déterminée par la tension du CO_2 de l'atmosphère des sols. Les eaux de gisements de pétrole où le CO_2 peut atteindre des valeurs très élevées, font cependant exception à cet égard.

Dans une même nappe, que ce soit dans le temps ou le long du trajet de l'eau d'amont à l'aval, ce seront donc les ions SO_4 et Cl qui varieront, mais pas de la même façon. D'une manière générale, le rapport $r\text{SO}_4/r\text{Cl}$ diminue, la vitesse de dissolution étant plus grande pour les chlorures que pour les sulfates alcalino-terreux surtout lorsque l'eau contient déjà une grande quantité de sulfates. Cela est naturel, puisque la vitesse de dissolution est proportionnelle au déficit de saturation. Et ce déficit est toujours plus grand pour les chlorures plus solubles que pour les sulfates qui le sont moins. Cependant il est bien évident que, si le terrain aquifère est riche en sulfates et relativement pauvre en chlorures, il y aura d'abord augmentation du rapport $r\text{SO}_4/r\text{Cl}$, puis diminution lorsque SO_4 s'approchera du point de saturation de CaSO_4 .

Le rapport $r\text{Mg}/r\text{Ca}$ a tendance à augmenter. En effet, il n'y a plus apport de Ca par dissolution du CaCO_3 , car les eaux en sont saturées à l'origine. De plus, la dissolution du CaSO_4 est moins rapide que celle du MgSO_4 et du MgCl_2 .

Ainsi lorsque la concentration se complète, CO_3 reste constant, puis SO_4 arrive à un maximum qui ultérieurement est dépassé par Cl. De même, Ca arrive bientôt à un maximum qui bientôt est dépassé par Mg, tandis que Na continue à croître rapidement.

Il en résulte que, d'une manière générale (H. SCHOELLER, 1934), on a généralement au début :

$$r\text{CO}_3 > r\text{Cl} \text{ ou } r\text{SO}_4$$

puis, au-dessus d'une certaine concentration de l'eau, approximativement de 60 milliéquivalents :

$$r\text{Cl} \text{ ou } r\text{SO}_4 > r\text{CO}_3$$

et au-dessus d'une concentration plus élevée, 180 milliéquivalents :

$$rCl > rSO_4 > rCO_3$$

si les eaux n'ont pas dissous de sels de magnésie, car, dans ce dernier cas, SO_4 peut prendre des valeurs élevées.

Nous avons constaté que c'est pratiquement au-dessus d'une concentration de 290 milliéquivalents que l'on a toujours $rCl > rSO_4 > rCO_3$. On voit donc que si pour une raison quelconque une eau souterraine se concentre, que ce soit par évaporation ou par dissolution, elle se transforme complètement, en tendant toujours vers une eau de formule :

$$rCl > rSO_4 > rCO_3 - rNa > rMg > rCa$$

qui se rapproche de celle de l'eau de mer.

Mais la réduction des sulfates viendra troubler cette ordonnance, en diminuant rSO_4 , l'annulant même, et en augmentant rCO_3 .

De même, les échanges de bases accentueront soit la décroissance de Na à Ca, soit, au contraire, la renverseront complètement, en donnant la prépondérance à Ca.

Ces modifications secondaires seront d'autant plus intenses, que l'eau aura parcouru un plus long trajet dans le terrain aquifère et que l'eau y aura séjourné longtemps.

B. Les variations de la composition chimique dans des nappes différentes (SCHOELLER, 1948).

En ce qui concerne les variations de la composition chimique dans des nappes différentes, on peut établir quelques règles :

1° Les eaux issues d'une roche de même nature pétrographique, quel que soit l'âge du terrain ou quelle que soit la nappe issue de ce terrain, peuvent avoir des caractères communs. Ainsi, les eaux des calcaires auront généralement $rCO_3 > rSO_4$ ou rCl , et $rCa > rMg$ ou rNa . Les eaux de grès et sables purs, de même que les eaux des roches cristallines, auront un résidu sec faible, un CO_3 combiné au-dessous de la normale ; les eaux en contact avec des éléments argileux ou marneux, un résidu sec élevé et une teneur plus grande en rCl et rNa , de telle sorte que l'on aura : rCl ou $rSO_4 > rCO_3$ et $rNa > rMg$ ou rCa ; et les eaux issues des terrains gypseux, un résidu sec élevé et $rSO_4 > rCO_3$.

2° Mais toutes les eaux issues d'une roche de même nature pétrographique n'ont pas nécessairement exactement la même composition chimique, avec des rapports caractéristiques exactement les mêmes, car la diversité de l'alimentation de la nappe, la longueur du trajet des filets liquides et le climat apportent des modifications de composition chimique.

3° Les eaux issues de terrains de même nature pétrographique, de même âge, dans une même région, ont généralement des caractères communs.

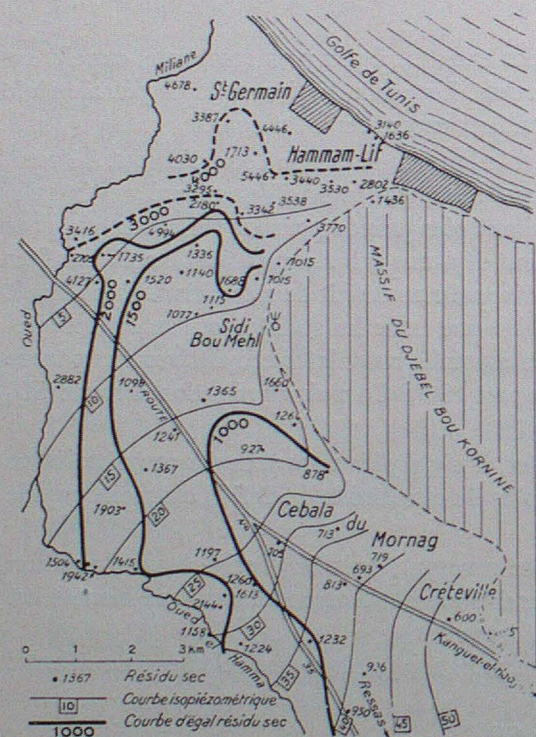


FIG. 18. — Nappe du Mornag. Courbes isocones.

Et, entre elles, il y a une parenté beaucoup plus grande qu'entre les eaux issues de terrains de même nature pétrographique mais d'âges différents et appartenant à des nappes différentes.

4° Mais les eaux de deux nappes différentes, situées dans ce même terrain, peuvent avoir des compositions chimiques différentes, même si ces deux nappes sont situées côte à côte. Plus les nappes sont éloignées les unes des autres, plus il peut y avoir de différences dans les compositions chimiques. En effet, l'alimentation des nappes peut ne pas être partout chimiquement la même. Les faciès eux-mêmes peuvent changer d'un point à un autre. Les différentes nappes peuvent avoir des trajets plus ou moins longs, amenant ainsi des variations dans les rapports caractéristiques. Dans certaines nappes, la circulation peut se faire de préférence, soit au sein même du terrain aquifère, soit au contact du mur, soit au contact du toit, amenant par là des modifications chimiques.

C. Comment étudier le chimisme de l'eau dans les nappes.

Il s'agit :

1° de distinguer les nappes les unes des autres par leurs caractères chimiques. Pour cela faire, il est nécessaire d'avoir des analyses complètes, avec au moins : Ca, Mg, Na, Cl, SO_4 , HCO_3 , NO_3 . Et l'on comparera en particulier les rapports caractéristiques : $r\text{SO}_4/r\text{Cl}$, $r\text{Mg}/r\text{Na}$, $r \frac{\text{Cl} - \text{Na}}{\text{Cl}}$. La méthode la plus simple est de reporter les analyses sur des graphiques logarithmiques. Les rapports et différences apparaîtront alors immédiatement.

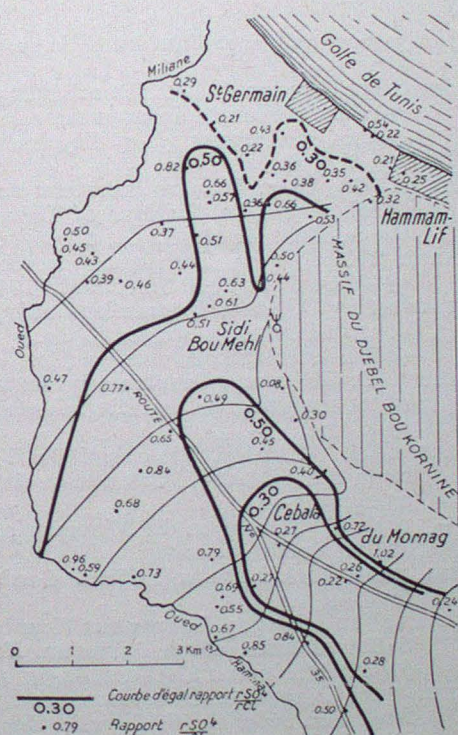


FIG. 19. — Nappe du Mornag.
Rapport $r \text{SO}_4/r \text{Cl}$.

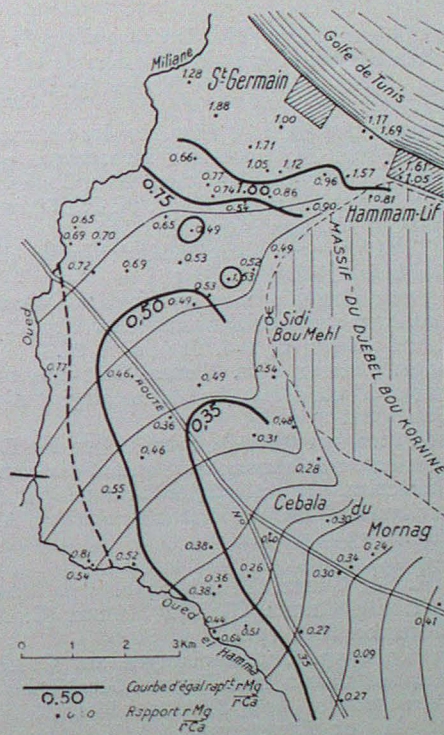


FIG. 20. — Nappe du Mornag.
Rapport $r \text{Mg}/r \text{Ca}$.

2° de suivre le chimisme de l'eau dans une même nappe. Là également les analyses complètes et l'examen des rapports caractéristiques sont nécessaires. On sera alors en mesure de tracer des courbes d'égale valeur de certains éléments ou de certains rapports. Ces courbes devront surtout comprendre celles du total des sels dissous (isocones), soit résidu sec, soit total des milliéquivalents, celles des rapports caractéristiques, $r\text{SO}_4/r\text{Cl}$ — $r\text{Mg}/r\text{Ca}$, échange de bases. Mais elles pourront comprendre d'autres éléments, Cl, SO_4 , etc.

On trouvera toujours un ordonnancement parfait de ces différentes courbes. C'est la seule manière

de faire apparaître d'une manière claire et indiscutable des conclusions toujours remarquablement utiles. Ci-dessous on trouvera l'exemple de la nappe du Mornag, en Tunisie (Fig. 18, 19 et 20, SCHOELLER, 1949).

Les « Problems of petroleum geology » (*A symposium*, 1934) renferment des courbes d'égale concentration ou isocones, des courbes d'égale teneur en chlore, par exemple pour les eaux de l'Ordovicien de l'Oklahoma et du Kansas (p. 857), du calcaire mississipien du Kansas (p. 862), du Permien du West-Texas (p. 870), des eaux de la Gulf Coastal-Plain (p. 892, 899). Le travail de MEENTS, BELL, REES et TILBURY (1952) renferme aussi maintes courbes (fig. 44).

Seules ces manières de procéder peuvent amener des résultats nets.

(A suivre.)

BIBLIOGRAPHIE DE LA CHIMIE DES EAUX

Les références complètes des ouvrages, cités ici seulement par le nom de l'auteur et l'année, se trouvent dans la bibliographie de la fin de l'ouvrage.

ABBREVIATIONS. A. A. P. G. *The American Association of Petroleum Geologists*, Tulsa, Oklahoma, U. S. A.

- ANSELME (Alex.), 1903. Solubilité du sulfate de calcium hydraté dans des solutions de sel marin. *Bull. Soc. chimique France* (3), **29**, 372-74.
- ARCHANGUESLSKY (A. D.), 1927. Sur les sédiments de la mer Noire et leur importance pour l'étude des roches sédimentaires. *Bull. Soc. des Naturalistes de Moscou*, N. R., **35**, sect. géologie, **5**, 199, Moscou.
- BAARS (J. K.), 1930. Over Sulfaatreductie door Bakterien. *Thèse Delft*, 164 p.
- BÄHRE, 1924. Versuch einer Lösung des Dolomitproblems auf phasentheoretischer Grundlage *Leukenbergia*, **6**, 116, Frankf. a. M.
- 1932. Beitrag zum Thema Dolomitentstehung. *Zentralblatt für Mineralogie*, A **46**, Stuttgart.
- BARANIK-PIKOWSKY (M. A.), 1927. Ueber den Einfluss hoher Salzkonzentration auf die Liman Bakterien. *Zentralblatt für Bakteriologie, Parasitenkunde und Infektionskrankheiten*, Abt. II, **70**, 373-83.
- BASTIN (E. S.), 1926.
- BASTIN (E. S.), GREER (F. E.), 1930.
- BASTIN (E. S.), GREER (F. E.), MERRIT (C. A.), MOULTON (G.), 1926.
- BEHNE (W.), 1953. Untersuchungen zur Geochemie des Chlors und Broms. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **3**, n° 4, 186-215.
- BEHRE (C. H.) et SUMMERBELL (R. K.), 1934.
- BEIJERINCK (N. W.), 1895. Über *Spirillum desulfuricans* als Ursache von Sulfatreduktion. *Zentralbl. für Bakteriologie*, I, Abt. 2, 1-9, 49-59, 104-114.
- BENGTSON (R. A.), 1928. Interactions of hydrocarbons and sulphate waters. *Univ. of Cincinnati*, Master's thesis non publiée.
- BRADLEY (W. H.), 1929. The occurrence and origin of analcite and meerschaum beds in the Green River formation of Utah, Colorado and Wyoming. *U. S. Geological Survey, Professional Paper*, **158**, 1-7.
- BUCH (K.), 1932. Über das Kohlensäuresystem im Meerwasser. *Rapp. Proc. verb. Conseil permanent intern. exploration de la mer*, **79**, in PIA, 1933.
- CAMERON et SEIDELL, 1903. The solubility of magnesium carbonate in aqueous solutions of certain electrolytes. *J. of Physical Chemistry*, **7**, 578.
- CASE (L. C.), 1933. Base replacement studies of Oklahoma shales. Critique of Taylor hypothesis. *Bull. A. A. P. G.*, **17**, n° 1, 66-79.
- CLARKE (W. F.), 1924. The data of geochemistry (5^e édit.). *U. S. Geol. Surv. Bull.*, **770**, 841 p.
- COLACURCIO (J.), 1928. Interactions of hydrocarbons and sulphate waters. *Univ. of Cincinnati*, Master's thesis, non publiée.
- COLLINS (D. W.), 1923. Graphic representation of water analysis. *Ind. and Eng. Chemistry*, **15**, n° 4, 394.
- CORRENS (D. W.), 1940. Die chemische Verwitterung des Silikats. *Naturwissenschaften*, **28**, n° 24, 369-424.
- 1949. Einführung in die Mineralogie, 1 vol., 414 p., Berlin.
- COSSA, 1869. *Bericht Deutsch. Chem. Gesellsch.*, **2**, 697.
- DELLEN (Van A.), 1903. Beitrag zur Kenntniss der Sulfatreduktion durch Bakterien. *Zentralbl. für Bakteriologie*, **11**, Abt. 2, 81-94, 113-119.
- DELECOURT (J.), 1941. Le titre natronique (1^{re} note). *Bull. Soc. belge de Géologie, Paléontologie, Hydrologie*, **50** (1940-41), 152-166, Bruxelles.
- 1942. Le titre natronique (2^e note). *Ibid.*, **51**, 107-142.
- 1943. Le titre natronique (3^e note). *Ibid.*, **52**, 143-171.
- DEMOLON (Alb.), 1938. La dynamique du sol (2^e édit.), 274 p., Paris.
- DEUTSCHES BÄDERBUCH, 1907. 1 vol., 526 p., Leipzig.
- DIETRICH, 1900. Die Quellen des Neckarthaales der Heidelberg in geologischen Beziehungen. *Mitteilungen der Grossherzögl. badischen geologischen Landesanstalt*, **4**, I, Heft 1900, 65-81 (1903).
- ELION (L.), 1924-25. A thermophilic sulphate redu-

- cing Bacterium. *Zentralbl. für Bakteriologie*, **63**, Abt. 2, 58-67.
- ELION (L.), 1927. Formation of hydrogensulfide by the natural reduction of sulphates. *Journ. Ind. Eng. Chem.*, **19**, 1368.
- ETARD (A.) et OLIVIER (L.), 1882. De la réduction des sulfates par les êtres vivants. *C. R. Ac. Sc.*, **95**, 846.
- FOSTER (Margaret D.), 1942. Base exchange and sulphate reduction in salty ground waters along atlantic and gulf coasts. *Bull. A. A. P. G.*, **26**, n° 5, 838-851.
- 1950. The origin of high sodium bicarbonate waters in the atlantic and gulf coastal plains. *Geochimica et Cosmochimica acta*, **1**, 33-48.
- FREAR (G. L.) et JOHNSTON (J.), 1929. Solubility of calcium carbonate (calcite) in certain aqueous solutions at 25°. *Journ. Amer. Chem. Soc.*, **51**, 2082.
- FREY (R.), 1933. Les analyses d'eau et leur interprétation géologique. *Service Mines et Carte géologique du Maroc*, Mém. n° **26**, 68 p., 30 fig.
- GAHL (R.) et ANDERSON (B.), 1928.
- GINSBURG-KARAGITSCHewa (T. L.), 1926, 1927, 1933 et 1936.
- GINTER (R. L.), 1930, 1934.
- GIRARD (R.), 1935. Essai de représentation graphique des analyses d'eau. *Ass. génér. Hygiénistes et Techniciens municipaux*, 1 br. in-8°, 19 p., Rennes.
- GORUP-BESANETZ, 1872. *Liebigs Annalen*, **8**, 230.
- GOSSELIN (M.) et SCHOELLER (H.), 1939. Notice générale de la Carte hydrogéologique de la Tunisie au 50.000°, 1 br. in-8°, 98 p., 9 fig., 6 pl., *Direction Travaux Publics de la Régence de Tunis*, Tunis.
- GRIM (Ralph E.), 1953. Clay mineralogy. *New York*.
- HAMMAR (H. E.), 1934.
- HARVEY, 1949. Chimie et biologie de l'eau de mer. *Paris*.
- HASTINGS (A. B.) et SENDROY (J.), 1925. The effect of the variation in ionic strength on the apparent first and second dissociation constants of carbonic acid. *Journ. Biol. Chem.*, **65**, 445, Baltimore.
- HASTINGS (A. B.), MURRAY (C. D.) et SENDROY (J.), 1927. Studies of the solubility of calcium salts. I the solubility of calcium carbonate in salt solutions and biological fluids. *Ibid.*, **71**, 723.
- HILL (R. A.), 1941. Salts in irrigation water. *Proceed. A. S. C. E.*, **67**, 975.
- ISSATCHENKO (B.), 1924. Sur la fermentation sulfhydrique dans la mer Noire. *C. R. Ac. Sc.*, **178**, 2204.
- 1940.
- HODGMAN (Charles D.), 1951. Handbook of chemistry and physics (33° édit.), *Cleveland*.
- JANKOWSKI (G. J.) et Zo BELL (C. E.), 1944.
- JENSEN (Joseph), 1934. California oil field waters. Problems of Petroleum Geology, *A. A. P. G.*, 953-985.
- JOHNSTON (John), 1915. The solubility product constant of calcium and magnesium carbonates. *Amer. Chem. Soc. Journ.*, **37**, 1704-1707.
- JUNG (J.), 1933.
- KARITSCHOFF (K. V.), 1913.
- KLÄHN, 1929. Die Genese lakustrer Dolomite und Kieselausscheidungen und ihre Übertragung auf die Entstehung mariner Dolomite und Kieselausscheidungen. *Neues Jahrb. f. Mineralogie*, **61**, B, 243, Stuttgart.
- KLINE, 1929. The solubility of magnesium carbonate (Nesquehonite) in water at 25° and partial pressures of carbon dioxide up to one atmosphere. *Amer. Chem. Soc. Journ.*, **51**, 2093.
- LANDOLT et BORNSTEIN, 1935-1936. Physikalisch-chemische Tabellen (5° édit.), Berlin, J. Springer.
- LANGELIER, 1942. Graphical methods for indicating the mineral character of natural waters. *Journ. of Amer. Waterworks Association*, **34**, 335-352.
- LATIMER, 1952. The oxidation states of the elements and their potentials in aqueous solutions, *New York*.
- LEPERSONNE (J.), 1934. Les eaux alcalines de la nappe de la Craie dans le Bassin de Londres. *Ann. Soc. géologique de Belgique*, **58**, 38-63.
- MAC INNES (Duncan A.) et BELCHER (Donald), 1933. The thermodynamic ionisation constants of carbonic acid. *J. Am. Chem. Soc.*, **55**, 2630-2646.
- MAUCHA (R.), 1932. Hydrochemische Methoden in der Limnologie. *Die Binnengewässer von Aug. THIENEMANN*, **12**, 87-89.
- MAYER (Lothar), 1864. Chemische Untersuchung der Thermen zu Landek in der Grafschaft Graz. *Journ. f. praktische Chemie*, **91**, 1-15.
- MILLOT (Georges), 1949. Relations entre la constitution et la genèse des roches sédimentaires argileuses. *Géologie appliquée et Prospection minière*, **2**, Nancy.
- MEENTS (W. F.), BELL (A. H.), REES (O. W.), TILLBURY (W. G.), 1952. Illinois oil field brines, State Illinois, *State Geol. Surv. Illinois Petrol*, 38 p.
- MILLS (R. van A.) et WELLS (R. C.), 1919.
- MOORE, 1939. Graphic determination of carbon dioxide and the three forms of alkalinity. *Journ. of the Amer. Waterworks Assoc.*, **31**, 51-56.
- MURRAY (A. N.), 1930. Limestone oil reservoirs of the northeastern United States and of Ontario, Canada. *Economic Geology*, **25**, 459.
- MURRAY (J.), 1900. On the deposits of the Black Sea. *Scottish Geographical Magazine*, **16**, 673-708, Edimburg.
- MURRAY (J.) et IRVINE (R.), 1895. On the chemical changes which take place in the composition of sea water associated with blue mud on the floor of the ocean. *Transact. Royal Soc. of Edimburg*, **37**, 481-508.
- NIGGLI (P.), 1952. Gesteine und Minerallagerstätten, tome II, 85 et suiv., Zürich.
- NOVELLI et Zo BELL, 1944.
- PALMER (Chase), 1911. The geochemical interpretation of water analyses. *U. S. Geol. Surv. Bull.*, **479**, 31 p.
- PARKS (E. M.), 1925. Water analyses in oil production and some analyses from Poison Spider. *Bull. A. A. P. G.*, **9**, 927.
- PIA (J.), 1933. Kohlensäure und Kalk. *Die Binnengewässer von A. THIENEMANN*, **13**, 48, Stuttgart.
- PIPER (A. M.) et GARRET (A. A.), 1953. Native and contaminated ground waters in the Long

- Beach Santa Ana area, California. *U. S. geol. Surv.*, Water Supply Paper, **1136**, 320 p.
- PLANCHUD, 1877. Recherches sur la formation des eaux sulfureuses naturelles. *C. R. Ac. Sc.*, **84**, 235.
- 1882. Sur la réduction des sulfates par les sulfuraires et sur la formation des sulfures métalliques naturels. *Ibid.*, **95**, 1363.
- PORTER, 1947. Bacterial chemistry and physiology. *John Wiley*.
- POTILIZIN (A.), 1882. Zusammensetzung des die Naphta begleitenden und aus Schlammvulkanen ausströmenden Wassers. *Deutsch. Chem. Gesellschaft. Ber.*, **15**, 3099 b.
- PREVOT (A. R.), 1949.
- PROBLEMS OF PETROLEUM GEOLOGY. A sequel to structure of typical american oil fields. *A. A. P. G. Thomas Murby*, Londres, 1 vol. in-8°, 1073 p.
- RENICK (Coleman R.), 1924.
- ROGERS (Sherburne G.), 1917.
- ROY (Chalmer J.), 1945. Silica in natural waters. *Amer. Journ. of Science*, **243**, 393-403.
- RUTTEN (M. G.), 1949. Exchange of cations in some Dutch subterranean waters. I. On water rich in sodium from the subsoil of the Dutch dunes. II. Underground waters from the South Limburg. *Geologie en Mijnbouw*, **11**, n° 4, 139-145, et n° 5, 165-171.
- SCHNEEGANS (D.), 1935.
- SCHOELLER (H.), 1934 a. Sur la concentration des sels dissous dans les eaux souterraines. *Comité Études Eaux souterraines*, Rabat, 46-54.
- 1934 b. Les échanges de bases dans les eaux souterraines; trois exemples en Tunisie. *Bull. Soc. Géol. Fr.* (5), **4**, 389-420.
- 1935. Utilité de la notion des échanges de bases pour la comparaison des eaux souterraines. *Ibid.*, **5**, 651.
- 1938. Notions sur la corrosion interne des canalisations d'eau. *Ann. Ponts et Chaussées*, Mém. n° 8, 199-282.
- 1941. L'influence du climat sur la composition chimique des eaux souterraines vadoses. *Bull. Soc. Géol. Fr.* (5), **11**, 267-289.
- 1946 a. L'hydrogéologie d'une partie de la vallée de la Saoura et du Grand Erg occidental. *Ibid.*, **15**, 563-585.
- 1946 b. Les variations de la composition chimique de l'eau dans une même nappe souterraine. *Proc. Verb., Soc. Sciences physiques et naturelles de Bordeaux*, 17-29.
- 1948 a. Les modifications de la composition chimique de l'eau dans une même nappe. *Union géodésique et géophysique intern., Association intern. Hydrologie scientifique. Assemblée générale d'Oslo*, 124-129.
- 1948 b. Les variations de la composition chimique de l'eau dans les nappes souterraines. *Ibid.*, 130-144.
- SCHOELLER (H.), 1949. Cours d'Hydrogéologie. *École Nationale Sup. du Pétrole*, Rueil, 364 p.
- 1950. Les variations de la teneur en gaz carbonique des eaux souterraines, en fonction de l'altitude. *C. R. Ac. Sc.*, **230**, 560-1.
- 1951. Relation entre la concentration en chlore des eaux souterraines et les échanges de bases avec les terrains qui les renferment. *Ibid.*, **232**, 1432-4.
- 1952. Contribution à l'étude du fluor des eaux souterraines. *Ann. Inst. Hydrologie et Climatologie*, **23**, n° 72, 1-18.
- SENDROY (J.) et HASTINGS (A. B.), 1927. Studies of the solubility of calcium salts, III, The solubility of calcium carbonate and tertiary calcium phosphate, under various conditions. *Journ. Biol. Chem.*, **71**, 797.
- SENEZ (J.), 1949. Bactéries anaérobies des sédiments marins. *Ann. Inst. Pasteur*, Paris, **77**, n° 4, 512-537.
- SOLIGNAC (M.), 1927. Étude géologique de la Tunisie septentrionale. *Direct. génér. Trav. Publics*, Régence de Tunis, Tunis, p. 675 et suiv.
- STABLER (Hermann), 1911. The industrial application of water analyses. *U. S. Geol. Surv.*, Water supply paper, **274**, 165-181.
- 1931.
- Tables annuelles des constantes et données numériques de chimie, de physique et de technologie, 1-6, *Librairie Gauthier-Villars*; 7-11, *Librairie Hermann*, Paris.
- TAYLOR (Mc T.), 1928, 1929, 1930.
- THIEL (G. A.), 1930. Experiments bearing in the biochemical reduction of sulphate waters. *Economic Geology*, **25**, 242-50.
- THRESH. The alkalinic waters of the London Basin. *Geological Memoirs on Essex waters*, in SUCKLING, 1944. The examination of waters and water supplies (5^e édit.), p. 24 et suiv.
- TICKELL, 1921.
- VERSLUYS (J.), 1915. Chemical action in the subsoil of the dunes. *Proc. Kön. Akad. Wetensch.*, Amsterdam, **18**, 1619-24.
- 1931. Subterranean conditions in the coastal region of the Netherlands. *Economic Geology*, **26**, 65-85.
- WELLS (Roger C.), 1915. The solubility of magnesium carbonate in natural waters. *Amer. Chemical Soc. Journ.*, **37**, 1704-07.
- WINOGRADSKY (S.), 1887. Über Schwefelbakterien. *Botanische Zeitung*, **45**; n° 31, 488-507; n° 32, 513-23; n° 33, 529-39; n° 34, 544-59; n° 35, 568-75; n° 36, 583-94; n° 37, 606-10.
- ZO BELL et RITTENBERG (S. C.), 1948. Sulphate reducing bacteria in marine sediments. *Journ. Marine Research*, **7**, 602-17.

GÉOCHIMIE DES EAUX SOUTERRAINES

APPLICATION

AUX EAUX DES GISEMENTS DE PÉTROLE (*)

h. schœller

CHAPITRE II

LES PÉTROLES ET LA FORMATION DES PÉTROLES, CAUSES POSSIBLES D'ACTION SUR LA COMPOSITION DES EAUX

Ce qui peut apporter aux eaux de gisements de pétrole leurs caractères propres, c'est évidemment tout ce qui a trait à la composition des pétroles et des gaz les accompagnant, aux milieux de formation des pétroles, à leur genèse, et à leurs transformations dans les gisements, puisque dans chacun des cas l'eau y est présente et même souvent entre en jeu. Aussi est-il nécessaire d'examiner au moins brièvement chacun de ces sujets.

1. La composition des pétroles et des gaz accompagnant les pétroles.

A. Les Pétroles.

L'eau étant en contact avec les pétroles, la composition de ceux-ci peut dans une certaine mesure avoir une influence sur celle des eaux de gisements, soit par mise en solution de certaines substances, soit par réactions secondaires. Il n'y a pas lieu de rappeler la composition des pétroles que l'on trouvera dans les traités. Disons seulement que quelle que soit la diversité des pétroles, leur composition globale ne varie que dans des limites assez restreintes (ZO BELL, 1945) :

C	82,2-87,1 %
H	11,7-14,7
S	0,1- 5,5
N	0,1- 1,5
O	0,1- 4,5
Subst. inorg.	0,1- 1,2

Seules les substances relativement solubles dans l'eau nous intéressent plus particulièrement. On devrait pouvoir les retrouver dans les eaux de gisements. Les plus spécifiques pourraient alors servir de caractéristiques.

(*) Voir nos numéros de mars 1955, p. 181 et avril 1955, p. 219.

Les hydrocarbures liquides, eux-mêmes, sont quasi insolubles dans l'eau. Mais ils renferment un certain nombre de composés plus ou moins solubles, comme certains acides gras, les acides naphthéniques, des phénols, des acides sulfoniques, des quinolines.

Les pétroles contiennent de nombreux métaux, en particulier le nickel, le vanadium, le plomb et le fer, probablement engagés dans les porphyrines. Les autres métaux rencontrés dans les huiles brutes sont Na, Mg, Ca, Al, Si, Ti, U, Mn, Co, Pt, Cu, Ag, Au, Zn, Ba, Cr, Ga, Be, Cd, As, Ge, Li, P, Mo. D'après UNKOVSKAYA, *in* TOMKEIEFF (1946), la teneur moyenne en uranium y serait de 1×10^{-4} gr/gr pétrole, 10 fois plus que dans les eaux de gisements.

Le radium y est en quantité relativement faible, $0,005 \times 10^{-12}$ à $0,03 \times 10^{-12}$ g/g de pétrole, BELL, GOODMAN et WHITEHEAD (1940).

Les pétroles renferment aussi des gaz solubles dans l'eau.

Le **radon**, particulièrement important, se concentre dans les pétroles avec des teneurs de 0,05 à $0,5 \times 10^{-12}$ curies/g de pétrole, BELL, GOODMAN et WHITEHEAD (1940), bien supérieures à celles correspondant à la concentration en radium des pétroles. C'est que vraisemblablement le pétrole absorbe le radon produit dans les sédiments voisins, la capacité d'absorption du radon par le pétrole étant particulièrement grande. Les autres gaz sont : H_2S dont certains pétroles peuvent être saturés, N_2 en quantité plus ou moins grande, H_2 en faible quantité et O_2 en quantité extrêmement faible.

L'importance de tous ces composés solubles est grande, car certains d'entre eux pourraient être utilisés comme indices pour la recherche des pétroles.

B. Les gaz accompagnant les pétroles et les eaux de gisements.

Ils attireront plus particulièrement notre attention, en raison de leur grande mobilité et forte solubilité.

Ces gaz sont :

— **Des hydrocarbures** de la série des paraffines, le méthane CH_4 et ses homologues supérieurs, éthane C_2H_6 , propane C_3H_8 , butane C_4H_{10} , pentane C_5H_{12} ; mais le méthane prédomine de beaucoup sur tous les autres et il peut même exister seul ; des gaz de la série des oléfines : l'éthylène, C_2H_4 surtout, des hydrocarbures non saturés.

La proportion du méthane et des hydrocarbures en général dépend surtout de la proportion du CO_2 et de l'azote qui est un reste. Certains gaz de gisements de pétrole ont plus de 90 % de CH_4 .

— **Du gaz carbonique, CO_2** . En général abondant, il peut y en avoir plus de 90 %. Nous verrons plus tard quelle peut être l'origine de ce CO_2 , comment il est lié à la genèse microbienne ou même à la destruction également microbienne des pétroles. C'est un gaz pouvant donc servir à diagnostiquer la présence de pétrole. Si l'on admet que la totalité ou la presque totalité de l'azote des gaz du pétrole a une origine atmosphérique, les rapports $100 CO_2/N_2$ des gaz libres, et $100 CO_2/N_2$ des gaz dissous dans l'eau, respectivement comparés aux rapports $100 CO_2/N_2 = 0,0385$ de l'air atmosphérique, et $100 CO_2/N_2 = 4,61$ à 0° et $100 CO_2/N_2 = 3,36$ à 20° de l'eau de pluie, $100 CO_2/N_2 = 10$ à 1.000 des eaux souterraines, nous indiqueront s'il y a enrichissement en CO_2 .

Une statistique portant sur 244 échantillons de gaz des gisements de pétrole, me donne :

Il y a, ainsi 14,4 % de gaz ayant une proportion égale ou inférieure à celle de l'atmosphère, 56,6 % ayant une proportion semblable à celle de l'air en équilibre avec les eaux souterraines normales, et 29,0 % avec une teneur bien supérieure.

Pourcentage de CO_2	Nombre d'échantillons %
0 - 0,03	14,4
0,03 - 1	42,4
1,1 - 10	14,4
11 - 20	9,4
21 - 30	3,3
31 - 40	3,3
41 - 50	1,2
51 - 60	1,2
61 - 70	2,5
71 - 80	0
81 - 90	1,6
91 - 100	6,6

Une autre statistique, portant sur 189 échantillons de gaz, donne :

Ce dernier tableau montre que 16,4 % d'échantillons ont un rapport 100 CO₂/N₂ inférieur à celui de l'atmosphère surmontant les eaux souterraines qui est au minimum de 0,13 ; 30,7 %, un rapport 100 CO₂/N₂ semblable à celui de l'atmosphère surmontant les eaux souterraines, entre 0,13 et 13 ; et 52,9 % d'échantillons un rapport nettement supérieur à celui des gaz libres des eaux souterraines, rapport pouvant monter jusqu'à 3.000, 3.500 et même 8.620.

La plupart des gaz des gisements de pétrole présentent donc un enrichissement considérable en CO₂ par rapport à l'air atmosphérique et par rapport à l'atmosphère surmontant les eaux souterraines. C'est là un des caractères principaux des gaz des gisements de pétrole.

— **L'oxyde de carbone**, CO, peut exister. Mais rarement dosé, il apparaît en quantité faible, inférieure à 2 %. La moyenne de 6 analyses de valeurs comprises entre 0,31 et 1,40 %, donne 0,82 %.

— **L'hydrogène sulfuré**, H₂S, extrêmement fréquent, avec des taux de plusieurs %, qui peuvent même atteindre jusqu'à 12 à 13 % dans les gaz des champs pétrolifères de Perse.

— **L'hydrogène**, H₂, n'est pas toujours dosé. Aussi est-il difficile de connaître la fréquence. 13 analyses ont donné les valeurs suivantes :

H ₂	: 4 fois 0 — 0,015 — 1,76 — 2,6 — 3,70 — 3,70 — 7,2 — 8,12 — 2,65 — 2,60
100 H ₂ /N ₂	: 4 fois 0 — 0,52 — 49,7 — 16,2 — — 137 — 11,4 — 14,8 — 732 — 722

On voit donc que, dans certains cas, la teneur en hydrogène peut être importante, de plusieurs unités %, pouvant aller même jusqu'à 26 %, ce qui est tout à fait remarquable. Mais non moins remarquable est le fait que même pour les teneurs très faibles en hydrogène, le rapport 100 H₂/N₂ est très élevé en général au-dessus de 1, allant jusqu'à plusieurs centaines, alors que dans l'air il n'est que de 0,00128. Il y a donc un enrichissement considérable en hydrogène qui pourrait être expliqué par le cracking des hydrocarbures et par des émissions de rayons α .

— **L'hélium**, He, est en général peu abondant. Les teneurs dépassant 1 % sont rares. Mais, dans certains cas, elles sont très élevées, comme sur le versant oriental des Montagnes Rocheuses, où elles atteignent 16 %. On remarquera que les gaz les plus riches en azote sont les plus riches en hélium.

Le rapport 100 He/N ou 100 $\frac{\text{He} + \text{Ne}}{\text{N brut}}$ montre qu'il y a proportionnellement à l'azote 10.000 fois plus d'hélium que dans l'air où 100 He/N = 0,000692 et 100 $\frac{\text{He} + \text{Ne}}{\text{N brut}}$ = 0,00297, ou que dans les gaz issus des eaux souterraines normales où ces rapports sont sensiblement les mêmes que ceux de l'air.

Il est à remarquer que les eaux minérales, issues en particulier du Trias et le grisou, ont des teneurs relatives semblables à celles des eaux de gisements de pétrole. La plus grande partie de cet hélium serait fossile (LEPAPE, 1925). Si l'on établit un parallèle entre l'hélium et le CO₂, on constate que CO₂/He varie relativement peu, en moyenne entre 0,1 et 1. Ce rapport de 55,5 dans l'air atmosphérique indique donc aussi un enrichissement de l'hélium par rapport au CO₂.

Une statistique, établie sur 57 analyses, m'a donné les valeurs suivantes :

100 CO ₂ /N ₂	Nombre d'échantillons %
0 —	15,3
0 — 0,0385	0
0,0385 — 0,13	1,1
0,13 — 13	30,7
13 — 100	29,1
100 — 500	10,0
500 — 1000	2,6
1000 — 1500	5,3
1500 — 2000	1,1
2000 — 2500	2,2
2500 — 3000	1,6
3000 — 3500	0,5
8620	0,5

100 He/Ne	% d'échantillons	
0-1	5,3	
1-1,99	3,5	
2-2,99	24,6	} 57,9 %
3-3,99	14,0	
4-4,99	19,3	
5-5,99	7,0	
6-6,99	1,7	
7-7,99	7,0	
8-8,99	3,5	
9-9,99	5,3	
10-10,99	0	
11-11,99	3,5	
12-12,99	3,5	
13-16,99	1,7	
	99,9	

et sur 44 analyses :

CO ₂ /He	% d'échantillons	
0	22,7	
0 -0,09	4,5	5,9
0,1 -0,99	34,1	44,2
1 -1,99	11,4	14,7
2 -2,99	6,8	8,8
3 -9,9	6,8	8,8
10 -99,9	9,1	11,8
100 -660	4,5	5,9
	99,9	100,1

La statistique suivante montre que si souvent les gaz ont une certaine teneur en O₂, celle-ci est bien inférieure à celle de l'air atmosphérique, 20,95 % ; car, sur 145 échantillons de gaz, 81 % ont une teneur inférieure à 1 % et aucun gaz n'a une teneur égale à celle de l'atmosphère. La faible quantité d'oxygène s'explique par une introduction secondaire, par exemple par les eaux d'infiltration atteignant les gisements de gaz.

Le rapport O₂/N₂ donnera une idée plus exacte du sort de l'oxygène. La statistique suivante indique que 84,8 % d'échantillons, sur 145 examinés, ont un rapport nettement inférieur à celui de l'air atmosphérique.

O ₂ /N ₂	% d'échantillons		O ₂ /N ₂	% d'échantillons
0 -	26,2	} 84,8	0,50 -0,59	2,1
0 -0,09	35,2		0,60 -0,69	1,4
0,10 -0,19	17,2		0,70 -0,99	0
0,20 -0,268	6,2		1 -1,99	3,4
0,269-0,29	2,8		2 -3,99	0
0,30 -0,39	2,1		4 -4,99	0,7
0,40 -0,49	2,8			

Les 15,2 % de gaz à teneurs supérieures sont évidemment en situation anormale. Le plus souvent ils correspondent à une faible teneur en azote, de telle sorte qu'une légère erreur de dosage ou une petite introduction d'oxygène lors des manipulations peuvent en être la cause.

La teneur en **azote**, N₂, est extrêmement variable, fonction de la teneur en CO₂ et en hydrocarbures gazeux. On peut le considérer en effet comme un reste de l'air. Toutefois à cet azote atmosphérique peut s'ajouter de l'azote biologique (KUTZNETOV (1943) et KUTZNETOV et NOVIKOV (1943), qui est mis en évidence par le rapport 100 Ar/N₂. Celui-ci est de 1,20 dans l'air atmosphérique. Or on constate que, dans certains gisements de pétrole, il est bien inférieur à cette valeur, ce qui indique nettement la présence d'azote biologique.

— **L'argon** existe aussi.

— **L'oxygène**, O₂, est, d'une manière générale, nul ou en très faible quantité, moins de 1 %, ce qui tient à la nature du milieu réducteur, formé par les hydrocarbures et attesté par la présence de CO, H₂S, H₂. Et bien des analyses doivent contenir de l'oxygène introduit lors des prélèvements. Des teneurs élevées ont été indiquées en Pologne, 7,38 % à Polanka (A. KLING et

L. SUCHOWIAK, 1928) et 4,24 à Boryslaw (K. TOLWINSKI, 1934).

O ₂ %	Nombre %
0 -	26,1
0 - 0,19	13,9
0,2 - 0,39	19,4
0,4 - 0,59	11,6
0,60- 0,79	4,4
0,80- 0,99	5,6
1 - 1,99	10,2
2 - 2,99	3,2
3 - 3,99	1,1
4 - 4,99	1,7
5 - 5,99	1,1
6 - 9,99	0
10 -19	1,7

81 %

2. Les milieux de la formation des pétroles.

Si l'on admet que les eaux des gisements de pétrole sont d'anciennes eaux d'imbibition des sédiments marins, c'est-à-dire des eaux connées, les conditions physico-chimiques et biologiques de la formation des sédiments ont nécessairement dû avoir une répercussion sur la composition chimique des eaux de gisements. De même si les pétroles se forment dans les sédiments, soit au moment de leur dépôt, soit après, les conditions physico-chimiques et biologiques de leur genèse ont aussi dû certainement avoir une influence. Il est donc nécessaires de rappeler brièvement ici ce que l'on sait sur ce sujet.

A) Les sédiments marins.

Les conditions physico-chimiques.

Les sédiments marins renferment toujours une certaine quantité de composés organiques provenant de la matière organique produite dans les océans (1 % seulement de celle-ci est enfouie et devient de l'humus, ZO BELL, 1946 c) et de la matière organique apportée par les fleuves. Les rivières d'Angleterre et du Pays de Galles charrient annuellement 8 millions de tonnes de substances dissoutes dans l'océan. 12,10 % des substances dans l'eau de la Tamise et 50 à 60 % dans la Plata, le Negro et l'Uruguay sont de l'humus (RAE, 1922).

La matière organique des sédiments forme un humus dont la composition est (ZO BELL, 1950) :

carbone.....	45,4 — 55,0 %
hydrogène.....	5,1 — 8,9
oxygène.....	24,3 — 33,6
azote.....	9,7 — 15,7

Cet humus marin, encore imparfaitement connu au point de vue chimique, renferme un grand nombre de composés organiques, le plus souvent à structure complexe et à poids moléculaire élevé. On y constate une fraction α -lignoprotéique (35 % avec 85 % de lignine), une fraction β -glucoprotéique avec une forte proportion d'acide uranique et une fraction comprenant de la chitine et d'autres carbohydrates. Mais il y a aussi, en faible quantité, des lipides, des cires et même des hydrocarbures.

La présence de matière organique dans les sédiments marins y amène un déficit d'oxygène. Déjà à quelques centimètres de profondeur il n'y a plus d'oxygène libre et plus bas il y a déficit.

B) La flore bactériologique.

Ce déficit est provoqué par la présence de matière organique et d'une flore anaérobie à côté d'une flore aérobie dans les sédiments. La population maximum dans les 3 premiers centimètres, 1 à 2 milliards par gramme de sédiments, décroît en profondeur, mais existe encore à 90 cm (ZO BELL et ANDERSON, 1936), (in SENEZ, 1950). Cette teneur varie avec la nature des sédiments, augmente avec leur finesse.

Teneur en bactéries des sédiments des Channel Island.
(ZO BELL (1938), in SENEZ (1950))

	Teneur en eau	Nombre de bactéries/gr sédiment
Sable.....	33%	22.000
Vase.....	56	78.000
Argile.....	82	390.000
Colloïde.....	>98	1.510.000

La flore (1) comprend des anaérobies fixatrices d'azote, *Clostridium pastorianum* BENECKE et KEUTNER, des bactéries de l'ammonisation, des bactéries de la nitrosation, *Nitrobacter*, de la nitrification, *Nitrosomonas*, des sulfatoréductrices, *Sporovibrio desulfuricans* var. *aestuarii* VAN DELDEN, *Sp. rubentschicki*, des anaérobies cellu-

(1) SENEZ (1949) ; ZO BELL et UPHAN (1944) ; ZO BELL, GRANT et HAAS (1943).

lolytiques, *Caduceus cellulosa methanicus* = *Methanobacterium omelianski* BARKER, *Caduceus cellulosa hydrogenicus*, *Clostridium giganteum* BAENECKE et KEUTNER, *Diplococcus glycinophilus* CARDON et BAKER, *Endospora propionicus* CARDON et BAKER, *Terminosporus (Clostridium) Kuyveri* BARKER et TAHA, des bactéries lipolytiques (ZO BELL et UPHAN, 1944) dont les suivantes attaquent les triglycerides, *Pseudomonas enalia*, *Ps. felthani*, *Sarcina pelagia*, *Vibrio alginus*, *Serratia marino-rubra* et *Bacillus submarinus*.

On y rencontre également des micro-organismes capables d'oxyder les hydrocarbures (ZO BELL, GRANT et HAAS, 1943) : *Proactinomyces*, *Actinomyces*, *Pseudomonas*, *Micromonospora*, *Mycobacterium*, etc. Les produits d'oxydation sont des acides organiques, du CO_2 et du CH_4 dans certains cas.

Les sédiments renferment aussi des bactéries sulfoxydantes, comme *Thiobacillus Thiopariis* SENEZ, tandis qu'à la surface des sédiments marins, là où il y a production d' H_2S , il y a des *Beggiatoa mirabilis*, des *Thiophysa* et des *Thiospira*.

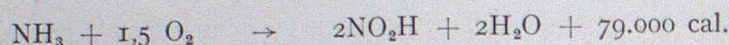
En somme, dans les sédiments marins on pourra avoir des réactions des types suivants :

— ammonisation



R étant un groupe alkyle.

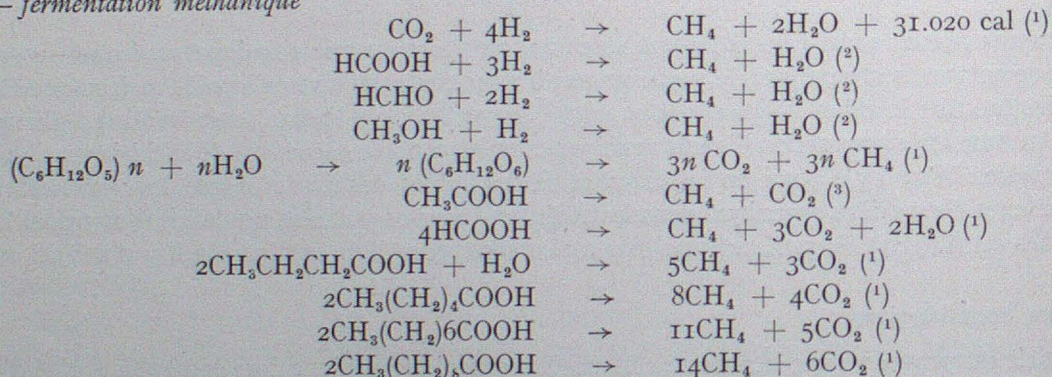
— nitrosation



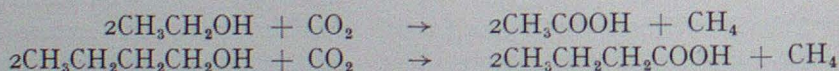
— nitrification



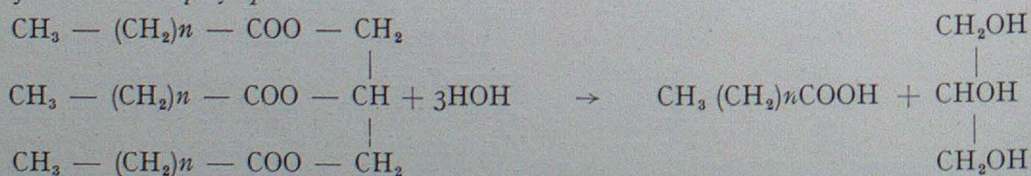
— fermentation méthanique



par le *Methanobacterium omelianski* :



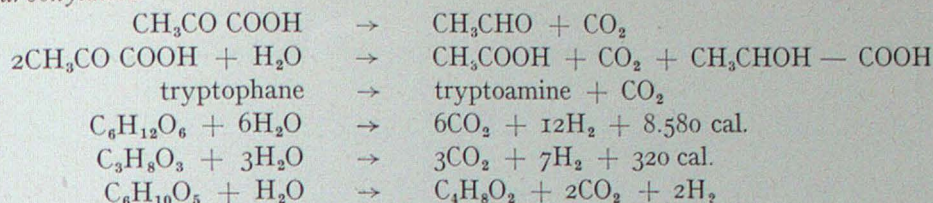
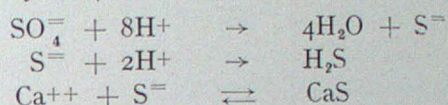
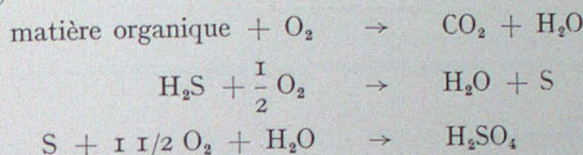
— fermentation lipolytique



(1) SÖHNGEN (1906).

(2) STEPHENSON et STICKLAND, in ZO BELL (1947).

(3) HOPPE SEYLER.

— *décarboxylation*— *réduction des sulfates* (voir ante p. 220)— *oxydations*C) *La composition des eaux d'imbibition.*

En arrivant sur le fond des océans, les sédiments emprisonnent une certaine quantité d'eau de mer. Mais la décomposition des organismes, en même temps enfouis, doit aussi apporter une certaine quantité d'eau, dont la composition ne doit pas d'ailleurs être très différente de celle de l'eau de mer.

A cette eau seraient donc associés les éléments constitutifs de la matière organique, les éléments invariables primaires H, C, N, O, P, les éléments invariables secondaires (de 1 à 0,05 % du poids) Na, Mg, S, Cl, K, Ca, Fe, des variables secondaires Ti, V, Zn, Br et des microconstituants (< 0,05 %) invariables, B, F, Si, Mn, Cu, I, et variables Li, Be, Al, Cr, Co, Ni, Ge, As, Rb, Sr, Mo, Ag, Cd, Sn, Cs, Ba, Pb, Ra. Il pourra ainsi y avoir un enrichissement en certains corps, par exemple l'iode par les algues et la thyroxine de la thyroïde, le potassium, le vanadium par les ascidies pour lesquelles le vanadium est un élément essentiel du sang comme chromogène, par certains gastéropodes comme le *Pleurobranchus plumula* et l'holothurie *Stichopus moebi*, le brome concentré sous forme de 3,5 di-bromotyrosine dans certains coraux et de dibromindigo dans le *Murex brandaris* et le *M. purpureus* le rubidium par certaines plantes littorales, etc.

La proportion de l'eau originaire de la matière organique par rapport à celle de l'eau de mer doit naturellement être fonction de la teneur en matière organique peu décomposée enfouie et de la porosité du sédiment, mais aussi de la rapidité de la décomposition de la matière organique et de la vitesse du tassement du sédiment. D'intéressants problèmes se posent ainsi pour la sédimentologie marine.

Il est tout à fait regrettable que l'on ne possède pour ainsi dire pas d'analyses complètes de l'eau d'imbibition des sédiments marins. Il n'y a guère que celles de l'eau d'imbibition de la boue marine du bassin de la Clyde et récoltée par 90 à 130 m de profondeur et des boues du Firth of Forth de MURRAY et IRVINE (1895). A ces analyses, j'ai ajouté quelques caractéristiques qui faciliteront les comparaisons ultérieures (fig. 46).

Si l'on diminue proportionnellement tous les éléments de l'eau d'imbibition de telle manière qu'elle ait la même valeur de Cl que celle de l'eau de mer, on y constate des variations importantes dans les anions : une diminution notable de SO_4 et une augmentation considérable de HCO_3 ; et des variations relativement faibles dans les cations : une légère diminution de Ca, une légère augmentation de Mg, une variation négligeable de Na. Il est cependant à remarquer une proportion importante

	M			I		
	g %	mg/l	r/l	g %	mg/l	r/l
NH ₄				0,056	19	1,11
Ca	1,197	379	18,95	1,074	360	18,00
Mg	3,275	1037	86,42	3,789	1271	105,92
K	1,105	350	8,97	1,125	377	9,66
Na	30,596	9687	421,17	31,120	10438	453,83
Cl	55,292	17506	493,3	56,239	18862	531,32
Br	0,188	59	0,74	0,191	64	0,80
SO ₄	7,692	2435	50,73	4,109	1378	28,71
CO ₃	0,208	66	2,20	2,257	757	25,23
	100,3			99,900		

	I'		
	g %	mg/l	r/l
NH ₄	0,055	17	1,00
Ca	1,055	333	16,65
Mg	3,725	1171	97,59
K	1,105	352	9,02
Na	30,591	9667	420,30
Cl	55,291	17506	493,13
Br	0,188	59	0,74
SO ₄	4,039	1276	26,58
CO ₃	2,219	701	23,70
[O]			124,26
(O)			88,71

M = eau de mer

I = eau d'imbibition, 4^e essorage à Cl = 18862

I' = eau d'imbibition dont la teneur en Cl est ramenée à 55,292

[O] = $2r\text{SO}_4 + 3r\text{CO}_3$ = Somme O de SO₄ et de HCO₃⁻, lorsque CO₃ est dissous(O) = $2r\text{SO}_4 + 1,5r\text{CO}_3$, lorsque CO₃ est précipité.

	M	I
$r\text{SO}_4/r(\text{Cl} + \text{Br})$	0,103	0,054
$r\text{Mg}/r\text{Ca}$	4,56	5,86
$r\text{K}/r\text{Na}$	$21,3 \cdot 10^{-3}$	$21,3 \cdot 10^{-3}$
$\frac{r(\text{Cl} + \text{Br}) - r(\text{Na} + \text{K})}{r(\text{Cl} + \text{Br})}$	+0,129	+0,129
$\sqrt[3]{[\text{Ca}] [\text{HCO}_3^-]^2}$	4,51	22,5
$r\sqrt{[\text{SO}_4] [\text{Ca}]}$	31,00	21,8
$\frac{[\text{O}]}{[\text{O}]/\text{Cl}}$	108,06	133,11
(O)	0,219	0,241
	104,76	95,26

de NH_4 , 56 mg pour 56,239 g de Cl, soit 27 mg pour 27,213 g de Cl, alors que la teneur en NH_4 de l'eau de mer varie entre 0,001 et 0,45 mg/l, plus généralement entre 0,006 et 0,06. Il y aurait également lieu de comparer les teneurs en NO_3 et NO_2 . Celle de NO_3 varie de 0 à 5 mg et de NO_2 de 0 à 0,15 mg/l (en général moins de 0,03 et souvent moins de 0,003) dans l'eau de mer.

Nous reviendrons ultérieurement sur ces modifications qui sont imputables en particulier à une réduction importante des sulfates et à un léger échange de bases entre le Ca et le Mg. Il serait des plus intéressants de procéder à un plus grand nombre d'analyses des eaux d'imbibition et de doser tous les éléments possibles.

Les vases marines renferment en outre une teneur importante de gaz, CO_2 , CH_4 , H_2S , NH_3 et H_2 .

3. La formation des pétroles.

Les diverses réactions chimiques et biologiques qui donnent naissance aux pétroles, doivent avoir leur contre-coup sur la composition chimique de l'eau d'imbibition, ou plutôt de l'eau en contact avec le pétrole en formation.

Nous savons que les pétroles paraissent être essentiellement l'œuvre des bactéries, ce qui n'a rien d'étonnant puisque certaines bactéries produisent le leprotène, la rhodopurpurine, la flavorhidine, le carotène et d'autres pigments complexes de formule empirique $\text{C}_{40}\text{H}_{51-58}$. Et nous savons que d'autres bactéries produisent du méthane et même de l'éthane, du propane, du pentane et du butadiène.

Vraisemblablement un grand nombre de bactéries participent à la formation des pétroles. Les *Sporovibrio* réducteurs de sulfates et en l'espèce *Sporovibrio desulfuricans* var. *aestuاري* sont capables de produire des pétroles. Elles utilisent les acides gras et synthétisent les hydrocarbures dans leurs cellules. Le *Claustidium cauteretsensis* des sources thermales des Pyrénées françaises, le *C. caproicum* seraient aussi capables de former des hydrocarbures (PRÉVOT, 1951).

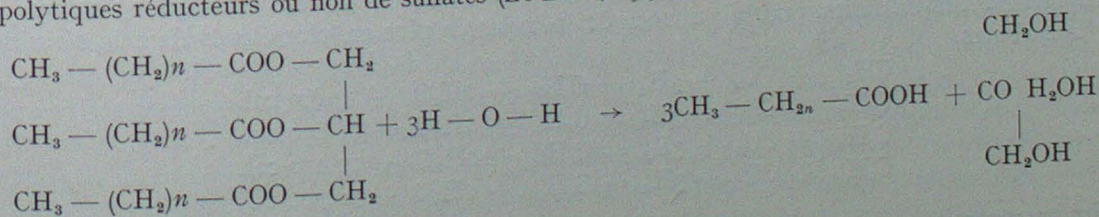
Il est vraisemblable que l'origine des pétroles peut être très différente d'une région à l'autre, suivant la prédominance de telle ou telle matière animale, de telle ou telle matière végétale, suivant la transformation de la matière avant son transport, suivant les conditions du milieu dans lequel ces matières ont été enfouies, suivant les associations bactériennes, ce qui expliquerait la diversité de composition des pétroles.

Ainsi, d'après HLAUSCHEK (1950), les pétroles naphthéno-aromatiques pourraient surtout provenir de la transformation de la lignine et de ses dérivés qui contiennent des chaînes aromatiques, et par conséquent auraient leur origine dans les composés ligno-protéïques des zostères et des végétaux terrestres. Tandis que les pétroles paraffiniques proviendraient des complexes hydrates de carbone-protéïnes, des corps gras, des cires issues des restes de plankton.

De toutes les substances qui ont donné naissance aux pétroles paraffiniques, il semblerait que ce soient surtout les lipides qui tiennent la première place.

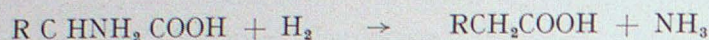
D'après PRÉVOT, A. R. (1949), la transformation enzymatique de ces lipides pourrait se faire en trois étapes.

La **première étape** serait une lipolyse, œuvre des lipases bactériennes et surtout des anaérobies lipolytiques réducteurs ou non de sulfates (ZO BELL, 1946 b).



Il est à noter ici une certaine consommation d'eau.

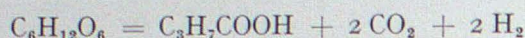
D'autres bactéries peuvent catalyser la réduction et la déamination d'acides aminés, à l'aide de l'hydrogène moléculaire (ZO BELL, 1950).



R étant un groupe alkyle.

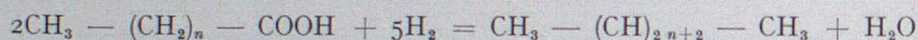
On notera, ici, la consommation d'hydrogène moléculaire, plus la production de NH_3 .

Enfin, d'après BACH et SIERP, la décomposition de la cellulose pourrait par hydrolyse aboutir à la formation d'acides gras libres.



Ici il y a production de gaz carbonique.

En une **deuxième étape** se ferait la synthèse des hydrocarbures à partir des acides gras en particulier. Cette synthèse pourrait être due à des *Sporovibrio*, *Sporovibrio desulfuricans* var. *aestuaria* et à d'autres bactéries, car *Welchia perfringens* (LAIGRET, 1945, 1947) peut aussi donner des hydrocarbures. Cette synthèse des hydrocarbures doit très vraisemblablement se produire par une réduction des acides gras. Un des mécanismes qui peut être envisagé avec vraisemblance est celui indiqué par ROSENFELD (1948), c'est-à-dire un système d'oxydo-réduction réalisé par des couples d'acides gras de poids moléculaires différents et dont l'un sert de donneur d'hydrogène et se trouve de ce fait réduit en hydrocarbure, l'autre d'accepteur, donnant alors naissance à du CO_2 . D'après PRÉVOT (1949), les donateurs d'hydrogène pourraient être aussi les galactanes des algues ou d'autres glucides des matières animales ou végétales. Le schéma suivant n'indique pas de dégagement de CO_2 :



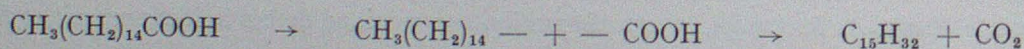
L'hydrogène nécessaire pourrait aussi provenir de l'hydrogène moléculaire, produit par un très grand nombre de bactéries des sédiments marins (ZO BELL, 1947 a) et qui le forment virtuellement de presque toutes les sortes de composés organiques. L'origine des hydrocarbures pourrait être encore expliquée par une décarboxylation des acides gras :



Ici il y aurait production de CO_2 .

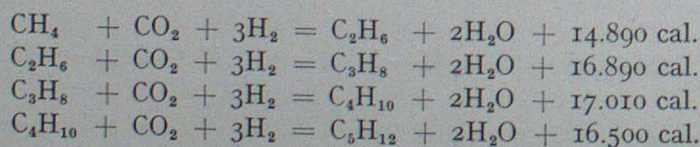
Comme me l'a dit A. R. PRÉVOT dans une lettre, la réaction de ce dernier type ne semble pas être nécessairement liée aux espèces bactériennes sulfato-réductrices. Elle n'a jamais été démontrée expérimentalement.

A cela, il faut ajouter que les acides gras soumis au bombardement par des particules α peuvent donner naissance à des hydrocarbures (SHEPPARD C. W. et WHITEHEAD W. L., 1946)



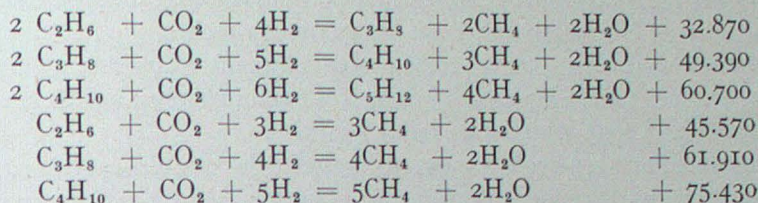
avec formation de CO_2 .

D'après ZO BELL (1946 a, 1947 a, 1948), le rayonnement α , s'ajoutant aux hydrogène lyase et hydrogène lyase des bactéries, pourrait donner des pétroles de plus en plus élevés dans la série des hydrocarbures.



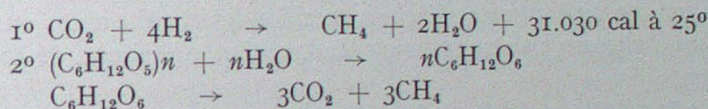
Ici au contraire nous aurions consommation de CO_2 .

Troisième étape. — Ainsi des donateurs d'hydrogène et une addition de CO_2 peuvent produire des hydrocarbures de poids moléculaire plus élevé. Il n'en est pas moins vrai que l'énergie dégagée est plus grande lorsque des hydrocarbures sont transformés en d'autres à P. M. plus faible, comme cela est indiqué par les réactions hypothétiques suivantes (ZO BELL, 1947) :

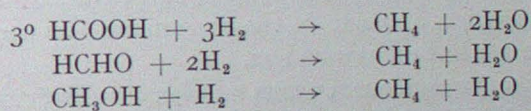


Le grand nombre de calories suggère que la tendance normale sera un retour des hydrocarbures à poids moléculaire élevé vers le méthane. Et ceci aura lieu jusqu'à ce que le phénomène soit arrêté par une pression partielle élevée de ce gaz. Retenons qu'ici encore il y a consommation de CO_2 et d'hydrogène.

Il n'est pas sans intérêt de rapprocher de la formation des pétroles cet autre hydrocarbure qu'est le méthane qui se forme d'une manière certaine dans les sédiments marins à l'aide de bactéries. L'on pourrait ainsi avoir les réactions suivantes :



Et d'après STEPHENSON et STICKLAND (*in* ZO BELL, 1947a) :



Ici, dans certains cas, il y a absorption de CO_2 et dans d'autres cas production de CO_2 .

De l'ensemble de ce qui précède, à savoir les actions bactériennes, lipolyse, déamination, transformation bactérienne des acides gras en hydrocarbures, il est très vraisemblable que la formation des hydrocarbures doit se faire dans les sédiments, en un laps de temps géologiquement assez court. Il est en effet logique de voir une transformation dans un milieu sédimentaire que l'on peut considérer dans un état de déséquilibre, de transformation. Il est pourtant assez troublant de constater que l'on n'a jusqu'à maintenant trouvé que de très faibles teneurs en hydrocarbures dans les sédiments actuels.

Quant aux terrains pétrolifères, ils semblent au contraire être situés dans des conditions d'équilibre physique de longue durée, interrompues seulement par les mouvements tectoniques, modifiant les pressions et les températures. Seul peut être actif le bombardement par les particules α . Et pourtant on rencontre encore dans les gisements de pétrole les mêmes *Sporovibrio* que dans les sédiments marins, ces *Sporovibrio* lipolytiques et capables de produire des hydrocarbures à partir des acides gras. On pourrait conclure que du pétrole pourrait bien encore se former. Mais encore leur faudrait-il une matière première. Et l'on ne voit pas laquelle.

En réalité ici les *Sporovibrio* utilisent à la place des acides gras un autre accepteur d'hydrogène, les sulfates qu'ils réduisent. Dans les couches pétrolifères, les pétroles vont subir une autre histoire. Nous examinerons ainsi d'abord les conditions physico-chimiques et biologiques des couches pétrolifères puis les transformations des pétroles.

4. La transformation des pétroles dans les gisements.

A. Les couches pétrolifères.

Les conditions physico-chimiques des couches pétrolifères sont d'abord déterminées par les éléments en présence : les hydrocarbures, l'eau, les gaz et les roches.

Les hydrocarbures vont constituer un milieu essentiellement réducteur, même en présence de composés oxygénés, associés à ces hydrocarbures, acides naphthéniques, acides gras, phénols, composés résineux, car ceux-ci sont toujours en faible quantité.

L'eau accompagne toujours le pétrole. Et, dans la majorité des cas, elle est très riche en chlorures, à des concentrations voisines de celles de l'eau de mer, et parfois même à des concentrations plusieurs fois supérieures. La surface plus ou moins développée de contact entre l'eau et le pétrole joue un rôle de première importance dans les réactions entre hydrocarbures et eau, et dans les actions bactériennes sur les hydrocarbures.

Les gaz, non moins importants, souvent très abondants, comprennent le CO_2 , le CO parfois, les gaz paraffineux dont le plus abondant est le méthane, les gaz des autres séries des hydrocarbures, H_2S , N, He, H_2 toujours en petite quantité. Il en est de même de l'oxygène.

Les roches peuvent également jouer un rôle suivant leur nature, calcaire ou dolomitique, par conséquent attaquables par les acides, sulfatées comme le gypse et l'anhydrite par conséquent facilement mises en solution, ou au contraire siliceuses ou silicatées et résistantes aux actions physico-chimiques. Les roches argileuses, par leur pouvoir d'adsorption, d'échanges de bases, sont capables de modifier le milieu.

Dans les gisements de pétrole, par suite de leur situation en profondeur, règnent souvent une pression et une température élevées.

Si l'on admet que des phénomènes physico-chimiques et biologiques peuvent avoir lieu, il est nécessaire de regarder le système pétrole-milieu, au point de vue dynamique. Par conséquent, il est de première importance de savoir si ce système est clos ou non.

Dans les gisements clos, où il n'y a par conséquent aucun mouvement des fluides, pétrole, eau et gaz, un équilibre doit rapidement s'établir et l'évolution du pétrole cesser au bout d'un certain moment. Il serait d'ailleurs intéressant de connaître les différents degrés d'évolution dont le pétrole est l'aboutissant. On n'a guère de chances de les trouver dans les sédiments mêmes jeunes.

Dans ces gisements clos, il n'y a pas d'arrivée d'eau d'origine météorique en particulier, et par conséquent pas d'arrivée d'oxygène. Les sulfates, nitrates, bicarbonates et les carbonates, parmi les substances en dissolution dans l'eau, ne peuvent guère être que la seule source d'oxygène. Et encore l'oxygène des bicarbonates et des carbonates est d'accès difficile aux micro-organismes qui tout au contraire sont généralement producteurs de CO_2 . Cependant certaines bactéries comme celles du méthane sont capables de réduire ce CO_2 . L'oxygène des acides gras, de l'acide naphthénique des phénols, etc., pourrait être utilisé. Mais il est toujours en très faible quantité.

Dans un tel cas, on voit l'extrême pauvreté du milieu en oxygène dont la principale source sera surtout les sulfates auxquels on pourra ajouter a priori les carbonates et aussi les nitrates. Lorsque l'équilibre est atteint, les eaux doivent être alors complètement privées de sulfates.

Quant aux gisements de pétrole dans lesquels l'eau d'infiltration d'origine météorique pénètre — et ceux-ci sont beaucoup plus nombreux qu'on ne le pense — le système n'est plus clos. Il y a un certain dynamisme. Et celui-ci peut intéresser le pétrole lui-même. L'eau d'infiltration amènera de l'oxygène dissous qui sera utilisé pour des oxydations des pétroles, en particulier avec l'intervention de micro-organismes. L'eau pourra renouveler les sulfates, amener des nitrates qui tous les deux seront réduits. On pourra donc avoir là un système évoluant continuellement. Il n'y aura plus équilibre statique, mais équilibre dynamique.

B. Les conditions biologiques.

Les hydrocarbures et surtout les eaux qui les accompagnent renferment toute une flore bactérienne. Les roches elles-mêmes n'en sont pas dépourvues.

Roches. — Des flores ont été rencontrées dans les roches mêmes. Ainsi GINSBURG-KARAGITSHEVA (1933) a trouvé des *Sporovibrio* réducteurs de sulfate, des producteurs d'hydrogène, des producteurs de méthane, dans 15 échantillons de sables pétrolifères de la région de Grozny, prélevés jusqu'à une profondeur de 900 m. Il y avait également des ferments de la cellulose.

Plus tard, en 1943, des bactéries ont été trouvées par ZO BELL (1943 c) dans des échantillons de calcaire et d'anhydrite avec soufre, à la profondeur de 475 m, à Grande Écaille, dans la Louisiane. Ces bactéries ne ressemblaient à aucune espèce connue.

Puis, en 1949, dans les terrains pétrolifères de la région de Maïkop en Russie, de Baden, du Hainovre et du Holstein en Allemagne et de Pechelbronn en France, MÜLLER et SCHWARTZ (1949) ont mis en évidence une flore autochtone composée d'anaérobies obligatoires, avec réducteurs de sulfate, des cellulolytiques. Mais il n'y ont pas reconnu d'anaérobies dénitrifiantes, ni d'aérobies, ni de champignons.

Enfin tout récemment EKZERZTEW (1951) ⁽¹⁾ a montré que les roches pétrolifères situées entre 300 et 2.100 m de profondeur des gisements de Saratov et de Bougourouslan et examinées en plaques minces, renfermaient des bactéries en quantités importantes, tandis que les roches non pétrolifères de la même région n'ont montré qu'une population bactérienne extrêmement pauvre.

Pétroles et eaux accompagnant les pétroles. — Et il est maintenant bien établi que les pétroles et les eaux les accompagnant contiennent toute une flore. Dès 1902, CHEIKO ⁽²⁾ découvrit des bactéries dans les pétroles, microcoques selon lui.

Il y a d'abord des anaérobies réducteurs de sulfate : (voir A. R. PRÉVOT, 1949) :

Sporovibrio desulfuricans (BEIJERINCK) STARKEY, des puits de pétrole de Californie. Température optima 30-45°. Il ne déshydrogène pas complètement les milieux.

Sporovibrio desulfuricans var. *aesturii* (VAN DELDEN) BAARS, des puits de pétrole des États-Unis, des puits artésiens de Tunisie.

Il exige une salinité d'au moins 3 % de NaCl. Mais GAHL et ANDERSON (1928) ont isolé des souches intermédiaires qu'ils ont classées en 3 types :

I	croissant avec moins de 10 gr de NaCl par litre	
II	— jusqu'à 30	—
III	— — 50	—

Sporovibrio desulfuricans var. *thermodesulfuricans* (ELION) BAARS des puits de pétrole de Californie, et dont la température optima de croissance est de 55°.

Sporovibrio rubentschicki (BAARS) STARKEY des puits de pétrole des États-Unis.

Sporovibrio rubentschicki var. *anomalus* (BAARS) STARKEY. Il a une physiologie semblable au précédent, mais un métabolisme différent. Notamment, il déshydrogène complètement les milieux.

Ces *Sporovibrio* ne sont pas des raretés dans les puits de pétrole. En effet 28 échantillons sur 30 d'eau des puits de pétrole de l'Illinois et 15 sur 37 de Californie en renfermaient (BASTIN, 1926). La profondeur des niveaux s'échelonnait de 120 à 570 m. GAHL et ANDERSON (1928) en ont trouvés dans 17 sur 40 échantillons d'eau de puits de pétrole de Californie, atteignant jusqu'à des profondeurs de 940 m. L'un des échantillons à *Sporovibrio* avait une température de 44-47°. C. BASTIN et GREER (1930) en retrouvèrent dans 6 échantillons de puits producteurs dans l'Illinois. Ils prouvaient de niveaux compris entre 275 et 560 m de profondeur.

(1) In F. APPERT (1951).

(2) In SHTURM L. D. (1950).

En Europe, les *Sporovibrio* ont été trouvés par GINGSBURG-KARAGITSHEVA (1933) dans plus de 100 échantillons d'eau des puits de pétrole de la péninsule d'Apschéron, dans la région de Saliy près de l'embouchure de la rivière Koura, à Grozny, dans le Caucase du Nord et finalement à Naf-talan.

MÜLLER et SCHWARTZ (1949) ont reconnu des *Sporovibrio desulfuricans* dans 10 échantillons, 2 en provenance de Russie (région de Maïkop), 6 de Weingarten dans le duché de Bade et 2 du Ha-novre, en Allemagne.

