

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA

RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE KASDI MERBAH OUARGLA

FACULTE DES HYDROCARBURES ET DES ENERGIES

RENOUVELABLES ET DES SCIENCES DE LA TERRE ET DE L'UNIVERS



THESE

PRESENTEE POUR L'OBTENTION DU DIPLOME DE DOCTORAT

Spécialité: Hydrogéologie

Option: Hydrogéochimie

Présenté par: ABDELALI Adel

THEME:

Application de la Géothermométrie chimique
à l'étude du système aquifère du Sahara
septentrional (SASS) Algérien

Soutenu publiquement le: 24 - 06 - 2020

Devant le jury d'examen:

Pr. HADJ-SAID Samia	Professeur Univ. de Ouargla	Président
Pr. NEZLI Imed Eddine	Professeur Univ. de Ouargla	Encadreur
Pr. ZEDDOURI Aziez	Professeur Univ. de Ouargla	Examineur
Pr. CHETTIH Mohamed	Professeur Univ. de Laghouat	Examineur
Dr. SIYAD Lamine	Maitre de Conf. A Univ. de Annaba	Examineur

Dédicaces

J'adresse mes remerciements et ma gratitude envers ma famille qui m'a soutenue pendant mon cursus universitaire, qui m'a poussée à donner le meilleur de moi-même, envers mes amis et toute personne qui m'a aidé à réaliser un tel travail.

A ma mère, mon père et toute ma famille.

A mes amis

Je dédie ce travail...

Remerciements

Avant tout nous rendons grâce à **ALLAH** notre Dieu tout puissant, pour nous avoir guidés toutes les années d'étude et de nous avoir donné la volonté, la patience et le courage pour terminer ce travail.

Cette thèse est le résultat d'un travail de 4 ans au sein de l'Université Kasdi Merbah de Ouargla. En préambule, je veux adresser tous mes remerciements aux personnes qui m'ont aidées pour la rédaction de cette thèse.

Mes remerciements vont tout d'abord à **M. NEZLI Imed Eddine**, mon promoteur, pour son aide précieuse, ses encouragements et aussi pour ses conseils judicieux.

Je remercie également les membres de jury qui ont accepté de critiquer ce travail ; **Mme HADJ-SAID Samia**, qui à bien voulu nous faire l'honneur de juger ce travail, et accepté de présider le jury.

Je remercie aussi **M. ZEDDOURI Aziez** pour ses conseils, son aide précieuse et pour avoir accepté d'examiner et juger ce travail.

M. CHETTIH Mohamed et **M. SIYAD Lamine** d'avoir bien voulu lire, examiner, commenter et débattre notre travail et accepter d'être membre du jury.

Je remercie aussi Professeur **ZHONGHE Pang** de l'Académie chinoise des sciences pour sa contribution à cette recherche qui ma montré la méthode FixAI.

Je tiens à remercier aussi l'ensemble des enseignants de l'université de Ouargla pour leur aide et soutien durant toute la période de formation doctorale, je remercie M. **KECHICHED Rabah** pour son aide précieuse, ses encouragements et de répondre à toutes mes questions.

Je remercie **M. David dettman** (Université de l'ARIZONA au Etats-Unis" environmental isotope laboratory") pour les prix réduit des analyses isotopiques. Je tiens à remercier aussi **Mme Amistadi Mary Kay** (Laboratoire "ALEC" à l'Université de l'ARIZONA) pour les analyses du lithium, de l'aluminium et de la silice.

Je remercie également le personnel de l'ANRH de Ouargla, Touggourt et Adrar, qui m'ont aidé, particulièrement pour l'échantillonnage et l'analyse des eaux.

Je remercie surtout et spécialement **M. BENHAMIDA Slimane** pour son aide et sa générosité, qui a mis à ma disposition la documentation et les logiciels nécessaires pour l'élaboration de cette thèse.

Je suis reconnaissant envers **M. HALASSA younes** qui n'a pas hésité a faire avec moi l'échantillonnage.

Enfin, Je remercie particulièrement tous mes amis et tous ceux dont le nom ne figure pas sur cette page et qui ont apporté leur aide, d'une manière ou d'une autre, à la réalisation de cette thèse.

SOMMAIRE	Pages
Résumé	1
Introduction	4
Première Partie	9
CHAPITRE I : Cadre physique	10
Introduction	10
I. Géologie	10
I.1- Cadre géologique régional	10
I.2- Structure géologique du bassin oriental	12
I.2.1- Lithostratigraphie	13
I.2.2- Tectonique	17
I.2.3- Paléogéographie	17
II. Hydrogéologie	19
II.1. Le Continental Intercalaire(CI)	20
II.2. Le Complexe Terminal (CT)	23
Conclusion	27
III. TRAVAUX ANTERIEURS SUR L'HYDROGEOCHIMIE	28
CHAPITRE II: LA GEOTHERMIE ET LA GEOTHERMOMETRIE CHIMIQUE	29
I. GENERALITES SUR LA GEOTHERMIE	29
I.1. Circulation de l'eau	29
I.2. Définition	29
I.3. Types de gisements géothermiques	29
I.4. Origine de la géothermie	31
I.4.1. Flux de chaleur	31
I.4.2. Gradient geothermique	31
I.5. Utilisation de la géothermie	32
II. GEOCHIMIE ET GEOTHERMOMETRIE	33
II. 1. Solubilité des différentes associations minérales dans l'eau en fonction de la température	33
II. 2. Force ionique, Coefficient d'activité et distribution des espèces aqueuse	34
II. 3. Etat de saturation des solutions. Produits de solubilité des minéraux. Equilibres minéraux solutions.	35
II. 4. Facteurs influençant la solubilité	36
III. LA GEOTHERMOMETRIE CHIMIQUE	38
III.1. Introduction	38
III. 2. Historique sur la géothermométrie	38
III.3. Définitions	39
III. 4. Applications de la géothermométrie chimique	40
III. 5. Les différents géothermomètres	42
III.5.1. Les Géothermomètres A Silice	42
III.5.1.1. Recommandations en termes de concentrations	43
III.5.1.2. Recommandations en termes de température	44

III.5.1.3. Recommandations en termes de milieu géologique	44
III.5.2. Les géothermomètres à cations	45
III.5.2.1. Les géothermomètres Na/K	45
III.5.2.2. Le géothermomètre Na-K-Ca	47
III.5.2.2.1. Correction tenant compte du Magnésium	47
III.5.2.2.2. Corrections tenant compte du CO ₂	48
III.5.2.3. Le Géothermomètre Na/Li	48
III.5.2.4. Le Géothermomètre Mg/Li	49
III.5.2.5. Le Géothermomètre Mg/K ²	50
III.5.2.6. Le géothermomètre isotopique Sulfate-eau (SO ₄ -H ₂ O)	52
III.5.2.7. Le diagramme ternaire Na-K-Mg de Giggenbach	54
III.5.2.8. Modélisation des indices de saturation "Multiple mineral equilibrium approach"	55
III. 6. Comparaison Entre Temperature Estimée A Partir Des Géothermomètres Chimiques Et Temperature Mesurée	59
II.4.1. Travaux sur les réservoir géothermique carbonatés et évaporitiques	59
II.4.2. Travaux sur le continental intercalaire	64
II.4.2.1. Tunisie	64
II.4.2.2. Cas d'étude en Algérie	65
II.4.3. Conclusions sur la fiabilité des geothermometres	66
CHAPITRE III: MATERIEL ET METHODES	67
I. INTRODUCTION	68
II. Echantillonnage Des Points D'eau	68
III. MESURES ET ANALYSES DES PARAMETRES PHYSICO-CHIMIQUES	72
III.1. Mesures In situ	72
III.2. Analyses au laboratoire	72
III. 2.1. Analyses des sulfates, nitrates et Silice	72
III. 2.1.1. Dosage des Nitrates	73
III. 2.1.2. Dosage des Sulfates	76
III. 2.1.3. Dosage de la Silice	78
III. 2.2. Dosage des chlorures	80
III. 2.3. Dosage des carbonates et bicarbonates	82
III. 2.4. Dosage du sodium (Na ⁺), potassium (K ⁺) par photométrie de flamme	83
III. 2.5. Dosage du calcium et du magnésium	84
III. 2. 6. Analyse du Lithium (Li ⁺), la Silice (SiO ₂) et l'Aluminium (Al ³⁺) par ICP-MS	88
III. 2. 6. 1. Principe de la Spectrométrie de masse à plasma à couplage inductif (ICP-MS)	88
III. 2. 6. 2. Protocole analytique	89
III. 2. 7. Dosage du Lithium (Li ⁺) par la méthode de Hamzaoui et al. (2006)	94
III.2. 8. Analyses isotopiques par spectrométrie de masse	97
III. 2. 8.1. L'isotope du soufre 34 dans les Sulfates	97
III. 2. 8.2. L'Oxygène 18 des Sulfates	97
III. 2. 8. 3. L'Oxygène 18 de l'eau	98
III.3. Outils informatique	98

III.3.1. Phreeqci, v, 3.1.7	98
III. 3. 1. 1. Tutoriel	98
III.3.2.Diagramme	101
III. 3. 2. 1. Tutoriel	101
III.3.3. AqQa	102
III. 3. 3. 1. Tutoriel	102
III.3.4. Adobe Illustrator	103
III.3. 5. Excel	103
III.3. 6. Xlstat	103
III.3.7. Origin 2018	104
III. 3. 7. 1. Tutoriel	104
III. 3. 8. Surfer	106
III. 3. 8. 1. Tutoriel	106
Deuxième partie : résultats	108
CHAPITRE IV: RESULTATS EN GEOLOGIE	109
I. Géologie locale	109
II. Changements de faciès du CI	112
III. Hydrogéologie locale	114
III. 1. Procédure de réalisation d'une carte piézométrique	114
III. 2. Rappel sur le gradient hydraulique	115
III. 3. Discussion des résultats	116
CHAPITRE V: Hydrogéochimie	119
I. INTRODUCTION	119
II. ETUDE GEOCHIMIQUE DES FORAGES DU CI	119
II. 1. Composition chimique	119
II.A. Paramètres physico chimiques (T°C, pH, CE)	119
II. A.1. La Température	119
II. A.2. Le potentiel Hydrogène (pH)	120
II. A.3. La conductivité électrique (CE)	120
II.B. Potabilité vis a vis des normes de L'OMS (en mg/l)	121
II.C. Les quantités en réactions (méq/l)	122
II.3. Faciès Chimiques	124
II-4. La dureté, l'indice de saturation et l'indice d'échange de bases	129
1) Dureté ou Degré Hydrométrique (°d h)	129
2) L'indice d'échange de base	130
3) L'indice de saturation	131
II.5) Graphes de corrélation	133
II-5.1) La Conductivité électrique	133
II-5.2. Corrélations entre éléments chimiques	135
II-5.2.1. Ca, Mg et HCO ₃	135
II-5.2.2. SO ₄ , Ca et Mg	136
II-5.2.3. Na, K et Cl	138

II-5.2.4. Faciès chimique par les rapports (Ca/Na vs SO ₄ /Cl), (Na/Mg vs SO ₄ /Cl) et (Ca vs HCO ₃ /SO ₄)	139
II-5.2.5. Processus d'oxydations de la pyrite	142
II-5.2.6. Origine du Souffre selon les données des isotopes	143
II-5.2.7. Les rapports d'indices de saturations et indice d'échange de base	146
1) L'échange de bases	146
2) Les indices de saturation(IS)	147
3) Le Diagramme de concentrations	153
4) Solubilité des différentes associations minérales dans l'eau en fonction de la température	155
III. Synthèse sur l'acquisition de minéralisation	155
CHAPITRE VI: LA GEOTHERMOMETRIE CHIMIQUE	157
I- RAPPELS SUR LES OBJECTIFS ET L'APPROCHE PRECONISEE	157
I. 1. Le diagramme de Giggenbach (1988)	157
I. 1. 1. Na-K-Mg	157
I. 1. 2. Cl-B-Li	158
II- Résultats et Discussion des formules géothermométriques	158
II-1) Géothermomètres à Cations	163
II.1.1 Les géothermomètres : Na-K, Na-K-Ca et Mg-K ²	163
II.1.2. Géothermomètres à Lithium: Na-Li et Mg-Li	164
II-2) Les Géothermomètres à Silice SiO ₂	166
II-3. Les Modèles de mélanges	167
II.3.1)Silice-Enthalpie(Temperature)	167
II.3.2) Chlorures-Enthalpie(Température)	168
II-4) Géothermomètres isotopique SO ₄ -H ₂ O	170
II-5) Modélisation des indices de saturations "Multiple mineral equilibrium approach"	172
III- EVAPORATION ISOTHERME	177
III.1. Résultats	177
III.2. Discussion et Interprétation	185
CHAPITRE VII: COMPARAISON DES TEMPERATURES OBTENUES PAR LES GEOTHERMOMETRES ET CELLE OBTENUES PAR BHT ET REALISATION D'UNE CARTE ISO-TEMPERATURE	187
I. COMPARAISON DES TEMPERATURES OBTENUES PAR LES GEOTHERMOMETRES ET CELLE OBTENUES PAR BHT	187
II. LA CARTE ISO-TEMPERATURES	188
Conclusion	192
CHAPITRE VII: CONCLUSION	193
Références Bibliographiques	197

Liste des tableaux	Pages
Tableau 1: Solubilité des sels dans l'eau en fonction de la température (en grammes pour 100 cc d'eau).	37
Tableau 2: Formules des géothermomètres à Quartz	44
Tableau 3: Récapitulatif des formules relatives aux différents géothermomètres à cations	51
Tableau 4: facteur de fractionnement isotopiques de l'Oxygène 18 pour le système SO ₄ -H ₂ O	53
Tableau 5: comparaison entre différents cas d'études, du point de vue géologie et degré de fiabilité des résultats géothermométriques.	60
Tableau 6: résultats du cas d'étude du CI dans la région de gabes	64
Tableau 7: application de quelque géothermomètres au CI en Tunisie	64
Tableau 8 : Coordonnées des forages échantillonnés dans la zone d'étude	71
Tableau 9: tableau montrant la partie "sample list" comprise dans l'onglet "full quant"	91
Tableau 10: correspond à l'acquisition des donnés dans le mode "Sans gaz"	92
Tableau 11: correspond à l'acquisition des donnés dans le mode "Helium"	92
Tableau 12: Coordonnées et mesure des pressions statiques dans le Sahara	115
Tableau 13: représente la température, la conductivité et le pH des eaux étudiées	121
Tableau 14: statistique descriptive des différents éléments chimiques analysés ainsi que les normes de l'OMS (WHO, 2017).	122
Tableau 15: Classification des eaux selon la formule de STABLER	126
Tableau 16: Faciès chimique des eaux du CI et géologie des forages étudiés.	127
Tableau 17: montre les différents degrés de la dureté	129
Tableau 18: montre la dureté des eaux du CI	129
Tableau 19: La dureté de nos échantillons selon la statistique descriptive	129
Tableau 20: Le degré de dureté selon le pourcentage total de nos échantillons	129
Tableau 21: montre l'indice d'échange de bases pour les eaux étudiées	130
Tableau 22: statistique descriptive des résultats de l'I.E.B de nos échantillons	131
Tableau 23: montre l'indice de saturation pour les eaux étudiées a la température d'émergence	132
Tableau 24: Résultats des formules géothermométriques appliquée au forages du CI	160

Liste des Figures	Pages
Fig. 1: a: les domaines géologiques de l'Algérie (ORGM, 2007). (b): les affleurements géologiques du ahara (OSS, 2003)	11
Fig. 2 : Coupe géostructurale transversale régionale (WEC, 2007)	12
Fig. 3 : Colonne chronostratigraphique synthétique du Sahara septentrional	14
Fig. 4: a: Carte hydrogéologique du système aquifère CI et CT (UNESCO, 1972) modifiée	21
Fig. 4: b: Coupe hydrogéologique du système aquifère CI et CT (UNESCO, 1972)	21
Fig. 5 : Carte piézométrique de référence du CI (OSS, 2003) modifiée	23
Fig. 6 : Carte piézométrique de référence du CT (OSS, 2003) modifiée	26
Fig. 7 : Carte du flux de chaleur en Algérie d'après Takherist et Lesquer (1989)	31
Fig. 8: Diagramme montrant les applications de la géothermie selon la température du réservoir (Lindal, 1973).	32
Fig. 9: Solubilité des différentes espèces de la silice en fonction de la température	43
Fig.10: Diagramme de Giggenbach Na-K-Mg (Giggenbach, 1988)	55
Fig.11: Variation des indices de saturation en fonction de la température (ce graphe montre un intervalle de température d'équilibre IS (de 70-120°C)	56
Fig.12: Représentation des températures données par les géothermomètres par rapport à l'intervalle d'équilibre(IS)	57
Fig.13: a: Variation des indices de saturation en fonction de la température. b: comparaison entre les températures d'émergence et les températures de réservoirs estimées par les différents géothermomètres (Park et al 2006).	58
Fig.14: Comparaison entre des eaux équilibrées (Park et al., 2006) et des eaux non équilibrées (S.Kamel 2012)	67
Fig.15: Position des points d'eaux échantillonnés dans la zone d'étude	70
Fig.16: Multi-Paramètre HQ40d utilisé pour les mesures in-Situ	72
Fig. 17: schéma représentatif des différents composés d'un instrument ICP-MS typique. Ces composés sont connectés a un ordinateur et manipulés par logiciel informatique.	89
Fig. 18: photomètre a flamme utilisé pour l'analyse du lithium (JENWAY PFP 7)	96
Fig. 19: Courbe d'étalonnage du lithium	96
Fig. 20: Capture d'écran montrant l'étape 1 "SOLUTION_SPREAD".	99
Fig. 21: Tableau "SOLUTION_SPREAD" montrant les éléments chimiques et paramètres physico-chimiques.	99
Fig. 22: Exécuter "Run" l'état initial de la la simulation (étape 3).	100
Fig. 23: Fichier état final "Output file"	100
Fig. 24: Capture d'écran montrant une simulation à l'évaporation isotherme	101
Fig. 25: Photo montrant le traitement d'un fichier excel par le logiciel diagramme	102
Fig. 26: Capture d'écran montrant l'interface du logiciel AqQa	103
Fig. 27: capture d'écran montrant la première étape de travail avec le logiciel "Origin".	104
Fig. 28: Capture d'écran montrant la deuxième étape de travaille avec Origin.	105
Fig. 29: Capture d'écran montrant la troisième étape.	105

Fig. 30: Capture d'écran montrant l'interface du logiciel surfer	107
Fig. 31: Localisation des points d'eaux échantillonnée dans la carte géologique de (Busson, 1970)	109
Fig. 32: Description stratigraphique de la zone d'étude.	110
Fig. 33: Schémas de la répartition des faciès à l'albien dans le bas-Sahara(D'après G. Busson 1970; repris par Fabre, 1976)	113
Fig. 34: Carte piézométrique avec la position des points étudiés	118
Fig. 35: représentation des eaux du CI sur le diagramme de Piper	125
Fig. 36: a: Relations conductivité avec les cations, b: Relations conductivité avec les anions	133
Fig. 37: a: La relation entre le rapport Cl/SO ₄ et la Conductivité électrique. b: La relation entre le résidu sec et la Conductivité électrique	134
Fig. 38: a: La relation entre Ca et HCO ₃ . b: La relation entre Mg et HCO ₃ c: La relation entre (Ca+Mg)HCO ₃	135
Fig. 39: a: Corrélation entre Mg et SO ₄ ; b: Corrélation entre Ca et SO ₄ ; c: Corrélation entre (Ca+Mg) et SO ₄	136
Fig. 40: a: Corrélation entre K et Cl; b: Corrélation entre Na et Cl ...89; c: Corrélation entre (Na+K) et Cl	138
Fig. 41: a: La relation [Na ⁺]/[Ca ²⁺] vs [SO ₄ ²⁻]/[Cl ⁻] dans les eaux de l'Albien. b : La relation [Na ⁺]/[Mg ²⁺] vs [SO ₄ ²⁻]/[Cl ⁻] dans les eaux de l'Albien. c: La relation [Mg ²⁺] / [Ca ²⁺] vs [SO ₄ ²⁻]/[Cl ⁻]	139- 140
Fig. 42: (Ca vs HCO ₃ /SO ₄) les quantités en réactions ont été exprimées en échelle logarithmique (Log de 10)	141
Fig. 43: Processus (réactions) de l'oxydation de la pyrite en présence de l'oxygène et de l'eau (Dos Santos et al., 2016).	143
Fig. 44: intervalle de la composition isotopique des matériaux naturel du soufre 34	144
Fig. 45: intervalle de la composition isotopique des matériaux naturel de l'oxygène 18	144
Fig. 46: a: La relation entre δ ³⁴ S ‰(VCDT) et SO ₄	145
Fig. 46: b: La relation entre δ ³⁴ S ‰(VCDT) et δ ¹⁸ O _(SO₄) (SMOW)	145
Fig. 47: variation des indices d'échange de bases en fonction des forages CI	146
Fig. 48: La relation entre [Ca+Mg- HCO ₃ -SO ₄] et [Na+K - Cl] dans les eaux du CI	147
Fig. 49: Les indices de saturations en fonction des forages étudiés	148
Fig. 50: La relation entre Log activité du Calcium et les indices de saturation des minéraux calciques probables	149
Fig. 51: La relation entre Log activité des Chlorures et les indices de saturation de la Halite	150
Fig. 52: La relation entre Log activité du Magnésium et les indices de saturation des minéraux magnésiens probables	151
Fig. 53: La relation entre Log activité des Sulfates et les indices de saturation des minéraux sulfatés probables	152
Fig. 54: La relation entre Log activité de l'acide silicique et les indices de saturation des minéraux silicatés probables	152

Fig. 55 :Log Concentrations contre Log 10 Fc ou "diagramme de concentration" des eaux du CI	154
Fig. 56 : relation entre la température issue des formules géothermométriques et les échantillons étudiés	162
Fig. 57 : Diagramme d'équilibres chimiques eau-roche des eaux du CI à la température du reservoir	163
Fig. 58 : Diagramme ternaire représentant les concentrations du Cl,B et Li des eaux géothermales du CI comparé a des roches relatives: points en rouge (giggenbach, 1991)	165
Fig. 59 : Relation Log SiO ₂ et Log K ² /Mg en (mg/L). les lignes représentent la dépendance a la température vis a vis des phases silicatés en équilibre avec l'eau(Giggenbach et al 1994)	166
Fig. 60 : Solubilité des différentes phases de la silice en fonction de la température. A et B : Silice amorphe. C : Opal. D : Calcédoine. E et F : Quartz	167
Fig. 61 : Modèle de mélange chlorures-enthalpie montrant les possibilités de mélanges, refroidissements des eaux du CI	169
Fig. 62 : Modèle de mélange mettant en relation les températures d'équilibre Na-K, K ² -Mg, Quartz et (CaSO ₄ -H ₂ O) en fonction de la concentration des Chlorures (Chiodini et al, 1996)	169
Fig. 63 : Relation entre O18(SO ₄) et O18(H ₂ O) montrant les lignes isothermes basées sur la formule de (Lloyd, 1968) du geothermomètre SO ₄ -H ₂ O.	171
Fig. 64 : facteur de fractionnement eau-oxygène 18 contre la Temperature (en Kelvin)	172
Fig. 65 : Modélisation des indices de saturation a de différentes températures pour les forages(9, 11, 19, 22, Kh1, M3)	173
Fig. 66 : Diagramme SI = Log (Q / K) en fonction de la température pour les échantillons (2; 24; 18 et 22) en utilisant le pH du laboratoire et ce avant et après l'addition du CO ₂ et l'application de la méthode FIXAL. L'équilibre de l'eau avec la Kaolinite et la Muscovite a été pris en compte pour les échantillons 2 et 18. La Kaolinite a été fixée pour les échantillons 24 et 22, les minéraux fixés ne peuvent pas apparaitre sur le graphique.	176
Fig. 67 : Variation de l'activité du calcium en fonction des indices de saturation des différentes espèces minérales calciques pour l'échantillon 2	177
Fig. 68 : variation de l'activité du calcium en fonction des indices de saturation des différentes espèces minérales calciques pour les échantillons 9, 11, 18, 22, Kh1 et M3	178
Fig. 69 : variation de l'activité du Magnésium en fonction des indices de saturation des différentes espèces minérales magnésiennes pour l'échantillon 2	179
Fig. 70 : variation de l'activité du Magnésium en fonction des indices de saturation des différentes espèces minérales magnésiennes pour les échantillons 9, 11, 18, 22, Kh1 et M3	180
Fig. 71 : variation de l'activité des Sulfates en fonction des indices de saturation des différentes espèces minérales Sulfatées pour l'échantillon 2	181
Fig. 72 : variation de l'activité des Sulfates en fonction des indices de saturation des différentes espèces minérales Sulfatées pour les échantillons 9, 11, 18, 22, Kh1 et M3	182

Fig. 73: variation de l'activité de la Silice en fonction des indices de saturation des différentes espèces minérales Silicatées pour l'échantillon 2	183
Fig. 74: variation de l'activité de la Silice en fonction des indices de saturation des différentes espèces minérales Silicatées pour les échantillons 9, 11, 18, 22, Kh1 et M3	184
Fig. 75: l'évolution des températures BHT et DST avec la profondeur pour les régions de Hassi-Messaoud et du Sahara Central (Takherist, 1990) modifié.	188
Fig. 76: Carte iso-température avec coordonnées (X, Y) des forages étudiées. Les températures utilisées sont celles du Quartz avec perte de vapeur maximale vu qu'il représente les résultats les plus logiques.	191
Fig. 77: Carte piézométrique schématique qui montre la variation régionale du faciès de l'albien (reprise et modifiée depuis Fabre, 1976)	195
Fig. 78: Modèle schématique montrant le fonctionnement du système géothermal du CI	196

Résumé

L'objet de cette thèse est l'application des géothermomètres chimiques et isotopiques à l'étude géothermométrique et géochimique des eaux du système aquifère du Sahara Septentrional algérien et en particulier, celles de la nappe du Continental Intercalaire (CI). Cette nappe est considérée comme l'une des plus grandes nappes aquifères au monde. Elle s'étale sur une superficie de plus d'un (1) million de km² entre trois pays (Algérie, Tunisie et Libye). Cependant, nous limiterons notre secteur d'étude au bassin oriental du Sahara (Sud-Est algérien) près des frontières tunisiennes.

Trente-deux (32) échantillons d'eau, issus de forages profonds (1000-2200 m), dont les températures d'émergence s'échelonnent entre 45°C et 66°C. Des mesures *in situ* des paramètres physicochimiques (T°, pH, et Conductivité électrique), ainsi que des analyses chimiques (éléments majeurs, mineurs et traces) et isotopiques (de l'eau et des sulfates dissouts) ont été effectuées. Les données obtenues ont été traitées par des logiciels appropriés.

Les résultats obtenus montrent que les eaux du CI sont caractérisées par une minéralisation élevée (Résidus secs > 1200 mg/l) et pH neutre à alcalin. Le faciès chimique dominant est le sulfaté chloruré sodique, qui témoigne de l'importance de la matrice évaporitique de la roche réservoir.

L'application des géothermomètres isotopiques, à cations et à silice, dans les systèmes géothermiques de faible à moyenne enthalpie (T < 100 °C), nous ont permis d'évaluer les températures d'équilibre des réservoirs souterrains du bassin oriental abritant la nappe du Continental Intercalaire.

Mots-clés : Système aquifère, Continental Intercalaire, géothermomètre, géothermométrie chimique et isotopique, Sahara.

Abstract

The aim of this study is the application of chemical and isotopic geothermometers along with geochemistry to study the North Western Sahara aquifer system in Algeria, in particular the Continental Intercalaire aquifer (CI). The CI is one of the biggest aquifers in the world covering more than one (1) million Km² divided between three countries (Algeria, Tunisia and Libya). However, this study is performed in the oriental basin, in southeastern Algeria, nearby the Tunisian borders.

Thirty two (32) deep drilling wells (1000-2200 m of depth) were sampled, where discharge temperature varies between 45°C and 66°C. In situ measurements of the physicochemical parameters (T °, pH, and electrical conductivity), as well as chemical analysis (major, minor and trace elements), and isotope analysis (of water and dissolved sulfate) were carried out.

Results show that CI waters are characterized by a high mineralization (TDS > 1200 mg/l) and a neutral to slightly alkaline pH. The most encountered water type is Na-Cl-SO₄, highlighting the geological origin from evaporitic hosting formations.

The estimation of equilibrium temperatures using isotope, cation and silica geothermometers, suggest that the CI is a low to medium enthalpy geothermal system (T < 100 °C).

Even though, the CI fossil waters are located in a very arid area with a low recharge rate. They are characterized by an immense geothermal potential, and it is a highly recommended source of renewable energy.

Keywords: Continental Intercalaire, geothermometer, chemical and isotope geothermometry, Sahara, aquifer system.

ملخص

الهدف من هذه الدراسة الجيوكيميائية هو تطبيق مقاييس الحرارة الجيولوجية التي تعتمد على مركبات المياه الكيميائية والنظائر، لدراسة نظام طبقات المياه الجوفية في شمال شرق صحراء الجزائر، ولا سيما طبقة مياه المتداخل القاري (CI)، وذلك لتحديد درجة الحرارة الباطنية للمكن المائي و معرفة آليات إكتسابه تركيبته الكيميائية.

يعد CI واحدا من أكبر مكامن المياه الجوفية في العالم حيث يمتد على مساحة تتجاوز 1 مليون كيلومتر مربع مقسمة بين ثلاث دول (الجزائر، تونس وليبيا). ومع ذلك، يتم إجراء هذه الدراسة في الحوض الشرقي، في جنوب شرق الجزائر، بالقرب من الحدود التونسية.

للقيام بهذا العمل تم جمع عينات من هذه المياه من 32 بئر عميق (1000-2200 متر عمق)، حيث تتراوح درجة حرارة صعود المياه بين 45 و 66 درجة مئوية، للقيام بالتحاليل الكيميائية. تم إجراء قياسات في الموقع للمعلومات الفيزيائية والكيميائية (درجة الحرارة، درجة الحموضة و الناقلية الكهربائية)، وكذلك التحاليل المخبرية الكيميائية (العناصر الرئيسية والثانوية والنادرة) والنظائر (للمياه والكبريت المذاب). تمت معالجة إحصائية و بيانية لهذه القياسات و التحاليل لمعرفة شاملة للآليات إكتساب هذه التركيبة الكيميائية لدى هذه المياه بواسطة البرامج المناسبة.

تظهر النتائج أن مياه CI تتميز بتركيز معدني عالي (< 1200 ملغم / لتر) و حموضة محايدة إلى قليلة القاعدية. وكثيرا ما يصادف نوع الماء $Na-Cl-4SO$ الذي يدل على الأصل الجيولوجي من الأملاح البخارية (ملح، جبس).

يشير تقدير درجات حرارة التوازن الكيميائي في باطن الأرض باستخدام مقاييس الحرارة الجيولوجية، إلى أن CI هو نظام حراري أرضي منخفض الى متوسط الحرارة ($T < 100^{\circ} C$).

على الرغم من أن مياه المتداخل القاري تقع في منطقة ذات مناخ صحراوي جاف مع معدل تعبئة ضئيل، فهي تتميز بإمكانات طاقوية هائلة، وهي مصدر موصى به للطاقة المتجددة.

الكلمات الرئيسية: المتداخل القاري، مقاييس الحرارة الجيولوجية، مقاييس الحرارة الجيولوجية الكيميائية والنظائر، مكن مائي، الصحراء.

Introduction

La géothermie est considérée comme une énergie renouvelable provenant de la chaleur contenue dans les différentes enveloppes du globe terrestre. Cette énergie est liée à la formation géologique qui héberge les ressources en eau, chauffée dans plusieurs conditions telles la profondeur et la présence de sources de chaleur.

Dans les temps anciens, les sources géothermales étaient utilisées principalement pour la baignade. De nos jours, l'énergie géothermique est utilisée dans les activités industrielles et agricoles. L'application de cette énergie dépend de la température. Par exemple, un réservoir géothermique avec une température de 80 ° C pourrait produire de l'électricité, alors qu'à des températures de 30 ° C, l'énergie géothermique peut être utilisée pour le chauffage des serres, le réchauffement du sol et l'élevage de poissons (Lindal et al., 1973).

Les aquifères peuvent également représenter une source d'énergie géothermique où de nombreuses recherches sont menées. Récemment, Saibi et al., (2015), Chaib et Kherici (2014), ont mené des études sur la géothermie en Algérie (localités de Ouargla et Touggourt). Ils proposent l'utilisation des eaux **géothermales** pour usage domestique et agricole. L'élevage de poissons, récemment commencé à Ghardaïa et Ouargla, utilise les eaux chaudes de l'aquifère du Continental Intercalaire (CI).

L'objet de notre thèse porte sur l'étude des eaux géothermales de la nappe aquifère du Continental Intercalaire du bassin oriental du Sahara Septentrional. Notre zone d'étude, à un gradient géothermique ordinaire de 2 à 3 ° C / 100 m (Takherist et Lesquer, 1989) tectoniquement stable et non volcanique.

Cet aquifère a été étudié par de nombreux auteurs sur leurs problèmes hydrogéologiques et hydrochimiques (Guendouz et Michelot, 2006 ; Petersen et al., 2013 ; 2014 ; Gonçalves et al., 2015).

L'aspect géothermique de cet aquifère n'a pas été bien étudié à l'échelle du bassin oriental du Sahara septentrional algérien, malgré les températures élevées enregistrées dans ces eaux. Ces eaux ont fait l'objet d'études géothermiques menées en Tunisie (Ben Dhia et Meddeb, 1990 ; Kamel, 2012 ; et Makni et al., 2013).

L'estimation de la température souterraine représente un véritable défi. La méthode la plus précise consiste à effectuer des mesures de la température au fond des forages géothermiques, ce qui est très coûteux en raison du coût des opérations de forage. Le recours à des méthodes indirectes pour estimer la température du réservoir, telle la géochimie, apparaît comme une alternative économique. Cette méthode consiste à utiliser des indicateurs de température "les géothermomètres". Ces derniers ont été développés dans le but d'estimer la température des réservoirs à l'aide de la composition chimique ou isotopique de l'eau (Arnorsson, 2000). Ils sont couramment utilisés sur des systèmes géothermiques volcaniques dans différentes conditions (Fournier, 1977). Alors que leur application aux systèmes à basse température et non volcaniques ne donne pas de résultats fiables (Kharaka et Mariner, 1989).

Par ailleurs, les géothermomètres ne sont pas appliqués sur des réservoirs géothermiques carbonatés et évaporitiques, car ils ne sont pas calibrés pour de tels environnements. Ils pourraient donner des températures peu fiables, même s'ils sont étudiés de manière approfondie (Kharaka et Mariner 1989; Lopez-Chicano et al, 2001; Ben Dhia et Meddeb 1990; Makni et al., 2013; Wang J et al., 2015; Blasco et al., 2017, 2018; Belhai et al., 2015; Pasvanôglu S, 2015, Mohammadi et al., 2010, Yang et al., 2017).

-La présente étude est centrée sur l'utilisation de plusieurs géothermomètres. La zone d'étude comprend les localités de Ouargla, Touggourt, Djamâa, Meghaier et El Oued. Cette étude regroupe des forages qui n'ont pas fait l'objet des études antérieures ayant porté sur la région (Edmunds et al., 2003; Chaib et Kherici, 2014).

Les principaux objectifs de notre recherche sont :

1. L'estimation de la température du réservoir à l'aide de géothermomètres chimiques / isotopiques.
2. L'identification des faciès chimiques, de la chimie de l'eau et des origines de la minéralisation.

3. L'identification des processus géochimiques responsables de l'échec de certains géothermomètres comme : les zones de mélange d'eau et les phénomènes géologiques modificateurs.

- Les approches utilisées dans cette étude se focalisent sur :
 - ✓ La mesure *in-situ* des paramètres physicochimiques (T°, pH, et Conductivité électrique)
 - ✓ Analyse chimique (éléments majeurs, mineurs et traces) et isotopique de l'eau et des sulfates. Ces analyses seront réalisées au niveau du laboratoire de géologie du Sahara de l'université de Ouargla, de l'ANRH d'Adrar, et dans des laboratoires universitaires étrangers : contaminants émergents et d'isotopes environnementaux (Université de l'Arizona, Etats Unis).
 - ✓ Modélisations statiques, thermodynamiques chimiques et cartographiques par des programmes informatiques appropriés.

Les résultats obtenus nous permettront de structurer notre thèse de la manière suivante :

1) Première Partie : synthèse bibliographique sur les données nécessaires ; géologie, hydrogéologie, géothermie, géochimie et géothermométrie, ainsi que le matériel et méthodes utilisées.

a) Chapitre I : présente le cadre physique de la zone d'étude selon les travaux bibliographiques antérieurs.

b) Chapitre II : décrit la géothermie et la géothermométrie chimique, les prérequis et les précautions d'emploi des différents géothermomètres nécessaires pour l'élaboration de ce travail et ce en consultant les travaux bibliographiques antérieurs.

c) Chapitre III: Matériel et Méthodes.

2) Deuxième partie : Résultats et discussion

a) Chapitre IV : comprend les résultats géologiques relatifs à l'analyse des nouveaux logs stratigraphiques des forages fournis par l'ANRH.

b) Chapitre V: traite de l'hydrogéochimie de façon locale et régionale afin de comprendre les mécanismes d'acquisition de la minéralisation du CI.

c) Chapitre VI: présente les résultats obtenus lors de l'application des géothermomètres chimiques et isotopiques dans les eaux du CI, et leur apport en l'estimation des températures du réservoir du CI, et les perspectives géochimiques de ce réservoir.

d) Chapitre VII: représente la comparaison des températures obtenues par les géothermomètres et celle obtenues par BHT et réalisation d'une carte iso-température

3) Conclusion

Chapitre VIII: Conclusion

Première Partie

Synthèse bibliographique sur les données nécessaires ; géologie, hydrogéologie, géothermie, géochimie et géothermométrie, ainsi que le matériel et méthodes utilisées.

CHAPITRE I : Cadre physique

Introduction

Le Système Aquifère du Sahara Septentrional (SASS), couvre une superficie d'environ 1 000 000 km² dont 70 % se trouve en Algérie, 24 % en Lybie et 6 % en Tunisie. Ce bassin renferme une série de couches aquifères qui ont été regroupées en deux réservoirs appelés: le Continental Intercalaire (CI) et le Complexe Terminal (CT).

Il est limité au nord par l'Atlas saharien et s'étend jusqu'aux affleurements de Tidikelt et du rebord méridional de Tinrhert au Sud, d'Ouest en Est il va depuis la vallée de Guir-Saoura jusqu'au graben de Hun en Lybie (OSS, 2003).

Dans cette thèse la partie nord orientale du SASS va être étudiée en détail, Etant donné que la potentialité géothermale du SASS n'existe que dans cette partie du continental intercalaire. plus précisément les régions de Ouargla et Oued righ.

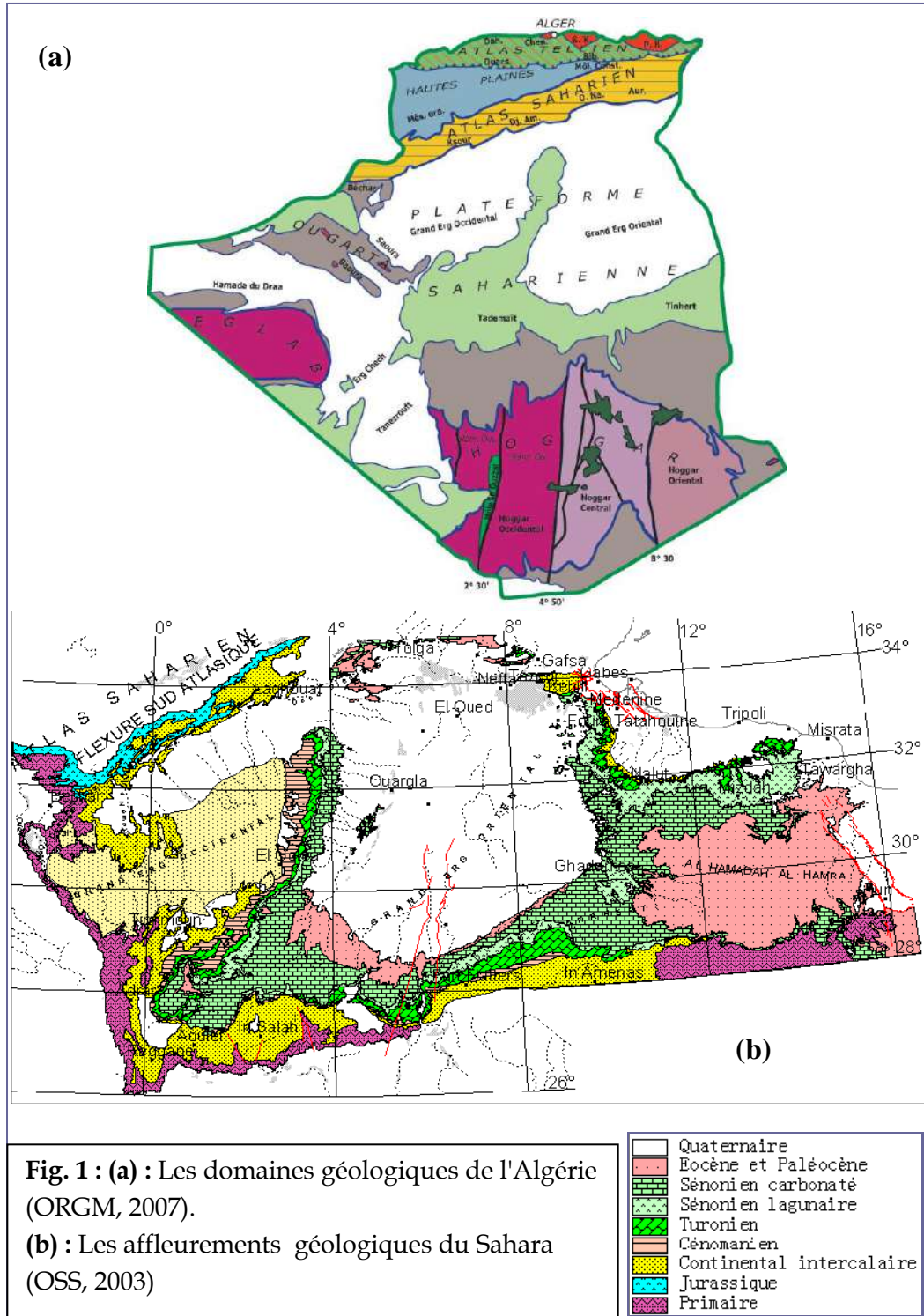
I. Géologie

La géologie du CI a été étudiée par de nombreux auteurs comme Cornet (1964), Busson (1972), Fabre (1976), Castany (1982), dans ce chapitre on va s'inspirer de leurs travaux ainsi que des logs lithostratigraphiques des forages de la zone d'étude, pour réaliser une brève synthèse géologique régionale et locale.