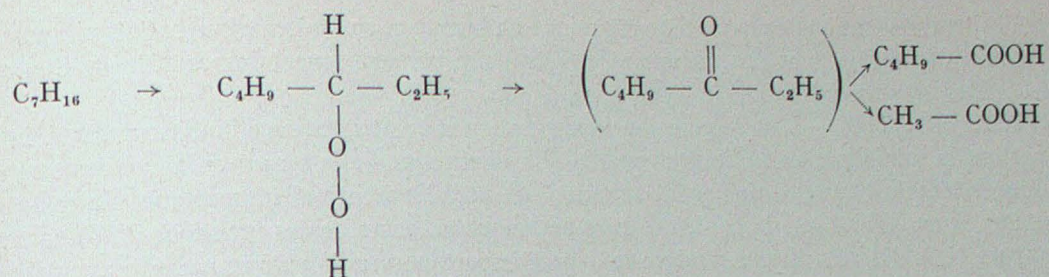
D'autres micro-organismes ont été rencontrés dans les eaux de gisements de pétrole. Des eaux artésiennes pétrolifères de Russie provenant de 1.400 à 1.700 m de profondeur ont donné à Issat-chenko (1940) des bactéries du soufre : des *Athiorhodaceae*, des *Thiorodaceae*, des *Chromatium*, *Thios-pirillum*. MÜLLER et SCHWARTZ trouvèrent dans les eaux des puits de pétrole de la région de Maïkop en Russie, de Weingarten en Bade, de Nienhagen, Mölme, Rietze dans le Hanove, de Heide dans le Holstein en Allemagne et de Pechelbronn en France, des aérobies du groupe *fluorescens-pyo-cyanea*, mais pas de véritables bactéries dénitrifiantes, des bactéries destructrices des paraffines (en particulier des *Mycobactéries*, des *Eubactéries*). Il y avait peu de destructeurs d'hexane-cyclane. Ils y ont reconnu aussi des champignons dont 2 levures, *Rhodotorula mucillaginosa* (JÖRG) HARRISON et *Torulopsis albida* (SAITO) LADER et ensuite *Cephalosporium acremonium* Cda, *Paecilomyces varioti* BAM. et *Tritirachium roseum* V. BEYMA. Il est à remarquer, d'après MÜLLER et SCHWARTZ, que la plus grande partie des micro-organismes sont des aérobies. Une faible partie seulement appartient aux anaérobies dont les *Sporovibrio* cités plus haut. Des anaérobies dénitrifiantes, des bactéries pro-ductrices de méthane et d'hydrogène ont été isolées par GINGSBURG-KARAGITSHEVA (1933).

Les organismes capables d'oxyder les pétroles sont nombreux : *Pseudomonas*, *Micrococcus*, *Mycobacterium*, *Actinomyces*, *Bacillus*, *Bacterium*, *Corynebacterium*, *Sarcina*, *Serratia*, *Spirillum*, *Aspergillus*, *Penicillium*, *Monilia*, *Microspira* (ZO BELL, 1945) ⁽¹⁾. Dans les sédiments marins, on ren-contre un grand nombre de ces organismes. Par contre, on ne les aurait trouvés que tout à fait occa-sionnellement dans les échantillons de pétrole ou dans les eaux salées les accompagnant (ZO BELL, 1946 b). La difficulté serait d'interpréter la présence des aérobies dans un tel milieu réducteur. On peut penser qu'il y a eu infection des puits de pétrole, lors de leur creusement. Mais encore fau-drait-il qu'ils puissent recevoir suffisamment d'oxygène. Et lorsque le puits est jaillissant, il est impossible d'avoir une descente d'oxygène à travers le puits. Il faudrait donc admettre dans cer-tains cas la possibilité d'une arrivée d'oxygène dans les gisements de pétrole, par exemple par des eaux d'infiltration d'origine météorique.

Il y a lieu d'ajouter que l'activité des bactéries oxydant les pétroles peut expliquer l'absence du pétrole de certaines zones où il semble y en avoir eu autrefois. Il est possible que le pétrole ne se trouve accumulé que là où les conditions sont défavorables à l'activité de telles bactéries.

B. IMELIK (1948) a montré que les bactéries du sol attaquant les pétroles produisent une augmen-tation de la teneur en acides naphéniques, une augmentation de la densité et la disparition par-tielle des fractions légères dans la fraction des hydrocarbures aromatiques et éthyléniques ; qu'elles convertissent les hydrocarbures saturés en hydrocarbures non saturés ; et enfin qu'elles produisent une baisse considérable de la densité, du point d'ébullition dans la fraction des hydrocarbures paraf-finiques et naphéniques. Il y aurait donc possibilité d'un cracking des hydrocarbures lourds, par-ticulièrement la possibilité de l'ouverture des cycles à la suite de l'action des bactéries. L'oxydation des hydrocarbures est généralement totale, et seul le CO₂ est saisissable comme produit de décom-position. Les autres ne le sont pas. IMELIK (1948) a identifié dans l'oxydation de l'heptane par *Pseu-domonas aerugasa*, les acides valérienique, acétique et l'aldéhyde formique. Les réactions seraient les suivantes :

(1) On trouvera une importante liste des organismes utilisant les hydrocarbures dans l'ouvrage qui vient de paraître : BEERSTECHER ERL. (1954). *Petroleum microbiology*. Elsevier Press. p. 166 et suiv.



5. Les modifications de la composition chimique des eaux, dues à la formation et à la transformation des pétroles.

Il devient maintenant évident que le contact des eaux de gisements avec les pétroles et les gaz de pétroles, que les phénomènes physico-chimiques et biologiques qui ont présidé à la sédimentation, à la genèse des pétroles, puis aux modifications chimiques de ces pétroles dans les roches, n'ont pas dû être sans influence sur la composition chimique des eaux de gisements.

A. Les modifications au cours de la sédimentation.

Nous examinerons pour cela le sort des principaux éléments et composés chimiques au cours de la fermentation.

H₂ — L'hydrogène peut être produit au cours de la fermentation butyrique, de la fermentation du glycerol, du glucose. Mais il est fixé sur les hydrocarbures ou les corps gras par divers micro-organismes, les *Sporovibrio* réducteurs de sulfate, le *Methanobacterium omelianski* réducteur de CO₂ et producteur de CH₄, et par les phénomènes radio-actifs. La production d'hydrogène se trouve être ainsi plus ou moins compensée par une consommation. N'empêche que l'hydrogène se rencontre dans les vases marines. Mais il y a peu de chances pour que cet hydrogène puisse avoir une conséquence décelable sur les eaux de gisements.

O₂ — Nous avons vu qu'il y a toujours déficit d'oxygène, ce qui s'explique d'une part par la difficulté de l'arrivée de l'oxygène dans les sédiments marins et par la consommation rapide de cet oxygène par les bactéries et autres micro-organismes. L'oxygène libre est utilisé en premier lieu. Ensuite les bactéries le prennent aux composés oxygénés, matières organiques puis matières minérales, sulfates, nitrates et même carbonates.

CH₄ — Il y a toujours production plus ou moins grande de méthane, provenant de la fermentation méthanique des acides gras, de certains alcools, de la cellulose, et provenant de la réduction de CO₂ par H₂ grâce au *Methanobacterium*. Aussi les vases marines renferment-elles du méthane qui se retrouve dans les eaux d'imbibition.

CO₂ — Le gaz carbonique provient de multiples sources : de la fermentation méthanique des acides gras, de la décarboxylation de la cellulose, du glucose, du glycérol, des lipides, en particulier des acides gras, de la transformation de ces acides gras en hydrocarbures par les bactéries, par le rayonnement α , de la décarboxylation des acides aminés, etc. Par contre, il y a consommation du gaz carbonique par réduction bactérienne de celui-ci par H₂ et fermentation de CH₄ par fermentation méthanique des alcools, par action combinée des hydrogénelyase et hydrogénase et du rayonnement α sur les hydrocarbures.

Mais, de tous ces phénomènes relatifs au CO₂, ceux qui l'engendrent prédominent certainement sur ceux qui l'absorbent ; ce qui se traduit par la diminution considérable de la teneur en oxygène au

cours des transformations de la matière organique en humus et en hydrocarbures. Cette importante production de CO_2 ne peut pas manquer de se traduire par une teneur importante de CO_2 et de bicarbonates et carbonates dans les eaux d'imbibition.

N, NH_4 , NO_2 , NO_3 — L'ammonisation, la nitrosation et la nitrification à l'intérieur des sédiments permettent la solubilisation de l'azote combiné. La diminution de la teneur en azote des composés organiques lors de l'humification et la formation des pétroles montrent l'importance de cette solubilisation. Il en résulte que la genèse d'azote organique au cours de ces processus doit augmenter le rapport N/A des gaz dissous. Malgré le départ important vers l'eau surmontant les sédiments marins, une part importante de ces divers azotes doit rester dans l'eau d'imbibition.

Étant donné le milieu réducteur, il y aura donc formation de NO_2 plutôt que de NO_3 , et de NH_4 plutôt que de NO_2 . Aussi rencontre-t-on NH_4 dans les eaux d'imbibition des sédiments marins. Et c'est peut-être là aussi l'origine des fortes teneurs en NH_4 de 100 mg et plus de certaines eaux de gisements de Russie, Roumanie, Californie, etc.

SO_4 — L'existence de *Sporovibrio* et autres réducteurs de sulfates dans les boues marines provoque la réduction des sulfates. Il semble que parmi les composés oxygénés, sulfates et acides gras à la disposition de ces réducteurs, ce soient les acides gras qui les premiers servent d'accepteur d'hydrogène, les sulfates ensuite. Autrement dit, la teneur en SO_4 de toute eau connue de gisements de pétrole, c'est-à-dire de toute eau dans laquelle le pétrole a pris naissance, a considérablement diminué. Nous savons d'ailleurs que l'eau d'imbibition de la boue bleue présente une baisse considérable de la teneur en sulfate.

H_2S , $\text{S}^{=}$ — La réduction des sulfates amène nécessairement la production d' H_2S et d'ions $\text{S}^{=}$ que l'on retrouve dans les eaux d'imbibition. Mais il est peu vraisemblable qu'ils puissent persister dans les eaux de gisements depuis leur origine jusqu'à l'époque actuelle.

Des éléments biophiles, concentrés par les organismes comme l'iode, le potassium, le vanadium, le nickel que nous avons signalés plus haut, et bien d'autres seraient à rechercher d'une manière systématique, à la fois dans les eaux d'imbibition et dans les eaux de gisements de pétrole. On les comparerait par exemple à la teneur en chlore, de manière à tenir compte de la concentration des eaux. De même, il serait nécessaire d'évaluer la proportion d'eau de constitution des organismes dans les eaux d'imbibition des sédiments.

Pour le moment, les seules analyses disponibles montrent que les eaux d'imbibition, du moins celles des boues bleues, présentent une diminution de SO_4 , une augmentation de HCO_3 , une diminution de Ca, une augmentation de Mg et surtout de NH_4 . Il est à remarquer en outre une augmentation de l'oxygène des anions, augmentation qui tient surtout à l'augmentation de HCO_3 . Cet oxygène ne peut être pris qu'à de la matière organique ou à de l'eau.

B. Les modifications dues à la formation des pétroles.

Les modifications dues à la formation des pétroles sont du même genre que celles qui ont lieu au cours de la sédimentation. Si les *Sporovibrio* et autres réducteurs de sulfate sont bien les agents de la formation des pétroles, il en résulte que les eaux connées de gisements doivent toujours présenter une réduction de SO_4 , avec production d'ions $\text{S}^{=}$ et de H_2S , et toujours présenter également un déficit d'oxygène libre.

La question est de savoir si la formation des pétroles amène nécessairement une production de CO_2 . La réduction des sulfates en amène une. Il y en a également au cours de la transformation de la cellulose en acide gras, de la décarboxylation des acides gras, du bombardement des acides gras par les particules α . Mais il y a absorption de CO_2 lors de la transformation possible des hydrocarbures à poids moléculaire de plus en plus faible. Tout semble indiquer que la production de CO_2 doit prédominer.

La formation des pétroles paraît surtout consommer de l'hydrogène, soit au cours de la déamination, dans le système de couple d'oxydo-réduction d'acides gras de ROSENFELD (p. 516), ou de PRÉVOT (p. 515), dans le bombardement par les particules, etc. Mais il est à noter qu'en contre-partie la transformation de la cellulose en acide gras produit de l'hydrogène.

Enfin une conséquence importante de la formation des pétroles sera la production d'ammoniaque au cours des processus de déamination.

C. Les modifications dues aux transformations des pétroles dans les gisements.

Aux actions précédentes de la genèse des pétroles vont se surajouter celles de la transformation des pétroles dans les gisements.

La réduction des sulfates peut continuer avec toutes ses conséquences, lorsque l'arrivée d'oxygène est à peu près nulle. Dans le cas contraire, en particulier lorsque l'oxygène peut être amené en quantité suffisante par les eaux d'infiltration, des combustions biologiques auront lieu et se traduiront par la formation d'acides organiques ou de composés organiques oxygénés dont certains pourront passer en solution dans l'eau. Mais ces combustions auront surtout pour conséquence une intense production de gaz carbonique, susceptible de masquer entièrement les phénomènes précédents relatifs à ce gaz. Il y a bien certes une consommation éventuelle de CO_2 par la transformation possible des pétroles par les substances radio-actives. Cependant la proportion du CO_2 des gaz des gisements de pétrole montre que cette consommation n'est que secondaire dans les phénomènes généraux envisagés.

Enfin l'oxydation, mais par les sulfuraires, amènera la formation d'hyposulfites.

D. Les modifications ou plutôt les caractères dus au contact avec les pétroles dans les gisements.

En tous les cas le seul contact avec les pétroles a pu mettre en dissolution des éléments propres au pétrole : certains acides gras, les acides naphthéniques $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}\text{O}_2$, sous forme de naphténates que l'on rencontre dans les eaux de certains gisements, des phénols peu solubles, des acides sulfoniques, des quinolines.

Mais les eaux de gisements sont aussi dans la plupart des cas en contact avec les gaz des pétroles ou les gaz accompagnant les pétroles. Ainsi ces eaux doivent pouvoir dissoudre :

a) des éléments propres au pétrole : éthane, propane, butane, éthylène, propylène, plus ou moins solubles dans l'eau ;

b) des éléments accompagnateurs : méthane, gaz carbonique, hydrogène sulfuré, hélium, azote organique, radon.

La grande proportion de méthane des gaz de gisements doit se traduire par une proportion importante dans les gaz dissous. La pression partielle souvent énorme des gaz de gisements de pétroles, leur rapport CO_2/N_2 très élevé amèneront à peu près toujours des teneurs au-dessus de la normale en CO_2 dissous et, par conséquent, en ions HCO_3^- . Ce sera certainement un des faits les plus importants. Il en sera de même de H_2S , qui accompagne la réduction de SO_4 .

Les teneurs relatives élevées en H_2 , (H_2/N_2) , en He, $\left(\frac{\text{He} + \text{Ne}}{\text{N}_2}\right)$, en azote organique des gaz, seront à rechercher dans les eaux, de même que la faible teneur en oxygène.

En somme, nous n'aurons comme **indices caractéristiques** que les éléments propres au pétrole, l'éthane, le propane, le butane, l'éthylène, le propylène, les acides gras, les acides naphthéniques, les phénols, acides sulfoniques, les quinolines, tous les autres éléments étant plus ou moins ubiquistes ; et comme **indices favorables**, qui peuvent se retrouver dans d'autres eaux, qui n'existent pas toujours, mais qui accompagnent généralement les gisements de pétrole : le méthane, le gaz carbonique

au-dessus de la normale, l'hydrogène sulfuré, He, N organique, le radon, les sulfures, les ions HCO_3^- au-dessus de la normale, NH_4 , absence d' O_2 libre, valeur anormalement faible de SO_4 , présence anormale d'I, Br, K, Va, Ni, P, rubidium, uranium, radium.

BIBLIOGRAPHIE ⁽¹⁾

- APPERT (J.), 1952. Bactériologie et pétrole. *Rev. Inst. fr. du Pétrole et Annales des Combustibles liquides*, **7**, n° 6, 170.
- BARKER (H. A.), 1949. Le métabolisme des gaz par les bactéries anaérobies. *Ann. Inst. Pasteur*, Paris, **77**, n° 4, 361-79.
- BASTIN, 1926.
- BASTIN (E. S.) et GREER (F. E.), 1930.
- BEERSTECHER (E. J.), 1954. Petroleum microbiology. *Elsevier Press*, Houston, 1 vol., 375 p.
- BELL (K. G.), GOODMAN (C.) et WHITEHEAD, 1940. Radio-activity of sedimentary rocks and associated petroleum. *A. A. P. G. Bull.*, **24**, 1529-47.
- GAHL (R.) et ANDERSON (B.), 1928.
- GINGSBURG-KARAGITSHEVA (T. L.), 1933.
- HLAUSCHEK (H.), 1950. Roumanian crude oils. *A. P. G. Bull.*, **34**, n° 4, 755-81.
- ISSATCHENKO (V.), 1940.
- KLING (A.) et SUCHOWIAK (L.), 1928. Chemical composition of polish natural gas. *Fuel Conf.*, **1**, Londres, 822.
- KUTZNETOV (A. M.), 1943.
- KUTZNETOV (A. M.) et NOVIKOV (S. N.), 1943.
- LAIGRET, 1945. Fermentation méthanique due au Bacille perfringens ; rôle catalyseur de l'iode au cours de cette fermentation. *C. R. Ac. Sc.*, **221**, 359-61.
- 1947. Fermentation anaérobie des oléates alcalins ; production de pétrole. *Ibid.*, **225**, 398.
- LEPAPE (A.), 1935. Sur l'origine de l'hélium des gaz naturels, Hélium et Ekacesium (élément n° 87). *Ibid.*, **200**, 336-8.
- MÜLLER (A.) et SCHWARTZ (L.), 1949. Untersuchungen zur Erdölbakteriologie, 1, *Archiv. Mikrobiol. Deutsch.*, **14**, n° 2, 291-308.
- MURRAY (J.) et IRVINE (R.), 1895. On the chemical changes which take place in the composition of sea water associated with blue mud on the floor of the ocean. *Transact. of the royal Society of Edinburgh*, **37**, 481-507.
- PRÉVOT (A. R.), 1949. Anaérobies réducteurs des sulfates et formation des pétroles. *Ann. Inst. Pasteur*, Paris, **77**, n° 4, 400-18.
- 1951. Discussion à la suite de la note de Zo BELL, 1951.
- RAE COLLIN (C.), 1922. Organic material of carbonaceous shales. *A. A. P. G. Bull.*, **6**, n° 4, 333-41.
- ROSENFELD (W. D.), 1948. Fatty acid transformation by anaerobic bacteria. *Archives of Biochemistry*, **16**, 263-73.
- SENEZ (J.), 1949. Bactéries, anaérobies des sédiments marins. *Ann. Inst. Pasteur*, Paris, **77**, n° 4, 512-36.
- 1950. Problèmes écologiques concernant les bactéries des sédiments marins. *Colloque intern. du C. N. R. S. sur l'écologie*, Paris, 20 février 1950.
- SHEPPARD (C. W.) et WHITEHEAD (W. L.), 1946. Formation of hydrocarbons from fatty acids by alpha particles bombardment. *Bull. A. A. P. G.*, **30**, n° 1, 32-51.
- SHTURN (L. D.), 1950. Étude microbiologique des couches pétrolifères des eaux. *Mikrobioloija. SSSR*, **19**, n° 1, 32-43.
- SÖHNGEN (N. L.), 1913. Benzin, Petroleum, Paraffinöl Paraffin als Kohlenstoff und Energiequelle für Mikroben. *Zentralbl. f. Bakt.*, **II**, Abt. **37**, 595-609.
- 1906. Dissertation Delft. *Recueil Trav. Chim. Pays-Bas*, 1910, 29, 238, Cité in BARKER, 1949.
- TOLWINSKI (K.), 1934.
- TOMKEIEFF (S. I.), 1946. The geochemistry of uranium. *Science Progress*, **34**, 696.
- STEPHENSON (M.) et STICKLAND (L. H.), 1931. *Biochemistry Journ.*, **25**, 205-20. Cité in Zo BELL, 1947 a.
- 1933. *Ibid.*, **27**, 1517-27. Cité in Zo BELL, 1947 a.
- ZO BELL (C. E.), 1938. Cité in SENEZ, 1950.
- 1943 a. Influence of bacterial activity on source sediments. *Oil Weekly*, **109** n° 8, 15-26.
- 1943 b. Bacteria as geological agents with particular reference to petroleum. *Petroleum World*, **46**, n° 6, 30-43.
- 1943 c. First quarterly report. *API research project 43 A*, sept. 30, 1943, 2-8.
- 1945. The role of bacteria in the formation and transformation of petroleum hydrocarbons. *Science*, **102**, 364-9.
- 1946 a. Action of micro-organisms on hydrocarbons. *Bact. Rev.*, **10**, 1-49.
- 1946 b. Function of bacteria in the formation and accumulation of petroleum. *Oil Weekly*, **120**, n° 12, 30.
- 1946 c. Marine microbiology. *Waltham, Mass. U. S. A.*, 240 p.
- 1947 a. Microbial transformation of molecular hydrogen in marine sediments, with particular reference to petroleum. *A. A. P. G. Bull.*, **31**, n° 10, 1709-51.

(1) Les références complètes des ouvrages, cités ici seulement par le nom de l'auteur et l'année, se trouveront à la fin de l'article.

- ZO BELL (C. E.), 1947 *b*. Bacterial release of oil from oil bearing materials. *World oil*, **126**, n° 13, 36-47 et **127**, n° 1, 35-41.
- 1947 *c*. Progress of studies relating to microbiology of sediments. *A. A. P. G. Bull.*, **31**, n° 1, 180-2.
- 1948.
- 1950 *a*. Bacterial activities and the origin of oil. *World Oil*, **130**, 128-38.
- 1950 *b*. Bacterial activities and the origin of oil. *Petroleum* (G. B.), **13**, n° 5, 109-14.
- 1951. Contributions of bacteria to the origin of oil. *Third World-Petroleum Congress*. The Hague, Proceed., Sect. I, 414-20.
- ZO BELL et ANDERSON, 1936. *A. A. P. G. Bull.*, **20**, 258-9.
- ZO BELL (C. E.), GRANT (C. W.) et HAAS (K.), 1943. Marine micro-organisms which oxidise petroleum hydrocarbons. *A. A. P. G. Bull.*, **27**, n° 9, 1175-93.
- ZO BELL (C. E.) et RITTENBERG (S. C.), 1948. Sulphate reducing bacteria in marine sediments. *Journ. Marine Research*, **7**, 602-17.
- ZO BELL et UPHAN, 1944.

CHAPITRE III

LES ÉLÉMENTS CONTENUS DANS LES EAUX DE GISEMENTS DE PÉTROLE

Au cours des chapitres précédents, la chimie générale des eaux nous a indiqué les règles de la mise en solution et des équilibres des éléments chimiques dans les nappes d'eau souterraine, en général. L'étude des pétroles, des conditions de la sédimentation, de la formation des pétroles et des modifications qu'ils peuvent ultérieurement subir, nous a montré quelle spécificité pouvait être entraînée dans les eaux de gisements. Nous pourrions ainsi étudier maintenant plus clairement les éléments contenus dans les eaux de gisements, d'abord les gaz, puis les composés organiques, enfin les éléments minéraux.

Les eaux souterraines, et de même les eaux de gisements, renferment des **éléments majeurs** qui prédominent toujours sur les autres et des **éléments mineurs** en quantité toujours relativement faible, sauf dans des cas spéciaux.

Chaque groupe de la table de MENDELEEF ne comprend guère qu'un élément majeur, parfois deux tout au plus. Parmi les anions ce sont Cl (groupe VII), SO_4 (VI), NO_3 (V), HCO_3^- et SiO_3^{2-} (IV), et parmi les cations Na et K (I), Mg et Ca (II). Nous examinerons successivement dans chacun des groupes de la table de MENDELEEF d'abord l'élément majeur, puis les éléments mineurs qui s'y rattachent.

1. Les gaz des eaux de gisements de pétrole.

Au chapitre II, pages 507 et suivantes, nous avons examiné la composition des gaz accompagnant les pétroles et les eaux de gisements. Ces gaz peuvent se dissoudre en quantité plus ou moins grande dans les eaux.

Mais si l'on connaît assez bien la composition des premiers, il n'en est pas de même des seconds. Cependant il doit y avoir équilibre entre ces gaz et ceux de l'eau. La composition des premiers doit donc être l'image des seconds, compte tenu de la solubilité des gaz. Étant donnée la pauvreté des éléments, on ne pourra donc se reporter qu'à ce qui a été dit plus haut à propos des gaz des gisements de pétrole.

Les eaux de gisements de pétrole sont donc susceptibles de renfermer un grand nombre de gaz. Les uns peuvent être considérés comme des **éléments propres** au pétrole et, par conséquent, des **indices caractéristiques**. Tels sont l'éthane, le propane, le butane, le pentane, l'éthylène, le propylène. D'autres seront des **éléments associés** ou **accompagnateurs**, que l'on peut trouver ailleurs

que dans les eaux de gisements de pétrole, en particulier dans les eaux d'origine volcanique ou dans les eaux en contact avec des matières organiques, houille, lignite, tourbe, mais qui accompagnent d'une manière générale les eaux de gisements. Ils constituent des **indices favorables** ; ce seront spécialement, le méthane, le gaz carbonique, l'oxyde de carbone, l'azote organique, l'hydrogène sulfuré, l'hélium, le radon et l'absence ou la très faible teneur en oxygène. Les autres gaz dissous seront des **éléments ubiquistes**, que l'on peut retrouver dans toutes les eaux : l'azote ordinaire, l'argon. Cependant, ces éléments ubiquistes constitués par des gaz inertes, peuvent être d'un grand secours pour servir de commun dénominateur dans les comparaisons des gaz.

On peut rencontrer des **éléments propres** ou **indices caractéristiques** constitués par des hydrocarbures supérieurs au méthane comme le montrent les analyses suivantes, et même en quantité relativement importante.

Mais les **éléments associés** ou indices favorables, gaz carbonique, méthane, prédominant incontestablement sur les éléments propres, par simple effet de plus grande solubilité.

La teneur en CO_2 est supérieure à celle des eaux souterraines. Cela ressort des quelques analyses directes, mais surtout des concentrations en HCO_3^- et en Ca des eaux de gisements.

Cette teneur sera examinée au paragraphe HCO_3^- . D'une manière générale, on doit avoir un rapport CO_2/N_2 élevé.

L'azote organique a été mentionné dans les eaux de l'anticlinal de Polasna Krasnokamsk.

La teneur en H_2S est souvent très grande. Une eau du Permien de Crane County, Texas, à une profondeur d'environ 3.000 pieds, contenait 2.400 mg d' H_2S par kg. Le gaz de ce puits avait 12 % en volume d' H_2S , GINTER (1934). Nous reviendrons d'ailleurs sur cet H_2S , dans le paragraphe relatif aux ions SO_4^{2-} et S^{2-} .

La précarité des documents, relatifs aux gaz dissous dans les eaux de gisements de pétrole, nous empêche d'aller plus loin.

	(1)			(2)	(3)	(4)	(5)	(6)
Température	0°	10°	20°		0°			
Pression en atm.	1	1	1		1	70,2		
Nombre cc/l					20	294	199,5	268,7
CH_4					67	38,4	2,66	4,83
C_2H_6					24	3,1	—	—
C_3H_8					7	0,8	—	0,21
C_4H_{10}					2			
CO_2								
H_2S	2,92	2,46	2,14	5-85			81,9	80,4
N brut	63,20	63,49	63,69	10-60				
N								
Ar + Kr + Xe						57,9	15,3	14,1
O_2	33,88	34,05	34,17	5-33		0,077	0,255	0,186
100 CO_2/N_2	4,61	3,87	3,36	10-300 (800?)			535	570
O_2/N_2	0,536	0,536	0,536					
100 Ar/N				0,75-20	0,15	0,15	1,67	1,32

(1) Eau en contact avec l'atmosphère, in BUNSEN (1855), *Liebigs Annalen*, **93**, 48.

(2) Eaux de sources diverses.

(3) Gaz de l'eau de la sonde P.M.I. à 3.500 m, bassin de Saint-Marcet, d'après J. P. VERRIEN et A. CAMILLI, in *Contribution à l'étude des eaux de gisements* (1951). Congrès A. F. T. P., groupe S.-O., juin 1951.

(4) Gaz des eaux de gisements du Carbonifère de l'anticlinal de Polasna-Krasnokamsk (Russie), KUTZNETOV et NOVIKOFF (1943).

(5) Gaz des eaux sulfureuses du Permien de l'anticlinal de Polasna-Krasnokamsk (Russie), puits 4, KUTZNETOV (1943).

(6) *Id.*, puits 34, *ibid.*

2. Les composés organiques.

L'étude des composés organiques des eaux de gisements est particulièrement importante, car ces composés peuvent témoigner de la présence de pétrole dans les terrains. Malheureusement, elle a pour ainsi dire été négligée.

Cependant des acides gras avaient été déjà reconnus par POTILITZIN (1882 et 1883) dans les eaux des forages et des volcans de boue des gisements de pétrole du Caucase. Les acides naphthéniques ont par la suite fait l'objet d'études de la part de PETRESCU (1929, 1937), de SMITH et BOWMAN (1930), de SMITH (1931).

Parmi ces composés organiques, on peut mentionner les acides gras, acides naphthéniques, les phénols, les acides sulfoniques, les pyridines, les quinolines.

Les acides naphthéniques, $C_nH_{4n-2}O_2$, résultats de l'oxydation d'hydrocarbures naphthéniques, ont une composition extrêmement variable, dépendant de la nature du pétrole. Il y a des acides à petites molécules, comme par exemple les acides butyrique, caproïque, valérianique, mais aussi des acides à plus grosse molécule.

Ce sont des acides faibles, facilement déplacés par les acides minéraux. Cependant plus forts que l'acide carbonique, ils peuvent ainsi le chasser de ses combinaisons et donner alors naissance à de grandes quantités d'acide carbonique. Ce fait, d'après PETRESCU, se constate toujours dans les gisements à pétrole plus oxydé que les autres. A remarquer que dans ce cas le CO_2 peut prendre aussi naissance par un autre processus d'oxydation, chimique ou biologique des pétroles.

Par conséquent, les solubilisations de $CaCO_3$ et de $MgCO_3$ des calcaires, des marnes des roches magasins seront particulièrement intenses, raison pour laquelle selon PETRESCU, les eaux riches en naphthénates contiennent en même temps de grandes quantités de bicarbonates alcalino-terreux. Mais il y a lieu de remarquer que les alcalino-terreux précipitent les acides naphthéniques, au contraire, solubles dans les eaux alcalines.

Des expériences de laboratoire faites avec différents pétroles bruts et différentes eaux artificielles de composition semblable à celle des eaux de gisements, ont montré que les acides naphthéniques des bruts peuvent être très rapidement dissous dans des conditions favorables. La quantité d'acide naphthénique dissous est d'autant plus grande que l'eau a une plus forte teneur en bicarbonate et carbonate. Les sels d'acides forts n'ont apparemment aucun effet sur la mise en solution des acides naphthéniques (SMITH, 1931).

La vitesse de remplacement du CO_3 combiné est la suivante (SMITH et SUTTON-BOWMAN, 1930) :

$$y = a r^{n-1} \qquad x = a (1 - r^{n-1})$$

a = alcalinité due à la fois à l'acide carbonique et aux acides naphthéniques,

y = alcalinité due à l'acide carbonique, après un contact de $n - 1$ mois, entre l'huile et l'eau,

x = alcalinité due aux acides naphthéniques, après $n - 1$ mois.

Les alcalinités sont exprimées en grammes de $CaCO_3$ par litre.

n = nombre de mois + 1, pendant lesquels l'huile et l'eau ont été en contact,

r = constante pour le pétrole expérimenté. Avec le pétrole asphaltique sp. g 0,898, $r = 0,959$;
avec une huile asphaltique sp. g 0,918, $r = 0,918$.

SMITH (1931) a dosé au Venezuela des teneurs de 180 à 610 mg/l d'acide naphthénique, exprimées en $CaCO_3$, dans des eaux dont il a dosé les teneurs en mg/l, de HCO_3 , $Ca + Mg$, $Na + K$:

Acide napht. en CaCO_3	HCO_3	Ca + Mg en Ca	Na + K en Na
610	2.480	32	1.324
18	3.120	178	1.710
600	2.480	24	1.294

PETRESCU (1929 et 1937) en indique la présence dans presque toutes ses analyses d'eaux de gisements de Roumanie. Ce sont des eaux très chlorurées, 200 à 4.000 rCl, à $r\text{Cl} > r\text{Na}$, à $\sqrt[3]{[\text{HCO}_3]^2 [r\text{Ca}]} > 10$.

Il ne semble pas y avoir de travaux sur la présence de phénols, d'acides sulfoniques, de pyridines et de quinolines, dans les eaux de gisements de pétrole.

3. Le Chlore.

Les eaux des gisements de pétrole peuvent renfermer des quantités de chlore allant jusqu'à saturation.

Rappelons que la solubilité du NaCl dans l'eau pure est de 263,6 g/kg de solution à 20° et de 269,1 g/kg de solution à 50°, soit respectivement de 4.506 et de 4.600 milliéquivalents. Cela correspond à une solubilité de 358 et 368 g soit de 6.120 et 6.291 milliéquivalents par litre d'eau.

Mais lorsque nous aurons à étudier la saturation en chlore, c'est le produit $[\text{Na}] [\text{Cl}]$ que nous devrons examiner et comparer avec le même produit de la saturation en NaCl qui est de 37,45 à 20° et de 39,57 à 50° dans 1 litre d'eau, ce qui correspond à un produit de 20,30 à 20° et de 21,16 à 50°

Il est facile sur nos graphiques logarithmiques de comparer les produits $[\text{Na}] [\text{Cl}]$ avec le produit de saturation. On figure la valeur de $\sqrt{[\text{Na}] [\text{Cl}]}$ sur la verticale située à mi-chemin entre Na et Cl, et l'on compare les intersections de cette verticale avec les droites joignant Na et Cl de l'eau considérée, ces points d'intersection donnant $\sqrt{[\text{Na}] [\text{Cl}]}$ de l'eau. Tout ceci est nécessaire en raison de la grande différence de concentration qui peut exister entre les ions Na et Cl, en particulier à la suite d'échange de bases.

Solubilité du NaCl en fonction de la teneur en CaCl_2 à 25°C

POIDS SPÉCIFIQUE DE LA SOLUTION	CaCl_2 EN POIDS ‰ DE SOLUTION	NaCl EN POIDS ‰ DE SOLUTION	[Na]	[Cl]	[Na] [Cl]	$\sqrt{[\text{Na}] [\text{Cl}]}$
(1)	(1)	(1)	(2)	(2)	(2)	(2)
1,202	0,00	264,300	4,518	4,518	20,4	4,52
1,207	11,030	253,000	4,325	4,523	19,5	4,41
1,210	21,600	243,200	4,157	4,546	18,9	4,35
1,209	32,200	233,700	3,997	4,577	18,3	4,28
1,216	54,510	204,300	3,492	4,474	15,6	3,95
1,220	79,980	191,700	3,267	4,706	15,4	3,93
1,225	95,000	175,500	3,000	4,711	14,1	3,76
1,233	114,800	159,100	2,719	4,787	13,0	3,60
1,241	177,700	105,400	1,802	5,004	9,08	3,01
1,257	210,000	80,500	1,376	5,159	7,10	2,66
1,276	248,800	56,300	0,962	5,445	5,24	2,29

(1) D'après VAN MILLS et Roger C. WELLS (1917).

(2) Calculé par l'auteur.

Un échange de bases négatif, apportant des ions Na, pourrait diminuer la teneur en chlore. Mais jusqu'à présent je n'ai pas trouvé d'eaux ayant de telles concentrations en Na, c'est-à-dire supérieures à 4.500 à 4.600 milliéquivalents/kg sauf pour une eau du Permien du West Texas et dont il sera question plus loin.

Au contraire un échange de bases positif, apportant des ions Ca, peut augmenter la teneur en chlore. Et ici l'on peut citer un certain nombre d'exemples dont quelques-uns seront mentionnés plus loin et où la teneur en chlore est supérieure à celle correspondant à la saturation en NaCl. C'est d'ailleurs ce que l'on peut voir dans l'expérience de VAN MILLS et Roger C. Wells (1917) (les 3 premières colonnes du tableau), relative à la diminution de la solubilité du NaCl en fonction de la teneur en CaCl_2 . Mais ce même tableau montre que si la teneur en NaCl diminue, celle du Cl augmente tandis que le produit $[\text{Na}] [\text{Cl}]$ diminue. Les plus fortes teneurs en Cl des eaux de gisements de pétrole vont donc de pair avec un échange de bases positif.

On trouve des eaux à forte concentration de Cl, en particulier aux États-Unis (dans le Bassin Permien du West Texas, l'Oklahoma, les Appalaches), en Russie (dans le Caucase, le Carbonifère de l'anticlinal de Polasna-Krasnokamsk), en Roumanie, en Pologne (gisements de Boryslaw), en Tunisie (forage d'Aïn Rhelal), au Maroc (sonde A. H. 14) ; en Iran, etc. Les exemples suivants relatifs à ces eaux montrent que, dans certains cas, les teneurs en Na et Cl sont telles, que la saturation est atteinte ou presque atteinte. Ainsi le NaCl cristallise dans l'eau de la sonde A.H. 14 du Maroc, avec $1.000 \sqrt{[\text{Na}] [\text{Cl}]} = 4.320$.

PAR KG/SOLUTION	$r\text{Cl}$ ou 1000 $[\text{Cl}]$	$r\text{Na}$ ou 1000 $[\text{Na}]$	$\sqrt{r\text{Na } r\text{Cl}}$ ou 1000 $\sqrt{[\text{Na}] [\text{Cl}]}$
Bassin Permien du West Texas.....	5972	5326	5640
Appalaches	5527	3400	4330
Oklahoma	4422	3525	3950
Caucase	4600	3500	3880
Carb. Polasna-Krasnok.	3923	3571	3740
Roumanie	4470	4465	4467
Pologne (Boryslaw).....	4450	778	1870
Maroc (S.A.H.14).....	4620	4250	4320
Tunisie (A. Rhelal)	4480	2410	3280
Iran.....	4859	3228	3960
—	4521	3913	4200

L'eau du Texas serait sursaturée, à moins que, contrairement à ce qu'il est indiqué à propos de l'analyse, les concentrations soient en poids par litre et non par kg de solution,

Beaucoup d'autres eaux de gisements de pétrole ont des teneurs qui sans aller jusqu'au voisinage de la saturation, sont néanmoins très élevées, supérieures ou égales à 534 (la moyenne) à 600 milliéquivalents de l'eau de mer actuelle : aux États-Unis (Californie, Oklahoma, West Texas), en Russie, Roumanie, Hongrie, Pologne, en France (Pechelbronn, Bassin d'Aquitaine), en Iran et dans les îles de la Sonde, et., en somme dans la très grande majorité des gisements de pétrole.

Mais les eaux de gisements de pétrole ayant moins de 500 milliéquivalents de chlore sont encore relativement abondantes, car on peut les rencontrer dans presque tous les gisements : en Californie (McKittrick Field, Midway-Sunset area, Kern River field, etc.), Gulf coastal plains, West Texas, Caucase (Grozni), en Roumanie (eau du Dacien), Aquitaine (Lacq), etc. Dans certaines régions comme dans les montagnes Rocheuses et peut-être aussi à Sakhaline, elles ont systématiquement des teneurs en Cl inférieures à 500 milliéquivalents.

Les teneurs élevées de Cl ne sont pas spéciales aux eaux de gisements. Certaines sources, en particulier celles qui sont issues du Trias, par exemple en France et en Afrique du Nord, en renferment des teneurs tout à fait comparables :

	r Cl	r Na	PAR KG/SOLUTION 1000 $\sqrt{[Na] [Cl]}$
Salies du Salat, eaux de forage	4160	4190	4170
	4460	4420	4440
Source Briscous (près Biarritz)	4210	4250	4230
Source Bayaa, Salies de Béarn	3640	3620	3630
Saline du Lorbeus (Tunisie)	3880	3864	3870
Source près Ain Rhelal (Tunisie)	4070	3920	3990
Bernburg Sole (Allemagne) (1)	4502	4480	4490

(1) Eau artificielle obtenue par dissolution de sel gemme dans le terrain, par introduction d'eau de source.

Les teneurs normales de chlore des eaux souterraines sont beaucoup plus faibles, mais varient en fonction du climat. Elles sont d'autant plus élevées que le climat est plus aride. C'est ce que montre la statistique suivante qui donne les valeurs maxima de la teneur en milliéquivalents de chlore de 70 et de 90 % des eaux (1). Elles sont loin de celles des eaux des gisements de pétrole.

	CALCAIRES	GRÈS		MARNES	QUATERNAIRE	GRANITES ET GNEISS
		non acides	acides			
70 %						
France	1,0	1,4	0,6	3,6	0,6	0,8
N. Tunisie	3,4	6,0	1,2	16,4		
Centre Tunisie	7,4	8,6			31,6	
Steppes Tunisie	8,2	7,2			26,6	
Sahara	5,5	42,5				
90 %						
France	1,2	1,9	1,0	4,2	1,4	1,6
N. Tunisie	6,4	9,6	1,8	3,1		
Centre Tunisie	17	15			64,6	
Steppes Tunisie	15	14			53,0	
Sahara		55	7,8			

La question qui se pose maintenant, est de déterminer l'origine de ce chlore. On peut concevoir du chlore provenant de l'eau de pluie, des roches traversées par les eaux souterraines, d'eaux connées, de gisements de chlorures, de concentration.

L'eau de pluie ne peut apporter que des quantités relativement faibles de chlore, car normalement elle ne contient que 2 mg/kg de chlore. Mais près des côtes, elle en renferme 20 à 35 mg ; et l'on a noté jusqu'à 60 mg/kg (Manchester). En admettant un coefficient d'évaporation de 0,60, la contribution de la pluie à l'eau des nappes est donc de 5 mg/kg, soit 0,14 rCl ; et au bord des océans elle pourrait atteindre 100 mg/kg soit 2,8 rCl. Or la très grande majorité des eaux souterraines a

(1) SCHOELLER H. (1941). L'influence du climat sur la composition chimique des eaux souterraines vadoses. *Bull. Soc. géologique de Fr.* (5), 11, 267-289.

des teneurs beaucoup plus élevées. 80 % des eaux ont des concentrations supérieures à celles indiquées par le tableau suivant (SCHOELLER, 1941) :

	CALCAIRES	GRÈS		MARNES	QUATERNAIRE	GRANITES GNEISS
		non acides	acides			
France	0,2	0,2	0,2	2,0	0,2	0,4
Nord Tunisie	1,0	1,5	0,4	2,0		
Centre Tunisie	2,6	4,0			5,4	
Steppes Tunisie	1,8	2,4			6,8	
Sahara	1,6	13,1				

Le chlore doit alors, du moins en grande partie, provenir des roches traversées par les eaux. Malheureusement on n'en trouve que très peu de dosages dans les roches sédimentaires. Le chlore s'y trouve de deux manières différentes : 1^o engagé dans les minéraux constitutifs, même engagé dans la maille cristalline ; 2^o à l'état d'inclusion de chlorures dans les pores et les interstices des roches. Le premier chlore ne peut être dégagé que par altération des minéraux, tandis que le second est directement soluble.

La teneur en chlore soluble des roches est de l'ordre de 0,01 % du poids de la roche, mais peut atteindre des valeurs plus élevées 0,2 %. Le tableau suivant donne un aperçu de la teneur en chlore soluble, en % du poids de la roche, de quelques échantillons de roches sédimentaires.

	NOMBRE	VARIATION	MOYENNE
Calcaires	4	0,002 - 0,011	0,0069 ⁽¹⁾
—	11	0,003 - 0,030	0,012 ⁽²⁾
Craie de Rügen	1	0,2	0,0153 ⁽¹⁾
Dolomies	2	0,0086 - 0,0220	0,045 ⁽²⁾
—	8	0,023 - 0,100	0,0067 ⁽²⁾
Argiles et schistes	17	< 0,001 - 0,045	0,0006 ⁽²⁾
Grès	2	0,0005 - 0,0008	

Chlore total, en % du poids de la roche (BEHNE, 1953).

	NOMBRE	VARIATION	MOYENNE
Calcaire	6	0,002 - 0,024	0,0138
Craie de Rügen	2	0,02 - 0,2	0,111
Dolomie	2	0,061 - 0,088	0,0745
Argiles et schistes	17	0,0015 - 0,045	0,1076
Grès	4	< 0,002	< 0,002

(1) BEHNE W. (1953). Untersuchungen zur Geochemie des Chlor und Brom. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 3, 186-215.

(2) LAMAR J. N. et SHRODE Raymond S. (1953). Water soluble salts in limestones and dolomites. *Economic geology*, 48, 97-112.

Supposons que l'on ait une roche ayant une porosité m , une teneur de n /kg de Cl par kg, roche formée d'un minéral de densité, d . Un m^3 de celle-ci contient alors $1.000 d. n. (1 - m)$ kg de Cl. Si tout le sel de la roche passe dans l'eau, cette dernière renfermera $\frac{1.000 d. n. (1 - m)}{m}$ kg par m^3

ou g/l (cas 1) de chlore. C'est ce qui doit se passer dans une roche dans laquelle l'eau peut facilement pénétrer dans tous les vides. Tous les chlorures seront alors dissous dans l'eau.

S'il s'agit d'une roche à porosité extrêmement fine, l'eau en contact avec la roche ne pénètre que très difficilement. La diffusion doit avoir une part importante dans le mouvement du NaCl. Mais, au bout d'un temps plus ou moins long, tout le NaCl passera en solution.

S'il s'agit d'une roche capable d'adsorption, il doit se former un équilibre entre les éléments adsorbés et les éléments en solution. Tous les éléments ne passent pas dans l'eau. C'est ce qui a lieu pour les cations. On peut se demander dans quelles mesures, il peut y avoir un semblable phénomène pour le chlore.

En admettant qu'il reste alors par unité de volume de minéral autant de Cl qu'il y en a dans l'eau, la concentration en Cl dans l'eau sera de :

$$1.000 d. n. (1 - m) \text{ g/l. (cas 2).}$$

Voici les résultats de quelques calculs, avec $d = 2,65$.

m	n	CAS (1)		CAS (2)	
		g/l	r/l	g/l	r/l
0,20	0,0001	1,060	29,85	0,212	5,97
0,05	—	5,035	141,83	0,252	7,09
0,20	0,001	10,600	298,5	2,120	59,7
0,05	—	50,350	1418,3	2,520	70,9

On voit d'après le précédent tableau que, dans certains cas, la teneur normale en chlore des roches sédimentaires peut expliquer certaines concentrations élevées en chlore d'eaux stagnantes, surtout si ces eaux sont capables de lessiver complètement les roches. Mais l'étude faite dans ce sens devrait être poussée plus loin. Ce n'est là encore qu'une toute première approximation.

Cela pourrait expliquer la teneur en chlore d'un certain nombre d'eaux de gisements de pétrole. Mais bon nombre ont des concentra-

tions paraissant difficilement explicables de cette manière.

On peut alors certes admettre que certaines eaux de gisements sont d'anciennes eaux connées. Mais cela n'explique pas les teneurs supérieures à 600 milliéquivalents.

Il est vrai que de fortes teneurs en Cl peuvent être en liaison avec des dépôts sédimentaires lagunaires comme dans les bassins de Pechelbronn, du Permien du West Texas, de Roumanie, de Pologne (Boryslaw), du Caucase. Elles sont alors normales. Mais, dans d'autres cas, les fortes teneurs en Cl paraissent être tout à fait indépendantes de formations lagunaires, comme dans les Appalaches, l'Oklahoma. La concentration en chlorures est alors d'explication difficile.

VAN MILLS et ROGERS (1917) pensent que cette concentration est due à une évaporation par entraînement de la vapeur d'eau par les gaz qui s'échappent des gisements de pétrole.

4. Le Fluor.

Très peu de dosages de fluor des eaux de gisements de pétrole ont été faits à ma connaissance.

D'après TAGEEVA (1942), les eaux des volcans de boue, les eaux alcalines, et les eaux chlorurées calciques des gisements de pétrole renfermeraient les quantités suivantes de fluor :

	NOMBRE D'EAUX	MINÉRALISATION g/l		FLUOR mg/l		FLUOR/RÉSIDU SEC	
		variation	moyenne	variation	moyenne	variation	moyenne
Volcans de boue.	3		18,8	1,6-7,5	3,7	$0,2 \cdot 10^{-3}$ - $0,42 \cdot 10^{-3}$	$0,2 \cdot 10^{-3}$
Eaux alcalines de gisements de pétrole	8	1,2-25,6	15,4	2,3-10,4	4,8	$0,1 \cdot 10^{-3}$ - $1,9 \cdot 10^{-3}$	$0,31 \cdot 10^{-3}$
Eaux chlorurées calciques et sa- lines de gis. de pétrole	8	26,3-320	178	0,5-1,6	1,0	$0,0031 \cdot 10^{-3}$ - $0,018 \cdot 10^{-3}$	$0,0056 \cdot 10^{-3}$
Eau de mer. ...	2		35	0,6-0,7	0,7	$0,018 \cdot 10^{-3}$ - $0,020 \cdot 10^{-3}$	$0,019 \cdot 10^{-3}$

Le forage T de Tiszokurti, en Hongrie, d'après TELEGI ROTH (1950), a donné une teneur un peu plus forte, mais qui reste du même ordre de grandeur que celle des eaux alcalines précédentes. D'ailleurs cette eau est très sodique et relativement peu calcique.

L'eau C du forage 6/11-12 Q₁ de Long Beach-Santa Ana Area (Californie), de composition chimique voisine, donne des teneurs normales ⁽¹⁾ :

	Ca	Cl	Na	F	F/Cl	F/rs
T	174	7448	4927	9,428	$1,26 \cdot 10^{-3}$	$0,69 \cdot 10^{-3}$
C	240	4870	2790	0,6	$0,12 \cdot 10^{-3}$	$0,072 \cdot 10^{-3}$

Teneurs en mg/l rs = résidu sec.

L'eau de mer (Grèce et Karsk) contiendrait d'après TAGEEVA, 0,6 et 0,7 mg/l de F, pour une teneur en sel de 35 g, d'où les rapports $F/rs = 0,017$ à $0,02 \cdot 10^{-3}$ et $F/Cl = 0,031$ à $0,036 \cdot 10^{-3}$. D'après THOMPSON et TAYLOR (1933) in HARVEY (1949) ⁽²⁾, la teneur en fluor serait en général plus élevée, soit de 1,4 mg/l, d'où $F/rs = 0,040 \cdot 10^{-3}$ et $F/Cl = 0,072 \cdot 10^{-3}$ (rs = résidu sec).

Ainsi l'eau de mer contient, en valeur absolue, un peu moins de fluor que la moyenne des eaux de gisements de pétrole, citées plus haut. Mais si les eaux alcalines ont un rapport F/rs ou F/Cl nettement plus grand que celui de l'eau de mer, c'est l'inverse pour les eaux chlorurées, calciques salines, c'est-à-dire pour les eaux à échange de bases positif, c'est-à-dire encore pour les eaux fortement calciques. Et nous verrons que vraisemblablement cette forte teneur en calcium est la raison de la déficience en fluor.

Les eaux souterraines vadoses, elles aussi, renferment des quantités assez faibles de fluor, en général moins de 1 mg/l. Mais on peut rencontrer des eaux issues de roches sédimentaires sans relation avec des gisements de pétrole et ayant des teneurs bien supérieures : 2 à 9 mg/l dans les eaux des Dakota sandstones (ABBOTT, 1942) ⁽³⁾, jusqu'à 5 mg dans les eaux artésiennes du Crétacé du Bassin de Londres ⁽⁴⁾ et ⁽⁵⁾.

(1) PIPER A. H., GARRET A. A. (1953). Native und contaminated ground-waters, in the Long Beach-Santa Ana Area, California. U. S. geol. Survey, W.S.P., 1186.

(2) HARVEY W. H. (1949). Chimie et biologie de l'eau de mer. Paris, Presses Universitaires.

(3) ABBOTT G. A., in WENZEL L. K. et SAND H. H. (1942). Water supply of the Dakota sandstones in the Ellendale James-town area, North Dakota. U. S. A. Geol. Survey, Water Supply paper, 889-A. Washington, 80 p.

(4) SUCKLING E. V. (1944). The examination of waters and water supplies, 5^e édit., 849 p., Churchill, London.

(5) SCHOELLER H. (1952). Contribution à l'étude du fluor des eaux souterraines. Ann. Inst. Hydrologie et Climatologie, 23, 1-18.

Les hautes valeurs en fluor des eaux souterraines sont liées à certaines assises géologiques, certaines argiles marines (Oxford clay, Kimeridge clay en Angleterre) aux couches phosphatées ^(1 et 2). Dans les sédiments clastiques, aussi bien psammitiques que pelitiques, le fluor est apporté par les micas, la hornblende, l'apatite. Dans les roches calcaires, la plus grande partie du fluor est finement dispersée dans la partie carbonatée ; et il est vraisemblable qu'il se trouve sous la forme de CaF_2 . Il doit provenir de coquilles (*Ostra edulis*, 0,015-0,020 %, *Lingula anatina* 1,52 %). Dans la craie de Rügen 75 % et dans le calcaire à Ceratites 72 % du fluor sont à l'état de CaF_2 . Les dolomies se présentent de la même manière que les calcaires (KORITNIG S. (1951) ⁽³⁾).

D'après TAGEEVA (1942), la richesse en fluor des eaux de gisements de pétrole indiquerait une relation de celles-ci avec le volcanisme. Mais, comme on le voit, il n'est point nécessaire de faire intervenir cette cause.

L'enrichissement en fluor peut provenir d'une concentration, concentration par dissolution, ou concentration par toute autre cause, amenant aussi une élévation de la teneur en Cl. Mais en réalité (SCHOELLER, 1952), ce qui règle la teneur en fluor des eaux, c'est non seulement la concentration, mais également et surtout la solubilité des 2 principaux fluorures, CaF_2 et NaF .

La solubilité du fluorure de calcium est de 16 mg/l à 18° (7,8 mg/l de F), ce qui donne $[\text{F}]^2[\text{Ca}] = 32 \cdot 10^{-12}$. La solubilité de FNa est bien plus grande, 40 g/l, ce qui donnerait $[\text{F}][\text{Na}] = 0,92$.

La présence d'ions Na augmente considérablement la solubilité de CaF_2 . *Grosso modo* les eaux ayant plus de $[\text{Na}] = \sqrt{[\text{Ca}]/30}$ peuvent renfermer plus de 1 mg/l de fluor. Celles qui ont des teneurs en $[\text{Na}] < \sqrt{[\text{Ca}]/30}$ en contiennent d'une manière très générale moins de 1 mg/l (SCHOELLER, 1952). Cette influence des ions Na explique pourquoi, dans le tableau d'analyses de TAGEEVA, les eaux alcalines des gisements de pétrole renferment 2,3 à 10,4 mg/l de F, tandis que les eaux, à CaCl_2 , salines n'en ont que de 0,5 à 1,6.

On pourrait être tenté d'utiliser le rapport F/Cl pour caractériser les eaux souterraines, étant données les propriétés géochimiques de ces 2 anions. Mais la faible solubilité de CaF_2 modifie ce rapport lorsque la concentration des eaux s'accroît. C'est la raison majeure de la faible valeur de

Teneur en Fluor de roches sédimentaires ⁽³⁾, F % du poids de la roche.

	NOMBRE	VARIATION	MOYENNE
Grès, conglomérats	11	0,004 - 0,045	0,021
Argiles, marnes	25	0,005 - 0,275	0,084
Roches carbonatées	18	0,001 - 0,055	0,022
Silex	6	0,000 - 0,083	0,034
Gypses, sels	13	0,0002 - 0,089	

Teneur moyenne en Fluor des roches ⁽¹⁾

Granite + charnockite	0,085	Gabbros alcalins	0,070
Diorite	0,052	Pyroxénite + périclase	0,010
Gabbro + basalte	0,040	Schistes argileux	0,074
Syénite	0,095	Grès	0,027
Syénite néphélinique	0,103	Calcaires	0,035
Anorthosite	0,040	Dolomie	0,018

moyenne des roches érupt. 0,070 ; moy. des roches sédim. 0,065

(1) BROMEHEAD (1941). Lancet, 1, 673.

(2) KORITNIG S. (1951). Ein Beitrag zur Geochemie des Fluors. *Geochimica et Cosmochimica acta*, 1, 89-116.

(3) KORITNIG S. (1951), loc. cit.

ce rapport dans les eaux souterraines, alors que, dans les roches éruptives et dans les roches sédimentaires, ce même rapport est voisin de l'unité ou même supérieur, ainsi qu'il résulte de la comparaison de la teneur en F des roches du tableau suivant et de la teneur en Cl donnée p. 531.

Et c'est ce qui explique pourquoi les eaux riches en chlorures ont en général un rapport F/Cl plus petit que celui des eaux peu concentrées dans des conditions égales de gisement.

On constate en effet que les eaux à faible concentration peuvent avoir un rapport F/Cl plus grand que celui des eaux à forte concentration. Dans les nappes d'un même terrain aquifère, le rapport F/Cl peut subir de grandes variations en relation surtout avec la concentration du Cl, alors que la moyenne semble peu varier d'une nappe à une autre.

Le rapport F/Cl n'a donc pas grande signification dans la comparaison générale des eaux. Les valeurs absolues de F sont plus significatives.

Quelques exemples d'eaux souterraines vadoses pris dans les Water supply papers (W. S. P.) de l'U. S. A. geological survey.

NOMBRE	EXTRÊMES			MOYENNES		
	F	Cl	F/Cl	F	Cl	F/Cl

Eaux pauvres en fluor :

a) III	0-0,5	1,5-75	0-90,9.10 ⁻³	0,004	4,5	7,8.10 ⁻³ ⁽¹⁾
b) II	0-0,5	1-42	0-200.10 ⁻³	0,22	9,5	43,3.10 ⁻³ ⁽²⁾
				0,28	12	61,3.10 ⁻³

Eaux riches en fluor :

c) 117	0-2,9	1-3362	0-200.10 ⁻³	0,48	209	18,5.10 ⁻³
d) 24	0-2,9	42-3623	0-12,5.10 ⁻³	0,72	529	2,7.10 ⁻³
e) 36	0-3,3	5-195	0-100.10 ⁻³	0,83	29	30,2.10 ⁻³
f) 68	0-10	14-1320	0-29.10 ⁻³	1,08	128	10,6.10 ⁻³
g) 33	0-2,8	10-543	0-130.10 ⁻³	1,23	89	21,4.10 ⁻³
h) 33	1,6-9,2	80-3346	0,48-25.10 ⁻³	4,13	572	11,8.10 ⁻³
i) 49	0-14	4-1610	0-131,6.10 ⁻³	5,30	557	29,7.10 ⁻³

(1) 20 échantillons sur 111 ont du fluor. Le dosage des autres donne néant, moyenne des 111.

(2) Moyenne des 20 échantillons ayant du fluor.

- a) GÉORGIE, W. S. P., 912 ;
- b) KEITH, County Nebraska, W. S. P., 848 ;
- c) HOLBRAUK, région Arizona, W. S. P., 836 B ;
- d) WEBB, County Texas, W. S. P., 778 ;
- e) SCOTTS, Bluff county, W. S. P., 943 ;
- f) Houston, Texas, W. S. P., 889 c ;
- g) HOWARD et GLASSCOCK, County Texas, W. S. P., 913 ;
- h) Dakota Sandstone, W. S. P., 889 A ;
- i) Vallée de Gila, River et Simon San Creek, Arizona, W. S. P., 796 F.

5. Le Brome.

Le brome peut se trouver en notable quantité dans les eaux naturelles et en particulier les eaux très chlorurées.

Il est évident que la teneur en brome de ces eaux n'est pas limitée par la solubilité des bromures

TABLEAU 1.

Br mg/kg	EAUX DE GISEMENTS		EAUX MINÉRALES	
	FRÉQUENCES	FRÉQUENCES CUMULÉES	FRÉQUENCES	FRÉQUENCES CUMULÉES
0	5,5	5,5	4,5	4,5
0-1	15,6	21,1	34,4	38,9
1-2	7,0	28,1	11,1	50,0
2-3	3,9	32,0	7,6	57,6
3-4	1,6	33,6	5,2	62,8
4-5	1,6	35,3	2,8	65,6
5-6	1,6	36,8	1,7	67,3
6-7	3,1	39,9	1,4	68,7
7-8	0,8	40,7	2,1	70,8
8-9	0	40,7	1,4	72,2
9-10	1,6	42,3	1,7	73,9
10-20	4,7	47,0	9,4	83,3
20-30	9,4	56,4	2,1	85,4
30-40	2,3	58,7	3,5	88,9
40-50	0,8	59,5	0,7	89,6
50-60	3,9	63,4	0,3	89,9
60-70	2,3	65,7	0,3	90,2
70-80	0	65,7	0	90,2
80-90	1,6	67,3	0	90,2
90-100	0,8	68,1	0	90,2
100-200	11,8	79,9	2,1	92,3
200-300	4,7	84,6	0,3	92,6
300-400	2,4	87,0	0	92,6
400-500	3,1	90,1	0,3	92,9
500-1000	8,7	98,8	2,1	95,0
>1000	1,6	100,4	4,9	99,9

TABLEAU 2.

Br/Cl en 10	EAUX DE GISEMENTS		EAUX MINÉRALES	
	FRÉQUENCES	FRÉQUENCES CUMULÉES	FRÉQUENCES	FRÉQUENCES CUMULÉES
0	4,32	4,32	6,78	6,78
0 -0,1	7,40	11,72	7,12	13,90
0,1-0,5	17,27	28,99	15,93	29,83
0,5-1	13,57	42,56	19,99	49,82
1 -1,5	11,72	54,28	11,17	60,99
1,5-2	8,62	62,90	5,75	66,74
2 -2,5	4,32	67,22	5,77	72,51
2,5-3	5,55	72,77	2,72	75,23
3 -4	8,64	81,41	5,76	80,99
4 -5	6,16	87,57	2,04	83,03
5 -10	6,79	94,36	7,79	91,82
10 -20	1,86	96,22	4,41	96,23
20 -30	1,23	97,45	0,68	96,91
30 -40	0,62	98,07	0,68	97,59
>40	0,86	99,93	2,04	99,63

et des bromates, de plusieurs centaines de grammes par kilo de solution. La solubilité de NaBr est même supérieure à celle du NaCl. Aucune eau souterraine n'étant ainsi saturée en brome, le rapport Br/Cl pourra servir aux comparaisons des eaux entre elles.

Le brome et le chlore à rayons ioniques de dimensions voisines (Br 1,96 Å ; Cl 1,81 Å) jouent géochimiquement le même rôle et doivent donc s'accompagner. Le brome sera ainsi d'autant plus abondant qu'il y aura plus de chlore.

La teneur en brome des eaux de gisements est assez variable. Certaines en sont complètement dépourvues. D'autres, au contraire, peuvent en renfermer jusqu'à 1 g et même 1,742 g/kg.

Une statistique portant sur 128 échantillons me donne les fréquences suivantes, rapportées à un total de 100 : (voir tableau ci-contre).

Ainsi 50 % des eaux ont moins de 23 mg de Br, 90 % moins de 500 mg/kg (tableau 1).

Si maintenant l'on examine les relations existant entre le brome et le chlore, on constate bien que, d'une manière générale, les eaux de gisements renferment d'autant plus de brome qu'elles sont plus riches en chlore. La statistique portant sur 162 échantillons donne les fréquences suivantes des rapports Br/Cl (tableau 2). La variation du rapport Br/Cl y est beaucoup plus faible que celle des valeurs absolues du

brome, ce qui indique bien que la teneur en brome est relativement proportionnelle à celle du chlore.

Mais puisqu'il y a variation de Br/Cl, certaines eaux sont donc susceptibles d'être enrichies en brome. C'est ainsi que certaines couches pétrolifères donnent des eaux relativement plus riches en brome que d'autres même dans une même région. On a ainsi :

	Br/Cl en 10^{-3}		
	NOMBRE D'EAUX	VALEURS EXTRÊMES	VALEURS MOYENNES
ANTICLINAL DE POLASNA-KRASNOKAMSK :			
Permien pétrolifère (1).....	6	0,71- 2,79	1,47
Carbonifère pétrolifère (2).....	6	1,94- 6,31	4,36
Carbonifère non pétrolifère (2).....	6	3,36- 3,74	3,57
POLOGNE, Boryslaw (3)	13	0,30- 1,96	0,97
APPALACHES (4).....	7	2,14-80,5	14,2
	6	2,14- 4,35	3,17 (a)

(1) KUTZNETOV (1943).
 (2) KUTZNETOV et NOVIKOV (1943).
 (3) KATZ (1928).
 (4) MILLS et WELLS (1919) :
 (a) Comme ci-dessus, mais en faisant abstraction du maximum 14,2.

Mais il semble que, dans chaque couche, il y ait une teneur oscillant d'une manière assez étroite de part et d'autre d'une valeur moyenne.

S'il y a des variations de la teneur en brome entre les eaux de plusieurs couches, à plus forte

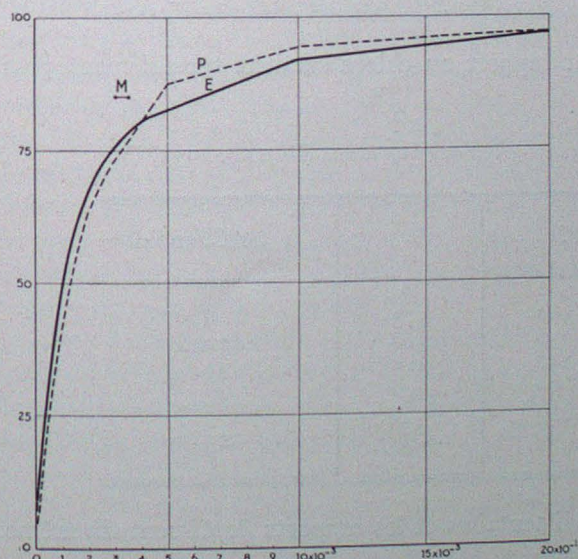


FIG. 21. — Fréquence des rapports Br/Cl (courbe cumulative).

P, Eaux de gisements de pétrole ; E, eaux ordinaires ; M, eau de mer. En ordonnée, les fréquences ; en abscisse Br/Cl.

raison peut-il y en avoir entre les eaux de gisements de régions différentes. Il semble par exemple qu'en Californie les eaux soient proportionnellement au chlore riches en brome, comme nous verrons qu'elles seront aussi particulièrement riches en iode. On se reportera au tableau des teneurs en iode et en brome des eaux, p. 548.

La statistique précédente montre que 50 % des eaux de gisements ont un rapport Br/Cl $< 1,4 \cdot 10^{-3}$; 75 % un rapport Br/Cl $< 3,3 \cdot 10^{-3}$ qui est celui de l'eau de mer, et 90 % un rapport Br/Cl $< 8,0 \cdot 10^{-3}$.

Il y a lieu maintenant de rechercher si les eaux ordinaires et les eaux minérales se comportent d'une manière différente de celle des eaux de gisements de pétrole. Si certaines eaux ordinaires ou eaux minérales sont absolument dépourvues de brome, d'autres au contraire, très chlorurées, peuvent en renfermer des quantités considérables. Mais la teneur générale est infé-

rieure à celle des eaux de gisements de pétrole. Ainsi 50 % d'eaux ont moins de 2 mg de brome par kilogramme, et 90 % moins de 60 mg.

Comme pour les eaux de gisements de pétrole, les variations du rapport Br/Cl sont moindres que celles des valeurs absolues du brome : 50 % des échantillons ont un rapport Br/Cl $< 1 \cdot 10^{-3}$; 75 % un rapport $< 3 \cdot 10^{-3}$ et 90 % un rapport $< 9 \cdot 10^{-3}$.

D'après ce que nous avons vu, les teneurs absolues en brome peuvent être aussi élevées dans les eaux des terrains ordinaires que dans celles des gisements de pétrole. C'est que la teneur en chlore peut y être aussi parfois très forte. Mais il est à remarquer que la fréquence des fortes teneurs est plus grande dans les eaux de gisements, ce qui reflète tout simplement une plus grande fréquence des eaux très chlorurées.

Dans les eaux des terrains ordinaires, le rapport Br/Cl peut être aussi élevé que dans les eaux de gisements, et dans ces dernières ce même rapport peut être nul. De plus, la fréquence des rapports Br/Cl est exactement la même dans l'une et l'autre catégorie d'eaux (fig. 21).

Là encore rien ne permet de distinguer les eaux de gisements de pétrole. L'on ne peut pas dire ainsi que le brome soit **caractéristique** de ces eaux de gisements.

L'origine du brome peut être facilement trouvée dans les roches qui, d'une manière générale, ont un rapport Br/Cl égal ou supérieur à celui des eaux qui les traversent.

Teneur moyenne en Br et Cl des roches éruptives en grammes par tonne (1)

	Cl	Br	Br/Cl en 10^{-3}
Granites.....	330	1,60	4,85
Granodiorites.....	540	2,57	4,75
Syénites.....	400	1,07	2,67
Gabbros.....	200	2,00	10,00
Basaltes.....	260	2,67	10,26

D'après BEHNE (1953), les teneurs relatives par rapport au chlore seraient sensiblement plus élevées :

Teneur moyenne en Br et Cl des roches éruptives en grammes par tonne (BEHNE, 1953) (2).

	Cl	Br	Br/Cl en 10^{-3}
Granites.....	200	1,3	6,5
Syénites et trachytes.....	230	3,6	12,6
Diorites et andésites.....	130	4,5	34,6
Gabbros et basaltes.....	60	3,6	60
Syénites néphéliniques et phonolites.....	330	1,9	5,8
Péridotites.....	40	1	25

Les teneurs en chlore et en brome des roches sédimentaires et les rapports Br/Cl sont du même ordre de grandeur.

(1) SELIVANOV (1940). Chlorine and bromine in massive crystalline rocks. *C. R. (Doklady) Ac. Sc., U. R. S. S.*, **28**, 809-812.

(2) *Loc. cit.*

Teneur en chlore et en brome des roches sédimentaires en grammes par tonne, d'après BEHNE (1953) (1).

	NOMBRE DE ROCHES	Cl	Br	Br/Cl en 10^{-3} moyennes	Br/Cl en 10^{-3} extrêmes
Argiles et roches argileuses	18	176	4	7,18	3,2-500
Grès	3	10	1	100	55 -143
Calcaires	12	122	6,2	50,8	1,9-333
Dolomies	745	11,2	15,0		

La teneur en brome des roches d'eau douce serait la même que celle des roches sédimentaires d'origine marine (KREJCI-GRAF et LEIPERT, 1936).

Les roches argileuses ont le plus faible rapport Br/Cl, 7,18 en moyenne. Or 90 % environ des eaux de gisements ont un rapport inférieur à 7,18 ; et 95 % à 100 % un rapport inférieur à celui des autres roches. Le brome des eaux souterraines peut donc provenir de phénomènes d'altération et de dissolution des roches. VINOGRADOV (1944) (2) admet que les eaux à coefficient Br/Cl $> 3,3 \cdot 10^{-3}$ (allant généralement de $6,6 \cdot 10^{-3}$ à $10 \cdot 10^{-3}$) seraient en relation avec d'anciennes saumures de bassins de précipitation de sels, sous des climats tropicaux ou subtropicaux. Cela peut être une des causes de l'enrichissement en brome de certaines eaux, mais pas nécessairement. Car une autre raison des teneurs élevées en brome peut être le lessivage de roches renfermant des matières organiques. Le brome est un microconstituant des organismes végétaux et animaux, aussi bien terrestres que marins. Les cendres de certains végétaux marins contiennent même autant de brome que de chlore.

Il est donc naturel que les roches riches en matières organiques soient plus bromifères que les autres. KREJCI-GRAF et LEIPERT (1936) ont d'ailleurs constaté des augmentations corrélatives de brome et de matières organiques.

On aurait pu supposer que, dans le cas d'eaux de gisements, le brome puisse avoir son origine dans l'eau de mer, si l'on admet que ces eaux sont du moins en partie connées. La teneur en brome de l'eau de mer est de 70 mg/kg, d'où un rapport Br/Cl de $3,2 \cdot 10^{-3}$ à $3,5 \cdot 10^{-3}$. Mais 75 % des eaux de gisements ont un rapport Br/Cl plus petit. Il est donc nécessaire d'admettre que ou bien ces eaux ne sont pas des eaux connées, ou bien que les eaux connées primitives avaient une teneur relative en brome bien inférieure à celle de l'eau de mer actuelle. Mais on peut admettre aussi qu'il y a eu rétention du brome par les roches aquifères, ou bien encore, comme le pense VINOGRADOV (1944), que ces eaux à faible rapport Br/Cl proviennent du lessivage de dépôts de NaCl ou de couches salifères. Mais, plus simplement, il est possible que ces eaux de gisements renferment des eaux d'infiltration. Et, dans bon nombre de cas, cela est certainement hautement probable. La relation entre le brome de l'eau de mer et celui des eaux de gisements n'est donc pas simple. En supposant une variation de $\pm 1 \cdot 10^{-3}$, le graphique nous montre que 15 % seulement des eaux ont une teneur voisine de celle de l'eau de mer.

L'eau de mer et surtout les eaux souterraines sont moins riches en brome que les roches. Le lessivage du brome est encore plus difficile que celui du chlore, surtout dû à la rétention du brome par les matières organiques, et en particulier dans les produits d'altération, comme l'ont montré PILLER (in BEHNE, 1953) et BEHNE (1953).

6. L'iode.

L'iode a toujours joué un rôle important dans l'étude des eaux de gisements de pétrole. Aussi sommes-nous amenés à insister sur cet élément.

(1) Loc. cit.

(2) VINOGRADOV A. P. (1944). The Cl/Br coefficient of underground waters. C. R. (Doklady), Ac. Sc., U. R. S. S., 44, 74-77.

On sait que de nombreuses eaux naturelles, eaux minérales, eaux de gisements de pétrole, renferment de l'iode en quantité relativement importante. Aussi la première question à préciser est celle des conditions de solubilité de cet iode.

Solubilité des iodures et des iodates
(HODGMAN, 1951) (mg/kg solution).

	K	Na	Mg	Ca
I	1360 _{10°}	1686 _{10°}		660 _{10°}
	1440 _{20°}	1787 _{20°}	1400 _{20°}	676 _{20°}
IO ₃	81,3 _{20°}	90 _{20°}	102 _{20°}	1,7 _{20°}

La solubilité des iodures est très grande, celle des iodates alcalins et de l'iodate de magnésium, un peu moindre.

Elles ne doivent à peu près jamais intervenir pour limiter la teneur en iode des eaux, sauf dans certains cas tout à fait spéciaux d'eaux très iodurées, amenées à des concentrations très élevées en NaCl, comme cela se produit artificiellement dans les eaux mères des Sohlquellen ; et encore à la condition que l'iode puisse s'y

trouver sous forme d'iodates. En effet la teneur maxima en Na des eaux naturelles, 92 g/kg (1), nous conduit à estimer la possibilité de la présence d'encore environ 5 g d'iode par kilog de solution à un peu moins de 25°. Mais même les eaux les plus riches en iode n'atteignent jamais cette valeur. La limitation de la teneur en iode se trouve ailleurs.

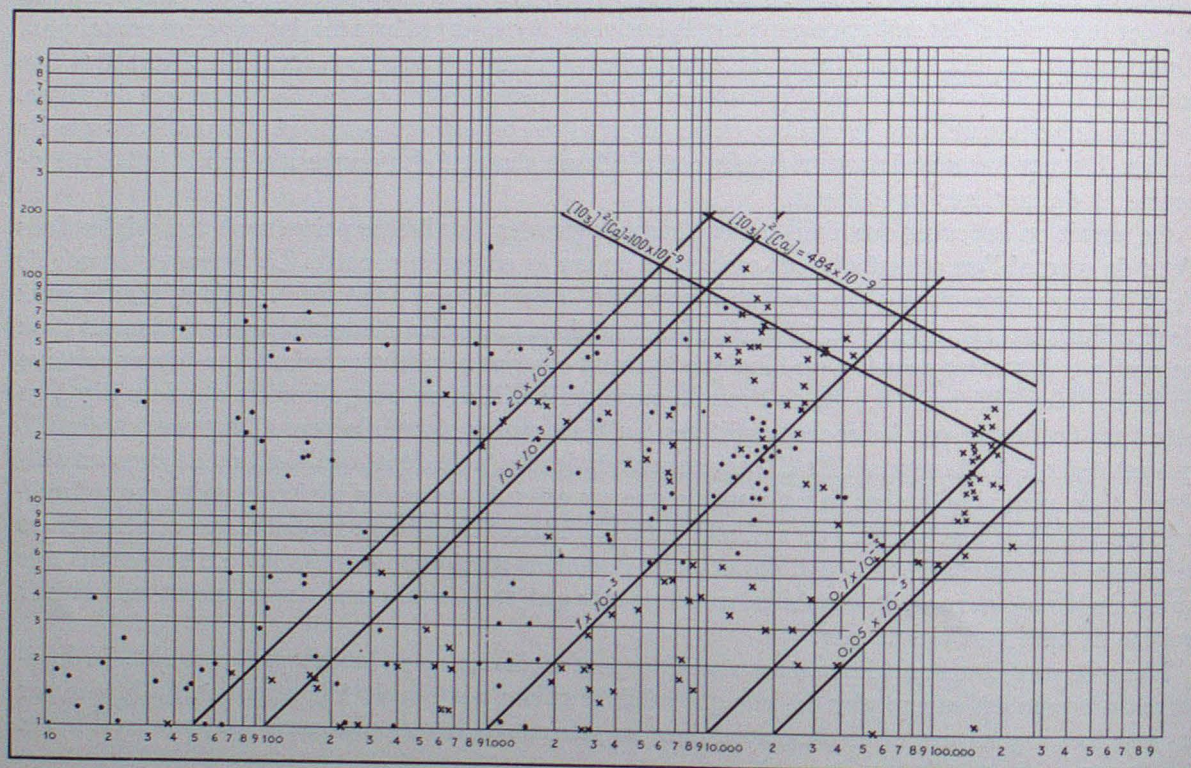


FIG. 22. — Iode des eaux de gisements du pétrole.
En ordonnée, iode en mg/kg ; en abscisse, Ca en mg/kg (ronds) et Cl en mg/kg (croix).

Il est alors intéressant d'examiner la solubilité de l'iodate de calcium, $\text{Ca}(\text{IO}_3)_2$, de beaucoup la plus faible, 1,7 g/kg à 10°, correspondant à une teneur de 1,108 mg d'iode et 174 mg de Ca. Or

(1) D'après mes statistiques.

les eaux souterraines peuvent avoir des teneurs très élevées en calcium, allant jusqu'à 24 g/kg. Une telle teneur fait baisser celle de l'iode à 115 mg puisque le produit de solubilité $(IO_3)_2 \cdot (Ca)$ est de $222 \cdot 10^{-9}$ à 10^0 et de $644 \cdot 10^{-9}$ à 18^0 (HODGMAN, 1951).

Le produit $(IO_3)_2 \cdot (Ca) = 484 \cdot 10^{-9}$ nous donne en effet :

Ca	I	Ca	I
24 g	115 mg	4 g	270 mg
20	125	2	395
10	177	1	540

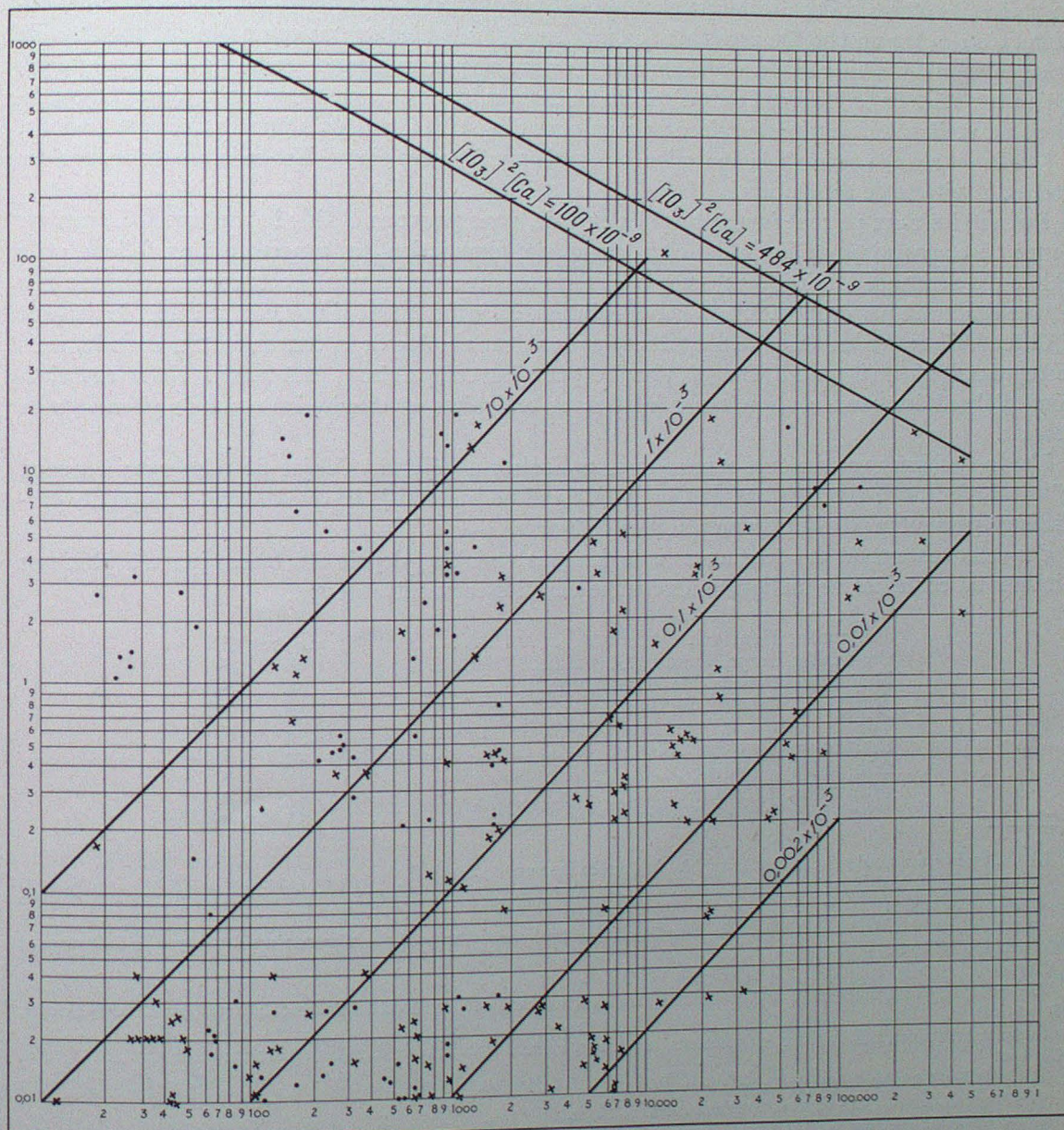


FIG. 23. — Iode des eaux ordinaires et des eaux minérales.
En ordonnée, iode en mg/kg ; en abscisse, mg de Ca (ronds), mg de Cl (croix).

On voit donc que si l'iode pouvait se trouver à l'état d'iodate, le calcium serait à la rigueur susceptible de limiter la concentration en iode des eaux souterraines.

Reportons sur un graphique la concentration en calcium (en abscisses) et la concentration en iode (en ordonnées) (fig. 22 et 23) des différentes eaux souterraines, riches en iode, eaux minérales, eaux de gisements de pétrole. Sur ce même graphique, traçons une ligne satisfaisant le produit $(\text{IO}_3)_2 \cdot (\text{Ca}) = 484 \cdot 10^{-9}$. Nous constatons alors que les points relatifs aux différentes eaux n'atteignent pas cette ligne, sauf à de très rares exceptions correspondant à des eaux-mères de Sohlquellen de Westphalie, Saxe, et Souabe. Cependant les points les plus élevés ont tendance à se placer suivant une droite, $(\text{IO}_3)_2 \cdot (\text{Ca}) = 100 \cdot 10^{-9}$, parallèle à celle du produit de solubilité de l'iodate de calcium, c'est-à-dire un passage préalable de l'iode sous forme d'iodate, au cours des phénomènes de mise en solution. Mais comme les points ne s'accumulent pas au contact de la limite de solubilité, qu'au contraire ils se trouvent bien dispersés en dessous, nous en concluons que, dans les conditions naturelles, les eaux souterraines ne sont pour ainsi dire à peu près jamais saturées en iode.

Quelle est alors la cause de la limitation de la teneur en iode des eaux ? Est-ce la teneur en iode des roches, la vitesse de dissolution ?

Puisque les eaux ne sont jamais saturées en iode, nous pouvons choisir le rapport I/Cl , comme terme de comparaison de l'iode des eaux, pour faire abstraction des concentrations. L'iode et le chlore ont tendance à suivre les mêmes voies dans les divers processus géochimiques. Si donc une eau se concentre par évaporation ou par dissolution, ou inversement si une eau se dilue, le rapport I/Cl tendra à rester le même. Ce n'est donc pas la valeur absolue de la concentration en iode, mais le rapport I/Cl , qu'il y aura lieu de prendre pour les comparaisons des eaux. Nous examinerons d'abord les eaux souterraines minérales et ordinaires et ensuite les eaux de gisements de pétrole.

L'iode des eaux souterraines minérales et ordinaires a déjà fait l'objet de nombreux travaux (CHATIN, GAUTIER, VON FELLEBERG, etc.) (1). Aussi ne traiterai-je ici que de quelques points particuliers permettant d'apporter un peu plus de lumière.

Ces eaux renferment des teneurs en iode des plus variables, depuis des traces jusqu'à plusieurs dizaines ou centaines de milligrammes comme dans les eaux suivantes :

Sohlquelle, Bentlage	243 mg	(2)
Challes-les-Eaux, Savoie	96	(3)
Hamman et Tella Merzoug, Tunisie	68	(4)
Source de Gavora, Roumanie	44	(3)
Tölz	22 à 30	(5)
Heilbrunn, Bavière	25	(2)
Aïn el Bey, Tunisie	19	(4)
Marienquelle, Bavière	16	(6)
Korbous, Tunisie	14	(4)

(1) On trouvera une excellente bibliographie in VON FELLEBERG (1926).

CHATIN Ad. (1850). Recherches sur l'iode des eaux douces ; présence de ce corps dans les plantes et les animaux terrestres. *C. R. Ac. Sc.*, **31**, 280.

CHATIN Ad. (1851). Recherches sur l'iode dans l'air, les eaux, le sol et les produits alimentaires des Alpes de la France et du Piémont. *Ibid.*, **33**, 529.

CHATIN Ad. (1852). *Id.*, *Ibid.*, **34**, 14 et 51.

VON FELLEBERG Th. (1926). Das Vorkommen, der Kreislauf und der Stoffwechsel des Iods. *Ergebnisse der Physiologie*, **25**, 365 p.

GAUTIER Ar. (1901). Sur l'existence d'azotures, argonures, arsénures et iodures dans les roches cristallines. *C. R. Ac. Sc.*, **132**, 932.

(2) *Deutsches Bäderbuch* (1907), Leipzig.

(3) MORET L. (1946). Les sources thermominérales, Paris.

(4) Direction des Travaux publics de la Régence de Tunis (1927). Études sur les sources thermominérales de la Tunisie, Tunis.

(5) VON FELLEBERG (1926), *loc. cit.*

(6) CLARKE (1920). Data of geochemistry, U. S. Geological Survey, Bull., 770.

Examinons maintenant le rapport I/Cl. De nombreux dosages d'iode des eaux potables ont été effectués en France, en Angleterre, en Hongrie, en Suisse, etc., CHATIN (1851) (1), Iodine Facts n° 38 (1946) VON FELLEBERG (1926) (1), HEYMAN, etc. La teneur y varie entre $0,1 \cdot 10^{-3}$ mg/l et $20 \cdot 10^{-3}$ mg/l. Or la concentration en chlore des eaux de ces régions oscille généralement entre 7 et 35 mg/l. Le rapport I/Cl doit donc aller de $0,003 \cdot 10^{-3}$ à $3 \cdot 10^{-3}$, plus vraisemblablement d'une manière générale de $0,01 \cdot 10^{-3}$ à $1 \cdot 10^{-3}$. Nous retrouvons ces mêmes valeurs dans les eaux souterraines minérales : *Dir. Trav. publics Régence de Tunis* (1927), JACQUOT et WILLM (1894), *Ann. Inst. Hydrologie et Climatologie*, VON FELLEBERG (1926), *Deutsches Bäderbuch* (1907), CLARKE (1920), *le Portugal hydrologique et climatologique* (1930-1936) (2). Une statistique portant sur 269 échantillons d'eaux me donne les fréquences suivantes (tableau I), qui montrent bien que 90 % des eaux ont un rapport I/Cl inférieur à $3 \cdot 10^{-3}$, 83 % un rapport inférieur à $1 \cdot 10^{-3}$, 63,9 % un rapport inférieur à $0,1 \cdot 10^{-3}$, 40 % un rapport inférieur à $0,01 \cdot 10^{-3}$. A peu près aucune eau n'a un rapport supérieur à $30 \cdot 10^{-3}$.

TABLEAU I.

Eaux souterraines et eaux minérales.

Fréquences de I/Cl.

I/Cl en 10^{-3}	FRÉQUENCES	FRÉQUENCES CUMULÉES	FRÉQUENCES	FRÉQUENCES CUMULÉES
0	24,1	24,1		
0 - 0,001	1,5	25,6		
0,001-0,01	14,5	40,1		
0,01 - 0,02	6,7	46,8		
0,02 - 0,05	7,8	54,6	14,7	14,7
0,05 - 0,1	9,3	63,9	17,5	32,20
0,1 - 0,5	11,9	75,8	22,1	54,3
0,5 - 1,0	7,4	83,2	14,0	68,3
1,0 - 1,5	4,5	87,7	8,4	76,7
1,5 - 2,0	1,5	99,2	2,8	79,5
2,0 - 2,5	0,4	89,6	0,7	80,2
2,5 - 3,0	1,1	90,7	2,1	82,3
3,0 - 4,0	1,9	92,6	3,5	85,8
4,0 - 5,0	0,3	92,9	0,7	86,5
5,0 - 10	4,5	97,4	8,4	94,9
10 - 20	2,2	99,6	4,2	99,1
20 - 30				
30	0,3	99,9	0,7	99,8

Les différentes valeurs de I en ordonnées, de Cl en abscisses, rapportées sur un graphique logarithmique (fig. 22 et 23), montrent que le champ des points est limité par des droites de même valeur I/Cl, pratiquement les droites $I/Cl = 10 \cdot 10^{-3}$ et $0,002 \cdot 10^{-3}$. Autrement dit, d'une manière générale, les eaux sont d'autant plus riches en iode qu'elles le sont en chlore. Le même graphique nous indique d'ailleurs que la concentration en chlore n'a aucune influence sur le rapport I/Cl. Mais, pour une même valeur de chlore, la concentration en iode peut varier dans la proportion de 1 à 5.000. Cette variation est alors représentative des conditions géochimiques autres que la concentration, conditions qui doivent être essentiellement celles de la nature des terrains.

(1) *Loc. cit.*(2) *Le Portugal hydrologique et climatologique* (1930-1936); 4 vol. Direct. gén. Mines et Serv. géologiques et de l'Institut d'Hydrologie et de Climatologie de Lisbonne, Lisbonne.

On constate en effet que certains terrains livrent des eaux proportionnellement plus riches en iode que d'autres. C'est ainsi que les plus hautes valeurs de I/Cl, celles au-dessus de $1 \cdot 10^{-3}$, se rapportent

TABLEAU 2.

Eaux de gisements de pétrole.
Fréquences des teneurs en iode en mg/kg.

I	FRÉQUENCES	FRÉQUENCES CUMULÉES
0-10 mg	50,4	50,4
10-20	23,1	73,5
20-30	11,9	85,4
30-40	2,0	87,4
40-50	4,6	92,0
50-60	2,6	94,6
60-70	2,0	96,6
70-80	1,3	97,9
80-120	0,7	98,6
120-130	0,7	99,3
130-141	0,7	100,0

essentiellement aux sources de terrains bien définis, comme par exemple le calcaire nummulitique de Bavière, la molasse oligocène de Bavière, le Zechstein, les marnes schisteuses du Crétacé de Westphalie. Les sources d'autres terrains, au contraire, paraissent systématiquement pauvres en iode. Mais il est à remarquer que les eaux des terrains granitiques (analyses in *le Portugal hydrologique et climatologique* (1930-1936) (1) ont du moins au Portugal, proportionnellement au chlore, autant d'iode que les eaux des terrains sédimentaires.

Les eaux des gisements de pétrole renferment des teneurs très variables en iode. Certaines en sont complètement dépourvues, tandis que quelques-unes, rares il est vrai, peuvent avoir plus de 100 mg/kg d'iode. Les teneurs les plus élevées paraissent être celles du Beloeuwel dans le district de Surabaya à Java avec 141 mg/kg (*Iodine facts* n° 246 (1946) (2) et celle d'un forage dans les argiles salifères de Borislav, en Pologne, avec 198 mg/kg (235,6 mg/l) (KATZ K., 1928).

Une statistique portant sur 151 eaux renfermant de l'iode me donne les fréquences suivantes de la teneur en iode (tableau 2). Près de 90 % des eaux ont des teneurs qui ne dépassent pas 46 mg ; et 50,4 % ont moins de 10 mg.

La teneur moyenne en iode varie avec les champs pétrolifères, et dans un même champ pétrolifère avec l'assise géologique, comme le montrent les tableaux généraux, p. 548, ainsi que le tableau 3.

TABLEAU 3.

Teneur en iode d'eaux de gisements de pétrole (en mg/kg).

	NOMBRE D'EAUX	VALEURS EXTRÊMES	VALEURS MOYENNES
Anticlinal de Polasna-Krasnokamsk :			
Permien (1)	6	tr-11	4
Carbonifère (2)	6	9-21	16
Roumanie (3) :			
Burdigalien-Helvétien	5	24,3-53,1	40,3
Méotien	5	1,5-5,7	3
Dacien	6	0,8-7,6	3
Pologne, Borislav (4) :			
Couches pétrolifères	12	1,43-27,9	18
Argiles salifères de Polanica	1	198	198

(1) KUTZNETOV (1943).

(2) KUTZNETOV et NOVIKOV (1943).

(3) PETRESCU (1929) et PETRESCU (1937).

(4) KATZ K. (1928).

(1) *Loc. cit.*

(2) Iodine Educational Bureau (1946), *Iodine facts*, n° 36, 218, 306, 311, 312, 314, Londres.

Comme pour les autres eaux souterraines, la teneur en iode des eaux de gisements de pétrole est, au moins en partie, fonction de la teneur en chlore. En effet, sur un graphique de la teneur en iode en fonction de la teneur en chlore, le champ des points est aussi limité par des droites de même valeur I/Cl , pratiquement entre les droites $I/Cl = 20 \cdot 10^{-3}$ et $I/Cl = 0,05 \cdot 10^{-3}$. Autrement dit, d'une manière générale, les eaux sont d'autant plus riches en iode qu'elles le sont en chlore. De plus, il y apparaît clairement que la concentration de l'eau en chlore n'a aucune influence sur le rapport I/Cl .

Mais, pour une même valeur de chlore, la teneur en iode peut varier dans la proportion de 1 à 400, variation propre aux conditions géochimiques, la nature du terrain par exemple, autres que la concentration.

Cependant il y a des valeurs de I/Cl , plus fréquentes que d'autres. En effet, une statistique portant sur 120 échantillons d'eau renfermant de l'iode, donne les fréquences suivantes: (voir tableau 4.)

Plus de la moitié des eaux, 55,0 %, ont un rapport I/Cl compris entre $0,05 \cdot 10^{-3}$ et $1,0 \cdot 10^{-3}$ et 36,2 % un rapport entre $1,5 \cdot 10^{-3}$ et $10 \cdot 10^{-3}$, soit 91,2 avec I/Cl allant de $0,05 \cdot 10^{-3}$ à $10 \cdot 10^{-3}$.

Il est certain que, dans les eaux de gisements de pétrole, le rapport I/Cl traduit plus fidèlement que les valeurs absolues de la concentration en iode, les caractéristiques et différences des

TABLEAU 4.
Eaux de gisements de pétrole.
Fréquences de I/Cl .

I/Cl en 10^{-3}	FRÉQUENCES	FRÉQUENCES CUMULÉES
0,02-0,05	1,7	1,7
0,05-0,1	11,7	13,4
0,1-0,5	30,8	44,2
0,5-1,0	12,5	56,7
1,0-1,5	8,3	65,0
1,5-2,0	4,2	69,2
2,0-2,5	2,5	71,7
2,5-3	2,5	74,2
3-4	9,2	83,4
4-5	5,0	88,4
5-10	5,0	93,4
10-20	4,2	97,6
20-30	2,5	100,1

TABLEAU 5.

Valeurs de I/Cl d'eaux de gisements de pétrole.

	NOMBRE D'EAUX	VALEURS EXTRÊMES EN 10^{-3}	VALEURS MOYENNES EN 10^{-3}
Anticlinal de Polasna-Krasnokamsk :			
Permien ⁽¹⁾	6	0 -0,16	0,08
Carbonifère ⁽²⁾	6	0,11-0,37	0,28
Roumanie ⁽³⁾ :			
Burdigalien-Helvétien	5	0,98-1,62	1,33
Méotien	5	0,03-1,62	0,21
Dacien	6	0,02-0,65	0,24
Pologne, Boryslaw ⁽⁴⁾ :			
Couches pétrolifères	12	0,04-0,15	0,11
Argiles salifères	1	1,43	1,43

(1) KUTZNETOV (1943).

(2) KUTZNETOV et NOVIKOV (1943).

(3) PETRESCU (1929) et PETRESCU (1937).

(4) KATZ (1928).

teneurs en iode des divers gisements, et aussi des différentes couches pétrolifères d'un même gisement.

Le rapport I/Cl varie d'un gisement à un autre, et dans un même gisement d'une assise géologique à une autre, comme on peut le voir sur le tableau 5.

Mais ces valeurs I/Cl varient certainement moins que les teneurs absolues en iode. Et, de plus, des valeurs moyennes à peu près identiques de I/Cl (Dacien de Roumanie, $0,24 \cdot 10^{-3}$, Carbonifère de Polasna-Krasnokamsk, $0,28 \cdot 10^{-3}$) peuvent correspondre à des teneurs en iode complètement différentes (Dacien de Roumanie 3, Carbonifère de Polasna-Krasnokamsk 16). L'eau de ce dernier est plus riche en iode parce que plus concentrée en chlore.

Nous avons vu que les eaux de gisements de pétrole peuvent renfermer de fortes concentrations en iode. Mais cette richesse en iode n'est pas l'apanage des eaux de gisements de pétrole, contrairement à ce que l'on pense ordinairement. En effet, les eaux minérales présentent parfois des teneurs aussi élevées. Il suffit de se reporter aux tableaux de la p. 550.

D'ailleurs dans une même région, les eaux des couches pétrolifères peuvent avoir autant d'iodé que les eaux des couches non pétrolifères. C'est ce qui a lieu par exemple pour le Carbonifère de l'anticlinal de Polasna-Krasnokamsk (analyses de KUZNETOV et NOVIKOV (1943)).

	I mg/kg		I/Cl en 10^{-3}	
	VALEURS EXTRÊMES	VALEURS MOYENNES	VALEURS EXTRÊMES	VALEURS MOYENNES
Couches pétrolifères.....	9-21	16	0,11-0,37	0,28
Couches non pétrolifères.....	9-17	12,1	0,14-0,24	0,19

Les hautes teneurs d'iodé sont, comme pour les autres eaux, accompagnées de hautes valeurs de Cl. Elles ne traduisent, somme toute, qu'une forte concentration des eaux. Et, en contre-partie, de nombreuses eaux de gisements de pétrole ne renferment pas d'iodé. De ce fait, nous ne pouvons considérer l'iodé comme un indice caractéristique des eaux de gisements (SCHOELLER, 1947).

Quant au rapport I/Cl, il a dans les eaux de gisements des valeurs semblables à celles des eaux ordinaires et des eaux minérales. Des rapports élevés, de l'ordre de $1 \cdot 10^{-3}$ à $30 \cdot 10^{-3}$, sont communs aux eaux de gisements et aux eaux minérales. Les valeurs les plus fréquentes, de $0,05 \cdot 10^{-3}$ à $1 \cdot 10^{-3}$, le sont aussi dans les eaux des roches sédimentaires. Des eaux de gisements, comme celles du Dacien et du Méotien de Roumanie, celles de Boryslaw, celles du Permien de l'anticlinal de Polasna-Krasnokamsk, etc., ont des rapports I/Cl pas plus grands que ceux des eaux du granite.

Nous remarquerons en outre que les fréquences des rapports I/Cl des eaux de gisements de pétrole ne diffèrent que fort peu des mêmes fréquences des eaux ordinaires, surtout si dans les eaux ordinaires nous ne portons sur notre statistique que les valeurs supérieures à $0,02 \cdot 10^{-3}$ (143 eaux), comme nous l'avons fait pour les eaux de gisements de pétrole, ce qui est indispensable pour une comparaison correcte. L'écart entre les deux courbes de fréquences est faible. Et comme la statistique ne porte que sur un trop petit nombre d'échantillons, il n'est pas possible de dire si cet écart est vraiment significatif. En tous les cas, il est clair que nous ne pouvons aussi admettre le rapport I/Cl comme **indice caractéristique** des eaux de gisements de pétrole (SCHOELLER, 1947).

Dans les roches sédimentaires, les plus hautes valeurs de I/Cl, c'est-à-dire supérieures à $1 \cdot 10^{-3}$, ne se trouvent que dans les eaux de certaines formations. Et nous avons vu qu'il en était de même pour les couches pétrolifères. Il peut paraître vraisemblable que si l'on faisait une statistique complète de toutes les eaux, c'est-à-dire une statistique comprenant également les eaux dépourvues

d'iode, on trouverait une plus grande fréquence d'iode dans les eaux de gisements de pétrole. Autrement dit, on trouverait un plus grand nombre d'assises à eaux iodées. Mais cette statistique est encore à faire. Dans ce cas, les hautes teneurs en iode, c'est-à-dire les hautes valeurs de I/Cl, pourraient être considérées, non comme un indice caractéristique, mais seulement comme un **indice favorable**.

On admet qu'un certain nombre d'eaux de gisements sont, du moins en partie, des eaux connées. L'eau de mer a une teneur de 0,011 à 0,07 mg/kg d'iode, et par conséquent un rapport I/Cl de 0,002. 10^{-3} à $0,006 \cdot 10^{-3}$. Or les eaux de gisements ont le plus souvent une concentration bien supérieure en iode et des rapports I/Cl beaucoup plus grands, variant souvent entre $0,05 \cdot 10^{-3}$ et $10 \cdot 10^{-3}$. On ne peut donc pas attribuer la totalité de l'iode des eaux de gisements de pétrole à l'eau de mer. Remarquons aussi que le rapport I/Cl des eaux souterraines normales est plus grand que celui de l'eau de mer.

L'iode provient donc de la dissolution de l'iode contenu dans les roches sédimentaires. Or certaines roches sédimentaires ont des teneurs relativement importantes en iode, de 0,2 à 9,2 mg d'iode par kilogramme (VON FELLEBERG, 1927). Il est à remarquer que les roches fossilifères sont les plus riches en iode ; et que certaines formations ou certaines couches ont systématiquement plus d'iode que d'autres. Ainsi la mollasse marine suisse est relativement riche en iode, et, dans cette mollasse, ce sont les couches fossilifères qui ont la plus grande teneur en iode, 1,5 à 2,3 mg/kg, 2 à 4 fois plus que les bancs dépourvus de fossiles. De même, dans le Malm de Suisse, les couches fossilifères ont de 1 à 9 mg/kg d'iode, 3 à 18 fois plus que les couches azoïques. La teneur élevée en iode des roches fossilifères doit tenir au fait que l'iode se concentre aussi bien dans les parties dures que dans les parties molles des organismes marins. Les algues renferment de 40 mg à 3,5 g d'iode par kilogramme de matière sèche, les poissons de 0,2 à 2 mg/kg de matière fraîche. La coquille de *Gryphea angulata*, celle du *Mytilus edulis*, de *Littorina littorina* ont respectivement 1,3, 1,9 et 0,75 mg d'iode par kilogramme de matière. Il est à noter qu'en ce qui concerne les coquilles vivantes, celles-ci sont d'autant plus riches en iode qu'elles proviennent d'une région moins profonde de la mer. Ainsi HEYMANN a trouvé pour la teneur en mg/kg de coquilles

4-5	à la surface	
0,4	à 3,2 m de profondeur	
0,26	à 5 m.	—
0,26	à 35 m	—

Ainsi ce sont surtout les restes organiques qui apporteraient l'iode aux roches sédimentaires.

Rappelons que ce ne sont pas les terrains salifères qui sont les plus riches en iode, parce que, lors de la cristallisation des sels, l'iode est resté dans les eaux-mères et a donc été partiellement éliminé de la sédimentation marine.

Comme certaines couches sédimentaires contiennent systématiquement plus d'iode que les autres, et en particulier les assises fossilifères, jusqu'à au moins 20 fois plus que les couches non fossilifères, on comprend alors pourquoi systématiquement les eaux de certaines assises sédimentaires en contiennent plus que les autres, et pourquoi donc aussi les eaux de certains niveaux pétrolifères ont plus d'iode que les autres. Il est à noter que les roches cristallines et cristallophylliennes ne sont pas dépourvues d'iode, 0,2 à 0,8 mg/kg de roche. A. GAUTIER (1901) a même dosé 1,5 mg d'iode dans le granite de Causerets. Dans les roches éruptives I/Cl est voisin de $1 \cdot 10^{-3}$ et dans les roches sédimentaires de $1 \cdot 10^{-3}$ à $10 \cdot 10^{-3}$. Ce sont les valeurs que l'on rencontre dans les eaux souterraines. Contrairement à ce qui se passe pour le brome, les eaux souterraines sont aussi riches en iode relativement au chlore que les roches. Il n'y a pas rétention sensible par les terrains, à l'exception de la terre végétale. Par contre, l'eau de mer est appauvrie en iode, puisque plus de 60 % des eaux souterraines ont un rapport I/Cl plus grand que celui de l'eau de mer $0,002 \cdot 10^{-3}$ à $0,006 \cdot 10^{-3}$.

Cet appauvrissement pourrait bien être dû, non seulement aux actions biologiques qui permettent précisément la concentration dans certains sédiments, mais aussi à l'exhalaison de l'iode de l'eau de mer dans l'atmosphère.

Ainsi l'iode paraît le plus souvent lié, dans les roches sédimentaires, aux matières organiques ou aux restes organiques. Mais les hydrocarbures ne sont pas les seules matières organiques. L'iode ne constitue donc pas un indice caractéristique, spécifique des pétroles, mais un indice **favorable**.

Eaux de gisements de pétrole.

	Cl	I	Br	I/Cl en 10^{-3}	Br/Cl en 10^{-3}
Appalaches ⁽¹⁾ , en mg/kg.					
Sables variés, analyse 38	196000		850		4,35
Sables variés, analyse 33	88820		190		2,14
Hundred foot sand, anal. 7	82350		220		2,64
Sables variés, analyse 14	50330		150		2,98
Kreener sand, analyse 19	38890		110		2,83
Sables variés, analyse 12	38540		160		4,15
Sables variés, analyse 34	13800		1110		80,5
Californie , en mg/kg.					
Seal Beach ⁽²⁾	16100	35		2,17	
— — —	18069	75		4,15	
— — —	12970	70		5,39	
— — —	15200	50		3,29	
Huntington Beach ⁽³⁾	17350	49	147	2,82	8,5
— — —	14370	35	99	2,43	6,9
Wastes ⁽⁵⁾	4870	0,5	0	0,10	0,0
— — —	8630	80	25	9,27	2,9
— — —	15310	39	173	2,55	11,3
— — —	13700	30	200	2,19	14,6
Midway and Sunset ⁽³⁾	20421	29		1,43	
Hongrie , en mg/kg ⁽⁴⁾ .					
Forage Hajduszoboszlo 2 à 1.443-1.453 m.	6290	4,804	21,76	0,763	3,46
Forage Hajduszoboszlo à 1.950 m.	8550	5,8	15,7	0,678	1,84
— — — à 2.000 m.	9500	4,13	5,8	0,434	1,45
Forage Karcagi à 626-628 m.	156	1,70	3,45	10,89	22,08
— — — à 1.186 m.	3008	9,42	26,7	3,06	8,87
— — — à 626-1.186 m.	682	2,3	4,9	3,37	7,8
Forage Tiszaörsi à 1.743-1.753 m.	4759,5	3,5	15,10	0,74	3,15
— — — à 1.773-1.779 m.	3758,7	3,3	14,1	0,88	3,75
Forage Tiszakurti à 2.259-2.311 m.	7487,7	2,065	22,094	0,28	2,95
Forage Mzekovesdi à 875 m.	342,6	0,05	0,00	0,15	0,00
Forage Bukkoszek 1 à 137,5 m.	5372,2	15,4	28,5	1,87	5,31
— — — 27 à 517 m.	3104,2	5,8	13,1	8,31	4,22
Pologne : Boryslaw ⁽⁶⁾ , en mg/l.					
Couches charriées de la Skiba bordière à 730 m.	93600	9,92	106,80	0,11	0,13
Argile salifère à 92 m.	164540	235,6	124,9	1,43	0,76
Couche de Polanica à 944 m.	180920	17,9	354,8	0,10	1,96

(1) MILLS et WELLS (1919) ; (2) SAWYER (1949) ; (3) ROGERS (1917) ; (4) TELEGDI ROTH (1950).

(5) PIPER A. M., GARRETT et autres (1953). Native and contaminated ground waters in the Long Beach-Santa Ana area, California. U. S. Geol. Surv., Water Supply Paper, 1136 ; (6) KATZ (1928).

	Cl	I	Br	I/Cl en 10 ⁻³	Br/Cl en 10 ⁻³
Grès pétrolifères de Boryslaw à 1.467 m	162070	23,7	156,4	0,15	0,97
Grès pétrolifères de Boryslaw à 1.369 m	169800	26,3	205,6	0,15	1,21
Grès pétrolifères de Boryslaw à 1.601 m	136130	6,4	68,5	0,04	0,50
Éocène pétrolifère à 1.463 m	181130	24,3	41,5	0,13	1,33
— — à 1.327 m	120860	16	124,9	0,13	1,03
— — à 1.443 m	128890	12,8	94,8	0,10	0,73
— — à 1.436 m	129900	11,5	84,3	0,09	0,65
Grès de Janina pétrolifère à 1.821 m	173950	18,9	523	0,11	0,30
— — à 1.513 m	181200	19,2	157,6	0,11	0,87
— — à 1.501 m	187300	27,9	222,1	0,15	1,18
Roumanie (1), en mg/kg.					
Moinesti Oligocène	78804	11,4	127,2	0,14	1,61
Stanesti	62134	12		0,19	
Govora-Helvétien	27290	44,3	22,5	1,62	0,82
Arbanasi-Méotien	94304	21,9	139,2	0,23	1,47
Baicoi Méotien	75523	17,7		0,23	
Runcu-Méotien	84715	14,6		0,17	
—	14156	1,00		0,07	
Moreni-Méotien	100311	16,7	526	0,16	5,09
Podenii Vechi-Méotien	80022	7,3	22,6	0,09	0,28
Comisani	74078	32,5	211,7	0,44	2,93
Moreni-Dacien	32960	3,00		0,09	
—	5429	51,00		9,40	
—	12484	67,2		5,38	
Roumanie (2), en mg/kg.					
Sonde n° 2, à Govara à 196 m. (Burdig.-Helvet.)	31966	46	55	1,43	1,72
à 387 m	24867	24,3	49	0,98	1,97
à 412 m	25875	33,8	51	1,31	1,97
à 460 m	40654	53,1	27,2	1,31	0,67
à 540 m	27290	44,3	22,5	1,62	0,82
Runcu-Méotien	7186	1,8		0,03	
Ochiuri-Méotien	109710	5,7		0,05	
—	27202	4,1		0,15	
Varful Draganesi-Méotien	2922	1,9		0,65	
—	8236	1,5		0,18	
Moréni-Dacien	53400	1,00		0,02	
—	51090	7,6		0,15	
—	24296	3,00		0,12	
—	8686	4,00		0,46	
—	12755	0,8		0,06	
—	2922	1,9		0,65	
Russie en mg/kg.					
Anticlinale de Polasna-Krasnokamsk :					
Permien (3)	21569	tr.	26	tr.	1,21
—	18434	3	39	0,16	2,11
—	25979	2	26	0,08	1,00
—	39525	2	28	0,05	0,71
—	59989	6	58	0,10	0,97
—	126851	11	354	0,09	2,79
Carbonifère (4)					
Top du gisement	139268	9	270	0,11	1,94

(1) PETRESCU P. (1937) ; (2) PETRESCU P. (1929) ; (3) KUTZNETOV (1943) ; (4) KUTZNETOV et NOVIKOV (1943).

	Cl	I	Br	I/Cl en 10 ⁻³	Br/Cl en 10 ⁻³
Edge water.....	138021	21	871	0,37	6,31
— —	135733	17	693	0,32	5,11
Suboil water	133922	17	614	0,28	4,57
— —	133619	17	590	0,28	4,42
— —	133573	15	515	0,24	3,86
Viséen non pétrolifère	135722	17	507	0,27	3,74
Coal bearing non pétrol	138624	13	505	0,21	3,65
— —	130134	11	499	0,18	3,84
— —	138634	11	465	0,17	3,36
— —	136570	12	459	0,19	3,36
Tournaisien non pétrol.....	136020	9	474	0,14	3,47
Java, en mg/l.					
Guntung ⁽¹⁾	11320,20	5,85		0,517	
Sud de Ngimbang ⁽¹⁾	6653,18	27,955		1,35	
Sur l'anticlinal de Putjangan ⁽¹⁾ ...	15298,50	87,95		5,75	
— de Watudakon ⁽¹⁾ ..	12150,00	48,50	554	3,56	4,56
— de Gujangan ⁽¹⁾	12355,20	44,52		3,60	
Anticlinal de Sekarkyrung ⁽¹⁾	4397,50	15,37		3,49	
— de Lidak ⁽¹⁾	10218,32	47,77		4,66	
— —	11543,63	72,49		6,49	
— —	11848,48	52,80		4,45	
Punlingun ⁽¹⁾	17476,80	61,70		3,50	
Kalanganjar ⁽¹⁾	16185,90	59,80		3,70	
Ratji Dome ⁽¹⁾	24374,00	29,28		1,20	
—	13587	17,65		1,30	
Beloeuwel, Surabaya-District ⁽²⁾	19371	141		7,27	

(1) R. V. VAN BEMMELN (1948). *Geology of Indonesia*, vol. 2, 185, La Haye ; (2) *Iodine Fact*, n° 246 (1945).

Eaux minérales.

	Cl	I	Br	I/Cl en 10 ⁻³	Br/Cl en 10 ⁻³
Salies-du-Salat (sondages, Société Usine Boussens)	190048	Tr.	281	0	1,16 ⁽¹⁾
Salies-du-Salat (sondages, Société Usine Boussens)	175380	0	75	0	0,43 ⁽¹⁾
Salies-de-Béarn, Bayat	149100		125		0,84 ⁽³⁾
Salins (Jura)	14690		20,3		1,38
Hammam Jedidi (Tunisie)	9658	10	9,4	1,03	1,06 ⁽²⁾
Djebel Oust (Tunisie)	8293		68		8,20 ⁽²⁾
Ain Arian, Hammam Lif (Tunisie) ..	7810	12	11	1,54	1,41 ⁽²⁾
Ain el Bey (Tunisie)	7152	19	14	2,65	1,96 ⁽²⁾
Salins Montiers, Grande Source	7025		1,2		0,17 ⁽⁴⁾
— — Petite Source	6947		1,2		0,17 ⁽⁴⁾
Korbous, Ain Chéfa (Tunisie)	5938		28		4,72 ⁽²⁾
Wildegger Iodwasser (Suisse)	5767	3,33		0,58	⁽⁵⁾
— —		6,31		1,09	⁽⁵⁾
Kissingen (Allemagne)	5749		7,81		1,35 ⁽⁶⁾

(1) Analyses RINCK ; (2) *Direct. gén. Trav. publ. Tunisie* (1927) ; (3) JACQUOT et WILLM (1894). *Les eaux minérales de la France*, Paris. (4) *Annales de l'Institut d'Hydrologie et de Climatologie* (1930), 7, n° 23 (Collège de France), Paris ; (5) VON FELLEBERG (1924) ; (6) *Deut. Baderb.* (1907).

	Cl	I	Br	I/Cl en 10 ⁻³	Br/Cl en 10 ⁻³
Korbous, Aïn Srira (Tunisie).....	4929	14	7,1	2,84	1,44 ⁽¹⁾
Uriage	4265		1		0,24 ⁽³⁾
Hamman et Tella Merzoug (Tunisie)..	3720	68	7,9	1,83	2,12 ⁽¹⁾
Helbrun, Oberbayern (Allemagne)..	3014	25,5	45,8	8,46	15,2 ⁽⁵⁾
Tölz, Adelheiderquelle	2860	30,1		10,83	⁽⁵⁾
—		22,5		7,86	⁽⁵⁾
Aix-la-Chapelle, Kaiserquelle	1601	0,43	2,79	0,27	1,73 ⁽⁵⁾
Marienquelle (Bavière).....	1568	16,03	12,47	10,2	7,97 ⁽⁶⁾
Korbous, Aïn el Okteur (Tunisie) ..	1230		13		10,57 ⁽¹⁾
Brides-les-Bains	1226	0,01	0,02	0,008	0,016 ⁽³⁾
Saint-Gervais.....	1055	0,6	13,2	0,57	12,51 ⁽¹⁾
Aïn el Hammam (Tunisie).....	953	3,6		3,88	⁽¹⁾
Aïn el Hamimin (Tunisie).....	859		9,6		11,17 ⁽¹⁾
Passug Ulricusquelle (Suisse).....	574	0,68		1,18	⁽⁴⁾
—		0,76		1,32	⁽⁴⁾
Allevard.....	393	tr.	0,39		0,99 ⁽⁴⁾
La Ferrière (Isère)	357	7		19,6	⁽²⁾
Vichy (Grande Grille)	348	tr.	1,6		4,62 ⁽²⁾
Allevard.....	336		0,8		2,38 ⁽³⁾
Passug, Fortunatusquelle (Suisse)..	336	1,2		3,57	⁽⁴⁾
Challes-les-Eaux	177	10,1	1,8	52	10,14 ⁽⁴⁾
Tolz, Jodtrinkquelle (Allemagne) ..	170	1,24		7,3	⁽⁴⁻⁵⁾
—		0,44		2,56	⁽⁴⁻⁵⁾
Passug Theophilquelle (Suisse)	148	17,16		0,12	⁽⁴⁾
Marlioz (Savoie).....	47,8	1,27 (?)		26,8 (?)	⁽²⁾
Rothenbrunnen (Suisse).....	7,6	0,059		7,76	⁽⁴⁾
—		0,0116		1,52	⁽⁴⁾
Coise (Savoie).....	5,02	7,00 (?)		1395 (?)	⁽²⁾
Eaux minérales du Portugal (7).					
<i>Entre Vanga et Douro.</i>					
S. Pedro do Sul, granite	27,7	0,04	0,06	0,45	2,16
Cambres, schistes, aplite.....	15,62	0,001	0,02	0,06	1,28
Vallée du Dao, granite	41,18	0,01	0,02	0,24	0,49
<i>Versant S. Serra Da Estrela.</i>					
Unbrais da Serra	29,81	0,02	0,10	0,67	3,37
Cortiço.	34,43	0,02	0,10	0,58	2,90
<i>Thermes du Zézere.</i>					
Foz da Certa, schistes micacés	8,80	0,01	0,05	1,14	5,68
Tanque, région granitique	41,9	0,01	0,08	0,24	1,91
Grichoes, granite	11,71	0,01	0,03	0,85	2,56
<i>Haut Cavaço.</i>					
Bica, granite.....	19,928	0,009	0,022	0,47	1,10
Source Forte, granite.	22,129	0,004	0,019	0,18	0,86
Source Mendès, granite.....	13,350	0,005	0,030	0,37	2,22
Gerez, granite	14,390	0,005	0,030	0,35	2,08
Aguas novas, granite.....	13,340	0,005	0,030	0,35	2,09
Gradouro, granite	4,35	0,01	0,02	2,30	4,60
<i>Bas Cavaço.</i>					
Gestal, granite	106,25	0,016	0,218	0,15	2,05

(1) Direct. gén. Trav. publ. Tunisie (1927); (2) JACQUOT et WILM (1894). Les eaux minérales de la France, Paris. (3) Annales de l'Institut d'Hydrologie et de Climatologie (1930), 7, n° 23 (Collège de France), Paris; (4) VON FELLEBERG (1924); (5) Deut. baterb. (1907); (6) CLARKE (1920); (7) Le Portugal hydr. (1930-1936).

	Cl	I	Br	I/Cl en 10^{-3}	Br/Cl en 10^{-3}
<i>Région de l'Ave.</i>					
Groupe de Medico, granite	31,24	0,02	0,10	0,64	3,20
Groupe du Rio, granite	31,95	0,02	0,10	0,63	3,13
Groupe du Monrisco, granite	27,32	0,02	0,03	0,72	1,10
Caldas da Sande, granite	129,20	0,04	0,95	0,31	7,32
<i>Estramadura littorale.</i>					
Monte Real, calcaire base jurassique.	129,40	0,62	1,30	4,8	10,05
Piedade, quater. calc. jurass.	1015,0	0,10	3,60	0,09	3,55
Fervença, Jurass. sup.	989,7	0,12	3,50	0,12	3,54
Salir do Porto	784,4	0,05	2,70	0,06	3,44
Serra do Bouro, gypse, argile	388	0,04	1,10	0,10	2,85
Cucos modernos, calcaire bitumi- neux.	1576,8	0,80	3,05	0,51	1,93
Charmxe, sables jurass.	911,5	0,40	2,20	0,44	2,41
Covente do Visitação, calc. jurass. . .	46,1	0,02	0,10	0,43	2,17
Santa Marta.	1394,9	1,43	14,12	1,02	10,12

(A suivre.)

GÉOCHIMIE DES EAUX SOUTERRAINES

APPLICATION AUX EAUX DES GISEMENTS DE PÉTROLE (*)

h. schoeller

7. L'ion sulfurique SO_4 .

L'ion SO_4 constitue l'un des éléments les plus importants à considérer dans les eaux de gisements de pétrole. Il apporte presque toujours une signification avec lui.

L'ion SO_4 provient des couches contenant du gypse et de l'anhydrite en contact, ou ayant été en contact avec les eaux de gisements. Une très faible teneur en sulfate de calcium des roches suffit à déterminer une concentration élevée en SO_4 des eaux. La dissolution est rapide. Aussi une eau stagnante ou quasi stagnante, comme celle des gisements de pétrole et ayant traversé une certaine étendue de terrain même très pauvre en CaSO_4 , est-elle capable de se charger fortement et même jusqu'à saturation en CaSO_4 .

C'est la solubilité du $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, le sulfate le moins soluble, qui commande la teneur en SO_4 des eaux. La solubilité du gypse à 20° est de 2,095 g, soit 30,81 milliéquivalents/kg solution, dans l'eau pure. Mais elle augmente avec la teneur en NaCl jusqu'à 131 g/l de NaCl (2.249 milliéquivalents). Le maximum de solubilité est alors de 7,30 g de SO_4Ca /litre (107 milliéquivalents). Au-delà, la solubilité décroît (voir p. 190 et 192, n° de mars 1955).

Mais à saturation la teneur en SO_4 est variable, car elle dépend de la teneur en Ca de l'eau, c'est-à-dire du produit $[\text{SO}_4][\text{Ca}]$. Du Ca peut être apporté à l'eau par des échanges de bases. Un tel apport est susceptible de faire baisser la teneur en SO_4 . Dans d'autres cas, au contraire, l'échange de bases remplacera du Ca par du Na. Il y aura alors possibilité d'augmentation de la teneur en SO_4 .

Rappelons qu'à l'aide de nos graphiques logarithmiques, fig. 16, il est aisé de voir si le point de saturation est atteint. Il suffit de joindre par une droite les points SO_4 et Ca de l'eau considérée. Une verticale située à mi-chemin entre Ca et SO_4 porte les points de saturation allant de 30,8 milliéquivalents pour l'eau pure, à 107 pour le maximum de solubilité dans l'eau salée (à 2.250 milliéquivalents de NaCl). Si la droite joignant SO_4 et Ca coupe la verticale au point de saturation, c'est que l'eau est saturée en SO_4Ca .

La teneur en SO_4 des eaux de gisements de pétrole est extrêmement variable, l'on peut dire, sous l'influence de deux phénomènes contraires :

1° Il y a tendance à la saturation en CaSO_4 , comme il y a tendance à la saturation en NaCl et pour les mêmes raisons. Et cette saturation est rapidement atteinte, en raison de la facilité de la dissolution du CaSO_4 , et du degré de stagnation de l'eau.

2° Les eaux sulfatées en contact avec les terrains pétrolifères peuvent subir l'influence des réducteurs de sulfates qui transforment l'ion SO_4^- en $\text{S}^{=}$.

Nous examinerons ces deux aspects.

(*) Voir nos numéros de mars, p. 181, avril, p. 212 et juin 1955, p. 507.

A. Dissolution faible.

S'il y a tendance à la saturation en CaSO_4 , cette saturation n'existe pas toujours. Beaucoup d'eaux de gisements de pétrole sont relativement peu chargées en SO_4 , comme beaucoup n'ont qu'une faible concentration en NaCl . C'est ce qui a lieu en particulier dans les gisements des Montagnes Rocheuses, des Gulf Coastal Plains et de bien d'autres. La raison peut en être une libre circulation d'eau météorique.

B. Tendance à la saturation.

Mais la tendance à la saturation est extrêmement fréquente (fig. 16 et 33). On l'observe dans les eaux de la zone de charriage et dans les eaux des schistes à ménilite de Boryslaw (cf. analyses *in* Karol KATZ, 1928), dans les eaux du Carbonifère et du Permien de l'anticlinal de Polasna-Krasnokamsk en Russie (KUTZNETOV et NOVIKOFF, 1943 et KUTZNETOV, 1943), dans les eaux de Pechelbronn (SCHNAEBELÉ, 1948), du Permian Basin, du Reagan County dans le West Texas (WALTER R. BERGER et RALPH H. FASH, 1934), de l'Oklahoma (L. C. CASE, 1934), de l'Illinois (MEENTS, BELL, REES, TILBURY, 1952), de l'Iran, etc.

Le voisinage du point de saturation a d'ailleurs été expérimentalement constaté par KUTZNETOV et NOVIKOFF et par NOVIKOFF pour les eaux du Carbonifère et celles du Permien de l'anticlinal de Polasna-Krasnokamsk.

Dans les eaux saturées ou presque saturées, la teneur en SO_4 est plus souvent inférieure au nombre de milliéquivalents du point de saturation. Et souvent même il peut être très bas. Cela provient de la grande quantité de Ca des eaux, qui a surtout son origine dans un échange de bases (une faible part seulement provient de dissolution de calcaire). On a alors $\text{Ca} > \text{SO}_4$, avec $[\text{SO}_4] [\text{Ca}] = S$. Ce phénomène est tout à fait remarquable et se voit dans les eaux précitées de Boryslaw, du Carbonifère de l'anticlinal de Polasna-Krasnokamsk, de Pechelbronn, etc.

L'apport de Ca par échange de bases dans une eau déjà saturée en CaSO_4 doit nécessairement provoquer une précipitation de CaSO_4 dans les couches, diminuant ainsi la teneur en SO_4 de l'eau et augmentant celle du Ca.

Lorsque l'échange de bases est inexistant ou très faible, ou bien lorsqu'il enlève des ions Ca de l'eau contre des ions Na ou Mg, la teneur en milliéquivalents de SO_4 peut être voisine ou même supérieure à celle du point de saturation, d'où la possibilité d'avoir $\text{Ca} < \text{SO}_4$.

Théoriquement un échange de bases négatif, en provoquant une diminution du Ca de l'eau, pourrait permettre de nouvelles dissolutions de SO_4 et amener par conséquent SO_4 au-dessus du point S_0 . Mais comme ces nouvelles dissolutions se feraient surtout à partir du CaSO_4 , il y a donc peu de chances pour que SO_4 soit plus élevé que S_0 sauf si le SO_4 peut provenir de la dissolution de MgSO_4 par exemple ou d'un autre sulfate. Et c'est effectivement ce que l'on constate, SO_4 ne dépasse guère 140 milliéquivalents, S maximum étant de 107 milliéquivalents.

On remarquera enfin que fréquemment les eaux riches en SO_4 ont un rapport Mg/Ca élevé. Cela doit provenir de ce que l'eau saturée en SO_4Ca peut encore dissoudre du MgSO_4 plus soluble, ou d'autres sels de Mg.

La tendance à la saturation ne supprime pas la réduction des sulfates. Ainsi les eaux du Carbonifère et du Permien de l'anticlinal de Polasna-Krasnokamsk sont très riches en H_2S , tellement riches qu'il est difficile d'échapper à la conclusion de la présence d'une réduction des sulfates. C'est simplement la question d'un dynamisme des phénomènes, de la vitesse relative de la mise en solution du CaSO_4 d'une part et de la réduction des sulfates d'autre part. Dans le cas des eaux de Polasna-Krasnokamsk, la vitesse de dissolution surpasse la vitesse de réduction. C'est là un phénomène tout à fait remarquable.

C. Tendance à la réduction.

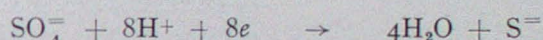
Lorsqu'au contraire la vitesse des phénomènes de réduction est plus grande que la vitesse de dissolution, la réduction devient très sensible et provoque une diminution très nette du SO_4 qui peut même disparaître. La faible teneur en SO_4 et son absence ont été d'ailleurs constatées depuis longtemps dans les eaux de gisements de pétrole et regardées précisément comme une des caractéristiques de celles-ci.

La diminution ou l'absence de SO_4 s'observe dans un grand nombre de gisements de pétrole, en Californie, dans les Appalaches, les Montagnes Rocheuses, en Oklahoma, en Roumanie, en Hongrie, en Russie, au Caucase par exemple.

Ceci nous amène à étudier ici la réduction des sulfates.

8. La réduction de SO_4^- — Présence de S^- , S_2O_3^- , SO_3^- .

La réduction des sulfates des eaux de gisements de pétrole amène donc une diminution considérable ou même une disparition de l'ion SO_4^- et son remplacement par des ions S^- , S_2O_3^- et SO_3^- . Comme nous l'avons vu, le donateur d'hydrogène est l'hydrocarbure :



Mais ceci ne donne que le sens des phénomènes, une image très incomplète des diverses réactions qui ont lieu. Notamment il y a vraisemblablement aussi production de CO_2 . Et l'oxygène ainsi incorporé pourrait difficilement avoir d'autre source que l'ion SO_4^- . Il doit aussi se produire au cours de la réduction des sulfates toute une série de réactions chimiques qui auront leur répercussion sur la composition chimique de l'eau.

Ainsi dans beaucoup d'eaux de gisements, SO_4^- n'est plus qu'en très faible quantité ou même ne subsiste plus. Il est remplacé par H_2S , S^- , S_2O_3^- et SO_3^- .

A. H_2S .

H_2S peut exister en grande abondance, grâce à sa solubilité de plusieurs grammes par litre (cf. tableau de solubilité, p. 183, n° de mars 1955). Mais si l'on a détecté l' H_2S dans la presque majorité des eaux de gisements, on n'en a malheureusement procédé qu'à des dosages en nombre relativement restreint. Dans l'anticlinal de Polasna-Krasnokamsk (KUTZNETOV et NOVIKOFF, 1943), les eaux du Carbonifère en contiennent jusqu'à 450 mg/l, les eaux du Permien (KUTZNETOV, 1943) jusqu'à 410 mg/l. Les eaux de gisements du Tseltat au Maroc en ont jusqu'à 270 mg/l ; les eaux des gisements du Permien du West Texas jusqu'à 1.020 (BERGER W. R. et FASH, 1934). GINTER (1934) signale même une eau du Permien de Crane County (Texas) qui, à 3.000 pieds de profondeur, contenait 2.400 mg/kg d' H_2S . Le gaz de ce puits avait 12 % en volume d' H_2S . ROGERS (1917) mentionne les plus grandes teneurs des gisements de Californie dans les eaux du côté est du champ pétrolifère de Coalinga field, où elles ne dépassent pas 350 mg/l.

B. S^- , S_2O_3^- , SO_3^- .

Le dosage de ces ions est rare ou du moins leur publication est pour ainsi dire absente. Je citerai simplement l'analyse de l'eau de la sonde Lacq 32, à 793, 50-710 m de profondeur.

Examinons maintenant les autres conséquences de la réduction des sulfates, sur la composition chimique des eaux.

C. Action sur HCO_3^- , $\text{CO}_3^{=}$, CO_2 .

ROGERS (1917) avait déjà remarqué en Californie que la réduction des sulfates était accompagnée d'une augmentation de la teneur en gaz carbonique dans les gisements de pétrole et de la teneur en CO_3 combiné des eaux. Plus tard, LINDROP (LINDROP et NIKOLAEFF, 1929) a observé à Grozny les variations de la teneur en SO_4 et en CO_3 en fonction de la réduction dans un même

Fe	tr mg/l	H_2S	408 mg/l
Ca	326,2	pH	8,0-8,50
Mg	83,9		
K	136,5		
Na	1971,0		
Al^{++}	tr		
Cl	2513,0		
Br	existe		
I	tr		
SO_4	1141,0		
NO_2			
NO_3			
CO_3H	379,5		
CO_3	24,9		
S=	28,8		
$\text{SO}_3^{=}$	4,9		
S_2O_3	80,8		
SiO_2	22,5		

puits : des eaux sulfatées doivent pénétrer dans le gisement. Un pompage prolongé donnait une forte proportion de SO_4 . Après un arrêt de quelques mois du pompage, on constatait que la teneur en SO_4 diminuait, tandis que celle du CO_3 augmentait. Mais la somme $\nu\text{SO}_4 + \nu\text{CO}_3$ restait constante. Lorsque l'on recommençait le pompage, la haute teneur en SO_4 reprenait ; et ainsi de suite plusieurs fois.

Dans le tableau suivant, j'ai donné quelques exemples d'eaux provenant d'un même gisement, et ayant subi, à des degrés divers, une réduction de sulfates. Comme dans un même gisement les eaux n'ont pas toutes la même concentration, je les ai ramenées à une même moyenne de νCl dans un deuxième tableau. Évidemment l'on ne peut pas dire que l'eau à réduction de sulfate

provient de celle du même gisement, qui n'a pas ou n'a que peu subi de réduction. Mais cela permettra tout de même de saisir le sens des phénomènes.

Partout, il y a augmentation sensible de CO_3 lorsque SO_4 diminue et il arrive que cette augmentation soit plus grande que la diminution de SO_4 , $\nu\text{SO}_4 + \nu\text{CO}_3$ croissant dans ce cas. Dans d'autres cas, c'est l'inverse.

On pourrait mieux saisir le phénomène en suivant l'évolution de l'oxygène. L'oxygène pris au $\text{SO}_4^{=}$ est fourni au nouvel HCO_3^- . La somme $[\text{O}] = 2\nu\text{SO}_4 + 3\nu\text{CO}_3$ de l'oxygène de $\text{SO}_4^{=}$ et de HCO_3^- devrait nous renseigner à ce sujet. En réalité, il faudrait y ajouter l'oxygène du gaz carbonique libre dissous dans l'eau, ce CO_2 libre s'accroissant lorsque $kr = \sqrt[3]{[\text{Ca}][\text{HCO}_3]^2}$ augmente. Mais dans bien des cas la valeur k varie peu. Normalement on devrait avoir une légère diminution de $[\text{O}]$, puisque l' $[\text{O}]$ du SO_4 doit passer sous forme de CO_2 libre. Or il arrive qu'au contraire on constate une augmentation de $[\text{O}]$.

Mais les phénomènes sont beaucoup plus complexes. Nous ne faisons qu'indiquer une des nombreuses voies à suivre dans les recherches.

A remarquer que dans l'eau d'imbibition de la boue bleue de MURRAY et IRVINE, on retrouve cette augmentation d'O. Il y a là un problème à résoudre, mais qui ne peut se faire que par expérimentation en laboratoire. On ne peut voir en effet ici que deux explications, soit que l'O vienne de l'eau, soit que de l'O vienne du CO_3 des calcaires attaqués par la production bactérienne de CO_2 . La première hypothèse paraît a priori peu vraisemblable. Mais la seconde se heurte également à une difficulté. C'est que les eaux subissant une réduction de sulfates, voient leur teneur en Ca diminuer.

D. Diminution de Ca.

La réduction des sulfates semble bien souvent provoquer une baisse de la teneur en calcium des eaux, par précipitation de carbonate de calcium. Des cristaux de calcite de néoformation sont très

fréquents dans les couches de pétrole et de bitume et en particulier à leur contact. KUTZNETOV (1943) rapporte aussi à la réduction des sulfates la formation de calcite fibreuse dans les fissures des dolomies du Kungurian dans l'anticlinal de Polasna-Krasnokamsk. De plus, la plupart des analyses d'eau ayant subi une réduction de sulfates, montrent une baisse considérable de la teneur en Ca, comme on peut le voir sur les analyses précédentes. Cette baisse se voit encore notamment dans l'eau d'imbibition des boues bleues.

L'interprétation du phénomène de précipitation du Ca est mal aisée. Les équations d'équilibre du CaCO_3 montrent que la précipitation peut avoir lieu :

1° par une baisse de la tension du CO_2 libre,

2° par une augmentation du pH de l'eau,

3° par une augmentation de la teneur en ions $\text{CO}_3^{=}$ ou HCO_3^- de l'eau, le CO_2 libre restant le même.

Or, précisément, nous avons vu que le HCO_3^- des eaux ayant subi une réduction de sulfates, a tendance à augmenter.

Pour valider la précipitation du CaCO_3 , il faudrait alors admettre que cette augmentation de HCO_3^- se fasse sans accroissement sensible de tension de CO_2 . Or cela est bien possible car on peut observer dans la plupart des cas une constance relative de $kr = \sqrt[3]{[\text{HCO}_3^-]^2[\text{Ca}]}$ qui est fonction de la tension de CO_2 .

E. Variation du rapport $r\text{Mg}/r\text{Ca}$.

Puisque la réduction des sulfates peut amener une précipitation de CaCO_3 , le rapport $r\text{Mg}/r\text{Ca}$ doit simultanément croître. Mais cela peut être masqué par les échanges de bases qui se font inégalement avec le Mg et le Ca. Les modifications ne seraient donc bien nettes que dans le cas de constance d'indice d'échange. Effectivement on constate alors toujours une augmentation du rapport $r\text{Mg}/r\text{Ca}$. Dans le cas de l'eau du Bassin permien du West Texas, les indices d'échange sont sensiblement les mêmes et $r\text{Mg}/r\text{Ca}$ augmente considérablement, fig. 16. Dans l'exemple de Boryslaw, l'augmentation du rapport est telle que la réduction seule sans échange ne saurait l'expliquer, d'autant plus que kr y est plus élevé.

F. Relation entre la réduction des sulfates et les échanges de bases.

On peut se demander s'il n'y a pas une relation entre les échanges de bases et la réduction des sulfates, c'est-à-dire si la réduction des sulfates n'est pas favorisée par un échange de bases positif (à $r\text{Cl} > r\text{Na}$) ou bien un échange de bases négatif (à $r\text{Cl} < r\text{Na}$). L'examen des nombreux graphiques des eaux de gisements de toutes les parties du monde montre que la réduction des sulfates n'a pas de préférence. Elle se fait tout aussi bien dans des eaux à échange de bases positif, que dans des eaux à échange de bases négatif. Les eaux à échange de bases négatif n'empêchent pas la réduction des sulfates et ne semblent pas l'arrêter, contrairement à ce qui est dit.

Cependant on observe souvent que l'échange de bases est d'autant plus négatif que la réduction des sulfates est plus complète. Pour le moment, on ne saisit pas quelle relation directe pourrait se faire entre ces deux phénomènes. Peut-être n'y a-t-il qu'une cause indirecte : une réduction complète demande un long contact avec les pétroles et les terrains. Mais ce long contact avec les terrains produit lui aussi un échange de bases, d'autant plus important qu'il est long.

G. Relation avec la structure géologique, la présence de pétrole.

On a encore peu d'observations sur les relations existant entre la structure géologique, les gisements de pétrole et la réduction des sulfates.

En Californie, dans la vallée de San Joaquin, ROGERS (1917) a montré que les eaux de surface et les eaux souterraines normales d'origine météorique, en dehors des champs pétrolifères, sont riches en sulfate, tandis que dans les champs pétrolifères la teneur en sulfate des eaux décroît en profondeur et qu'elle est pratiquement nulle dans les eaux des gisements. Les sulfures et l'hydrogène sulfuré apparaissent près du niveau où les sulfates commencent à décroître et ils existent dans de nombreuses eaux situées au-dessus des couches pétrolifères. La quantité de sulfures dans les eaux profondes est sensiblement directement proportionnelle à la quantité de sulfate des eaux situées juste au-dessus.

Dans l'anticlinal de Polasna-Krasnokamsk aussi, l'hydrogène sulfuré n'a pas une répartition quelconque (KUTZNETOV et NOVIKOFF, 1943). La concentration d' H_2S particulièrement élevée dans les couches du top est encore importante dans les couches « suboil », tandis qu'elle est extrêmement faible dans les « edge waters ».

H. Relation avec la circulation de l'eau.

Dans certains gisements, on constate l'absence quasi totale des sulfates et parfois même l'absence complète d' H_2S .

Cela suppose que la réduction des sulfates s'est faite anciennement ; qu'elle s'est faite complètement et qu'elle est maintenant arrêtée. Cela nécessite par conséquent l'existence d'un gisement dans lequel eau et pétrole se trouvent en un système hydrodynamiquement clos, dans lequel il n'y a aucun mouvement des fluides.

En d'autres cas d'absence de SO_4 , H_2S est présent. On pourrait admettre que cet H_2S provienne d'une ancienne réduction de sulfate, qu'il s'est conservé dans le gisement comme se sont conservés les autres gaz. Mais on peut également penser à une réduction des sulfates en cours, avec, par conséquent, nécessairement une introduction d'eau étrangère dans l'eau de gisement, introduction relativement faible, telle que le phénomène de réduction puisse se produire d'une manière complète ou quasi complète. Ce serait en particulier le cas des eaux de gisements de Roumanie et de Californie.

Mais dans d'autres cas, comme par exemple, dans l'Ouest du Texas (remarque de WINN, in SMITH, 1931), dans l'anticlinal de Polasna-Krasnokamsk (KUTZNETOV et NOVIKOFF, 1943, KUTZNETOV, 1943), des eaux saturées en $CaSO_4$ contiennent de grandes quantités d' H_2S . On ne peut alors échapper à l'hypothèse d'une réduction des sulfates, phénomène actuel s'exerçant sur des eaux étrangères au gisement et y pénétrant. La dissolution des sulfates y est plus rapide que la réduction.

L'actualité de la réduction des sulfates, la pénétration d'eaux sulfatées dans les gisements, l'inégalité de marche des phénomènes de réduction et de la dissolution des sulfates se retrouvent dans d'autres gisements, même dans ceux où il n'y a pas saturation en SO_4 , comme à Lacq dans le bassin d'Aquitaine où les eaux très riches en H_2S ont encore une teneur élevée en SO_4 .

I. Réduction actuelle. Réduction ancienne.

On arrive ainsi à la notion de l'âge de la réduction.

Il y a eu des réductions anciennes. Mais il y a également des réductions actuelles. Dans certains cas (là où il y a saturation de SO_4 et présence d' H_2S), il y a nécessité, pour expliquer la réduction, de faire intervenir une circulation d'eau, par conséquent une pénétration d'eaux étrangères dans les gisements. Un tel mouvement n'est hydrodynamiquement compatible qu'avec un mouvement des eaux d'infiltration, mouvement qui très vraisemblablement a d'ailleurs permis la pénétration des bactéries jusqu'au pétrole.

Eaux de gisements de pétrole avec réduction de sulfate

		$r\text{Ca}$	$r\text{Mg}$	$r\text{Na}$	$r\text{Cl}$	$r\text{SO}_4$	$r\text{CO}_3$	[O]	kr	$r\text{SO}_4 + r\text{CO}_3$	$\frac{r\text{SO}_4}{\text{SO}_4 + \text{Cl}}$	$r\text{Mg}/\text{Ca}$	$\frac{r\text{Cl} - \text{Na}}{\text{Cl}}$	$\frac{r\text{Cl} - \text{Na}}{r\text{SO}_4 + \text{CO}_3}$
Montana	4	7,15	5,50	57,48	33,21	13,74	20,82	90	14,6	34,56	0,292	0,77	— 0,73	— 0,70
Madison oil (1)	2	3,00	11,08	63,52	41,41	4,02	31,48	111	14,4	35,50	0,088	3,70	— 0,53	— 0,62
	1	0,60	4,58	56,52	26,65	1,10	34,28	105	8,9	35,38	0,040	7,63	— 1,14	— 0,79
	3	1,40	2,33	57,18	16,50	0,52	46,89	142	14,5	47,41	0,031	1,66	— 2,47	— 0,86
California	74	15,15	9,33	34,96	11,38	45,43	2,53	98	9,9	47,96	0,799	0,61	— 2,07	— 0,49
Coalinga field (2)	75	9,65	10,08	40,57	17,07	34,85	9,40	98	9,5	44,25	0,671	1,04	— 1,38	— 0,53
	76	1,35	3,33	31,17	9,35	3,54	22,85	76	8,8	26,41	0,274	2,47	— 2,32	— 0,82
	77	3,75	3,67	124,87	83,41	0,48	47,83	144	20,5	48,31	0,006	0,98	— 0,50	— 0,86
West Texas,	55	28,48	17,47	135,58	123,94	43,72	14,32	130	17,9	58,04	0,261	0,61	— 0,09	— 0,20
Permian basin (3)	58	2,49	25,47	124,67	115,49	7,72	21,30	79	10,4	28,92	0,063	10,22	— 0,08	— 0,32
Gulf Coastal	1	46,00	19,83	551,45	608,45	4,39	7,57	31	13,8	11,96	0,007	0,43	+ 0,09	
plain (4)	2	12,35	7,42	354,91	362,64	0,12	8,84	27	9,9	8,96	0,0003	0,60	+ 0,02	
	2	15,55	95,33	2227,82	2634,95	1,75	1,15	7	7,2	2,90	0,0007	0,30	+ 0,15	
Boryslaw, (5)	3	57,50	202,58	3182,17	4231,20	0,702	1,25	5	10,3	1,95	0,0002	0,24	+ 0,25	
zone de charriage	1	55,40	82,42	874,78	998,88	0,069	15,78	47	24,0	15,95	0,00007	1,49	+ 0,12	
	83	0,90	0,35	0,96	0,26	0,14	1,16	4,4	1,07	1,60	0,629	0,39	— 2,69	— 0,44
Californie	84	0,65	0,10	2,21	0,99	0,25	1,73	5,7	1,25	1,98	0,201	0,15	— 2,24	— 1,12
Kern River field (2)	85	1,00	0,72	12,87	1,63	0,16	12,80	38,7	5,5	12,96	0,089	0,72	— 0,88	— 0,87
	86	0,50	0,10	67,39	39,94	0,00	28,00	74,0	7,3	28,00	0,000	0,20	— 0,69	— 0,98

(1) COFFIN R. C. et DE FORD R. K. (1934), p. 940 ; (2) ROGERS (1917) ; (3) BERGER W. R. et FASH R. H. (1934) ; (4) MINOR H. E. (1934), p. 901 ; (5) KATZ K. (1928) N° 83 = eau de rivière.

Mêmes eaux, mais avec Cl ramené à une valeur commune.

		rCl	rSO ₄	rCO ₃	rSO ₄ + rCO ₃	[O]	rCa
Montana	4	29,44	12,16	20,82	32,98	87	6,35
Madison oil (1)	2	29,44	2,86	31,48	34,34	109	2,13
	1	29,44	1,22	34,28	35,50	105	0,62
	3	29,44	0,93	46,89	47,82	143	2,53
California	74	12,60	50,80	2,53	53,33	109	16,8
Coalinga field (2)	75	12,60	24,25	9,40	33,65	77	7,11
	76	12,60	4,77	22,87	27,64	78	1,82
	77	12,60	0,07	47,83	47,90	144	0,72
West Texas, Permian basin (3)	55	119,71	42,23	14,32	50,23	125	27,5
	58	119,71	8,00	21,20	29,20	80	2,58
Gulf Coastal plain (4)	1	485,54	5,00	7,57	12,57	33	36,7
	2	485,54	0,16	8,84	10,00	27	16,6
Boryslaw (5), zone de charriage	2	2621,68	1,75	1,15	2,90	7	373
	3	2621,68	0,43	1,25	1,68	4	413
	1	2621,68	0,18	15,78	15,96	48	146

(1) COFFIN R. C. et DE FORD R. K. (1934), p. 940; (2) ROGERS (1917); (3) BERGER W. R. et FASH R. H. (1934); (4) MINOR H. E. (1934), p. 901; (5) KATZ K. (1928); N° 83 = eau de rivière.

9. Les ions nitrique et nitreux, NO₃ et NO₂.

Les ions nitrique et nitreux, NO₃ et NO₂ des eaux de gisements de pétrole n'ont fait l'objet que de très peu de dosages, sauf dans l'Illinois.

Les quelques mesures exécutées en dehors de l'Illinois ne donnent que des teneurs de quelques milligrammes, rarement de dizaines de milligrammes.

Ainsi l'on a pour NO₃, en mg/kg :

	NOMBRE (1)	NOMBRE (2)	EXTRÊMES	MOYENNE
Aquitaine.....	17	12	tr-22	2,2 (6)
Pechelbronn.....	2	2	tr	tr
Californie (3).....	22	19	0-45	2,2 (6)
Illinois (4).....	444	416	0-177	13,1 (6) (12,1) (5)

(1) Nombre total d'eaux; (2) Nombre d'eaux sans NO₃ ou seulement avec traces.

(3) ROGERS (1917) et PIPER et GARRET (1953). (4) MEENTS, BELL, REES, TILBURY (1952).

(5) Moyenne de NO₃ du nombre (1) d'eaux. (6) Moyenne de NO₃ du nombre (2) d'eaux.

Et l'on a pour NO₂ :

	NOMBRE (1)	NOMBRE (2)	EXTRÊMES	MOYENNE
Aquitaine.....	10	9	0-0,25	0,025
Pechelbronn.....	2	2	0	0
Hongrie (3).....	1	1	0	0

(1) Nombre total d'eaux; (2) Nombre d'eaux sans NO₂ ou seulement avec traces.

(3) TELEGDI ROTH (1950).

La teneur en nitrate des eaux d'Aquitaine, de Pechelbronn, de Californie est inférieure à celle des eaux souterraines normales qui ont toujours quelques milligrammes ou quelques dizaines de milligrammes de NO_3 . La moyenne en NO_3 des eaux souterraines est de 8 mg (en France pour 280 analyses d'eaux).

Mais dans l'Illinois, les eaux de gisements en renferment plus et semblent même en avoir quelque peu plus que les eaux souterraines normales, 13 mg en moyenne pour 416 analyses. Cependant si l'on examine la fréquence des teneurs, on voit que la médiane des fréquences ne correspond qu'à 8,2 mg, le 1^{er} quartile à 4,1 mg, et le 2^e quartile à 12,1 mg, pour les 444 analyses.