I.1- Cadre géologique régional

Notre région d'étude fait partie de la plate forme saharienne, qui est constituée d'un bouclier précambrien dit "bouclier Africain" (**Fig. 1**), formé de roches éruptives et métamorphiques où se sont déposés plusieurs milliers de mètres de terrains sédimentaires allant du Cambrien au Quaternaire (Cornet, 1964). il n'affleure que dans le Sahara Central (Massif du Hoggar) et le Sahara Occidental (Massif des Eglab; UNESCO, 1972).

Le SASS se subdivise en 3 sous domaines : le bassin du Grand Erg Occidental, le bassin du Grand Erg Oriental qui fait l'objet de cette étude, séparés par l'anticlinal du M'Zab. et le bassin du plateau de la Hamada El Hamra (en Libye).



Les formations du bassin oriental où nos recherches sont menées, sont selon (Cornet, 1964) et (Fontaine, 1996), dotées d'importants aquifères et réserves pétrolifères.

Au Sud-ouest la couverture sédimentaire ne dépasse pas les 400m, parfois on a des affleurements du CI (zone de recharge), par contre au nord-est on se rapproche plus de l'exutoire du bassin et les sédiments peuvent atteindre jusqu'à 6000m (Aliev, 1972).

Cette zone est affectée par les failles hercyniennes du Hoggar à partir du Cambrien jusqu'au Sénonien inférieur. Des auteurs tels que (Aliev, 1972 ; Fabre, 1976) ont pu le démontrer grâce aux données géophysiques (Fig. 2). La région de Ouargla est traversée par l'Est par des failles orientées Sud-Est Nord-Ouest.

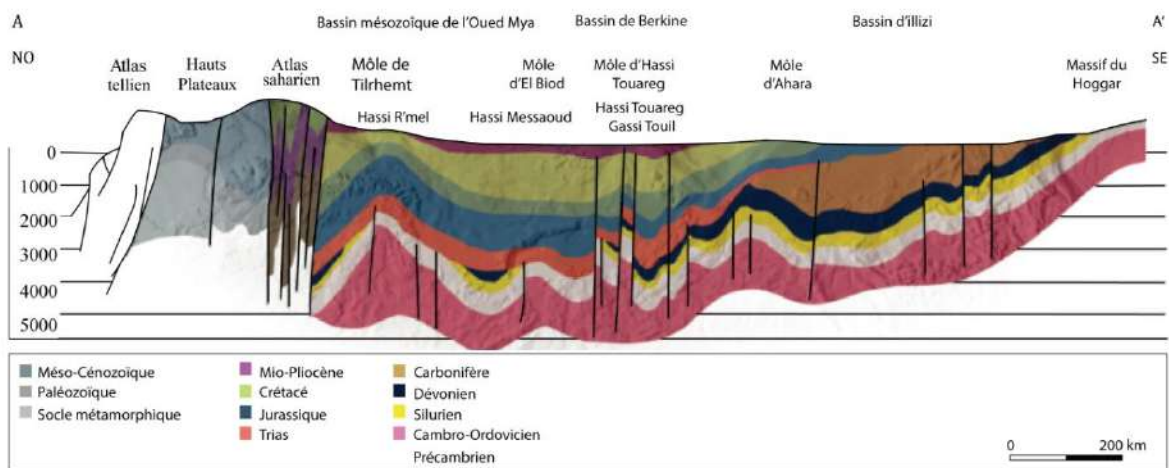


Fig. 2 : Coupe géostructurale transversale régionale (WEC, 2007)

I.2- Structure géologique du bassin oriental

Le bassin oriental du Sahara, à couverture sédimentaire, d'âge paléozoïque à récent, est nettement mieux connu que sa contre partie occidentale, grâce aux recherches pétrolières. Il s'étend de la dorsale du M'zab à l'Ouest et se plonge vers la Tunisie et la Libye à l'est, de l'Atlas Saharien au Nord jusqu'aux plateaux du Tadmait et du Tinrhert au Sud. Il est constitué à la base de sédiments Paléozoïques plissés, et pénéplaines par l'orogénèse hercynienne, surmontés en discordance par des sédiments variés (marins et continentaux) du Secondaire et

du Tertiaire sur une épaisseur de 2000 mètres environ. Le bassin oriental est un vaste synclinal, ouvert vers le Nord. Il est traversé au sud par un grand axe anticlinal de direction Nord-Sud; C'est le haut-fond d'Amguid-El Biod. Cet axe n'est plus apparent dans les formations du Mio-Pliocène. Une inversion de relief est notée puisque l'axe de l'actuel synclinal Mio-Pliocène est superposé à l'ancien haut-fond. Dans le bassin du Sahara septentrional, une seconde zone haute a existé, du Cénomaniens au Mio-Pliocène, entre Hassi-Messaoud et la frontière tunisienne. Cette structure est orientée Est-Ouest. Elle sépare la fosse des chotts au nord, du reste du bassin. Il semble que cet axe joue un rôle important dans l'hydrogéologie de cette région.

I.2.1- Lithostratigraphie

La carte géologique ne fait apparaître qu'une couverture tabulaire de terrains tertiaires, et des dépôts détritiques quaternaires. La lithostratigraphie est plus ou moins complète, elle est connue grâce aux forages profonds d'exploration pétrolière ou hydraulique (**Fig. 3**).

Le continental intercalaire est connu sous le nom de "l'Albien" et pourtant, les colonnes stratigraphiques du Sahara septentrional révèle qu'il englobe toute les formations du crétacé inférieur: le Néocomien, le Barrémien, l'Aptien et l'Albien (Cornet et Gouscov, 1952; Cornet, 1964 ; Busson,1970).

Les travaux de Busson (1970) et de Fabre (1976), ainsi que l'analyse des données de forages profonds d'exploration pétrolière ou hydraulique, ont permis une description lithostratigraphique à travers tout le Sahara.

La figure ci-dessous (**Fig. 3**) représente un log lithostratigraphique type du Sahara septentrional.

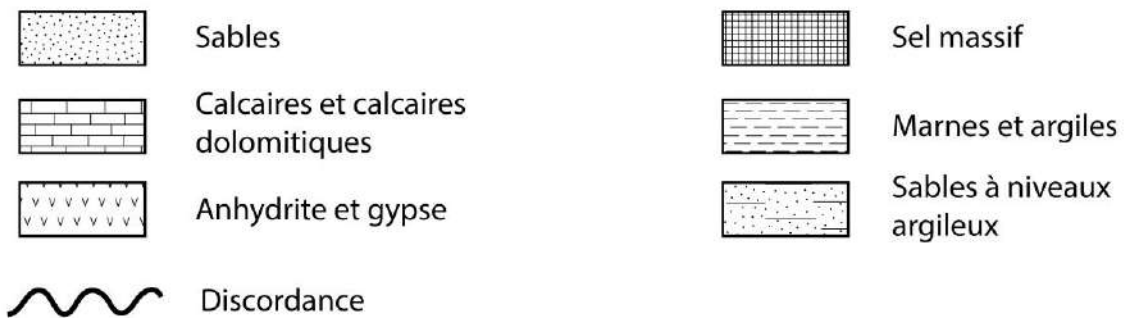
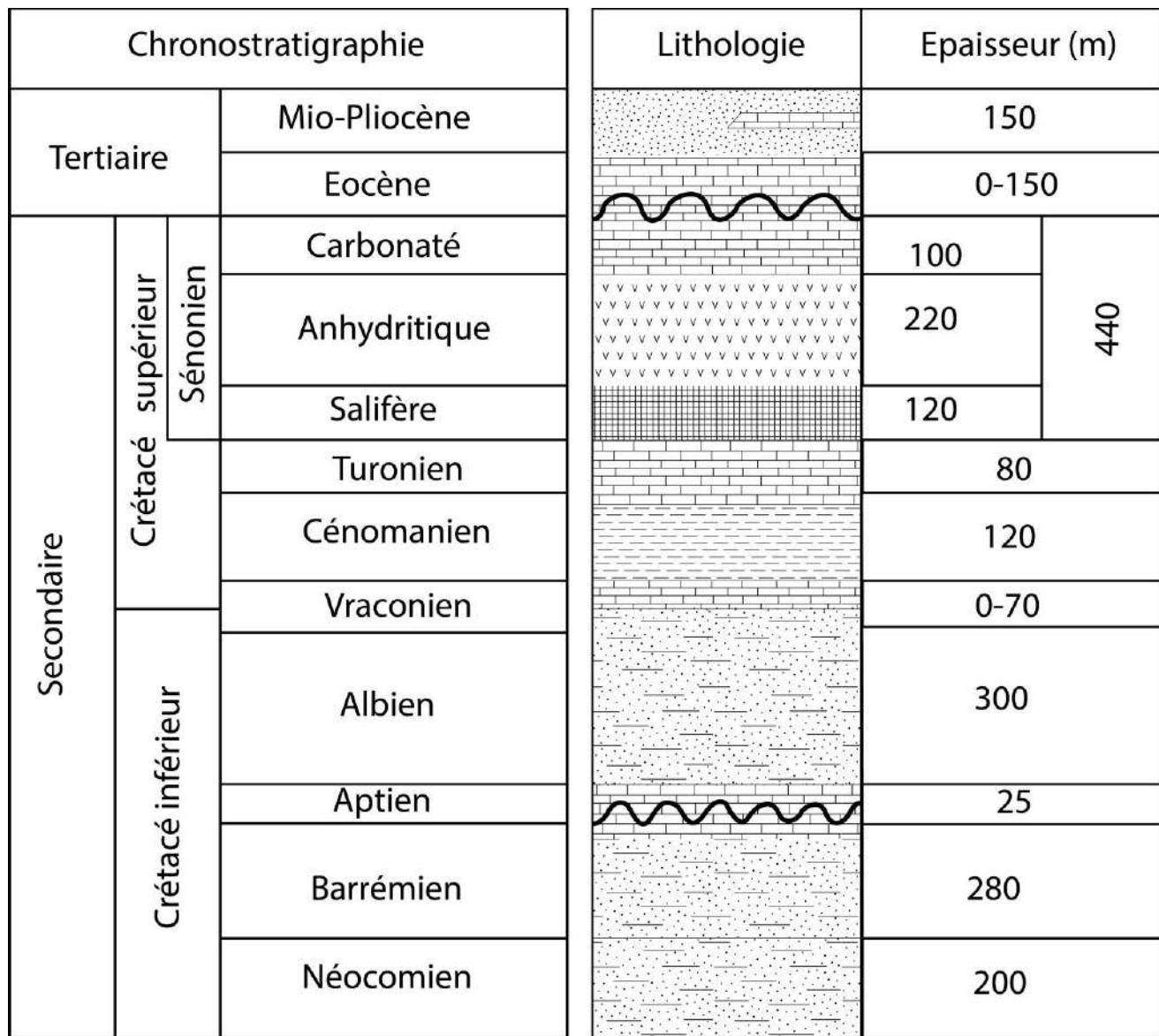


Fig. 3 : Colonne chronostratigraphique synthétique du Sahara septentrional (WEC, 2007)

L'Albien

Les travaux de Busson (1970) et de Fabre (1976), ainsi que l'analyse des données de forages pétroliers ou hydraulique, ont permis une description litho stratigraphique à travers tout le Sahara.

A l'échelle de la région d'étude (**Fig. 3**), l'Albien est formé d'un dépôt gréseux continental à ciment argileux ou carbonaté et des passées d'argiles, connu sur une épaisseur de 400 m en moyenne, repose sur la barre aptienne imperméable, constituée de marnes et dolomies, avec une épaisseur de 10 à 30 m.

Le Vraconien

Le Vraconien est le terme de passage entre l'Albien sableux (sommet du Continental Intercalaire) et le Cénomaniens argilo-carbonaté (base du Complexe Terminal). Il est représenté d'une alternance irrégulière de niveaux argileux pélitiques et dolomitiques, d'argiles sableuses. Il est difficile de reconnaître en forage, le Vraconien a souvent été interprété comme de l'Albien ou du Cénomaniens.

Le Cénomaniens

Le Cénomaniens est constitué par une alternance de dolomies, de calcaires dolomitiques, d'argiles et d'anhydrite d'une épaisseur de 250 m. Le passage du Vraconien au Cénomaniens est net : un faciès sableux franc, rapporté à l'Albien, est suivi par des argiles et des évaporites, rapportées au Cénomaniens. Dans d'autres forages, le passage est moins tranché : il existe un niveau de transition, rapporté au Vraconien. Il semble raisonnable, dans ce cas, de choisir comme limite supérieure du Vraconien l'apparition des évaporites et dolomies du Cénomaniens. La limite supérieure du Cénomaniens correspond à l'apparition des bancs calcaires ou dolomitiques massifs du Turonien ; elle est toujours nette.

Le Turonien

Le Turonien consiste en une épaisse barre de calcaire et de dolomie, qui tranche nettement avec les évaporites et les argiles du Cénomaniens au-dessous et du Sénonien au-dessus. Il est,

parmi toutes celles du bassin oriental du Sahara algérien, la formation sédimentaire la mieux caractérisée. D'une épaisseur allant de 25 à 70m environ, dans la région d'étude, le Turonien consiste en une épaisse barre de calcaire et de dolomie, qui tranche nettement avec les évaporites et les argiles du Cénomanién au-dessous et du Sénonien au-dessus.

Le Sénonien

Il s'individualise en deux faciès :

Le Sénonien inférieur (Sénonien salifère et anhydritique) à sédimentation lagunaire caractérisée par des formations argileuses et salifères à anhydrite, il est très peu perméable. Son épaisseur est de 350 m, et peut aller jusqu'à 800 m tout au nord de Oued righ (Busson, 1972).

Le Sénonien supérieur (Sénonien carbonaté) se présente par des formations carbonatées perméables. Epais de 150 à 250 m (Busson, 1972).

L'Eocène

On distingue deux ensembles différents du point de vue lithologique, à la base :

L'Eocène carbonaté est formé essentiellement par des dolomies et des calcaires dolomitiques avec quelques intercalations de marnes, d'argile et même d'anhydrite et de sel. La puissance de cette formation varie entre 100 et 500 m, l'épaisseur maximum se situant dans la zone du bas Sahara.

Au sommet, **l'Eocène évaporitique** est formé par une alternance de calcaire, d'anhydrite et de marnes. Son épaisseur atteint une centaine de mètres sous les Chotts, (Bel et Cuche, 1969). Le Mio-Plio-Quaternaire

Le Tertiaire continental du Sahara peut être relativement épais (150 m). Il se présente sous forme d'un faciès sableux et argileux avec du gypse. Dans le bas Sahara, la sédimentation lacustre se présente sous forme de séries sableuses et argileuses connues sous le nom du Continental Terminal (Mio-Pliocène) dont l'épaisseur peut atteindre dans la région des Chotts

algéro-tunisiens quelques centaines de mètres. On y identifie, dans la région de Oued Righ, deux niveaux aquifères au sein des sables qui sont séparés par une couche argileuse au milieu (première et deuxième nappe de Oued Righ). L'ensemble est surmonté par le Plio-Quaternaire argilo-sableux et gypseux qui résulte de la sédimentation en milieu lacustre durant la phase d'assèchement des lagunes et des chotts, (Busson, 1972).

I.2.2- Tectonique

Au cours du Secondaire, le Sahara algérien oriental subissait des mouvements verticaux d'ensemble. la zone saharienne tendait plutôt à un effondrement progressif de sa partie centrale, suivant un axe passant sensiblement par la vallée de l'Oued R'hir et par le tronçon supérieur de la vallée de l'Oued Mya. (Fabre, 1976). La géométrie actuelle des formations du Continental Intercalaire et du Complexe Terminal du Sahara est caractérisée par l'absence des déformations tectoniques importantes (Edmunds et al., 2003). A l'exception, des failles d'Amguid et El hamma au sud. Par conséquent, certaines modifications de la lithologie, de la piézométrie et de la composition chimique de l'eau ont été mises en évidence (Edmunds et al., 1997; Guendouz, 1985; Moulla et al, 2002 ; Guendouz et al, 2003).

I.2.3- Paléogéographie

Cette reconstitution paléogéographique est basée sur les travaux de Bel et Dermagne, 1966, elle s'applique à l'ensemble du Bas Sahara.

Pendant la première moitié de l'ère secondaire, du Trias à l'Albien la sédimentation dans tout le Sahara oriental a été de type continental. il y a eu des dépôts d'argiles, de sables et d'évaporites d'origine éolienne ou fluviatile. On note cependant, quelques rares incursions marines, en particulier en Jurassique et à l'Albien. Ces dépôts constituent « le continentale intercalaire » et contiennent la plus importante ressource aquifère du Sahara.

Durant la seconde moitié du secondaire, d'autres phénomènes se sont succédé :

- Au dessus des grès continentaux albiens viennent en transgression les calcaires marins du Cénomaniens. Ces calcaires qui s'intercalent avec les argiles et les évaporites. Cette alternance est l'indice d'un régime marin peu profond, évoluant vers un régime lagunaire responsable du dépôt des évaporites et des argiles gypsifères.
- Au Turonien, le régime marin s'est stabilisé, permettant le dépôt d'une barre calcaire homogène, atteignant parfois plus de 100 mètres dans le Sahara oriental. La stabilisation du régime marin durant le Turonien n'est que temporaire.
- En effet, dès le début du Sénonien, se dépose en alternance de l'anhydrite, des argiles, des dolomies ainsi que quelques bancs calcaires. Le dépôt parfois d'un banc de sel massif à la base dans le Bas Sahara témoigne particulièrement du régime lagunaire qui s'était installé sur le Sahara oriental durant tout le Sénonien inférieur.
- Au Sénonien supérieur, le régime marin réapparaît une nouvelle fois déposant ainsi la seconde série calcaire. Cette transgression Sénonienne semble moins importante que celle du Turonien. En effet, on note la présence de petites intercalations d'évaporites dans les calcaires Sénoniens, ce qui n'est pas le cas des dépôts turoniens.
- Au début de l'Eocène inférieur, la mer recouvre toujours le Sahara oriental, c'est le dépôt des calcaires à Nummulites.
- Durant l'Eocène moyen et supérieur, les sédiments marins de l'Eocène inférieur sont peu à peu remplacés par des dépôts lagunaires où alternent les argiles, les évaporites et les calcaires. La faible extension de ce golfe marin localisé dans le Bas Sahara marque les dernières manifestations de la mer saharienne dont la disparition définitive se situe vers la fin de l'Eocène.
- A la fin de l'Eocène, le Sahara oriental se présente sous l'aspect d'une plate forme calcaire émergée qui sera exposée à l'érosion durant tout l'Oligocène.
- Au Mio-pliocène, suite à l'épirogénèse alpine, des sédiments argileux et sableux continentaux se déposent sur l'ensemble du Sahara oriental. Cette sédimentation continentale se poursuit durant le Quaternaire. C'est donc aux époques Tertiaires et

Quaternaire que le Sahara oriental a pris la configuration que nous lui connaissons aujourd'hui.

En résumé, du Cénomaniens à la fin de l'Eocène on peut remarquer :

- Des changements importants dans la sédimentation causée par les moindres variations du niveau de mer.
- Il existe une mer profonde dans le Bas Sahara actuel à partir de laquelle se produisent plusieurs transgressions dont les plus importantes étant celles du Cénomaniens et du Sénonien supérieur.
- Une régression définitive de cette mer a la fin de l'Eocène, ce qui a provoqué d'importants changements.
- Les calcaires du Sénoniens et Eocènes ont été érodé par la suite et le régime marin a été remplacé par un régime continental.

II. Hydrogéologie

Le bassin du Sahara septentrional, est riche en formations aquifères favorables à la circulation souterraine des eaux. Il comprend le fameux système aquifère du Sahara septentrional (SASS), qui inclue le Continental Intercalaire et le Complexe Terminal. Il s'étend sur une surface d'environ 1.000.000 Km² partagée entre l'Algérie, la Tunisie et la Libye.

En Algérie, ce système aquifère couvre une surface de 700 000 Km², et est d'une épaisseur de 4000 à 5000 mètres environ (Cornet, 1964). L'anticlinal du M'Zab, véritable passerelle structurale entre l'Atlas sahariens et le plateau de Tademaït, divise ce réservoir « multicouche » en deux (02) sous bassins hydrogéologiques : (1) le Grand Erg Occidental recouvert partiellement par 280 000 Km², (2) le Grand Erg Oriental, qui est le plus étendu avec 500 000 Km². Les réserves du CI sont estimées à 31.000×10⁹ m³, dont l'accumulation ne peut être expliquée par le climat actuel ; faible taux de recharge (actuellement, 1×10⁹ m³/an). Ould Baba Sy (2005), a pu démontrer que le Continental Intercalaire a la plus longue durée de renouvellement et d'une recharge pluviale datant du Pléistocène inférieur et de l'Holocène.

L'âge des eaux des différentes nappes du SASS, déterminé au ^{14}C par différents auteurs (Conrad et al, 1972 ; Gonfiantini et al, 1974 ; Aranyossy et al, 1985), montre qu'aux zones de recharge, les eaux sont jeunes, et indique une recharge actuelle de l'ordre de 500 ans près des zones d'alimentation possible, et arrivent jusqu'à 40 000 ans dans les parties confinées des nappes et des zones d'exutoires situées à 500 km des zones de recharge.

Des études récentes de Petersen et al (2014) ont déterminé à l'aide du ^{36}Cl un âge maximal de 775 000 ans pour les eaux du bassin oriental du CI, auparavant Guendouz et Michelot (2006) ont proposés un âge entre 16 000 et 1 200 000 ans.

II.1. Le Continental Intercalaire

D'après Kilian, (1931), le « Continental Intercalaire » (**Fig. 4**) désigne un épisode continental localisé entre deux cycles sédimentaires marins à la base, le cycle du Paléozoïque qui achève l'orogénèse hercynienne, alors qu'au sommet, le cycle du Crétacé supérieur, résultant de la transgression cénomaniennne. (Busson, 1970 ; Fabre, 1976).

Il occupe les formations sableuses et argilo gréseuses du Néocomien, Barrémien, Aptien, et de l'Albien (Busson, 1970 ; Cornet, 1964 ; Cornet et Gouscov, 1952). L'aquifère est continu du Nord au Sud, depuis l'Atlas Saharien jusqu'au Tassili du Hoggar, et d'Ouest en Est, depuis la vallée du Guir et de la Saoura jusqu'au désert libyen. Le débit d'alimentation du Continental Intercalaire provenant du piémont de l'Atlas saharien est de $7.7 \text{ m}^3/\text{s}$ selon des études récentes (Ould Baba Sy, 2005 ; Ould Baba Sy et al., 2006). Cependant d'autres auteurs, auparavant ont estimé ce débit entre $4 \text{ m}^3/\text{s}$ (Cornet, 1961) et $8.5 \text{ m}^3/\text{s}$ (Margat, 1990).

La carte piézométrique (**Fig. 5**) de référence du Continental Intercalaire établie, à l'état stationnaire (peu ou pas influencée par les pompages), sur la base des études antérieures (Cornet, 1964 ; UNESCO, 1972 ; Pallas, 1978), met en évidence les zones d'alimentation suivantes (Ould Baba Sy, 2005) :

- Piémont sud atlasique au Nord-Ouest
- Tinrhert au Sud
- Dahar à l'Est
- Jebel Nafusa au Nord-Est
- Jebel Hassawna au Sud, où la nappe du Cambro-Ordovicien, drainée vers le Nord.

Les zones d'exutoire sont :

- Les foggaras du Touat-Gourara et du Tidikelt
- L'exutoire tunisien marqué par la faille d'El-Hamma.
- L'exutoire libyen au niveau d'Ain Tawargha.

Les failles de la dorsale d'Amguid (**Fig. 4 b**) sont à l'origine d'une drainance verticale, préalablement signalée, des eaux du CI vers la nappe du CT (Guendouz, 1985, Edmunds et al, 1997 ; Moulla et al, 2002 ; Guendouz et al, 2003), ce qui explique l'anomalie piézométrique observée sur la carte.

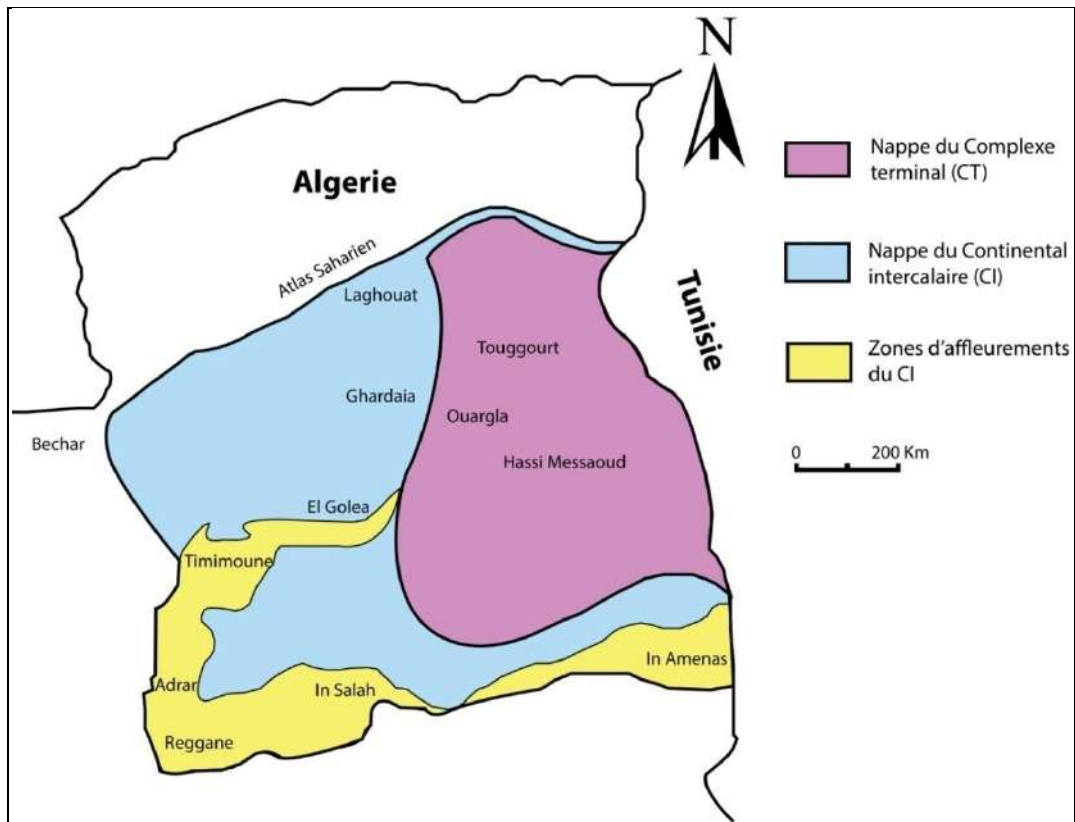


Fig. 4 a: Carte hydrogéologique du système aquifère CI et CT (UNESCO, 1972) modifiée

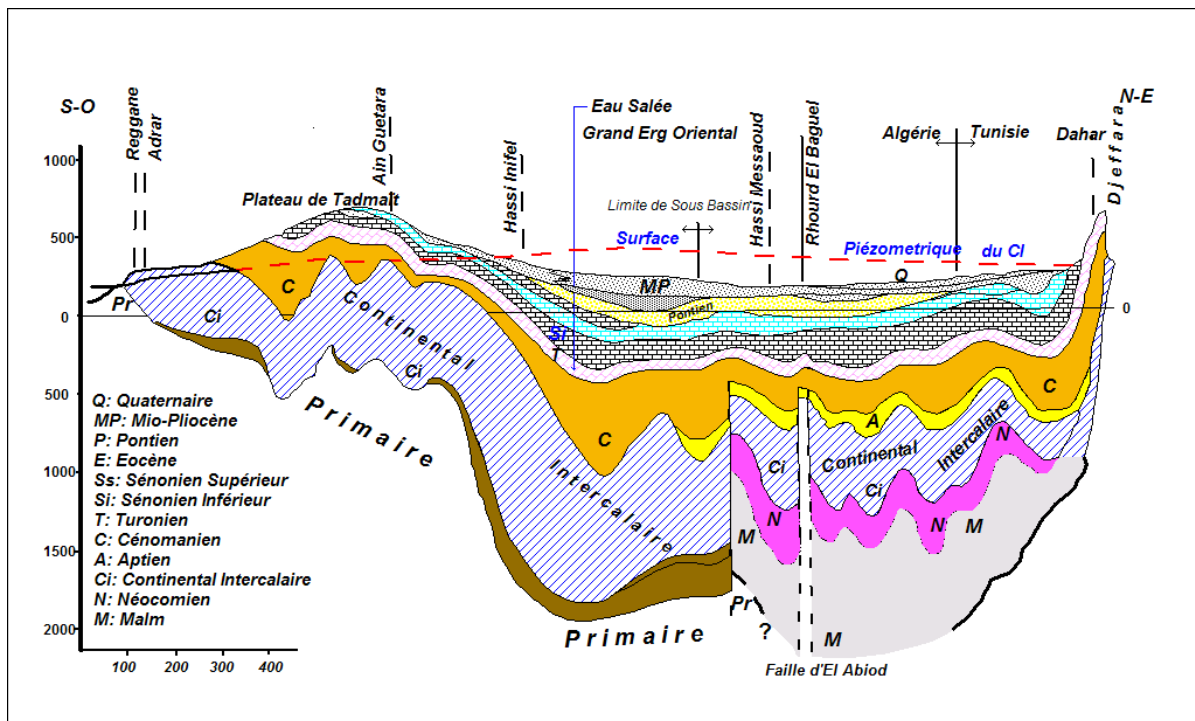


Fig. 4 b: Coupe hydrogéologique du système aquifère CI et CT (UNESCO, 1972)

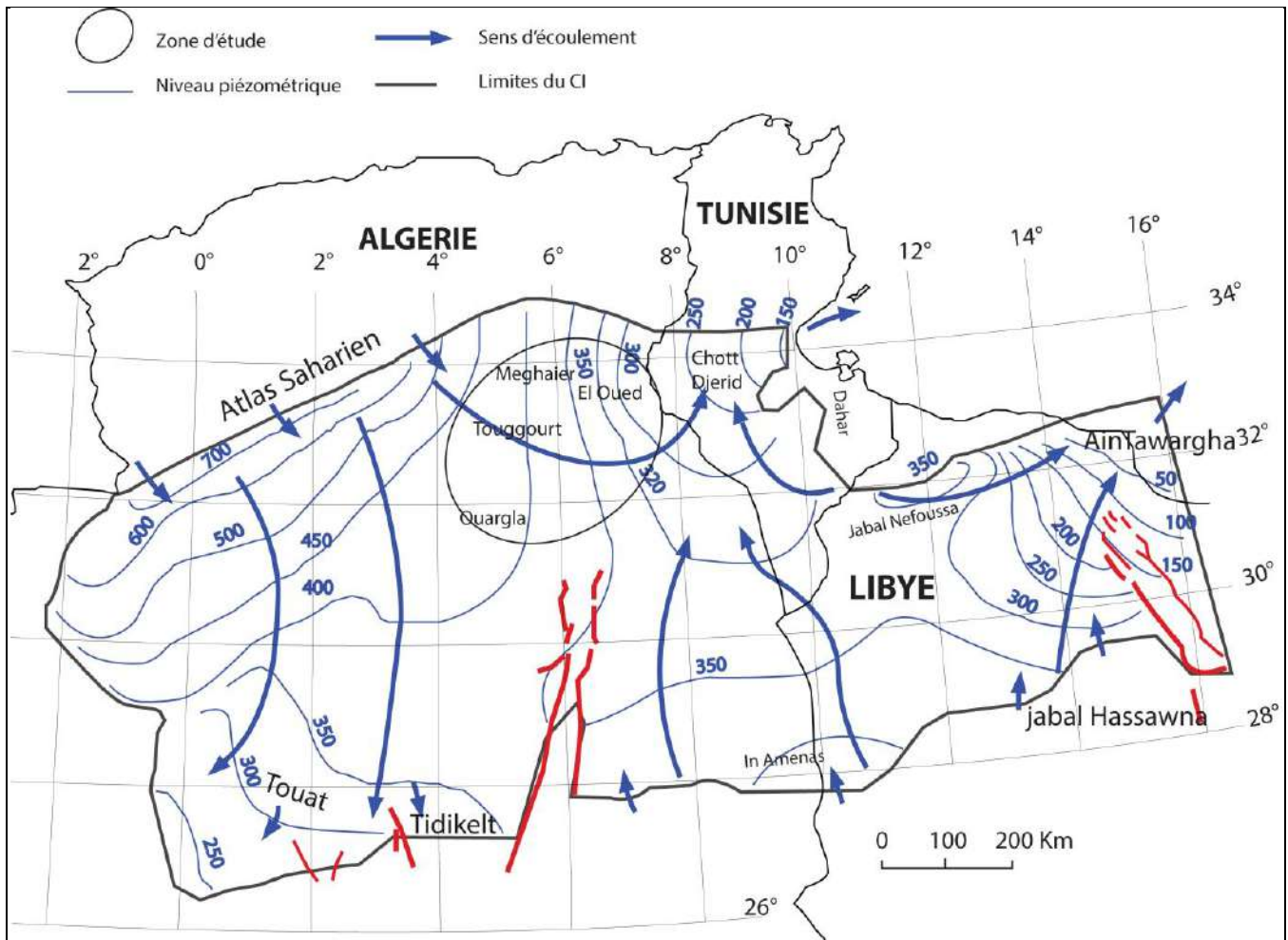


Fig. 5 : Carte piézométrique de référence du CI (OSS, 2003) modifiée

II.2. Le Complexe Terminal (CT)

L'hydrogéologie du Complexe Terminal a été incluse dans cette thèse, parce qu'il fait partie du SASS, il est juste mieux de connaître les différentes nappes de la zone d'étude même si elles ne sont pas intéressantes du point de vue géothermique.

Il est noté dans l'étude OSS (2003) que classiquement, et selon la définition de Killian (1931), le Complexe Terminal était connu sous le nom de "Continental Terminal". Il désignait les formations continentales, sableuses et argileuses du Mio-Pliocène. Mais d'après Bel et Dermagne (1966) : "La nappe du Continental Terminal contenue dans les sables du Mio-Pliocène et plus ou moins en relation avec les nappes de l'Eocène, du Sénonien et du Turonien, de sorte qu'à l'échelle de l'ensemble du Sahara, on peut considérer que ces différents niveaux

forment une seule et même nappe, la nappe du Continental Terminal, par opposition au Continental Intercalaire". C'est avec le projet ERESS (UNESCO, 1972) que la notion du "Complexe Terminal" est apparue, appellation publiée pour la première fois par Bel et Cuche (1969).

Le terme de "nappe du Complexe Terminal" qui regroupe sous une même dénomination plusieurs aquifères situés dans des formations géologiques différentes, a été retenu car ces nappes font bien partie d'un même ensemble hydraulique.

Les intercommunications entre Sénonien, Eocène et Mio-Pliocène sont évidentes sur l'ensemble du bassin, à l'exception de la région des chotts où l'Eocène moyen et supérieur imperméable vient s'intercaler (Guendouz, 1985 ; Edmunds et al., 1997).

La nappe turonienne est plus individualisée par suite de la couverture imperméable du Sénonien inférieur. Cependant, ses niveaux concordent avec ceux du Sénonien ou du Mio-Pliocène sur la bordure du bassin.

Le "Complexe Terminal" s'étend sur environ 350 000 km² et couvre la majeure partie du bassin oriental du Sahara septentrional. Avec une profondeur comprise entre 100 et 600 m et une puissance moyenne (piézométrie) de 300 m.

Le "Complexe Terminal" affleure aux endroits suivants :

- Au Nord, dans le sillon des chotts algéro-tunisiens.
- A l'Est, le long du flanc oriental du Dahar.
- Au Sud, sur les plateaux de Tinrhert et de Tademaït.
- A l'Ouest, sur la dorsale de M'zab.

La carte piézométrique du CT a été élaborée par plusieurs contributions, la première est celle de Cornet, (1964) couvrant tout le Sahara oriental, par la suite elle a été améliorée par les travaux de Bel et Cuche (1969) et le projet ERESS (UNESCO, 1972). L'ensemble des résultats est une carte initiale peu influencée par les pompages, à l'échelle du bassin du Sahara Septentrional.

La piézométrie du sénonien, éocènes et du Pontien (Oued Righ et Djérid) est assez souvent en relais hydrogéologiques. Elle se raccorde parfaitement et permet d'avoir la continuité de l'écoulement souterrain en passant d'une zone à l'autre, (OSS, 2003).

Les zones d'alimentation (ou de recharge) figurent sur la carte piézométrique (**Fig. 6**) :

- L'Atlas Saharien du Nord-ouest.
- Le Dahar à l'Est.
- Le Tinrhert au Sud.
- Le J. Nefoussa au Nord-est

Les Chotts algéro-tunisiens et le Golfe de Syrte sont les zones d'exutoires, voir (**Fig. 6**) :

- A partir de la dorsale du M'zab, où l'ensemble de l'écoulement converge vers les zones des chotts (du Sud vers le Nord sous le Grand Erg Oriental).
- Dans la direction Ouest-est, où les eaux en provenance de l'Atlas Saharien, convergent vers la zone des chotts.
- Dans le sens Sud-Nord, du plateau de Tinrhert vers la zone des chotts et le golfe de Syrte.

Le concept de recharge ainsi que ses conditions sont adoptables pour tous les aquifères du SASS, de ce fait, le CT doit obéir aux mêmes conditions.

Certains auteurs pensent que les eaux des nappes du Sahara sont fossiles (Bourdon, 1977; Margat & Saad, 1982 et 1984 ; Margat, 1990; Ould Baba Sy, (2005), c'est-à-dire qu'elles se sont infiltrées et accumulées au cours des temps géologiques. Leur alimentation s'est poursuivie au cours des périodes pluvieuses du Quaternaire par infiltration sur les affleurements des couches perméables jusqu'à débordement de ces derniers. Le niveau actuel des nappes traduit le résultat d'un tarissement pur depuis l'Holocène (Ould Baba Sy, 2005). Pour d'autres, par contre il existe une recharge actuelle des nappes sahariennes (Dubief, 1953).

Les précipitations exceptionnelles associées à certaines conditions de surface spécifiques (sols à grains grossiers) peuvent être particulièrement génératrices de recharges (Ould Baba Sy, 2005).

L'alimentation des nappes du Sahara septentrional, par exemple se manifeste sur les bordures Nord du bassin lorsque trois conditions sont réunies :

- Des précipitations suffisantes.
- Un relief relativement accentué pour produire un ruissellement dans les oueds.
- L'affleurement de formations perméables appartenant à un des systèmes aquifères ou en relation directe avec un des aquifères sahariens (Dubief, 1953).

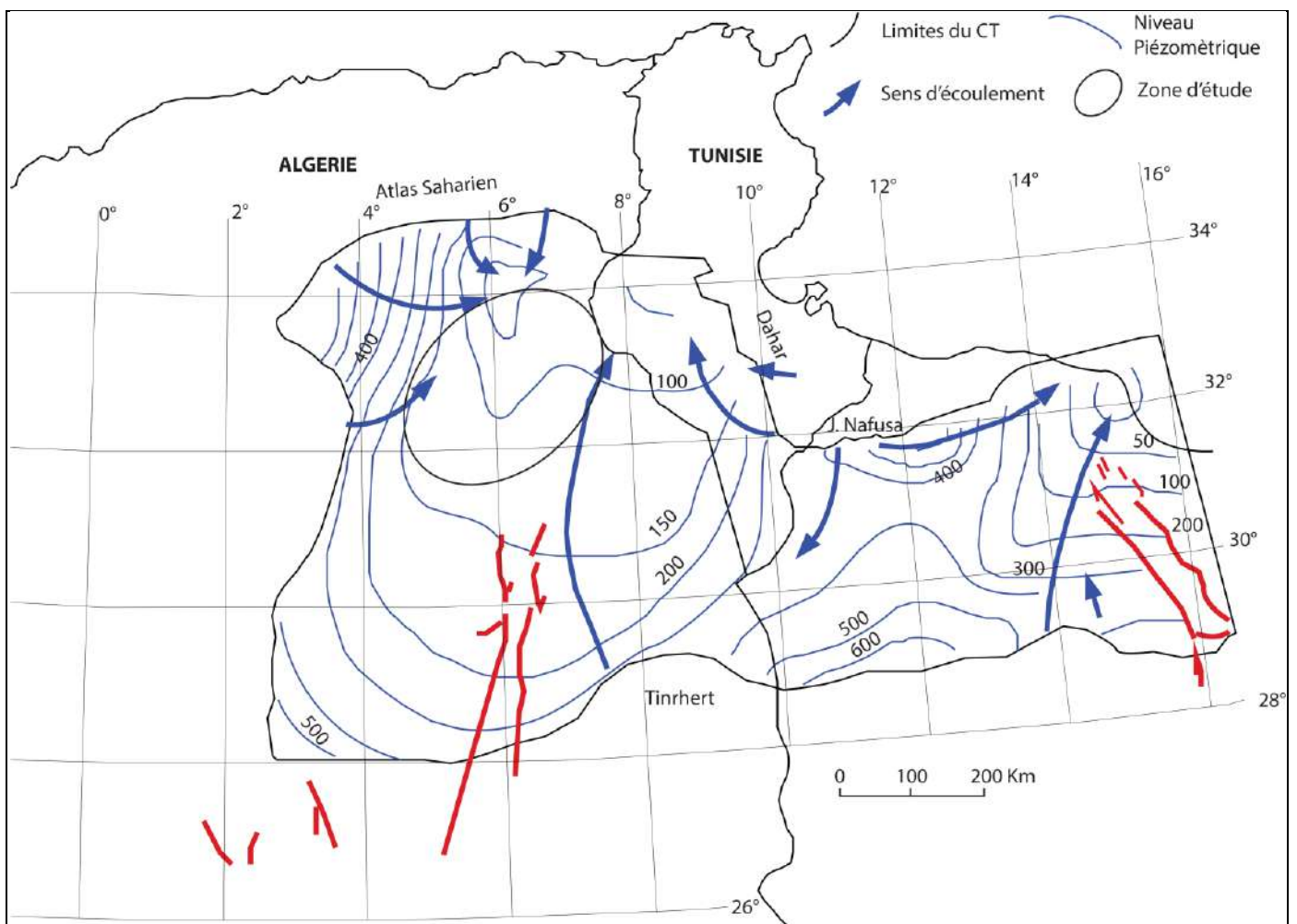


Fig. 6 : Carte piézométrique de référence du CT (OSS, 2003) **modifiée.**

Conclusion

Notre zone d'étude appartient au Sahara Nord-Est septentrional algérien, géologiquement, elle est formée de deux unités structurales ; le socle précambrien composé de roches éruptives et métamorphiques, surmonté par des milliers de mètres de couches sédimentaires allant du Cambrien jusqu'au Quaternaire (jusqu'à 6000 m de couverture sédimentaire).

Dans cette partie du Sahara algérien, trois formations géologiques contiennent les nappes d'eau du SASS ; on retrouve de bas en haut :

- La nappe de l'Albien gréseux et sableux (CI), avec des niveaux argileux dont le toit est plus profond que 1000 m et l'épaisseur est de 400 m en moyenne. Le passage au céno-manien se fait par une couche de sables gréseux rapportée au Vraconien difficile de connaître en forage.
- Le Sénonien lagunaire (aussi dit "anhydritique et salifère") et carbonaté. Cet étage composé sel massif et d'anhydrite a la base caractéristique du sénonien inférieur épais en moyenne de 350 m, d'une part. D'autre part le sénonien supérieur est carbonaté, et se situe à 200-300 m de profondeur et 100 à 200 m d'épaisseur. Il représente la première nappe du CT
- Le Sénonien et le CI sont séparé par une couche céno-manienne imperméable épaisse (200-250 m) d'argiles, anhydrites, marnes et parfois des calcaires dolomitiques.
- Le Mio-Pliocène sableux et argileux épais de 150 à 200 m, représente la deuxième nappe du CT qui repose sur un substratum Eocene "évaporitique" anhydritique.

Ces formations ainsi que tout le bassin sédimentaire du Sahara Est septentrional sont caractérisées par l'absence de déformations tectoniques importantes.

III. TRAVAUX ANTERIEURS SUR L'HYDROGEOCHIMIE

L'hydrogéochimie du CI a été étudiée par plusieurs auteurs à l'échelle régionale du Sahara (Edmunds et al., 2003 ; Guendouz et Michelot, 2006 ; Petersen et al., 2013 ; 2014 ; Gonçalves et al., 2015). D'autres ont travaillé à une échelle locale (Nezli, 2009 ; Chaib and Kherici, 2014), à Ouargla au sud algérien, et (Makni et al., 2013 ; Kamel, 2012) qui ont étudié le CI en Tunisie.

L'aquifère du **Continental Intercalaire** affiche des températures élevées (45 - 60°C) qui augmentent en fonction de la profondeur dans le bassin oriental du Sahara algérien.

Les eaux du système aquifère (CI) sont alcalines bicarbonatées (pH < 8,3), très dures, et affichent des minéralisations élevées, exprimées par des conductivités électriques oscillant entre 1500 et 3500 $\mu\text{S Cm}^{-1}$ dans les eaux du CI. De telles minéralisations sont dues principalement à la richesse de la lithologie des formations du système aquifère par les évaporites (Halite, Gypse). En effet, les eaux lors de leur écoulement, à partir des zones d'alimentation, vers l'exutoire, se chargent, de plus en plus, par les éléments : Cl^- , SO_4^{2-} , Na^+ , Ca^{2+} , et Mg^{2+} , et acquièrent, par conséquent, un faciès exclusivement, chloruré et/ ou sulfaté (excès des chlorures avec 500 mg l^{-1} en moyenne, et des sulfates avec 600 mg l^{-1}).

Toutefois, les concentrations en bicarbonates HCO_3^- restent relativement constantes, du fait de la saturation des eaux du système aquifère en minéraux carbonatés.

Il a été constaté que l'augmentation simultanée des rapports ioniques Na/Ca, et Na/Cl dans les eaux du CI, au fur et à mesure que le rapport Mg/Ca diminue, suggère des échanges de bases entre l'eau et les argiles de l'aquifère. Cependant, l'augmentation du rapport K/Cl, de l'amont vers l'aval met en évidence d'éventuelles altérations des silicates (feldspaths).

Par ailleurs, le rapport I/Cl (Moyenne = 1.6×10^{-4} ; n= 48), dans les eaux du CI est supérieur à celui de l'eau de mer ($\text{I/Cl} < 3.3 \times 10^{-6}$), ce qui témoigne d'une continentalité lithologique du système aquifère.

Les nitrates sont très faiblement représentés ou totalement absents, selon les sites explorés de l'aquifère du CI, ceci à cause de l'absence de toute activité agricole (Edmunds et al., 2003; Nezli, 2009).

CHAPITRE II: GEOTHERMIE, GEOCHIMIE ET GEOTHERMOMETRIE CHIMIQUE

I. GEOTHERMIE

I.1. Généralités Sur La Géothermie

L'eau peut s'écouler en surface ou alimenter des aquifères. Les systèmes profonds constituent le domaine hydrothermal. Les eaux profondes sont sous pression, leur température dépend de la profondeur, et du gradient géothermique.

L'étude des caractéristiques des eaux thermales sert justement à préciser leur qualité, leur origine, ainsi que leur intérêt économique (chauffage, production de l'électricité...).

I.2. Définition

La géothermie est une énergie renouvelable qui correspond à la chaleur fournie par la Terre : la température des couches terrestres augmente avec la profondeur d'environ 3°C par 100 m. C'est ce qui est appelé gradient géothermique.

L'usage de la géothermie diffère selon la température (Lindal, 1990) :

- La géothermie haute énergie ($T > 150^{\circ}\text{C}$) et moyenne énergie ($90^{\circ}\text{C} < T < 150^{\circ}\text{C}$), qui permettent de produire de l'électricité.
- La géothermie basse énergie ($30^{\circ}\text{C} < T < 90^{\circ}\text{C}$), destinée au chauffage des bâtiments, serres agricoles et pisciculture.
- La géothermie très basse énergie ($T < 30^{\circ}\text{C}$), qui peut fournir de la chaleur mais nécessite l'utilisation d'une pompe à chaleur.

I.3. Types de gisements géothermiques

Il existe trois catégories de gisements géothermiques :

- Les gisements géothermiques des zones volcaniques récentes. Ce type de gisement se caractérise par l'existence en profondeur d'une chambre magmatique très chaude (1300°C) (Armstead, 1978) qui représente la source de chaleur naturelle. La chambre magmatique cède

sa chaleur aux couches géologiques superficielles. Dans ce cas, les eaux sont très chaudes ; elles sont plus adaptées à la production d'électricité. Ce type de gisements, se rencontre en Nouvelle-Zélande et en Islande.

- Les gisements des zones de plateforme continentale stable, recouvertes de terrains sédimentaires. Dans ce type de gisement il n'existe pas de source de chaleur particulière en profondeur, mais la chaleur est uniquement due au gradient géothermique. Dans ce cas les réserves sont généralement très profondes et leur exploitation nécessite la réalisation de forages. Ce type de gisements est rencontré en Algérie (**Continental Intercalaire**).

- Les gisements géothermiques des zones continentales actives : Dans ce troisième cas, les eaux résultent de la circulation d'eaux thermales à travers les failles et les discontinuités géologiques et arrivent en surface sous forme de sources. On retrouve ce type de gisement en Algérie, à travers les diverses sources thermales qui jaillissent au Nord. Exemple : Hammam Bouhadjar.

Suivant leurs thermalismes, ces gisements géothermiques sont classés en deux types de champs géothermiques :

- **Les champs hyperthermiques** : ils correspondent à la première catégorie des gisements géothermiques des zones volcaniques récentes.

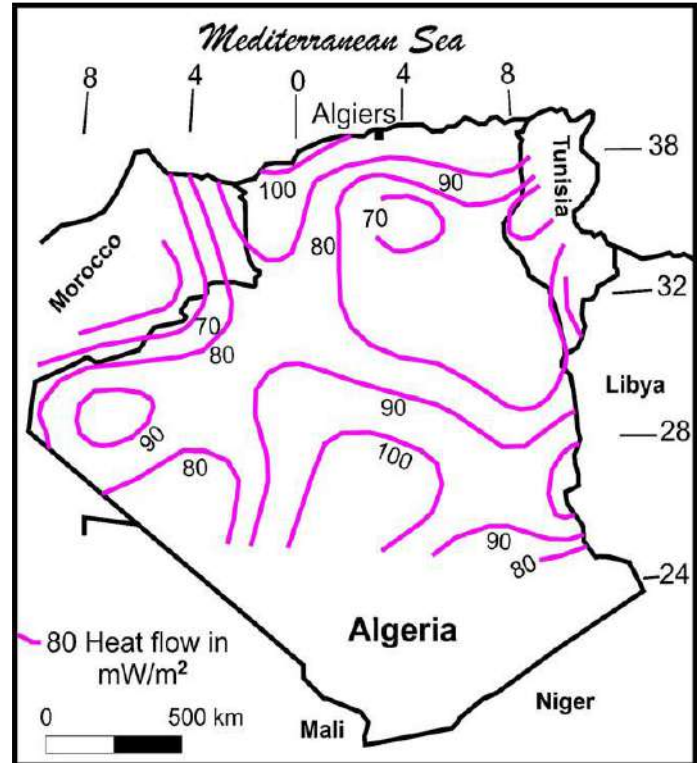
- **Les champs semi-thermiques** : ils incluent la deuxième et la troisième catégorie de gisements, soit les gisements des zones de plateforme continentale stable, et des zones continentales actives.

I.4. Origine de la géothermie

I.4.1- Flux de chaleur

La chaleur terrestre qui se propage à travers la croûte continentale appelée flux de chaleur n'est pas homogène : le flux de chaleur varie d'un endroit à un autre. Il varie avec :

- L'épaisseur de la croûte : quand la croûte est mince le flux augmente.
- L'âge de la lithosphère : plus elle est jeune plus le flux est élevé.
- La production de chaleur dans la croûte : réactions exothermiques, désintégration des éléments radioactifs.



En présence d'un flux de chaleur élevée les eaux souterraines se réchauffent, et remontent en surface sous forme de geysers, fumerolles et sources thermales.

Fig. 7: Carte du flux de chaleur en Algérie d'après Takherist et Lesquer (1989).

I.4.2- Le gradient géothermique

La chaleur interne de la Terre vient d'une combinaison de la chaleur résiduelle, la chaleur produite par la désintégration radioactive, et peut-être la chaleur provenant d'autres sources.

Le gradient géothermique est le taux d'augmentation de la température en fonction de la profondeur à l'intérieur de la Terre. Cette augmentation de température est de l'ordre de 30°C

par kilomètre (3°C par 100 mètres) dans la plupart des terrains où il n'y a pas eu de magmatisme récent

Dans les terrains qui ont connu récemment du magmatisme (volcanisme, par exemple), le gradient géothermique est beaucoup plus élevé. Des eaux chaudes à très chaudes peuvent remonter à la surface, donnant lieu à de l'hydrothermalisme.

I.5. Utilisation de la géothermie

Le diagramme ci-dessous montre les domaines d'utilisation de la géothermie selon des plages de température.

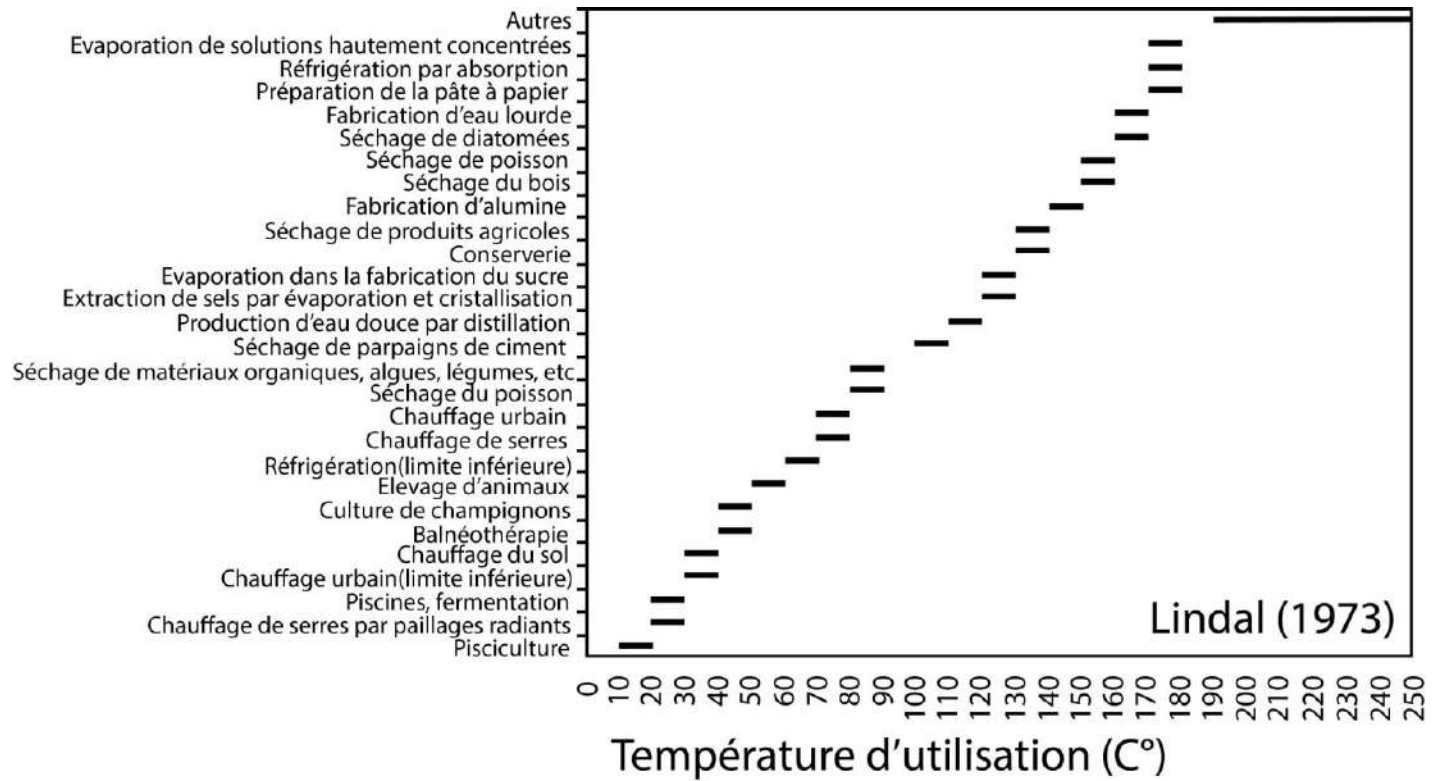


Fig. 8: Diagramme montrant les applications de la géothermie selon la température du réservoir (Lindal, 1973).

II. GEOCHIMIE ET GEOTHERMOMETRIE

II. 1. Solubilité des différentes associations minérales dans l'eau en fonction de la température

L'eau naturelle est complexe. Elle contient de multiples éléments chimiques. La teneur de ces éléments caractéristiques varie en proportions non négligeables d'une eau à une autre. De ce fait, toutes les eaux ne se ressemblent pas d'une région à une autre. De plus, une eau peut évoluer en fonction du temps, notamment en fonction de sa température et de la pression à laquelle elle est soumise.

La solubilité est aussi impliquée. Elle désigne la capacité d'un soluté, à se dissoudre dans l'eau (solvant), cette propriété est intrinsèque pour chaque élément chimique. Celle-ci est liée à la notion de thermodynamique chimique « science qui traite des transferts d'énergie d'un état initial (I) à un état final (F), sur la base des échanges de chaleur et la variable entropie (énergie) ».

En thermodynamique, la solubilité massique est une grandeur physique désignant la **concentration massique** maximale du soluté dans le solvant, à une température donnée. La solution ainsi obtenue est alors saturée. De même, la solubilité molaire est la **concentration molaire maximale** du soluté dans le solvant à une température donnée. La solubilité massique s'exprime en g/L, et la solubilité molaire s'exprime en mol/L.

Constantes d'équilibres (réactions d'équilibre)

Le produit de solubilité est – dans le cas d'un composé **solide ionique** – la **constante d'équilibre** de la réaction de dissolution. Cette constante est notée **K**. Elle ne dépend que de la température et en général elle augmente avec celle-ci pour les solides et diminue pour les gaz. La solubilité est fonction du produit de solubilité et varie dans le même sens.

Soit la réaction suivante : $\alpha A + \beta B = \gamma C + \delta D$

La loi d'action de masse pour cette réaction d'équilibre s'écrit :
$$K(T) = \frac{[C]^\gamma [D]^\delta}{[A]^\alpha [B]^\beta}$$

Où : K est la constante thermodynamique d'équilibre, pour la température (T) et la pression de la réaction considérée.

α , β , γ et δ sont les coefficients stœchiométriques de la réaction.

[] désignent les activités des phases solides, liquides, gazeuses ou des espèces aqueuses en solution.

L'**activité chimique** d'une espèce est la « concentration active » de l'espèce en solution, par contre la **concentration** désigne la proportion d'un **soluté** dans une **solution**.

En supposant que toutes les réactions considérées se feront à une atmosphère de pression totale, la constante K(T), à la température T est déduite de l'énergie libre standard de la réaction (Energie de Gibbs ou bien enthalpie libre), comme suit :

$$\Delta G^0_R (T) = -RTL, \quad K(T) \quad R \text{ est la constante des gaz parfaits. } 1,98717 \text{ cal. deg.}^{-1} \text{ mole}^{-1}.$$

T est la température en degrés Kelvin. ΔG^0_R est l'énergie libre standard de la réaction à la température T, avec : $\Delta G^0_R = \sum \Delta G^0_f \text{ produits} - \sum \Delta G^0_f \text{ réactifs}$. Dans l'exemple choisi : $\Delta G^0_R (T) = \gamma \Delta G^0_f C(T) + \delta \Delta G^0_f D(T) - \alpha \Delta G^0_f A(T) - \beta \Delta G^0_f B(T)$

à T = 298,15 °K (Kelvin) :

$\Delta G (298,15 \text{ °K}) = - 1,364 \log K (298,15 \text{ °K})$. Les valeurs des ΔG^0_f à 25 °C figurent dans les travaux de Droubi et al. (1976).

II. 2. Force ionique, Coefficient d'activité et distribution des espèces aqueuse

L'activité des phases solides ou liquides pures est égale à l'unité. L'activité ou fugacité des phases gazeuses sera assimilée à la pression partielle des gaz. L'activité des ions ou espèces aqueuses est liée à la concentration (molalité = moles/kg H₂O) par un coefficient d'activité (θ) :

$$[i]_{\text{activité}} = \theta_i \times (i)_{\text{molalité}}$$

Le coefficient θ_i d'activité de l'ion i est une grandeur qui dépend de la température, de la charge de l'ion et surtout de la présence d'autres ions dans la solution.

Le coefficient d'activité est calculé par une expression de la loi de Debye-Hückel étendue : AZ_i^2

$$-\log \theta_i = \frac{AZ_i^2 \sqrt{I}}{1 + a_i^0 B \sqrt{I}} - CI$$

I représente la force ionique de la solution donnée par l'expression : $I = \frac{1}{2} \sum m_i Z_i^2$

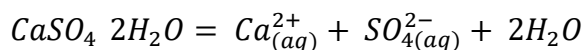
m_i étant la molalité de l'ion i et Z_i sa charge. A et B sont des constantes caractéristiques du solvant et dépendantes de la température. Si ce solvant est l'eau on a : A = 0,4884 à 0 °C, 0,5095 à 25 °C et 0,5471 à 60 °C ; B = 0,3241 10^{+8} à 0 °C, 0,3284 10^{+8} à 25 °C et 0,3347 10^{+8} à 60 °C. Le terme CI prend de l'importance pour les fortes forces ioniques et la constante C vaut 0,0174 à 0 °C, 0,0410 à 25 °C et 0,0410 à 60 °C.

a_i^0 est un coefficient qui tient compte du diamètre effectif de l'ion i et Z_i la charge de l'ion i

L'analyse chimique d'une solution donne la concentration totale des éléments en solution, c'est-à-dire, des ions libres et des ions engagés dans les complexes. Le calcul de la distribution des ions entre les différentes formes simples ou complexes se fait à partir des concentrations totales, des équations de dissociation et des coefficients d'activité. Pour calculer ces derniers on a besoin de connaître la force ionique. La force ionique ne se calcule que lorsqu'on connaît la distribution des espèces aqueuses et celle-ci n'est déterminée que lorsqu'on connaît les coefficients d'activité.

II. 3. Etat de saturation des solutions. Produits de solubilité des minéraux. Equilibres minéraux solutions.

Lorsqu'un minéral est en équilibre avec une solution, il existe une relation entre les activités des ions qui entrent dans la composition du minéral. L'équation qui établit cette relation est celle de la loi d'action de masse. Pour le gypse par exemple :



$$\log K = \log [Ca^{2+}] + \log [SO_4^{2-}] + 2 \log [H_2O] = -4.85 \text{ à } 25^\circ C$$

La constante d'équilibre K d'un minéral avec une solution, qui est en fait le produit de solubilité du minéral, a une valeur donnée pour une température et une pression donnée et est exprimée en fonction de l'activité des ions ou des espèces aqueuses prises comme référence

(par exemple Ca^{++} et SO_4^{--}). L'équation du produit de solubilité ne donne pas la solubilité totale du minéral puisque seules les activités des espèces de références sont prises en compte.

Ainsi la solubilité du gypse en moles/kg H_2O dans une solution concentrée ne contenant au départ ni calcium ni sulfate, est exprimée par le nombre de moles totales de calcium présentes dans la solution après dissolution du gypse et jusqu'à l'équilibre avec ce minéral. L'activité de l'ion calcium libre $\{\text{Ca}^{++}\}$ servant au calcul du produit de solubilité pourra être de beaucoup inférieur à la concentration en calcium dans la solution :

$$(\text{Ca total}) = (\text{Ca}^{2+}) + (\text{Ca}(\text{OH})^+) + (\text{CaSO}_4) + (\text{CaCO}_3) + \text{etc.}$$

Le degré de saturation, de sous-saturation ou l'état d'équilibre d'une solution vis-à-vis d'un minéral n'est apprécié que si l'on peut comparer le produit de solubilité (K_{ps}) au produit ionique (Q) des ions de référence dans la solution. Ainsi par exemple, pour le gypse :

$$\text{Log } Q = \log [\text{Ca}^{2+}] + \log [\text{SO}_4^{2-}] + 2 \log [\text{H}_2\text{O}]$$

Si on a : $\log Q = \log K_{ps}$ la solution est juste à saturation vis-à-vis du gypse

$\text{Log } Q < \log K_{ps}$ la solution est sous-saturée

$\text{Log } Q > \log K_{ps}$ la solution est sursaturée.

Les produits de solubilité K_{ps} sont des constantes connues. Les tests de saturation ne peuvent être conduits que si on est en mesure de calculer la distribution des espèces aqueuses complexes et l'activité des ions servant de référence dans une solution donnée. On appelle aussi $SI = \text{Log } Q / K$ l'indice de saturation « SI » qui est beaucoup utilisé dans ce qui suit.

II. 4. Facteurs influençant la solubilité

- La polarité ainsi que la présence de liaisons hydrogène au sein d'une molécule influent sur la dissociation de celle-ci.
- Quand la température de la solution augmente :
 - Si le soluté est solide, la solubilité augmente ou diminue en fonction de son enthalpie de dissolution.
 - Si le soluté est un liquide, la solubilité augmente avec la température.

- Si le soluté est gazeux, la solubilité diminue.
- Quand la pression augmente :
 - Si le soluté est gazeux, la solubilité augmente.
 - Sur le point particulier de la solubilité des gaz dans l'eau, voir la Loi de Henry.
- La solubilité d'un sel est diminuée si un ion de ce sel est déjà présent dans la solution : c'est l'**effet d'ion commun** (ex. : dissolution de KCl dans une solution où sont déjà introduits les ions Cl⁻).
- Le pH peut aussi fortement influencer la solubilité de certaines substances.

Ces facteurs peuvent agir synergiquement entre eux.

La solubilité des différents sels figure ci-dessous (**Tableau 1**). Cependant, il est recommandé de consulter les travaux de Lide (2005) pour plus de détails.

Tableau 1 : Solubilité des sels dans l'eau en fonction de la température (en grammes pour 100 cc d'eau)

Sels	Formule	0°C	10°C	20°C	40°C	60°C	80°C	100°C
Chlorures de Calcium	CaCl ₂	58.7	65.2	73.9	127.2	138.1	146.9	157.7
Sulfate de Calcium	CaSO ₄	0.176	0.193	0.199	0.21	0.15	0.10	0.065
Chlorure de potassium	KCl	28.2	31.2	34.2	39.8	45.5	50.6	55.2
Sulfate de Potassium	K ₂ SO ₄	7.5	9.1	11.1	14.5	17.9	21.2	24.0
Chlorure de Magnésium	MgCl ₂	52.6	53.8	54.3	57.4	61.2	66.6	72.4
Sulfate de Magnésium	MgSO ₄	26.0	30.9	34.8	44.1	54.4	56.0	49.0
Carbonate de sodium	Na ₂ CO ₃	6.9	12.3	21.8	48.8	45.9	44.1	44.1
Bicarbonate	NaHCO ₃	6.9	8.1	9.4	12.6	15.8	18.2	23.7

de Sodium								
Chlorure de Sodium	NaCl	35.6	35.8	36.4	36.6	36.9	37.9	38.8
Carbonate de Calcium	CaCO ₃	-	-	1.5*10 ³⁻	-	-	-	2*10 ³⁻

III. LA GEOTHERMOMETRIE CHIMIQUE

III. 1. Introduction

L'essentiel de ce travail a été réalisé à partir des synthèses bibliographiques du BRGM (Serra et Sanjuan, 2004), des synthèses bibliographiques de Karingithi, (2007), Fournier (1977), ainsi que du fameux livre de (Arnórsson, 2000).

Des publications récentes (**Tableau 5 ; 7**) sont utilisées pour la comparaison entre les valeurs de température estimées à partir des géothermomètres et des valeurs réellement mesurées sur différents champs géothermiques mondiaux, afin de discuter les erreurs engendrées par ces outils, leur degré de précision et de fiabilité.

III. 2. Historique sur la géothermométrie

Les méthodes de géothermométrie, mises au point pour la prospection de gisements d'énergie géothermique entre 1960 et 1980, ont donné lieu à de nombreuses publications et applications. Les premiers géothermomètres étaient ceux de la silice, cations alcalins (Na-K) et d'isotopes SO₄-H₂O (Arnórsson, 2000). Après l'échec du géothermomètre Na-K pour des eaux chargées en Calcium et Chlorures, le géothermomètre Na-K-Ca a été développé par Fournier et Truesdell (1973). Ce dernier, agit comme correction des fortes teneurs en Calcium qui faussent l'interprétation des géothermomètres Na-K. Ensuite, l'apparition de nouvelles formules géothermométriques, notamment celles du Lithium (Na-Li, Mg-Li et Li) visait à réduire l'effet du mélange avec des eaux superficielles plus froides, car le lithium est moins sensible à cet effet (Fouillac et Michard, 1981). Vers la fin des années 1980, d'autres géothermomètres ont été introduits avec succès (Mg-K², Ca-K² et Ca-Na), suivi par le fameux diagramme de Giggenbach (1988). Par la suite, Michard (1990) et Alaux-Négrel (1991) ont développé une série

de formules géothermométriques basé sur l'équilibre avec les éléments en traces (Fe-K², Rb-Na, Cs-Na, Sr-Na, Li-Na, Mn-K², F*K, W*K², Mo*K² et U*K²).

La géothermométrie est toujours en évolution, de nouvelles formules sont en cours de développement.

III. 3. Définitions

La géothermométrie est un outil qui permet l'estimation des températures des derniers équilibres chimiques ou isotopiques (thermodynamique entre l'eau et la roche) avant l'émergence de l'eau, et ce à partir de la composition de l'eau.

L'application de cette méthode est devenue partie intégrante dans l'exploration géothermique. Cette technique offre des informations intéressantes sur les conditions profondes que la géologie et la géophysique ne peuvent pas fournir.

Les géothermomètres ont été classés en trois groupes :

- géothermomètres d'eau.
- géothermomètres à vapeur (gaz).
- géothermomètres isotopiques.

Les géothermomètres d'eau et de gaz sont collectivement appelés **géothermomètres chimiques**.

Les géothermomètres isotopiques ne sont pas considérés comme géothermomètres chimiques vu qu'ils requièrent des analyses isotopiques en phase gazeuse qui interagissent avec l'eau. Ils ne rentrent pas dans notre sujet et ne seront donc pas abordés.

Le géothermomètre SO₄-H₂O est une exception, il repose sur l'équilibre **isotopique** entre l'eau et les sulfates dissous. Il est considéré à la fois comme géothermomètre d'eau et géothermomètre isotopique.

III. 4. Applications de la géothermométrie chimique

Les méthodes de géothermométrie chimique permettent, à partir de l'analyse des eaux des sources chaudes, de calculer la température à laquelle l'eau a été portée dans le sous-sol "au niveau de son gisement".

Selon les éléments chimiques utilisés dans les équations géothermométriques, les géothermomètres peuvent être classifiés en deux groupes.

Le premier groupe est représenté par les géothermomètres à silice, basés sur l'équilibre du système $\text{SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$. Il peut être subdivisé en plusieurs types, suivant la calibration avec le minéral qui contrôle la silice en solution (quartz, calcédoine, silice amorphe, etc.).

Le second groupe est basé sur les rapports entre les éléments alcalins (Fournier et Truesdell, 1973 ; Fournier, 1977 ; Fournier et Potter, 1979 ; Arnórsson et al., 1983 ; Giggenbach et al., 1983).

Les hypothèses de base inhérentes à l'utilisation de ces indicateurs géochimiques sont discutées par plusieurs auteurs (White, 1970 ; Fournier et Truesdell, 1974 ; Fournier, 1977).

Voici les différentes hypothèses :

- (1) Les réactions dépendant de la température ont lieu en profondeur ;
- (2) L'équilibre eau/roche a lieu à la température et à la pression du réservoir ;
- (3) Il y a suffisamment de minéraux dans le système eau/roche pour que les réactions puissent avoir lieu ;
- (4) Il y a peu ou pas de rééquilibration ou de changement dans la composition à basse température, quand l'eau passe du réservoir profond à la surface (i.e. le flux est rapide vers la surface et il n'y a pas de réaction à la surface) ;
- (5) L'eau chaude provenant du système profond est peu perturbée par des mélanges avec des eaux plus froides proches de la surface. En cas de mélange, il faut évaluer les résultats d'un tel mélange ;
- (6) Absence d'ébullition ou de dégazage dans le cas d'eaux riches en gaz dissous ;

- (7) Pas de précipitation et/ou de dissolution de phases secondaires au cours de la remontée du fluide ;
- (8) Pas de réaction d'échange avec les minéraux argileux dans le cas des cations Na et K (Weissberg et Wilson, 1977) ;
- (9) Les géothermomètres chimiques ne peuvent pas être appliqués pour des eaux acides (Fournier, 1981 ; Giggenbach, 1988).

Selon (D'Amore et al., 1987), La géothermométrie utilise des minéraux de forte dépendance à la température (solubilité élevée), et qui ne subissent pas de rééquilibration rapide lors de la remontée des eaux des réservoirs profonds vers la surface, on peut citer : le quartz, la calcédoine ou les feldspaths, dont la solubilité augmente fortement avec la température.

L'équilibre dans le réservoir dépend de plusieurs facteurs géochimiques comme les cinétiques des réactions, la température du réservoir, la réactivité de la roche encaissante, les concentrations des éléments indicateurs dans l'eau et le temps de résidence de l'eau dans le réservoir à une certaine température.

Cependant, l'équilibre dans le réservoir peut être atteint pour certaines réactions mais pas pour d'autres. La rééquilibration ou pas de l'eau après son départ du réservoir vers la surface va dépendre de facteurs similaires : la vitesse du flux, le chemin de la remontée, le type et la réactivité de la roche encaissante traversée, la température initiale du réservoir et les cinétiques des différentes réactions pouvant se produire. Plusieurs réactions peuvent se produire pendant la remontée de l'eau à différentes vitesses. Par conséquent, la dernière température apparente d'équilibration peut varier selon les différents géothermomètres utilisés.

Les deux principaux types de réactions dépendant de la température et pouvant être utiles en tant que géothermomètres quantitatifs sont les réactions de dissolution-précipitation et d'échange d'ions (Fournier, 1977).

Dans le cas d'un refroidissement, lors de la remontée des eaux géothermales du réservoir vers la surface. Truesdell et al (1977) ont trouvé que la température de l'émergence est environ la moitié de la température du réservoir pour des eaux de faible débit 0.4L/s pour un réservoir d'un kilomètre(1km) de profondeur.

III. 5. Les différents géothermomètres

III. 5. 1. Les géothermomètres à silice

La silice est l'un des constituants majeurs de l'écorce terrestre ; omniprésente dans les roches magmatiques, elle entre également dans la composition de nombreuses roches sédimentaires (argiles, marnes, grès...).

Les différentes variétés allotropiques de la silice (quartz, calcédoine et silice amorphe) se dissolvent en donnant naissance, à l'équilibre, à une variété monomère H_4SiO_4 . La réaction de solubilisation correspondante est indépendante du pH (jusqu'à $\text{pH} > 9,5$) et de la force ionique de la solution. La mise en solution est donc essentiellement fonction de la température. La relation de dissolution de la silice est : $\text{SiO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = \text{H}_4\text{SiO}_4$

Ces différentes variétés allotropiques ne sont pas les seules sources de silice dissoute dans les eaux naturelles. Les feldspaths, les pyroxènes, les olivines libèrent également de la silice par action de l'eau.

Très généralement ces minéraux sont beaucoup plus facilement altérables et dans la pratique, la limitation de la silice dissoute est obtenue par précipitation d'une variété allotropique de silice à partir d'une solution où se sont dissous feldspaths, olivines, etc. (**Fig. 9**).

La variété allotropique précipitée dépend de la température de la solution (Arnorsson, 1975).

- Au-dessus de 160°C la forme précipitée est le quartz.
- Entre 120 et 160°C précipitent le quartz ou la calcédoine.
- Au-dessous de 120°C uniquement la calcédoine.
- A température ordinaire on peut atteindre la solubilité de la silice amorphe.

Dans ce dernier cas, par exemple, l'équilibre est atteint en 40 jours à 20°C . Les limites de température données ici sont indicatives. Elles dépendent de nombreux facteurs dont le pH de la solution.

La **Figure 9** montre que les différences entre les courbes en solubilité de la silice amorphe et du quartz sont telles qu'une eau souterraine initialement en équilibre avec le quartz à 150°C par exemple, puis refroidie à 50°C , ne peut atteindre la saturation vis à vis de la silice amorphe.

L'équilibre initial sera donc gelé et elle gardera sa teneur initiale en silice, permettant ainsi à contrario l'utilisation de cette concentration en silice pour calculer la température atteinte en profondeur.

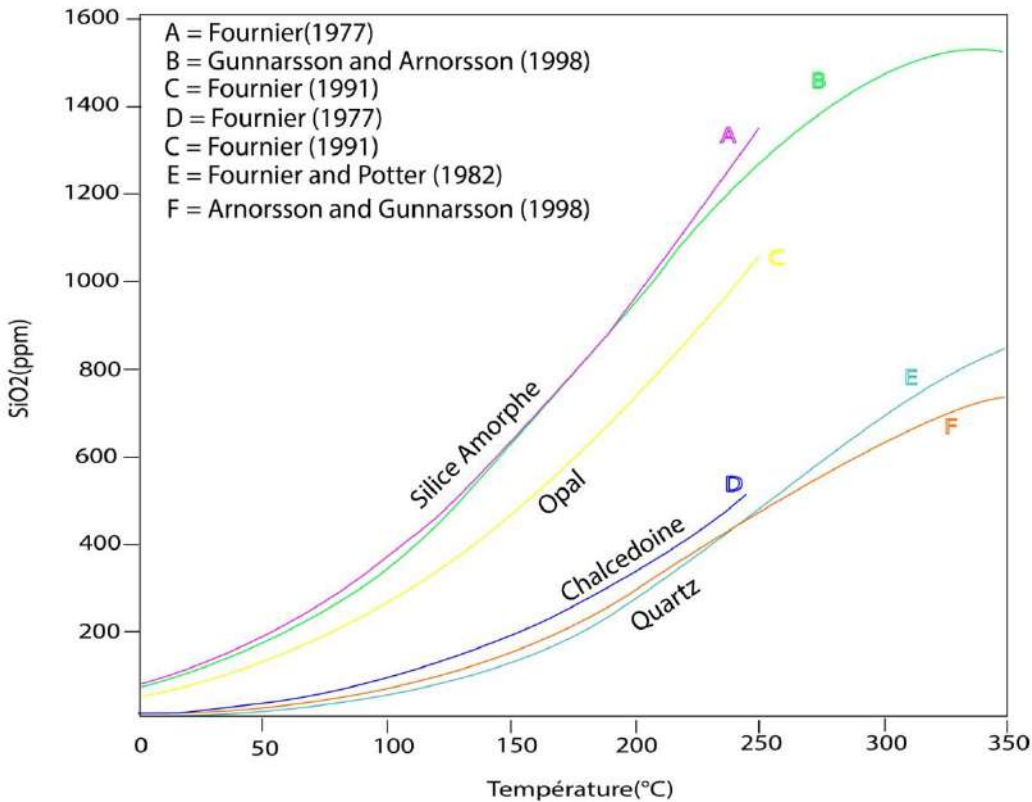


Fig. 9: Solubilité des différentes espèces de silice en fonction de la température (Arnórsson, 2000).

III. 5. 1. 1. Recommandations en termes de concentration

Il est recommandé d'utiliser deux relations géothermométriques à silice (calcédoine et quartz). Pour les sources ou les puits de faible profondeur, si la concentration de la silice non dissociée se trouve entre 60 et 250 ppm. Quand la teneur en silice non dissociée est inférieure à 60 ppm, le terme « température à silice » se réfère à la calcédoine. Par contre, la référence à l'équilibre avec le quartz est faite, pour des concentrations en silice dissoute supérieures à 250 ppm (Arnórsson, 1975 ; 2000).

III. 5. 1. 2. Recommandations en termes de température

Quelques précautions doivent être prises en utilisant le géothermomètre SiO₂ (Gunter et al., 1992). Kharaka et Mariner (1989) ont recommandé que le thermomètre à calcédoine soit utilisé pour des températures comprises entre 40 et 70 °C et le thermomètre à quartz entre 70 et 250 °C.

III. 5. 1. 3. Recommandations en termes de milieu géologique

Dans le cas de roches carbonatées, le géothermomètre SiO₂ n'est pas satisfaisant d'un point de vue expérimental. Malgré cela, les géothermomètres SiO₂ ayant été calibrés expérimentalement avec des roches silicatées peuvent être utilisés pour des applications dans des systèmes géothermiques caractérisés par la présence d'un réservoir où prédominent les carbonates. Le géothermomètre SiO₂ est insensible aux variations modérées de salinité du fluide (TDS). Il ne semble pas affecté par la présence de substances organiques dissoutes, même si la solubilité de la silice a montré qu'elle augmentait lors de la formation de complexes aqueux avec certains ligands organiques (Bennet et Siegel, 1989).

Cependant, ce géothermomètre n'est pas fiable pour des eaux acides riches en sulfates contenant peu de chlorures (Fournier et Truesdell, 1973). De plus, dans des conditions de forts pH rencontrés lors de flux alcalins, la solubilité des minéraux silicatés augmente fortement et des températures anormalement hautes peuvent être déterminées si ce phénomène n'est pas pris en compte (Gunter et al., 1992).

Le **Tableau 2** inclue les conditions d'utilisation, formules et références des géothermomètres à silice.

Tableau. 2: Formules des géothermomètres à Silice, S est la concentration de silice dans l'eau (mg/l)

Geothermomètres	Formules	Condition d'application	Référence
Quartz (pas de perte de vapeur)	$T^{\circ}\text{C} = \frac{1309}{(5.19 - \log S)} - 273.15$	0-250 °C	(Fournier, 1977)
Quartz (avec perte de vapeur)	$T^{\circ}\text{C} = \frac{1522}{(5.75 - \log S)} - 273.15$	0-250°C	(Fournier, 1977)

maximale)			
Calcédoine	$T^{\circ}\text{C} = \frac{1302}{(4.69 - \log S)} - 273.15$	0-250 °C	(Fournier, 1977)
Crisobalite- α	$T^{\circ}\text{C} = \frac{1000}{(4.78 - \log S)} - 273.15$	0-250 °C	(Fournier, 1977)
Cristobalite- β	$T^{\circ}\text{C} = \frac{781}{(4.51 - \log S)} - 273.15$	0-250 °C	(Fournier, 1977)
Silice Amorphe	$T^{\circ}\text{C} = \frac{732}{(4.52 - \log S)} - 273.15$	0-250 °C	(Fournier, 1977)
Quartz	$T^{\circ}\text{C} = -42.198 + 0.2831S - 3.6686 * 10^{-4} * S^2 + 3.1665 * 10^{-7} * S^3 + 77.034 * \log S$	0-250 °C	(Fournier and Potter, 1982)
Quartz	$T^{\circ}\text{C} = -55.3 + 0.3659S - 5.3954 * 10^{-4} * S^2 + 10^{-7} * S^3 + 74.360 * \log S$		(Arnorsson, 2000)
Quartz	$T^{\circ}\text{C} = \frac{1175.7(\pm 31.7)}{\log S - 4.88(\pm 0.08)} - 273.15$	0-374°C	(Verma, 2000)
Quartz	$\text{Log} \left(10^{-3} * \frac{S}{60.0843} \right) = -34.188 + \frac{197.44}{T + 273.15} - 5.85 * 10^{-6} * (T + 273.15)^2 + 12.245 * \log(T + 273.15)$	0-350°C	Gunnarsson and Arnorsson (1998)
Calcédoine	$T^{\circ}\text{C} = \frac{1112}{(4.91 - \log S)} - 273.15$	25-180°C	(Arnorsson, 1983)

III. 5. 2. Les géothermomètres à cations

III. 5. 2. 1. Les géothermomètres Na/k

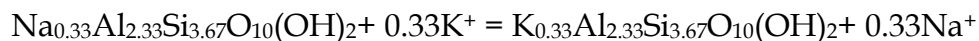
Le géothermomètre Na/K (ou Na-K) est basé sur l'équilibre atteint entre un plagioclase et le feldspath potassique. Cette seule hypothèse constitue un inconvénient majeur car pour s'assurer de l'existence d'un tel équilibre, il faudrait connaître la concentration et l'activité de l'aluminium en profondeur, or ces données sont rares, et d'autre part, l'aluminium varie très vite lors du refroidissement (Michard, 1979).

Selon Fournier et Truesdell (1973), le rapport Na/K ne doit pas être appliqué pour estimer la température si $\sqrt{M_{Ca} / M_{Na}} > 1$ (M = molarité), car la température calculée sera plus haute que la véritable température d'interaction eau/roche.

Le rapport Na/K peut, néanmoins, être modifié par des réactions d'échanges avec des minéraux argileux (Weissberg et Wilson, 1977) ou par un enrichissement en potassium provenant de roches sédimentaires ou de matériel volcanique de réservoirs plus surfaciques (Michard et al., 1976).

Les températures calculées à partir du géothermomètre Na/K sont généralement trop élevées quand elles sont appliquées à des eaux riches en calcium, particulièrement dans des systèmes à faible température.

Selon Arnórsson (2000), l'albite et le feldspath potassiques sont des minéraux secondaires des roches hydrothermales altérés qui caractérisent les milieux volcaniques. Cependant, ces feldspaths ne doivent pas se former comme des minéraux secondaires dans tous les systèmes géothermiques, quel que soit le type de roche où ils sont hébergés. Le rapport Na / K dans les eaux géothermiques associées à des roches sédimentaires sont contrôlés par des équilibres d'échange avec des argiles plutôt qu'avec les feldspaths alcalins selon la réaction :



Ce géothermomètre n'est donc pas universel, il n'est valide que pour les roches volcaniques et pour les roches sédimentaires de composition similaire. L'équilibre chimique (Feldspath potassique-Albite) dépend de la température de l'eau, du temps de résidence et de la présence des acides. Dans les eaux fossiles de SKAGAFJÖRDUR, en Islande, l'équilibre chimique est atteint à de très basses températures de l'ordre de 20°C, pour des eaux riches en CO₂. En revanche, pour d'autres systèmes géothermiques, aucun équilibre ne semble être obtenu à des températures inférieures à 150 ° C.