En somme la teneur en NO_2 , de même que celle en NO_3 restent faibles. Il est évident que la présence d'un milieu réducteur ne favorise pas la formation, ni le maintien des nitrates et aussi, mais à un degré bien moindre, des nitrites, tandis qu'il permet la genèse et le maintien de NH_4 qui comme nous le verrons peut atteindre des valeurs extrêmes élevées.

10. Les Phosphates.

Les phosphates de chaux sont bien moins solubles que les phosphates alcalins. Aussi est-ce le calcium qui réglera la teneur en ion phosphorique des eaux.

Le phosphate tricalcique $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, très peu soluble dans l'eau pure, 20 à 30 mg/kg à 20°, l'est beaucoup plus en présence de gaz carbonique. Il doit alors vraisemblablement se former le phosphate bicalcique plus soluble. Et lorsque la pression du CO_2 atteint la pression atmosphérique, la solubilité devient de l'ordre de 0,5 à 0,6 g/l, beaucoup plus grande, même, que celle du phosphate bicalcique, qui se dissout à raison de 200 mg/kg à 25°. Il y a formation de phosphate monocalcique, à solubilité de 18 g/l à 30°.

Dans les eaux de gisements de pétrole, la teneur en phosphate n'est pas spécialement élevée. Le plus souvent elle est nulle ou ne dépasse pas quelques dixièmes de milligrammes de PO_4 . A Pechelbronn, on n'en a dosé que des traces ; en Aquitaine également avec un maximum de 0,11 mg/l à ma connaissance. En Hongrie 3 dosages ont donné 0,0 et 0,28 (TELEGDI ROTH, 1950).

Cependant, d'après TAGEEVA (1942), les eaux alcalines de gisements de pétrole (8 échantillons) qu'il a analysées, contenaient de 0,6 à 3,5 mg/l de $\text{PO}_4 + \text{As}$, avec une moyenne de 2,1 mg/l. Ces valeurs plus grandes sont vraisemblablement dues à la forte teneur en Na, comme les deux eaux des lacs sodiques analysées par le même auteur. La haute teneur en CO_2 des eaux pétrolifères en est aussi peut-être responsable dans de nombreux cas. Il ne semble pas y avoir de liaison directe entre ces teneurs plus élevées et la présence du pétrole.

Ainsi les eaux de gisements de pétrole ne se distinguent guère des eaux vadoses ordinaires souterraines dans lesquelles la teneur en PO_4H n'oscille qu'entre 0 à 0,7 et 1,5 mg/l. Par la teneur relativement faible en CO_2 , la teneur plus ou moins élevée en Ca, la saturation en phosphate tricalcique peu soluble doit être atteinte ou non loin de l'être.

Dans les eaux souterraines chargées en CO_2 et en acides humiques, la teneur peut assez fortement augmenter comme dans les eaux des tourbières souvent assez riches en phosphores.

L'eau de mer, elle-même, ne renferme aussi que très peu de phosphate. Le maximum 0,2 à 0,25 mg/l de PO_4 se trouve dans la zone de décomposition de la matière organique entre 750 et 1.000 mètres de profondeur. En dessous, jusqu'à 2.000 mètres, la teneur en PO_4 descend à 0,12 ou 0,14 mg/l.

11. Les Acides et Gaz carboniques HCO_3^- , $\text{CO}_3^{=}$, CO_2 .

Les eaux de gisements de pétrole sont caractérisées par une teneur élevée en gaz carbonique libre, ce qui peut se traduire par une forte concentration en ions HCO_3^- , que l'on constate d'ailleurs généralement.

Nous avons précédemment vu (p. 198, n° de mars 1955) que la relation entre le gaz carbonique libre d'équilibre H_2CO_3 éq. et les ions HCO_3^- , CO_3^{--} et Ca^{++} de l'eau, était la suivante :

$$[\text{H}_2\text{CO}_3] \text{ éq.} = \frac{4K'_2}{K'_1 K'_e} \left([\text{A}^-] - \frac{K'_e}{[\text{Ca}^{++}]} \right)^2 [\text{Ca}^{++}]$$

dans laquelle $[\text{A}^-] = \left[\frac{\text{HCO}_3^-}{2} \right] + [\text{CO}_3^{--}]$ représente le CO_3^{--} combiné (1).

Ce qui nous conduit à la relation :

$$\hat{z} = \frac{22,4}{\alpha_x} \frac{4 K'_2}{K'_1 K'_e} \left([\text{A}^-] - \frac{K'_e}{[\text{Ca}^{++}]} \right)^2 [\text{Ca}^{++}]$$

$\hat{z}$ étant la tension d'équilibre du gaz carbonique au-dessus de l'eau, et α_x le coefficient d'absorption à la concentration x de l'eau.

Mais pour des $\text{pH} < 8,3$, $[\text{CO}_3^{--}] = \frac{K'_e}{[\text{Ca}^{++}]}$ peut être négligé devant $[\text{A}^-] = \frac{[\text{HCO}_3^-]}{2} + [\text{CO}_3^{--}]$, de telle sorte que l'équation précédente se simplifie, et devient :

$$\hat{z} = \frac{22,4}{\alpha_x} \frac{4 K'_2}{K'_1 K'_e} [\text{A}^-]^2 [\text{Ca}]$$

Rappelons que α_x , K'_2 , K'_1 , K'_e varient non seulement avec la température, mais également avec la concentration de l'eau, plus particulièrement avec sa force ionique μ .

Pour mesurer la teneur en gaz carbonique des eaux, nous avons donc trois moyens :

1° Connaître le CO_2 libre dissous dans l'eau. — Ce CO_2 peut dépasser le CO_2 d'équilibre. Le surplus est alors le CO_2 agressif, capable d'attaquer le calcaire en contact avec l'eau. Si le CO_2 est inférieur au CO_2 d'équilibre, l'eau précipite du carbonate de chaux.

2° Connaître la tension $\hat{z}$ du CO_2 surmontant l'eau.

3° Connaître le produit $[\text{A}^-]^2 [\text{Ca}]$, donné par les analyses $[\text{A}^-]^2 [\text{Ca}] = \hat{z}/C_1 = [\text{CO}_2\text{H}_2]/C_2$, C_1 et C_2 étant deux valeurs, seulement fonction de la température et de la force ionique.

Le CO_2 libre dissous dans les eaux de gisements de pétrole, n'a été que très rarement dosé.

On possède certes un assez grand nombre d'analyses des gaz surmontant les eaux de gisements de pétrole. Et l'on y connaît la proportion du gaz carbonique. Mais cela n'est pas suffisant, car il faudrait en même temps avoir la pression totale des gaz. Or celle-ci n'est que tout à fait exceptionnellement mesurée. Il faut donc se rabattre sur la valeur $[\text{A}^-]^2 [\text{Ca}]$ qui est proportionnelle à la tension $\hat{z}$ du CO_2 , ou bien à la teneur d'équilibre du CO_2 dissous dans l'eau.

Or cette valeur est facile à calculer sur les graphiques logarithmiques. Si l'on joint par une droite le Ca et le CO_3 combiné de l'eau (fig. 16), cette droite coupe la verticale placée entre CO_3 et Ca, à 1/3 de distance de CO_3 et 2/3 de distance de Ca, en un point dont l'ordonnée $\sqrt[3]{[\text{A}^-]^2 [\text{Ca}]}$ nous donne la mesure de $\sqrt[3]{\hat{z}/C_1}$ ou de $\sqrt[3]{[\text{CO}_2\text{H}_2]/C_2}$.

Les pressions des gaz peuvent être très élevées, 50, 100 atmosphères et plus, selon la profondeur. D'un autre côté, on a mesuré des teneurs en CO_2 dissous, dépassant en volume 80 % des gaz. Et nous avons indiqué (p. 508, n° de juin 1955) que les gaz surmontant les gisements de pétrole sont extrêmement riches en CO_2 . Une statistique portant sur 244 échantillons de gaz des gisements de pétrole montre que le pourcentage de gaz ayant une proportion de CO_2 supérieure à l'air atmosphérique ($\text{CO}_2 = 0,03$ %) est de 75,6 % et que de même le pourcentage des gaz ayant une proportion supérieure à celle de l'air en équilibre avec les eaux souterraines normales ($\text{CO}_2 = 0,03$ % à 10 %), est de même très sensible, 29,0 %.

(1) C'est le gaz carbonique qui se dose avec H_2SO_4 N/10 et le méthylorange comme indicateur.

Cet enrichissement en CO_2 des eaux de gisements de pétrole est encore mieux mis en évidence par le rapport CO_2/N_2 .

Dans l'air atmosphérique $100 \text{ CO}_2/\text{N}_2 = 0,0385$. Dans l'air surmontant les eaux souterraines, il varie de 0,13 à 13. 30,7 % des gaz issus de gisements ont un rapport semblable à celui de l'atmosphère surmontant les eaux souterraines et 52,9 % un rapport nettement supérieur, rapport pouvant d'ailleurs monter jusqu'à 3.000, 3.500 et même 8.600.

POURCENTAGE DE CO_2	NOMBRE ÉCHANTILLONS %	$100 \text{ CO}_2/\text{N}_2$	NOMBRE ÉCHANTILLONS %
0 - 0,03	14,4	0	15,3
0,03 - 1	42,4	0-0,0385	0
1,1 - 10	14,4	0,0385-0,13	1,1
11 - 20	9,4	0,13-13	30,7
21 - 30	3,3	13-100	29,1
31 - 40	3,3	100-500	10,0
41 - 50	1,2	500-1000	2,6
51 - 60	1,2	1000-1500	5,3
61 - 70	2,5	1500-2000	1,1
71 - 80	0	2000-2500	2,2
81 - 90	1,6	2500-3000	1,6
91 - 100	6,6	3000-3500	0,5
		8620	

La plupart des gaz des gisements de pétrole présentent donc un enrichissement considérable en CO_2 par rapport, non seulement à l'air atmosphérique, mais aussi à l'atmosphère surmontant les eaux souterraines.

L'examen du produit $\sqrt[3]{[\text{A}^-]^2[\text{Ca}]}$ nous permettra d'aboutir à des conclusions identiques. Mais comme nous l'avons dit, les constantes $C_1 = \frac{22,4}{\alpha_x} \frac{4 K'_2}{K'_1 K'_c}$ et $C_2 = \frac{4 K'_2}{K'_1 K'_c}$ dépendent de la concentration et en particulier de la force ionique μ de la solution. J'ai reporté alors sur des graphiques la solubilité du carbonate de calcium, en atmosphère de laboratoire (CO_2 de 0,0004 atm.), en fonction de la force ionique μ d'une solution de NaCl, telle qu'elle ressort des expériences de CAMERON, SEIDEL et RUPIN. $kr = \sqrt[3]{[\text{A}^-]^2[\text{Ca}]}$ se trouve en ordonnée et μ en abscisse. Dans les eaux souterraines vadoses, la tension du gaz carbonique varie généralement entre 0,01 et 0,1 atmosphère. Nous avons reporté sur le graphique les courbes correspondant aux valeurs très voisines, $\bar{z} = 0,011$ et $\bar{z} = 0,086$, courbes calculées en partant de la précédente. L'espace compris entre ces deux dernières courbes correspond bien aux eaux souterraines normales, car tous les points $kr = \sqrt[3]{[\text{A}^-]^2[\text{Ca}]}$ de ces eaux en fonction des diverses forces ioniques μ s'y placent.

Nous avons ensuite reporté les valeurs de $kr = \sqrt[3]{[\text{A}^-]^2[\text{Ca}]}$ des diverses eaux de gisements de pétrole, déterminées d'après notre collection de graphiques logarithmiques. Nous avons ainsi obtenu les graphiques (fig. 24 et 25).

On constate alors (SCHOELLER, 1951) que la plus grande partie des eaux de gisements de pétrole se placent nettement au-dessus de l'aire des eaux souterraines normales et que beaucoup d'eaux de gisements doivent alors avoir des tensions de CO_2 supérieures à 1 et même à plusieurs atmosphères, jusqu'à 7 à 8.

Il est vrai que quelques eaux de gisements, comme celles des Montagnes Rocheuses, de l'Oklahoma, des Gulf Coastal Plains, comme celles de la plupart de l'anticlinal de Polasna-Krasnokamsk, de Grozni, rentrent dans l'aire des eaux souterraines normales. Beaucoup de ces eaux peuvent provenir de l'infiltration d'eaux météoriques dans les gisements, comme par exemple dans les Montagnes

Rocheuses. Mais certainement le nombre des eaux situées au-dessus de cette aire serait beaucoup plus grand si des précautions avaient été suivies pour éviter le dégagement de gaz carbonique et la précipitation de carbonate de calcium, entre la prise des échantillons et les analyses.

Des valeurs aussi anormalement élevées de la tension du CO_2 ne se retrouvent que dans des eaux d'origine volcanique ou dans des eaux ayant été en contact avec d'autres matières organiques, telles que des charbons, des lignites.

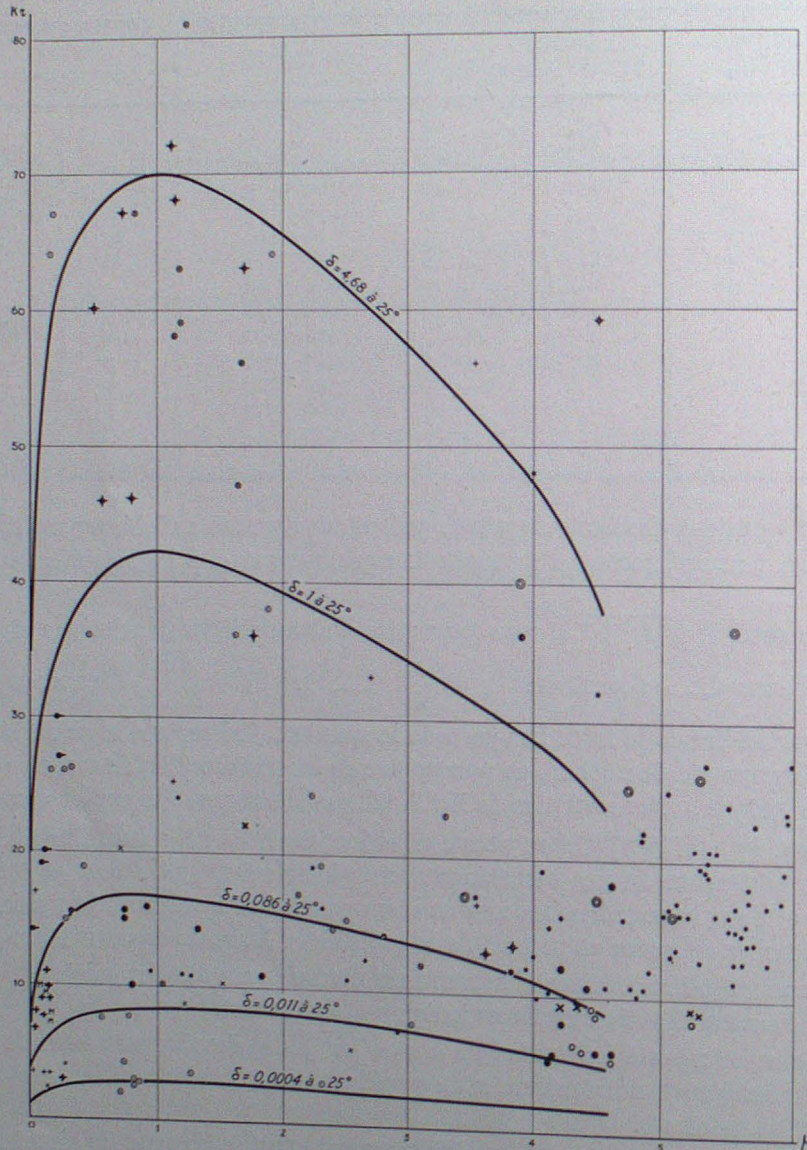


FIG. 24. — kv des eaux de gisements de pétrole, en fonction de la force ionique μ .

- | | |
|------------------------|----------------|
| M Maroc. | ★ Azerbaïdjan. |
| + S. N. P. A. | + Grozni. |
| × R. A. P. | × Emba. |
| ⊗ Pechelbronn. | ○ Oural. |
| ⊙ Roumanie. | ● Sakhaline. |
| • Pologne. | ⊙ Iran. |
| ● Polasna-Krasnokamsk. | |

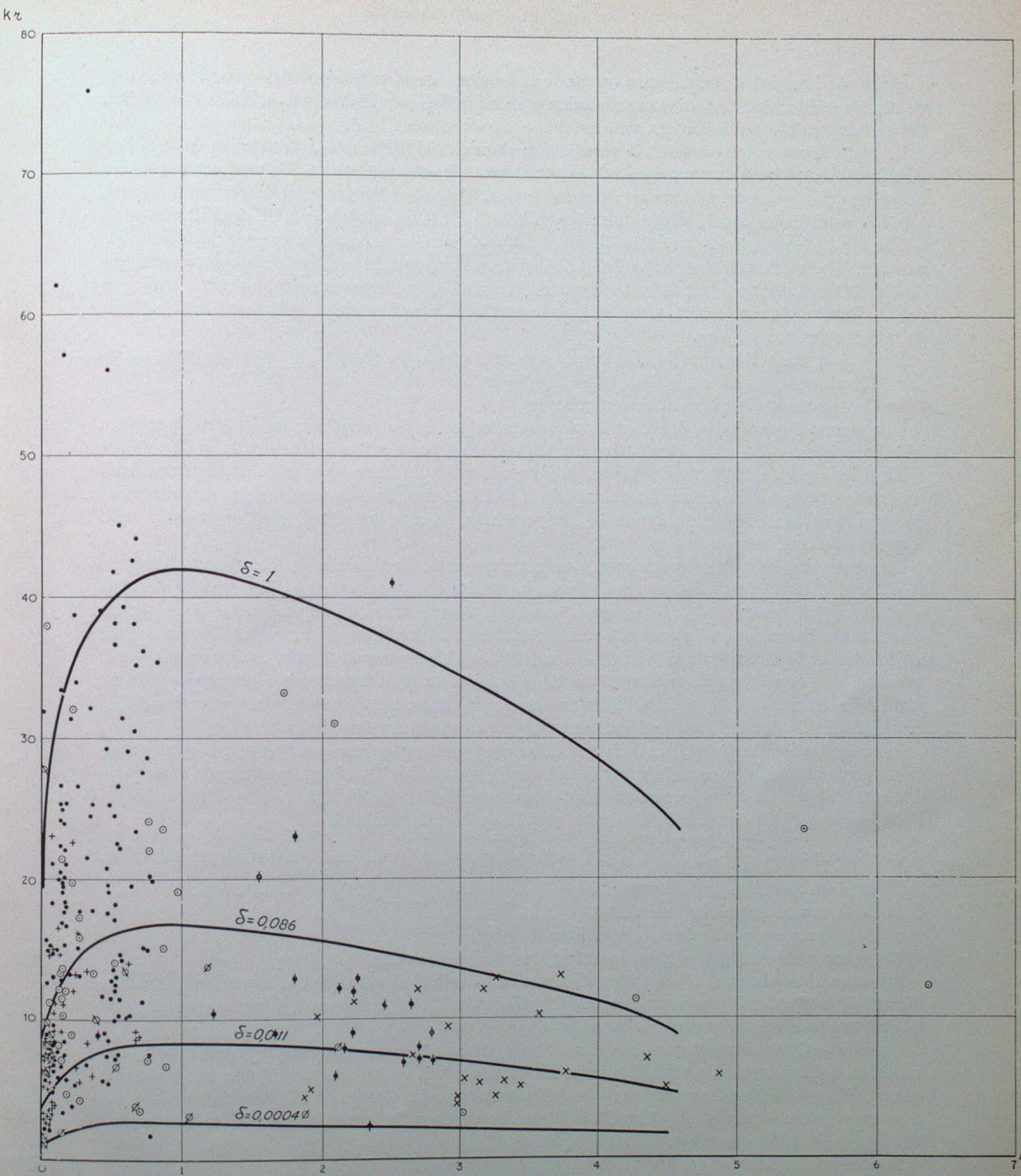


FIG. 25. — kr des eaux de gisements en fonction de la force ionique.

- | | | | |
|---------------|------------------------|------------------------|-------------|
| ○ Appalaches. | ○ West Texas, Permien. | + Montagnes Rocheuses. | * Illinois. |
| × Oklahoma. | ⊙ Gulf Coastal Plains. | • Californie. | |

Quelle est l'origine de cette haute valeur de la tension du gaz carbonique des eaux de gisements de pétrole ? Elle peut être soit la combustion chimico-biologique des hydrocarbures sans réduction des sulfates, soit la réduction des sulfates.

La haute tension provenant de la combustion chimico-biologique sans intervention de la réduction des sulfates, peut être mise en évidence lorsque de hautes teneurs en SO_4 sont accompagnées de valeurs élevées de kr , surtout en l'absence d' H_2S . C'est ainsi que les eaux de Pechelbronn sont à la fois saturées en CaSO_4 et ont une forte valeur de kr . Il en est de même de l'eau du forage de Garlin, à 2.658 m, du forage de Saint-Médard à 2.800-2.960 m, tous deux forages de la Société Nationale des Pétroles d'Aquitaine en Aquitaine. Ailleurs, en Pologne dans la région de Boryslaw (analyses de Karol KATZ, 1928), kr est bien au-dessus de la normale, que les eaux soient ou non saturées en CaSO_4 . Par conséquent le CO_2 vient en grande partie de la combustion des hydrocarbures et non de la réduction des sulfates.

En Russie, dans l'Azerbaïdjan, le kr est tellement élevé, en majorité de 45 à 75, que l'on ne peut difficilement attribuer à la seule réduction des sulfates une telle quantité de CO_2 .

Et l'on pourrait citer bien d'autres exemples.

Une teneur élevée en CO_2 des eaux de gisements, apportée par réduction des sulfates, peut être mise en évidence, lorsque la diminution du SO_4 est accompagnée d'une élévation de kr (fig. 16).

Ainsi les eaux de Californie (analyses de ROGERS, 1917) du Kern river field, du Coalinga field, les « mixed types » et les « connate waters » de la vallée de San Joaquin montrent un accroissement de kr en fonction de la diminution de SO_4 . Par exemple, les eaux connées 54 et 55 du Midway field, à forte réduction, ont un kr plus élevé.

On peut faire les mêmes remarques pour certaines eaux du Caucase, de Balachany, Romany, Bibi Eibat, Nefte Takala. Sur nos graphiques, on saisira encore un exemple. Les eaux 14 (fig. 33) et 5' (fig. 35) à réduction de SO_4 , avec H_2S , ont malgré une baisse du Ca un kr plus élevé que les autres eaux. La baisse du Ca provient vraisemblablement d'une précipitation de CaCO_3 . On a donc un échange de SO_4 contre du CO_3 en équilibre avec Ca. Mais la nouvelle teneur en CO_3 exige pour le maintien de l'équilibre une augmentation de la tension du CO_2 . La tension φ proportionnelle au carré de la teneur en CO_3 combiné (cf. équation, p. 680) augmente donc plus vite que celle du CO_3 combiné. Si CO_3 double, φ est multipliée par 4, pour une même valeur de Ca.

La précipitation du CaCO_3 lors de la réduction des sulfates mentionnée p. 675 et à la page précédente pourrait donc être expliquée par le fait que la tension du CO_2 n'augmenterait pas assez rapidement. L'apport de gaz carbonique se ferait sous forme de $\text{CO}^=$ ou de HCO_3^- .

Il nous reste maintenant à examiner les variations du CO_3 combiné.

La relation : $\varphi = \frac{22,4}{\alpha_x} \frac{4 K'_2}{K'_1 K'_c} [A^=]^2 [\text{Ca}]$ nous montre que $A^=$ varie non seulement avec la tension, mais aussi en fonction :

1° de la teneur en calcium de l'eau,

2° de la force ionique et de la température de l'eau.

Les échanges de bases modifient la teneur en calcium des eaux.

Au cours d'un échange de bases négatif, c'est-à-dire avec diminution de Ca, la tension d'équilibre décroît et kr faiblit. Il y aura un excès de CO_2 libre. Ce CO_2 agressif pourra attaquer des calcaires, ce qui aura pour effet d'augmenter la valeur de $[A^=]$.

On trouvera des exemples plus loin dans le paragraphe des échanges de bases négatifs (voir California oil field water « Playa del Rey field, East Cayate field »). Et l'on remarquera que toutes les eaux à échange de bases négatif ont des valeurs beaucoup plus élevées en CO_3 combiné que les eaux à échange de bases positif. Il suffira de feuilleter les planches d'analyses, en particulier les planches des fig. 33, n° 4, fig. 34, n°s 4, 5, 6 et 7 et fig. 26.

Supposons maintenant qu'il y ait échange de bases positif.

Il y aura augmentation de la teneur en Ca des eaux. Si Σ reste la même, il doit y avoir une diminution de $[A]$ pour maintenir l'équilibre. Il doit alors se former une précipitation de carbonate de chaux.

J'ai donné, dans le paragraphe échange de bases positif, des exemples de diminution du CO_3 combiné par suite de l'augmentation du Ca, par un tel échange de bases.

L'apport de calcium par une dissolution de CaSO_4 aboutit au même résultat que l'échange de

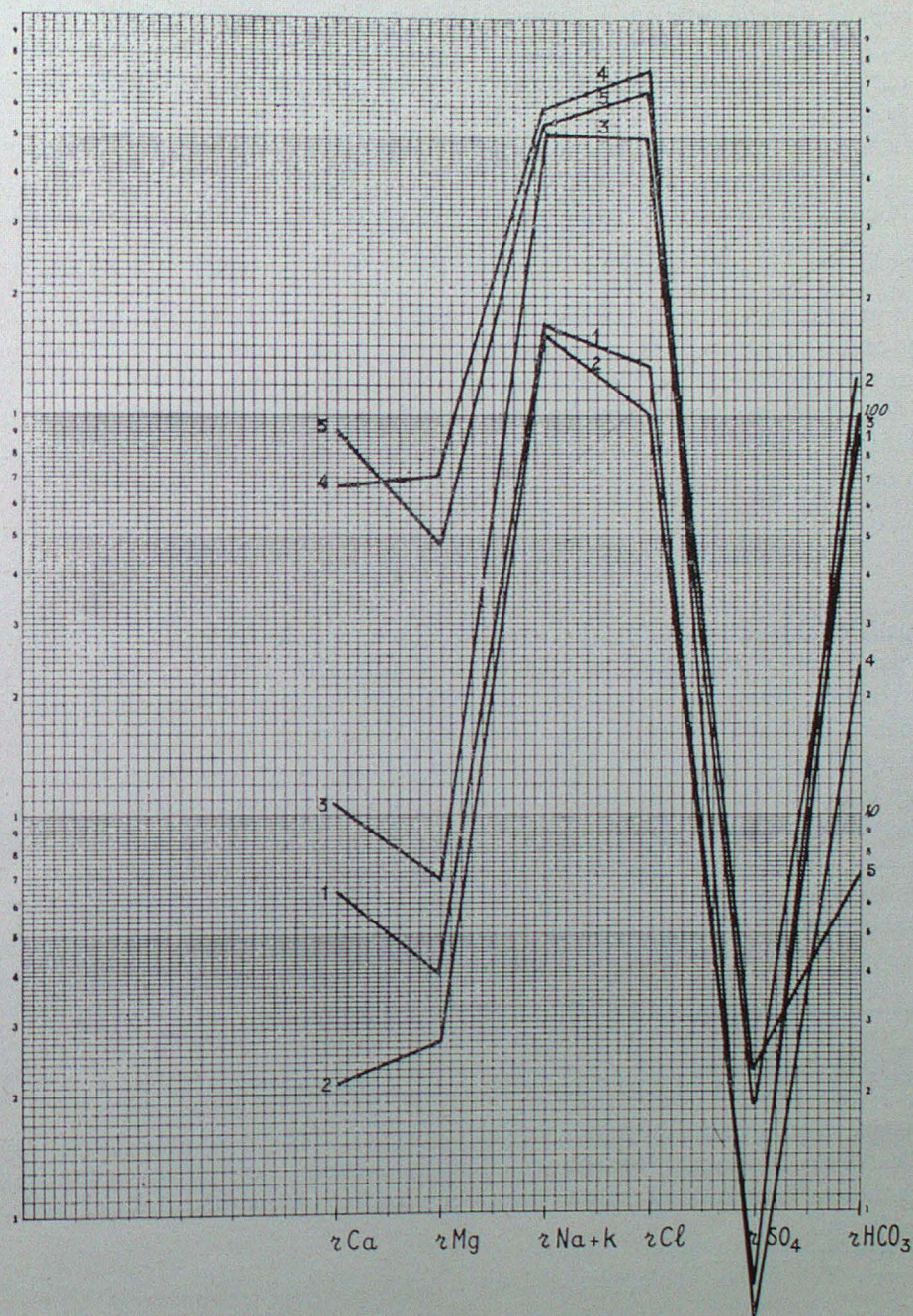


FIG. 26. — Eaux de Midway et Sunset area (Californie).
(Problems of Petroleum Geology (1934), p. 963.)

bases positif. On voit qu'ici aussi A diminue moins rapidement que Ca n'augmente, puisque $[A]^2/[\text{Ca}]$ est constant. On peut donner de nombreux exemples :

Les eaux du Permien de l'anticlinal de Polasna-Krasnokamsk ont $r\text{Ca}$ de 55 à 110 et $r\text{SO}_4$ de 100 à 120 apportés par les sulfates. Le $r\text{CO}_3$ combiné est alors très bas, de 3 à 8, malgré un kr situé bien au-dessus de 10 (graphique, fig. 33). Dans le West Texas-Permian basin, le Pecos County, les eaux sont au voisinage de la saturation en CaSO_4 . L'échange de bases positif n'est que très faible. Il peut même être négatif, de telle sorte que la majorité du Ca est bien apportée par la dissolution du CaSO_4 .

Ce Ca élevé, $r\text{Ca}$ de 28 à 80 (cf. analyses 45-52, p. 886 et 61-72, p. 888 in BERGER et FASH, 1934) font tomber le CO_3 combiné à des valeurs comprises entre 1 et 8 (sauf pour 3 eaux), malgré des valeurs élevées de kr de 10 à 24.

L'augmentation de la concentration en sels, c'est-à-dire de la force ionique μ , d'une eau, doit agir sur la teneur en CO_3 combiné des eaux.

Lorsque la concentration en sels augmente jusqu'à en avoir une valeur de 1.700 milliéquivalents, le coefficient $C_1 = \frac{22,4}{\alpha_x} \frac{K'_2}{K_1 K_c}$ diminue dans l'ensemble. Cela permet une nouvelle dissolution de CO_3Ca , pour une même valeur de λ . Au-delà d'une concentration de 850 milliéquivalents de $r\text{NaCl}$, soit de 1.700 milliéquivalents de $r\text{Na} + r\text{Cl}$, ou de 0,850 μ , le même coefficient augmente au contraire, ce qui amène un abaissement du CO_3 combiné pour une même tension.

On peut donner de nombreux exemples de cette influence de la concentration sur l'augmentation du CO_3 combiné. Il suffit d'ailleurs d'examiner la distribution des points sur les graphiques de kr en fonction de μ (fig. 24 et 25).

12. Les échanges de bases.

Nous avons vu (chapitre I, p. 235, n° d'avril 1955), comment les échanges de bases peuvent modifier les rapports qui existent entre les cations en solution dans l'eau, Ca , Mg , Na , K notamment.

Dans les eaux de gisements de pétrole, ces échanges de bases sont particulièrement importants, car la stagnation des eaux y permet aux phénomènes de se poursuivre jusqu'au bout. Il se produit alors un déséquilibre très grand entre le chlore et les alcalins, $\text{K} + \text{Na}$. Tantôt les alcalins excèdent de beaucoup le chlore, tantôt, au contraire, ils sont en déficit considérable.

Mais si les échanges de bases sont ainsi capables de modifier complètement les rapports entre cations, ils peuvent également faire varier la concentration totale, soit l'augmentant par de nouvelles mises en solutions possibles, soit au contraire la diminuant par des précipitations.

Nous caractérisons les échanges de bases par un **indice d'échanges de bases** (chapitre I, p. 238, n° d'avril 1955) :

$$1^o \quad r \frac{\text{Cl} - \text{Na} - \text{K}}{\text{Cl}}, \text{ lorsque } r\text{Cl} > r\text{Na} + r\text{K}, \text{ donc positif,}$$

$$2^o \quad r \frac{\text{Cl} - \text{Na} - \text{K}}{\text{SO}_4 + \text{CO}_3 + \text{NO}_3}, \text{ lorsque } r\text{Cl} < r\text{Na} + r\text{K}, \text{ donc négatif.}$$

Nous avons indiqué que ces inégalités, en particulier la dernière, peuvent apparaître sans échange de bases. C'est le cas des eaux provenant de l'altération des roches cristallines ou cristallophylliennes. Nous lui donnerons le nom d'**indice des bases** ou d'**indice chloro-alcalin**, qui ne préjuge pas de l'origine de l'inégalité.

Le rapport $r \frac{\text{Cl} - \text{Na} - \text{K}}{\text{Cl}}$ s'applique à un échange des ions alcalins de l'eau contre des ions alcalino-terreux de la roche. Il ne peut être étendu à un échange inverse. On commettrait une erreur. Il n'indiquerait en effet que le rapport entre les ions $r\text{Ca} + r\text{Mg}$ de l'eau échangés et les

ions $r\text{Na} + r\text{K}$ primitivement existants dans l'eau, ce qui d'ailleurs ne présente aucun intérêt et n'a aucune signification hydrogéologique.

Seul le rapport $r \frac{\text{Cl} - \text{Na} - \text{K}}{\text{SO}_4 + \text{CO}_3 + \text{NO}_3}$ traduit quelque chose, le rapport entre les ions $r\text{Ca} + r\text{Mg}$ de l'eau échangés et les ions $r\text{Ca} + r\text{Mg}$ primitivement existants, en supposant que tous ceux-ci soient rattachés à SO_4 , HCO_3^- et NO_3^- . La démonstration peut en être faite.

En effet si nous considérons le rapport $r \frac{\text{Cl} - \text{Na}}{\text{Cl}}$ négatif en fonction de la concentration de l'eau, nous constatons que ce rapport diminue lorsque la concentration augmente. Cela tient à ce que la concentration augmentant, le chlore s'accroît plus rapidement que $\text{SO}_4 + \text{CO}_3 + \text{NO}_3$ qui devrait figurer au dénominateur.

Enfin l'on peut constater une très grande irrégularité de la valeur de ce rapport dans une même nappe ou dans un même gisement de pétrole, alors que le rapport $r \frac{\text{Cl} - \text{Na}}{\text{SO}_4 + \text{CO}_3 + \text{NO}_3}$ reste relativement constant comme les autres caractéristiques chimiques de l'eau. C'est donc bien ce dernier rapport qu'il y a lieu d'utiliser.

Les deux exemples suivants pris au hasard, montrent la constance de $r \frac{\text{Cl} - \text{Na} - \text{K}}{\text{SO}_4 + \text{CO}_3 + \text{NO}_3}$ négatif et la variabilité de $r \frac{\text{Cl} - \text{Na} - \text{K}}{\text{Cl}}$ négatif.

Il est bien évident que d'autres phénomènes modifient la valeur de l'indice d'échange de bases. Ainsi lors d'une réduction de sulfate, la diminution de $r\text{SO}_4$ peut ne pas être totalement compensée par du CO_3 . Ou bien, dans d'autres cas, la combustion biochimique des hydrocarbures a au contraire amené un apport de CO_3 .

On trouvera quelques exemples d'échange de bases dans les divers graphiques des eaux, fig. 16, fig. 32 à 37. Ces échanges sont faciles à saisir, car ils sont indiqués par l'inégalité des teneurs en $r\text{Cl}$ et $r\text{Na} + r\text{K}$, c'est-à-dire par une droite joignant $r\text{Cl}$ et $r\text{Na} + r\text{K}$, oblique, descendante vers la gauche pour les échanges de bases positifs et descendante vers la droite pour les échanges de bases négatifs. Et l'obliquité de cette droite est d'autant plus grande que l'échange est plus grand en valeur absolue.

Sur la fig. 32, les eaux III 1 et III 6 ont un fort échange de bases positif, tandis que celui de l'eau I 6 est faible. Les eaux IV 7 et V 4 et V 6 ont au contraire un fort échange de bases négatif.

Examinons maintenant les répercussions possibles des échanges de bases sur la composition chimique des eaux.

A. Action d'un échange de bases positif.

Un échange de bases positif a pour effet de diminuer $\text{Na} + \text{K}$ de l'eau et d'y accroître $\text{Ca} + \text{Mg}$ (fig. 26, 27, 32, 33, 34 et 35, nos 1 et 6).

Californie : Coalinga field (1).

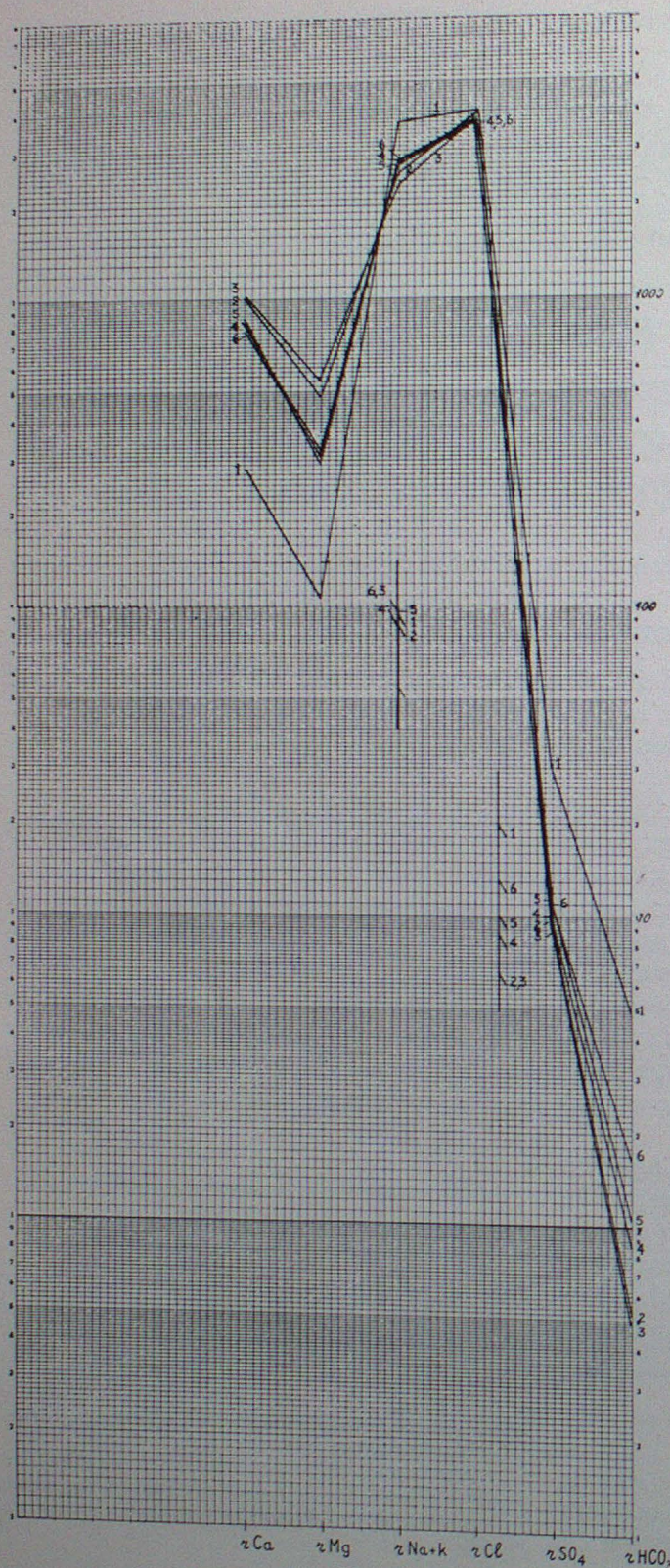
ÉCHANTILLONS	$r \frac{\text{Cl} - \text{Na} - \text{K}}{\text{Cl}}$	$r \frac{\text{Cl} - \text{Na} - \text{K}}{\text{SO}_4 + \text{CO}_3}$
34	— 68,9	— 0,97
35	— 17,0	— 0,81
36	— 1,6	— 0,81
37	— 2,2	— 0,92
38	— 2,8	— 0,84
39	— 2,6	— 0,98
40	— 78	— 0,90
41	— 9,8	— 1,00
42	— 26	— 1,00
43	— 2,0	— 0,96

Bassin de Paris : Nappe de l'Albien (2).

Zone de salure	— 6,37	— 0,87
	— 11,82	— 0,90
Zone de sursalure	— 0,36	— 0,82
	— 0,13	— 0,60
	— 0,95	— 0,85

(1) D'après analyses in ROGERS (1917).

(2) SCHOELLER H. (1948). Les variations de la composition chimique de l'eau dans les nappes souterraines. Assemblée Oslo. *Union géodésique et géophys. intern., Sect. hydrologie*, 130-144.



Ainsi dans les champs pétrolifères de la Vallée de San Joaquin en Californie, les eaux de gisements à échange de bases positif, les connate waters (cf. ROGERS, 1917), ont des teneurs en rCa montant jusqu'à 40 à 140, tandis que dans les eaux à échange de bases négatif, rCa descend en dessous de 10. En Russie, dans l'anticlinal de Polasna-Krasnokamsk, l'élévation de la teneur en calcium est encore plus considérable. Le rCa des eaux du Carbonifère monte jusqu'aux valeurs très élevées de 700 à 1.000 (cf. KUTZNETOV et NOVIKOV, 1943), et celui des eaux du Permien jusqu'à 50 à 500 (KUTZNETOV, 1943).

Dans les eaux de gisements de l'Oklahoma (L. C. CASE, 1934) le calcium peut aussi atteindre ainsi 250 à plus de 800 milliéquivalents. En France, dans les eaux des forages de Garlin et de Saint-Médard de l'Aquitaine méridionale, rCa atteint 600 milliéquivalents. Et l'on pourrait multiplier les exemples à l'infini.

1. Modifications du rapport rMg/Ca par échange de bases positif.

Comme les ions Ca sont beaucoup plus énergiquement fixés aux permutolites que les ions Mg, ces permutolites doivent plus facilement céder aux eaux des ions Mg que des ions Ca, contre des ions Na. Mais il faut aussi faire intervenir la proportion des ions Mg et Ca que les permutolites avaient déjà fixés. Et cette proportion dépendait de la composition de l'eau primitive en contact

FIG. 27.
Eaux du Carbonifère de l'anticlinal de Polasna-Krasnokamsk.
(KUTZNETOV et NOVIKOV, 1943.)

avec ceux-ci. La nouvelle eau en contact avec les permutolites aura tendance à acquérir la même proportion des éléments que celle de l'eau primitive.

Le plus souvent l'échange de bases provoque une augmentation du rapport rMg/Ca .

Ainsi les eaux 2 et 3 du Carbonifère de l'anticlinal de Polasna-Krasnokamsk (fig. 27), à indice d'échange de bases plus grand que celui des autres eaux, ont également un rapport rMg/Ca plus élevé. C'est ici particulièrement frappant. En Californie, les eaux des champs pétrolifères des Kettleman Hills et de McKittrick (JENSEN J., 1934) présentent également une augmentation du rapport rMg/Ca . On peut faire les mêmes observations sur les eaux des gisements de Boryslaw et de bien d'autres régions.

Dans d'autres cas, on observe au contraire une diminution du rapport rMg/Ca , telles les eaux du Permien de l'anticlinal de Polasna-Krasnokamsk (analyses de KUTZNETOV, 1943), les eaux du Pennsylvanien des Appalaches (analyses in P. D. TORREY, 1934), certaines eaux de l'Oligocène de Pechelbronn.

On peut ainsi observer soit une diminution, soit une augmentation du rapport rMg/Ca , la diminution semblant être la plus fréquente.

Mais les phénomènes peuvent se compliquer, modifier ce rapport par intervention des causes secondaires.

Dans le cas d'eaux saturées en $CaCO_3$ et $CaSO_4$, toute augmentation de Ca par échange de bases amènera une précipitation de ces deux substances. Il y aura donc un ralentissement de l'augmentation du rapport rMg/Ca . C'est peut-être le cas des eaux 2 et 3 du Carbonifère de l'anticlinal de Polasna-Krasnokamsk. Une réduction de sulfate amènera aussi une précipitation de Ca. C'est ce qui a pu se passer également dans les eaux de Californie.

2. Atteinte de la saturation en $CaCO_3$ par suite d'un échange de bases positif.

D'une manière générale, les eaux sont au voisinage de la saturation en $CaCO_3$, de telle sorte que toute nouvelle augmentation de Ca provoquera une précipitation de $CaCO_3$ et par conséquent une diminution de $A = \frac{HCO_3}{2} + CO_3$.

Ainsi dans le Carbonifère de l'anticlinal de Polasna-Krasnokamsk, fig. 27, l'eau 1 à faible échange de bases à kr ⁽¹⁾ élevé de 18, n'a qu'une teneur en rA de 5. Les eaux 2 à 6 à échange de bases positif encore plus grand ont des teneurs en rA encore plus faibles. Et l'on voit bien sur ce graphique relatif à ces eaux que plus la teneur en Ca augmente par échange de bases, plus le CO_3 combiné diminue.

Ces phénomènes, teneur élevée en Ca, teneur faible en CO_3 combiné, malgré un kr élevé, se remarquent dans d'autres eaux de gisements de pétrole : Boryslaw en Pologne (analyses Karol KATZ, 1928), Permien de l'anticlinal de Polasna-Krasnokamsk (KUTZNETOV, 1943), Appalaches (TORREY, 1934), Oklahoma (CASE, 1934), Californie (ROGERS, 1917), (JENSEN, 1934) où les eaux à échange de bases positif ont une teneur bien plus faible en CO_3 combiné que les eaux à échange de bases négatif, à même tension en CO_2 , c'est-à-dire à même kr ⁽²⁾. On pourra aussi remarquer tous ces phénomènes en particulier sur le graphique de la fig. 33.

(1) $kr = \sqrt[3]{[rA]^2 [Ca]}$.

(2) On trouvera de très beaux exemples dans les analyses des « connate waters » et des « mixed waters » de la Vallée de San Joaquin, Californie, in ROGERS (1917) ; dans le champ de Midway de la même région, in JENSEN (1934) ; et dans les analyses de l'Oklahoma (CASE, 1934).

3. Atteinte de la saturation en CaSO_4 par suite d'un échange de bases positif.

L'augmentation du Ca peut amener l'atteinte du produit de solubilité $[\text{SO}_4][\text{Ca}]$. Ceci aura pour conséquence, non seulement d'empêcher toute nouvelle dissolution de CaSO_4 , mais aussi d'amener, si l'échange de bases continue, une précipitation de CaSO_4 . Il s'ensuivra une diminution de SO_4 , qui pourrait faire croire à une réduction de sulfate.

On peut citer de nombreux exemples. L'eau 1 (fig. 27) du Carbonifère de l'anticlinal de Polasna-Krasnokamsk (analyses de KUTZNETOV et NOVIKOFF, 1943) a une teneur en Ca relativement faible et en SO_4 relativement élevée, car l'eau ne possède qu'un petit échange de bases positif. Mais toutes les autres eaux présentent au contraire une diminution très nette de SO_4 . L'échange de bases plus important y a amené une teneur plus élevée en Ca, qui ne pouvait que provoquer une diminution de SO_4 dans ces eaux déjà saturées en CaSO_4 .

Le fait est également très frappant dans les eaux du Permien du même anticlinal (analyses de KUTZNETOV, 1943). Toutes ces eaux sont saturées ou au voisinage de la saturation en CaSO_4 . Toutes, sauf l'eau n° 6, ont un échange de bases positif faible ou même un échange de bases négatif. L'eau n° 6 présente au contraire un échange de bases positif important, augmentant considérablement la teneur en calcium, obligeant par conséquent le SO_4 à descendre en dessous de la normale. On pourrait encore multiplier les exemples : eaux des Tonkava sands et Hoover sands de l'Oklahoma (analyses in CASE, 1934), eaux des forages de Garlin et de Saint-Médard, de la S. N. P. A., en Aquitaine, etc.

B. Action d'un échange de bases négatif (fig. 35, 36, 37).

Un échange de bases négatif a pour effet de diminuer $\text{Ca} + \text{Mg}$ et accroître d'autant $\text{K} + \text{Na}$.

C'est ainsi que dans certaines eaux des gisements de Californie (analyses in ROGERS (1917), JENSEN (1934), $r\text{Na}$ augmenté considérablement, passe de 70 à 370, tandis que $r\text{Ca}$ peut descendre à 4 et même à moins de 1, indépendamment de toute diminution de Ca par réduction des sulfates.

On observe les mêmes faits dans les champs pétrolifères des Montagnes Rocheuses, dans l'Est du Colorado (analyses in R. C. COFFIN et R. K. DE FORD, 1934), à Pechelbronn (Bas-Rhin) où $r\text{Na}$ peut atteindre 1.400, à Saint-Marcet (Hte-Garonne) où $r\text{Na}$ voisine 1.800.

La fixation plus énergique des ions Ca que celle des ions Mg sur les permutolites devrait amener une augmentation du rapport $r\text{Mg}/\text{Ca}$ de l'eau. Mais le rapport $r\text{Mg}/\text{Ca}$ de la permutolite en équilibre avec l'eau d'origine entre aussi en jeu. Une augmentation de $r\text{Mg}/\text{Ca}$ est très apparente dans les eaux de gisements de la Vallée de San Joaquin en Californie (analyses de ROGERS, 1917). C'est ainsi que les mixed types à échange de bases négatif ont un rapport $r\text{Mg}/\text{Ca}$ plus grand que celui des connate waters à échange de bases positif. On observe les mêmes faits dans les eaux du Permien de l'anticlinal de Polasna-Krasnokamsk (KUTZNETOV, 1943), de Roumanie (PETRESCU, 1929), cf. eau n° 6 du Méotien (PETRESCU, 1937), cf. eau du Méotien n° 9, dans le Bassin permien du West Texas (W. R. BERGER et R. H. FASH, 1934), et ainsi de suite.

Mais la variation du rapport $r\text{Mg}/\text{Ca}$ est fréquemment masquée par les phénomènes de réduction de sulfate qui par précipitation du calcium augmentent aussi le rapport $r\text{Mg}/\text{Ca}$.

La démonstration d'une influence de l'échange de bases négatif sur ce rapport ne peut être faite que par les eaux dépourvues de réduction de sulfates et d'augmentation du CO_2 combiné. Ainsi en Tunisie, l'auteur a nettement observé que, dans ce cas, les eaux ordinaires souterraines à échange de bases négatif ont à peu près toujours un rapport $r\text{Mg}/\text{Ca}$ beaucoup plus grand que celui des eaux à échange de bases positif.

On sait que les ions K sont beaucoup plus énergiquement fixés que les ions Na par les permutolites. Le rapport $r\text{Na}/r\text{K}$ de l'eau devrait donc avoir tendance à augmenter.

Malheureusement les documents manquent.

1. Augmentation du CO_3 combiné, par suite d'un échange de bases négatif.

Avec une tension donnée, z , du CO_2 , c'est-à-dire avec une certaine valeur kr ⁽¹⁾ de nos graphiques, l'eau dissout une certaine quantité de CaCO_3 , ou plutôt de Ca et de CO_3 telle que l'on a :

$$z_{eq} = C [\text{HCO}_3^-]^2 [\text{Ca}^{+2}] = \frac{22,4}{\alpha_x} \frac{K'_2}{K_1 K'_c} [\text{HCO}_3^-]^2 [\text{Ca}]$$

Un échange de bases négatif diminuera Ca. L'équilibre sera alors maintenu par un accroissement de HCO_3 au dépens du CO_2 libre contenu dans l'eau.

En effet par suite de la diminution du Ca, le z d'équilibre baisse. Le CO_2 agressif augmente. Et c'est ce CO_2 agressif qui attaquant les calcaires ou dolomies, permettra une nouvelle augmentation de HCO_3 . Il n'y aura donc augmentation de HCO_3 , que si les terrains renferment des calcaires ou dolomies. Or ceux-ci sont rarement complètement absents.

De tels exemples ne manquent pas :

Ainsi en Californie dans les champs pétrolifères de Midway Sunset, fig. 26, de Playa del Rey, de Santa Fe spring (analyses *in* JENSEN, 1934), les eaux à échange de bases positif ont un calcium élevé mais un HCO_3 faible, tandis que les eaux à échange de bases négatif à Ca faible ont au contraire un HCO_3 élevé, en dehors de toute action due à la réduction des sulfates. Et l'on pourrait en citer bien d'autres.

Puisque du gaz carbonique dissous est transformé en ions HCO_3 , il devrait s'ensuivre une légère baisse générale de la teneur en ions Ca et HCO_3^- , c'est-à-dire de kr . Mais cette baisse ne peut se produire que si le milieu est absolument clos, c'est-à-dire s'il ne se produit aucun renouvellement de gaz carbonique dissous. Ce n'est guère le cas des eaux de gisements de pétrole. Aussi ne constate-t-on guère de diminution de $kr = \sqrt[3]{[rA]^2 [rCa]}$ par suite des échanges de bases.

Les expériences de MARGARET D. FOSTER (1950) ont bien montré l'augmentation des ions HCO_3^- par suite d'un échange de bases. Ses expériences deviennent tout à fait claires en faisant intervenir kr . En effet, dans les expériences, kr diminue après l'échange. Et s'il diminue, c'est précisément parce que l'expérience est faite en vase clos. Si à l'aide des données expérimentales de M. FOSTER, on calcule la diminution du CO_2 libre dissous, on constate que celle-ci est sensiblement du même ordre de grandeur que l'augmentation du HCO_3^- , compte tenu des pertes.

2. Augmentation de SO_4 par suite d'un échange de bases négatif.

La diminution du Ca éloignant l'eau du point de saturation de CaSO_4 , peut provoquer une augmentation de la teneur en SO_4 à la condition naturellement que l'eau renferme des sulfates. On pourrait l'admettre à la rigueur pour les eaux à $r\text{SO} > r\text{Ca} + r\text{Mg}$. Une eau, e' , des argiles de Boryslaw (Pologne) a un Ca plus faible que les autres eaux, par échange de bases négatif. Or, dans cette même eau, le SO_4 est plus élevé, alors que le point $S_o = \sqrt{[\text{SO}_4] [\text{Ca}]}$ reste le même. Ceci pourrait constituer un exemple typique.

C. Échange de bases et concentration.

Lorsque l'on examine (SCHOELLER, 1951) (fig. 28) les eaux à forte concentration, en particulier les eaux d'un même gisement de pétrole, et si l'on classe ces eaux d'après leur teneur en Cl, on constate que l'indice d'échange de bases peut être négatif pour les faibles valeurs de Cl et positif pour les fortes valeurs. Souvent le passage est progressif. Mais on ne constatera jamais l'inverse,

(1) $kr = \sqrt[3]{[rA]^2 [rCa]}$.

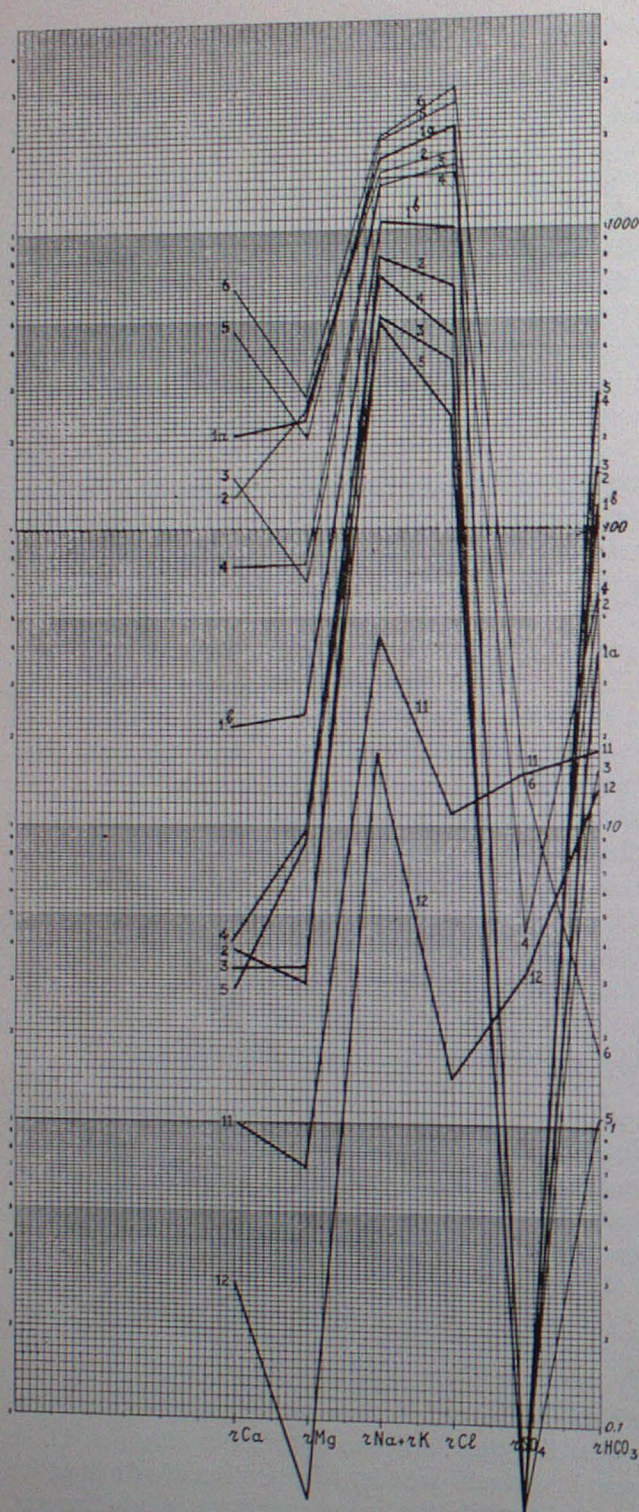


FIG. 28. — Eaux du Caucase.
(MIRTSCHINK, 1946.)

c'est-à-dire le passage d'un indice positif à un indice négatif pour des valeurs croissantes de Cl. L'indice d'échange de bases reste positif (fig. 28). De plus, fait très important : **si jusqu'à une certaine concentration de Cl, l'échange de bases peut être soit positif, soit négatif, par contre, au-dessus de cette même concentration de Cl, il est toujours positif.** La limite du Cl, au-dessus de laquelle l'échange de bases est toujours positif, ne dépasse généralement pas 500 milliéquivalents de Cl.

L'échange de bases positif peut ainsi monter jusqu'à des concentrations de 6.000 rCl. Sur 646 analyses d'eaux à très forte concentration, examinées, eaux provenant des gisements de pétrole des Appalaches, du West Texas, de l'Oklahoma, des Montagnes Rocheuses, de Californie, de Pologne, de Roumanie, de Russie, de France, du Maroc, ainsi que d'eaux souterraines, météoriques, concentrées, de France, de Belgique et d'Afrique du Nord, je n'ai relevé que les exceptions suivantes, à échange de bases négatif au-dessus de la normale : une eau du Bassin permien du West Texas (avec rCl = 580), une eau du gisement de Saint-Marcet, sonde 7 (rCl = 1.020), 2 eaux de Balachaig (Caucase) (rCl 680 et 1.010) ; au-dessus de 1.010 rCl, l'indice est positif⁽¹⁾.

Il est probable qu'il doit y avoir d'autres exceptions. Mais on voit que la proportion est faible : 4 eaux sur 646. Quelle est la signification de ces faits ? Tout d'abord les analyses montrent que les limites de solubilité des sels n'interviennent pas ici. Mais il est tout à fait remarquable de constater

(1) Dans un travail précédent (SCHOELLER, 1951), j'avais également mentionné 6 eaux de Pechelbronn à rCl de 710 à 1.340 mais cela à tort et en raison d'erreurs de calculs. Ces 6 eaux ont un échange de bases positif. Les exceptions sont donc encore moins nombreuses que celles que j'avais signalées.

que cette limite de 500 rCl et par conséquent de $r(Na + K)$, au-dessus de laquelle les échanges de bases négatifs cessent, est très voisine de la concentration en $Na + K$ de l'eau de mer, en moyenne de 475 milliéquivalents, variant entre 448 et 505 r .

Ce ne doit pas être là une simple coïncidence. En effet lors de leur précipitation et une fois précipitées, les vases marines ont dû se mettre en équilibre d'échanges de bases avec l'eau de mer et les eaux d'imbibition dont la teneur en Cl et Na ne diffère pas beaucoup de celles de l'eau de mer.

Par conséquent lorsque des eaux souterraines à concentration en $Na + K$, supérieure à celle de l'eau de mer, pénètrent dans d'anciens sédiments qui avaient été en équilibre de bases avec l'eau de mer, un déséquilibre se produit. L'eau souterraine chargée d'une plus grande quantité d'alcalins que l'eau de mer ne peut que céder du $Na + K$ contre du $Ca + Mg$ du sédiment. Si l'indice d'échange de bases était négatif, il deviendra positif. Au-dessus de 500 rCl environ, l'indice tendra donc toujours à être positif.

Les exceptions relevées plus haut peuvent s'expliquer alors de la manière suivante :

Le Permien du bassin du West Texas contient du sel, de l'anhydrite, du gypse. L'eau de Saint-Marcet 7 peut venir du Trias. Somme toute, les eaux à échange de bases négatif au-dessus de la normale de Cl correspondent à des gisements lagunaires. Dans les eaux sursalées de ces lagunes, les sédiments ont été en équilibre de bases avec des teneurs en Na très supérieures à celles de l'eau de mer, ce qui explique pourquoi, dans ces quelques cas particuliers, l'échange positif ne s'est produit qu'à partir de valeurs de Cl supérieures à celles de l'eau de mer.

Nous reviendrons d'ailleurs dans un chapitre ultérieur (origine des eaux de gisements) sur la signification des échanges de bases et leur variation en rapport avec l'origine de l'eau.

13. Le Sodium.

La teneur en sodium des eaux de gisements est extrêmement variable, de quelques milligrammes à plus de 120 g/kg solution. Le sodium a des origines différentes. Il peut provenir soit des sels de sodium solubles, inclus dans les roches sédimentaires, Na_2CO_3 , Na_2SO_4 , mais plus particulièrement $NaCl$ (car les 2 premiers y sont plutôt rares), soit de la décomposition des silicates et en particulier des feldspaths. Mais cette décomposition est difficile, beaucoup plus difficile que la mise en solution des sels solubles de Na , en liberté dans les roches.

Une autre source du Na a son origine dans les échanges de bases qui ont lieu entre les permuto-lites sodiques, les argiles en particulier, et les eaux calciques. Cet échange de bases donne parfois un appoint considérable de Na .

La dissolution des sels solubles de Na amène surtout du Cl dans les eaux, peu de SO_4 , peu de CO_3 , car de tous les sels sodiques solubles dans les roches, c'est le $NaCl$ qui, d'une manière générale, est de beaucoup le plus abondant, si l'on fait exception de certains gisements salifères.

A la suite de l'attaque des silicates qui a lieu en particulier sous l'influence du gaz carbonique dissous dans les eaux, le Na mis en solution sera accompagné d'une mise en solution de CO_3H . Et l'on se trouvera alors en présence d'un faux échange de bases, d'un échange de bases apparent. Mais par suite de la difficulté de cette attaque des silicates, le sodium ainsi mis en solution est peu abondant, comparé à celui qui peut se dissoudre par dissolution simple.

La limitation de la teneur en Na est essentiellement donnée par la solubilité du $NaCl$, le moins soluble des sels de Na .

Ce sont les eaux les plus riches en chlore, les plus riches en sodium. On peut ainsi avoir des teneurs de 3.000, 4.465 et même 5.326 $r(Na + K)$. La teneur maxima correspondant à la solubilité du $NaCl$ serait de $rNa = 4.506$ à 20° à $rNa = 4.600$ à 50°.

Mais toutes ces eaux extrêmement riches en Na ont subi un échange de bases positif. Leur

teneur en Cl est supérieure au Cl correspondant au Na + K. Aussi des teneurs inférieures à rNa 4.506-4.600 peuvent-elles correspondre à des saturations en Na. On pourra à ce sujet se reporter au paragraphe relatif au chlore (p. 529, n° de juin 1955).

On devrait normalement s'attendre à trouver dans les eaux, ayant subi un échange de bases négatif, des teneurs absolues en sodium, bien supérieures à celles des eaux à échange de bases positif. Or c'est le contraire qui se produit ; ce qui montre bien que d'une manière générale le Na est apporté par le Cl. Dans les eaux à échange de bases positif, le rNa est toujours inférieur à 500, sauf quelques exceptions dont nous donnons ci-contre les 4 relevées, avec leurs teneurs en Cl et Na.

	rCl	$r(Na + K)$
Permien West Texas....	590	629
Sonde 7 Saint-Marcet....	1020	1844
Balachany (Caucase).....	680	820
	1010	1030

Au-dessus de 500 rCl l'indice d'échange de bases est toujours positif. Nous en avons donné plus haut l'explication.

14. Le Potassium.

La teneur en potassium des eaux de gisements de pétrole varie considérablement, mais toutefois bien moins que celle du sodium. Le potassium peut manquer, en particulier dans les eaux à faible concentration, tandis que des eaux riches en sodium en renferment jusqu'à 11.176 mg/kg en

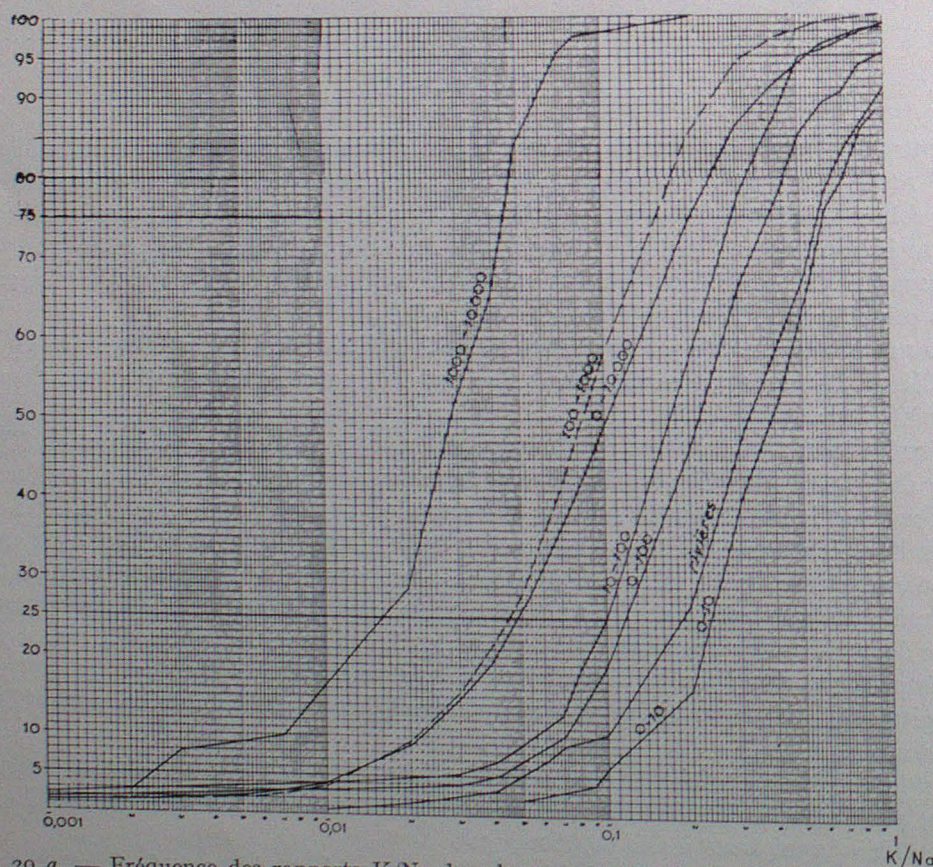


FIG. 29 a. — Fréquence des rapports K/Na dans les eaux souterraines d'origine météorique.

Californie et 13.246 mg/l (environ 11.900 mg/kg) au forage 19 à Saint-Marcet, 34.506 mg/l (environ 30.600 mg/kg) au forage I à Saint-Médard en Aquitaine méridionale.

Comme pour le sodium, le potassium a des origines multiples : sels solubles de potassium des terrains sédimentaires, K_2CO_3 , K_2SO_4 plutôt rares, KCl plus abondant, altération des silicates, plus particulièrement de l'orthose, du microcline, de l'anorthose, de la leucite et surtout des micas potassiques, muscovite, biotite, avec une mise en solution moins difficile du K pour les micas que pour les feldspaths ; enfin échanges de bases qui ont lieu entre les permutolites potassiques et les eaux calciques, magnésiennes ou sodiques.

Dans les dissolutions, le potassium est surtout amené avec du chlore, tout comme pour le Na ; tandis que, dans l'attaque des silicates, il est surtout apporté avec des ions $\text{CO}_3^{=}$ et HCO_3^- .

A priori, on pourrait penser que la limitation de la teneur en potassium est donnée par la solubilité des sels de potassium, assez voisine de celle du chlorure de sodium. Or il n'en est rien. Les plus hautes valeurs de K sont loin des saturations possibles. Et alors qu'on a mentionné des sels de Na dans les précipités naturels des eaux de gisements, il n'en est pas de même des sels de potassium, du moins à ma connaissance.

D'autres causes règlent donc les teneurs maxima du potassium.

Ce qui doit intervenir, ce sont les rapports du potassium au sodium dans les roches mises en solu-

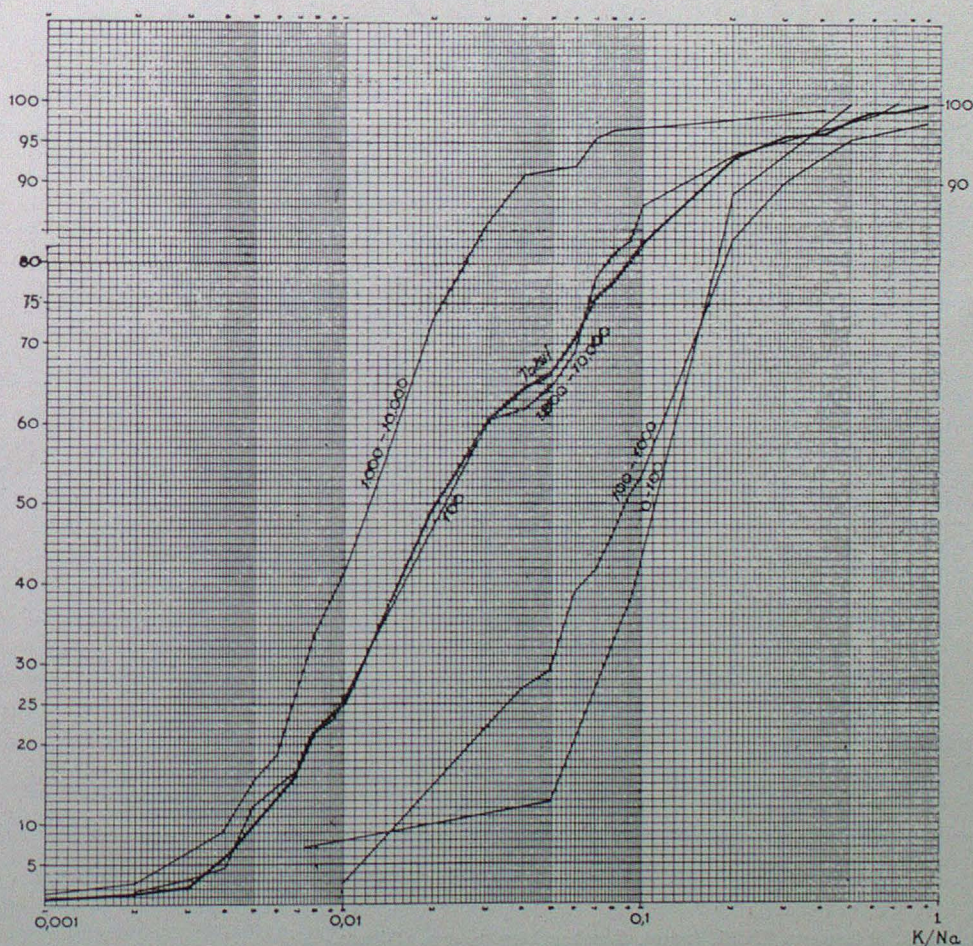


FIG. 29 b. — Fréquence des rapports K/Na dans les eaux de gisements de pétrole.

tion, dans les roches aquifères et dans les eaux. Dans les roches, le rapport K/Na est en moyenne le suivant :

Granites	1,41	(1)
Granodiorites	0,83	(1)
Diorites	0,70	(3)
Gabbros	0,39	(3)
Roches éruptives (moyenne)	0,918	(3)
Argiles	2,80	(2)
Grès	3,80	(2)
Calcaires	7,43	(2)
Roches sédimentaires (moyenne)	2,84	(2)
Shales (moyenne de 78)	3,64	(3)

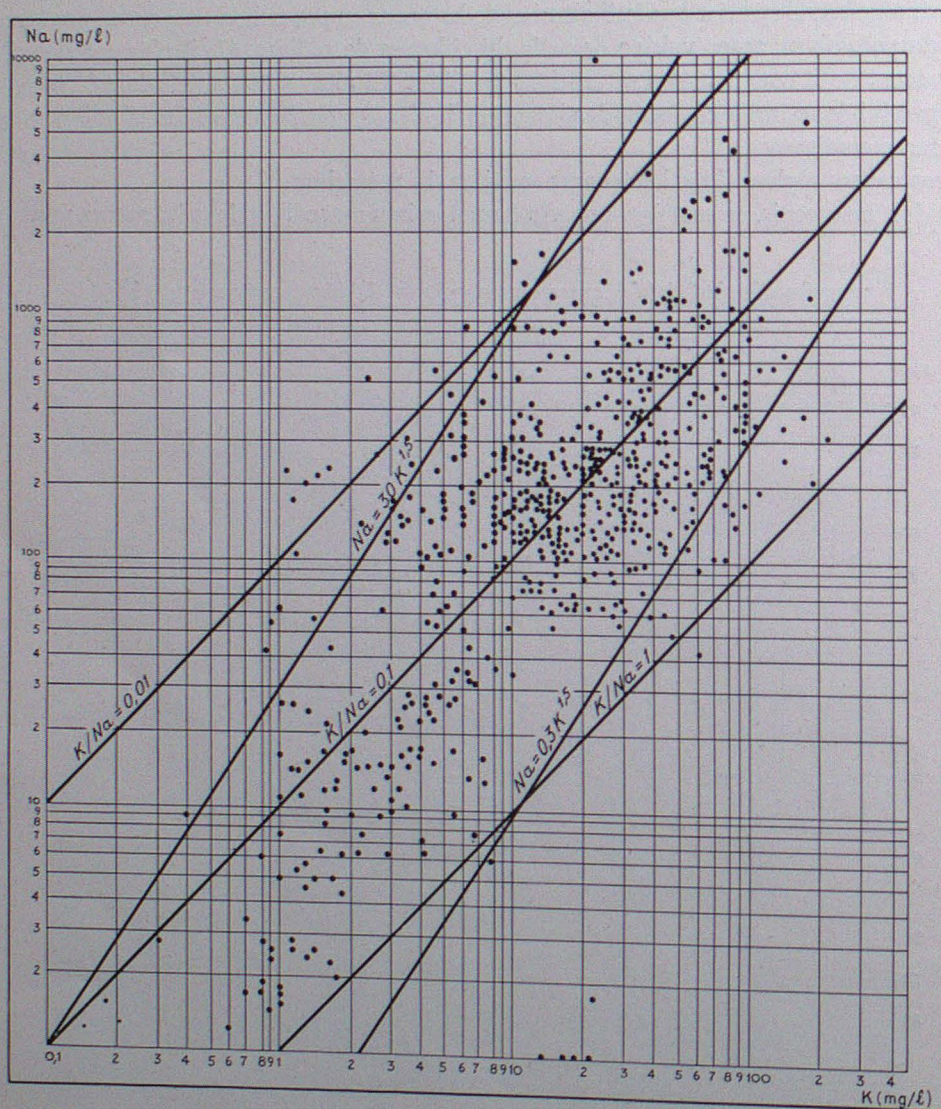


FIG. 30 a. — Rapports K/Na dans les eaux souterraines d'origine météorique.