III. 5. 2. 2. Le géothermomètre Na-K-Ca

Le géothermomètre Na-K-Ca (Fournier et Truesdell, 1973) semble être plus fiable que le géothermomètre Na/K pour les eaux de basses températures et/ou concentrées en calcium. Ce géothermomètre doit être appliqué si (1) la silice est présente en excès, (2) l'aluminium est conservé dans les phases solides et (3) qu'il n'y a pas de changement de pH (Nicholson, 1993).

Dans des conditions d'équilibre entre l'eau, le plagioclase et le feldspath potassique, le bon fonctionnement de ce géothermomètre à des températures « élevées » ($100\text{ °C} < T < 375\text{ °C}$) tendrait à indiquer que les plagioclases qui s'équilibrent avec l'eau ont une composition moyenne voisine de Ab80An20 (i.e. plagioclase peu calcique).

Aux basses températures, les eaux sont relativement peu chargées. Reportés dans un diagramme en potentiel chimique, les points représentatifs des eaux se placent tous dans le domaine de la kaolinite. Les bilans d'altération montrent également que la composition de l'eau résulte de la transformation des minéraux originels (feldspaths, biotite) en kaolinite. La composition de l'eau en cations alcalins et alcalino-terreux n'est donc pas régie par des équilibres, mais par la vitesse relative d'attaque des différents minéraux.

Benjamin et al. (1983) ont proposé que la dissolution des minéraux d'altération influençant les concentrations aqueuses avaient un impact sur le géothermomètre Na-K-Ca ; cette influence pouvait d'ailleurs également s'appliquer au géothermomètre Na/K. Ils concluent que le géothermomètre Na-K-Ca est basé sur des réactions d'altération plutôt que sur des échanges d'ions entre feldspaths.

III. 5. 2. 2. 1. Correction tenant compte du Magnésium.

Fournier et Potter (1979) ont proposé une correction empirique faisant intervenir la concentration en Mg pour les températures calculées avec le géothermomètre Na-K-Ca des eaux géothermales supérieures à 70 °C . Cette correction dépend de l'estimation de température faite avec le géothermomètre Na-K-Ca et du rapport entre Mg (exprimé en éq/l) et la somme de Mg, Na, et Ca (exprimée en éq/l), appelé facteur R.

Le facteur R est calculé selon la formule : $R = \text{Mg} / (\text{Mg} + \text{Ca} + \text{K}) * 100$ (1)

Pour calculer la température à soustraire de celle calculée par le géothermomètre Na-K-Ca, l'équation suivante peut être utilisée (Fournier et Potter, 1979) :

$$\delta t_{Mg} = 10,66 - 4,7415 * R + 325,87 * (\log R)^2 - 1,032.105 * (\log R)^2 / T - 1,968.107 * (\log R)^2 / T^2 + 1,605.107 * (\log R)^3 / T^2 \quad (2)$$

Pour des températures estimées supérieures à 70 °C et 5 < R < 50.

Cependant, cette équation est aussi valide pour R > 50.

Pour 0,5 < R < 5, l'équation suivante peut être appliquée :

$$\delta t_{Mg} = -1,03 + 59,97 * (\log R) + 145,05 * (\log R)^2 - 36711 * (\log R)^2 / T - 1,67.107 * (\log R) / T^2 \quad (3)$$

Où : δt_{Mg} = température en °C à soustraire à la température calculée avec le géothermomètre Na-K-Ca et T = la température calculée avec le géothermomètre Na-K-Ca en °K.

D'après Fournier et Potter (1979), cette correction ne peut pas être appliquée pour des températures inférieures à 70 °C et dans le cas où δt_{Mg} est négatif.

III. 5. 2. 2. Corrections tenant compte du CO₂

Pour des eaux chaudes issues de terrains granitiques, des températures à l'émergence inférieures à 75°C et en présence de CO₂ (pCO₂>10 atm). Paces (1975) a observé une déviation systématique du géothermomètre Ca, Na, K, qu'il attribue au fait que dans ces conditions, l'équilibre chimique ne peut être atteint ; il propose donc d'appliquer, dans ces cas de figure, un facteur de correction.

L'équation devient donc $T^{\circ}C = [1647 / 2.24 = (\log Na / K + b \log Ca / Na) - 1] - 273,15$

III. 5. 2. 3. Le Géothermomètre Na/Li

La dépendance du lithium sur la température est plus forte que celle du sodium : environ quatre ordres de magnitude entre 0 et 300 °C pour le lithium contre environ deux ordres de grandeur pour le sodium. Le rapport Na/Li, difficilement modifié pendant la remontée du

fluide, semble donner de bonnes estimations des températures de profondeur (Fouillac et Michard, 1981).

Ce géothermomètre, bâti à partir d'une analyse statistique de données sur des fluides de forages du monde entier, présente deux avantages certains (Michard, 1979 ; Fouillac et Michard, 1981) :

- Les eaux froides d'origine superficielle obéissent approximativement au géothermomètre Na/Li. Ce qui n'est pas le cas des géothermomètres à silice et du géothermomètre Na/K).

Ben Dhia et Meddeb (1990) ont constaté que le géothermomètre Na/Li n'était pas fiable si l'eau avait interagi avec des roches de type évaporitique ou dolomitique.

- Les éléments Na et Li ne subissent guère de modifications de concentration lors de la remontée des eaux. Ainsi, le rapport Na/Li des sources naturelles de Wairakei (Nouvelle-Zélande) aurait permis de déterminer avec exactitude la température profonde (250°C), alors que Na/K ne donne que 170°C à cause de la perte de 40 % du potassium au cours de la remontée. Le géothermomètre Na/Li est donc un géothermomètre un peu grossier, mais très sûr. Au minimum, il pourra être utilisé pour discuter de la signification des températures données par la silice et le Na/K.

III. 5. 2. 4. Le Géothermomètre Mg/Li

Il est, généralement, admis que les concentrations et proportions de magnésium dans les eaux superficielles sont beaucoup plus faibles que celles de l'eau de mer, et diminuent habituellement quand la température augmente (White, 1965 ; Fournier et Potter, 1979 ; Kharaka et al., 1985a). Les concentrations et proportions de lithium augmentent, par contre, avec la température (Fouillac et Michard, 1981 ; Kharaka et al., 1985a). Ce ci suggère que le rapport Mg/Li pourrait être un bon indicateur de la température.

Les géothermomètres Mg/Li peuvent être appliqués avec succès pour des systèmes de basses températures (océan compris), indiquant que des réactions d'échange relativement rapides impliquant les minéraux argileux pourraient contrôler ces rapports. Remarque : dans des systèmes de faible enthalpie et plus particulièrement de faible salinité, avec des

concentrations en lithium inférieures à 1 ppm, les géothermomètres Na/Li (Fouillac et Michard, 1981) et Mg/Li (Kharaka et al., 1985a) ne sont pas convenablement calibrés car testés sur très peu de sites (D'Amore et al., 1987 ; Mutlu et Güleç., 1994).

III. 5. 2. 5. Le Géothermomètre Mg/K²

Giggenbach et al. (1983) ont proposé un géothermomètre Mg/K, qui peut être utilisé quand le sodium et le calcium dissous ne sont pas à l'équilibre avec les minéraux (par exemple, l'eau de mer dans un aquifère de basse température). Cependant, il ne peut être utilisé que quand les teneurs en potassium et en magnésium sont fortes. À cause du rapport de concentrations Mg/K², d'importantes erreurs dans les calculs arrivent s'il y a mélange avec des eaux moins profondes (D'Amore et al., 1987). La nouvelle formule (Giggenbach, 1988) est mieux adaptée aux basses températures (T<100°C).

Quelques problèmes d'utilisation de ce géothermomètre ont été soulevés par Mutlu et Güleç (1998). Le géothermomètre Mg/K² donne des températures basses qui sont similaires et dans certains cas plus faibles que celles des eaux de décharge.

Ceci est probablement dû à l'augmentation de la solubilité du magnésium avec la diminution de la température et de son lessivage des roches pendant la remontée des eaux vers la surface. Les teneurs en magnésium plus fortes que celles du réservoir conduisent donc à une sous-estimation des températures car l'équation géothermométrique est basée sur l'utilisation des rapports Mg/K². En d'autres termes, tant que Mg reflète l'équilibre à des niveaux peu profonds, le géothermomètre Mg/K² n'est pas un bon indicateur des températures profondes. Une combinaison des géothermomètres Na/K et Mg/K² proposée par Giggenbach et al. (1983) sous la forme de diagrammes ternaires (Na/1000-K/100-√Mg) est plus adaptée et plus fiable pour une estimation des températures de réservoir.

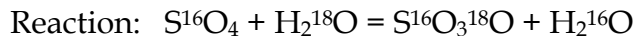
Tableau. 3: Récapitulatif des formules relatives aux différents géothermomètres à cations.

Na-K	$T^{\circ}\text{C} = \frac{855.6}{\left(0.8573 + \log \frac{Na}{K}\right)} - 273.15$	T > 120°C	(Truesdell, 1975)
Na-K	$T^{\circ}\text{C} = \frac{1217}{\left(1.483 + \log \frac{Na}{K}\right)} - 273.15$	T > 120°C	(Fournier, 1979)
Na-K	$T^{\circ}\text{C} = \frac{777}{\left(0.4693 + \log \frac{Na}{K}\right)} - 273.15$	unités en mol/l	(Fournier et Truesdell, 1973)
Na-K	$T^{\circ}\text{C} = \frac{908}{\left(0.70 + \log \frac{Na}{K}\right)} - 273.15$		(Ellis, 1970; white, 1965) formulé par (Michard, 1979)
Na-K	$T^{\circ}\text{C} = \frac{883}{\left(0.549 + \log \frac{Na}{K}\right)} - 273.15$	25-250°C	(Fournier, 1979)
Na-K	$T^{\circ}\text{C} = \frac{933}{\left(0.993 + \log \frac{Na}{K}\right)} - 273.15$	25-250°C	(Arnorsson et al., 1983)
Na-K	$T^{\circ}\text{C} = \frac{1319}{\left(1699 + \log \frac{Na}{K}\right)} - 273.15$	250-350°C	(Arnorsson et al., 1983)
Na-K	$T^{\circ}\text{C} = \frac{908}{\left(692 + \log \frac{Na}{K}\right)} - 273.15$	25-250°C	(Arnorsson et al., 1983)
Na-K	$T^{\circ}\text{C} = \frac{1178}{\left(0.2393 + \log \frac{Na}{K}\right)} - 273.15$		(Nieva et Nieva, 1987)
Na-K	$T^{\circ}\text{C} = \frac{1390}{\left(1.75 + \log \frac{Na}{K}\right)} - 273.15$	T > 120°C	(Giggenbach et al., 1983)
Na-K	$T^{\circ}\text{C} = \frac{1190}{\left(1.35 + \log \frac{Na}{K}\right)} - 273.15$		(Michard, 1990)
Na-K	$T^{\circ}\text{C} = \frac{1170}{\left(1.42 + \log \frac{Na}{K}\right)} - 273.15$		(Michard, 1990)
Na-K	$T^{\circ}\text{C} = \frac{1180}{\left(1.35 + \log \frac{Na}{K}\right)} - 273.15$		(Kharaka et Mariner, 1989)
Na-K	$\log \frac{Na}{K} = -1.782 - \frac{2775.5}{T} + \frac{558780}{T^2} - 0.00969T + 4.104 \log T$	25-350°C	(Arnorsson et al., 1983)

Na-K-Ca	$T^{\circ}\text{C} = \frac{1647}{\left(\log \frac{Na}{K} + \beta \log \frac{\sqrt{Ca}}{Na} + 2.24\right)} - 273.15$ <p>avec : $\beta = \frac{4}{3}$ si $T < 100^{\circ}\text{C}$ et $\beta = \frac{1}{3}$ si $T > 100^{\circ}\text{C}$.</p>	4-340°C	(Fournier et Truesdell, 1973)
Na-K-Ca	$T^{\circ}\text{C} = \frac{22200}{\left(64.2 - \log \frac{Na}{K} + 6.3 * \log \frac{\sqrt{Ca}}{Na}\right)} - 273.15$	≤100°C	(Benjamin et al., 1983)
Na-K-Ca	$T^{\circ}\text{C} = \frac{1416}{\left(1.69 * \log \frac{Na}{K} + 0.055 * \log \frac{\sqrt{Ca}}{Na}\right)} - 273.15$	>100°C	(Benjamin et al., 1983)
Na-Li	$T^{\circ}\text{C} = \frac{1590}{\left(0.779 + \log \frac{Na}{Li}\right)} - 273.15$	0-350°C	(Kharaka et Mariner, 1989)
Mg-Li	$T^{\circ}\text{C} = \frac{2200}{\left(5.47 + \log \frac{\sqrt{Mg}}{Li}\right)} - 273.15$	0-350°C	(Kharaka et Mariner, 1989)
K ² -Mg	$T^{\circ}\text{C} = \frac{4410}{\left(14 + \log \frac{K^2}{Mg}\right)} - 273.15$	<100°C	(Giggenbach, 1988)

III. 5. 2. 6. Le géothermomètre isotopique Sulfate-eau (SO₄-H₂O)

Il n'est pas toujours possible d'appliquer les géothermomètres à gaz dans quelques systèmes géothermiques dominés par la phase liquide. Ceci à cause du manque des manifestations gazeuses (faibles concentrations gazeuse) en particulier H₂ ; CH₄. Dans ce cas, le géothermomètre (SO₄- H₂O) peut être utilisé. Il existe deux formules pour ce géothermomètre, celle de Lloyd (1968) et celle de Mizutani et Rafter (1969). La différence entre ces deux équations est inférieure à 10°C. Les deux formules sont contrôlées par l'équilibre isotopique HSO₄-H₂O. D'autres auteurs (Seal et al., 2000 ; Halas & Pluta, 2000 ; Zeebe, 2010 et Boschetti, 2013) ont proposé d'autres formules basées sur l'équilibre HSO₄-H₂O, SO₄-H₂O, SO₄-H₂O et CaSO₄-H₂O respectivement. Seal et al., (2000) ont combiné deux formules, celle de Lloyd (1968) et de Mizutani et Rafter (1969), pour proposer une nouvelle formule HSO₄-H₂O.



$$1000 \ln \alpha = 3.25 \times 10^6 / T^2 - 5.6 \text{ (Valide dans l'intervalle de température } 100 - 350^\circ\text{C)}$$

Il est à noter que le fractionnement isotopique d'un élément chimique donné (dans ce cas l'oxygène 18) à l'équilibre entre deux phases (l'eau et les sulfates dissous) est exprimé comme suit : $\alpha (SO_4^{2-}-H_2O) = [10^3 + \delta^{18}O(SO_4^{2-})] / [10^3 + \delta^{18}O(H_2O)]$.

Et l'équation géothermométrique générale est : $1000 \ln \alpha (SO_4^{2-}-H_2O) = a (10^6 / T^2) - b$

Où $1000 \ln \alpha$ est le facteur de fractionnement isotopique et, a et b , sont des constantes expérimentales qui diffèrent selon les auteurs (**Tableau 4**).

Tableau. 4: facteur de fractionnement isotopique de l'Oxygène 18 pour le système SO_4-H_2O

Références	Phases concernées	a	b
Seal et al., (2000)	fractionnement $HSO_4^{2-}-H_2O$	3.26	5.81
Kusakabe et Robinson, (1977)	fractionnement $BaSO_4-H_2O$	3.01	7.30
Halas et Pluta, (2000)	fractionnement SO_4-H_2O	2.41	5.77
Zeebe, (2010)	fractionnement SO_4-H_2O	2.68	7.45
Boschetti, (2013)	fractionnement $CaSO_4-H_2O$	3.31	4.69

Lloyd (1968) montre que la vitesse d'échange isotopique en oxygène-18 entre les ions sulfate et l'eau est fonction de la température et inversement du pH de la solution:

Aux conditions de $pH=7$ et de température de 100°C , le temps nécessaire pour atteindre 90% d'équilibre est de 500 ans, alors qu'à 300°C l'équilibre sera atteint en 2 ans seulement. Le temps de résidence pour la plupart des systèmes géothermiques est suffisant pour atteindre l'équilibre isotopique.

Il faut faire attention lors de l'application de ce géothermomètre, car l'évaporation et/ou le mélange avec des eaux superficielles chargées en sulfates et l'oxydation de l'H₂S modifie la composition isotopique des sulfates dissous, la température ainsi acquise, ne reflète donc pas la température du réservoir géothermal.

Boschetti (2013), a ajouté plus de précision par rapport à Lloyd (1968), et a démontré qu'il est possible d'appliquer ce géothermomètre à des eaux de basses températures $T < 100^{\circ}\text{C}$. Il a discuté ses résultats sur différents champs géothermiques mondiaux de basse à moyenne température $T < 100^{\circ}\text{C}$.

III. 5. 2. 7. Le diagramme ternaire Na-K-Mg de Giggenbach (1988) :

Basé sur la dépendance thermique des réactions chimiques impliquant des minéraux alcalins **Na-K-Mg**. C'est une combinaison des géothermomètres Na/K et Mg/K² proposée par Giggenbach et al, 1983) sous la forme de diagrammes ternaires Na/1000-K/100-√Mg. Ce diagramme est plus adapté et plus fiable pour une estimation des températures de réservoir. Il a l'avantage de fournir deux informations sur le thermalisme. Il permet d'une part de voir si l'eau thermale est à l'équilibre complet, partiel ou non, vis à vis des phases minérales choisies à une température donnée. D'autres part, il permet également de déterminer les températures des réservoirs (c'est-à-dire visualiser la température du pôle à l'équilibre; **Fig.10**).

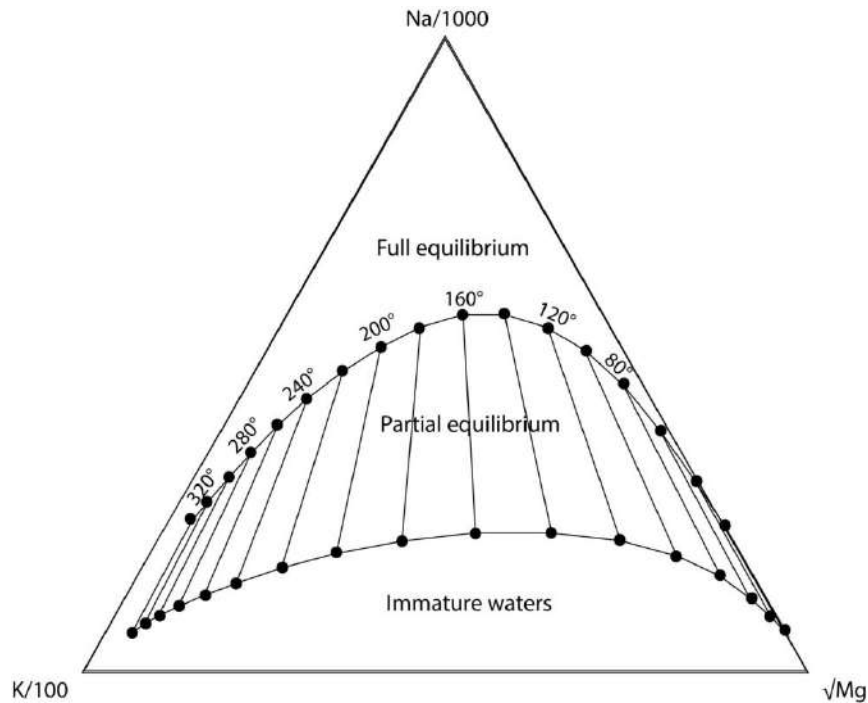


Fig. 10. Diagramme de Giggenbach Na-K-Mg (Giggenbach, 1988).

III. 5. 2. 8. Modélisation des indices de saturation "Multiple mineral equilibrium approach"

Cette approche est utilisée pour déterminer la température du réservoir géothermique. Cela se fait à partir de la modélisation des indices de saturation (IS) de différents minéraux à différentes températures (chaque 20°C par exemple), pour voir à quelle température l'équilibre sera atteint entre l'eau et ces minéraux. Cette méthode proposée par Reed et Spycher (1984) a été utilisée dans de nombreux travaux récents.

Le choix des minéraux doit obligatoirement comprendre les minéraux du système géothermique étudié ou des systèmes géothermaux en général, en particulier un système de lithologie similaire à celle du système étudié. Les minéraux qui doivent toujours être pris en considération sont : le Quartz ou la Chalcédoine, les feldspaths alcalins (Albite et Microcline), Calcite, parfois l'anhydrite, Fluorite et Zéolite, Smectite, Chlorite, Wairakite, prehnite, epidote et Mica. Pour les réservoirs de haute température il faut inclure : la pyrite, pyrrhotite et Magnétite (Arnórsson, 2000).

Si plusieurs minéraux indiquent environ la même température d'équilibre, la température d'équilibre moyenne pour l'ensemble de ces minéraux est considérée comme la meilleure estimation de la température du réservoir.

L'un des avantages de cette méthode est la distinction entre les eaux équilibrées et les eaux non équilibrées. Un large intervalle de température est observé pour les eaux non équilibrées, tant dis que les eaux équilibrées sont conformes aux températures de saturation.

Des travaux antérieurs (Abdelali et Benatallah, 2015), cette méthode a été utilisée pour déterminer la température des réservoirs géothermaux.

Après avoir calculé les indices de saturation pour des températures croissantes de 20 à 200°C par pas de 20°C, nous avons représenté graphiquement les températures des géothermomètres par rapport à celles des indices de saturation. Comme exemple, les figures 11 et 12 montrent les graphiques obtenus pour le réservoir thermal d'El Bibane.

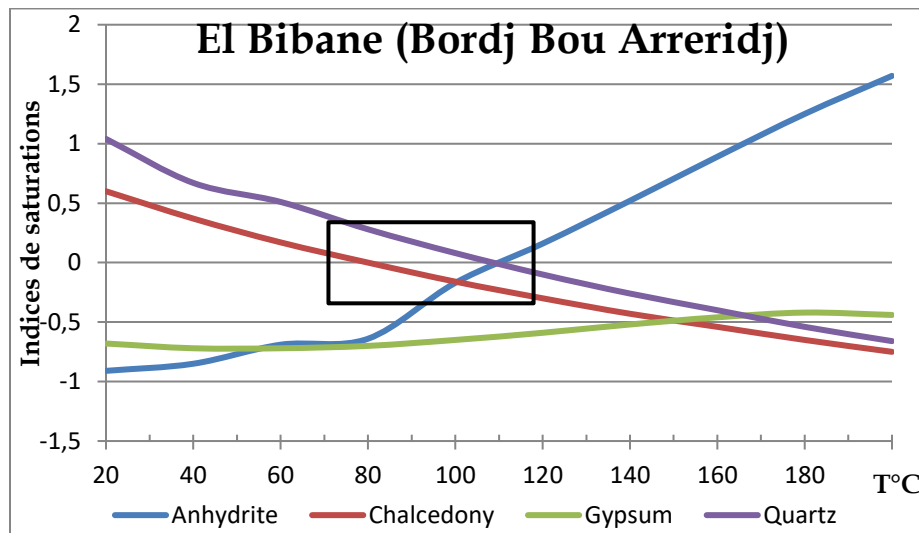


Fig.11. Variation des indices de saturation en fonction de la température (ce graphe montre un intervalle de température d'équilibre IS de 70-120°C)

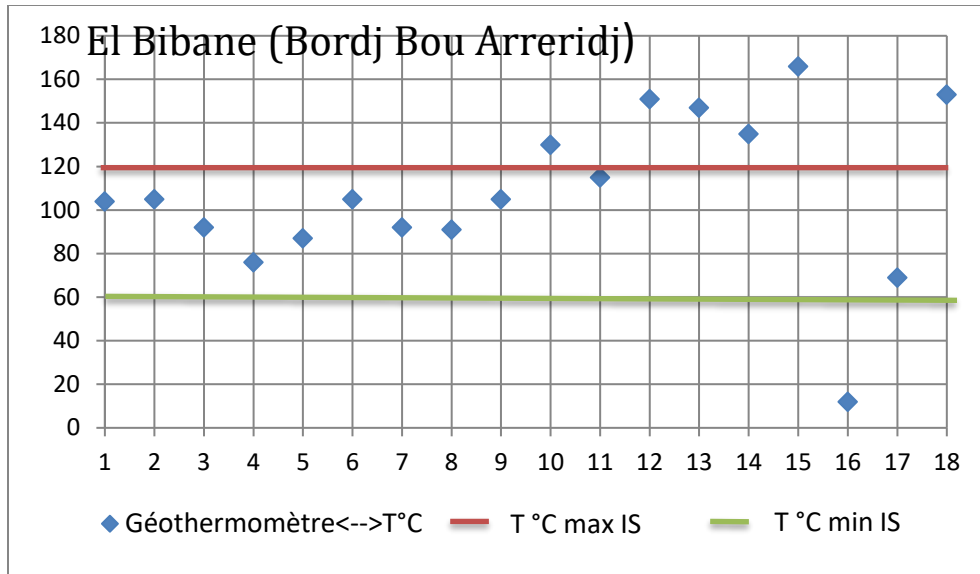


Fig.12. Représentation des températures données par les géothermomètres par rapport à l'intervalle d'équilibre (IS; l'intervalle d'équilibre IS a été déterminé dans le graphe précédent 70-120°C).

Dans ces travaux, les températures obtenues sont évaluées entre 76 et 105°C pour les géothermomètres à silice (pour El Bibane), tant dis que les géothermomètres Alcalins ont donné des températures de 105 à 160°C.

D'après ce graphe on remarque que les géothermomètres à Silice (de 1 à 9) se sont équilibrés dans l'intervalle 70-120°C, alors que les géothermomètres à Cations (de 10 à 18) n'ont pas atteint l'équilibre à cet intervalle de température, ils présentent des résultats surestimés.

Les températures des géothermomètres à silice concordent donc avec les températures obtenues par la modélisation des Indices de Saturation à différentes températures.

Dans la **figure 13** (ci-dessous), l'intervalle d'équilibre donné par les indices de saturations n'est pas large vu que les eaux étudiées sont proches de l'équilibre ou partiellement équilibrées.

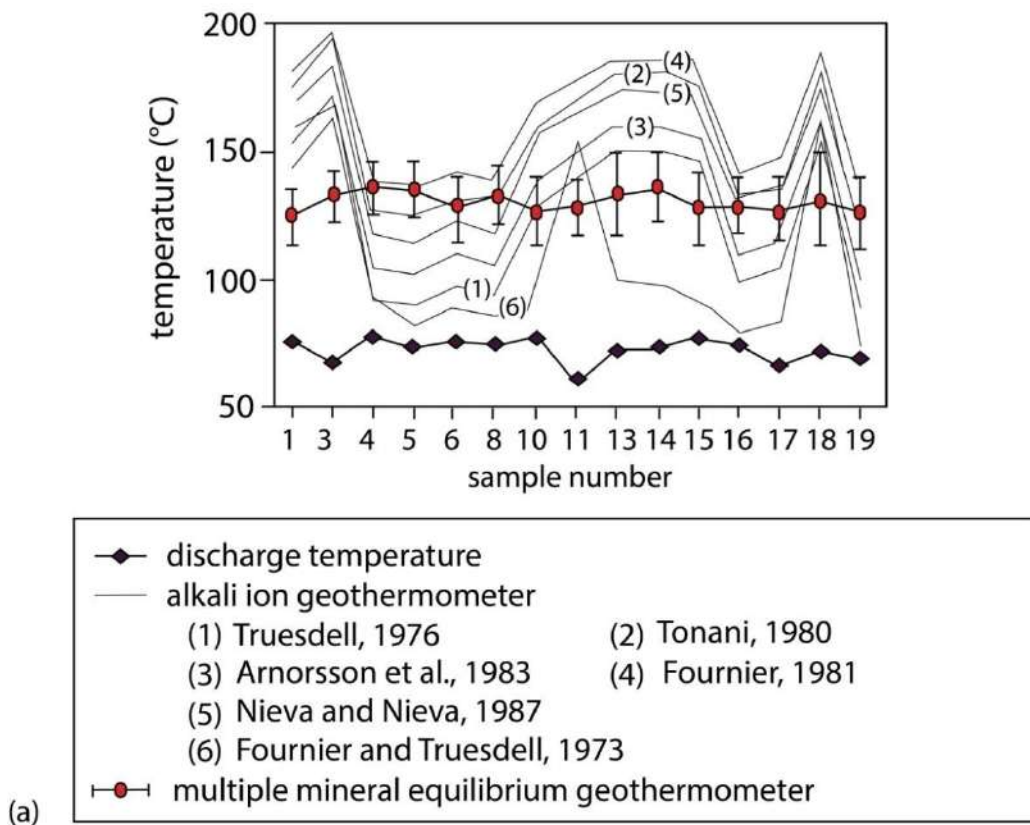
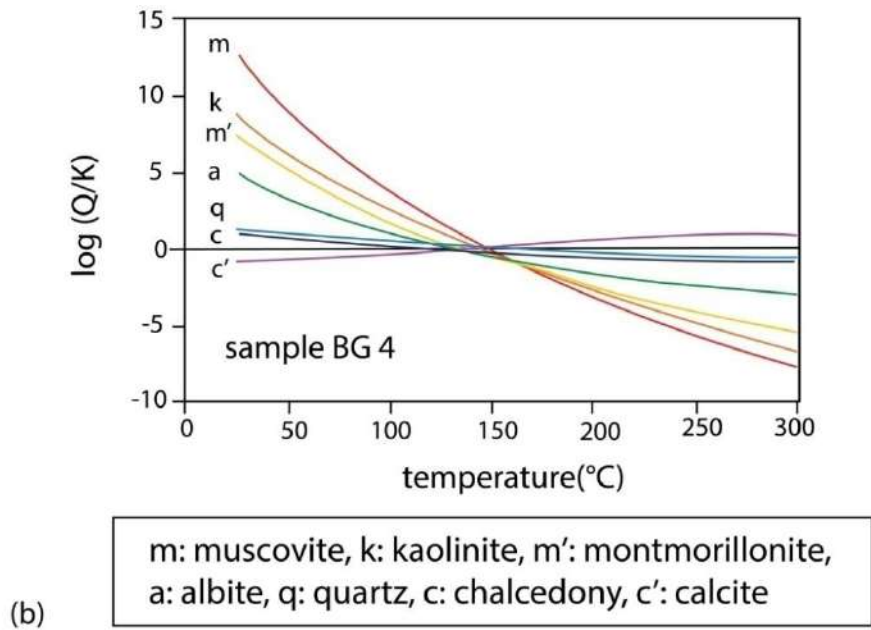


Fig. 13. b: Variation des indices de saturation en fonction de la température

b : comparaison entre les températures d'émergence et les températures de réservoir estimées par les différents géothermomètres (Park et al., 2006).

III. 6. Comparaison entre température estimée a partir des géothermomètres chimiques et température mesurée.

Le but de cette comparaison de températures est de voir quel degré de fiabilité peut être accordé aux différents géothermomètres chimiques et si des tendances générales se dégagent. Nous avons comparé les résultats donnés par les géothermomètres les plus utilisés dans différents cas d'étude, en se basant sur les données de la bibliographie.

Les tableaux suivants montrent les résultats obtenus en utilisant différentes méthodes géothermométriques, le milieu géologique (volcanique, sédimentaire), ainsi que leur degré de fiabilité (indiqué par un +, - ou +/-):

- Le + représente des résultats fiables.
- Le - représente des résultats non fiables (Sous/Surestimés).
- Le +/- représente des résultats plus ou moins fiables et proches de la réalité.
- Le / veut dire que le géothermomètre n'a pas été calculé.
- IS veut dire " Indice de Saturation "

Les cellules en caractère **gras souligné** représentent les cas d'étude similaires au Continental Intercalaire du point de vue géologique ou composition chimique, température (site géothermal de moyenne a basse enthalpie, carbonaté et évaporitique).

Nous verrons aussi, les travaux antérieurs de géothermométrie sur le Continental Intercalaire. La synthèse permettra de mieux comprendre la géothermométrie et son fonctionnement.

III. 6. 1. Travaux sur les réservoirs géothermiques carbonatés et évaporitiques

Tableau 5: Comparaison entre différents cas d'études, du point de vue géologie et degré de fiabilité des résultats géothermométriques

Site géothermal	Géologie	Référence	SiO ₂	Cations				IS	Diagramme de Giggenbach Na-K-Mg	δ SO ₄
				Na-K	Na-K-Ca	Mg-K ²	Na-Li			
Edremit geothermal field	Horst et graben granitique recouvert par du sédiment, volcanisme actif	Avşar et al., 2013	-	+ -	/	/	/	+	/	/
the island of Bali, Indonesia.	Ile volcanique, présence de chambre magmatique et de volcanisme actif	Purnomo et Pichler, 2015	-	+ -	+ -	/	+	/	/	/
Samothraki Island, Greece.	Métamorphique, volcanique	Dotsika, 2012	-	+ -	+ -	-	+ -	/	Equilibre partiel	+ -
Central Greece	Volcanique en horst et grabens, volcanisme et tectonique active	Dotsika, 2015	-	+ -	+ -	+ -	-	/	+	+ -
Panticosa system (Spain)	Volcanique Granitique, réseau de failles important	Asta et al, 2012	+ -	+ -	-	/	/	+	/	/

the Main Ethiopian Rift	Volcanique tectonique et volcanisme du rift est africain	Pürschel et al., 2013	-	+	+	-	-	/	+	/
<u>Zagros region, Iran.</u>	<u>Sédimentaire carbonaté et évaporitique, fréquence des failles</u>	<u>Mohammedi et al., 2010</u>	+	-	+	/	/	+	/	/
<u>Hamam Righa, Algérie</u>	<u>Sédimentaire Carbonaté, fréquence des failles</u>	<u>Belhai et al., 2016</u>	+	-	+	-	/	+	Eau immature	/
Tural Rajwadi, Maharashtra, India	volcanique (Basaltique) fracturée	Chatterjee et al., 2016	+ -	+	-	-	/	/	/	/
the Dixie Valley , Nevada, USA.		Wanner et al., 2014	+ -	+	+	+ -	/	+	/	/
<u>northern Jinan, Shandong, China.</u>	<u>Sédimentaire Carbonaté, fréquence des failles</u>	<u>Wang et al., 2015</u>	+	-	+	+	-	+	Eau immature	/

(Denizli Basin, Southwestern Anatolia, Turkey)	Volcanique et Métamorphique fissuré et très actif du point de vue tectonique	Alççek et al., 2015	+	-	-	-	/	+	Eau immature	/
the Sudetic Geothermal Region in Poland	Volcanique fissuré, recouvert par des sédiments	Adam et Jan., 2009	+ -	+ -	+ -	/	/	/	/	+ -
<u>The Seben-Keseno'zu' ,NW Turkey.</u>	<u>Sédimentaire carbonaté</u>	<u>Pasvanoglu , 2015</u>	+	-	+	+	/	/	/	/
Kirkgecit geothermal area, Turkey	Métamorphique, volcanique, volcanisme actif	Sanliyüksel et baba., 2011	-	+ -	-	/	/	+	Equilibre partiel	/
Northern areas of pakistan	Metamorphique, volcano-sédimentaire, failles active	Ahmad et al., 2002	+	+	/	+ -	/	/	/	-

Obock coastal hotspots, Djibouti	Volcano-sédimentaire, tectonique et volcanisme du rift est africain	Awaleh et al., 2015	+	+	/	/	/	+	Equilibre Partiel: mélange avec des eaux de mer et des eaux douces peu profonde	+
<u>Alhama de Granada, southern Spain</u>	<u>Sédimentaire carbonaté fréquence des failles</u>	<u>Lopez Chicano et al., 2001</u>	+	-	-	/	/	+	Eaux immatures	/
<u>Tiermas, Zaragoza, Spain</u>	<u>Sédimentaire carbonaté et évaporitique,</u>	<u>Blasco et al., 2017</u>	+/-	+/-	+/-	+/-	/	+	Equilibre Partiel proche de l'équilibre total	+/-
<u>Arnedillo, Spain</u>	<u>Sédimentaire carbonaté et évaporitique,</u>	<u>Blasco et al., 2018</u>	+/-	+	+	+/-	/	+	Equilibre Partiel proche de l'équilibre total(exception Na-K fiable)	+
<u>quelque sources thermales, Tunisie</u>	<u>sédimentaire</u>	<u>Ben dhia et Meddeb , 1987</u>	+	-	+	/	-	/	Eaux immatures	/

III. 6. 2. Travaux sur le continental intercalaire

III. 6. 2. 1. Tunisie:

Tableau 6: résultats du cas d'étude du CI dans la région de gabes (Makni et al., 2013).

Silica geothermometers	Cation geothermometers	Multiple mineral equilibrium (SI)	Giggenbach diagram Na-K-Mg
Quartz	K-Mg Giggenbach (1983)	Reed and Spycher (1984)	Giggenbach (1988)
Températures faibles	Températures faibles	Résultats fiables combinés aux résultats des géothermomètres à SiO₂ et à cation	Immature waters: manque d'équilibre chimique

Tableau 7: application de quelques géothermomètres au CI en Tunisie (Kamel, 2012)

Cation geothermometers	Multiple mineral equilibrium (SI)	Giggenbach diagram Na-K-Mg
Na-Li Kharaka and Marnier (1988)	Reed and Spycher (1984)	Giggenbach (1988)
températures surestimées	Bonnes estimations de températures	Eaux immatures: manque d'équilibre chimique

III. 6. 2. 2. Cas d'étude en Algérie

Hydrochemistry and geothermometry of an Albian aquifer from Oued Righ region in northeastern Algerian Sahara (Chaib et Kherici, 2014)

Contexte

La région d'Oued Righ est l'une des zones géothermiques les plus importantes du nord-est du Sahara algérien. Vingt-sept échantillons ont été prélevés en novembre 2010 et en avril 2012. Les échantillons d'eau ont été analysés pour les constituants chimiques dissous, majeurs et mineurs.

Résultats

Les échantillons prélevés dans l'aquifère CI sont caractérisés par des températures élevées variant de 40 ° C à 60 ° C et des conductivités de 2110 à 3370 $\mu\text{S} / \text{cm}$. Le total des solides dissous (TDS) des eaux thermales varie de 1488 à 5480 mg / l. Les eaux sont généralement de type sulfaté sodique et magnésienne et de type chloruré sodique. Les résultats de la modélisation de l'équilibre minéral indiquent que les eaux thermales d'Oued Righ sont sous-saturées par rapport aux minéraux évaporitiques et sursaturées ou presque en équilibre par rapport à la dolomite, à la calcite et à l'aragonite. Cet article présente des diagrammes ternaires de Na-K-Mg et Cl-SO₄-HCO₃ et un modèle de calcul, qui permet la localisation de l'eau géothermique avec les deux diagrammes, impliquant la connaissance de leur composition chimique.

Conclusions

Les eaux souterraines de l'aquifère albien d'Oued Righ montrent un changement de leurs propriétés chimiques entre les deux périodes d'échantillonnage, résultant des interactions eau-roche et des processus de mélange.

III. 6. 3. Conclusions sur la fiabilité des géothermomètres

D'après les cas d'étude cités précédemment on peut tirer quelques conclusions :

1) Pour un milieu **géologiquement volcanique**, les **meilleurs** résultats sont donnés par le diagramme de Giggenbach et les géothermomètres Na-K, Na-K-Ca, plus les géothermomètres à gaz.

2) les géothermomètres à silice sont plus sensibles aux dissolutions/précipitations, mélanges avec des eaux superficielles plus froides ; manque d'équilibre chimique dans les milieux volcaniques.

3) Pour un milieu géologiquement **Sédimentaire**, les **meilleurs** résultats sont donnés par les géothermomètres à **silice, Mg-K² et Na-K-Ca**, et ce en raison **du manque d'équilibre** des géothermomètres basés sur les **cations Na-K**.

4) La modélisation des indices de saturation à différentes températures semble toujours donner de **bon résultats**, quelque soit le **milieu géologique**. Cependant cette approche permet de distinguer les eaux immatures non **équilibrées**, **des eaux partiellement/totalement équilibrées**, tout comme le montre le diagramme ternaire Na-K-Mg de Giggenbach. La figure suivante (**Fig.14**) permet de mieux comprendre l'état **d'équilibre**.

D'autres auteurs ont aboutit aux mêmes conclusions (Pang et Reed, 1998; Ben Dhia et Meddeb, 1990). Leur commentaire sur "researchgate" (**annexe I**). La question posée était: *Quel est le meilleur géothermomètre chimique?*

Les réponses de ces chercheurs permettent donc de mieux argumenter cette synthèse bibliographique.

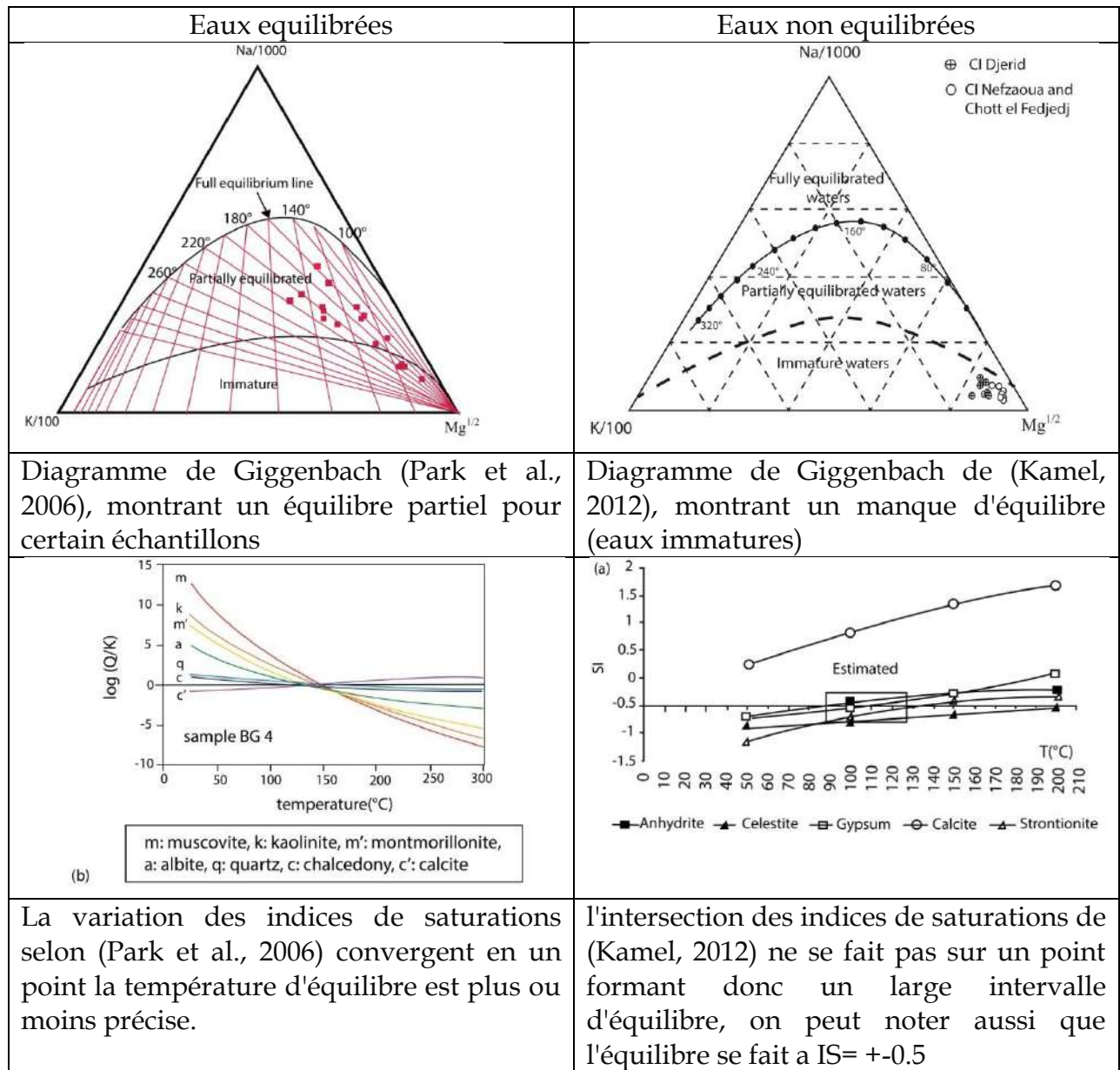


Fig.14. Comparaison entre des eaux équilibrées (Park et al., 2006) et des eaux non équilibrées (Kamel, 2012)

CHAPITRE III : MATERIEL ET METHODES

I. INTRODUCTION

Dans ce chapitre, nous développerons la méthodologie suivie pour l'étude du Continental Intercalaire :

- Toutes les informations sur l'inventaire des points d'eau, et forages.
- Les techniques de mesures et analyses physico-chimiques effectuées
- Les outils informatiques (logiciels), employés pour le traitement de nos résultats.

II. ECHANTILLONNAGE DES POINTS D'EAU

Les méthodes d'hydrogéochimie, utilisent l'analyse des éléments chimiques ou isotopiques dissous dans l'eau. Ce qui requiert aussi de bonnes techniques d'échantillonnage (prélèvement dans des bouteilles de polyéthylène). Les eaux prélevées doivent être conservé au frais (4 à 5 °C) et destiné aux analyses au laboratoire le plus tôt possible, et ce obligatoire pour éviter les processus modificateurs de la concentration des ions dans l'eau. Ce qui permet une bonne qualité des analyses chimiques (Rodier, 2016).

Trente-deux forages (32) Albien (CI) répartis à travers le Sahara ont été choisis pour l'échantillonnage. La zone d'étude, est très étendue, elle comprend la Wilaya de Ouargla et la Wilaya d'El Oued. Du Sud au nord, les points d'eau sont situés dans les localités de Ouargla, El Hadjira, Oued Righ (Touggourt, Djamàa et Meghaier) et la ville de l'Oued (**Fig. 15**). La plupart de ces forages n'ont pas été traité par Edmunds et al. (2003).

Deux campagnes d'échantillonnages ont été menées, visant à déterminer le plus possible de paramètres.

La première campagne a eu lieu entre le 25 Janvier 2017 et le 14 Février 2017. Les analyses des échantillons obtenus sont réalisées le 16 Février 2017. Les paramètres physico-chimiques testés durant cette campagne sont : (T°C, pH, CE). Les éléments chimiques majeurs (Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Cl^- , SO_4^{2-} , HCO_3^- , NO_3^-) et silice (SiO_2) ont été déterminés.

La deuxième campagne effectuée entre le 1er et le 7 décembre 2017, a intéressé les mêmes points d'eau que la 1^{ère} campagne, quoique, certains forages ont été fermés pour des problèmes techniques, et il n'a pas été possible d'y faire des prélèvements. C'est pour cette raison que nous n'avons pas pu rapporter la concentration en lithium dans ces forages. Les analyses ont intéressé les cations Na^+ , K^+ , Ca^{2+} et Li^+ (Lithium), faites avant le 21 décembre 2017. Durant cette 2^{ème} campagne, 16 échantillons destinés aux analyses isotopiques et éléments en trace, ont été adressés aux Laboratoires de l'Université de l'Arizona aux Etats Unis.

Les autres nappes (Complexe Terminal et nappe superficielle quaternaire) n'ont pas été étudiées vu qu'elles ne sont pas intéressantes du point de vue géothermal.

Les prélèvements sont stockés dans des flacons en polyéthylène, rincés au préalable à l'eau distillée, puis rincés par l'eau à analyser, et enfin remplis par l'eau à analyser. Ils sont conservés au frais (4 °C), puis transportés au laboratoire d'analyse physico-chimique.

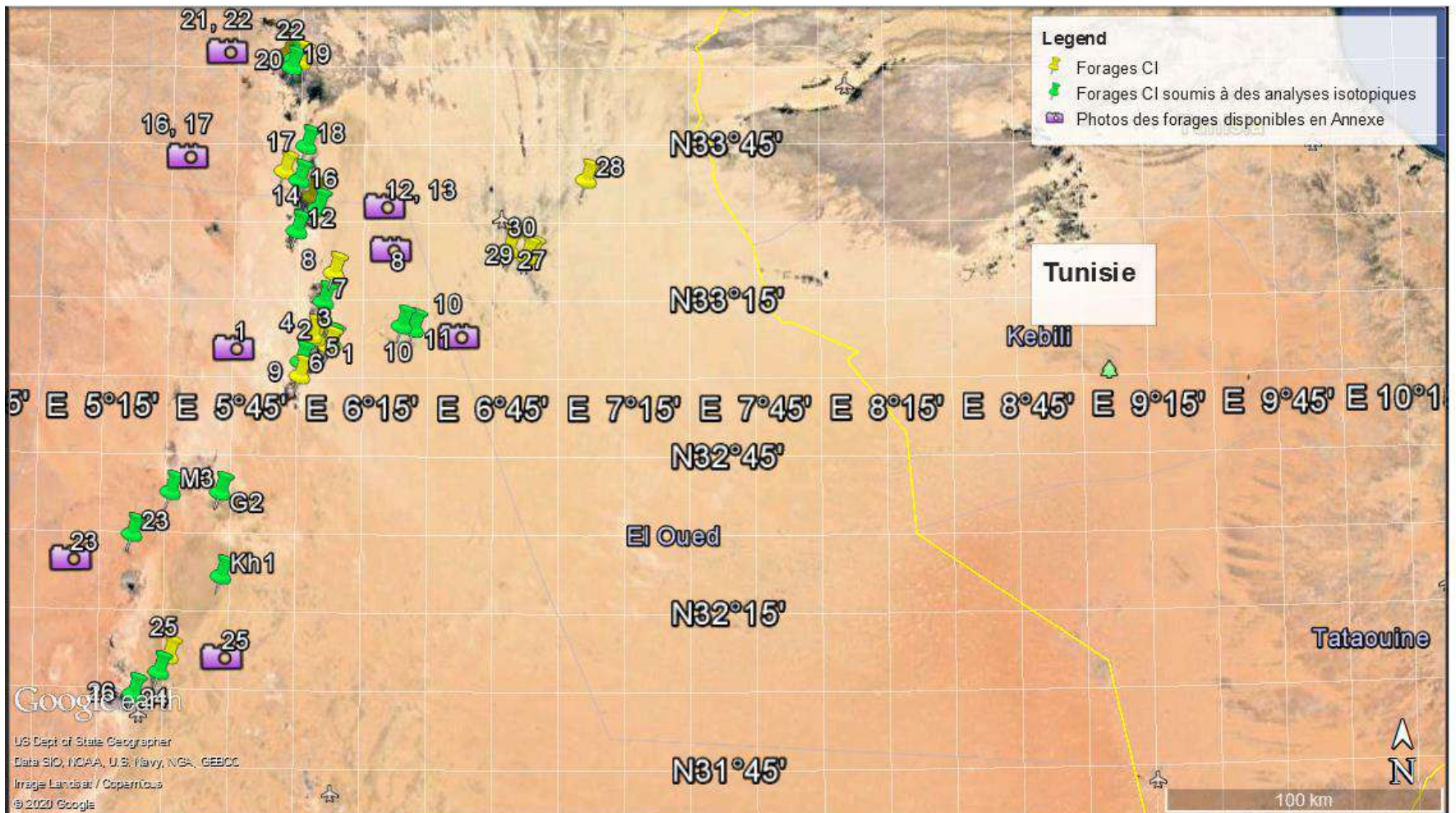


Fig. 15 : Position des points d'eaux échantillonnés dans la zone d'étude. Les photos sont présentes en Annexe (Annexe II).

Tableau 8 : Coordonnées des forages échantillonnés dans la zone d'étude

Nom	région	Localité	X	Y	X dec	Y dec
1	Oued Righ Sud (Touggourt)	Sidi Mahdi n°1	6°06'36"	33°03'19"	6.11	33.0552778
2		Sidi Mahdi n°2	6°06'12"	33°03'27"	6.10333333	33.0575
3		Sidi Mahdi n°3	6°06'03"	33°02'43"	6.10083333	33.0452778
4		Cité Rimel N.F	6°02'06"	33°04'51"	6.035	33.0808333
5		Aïn Sahara	6°02'54"	33°04'27"	6.04833333	33.0741667
6		Blidet Omar	5°59'24"	32°57'05"	5.99	32.9513889
7		Megarine	6°04'38"	33°11'24"	6.07722222	33.19
8		ONID Sidi Slimane	6°06'58"	33°16'57"	6.11611111	33.2825
9		Temacine	5°59'35"	32°59'49"	5.99305556	32.9969444
10		Ettaibat	6°22'48"	33°06'50"	6.38	33.1138889
11		Ettaibat (Ben Nacer)	6°25'27"	33°06'11"	6.42416667	33.1030556
12	Oued Righ Nord (Djamâa)	Aïn Choucha	5°58'11"	33°24'59"	5.96972222	33.4163889
13		Tigdidine	6°01'43"	33°31'36"	6.02861111	33.5266667
14		Sidi Amrane	6°03'02"	33°29'18"	6.05055556	33.4883333
16		Mazer	5°58'34"	33°34'47"	5.97611111	33.5797222
17		Mazer El Maleh	5°55'06"	33°36'34"	5.91833333	33.6094444
18		El Bared (Tindla)	6°00'05"	33°41'23"	6.00138889	33.6897222
19	Oued Righ Nord (Meghaier)	Tarfait Salah(Meghaier)	5°56'20"	33°56'43"	5.93888889	33.9452778
20		Dendouga	5°58'25"	33°57'51"	5.97361111	33.9641667
21		Aïn el Khadra	5°55'22"	33°59'14"	5.92277778	33.9872222
22		Aïn Sebbala (Meghaier)	5°56'51"	33°58'17"	5.9475	33.9713889
23	Ouargla	Hassi el Khefif	5°21'17"	32°26'20"	5.35472222	32.4388889
24		Hassi Ben Abdallah	5°27'56"	31°59'54"	5.46555556	31.9983333
25		Sempac	5°30'08"	32°02'56"	5.50222222	32.0488889
26		El Hdeb	5°22'09"	31°55'36"	5.36916667	31.9266667
Kh1		Khchem E'rih	05°41'55"	32°18'28"	5.68333333	32.3
G2	El Hadjira (Ouargla)	Gueddachi	5°41'27"	32°34'33"	5.69083333	32.5758333
M3		El Mir	5°30'01"	32°34'33"	5.50027778	32.5758333
27	El Oued	FORAGE ROUTE DE TOUGGOURT	6° 47' 11"	33° 21' 27"	6.78638889	33.3575
28		FORAGE Sahn el Berri	7° 05' 02"	33° 34' 56"	7.08388889	33.5822222
29		FORAGE ECHOUHADA	6° 52' 32"	33° 20' 17"	6.87555556	33.3380556
30		FORAGE 19MARS	6° 51' 19"	33° 20' 11"	6.85527778	33.3363889

III. MESURES ET ANALYSES DES PARAMETRES PHYSICO-CHIMIQUES

III.1. Mesures *in situ*

Les paramètres physico-chimiques : le potentiel d'hydrogène (pH), la température (T°), la Conductivité électrique (CE), ont été mesurés sur le terrain lors du prélèvement de l'échantillon, à l'aide d'un Multi-Paramètres de terrain de Marque HACH HQ40d (**Fig. 16**).



Fig. 16. Multi-Paramètre HQ40d utilisé pour les mesures in-Situ

III.2. Analyses au laboratoire

Les mesures et analyses des paramètres chimiques des eaux ont été effectuées au laboratoire d'analyses physico-chimiques de l'ANRH, de la Wilaya d'Adrar selon les protocoles (standards) de Rodier (2016).

III. 2.1. Analyses des sulfates, nitrates et Silice

Les sulfates, les nitrates et la Silice ont été analysés par un spectrophotomètre type DR2000, marque HACH, avec des réactifs en gélules :

III. 2.1.1 Dosage des Nitrates:

Principe :

Les nitrates sont réduits en nitrites par une solution d'hydrazine en milieu alcalin et en présence de sulfate de cuivre comme catalyseur.

Les nitrites obtenus sont alors dosés par colorimétrie: diazotation avec l'acide sulfanilique et capulation avec l' α - Naphtylamine. On mesure la densité du colorant ainsi formé à 520nm.

Réactifs:

- **Solution de sulfate de cuivre ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) :**
 - 2.6g de $\text{Cu SO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ additionnée de 40 ml d'acide sulfurique 1 N.
 - Eau distillée Q.S.P 1000 ml.
- **Solution d'hydrazine ($\text{NH}_2\text{-NH}_2 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$) à 0,1 N :**
 - 13 g de $\text{NH}_2\text{-NH}_2 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$.
 - Eau distillée Q.S.P 1000 ml.
 - Conserver en flacon brun bien bouché.
- **Solution de Soude (NaOH) à 0,05 N :**
 - 40g de soude par litre d'eau distillée.
- **Solution d'acide sulfanilique ($\text{H}_2\text{N SO}_3$) :**
 - 6g d'acide sulfanilique $\text{H}_2\text{N SO}_3$.
 - 200 ml acide chlorhydrique concentrée.
 - Eau distillée Q.S.P 1000 ml.
 - Conserver en flacon brun.
- **Solution α -Naphtylamine :**
 - 6g de α -Naphtylamine.
 - 40 ml acide chlorhydrique concentrée.
 - Eau distillée Q.S.P 1000 ml.

- Verser la poudre dans l'eau froide, en agitant. Ajouter quelque ml d'acide chlorhydrique concentrée. Achever la dissolution en chauffant très légèrement.
- Verser ensuite le reste d'acide et compléter à 1 litre d'eau distillée.
- Conserver en flacon brun.
- **Solution d'E.D.T.A :**
- Dissoudre 5 g d'E.D.T.A dans 1000 ml d'eau distillée. Cette solution est destinée à complexer le fer et les métaux lourds qui peuvent provoquer des interférences.
- **Solution d'acétate de sodium (NaCOO-CH₃, 3H₂O).**
- Dissoudre 272g d'acétate de sodium NaCOO-CH₃, 3H₂O.
- Eau distillée Q.S.P 1000 ml.
- **Solution mère de nitrate à 1000mg/l.**
- Dissoudre 1,631g de Nitrate de Potassium préalablement séché au dessiccateur et compléter à 1000ml par de l'eau distillée.
- **Solutions étalons :**
- Prendre successivement : 0,5, 1, 2, 4, 6, 8, 10 et 15 ml de la solution mère de nitrate et compléter chaque prélèvement à 100ml par de l'eau distillée.
- On obtient alors des solutions étalons contenant respectivement : 5, 10, 20, 40, 60, 80 ,100 et 150mg/l de nitrates.

Préparation des solutions de travail :

Mélange réducteur à préparer au moment de l'emploi :

- 5ml de la solution de Sulfate de Cuivre.
- 5ml de la solution d'hydrazine.
- Eau distillée Q.S.P 200 ml.

Mélange colorant (conserver en flacon brun) :

- 10ml d'acétone.

- 20ml d'acide sulfanilique.
- 20ml d'E.D.T.A.
- 20ml d'acétate de sodium.
- 20ml d' α -Naphthylamine.
- Eau distillée Q.S.P 1000 ml.
- Ajouter l' α -Naphthylamine en dernier et après dilution pour éviter la formation d'un précipité blanc laiteux.

Mode opératoire

Effectuer le dosage dans des flacons brun, de préférence.

Réaliser le mélange suivant en introduisant dans le flacon :

- 1 ml prise d'essai ;
- 5 ml de solution de soude à 0.05 M ;
- Agiter ;
- 5 ml de mélange réducteur ;
- Agiter ;
- Après une heure, ajouter 40 ml du mélange colorant ;
- Mettre à l'obscurité le mélange préparé pendant $\frac{1}{4}$ heure ;
- Mesurer la densité à 520 nm.

Laisser la coloration se développer dans l'obscurité pendant $\frac{1}{4}$ heure.

Mesurer sa densité à 520 nm.

Le passage à la colorimétrie ne doit intervenir que juste avant la mesure optique afin que la solution soit exposée un minimum de temps à la lumière à laquelle est très sensible.

La réduction des nitrates est partielle et varie avec le temps et la température. Il importe donc que la mesure des échantillons soit toujours accompagnée d'une mesure des solutions étalons, traitées dans les mêmes conditions.

Remarque : Essayer de ne pas exposer les flacons à la lumière avant leur passage au colorimètre. Il faut traiter les solutions étalons en même temps que les échantillons et dans les mêmes conditions car la réduction des nitrates en nitrites est une fonction du temps.

Expression des résultats

La courbe d'étalonnage donne directement les teneurs des échantillons de nitrates en mg/l.

III. 2.1.2 Dosage des Sulfates:

PRINCIPE :

Les sulfates sont précipités sous forme de sulfate de baryum par le chlorure de baryum. Le précipité ainsi obtenu, très fin est stabilisé par la gélatine. On effectue sur le trouble une mesure turbidimétrique à la longueur d'onde de 495 nm.

REACTIFS :

- SOLUTION DE CHLORURE DE BARYUM ET DE GELATINE

- 40 g de gélatine.
- 200 g de Chlorure de baryum (dissoudre à part).
- 3 g de Phénol (pour éviter une décomposition d'origine bactérienne de la gélatine).
- Eau distillée Q.S.P 2000 ml.

Remarque : dans le cas où la gélatine contient des sulfates apparaît un trouble de Ba SO_4 que l'on élimine par centrifugation.

- SOLUTION MERE DE SULFATE A 10 g/l

Dissoudre 13.755 g de $(\text{NH}_4)_2 \text{SO}_4$ préalablement desséché à l'étuve à 100°C puis au dessiccateur sous vide, dans de l'eau distillée, ajuster à 1000 ml.

- SOLUTIONS ETALONS

Prendre successivement : 50, 40, 30, 20, 15, 10 et 5 ml de la solution mère de SO_4^{2-} compléter chaque prélèvement à 1000 ml exactement par de l'eau distillée. On obtient alors des solutions étalons contenant respectivement :

500, 400, 300, 200, 150, 100 et 50 mg/l en SO_4^{2-} .

MODE OPERATOIRE :

- Placer les PE (5 ml) dans des erlenmeyers de 50 ml

Les PE des solutions étalons, le témoin (H_2O) et les échantillons sont alors traités de manière identique à savoir:

- On ajoute à chaque PE, 20 ml de la solution de BaSO_4 et de gélatine préalablement diluée au 1/6.

- On agite pour uniformiser le trouble et on laisse au repos pendant 20 minutes jusqu'à la mesure. Une nouvelle agitation aurait comme conséquences la formation de bulles d'air et par conséquent une perturbation des mesures.

- On effectue les lectures au colorimètre à la longueur d'onde de 495 nm en réglant le zéro avec le témoin.

EXPRESSION DES RESULTATS :

La courbe d'étalonnage donne directement la teneur en sulfates exprimés en mg/l.

III. 2.1.3. Analyse de la Silice

OBJET ET DOMAINE D'APPLICATION

Description de la méthode d'analyse colorimétrique de la silice présente dans les eaux sous diverses formes pour des concentrations comprises entre 0 et 20 mg/L de Si en cuves de 10 mm d'épaisseur

PRINCIPE

L'anhydride silicique donne avec le molybdate d'ammonium à pH 1,2 une coloration jaune due à la formation d'acide silico-molybdique. Cet acide est réduit à l'aide d'ascorbate de sodium en anhydride silico-molybdique de coloration bleue pouvant être dosée colorimétriquement à une longueur d'onde de 710 nm.

Matériel utilisé : Colorimètre Hach (DR 2000)

REACTIFS

Pour la préparation des réactifs, n'utiliser que de l'eau déminéralisée exempte de silice (conductivité inférieure ou égale à 1 $\mu\text{S}/\text{cm}$). Les matières premières doivent être de qualité analytique.

- Molybdate d'ammonium à 100 g/L
- Acide chlorhydrique au 1/2
- Acide oxalique à 100 g/L
- Solution-mère étalon à 1000 mg/L de SiO_2
- Solution-fille étalon à 20 mg/L de SiO_2
- Diluer au 1/50 en volume la solution précédente au moment de l'emploi.

MODE OPERATOIRE

Etalonnage

- Dans une série de fioles de 50 mL, introduire à la suite 0 - 5 - 10 - 15 - 20 - 25- 37.5 mL de solution-fille à 20 mg/L de SiO_2 et compléter à 50 mL avec de l'eau déminéralisée. Ceci correspond à une gamme étalon respectivement de 0 - 2 - 4 - 6 - 8 - 10- 15 mg/L en SiO_2 .

- Effectuer les mesures selon le mode opératoire du dosage (4.3).
- Tracer la courbe d'étalonnage (régression linéaire) : Absorbance en fonction de la concentration en SiO₂. En déduire le coefficient K donné par la formule :

$$K = C(\text{SiO}_2) \text{ mg/L} / \text{absorbance (D.O.)}.$$

Contrôle (tous les 6 mois)

- A partir de la solution-mère étalon à 1000 mg/L de SiO₂ (7.5), préparer une solution à 5 mg/L en SiO₂.
- Effectuer la mesure selon le mode opératoire du dosage (4.3).
- Si la valeur trouvée est à ± 5 mg/L de la valeur théorique, le contrôle est satisfaisant. Dans le cas contraire, effectuer un étalonnage (4.1) pour redéterminer le coefficient K.

Dosage

- Prélever une prise d'essai de 25 mL d'échantillon à analyser.
- Ajouter, en mélangeant, 1 mL de molybdate d'ammonium à 100 g, puis 0,5 mL d'acide chlorhydrique au 1/2.
- Attendre 5 mn. Une coloration jaune se développe.
- Ajouter, en mélangeant, 0,75 mL d'acide oxalique à 100 g/L.
- Attendre 2 mn.
- Ajouter, en mélangeant, 30 à 40 mg d'ascorbate de sodium (une pointe de spatule).
- Attendre 5 mn. Une coloration bleue se développe.
- Passer au colorimètre dans une cuve de 10 mm d'épaisseur à une longueur d'onde de 710 nm. Noter l'absorbance trouvée.

NB : Effectuer, pour obtenir, le zéro d'absorbance, un témoin avec de l'eau déminéralisée additionnée des réactifs précités.

Expression des résultats

- La concentration en silice C(Si) exprimée en mg/L est donnée par la formule : $C(\text{Si}) \text{ mg/L} = K \cdot A$

où K est le coefficient déterminé grâce à la courbe d'étalonnage

A est l'absorbance de l'échantillon analysé en D.O.

- $\% \text{ Si} = C(\text{Si}) \text{ mg/L} \cdot \text{coefficient de dilution} / m \text{ (g)}$
- pour convertir Si en SiO₂ diviser le résultat par 0.4674

Remarques

- L'interférence due aux phosphates est éliminée par l'addition d'acide oxalique qui détruit l'acide molybdophosphorique.
- Le fer interfère au-delà de 5 mg/L.
- La limite de détection est de 0,1 mg/L de SiO₂.

III. 2. 2. Dosage des chlorures:

PRINCIPE :

Les chlorures, en présence du thiocyanate mercurique et de l'alun ferrique donnent en milieu nitrique acide un complexe coloré orange susceptible d'un dosage colorimétrique à la longueur d'onde de 470 nm.

REACTIFS :

- SOLUTION SATUREE DE THIOCYANATE MERCURIQUE

Dissoudre 2 g Hg (SCN)₂ dans 2 litres d'eau bidistillée.

- SOLUTION D'ALUN FERRIQUE

- 67 g d'Alun ferrique Fe₂(SO₄)₃ · NH₄ 24 H₂O.

- 430 ml d'acide nitrique concentré.
- Eau distillée Q.S.P 1000 ml.

- SOLUTION MERE DE CHLORURES A 10 g/l

Dissoudre 20,984 g de Chlorure de potassium pur préalablement desséché 12 heures à l'étuve à 100°C dans de l'eau distillée, ajuster à 1000 ml.

- SOLUTIONS ETALONS

Prendre successivement : 100, 80, 65, 50, 35, 20, 10 et 5 ml de la solution mère de Cl⁻ compléter chaque prélèvement à 1000 ml exactement par de l'eau distillée. On obtient alors des solutions étalons contenant respectivement : 1000, 800, 650, 500, 350, 200, 100 et 50 mg/l en chlorures. Les stocker dans des flacons étiquetés.

MODE OPERATOIRE :

- mettre les PE (5ml) dans des erlenmeyers de 50 ml.
- Les PE des solutions étalons, le témoin (H₂O) et les échantillons sont alors traités de manière identique à savoir:
 - On ajoute dans l'ordre 15 ml de la solution de thiocyanate mercurique préalablement diluée au 1/3 puis 15 ml de la solution nitrique d'alun ferrique également diluée au 1/6.
 - Agiter vigoureusement les erlenmeyers pour uniformiser la coloration qui apparaît et on laisse au repos pendant ½ heure.
 - Effectuer les lectures au colorimètre à la longueur d'onde de 470 nm en réglant le zéro avec le témoin.

EXPRESSION DES RESULTATS :

La courbe d'étalonnage donne directement la teneur en chlorures en mg/l.

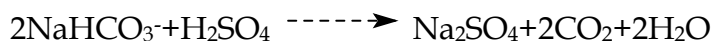
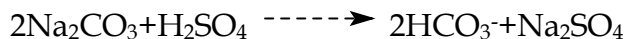
III. 2. 3. Dosage des carbonates et bicarbonates

L'utilisation de la méthode potentiométrique pour le dosage des carbonates, bicarbonates et les OH⁻ offre de nombreux avantages. Elle évite toute erreur d'estimation particulière aux méthodes utilisant des indicateurs colorés. En outre elle est particulièrement intéressante dans le cas d'eaux troubles ou colorées.

Principe :

Les carbonates n'existant qu'à pH > 8,3 et les bicarbonates si le pH est compris entre 4,4 et 8,3. Au cours d'un dosage acimétrique doublé d'une mesure de pH, à quel moment ces ions sont encore présents ou non dans l'échantillon.

Lors d'une attaque acide, les carbonates se décomposent en deux étapes :



Réactifs :

- Solution tampon pH/10 et pH/4
- Solution H₂SO₄ à 0,01 N

Mode opératoire :

La mesure du pH est simple on prend un bécher après rinçage par de l'eau distillée on le remplit par de l'eau analysé.

- Allumer le pH-mètre (bouton On/Off).
- Rincer l'électrode par de l'eau distillée.
- Ajouter à la burette (elle doit être rincée par de l'eau distillée) H₂SO₄ à 0,01 N.
- émerger l'électrode dans le bécher contenant de l'eau à analyser et on observe la valeur de pH.

1) Si pH > 8,3

On ouvre la burette goutte à goutte et on arrête quand le pH-mètre indique pH=8,3 ; on note le volume d'acide sulfurique V_1 versé.

2) Si pH est compris entre 4,4 et 8,8

On jouter à la burette H_2SO_4 à 0,01 N jusqu'à obtenir pH = 4.4; on note le volume d'acide V_2 ml versé.

- Si $V_2 < 5$ ml prendre 40 ml de PE
- Si $V_2 > 10$ ml prendre 10 ml de PE

Calculs :

Premier cas : Si pH > 8,3

Deux cas se présentent :

- 1) $V_2 > 2V_1$: il y a des bicarbonates dans l'échantillon ce qui implique une teneur négligeable en OH^- .

$$OH^- = 0; CO_3^{2-} (\text{mé/l}) = (2V_1 \times 0,01 \times 1000) / PE \text{ ml}$$

$$\text{Conversion: } CO_3^{2-} (\text{mg/l}) = CO_3^{2-} \text{ mé/l} \times 30$$

$$HCO_3^- (\text{mé/l}) = [(V_2 - 2V_1) \times 0,01 \times 1000] / PE \text{ ml}$$

$$\text{Conversion : } HCO_3^- (\text{mg/l}) = HCO_3^- \text{ mé/l} \times 61$$

- $V_2 < 2V_1$ il y a des OH^- dans l'échantillon donc une teneur en bicarbonates négligeable.

$$HCO_3^- = 0; OH^- (\text{mé/l}) = [(2V_1 - V_2) \text{ ml} \times 0,01 \times 1000] / PE \text{ ml}$$

$$\text{Conversion: } OH^- (\text{mg/l}) = OH^- \text{ mé/l} \times 17$$

$$CO_3^{2-} (\text{mé/l}) = [2(V_2 - V_1) \text{ ml} \times 0,01 \times 1000] / PE \text{ ml}$$

$$\text{Conversion: } CO_3^{2-} \text{ mg/l} = CO_3^{2-} \text{ mé/l} \times 30$$

Deuxième cas : pH est compris entre 4,4 et 8,3

Dans ce cas Il n'y a ni carbonates ni OH^- dans l'échantillon.

$$\text{HCO}_3^- (\text{mé/l}) = V_2 \text{ ml} \times 0,01 \times 1000$$

Conversion : $\text{HCO}_3^- \text{ mg/l} = \text{HCO}_3^- \text{ mé/l} \times 61$

III. 2. 4. Dosage du sodium (Na^+), potassium (K^+) par photométrie de flamme

PRINCIPE :

Les ions en solution sont portés, au moyen d'une flamme de température convenable à un niveau énergétique supérieur à la normal (on dit que les atomes sont excités par la flamme). Libérés de la flamme, ils restituent l'énergie acquise en émettant une radiation caractéristique de l'élément. On pulvérise donc au moyen d'un gicleur, la solution à doser dans une flamme de température déterminée par l'élément que l'on recherche. On sélectionne la radiation attendue au moyen d'un filtre. L'intensité de la radiation est proportionnelle à la concentration de l'élément présent dans la solution. On établit donc une gamme étalon pour chaque élément dosé et l'on s'y réfère pour déterminer une

concentration inconnue. Le sodium et le potassium sont dosés à partir de la même solution étalon à des sensibilités différentes du photomètre de flamme. Le calcium est dosé par sa gamme étalon propre.

Le sodium Na^+ et le potassium K^+ le Lithium Li^+ sont analysés par un photomètre à flamme, de marque JENWAY, PFP7, de précision : $< 0.2 \text{ ppm}$. Les courbes d'étalonnage correspondantes au dosage de ces éléments sont représentées dans la **figure 18**.

REACTIFS :

- SOLUTION MERE DE SODIUM ET DE POTASSIUM

Dissoudre dans de l'eau distillée 25,434 g de chlorure de sodium préalablement séché à l'étuve à 100°C pendant 12 heures puis refroidi au dessiccateur.

Dissoudre simultanément 3,823 g de chlorure de potassium préalablement séché à l'étuve à 100°C pendant 12 heures puis refroidi au dessiccateur.

Compléter le tout à 1000ml par de l'eau distillée.

On obtient une solution contenant 10 000 mg/l en Na⁺ et 2 000 mg/l en K⁺.

- SOLUTIONS ETALONS EN Na⁺ et K⁺

Mettre successivement dans des fioles jaugées à 1000 ml : 50, 40, 30, 20, 15, 10, 5 et 2 ml de la solution mère en Na⁺ et K⁺ compléter à 1000 ml par de l'eau distillée.

On obtient des solutions étalons contenant respectivement :

500, 400, 300, 200, 150, 100, 50 et 20 mg/l de Na⁺.

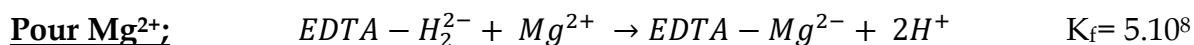
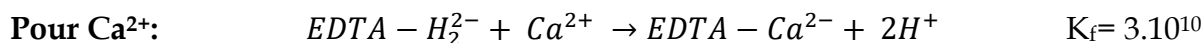
100, 80, 60, 40, 30, 20, 10 et 4 mg/l de K⁺.

III. 2. 5. Dosage du calcium et du magnésium

PRINCIPE :

Le sel disodique de l'acide Ethylène Diamino Tétra Acétique cristallisé avec H₂O, appelé aussi complexon ou versénate forme avec un nombre de cation des complexes dont la stabilité dépend essentiellement du pH, d'où l'appellation de la méthode de complexometrie.

REACTIONS CHIMIQUES;



REACTIFS :

- SOLUTION E.D.T.A

40 g E.D.T.A

5 g Soude caustique

1 g Chlorure de Magnésium.

Dissoudre 40 g E.D.T.A, ajouter les 5 g Na OH puis ajuster avec de l'eau distillée Q.S.P 1000 ml.

Dissoudre à part 1g de chlorure de magnésium, ajuster avec de l'eau distillée Q.S.P 1000 ml.

Mélanger les 2 litres ainsi obtenus et y ajouter 8 autres litres d'eau distillée ce qui donne 10 litres d'E.D.T.A.

- SOLUTION : Tampon pH = 10 (Ca/Mg)

Le Tampon pH = 10 est constitué par des mélanges à volume égale des solutions A et B.

Solution A

Peser 67 g de Chlorure d'ammonium préalablement séché 12 heures à l'étuve à 100°C puis refroidi au dessiccateur.

Ajouter 400 ml d'Ammoniaque à 28% (448 ml à 25%)

Compléter à 1000 ml par de l'eau distillée.

Solution B

Dissoudre à 2 litres d'eau distillée 1,5 Kg environ de Tartrate double de Sodium et de Potassium appelé couramment sel de seignette. Chauffer jusqu'à dissolution totale et ajuster à 2 litres.

- SOLUTION DE SOUDE N (Ca)

40 g de Soude par litre d'eau distillée.

- INDICATION COLORE

1. Dosage du Ca+Mg

Mélanger intimement puis broyer au mortier 100 g de Chlorure de Sodium préalablement séché et une quantité de Noir d'Eriochrome T telle qu'on obtient un mélange de coloration mauve. On décèle la fin du virage par le Noir Eriochrome T qui vire du rose au bleu.

2. Dosage du Ca

Mélanger intimement puis broyer au mortier 100 g de Chlorure de Sodium préalablement séché et une quantité de Patton et Raeder (Acide hydroxy-2 (Hydroxy- 2 Sulfo- 4 Naphtoi-3)). On observe la fin du virage quand la couleur passe alors du rouge au bleu franc.

MODE OPERATOIRE :

TITRE DE L'E.D.T.A

- Le dosage de l'E.D.T.A s'impose à chaque fois que le remplissage du flacon doseur est fait. On prépare une solution de Ca CO₃ à 1 g/l (attaque de 1 g de Ca CO₃ par H Cl dilué puis ajuster à 1 litre par de l'eau distillée. Le Ca CO₃ doit avoir été séché à l'étuve puis refroidi au dessiccateur). On prélève 10 ml qui seront dosés en même temps que les échantillons. Cette solution contient 20 mé/l de Ca⁺⁺
- Les PE ayant été placés dans des béchers de 50 ml on y ajoute systématiquement 2 ml de Tampon (Ca/Mg) et 2 ml de Na OH (Ca) et une pincée d'indicateur; la solution prend une teinte rose (Ca/Mg) et rouge (Ca).
- La solution étalon de Ca⁺⁺ et les échantillons ainsi préparés sont alors traités de manière identique. L'E.D.T.A étant placé dans la burette, on verse jusqu'au virage du rose au bleu en maintenant une agitation dans le bécher. On notera soigneusement le volume :

V1 d'E.D.T.A nécessaire pour faire virer la solution étalon de Ca⁺⁺

V2 d'E.D.T.A nécessaire pour faire virer les échantillons.

1. Calcul de la normalité de l'E.D.T.A

10 ml à 20 mé/l de Calcium ont été dosés par V1 d'E.D.T.A

$$N_{\text{E.D.T.A}} \text{ mé/l} = \frac{20 \times 10}{V1} = \frac{200}{10}$$

2. Teneur en Calcium et Magnésium des échantillons

$$X \text{ mé/l Ca+Mg} = N_{\text{E.D.T.A}} \text{ mé/l} \times \frac{V2}{PE \text{ ml}}$$

3. Teneur en Calcium des échantillons

$$X \text{ mé/l Ca} = N_{\text{E.D.T.A}} \text{ mé/l} \times \frac{V2}{PE \text{ ml}}$$

4. Teneur en Magnésium des échantillons

$$\text{mé/l de Mg} = \text{mé/l de Ca+Mg} - \text{mé/l de Ca}$$

III. 2. 6. Analyse du Lithium (Li⁺), la Silice (SiO₂) et l'Aluminium (Al³⁺) par ICP-MS

16 échantillons ont été destinés aux analyses par spectrophotométrie à absorption atomique au Laboratoire de l'université de l'Arizona" The Arizona Laboratory for Emerging Contaminants". le 27 Fevrier 2018.

Le Lithium (Li⁺), la Silice (SiO₂) et l'Aluminium (Al³⁺) ont été dosé par un instrument de marque **Agilent 7700 ICP-MS**.

III. 2. 6. 1. Principe de la Spectrométrie de masse à plasma à couplage inductif (ICP-MS)

L'ICP-MS (*ICP mass spectrometry*) utilise le fait que des ions peuvent être séparés les uns des autres par applications de champs électromagnétiques, en fonction de leur masse atomique, de leur charge électrique et de leur vitesse.

Partant du principe que les ions générés par le plasma d'argon sont en général ionisés une seule fois, et sous réserve d'adopter soit un dispositif d'analyse peu sensible à la variation initiale de vitesse, soit de filtrer les ions en fonction de cette vitesse avant l'analyse, il est possible de séparer les ions du plasma en fonction de leur seule masse atomique. Bien que plusieurs éléments chimiques puissent avoir la même masse (on parle alors d'isobare), chaque élément possède une composition isotopique, c'est-à-dire une distribution de ses atomes entre plusieurs isotopes, unique. Cette caractéristique permet de s'affranchir des interférences isobariques (c'est-à-dire la superposition à la même masse mesurée des signaux de deux éléments partageant un isobare), et de certifier que le signal mesuré correspond à l'élément recherché.

Les ICP-MS permettent de doser en routine la plupart des éléments à des concentrations massiques de l'ordre de 1 µg l⁻¹, soit de l'ordre de la partie par milliard en masse (en anglais ppb, abréviation de *part per billion*). Les dernières générations d'instruments, avec

divers dispositifs d'augmentation de la sensibilité et de réduction des interférences isobariques liées au gaz plasmagène, sont capables de travailler en routine sur des concentrations de l'ordre de la partie par milliard en masse (en anglais ppq, *part per quadrillion* en échelle courte)² dans des matrices simples, comme des éléments en solution diluée.

Dans ce cas, la principale source d'erreur est la préparation, il faut travailler en salle blanche pour espérer doser des traces à de telles teneurs.

III. 2. 6. 2. Protocole analytique

L'appareil Agilent 7700, requiert peu de manipulation chimique vu que les principales composantes de l'appareil sont connectées à un ordinateur (manipulés par celui-ci), et l'analyse se fait exclusivement par logiciel (**Fig. 17**).

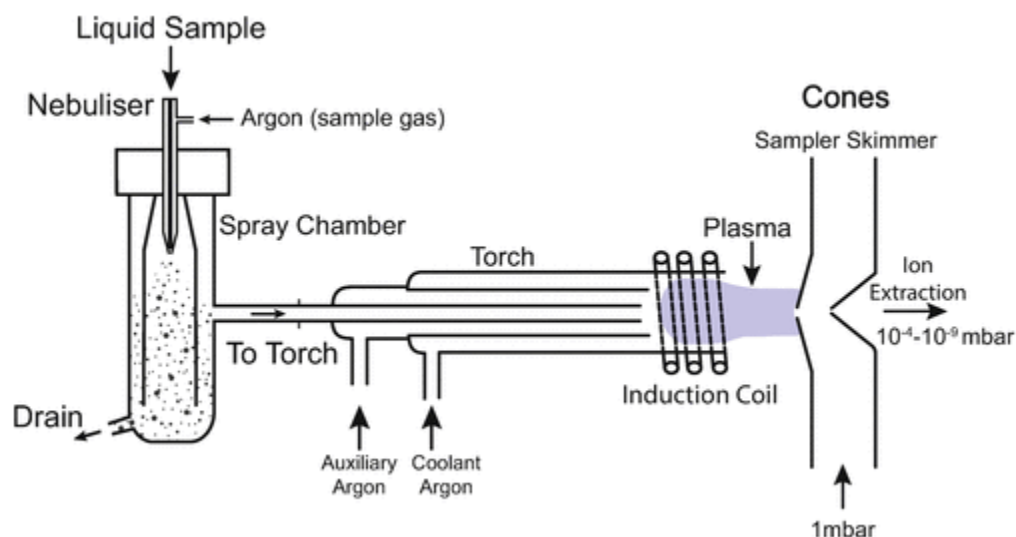


Fig. 17: schéma représentatif des différents composés d'un instrument ICP-MS typique. Ces composés sont connectés à un ordinateur et manipulés par logiciel informatique.

1) L'appareil Agilent 7700 requiert du gaz d'argon et Helium pour fonctionner. Allumer le gaz et connecter le tubage de la pompe "puri pump".

2) S'assurer de la disponibilité de l'eau distillée (position 1) et du réactif HNO₃ (position 2) dans l'autosamplé (l'auto-échantillonneur).

L'auto échantillonneur est un support contenant les différentes solutions utilisé par l'ICP-MS.

3) Le logiciel ICP-MS "instrument control" permet de voir et manipuler les composés de l'ICP-MS. Cliquer sur "Plasma ON" pour allumer et commencer la procédure d'analyse.

4) Mettre la pipette de l'auto-échantillonneur dans l'eau distillée. Pour ce faire, cliquer sur Autosampler → position 1(Bottle 1) → Go to

la pipette se déplace sur la première position. Ce qui va permettre à la pompe d'injecter de l'eau distillé dans l'appareil qui va se chauffer dans 20 minutes.

- Calibration et étalonnage de l'appareil

5) S'assurer de la disponibilité de la solution d'étalonnage dans la position 3.

6) Cliquer sur autosampler → Position 3 → Go to

7) Cliquer sur Plasma → Torch axis setting, une bulle d'air passe du tube vers l'instrument, permet de stabiliser le plasma.

8) Run → Torch axis → auto setting; permet l'ajustement de la "Torch"(hauteur et position horizontale; Fig. 17) et le nettoyage de la pipette pour avoir le meilleur signal (connection) avant de passer aux réactions chimiques.