(1) RANKAMA K. et SAHAMA Th. G. (1950). *Geochemistry*, p. 430, Chicago.

(2) NIGGLI P. (1952). *Gesteine und Minerallagerstätten, II, Exogene Gesteine und Minerallagerstätten*, p. 528, Bâle.

(3) D'après STOKES, in GOLDSCHMIDT V. M. (1954). *Geochemistry*, p. 158-159. Clarendon Press, Oxford.

Boues rouges océaniques	1,56	(1)
Boues bleues océaniques	2,41	(1)
Boue à globigérines.....	1,52	(1)
Moyenne des sédiments.....	1,65	(1)
Boues terrigènes (moyenne de 52).....	2,36	(2)

J. E. LAMAR et R. S. SHRODE (1953) ⁽³⁾ ont étudié les sels solubles des calcaires et dolomies du Paléozoïque, depuis le Cambrien jusqu'au Pennsylvanien de l'Illinois. Les rapports K/Na en sont les suivants :

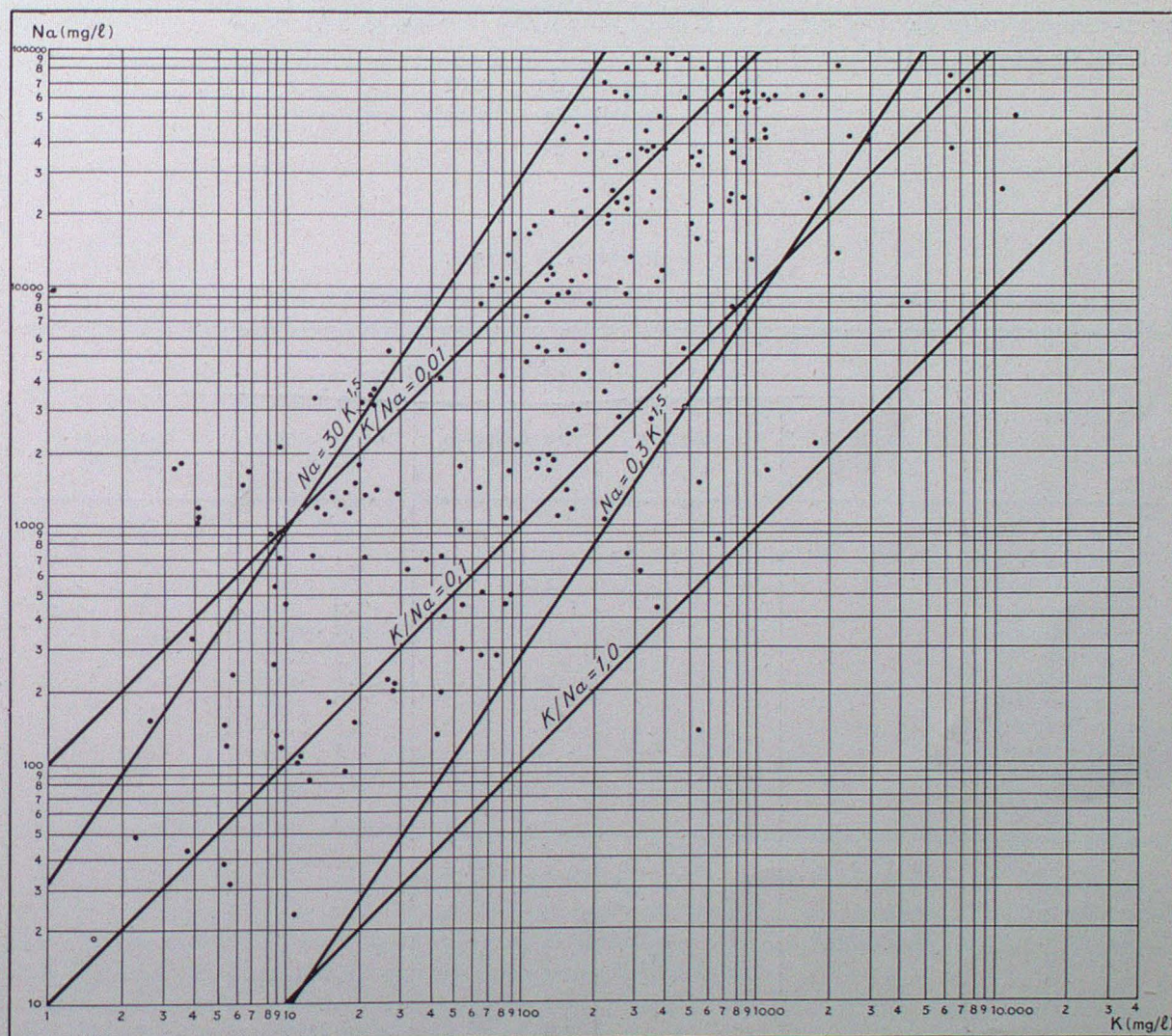


FIG. 30 b. — Rapports K/Na dans les eaux de gisements de pétrole.

(1) D'après STOKES, in GOLDSCHMIDT V. M. (1954). *Geochemistry*, p. 158-159. Clarendon Press, Oxford.

(2) D'après STEIGER in GOLDSCHMIDT (1954). *Loc. cit.*

(3) LAMAR J. E. et SHRODE R. S. (1953), Water soluble salts in limestones and dolomites. *Economic Geology*, **48**, n° 2, 97-112.

	NOMBRE DE ROCHES	MAXIMUM	MINIMUM	MOYENNE
Calcaires.....	11	1,50	0,13	0,37
Dolomies	8	0,71	0,17	0,31

Dans les eaux de gisements de pétrole, les rapports K/Na sont tout différents, entre 0,001 et 1, pratiquement entre 0,004 et 0,27, 5 % d'eau ayant K/Na < 0,004 et 5 % K/Na > 0,27. Dans le tableau de fréquences (tableau I) :

La médiane est de 0,02

Le 1^{er} quartile de 0,01

Le 2^e quartile de 0,07

TABLEAU I.

Eaux de gisements de pétrole.

Fréquences des rapports K/Na pour les différentes concentrations de Na en mg/kg.

K/Na	Na mg/kg				
	0-100 8 (1)	100-1000 41 (1)	1000-10000 66 (1)	10000-100000 86 (1)	0-100000 201 (1)
0,00 -0,001				1,2 1,2	0,5 0,5
0,001-0,002				1,2 2,4	1,0 1,5
0,002-0,003			1,5 1,5		0,5 2,0
0,003-0,004			1,5 3,0		3,5 5,5
0,004-0,005			1,5 4,5	7,0 9,4	4,5 10,0
0,005-0,006			7,6 12,1	5,8 15,2	1,5 11,5
0,006-0,007				3,5 18,7	5,0 16,5
0,007-0,008			4,5 16,6	8,1 26,8	4,5 21,0
0,008-0,009			4,5 21,1	7,0 33,8	2,0 23,0
0,009-0,01			1,5 22,6	3,5 37,3	2,0 25,0
0,01 -0,02		2,4 2,4		3,5 40,8	24,4 49,4
0,02 -0,03		12,2 14,6	24,2 46,8	32,6 73,4	100,9 60,3
0,03 -0,04		7,3 21,9	13,6 60,4	11,6 85,0	4,0 64,3
0,04 -0,05		4,9 26,8	1,5 61,9	5,8 90,8	2,0 66,3
0,05 -0,06	12,5 12,5	2,4 29,2	3,0 64,9		4,0 70,3
0,06 -0,07		9,8 39,0	4,5 69,4	1,2 92,0	5,0 75,3
0,07 -0,08		2,4 41,4	9,1 78,5	3,5 95,5	2,5 77,8
0,08 -0,09		4,9 46,3	3,0 81,5	1,2 96,7	2,5 80,3
0,09 -0,1	25,0 37,5	4,9 51,2	1,5 83,0		2,0 82,3
0,1 -0,2		2,4 53,6	4,5 87,5		10,9 93,2
0,2 -0,3	50,0 87,5	29,3 82,9	6,1 93,6	1,2 97,9	2,0 95,2
0,3 -0,4		7,3 90,2	1,5 95,1		1,0 96,2
0,4 -0,5	12,5 100,0		1,5 96,6	1,2 99,1	1,5 97,7
0,5 -0,6		4,9 95,1			0,5 98,2
0,6 -0,7			1,5 98,1		0,5 98,7
0,7 -0,8			1,5 99,6		
0,8 -0,9		2,4 97,5			
0,9 -1,0		2,4 99,9			
<1,0					
				1,2 100,3	0,5 99,2
					1,0 100,2

(1) Nombre d'échantillons.

TABLEAU II.

Eaux souterraines et eaux de rivières.

Fréquences des rapports K/Na pour les différentes concentrations de Na en mg/kg.

K/Na	EAUX SOUTERRAINES Na mg/kg										RIVIÈRES	
	0-10 50 ⁽¹⁾	10-100 136 ⁽¹⁾		0-100 186 ⁽¹⁾		100-1000 415 ⁽¹⁾		1000-10000 42 ⁽¹⁾		0-10000 643 ⁽¹⁾	203 ⁽¹⁾	
0,000-0,001		2,2	2,2	1,6	1,6	1,2	1,2			1,2	1,2	
0,001-0,002								2,4	2,4	0,2	1,4	
0,002-0,003								4,8	7,2	0,3	1,7	
0,003-0,004												
0,004-0,005						0,5	1,7			0,3	2,0	
0,005-0,006												
0,006-0,007						1,2	2,7	2,4	9,6	0,8	2,8	
0,007-0,008						0,24	2,9	2,4	12,0	0,3	3,1	
0,008-0,009						0,2	3,1	2,4	14,4	0,3	3,4	
0,009-0,01						0,2	3,3			0,2	3,6	0,5
0,01-0,02		2,2	4,4	1,6	3,2	5,8	9,1	14,3	28,7	5,1	8,7	1,0
0,02-0,03		0,7	5,1	0,5	3,7	6,0	15,1	23,8	52,5	5,6	14,3	
0,03-0,04		1,5	6,6	1,1	4,8	6,7	21,8	11,9	64,4	5,4	19,7	1,5
0,04-0,05	2	2,2	8,8	2,2	7,0	5,8	27,6	19,0	83,4	5,6	25,3	2,0
0,05-0,06	2	2,2	11,0	1,6	8,6	7,5	35,1	7,1	90,5	5,8	31,1	1,5
0,06-0,07		1,5	12,5	1,1	9,7	6,5	41,6	4,8	95,3	4,8	35,9	2,0
0,07-0,08		5,7	18,2	3,8	13,5	6,7	48,3	2,4	97,7	5,6	41,5	0,5
0,08-0,09	2	3,7	21,9	2,7	16,2	5,1	53,4			4,0	45,5	
0,09-0,1	2	2,9	4,8	2,7	18,9	5,1	58,5			4,0	49,5	1,0
0,1-0,2	10	33,1	57,9	26,9	45,8	26,5	85,0	2,4	100,1	25,0	74,5	16,2
0,2-0,3	24	19,8	78,0	20,9	66,7	9,2	94,2			12,0	86,5	21,6
0,3-0,4	12	8,8	86,8	9,7	76,4	2,9	97,1			4,7	91,2	9,4
0,4-0,5	12	8,1	94,9	9,1	85,5	1,0	98,1			3,3	94,5	9,8
0,5-0,6	12	0,7	85,6	3,8	89,3	1,0	99,1			1,7	96,2	11,3
0,6-0,7	4			1,1	90,4	0,7	99,8			0,8	97,0	5,0
0,7-0,8	6	2,2	97,8	3,2	93,6					0,9	97,9	3,5
0,8-0,9	2			1,1	94,7					0,3	98,3	2,5
0,9-1,0		0,7	98,5	0,5	95,2	0,2	100,0			0,3	98,5	2,0
>1,0	12	2,2	100,7	4,8	100,00					1,4	99,9	8,9

(1) Nombre d'échantillons.

Le rapport K/Na est donc bien inférieur à celui de toutes les roches. Mais dans les eaux de gisements de pétrole, comme dans les eaux souterraines, on constate que le **rapport K/Na est fonction de la concentration en Na. Il est d'autant plus faible que la concentration est plus élevée. C'est ce que l'on voit sur le graphique que j'ai construit (fig. 29 et 30).**

Cette constatation avait été déjà en partie faite pour les eaux souterraines d'origine météorique, par divers auteurs qui ont montré que, dans les eaux à faible concentration, la quantité de potassium est souvent égale à celle du sodium, lorsque $K + Na < 3$ à 10 mg/kg (6 mg HARRY B. RIFFENBURG (1929) ⁽¹⁾, 10 mg MARGARET D. FORSTER (1933) ⁽²⁾, 3 à 4 mg COLLINS (1934) ⁽³⁾). Au-delà de ces valeurs,

(1) RIFFENBURG H. B. (1929), in SIMPSON H. W. Geology and ground water resources of North Dakota, U. S. Geological Survey, water supply paper n° 698, p. 274.

(2) FORSTER Margaret D. (1933), in FIEDLER A. G. et NYE Spencer S. Geology and ground water resources of the Roswell artesian basin, New-Mexico. *Ibid.*, n° 639, p. 162.

(3) COLLINS W. D., LAMAR W. L. et LOHR E. W. (1934). The industrial utility of public water supplies in the United States, 1932, U. S. Geological Survey, Water supply paper 658, p. 7.

la teneur en potassium s'accroît moins rapidement que celle du sodium, entraînant par conséquent une diminution du rapport K/Na. Selon COLLINS (1934), les eaux contenant de 30 à 50 mg/kg de K + Na, ont un rapport K/Na de 0,25 à 0,10. La statistique que j'ai faite montre que pour les faibles teneurs de K + Na, même inférieures à 3 ou 2 mg, K/Na reste pratiquement inférieur à 1, au voisinage de 0,5. Avec des teneurs de 10 mg de Na, K/Na oscille autour de 0,2, avec des teneurs de 50 mg autour de 0,1, et au-delà il descend progressivement pour n'atteindre plus qu'une moyenne de 0,01 pour des teneurs de 100 g/kg de Na.

La variation semble se faire suivant une fonction $Na = m K^{1,5}$. En effet sur un graphique logarithmique, à Na en abscisses et K en ordonnées, la presque totalité des eaux de gisements se place entre les deux droites $Na = 0,3 K^{1,5}$ et $Na = 30 K^{1,5}$. Et si l'on établit les fréquences des rapports K/Na dans les catégories d'eau : 0-100, 100-1.000, 1.000-10.000, 10.000-100.000 mg de Na, on obtient les valeurs suivantes des rapports K/Na :

Na en mg	0-100	100-1000	1000-10000	10000-100000
90 % de 5 à 95 %	0,003-0,33	0,012-0,47	0,00041-0,28	0,00026-0,069
Médiane	0,11	0,008	0,022	0,012
1 ^{er} quartile	0,068	0,037	0,0098	0,0068
2 ^e quartile	0,16	0,16	0,066	0,021

On voit donc la valeur médiane et les 2 quartiles diminuer au fur et à mesure de l'augmentation de la concentration en Na. C'est là une singularité dont nous aurons à rechercher les causes.

Il s'agit de savoir s'il en est de même dans les eaux souterraines d'origine météorique.

Dans celles-ci le rapport K/Na varie comme pour les eaux de gisements entre 0,001 et 1, pratiquement, c'est-à-dire pour 90 % des eaux (entre 5 et 95 %), de 0,012 à 0,5. Et l'on a pour :

Médiane	0,010
1 ^{er} quartile	0,048
2 ^e quartile	0,20

Ici aussi le rapport K/Na est bien inférieur à celui des roches. Ces valeurs sont toutefois plus élevées que celles des eaux de gisements. Cela tient à ce que les eaux d'origine météorique ont des concentrations plus faibles et que le rapport K/Na y est ainsi d'autant plus petit que la concentration en Na est plus élevée, ce qui apparaît nettement dans les caractéristiques de fréquences des catégories d'eaux : eaux de rivières, eaux à 0-10, 10-100, 100-1 000, 1.000-10.000 mg/kg de Na.

Na en mg	Eaux de rivières	Eaux souterraines d'origine météorique.				
		0-10	0-100	10-100	100-1000	1000-10000
90 % de 5 à 95 %	0,05-1,3	0,095-1,5	0,041-0,90	0,028-0,50	0,012-0,32	0,00025-0,068
Médiane	0,32	0,38	0,22	0,17	0,082	0,028
1 ^{er} quartile	0,18	0,23	0,12	0,10	0,045	0,016
2 ^e quartile	0,56	0,59	0,38	0,28	0,15	0,044

Et nous constatons que pour les différentes catégories examinées, les valeurs des médianes, des premiers et seconds quartiles sont très voisines de celles des mêmes catégories des eaux de gisements. Les différences sont telles que, dans un semblable travail, il n'est pas possible de les prendre en considération pour leur donner une signification. De même, le stock de 90 % oscille entre des valeurs de même ordre de grandeur que celles des eaux de gisements de pétrole. Et de plus, comme pour les eaux de gisements de pétrole, la variation du rapport K/Na en fonction de la concentration se fait suivant l'expression $Na = m K^{1.5}$ et la presque totalité des eaux se situe entre les droites $Na = 0,3 K^{1.5}$ et $Na = 30 K^{1.5}$. Les eaux de rivières ne semblent pas échapper non plus aux règles précédentes. Leurs caractéristiques statistiques viennent se superposer à celles des eaux souterraines à faible concentration de Na, les eaux de rivières n'étant somme toute que des eaux à faible teneur en Na. Rien dans le rapport K/Na ne permet donc de distinguer les eaux des gisements de pétrole des autres eaux souterraines et même des eaux superficielles.

En ce qui concerne les variations du rapport K/Na, nous devons nettement séparer celles qui sont indépendantes de la concentration du Na, de celles qui au contraire en dépendent.

Les variations indépendantes de la concentration donnent leur largeur horizontale aux bandes de fréquences de nos graphiques.

Des eaux de gisements ont systématiquement des rapports K/Na très élevés :

AQUITAINE S. N. P. A.	K mg/l	Na mg/l	K/Na
Forage Saint-Médard I	578	179	3,23
Forage Garlin Ib	4398	8415	0,522
Forage Saint-Médard I	34506	32924	1,05
Forage Garlin	11120	25750	0,432
Forage de Lacq	135,5	1971	0,069
—	1121	1605	0,70
—	168	2565	0,066
—	149	1398	0,106

D'autres, au contraire, ont systématiquement des rapports K/Na faibles, comme celles de Boryslaw ou celles du Permien de l'anticlinal de Polasna-Krasnokamsk en Russie.

<i>Eaux de Boryslaw</i>	K mg/l	Na mg/l	K/Na
Analyses de K. KATZ (1928)	187,9	51 240	0,00367
	3656	106 500	0,0360
	370	89 490	0,0413
	271,7	87 650	0,0031
	226	70 660	0,0032
	339,4	91 950	0,0037
	259,5	63 280	0,0041
	243,8	66 090	0,0037
	490,4	61 740	0,0079
	361,2	81 720	0,00397
	497,5	91 470	0,00546
	416,5	95 490	0,00436
<i>Anticlinal de Polasna-Krasnokamsk</i>	K mg/kg	Na mg/kg	K/Na
Analyses de KUTZNETOV (1943)	125	11 957	0,0104
	108	16 757	0,0064
	188	24 876	0,0075
	241	36 968	0,0065
	673	64 043	0,105

D'autres, enfin, ont systématiquement des rapports K/Na moyens, comme celles du Carbonifère de l'anticlinal de Polasna-Krasnokamsk.

	K mg/kg	Na mg/kg	K/Na
<i>Anticlinal de Polasna-Krasnokamsk.</i>			
Analyses de KUTZNETOV et NOVIKOV (1943).	556	82 134	0,0068
	737	56 657	0,0130
	879	53 097	0,0166
Carbonifère pétrolifère	1082	61 002	0,0177
	1046	60 971	0,0171
	1263	61 403	0,0206
Carbonifère non pétrolifère	1689	62 652	0,0269
	862	61 966	0,0139
	953	60 123	0,0158
	834	64 791	0,0129
	899	63 733	0,0141
	1019	62 468	0,0164

Ces variations doivent être dues aux phénomènes de mises en solution relatives du potassium et du sodium et aux phénomènes d'adsorption relative de ces deux métaux.

La teneur relative en potassium et en sodium immédiatement solubles des roches est une cause. C'est certainement du Trias potassique du Sud-Ouest de l'Aquitaine que vient directement ou indirectement la haute teneur en potassium des eaux des forages cités de la S. N. P. A. Dans d'autres eaux souterraines, comme celles sortant des tufs leucitiques aux environs de Rome, on remarque également un rapport K/Na au-dessus de la normale.

L'influence de la composition de la roche altérée est certainement très grande. Mais les phénomènes de mise en solution relative du potassium et du sodium ne sont pas simples. Le rapport K/Na des roches sédimentaires, aussi bien que celui des roches éruptives les plus abondantes, est nettement plus grand que 1, alors que, dans les eaux souterraines, il est généralement beaucoup plus petit que 1. C'est que, lors de l'altération des roches, le potassium éliminé de la roche doit rapidement se fixer sur les produits d'altération, soit adsorbé, soit rentrant dans la constitution des illites comme cela a déjà été admis. La roche altérée contient d'ailleurs souvent plus de potassium par rapport au sodium que la roche fraîche. Mais ce n'est pas de règle (*cf.* analyses *in* CLARKE, 1924 ⁽¹⁾, p. 496 et suiv. et *in* NIGGLI, 1952 ⁽²⁾). L'histoire géochimique du potassium n'est pas encore bien éclaircie. L'on est simplement amené à la conclusion générale que le potassium passe moins rapidement en solution dans les eaux souterraines et superficielles que le sodium. Mais il est bien curieux, si l'on admet la permanence des phénomènes, c'est-à-dire si l'on n'admet pas l'accroissement continu de la teneur en potassium du sol agricole, que les eaux de lessivage n'aient pas le même rapport K/Na que celui des roches. Il faut donc que les eaux de ruissellement transportent du potassium dans les particules solides, par exemple du potassium dans les illites, ou du potassium adsorbé. C'est ce potassium fixé par les particules solides qui donnerait aux roches sédimentaires leur rapport K/Na plus élevé que celui des roches éruptives. Cela mériterait d'être mis en évidence.

Les variations dépendant de la concentration sont celles qui donnent l'inclinaison aux bandes de nos graphiques. Elles suivent l'équation $Na = mK^{1,5}$ et sont encore plus difficiles à expliquer.

Les eaux superficielles, de rivières du moins, qui ont d'ailleurs une faible concentration en éléments, de même que les eaux souterraines à faible concentration, ont un rapport K/Na élevé, mais encore inférieur à celui des roches. Plus les eaux souterraines sont concentrées, plus le rapport K, Na est faible. Il s'agirait donc d'abord de connaître les causes de cette concentration.

La concentration par évaporation peut s'appliquer à certains cas, comme à certaines eaux de gisements.

A priori, il semble que la concentration par mise en solution soit le facteur essentiel. En effet, à

(1) CLARKE F. W. (1924). The data of geochemistry, 5^e édit., U. S. Geological Survey, Bull. 770.

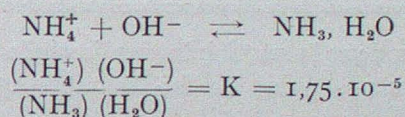
(2) *Loc. cit.*

partir d'une certaine profondeur, les substances en solution dans les eaux ne proviennent pas de l'altération totale des minéraux, car le gaz carbonique dissous, agent principal d'attaque, y est déjà équilibré, mais par un lessivage des roches. Ce sont donc des hydrolyses et des dissolutions pures qui doivent surtout se produire, enrichissant les eaux en chlorures et en sulfates. On pourrait donc être amené à conclure que la mise en solution par dissolution pure est d'autant plus difficile pour K par rapport à Na que la concentration augmente, le rapport K/Na allant en diminuant. Mais nous pourrions également supposer que par la suite, lors de leur contact avec les roches, il se produise un échange de bases fixant du potassium contre du sodium ou du calcium ou du magnésium, ce qui pourrait expliquer pourquoi dans les roches sédimentaires le rapport K/Na est plus grand que dans les sédiments marins actuels.

Il est à remarquer que dans l'eau de mer la diminution du potassium n'est pas poussée aussi loin que dans les eaux souterraines. Si évidemment le rapport K/Na = 0,03 environ est beaucoup plus faible que dans les eaux de rivière, il est par contre plus élevé que dans les eaux souterraines à concentration égale de Na. Ceci peut être en liaison avec le rapport K/Na des sédiments actuels, plus faible que dans les roches sédimentaires.

15. L'Ammonium.

La dissociation des sels d'ammonium dans l'eau fait apparaître un ion NH_4^+ , mais qui, en solution très étendue, se transforme, partiellement tout au moins, en une molécule non dissociée, dépourvue de charge, suivant la réaction réversible :



Ainsi la proportion de NH_4 et de NH_3 varie avec le pH de l'eau et sa température. Aux pH de 6 à 7, la presque totalité est à l'état NH_4^+ , tandis que le contraire se produit aux pH élevés (11-12). Rappelons que les potentiels d'oxydo-réduction, permettant la présence d'ions Fe^{2+} , excluent la présence d'ions NO_3^- , Fe^{2+} et NH_4 peuvent être ainsi liés.

NH_4 en mg	GISEMENTS ROUMANIE 45 eaux (1)	GISEMENTS CALIFORNIE 82 eaux (2)	RUSSIE ANTICLINAL POLASNA-KRASNOKAMSK 18 eaux (3)	HONGRIE 7 eaux (4)
0	0	15,9		
0-50	20,0 %	20,75 %	11,1 %	100 %
50-100	22,2	20,75	22,2	
100-150	13,3	12,2	27,8	
150-200	11,1	18,3	33,3	
200-250	8,9	8,5		
250-300	11,1	1,2	5,6	
300-350	6,7	2,4		
350-400	4,4			
400-450	2,2			
Moyenne	155 mg/l	93	122	10,6

(1) D'après analyses in PETRESCU (1937).

(2) D'après analyses in Problems of petroleum geology, p. 960 et suiv.

(3) D'après analyses in KUTZNETOV (1943), (1946), et KUTZNETOV et NOVIKOV (1943).

(4) D'après analyses in TELEGI ROTH (1950).

Les eaux de gisements de pétrole renferment fréquemment des teneurs extrêmement élevées en NH_4 , de 100 mg/l, 200 mg/l et pouvant même monter jusqu'à plus de 400 mg/kg. Ainsi une moyenne de NH_4 de 45 eaux de Roumanie donne 155 mg/kg, de 82 eaux de Californie 93 mg/kg, et de 18 eaux de l'anticlinal de Polasna-Krasnokamsk en Russie, 122 mg/kg.

Il est vraisemblable que si l'on avait dosé l'ammonium des eaux de tous les gisements de pétrole, la fréquence de l'ammonium serait beaucoup plus grande qu'elle n'est actuellement.

Il est à remarquer que l'on peut trouver de semblables teneurs élevées dans les eaux d'origine volcanique. Ainsi la source n° 435 de Kriswich et Myvain en Islande renferme 200 mg de NH_4 ⁽¹⁾. L'eau de Salsomaggiore en contient 152 mg/kg ⁽²⁾. Mais dans ce dernier cas on peut se demander s'il n'y a pas une relation avec des hydrocarbures que l'eau effectivement remonte : dans les sources thermominérales et, en particulier semble-t-il, dans celles qui sont issues des terrains cristallins et peuvent avoir une origine juvénile, du moins partielle, on peut toujours ou à peu près toujours en rencontrer. Mais en moyenne, il y en a moins de 1 mg/kg, tout au plus quelques dixièmes de milligrammes. Voici la moyenne et les extrêmes de quelques eaux :

	NOMBRE D'EAU	MOYENNE	EXTRÊMES
Portugal.	11	0,16	0,01-0,60
Massif Central.....	12	0,52	0,2 -1,00

Mais d'autres eaux minérales dont la participation juvénile est douteuse ou nulle, peuvent également renfermer NH_4 : Cauterets 0,03-0,04, Ax-les-Thermes 0,25-0,4, Vittel 0,3-0,4, Contrexeville 0,3, etc.

Certes l'ammonium existe aussi parfois dans les eaux ordinaires vadoses, lorsque les conditions réductrices s'y trouvent installées, qu'il y ait soit des matières organiques, soit des roches ferrugineuses et en particulier des sables ferrugineux. Dans ces conditions, dans les sources ordinaires, il y en a généralement moins de 1 mg et la moyenne des teneurs non nulles, relevées, est de 0,05. Dans les forages profonds, la présence d'ammoniaque est moins rare, en raison de la plus grande fréquence des conditions réductrices et de la plus grande difficulté d'accès de l'oxygène. La teneur en NH_4 peut s'élever jusqu'à 3 mg. La moyenne générale des teneurs de NH_4 présent est 0,25. Les eaux profondes de la craie du bassin de Londres ont une moyenne de 0,7.

Même dans les nappes peu profondes, en particulier lorsqu'elles sont en contact avec des couches ligniteuses, il peut y avoir parfois des teneurs plus élevées en NH_4 . A Lugon (Gironde), l'auteur a noté 15 mg/l dans une eau des alluvions ligniteuses du Flandrien. Mais jamais ces teneurs n'atteignent celles des eaux de gisements de pétrole.

En somme, on ne retrouve nulle part ailleurs, sauf dans certaines eaux volcaniques, des concentrations élevées, comparables à celles des eaux de gisements de pétrole.

Quelle peut être l'origine de cette ammoniaque ?

Elle ne peut venir directement de l'eau de mer, dans laquelle la teneur en N est de l'ammoniaque 0,005-0,05 parfois 0,35, des nitrites 0,0001-0,05, des nitrates 0,001-0,7, organique 0,03-0,2 mg/kg. Au total, le maximum est de 1 à 1,3 mg/kg. Peut-être peut-elle, du moins en partie, avoir son origine dans les eaux d'imbibition des sédiments. MURRAY et IRVINE ont trouvé de 4-80 mg d'azote ammoniacal dans l'eau d'imbibition des boues bleues du Firth of Forth, du port et de la station mari-

(1) TOM F. W. BARTH (1950). Volcanic geology. Hot springs and geysers of Iceland. Carnegie Institution of Washington, Publication 587.

(2) BARDET. Hydrologie italienne.

time de Granton. Mais ces valeurs sont encore assez éloignées de celles que nous avons citées, de certaines eaux de gisements de pétrole. Mais nous ne connaissons que trop peu de choses encore sur les eaux d'imbibition dont certaines pourraient avoir des teneurs beaucoup plus comparables. En tous les cas on voit là une source de l'ammoniaque. Peut être aussi vient-il du pétrole lui-même, après sa genèse. Quoi qu'il en soit, on peut dire que si l'on fait exception des eaux d'origine volcanique, les hautes teneurs constatées en ammonium caractérisent les eaux de gisements de pétrole.

16. Le Lithium.

D'après RANKAMA et SAHAMA (1949) ⁽¹⁾, le lithium suivrait le cours du magnésium dans les processus d'altération des roches. C'est pourquoi le rapport Li/Mg des hydrolysats, oxydats marins et des calcaires est sensiblement du même ordre de grandeur que celui des roches éruptives. C'est donc ce rapport Li/Mg que nous devrions considérer dans les eaux.

Dans les eaux issues des terrains cristallins, Li/Mg est plutôt élevé, 0,01 à 1. Dans celles des terrains sédimentaires, Li/Mg paraît être plus faible, 0,001 à 0,01. Par contre les rapports Li/K, de 0,01-0,05, et Li/Na, de 0,001-0,008, paraissent être plus constants ; ce qui voudrait dire qu'ici le lithium suivrait plus naturellement le sort des éléments alcalins, conformément à sa place dans la table périodique des éléments. De plus le lithium a un potentiel ionique de 1,28 beaucoup plus proche de celui de Na, 1,02 et de K, 0,75, que de ceux de Ca, 1,89, et de Mg, 2,56.

L'eau de mer n'a que des rapports Li/Mg = 0,00008, Li/K = 0,00026, Li/Na = 0,000009. Elle présente par conséquent un appauvrissement important en lithium.

On ne possède que très peu, ou pour ainsi dire pas, de dosages de Li des eaux de gisements. Pour 2 eaux de Hongrie, TELEGI ROTH (1950) donne (en mg/l) :

Eau	Li	Mg	K	Na	Li/Mg	Li/K	Li/Na
9 16	83,97 0	22,429 32,3	88,75 64,6	4927,44 8243,6	1,172 0	0,947 0	0,01705 0

On ne peut encore porter de jugement, faute d'analyses. Néanmoins les deux précédentes indiquent qu'il peut y avoir des teneurs anormalement élevées en lithium, mais aussi que celui-ci peut faire défaut.

17. Le Magnésium.

Le magnésium lui aussi a des valeurs très variables, mais loin d'atteindre celles du calcium, malgré la plus grande solubilité de certains de ses sels.

Il ne semble pas que la teneur en Mg dépasse 530 milliéquivalents (Carbonifère de l'anticlinal de Polasna-Krasnokamsk).

Le magnésium provient essentiellement de l'attaque des dolomies ou des calcaires dolomitiques, mais cependant aussi des sels de magnésium qui peuvent se trouver mêlés au gypse et à l'anhydrite. Il est en effet à remarquer que ce sont surtout les eaux riches en SO_4 , qui le sont aussi en Mg.

(1) *Loc. cit.*

Mais les hautes teneurs de Mg sont surtout apportées par les échanges des alcalino-terreux des **permutolites** contre les alcalins des eaux. C'est bien visible sur les graphiques (Carbonifère de l'anticlinal de Polasna-Krasnokamsk, eaux de l'Oklahoma, de Boryslaw, de Californie).

Le magnésium n'est pas touché ou est moins touché par la réduction des sulfates qui a par conséquent tendance à augmenter le rapport rMg/rCa comme nous l'avons vu.

Les diminutions de teneurs en Mg proviennent surtout des échanges de bases négatifs, qui peuvent dans certains cas même rendre à peu près nulle cette teneur en Mg.

Pour les variations du rapport rMg/rCa , on se reportera à la réduction des sulfates (p. 675) et aux échanges de bases (p. 688 et 690).

Mais ce qui se dégage des nombreuses analyses, c'est que la concentration du magnésium est en général bien moindre que celle du calcium. Comme la solubilité des sels de Mg est plus grande que celle des sels de calcium, la raison ne peut en être que dans la moindre abondance du magnésium dans les roches sédimentaires.

18. Le Calcium.

La teneur en calcium des eaux de gisements de pétrole est très variable, depuis 0 jusqu'à plus de 1.200 milliéquivalents, soit 24 g, valeur particulièrement remarquable.

Le calcium, lui-même, a son origine essentielle dans la mise en solution, par dissolution ou attaque, de certaines roches sédimentaires, plus particulièrement des calcaires, dolomies, gypse, anhydrite, marne. Les grès n'en fournissent que par leurs impuretés. Et les roches cristallines et cristallophyliennes ne peuvent en donner que de faibles quantités, en raison de la difficulté des attaques.

En principe la concentration en Ca est donc liée à la concentration en anions HCO_3^- et $CO_3^{=}$ et $SO_4^{=}$. Mais la solubilité du calcaire est faible. Le Ca pouvant provenir du CO_3Ca varie de 4 à 10 ou même 15 milliéquivalents dans les eaux de gisements de pétrole. Le Ca originaire de la dissolution du SO_4Ca est au maximum de 31 milliéquivalents dans l'eau pure, mais ne monte que jusqu'à 107 milliéquivalents dans l'eau très chargée en NaCl. Au total la dissolution et les attaques chimiques ne peuvent guère donner plus de 138 milliéquivalents. Seuls les échanges de bases sont capables d'augmenter considérablement cette teneur en calcium, qui peut ainsi dépasser 1.000 milliéquivalents (20 g), comme par exemple dans le gisement de Boryslaw en Pologne, et même atteindre 1.200 milliéquivalents (24 g) dans les eaux de l'anticlinal de Polasna-Krasnokamsk ou dans celles du Turkmenistan. La teneur en Ca est alors limitée soit par les produits $[CO_3][Ca]$ ou $[HCO_3]^2[Ca]$ ou par le produit $[SO_4][Ca]$, mais non par la solubilité du $CaCl_2$ (595 g/l, soit 13.000 milliéquivalents) qui, elle, n'est jamais atteinte.

Par contre la teneur en Ca des eaux de gisements de pétrole peut être fortement diminuée par les phénomènes de réduction des sulfates ou par les échanges de bases de Ca contre Na, à tel point que la valeur du Ca peut pratiquement tomber à 0. Nous avons examiné ces faits plus haut. Nous n'y revenons pas.

19. Le Strontium.

Les eaux de gisements de pétrole, maintes fois, renferment de hautes teneurs en strontium. Mais, d'autre part, certaines eaux de gisements n'en contiennent pas ou très peu, et des eaux autres que celles de gisements en ont parfois aussi de grandes quantités.

Le strontium ne peut donc a priori servir de caractéristique. Mais il faut ajouter que les analyses sont trop peu nombreuses pour tirer des conclusions définitives.

Calcium et strontium ont des rayons ioniques voisins, Ca^{2+} , 1,06 Å, Sr^{2+} , 1,27 Å, et peuvent de ce fait se remplacer et posséder souvent la même histoire géochimique. Autrement dit le strontium est un compagnon du calcium. C'est pourquoi d'ailleurs les roches calcaires sont les plus riches en strontium et les eaux les plus calciques les plus riches en strontium.

	N°	Cl	Ca	Sr	Sr/Ca
<i>Appalaches</i> , in VAN A. MILLS et ROGER C. WELLS (1919).					
Hundred foot sands.....	7	82350	11400	210	0,0184
Various sands.....	14	50330	5580	40	0,00717
Keener sands.....	19	38890	2980	80	0,0268
Various sands.....	33	88820	13790	110	0,00798
	38	196000	30500	4300 ^{ba}	0,141
	39	13800	2580	1050	0,407
<i>Californie</i> , in PIPER, GARRET et autres (1953).					
4/13-14 R		15310	547	5,5	0,0101
5/11-35M		13700	300	12	0,0400
5/11-28R ₄		17350	376	8,2	0,0218
6/11-11A ₂ ⁹		14370	177	2,6	0,0147

	N°	Cl	Ca	Sr	Sr/Ca	
<i>Hongrie</i> , in TELEGDI ROTH (1950).						
	9	7487,75	173,9	0	0,000	
	14	342,6	192,9	3,1	0,01606	
	15	5372,2	154,1	0,3	0,0286	
	16	3104,1	87,2	2,5	0,00195	
<i>Russie</i> , TAGEEVA (1943).						
Permien Tartarie.....	8 éch.			45		non eaux
Carbonifère id.	3			410		de gisements
Second Baký	13			300		eaux de gisements
<i>France</i> .						
Garlin	2658m			0	0,000	
Eau de mer DESGREZ et MEUNIER.....				13,5	0,0212	

Nous avons donc à comparer les rapports Sr/Ca.

Dans les eaux normales, le rapport Sr/Ca varie généralement entre 0,01 et 0,001. Dans l'eau de mer il est de 0,0212 (1). Les rapports Sr/Ca des eaux de gisements de pétrole n'en diffèrent donc pas, sauf pour 2 eaux des Appalaches, particulièrement riches.

La solubilité du carbonate de strontium est plus faible que celle du carbonate de calcium. Les produits de solubilité sont (2) :

$$[\text{CO}_3][\text{Sr}] = 1,6 \cdot 10^{-9} \text{ à } 25^\circ$$

$$[\text{CO}_3][\text{Ca}] = 0,87 \cdot 10^{-8} \text{ à } 25^\circ$$

(1) A. DESGREZ et J. MEUNIER. Recherche et dosage du strontium dans l'eau de la mer. *C. R. Ac. Sc.*, **183**, 689.

(2) HOGDMAN (1951). Handbook of chemistry and physics, 33^e édit.

Dans une eau saturée en carbonate de calcium, comme cela a presque toujours lieu dans les eaux souterraines, la valeur maximum du rapport Sr/Ca serait $[Sr]/[Ca] = 0,184$ soit $Sr/Ca = 0,400$, chiffre très voisin de celui de l'échantillon, 39, des Appalaches.

En somme la teneur en strontium des eaux n'est pas limitée par sa solubilité, mais est donnée par la proportion de ce métal dans les roches.

20. Le Baryum.

Très peu de dosages de baryum ont été effectués dans les eaux de gisements de pétrole. En voici quelques-uns :

	SO ₄	Ba	[SO ₄] [Ba]
	mg	mg	
Forage Garlin (Aquitaine)		0	
Hongrie ⁽¹⁾	7,5	1,2	$6,8 \cdot 10^{-10}$
Californie ⁽²⁾			
4/13-14R....	41	28	$870 \cdot 10^{-10}$
5/11-35M....	68	0	0
5/11-28R ₄ ...	142	1,4	$150 \cdot 10^{-10}$
6/11-A ₂ ⁹	2,4	1,0	$1,8 \cdot 10^{-10}$

(1) TELEGI ROTH (1950).

(2) PIPER, GARRET et autres (1953).

C'est la solubilité extrêmement faible du sulfate de baryum, 2,00 mg à 10° ; 2,4 mg à 20° ; 2,85 mg à 30° ; 3,36 mg à 50° ⁽¹⁾, qui règle la teneur en baryum.

Mais les eaux de gisements peuvent être considérablement appauvries en SO₄, jusqu'à l'absence même de SO₄⁼, par la réduction des sulfates. Aussi malgré la faible valeur du produit de solubilité du BaSO₄, de $0,87 \cdot 10^{-10}$ à 18°, $1,08 \cdot 10^{-10}$ à 25°, $1,98 \cdot 10^{-10}$ à 50° ⁽¹⁾, les eaux de gisements seront-elles susceptibles de renfermer de grandes quantités de baryum. Le produit de solubilité donne en effet :

Les quelques analyses montrent que d'une manière générale la saturation doit être souvent atteinte, car on trouve des produits [Ba] [SO₄] bien supérieurs à $1 \cdot 10^{-10}$. D'ailleurs les eaux de gisements ont donné des incrustations de barytine dans les tubages de forages dans les Appalaches ⁽²⁾.

En Angleterre, dans des eaux fossiles ou stagnantes, on trouve même des teneurs de 1 et même 3 g/l de Ba ⁽³⁾ avec des produits [Ba] [SO₄] encore plus grands. Il est possible que ce produit soit considérablement augmenté par la teneur en Cl et en Na des eaux. D'ailleurs l'eau de mer avec sa teneur de 0,05 mg seulement par litre, et une teneur en SO₄ de 2.777 mg/l, donne un produit [SO₄] [Ba] = $105 \cdot 10^{-10}$ qui confirmerait la vue précédente.

Le baryum ne peut guère avoir sa seule origine dans l'eau connée, puisque l'eau de mer ne contient que 0,05 mg de Ba. Il ne peut donc guère provenir que des terrains encaissants.

21. Le Vanadium.

Il ne semble pas y avoir de dosages de vanadium dans les eaux de gisements, quoique l'on sache que bien des pétroles ainsi que des biolithes soient enrichies en vanadium, comme le montre le tableau suivant ⁽⁴⁾ :

(1) HOGDMAN (1951). *Loc. cit.*

(2) MILLS et WELLS (1919).

(3) ANDERSON (1945).

(4) RANKAMA et SAHAMA. *Loc. cit.*

SO ₄ mg/l	Ba mg/l
0,0096	137
0,096	13,7
0,96	1,37
9,6	0,137
96	0,0137

Roches éruptives.....	1-56 g/t parfois jusqu'à 320 g/t
— sédimentaires.....	0-600
Asphalte.....	5400 en moyenne
Phosphate bitumineux.....	1600 —
Charbon.....	800 —
Graphite.....	200 —

L'eau de mer en contient 0,0003 mg/l.

22. Le Manganèse.

Le manganèse se comporte de la même manière que le fer vis-à-vis des ions $\text{CO}_3^{=}$, HCO_2 , H^+ et OH^- . Et la solubilité du bicarbonate et du carbonate de manganèse est plus grande que celle du fer. C'est pourquoi, et pour la même raison et avec la même signification, les eaux de gisements de pétrole peuvent renfermer des teneurs élevées en manganèse.

Mais très peu de dosages de Mn ont été faits dans les eaux de gisements de pétrole.

MANGANÈSE	HCO_3	CO_3	pH	Fe	Mn
Pechelbronn 4541/61	433		7,3	tr	11,0
— 4550/63	281		6,9	40	8,2
Hongrie : 9	1121,68	0		28,91	0

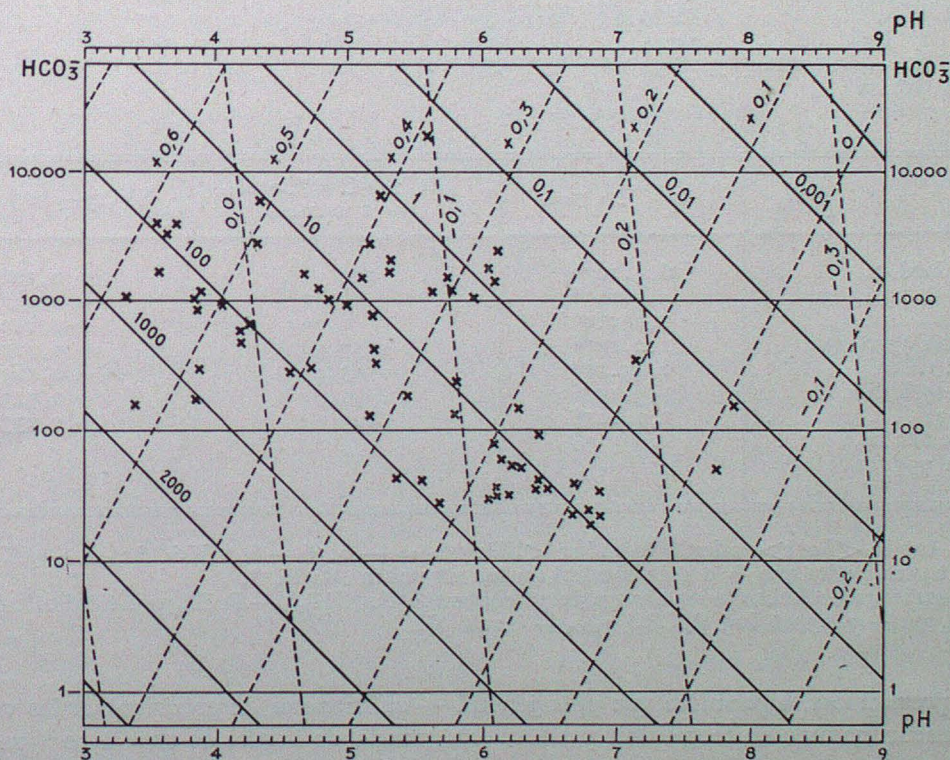


FIG. 31. — Teneur en fer des eaux de gisements de pétrole, en fonction de la concentration en HCO_3 .

En ordonnée : concentration en mg/l de HCO_3 de l'eau.

Les obliques en traits continus donnent les lignes d'égale concentration en mg/l de Fe de l'eau.

En abscisse : le pH d'équilibre de l'eau ; les obliques pointillées descendant vers la droite donnent le potentiel redox de limite des champs de précipitation $\text{FeCO}_3\text{-Fe(OH)}_3$; les obliques pointillées descendant vers la gauche, le potentiel redox de limite des champs de précipitation $\text{FeCO}_3\text{-FeS}$.

23. Le Fer.

Les eaux de gisements de pétrole ont des teneurs élevées en $\langle \text{HCO}_3^- \rangle$ de l'ordre de grandeur de $3 \cdot 10^{-1}$ à 10^{-3} moles ou équivalents, et d'un autre côté un potentiel d'oxydo-réduction, Eh, plutôt faible, dû à la présence des hydrocarbures.

En conséquence, à des pH faibles, les eaux tombent dans le champ de précipitation FeCO_3 et à des pH élevés dans celui de $\text{Fe}(\text{OH})_3$ si le Eh est très faible (fig. 3). D'ailleurs des précipitations aussi bien d'oxyde ferrique que de carbonate de fer ont été observées le long des tubages des puits de pétrole et dans les interstices des sables, dans les champs pétrolifères des Appalaches (MILLS et WELLS, 1919).

Teneur en Fe de quelques eaux.

	μ	pH	HCO_3	Fe	$[\text{HCO}_3]$	$[\text{Fe}^{++}]$
			mg/kg	mg/kg	mols	mols
1 Saint-Médard 1.....	3,44	5,62	1000	734	$1,64 \cdot 10^{-2}$	$1,31 \cdot 10^{-2}$
2 Plagne 1 à 1.943 m.....	1,57	7,5	188	0,15	$3,13 \cdot 10^{-3}$	$2,68 \cdot 10^{-6}$
3 S. M. 5.....	2,64	6,7	49	0,5	$8,03 \cdot 10^{-4}$	$8,93 \cdot 10^{-6}$
4 Pechelbron 4550/63.....	1,84	6,9	281	40	$4,61 \cdot 10^{-3}$	$7,14 \cdot 10^{-4}$
5 Iran well 7.....	4,88	6,8	170	1140	$2,79 \cdot 10^{-3}$	$2,04 \cdot 10^{-2}$
6 — 17 Lali.....	3,74	5,4	720	300	$1,18 \cdot 10^{-2}$	$5,36 \cdot 10^{-3}$
7 — 31.....	5,18	5,96	250	700	$4,10 \cdot 10^{-3}$	$1,55 \cdot 10^{-2}$
8 Lacq 7 à 622 m.....		8,9-9		0		
9 — 32 à 793 m.....		8,0-8,5		tr		

	$\langle \text{Fe}^{++} \rangle \gamma_{\text{HCO}_3}$	$[\text{Fe}^{++}] / \langle \text{Fe}^{++} \rangle \gamma_{\text{HCO}_3}$ $= 1 / \gamma_{\text{Fe}} \gamma_{\text{HCO}_3}$	Eh éq — $0,059 \log \gamma_{\text{HCO}_3}$
1 Saint-Médard 1.....	$6,4 \cdot 10^{-5}$	203	+ 0,306
2 Plagne 1 à 1.943 m.....	$4,4 \cdot 10^{-6}$	0,61	+ 0,04
3 S. M. 5.....	$1,08 \cdot 10^{-4}$	0,063	+ 0,100
4 Pechelbron 4550/63.....	$1,2 \cdot 10^{-5}$	59,5	+ 0,122
5 Iran well 7.....	$2,45 \cdot 10^{-5}$	83,4	+ 0,117
6 — 17 Lali.....	$1,5 \cdot 10^{-4}$	35,7	+ 0,323
7 — 31.....	$1,2 \cdot 10^{-4}$	129	+ 0,233
8 Lacq 7 à 622 m.....			
9 — 32 à 793 m.....			

$\langle \text{Fe}^{++} \rangle$ est le $\langle \text{Fe}^{++} \rangle$ calculé avec $\log \langle \Sigma \text{Fe}^{++} \rangle = -0,36 - \log [\text{HCO}_3] \gamma_{\text{HCO}_3} - \text{pH}$. En effet les Eh étant plus petits que + 0,4, la totalité du fer est voisine de Fe^{++} .

Le Eh d'équilibre de la limite du champ de précipitation $\text{Fe}(\text{OH})_3$ — FeCO_3 avait été calculé à l'aide de $\text{Eh} = 1,074 + 0,05916 \log [\text{HCO}_3] \gamma_{\text{HCO}_3} - 0,118 \text{ pH}$.

Dans le premier cas, à première vue plus général — on manque de précision sur les valeurs du Eh — la teneur maxima en fer ne doit pas être très grande, de l'ordre de 10^{-2} à 10^{-6} moles selon le pH.

Dans le second cas, les teneurs en fer peuvent être plus grandes (fig. 3), comme on peut le voir sur le tableau de teneur en Fe lorsque $\text{Fe}(\text{OH})_3$ précipite. Ces teneurs sont d'autant plus importantes que le pH et le Eh sont faibles, de l'ordre de 10^{-2} à 10^{-5} .

Le relevé de la teneur en fer (fig. 31) des quelques eaux de gisements de pétrole donne une idée de la variabilité de ces teneurs qui vont dans ce graphique de 0 à 734 mg.

Très peu d'analyses comportent à la fois la teneur en Fe, HCO_3^- et le pH. Ces dernières sont mentionnées dans le tableau de la p. 710.

La présence de fer dans les eaux de gisements de pétrole ne peut donc, par elle-même, avoir une signification sur l'origine des pétroles. Elle reflète seulement les valeurs du Eh, pH et HCO_3^- de l'eau.

La teneur en fer des eaux de gisements ne semble pas toujours correspondre aux valeurs du pH, à la concentration en $[\text{HCO}_3^-]$ et à la force ionique μ . Elle est souvent beaucoup trop élevée. Cela peut provenir de ce que dans beaucoup d'analyses le fer n'a pas été séparé de l'alumine et que le pH mentionné ne soit pas celui de l'eau en place du gisement, qu'il soit trop fort par suite d'évasion du gaz carbonique. Ainsi dans le tableau suivant, le rapport entre le $[\text{Fe}^{++}]$ des analyses et les activités $< \text{Fe}^{++} >$ des mêmes eaux calculées à l'aide du pH et du $< \text{HCO}_3^- >$ de l'eau, paraissent trop grands, beaucoup plus grands que le même rapport grossièrement évalué à l'aide de la force ionique.

En effet, par exemple, pour une eau ayant une concentration voisine de celle de l'eau de mer avec $\mu = 0,68$, ces rapports $\frac{[\text{Fe}^{++}]}{< \text{Fe}^{++} > \gamma_{\text{HCO}_3^-}}$, égaux à $\frac{1}{\gamma_{\text{Fe}} \gamma_{\text{HCO}_3^-}}$, ne donnent avec $\gamma_{\text{Fe}} = 0,22$ et $\gamma_{\text{HCO}_3^-} = 0,365$, qu'une valeur de 12,5. Cependant il est possible que pour des forces ioniques supérieures, pour lesquelles d'ailleurs on sait mal calculer γ_{Ca} et $\gamma_{\text{HCO}_3^-}$, ces rapports soient encore sensiblement plus grands, en particulier pour ces eaux qui ont une force ionique allant jusqu'à 5 μ .

24. Le Nickel, le Cobalt, l'Arsenic.

On sait que ces métaux existent dans les pétroles.

Mais je n'ai pas trouvé de dosages de Ni dans les eaux de gisements.

TELEGDI ROTH (1950) signale en Hongrie les teneurs suivantes en $\text{HAsO}_2 = 8,413 \text{ mg/l}$.

Il serait intéressant d'avoir un certain nombre de dosages de ces substances ainsi que d'autres métaux et métalloïdes.

25. Le Bore.

Origine.

Le bore est plus ou moins lié au magma et aux activités volcaniques. C'est la raison pour laquelle on le trouve dans les fumerolles et dans les sources d'origine volcanique.

Mais, comme pour bien d'autres éléments, tels le chlore, le lessivage amène son accumulation dans l'eau de mer où il se trouve à la concentration de 4,6 mg/kg (1), ce qui donne un rapport de $\text{B/Cl} = 0,243 \cdot 10^{-3}$. Il n'y a rien d'étonnant alors que certains sédiments marins, comme les argiles, puissent en renfermer une certaine quantité, qu'il puisse également y en avoir, en particulier dans les évaporites.

Mais le bore peut également être concentré dans les animaux et les végétaux, en particulier marins. Les cendres de *Fucus vesiculosus* et de *Laminaria saccharina* en contiennent environ 3.100 g/t, les algues calcaires un peu moins. Certains coraux en ont 310 g/t dans leur squelette et les cendres d'éponges siliceuses jusqu'à 1.550 g/t. Cependant les organismes supérieurs en ont moins (2).

Teneur en bore des roches.

Les roches ignées dont les minéraux borés sont en particulier la tourmaline renferment relativement peu de bore, de l'ordre de 3 à 30 g/t. Il semble que la teneur en bore soit assez variable d'un point à un autre.

(1) HARVEY. *Loc. cit.*

(2) RANKAMA et SAHAMA, p. 290. *Loc. cit.*

Les roches sédimentaires renferment d'une manière générale des quantités plus importantes de bore, qui sans nul doute proviennent de l'eau de mer ou des restes organiques qui s'y trouvaient. Ce sont les roches argileuses ou les roches glauconieuses qui en contiennent le plus, de 16 à 300 g/t, tandis que les roches calcaires ont des teneurs faibles se rapprochant de celles des roches cristallines.

Teneur en bore des roches (RANKAMA et SAHAMA (1950))

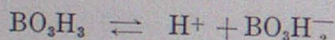
	B g/t
Roches ignées ⁽¹⁾	3
Roches ignées de Suède ⁽²⁾	30
Grès glauconieux ⁽¹⁾	155
Argiles marines, récentes ⁽¹⁾	16-155
Boues terrigènes ⁽¹⁾	93
Shales, moyenne ⁽¹⁾	310
Glauconite, Scanie ⁽³⁾	300
Calcaires et calcaires dolomitiques, moyenne ⁽¹⁾	3
Quartzites, Lapland méridional ⁽⁴⁾	9-31
Schistes riches en Al_2O_3 , <i>id.</i>	9-93
Roches carbonatées, <i>id.</i>	9

Les évaporites d'origine continentale ou d'origine marine peuvent être relativement riches en bore, grâce à la boracite, $Mg_2Cl_2 B_{10}O_{30}$, la colemanite, $Ca_2 B_6O_{11} \cdot 5H_2O$, la première à Stassfurt, la seconde dans le Tertiaire de Californie.

Solubilité du bore.

Le bore est à l'état d'acide borique ou de borates dans les eaux. Mais il faut le compter comme élément non dissocié, B_2O_3 (anhydride borique).

On admet généralement que l'acide borique est dissocié en solution aqueuse, suivant la formule



avec
$$K = \frac{(H^+) + (BO_3H_2^-)}{(BO_3H_3)} = 2,3 \cdot 10^{-9} \text{ à } 20^\circ \text{ Barthet Hautzsehk,}$$

$$= 6,3 \cdot 10^{-9} \text{ à } 18^\circ \text{ Prideaux et Wahl.}$$

Les solubilités sont les suivantes ⁽⁵⁾ :

	11 g/l	à 0°
B_2O_3	11,9	0°
$Na_2 B_4O_7$	13	0°
$Na_2 B_4O_7 \cdot 10H_2O$	16	10°
$Na BO_3 \cdot 4H_2O$	25,5	15°
$Ca (BO_2)_2 \cdot 2H_2O$	31	30°
$Ca (BO_2)_2 \cdot 6H_2O$	2,5	30°

Le bore dans les eaux d'origine volcanique.

Les eaux d'origine volcanique ont une teneur en bore de plusieurs milligrammes et un rapport B/Cl de $n \cdot 10^{-3}$, bien supérieurs à ceux des sources minérales des terrains cristallins. Ainsi l'on a :

(1) GOLDSCHMIDT et PETERS (1932).

(2) LUNDEGARDH (1946).

(3) PALMQVIST (1935).

(4) SAHAMA (1945).

(5) HOGDMAN (1951).

	B	B/Cl
Salsomaggiore ⁽¹⁾	157 mg/l	$1,43 \cdot 10^{-3}$
Old Faithfull geyser, Upper geyser Basin ⁽²⁾	1,16	$2,66 \cdot 10^{-3}$
Excelsior geyser, Midway Basin yell-Park ⁽²⁾	1,26	$4,52 \cdot 10^{-3}$
Hot spring, sulphur Bank Clear Lake ⁽²⁾ Californie	95,8	$109,7 \cdot 10^{-3}$
Eau chaude HERMAN shaft ⁽²⁾ <i>id.</i>	100,5	$145 \cdot 10^{-3}$
— PARROT shaft ⁽²⁾ <i>id.</i>	130,6	$196 \cdot 10^{-3}$
Devil Inkpot, Yellowstone-Park ⁽²⁾	16,27	$2682 \cdot 10^{-3}$

(1) BARDET, *loc. cit.*(2) CLARKE (1924). Data of geochemistry, *loc. cit.*

Les eaux issues des terrains cristallins, même les eaux minérales, ne renferment que peu de bore, quelques centièmes de milligrammes ; et malgré leur faible teneur générale en Cl, le rapport B/Cl est en général très petit, de $n \cdot 10^{-5}$ à $n \cdot 10^{-6}$, parfois $n \cdot 10^{-4}$ et $n \cdot 10^{-7}$ et moins. Ainsi l'on a :

Une statistique faite d'après les données du Deutsches Bäderbuch, montre un rapport B/Cl allant de 10^{-5} à 10^{-8} , avec maximum de fréquence de 10^{-6} et 10^{-7} .

Les eaux des terrains sédimentaires.

On ne connaît à peu près rien de la teneur en bore des eaux vadoses, non minérales, des terrains sédimentaires.

Il est vraisemblable que, si les eaux issues de roches telles que grès et calcaires,

ne doivent pas en renfermer de quantités appréciables, il ne doit pas en être de même avec des eaux ayant été en contact avec des glauconies et des argiles qui elles sont relativement riches en bore. De même des eaux ayant été en contact avec des biolithes concentrées ou dispersées, surtout d'origine marine, pourraient également en renfermer.

En tous les cas, les eaux en contact avec des évaporites ont beaucoup plus de chances que d'autres d'en renfermer des proportions importantes. Des teneurs de l'ordre de dixièmes de milligrammes ou bien des rapports B/Cl de l'ordre de $n \cdot 10^{-3}$ ou même $n \cdot 10^{-2}$ sont courantes. Ainsi l'on a :

	B	B/Cl
Wiesbaden Kohlbrunnen ⁽¹⁾ ...		$45 \cdot 10^{-6}$
Vichy, Grande Grille ⁽²⁾	$7 \cdot 10^{-4}$	$2,02 \cdot 10^{-6}$
Mont-Dore, Source Madeleine ⁽²⁾	$1,4 \cdot 10^{-4}$	$0,59 \cdot 10^{-6}$
La Bourboule, Chaussy ⁽²⁾	$3,5 \cdot 10^{-4}$	$0,18 \cdot 10^{-6}$
Royat, Sainte-Eugénie ⁽²⁾	$3,5 \cdot 10^{-3}$	$3,46 \cdot 10^{-6}$
— César ⁽²⁾	$5 \cdot 10^{-3}$	$13,77 \cdot 10^{-6}$

(1) CLARKE (1924). Data of geochemistry, *loc. cit.*

(2) FONGEZ DIACON et FABRE (1914). C. R. Ac. Sc. 158, 1541.

	B	B/Cl
Ostende ⁽¹⁾	4,1	$5,07 \cdot 10^{-3}$
Salins Moutiers Grande Source ⁽²⁾	0,35	$0,043 \cdot 10^{-3}$
— Petite Source ⁽²⁾	0,30	$0,050 \cdot 10^{-3}$
Saint-Gervais ⁽²⁾	0,31	$0,293 \cdot 10^{-3}$
Allevard ⁽²⁾	0,16	$0,476 \cdot 10^{-3}$
Uriage ⁽²⁾	0,31	$0,073 \cdot 10^{-3}$
Brides-les-Bains ⁽²⁾	0,008	$0,006 \cdot 10^{-3}$
Vittel Grande Source ⁽²⁾	0,039	$1,257 \cdot 10^{-3}$
— Hépar ⁽²⁾	0,11	$1,550 \cdot 10^{-3}$
— Magic ⁽²⁾	0,031	$10,32 \cdot 10^{-3}$
— Impérial ⁽²⁾	0,031	$10,32 \cdot 10^{-3}$
Contrexeville. Pavillon ⁽²⁾	0,094	$19,58 \cdot 10^{-3}$
— Le Clerc ⁽²⁾	0,31	$0,29 \cdot 10^{-3}$
Saint-Gervais ⁽²⁾		

(1) MOUREN (1910). Chimie et physique des eaux minérales. Baillière, Paris.

(2) Annales d'Hydrologie et de Climatologie.

Bore des eaux de gisements de pétrole.

Les eaux des gisements de pétrole peuvent renfermer des teneurs importantes en bore, allant de quelques milligrammes, à 200 mg/kg d'eau. Ce sont des teneurs bien supérieures à celles des eaux vadoses ordinaires des terrains sédimentaires, à celles des eaux des terrains cristallins et cristallophylliens où il y en a en général moins d'un milligramme. Seules peuvent leur être comparées les eaux d'origine volcanique qui en ont de 1 à plus de 150 mg/kg. Cependant l'on doit dire que beaucoup d'eaux de gisements ne renferment pas du tout de bore.

La haute valeur absolue en bore est certainement due au moins en partie à la haute concentration en divers éléments et en particulier en Cl des eaux de gisements. Mais il semble bien qu'il y ait eu en plus un enrichissement ; car le rapport B/Cl, de l'ordre de $n \cdot 10^{-2}$ à $n \cdot 10^{-4}$, en moyenne de

Eaux de gisements de pétrole.

	Cl	B.	B/Cl
<i>Aquitaine.</i>			
S. N. P. A., Sonde G ₁ bis, Garlin....	30260	62	$2,05 \cdot 10^{-3}$
	67390	147	$2,18 \cdot 10^{-3}$
R. A. P., Plagne n° 1.....	48300	0	0
<i>Hongrie (1)</i>			
Forage Bukkszek.....	3104	5,46	$1,76 \cdot 10^{-3}$
— Tiszakurti.....	7488	89,7	$11,97 \cdot 10^{-3}$
— Mezőkevesdi.....	342,6	2,9	$8,47 \cdot 10^{-3}$
<i>Russie.</i>			
Tartarie, Permien (14 échantillons moyenne) (2).....		3,8	
Tartarie, Carbonifère (4 échantillons moyenne) (2).....		3,4	
Deuxième Baku (2).....		$n \cdot 10^1$	
8 eaux alcalines extrêmes (2).....		40-198	0,26 à 2,2
— moyenne (2).....		106	$680 \cdot 10^{-3}$
8 eaux chlorurées calciques salines, extrêmes (2).....		6,7-140	$7,7 \cdot 10^{-3}$ - $44 \cdot 10^{-3}$
8 eaux chlorurées calciques salines, moyenne (2).....		41,4	$23 \cdot 10^{-3}$
Grozni, Vindobonien (3).....	100-7000	0,3-14	$94 \cdot 10^{-3}$ - $1,57 \cdot 10^{-3}$
— Sarmatien.....	30000	5	$0,16 \cdot 10^{-3}$
Daghestan (3).....	300-4000	1-9	$9,4 \cdot 10^{-3}$ - $1,6 \cdot 10^{-3}$
Nebit Dag (3).....	1400-80000	44-94	$7,9 \cdot 10^{-3}$ - $0,2 \cdot 10^{-3}$
Vallée de Fergana (3).....	15000-100000	1-56	$20 \cdot 10^{-3}$ - $0,016 \cdot 10^{-3}$
Ukraine ouest (3).....	500-150000	0,5-32	$9,4 \cdot 10^{-3}$ - $0,1 \cdot 10^{-3}$
Oural Volga (3).....	50000-150000	1-9	$3,1 \cdot 10^{-3}$ - $0,01 \cdot 10^{-3}$
Emba (3).....	40000-14000	0,6-5	$0,03 \cdot 10^{-3}$ - $0,01 \cdot 10^{-3}$
<i>États-Unis.</i>			
<i>Californie</i>			
Ventura County (4).....	13570	8,35	$0,62 \cdot 10^{-3}$
Long Beach-Santa Ana (5).....	13700	9,2	$0,67 \cdot 10^{-3}$
	2929	9,4	$3,21 \cdot 10^{-3}$
	17484	7,0	$0,39 \cdot 10^{-3}$

(1) TELEGI ROTH (1950) ; (2) TAGEEVA (1942) ; (3) KASMINA (1951).
 (4) HUDSON et TALIAFERO (1925) ; (5) PIPER et GARRET (1953).

$n \cdot 10^{-3}$ est bien supérieur à celui des eaux vadoses ordinaires. Seules des eaux au contact des évaporites, ou les eaux d'origine magmatique ont de semblables rapports B/Cl.

Cependant le graphique de KASMINA (1951), donnant les variations de B_2O_3/Cl en fonction de Cl, montre que ce rapport diminue lorsque Cl augmente. Et la diminution générale est telle que l'on peut admettre que dans l'ensemble la valeur absolue du bore n'est pas fonction directe de la concentration en Cl. Dans ce cas, le rapport B/Cl n'est pas caractéristique d'un gisement déterminé.

Plus caractéristique est la valeur absolue. TAGEEVA (1942) a remarqué que les eaux chlorocalciques avaient une teneur en bore légèrement inférieure à celle des eaux alcalines, c'est-à-dire bicarbonatées sodiques. Il y a peut-être une relation avec la solubilité des borates de calcium et des borates de sodium. Mais cela ne paraît pas absolu, car les eaux chlorocalciques de l'Oural-Volga ou d'Emba ont autant de bore que les eaux bicarbonatées sodiques de Groznii. KASMINA (1951) indique bien que les eaux chloro-alcalines ont un rapport B/Cl plus faible que celui des eaux bicarbonatées sodiques. Par exemple l'eau chloro-alcaline du Sarmatien de Groznii n'a qu'un rapport B/Cl de $0,16 \cdot 10^{-3}$, tandis que l'eau bicarbonatée sodique a un rapport B/Cl allant de $1,57$ à $94 \cdot 10^{-3}$. Mais cela n'est pas dû à la valeur absolue du bore, ce n'est pas dû à un enrichissement en bore des eaux bicarbonatées sodiques, mais tout simplement à une augmentation en Cl des eaux chlorocalciques.

La teneur plus élevée en bore des eaux de gisements peut provenir d'une concentration biogène dans les sédiments pétrolifères, ou bien dans certains cas du contact avec des évaporites comme à Garlin. Cependant la stagnation des eaux au contact des roches argileuses ou glauconieuses a pu permettre une dissolution importante, en équilibre avec la roche.

26. La radio-activité des eaux de gisements de pétrole.

A. Les éléments radio-actifs contenus dans les eaux.

Les eaux souterraines prennent leur radio-activité des terrains qu'elles traversent. La radio-activité des roches sédimentaires (MONICARD et DUMAS, 1952) provient :

- 1° des minéraux lourds de ces sédiments, minéraux, à rapport Th/U élevé et teneur faible en K ;
- 2° des éléments de la série U et Th, dans les parties colloïdales argileuses et organiques ;
- 3° du potassium, K^{40} , dont l'abondance par rapport au potassium total est assez constante et égale à 0,011 %. Ce potassium se trouve dans les évaporites, dans les muscovites, phlogopites, biotites, lépidolites, les illites, adsorbé à la surface des mailles cristallines et aussi sur les bords des cristaux argileux où ils sont échangeables.

Les minéraux de l'uranium et du thorium opposent une résistance chimique très grande aux agents d'altération. Aussi les eaux souterraines ne dissolvent-elles pour ainsi dire ni uranium, ni thorium, ces deux radio-éléments primaires. Par contre elles peuvent renfermer, en quantités plus ou moins grandes, des radio-éléments secondaires, à vie relativement longue, tels le radium (1580 ans), le radon (3825 jours), le thoron (54,5 sec.) et le mésothorium I (6, 7 ans), le thorium X (quelques jours). Et elles dissolvent facilement le potassium avec ses 0,011 % d'isotope radio-actif K^{40} . Mais encore, dans bien des cas, faut-il que le potassium soit bien dégagé des minéraux.

Les quantités de ces radio-éléments, autres que K^{40} , extraits des roches traversées, sont d'autant plus grandes que les eaux sont plus riches en gaz carbonique et plus pauvres en ions SO_4 . Les sulfates des éléments radio-actifs n'ont en effet qu'une faible solubilité.

La très faible quantité d'uranium et de thorium des eaux souterraines, d'après VERNADSKY, est un fait capital. Le radium et le mésothorium n'y sont ainsi qu'en gisement secondaire, c'est-à-dire en migration et séparés de leurs ascendants. Ils ne s'y trouvent donc qu'en équilibre dynamique. Il se produira donc une perte de radium et de thorium entre leur lieu d'origine et le point où se trouvent les eaux à un moment donné.

B. La teneur en radio-éléments des eaux de gisements de pétrole.

Un fait paraît maintenant bien acquis : les eaux de gisements de pétrole ont une radio-activité bien supérieure à celle des autres eaux.

Ainsi d'après UNSKOVSKAYA (*in* TOMKEIEFF, 1946) ⁽¹⁾ les eaux de gisements ont en moyenne une teneur de $10 \cdot 10^{-3}$ mg/kg d'uranium, contre $0,002 \cdot 10^{-3}$ g/kg de l'eau de mer. La teneur en radium des eaux de gisements de pétrole oscille de 10^{-10} à 10^{-7} g/kg (VERNADSKY, 1935) ⁽²⁾ avec une moyenne de $5 \cdot 10^{-10}$ à $1 \cdot 10^{-9}$ g/kg (CHLOPIN et VERNADSKY, 1932) ⁽³⁾, tandis que celle de l'eau de mer est de 10^{-12} g/kg (RAMKAMA et SAHAMA, 1950 ⁽⁴⁾, p. 359), des eaux superficielles de $2,5 \cdot 10^{-13}$ à $4,2 \cdot 10^{-12}$ (CHLOPIN et VERNADSKY, 1932) ⁽⁵⁾, et celle des eaux souterraines vadoses inférieures à $2,5 \cdot 10^{-10}$. Même les eaux thermales dites radio-actives ont des teneurs en radium comprises entre 10^{-12} et $2,5 \cdot 10^{-10}$, inférieures à celles des eaux de gisements de pétrole.

Cependant cette forte radio-activité des eaux de gisements de pétrole n'est pas générale. Ainsi les eaux de gisements de 28 forages de Gbely en Tchécoslovaquie (BEHONEK, SANTHOLZER et ULRICH, 1935) ne renferment que 10^{-10} à 10^{-11} g/l de radium. Et il doit vraisemblablement en être de même de nombreuses autres eaux de gisements de pétrole.

Eaux de gisements	Ra en g/kg
Russie (types ClNaCa et $rs > 50$ g/l).....	10^{-10} – 10^{-7} ⁽⁶⁾
— moyenne.....	$5 \cdot 10^{-10}$ – $1 \cdot 10^{-9}$ ⁽⁷⁾
— extrêmes.....	$2 \cdot 10^{-10}$ – $1,83 \cdot 10^{-8}$ ⁽⁷⁾
Bakou et Daghistan (72 échantillons).....	$1,4 \cdot 10^{-7}$ ⁽⁸⁾
Bibi Ebbat (Bakou), moyenne.....	$3 \cdot 10^{-10}$ ⁽⁸⁾
Uchta (Daghistan) (1 forage).....	$7,4 \cdot 10^{-9}$ ⁽⁹⁾
Novyj Groznyj.....	$1,06$ – $1,46 \cdot 10^{-7}$ ⁽¹⁰⁾
—.....	$1,83 \cdot 10^{-8}$ ⁽¹¹⁾
—.....	$3,5 \cdot 10^{-9}$ ⁽¹¹⁾
Carbonifère de Tartarie.....	$n \cdot 10^{-10}$ ⁽¹²⁾
Deuxième Bakou.....	$n \cdot 10^{-10}$ ⁽¹²⁾
Forages de Gbely (Tchécoslovaquie) max.	$7,25 \cdot 10^{-10}$ ⁽¹³⁾
— 8 échantillons.....	10^{-10} ⁽¹³⁾
— 28 échantillons.....	10^{-12} – 10^{-11} ⁽¹³⁾
Forage de Jasma (Tchécoslovaquie).....	$3,8 \cdot 10^{-10}$ ⁽¹³⁾
Eaux diverses ⁽¹⁾ .	
Eaux de mer.....	10^{-12}
Eaux superficielles.....	$2,5 \cdot 10^{-13}$ – $4,2 \cdot 10^{-12}$
Eaux souterraines.....	$< 10^{-11}$
Eaux minérales dites radio-actives.....	10^{-12} – $2,5 \cdot 10^{-10}$

C. Origine de la haute teneur en radio-éléments.

Quelles sont les causes de cette haute teneur en éléments radio-actifs ? En 1932, CHLOPIN et VERNADSKY pensaient que le radium des eaux de gisements ne pouvait provenir de l'uranium et du thorium en dissolution, les eaux de gisements de pétrole renfermant moins de 1 % de la teneur

(1) TOMKEIEFF S. I. (1946). The Geochemistry of Uranium. *Science Progress*, **34**, 696-712.