9) La réaction chimique et tout ce qui est utilisé comme appareil et commandes est appelé "Batch".

Créer → new batch folder → Create from an existing batch (choisir le batch)
→ Save.

- Calibration et étalonnage du batch

10) Cliquer sur l'onglet "Data Analysis" → Analyte → Choisir l'élément a analyser

11) Cliquer sur l'onglet "full quant" pour accéder à l'interface qui va dessiner la courbe d'étalonnage et vérifier l'unité → choisir "ppb"

12) La partie liste des échantillons "Sample list" est un tableau de calibration, qui permet de Choisir l'unité, le type d'échantillon, le niveau "level" ainsi que la position de l'échantillon a analyser dans l'autosampler

Cliquer Sample type → choisir Cal Blk pour les deux premiers échantillons (étalons). Blk signifie "Blank" ou "zéro" 0. Choisir Cal Std "Standard" pour le reste des échantillons. Cette partie doit ressembler au tableau ci-dessous

Tableau 9: tableau montrant la partie "sample list" comprise dans l'onglet "full quant"

Sample type	File Name	Level	Sample name	Vial#
Cal Blk	Batch name	Level 1	0 ppbA	Position du tube d'échantillonnage dans l'auto-échantillonneur. "Numéro de Position dans Auto sampler"
Cal Blk	Batch name	Level 1	0 ppb B	
Cal Std	Batch name	Level 2	1 ppb	
Cal Std	Batch name	Level 3	5 ppb	
Cal Std	Batch name	Level 4	10 ppb	

- Calibration et étalonnage du mode d'acquisition de données

13) Une fois la liste des échantillons finie "sample list", rendez vous à l'onglet "Acq method" (acquisition method).

14) Deux choix sont disponible "no gas mode" et "Helium mode", choisir no gas mode.

Choisir position 3 dans auto sampler qui représente la solution d'étalonnage "tune solution", et attendre pour le transfert de la bulle d'air (similaire à l'étape 7).

15) Cliquer "Send to ICP-MS" pour transférer les données vers l'ICP-MS

16) Cliquer "Start signal monitoring" → OK, une collection de données est notée (durant 1 minute). Cliquer sur "Stop signal monitoring".

17) Les données doivent ressembler au tableau ci dessous.

Tableau 10: correspond à l'acquisition des données dans le mode "Sans gaz"

Tune solution	counts
59	20000
89	30000
205	20000
75	Analyse à déterminer non présente dans la tune solution et est différente de la position 3
156/40	Oxydes < 2%
70/140	Double charge < 4%

18) Choisir Helium mode dans l'onglet "Acq method" → Start signal monitoring

19) Helium mode → send to ICP-MS → Start signal monitoring → OK

Collection des données → Stop signal monitoring.

Aboutir à des données similaire au tableau ci-dessous.

Tableau 11: correspond à l'acquisition des données dans le mode "Helium"

Tune solution	counts
59	9000
89	12500
205	18000
70/140	< 3%
156/140	< 1%
75	Analyse à déterminer non présente dans la

	tune solution et est différente de la position 3
--	--

20) Save batch → Auto sampler → raise probe → Go to

pour enlever la pipette de la solution de calibration "tune solution".

21) Auto sampler → Vial 1 → Go to

22) Créer une file d'attente → vérifier "Data analysis" et "full quant" → Save batch → add to the queue.

23) Cliquer sur le Grand bouton Queue pour commencer les analyses.

24) Ouvrir le logiciel "Mass analyzer" qui va travailler simultanément avec le logiciel "instrument control"

25) Une courbe d'étalonnage est dessinée sur le logiciel "mass analyzer". Si un point d'étalonnage est très loin de la courbe "droite linéaire", faite un clique gauche dessus pour l'éliminer.

26) Après la collection des données, placez le curseur sur la charte, faite un clique droit et choisir "export table", puis "Save". Un tableau Excel apparait contenant les analyses effectués (qui peut être enregistré sur flash disque).

27) Avant d'éteindre l'appareil cliquer sur "Auto sampler" → Home → Go to

Ouvrir les solutions et l'auto-échantillonneur.

28) Cliquer → Plasma "OFF" → Yes

29) Deconnecter le tubage de la pompe et fermer le gaz.

Remarque: Le lien suivant contient un tutoriel détaillé disponible sur internet "Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry Tutorial"

<https://www.youtube.com/watch?v=Plr3OiMCMv8&t=1046s>

III. 2. 7. Dosage du Lithium (Li⁺) par la méthode de Hamzaoui et al. (2006)

Avant d'avoir analysé le lithium par absorption atomique, nous avons utilisé deux différentes méthodes par photométrie de flamme, La première consiste à introduire directement au photomètre à flamme qui a donné également de bons résultats.

La deuxième a été traitée par (Hamzaoui et al., 2006) en détail, cette dernière méthode est conçue pour les eaux salées fortement minéralisées (il faut avoir au minimum un TDS supérieur à 7 g/L). Selon (Hamzaoui et al., 2006) La méthode conventionnelle est sujette à des interférences de Sulfates et de Magnésium, donnant de faux résultats lors de l'analyse au photomètre à flamme. Cette méthode est résumée ci-dessous.

Protocole d'analyse du lithium pour les eaux à faible concentration en Magnésium (Mg < 20g/l) selon Hamzaoui et al., (2006) :

Réactifs nécessaires : BaCl₂(C=0.1 mol/l) et 2-propanol

La première étape consiste à précipiter les sulfates sous forme de poudre BaSO₄ en ajoutant une solution de BaCl₂, et ce pour éviter la précipitation des sels Li₂SO₄. Cela se fait selon la réaction suivante : $SO_4 + BaCl_2 \rightarrow BaSO_4 + Cl_2$

1) Calculer V_{bacl₂} nécessaire pour chaque échantillon :

Définir V_p = 2.5 ml

$n = \frac{m}{M}$ avec m = masse des sulfates de notre échantillon, par exemple 600mg/l soit 0.6g/l =>

$$n = \frac{0.6}{96.06} \Rightarrow V_{bacl_2} = \frac{n}{c} = \frac{0.006246}{0.1} \Rightarrow V_{bacl_2} = 0.15615 \text{ ml}$$

2) prendre V_p = 2.5ml de la solution à analyser et lui rajouter V_{bacl₂}

3) filtrer sous vide en rajoutant l'eau distillée (taille du papier filtre 0.45µm)

4) récupérer et évaporer la solution filtrée dans une plaque chauffante jusqu'à v = v_p = 2.5 ml.

5) Ajouter 40ml d'isopropanol (2-propanol) et agiter pendant 1min30, cette étape est nécessaire pour précipiter les sels chlorurés (NaCl et/ou KCl) contenu dans les saumures.

- 6) filtrer sous vide a $0.45\mu\text{m}$.
- 7) Distillation (isopropanol+solution) pour séparer l'isopropanol de la solution.
- 8) Récupérer et ajuster la solution à 2.5 ml (évaporer la solution jusqu'a $v=2.5$ ml).
- 9) diluer à 50 ml pour pouvoir l'analyser au photomètre a flamme (**Fig. 18**).
- 10) Procéder à l'analyse par photométrie de flamme de la même façon qu'avec le sodium et le potassium, c'est à dire : dessiner la droite d'étalonnage à partir des solutions étalons. Ensuite introduire l'échantillon à analyser et déterminer sa concentration de lithium.

La droite d'étalonnage est une fonction $y = ax+b$ où x est la concentration de l'élément analysé (qu'on veut déterminer), et y est la lecture donnée par le photomètre.

Notre droite d'étalonnage pour le lithium a été $y= 7.6571x + 1.8667$ (**Fig. 19**).

- Les meilleurs résultats obtenus sont ceux de l'ICP-MS fait à l'ALEC (Université de l'ARIZONA).



Fig. 18: Photomètre à flamme utilisé pour l'analyse du lithium (JENWAY PFP 7)

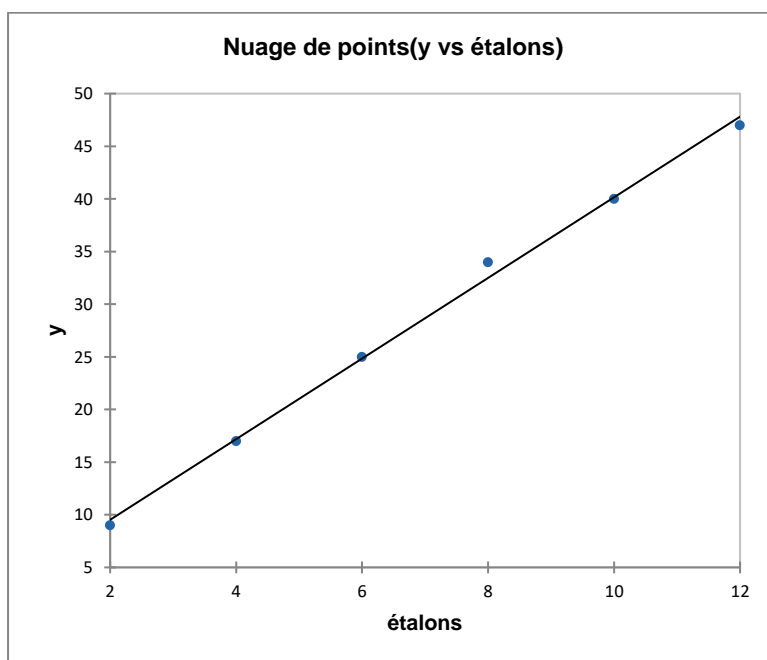


Fig. 19 : Courbe d'étalonnage du lithium

III.2. 8. Analyses isotopiques par spectrométrie de masse

L'échantillon a été directement introduit dans le spectromètre de masse pour l'analyse de l'isotope $\delta^{18}\text{O}$ (H_2O). Tant dis que les isotopes des sulfates ont été traité avant leur introduction dans le spectromètre de masse.

Pour $\delta^{18}\text{O}$ (SO_4) et $\delta^{34}\text{S}$ (SO_4), les analyses ont été effectuées par précipitation de sulfate dissous sous forme de poudre de BaSO_4 (en ajoutant une solution de BaCl_2). La poudre BaSO_4 a été convertie respectivement en gaz CO et SO_2 , permettant ainsi des mesures par spectrométrie de masse. Le protocole est expliqué dans les prochains paragraphes.

Remarque :

Les isotopes sont des atomes qui ont le même numéro atomique Z mais un nombre de nucléons A différents. Ils sont exprimés en quantités relatives ou rapports dites **ratios**, en tant que $^{18}\text{O} / ^{16}\text{O}$ ou $\delta^{18}\text{O}$ oxygène en « pour mille » ‰. Les quantités relatives de ces deux isotopes dans un échantillon d'eau, la glace, la roche, la plante, etc. sont fonction de l'environnement (abondance naturelle). De ce fait, on écrit $\delta^{18}\text{O}$ (et non pas ^{18}O correspondant à l'appellation de l'isotope lourd de l'oxygène) le fractionnement isotopique entre ^{18}O et ^{16}O .

III. 2. 8.1. L'isotope du soufre 34 dans les Sulfates

Le $\delta^{34}\text{S}$ a été mesuré sur du gaz SO_2 par un spectromètre de masse à rapport de gaz à flux continu (ThermoQuest Finnigan Delta PlusXL). Les échantillons ont été brûlés excessivement à 1030 degrés Celsius avec O_2 et V_2O_5 en utilisant un analyseur élémentaire (Costech) couplé au spectromètre de masse. La normalisation est basée sur les normes internationales OGS-1 et NBS123, et plusieurs autres matériaux sulfurés et sulfates qui ont été comparés entre les laboratoires. L'étalonnage est linéaire dans la plage de -10 à +30 par millième de pousse. La précision est estimée à $\pm 0,15$ ou mieux (1s), selon les normes internes répétées.

III. 2. 8.2. L'Oxygène 18 des Sulfates

Le $\delta^{18}\text{O}$ du sulfate a été mesuré sur du gaz CO par un spectromètre de masse à rapport gaz à flux continu (Thermo Electron Delta V). Les échantillons ont été brûlés excessivement à 1350 ° C en utilisant un analyseur élémentaire à combustion thermique (ThermoQuest Finnigan)

couplé au spectromètre de masse. La normalisation est basée sur la norme internationale OGS-1. La précision est estimée à $\pm 0,3$ par million ou mieux (1s), en fonction de normes internes répétées.

III. 2. 8.3. L'Oxygène 18 de l'eau

$\delta^{18}\text{O}$ a été mesuré par un spectromètre de masse à rapport isotopique de source de gaz (Finnigan Delta S). Les échantillons ont été équilibrés avec du gaz CO_2 à environ 15°C dans un dispositif d'équilibrage automatisé couplé au spectromètre de masse. La normalisation est basée sur les matériaux de référence internationaux VSMOW et SLAP. La précision est de 0,08 pour mille ou mieux pour $\delta^{18}\text{O}$ sur la base de normes internes répétées.

III.3. Outils informatiques

III.3.1. Phreeqci, v, 3.1.7 (Parkhurst et Appelo, 2013)

L'étude géochimique a été effectuée par simulation à l'évaporation naturelle (température de l'échantillon), en utilisant le logiciel thermodynamique chimique, Phreeqci. v.3.1.7. Le calcul de l'indice de saturation ($\text{IS} = \log(Q) / \log(K_{\text{ps}})$) des minéraux dissous dans l'eau a été mené en utilisant la loi de Debye-Hückel, en considérant que l'état d'équilibre se fait à ± 0.5

III.3.1.1. Tutoriel

La procédure de travail avec phreeqC est basé sur la simulation d'une solution, et ce par introduction des éléments chimiques et paramètres physico-chimiques dans un tableau (similaire a Excel). Ensuite, il faut suivre un script (recette) pour exécuter les commandes et aboutir à un résultat.

1) Cliquer sur File/ New Simulation **ou bien** directement sur l'icône SOLUTION_SPREAD (Fig. 20)

2) Remplir le tableau avec les informations nécessaires : éléments chimiques et paramètres physico-chimiques (Fig. 21).

3) Cliquer sur Run Simulation pour procéder à la simulation et aboutir a un fichier état final de la réaction chimique "Output file" (Fig. 22 ; 23).

4) Dans le cas d'une simulation à l'évaporation isotherme veuillez suivre le script approprié, qui doit être introduit dans l'état initial "Input file" (Fig. 24).

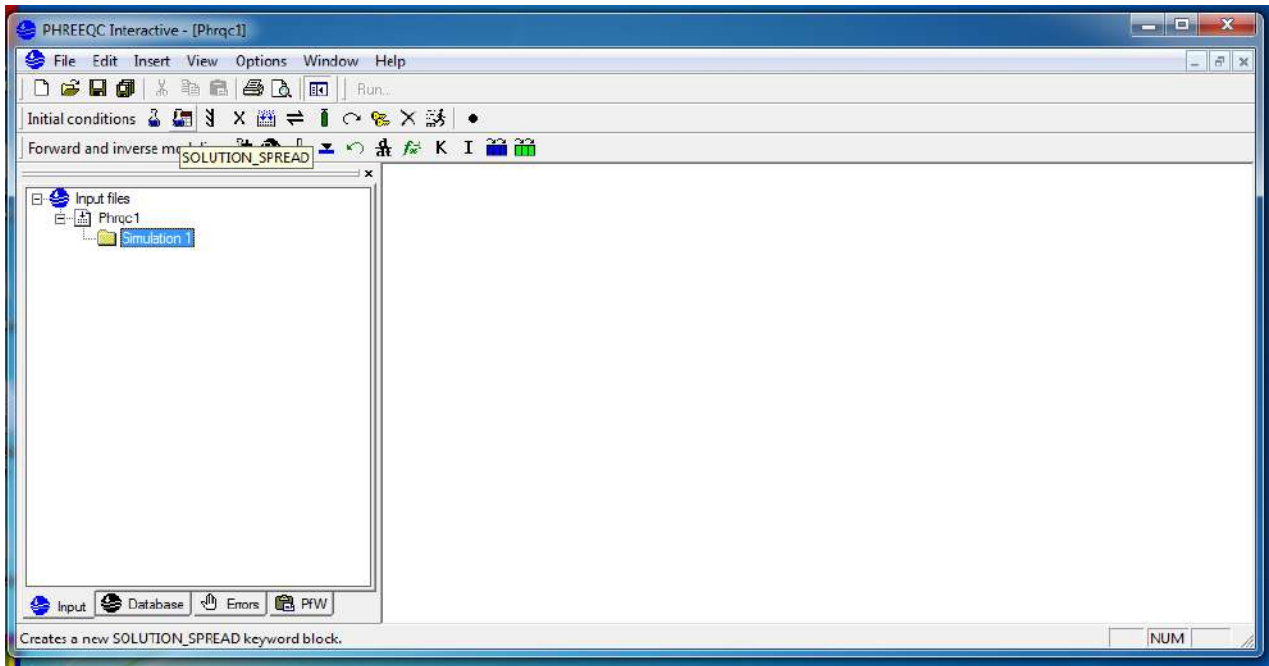


Fig. 20 : capture d'écran montrant l'étape 1 "SOLUTION_SPREAD".

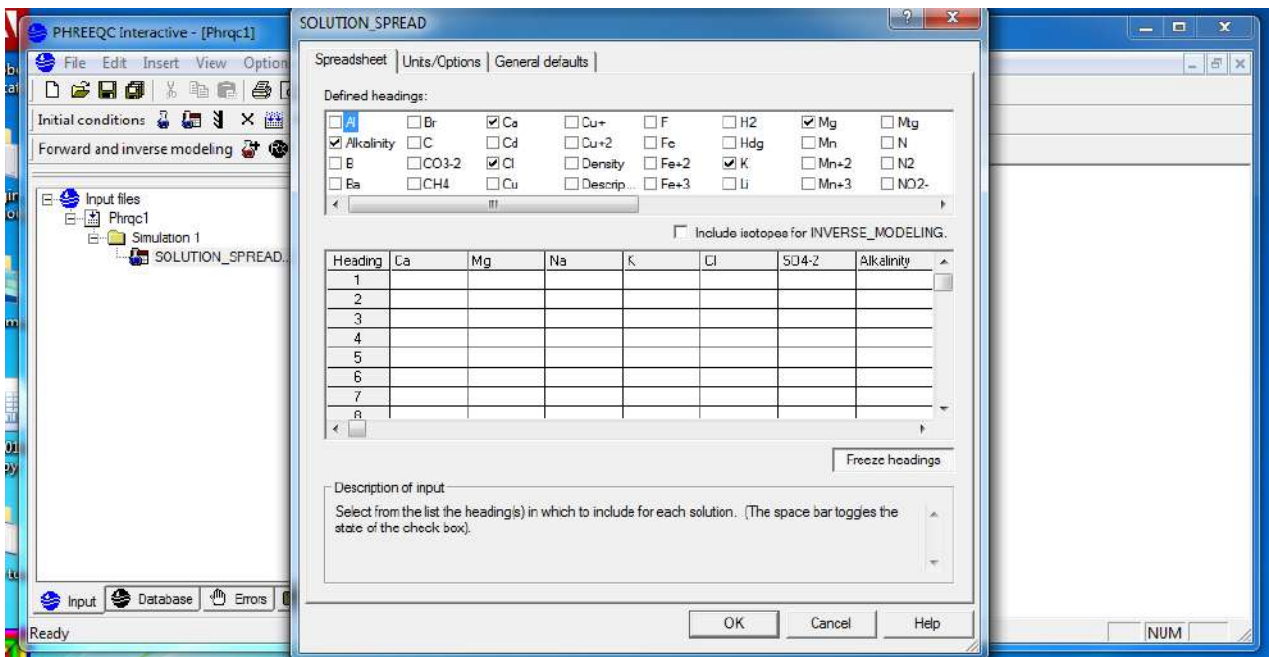


Fig. 21 : Tableau "SOLUTION_SPREAD" montrant les éléments chimiques et paramètres physico-chimiques

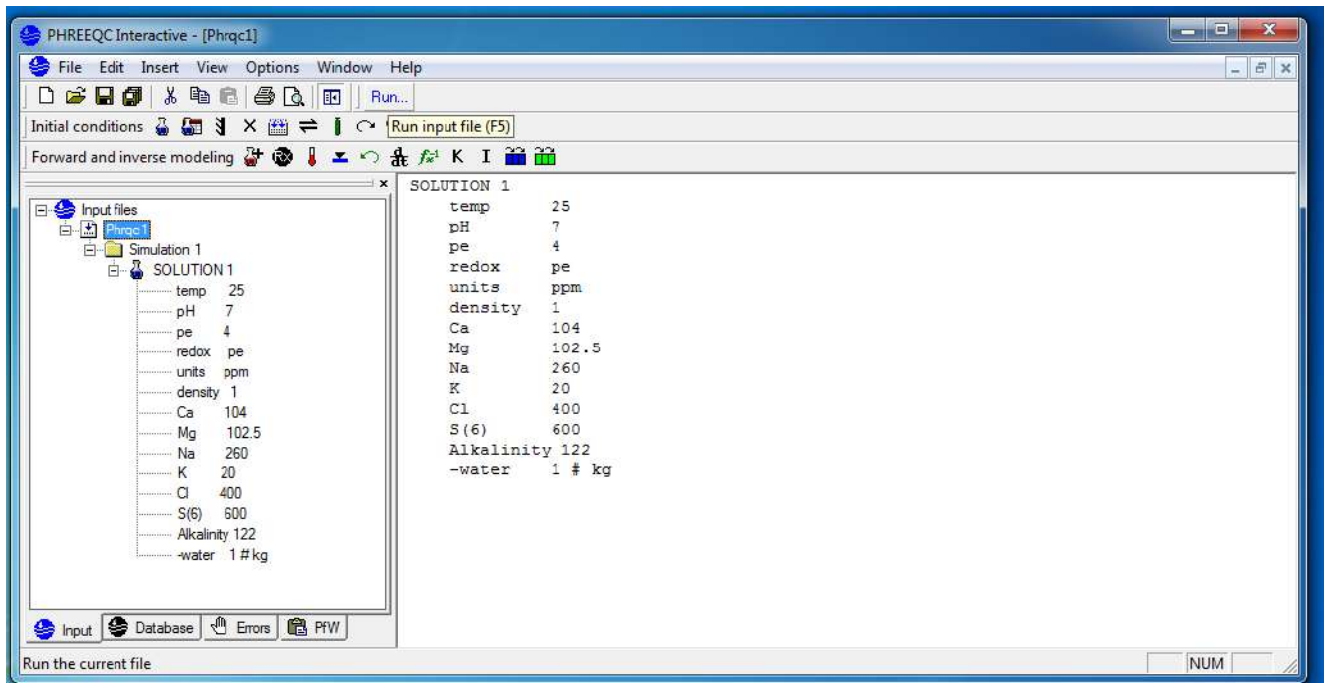


Fig. 22 : exécuter "Run" l'état initial de la simulation (étape 3).

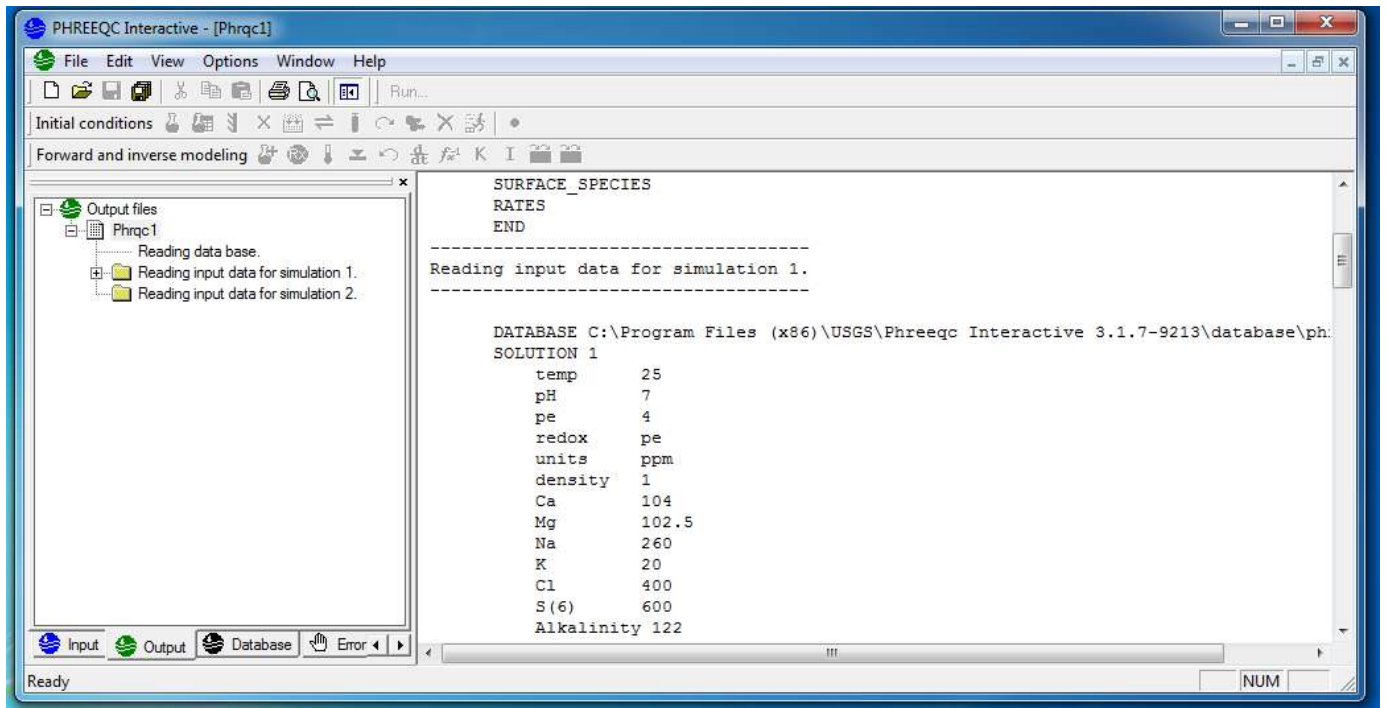


Fig. 23 : fichier état final "Output file"

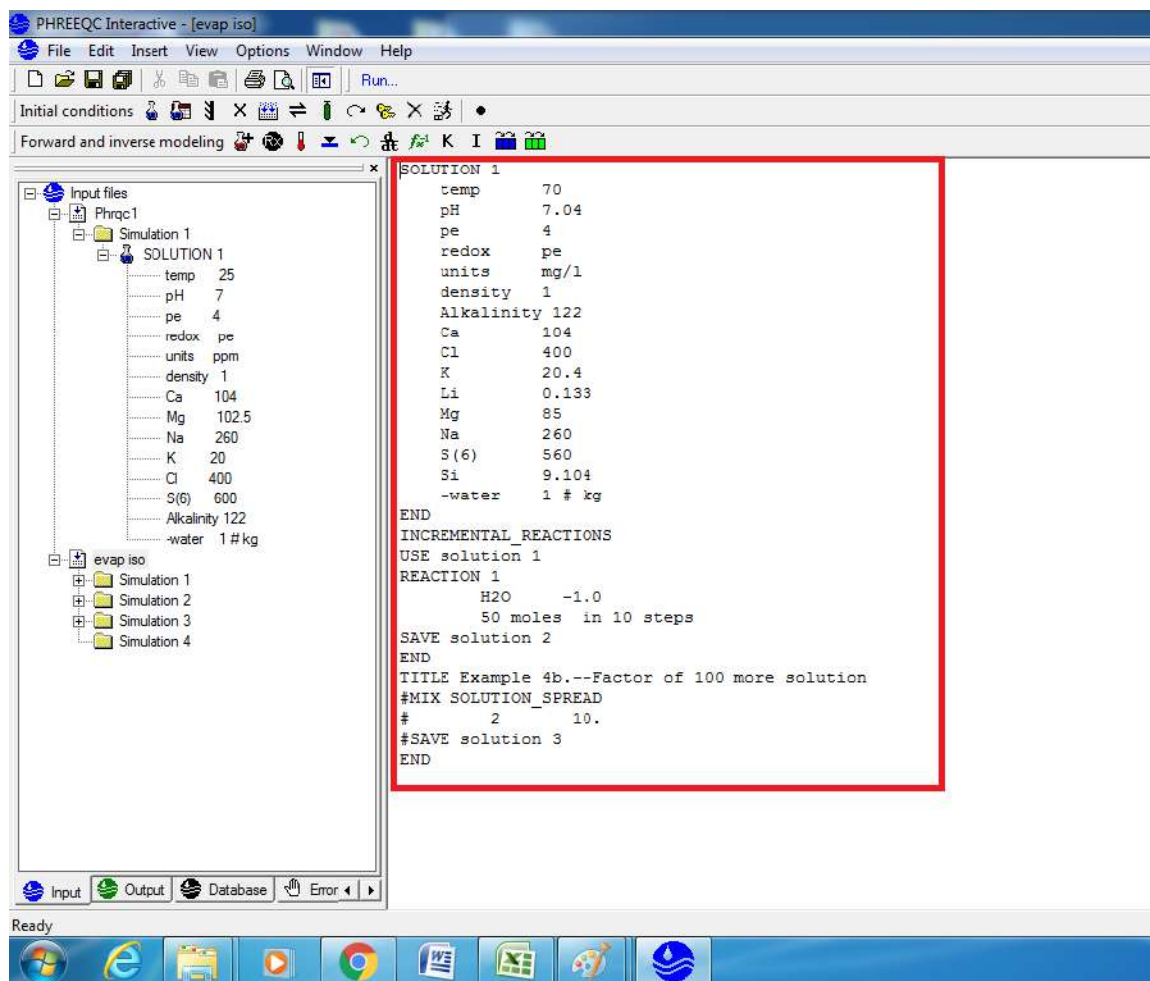


Fig. 24 : capture d'écran montrant une simulation à l'évaporation isotherme

III.3.2. Diagramme (Simler, 2009)

Le diagramme d'équilibre de KORJINSKI employé comme une représentation graphique des aluminosilicates a été réalisée, à l'aide de ce logiciel.

III.3.2.1. Tutoriel

Tout d'abord, avant d'introduire un fichier Excel ou bien .txt il faut s'assurer que la première colonne en haut à gauche est appelée "Nom".

Cliquer sur "Traiter des fichiers Excel", choisir le fichier Excel qui contient les données chimiques de l'eau (**Fig. 25**). Ensuite, une interface apparaît qui permet de choisir l'unité de calcul, choisir l'unité et cliquer sur "OK"

Pour élaborer un diagramme de Piper, Korjinski, Schoeler etc., cocher la colonne appropriée devant chaque échantillon, puis cliquer sur les boutons Piper, Korjinski ou Schoeler.

Pour choisir les couleurs des points étudiés cliquer sur chaque échantillon dans la colonne Groupe. L'interface légende en haut au milieu permet de renommer les points de chaque groupe.

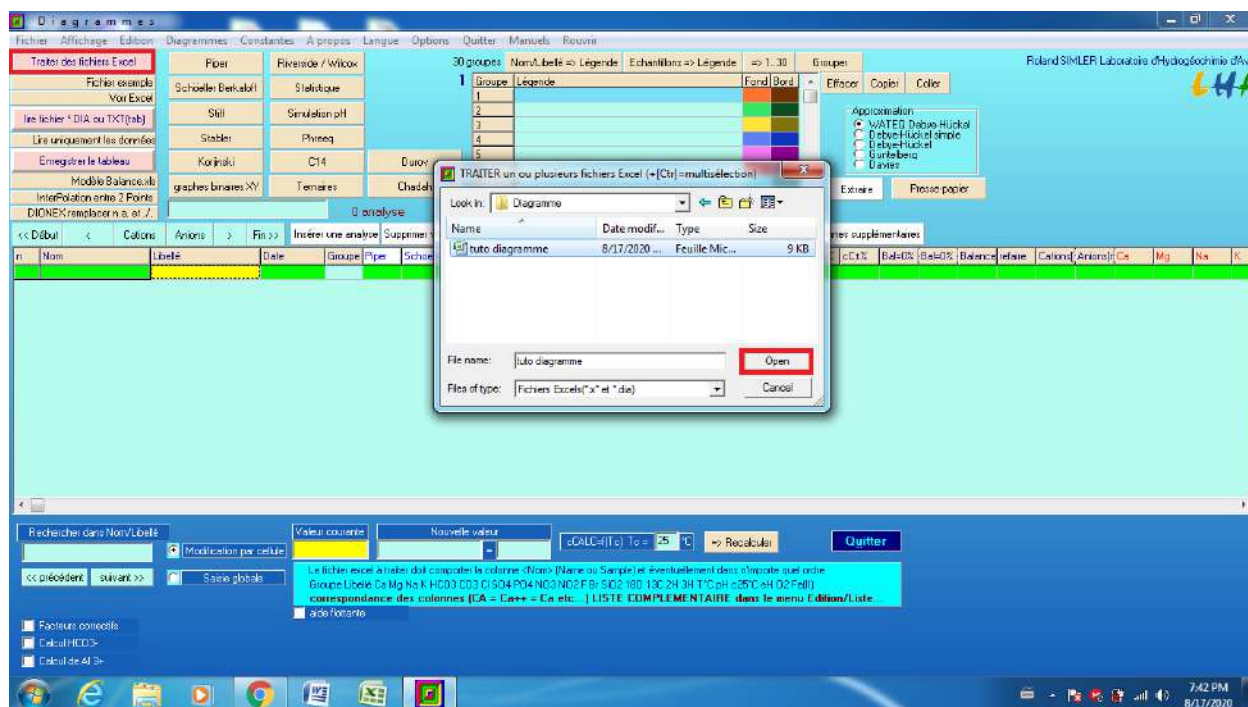


Fig. 25 : photo montrant le traitement d'un fichier excel par le logiciel diagramme

III.3.3. AqQa

Utilisé pour l'élaboration de la plupart des diagrammes présent dans cette thèse (rapport caractéristique, Piper). Ce logiciel est très simple à utiliser et ne nécessite pas un tutoriel détaillé (Fig. 26). Il est très similaire au logiciel diagramme et permet les mêmes fonctionnalités.

III.3. 3. 1. Tutoriel

Cliquer sur "View", puis sur "Transpoze datasheet" pour un affichage horizontal des donnés.

Cliquer sur "new graph" et choisir ce que vous voulez comme diagramme (Piper, Schoeller...)

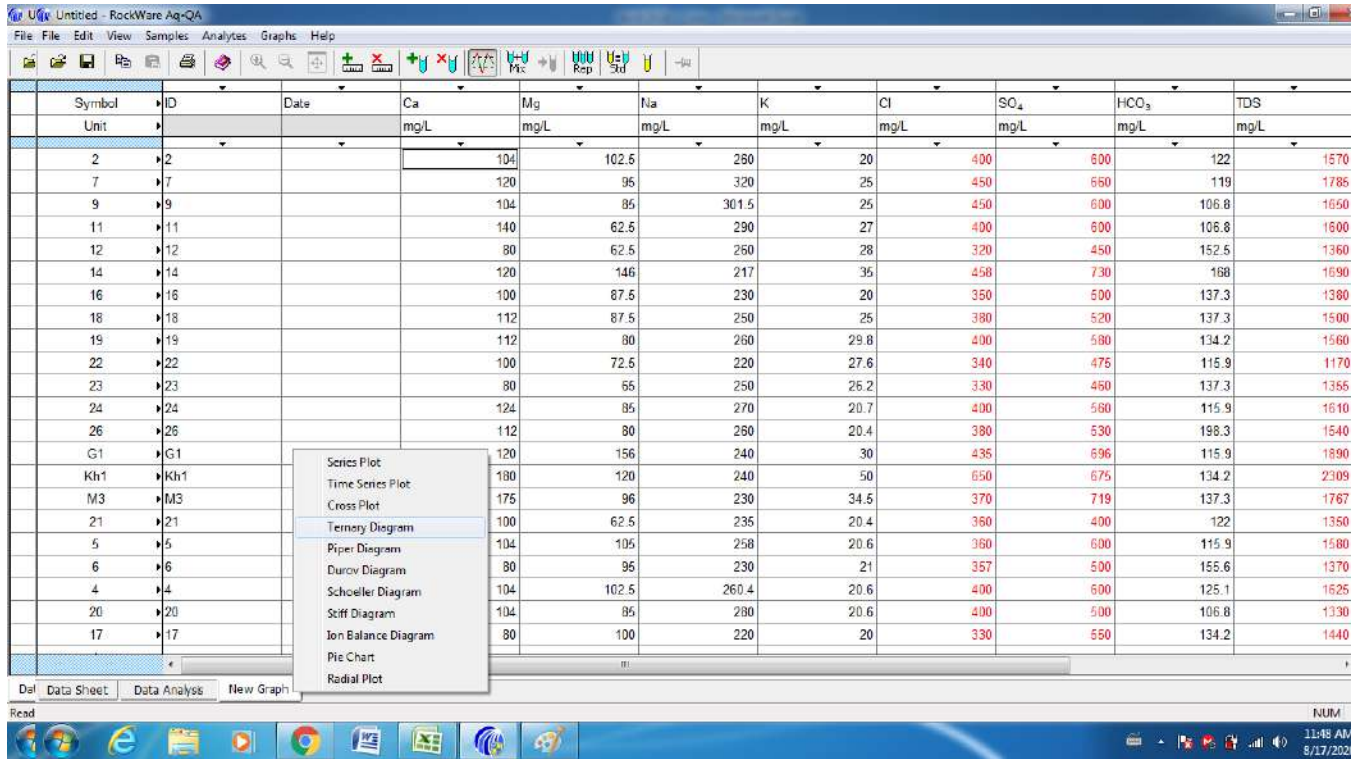


Fig. 26 : Capture d'écran montrant l'interface du logiciel AqQa

III.3.4. Adobe Illustrator

Utilisé surtout pour l'élaboration de coupe géologique discuté dans la partie "corrélation géologique" et pour la refonte de quelques cartes et figures présente dans la bibliographie. ce logiciel comprend plein de tutoriels sur internet.

III.3. 5. Excel

Utilisé pour le calcul des différentes formules géothermométriques, la représentation des indices de saturation a de différentes températures.

III.3. 6. Xlstat

C'est un module intégré à Excel qui a été utilisé pour l'élaboration des méthodes statistiques.

III.3.7. Origin 2018

Tout comme Excel. Il a été utilisé pour le dessin de certains graphiques (représentation de plusieurs variables dans le même graphique).

III.3.7.1. Tutoriel

- 1) pour ajouter une nouvelle colonne (d'axes : X, Y), faite un clique droit sur le vide et choisir "new column" (Fig. 27).
- 2) "Column properties" pour changer les propriétés de la colonne. il est possible de choisir l'axe de la colonne (X, Y; Fig. 28).
- 3) sélectionner les colonnes à montrer sur le graphique, puis cliquer sur "plot". Ensuite, cliquer sur le type de graphique à dessiner et le nombre d'axes (Fig. 29).

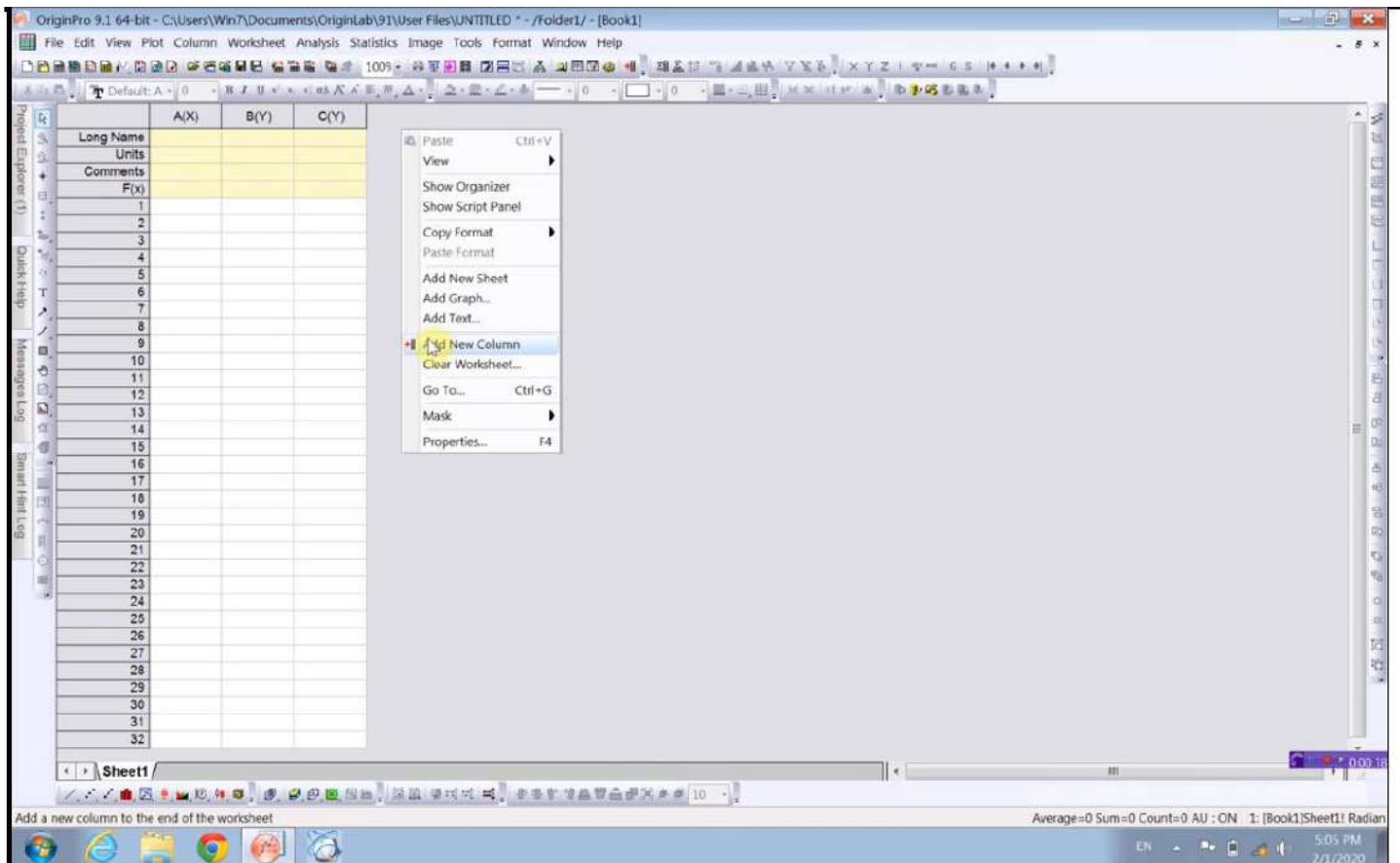


Fig. 27 : capture d'écran montrant la première étape de travail avec le logiciel "Origin".