(2) VERNADSKY (1935). Les problèmes de la radiogéologie. *Actualités scient. et industr.*, **201**, Hermann, Paris.

(3) VERNADSKY (1932).

(4) *Loc. cit.*

(5) CHLOPIN V. et VERNADSKY W. (1932). Radium-und mesothoriumhaltige natürliche Gewässer. *Zeitschr. für Elektrochemie*, **38**, 527-530.

(6) VERNADSKY (1935). *Loc. cit.*; (7) CHLOPIN et VERNADSKY. *Loc. cit.*; (8) NIKITIN et KOMLEEF (1930); (9) D'après BOGO JAVLENSKY et TCHEREPENNIKOV; (10) D'après MILIN et TVERTZYN; (11) D'après NIKITIN; (9), (10), (11) *in* VERNADSKY (1930)-Sur les eaux naturelles riches en radium. *C. R. Ac. Sc.* **190**, 1172; (12) TAGEEVA (1943); (13) BEHONEK, SANTHOLZER et ULRICH. (1935).

avec laquelle le radium serait en équilibre. L'équilibre normal est $Ra/U = 1/3.000.000$. Cependant d'après TOMKEIEFF, les eaux de gisements de pétrole ont une moyenne 10.10^{-3} g U/kg, correspondant donc à $3,3.10^{-9}$ g Ra/kg, teneur voisine de celle de bien des eaux de gisements de pétrole.

Enfin l'on ne doit pas oublier qu'une part non négligeable de la radio-activité provient de l'isotope radio actif du potassium. Or la plupart des eaux de gisements sont souvent extrêmement riches en alcalins, par conséquent en K et donc aussi en K^{40} . Nous avons vu en effet (p. 694) que certaines eaux très sodiques avaient jusqu'à 11 g et même 34 g/l de potassium. Il y a donc là un point à ne pas négliger.

D'après BELL, GOODMAN et WHITEHEAD (1940), les pétroles renfermeraient une teneur en uranium de l'ordre de 10^{-11} g/kg, avec une moyenne de $1,8.10^{-11}$, teneurs très faibles qui ne peuvent donner aux eaux leur forte radio-activité. Et les auteurs montrent d'ailleurs que la teneur en radon des eaux est bien supérieure à celle émise par le radium. Ce radon ne pourrait provenir que d'une source extérieure, les roches sédimentaires en l'espèce.

Radio-activité des pétroles bruts.

(BELL, GOODMAN et WHITEHEAD (1940).

	Radon en 10^{-9} curies/kg huile	Radium en 10^{-9} g/kg huile	Radon/Radium
Oligocène.....	0,344	0,009	38,2
Id.	0,466	0,031	15,0
Crétacé.....	0,101	0,024	4,2
Pennsylvanien.....	0,049	0,007	7,0
Id.	0,136	0,034	4,0
Ordovicien.....	0,143	0,005	28,6
Id.	0,087	0,019	4,6

Mais TOMKEIEFF (1946) ⁽¹⁾ donne des concentrations plus élevées d'uranium dans les pétroles, une moyenne de 100.10^{-3} g/kg d'U correspondant donc à un équilibre de 33.10^{-9} g/kg de radium. Ce serait alors là la source de la radio-activité des eaux.

Mais cela n'empêcherait pas la possibilité du radon de venir aussi d'une source extérieure, les roches encaissantes. Or c'est un fait, maintenant bien établi, que les roches argileuses, associées aux pétroles, sont plus radio-actives que les autres roches sédimentaires, même argileuses. Les shales foncés sont dix fois plus radio-actifs que les roches sédimentaires ordinaires et leur teneur en uranium est approximativement proportionnelle à leur teneur en carbone (BEERS et GOODMAN, 1944) ⁽²⁾. Par exemple dans le cas des shales noduleux du champ pétrolifère d'Inglewood, en Californie, la radio-activité des roches augmente à l'approche des couches à forte teneur en matière organique, jusqu'à atteindre des valeurs 200 fois supérieures à celles des roches ordinaires (BREGER et WHITEHEAD, 1951) ⁽³⁾.

La teneur en radium des roches sédimentaires ordinaires autres que les roches éruptives oscille entre 0,1 et 1.10^{-9} g de Ra par kg de roche. Celle des roches argileuses est sensiblement plus élevée,

(1) *Loc. cit.*

(2) BEERS R. F. et GOODMAN C. (1944). Distribution of radio-activity in ancient sediments. *Geol. Soc. America*, Bull. vol. 55, 1229-1253.

(3) BREGER I. A. et WHITEHEAD W. L. (1951). Radio-activity and the origin of petroleum. 3^e *World Petroleum Congress*, La Haye (1951). Proceedings, Sect. I, 421-427.

Teneur en Uranium des roches.

Roches éruptives basiques ⁽²⁾	0,96 .10 ⁻³ g/kg
Basaltes ⁽¹⁾	0,83 .10 ⁻³
Diabases ⁽¹⁾	0,83 .10 ⁻³
Roches intermédiaires ⁽²⁾	2,61 .10 ⁻³
Roches granitiques ⁽²⁾	3,963.10 ⁻³
Roches sédimentaires :	
Calcaires ⁽¹⁾	1,3 .10 ⁻³ g/kg
Autres roches ⁽¹⁾	1,2 .10 ⁻³
Roches marines, chargées de mat. org. (2 à 9 % de C) ⁽³⁾	8 .10 ⁻³ -38.10 ⁻³

Radio-activité des roches éruptives (MONICARD et DUMAS, 1952).

	URANIUM g/kg	THORIUM g/kg	POTASSIUM g/kg
Granite.	9,0.10 ⁻³	20,0.10 ⁻³	3,4.10 ¹
Granodiorite	7,7	18,0	2,5
Diorite	4,0	6,0	1,7
Basalte continental	3,5	9,1	1,9
— océanique.	3,6	7,1	1,8
— de plateau	2,2	5,0	0,8
Gabbro	2,4	5,1	0,7
Éclogite	1,0	1,8	0,4
Péridotite	1,5	3,3	0,8
Dunite	1,4	3,4	0,03

en moyenne de $1,08.10^{-9}$ (BELL, GOODMAN et WHITEHEAD, 1940). D'après LÉPAPE et GESLIN (1946) ⁽⁴⁾, les roches contiennent en moyenne 4.10^{-3} g d'U/kg roche. Le radium y est en équilibre radio actif, d'où une teneur moyenne de $1,3.10^{-9}$ de Ra, $1,6.10^{-2}$ de Th et 8.10^{-12} de mésothorium I.

Il est très vraisemblable que c'est surtout au contact de ces roches très radio actives que les eaux des gisements de pétrole se chargent en éléments radio actifs.

Mais d'où viennent-ils eux-mêmes ? D'après ce qui vient d'être dit, il semble qu'ils soient liés à la matière organique, mais non pas à toute matière organique, car les charbons semblent avoir une radio-activité légèrement inférieure à celle de la moyenne des roches sédimentaires. Les analyses de 5 charbons ont donné $0,38.10^{-9}$ g de Ra/kg alors que la moyenne des roches sédimentaires est $0,57.10^{-9}$.

C'est un fait que les organismes vivants peuvent concentrer le radium. Ils contiennent également de l'uranium. Mais il n'y a encore que peu de dosages. D'après THYSEN-BORNEMISZA (1942) ⁽⁵⁾, on aurait :

Grain de maïs	7.10^{-6} gr U/kg de cendres ⁽⁶⁾
Bois de bouleau	60.10^{-6}
Feuille de tabac	4.10^{-6}

(1) EVANS R. D. et GOODMAN C. (1941). Radio-activity of rocks, *Géol. Soc. of America, Bull.* 52, 459.

(2) SENFT et KEEVIL (1947) in RANKAMA et SAHAMA (1950), p. 634, loc. cit.

(3) BEERS et GOODMAN (1944). *Loc. cit.*

(4) LÉPAPE A. et GESLIN M. (1946). Radio-activité des sources de quelques stations du Massif Central (Vichy, Royat, Châtelguyon). *Ann. Institut Hydrologie et Climatologie*, 17, n° 61, 1-12.

(5) THYSEN-BORNEMISZA S. V. (1942). Geochemische und pflanzenbiologische Zusammenhänge im Lichte der angewandten Geophysik. *Beitr. angew. Geophysik*, 10, 35.

(6) En moyenne les plantes contiennent 1 à 2 % de cendres. Les feuilles ont les plus fortes teneurs en cendres, jusqu'à 50 %. Les plantes en cours de croissance ont des teneurs en eau de 75 à 85 %, les parties ligneuses environ 50 %.

A remarquer que ce sont ici des teneurs bien inférieures à celles des roches.

De plus il est à noter que, si le radium est indépendant de l'uranium dans les restes organiques, il ne doit plus en exister qu'à l'état de traces au bout de 40.000 ans. Donc ou bien il dépend de l'uranium, ou bien il provient d'une autre source.

D'après les travaux de TRASK et ceux plus récents de l'Institut de Technologie de Massachusetts il y a une relation entre la radio-activité des sédiments marins argileux actuels et leur teneur en matière organique (BREGER et WHITEHEAD, 1951) ⁽¹⁾. D'après l'aperçu précédent, cette radio-activité ne doit guère provenir de la matière organique elle-même. Mais il est vraisemblable que celle-ci a tout de même joué un rôle en entraînant les substances radio-actives avec elle lors de sa précipitation. Il est d'ailleurs connu que les matières organo-humiques, asphaltiques et bitumineuses exercent une sorption puissante sur les atomes de radium et de mésothorium, comme elles le font sur le potassium. Il est à remarquer que le même fait doit exister pour les roches argileuses.

Ainsi il y a une radio-activité liée certainement à la matière organique. Mais il y a aussi, comme l'a montré M^{lle} MUCHEMBLE (1952) ⁽²⁾, une radio-activité liée aux radio-éléments de l'argile, radio-éléments contenus en majeure partie dans les microcristaux à peu près inaltérables (zircon, apatite), transportés avec les particules les plus fines des argiles.

En tous les cas, comme les terrains pétrolifères riches en matières organiques sont très radio-actifs, quelles qu'en soient les causes, c'est là que doit se trouver l'origine des substances radio-actives des eaux de gisements de pétrole. Ces eaux peuvent l'extraire d'autant plus facilement qu'elles sont le plus souvent très riches en gaz carbonique, considérablement plus riches que les eaux ordinaires et que, d'autre part, elles sont le plus fréquemment pauvres ou totalement dépourvues de l'ion SO_4 précipitant, par suite de la réduction des sulfates. Comme les substances radio-actives sont adsorbées par les matières organiques et vraisemblablement aussi l'argile des sédiments, un échange de bases facilitera la mise en solution dans les eaux de gisements de pétrole. D'autre part le radon émis dans les roches sédimentaires doit facilement passer dans l'eau.

Le fait est maintenant bien établi que les eaux de gisements de pétrole ont une radio-activité bien supérieure à celle des autres eaux, superficielles et souterraines.

Mais est-ce là vraiment une caractéristique des eaux de gisements de pétrole ? A vrai dire, ce serait un point de vue trop absolu. Car nous savons que certaines eaux de gisements ont une radio-activité pas plus élevée que celle des autres eaux vadoses. Et d'autre part d'autres sédiments marins, comme ceux du Houiller du Nord de la France, en particulier les schistes ampéliteux, ont une teneur élevée de radium de 10^{-8} à 10^{-9} g/kg (G. MUCHEMBLE, 1943, 1952) ⁽³⁾, ce qui expliquerait d'ailleurs la forte radio-activité des eaux minérales de Saint-Amand et de Spa.

Enfin des eaux non pétrolifères, ayant été en contact avec des concentrations de minéraux radio-actifs, sont-elles, aussi, susceptibles de renfermer des teneurs anormales. Ainsi d'après LEPIERRE (1925) ⁽⁴⁾ les eaux portugaises, en relation avec des concentrations uranifères, ont des teneurs de $1,2 \cdot 10^{-9}$ à $2,15 \cdot 10^{-7}$ g de radium par litre (Curie I (Chao de Penâ), Corredoura (Ponte) et Urgeirça (Nelas)). Les évaporites ont aussi une forte teneur en uranium et en radium. Et si elles sont riches en alcalins, elles peuvent l'être aussi en K^{40} . Et il doit par conséquent en être de même avec les eaux en liaison génétique ou en liaison de dissolution.

(A Suivre)

(1) Loc. cit.

(2) MUCHEMBLE M^{lle} G. (1952). Observations sur les eaux souterraines radio-actives du Nord de la France et la radio-activité des roches encaissantes. *Ann. Inst. Hydrologie et Climatologie*, 23, n° 72, 29-64.

(3) MUCHEMBLE M^{lle} G. (1943). Sur la radio-activité élevée des roches marines du terrain houiller du Nord de la France. *C. R. Ac. Sc.*, 216, 270.

MUCHEMBLE (1952). Loc. cit.

(4) LEPIERRE C. (1925). Contribution à l'étude physico-chimique et à celle de la radio-activité des eaux minérales portugaises. *Ann. Inst. Hydrologie et Climatologie*, 3, n° 4, 332-341.

GÉOCHIMIE DES EAUX SOUTERRAINES

APPLICATION AUX EAUX DES GISEMENTS DE PÉTROLE

(Fin) *

h. schœller

CHAPITRE IV

LES DIFFÉRENTS TYPES CHIMIQUES D'EAUX DE GISEMENTS DE PÉTROLE

La composition chimique des eaux permettra de distinguer plusieurs types d'eaux de gisements que nous pourrons retrouver dans les divers champs pétrolifères du monde.

Nous pourrons alors nous demander quelles sont les caractéristiques chimiques des eaux de gisements, autrement dit, comment peut-on les reconnaître.

Il ne sera pas inutile de les comparer avec l'eau de mer, avec l'eau d'imbibition des sédiments et avec les eaux des nappes souterraines voisines, si nous voulons essayer d'éclaircir l'origine des eaux de gisements, non seulement dans le cas général, mais aussi dans chaque cas particulier.

1. Les cadres chimiques de la classification des eaux de gisements.

A. Ancien cadre.

Les différents types des eaux de gisements de pétrole doivent pouvoir se classer dans un cadre chimique.

Le cadre le plus souvent adopté est celui de la classification de CHASE-PALMER, basée sur les différentes propriétés des eaux : **salinité primaire, salinité secondaire, salinité tertiaire, alcalinité primaire, alcalinité secondaire**, et que nous avons détaillées au chapitre I (p. 220).

Mais cette classification chimique n'est pas satisfaisante, car elle ne tient pas compte de la concentration, des valeurs absolues, dont certaines ont des significations des plus utiles comme HCO_3 , SO_4 . Elle ne tient pas compte des saturations possibles, comme celle de CaCO_3 , CaSO_4 , qui jouent un rôle important dans l'évolution des eaux par les arrêts de concentrations de certains ions.

De plus les ions SO_4 et Cl sont confondus. Et cependant ils jouent des rôles bien différents, en particulier dans les eaux de gisements de pétrole. Enfin cette classification ne donne qu'un aperçu bien imparfait des échanges de bases.

B. Cadre nouveau proposé.

Les principaux caractères que nous utiliserons pour classer les différents types chimiques, seront les suivants, selon leur ordre d'importance :

(*) Voir nos numéros de mars, p. 181, avril, p. 212, juin, p. 507 et juillet 1955, p. 671.

1. La concentration en chlore.

Nous distinguerons :

- 1° des eaux hyperchlorurées, à $rCl > 700$ et allant jusqu'à saturation ;
- 2° des eaux chlorothalassiques, à rCl allant de 700 à 420, c'est-à-dire des eaux ayant une teneur en chlore oscillant autour de celle de l'eau de mer à $rCl = 560$, soit donc avec rCl de 560 ± 140 ;
- 3° des eaux chlorurées fortes, à rCl de 420 à 140 ;
- 4° des eaux chlorurées moyennes, à rCl de 140 à 40. $rCl = 40$ correspond à la limite supérieure de la teneur en chlore de la potabilité permanente (1) ;
- 5° des eaux oligochlorurées, à rCl de 40 à 10 ;
- 6° des eaux chlorurées normales, à $rCl < 10$. La majorité des eaux souterraines normales ont en effet une teneur en rCl inférieure à 10.

2. La concentration en sulfates.

Nous distinguerons :

- 1° des eaux hypersulfatées, à $rSO_4 > 58$, $rSO_4 = 58$ est la teneur en ions SO_4 , de l'eau de mer. rSO_4 ne dépasse guère 140 dans les eaux souterraines ;
- 2° des eaux sulfatées, à rSO_4 de 58 à 24. $rSO_4 = 24$ est la limite supérieure de la potabilité permanente ;
- 3° des eaux oligosulfatées, à rSO_4 de 24 à 6 ;
- 4° des eaux sulfatées normales, à $rSO_4 > 6$, correspondant aux teneurs des eaux souterraines normales.

Mais dans ce cadre correspondant à la concentration en sulfates, nous pourrions distinguer :

- 1° les eaux voisines de la saturation, c'est-à-dire à $\sqrt[r]{[rSO_4][rCa]} > 70$;
 - 2° les eaux nettement en dessous de la saturation, c'est-à-dire à $\sqrt[r]{[rSO_4][rCa]} < 70$
- et là encore nous pourrions mentionner les deux cas suivants :

- 1° $rSO_4 < rCa$,
- 2° $rSO_4 > rCa$.

3. La concentration en bicarbonates + carbonates.

Suivant la teneur en ions HCO_3^- et $CO_3^{=}$, nous aurons :

- 1° des eaux hypercarbonatées, à $rHCO_3^- + rCO_3^{=} > 7$;
- 2° des eaux carbonatées normales, à $rHCO_3^- + rCO_3^{=}$ compris entre 7 et 2. Ce sont les teneurs des eaux souterraines normales ;
- 3° des eaux hypocarbonatées, à $rHCO_3^- + rCO_3^{=} < 2$.

Mais, en réalité, il y a lieu de prendre non $rHCO_3^- + rCO_3^{=}$, mais $\sqrt[r]{[rHCO_3^- + rCO_3^{=}]^2[rCa]}$ qui est proportionnel à la tension du CO_2 gazeux en équilibre avec la teneur en carbonate de chaux de l'eau. En effet de hautes valeurs de Ca apporté par des échanges de bases, amèneront un abaissement du HCO_3^- , tout en maintenant une saturation en carbonate de chaux.

4. L'indice de déséquilibre chloro-alcalin, ou l'indice d'échange de bases.

Les différents cas envisagés sont résumés dans le tableau ci-dessous indiquant le degré de déséquilibre :

(1) SCHOELLER H. (1937). Essai sur la qualité chimique de l'eau destinée à l'alimentation de l'homme dans les pays arides. *Chron. mines coloniales*, nov. 1937, p. 4.

1° $rCl > rNa$ (ou $rCO_3 + rSO_4 < rMg + rCa$), soit i. e. b. +

a) $rCa > rCO_3$

α $rCa > rSO_4 = rCO_3$

($rNa + rMg < rCl$)

$\alpha\beta$ $rCa = rSO_4 + rCO_3$

($rNa + rMg = rCl$)

β $rCa < rSO_4 + rCO_3$

($rSO_4 + rCl > rNa + rMg > rCl$)

ab) $rCa = rCO_3$

($rNa + rMg = rCO_4 + rCl$)

b) $rCa < rCO_3$

($rNa + rMg > rCl + rSO_4$)

2° $rCl = rNa$

(ou $rCO_3 + rSO_4 = rMg + rCa$, soit i. e. b. = 0

a) $rCa > rCO_3$

($rMg < rSO_4$)

ab) $rCa = rCO_3$

($rMg = rSO_4$)

b) $rCa < rCO_3$

($rMg > rSO_4$)

3° $rCl < rNa$

(ou $rCO_3 + rSO_4 > rMg + rCa$), soit i. e. b. —

a) $rCa > rCO_3$

(ou $rNa < rCl + rSO_4$ ou $rNa + rMg < rCl + rSO_4$)

ab) $rCa = rCO_3$

($rNa + rMg = rCl + rSO_4$)

b) $rCa < rCO_3$

($rNa + rMg > rCl + rSO_4$)

α $rCO_3 < rMg + rCa$ ($rNa < rCl + rSO_4$)

$\alpha\beta$ $rCO_3 = rCa + rMg$ ($rNa = rCl + rSO_4$)

β $rCO_3 > rCa + rMg$ ($rNa > rCl + rSO_4$)

5. Classification suivant l'importance des anions et des cations.

On peut construire un autre cadre suivant l'importance d'abord des anions et ensuite des cations, de telle sorte que l'on aurait les divisions :

1° $rCl > rSO_4 > rCO_3$

4° $rSO_4 > rCO_3 > rCl$

2° $rCl > rCO_3 > rSO_4$

5° $rCO_3 > rCl > rSO_4$

3° $rSO_4 > rCl > rCO_3$

6° $rCO_3 > rSO_4 > rCl$

et dans chacune d'elles :

a) $rNa > rMg > rCa$

d) $rMg > rCa > rNa$

b) $rNa > rCa > rMg$

e) $rCa > rNa > rMg$

c) $rMg > rNa > rCa$

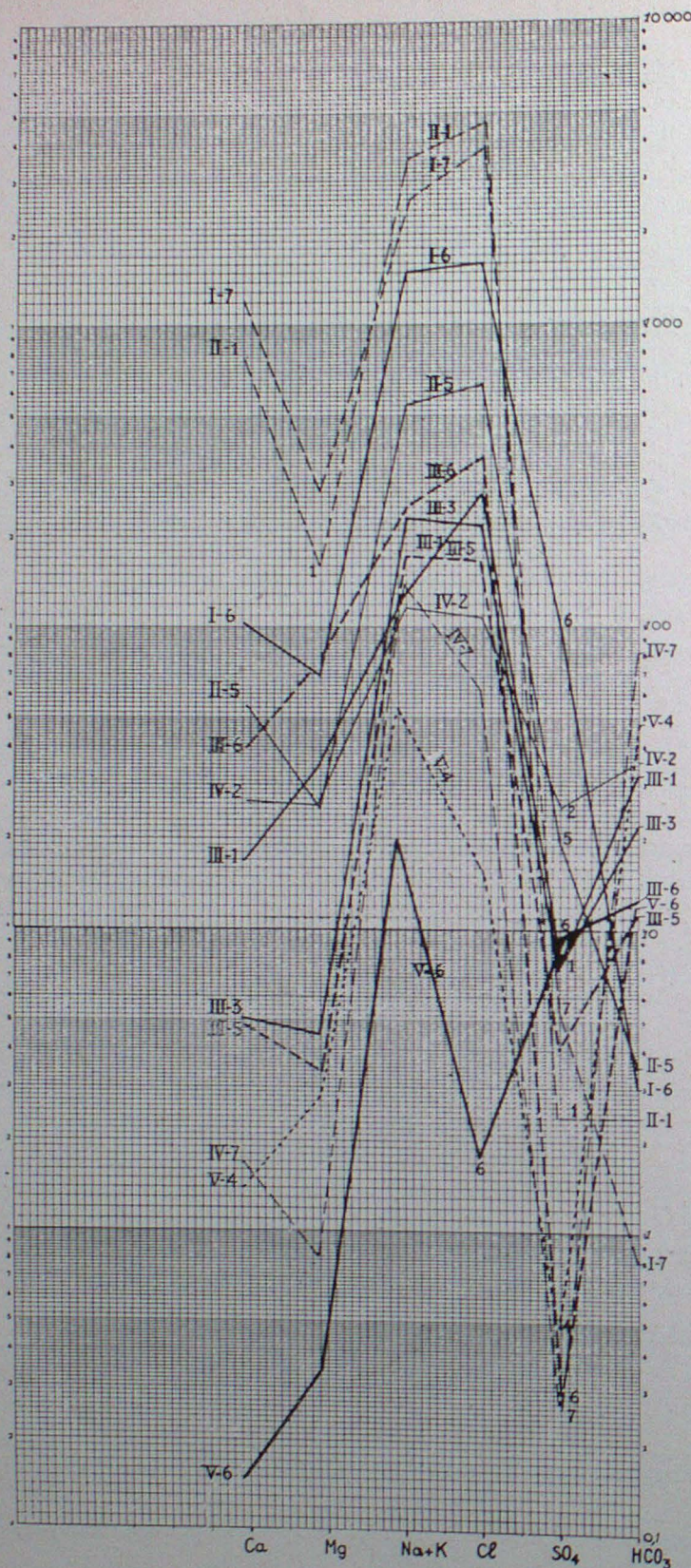
f) $rCa > rMg > rNa$

L'on peut ainsi avoir 36 combinaisons. Mais pratiquement dans les eaux de gisements de pétrole on ne rencontre que les cas 1, 2, 5 et 6, et a et b, ce qui réduit le nombre de combinaisons à 8.

Souvent, il n'est besoin de ne considérer que les rapports rSO_4/rCl , rMg/rCa , $\frac{rCl - Na}{Cl}$ assez caractéristiques.

2. Les différents types chimiques rencontrés dans les eaux de gisements de pétrole (fig. 32).

Les différents types chimiques, rencontrés dans les eaux de gisements de pétrole, peuvent se répartir de la manière suivante :



A. Eaux hyperchlorurées à $rCl > 700$ (fig. 16, 27, 28, 38, 34).

Nous y distinguerons deux grands groupes : celui des eaux au voisinage de la saturation en $CaSO_4$, et celui des eaux éloignées du point de saturation.

1. Eaux au voisinage de la saturation en $CaSO_4$, $\sqrt{rSO_4} [rCa] > 70$ (fig. 16, 27, 33).

Comme dans toutes les eaux hyperchlorurées, on a toujours $rCl - rNa > 0$. C'est une règle impérative qui ne semble pas souffrir d'exception.

Il y a nécessairement l'arrangement $rCl > rSO_4 > rCO_3$, car même lorsqu'il y a saturation en $CaSO_4$, rSO_4 ne dépasse pas 140 en

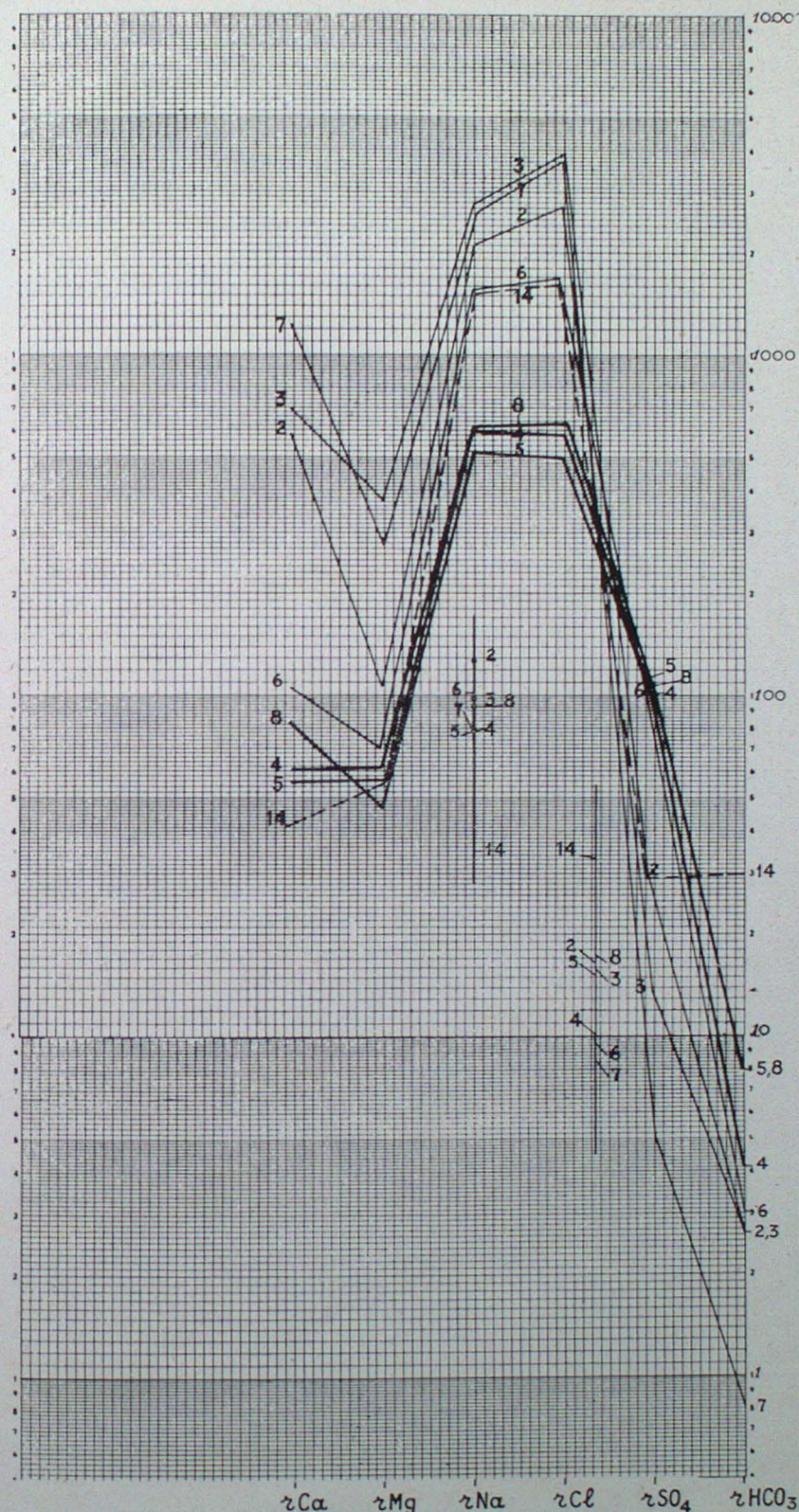
FIG. 32. — Les différents types d'eaux de gisements.

Hyperchlorurées saturées en $CaSO_4$	ieb ⁺ SO_4 faible	I.7
	ieb ⁺ SO_4 fort	I.6
Hyperchlorurées non saturées en $CaSO_4$	ieb ⁺ SO_4 faible	I.1
Thalassochlorurées non saturées en $CaSO_4$	ieb ⁺ SO_4 fort	II.5
Chlorurées fortes	ieb ⁺ SO_4 faible	III.6
	ieb ⁺ SO_4 fort	III.1
	ieb ⁻ SO_4 faible	III.5
	ieb ⁻ SO_4 fort	III.3
Chlorurées moyennes	ieb ⁻ SO_4 faible	IV.7
	ieb ⁻ SO_4 fort	IV.2
Oligochlorurées	ieb ⁻ SO_4 faible	V.4
	ieb ⁻ SO_4 fort	V.6

A remarquer les faibles valeurs de HCO_3 des eaux II.5, I.6, I.1 et I.7, dues aux hautes teneurs en Ca apportées par un échange de bases positif.

A remarquer également les faibles concentrations en Ca des eaux III.3, III.5, IV.7, V.4, V.6, en relation avec un échange de bases négatif.

Les numéros des graphiques sont les mêmes que ceux des figures 33 à 37.



général et en tous les cas n'atteint jamais 700. Aussi le rapport rSO_4/rCl est-il toujours très faible. Et l'on a aussi toujours $rCO_3 < rSO_4$ par suite de la saturation en $CaSO_4$.

Et l'on a aussi toujours l'arrangement, $rNa > rCa > rMg$, en raison de la concentration très élevée en chlorure et du déséquilibre chloroalcalin, qui amènent, le premier surtout Na et le second Ca. Cet apport de Ca donne toujours $rSO_4 < rCa$ et $rCO_3 < rCa$. On constate de plus que rMg/rCa est toujours faible, bien plus petit que 1.

On peut distinguer des eaux :

a) à $rSO_4 > 58$ (fig. 16, nos 1, 10, 6, 15 ; fig. 33, n° 6). De ce fait rCa est relativement faible, plus petit que 200 et de fait plus petit que 150. Exemples, eaux du Bassin Permien du West Texas,

FIG. 33. — I. A et II. A. Eaux hyperchlorurées et eaux thalassochlorurées, au voisinage de la saturation.

2. Boryslaw, couche de Polanica (KATZ, 1928).

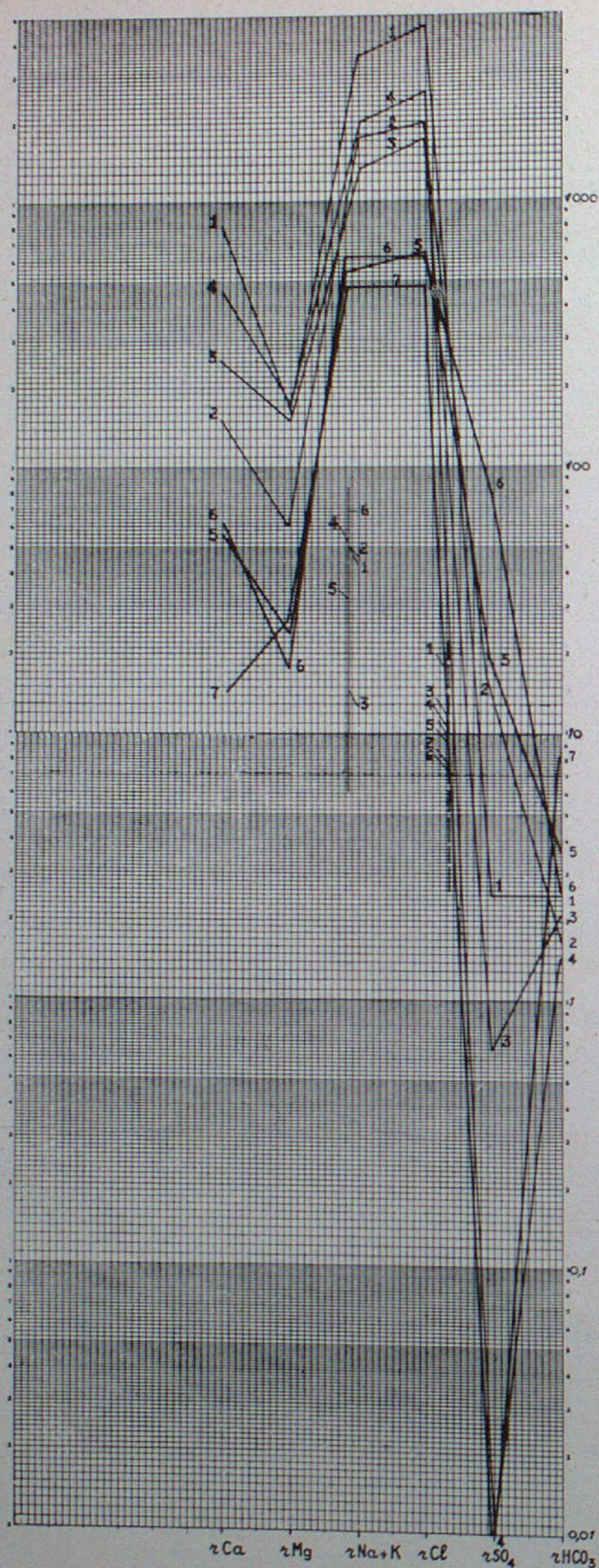
3. Viséen de l'anticlinal de Polasna-Krasnokamsk, n° 7 (KUTZNETOV et NOVIKOV, 1943).

4, 5, 6. Permien de l'anticlinal de Polasna-Krasnokamsk, nos 1, 2 et 6 (KUTZNETOV, 1943).

7. Turkmenistan, n° 14 (MIRTSCHINK, 1946).

8. Bassin permien du West Texas (BERGER et FASH, 1934).

14. Id., eau n° 14 (eau non saturée en $CaSO_4$).



de Reagan County, du Permien de l'anticlinal de Polasna-Krasnokamsk.

b) à rSO_4 de 58 à 24 (fig. 27, n° 1 ; fig. 33, n° 2). La teneur en Ca est intermédiaire entre celle des deux catégories qui l'entourent. Des eaux de l'Iran se rangent ici. Mais on les rencontre aussi ailleurs dans le Permien du West Texas, à Pechelbronn, etc.

c) à rSO_4 de 24-6 (fig. 16, nos 2-6 ; fig. 33, n° 3). La teneur en Ca est ici au contraire très élevée, $rCa > 250$, le plus souvent entre 600 et 1.100. Cette haute teneur est due au déséquilibre chloro-alkalin et c'est elle qui a amené la baisse en rSO_4 . De telles eaux existent dans l'anticlinal de Polasna-Krasnokamsk, en Iran, au Caucase, en Pologne, à Boryslaw, dans l'Oklahoma, à Pechelbronn,

d) à $rSO_4 < 6$ (fig. 33, n° 7). Ces eaux sont très rares, car pour être saturées en $CaSO_4$ il leur faut avoir une concentration énorme de Ca, de l'ordre de 1.200. On en trouve dans la zone préouraliennne.

2. Eaux éloignées du point de saturation en SO_4Ca (fig. 28 et 34) ; $\sqrt{[rSO_4] [rCa]} < 70$.

Les caractères généraux sont les mêmes que ceux des eaux saturées en $CaSO_4$. Mais la séquence $rCl > rCO_3 > rSO_4$ est seule possible, rSO_4 est si faible que nécessairement il devient plus petit que rCO_3 .

a) et b) $rSO_4 > 58$ et rSO_4 de 58-24. — Aucune eau ne se rencontre dans ces catégories ; ce qui est dû à un manque de dissolution ou à une réduction de sulfates.

FIG. 34. — I. B-II. B. Eaux hyperchlorurées et eaux thalassochlorurées, éloignées de la saturation en $CaSO_4$.

1. Boryslaw, grès de Janina, g (KATZ, 1928).
2. Oklahoma, puits sect. 21, T 21 N, R6E (CASE, 1934).
3. Id., Cromwell water, II, n° 2, p. 864.
4. Id., Cleveland water, V, n° 6.
5. NW Dakota, formation, n° 1, p. 947 (COFFIN, 1934).
6. West Texas, Permian Basin, n° 47 (BERGER et FASH, 1934).
7. Californie, Midway field, n° 50 (ROGERS, 1917).

c) rSO_4 de 24 à 6 (fig. 34, n° 2) et d) $rSO_4 < 6$ (fig. 34, n° 1 et 3). Les eaux à rSO_4 de 24 à 6 et surtout celles à $rSO_4 < 6$ sont au contraire très nombreuses. rCa en général très élevé, > 250 jusqu'à 1.000, toujours en grande partie apporté par le déséquilibre chloro-alkalin. Mais dans certains cas, il peut être relativement faible.

rSO_4 de 24-6. Ces eaux se rencontrent en Hongrie, à Pechelbronn, en Pennsylvanie, dans le Bassin Permien du West Texas, dans l'anticlinal de Polasna-Krasnokamsk.

$rSO_4 < 6$. Ce sont certainement les plus nombreuses, en raison de l'importance des phénomènes de réduction de sulfates. On les rencontre à Boryslaw, en Roumanie, dans l'Azerbaïdjan, à Pechelbronn, dans l'Oklahoma, en Californie dans la San Joaquin Valley.

B. Eaux chlorothalassiques, à rCl de 700-420 (fig. 26, 27, 33 et 34).

Eaux de gisements très nombreuses. Le plus souvent $rCl - rNa > 0$, surtout dans les fortes concentrations. $rCl - rNa < 0$ n'est pas rare dans les faibles concentrations. Eaux soit au voisinage de la saturation en $CaSO_4$, soit très éloignées.

1. Eaux à $\sqrt{[rSO_4][rCa]} > 70$ (fig. 33, n° 4, 5 et 8).

Dans toutes ces eaux, on a nécessairement, pour les mêmes raisons que dans la catégorie correspondante, des eaux hyperchlorurées, à $rCl > rSO_4 > rCO_3$.

Mais si rSO_4/rCl est un peu plus élevé que précédemment, il reste faible.

Ici au contraire, des eaux hyperchlorurées, l'on a, soit $rNa > rCa > rMg$, soit $rNa > rMg > rCa$. La présence de $rMg/rCa > 1$ est due à un déséquilibre $rCl - rNa < 0$, qui abaisse les ions Ca plus fortement que les ions Mg.

Ici encore contrairement aux eaux hyperchlorurées de la même catégorie $rSO_4 > rCa$, car l'on y rencontre que des eaux à très forte teneur en SO_4 . Et l'on a encore toujours $rCO_3 < rCa$.

a) Eaux à $rSO_4 > 58 - rCa < 100$ (fig. 33, n° 4, 5 et 8) ; mais théoriquement il pourrait monter jusqu'à 200. On a généralement $rCl - rNa < 0$. Eaux du Bassin Permien du West Texas, de l'anticlinal de Polasna-Krasnokamsk, où ces types sont fréquents.

b) Eaux à $rSO_4 < 58$. Je n'en ai pas rencontrées.

2. Eaux à $\sqrt{[rSO_4][rCa]} < 70$ (fig. 26, 28 et fig. 34, n° 5, 6, et 7).

Eaux à mêmes caractères généraux que les précédentes. Mais on y rencontre aussi la séquence $rCl > rCO_3 > rSO_4$, due soit à la faible mise en solution de SO_4Ca , soit à la réduction des sulfates.

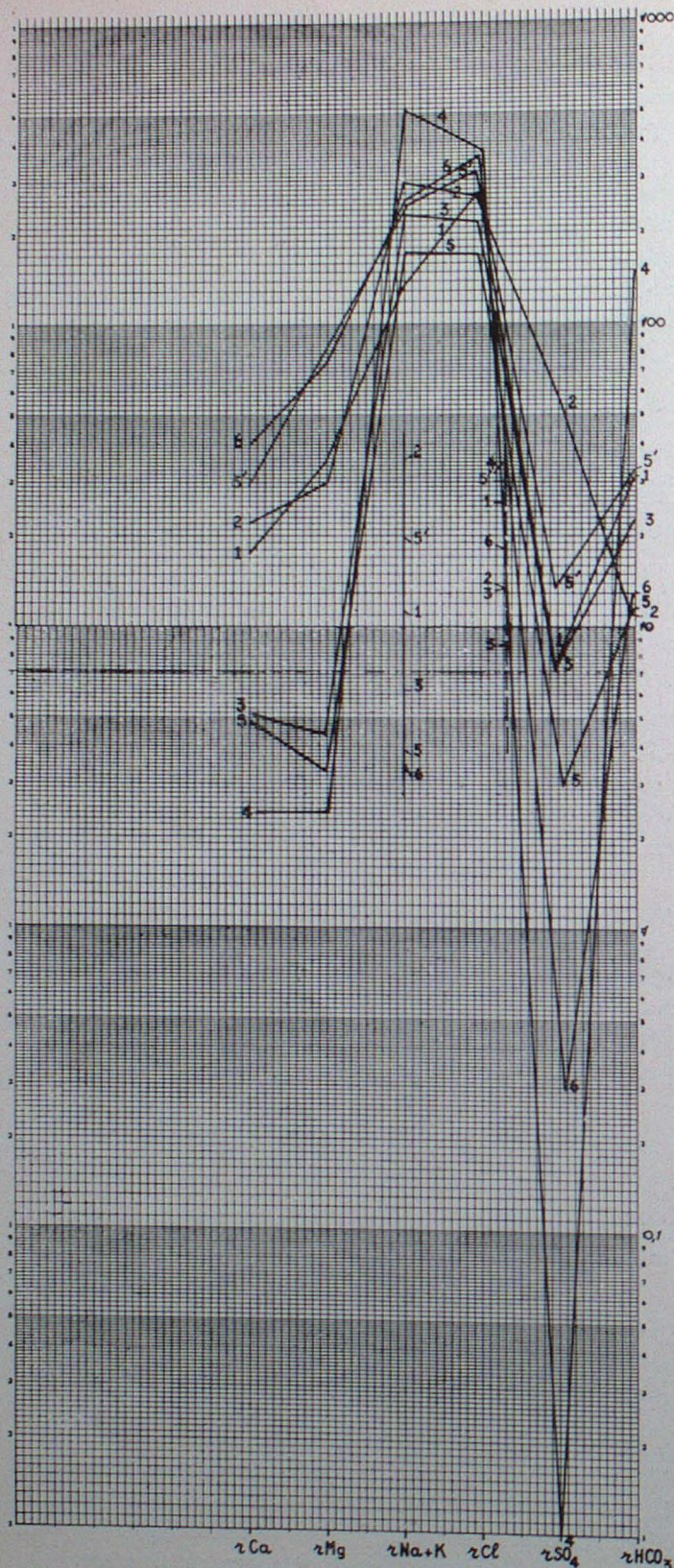
De plus, on peut avoir aussi bien $rSO_4 > rCa$ comme précédemment, que $rSO_4 < rCa$, par suite de la réduction des sulfates ou d'un fort déséquilibre positif $rCl - rNa$. rSO_4/rCl plus faible que précédemment.

a) Eaux à $rSO_4 > 58$ très rares (fig. 34, n° 6).

b) Eaux à rSO_4 de 58-24 très rares.

c) Eaux à rSO_4 de 24-6 très rares (fig. 34, n° 5).

d) Eaux à $rSO_4 < 6$ (fig. 34, n° 4). Elles correspondent à la presque totalité des eaux de cette catégorie. On a généralement $rCl - rNa > 0$; toujours $rCa < 200$; et d'une manière générale $rCa < 50$, eaux de la vallée de San Joaquin en Californie, eaux du Caucase (Azerbaïdjan). Ces eaux sont fréquentes, en particulier dans les gisements de Californie, des Appalaches, du Caucase.



C. Eaux chlorurées fortes, à rCl de 420-140 (fig. 27 et 35).

Des cas de voisinage de la saturation déjà en $CaSO_4$ se présentaient encore dans les eaux chloro-thalassiques, mais moins fréquents que dans les eaux hyperchlorurées. Dans les eaux chlorurées, et à plus forte raison dans les normales et oligochlorurées, le voisinage du point de saturation en $CaSO_4$ n'existe plus dans les eaux de gisements de pétrole, ou du moins y est-il tout à fait exceptionnel, résultant probablement alors de contaminations.

Dans les eaux chlorurées fortes, le déséquilibre chloro alcalin, $rCl - rNa$, est le plus souvent négatif. Mais les cas de déséquilibre positif sont déjà fréquents.

Toujours $rSO_4 / rCl < 1$, faible à très faible en raison de la réduction des sulfates, avec surtout la séquence $rCl > rCO_3 > rSO_4$, tandis que les cas de séquence $rCl > rSO_4 > rCO_3$, si caractéristique des eaux hyperchlorurées et chloro-thalassiques, sont ici au contraire très peu nombreux. La cause en est encore la réduction des sulfates, mais aussi le fait qu'en raison du déséquilibre chloro-alcalin, la teneur en calcium

FIG. 35. — III. Eaux chlorurées fortes, à rCl de 420 à 140.

1. West Texas, Permian Basin, Upton County, n° 24 (BERGER et FASH, 1934).
2. Id., n° 32, *ibid.*
3. Montagnes Rocheuses, Eastern Colorado, eau des grès du Dakota (CASE, 1934).
4. Azerbaïdjan, Bibi Ebat, n° 3 (MIRTSCHINK, 1946).
5. Californie, Santa Fe Spring field, XXIII, n° 4 (JENSEN, 1934).
- 5'. West Texas, Permian Basin, Reagan County, n° 5 (BERGER et FASH, 1934).
6. Roumanie, Dacien, n° 16 (PETRESCU, 1929).

est en dessous de la normale. Ceci permet alors au CO_3 de prendre des valeurs élevées, permises par la balance autour du point du produit de solubilité de CaCO_3 .

Comme dans les eaux thalassochlorurées, séquences : $r\text{Na} > r\text{Ca} > r\text{Mg}$ et $r\text{Na} > r\text{Mg} > r\text{Ca}$.

La forte teneur en chlore amène toujours ici la prédominance de Na et d'autant plus que l'indice de déséquilibre chloro-alkalin est négatif. C'est ce même déséquilibre qui donne souvent le rapport $r\text{Mg}/r\text{Ca} > 1$.

$r\text{SO}_4$ ne dépasse généralement pas 24. Mais les cas à $r\text{SO}_4$ plus grands ne sont pas impossibles

— $r\text{Ca}$ plus petit que 60, souvent très faible, parfois nul, encore causé par le déséquilibre chloro-alkalin d'où cas $r\text{CO}_3 > r\text{Ca}$ à côté de cas $r\text{CO}_3 < r\text{Ca}$.

a) $r\text{SO}_4$, de 58-24 (fig. 35, n° 2). Cas extrêmement rares.

b) $r\text{SO}_4$, de 24 à 6 (fig. 35, n° 1 et 3). Eaux peu nombreuses. Existents dans le Permien du West Texas et dans les montagnes Rocheuses.

c) $r\text{SO}_4 < 6$ (fig. 35, n° 4, 5, et 6). Eaux de beaucoup les plus abondantes; se rencontrent non seulement en Californie, dans les montagnes Rocheuses, mais aussi en Hongrie, en Roumanie, dans le Caucase (Azerbaïdjan), Grozni, dans les Sakhalines.

D. Eaux chlorurées moyennes, à $r\text{Cl}$ de 140-40 (fig. 26, 28 et 36).

Indice de déséquilibre chloro-alkalin presque toujours négatif. Séquence prédominante, $r\text{Cl} > r\text{CO}_3 > r\text{SO}_4$, tandis que la séquence des eaux très chlorurées, $r\text{Cl} > r\text{SO}_4 > r\text{CO}_3$, est très peu fréquente, pour les mêmes raisons que pour les eaux hyperchlorurées fortes. Mais ici la séquence

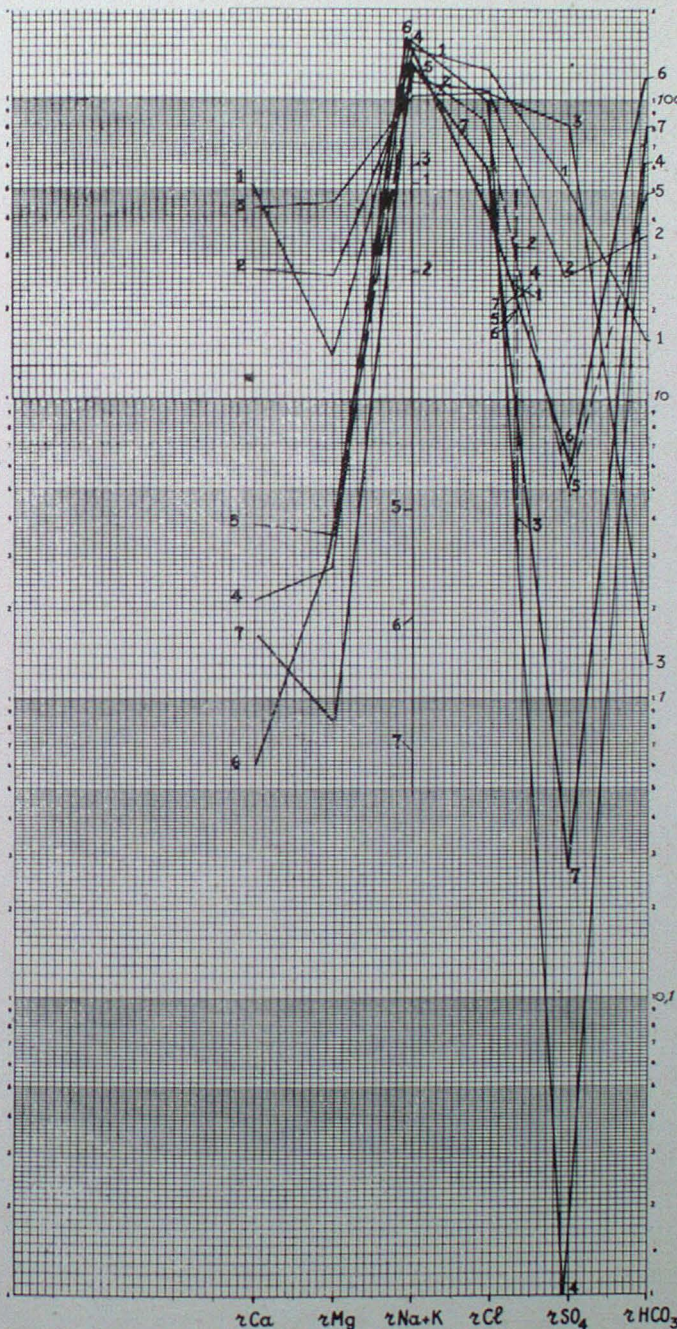


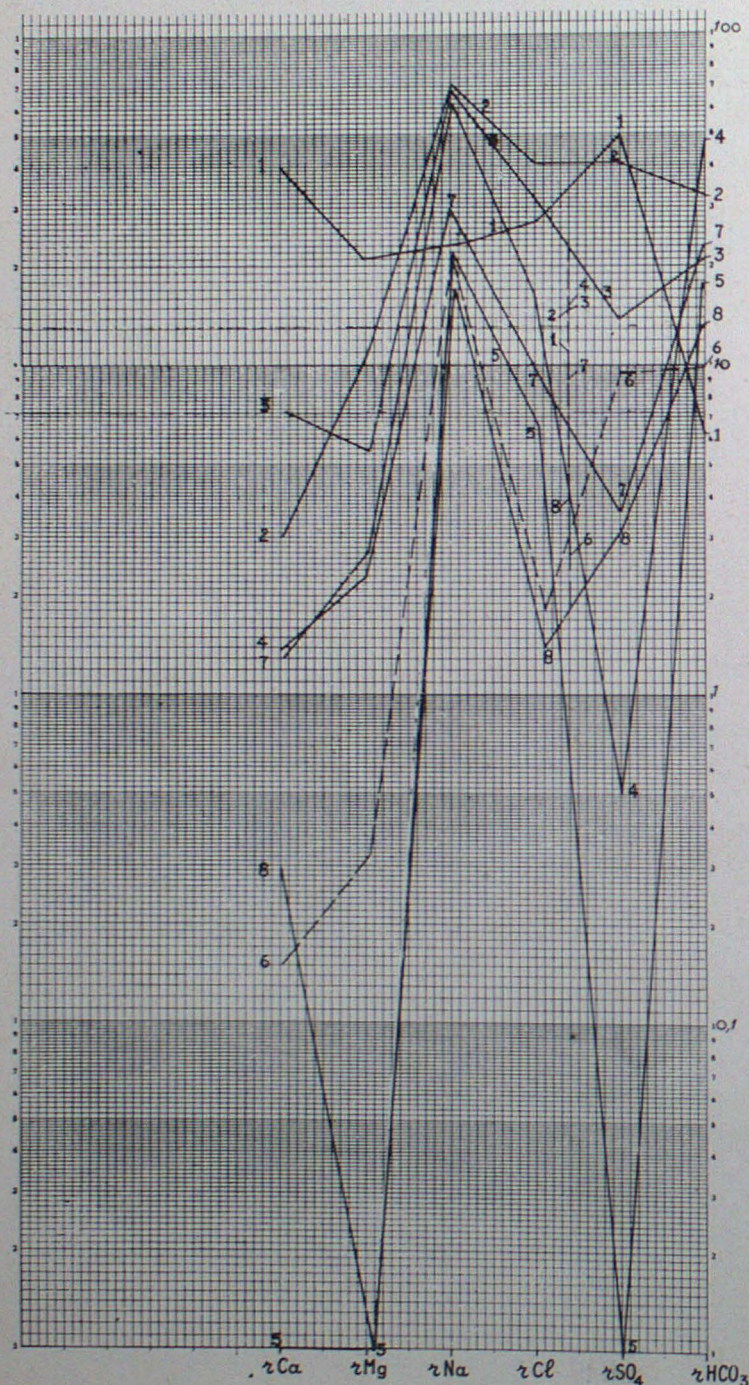
FIG. 36 — IV. Eaux chlorurées moyennes, à $r\text{Cl}$ de 140 à 40.

1. West Permian Basin, Crane County, n° 35 (BERGER et FASH, 1934).
2. Id., Upton County, n° 28, *ibid.*
3. Id., Pecos County, n° 48, *ibid.*
4. Californie, Midway et Sunset, VI, n° 2 (JENSEN, 1934).
5. Id., Coalinga field, n° 77 (ROGERS, 1917).
6. Id., bottom water, n° 5 (JENSEN, 1934).
7. Sakhaline, n° 19 (MIRTSCHINK, 1946).

$r\text{CO}_3 > r\text{Cl} > r\text{SO}_4$ n'est pas rare, apparaissant seulement dans les eaux de gisements de pétrole ou dans des eaux en contact avec d'autres matières organiques ou dans des eaux juvéniles ou volcaniques, toutes eaux seules capables d'avoir une concentration suffisante en CO_3 .

Mais, dans l'un ou l'autre cas de ces séquences, $r\text{SO}_4/r\text{Cl}$ est toujours très faible, ou parfois faible.

La séquence des cations est soit $r\text{Na} > r\text{Ca} > r\text{Mg}$, soit $r\text{Na} > r\text{Mg} > r\text{Ca}$ pour les mêmes raisons que pour les eaux chlorurées fortes.



Teneur en $r\text{SO}_4$ de beaucoup le plus souvent faible, inférieure à 6. Cependant, dans certains cas, comme dans les eaux du Bassin Permien du West Texas, elle peut dépasser 58.

Teneur en $r\text{Ca}$, en général inférieure à 10 dans les eaux à $r\text{SO}_4 < 10$. Lorsque $r\text{SO}_4$ est plus élevé, $r\text{Ca}$ augmente en général, mais ne dépasse guère 50. Et l'on a soit $r\text{CO}_3 < r\text{Ca}$, soit $r\text{CO}_3 > r\text{Ca}$.

a) $r\text{SO}_4 > 58$ (fig. 36, n° 3). Eaux très rares. Il y en a dans le Bassin Permien du West Texas.

b) $r\text{SO}$ de 58-24 (fig. 36, n°s 1 et 2). Quelques eaux du Bassin Permien du West Texas et eau de Lacq.

c) $r\text{SO}_4$ de 24-6 (fig. 36, n°s 1 et 6). Eaux peu nombreuses, Californie, West Texas.

d) $r\text{SO}_4 < 6$ (fig. 26, n°s 1 et 2; fig. 36, n°s 4, 5 et 7). Eaux très nombreuses; en Californie, dans les Appalaches, les montagnes Rocheuses, en Hongrie, dans le Caucase, en Roumanie, dans les Sakhalines.

FIG. 37. — V. Eaux oligochlorurées.

1. West Texas, Pecos County, n° 62 (BERGER et FASH, 1934).
2. Montagnes Rocheuses, Montana, Madison oil, n° 2 (COFFIN et DE FORD, 1934).
3. Id., n° 4, *ibid.*
4. Id., n° 3, *ibid.*
5. Montagnes Rocheuses, N.-O. Colorado, n° 11, *ibid.*
6. Montagnes Rocheuses, E. Colorado, n° 3, *ibid.*
7. Californie, Coalinga, n° 76 (ROGERS, 1917).
8. Caucase, Nouveau Grozni, n° 12 (MIRTSCHINK, 1946).

E. Eaux oligochlorurées et chlorurées normales, à $rCl < 40$ (fig. 37).

Ces eaux de gisements sont encore nombreuses. Mais il est vraisemblable que beaucoup d'entre elles, et peut-être même la majorité, ont été contaminées par les eaux de surface. Et comme pour toutes les eaux de gisements à faible concentration, le déséquilibre chloro-alkalin est négatif, alors que, dans les eaux souterraines normales à semblables concentrations, il est aussi bien négatif que positif.

En raison des faibles concentrations, on rencontre encore un plus grand nombre de séquences :

$$\begin{array}{l} rCl > rSO_4 > rCO_2 \quad rCl > rCO_3 > rSO_4 \quad rCO_3 > rCl > rSO_4 \\ rSO_4 > rCl > rCO_3 \quad rCO_3 > rSO_4 > rCl. \end{array}$$

Tandis que la séquence, $rCl > rSO_4 > rCO_3$, caractéristique des eaux très concentrées et la séquence, $rCl > rCO_3 > rSO_4$, prédominant dans les eaux chlorurées, ici c'est la séquence $rCO_3 > rCl > rSO_4$ la plus fréquente. En effet la diminution de la concentration touche rCl et rSO_4 , mais pas rCO_3 , relativement constant, fonction de la tension du CO_2 du gisement.

Si les rapports rSO_4/rCl sont le plus souvent très faibles, on voit que néanmoins on peut avoir $rSO_4/rCl > 1$ dans certains cas.

Comme dans les eaux chlorurées moyennes, et pour les mêmes raisons, on peut avoir aussi bien $rNa > rCa > rMg$ que $rNa > rMg > rCa$. Mais le cas $rCa > rNa > rMg$ existe aussi, il est vrai rarement.

Contrairement aux eaux précédentes, le cas $rCO_3 > rCa$ est le plus fréquent, $rCO_3 < rCa$ devenant rare.

a) $rSO_4 > 58$, ne semble pas exister.

b) rSO_4 de 58 à 24 (fig. 37, nos 1 et 2). Quelques eaux dans le Bassin Permien du West Texas et dans les montagnes Rocheuses.

c) rSO_4 de 24 à 6 (fig. 37, n° 6). Encore quelques eaux dans les montagnes Rocheuses.

d) $rSO_4 < 6$ (fig. 37, nos 4, 5, 7 et 8). De beaucoup les eaux les plus fréquentes, que l'on rencontre dans les montagnes Rocheuses, en Californie, en Hongrie, au Caucase et dans les Sakhalines.

F. Tableau résumé.

A. Eaux hyperchlorurées

				saturées en $CaSO_4$			
rCl	rSO_4	rCO_3	rNa rCa rMg	$Cl-rNa > 0$	rSO_4/rCl	rMg/rCa	$rSO_4 < rCa$ $rCO_3 < rCa$
				> 0	très faible	faible < 1	
				non saturées en $CaSO_4$			
rCl	rSO_4	rCO_3	rNa rCa rMg	> 0	très faible	faible < 1	$rSO_4 < rCa$ $rCO_3 < rCa$
rCl	rCO_3	rSO_4					

B. Eaux chlorothalassiques

				saturées en $CaSO_4$			
rCl	rSO_4	rCO_3	rNa rCa rMg	> 0 et ≤ 0	faible	≥ 1	$rSO_4 > rCa$ $rCO_3 < rCa$
			rNa rMg rCa				
				non saturées en $CaSO_4$			
rCl	rSO_4	rCO_3	rNa rCa rMg	> 0 et 0	très faible à faible	≤ 1	$rSO_4 \geq rCa$ $rCO_3 < rCa$
rCl	rCO_3	rSO_4	rNa rMg rCa				

C. Eaux chlorurées fortes.

rCl rSO_3 rCO_4	rNa rCa rMg	$>O$ et $<O$	très faible à faible	$\leq$ >1	$rCO_3 < rCa$ et $rCO_3 > rCa$
rCl rCO_3 rSO_4	rNa rMg rCa				

D. Eaux chlorurées moyennes.

rCl rSO_3 rCO_4	rNa rCa rMg	$>O$ et $<O$	très faible à faible	$\leq$ >1	$rCO_3 < rCa$ et $rCO_3 > rCa$
rCl rCO_3 rSO_4	rNa rMg rCa				
rCO_3 rCl rSO_4					

E. Eaux normales et eaux oligochlorurées.

rCl rSO_4 rCO_3	rNa rCa rMg	$>O$ et $<O$	très faible et >1 rare	$\leq$ >1	$rCO_3 < rCa$ rare et $rCO_3 > rCa$
rCl rCO_3 rSO_4	rNa rMg rCa				
rCO_3 rCl rSO_4	rCa rNa rMg				
rCO_3 rSO_4 rCl					
rSO_4 rCl rCO_3					

Dans ce tableau, les eaux les plus fréquentes sont indiquées en caractères gras.

3. Conclusions.

La revue des diverses eaux de gisements de pétrole du monde nous permet de formuler quelques conclusions :

1° Le déséquilibre chloro-alkalin positif est d'autant plus fréquent que le rCl est plus élevé. Il existe seul dans les eaux hyperchlorurées. Et inversement le déséquilibre chloro-alkalin négatif est d'autant plus fréquent que la teneur en chlore est plus faible. Il est tout à fait prédominant dans les eaux normales et les eaux oligochlorurées. Ce dernier caractère paraît spécial aux eaux de gisements de pétrole, car dans les eaux souterraines ordinaires, l'indice positif est aussi fréquent que l'indice négatif.

2° La teneur en rCa est toujours très élevée, le plus souvent de 150 à 1.100, dans les eaux hyperchlorurées à $rSO_4 > 58$. Dans les eaux hyperchlorurées à $rSO_4 < 58$, la concentration en rCa est encore très grande, mais inférieure à 150.

Dans toutes les autres eaux, rCa est faible et d'autant plus faible que rCl est lui-même faible. Tout ceci est une conséquence de la règle précédente du déséquilibre chloro-alkalin qui apporte des ions Ca dans les eaux très chlorurées, et des ions Na dans les eaux peu chlorurées.

3° La saturation en $CaSO_4$ n'a été constatée que dans les eaux hyperchlorurées et les eaux chloro-thalassiques. Mais il n'est pas impossible qu'elle puisse se produire dans les autres eaux.

4° La séquence $rCl > rSO_4 > rCO_3$ correspond aux eaux les plus chlorurées, eaux hyperchlorurées, eaux chloro-thalassiques, surtout lorsqu'elles sont saturées en $CaSO_4$. Lorsque ces mêmes eaux ne sont pas saturées en $CaSO_4$, apparaît également la séquence $rCl > rCO_3 > rSO_4$. Lorsque la concentration diminue (eaux chlorurées), la séquence $rCl > rCO_3 > rSO_4$ prédomine ; et à des concentrations plus faibles encore (eaux normales et eaux oligochlorurées) c'est la séquence $rCO_3 > rCl > rSO_4$.

5° Dans les eaux hyperchlorurées, on n'observe que la séquence $rNa > rCa > rMg$.

Dans les eaux thalassochlorurées, on voit déjà apparaître la séquence $rNa > rMg > rCa$. Et cette dernière devient de plus en plus fréquente au fur et à mesure que la concentration en Cl baisse. Cela est encore une conséquence de la variation du déséquilibre chloro-alkalin en fonction de la concentration. En effet le déséquilibre négatif porte beaucoup plus sur le calcium que sur le magnésium.

6° Dans les eaux hyperchlorurées, on a toujours $rSO_4 < rCa$; tandis que dans les eaux à concen-

tration plus faible, on peut avoir l'inverse, ce qui est encore une conséquence du déséquilibre chloro-alcalin porteur du Ca dans les eaux très concentrées.

7° On a toujours $r\text{CO}_3 < r\text{Ca}$ dans les eaux hyperchlorurées, d'abord en raison de la forte concentration générale qui augmente tous les éléments, sauf le CO_3 qui ne peut guère dépasser certaines valeurs. De plus, le même déséquilibre augmente le $r\text{Ca}$ par rapport aux autres éléments. Et c'est cet apport de Ca qui a tendance à diminuer les valeurs de CO_3 pour maintenir le produit $\sqrt[3]{[r\text{CO}_3]^2 [r\text{Ca}]}$ à sa valeur.

A des concentrations plus faibles, dans les eaux chlorurées, on peut avoir aussi bien $r\text{CO}_3 < r\text{Ca}$ que $r\text{CO}_3 > r\text{Ca}$; tandis que, à des concentrations encore plus faibles $r\text{CO}_3 > r\text{Ca}$ prédomine. En effet à des concentrations faibles, le déséquilibre, $r\text{Cl} - r\text{Na}$, diminue $r\text{Ca}$, tandis que $r\text{CO}_3$ garde ses valeurs normales, indépendantes de la concentration générale.

8° Toutes les eaux de gisements, même les eaux saturées en CaSO_4 , ont un rapport $r\text{SO}_4/r\text{Cl}$ très faible. La concentration élevée en Cl, la réduction des sulfates en sont la cause. On ne peut observer des valeurs élevées, supérieures à 1, que dans certaines eaux faiblement concentrées, oligochlorurées ou normales, peut-être en raison de contamination.

En somme tous ces caractères sont essentiellement liés à la concentration, au déséquilibre chloro-alcalin et à la réduction des sulfates.

CHAPITRE V

CARACTÉRISTIQUES DES EAUX DE QUELQUES GISEMENTS

Il n'est pas possible ici de donner les caractéristiques des eaux de tous les gisements. Et même, pour chacun d'eux, nous n'en pourrions donner que les traits généraux. Nous ne voulons présenter qu'un aperçu très large des eaux de gisements. Nous représenterons $\sqrt[3]{[r\text{CO}_3]^2 [r\text{Ca}]}$ par kr .

1. Gisements des Appalaches

(TORREY (1934)).

Eaux hyperchlorurées et chlorothalassiques $\rightarrow 5.600$.

$r\text{Cl}-r\text{Na} > 0$.

$3 kr : \sim 10 \rightarrow 15$.

$r\text{CO}_3 < 7$, en général.

$r\text{Ca} : 40-700$.

$r\text{SO}_4 : 0$ ou ~ 0 .

CaSO_4 : loin de la saturation.

2. Gisements de l'Oklahoma

(CASE L. C. (1934)).

Eaux hyperchlorurées.

$r\text{Cl}-r\text{Na} > 0$.

$kr : 5-14$, plutôt faible.

$r\text{CO}_3 : \text{tr}-15$, faible en général.

$r\text{Ca} : 250-800$.

$r\text{SO}_4$: tr-15, avec parfois saturation.

$r\text{Mg}/r\text{Ca} < 1$.

Les fortes valeurs de Ca, dues au déséquilibre chlore-alkalin, amènent un affaiblissement de SO_4 , même lorsqu'il y a saturation de CaSO_4 et également un affaiblissement de CO_3 . Les graphiques sont typiques à cet égard.

3. Bassin Permien du West-Texas

(BERGER et FASH (1934)).

a) Eaux hyperchlorurées et chlorothalassiques $r\text{Cl} \rightarrow 6.000$.

$r\text{Cl}-r\text{Na} > 0$, sauf pour de rares eaux hyperchlorurées au voisinage de la limite 700, et sauf pour bon nombre d'eaux chlorothalassiques.

kr : 7-40, en général.

$r\text{CO}_3 < 5$, en raison des fortes valeurs de Ca.

$r\text{Ca}$: 50-110.

$r\text{SO}_4 < r\text{Ca}$, élevé, souvent de 100 à 140.

Approche de la saturation en CaSO_4 , fréquente.

$r\text{Mg}/r\text{Ca} < 1$, mais en général $> 0,8$.

b) Eaux chlorurées.

$r\text{Cl}-r\text{Na} < 0$.

kr : 7-40, en général.

$r\text{CO}_3$: 7 à 40, plus élevé que précédemment en raison de la diminution de Ca.

$r\text{Ca}$: 10-50.

$r\text{SO}_4$: 6-58.

Approche de la saturation en CaSO_4 , fréquente.

$r\text{Mg}/r\text{Ca} \lesssim 1$.

4. Californie

(ROGERS (1917), JENSEN (1934)).

a) Eaux hyperchlorurées et chlorothalassiques.

$r\text{Cl}-r\text{Na} > 0$.

kr : 7-60.

$r\text{CO}_3$: 1-20.

$r\text{Ca}$: 20 — 150.

$r\text{SO}_4 < 1$, souvent ~ 0 .

CaSO_4 : loin de la saturation.

$r\text{Mg}/r\text{Ca} < 1$, parfois > 1 .

b) Eaux chlorurées.

$r\text{Cl}-r\text{Na} < 0$.

$\frac{r\text{Cl}-r\text{Na}}{r\text{Cl}}$, d'autant plus accentué que la concentration est plus faible.

kr : 7-40, parfois plus élevé.

$r\text{CO}_3$: 10-120, le plus souvent au-dessus de 15. Les fortes valeurs sont dues en particulier à la diminution du Ca par le déséquilibre $r\text{Cl}-r\text{Na}$.

$r\text{Ca}$: 0,5-20, en général.

$r\text{SO}_4 < 1$, en général.

CaSO_4 : loin de la saturation.

$r\text{Mg}-r\text{Ca} < 1$, parfois < 1 .

5. Montagnes Rocheuses.

(COFFIN et DE FORD (1934), CRAWFORD (1948, 1949)).

a) Eaux hyperchlorurées et chlorothalassiques, peu fréquentes.

b) Eaux chlorurées abondantes.

c) Eaux oligochlorurées semblant prédominer.

$$rCl - rNa < 0.$$

$$\frac{rCl - rNa}{rCl} \text{ d'autant plus accentué que la concentration est plus faible.}$$

$$kr : 7-24, \text{ souvent } < 7.$$

$$rCO_3 : 0-80, \text{ souvent } < 10.$$

$$rCa < 30, \text{ en général, souvent } < 1, \text{ en raison du déséquilibre } rCl-rNa \text{ négatif.}$$

$$rSO_4 : 0-58, \text{ en général.}$$

$$CaSO_4 : \text{loin de la saturation.}$$

$$rSO_4 < rCa.$$

$$rMg/rCa < 1, \text{ en général.}$$

6. Pechelbronn.

a) Oligocène (SCHNAEBELE (1947)).

Eaux hyperchlorurées : 700-1.700.

$$rCl-rNa > 0.$$

$$kr : 15-80, \text{ très élevé.}$$

$$rCO_3 : 30-50, \text{ très élevé.}$$

$$rCa : 120-450, \text{ élevé, dû à } rCl-rNa > 0.$$

$$rSO_4 : 10-80.$$

$$CaSO_4, \text{ souvent au voisinage de la saturation.}$$

$$rMg/rCa < 1.$$

b) Trias (1).

Eaux hyperchlorurées : 700-1.600.

$$rCl-rNa > 0.$$

$$kr : 10-20, \text{ en général.}$$

$$rCO_3 : 2-20.$$

$$rCa : 100-500.$$

$$rSO_4 : 1-30 \text{ pour les eaux des Grès bigarrés.}$$

$$1-10 \text{ pour les eaux de la Lettenkohle et du Muschelkalk.}$$

$$CaSO_4 : \text{en général éloigné de la saturation.}$$

$$rMg/rCa < 1 : \text{valeurs plus élevées en général pour les eaux de la Lettenkohle que pour les eaux du Muschelkalk et des Grès bigarrés.}$$

7. Hongrie.

(TELEGDI ROTH (1950)).

Pas d'eaux hyperchlorurées ; eaux chlorothalassiques rares.

Presque toutes : eaux chlorurées.

$$rCl-rNa > 0, \text{ en général pour les eaux à } rCl > 200.$$

(1) Analyses d'eaux obligeamment communiquées par la Société Pechelbronn.

$rCl-rNa < 0$, en général pour les eaux à $rCl < 200$.
 $kr > 7$, en général > 10 .
 rCO_3 : 10-300.
 $rCa < rCO_3$, en général.
 $rSO_4 < 2$, en général, souvent très faible ou nul.
 $CaSO_4$, très loin de la saturation.
 $rCa > rSO_4$, toujours.
 $rMg/rCa > 1$, sauf dans certaines eaux à fort déséquilibre $rCl-rNa$ négatif.

8. Pologne.

Boryslaw (KATZ K. (1928)), éléments/litre d'eau.

Eaux hyperchlorurées, rCl : 1.000-5.000.
 $rCl-rNa > 0$.
 $kr > 10$; en général, montant jusqu'à 32.
 rCO_3 : 1 à 6, en général.
 rCa : 300-1.200, en général.
 $CaSO_4$: au voisinage de la saturation pour les eaux des argiles salifères et des schistes à ménilites ;
 pour les autres $\sqrt{[SO_4][Ca]}$ reste élevé.
 $rSO_4 < 4$.
 $rMg/rCa < 1$.

9. Roumanie.

(PETRESCU (1929) et (1937)).

Eaux hyperchlorurées, de 700-3.000 et eaux chlorothalassiques les plus nombreuses ; quelques eaux chlorurées fortes.

$rCl-rNa > 0$.
 $kr > 10$, en général, $\rightarrow 70$.
 rCO_3 : 0.3-60.
 rCa : 100-600, en général.
 rSO_4 : loin de la saturation.
 $rMg/rCa < 1$, sauf pour les eaux du Dacien.

10. Russie.

Emba-Turkmenistan (MIRTCHINK (1946)).

Eaux hyperchlorurées, rCl : 3.000-4.500, souvent au voisinage de la saturation en NaCl.

$rCl-rNa > 0$.
 $kr > 7$, en général, allant à 20.
 $rCO_3 < 3$, en général.
 rCa : 100-1.200.
 $rSO_4 < 8$, en général, parfois nul.
 $CaSO_4$: souvent au voisinage de la saturation.
 $rMg/rCa < 1$.

Azerbaïdjan (MIRTCHINK (1946)).

Eaux hyperchlorurées, à $rCl \rightarrow 3.000$, nombreuses ;

Eaux chlorothalassiques.

Quelques eaux chlorurées, légèrement en dessous de 420.

$rCl - rNa > 0$ pour les eaux à $rCl > 1.000$.

$rCl - rNa < 0$ pour les eaux à $rCl < 1.000$.

$kr < 10$, le plus souvent de 40-70.

$rCO_3 > 10$, en général.

$rCa > rCO_3$, avec $rCa > 50$, pour les eaux $rCl - rNa > 0$.

$rCa < rCO_3$, avec $rCa < 25$ pour les eaux à $rCl - rNa < 0$.

$rSO_4 < 10$ en général, le plus souvent nul.

$CaSO_4$: loin de la saturation, sauf exceptions.

$rMg/rCa > 1$, pour les eaux à $rCl - rNa > 0$.

Grozni (MIRTCHINK (1946)).

Eaux chlorurées en général.

Eaux oligochlorurées parfois.

$rCl - rNa < 0$, en général, avec $\frac{rCl - rNa}{rCl}$ d'autant plus accentué que la concentration est plus faible.

kr : de 7 à 15, en général.

rCO_3 : 10, en général, pouvant monter à 70.

rCa : 0,2-7, en général.

rSO_4 : voisin de 0, en général.

$CaSO_4$: loin de la saturation.

Sakhaline (MIRTCHINK (1946)).

Eaux chlorurées et oligochlorurées rCl : 9-160.

$rCl - rNa < 0$, avec $\frac{rCl - rNa}{rCl}$ d'autant plus accentué que la concentration est plus faible.

$kr > 10 \rightarrow 27$.

rCO_3 : 50-130.

$rCa < 2$.

$rSO_4 < 2$.

$CaSO_4$: loin de la saturation.

$rMg/rCa < 1$.

CHAPITRE VI

COMPARAISON DES EAUX DE GISEMENT AVEC LES AUTRES EAUX

1. Comparaison avec les eaux souterraines très concentrées.

C'est certainement avec les eaux souterraines à forte concentration que les eaux de gisements de pétrole ont le plus d'affinités.

Parmi les eaux souterraines concentrées, nous pouvons distinguer : 1° des eaux souterraines normales ; 2° des eaux souterraines en contact avec des matières organiques ; 3° des eaux souterraines en relation avec des phénomènes magmatiques.

Dans toutes, nous rencontrerons des faits communs aux eaux de gisements de pétrole, et qui sont dus aux échanges de bases. Là aussi, au-dessus d'une concentration d'environ 500 milliéquivalents de chlore, l'échange de bases est toujours positif ; jamais ou à peu près jamais négatif. Au-dessous de 500 milliéquivalents de chlore l'on a, soit $rCl < rNa$, soit $rCl > rNa$, mais plus fréquemment le

premier. Dans le Houiller du Bassin franco-belge et hollandais, la limite inférieure de l'échange de bases exclusivement positif paraît être de 200 rCl, soit, 7 g/l de Cl, soit une salinité moitié de celle de l'eau de mer.

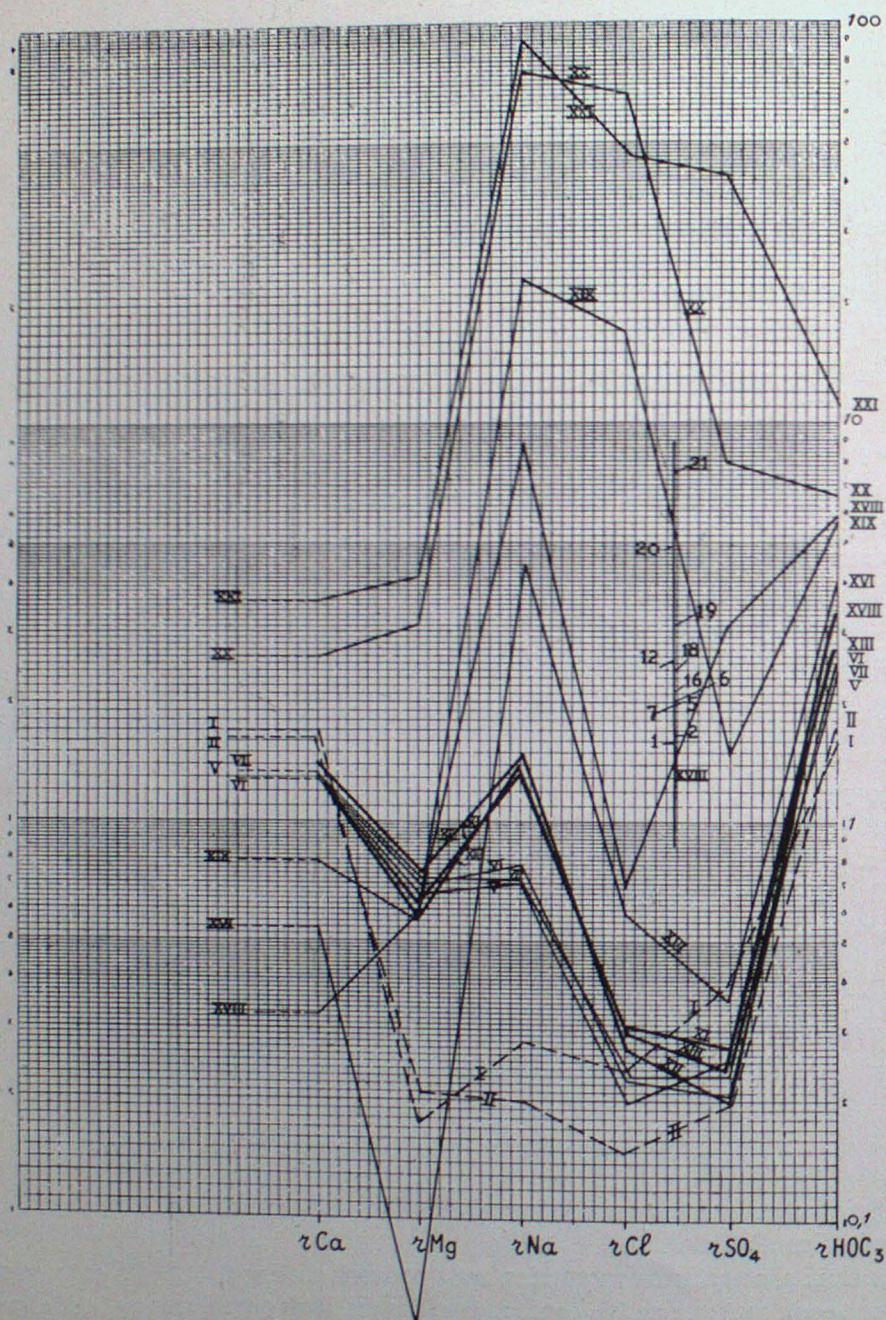


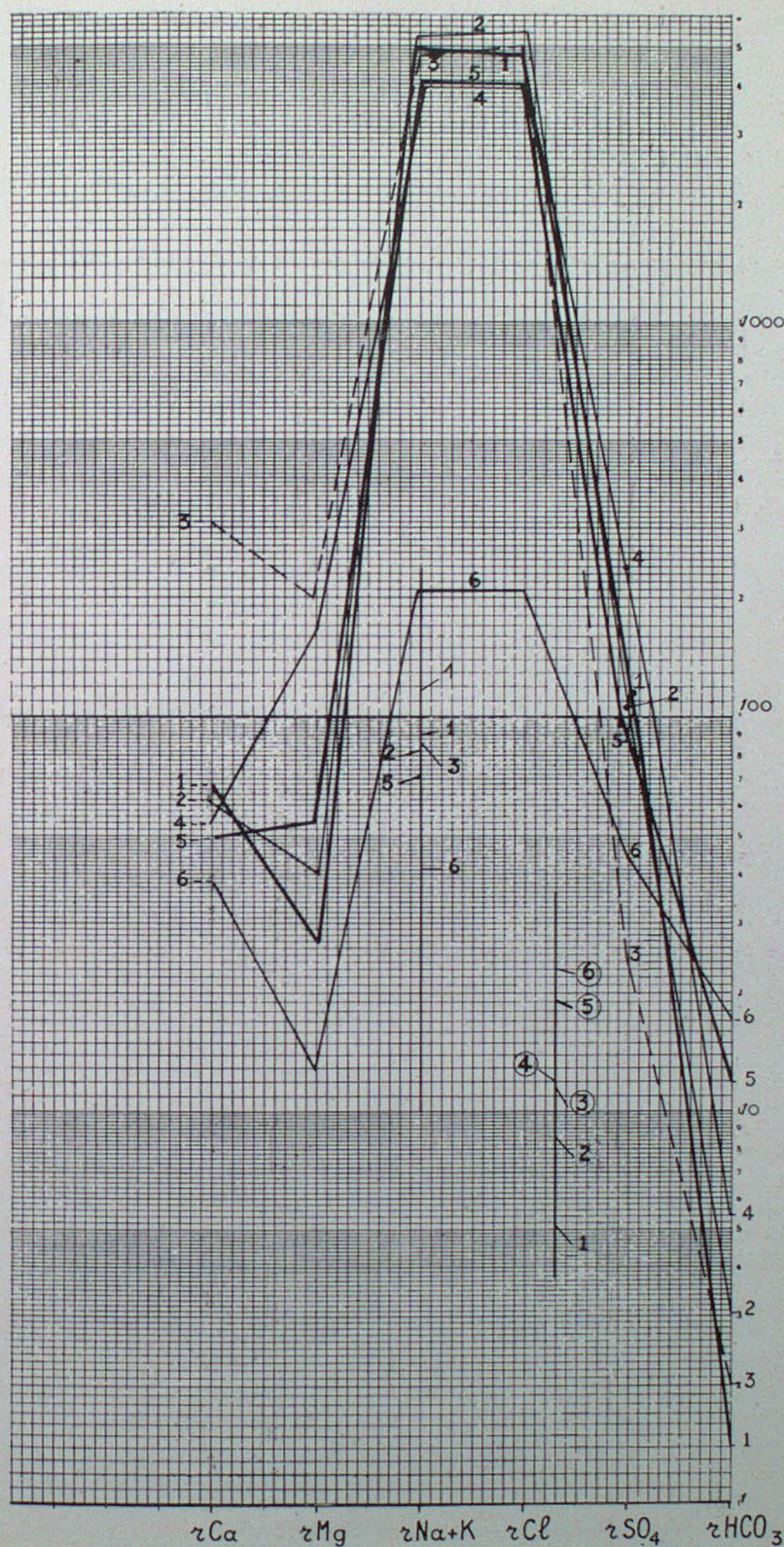
FIG. 38. — Eaux de la nappe de l'Albien du Bassin de Paris.

Zone des affleurements : I, Saint-Dizier ; II, Vierzon.

Zone parisienne non salée : V, Butte aux Cailles ; VI, Grenelle ; VII, Passy.

Zone salée : XVI, L'Isle-Adam ; XVIII, Bucy-le-Long.

Zone très salée : XIX, Eu ; XX, Le Crotoy ; XXI, Amiens.



A. Eaux souterraines normales.

On peut prendre comme exemples, les eaux de l'Albien du Bassin de Paris, des nappes salées de Tunisie, des sources d'origine triasique.

Les eaux de l'Albien du Bassin de Paris ⁽¹⁾ (fig. 38), à $rCl < 100$, ont toutes un échange de bases négatif. Elles diffèrent des eaux de gisements par les teneurs plus élevées de rSO_4 . Mais ici kr est plus faible et correspond à la teneur normale des eaux souterraines, de 1 à 8 selon la force ionique.

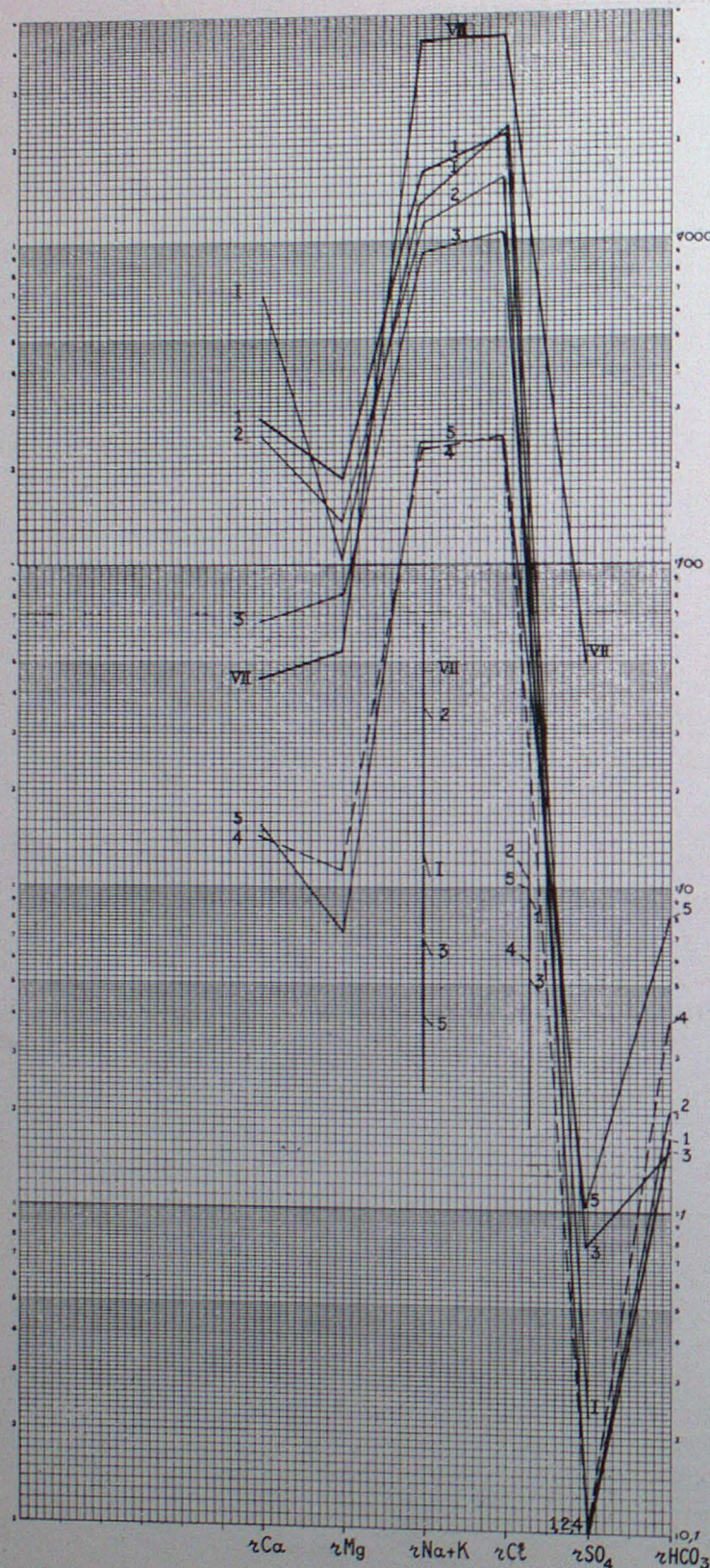
Les eaux à forte concentration de Tunisie ⁽²⁾, (rCl de 100 à 1.000) présentent d'une manière générale, une teneur en SO_4 élevée, de 40 à 200. La concentration a lieu pour les sulfates comme pour les chlo-

(1) Analyses in LEMOINE P., HUMERY R., SOYER R. (1939). Les forages profonds du Bassin de Paris. La nappe artésienne des Sables verts. *Mém. Muséum Hist. Nat.*, nouv. série, **11**, 700 p., Paris, Éd. Muséum. — DELECOURT J. (1937). Les eaux artésiennes salines du Bassin de Paris, de la basse et la moyenne Belgique. *Bull. Soc. belge de Géologie*, **47**, 501. — SCHOELLER H. (1948). Les variations de la composition chimique de l'eau dans les nappes souterraines. *Proc. verb. Sciences. Assemblée générale d'Oslo de l'Union géodés. et géophys. intern.*, Section Hydrologie scient., 130-144.

(2) Documents du Bureau d'Inventaire des ressources hydrauliques de la Direction des Travaux Publics de la Régence de Tunis.

FIG. 39. — Eaux du Trias.

1 et 2. Sondages de Salies de Salat.
— 3. Source à 1 km au Sud de Douira, près Ain Rhelal, Tunisie. — 4. Puits près oued Melah, Lorbeus, Tunisie.
— 5. Biarritz Briscous (DELABY, CHARONNAT et SASSIER, 1933). — 6. Grande Source de Salins-Moutiers (*Ann. Institut Hydrologie et Climatologie*, **7**, n° 23, 1930).



rures. La seule limitation est le produit de solubilité du CaSO_4 . Parfois kr est élevé, au-dessus de la normale ; $r\text{Mg}/r\text{Ca}$ peut avoir des valeurs tantôt supérieures, tantôt inférieures à 1.

On retrouve les mêmes caractères dans les eaux du Mésozoïque de Scanie ⁽¹⁾.

Les eaux d'origine triasique (fig. 39) à forte concentration, $r\text{Cl} > 1.000$, sont aussi caractérisées par l'abondance de SO_4 seulement limitée par le produit de solubilité.

Dans ces eaux on trouve également des valeurs de kr au-dessus de la normale et des valeurs de $r\text{Mg}/r\text{Ca}$ plus grandes que 1. Mais ces eaux diffèrent en général par un indice de déséquilibre chlore-alcalin nul ou parfois négatif.

*
* *

En somme les eaux souterraines normales concentrées présentent les mêmes caractères que les eaux de gisements de pétrole.

(1) BROTZEN F. et ASSARSON G. (1951). Brines in Mesozoic, strata Scania, Sweden. *Proc. verb. Sciences. Assemblée générale de Bruxelles de l'Union géodés. et géophys. intern., Ass. intern. Hydrol. scient.*, Public. n° 33, 222.

FIG. 40. — Eaux salées du Bassin houiller Franco-belge.

1. Fosse boraine G, Belgique, à 1.150 m de profondeur.
2. Charbonnage de Marchienne. — 3. Venue du n° 17 du Charbonnage des Produits. — 4. Mine de Lens, puits n° 3, veine Omarine à 330 m de profondeur. — 5. Idem, puits n° 8.

Eaux salées du Mésozoïque de Scanie.

1. Forage de Höllviken I, à 1.235-1.260 m de profondeur (grès du Cénomanién) ; VII. Forage de Trelleborg, à 1.200 m de profondeur (Trias).

Pour les références, voir p. 844.

Cependant la teneur en SO_4 y est beaucoup plus grande. Mais il ne faut pas oublier que certaines eaux de gisements, comme celles du Texas, peuvent, elles aussi, être saturées en CaSO_4 .

D'une manière générale, les eaux souterraines normales ont un kr moins élevé que les eaux de gisements de pétrole.

Les eaux profondes auront aussi tendance à avoir un potentiel d'oxydo-réduction nul ou négatif, avec présence de NH_4 .

B. Les eaux souterraines en contact avec des matières organiques.

Eaux du Bassin houiller franco-belge. Eaux du Limbourg. Eaux de la Sarre (1) (fig. 40).

Les eaux en contact avec les matières organiques qui peuvent être non seulement des bitumes, mais aussi des charbons et des lignites, ont souvent de grandes ressemblances avec les eaux de gisements de pétrole. Ainsi la concentration en rCl peut dépasser 1.000, comme d'ailleurs pour les autres eaux stagnantes. Mais ici il semble que la limite inférieure du déséquilibre chlore-alcalins, toujours positif, soit plus basse, rCl de 200 à même 100, ce qui peut provenir de ce que les bassins en question se sont formés dans des eaux de mer diluées.

D'une manière générale, rSO_4 toujours éloigné de la saturation en CaSO_4 est faible, souvent même très faible ou nul, ce qui indiquerait ici aussi une réduction de sulfates.

kr peut être au-dessus de la normale, mais pas toujours. En tous les cas, la fréquence de kr , au-dessus de la normale, est bien moins grande que dans les eaux de gisements de pétrole.

C. Eaux en liaison avec les phénomènes magmatiques.

Elles ont en commun leur haute teneur en HCO_3 .

Eaux salées du Mésozoïque de Scanie (Suède).
(en grammes/litre).

	I	II	VIII	VII
Na^+	30,550	31,400	38,100	97,550
K^+	1,000	0,700	1,000	0,700
Li^+	0,006			
Cs^+	< 0,005			
NH_4^+	0,030	0,030	0,010	
Ca^{2+}	13,860	14,200	20,300	0,900
Sr^{2+}	0,010	0,010	0,600	
Ba^{2+}	0,001	0,001		
Mg^{2+}	1,200	0,900	0,780	0,650
Mn^{2+}	0,016	0,012	0,020	
Fe^{2+}	0,047	0,030	0,070	
F^-	0,004	0,004		
Cl^-	75,500	76,100	98,000	154,000
Br^-	0,390	0,430	0,520	0,040

(1) DELECOURT J. (1924 et 1925). La salure des eaux souterraines de la basse et moyenne Belgique. *Ann. Soc. géol. Belgique* (1924), B 71-83; (1925) B 42-52. — DELECOURT J. (1936, 1937, 1938, 1939). Les eaux artésiennes salines du Bassin de Paris, de la basse et de la moyenne Belgique. *Bull. Soc. belge de Géol., Paléont., Hydrologie*, 46, 229-259; 47, 501-526; 48, 649-685; 49, 256-288. — WATERLOT (1950). L'évolution du chimisme des eaux du calcaire carbonifère de Lille-Roubaix-Tourcoing et régions limitrophes. *Ann. Soc. géol. du Nord*, 70, 79, 109. — KIMPE (1951). Notes additionnelles à propos de la composition chimique... dans Houiller du Limbourg du Sud. C. R. 3^e Congrès de stratigr. et de géologie du Carbonifère. Heerlen, 311-324. — SEMMLER (1951). Die chemische Beschaffenheit der Grubenwasser im Saarlöthringen Karbon, *ibid.*, 567-70. — RUTTEN (1949). Underground waters from the South Limburg coal mine district. *Geol. Mijnbouw Nederl.*, 11, n° 5, 165-71.

GÉOCHIMIE DES EAUX SOUTERRAINES

	I	II	VIII	VII
I	0,003	0,004		
SO ₄ ²⁺	0,011	0,011	0,080	2,130
PO ₄ ³⁺	<0,001			
NO ₃ ⁻ -NO ₂ ⁻	0,018	0,015	0,001	
SiO ₂	0,009	0,010	0,020	
H ₂ S	0,000	0,000		
BO ₃ ³⁻	<0,001			
Al ₂ O ₃		<0,005		
Total.....	122,660	123,860	150,800	225,970
Poids spécif....	1,088	1,088	1,113	1,172
F/Cl	0,053.10 ⁻³	0,052.10 ⁻³		
I/Cl	0,040.10 ⁻³	0,052.10 ⁻³		
Br/Cl	5,16.10 ⁻³	5,65.10 ⁻³	5,31.10 ⁻³	0,26.10 ⁻³
K/Na	32,7.10 ⁻³	22,6.10 ⁻³	26,2.10 ⁻³	7,18.10 ⁻³
rSO ₄ /Cl	0,00034	0,00034	0,00060	0,0102
rMg/Ca		0,104	2,17	1,21
r(Cl + Br) — (Na + K)	0,144			
(Cl + Br)	+0,340	+0,337	+0,375	+0,678

I Forage de Höllviken I à 1.235-1.260 m de profondeur.

II — — II à 1.200 m de profondeur.

VII — — II à 1.855 m de profondeur.

VIII — de Trelleborg à 1.200 m de profondeur.

I, II et VIII, eaux provenant des grès du Cénomanien, VII, du Trias.

F. BROTZEN et G. ASSARSSON (1951), *loc. cit.*

Sources salées d'origine triasique.

	1	2	3	4	5	6
NH ₄					2,4	
Fe	0,13				0,12	3,6
Mn					2,5	0,14
Ca	1328	1262	6140	1071	972	774
Mg	324	465	2397	1974	640	145,9
K	257	2363		2155	975	76,3
Na	114500	122034	106160	88897	90500	4661
Li		tr				2,5
Al ⁺⁺⁺	35	30				Sr 3,8
						Al ⁺⁺⁺ 1
Cl	175380	190048	170500	137788	139760	7025
Br	75	221		57	80	1,2
I	0	tr			0,09	
SO ₄	5458	5185	1120	11981	4706	2036
NO ₂						
NO ₃						
CO ₃	0	90,3	60	162	345	
HCO ₃	85					1033
SiO ₂	9,5	SiO ₂ 57,3			ASO ₄ H= 0,37	
Br ² O ₃	0,05				SiO ₂ 8	
					PO ₄ H= 0,3	

Sources salées d'origine triasique (suite).

	1	2	3	4	5	6
rs	297810	322059	286000	245300	240070	15350
pH	6,8			6,9		6,8
	0					
Br/Cl	0,43.10 ⁻³	1,16.10 ⁻³			0,0006.10 ⁻³	
I/Cl		tr				
K/Na	2,25.10 ⁻³	19,3.10 ⁻³		24,2.10 ⁻³	10,8.10 ⁻³	16,7.10 ⁻³
rSO ₄ /Cl	0,023	0,020	0,0049	0,064	0,025	0,214
rMg/Ca	0,407	0,614	0,650	0,650	1,100	0,996
rCl-Na						
Cl	-0,003	0	+0,039	+0,004	-0,009	-0,035
kr	5,0	8,3	10,7	11,6	18,6	22,3

1 et 2. Sondages de Salies-de-Salat, Rinck, *Institut de Chimie de Toulouse*, 18-11-41.

3. Source salée, à 1 km au Sud de Douira, près Ain Rhelal (Tunisie).

4. Puits oued Melah, au Lorbeus (Tunisie).

5. Biarritz Briscous, Analyse DELABY, CHARONNAT et SASSIER (1933).

6. Salins Moutiers Grande Source. *Ann. Inst. Hydr. Climat.*, 7, n° 23 (1930).Eaux du Houiller du Bassin franco-belge
(en mg/l).

	1	2	3	4	5
Ca	5663	5196	1554	310	292,2
Mg	2207	1645	952	86,1	139,0
Na + K	37829	26767	20986	5310,7	5205,8
K				5,3	168,3
Cl	74909	55233	37529	8857,9	8770,7
Br				33,3	37,0
SO ₄	0	tr	45	0	50,6
CO ₃	50	60	48	111,4	243
SiO ₂				54,0	19,4
rs	128722	106764	61500	14768,7	14910
pH	7,5				
Br/Cl				3,75.10 ⁻³	4,22.10 ⁻³
K/Na				0,99.10 ⁻³	31,3.10 ⁻³
rSO ₄ /Cl	0	0	0,0007	0	0,0042
rMg/Ca	0,650	0,529	1,172	0,792	0,462
rCl — (Na + K)					
Cl	+0,221	+0,254	+0,137	+0,090	+0,065
kr	9,3	10,1	5,6	5,8	10,0

1. Eau du Houiller de la Fosse boraine G, Belgique, à 1.150 m de profondeur, DELECOURT (1939).

2. Charbonnage de Marchienne (eau du Houiller), J. KERSTEN (1907).

3. Venues du n° 17 du Charbonnage des Produits, CORNET (1903).

4. Eau du Houiller, Mine de Lens, Puits n° 1, veine Omerine à 330 m, J. GOSSELET (1899).

5. Id. Puits n° 8, Beurtia, n° 9, à 234 m. GOSSELET (1896).

2. Relations chimiques entre les eaux des gisements et les eaux souterraines des régions dans lesquelles elles se trouvent.

A. Situation des diverses eaux par rapport aux gisements.

Dans une région pétrolifère, nous avons :

1° Les eaux de surface, c'est-à-dire de ruissellement, des cours d'eau.

2° Les eaux souterraines normales, soit celles qui ne sont pas en relation avec les pétroles.

3° Les eaux de gisements, en relation directe ou indirecte avec le pétrole, qui les ont influencées.

Nous y distinguerons avec tous les auteurs :

a) des *top waters* ou *eaux de toit*, eaux situées entre la surface de la nappe phréatique et les horizons pétrolifères.

b) Des *edge waters*, ou *eaux de bordure*, eaux qui, dans une même couche pétrolifère, se trouvent au-dessous de l'huile.

c) Des eaux *intra-pétrolifères*, catégorie que nous ajouterons pour les eaux mêlées au pétrole dans une même formation.

d) Des *bottom waters*, ou *eaux de fond*, eaux situées sous la couche pétrolifère.

Cette terminologie ne peut s'appliquer qu'à une couche pétrolifère donnée. Il est à noter d'ailleurs qu'une *eau de fond* d'une couche peut être l'*eau de toit* d'une autre plus profonde. Et de même, une *edge water* peut être l'*eau de fond* ou l'*eau de toit* d'une autre couche.

Les eaux de gisements de pétrole, même les *edge waters* d'une couche donnée, sont fréquemment en relation même directe, avec les eaux souterraines normales, les gisements pouvant ne pas être stratigraphiquement clos, mais indirectement ouverts à la surface. Il se produit ainsi communication plus ou moins directe des eaux souterraines normales avec les eaux de gisements et même parfois pénétration de ces eaux souterraines dans les *edge waters*. C'est d'ailleurs ce que confirme la pression de beaucoup d'eaux de gisements, sensiblement la même que celle des eaux souterraines.

B. Caractères des eaux : eaux de toit, eaux de bordure, eaux de fond.

Les eaux de toit tout à fait supérieures, ne correspondant donc à aucune eau de fond, ne sont somme toute que des eaux souterraines modifiées par les fluides s'échappant de la couche pétrolifère dont les plus importants sont les gaz : H_2S , CO_2 , CH_4 . Mais il n'est pas impossible que de l'eau de gisement puisse aussi y pénétrer, surtout s'il y a une grande différence de pression entre les *eaux de bordure* et les *eaux de toit*. Aucune roche sédimentaire n'a en effet une imperméabilité absolue. Mais cette pénétration ne peut évidemment être que très faible.

Les *eaux de toit* ressembleront donc aux eaux souterraines normales, mais avec la possibilité de contenir certaines quantités d' H_2S , et des teneurs en HCO_3^- au-dessus de la normale. Elles pourront aussi acquérir une certaine salinité par les fuites au travers du toit. Elles auront de ce fait une concentration inférieure à celle des *edge waters*. Mais il est à remarquer que, si les *eaux de toit* sont stagnantes elles seront aussi concentrées que les *edge waters*. La présence d' H_2S de ces *eaux de toit* permet souvent aux foreurs de reconnaître l'approche du gisement.

Les *eaux de bordure* sont typiquement les eaux de gisements, puisqu'elles sont en contact direct avec le pétrole. Ces caractères seront précisés plus loin : réduction des sulfates, HCO_3^- élevé, présence d' H_2S , NH_4 .

Quant aux vraies *eaux de fond* elles doivent être extrêmement rares. En principe elles devraient être des eaux n'ayant subi aucune action du pétrole, tout au plus des eaux stagnantes à forte concentration, sans H_2S , sans teneur anormale en HCO_3^- sans réduction des sulfates.

Les quelques analyses suivantes montrent que, si les eaux de toit, les eaux de gisements et les eaux de fond se distinguent nettement des eaux normales par une teneur en HCO_3^- plus élevée, $kr = \sqrt[3]{[r\text{HCO}_3^-]^2 [r\text{Ca}]}$ également plus grand, la présence de NH_4 , un rapport $r\text{SO}_4/r\text{Cl}$ plus petit, un échange de bases plus grand, il est très difficile de trouver des différences importantes entre elles. HCO_3^- , H_2S , NH_4 peuvent être aussi élevés dans les unes que dans les autres. L'indice d'échange de bases a tendance à être plus faible dans les eaux du toit, et $r\text{SO}_4/r\text{Cl}$ plus élevé. Mais ce n'est pas de règle. Cela provient de ce que les couches du toit sont le plus souvent elles-mêmes riches en hydrocarbures, bitume, pétrole non exploitables.

Carbonifère. Anticlinal de Polasna-Krasnokamsk
(fig. 41).

	TOP	EDGE		BOTTOM		
	1	2	3	4	5	6
pH	6,2	6,1		6,4	6,3	6,1
Pression à 20°C	1,179	1,180	1,173	1,172	1,172	1,172
Na	82134	56657	53097	61002	60971	61403
K	556	737	879	1082	1046	1263
NH_4	142	188	158	156	156	165
Mg	1223	5680	6410	3750	3552	3571
Ca	5440	19108	19612	15990	16216	15619
Cl	139268	138023	135733	133922	133619	133573
Br	270	871	693	614	590	515
I	9	21	17	17	17	15
SO_4	1415	460	417	474	540	438
(SO_4)	non déterminé	466	421	550	620	527
HCO_3	300	31	30	51	65	104
H_2S	450	+	+	140	82	56
Total g. équiv.	7930	7827	7691	7590	7576	7570

KUTZNETOV et NOVIKOV (1943).

kr	18,3	6,3	6,2	8,2	9,3	12,8
i. e. b.	+0,069	+0,363	+0,391	+0,291	+0,289	+0,283
$r\text{SO}_4/r\text{Cl}$	0,00752	0,00277	0,00227	0,0020	0,00299	0,00242
$r\text{Mg}/r\text{Ca}$	0,374	0,495	0,547	0,390	0,365	0,382
I/Cl	$0,11 \cdot 10^{-3}$	$0,37 \cdot 10^{-3}$	$0,32 \cdot 10^{-3}$	$0,28 \cdot 10^{-3}$	$0,28 \cdot 10^{-3}$	$0,24 \cdot 10^{-3}$
Br/Cl	$1,94 \cdot 10^{-3}$	$6,31 \cdot 10^{-3}$	$5,11 \cdot 10^{-3}$	$4,57 \cdot 10^{-3}$	$4,42 \cdot 10^{-3}$	$3,86 \cdot 10^{-3}$

i. e. b. = indice d'échange de bases, $r \frac{(\text{Cl} + \text{Br}) - (\text{Na} + \text{K})}{\text{Cl} + \text{Br}}$

(SO_4). Concentration en SO_4 jusqu'à saturation, en ajoutant 5 g de $\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$, par kilo de solution.

1. Top, à une profondeur de 70-730 m.

2 et 3. Edge waters des séries productives, à 1.000, à 1.100 m. de profondeur.

4, 5 et 6. Bottom waters, à des profondeurs de 980 à 1.060 m.

ELK HILLS, puits 52 (Californie).

Hauteur par rapport à l'huile, en pieds	G +1200	H +1000	I +100-150	J juste au-dessous	K Edge	L Bottom
Na + K + NH ₃	43,8	40,3	38,84	40,17	43,23	40,42
Ca	2,72	5,36	7,61	7,48	6,55	5,11
Mg	3,80	4,34	3,55	2,35	0,22	4,47
SO ₄	0,08	0,13	0,15	0,16	0,31	0,12
Cl	49,49	49,71	49,51	49,61	49,33	49,47
CO ₃	0,43	0,16	0,34	0,23	0,36	0,41
	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00
Total solides	24 055,7	35 901,3	42 402,7	39 739,5	31 610,8	36 124,5

J. JENSEN (1934), p. 962.

<i>kr</i>						
$r \frac{\text{Cl} - \text{Na}}{\text{Cl}}$	-0,366	-0,252	-0,282	0,250	-0,353	-0,261
i. e. b	-32,5	-66,5	-3,48	-4,18	-26,5	-22,7
$r\text{SO}_4/r\text{Cl}$	0,00119	0,00194	0,00224	0,00239	0,00465	0,0018
$r\text{Mg}/r\text{Ca}$	2,33	1,352	0,776	0,523	0,0558	1,459

Kettleman Hills waters (Californie) (fig. 42).

	EAUX SOUT. NORMALES	EAU DE LA ZONE DES GAZ			
		au sommet de la structure		près des bords	
		KN. D. Ass. 1-12 P 12-22/17	Stand 81-11/P 11-22/17	Assoc. Whepley 35-21/17	pétrole Secur. Felix 1 35-21/17
Na	154	2155,2	7774,0	12702,0	13393,0
NH ₃		75,1	102,4	94,4	137,6
Ca	68,8	192,8	864,0	2121,0	1593,0
Mg	11,0	21,4	231,0	190,0	240,0
SO ₄	370,6	27,2	33,0	440,0	152,0
Cl	82,7	3032,6	13438,0	21978,0	22260,0
HCO ₃	60,5	1379,8	1513,0	2965,0	3389,0
SiO ₂	35,6	48,0	160,0	300,0	100,0
Fe ₂ O ₃ + Al ₂ O ₃	2,0	32,0	100,0	210,0	170,0
Teneur en miné- raux.....	785,2	6964,1	24215,4	41000,4	41434,6
Total des solides..	834,0	6820,0	26520,0	44390,0	45940,6

J. JENSEN (1934), p. 960.

<i>kr</i>	1,5	16,7	29	63	63
i. e. b	-0,500	-0,077	+0,111	+0,108	+0,070
$r\text{SO}_4/r\text{Cl}$	3,32	0,00663	0,00182	0,0148	0,00505
$r\text{Mg}/r\text{Ca}$	0,267	0,185	0,447	0,149	0,252

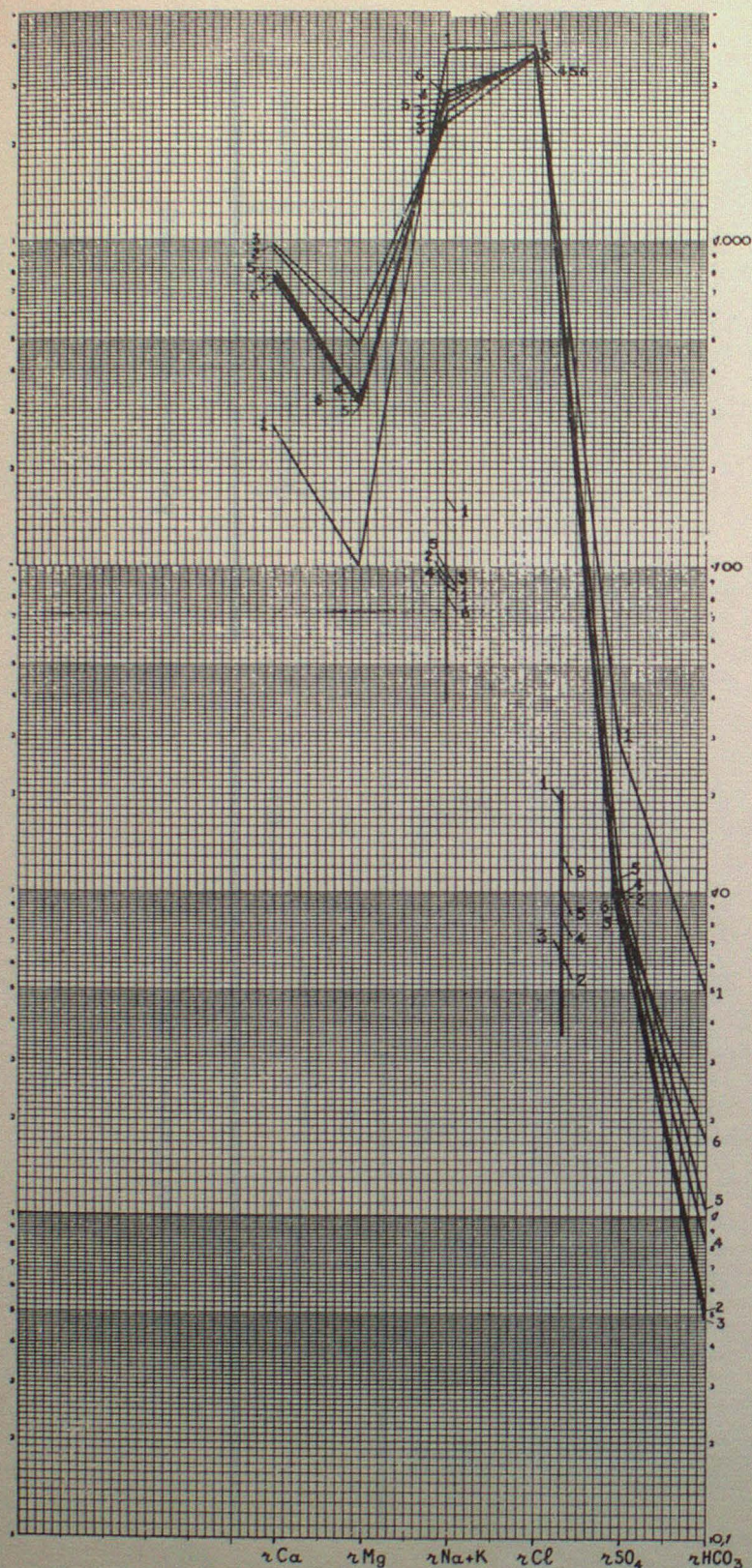
lifornie).

J juste au-dessous	K Edge	L Bottom
40,17	43,23	40,42
7,48	6,55	5,11
2,35	0,22	4,47
0,16	0,31	0,12
49,61	49,33	49,47
0,23	0,36	0,41
100,00	100,00	100,00
39 739,5	31 610,8	36 124,5
0,250	-0,353	-0,261
-4,18	-26,5	-22,7
0,00239	0,00465	0,0018
0,523	0,0558	1,459

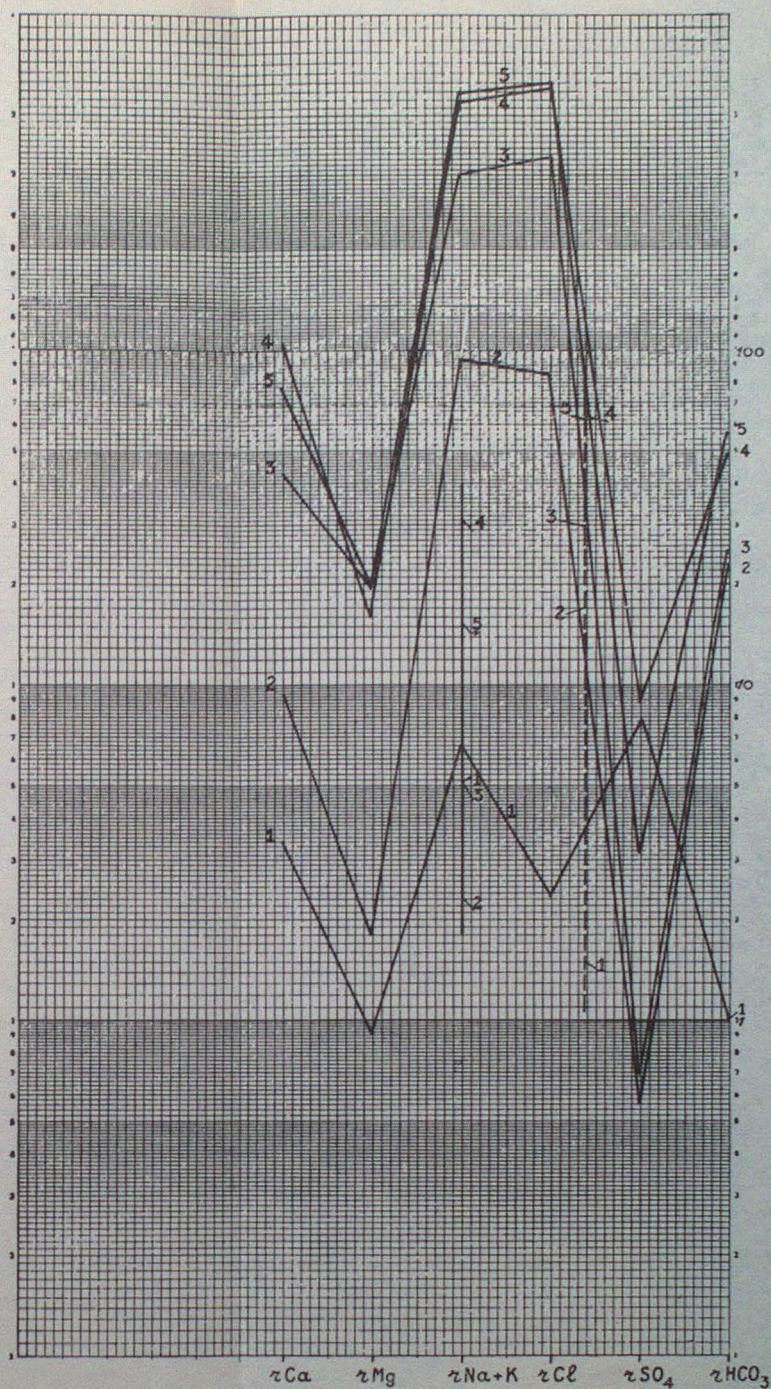
e) (fig. 42).

E LA ZONE DES GAZ

cture	près des bords	
nd	Assoc. Whepley	pétrole Secur. Felix 1
1/P	35-21/17	35-21/17
2/17		
4,0	12702,0	13393,0
2,4	94,4	137,6
4,0	2121,0	1593,0
1,0	190,0	240,0
3,0	440,0	152,0
8,0	21978,0	22260,0
3,0	2965,0	3389,0
0,0	300,0	100,0
0,0	210,0	170,0
5,4	41000,4	41434,6
0,0	44390,0	45940,6
111	63	63
00182	+0,108	+0,070
447	0,0148	0,00505
	0,149	0,252



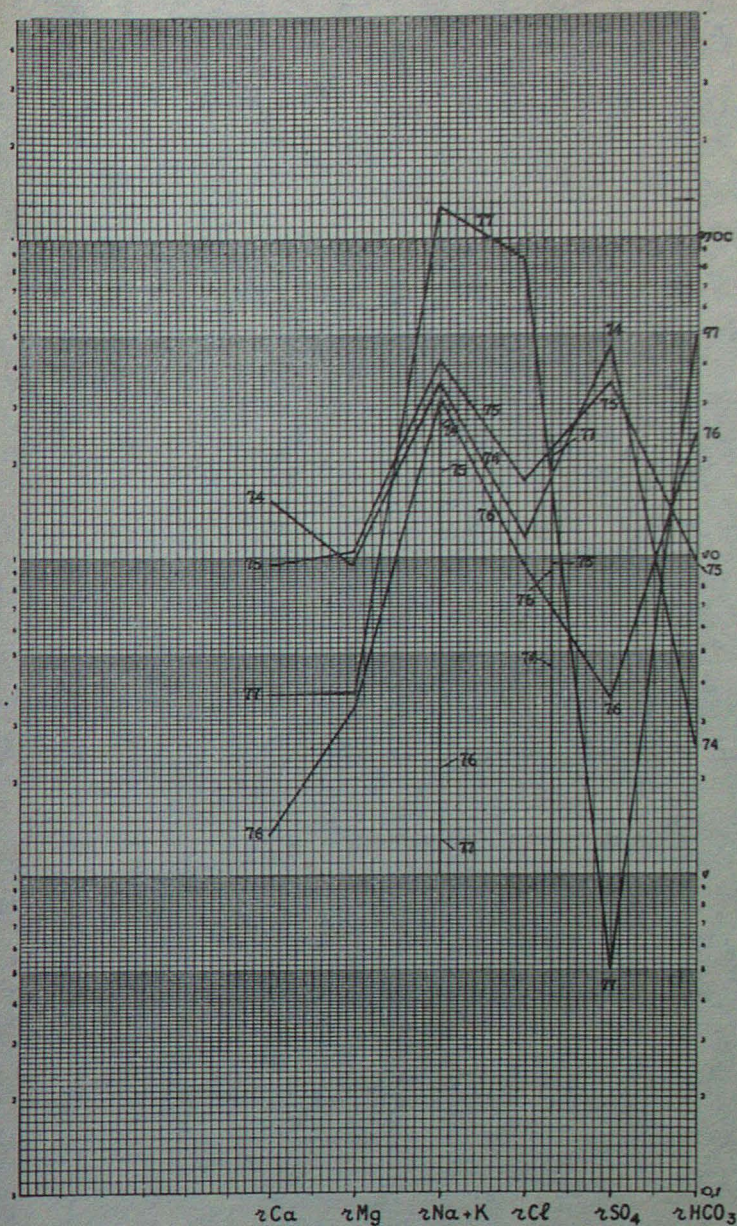
← FIG. 4
Carbon
Novikov,
1, eau



← FIG. 41. — Eaux de toit, eaux de bordure, eaux de fond.

Carbonifère de l'anticlinal de Polasna-Krasnokamsk (KUTZNETOV et NOVIKOV, 1943).

1, eau de toit; 2 et 3, eaux de bordure; 4, 5, et 6, eaux de fond.



↑ FIG. 43. — Eaux souterraines normales, eaux de toit, eaux de fond.

Coalinga field, Californie (ROGERS, 1917).

74, eau souterraine normale; 75 et 76, eaux de toit; 77, eau de fond.

↙ FIG. 42. — Eaux souterraines normales, eaux de toit, eaux de bordure.

Kettleman Hill, Californie (JENSEN, 1934).

1, eau souterraine normale; 2 et 3, eaux de la zone des gaz, au sommet de la structure; 4 et 5, eaux du voisinage des bords.

Coalinga field (Californie) (fig. 43).

	EAUX SOUT. NORMALES	TOP		BOTTOM
		74	75	
Na + K	804	933	717	2872
Ca	303	193	27	75
Mg	112	121	40	44
Fe ₂ O ₃ + Al ₂ O ₃	14	19	3	56
SO ₄	2181	1673	170	23
Cl	404	606	332	2961
CO ₃	76	282	686	1435
S				
SiO ₂	54	249	95	67
Total.....	3948	4076	2070	7533
H ₂ S			104	

ROGERS ((1917), p. 81).

$\frac{kr}{r} \frac{Cl - Na}{Cl}$	4,5	9,6	8,8	20
i. e. b	-0,492	-0,529	-0,828	-0,860
rSO_4/rCl	3,99	2,04	0,379	0,00569
rMg/rCa	0,616	1,044	2,47	0,978

74. Eau de puits, 996 pieds de profondeur, à 800, à 100 pieds au-dessus du pétrole.

75. A 1.100 pieds de profondeur, à 442 m au-dessus du pétrole.

76. A 1.347 pieds de profondeur, entre les tar sands (1.170-1.205 pieds) et le pétrole (1.593 pieds de profondeur).

77. A 1.802 pieds de profondeur, sous la couche pétrolifère de 1.712 à 1.778 m de profondeur.

Kern River field (Californie).

	EAUX SOUTER.	TOP	BOTTOM
	84	85	86
Na + K	51	296	1550
Ca	13	20	10
Mg	1,2	8,6	1,2
Fe + Al	5		0,1
SO ₄	12	7,5	0
Cl	35	58	1418
CO ₃	52	384	0
HCO ₃			1708
SiO ₂	23	52	
	192,2	826,1	3821,3

ROGERS ((1917), p. 85).

$\frac{kr}{r} \frac{Cl - Na}{Cl}$	1,3	6,4	7,4
i. e. b.	-0,650	-0,943	-0,969
rSO_4/rCl	0,254	0,0957	0
rMg/rCa	0,154	0,716	0,200

84. Standard, eau de puits, à 380-397 pieds.

85. Standard, eau de 1.990 à 2.018 pieds, à 200 pieds au-dessus des tar sands et des sables pétrolifères.

86. Pétrole à 5.135 pieds, à 3.000 pieds au-dessous de la zone productive. L'eau se trouve dans des schistes marins, à traces d'huile.

C. Variation de la composition chimique dans un même gisement.

La composition chimique est loin d'être constante dans toute l'étendue d'un gisement de pétrole. On s'en aperçoit déjà en examinant les modifications de la concentration.

Le Bassin permien du West-Texas (BERGER et FASH (1934), p. 869) est fermé ou presque complè-

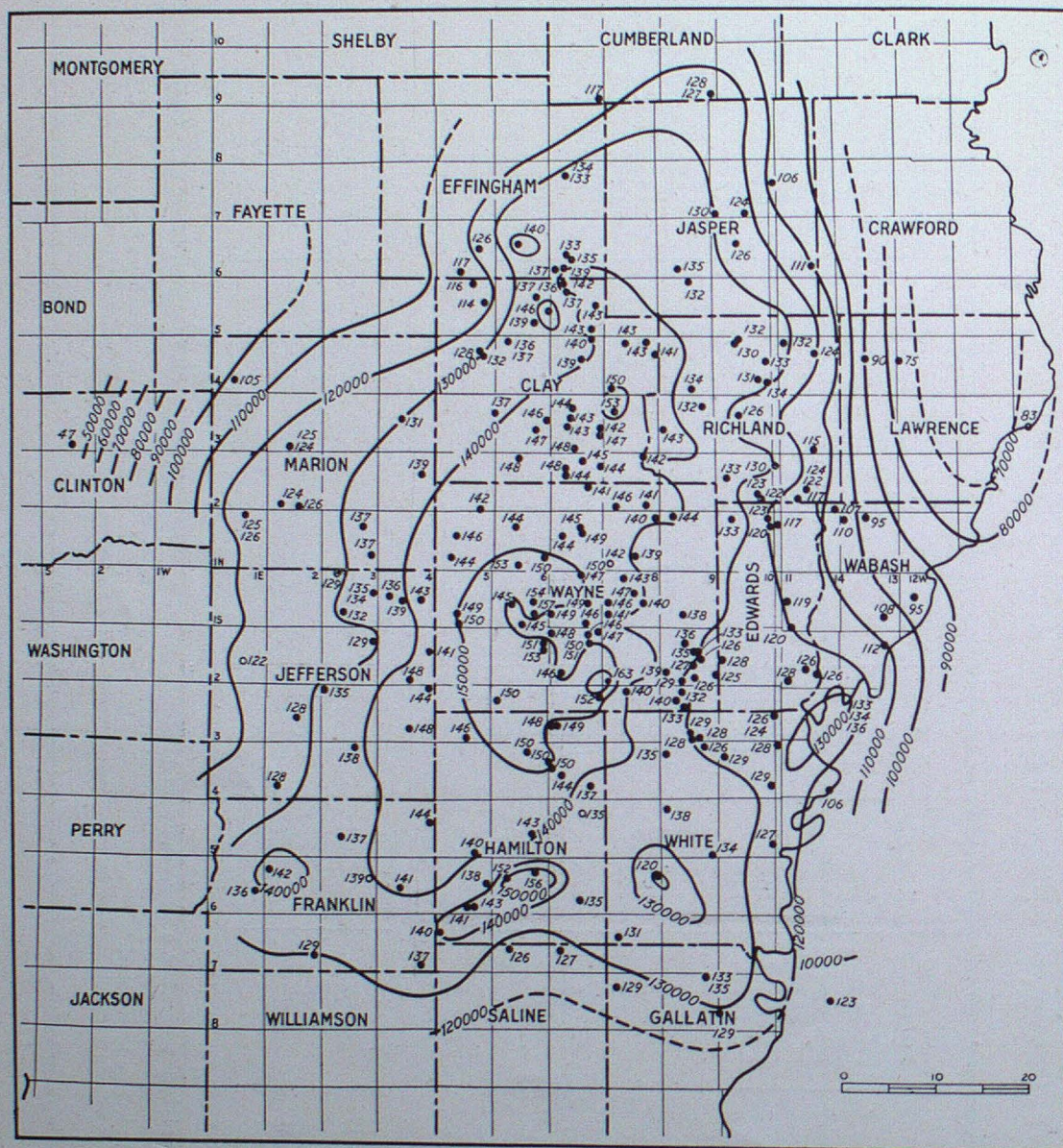


FIG. 44. — Carte des isocones de la formation de Sainte-Geneviève (Mississippien) de l'Illinois. (MEENTS, BELL, REES et TILBURY, 1952.)

tement fermé, de telle sorte que l'arrivée des eaux souterraines météoriques y est très difficile. Néanmoins, on y observe des variations considérables de concentration mais qui s'ordonnent suivant les parties structurales. C'est ainsi que, dans la plate-forme du Bassin à l'Ouest, les concentrations des

eaux sont inférieures à 20 g/kg, tandis que, dans le Bassin permien principal à l'Est, elles sont très élevées et montent jusqu'à plus de 300 g/kg.

Dans la région de la plate-forme, il n'y a que des eaux chlorurées et à CaSO_4 loin de la saturation tandis que le Bassin permien principal est caractérisé par des eaux hyperchlorurées saturées en CaSO_4 .

Ainsi les fortes concentrations se trouvent dans les parties basses du Bassin, tandis que les faibles concentrations se trouvent dans les parties hautes, tout comme s'il pouvait y avoir une certaine circulation dans ces dernières.

Dans les Appalaches, il y a une augmentation de la concentration depuis la région des affleurements, jusqu'aux gisements (Paul D. TORREY (1934), p. 853). Il en est de même dans l'Oklahoma et Kansas (L. C. CASE (1934), p. 856), dans toutes les couches allant de l'Ordovicien au Pennsylvanien. La carte des isocones de l'Ordovicien (p. 850) est très expressive à cet égard : dans le Nord, près des affleurements, la concentration de l'eau des Wilcox sands est inférieure à 1 g/kg ; ensuite elle monte doucement à 10 g/kg, puis brusquement jusqu'à 40 g/kg, et enfin, sur un court espace, jusqu'à 250 g/kg. D'après CASE, il serait certain qu'il y a là une dilution par l'eau douce des affleurements, dilution qui s'étendrait sur une distance de 15 miles.

Dans les Montagnes Rocheuses (COFFIN et de FORD (1934), p. 927, et CRAWFORD (1940 a), (1940 b), (1942), (1948), (1949)), on observe aussi une dilution des eaux des gisements par les eaux souterraines météoriques. Et cette dilution y est même si importante que la plus grande partie des eaux de gisements des Montagnes Rocheuses n'ont que de très faibles concentrations.

Ici la circulation de ces eaux météoriques dans les terrains pétrolifères se fait surtout parallèlement aux affleurements, beaucoup moins dans le sens du pendage. Mais dans ces eaux concentrées, originaires des affleurements, on reconnaît à peu près toujours l'action du pétrole : concentration élevée de HCO_3^- ou de K , faible de SO_4^{2-} due à une réduction, présence fréquente de H_2S , grand échange de bases.

L'étude de la variation de la concentration a été récemment bien étudiée dans l'Illinois (MEENTS, BELL, REES, TILBURY (1952)) (fig. 44). De nombreuses cartes d'isocones montrent une relation évidente entre la disposition de ces isocones et les structures. Les plus faibles concentrations 30 à 50 g/kg sont au bord des structures et les plus élevées, 150 g/kg, au centre, c'est-à-dire dans les parties les plus profondes.

Les lignes d'égale concentration en SO_4 indiquent également une augmentation vers le centre, comme pour le Bassin permien du Texas. C'est que vraisemblablement la dissolution des sulfates est plus rapide que la réduction. De quelques centaines de mg à l'extérieur, elle passe à plus de 2.000. Mais la plus forte concentration en SO_4 ne correspond pas à la teneur la plus élevée en Cl.

Déjà ROGERS ((1917) p. 24) avait montré qu'en Californie, dans la vallée de San Joaquin, les synclinaux sont caractérisés par des eaux plus ou moins salées et que la proportion de chlorures est apparemment gouvernée par la profondeur de l'eau et l'éloignement des affleurements de la couche pétrolifère. Ainsi l'eau près de l'axe du synclinal de Midway est très salée, 20 à 40 g de résidu sec, tandis que, plus près des affleurements vers l'Ouest où l'eau douce peut rentrer dans les couches, elle l'est beaucoup moins (2 à 10 g de résidu sec), la diminution de la concentration se faisant graduellement entre ces deux points extrêmes.

Ainsi, dans de très nombreux gisements de pétrole, la concentration est maximum au centre et diminue vers l'extérieur, jusqu'aux affleurements.

Nous voyons donc que, pour de nombreux gisements, la modification de la composition chimique des eaux, en particulier la dilution, est due à une pénétration des eaux souterraines d'infiltration. C'est ce qui explique pourquoi, comme par exemple dans les forages de Garlin, de Lacq, de Saint-Médard, en Aquitaine, on peut avoir des eaux très chargées en sulfate, parfois même presque saturées en SO_4 , avec souvent malgré cela H_2S . Certaines de ces eaux ont même un rapport K/Na anormalement

élevé plus grand que I. Tout cela indique des eaux passées par le Trias gypsifère et très potassique et par conséquent en relation avec des eaux météoriques.

C'est cette possibilité d'entrée des eaux d'infiltration qui peut expliquer la présence des *Sporovibrio* et autres bactéries, de champignons, dans les eaux actuelles des gisements de pétrole.

D. Les différentes catégories d'eau dans les gisements.

Nous pouvons admettre avec ROGERS (1917), qu'il y a dans les régions pétrolifères :

— d'une part des *eaux normales*, c'est-à-dire les eaux souterraines ordinaires des différentes nappes et qui ont pour origine l'infiltration des eaux météoriques ;

— d'autre part des *eaux connées*, eaux accompagnant les pétroles dès leur origine. La question se posera de savoir si ce sont des *eaux vraiment connées*, c'est-à-dire des eaux de mer emprisonnées en même temps que les sédiments, eaux connées naturellement, modifiées par les phénomènes de diagenèse, ou bien si ce sont des *eaux stagnantes* d'origine météorique. Nous les discuterons plus loin. Nous pouvons les considérer toutes les deux comme *eaux fossiles*.

Les eaux fossiles se distinguent des eaux souterraines normales par leur plus grande teneur en chlorures.

Les eaux normales et les eaux fossiles peuvent être plus ou moins modifiées par les pétroles. Et les principales modifications sont une diminution des sulfates et une augmentation des carbonates, la présence d' H_2S , comme l'indique déjà très justement ROGERS. Nous y ajouterons l'abondance fréquente de NH_4 . ROGERS distingue deux graduations dans cette modification : d'abord des *eaux modifiées* et ensuite des *eaux altérées*.

Les *eaux modifiées*, aussi bien les eaux normales modifiées que les eaux fossiles modifiées, ont déjà subi une réduction importante des sulfates. Elles sont donc nettement moins sulfatées que les eaux normales et les eaux fossiles. Et elles ont une teneur plus élevée en HCO_3 . Mais la plupart de ces eaux modifiées sont un mélange d'eaux normales et d'eaux fossiles.

Les *eaux altérées* ont subi le maximum de modification. Elles sont donc pratiquement privées de SO_4 , et présentent une haute teneur en HCO_3^- ou plutôt une haute valeur de $kr = \sqrt[3]{[rCa][rHCO_3]^2}$. Ce sont des eaux, soit d'origine météorique, soit fossiles, ou bien un mélange des deux.

ROGERS distingue ainsi des *eaux inversées*, d'origine météorique (eaux carbonatées en Californie) ; des *saumures* d'origine connée, et toutes chlorurées ; des *eaux mixtes*, mélange d'eaux d'origine météorique et d'eau connée, toutes chloro-carbonatées.

Le principe de cette classification des eaux est excellent. Mais la distinction de ces différents types peut être très délicate. Seule la séparation des *eaux souterraines normales* et des *eaux fossiles* au s. l. est nette. Dans ces eaux fossiles ou s. l. il sera facile de reconnaître les *eaux fossiles altérées* (saumures) par leur réduction complète de SO_4 et leur forte teneur en HCO_3 . On reconnaîtra moins facilement les *eaux fossiles normales*. Celles-ci auront une faible teneur en HCO_3 et une certaine teneur en SO_4 .

Mais là où la difficulté apparaîtra vraiment, ce sera dans le cas des eaux vadoses altérées et à plus forte raison modifiées. En effet, si elles subissent des modifications, cela suppose un contact plus ou moins prolongé avec les pétroles et par conséquent une certaine stagnation qui leur permettra de s'enrichir en chlorures. Dès lors, il sera malaisé de les séparer des eaux mixtes modifiées ou altérées.

Il est un point sur lequel il est nécessaire d'attirer l'attention. C'est que toutes les *eaux normales* ne sont pas nécessairement essentiellement sulfatées. Souvent elles contiennent plus et même beaucoup plus de rCl que de rSO_4 . Et toutes les eaux modifiées n'ont pas obligatoirement moins de rSO_4 que de rCl ; mais leur teneur en SO_4 est bien plus faible que celle des eaux normales. On évitera bien des erreurs en ne considérant pas les valeurs en %, mais les valeurs absolues.

Dans toutes ces recherches, il ne faudra travailler que sur les *valeurs absolues* de $r\text{SO}_4$, $r\text{HCO}_3$ et $r\text{CO}_3$. C'est là un point capital. Ce n'est que de cette façon que l'on pourra faire des comparaisons utiles. Et encore, faudra-t-il s'attacher à regarder les valeurs $\sqrt{[r\text{Ca}] [r\text{SO}_4]}$ et $\sqrt[3]{[r\text{Ca}] [r\text{HCO}_3]^2}$, une grande teneur en Ca pouvant diminuer les valeurs de HCO_3 et de SO_4 .

A titre d'exemple examinons les eaux du champ pétrolifère de Midway-Sunset, en Californie (analyses in ROGERS (1917)). Les eaux normales d'infiltration ont une composition assez variable. $r\text{SO}_4$ est plus grand ou plus petit que $r\text{Cl}$. Le déséquilibre chloro-alkalin est négatif ou positif. Mais la concentration est faible, car $r\text{Cl}$ dépasse rarement 10. Et ce qui les caractérise est leur kr presque toujours en dessous de 7.

Les eaux souterraines modifiées, 31 et 32, de ROGERS, ne présentent pas encore à mon sens de caractéristiques d'eaux modifiées. Leur $r\text{SO}_4$ n'est pas plus bas, et leur kr pas plus élevé que celui des eaux normales. ROGERS les plaçait dans les eaux modifiées parce qu'elles ont une alcalinité primaire, $r\text{CO}_3 > r\text{Ca} + r\text{Mg}$.

Mais maintes eaux normales ont une telle alcalinité primaire, simple indice d'un déséquilibre chloro-alkalin poussé plus loin. Seule l'eau 33 peut être admise comme modifiée avec son $kr > 20$, et la présence de H_2S que les deux eaux précédentes n'ont pas. Et malgré la concentration de cette eau, $r\text{SO}_4$ a eu plutôt tendance à diminuer.

Les deux eaux de toit 25 et 26 ne sont que des eaux souterraines concentrées par stagnation, à modifications à peu près nulles, avec leur grande valeur de SO_4 et $kr < 7$. Elles ont donc toutes les caractéristiques d'eaux normales simplement concentrées par stagnation. L' H_2S de l'eau 26 peut ne provenir que de la montée de ce gaz à travers le toit de la couche pétrolifère.

Les eaux 44 et 45 sont bien des *eaux souterraines altérées*, peu chargées en SO_4 , à $kr > 10$ à faible concentration de Cl, à peine plus grande que celle des eaux normales. Leur fort déséquilibre chloro-alkalin négatif indique un contact avec des argiles fortement sodiques, des argiles peu lessivées de couches pétrolifères.

Midway et Sunset oil field (Californie), en mg/l,
(ROGERS, 1917).

	EAUX SOUTERRAINES D'INFILTRATION					TOP WATER	
	3	4	6	13	14	25	26
Na	216	117	23	254	719	8794	911
K					9,5		8,4
Ca	92	444	56	61	39	397	23
Mg	87	107	16	6	22	61	39
$\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3$						2,4	
SO_4	580	1593	47	166	879	1381	605
NO_3	tr	5	30				
Cl	70	53	18	335	429	13304	1013
CO_3	0	0	7,2	51	32	71	0
HCO_3	433	335	178		170		175
SiO_2	87	50	29	26	44	45	32
Total	1345	2334	314,2	899	2257	24055,4	2717,4
H_2S							présent
i. e. b	-0,39	-0,10	-0,11	-0,31	-0,87	-0,27	-0,72
$r\text{SO}_4/r\text{Cl}$	6,12	19,44	1,94	0,36	1,51	0,08	0,44
$r\text{Mg}/r\text{Ca}$	1,58	0,44	0,47	0,16	0,93	0,25	2,81

Midway et Sunset

	CONNATE WATER ALTERED					MIXED (METEORIC ET CONNÉE)				MIXED		
	50	51	53	54	55	65	66	67	68	69	70	71
Na	10704	11011	15015	1323	9855	3140	7090	3921	3627	3595	5933	4188
K		156				24			30			
Ca	284	1188	1895	1223	1064	9,3	73	37	41	30	29	31
Mg	326	510	342		345	3,6	135	41	17	48	21	21
Fe ₂ O ₃			11	1,7	5		13	tr	3	1,7		5,2
Al ₂ O ₃									6,6			
SO ₄	0	9	22	3,6	0	0	4,5	1	14	3,2	6	11
Cl	17631	18750	27102	2254	17231	3662	9566	3977	3608	4370	7125	4593
NO ₃												
CO ₃	243	0	275	1645	692	219	1588	0	0	1172	1784	108
HCO ₃		280				1708		3885	3793			
SiO ₂	12	123	60	4,1	10	40	44			47	117	127
Total...	29200	31885	44732	6454,4	29202	7939,9	18513,5			9286,9	15015	10846,2
i. e. b.	+0,07	+0,10	+0,15	+0,10	+0,12	-0,93	-0,71	-0,92	-0,88	-0,84	-0,95	-43,3
rSO ₄ /Cl	0	0,0003	0,0006	0,01	0	0	0,003	0,0002	0,003	0,0005	0,0006	0,0005
rMg/Ca	1,89	0,71	0,30		1,87	0,63	3,04	1,83	0,68	2,64	1,19	1,12

	EAUX SOUTERRAINES MODIFIÉES			EAUX SOUTERRAINES ALTÉRÉES		EAUX CONNÉES ALTÉRÉES		
	31	32	33	44	45	47	48	49
Na	618	93	4969	2052	1010	11160	10522	13253
K	33		102	9,7		124		
Ca	31	26	109	19	56	848	2894	1089
Mg	45	8	144	11	77	425	7,2	685
Fe		4,8		tr			35	11
Al	3,1			3,1				
SO ₄	403	103	109	28	tr	0	31	18
NO ₃								
Cl	210	43	6740	1293	421	20694	20955	23553
CO ₃	160	77	0	342	1236	48	293	626
HCO ₃	693		3623	2732	123	359		
SiO ₂	115	9,6	67	72	tr	102	18	65
Total . .	1959,1	364,4	14025	5175,8	2800	33578	34755,2	3930
H ₂ S			1,3		présent			
i. e. b.	-0,87	-0,6	-0,46	-10,51	-0,74	-0,16	+0,22	+0,13
rSO ₄ /Cl	1,42	1,76	0,01	0,015	0	0	0,001	0,0005
rMg/Ca	2,40	0,50	2,18	0,96	2,27	0,82	0,04	1,03

Les eaux *connées altérées* de Midway-Sunset sont chlorothalassiques. Rien n'empêche donc de les considérer comme de vraies eaux fossiles d'origine marine. Elles ont aussi comme elles un i. Cl-Alc positif. Mais leur rapport rMg/rCa est bien plus faible ; ce qui laisserait supposer un échange des bases alcalino-terreuses. Ces eaux connées d'origine marine auraient donc subi une première modification non en rapport avec les pétroles. Il est vrai que ce rapport rMg/rCa se retrouve dans les eaux fossiles concentrées de nappes d'origine météorique. Mais ces eaux de Midway-Sunset sont bien des eaux altérées. Elles ont un kr bien plus grand que 10, et un rSO_4 plus faible que celui des eaux souterraines normales d'infiltration. Pour la même raison, les mixed waters de Midway-Sunset sont aussi nettement des eaux altérées. Mais elles peuvent être tout aussi bien des eaux souterraines d'origine purement météorique, mais concentrées par stagnation ou cheminement difficile, qu'un mélange d'eau fossile connée ou fossile au s. l., avec des eaux météoriques.

La distinction des *eaux inversées*, des saumures et des eaux mixtes, par les proportions relatives de HCO_3 et Cl est très fragile. Nous pouvons en effet retrouver dans les eaux normales, soit des eaux carbonatées à CO_3 prédominant comme dans les eaux inverses, soit des eaux chlorurées à Cl prédominant comme dans les saumures, soit des eaux carbonatées à rCl seulement un peu plus grand que rCO_3 comme dans les eaux mixtes. Distinguer aussi ces différents types par le déséquilibre chloro-alcalin est également fragile. Car toute eau, qu'elle soit d'origine météorique ou d'origine connée, a toujours un i. Cl-Alc positif si la concentration en $rCl > 500$, tandis que, lorsque la concentration en rCl est plus petite que 500, i. Cl-Alc peut être positif ou négatif.

E. Augmentation de la concentration avec la profondeur.

On a depuis longtemps constaté une augmentation de la concentration des eaux de gisements avec la profondeur, en Californie (ROGERS (1917), p. 78), en Louisiane (H. E. MINOR (1934), p. 893), dans les Appalaches (Paul D. TORREY (1934), p. 482 et p. 851), dans l'Oklahoma et le Kansas (L. C. CASE (1934), p. 867-8), etc. Cela résulte tout simplement de ce que les eaux sont d'autant moins facilement

déplaçables et d'autant moins contaminées par les eaux d'infiltration superficielles, qu'elles sont plus profondes. Mais il reste à expliquer pourquoi leur concentration est souvent bien supérieure à celle de l'eau de mer.

Oklahoma
(L. C. CASE (1934), p. 867).
Sec. 32, T 15 N, R 7 E.

Prof. (en pieds).	730	1000	1130	1630	1893	4062
Na	16298	43672	42051	47026	47143	54982
Ca	2900	7580	7310	7210	7550	8280
Mg	802	2132	2056	2526	2084	2062
SO ₄	1032	1584	1284	tr	114	50
Cl	31800	85750	82800	92600	92000	105400
HCO ₃	174	70	34	tr	81	65
Total	53006	140788	135535	149362	148972	170839
i. e. b.	+0,21	+0,22	+0,22	+0,22	+0,21	+0,23
rMg/Ca	0,46	0,47	0,47	0,59	0,46	0,42
rSO ₄ /Cl	0,026	0,015	0,011	tr	0,0009	0,0003

Oklahoma
(L. C. CASE (1934), p. 867).
Sec. 21, T 21 N, R 6 E.

Prof. (en pieds).	420	1300	2000	2690	3240	3500
Na	13317	41411	48401	51170	57424	59646
Ca	1410	3070	10000	13700	10760	11080
Mg	465	722	2308	1696	1972	2184
SO ₄	890	714	13	tr	néant	tr
Cl	23610	70500	98900	108000	113250	117900
HCO ₃	181	103	36	33	46	51
Total.....	39873	116520	159658	174599	183452	190861
i. e. b.	+0,13	+0,09	+0,24	+0,27	+0,22	+0,22
rMg/Ca	0,55	0,39	0,39	0,21	0,30	0,33
rSO ₄ /Cl	0,028	0,007	0,0001	tr	0	tr

Californie, Coalinga Field
(ROGERS (1917), p. 81).

	74	75	76	77		74	75	76	77
Prof. (en pieds)	996	1160	1347	1802	SiO ₂	54	249	95	67
Na + K	804	933	717	2872	Total	3948	4076	2070	7533
Ca	303	193	27	75	H ₂ S			104	
Mg	112	121	40	44	kr	4,5	9,6	8,8	20
Fe ₂ O ₃					i. e. b.	-0,492	-0,529	-0,828	-0,860
Al ₂ O ₃	14	19	3	56	rMg/Ca	0,616	1,044	2,47	0,987
CO ₄	2181	1673	170	23	rSO ₄ /Cl	3,99	2,04	0,379	0,00569
Cl	404	606	332	2961					
SO ₃	76	282	686	1435					

Bradford Sand (Pennsylvanie)
(TORREY (1934), p. 482).