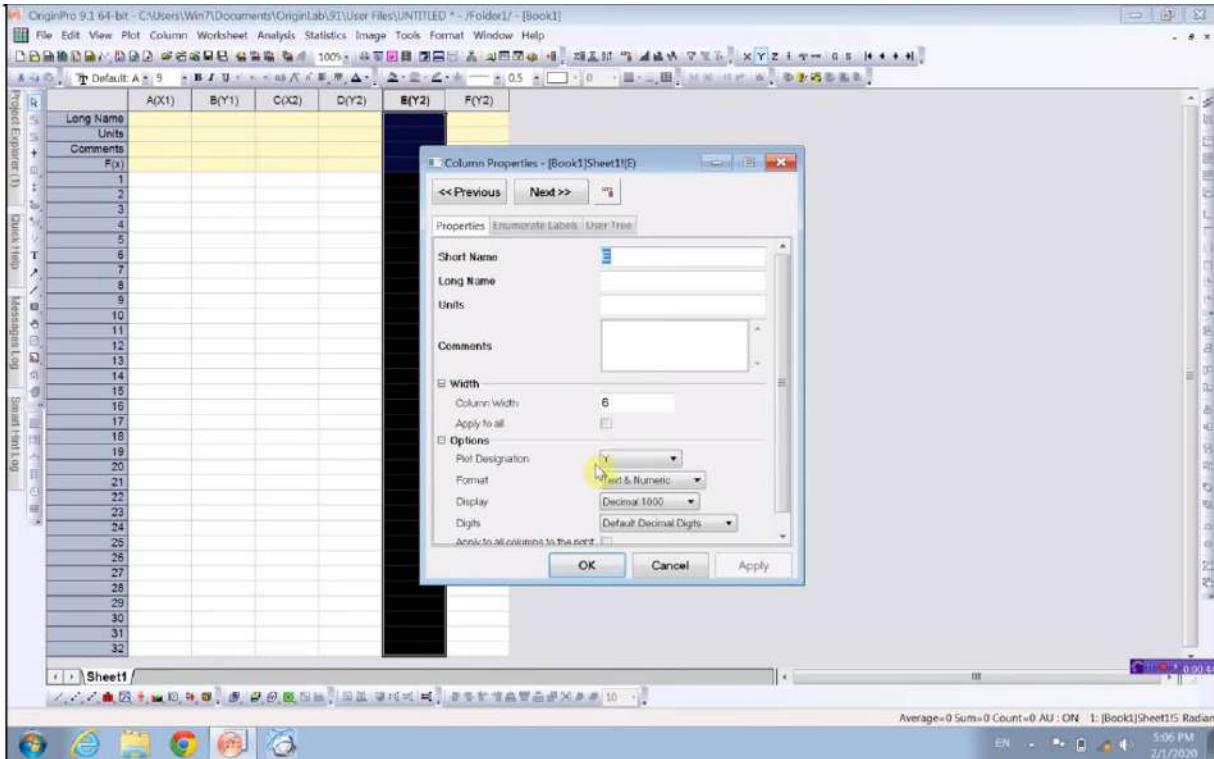


Fig. 28 : Capture d'écran montrant la deuxième étape de travail avec Origin.

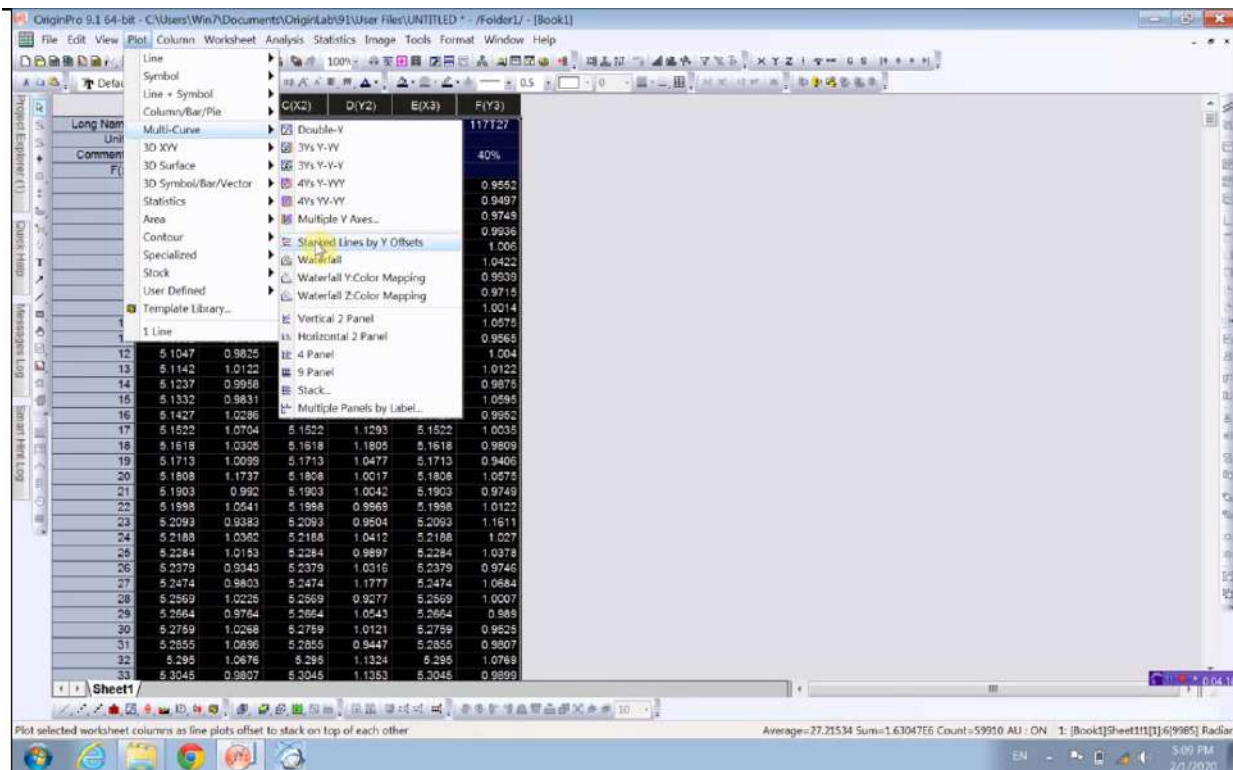


Fig. 29 : Capture d'écran montrant la troisième étape

III. 3. 8. Surfer

Le logiciel surfer a été utilisé pour l'interpolation et la confection de cartes iso-valeurs tel la carte iso-températures. L'interpolation est le procédé qui vise à cartographier une variable V_0 à des positions dans l'espace où aucun échantillon n'est disponible en utilisant un jeu de données d'échantillons dont la position dans l'espace et la valeur de la variable V_0 sont connues.

III. 3. 8. 1. Tutoriel

Avant d'entamer le travail, il faut s'assurer que les données sont en format Excel ou .txt

CREER LA GRILLE "GRID FILE"

Cliquer Grid → Data → Sélectionner le fichier → une interface apparait qui permet de choisir la méthode d'interpolation ainsi que les paramètres utilisés. Le bouton "view data" permet de voir nos données avant de créer le fichier Grille.

CREER LA CARTE CONTOUR "CONTOUR MAP"

une fois le fichier grille crée, cliquer Map → New → Contour Map.

Choisir le fichier Grille → Open.

L'interface Property manager permet d'éditer les propriétés de la carte contour (Fig. 30).

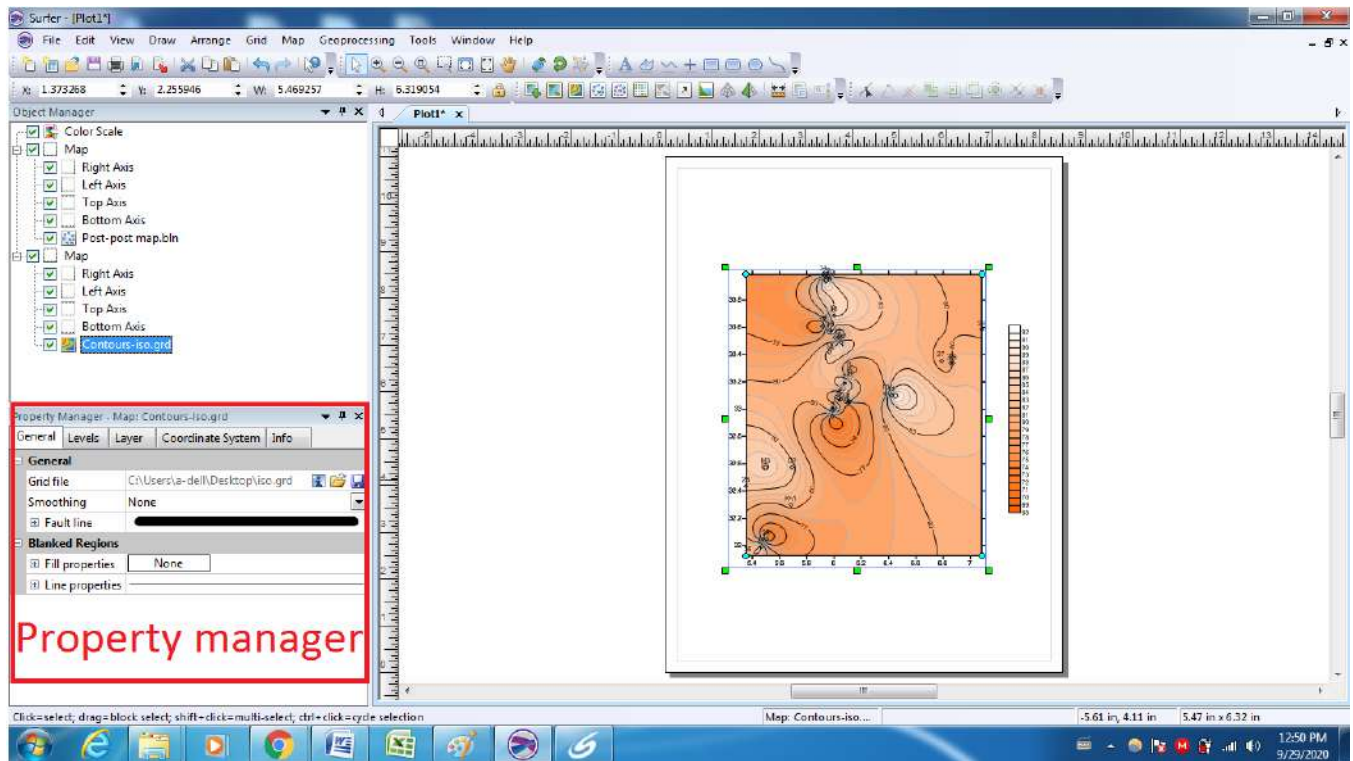


Fig. 30 : Capture d'écran montrant l'interface du logiciel surfer

Deuxième partie: **résultats**

CHAPITRE IV : RESULTATS EN GEOLOGIE

I. Géologie locale.

Selon les logs lithostratigraphiques des forages hydrauliques de l'ANRH réalisés à Ouargla, Touggourt, Djamaâ et Meghaier nous avons pu réaliser une corrélation entre les différentes formations géologiques (Fig. 25).

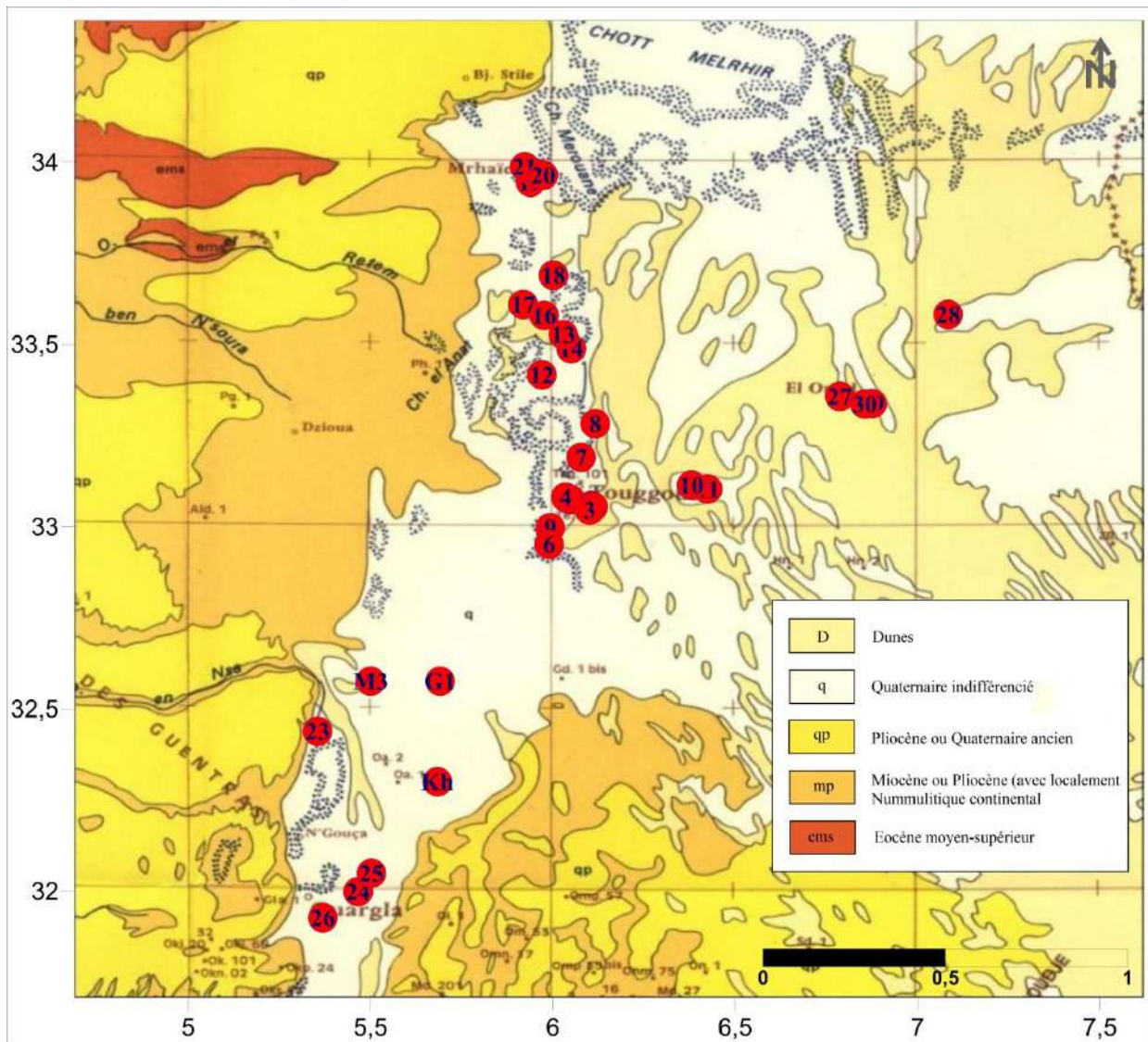


Fig. 31 : Localisation des points d'eaux échantillonnées dans la carte géologique de (Busson, 1970).

Selon la coupe de la **figure 25**, on remarque bien l'augmentation de la profondeur des différentes formations sédimentaires du bassin en allant de plus en plus vers le nord-est.

Le CI montre une grande variation dans la lithologie, l'épaisseur, et la profondeur, en raison de sa grande étendue géographique.

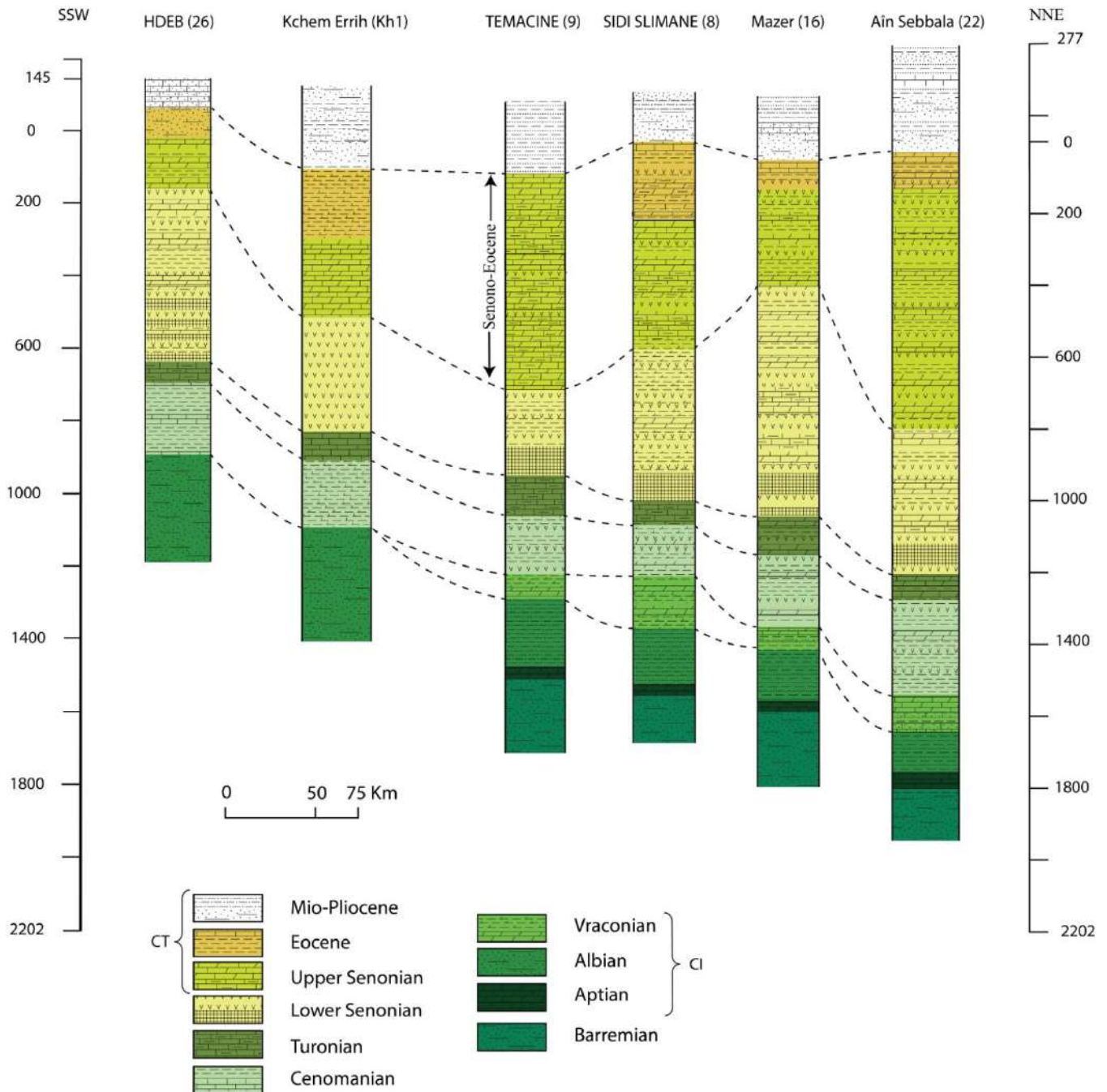


Fig. 32 : Description stratigraphique de la zone d'étude.

Notre travail vise à étudier les régions de l'extrême nord-est, allant d'Ouargla à Meghaier, où les eaux du CI sont géothermiques. L'étude de l'évolution de ces formations géologiques est réalisée par utilisation des logs de forage de ces régions (**Fig. 31 et 32**).

Selon (**Fig. 32**), la lithologie est à peu près la même le long de la zone d'étude, on remarque cependant des variations d'épaisseur et de profondeur. La profondeur augmente vers le nord-est. Dans la plupart des cas, nous observons des sédiments détritiques séparés par des formations imperméables comme les argiles et l'anhydrite. Le quaternaire et le tertiaire couvrent les régions d'Ouargla, Oued righ et El Oued.

À 2 m de profondeur, nous rencontrons l'aquifère peu profond quaternaire. Puis vient le Miopliocène formé de sable, de grès et parfois de calcaires et d'argiles. L'épaisseur de cette formation est d'environ 75 m au sud (Ouargla) et atteint 310 m au nord (Meghaier). Les sables du Miopliocène constituent le deuxième aquifère entre 20 et 100 m de profondeur.

L'éocène est d'une épaisseur variable dans toute la zone d'étude, comme on le voit clairement dans (**Fig. 32**). Cette formation est confondue avec le sénonien dans certains endroits comme "Temacine" en raison de sa lithologie identique, et par conséquent il est dit "Senono-Eocene". L'éocène est composé de marne, d'anhydrite et de sable au sommet connu sous le nom de Éocène évaporitique. Les formations de calcaires et de dolomites à la base sont dites éocène carbonaté, c'est-à-dire la continuation des formations sénoniennes.

Le Sénonien est divisé en trois étages, y compris le sénonien inférieur et supérieur, comme suit : sénonien Carbonaté ou sénonien supérieur, composé de dolomites et de calcaires. Vient ensuite, le Sénonien anhydritique associé à quelques calcaires, argiles et dolomies. Enfin, nous rencontrons le Sénonien salé connu par le sel massif à la base. Nous passons progressivement des formations continentales aux formations lacustres : les carbonates du Sénonien supérieur qui passent progressivement aux anhydrites « Sénoniens inférieurs » et au sel. Le senono-éocène est un autre aquifère important situé à une profondeur de 200m avec une épaisseur d'environ 300m.

Sous ces couches se trouve le Turonien formé par des lits de calcaire, parfois associés aux marnes et à l'anhydrite. Dans la plupart des cas, le Turonien ne dépasse pas 100 m d'épaisseur.

Après cela, viennent les formations marines cénomaniennes, caractérisées par des argiles et parfois du calcaire, de la dolomite et de l'anhydrite. Epaisse d'environ 200-250m, cette couche imperméable sépare deux aquifères importants, le CI et le senono-éocène, évitant tout contact entre les deux aquifères. Enfin, nous atteignons les grès et les argiles sableuses de l'aquifère « Continental Intercalaire » à plus de 1000 m de profondeur.

Le Continental Intercalaire se compose d'Albien, d'Aptien et de Barrémien. Albien et Barrémien sont généralement marqués par des formations clastiques de sables, de grès et d'argiles. Nous rencontrons rarement des calcaires et des marnes que l'on pense être vraconiens (uniquement présents à l'extrême nord, dans les régions de Touggourt, Djamâa et Meghaier où le Barrémien est exploité à la place de l'Albien).

Il y a aussi apparition du Vraconien, marqué par les carbonates. En se référant à la carte de Busson on confirme l'apparition des carbonates dans le nord-est (El Oued, Djamaa et Meghaier). Le Vraconien est donc confondu à l'Albien et au cénomanien.

Selon Busson 1970, l'Albien est argileux aux environs de Touggourt et carbonaté autour de Djamâa et Meghaier. En consultant les coupes de l'ANRH le Vraconien et l'Albien sont argileux à Touggourt et carbonatés à Djamâa et Meghaier. On arrive donc au même résultat.

II. Changements de faciès du CI

Le Barrémien

Selon Fabre (1976), le Barrémien est composé de grès arkosiques et de feldspaths détritiques (qui sont sûrement des produits d'altération de silicates) d'origine inconnue. Quelques lits de lignites indiquent la formation de marais ou de lac d'eau douce. Les bancs carbonatés sont peu nombreux et cantonnés au nord-est du Sahara. Dans la région des daïas et au nord du M'Zab, certains de ces bancs contiennent des fossiles marins ou saumâtres : lamellibranches, Ostracodes, Gastéropodes. D'autres bancs, selon (Busson, 1970) seraient des dépôts lacustres.

On trouve aussi dans ce secteur nord oriental des bancs d'anhydrites. Cet étage renferme à l'extrême nord-est (au alentour de Djamaâ et Meghaier et el oued) la nappe du CI vu qu'il est de même lithologie que l'Albien grésno-argileux.

L'Aptien

L'Aptien est un bon repère lithologique dans les sondages. Il est représenté dans le Nord-Est du CI par 50 m en moyenne, de dolomies, calcaires et de calcaires dolomitiques.

L'Albien

L'étage Albien regroupe la masse des sables et argiles comprise entre la barre aptienne et l'horizon argileux sus-jacent attribué au Cénomaniens. On remarque que le changement de régime sédimentaire et l'arrivée en masse des sédiments détritiques s'est produit entre le Néocomien et le Barrémien et au cours de l'Albien, (Fabre, 1976). On remarque bien le changement du faciès de l'Albien (Busson, 1970) au nord-est, où les forages hydrauliques captent le barrémien comme aquifère du CI (**Fig. 33**).

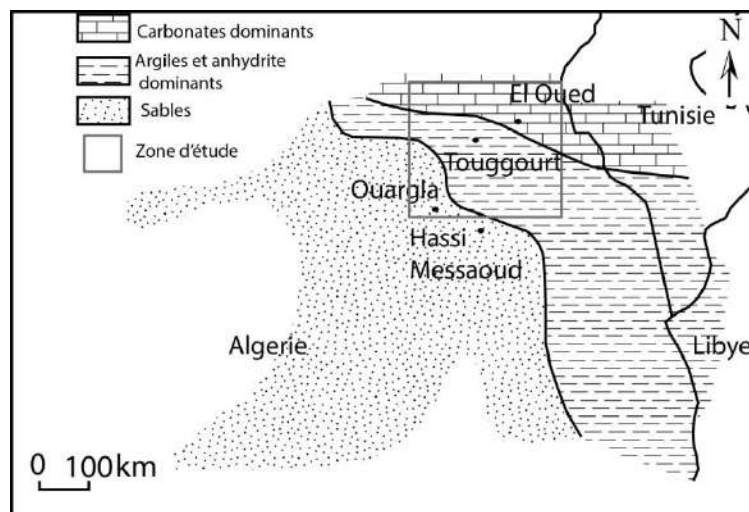


Fig. 33 : Schémas de la répartition des faciès à l'albien dans le bas-Sahara (D'après G. Busson 1970 ; repris par Fabre, 1976) ; cette carte a été modifiée par le logiciel Adobe illustrator de façon a montrer l'évolution du faciès de l'albien a travers le bassin oriental.

à l'extrême nord-est les carbonates (dolomies et calcaires) de l'albien selon la carte de Busson ci-dessus sont attribués au Vraconien, selon les sondages des companies hydrauliques.

III. Hydrogéologie locale

Le niveau piézométrique correspond au niveau atteint par l'eau d'une nappe souterraine en un point et à un instant donné. La piézométrie, quant à elle, est la mesure de la profondeur de la surface de la nappe.

Une carte piézométrique est une carte qui permet de visualiser les niveaux d'eau dans le sous-sol. Ces niveaux sont représentés par des courbes d'égale altitude, ou hydroisohypses, qui rejoignent les niveaux piézométriques identiques, elles sont tracées grâce à des méthodes d'interpolations. Une carte piézométrique est donc une représentation spatiale des niveaux piézométriques. Elle se présente classiquement avec les hydroisohypses tracés sur un fond blanc et entourés par les limites de la nappe d'eau ou de l'aquifère étudié (Guisado, 2015).

III. 1. Procédure de réalisation d'une carte piézométrique

L'échantillonnage de 59 forages dispersés à travers le Sahara a eu lieu en 2008 par l'ANRH. Ces forages ont été utilisés pour l'établissement de la carte piézométrique (**Tableau 12**).

Tout d'abord, il faut que les forages soient à l'état stationnaire (il faut arrêter les forages/pompages) pour pouvoir prendre la pression statique *in situ* grâce à un baromètre.

- La première étape consiste à convertir la pression statique (en bar) en niveau statique (en mètre), avec 1 Bar = 10 m.
- Evaluer le niveau piézométrique :
Soit : N.P le niveau piézométrique ; N.S le niveau statique, et Z l'altitude sur le terrain ;
$$N.P = Z - N.S$$

Tableau 12 : Coordonnées et mesure des pressions statiques dans le Sahara (ANRH, 2008)

APPELATION	X dec	Y dec	Z (m)	NS (m) / P (bar)	NS (m)	NP
GT - 101	6,48972222	30,4566667	201	14	140	61
RB - 8	6,94888889	31,3902778	152	16.2	162	-10
HS - 01	8,16666667	31,1666667	179	13.9	139	40
EB - 02	9,145	31,5916667	232	5.75	57,5	174,5
EB - 03	9,18361111	31,6591667	238	3.75	37,5	200,5
OH - 12	6,095	31,8308333	155	14.8	146	9
MD-21	6,79	31,1825	154	16.5	165	-11
GZ-02	5,69083333	32,5758333	132	20.0	200	-68
KH-01	5,64888889	32,2588889	133	13.3	95	38
SM-08	6,11055556	33,2955556	61,6	6.16	175	-113,4
BO-05	6,82083333	28,1241667	330	33.0	10	320
GT-02	7,55222222	28,4133333	480	48.0	122	358
AM-09	7,24527778	28,6452778	383	38.3	17,09	365,91
DO-06	9,44361111	29,9811111	372	37.2	35,12	336,88
PE-05	9,37666667	29,9866667	331	33.1	2	329
PE-04	9,36527778	30,1388889	321	32.1	10	311
PE-05	9,37944444	29,8852778	321	32.1	49,36	271,64
CH-28	6,878	33,339	77	7.7	195	-118
SB-29	7,087	33,583	50	5.0	210	-160
AL-03	5,668055556	33,46611111	118	11.8	144	-26
AL-22	5,9475	33,97138889	277	27.7	270	7
TB-24	2,89111111	30,5741667	382	38.2	7,2	374,8
PY- 02	2,96555556	30,0519444	378	37.8	0,67	377,33
PY- 03	2,96	30,2861111	349	34.9	15	334
PY- 04	2,94472222	30,51	379	37.9	2	377
PK 51	2,65333333	29,9516667	433	43.3	51,25	381,75
PK 52	2,74583333	29,9761111	420	42.0	36,05	383,95
PO-06	3,03583333	30,6380556	404	40.4	11,80	392,2
PO-07	2,89583333	30,6925	399	39.9	2	397
GM-02	3,45805556	31,0905556	376	37.6	30	346
NA-01	3,80027778	32,3769444	409	40.9	35,33	373,67
PZ-14	3,73472222	32,41	535	53.5	125,4	409,6
PZ-15	3,69611111	32,5972222	555	55.5	140,40	414,6
PZ-16	3,73277778	32,7052778	593	59.3	170,65	422,35
PZ-17	3,73861111	32,8613889	556	55.6	131,0	425
PZ-18	3,97	32,8355556	478	47.8	93,0	385
FS-13	4,49472222	32,7669444	315	31.5	20	295
SA-14	4,50111111	32,7944444	318	31.8	8	310

CV-F4	4,22305556	32,3925	353	35.3	15	338
PA-11	3,93555556	32,3386111	435	43.5	17,96	417,04
PA-12	3,81805556	32,3269444	454	45.4	46,8	407,2
PA-13	3,50611111	32,5758333	571	57.1	126,21	444,79
PA-14	3,82333333	32,4338889	439	43.9	35,36	403,64
TZ-01	3,58138889	32,4966667	542	54.2	115	427
HB	4,68333333	34,3869444	284	28.4	60	224
RM	4,44555556	34,1791667	395,65	39.565	22	373,65
SK-01	4,98	34,3991667	216	21.6	10	206
TIL V	0,23388889	27,9233333	265	26.5	12	253
KO	0,33666667	27,8447222	233	23.3	4,75	228,25
AC 04	1,09444444	26,9819444	298	29.8	19	279
ZG 01	0,05222222	26,8269444	217	21.7	25	192
TR 03	0,21638889	26,7144444	230	23.0	43,6	186,4
TT	0,20833333	29,1791667	283	28.3	18,85	264,15
AJ	0,24138889	29,1713889	302	30.2	27	275
Z K	0,18944444	27,2272222	245	24.5	20,45	224,55
BL 08	0,07527778	27,1955556	278	27.8	20,8	257,2
FS 65	2,36472	27,1978	265	26.5	6,78	258,22

III. 2. Rappel sur le gradient hydraulique

L'écoulement se fait du niveau le plus haut vers le niveau le plus bas selon la loi du gradient hydraulique $I = \Delta H / L$, avec I : le Gradient hydraulique ; ΔH la pente (différence entre les courbes de niveaux); L : Distance. Le gradient hydraulique influe sur la vitesse d'écoulement qui se définit $V = KI$; avec V : vitesse d'écoulement ; K : la perméabilité et I le Gradient hydraulique. Une forte pente (courbes de niveaux rapprochées) se traduit par un gradient hydraulique élevé et le contraire est vrai.

III. 3. Discussion des résultats

Cette carte (**Fig. 34**), montre le sens d'écoulement qui se fait depuis les zones de recharges jusqu'aux zones de chotts :

- Depuis le Tinrherth au Sud jusqu'au chott Melghir.

- De l'atlas saharien au nord-ouest vers le chott Merouane et le chott Melghir. Ce qui confirme les résultats précédemment cités dans la synthèse bibliographique.

Entre Touggourt et Mghaier les courbes sont rapprochées, tant dis que les zones de Ouargla et l'hadjira sont caractérisées par un espacement des courbes de niveaux et donc une faible pente et relativement une plus faible vitesse d'écoulement).

Les courbes hydroisohypse indiquent les fluctuations du niveau piézométrique du CI entre -100 et 200 m ce qui est différent des travaux antérieurs de l'OSS (2003). La présente étude utilise de nouvelles données ANRH (2008), qui incluent des forages de Zelfana, Guerrara, Ouargla, Hassi Messaoud et Oued righ (**Tableau 12**).

L'anomalie piézométrique a été discuté auparavant par Edmunds et al. (1997 ; 2003), et a été attribué à la faille majeure d'Amguid.

Enfin, nous pouvons dire que cette étude régionale a permis, malgré les incertitudes admises, de réviser la piézométrie du continental Intercalaire. L'absence de données de pression statique à travers toute l'étendue de la zone d'étude ne permet pas une étude approfondie et l'établissement d'une carte piézométrique locale réalistes.

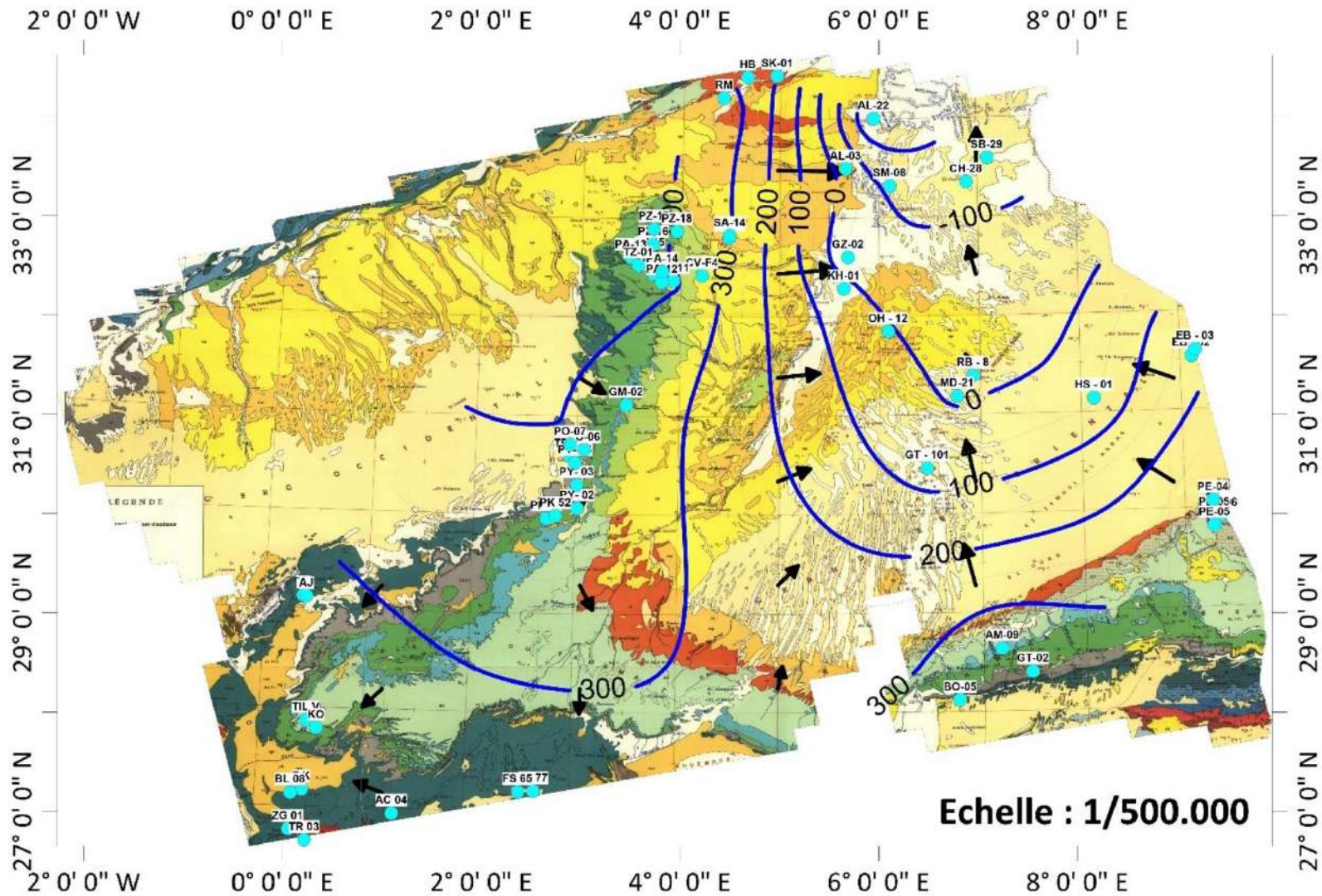


Fig. 34 : Carte piézométrique avec la position des points utilisés pour l'établissement de la carte piézométrique (ou la pression statique est disponible).

CHAPITRE V : Hydrogéochimie

I. INTRODUCTION

Plusieurs articles scientifiques sur l'hydrochimie ont été consultés. Ils ont été cités dans la synthèse bibliographique dans la partie "**comparaison entre température estimée à partir des géothermomètres chimiques et température mesurée**" c'est des études Géothermométriques et Hydrogéochimiques à la fois qui visent à étudier les eaux géothermales en général nous citerons les plus importants : (Belhai et al., 2015 ; Dotsika et al., 2006 ; 2012 ; 2015 ; liu et al., 2017 ; Awaleh et al., 2015a; 2015b; Blasco et al., 2017; 2018). Des systèmes ressemblant au CI, riche en sulfates ont été étudiés par (Park et al., 2006 ; Mohammadi et al., 2010 ; Wang et al., 2015).

Ce chapitre discute les mécanismes d'acquisition de la minéralisation des eaux du CI.

II. ETUDE HYDROGEOCHIMIQUE DU CI

Tout d'abord, avant de commencer l'étude géochimique, le calcul de la balance ionique a été effectué. Ce qui sert à vérifier la fiabilité de nos analyses chimiques.

$$E\% = \frac{(\sum R+ - \sum R-)}{(\sum R+ + \sum R-)} * 100$$

Les échantillons étudiés présentent un pourcentage d'erreur inférieur à 5% (résultats fiables).

II. 1. Composition chimique

II.A. Paramètres physico chimiques (T°C, pH, CE)

II. A.1. La Température

Notre étude se limite aux eaux souterraines, nous allons donc nous intéresser uniquement au gain de température en fonction de la profondeur, autrement dit au gradient géothermique qui varie entre 2 et 3.5°C/100m dans la zone d'étude (Takherist et Lesquer, 1989 ; Ouali, 2005).

La profondeur du CI (toit de la nappe) dans le bassin oriental, est de 1000 m (à Ouargla) et atteint jusqu'à 2200 m à 2500 m (à Biskra). Cette augmentation de la profondeur, confère au CI une température élevée (45 - 70°C), c'est le caractère des eaux géothermales (Edmunds et al., 2003 ; Megdoud, 2003). L'Albien se caractérise dans la région Ouargla par une température variant entre 50 et 55°C (Bouchahm et Achour, 2008).

Les températures dépassent celles recommandées par l'OMS pour les eaux potables (22-25°C). Les eaux du CI présentent des Températures de 56.284°C en moyenne avec un minimum de 44.4°C et un maximum de 65.1°C ce qui est homogène, à cause de la grande étendue de la zone d'étude. Le CI passe de 1300 m à 2200 m de profondeur du sud au nord : Ouargla, El Hadjira, Touggourt, Djamàa et Meghaier et la ville d'El Oued, augmentant ainsi sa profondeur.

Il est important de signaler que la température mesurée à l'émergence n'est pas forcément représentative de la température réelle du réservoir. Un refroidissement des eaux géothermales peut se produire au cours de leur remontée vers la surface par dégazage, échanges thermiques avec les parois du circuit hydrothermal, ou par mélange avec les eaux froides en surface ou en profondeur. Le but de notre thèse étant l'estimation des températures du réservoir, comme nous allons le démontrer dans les chapitres qui suivent.

II. A.2. Le potentiel Hydrogène (pH)

Il détermine l'acidité ou l'alcalinité de l'eau qui correspond à l'activité des ions H⁺ contenus dans l'eau. Nos échantillons présentent un pH moyen de 7.217, avec un minimum de 6.74 et un maximum de 8.35 et un écart type de 0.4, ce qui reflète la faible dispersion des valeurs de pH au CI. Le pH est neutre à légèrement basique, les eaux étudiées ne sont donc pas des eaux récentes (eaux récentes= eaux acides). L'OMS n'a pas fixé de valeur guide, mais un optimum entre 6.5 et 9.5 a été considéré.

II. A.3. La conductivité électrique (CE)

Elle permet d'évaluer globalement la teneur de l'eau en sel dissous et permet donc une bonne appréciation de la minéralisation. Pour l'eau potable, les valeurs élevées de la conductivité sont mauvaises pour la consommation, l'OMS a fixé 1250 μ S/cm comme valeur limite de la conductivité admissible dans l'eau de boisson.

Nos échantillons présentent une conductivité de 2806 μ S/cm en moyenne, un minimum trop bas de 1900 μ S/cm qui n'est pas représentatif de tous les échantillons et qui peut donc fausser l'interprétation, et un maximum de 3830 μ S/cm. L'écart type est très faible (0.361), ce qui montre l'homogénéité des Conductivités de l'Albien.

L'eau de l'albien ne répond donc pas aux normes mondiales exigées par L'OMS.

Tableau 13: représente la température, la conductivité et le pH des eaux étudiées.

Statistique	Temperature (°C)	pH	Conductivité (ms/cm)
Minimum	44.400	6.740	1.900
Maximum	65.100	8.350	3.830
Moyenne	56.284	7.217	2.806
Ecart-type	4.819	0.372	0.361

II.B. Potabilité vis à vis des normes de L'OMS (mg/l)

Le Calcium du CI est en moyenne de 124 mg/l presque tous les forages présentent une valeur proche de la moyenne, les valeurs élevées de 200 mg/l sont situés a l'est et sont proche de la région d'el oued. Les autres éléments majeurs à part les nitrates et la silice sont homogènes. Les nitrates présentent un écart-type supérieur à la moyenne, ce qui montre la grande dispersion des résultats (19 forages dont la concentration est proche de 0 mg/l), ceux qui présentent des concentrations (NO_3) significative sont tous situés dans la vallée d'Oued righ. De plus, ces concentrations ne dépassent pas les normes recommandées par l'OMS (50 mg/l).

D'après les normes de l'OMS pour l'eau potable, on peut noter pour certains éléments une valeur admissible maximale (**Tableau 14**).

Les éléments qui n'ont pas de valeur admissible maximale ont été marqué par *, ils ont une valeur guide conseillée. On distingue les bicarbonates, le calcium et les chlorures. Les chlorures n'ont pas de valeur admissible maximale mais un certain goût apparaît à partir de 250 mg/l.

D'autres éléments comme le Li et SiO₂ ne sont pas mentionnés.