Profondeur au-dessus	1 500 foot contour	2 400 foot contour	3 300 foot contour	4 200 foot contour	5 100 foot contour
CaSO ₄	23,6 r	23,5 r	9,78 r	4,52 r	0,00 r
NaCl	270	754	1032	1195	1180
MgCl ₂	12,7	40,8	82,2	110,0	138,0
CaCl ₂	15,7	22,1	135,0	249,0	658
KCl	0,51	2,08	4,46	8,25	32,1
Total	18900 mg/l	51670 mg/l	83100 mg/l	102570 mg/l	126200 mg/l
Ca	39,3	45,6	144,8	253,5	658
Mg	12,7	40,8	82,2	110	138
Na	270	754	1032	1195	1180
K	0,51	2,08	4,46	8,25	32,1
Cl	298,9	819,0	1254,0	1562	2008
SO ₄	23,6	23,5	9,78	4,52	0,0

Dans le forage S 21, T 21 N, R6E, on voit, outre l'augmentation générale de la concentration, une diminution de la teneur en SO₄ due vraisemblablement à une réduction de sulfate. Mais il y a également une diminution de [HCO₃⁻]. Mais celle-ci n'est qu'une conséquence de l'augmentation de la concentration en [Ca⁺⁺].

Il en est de même dans le forage Sec. 32, T15N, R7E. La réduction s'opère au-delà de 1.130 pieds. La diminution de HCO₃ jusqu'à 1.130 pieds est due à l'augmentation de Ca, tandis que l'augmentation de HCO₃ au-delà de 1.630 pieds peut être imputable à une augmentation de la tension du CO₂.

3. Comparaison avec les eaux superficielles concentrées.

Si nous voulons connaître l'origine des eaux de gisements de pétrole, il est nécessaire de les comparer avec les eaux superficielles concentrées, c'est-à-dire avec l'eau de mer, les eaux de lagunes sursalées, en particulier.

A. Bassins fermés.

Toutes les eaux superficielles concentrées le sont par évaporation. Et parmi celles-ci rentrent non, seulement celles des lacs intérieurs, mais aussi l'eau de mer.

Dans toutes ces eaux, la principale caractéristique est le rapport rMg/rCa toujours très élevé bien plus grand que 1. Cette quasi constance ne se rencontre pas dans les eaux de gisements de pétrole. Les hautes valeurs de rMg/rCa sont dues à la précipitation de CaCO₃ en raison de la faible tension du CO₂, et à la précipitation fréquente de CaSO₄. Toutes les eaux superficielles ont aussi un rapport rMg/rNa élevé.

De plus toutes les eaux superficielles ont une très faible valeur de $kr = \sqrt[3]{rCa [HCO_3]^2}$, puisque celle-ci est en équilibre avec la tension du CO₂ de l'air atmosphérique. Mais la force ionique peut

agir pour l'augmenter. Enfin l'indice de déséquilibre chlore-alkalin est toujours très grand. Mais contrairement aux eaux de gisements de pétrole, il peut être soit positif, soit négatif aux fortes concentrations.

Eaux des bassins fermés (fig. 45).

	1	2	3	4	5
Ca	2799	1131	934	0	326
Mg	9370	2998	1159	0	5616
Na	51600	1316	4183	44953	67498
K		353	133	2483	3378
Cl	106250	14605	8241	30183	112896
Br		322	13		
SO ₄	7544	44	2553	11752	13593
CO ₃	138	tr	21	26974	183
SiO ₂				0,20	
B ₄ O ₇				2246	
rs	177740	20790	16396	118830	203490
kr	14	tr	2,7	0	8,45
i. e. b.	+0,25	+0,840	+0,208	-0,43	+0,053
rSO ₄ /Cl	0,05	0,002	0,228	0,287	0,089
rMg/rCa	5,53	4,36	2,04		28,3
rMg/r(Na+K)	0,35	3,72	0,163	0	0,153

1. Sebka Ouest Kredma el Kbira, Tunisie (Analyse, Direction Travaux Publics de la Régence de Tunis).

2. Mer Morte, à 20 m de profondeur, in CLARK (1924), p. 170.

3. Golfe de Karaboghoz (Caspienne), *id.*, p. 169.

4. Owen Lake (Californie), *id.*, p. 162.

5. Grand Lac Salé (Utah), *id.*, p. 157.

B. Eau de mer.

L'eau de mer, comme nous venons de le dire, n'est aussi qu'une eau superficielle. C'est pourquoi elle se différencie des eaux de gisements de pétrole par :

1° son rapport, $rMg/rCa = 5,24$, très élevé. A peu près aucune eau de gisements de pétrole, même les eaux chlorothalassiques n'ont un rapport aussi grand.

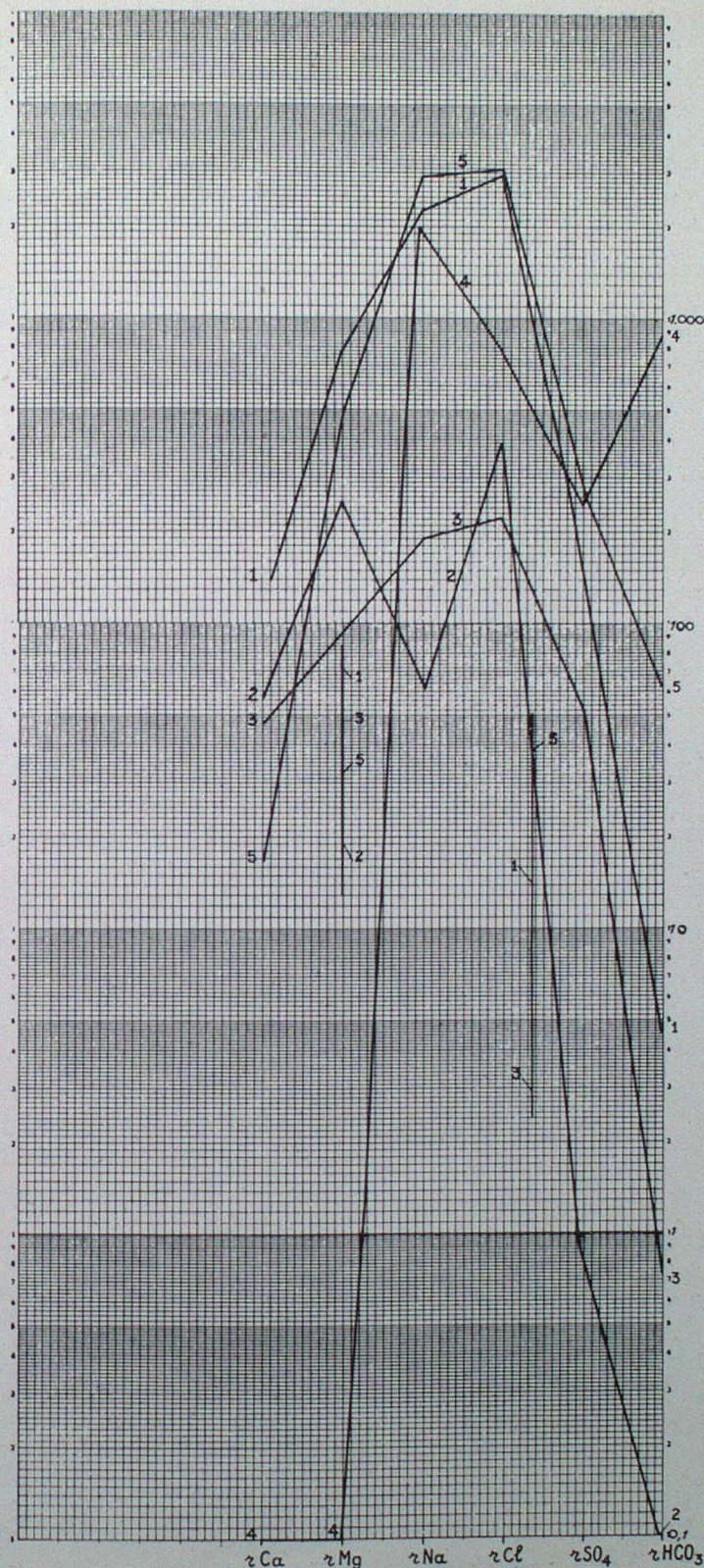
2° un $kr = \sqrt[3]{[rCa][HCO_3]^2} = 4,72$, beaucoup plus faible que celui des eaux de gisements de pétrole à kr en général > 10 , et même plus faible que celui des eaux souterraines normales ;

3° un rapport, $rSO_4/r(Cl + Br) = 0,103$, plus élevé en général que celui des eaux de gisements de pétrole.

Les autres éléments contenus dans l'eau de mer ne permettent pas non plus un rapprochement immédiat avec les eaux de gisements. Le rapport $K/Na = 0,03$ est plus élevé que dans les eaux de gisements de même concentration.

Dans l'eau de mer, $F/Cl = 0,072 \cdot 10^{-3}$ et $I/Cl = 0,002 \cdot 10^{-3}$ à $0,006 \cdot 10^{-3}$, $Br/Cl = 3,2$ à $3,5 \cdot 10^{-3}$. Elle est ainsi relativement plus pauvre en fluor et en iode, tandis qu'elle est relativement plus riche en brome. Les eaux de gisements se distinguent encore de l'eau de mer par leur teneur plus élevée en bore ($B/Cl = 0,243 \cdot 10^{-3}$), en ions NO_3 , NH_4 .

On manque encore de trop de dosages des éléments rares des eaux de gisements, pour pouvoir faire une comparaison plus serrée. Néanmoins on voit que ce n'est que très exceptionnellement que des eaux de gisements puissent être comparées avec l'eau de mer.

Composition de l'eau de mer ⁽¹⁾.

Sr	0,013 g/kg
Ca	0,400
Mg	1,272
K	0,380
Na	10,556

F	0,001
Cl	18,980
Br	0,065
SO ₄	2,649
HCO ₃	0,140
H ₃ BO ₃	0,026

34,482 g/kg

SiO ₂	0,01-7,4 mg/l
I	0,05
Ba	0,05
R	0,02
Cu	0,01
U	0,15 · 10 ⁻³ à 1,6 · 10 ⁻³
Mn	0,001-0,01
Va	0,2 · 10 ⁻³
Fe	< 10 ⁻⁹
Ra	0,7 · 10 ⁻¹⁰

C organique	1,2-3,0 mg/l
N organique	0,03-0,2
N nitrates	0,001-0,7
N nitrites	0,0001-0,05
N ammoniacque . . .	0,005-0,05

$$rSO_4/rCl = 0,103$$

$$rMg/rCa = 5,24$$

$$rMg/rNa = 0,228$$

$$r \frac{Na}{Ca + Mg} = 3,65$$

$$rK/rNa = 0,021$$

$$r \frac{(Cl + Br) - (Na + K)}{(Cl + Br)} = 0,124$$

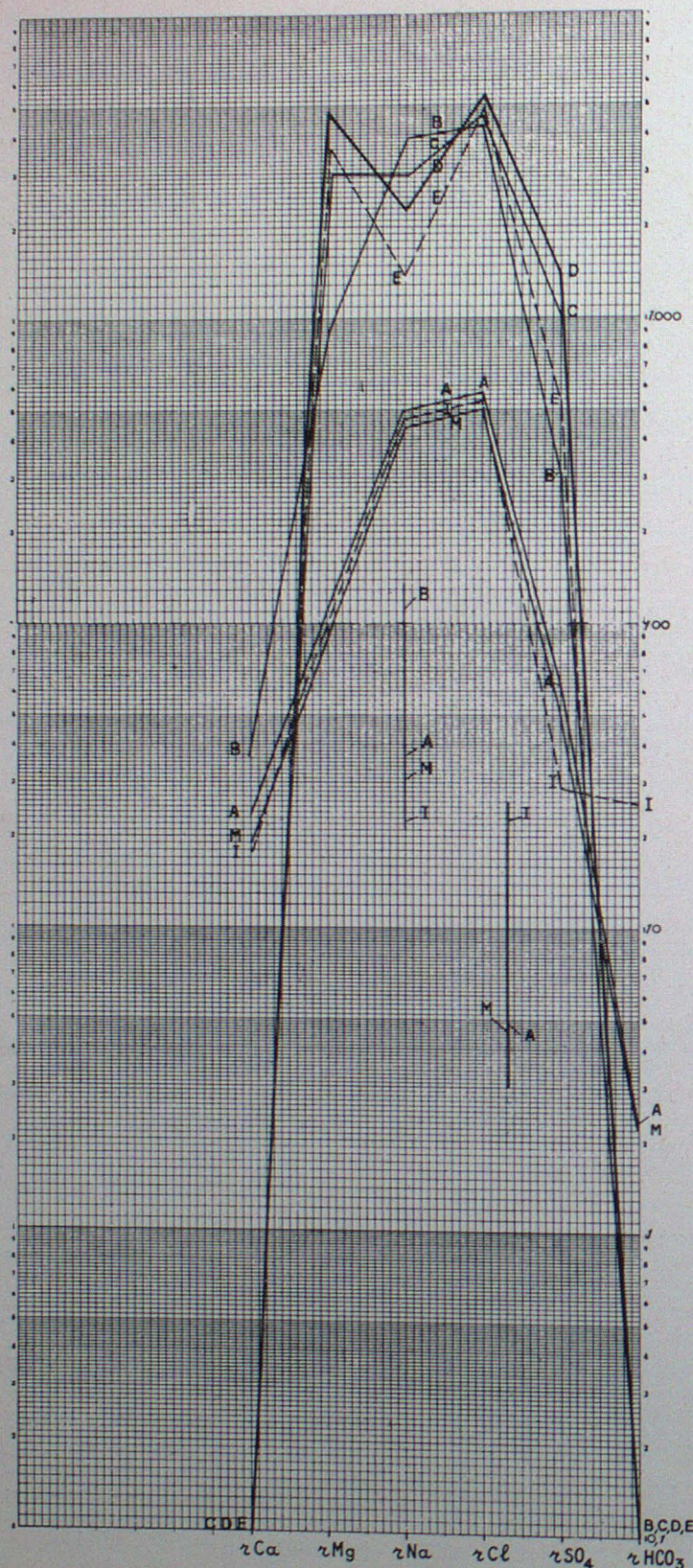
$$\sqrt{[rSO_4] [rCa]} = 33,1$$

$$\sqrt[3]{[rCa] [rHCO_3]^2} = 4,72$$

(1) SVERDRUP H. V. (1942). The oceans.

FIG. 45. — Eaux des bassins fermés.

1. Sebka ouest Kredma el Kbira, Tunisie ; 2. Mer Morte, à 20 m de profondeur ; 3. Golfe de Kataboghoz, Caspienne ; 4. Owen Lake, Californie ; 5. Grand Lac Salé, Utah.



C. Eaux de mer concentrées (fig. 46).

On a souvent voulu, en raison de leur forte concentration en NaCl, voir dans les eaux de gisements des eaux de mer concentrées, dans des lagunes par exemple. Mais seule cette forte concentration en NaCl leur est commune, car, sur tous les autres points, il y a des différences très notables.

Les quelques exemples ci-dessous, analyses d'Usiglio relatives à la concentration de l'eau de la Méditerranée, analyse de la saumure de la Sebka el Melah à Zarzis en Tunisie, analyses des saumures des limans de la Bessarabie, nous montrent l'évolution des rapports des substances dissoutes au cours de la concentration. On constate ainsi une légère augmentation de rSO_4/rCl , une augmentation très nette du rapport rMg/rCa , une augmentation remarquable de rMg/rNa , à tel point qu'aux concentrations très élevées rMg dépasse rNa , enfin une augmentation également nette du rapport rK/rNa .

De plus on observe la tendance des ions Ca et HCO_3 à disparaître, tandis que rSO_4 dépasse de beaucoup 420.

Ces eaux de mer très concentrées possèdent ainsi des caractères les différenciant nettement des eaux

FIG. 46. — Eau de mer, eau d'imbibition de boues bleues, eaux de mer concentrées.

M. Eau de mer surmontant la boue bleue du Firth of Forth ; I. Eau d'imbibition de la boue bleue précédente ; A. Eau de la Méditerranée (Usiglio) ; B. Saumure de l'eau de la Méditerranée, $d = 1.21$ (Usiglio) ; C. Id., $d = 1.264$; D. Id., $d = 1.32$; E. Saumure de la Sebka el Melah à Zarzis, Tunisie.

Eaux de la mer Noire et des Limans de Bessarabie (1).

	0	1	2	3	4
NH ₄	—	—	0,34	—	—
Ca	205	364,3	490,3	1618,7	281,2
Mg	585	1219,2	1614,5	5698,9	22634,0
K	168	377,8	379,0	1284,3	3786,1
Na	4752	10375,7	12483,1	25260,9	37200,0
Cl	8560	18252,8	22711,1	71983,2	112763,5
Br	—	45,0	21,3	182,0	1343,6
I	—	—	—	—	—
SO ₄	174	2459,1	3232,2	10319,2	18428,3
HCO ₃	102	188,6	102,3	113,6	283,0
CO ₂	—	—	42,4	—	—
SiO ₃ H ₂	—	0,8	2,5	7,7	6,4
Total	15546	33647,5	41079,24	126468,5	196726,1
r_{SO_4}/r_{Cl}	0,101	0,101	0,105	0,113	0,120
r_{Mg}/r_{Ca}	4,70	5,51	5,43	5,79	13,22
r_{Mg}/r_{Na}	0,233	0,222	0,245	0,305	1,15
r_{K}/r_{Na}	$20,8 \cdot 10^{-3}$	$21,4 \cdot 10^{-3}$	$17,86 \cdot 10^{-3}$	$21,4 \cdot 10^{-3}$	$59,8 \cdot 10^{-3}$
$r \frac{(Cl+Br) - (Na+K)}{(Cl+Br)}$	+0,126	+0,128	+0,138	+0,174	+0,495

0 Mer Noire. 1. Liman Sasic. 2. Liman Sabolat. 3. Lac de Budur. 4. Saline de Burnoz (après un premier dépôt de sel).

Eaux et saumures de la Méditerranée (fig. 46).

	A (1)	B (1)	C (1)	D (1)	E (2)
Ca	444	716	0	0	0
Mg	1351	10247	35397	56575	42054
K	267	2148	7585	13113	6895
Na	11704	88312	68738	51068	59316
Cl	20483	154753	168526	194648	171508
Br	433	3360	9034	12004	1912
SO ₄	2907	15921	49354	68778	25598
CO ₃	67	0	0	0	0
r_{SO_4}/r_{Cl}	0,104	0,067	0,212	0,254	0,110
r_{Mg}/r_{Ca}	5,07	23,8	∞	∞	∞
$r_{Mg}/r_{(Na+K)}$	0,244	0,216	0,740	1,844	2,05
r_{K}/r_{Na}	$13,44 \cdot 10^{-3}$	$14,2 \cdot 10^{-3}$	$65,1 \cdot 10^{-3}$	$151,5 \cdot 10^{-3}$	$103,10^{-3}$
$r \frac{(Cl+Br) - (Na+K)}{(Cl+Br)}$	+0,114	+0,215	+0,177	+0,173	+0,612

A : Eau de mer, $d = 1,0258$

B : Saumure, $d = 1,21$

C : Saumure, $d = 1,264$

D : Saumure, $d = 1,32$

E : Saumure de Zarzis (Sebka el Melah)

(1) D'après USIGLIO, in CLARK (1924), p. 220.

(2) In *Atomes*, n° 27, juin 1948, p. 206.

(1) PETRESCU (1932). Étude géochimique des eaux des limans du Sud-Est de la Bessarabie. *Extr. de Annarul Institutului geologic al Romaniei*, 17, 225-263 (1936).

de gisements de pétrole. Certes on peut y retrouver les mêmes valeurs de $r\text{SO}_4/r\text{Cl}$, mais jamais des rapports $r\text{Mg}/r\text{Ca}$ aussi élevés, encore plus élevés que ceux de l'eau de mer qui déjà n'existent pour ainsi dire pas dans les eaux de gisements.

Le cas du rapport $r\text{Mg}/r\text{Na}$ est encore plus frappant. On ne connaît pour ainsi dire jamais de telles valeurs dans les eaux de gisements, en tous les cas jamais des rapports $r\text{Mg}/r\text{Na} > 1$.

Nous n'avons pour ainsi dire jamais vu $r\text{SO}_4$ dépasser 420 dans les eaux de gisements. Ici il peut aller jusqu'à 1.400.

Dans les saumures $r \sqrt{[\text{Ca}] [\text{HCO}_3]^3}$ est toujours petit.

Dans les eaux souterraines et les eaux de gisements de pétrole $r\text{K}/r\text{Na}$ décroît avec la concentration. Dans l'eau de mer, il a déjà une valeur plus élevée que celui des eaux de gisements à concentration égale. Et, dans les saumures, il prend des valeurs encore plus fortes.

Ainsi les eaux de gisements de pétrole sont très différentes des saumures des bassins d'évaporation, à part la concentration en NaCl.

D. Eaux d'imbibition des vases marines (fig. 46).

C'est certainement avec l'eau d'imbibition des vases marines que la comparaison des eaux de gisements est la plus légitime, étant donnée l'origine des pétroles. Et certainement cette comparaison devrait pouvoir nous apporter maints éclaircissements. Malheureusement nous n'avons comme analyses complètes que celles des boues bleues du Firth of Forth de Murray et Irvine (1893). Dans le tableau suivant, nous donnons les analyses de Murray et Irvine : I_1 , de l'eau d'imbibition de la boue bleue et M_1 , de l'eau de mer recouvrant cette boue bleue. Nous avons recalculé en M_2 et I_2 les poids en mg/litre, en nous basant sur la teneur en chlore de 17.506 de l'eau de mer surmontant la boue et de la teneur en chlore de 18.862 de l'eau recueillie dans la 4^e portion de l'égouttage. En M_3 et I_3 sont les milliéquivalents.

Nous voyons que, par rapport à l'eau de mer, il y a diminution du rapport $r\text{SO}_4/r\text{Cl}$ qui passe de 0,103 à 0,054, une diminution légère de $r \sqrt{[\text{SO}_4] [\text{Ca}]}$, mais surtout une augmentation considérable

	M_1 mg %	M_2 mg	M_3 r	I_1 mg %	I_2 mg	I_3 r
NH_4				56	19	1,11
Ca	1197	379	18,95	1,074	360	18,00
Mg	3275	1037	86,42	3,789	1271	105,92
K	1105	350	8,97	1,125	377	9,66
Na	30596	9687	421,17	31,120	10438	453,83
Cl	55292	17506	493,13	56,239	18862	531,32
Br	188	59	0,74	191	64	0,80
SO_4	7692	2435	50,73	4109	1378	28,73 ¹
CO_3	208	66	2,20	2257	757	25,2
	100003			99900		
$r\text{SO}_4/r\text{Cl}$			0,103			0,054
$r\text{Mg}/r\text{Ca}$			4,56			5,86
$r\text{K}/r\text{Na}$			$21,3 \cdot 10^{-3}$			$21,3 \cdot 10^{-3}$
$r \frac{(\text{Cl} + \text{Br}) - (\text{Na} + \text{K})}{(\text{Cl} + \text{Br})}$			+0,129			+0,129
$r \sqrt{[\text{SO}_4] [\text{Ca}]}$			31,0			21,8
$r \sqrt{[\text{Ca}] [\text{HCO}_3]^2}$			4,51			22,5

de kr qui passe de 4,51 à 22,5, chiffre semblable à celui des eaux de gisements de pétrole. De plus nous constatons une teneur élevée en NH_4 , comme dans les eaux de gisements. Par tous ces caractères, les eaux d'imbibition se rapprochent donc des eaux de gisements. Mais elles s'en écartent cependant par le rapport rMg/rCa qui reste élevé et même a tendance à augmenter.

Mais il est difficile d'apporter des conclusions définitives, en ne se basant que sur une analyse.

CHAPITRE VII

L'ORIGINE DES EAUX DE GISEMENT DE PÉTROLE

L'examen des différents éléments contenus dans les eaux de gisements de pétrole, des différents types chimiques de ces eaux, leur comparaison avec les autres eaux souterraines et superficielles, doivent nous permettre d'aborder la discussion de l'origine des eaux de gisements de pétrole. Mais il nous sera encore auparavant nécessaire de connaître l'origine des eaux salées en général, la possibilité de l'existence des eaux connées, les possibilités de pénétration d'eau de mer ou d'eau douce dans les terrains.

1. L'origine des eaux salées.

D'une manière générale, les eaux de gisements de pétrole sont très chargées, en particulier en chlorures. Et, de ce fait, on a voulu conclure à leur origine connée.

Mais on rencontre, dans les formations pétrolifères d'eau douce, des eaux chlorothalassiques et des eaux hyperchlorurées qui, de toute évidence, ne peuvent être connées de ces couches. Il en est ainsi en Roumanie dans le Levantin (PETRESCU (1937)), en Californie dans la San Joaquin Valley dans la formation de Tulare (ROGERS (1917), p. 61.) Et de même on rencontre des eaux plus ou moins salées dans des formations houillères essentiellement continentales (Bassin de la Sarre) (SEMMLER (1951)) (1). Ceci nous conduit à rechercher quelles sont les diverses origines possibles de la salure des eaux.

Les eaux très chlorurées peuvent être :

- 1° soit des eaux connées du gisement, c'est-à-dire des eaux emprisonnées dans les sédiments mêmes du gisement. Nous les appellerons *eaux connées primaires* ;
- 2° soit des *eaux connées émigrées*, c'est-à-dire, des eaux connées d'une autre formation et émigrées dans la formation dans laquelle elles se trouvent actuellement ;
- 3° soit des *eaux de mer fossiles, infiltrées* dans les formations, lors d'une transgression marine ;
- 4° soit des *eaux de mer actuelles, infiltrées* grâce au voisinage des côtes ;
- 5° soit des *eaux de lessivage* de terrains salifères, Zechstein, Keuper, Oligocène, etc. ;
- 6° soit des *eaux douces concentrées*, eaux souterraines normales, toujours stagnantes, ayant subi une concentration dans leur gisement, soit par dissolution, soit par évaporation ;
- 7° soit des *eaux minérales*, d'origine plus ou moins magmatique.

2. Les eaux connées.

La notion d'eau connée est très ancienne, apparaissant déjà dans les études sur les eaux salées du

(1) SEMMLER W. (1951). Die chemische Beschaffenheit der Grubenwasser im Saarlothringen Karbon. C. R. 3^e Congrès Avancement Études Stratigraphie Géologie du Carbonifère, Heerlen (1952), 2, 567-70.

Bassin Houiller franco-belge, de CORNET (1873) et (1903)⁽¹⁾, GOSSELET (1899)⁽²⁾. Mais c'est J. CORNET (1873) qui semble le premier avoir employé le terme d'*eaux fossiles* pour des eaux enfermées dans le terrain houiller depuis sa formation. On retrouve, sous la plume de nombreux auteurs, *eaux fossiles*, *eaux vétérinaires* (MRAZEC (1910), (1926)) ou *eaux primaires de gisements* (in MACOVEI). Mais le terme d'eau fossile a un sens trop large, car il est également appliqué à des eaux vadoses anciennement infiltrées (PASSARGE (1940)⁽³⁾, SCHAFFER F. (1941)⁽⁴⁾). Aussi vaut-il mieux adopter le terme d'*eau connée* employé par LANE (1908), pour les eaux qui ont été enfermées dans les sédiments lors de leur dépôt. Ces eaux connées peuvent être aussi bien d'anciennes eaux douces de lacs que d'anciennes eaux de mer ou d'anciennes eaux de lagunes.

A. La possibilité de l'existence des eaux connées.

Rien n'empêche de concevoir la possibilité de l'existence d'*eau connée*, puisque nous admettons bien la conservation d'un autre fluide, le pétrole, depuis sa genèse dans des sédiments. Il suffit que les sédiments aient subi une subsidence depuis leur dépôt, et que l'eau interstitielle ait été alors enfermée dans un système clos : lentille perméable dans un sédiment imperméable ; couche perméable entre un mur et un toit imperméables et dont les tranches sont également recouvertes d'imperméable par voie sédimentaire ou tectonique ; sédiments tels que des argiles, à pores si fins que le déplacement d'eau interstitielle ne peut se faire faute de charge hydraulique suffisamment élevée ; système hydrauliquement clos sans exutoire, par exemple s'enfonçant en coin ; système hydrauliquement clos à exutoire, mais sans charge hydraulique, c'est-à-dire sans différence de charge entre les zones possibles d'affleurement et les zones possibles d'émergence.

Mais les eaux connées que l'on est susceptible de rencontrer dans les roches, ne sont volumétriquement qu'un résidu des eaux interstitielles des sédiments en raison du tassement que ceux-ci ont subi. Les vases marines ont plus de 50 à 85 % d'eau interstitielle⁽⁵⁾, tandis que les argiles n'en contiennent plus que moins de 40 à 50 %, et les shales que de 5 %. Les variations du tassement des sédiments qui donnent naissance aux calcaires, doivent être aussi du même ordre de grandeur. Les calcaires à grain fin ont souvent une porosité qui ne dépasse pas 1 %.

L'expulsion des eaux connées des sédiments vaseux est d'abord assez rapide, jusqu'au stade argile. Au-delà, elle doit être très lente. Mais elle n'a lieu que sous des charges relativement importantes de sédiments : 20 % sous 300 m, 35 % sous 600 m, 40 % sous 1.000 m de sédiments. L'eau chassée des vases argileuses et des argiles peut ainsi atteindre un volume considérable égal à 40 à 50 % du volume de la roche.

Ainsi expulsée, elle doit pénétrer dans des sédiments non compressibles, comme par exemple les sables et les grès. En effet leur tassement est immédiatement acquis, sous une très faible pression, de telle sorte que leur porosité de moins de 25 à 40 % ne subit pour ainsi dire plus de variation en profondeur.

B. Les facteurs de la conservation ou du déplacement des eaux connées.

Le tassement, à lui seul, est donc susceptible de faire émigrer les eaux connées d'un terrain dans un autre. Mais les mouvements tectoniques eux aussi peuvent créer un déséquilibre hydraulique entre

(1) CORNET J. (1873). (1903). Les eaux salées du terrain houiller. *Ann. Soc. géologique de Belgique*, 30, Mém., 52-80.

(2) GOSSELET, J. (1899). Sur les eaux salées des forages profonds. *Ann. Soc. Géologique du Nord*, 28, 54-63.

(3) PASSARGE (1904). Die Kalahari, 662, Berlin.

(4) SCHAFFER FOX (1941). Fossile Wasser. *Zentralbl. Miner. Geologie Paleont.*, Stuttgart, Abt. B, n° 4, 97-98.

(5) Cf. TWENHOFEL. Principles of sedimentation, p. 279.

deux nappes et faire pénétrer l'eau connée d'un terrain dans un autre. Et les eaux souterraines d'infiltration peuvent aussi les déplacer.

1° Supposons (fig. 47) que l'on ait une subsidence totalement conservée au-dessous du niveau de la mer. Les eaux connées ne peuvent se mouvoir, car quelles que soient les différences de cotes des parties amont ou aval du système aquifère, il y a les mêmes charges sur elles, si les eaux connées et l'eau de mer ont même densité, ou dès que l'équilibre dû aux différences de densité se sera établi.



FIG. 47. — Synclinal complètement immergé sous la mer.

2° Supposons que la partie aval de la subsidence reste sous le niveau de la mer (fig. 48) tandis que la partie amont est émergée. Il a donc pu y avoir entrée d'eau douce aux affleurements. Mais le remplacement total de l'eau connée ne se fera que si le système hydraulique n'est pas clos à l'aval par une couverture de sédiments argileux, par exemple, comme il peut y en avoir sur la bordure des continents. De plus, la partie émergée doit être suffisamment élevée au-dessus du

niveau de la mer pour que l'eau douce contrebalance la charge d'eau de mer.

Il faut que la cote h_2 des affleurements soit plus grande que $(1,026-1) h_1$, $h_2 > 0,026 h_1$, h_1 étant la profondeur de l'affleurement sous-marin et 1,026 la densité de l'eau de mer. La circulation dans ce type de système hydraulique, cause de nombreuses sources sous-marines d'eau douce, est très fréquente.

Lorsque $h_2 < 0,026 h_1$, il y a conservation de l'eau connée, au-dessous d'une cote $\Delta = \frac{h_2}{(1,620 - 1)}$ sous le niveau de la mer si cette eau connée a également la densité de l'eau de mer.

3° Supposons maintenant que les parties amont et aval de la zone de subsidence soient toutes portées au-dessus du niveau de la mer. On pourrait encore concevoir ici une conservation des eaux connées, mais à la condition que les parties amont et aval aient rigoureusement la même altitude.

Il y a peu de chances pour qu'un tel système s'établisse. Si la différence de niveau est très faible, l'expulsion de l'eau connée par l'infiltration des eaux météoriques dans la zone amont sera extrêmement lente, surtout si la perméabilité des roches est très faible. De l'eau connée dans des sédiments très fins, surtout s'ils sont argileux, se maintiendra fort longtemps. Mais s'il y a une grande différence d'altitude entre les zones amont et aval, et les sédiments relativement perméables, le remplacement des eaux connées par des eaux douces et le lessivage des terrains pourront être très rapides.

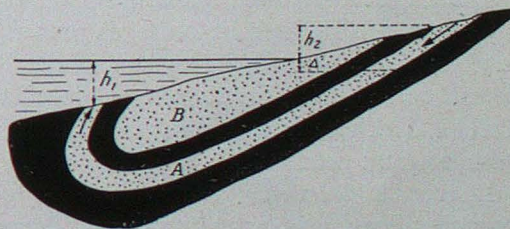


FIG. 48. — Synclinal partiellement immergé sous la mer.

D'une manière générale, la circulation d'eau douce et le lessivage des terrains se font suivant deux composantes, l'une très lente d'amont à l'aval, l'autre très rapide, parallèle aux affleurements, de telle sorte que la presque totalité de la circulation et du lessivage se font à la tête de la nappe. C'est en particulier ce que l'on observe dans les grès du Dakota dans les montagnes Rocheuses, dans la nappe de l'Albien du Bassin de Paris et ce que l'auteur a vu dans la nappe du calcaire éocène et dans celle du Crétacé supérieur du synclinal de l'Oued el Kébir, en Tunisie (SCHOELLER (1934 b)).

C. L'évolution chimique des eaux connées.

Les eaux connées suivent certainement une certaine évolution depuis leur emprisonnement dans

les sédiments. Elles subissent d'abord des réactions avec les sédiments, ensuite avec les roches. Et, par la suite, elles peuvent se mélanger avec d'autres eaux.

a) Réactions dans les sédiments.

La comparaison que nous avons faite avec l'eau d'imbibition des boues bleues, nous indique déjà le sens des réactions possibles : diminution du SO_4 par réduction, augmentation de HCO_3 et CO_3 par réduction des sulfates et d'autres activités bactériennes; accroissement de $kr = \sqrt[3]{[r\text{Ca}] [r\text{HCO}_3]^2}$ d'ailleurs très grande, de $r\text{Mg}/r\text{Ca}$, et légère augmentation de la concentration générale. Mais fait notable, l'indice d'échange de bases n'est pas modifié, probablement parce que les sédiments argileux se sont déjà mis en équilibre avec l'eau de mer lors de leur précipitation même. Ici, en somme, la modification apportée est celle provoquée par la matière organique enfouie, créant d'ailleurs un potentiel redox très bas, voire négatif.

Mais il y a d'autres sédiments. Et de ceux-ci l'on ne possède pas d'analyses complètes des eaux d'imbibition. Il est donc impossible de généraliser.

La majorité des réactions ont lieu au cours de la transformation des sédiments en roches, c'est-à-dire au moment où les déséquilibres entre les différents éléments du sédiment, et entre eux et l'eau connée, sont les plus grands. C'est un déséquilibre par mélange d'éléments d'origines diverses. C'est la phase principale de diagenèse.

b) Réactions dans les roches.

Ultérieurement, c'est-à-dire dans les roches, les transformations sont bien moins importantes et ne se sont réalisées que par de nouvelles conditions physiques, pression, température, ou la pénétration d'eaux étrangères. Dans les phénomènes de diagenèse, il y a surtout un réarrangement entre elles des molécules d'origines diverses, par l'intermédiaire de l'eau d'imbibition. Mais la matière organique y joue un rôle de premier ordre, en produisant du CO_2 et en abaissant le potentiel redox. De plus, la vie bactérienne a une influence capitale. La formation d'hydrotroïlite, de pyrite, d'oxyde de fer, de carbonate de fer, de phosphate, de glauconie, de calcite, de dolomite, d'opale, de calcédoine, d'albite, d'orthose, de chlorites (glauconie et chamosite) amène certainement quelques modifications dans les eaux connées.

Et tous ces phénomènes se poursuivent vraisemblablement encore dans les roches. De plus, dans les roches il y a, même en profondeur, destruction des biotite, hornblende, argile, hypersthène, diopside, olivine, ces minéraux étant rangés par ordre croissant observé de facilité de destruction, destruction extrêmement lente, due vraisemblablement surtout aux eaux souterraines.

Il n'est donc pas possible, à l'heure actuelle, de préciser les modifications des eaux connées. Tout est encore à faire, cependant on voit déjà qu'elles présentent une augmentation de HCO_3 , CO_3 , $kr = \sqrt[3]{[r\text{Ca}] [r\text{HCO}_3]^2}$, une modification du rapport $r\text{Mg}/r\text{Ca}$, une réduction de SO_4 , lorsque la matière organique est présente. Et on conçoit que cette réduction puisse ne pas exister lorsque la sédimentation est dépourvue de cette matière organique, en particulier dans les eaux agitées, bien aérées.

c) Modifications par compression des sédiments.

On peut se demander si la réduction de volume des sédiments par compression peut amener une modification de la concentration ou de la composition des eaux d'imbibition. La compression doit souder des particules entre elles, par conséquent diminuer la grandeur de la surface de contact entre solide et eau, d'où augmenter la concentration des éléments adsorbés par unité de surface.

Cela peut, peut-être, détruire l'équilibre entre le solide et le liquide et augmenter la concentration dans le liquide.

On voit donc la complexité des phénomènes qui ont lieu entre les éléments des sédiments entre eux, et entre eux et l'eau, et la difficulté qu'il y a à diagnostiquer les eaux connées d'après la composition chimique.

d) Mélange avec les eaux d'infiltration.

Le mélange avec les eaux d'infiltration est dans la plupart des cas très possible. Et il apportera des modifications importantes de la composition chimique des eaux. La plus évidente de celles-ci sera une diminution de la concentration. Généralement, l'indice d'échange de bases aura tendance à évoluer surtout du côté négatif. CO_3 et CO_3H^- ou kr diminueront, alors que SO_4 aura plutôt tendance à augmenter. L'on ne peut apporter de règles précises, car les eaux d'infiltration ont des compositions très variables, suivant la nature du terrain et les conditions climatiques.

D. Reconnaissance des eaux connées.

Les critères permettant la reconnaissance des eaux sont ainsi très délicats à établir dans leur détail, en raison même des modifications qu'elles sont susceptibles de subir. La haute teneur en Cl est un caractère des eaux connées. Mais il n'est pas commun à celles-ci. La faible teneur en SO_4 et la haute concentration en HCO_3 ou $\sqrt[3]{[r\text{Ca}][r\text{HCO}_3]}$ peuvent être une indication par suite des possibilités de réduction dans les vases marines.

Les eaux purement connées doivent avoir un indice de déséquilibre chlore-alkalin égal ou plus grand que celui de l'eau de mer, c'est-à-dire i.e.b. $\geq +0,129$. Il est en effet très difficile de regarder les eaux à indice de déséquilibre Cl-Alc plus faible que $+0,129$ comme des eaux connées, car cela indiquerait un contact de ces eaux avec des terrains ayant été en équilibre avec des eaux à $r \frac{\text{Na}}{\text{Ca} + \text{Mg}} > 3,65$, celui de l'eau de mer. L'échange de bases ne peut que continuer dans le sens positif et l'indice de déséquilibre Cl-Alc doit donc être $\geq +0,129$.

Le Ca et le Mg de l'eau auront tendance à se mettre en équilibre avec celui de la roche et le rapport $r\text{Mg}/\text{Ca}$ diminuera par rapport à celui de la mer, car les roches ont toujours plus de Ca que de Mg.

Le rapport $r\text{Na}/\text{Ca}$ ou plutôt $r\text{Cl}/\text{Ca}$ des eaux supposées connées est en général plus petit que celui de l'eau de mer à $r\text{Cl}/\text{Ca} = 26,8$ et $r\text{Na}/\text{Ca} = 23,00$, car il y a échange de Na de l'eau de mer contre du Ca du terrain. Par contre, on constate que $r\text{Na}/r\text{Mg}$ ou $r\text{Cl}/r\text{Mg}$ est généralement plus grand que celui de l'eau de mer à $r\text{Na}/\text{Mg} = 4,39$ et $r\text{Cl}/\text{Mg} = 5,13$. C'est donc que le Mg doit suivre le sort du Na et être lui aussi échangé contre du Ca du terrain. Mais il se peut qu'il y ait aussi une fixation secondaire du Mg dans le terrain.

3. Les fausses eaux connées ou eaux de mer infiltrées.

Plusieurs auteurs ont envisagé les eaux salées comme provenant de l'infiltration d'eau de mer lors des transgressions marines. Mais dans quelles conditions les eaux de mer peuvent-elles pénétrer dans les terrains ainsi envahis ?

Dans le cas d'une transgression très rapide, l'eau douce du synclinal A (fig. 47) ne sera pas entièrement remplacée par de l'eau de mer. Il n'y aura entrée d'eau de mer dans la partie amont que jusqu'à une profondeur sous le niveau de la mer, égale à la profondeur de la partie aval du synclinal.

La pénétration plus profonde ne se fera que par diffusion. Par contre, l'eau de mer pourra remplacer l'eau douce du synclinal ouvert B non seulement par diffusion mais par des sortes de courants de convection.

Dans le cas d'une transgression lente (fig. 48), l'eau d'infiltration grâce à sa charge amont descend dans la couche A et donne naissance à des sources sous-marines. L'eau de mer ne peut pénétrer par l'aval dans la couche A. Par contre l'eau de mer envahira la couche B formant une nappe salée, surmontée par une nappe d'eau douce, sous le continent.

Ainsi la pénétration de l'eau de mer dans les couches, lors des transgressions, est très limitée et n'est effective que dans les nappes libres, et pour ainsi dire inexistante dans les nappes captives.

L'eau de mer qui pénétrera ainsi dans des terrains aquifères, autrefois occupés par des eaux douces d'origine météorique, se trouvera en déséquilibre chimique avec les terrains, et subira des modifications de composition chimique.

Il est difficile de prévoir quelles elles seront. Cependant on peut admettre de nouvelles dissolutions de sulfates, car l'eau de mer n'en est pas saturée. Celles de CaCO_3 dont l'eau de mer est saturée sont improbables. Seule une arrivée secondaire de CO_2 dans le terrain amènera une solubilisation de calcaire ou de dolomie. Les nouvelles dissolutions de chlorures sont aussi improbables. La modification la plus importante pourrait être apportée par des échanges de bases.

L'eau de mer entrant dans un terrain en équilibre avec des eaux douces, ne pourra avoir un indice d'échange de bases négatif. En effet, dans un terrain en équilibre avec des eaux douces, on a $r \frac{\text{Na}}{\text{Ca}}$, $r \frac{\text{Na}}{\text{Mg}}$ et $r \frac{\text{Na}}{\text{Mg} + \text{Ca}}$ plus petit que dans un terrain en équilibre avec l'eau de mer, c'est-à-dire $r \frac{\text{Na}}{\text{Ca}} < 23,00$, $r \frac{\text{Na}}{\text{Mg}} < 4,39$, $r \frac{\text{Na}}{\text{Mg} + \text{Ca}} < 3,65$. Si donc une eau de mer entre dans un tel terrain, celui-ci fixera Na relativement plus que Ca et Mg.

L'eau de mer verra donc Na diminuer et l'indice d'échange de bases devenir de plus en plus positif. Et l'on aura $r\text{Na}/\text{Ca}$ ou $r\text{Cl}/\text{Ca}$ plus petits que ceux de l'eau de mer, c'est-à-dire $r\text{Na}/\text{Ca} \leq 23,00$.

Mais, d'une manière générale, $r\text{Na}/\text{Mg}$ sera plus grand que celui de l'eau de mer, car du Mg de l'eau pourra aussi être échangé contre du Ca de la roche ou être fixé d'une autre manière. Le rapport $r \frac{\text{Mg}}{\text{Ca}}$ s'écartera aussi de celui de l'eau de mer pour se rapprocher de celui des eaux souterraines mais sans l'atteindre.

4. La pénétration d'eau douce dans les terrains marins.

Après une régression marine, la pénétration d'eau douce d'infiltration dans les terrains émergés est presque toujours possible. Mais, au contact de ceux de ces terrains primitivement en équilibre chimique avec l'eau de mer, les eaux d'infiltration seront susceptibles de se modifier très sensiblement.

Les argiles marines, lors de leur contact avec l'eau de mer, en ont adsorbé un grand nombre des éléments dissous. Le système adsorbé se trouvera alors en déséquilibre avec l'eau douce d'infiltration. Les substances adsorbées passeront dans l'eau d'infiltration qui se chargera en chlorures, sulfates, avec tendance à rétablir dans celle-ci une composition semblable à celle de l'eau de mer. Il en sera de même pour les bases Ca, Mg, Na, K. La teneur en carbonate ne subira guère de changement, à part l'accroissement dû à l'augmentation de la force ionique. Les modifications pourront être très sensibles sur les échanges de bases. Une eau souterraine à rapport $r \frac{\text{Na}}{\text{Ca} + \text{Mg}} < 3,65$, celui de l'eau de mer, verra son rapport $r \frac{\text{Na}}{\text{Ca} + \text{Mg}}$ augmenter, alors que les anions ne se modifieront pas. Cela

créera donc un échange de bases positif de plus en plus faible, voire même négatif. C'est ce qui a bien l'air de se passer avec les eaux souterraines ayant été d'une manière en contact avec d'anciens sédiments marins, comme dans le sous-sol hollandais.

Si le rapport de l'eau douce $r \frac{\text{Na}}{\text{Ca} + \text{Mg}}$ est plus grand que 3,75, ce qui est tout à fait exceptionnel, il diminuera pour se rapprocher de 3,65, et l'indice d'échange de bases ira en direction positive.

Lorsque, au cours du lessivage de l'ancien sédiment marin, la concentration en chlore augmente, le rapport $r \frac{\text{Na}}{\text{Ca} + \text{Mg}}$ doit nécessairement, au-delà d'une certaine concentration, devenir égal ou plus grand que 3,65, par suite de la limitation de la solubilité du CaCO_3 et du CaSO_4 . Une telle eau en contact avec des sédiments marins ne peut avoir un échange de bases en direction négative.

Nous pourrions raisonner de même en étudiant les échanges de Na et Ca. Le rapport $r \frac{\text{Na}}{\text{Ca}} < 22,8$ d'une eau en contact avec une argile primitivement en équilibre avec l'eau de mer augmentera. L'échange de bases se dirigera vers les valeurs négatives. Une eau à rapport $r \frac{\text{Na}}{\text{Ca}} > 22,8$ aura, dans les mêmes conditions, tendance à avoir un échange de bases se dirigeant vers des valeurs de plus en plus positives. A partir d'une certaine concentration en Cl, le rapport $r \frac{\text{Na}}{\text{Ca}}$ doit nécessairement devenir plus grand que 22,8, par suite de la limitation de la solubilité du CaCO_3 et du CaSO_4 . Dès lors une telle eau en contact avec des sédiments marins ne peut avoir d'échange de bases en direction négative.

On peut admettre 120 comme valeur maxima de $r\text{Ca}$ apporté par SO_4 et CO_3 . On a donc tendance à avoir un échange de bases de plus en plus positif à partir de $r\text{Na} > 22,8 \times 120 = 2.740$. En réalité on constate que c'est seulement à partir de $r\text{Na} = 500$ environ, soit $r\text{Ca} = \frac{500}{22,8} = 22$.

Le lessivage des formations marines demande un volume très grand d'eau. Ce lessivage est ainsi très lent. Il doit être responsable de la haute teneur en chlorures de maintes eaux souterraines.

Les eaux douces pénétrant ainsi dans d'anciens sédiments marins verront leurs rapports de bases se rapprocher de ceux de l'eau de mer, c'est-à-dire de $r \frac{\text{Na}}{\text{Ca} + \text{Mg}} = 3,65$, $r \frac{\text{Na}}{\text{Mg}} = 22,8$, $r \frac{\text{Na}}{\text{Ca}} = 4,39$, $r \frac{\text{Mg}}{\text{Ca}} = 5,24$.

5. L'origine des eaux de gisement de pétrole.

A la lumière des faits précédents, nous pouvons essayer maintenant de rechercher l'origine des eaux de gisements de pétrole.

A. Eaux à i. e. b. > que celui de l'eau de mer, $r\text{Cl}/\text{Na} > 1,17$.

Ces eaux présentent toujours les caractéristiques suivantes : $r\text{Cl}/r\text{Ca} < 26,8$, $r\text{Cl}/r\text{Mg} > 5,13$, $r\text{Mg}/r\text{Ca} < 5,24$.

Elles peuvent être considérées comme des eaux connées ou bien des eaux de mer infiltrées (1).

(1) Mais en principe, comme nous l'avons admis plus haut, une eau de mer fossile doit avoir le même i.e.b. que l'eau de mer.

Il y a eu échange de Ca du terrain contre du Na de l'eau. Et le rapport rNa/rCa a curieusement tendance à se rapprocher de très près du rapport $rNa/Ca = 23$ de l'eau de mer. Cet échange se traduit par une augmentation de l'indice.

L'accroissement du rapport rCl/rMg et la diminution du rapport rMg/rCa peuvent être interprétés comme une tendance à la réalisation d'un nouvel équilibre entre l'eau de mer et les roches, soit par exemple par une fixation simple du Mg de l'eau de mer par les roches sous forme de dolomie, soit par un échange de bases qui ici ne peut être qu'un échange de Mg de l'eau contre du Ca de la roche.

Comme nous l'avons dit plus haut, les eaux de gisements de pétrole sont aussi caractérisées par une réduction de SO_4 et un $kr = \sqrt[3]{[rCa][rHCO_3]^2}$ très élevé.

Mais HCO_3 est généralement faible par suite de la haute valeur de Ca. A cela, il faut ajouter les concentrations élevées fréquentes en NH_4 .

Ce sont donc des eaux que nous pouvons considérer comme connées et qui ressemblent beaucoup aux eaux du Houiller du Bassin franco-belge.

B. Les eaux à i. e. b. < que celui de l'eau de mer, $rCl/Na < 1,17$.

Comme nous l'avons dit, elles ne peuvent pas être considérées comme des eaux de mer connées. Elles doivent résulter de la pénétration d'eaux douces dans des sédiments ou des roches marines. Et comme normalement dans ce cas, l'indice de déséquilibre chlore-alcalins est d'autant moins négatif que la concentration en chlore augmente. En effet au fur et à mesure que la concentration progresse, l'eau a tendance à se mettre en un équilibre de plus en plus voisin de celui des argiles marines, et, par conséquent, à avoir une composition se rapprochant de celle de l'eau de mer.

Le rapport rMg/Ca augmente, est bien au-dessus de celui des eaux normales et se dirige vers celui de l'eau de mer, mais sans l'atteindre. Les rapports rNa/Ca et rNa/Mg évoluent aussi, diminuent au fur et à mesure de l'accroissement de la concentration, toujours pour la même raison.

Ainsi le nombre de véritables eaux connées des gisements de pétrole est limité.

Seules ne peuvent être considérées comme telles, que celles à indice de déséquilibre chlore-alcalins supérieur ou égal à celui de l'eau de mer. Et encore est-il difficile, sinon impossible, de les distinguer, au point de vue chimique, des eaux de mer infiltrées pendant les transgressions marines.

Toutes les eaux à indice de déséquilibre chlore-alcalins négatif doivent être considérées comme des eaux douces, infiltrées dans des terrains marins. Et celles-ci sont très nombreuses.

C. Origine biologique des eaux de gisements de pétrole.

Lorsque les sédiments se déposent, ils emprisonnent non seulement de l'eau de mer, mais également de l'eau d'origine biologique. La matière minérale enfouit de la matière organique. Or la matière vivante marine contient de 60 à 99 % d'eau. Cette eau libérée au cours de la décomposition des organismes, peut donc être aussi emprisonnée. Et à celle-ci s'ajoute l'eau de synthèse résultant de la décomposition par oxydation de la matière organique enfouie.

HECHT, in KREJCI GRAF (1934), a expérimentalement montré la production de cette eau dans les sédiments marins. Elle se forme plus abondamment dans les vases argileuses plus riches en matières organiques, que dans les sables.

Ses expériences portant sur des sédiments ne renfermant que 1,35 et 1,55 % de matière organique, ont déjà donné des augmentations de 1,7 et 1,9 % de teneur en eau.

Dans des vases contenant 20 et 30 % de matières organiques, teneur vraisemblable des sédiments pétroliques, l'accroissement doit donc être beaucoup plus important ; KREJCI GRAF admet même que toute l'eau des gisements de pétrole aurait cette origine.

Il est d'ailleurs à remarquer que l'eau de constitution des organismes marins, doit avoir une composition voisine de celle de l'eau de mer, ou, peut-être même encore, plus voisine de celle des eaux de gisements. En effet la composition chimique du plasma humain rappelle curieusement celle des eaux de gisements.

Je donne ici cette composition citée par CONWAY (1943) :

d'où l'on a : $r\text{SO}_4/\text{Cl} = 0,0194$, $r\text{Mg}/r\text{Ca} = 0,400$,
 $r\text{K}/r\text{Na} = 0,0347$.

Comme les organismes renferment aussi des substances minérales Cl, Na, K, Mg, I, Br qu'ils peuvent concentrer, tels K, I, Na, on pourrait voir là, l'origine de la concentration de ceux-ci dans les eaux de gisements de pétrole. Et l'on pourrait même ainsi expliquer la teneur plus élevée en sels de l'eau d'imbibition des sédiments marins. TAKAHASI, in KREJCI GRAF (1934), a trouvé dans les boues à diatomées, à 5 m de profondeur, des teneurs en sels de 52,5 g/kg contre 32,7 à la surface. HECHT dosa 35 % de sels dans le Watten Schlick contre 27 % dans l'eau de mer de Jade. De même Francis BÉUF (1946) a montré que l'eau des vases peut passer de 32,76 (eau de mer) à 40,36. On pourrait ainsi expliquer certaines teneurs plus élevées de l'eau des gisements de pétrole, mais évidemment pas les concentrations 5 à 10 fois plus élevées comme on en rencontre souvent. Le *Calanus finmarchus*, un copépode, contient 1,05 % de chlore par rapport à la matière sèche (in MASON, p. 201). En admettant que ce copépode ait 90 % d'eau, cela ne lui fait qu'une teneur d'environ 1 ‰ bien inférieure à celle de l'eau de mer. On ne peut donc expliquer de concentrations élevées que si l'on admet que le chlore et ces éléments restent concentrés dans la matière organique en décomposition libérée de son eau. Tout ceci paraît à priori assez difficile à concevoir.

$r\text{Na}$	144	$r\text{Cl}$	103
$r\text{K}$	5	$r\text{SO}_4$	2
$r\text{Ca}$	10	$r\text{HCO}_3$	28
$r\text{Mg}$	4	$r\text{PO}_4$	4

BIBLIOGRAPHIE DES EAUX DE GISEMENTS

- Abbreviations. — A. A. P. G. : *The American Association of Petroleum Geologists*, Tulsa, Oklahoma, U. S. A. — P. P. G. : *Problems of Petroleum Geology*, 1934, A. A. P. G., 1073 p., London.
- BASTIN (E. S.), 1926. The problem of the natural reduction of sulphates. *A. A. P. G. Bull.*, **10**, n° 12, 1270-1299.
- BASTIN (E. S.), GREER (F. E.), MERRIT, MOULTON (G.), 1926. The presence of sulphate reducing bacteria in oil field waters. *Science*, **63**, 21-24.
- BASTIN (E. S.), GREER (F. E.), 1930. Additional data on sulphate reducing bacteria in soils and waters of Illinois oil fields. *A. A. P. G. Bull.*, **14**, n° 2, 153-159.
- BEERS (R. F.), GOODMAN (Clark), 1944. Distribution of radio-activity in ancient sediments. *Geol. Soc. America, Bull.*, **55**, 1229-1253.
- BEERSTECHER (Ern. Jr.), 1954. *Petroleum microbiology*, 1 vol., 375 p., Elsevier Press, London.
- BEHONNEK (F.), SANTHOLZER (O.), ULRICH, 1935. Radio-activity in oil-waters in Czechoslovakia. *Nature*, **136**, 910.
- BEHRE (C. H.), SUMMERBELL (R. K.), 1934. Oxidation reduction reactions between natural hydrocarbons and oil field waters. *Science*, N. S., **79**, n° 2037, 39-40.
- BELL (K. G.), GOODMAN (C.), WHITEHEAD (W. L.), 1940. Radio-activity of sedimentary rocks and associated petroleum. *A. A. P. G. Bull.*, **24**, 1529-1547.
- BERGER (W. R.), FASL (R. H.), 1934. Relation of water analyses to structures and porosity in the West Texas Permian Basin. *P. P. G.*, 869-889.
- BOBIN (P. L.), 1933. Thorium-X content of water from well n° 1 in Ukta oil field. *Trav. Institut Etat Radium, U. R. S. S.*, **2**, 157.
- BOWEN (A. R.), 1938. The composition of natural gas. *The Science of Petroleum*, vol. I, 1500-1510. London, Oxford University Press.
- 1938. The interpretation of oil field water analyses. *Ibid.*, vol. **2**, 653-656.
- CAMPBELL (W. P.), 1929. Oil field waters of Alberta and Saskatchewan. *Mining and Metallurgy*, **212**.
- CASE (L. C.), 1933. Base replacement studies of Oklahoma Shales ; Critique of Taylor's Hypothesis. *A. A. P. G. Bull.*, **17**, n° 1, 66-79.
- 1934. Subsurface water characteristics in Oklahoma. *P. P. G.*, 855-868.
- CIZANCOURT (H. DE), 1931. La question des eaux

- dans les gisements de pétrole. *Ann. Office National des combustibles liquides*, n°s 2-5, 875-910.
- COFFIN (R. C.), DE FORD (R. K.), 1934. Water of the oil-and gas-bearing formations of the Rocky Mountains. *P. P. G.*, 927-952.
- CRAWFORD (J. G.), 1940. Oil field waters of Wyoming and their relation to geological formations. *A. A. P. G. Bull.*, 24, n° 7, 1214-1239.
- 1942. Oil field waters of Montana plains. *Ibid.*, 26, 1317-1374.
- 1948. Waters of producing fields in the Rocky Mountains region. *Petroleum Technology*, 11, n° 3, 1-23.
- 1949. Water analysis-characteristics of oil field waters of Rocky Mountain region. *Quarterly Colorado School of Mines*, 44, n° 3, 188-210.
- DALY (M.), 1918. Water surfaces in the oil fields. *Ann. Ins. Min. Eng. Transact.*, 59.
- DOTT (R. H.), GINTER (R. L.), 1930. An iso-con map for Ordovician waters. *A. A. P. G. Bull.*, 14, n° 9, 1215-1219.
- ENGLER (C.), HOEFER (H.), Das Erdoel, 1929.
- ESTABROOK (E. L.), 1925. Analyses of Wyoming oil field waters. *A. A. P. G. Bull.*, 9, 235.
- FRYE (J. C.), BRAZIL (J. J.), STOLTENBERG (H.), 1943. Ground waters in the oil field areas of Ellis and Russel counties, Kansas. *University of Kansas Publications, Geol. Bull.*, 50, 1-104.
- GAHL (R.), ANDERSON (B.), 1928. Sulphate reducing bacteria in California oil field waters. *Zentralblatt für Bakteriologie*, 73, Abt. 2, 331-338.
- GARDESCU (I.), 1934. Geology of natural gas in Roumania. *A. A. P. G. Bull.*, 18, 871-891.
- GINSBURG-KARAGITSCHewa (T. L.), 1926. Microbiological research in the sulphurous and salty waters of Apsheron. *Azerbajdzanskoe Neftjanoe Khozajstvo*, Baku.
- 1927. The formation of hydrosulphide and mercaptans by the microflora of oil and sulphurous waters of Apsheron. *Ibid.*
- 1933. Microflora of oil waters and oil bearing formations and biochemical processes caused by it. *A. A. P. G. Bull.*, 17, 52-65.
- GINSBURG-KARAGITSCHewa (J.), RODIONOWA (K.), 1936. Beitrag zur Kenntniss der im Tiefseeschlamm stattfinden den biochemischen Prozesse. *Petroleum Zeitschrift*, 32, 37.
- GINTER (R. L.), 1930. Causative agents of sulphate reduction in oil field waters. *A. A. P. G. Bull.*, 14, n° 2, 139-152.
- 1934. Sulphate reduction in deep subsurface waters. *P. P. G.*, 907-925.
- GRIZZLE (M. A.), 1923. Geochemical relationship of waters encountered in the Huntington-Beach field. *California State Mining Bureau*, 9.
- HAAS (J. O.), HOFFMANN (C. R.), 1932. Régime des eaux douces salées et thermales du Bassin de Pechelbronn. *C. R. Groupe Géol. Pétrole*, Strasbourg, 1932-33, n°s 5-6, 17-23.
- HAMMAR (H. E.), 1934. Relation of micro-organisms to generation of petroleum. *P. P. G.*, 35-49.
- HAMMER (A. A.), 1934. Ratlesnake Hills gas field, Benton County, Washington. *A. A. P. G. Bull.*, 18, 847-859.
- HOEFER (Heimhalt), 1922. Das Erdöl, Braunschweig.
- HORTON (C. W.), 1944. Salt diffusion in Woodbin sand waters, East Texas. *A. A. P. G. Bull.*, 28, n° 11, 1635-1641.
- HUDSON (F. S.), TALIAFERRO (N. L.), 1925. Calcium chloride waters from certain oil fields, in Ventura County. *Ibid.*, 9, n° 7, 1071-1088.
- ISSATSCHENKO (V.), 1940. On the micro-organisms of the lower limits of the biosphere. *Journ. Bacteriology*, 40, 379-381.
- GREGORY (J.), JANKOWSKI, ZO BELL, 1944. Hydrocarbon production by sulfate reducing bacteria. *Ibid.*, 47, 447.
- JENSEN (J.), 1934. California oil field waters. *P. P. G.*, 953-985.
- JUNG (J.), 1933. Les théories de Mac Kenzie Taylor sur les échanges de bases et la géologie du pétrole. *Ann. Office National des Combustibles liquides*, n° 2, 291-300.
- KARITSCHOFF (K.), 1907. Analyse des Wassers aus den Bohrlöchern des Groznischen Bezirkes. *C. B. Zentral Blatt.*
- 1913 a. Petroleum acids in boring waters. *Petroleum Review*, 28, 380.
- 1913 b. The waters in petroleum wells. *Ibid.*, 29, 368.
- KASMINA (T. A.), 1951. Coefficient bore-chlore dans les eaux de gisements de pétrole. *C. R. Ac. Sc. U. R. S. S.*, 77, n° 2, 301-303.
- KATZ (K.), 1928. Analizy solanek wglebnych I wod rzecznych rejonu Boryslawskiego. Analyses des eaux salées profondes et des eaux de rivières de la région de Boryslaw. *Karpacka Stacjageologiczna Bull.*, 17, 52 p.
- KAVEEV (M. S.), 1948. De la recherche du pétrole par des procédés hydrochimiques. *Dokl. Akad. Nauk. S. S. S. R.*, 61, n° 2, 329-331.
- KAVEEV (M. S.), 1948. Sur le problème des recherches du pétrole par les méthodes hydrochimiques. *Dokl. Akad. Nauk. S. S. S. R.*, 61, n° 2, 329-331.
- KLING (K.), SUCHOWIAK, 1928. Chemical composition of Polish Natural gases. *Trans. Fuel Conf. I (London)*, 822.
- KOTIAKHOV (F. I.), 1948. La teneur en chlorures des couches pétrolifères. *Economie pétrolière*, n° 10, 16-18.
- KREJCI-GRAF (K.), 1928. Beobachtungen an rumänischen Seichtwasserablagerungen. *Senckenbergiana*, 10/5, 204.
- 1930. Geochimie der Erdöllagerstätten. *Abhand. Praktische Geologie*, 20, Halle.
- 1934. Zur Geochimie der Olfeldwasser. *Petroleum Zeitschrift*, 30, n° 18, 1-18.
- KREJCI-GRAF (K.), LEIPERT (Th.), 1936. Bromgehalte in mineralischen, kohligen und bituminösen Ablagerungen. Zur Geochimie des Erdöls 9. *Zeitschrift für praktische Geologie*, 44, 117-132.
- KUTZNETOV (A. M.), 1943. Sulphide waters of the Permian in the Polasna-Krasnokamsk anticline. *C. R. Ac. Sc. U. R. S. S.*, 39, 151-154, n° 4.
- 1946. Sur le changement de composition des

- eaux souterraines du Permien et du Carbonifère, lors de leur mélange. *Ibid.*, **52**, n° 8, 707-709.
- KUTZNETOV (A. M.), NOVIKOV (S. N.), 1943. Carboniferous brines of the Polasna-Krasnokamsk anticline. *Ibid.*, **39**, 61-64, n° 2.
- LANE (A. C.), 1908. Mine waters and their field assay. *Geol. Soc. of America Bull.*, **19**, 501-512.
- 1927. Calcium chlorid waters, connate and diagenetic. *A. A. P. G. Bull.*, **11**, n° 12, 1283-1305.
- LANE (A. C.), ALTER (C. M.), 1941. Connate waters recognized in underground circulation. *Geol. Soc. of America Bull.*, **52**, 1919-1920.
- LEY (H. A.), 1935 (edited by) Geology of natural gas, a symposium. *A. A. P. G.*, 1 vol., 1227 p.
- LINDTROP (N. T.), 1927. Outline of water problems in the New Grosny oil field, Russia. *A. A. P. G. Bull.*, **11**, n° 10, 1035.
- MEENTS (W. F.), BELLE (A. H.), REES (O. W.), TILBURY (W. G.), 1952. Illinois oil field brines, State Illinois. *State geological Survey Illinois Petroleum*, n° 66, 38 p.
- MILLS (R. A.) van, WELLS (R. C.), 1919. The evaporation and concentration of waters associated with petroleum and natural gas. *U. S. Geological Survey Bull.*, **693**, 104 p.
- MINOR (H. E.), 1934. Oil field water of the Gulf coastal Plain. *P. P. G.*, 891-904.
- MIRTCHINK (M. F.), 1946. Géologie industrielle du pétrole. *Gostoptechisdat*, Moscou.
- MONICARD (R.), DUMAS (H.), 1952. Radio-activité des roches sédimentaires, du pétrole brut et des eaux de gisements. *Revue de l'Institut français du Pétrole et Ann. des combustibles liquides*, **7**, n° 4, 96.
- MRAZEC (L.), 1910. L'industrie du pétrole en Roumanie. Les gisements de Pétrole. Bucarest. *Impr. Indépendante*.
- 1914-15. Despre compozitiunea apelor de zacamant diu formatiunile de petrol si origin iodului loi. *C. R. des séances de l'Institut géologique de Roumanie*, **4**.
- 1926. Vorlesung über die Lagerstätten des Erdöls. *Petroleum Zeitschrift*, **22**, n° 24.
- 1937. Sur la salinité résiduelle des marnes miocènes du Bassin transylvanien. *2^e Congrès mondial du Pétrole*, Paris, vol. 1, 515-518.
- NIKITIN (B.), KOMLEF (L.), 1930. La teneur en radium des eaux pétrolifères de Baku et du Daghestan. *C. R. Ac. Sc.*, **191**, 325.
- NOVELLI, ZO BELL (Cl.), 1944. Assimilation of petroleum hydrocarbons by sulfate reducing bacteria. *Journ. of Bacteriology*, **47**, 447-448.
- PALMER (C.), 1924. California oil field waters. *Economic Geology*, **19**, 623-635.
- PANETH (F. A.), 1938. Helium. *The Science of Petroleum*, vol. 2, 1511-1516, London, Oxford University Press.
- PARKS (E. M.), 1925. Water analyses in oil production and some analysis from Poison Spider. *A. A. P. G.*, **9**, n° 6, 927-948.
- PERA (E.), 1951. Italian natural gas analysis. *Third World Petroleum Congress*. The Hague, Proceedings, Sect. 1, 267-285.
- PETRESCU (P.), 1929. Contributions à l'étude des eaux salées se trouvant dans les formations de pétrole. *Anuarul Institutului geologic al României*, **14**, 147-174.
- 1937. Les eaux salées des gisements de pétrole roumains. *2^e Congrès mondial du Pétrole*, Paris, 1, section 1, géologie-géophysique-forage, 527-536.
- PLUMMER (F. B.), 1941. Ground water and its role in petroleum accumulation. *Bull. Geological Society of America*, **52**, 2032-2033.
- POTILITZIN (A.), 1882-1883. Zusammensetzung des die Naphta begleitenden und aus Schlammvulkanen ausströmenden Wassers. *Journ. der Russ. Phys. Chem. Gesellschaft* (1882) 300 et (1883) 179, in *Bericht der Deutschen Chemischen Gesellschaft*, **15**, 3099 et **16**, 1395.
- PREVOT (A. R.), 1949. Anaérobies réducteurs des sulfates et formation des pétroles. *Ann. Institut Pasteur*, Paris, **77**, n° 4, 400-418.
- PROBLEMS OF PETROLEUM GEOLOGY, 1934. A sequel to structure of typical american oil fields. *A. A. P. G.*, 1073 p., London, Thomas Murby.
- REISTLE (C. E.), 1927. Identification of oil field water by chemical analysis. *U. S. Bureau of Mines*. Technical paper, **404**. Washington.
- 1928. *Ibid.*, **432**.
- RENICK (B. C.), 1924. a. Some geochemical relations of ground water and associated natural gas in the Lance formation, Montana. *Journal of Geology*, **32**, 668-684.
- 1924. b. Base exchange in ground water by silicates as illustrated in Montana. *U. S. Geological Survey*, Water Supply Paper 520 D., 53-72.
- RICHARDSON (G. B.), 1917. Note on Appalachian oil field brines. *Economic Geology*, **12**, 39-41.
- ROGERS (G. S.), 1917. Chemical relations of the oil field waters in San Joaquin Valley, California. *U. S. Geological Survey Bull.* **653**, 119 p.
- 1919. The Sunset-Midway Oil field, California. *U. S. Geological Survey*, Professional paper, **117**, pt 2, Geochemical relations of the oil gas and water, 103 p.
- 1921. Helium bearing natural gas. *Ibid.*, **121**, 85-89.
- RUSSEL (M. J.), 1948. Graphic representation of oil field brines in Kansas. *Kansas geological Survey*, **76**, part. 1, 12 p.
- SARWYER (F. E.), 1949. L'iode extrait des eaux salées des puits de pétrole. *Ind. Eng. Chemistry*, **41**, 1547.
- SCHNAEBELE (R.), 1947, avec contribution de HAAS (J. O.) et HOFFMANN (C. R.). Monographie géologique du champ pétrolifère de Pechelbronn. *Mémoire Service de la Carte géologique d'Alsace-Lorraine*, **7**, 153 p.
- SCHNEEGANS (D.), 1935. Le problème de la réduction des sulfates par des bactéries en présence d'hydrocarbures ou de matières charbonneuses et l'origine des dépôts de soufre de la France méridionale. *Congrès International des Mines, de la Métallurgie et de la*

- géologie appliquée, 7^e session, Paris, Section géol. Appl., 1, 351-357.
- SCHOELLER (H.), 1947. L'iode et le brome sont-ils vraiment caractéristiques des eaux de gisements de pétrole? *Association fr. Techniciens de pétrole*. Groupe Sud-Ouest, Meeting géologique de Pau, 50-72.
- 1951 a. Sur la teneur en gaz carbonique des eaux souterraines en relation avec les gisements de pétrole. *C. R. sommaire Soc. géologique de Fr.*, n° 5, 5 mars 1951, 71-73.
- 1951 b. Relation entre la concentration en chlore des eaux souterraines et les échanges de bases avec les terrains qui les renferment. *C. R. Ac. Sc.*, **232**, 1432-1434.
- 1953. L'iode, le brome, le potassium des eaux souterraines et superficielles et des eaux de gisements de pétrole. Report Symposium on Geochemistry, Zurich, 11-13 août 1953. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1953, vol. 4, 212.
- Voir également 1934 a, 1934 b, 1935, 1938, 1941, 1946, 1948, 1949, 1950, 1952 in bibliographie de la chimie des eaux.
- THE SCIENCE OF PETROLEUM, 1938. 4 vol., 3192 p., 1950, vol. 5, 200 p., London, Oxford University Press.
- SCHOEWE (W. H.), 1943. Kansas oil field brines and their magnesium content. *University Kansas Publication Geolog. Bull.*, **47**, 41-76.
- SITTER (L. U. DE), 1947. Diagenesis of oil field brines. *A. A. P. G. Bull.*, **31**, 2030-2040.
- SMITH (J. E.), BOWMAN (S. T.), 1930. Note on the destruction of alkali carbonates by organic acids in the ground waters of oil fields. *Congrès intern. des Mines, de la Métallurgie et de la Géologie appliquée*, 6^e session, Liège, Section géologie, 259-261.
- SMITH (J. E.), 1931. Venezuelan oil field waters. *A. A. P. G. Bull.*, **15**, 895-909.
- STABLER (Herman), 1931. Waters of the salt Creek-Teapot Dome Uplift. *U. S. Geological Survey*, Professional Paper, **163**, 51-53.
- SUKHAREV (G. M.), 1947. Sur les conditions hydrogéologiques de la formation des gisements de pétrole et de gaz naturel dans la province pétrolière et gazifère de Tersk-Daghestan. *Neftjan. Khozyaist. S. S. S. R. (Industrie du Pétrole)*, **25**, n° 10, 11-21.
- SUKHAREV (G. M.), 1948. Régime des gisements pétrolières se rapportant aux diverses zones géohydrodynamiques. *Ibid.*, **26**, n° 9, 54-57.
- TAGEEVA (N. V.), 1942. Fluorin and boron in natural waters and their bearing on the occurrence of petroleum. *C. R. Ac. Sc. U. R. S. S.*, **34**, nos 4-5, 117-120.
- 1943. On geochemistry of subterranean waters in the Tartarian Republic. *Ibid.*, **39**, 228-230.
- TAYLOR (Mc K.), 1928. The bearing of base exchange on the genesis of petroleum. *Journ. of the Institution of Petroleum Technologists*, **14**, 825-840.
- 1929. The replaceable bases in the shales and clays overlying petroliferous strata. *Ibid.*, **15**, 207-210.
- 1930. An examination of clays associated with oil bearing strata in the United States. *Ibid.*, **16**, 681-683.
- TELEGDI-ROTH (K.), 1950. Composition chimique des eaux des forages de recherche et d'extraction du pétrole et du gaz en Hongrie. *Földtani Közlemények (Bull. de la Soc. géologique de Hongrie)*, **80**, nos 1-3, 17-98.
- TOLWINSKI (K.), 1922. Les gisements pétrolières et les eaux souterraines en relation avec la géologie de Boryslaw. *Biuletyn*, n° 5, *Wydziału Geologicznego. P. U. N., Stacja Geologiczna*, Boryslaw.
- 1934. Natural gas in Poland. *A. A. P. G. Bull.*, **18**, 892-907.
- TORREY (P. D.), 1934. Composition of oil field water of the Appalachian Region. *P. P. G.*, 841-853.
- WASHBURN (C. W.), 1914. Chlorides in oil field waters. *Transactions of the American Institute of Mining Engineers*, **48**, 687-693.
- 1925. California oil field waters. *Economic Geology*, **20**, 6.
- WASHBURN (C. W.), LAHEE (F. E.), 1934. Oil field waters. *P. P. G.*, 833-840.
- WOOD (C. E.), 1938. Methods of analysis of oil field waters. *The Science of Petroleum*, **1**, 646-652. London.