On remarque que tous les éléments dépassent les normes sauf les nitrates. C'est logique vu le temps de résidence/sens d'écoulement (l'interaction eau-roche) et la température qui favorisent la dissolution des ions.

Tableau 14: statistique descriptive des différents éléments chimiques analysés ainsi que les normes de l'OMS (WHO, 2017).

unités	Minimum		Maximum		Moyenne		Médiane		Ecart-type		Norme OMS
	Mg/l	Meq/l	Mg/l	Meq/l	Mg/l	Meq/l	Mg/l	Meq/l	Mg/l	Meq/l	Mg/l
RS	1170.0	-	2309.000	-	1544.000	-	1520.000	-	204.562	-	1000
Ca	80.000	4.000	216.430	10.822	124.521	6.226	112.000	5.600	42.65	2.133	100*
Mg	10.000	0.822	156.000	12.829	89.744	7.380	89.600	7.368	24.626	2.025	50
Na	200.000	8.696	320.000	13.913	251.353	10.928	250.000	10.870	28.744	1.250	100
K	20.000	0.513	50.000	1.282	27.025	0.693	25.000	0.641	8.243	0.211	12
Cl	320.000	9.014	650.000	18.310	404.801	11.403	400.000	11.268	66.620	1.877	250*
SO ₄	400.000	8.333	730.000	15.208	579.531	12.074	590.000	12.292	86.145	1.795	500
HCO ₃	90.980	1.491	198.300	3.251	126.335	2.071	122.000	2.000	21.905	0.359	30*
NO ₃	0.000	0.000	46.150	0.744	9.176	0.148	2.515	0.041	12.130	0.196	50
Li ⁺	0.075	-	0.232	-	0.139	-	0.133	-	0.042	-	-
SiO ₂	19.478	-	39.388	-	28.523	-	29.405	-	5.125	-	-
Al ³⁺	0.700 (µg/l)		3.199 (µg/l)		1.614 (µg/l)		1.433 (µg/l)		0.743 (µg/l)		0.2

II.C. Les quantités en réactions (még/l)

Les éléments majeurs ont été exprimés en még/l, étant l'unité qui considère les quantités réellement en réactions est le még/l.

Pour le Calcium (**Ca⁺⁺**), on a un minimum de 4 méq/l et un maximum de 10.822 méq/l avec une moyenne de 6.226 méq/l. L'écart type, bien qu'il soit inférieur à la moyenne, il n'est pas négligeable, il ya donc une certaine dispersion de population autour de la moyenne.

Pour le Magnésium (**Mg⁺⁺**), on a un minimum de 0.822 méq/L et un maximum de 12.829 méq/L avec une moyenne de 7.380 méq/L. la médiane est presque égale à la moyenne => bonne homogénéité (répartition) des valeurs. L'écart type est faible par rapport à la moyenne ce qui correspond à une concentration de population autour de la moyenne.

Pour le Sodium (**Na⁺**), on a un minimum de 8.696 méq/L et un maximum de 13.913 méq/L avec une moyenne de 10.928 méq/L. L'écart type est faible par rapport à la moyenne ce qui correspond à une concentration de population autour de la moyenne.

Pour le potassium (**K⁺**), on a un minimum de 0.513 méq/L et un maximum de 1.282 méq/L avec une moyenne de 0.693 méq/L. L'écart type n' est pas trop inférieur à la moyenne, les valeurs sont plus ou moins dispersés autour de la moyenne. à cause des pics (maximum) très important la moyenne semble être surestimée.

Pour les Chlorures (**Cl⁻**), on a un minimum de 9.014 méq/L et un maximum de 18.310 méq/L avec une moyenne de 11.403 méq/L. la médiane et la moyenne sont presque égale, l'écart type est faible par rapport à la moyenne ce qui correspond à une concentration de population autour de la moyenne

Pour les sulfures (**SO₄⁻**), on a un minimum de 8.333 méq/L et un maximum de 15.208 méq/L avec une moyenne de 12.074 méq/L. L'écart type étant inférieur à la moyenne la dispersion est faible et les individus sont concentrés autour de la moyenne

Pour les Bicarbonates (**HCO₃**) on a un minimum de 1.491 méq/L et un maximum de 3.251 méq/L avec une moyenne de 2.071 méq/L, avec une médiane presque égale à la moyenne et un écart type faible par rapport à la moyenne, l'homogénéité (répartition) des valeurs est très bonne.

Pour les Nitrates (**NO₃⁻**) on a un minimum de 0 méq/L et un maximum élevé de 0.744 méq/L avec une moyenne de 0.148 méq/L. L'écart type étant supérieur à la moyenne correspond à une dispersion assez élevée.

Remarque

On observe des pics (maximum) très important qui peuvent fausser l'interprétation (en statistique la moyenne est surestimée) comme par exemple les nitrates 41.49 mg/l suivi par des valeurs de 0 mg/l, pour le Calcium on a quelques valeurs de 200 mg/l alors que la majorité des valeurs sont autours de 100 mg/l, il en va de même pour les autres éléments.

II.3. Faciès Chimiques

Selon le diagramme de Piper (**Fig. 35**), le faciès chimique des eaux du CI est représenté par trois familles de faciès :

- une famille chlorurée sodique (1).
- une famille sulfatée sodique (2).
- une famille chlorurée sulfatée calcique et magnésienne (3).

Les points d'eau qui figurent sur ce diagramme sont les résultats de la première campagne d'échantillonnage faite entre le 25 Janvier 2017 et le 14 Février 2017.

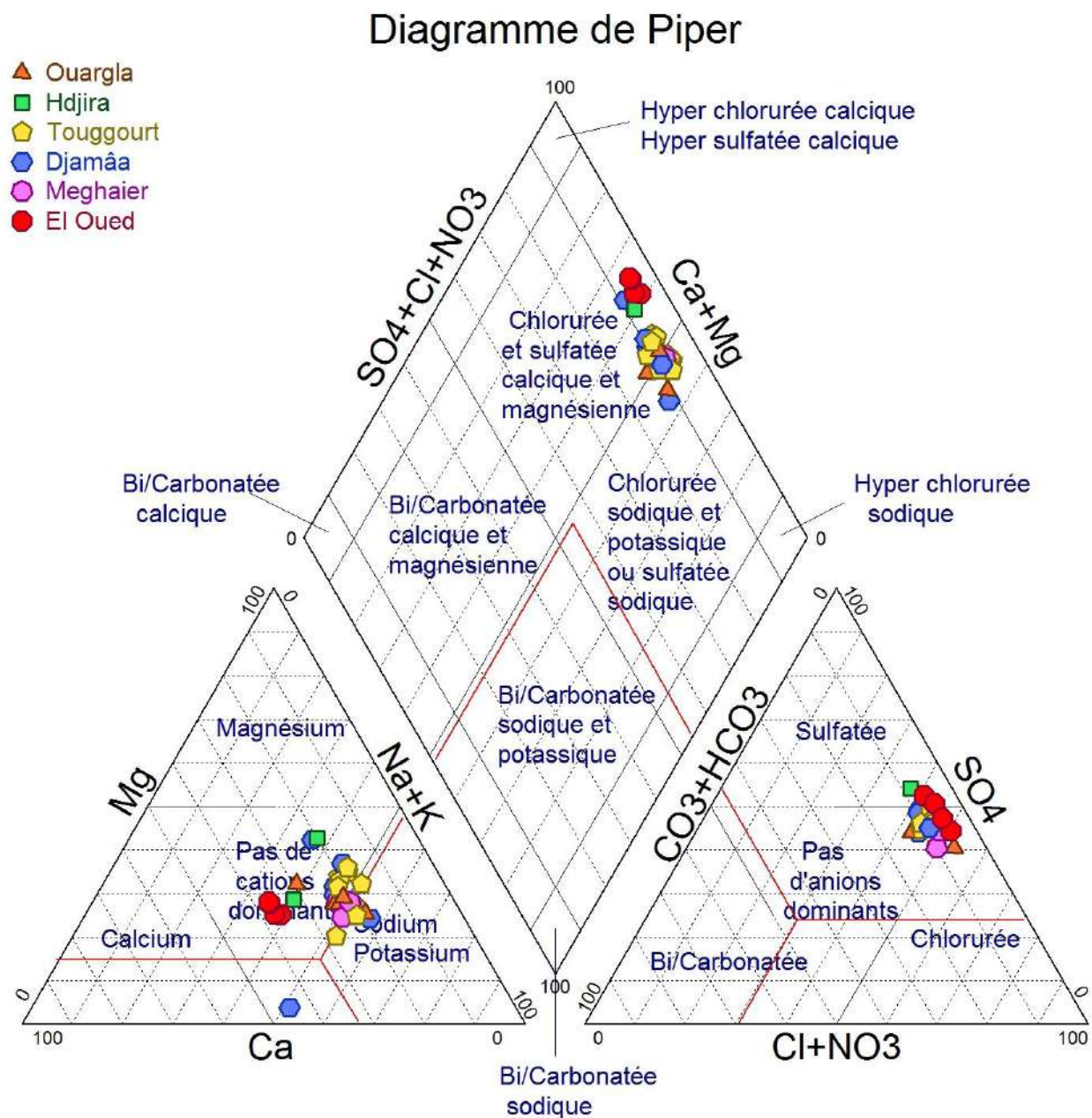


Fig. 35: représentation des eaux du CI sur le diagramme de Piper

Selon les graphiques de SHOELLER-BERKALOFF (qui ne figurent pas sur cette thèse pour éviter la répétition des mêmes résultats), nous avons remarqué que la composition chimique du CI est Cl-SO₄-Na-Ca et Mg. La compétition entre les chlorures et les sulfates est évidente.

On remarque aussi la position des lignes figuratives qui prouvent la minéralisation élevée des eaux du CI.

En utilisant, la formule ionique de STABLER (**Tableau 15**), on aboutit aux mêmes résultats, on s'aperçoit que le faciès dominant est le Sulfaté sodique, ce qui semble complètement logique vu la dominance des Sulfates. Puis, arrive le faciès chloruré sodique. La compétition entre les deux faciès est soulignée par l'importance/ dominance des Chlorures et des sulfates.

Des travaux antérieurs (Nezli, (2009), attestent la présence de ces familles de faciès, cependant on remarque qu'il y a un enrichissement important en Sulfates ces dernières années, qui sera justifié par la suite.

La présente étude va donc contribuer à mieux comprendre l'évolution géochimique du CI. Pour cela plusieurs graphiques ont été utilisés : corrélations, Indices de saturation, échange de base suivi par une synthèse et discussion des résultats.

Tableau 15: Classification des eaux selon la formule de STABLER (formule ionique) :

Type de faciès	Formules Caractéristiques	Pourcentage	Forte teneur	Nombre d'échantillons	Points d'eau
<i>Chloruré Calcique</i>	Cl ⁻ > SO ₄ ⁻ > HCO ₃ ⁻ Ca ⁺⁺ > (Na ⁺⁺ K ⁺) > Mg ⁺⁺	3.125 %	SO ₄ , Na	1	30
<i>Sulfaté Calcique</i>	SO ₄ ⁻ > Cl ⁻ > HCO ₃ ⁻ Ca ⁺⁺ > (Na ⁺⁺ K ⁺) > Mg ⁺⁺	3.125 %	Cl, Na	1	29
<i>Chloruré Sodique</i>	Cl ⁻ > SO ₄ ⁻ > HCO ₃ ⁻ (Na ⁺⁺ K ⁺) > Mg ⁺ > Ca ⁺⁺	12.5 %	SO ₄	4	9, 20, 21, Kh1
	Cl ⁻ > SO ₄ ⁻ > HCO ₃ ⁻ (Na ⁺⁺ K ⁺) > Ca ⁺⁺ > Mg ⁺⁺	3.125 %	SO ₄ , Ca	1	27
<i>Sulfaté Sodique</i>	SO ₄ ⁻ > Cl ⁻ > HCO ₃ ⁻ (Na ⁺⁺ K ⁺) > Mg ⁺ > Ca ⁺⁺	62.5 %	Cl, Mg	20	Le reste des échantillons
	SO ₄ ⁻ > Cl ⁻ > HCO ₃ ⁻ (Na ⁺⁺ K ⁺) > Ca ⁺⁺ > Mg ⁺	12.5 %	Cl, Ca	4	13, 11, M3, 28
<i>Sulfaté Magnésien</i>	SO ₄ ⁻ > Cl ⁻ > HCO ₃ ⁻ Mg ⁺⁺ > (Na ⁺⁺ K ⁺) > Ca	3.125 %	Cl, Na	1	14

Tableau 16: Faciès chimique des eaux du CI et géologie des forages étudiés.

Nom	T (°C)	pH	EC (µs/cm)	X	Y	Débites (l/s)	faciès	géologie	ETAGE	
1	58.8	7.06	3310	6°06'36"	33°03'19"	-	SO ₄ -Cl-Na	Intercalations de sables et d'argiles	BARREMIEN	L'ALBIEN est argileux et faiblement sableux
2	58.7	7.22	3160	6°06'12"	33°03'27"	-	SO ₄ -Cl-Na			
3	55.9	6.74	2790	6°06'03"	33°02'43"	-	SO ₄ -Cl-Na			
4	55	7.46	3150	6°02'06"	33°04'51"	140	SO ₄ -Cl-Na	Argiles sableuse et sables		
5	54.6	6.92	2630	6°02'54"	33°04'27"	150	SO ₄ -Cl-Na	Sables à intercalations d'argiles		
6	44.4	7.25	2670	5°59'24"	32°57'05"	145	SO ₄ -Cl-Na	Argiles sableuse et sables		
7	57.4	7.17	3160	6°04'38"	33°11'24"	193	SO ₄ -Cl-Na	Argile versicolore sableuse, passée de grès et sable fin à grossier		
8	56	7.16		6°06'58"	33°16'57"	180	SO ₄ -Cl-Na			
9	56.3	7.08	2910	5°59'35"	32°59'49"	160	Cl-Na	Argiles sableuse et sables fin à grossier		
10	62.8	6.79		6°22'48"	33°06'50"	175	SO ₄ -Cl-Na	Argiles sableuse et sables		
11	58	6.91	2890	6°25'27"	33°06'11"	171	SO ₄ -Na			
12	58.8	7.19	3310	5°58'11"	33°24'59"	160	SO ₄ -Cl-Na	Argiles sableuse		
13	57	7.72	2780	6°01'43"	33°31'36"	165	SO ₄ -Na	Albien à sommet carbonaté; Barremien capté: argiles sableuse et sables		
14	58	7.4	2230	6°03'02"	33°29'18"	185	SO ₄ -Mg			
16	54	7.17	2720	5°58'34"	33°34'47"	170	SO ₄ -Cl-Na	Alternance de grès et d'argile		
17	53	6.92	2710	5°55'06"	33°36'34"	160	SO ₄ -Cl-Na	Alternance de grès et d'argile, présence de sables et passée d'argile sableuse		
18	58	6.9	2660	6°00'05"	33°41'23"	140	SO ₄ -Cl-Na			
19	63.5	7.14	2700	5°56'20"	33°56'43"	180	SO ₄ -Cl-Na	Alternance d'argile et de sable moyen à grossier, présence de grès argileux. Alternance de grès argileux, de sable		
20	61	7.03	2680	5°58'25"	33°57'51"	190	Cl-Na			
21	63.7	6.89	2390	5°55'22"	33°59'14"	210	Cl-Na			
22	65.1	6.96	2300	5°56'51"	33°58'17"	200	SO ₄ -Cl-Na			

								moyen grossier à fin quartzeux, présence de gravier quartz et de lignite.		
23	52.5	7.53	2630	5°21'17"	32°26'20"	120	SO ₄ -Cl-Na	sable et grès fin avec des passées d'argiles	ALBIEN	
24	53	7.03	2860	5°27'56"	31°59'54"	150	SO ₄ -Cl-Na			
25	53.8	7.04	2850	5°30'08"	32°02'56"	150	SO ₄ -Cl-Na			
26	51	7.4	2230	5°22'09"	31°55'36"	100		Argiles sableuse, sable et grès fin		
Kh1	47.8	7.12	3830	05°41'55" "	32°18'28"	181	Cl-Na	Sable avec des passées d'argiles		
G2	56.3	8.13	1900	5°41'27"	32°34'33"	140	SO ₄ -Cl-Na	Sable et grès fin et	ALBIEN+BARREMIEN	
M3	55.7	8.35	2840	5°30'01"	32°34'33"	145	SO ₄ -Na	Grès à dents de poissons		
27	54	7.15	3000	6° 47' 11"	33° 21' 27"	-	Cl-Na	Marnes, argiles, grès et sables fin	BARREMIEN	
28	62	7.02	2890	7° 05' 02"	33° 34' 56"	120	SO ₄ -Na			
29	56	7.77	2770	6° 52' 32"	33° 20' 17"	-	SO ₄ -Ca			
30	59	7.14	2820	6° 51' 19"	33° 20' 11"	-	Cl-Ca			

II-4. La dureté, l'indice de saturation et l'indice d'échange de bases.

1) Dureté ou Degré Hydrométrique (°d h) :

La dureté de l'eau en degré français indique la teneur en minéraux carbonatés Calcium et Magnésium. C'est donc un indice de saturation en minéraux carbonatés. La dureté de l'eau est classée comme suit :

Tableau 17 : Les valeurs du degré de la dureté (TH).

TH (°F)	0 - 3	3 - 15	15 - 30	>30
Eau	Très douce	Douce	Dure	Très dure

Le calcul de dureté dans notre étude a donné les résultats suivants (**Tableau 18**):

Tableau 18: Les valeurs de la dureté des eaux du CI.

Nom	TH (°F)	Nom	TH (°F)	Nom	TH (°F)	Nom	TH (°F)	Nom	TH (°F)
2	68.14	18	63.97	Kh1	94.34	20	60.95	10	60.89
7	69.06	19	60.89	M3	83.22	17	61.11	13	54.11
9	60.95	22	54.81	21	50.69	1	69.11	27	91.60
11	60.69	23	46.72	5	69.17	25	60.95	28	89.28
12	45.69	24	65.95	6	59.06	3	61.11	29	89.58
14	90.03	26	60.89	4	68.14	8	59.06	30	91.57
16	60.97	G1	94.14						

Tableau 19: La dureté des échantillons selon la statistique descriptive.

Variable	Observations	Minimum	Maximum	Médiane	Moyenne	Ecart-type
TH (°F)	32	45.699	94.342	61.118	68.032	14.170

Tableau 20: Le degré de dureté selon le pourcentage total des échantillons.

TH (°F)	0 - 15	15 - 30	>30
Effectifs	0	0	32
%	0	0	100

Les valeurs obtenues sont proches et homogènes (médiane proche de la moyenne et l'écart type est inférieur à la moyenne). En analysant les valeurs de la dureté, on définit une eau très dure pas potables par rapport à l'OMS.

2) L'indice d'échange de base

L'indice d'échange de base (I.E.B) ou indice d'équilibre chloruré alcalin, établi par Schoeller en 1934, énoncé par la formule suivante :

$$IEB = \frac{rCl - r(Na+K)}{rCl}$$

Schoeller (1934) parle d'indice d'échange de base (IEB). L'échange de cations est un mécanisme de fixation préférentielle de certains ions par les minéraux argileux. La solution tend à s'appauvrir en Na et K, et à s'enrichir en Ca et Mg. L'augmentation de la concentration en Na et K par échange de cations est évaluée en considérant que l'eau des précipitations, ou de la recharge, était à l'équilibre ionique entre Cl et (Na+K).

Selon Schoeller (1934) :

- Si I.E.B > 0 - Le Na⁺ de l'eau est échangé contre le Ca⁺⁺ et Mg⁺⁺ de la formation.
- Si I.E.B < 0 - Le Ca⁺⁺ et Mg⁺⁺ sont échangés contre le Na⁺ du terrain.
- Si I.E.B = 0 - Il n'y a pas d'échange ionique entre la roche et l'eau (état d'équilibre).

Tableau 21: L'indice d'échange de bases pour les eaux étudiées.

Nom	I.E.B	Nom	I.E.B	Nom	I.E.B	Nom	I.E.B	Nom	I.E.B
2	-0.049	18	-0.075	Kh1	0.360	20	-0.127	10	-0.173
7	-0.148	19	-0.071	M3	-0.044	17	-0.084	13	-0.138
9	-0.085	22	-0.073	21	-0.059	1	-0.087	27	0.273
11	-0.180	23	-0.242	5	-0.158	25	-0.050	28	0.102
12	-0.334	24	-0.089	6	-0.048	3	-0.047	29	0.199
14	0.199	26	-0.105	4	-0.052	8	-0.157	30	0.277
16	-0.066	G1	0.086						

Tableau 22: statistique descriptive des résultats de l'I.E.B des échantillons.

Statistique	IEB
Nb. d'observations	32
Minimum	-0.334
Maximum	0.360
Médiane	-0.072
Moyenne	-0.039
Ecart-type (n)	0.153

D'après nos résultats (**Tableau 21, 22**), l'échange de base est toujours présent bien qu'il soit proche de l'équilibre, la majorité des eaux étudiée ont un $IEB < 0$ et échangent donc leur Ca, Mg contre le Na, K du terrain, on voit bien l'effet de la matrice argileuse, on pense que l'apparition du faciès sodique en faveur du faciès Calcique sera de plus en plus fréquente.

L'IEB est parfois positif montrant un enrichissement de Ca/Mg par rapport a Na d'ou l'apparition du faciès calcique et magnésien.

3) L'indice de saturation

- Le calcul de cet indice permet d'évaluer le taux de saturation de l'eau vis-à-vis des différents minéraux (Calcite, Dolomite, Anhydrite, Aragonite, gypse et Halite), le calcul à été effectué, avec le logiciel PHREEQC (USGS). Les résultats de l'indice de saturation figurent dans le **Tableau 23**.
- On considère que l'état d'équilibre se fait dans l'intervalle -0,5 à +0,5.
- Si, $Is < 0$, l'eau est sous saturée ; ce qui signifie que l'eau va dissoudre de la calcite jusqu'à atteindre l'équilibre ;
- Des valeurs proches de zéro ($-0.05 < Is < 0.05$) sont significatives d'eau en équilibre avec la roche si le temps de résidence est suffisamment long ;
- Si, $Is > 0$, l'eau est sursaturée, ce qui signifie que l'eau va plutôt précipiter de la calcite.

Tableau 23: L'indice de saturation pour les eaux étudiées à la température d'émergence.

Indices de saturation									
Noms	Anhydrite	Aragonite	Calcite	Dolomite	gypse	Halite	Sylvite	Quartz	Calcédoine
2	-0.97	0.01	0.13	0.69	-1.01	-5.65	-6.46	-0.06	-0.4
7	-0.9	-0.02	0.1	0.53	-0.92	-5.51	-6.31	-0.03	-0.37
9	-0.98	-0.22	-0.1	0.16	-1	-5.53	-6.3	-0.04	-0.38
11	-0.82	-0.24	-0.12	-0.15	-0.86	-5.6	-6.32	0	-0.34
12	-1.12	0	0.12	0.57	-1.16	-5.73	-6.39	-0.08	-0.42
14	-0.9	0.35	0.47	1.45	-0.93	-5.67	-6.16	-0.04	-0.38
16	-1.08	-0.04	0.08	0.56	-1.07	-5.75	-6.48	-0.01	-0.36
18	-0.98	-0.22	-0.09	0.14	-1.01	-5.68	-6.37	-0.04	-0.38
19	-0.88	0.06	0.18	0.63	-0.96	-5.65	-6.3	-0.06	-0.38
22	-0.95	-0.17	-0.06	0.15	-1.05	-5.78	-6.4	-0.05	-0.37
23	-1.18	0.21	0.33	1.03	-1.16	-5.73	-6.38	-0.02	-0.37
24	-0.97	-0.19	-0.06	0.16	-0.95	-5.62	-6.41	-0.02	-0.37
26	-1.05	0.34	0.47	1.24	-1.01	-5.66	-6.43	-0.01	-0.36
G1	-0.94	0.98	1.1	2.77	-0.97	-5.65	-6.24	-0.09	-0.44
Kh1	-0.86	0.02	0.15	0.57	-0.8	-5.47	-5.81	0.01	-0.35
M3	-0.74	1.23	1.36	2.89	-0.75	-5.74	-6.25	-0.06	-0.4
21	-1.02	-0.22	-0.11	0.01	-1.11	-5.73	-6.5	-0.25	-0.57
5	-1.01	-0.36	-0.23	-0.02	-1.01	-5.69	-6.47	-0.16	-0.51
6	-1.27	-0.13	0.01	0.53	-1.17	-5.73	-6.41	-0.09	-0.47
4	-1.11	0.08	0.21	0.87	-1.02	-5.63	-6.38	-0.05	-0.42
20	-0.99	-0.19	-0.07	0.21	-1.05	-5.61	-6.45	-0.12	-0.45
17	-1.15	-0.41	-0.29	-0.03	-1.13	-5.79	-6.51	-0.18	-0.53
1	-0.93	-0.17	-0.05	0.28	-0.98	-5.63	-6.46	-0.15	-0.48
25	-1.03	-0.22	-0.1	0.17	-1.02	-5.64	-6.42	-0.22	-0.57
3	-1.16	-0.61	-0.48	-0.43	-1.17	-5.73	-6.48	-0.17	-0.51
8	-1.12	-0.08	0.04	0.6	-1.13	-5.65	-6.37	-0.16	-0.51
10	-0.88	-0.33	-0.21	-0.15	-0.96	-5.54	-6.35	-0.21	-0.54
13	-0.72	0.76	0.88	0.91	-0.74	-5.71	-6.4	-0.23	-0.57
27	-0.7	0.08	0.2	0.48	-0.69	-5.52	-6.14	-0.09	-0.43
28	-0.58	0.09	0.21	0.45	-0.65	-5.71	-6.12	-0.18	-0.5
29	-0.69	0.64	0.76	1.62	-0.08	-5.73	-6.06	-0.08	-0.43
30	-0.67	0.11	0.23	0.55	-0.71	-5.68	-6.03	-0.16	-0.5

II.5) Graphes de corrélation

II-5.1) La Conductivité électrique:

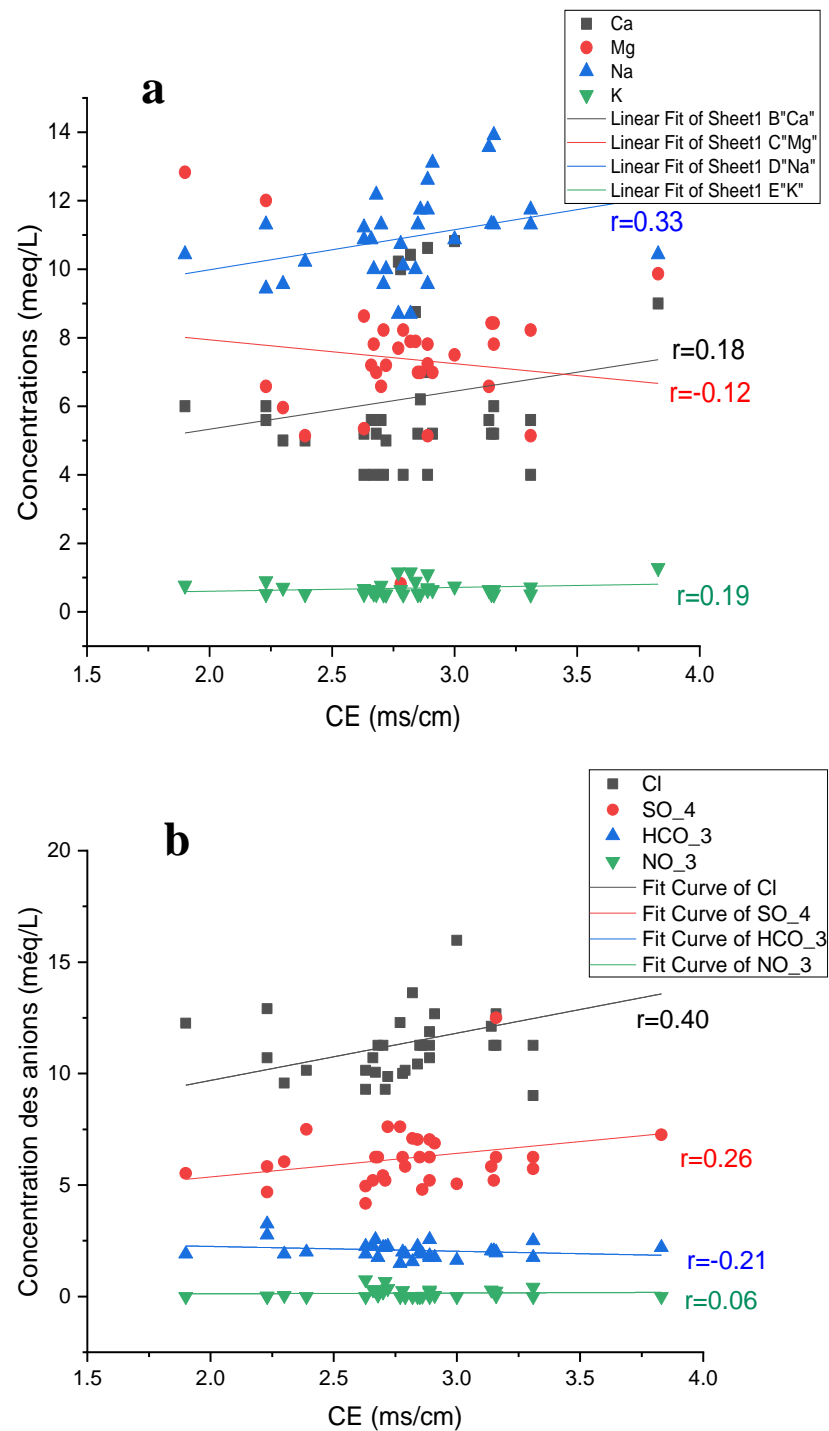


Fig. 36: **a:** Relations conductivité avec les cations, **b:** Relations conductivité avec les anions.

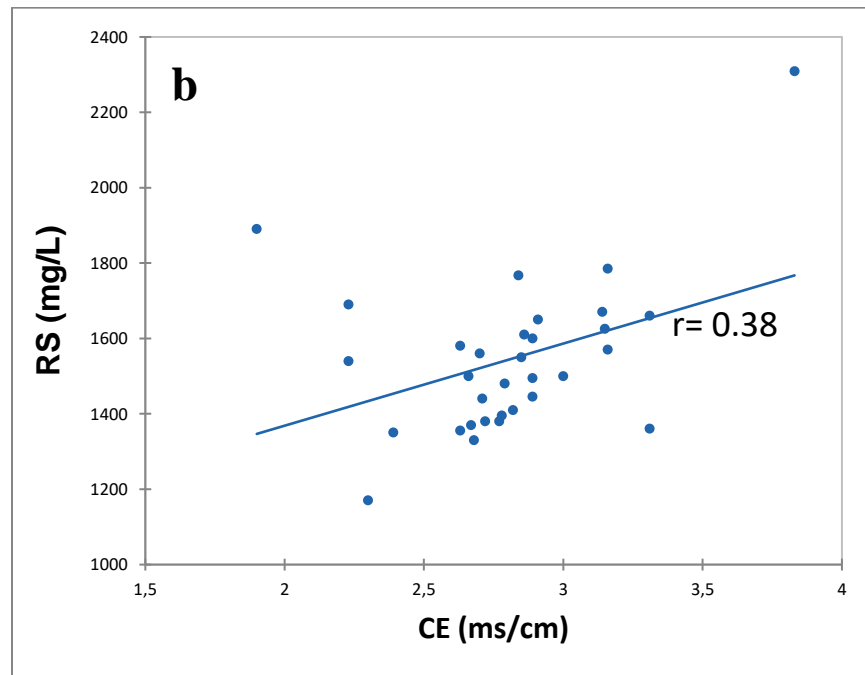
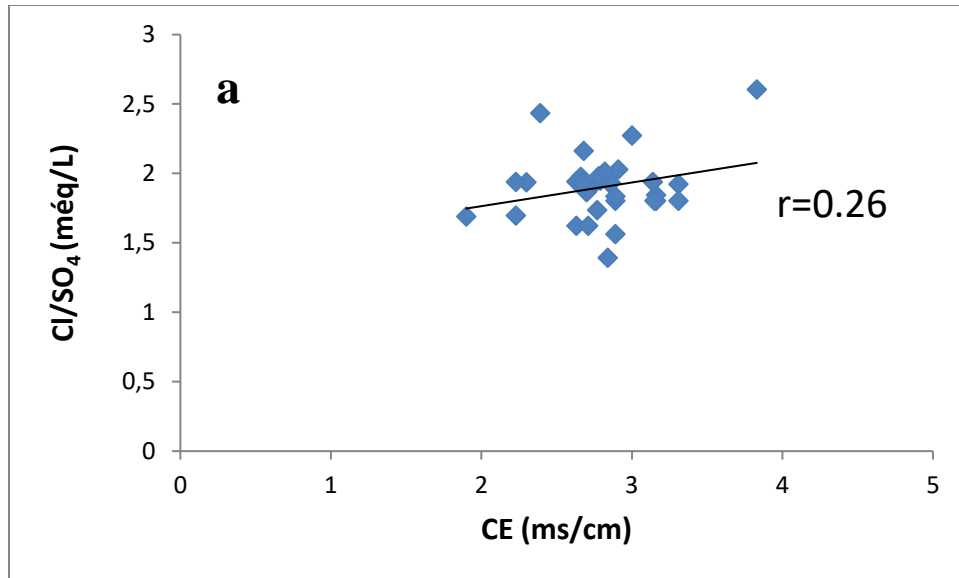


Fig. 37: a: La relation entre le rapport Cl/SO₄ et la Conductivité électrique.

b: La relation entre le résidu sec et la Conductivité électrique.

La relation entre la conductivité et les éléments majeurs (**Fig. 36**) semble positive vis à vis du Sodium, les sulfates et les chlorures a un degré moindre pour le Calcium, tant dis que le potassium et le magnésium ne semblent pas augmenter en fonction de la conductivité et ne

sont donc pas contrôlé par la salinité vu que les minéraux responsable de l'augmentation de la conductivité sont les sels et les évaporites ce qui explique la bonne corrélation entre la conductivité et les éléments Na, Cl, Ca et SO₄.

Le résidu sec se corrèle bien avec **les Chlorures (Cl)** et **les Sulfates (SO₄²⁻)**, la minéralisation est donc contrôlée par ces deux éléments

Le rapport Cl/SO₄ évolue en fonction de la Conductivité électrique, on peut donc conclure que la conductivité est d'autant plus contrôlée par l'augmentation des chlorures que par celle des sulfates.

Pour Le résidu sec, il est tout à fait logique qu'il soit bien corrélé à la conductivité (**Fig. 37**) vu qu'il représente les sels dissous dans l'eau donc la salinité qui elle-même est fonction de la conductivité.

L'accord de nos résultats de corrélation avec les statistiques est un argument nécessaire pour la compréhension de la composition chimique du CI. On remarque bien la compétition entre les chlorures et les sulfates.

II-5.2. Corrélations entre éléments chimiques

II-5.2.1. Ca, Mg et HCO₃

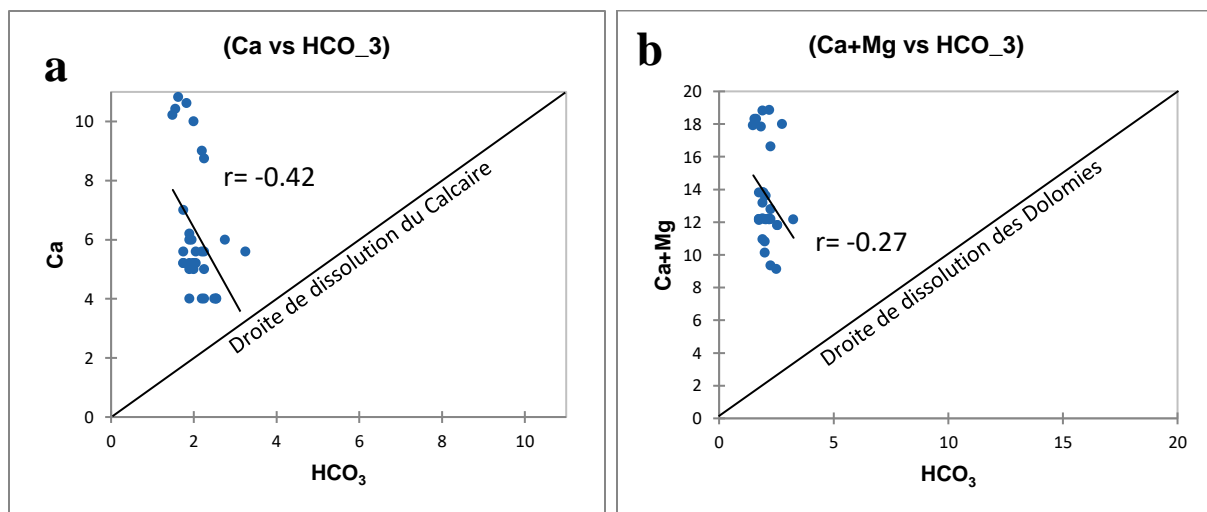


Fig. 38: a: La relation entre Ca et HCO₃. b: La relation entre (Ca+Mg)HCO₃.

Les deux graphiques (**Fig. 38 : a, b**) montrent le même résultat, La quantité de Calcium et de Magnésium est très supérieure à celle des bicarbonates et les points sont situés loin de la droite de dissolution des carbonates. Il n'y a donc pas d'association de Calcium/Magnésium avec les bicarbonates et donc ces ions ne peuvent pas être issue uniquement du lessivage des roches carbonatés.

II-5.2.2. SO₄, Ca et Mg

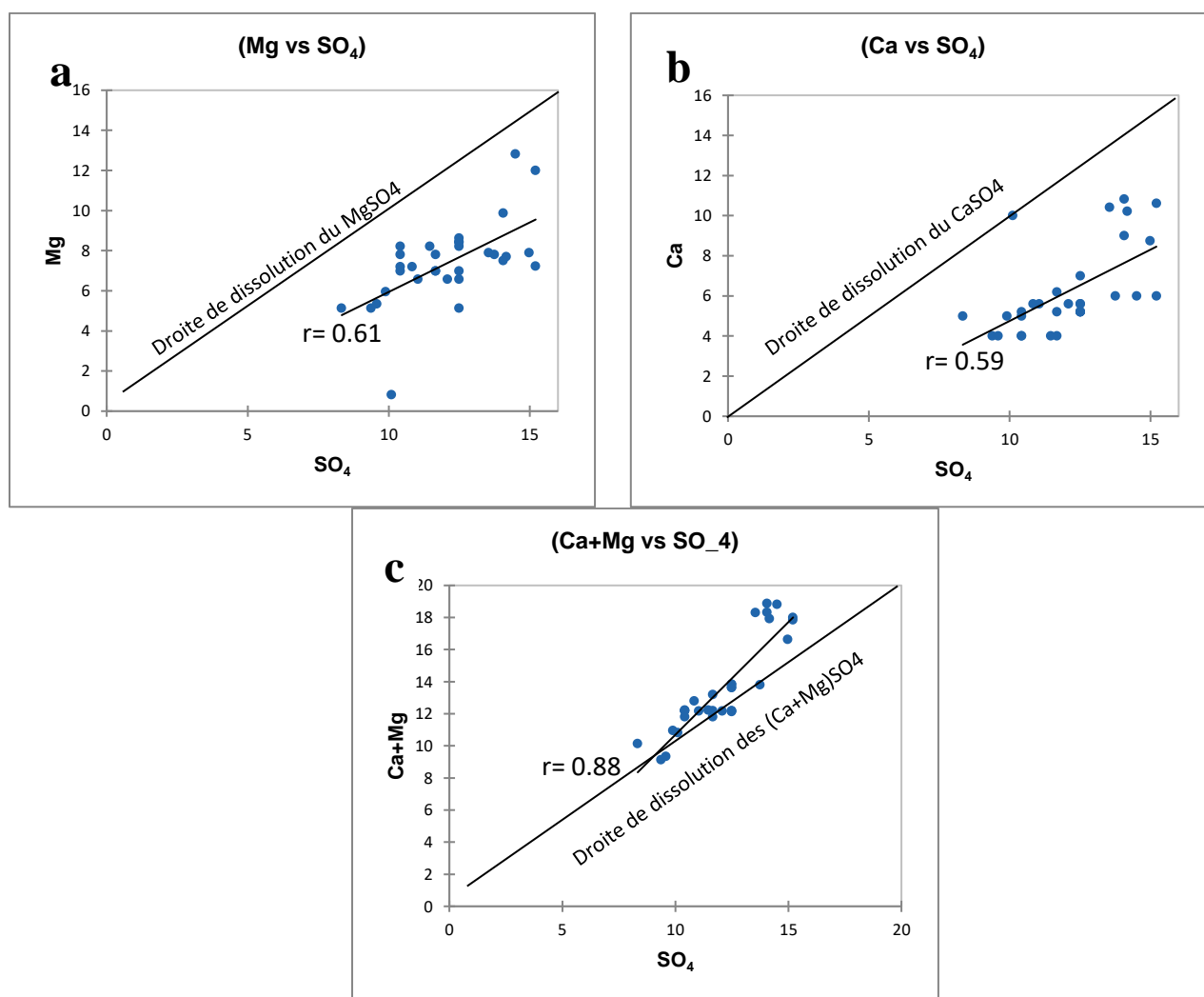
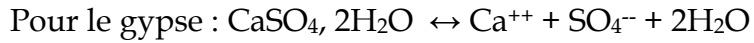


Fig. 39: a: Corrélation entre Mg et SO₄; **b:** Corrélation entre Ca et SO₄; **c:** Corrélation entre (Ca+Mg) et SO₄.

Les sources envisageables des ions sulfates (en dehors de l'oxydation des sulfures et des origines anthropiques) sont la dissolution des minéraux évaporitiques (gypse, anhydrite) et des sulfates magnésiens.



à partir des représentations graphiques (**Fig. 39: a, b, c**) il nous a été possible d'interpréter la source de la minéralisation évaporitique.

Les deux graphiques (**a, b**) montrent à peu près le même résultat. La quantité de Calcium et de Magnésium est inférieure à celle des sulfates, les points sont un peu loin de la droite de dissolution des évaporites. Ceci est dû à la grande solubilité des sulfates par rapport au Ca, Mg, il y a donc association de Calcium/Magnésium avec les sulfates, la source de ces ions est sûrement le lessivage des roches évaporitiques : anhydrite, gypse (CaSO_4) et epsomite (MgSO_4). Cependant le graphe (**c**) montre qu'il faut combiner les deux cations Ca et Mg pour aboutir à ce résultat. Le Ca et Mg ne proviennent donc pas seulement des roches évaporitiques vu l'excès remarquable des sulfates (**a, b**).

D'autres hypothèses sur le manque de Ca et Mg par rapport à SO_4 , sont soulevées.

- D'une part, les échanges de bases qui semblent négatifs dans la plupart des cas favorisant l'appauvrissement en Ca, Mg. Mais l'influence de ces échanges est négligeable.
- D'autres part l'influence de la matrice carbonatée qui ne semble pas importante.

Ces deux hypothèses seront discutées par la suite.

II-5.2.3. Na, K et Cl

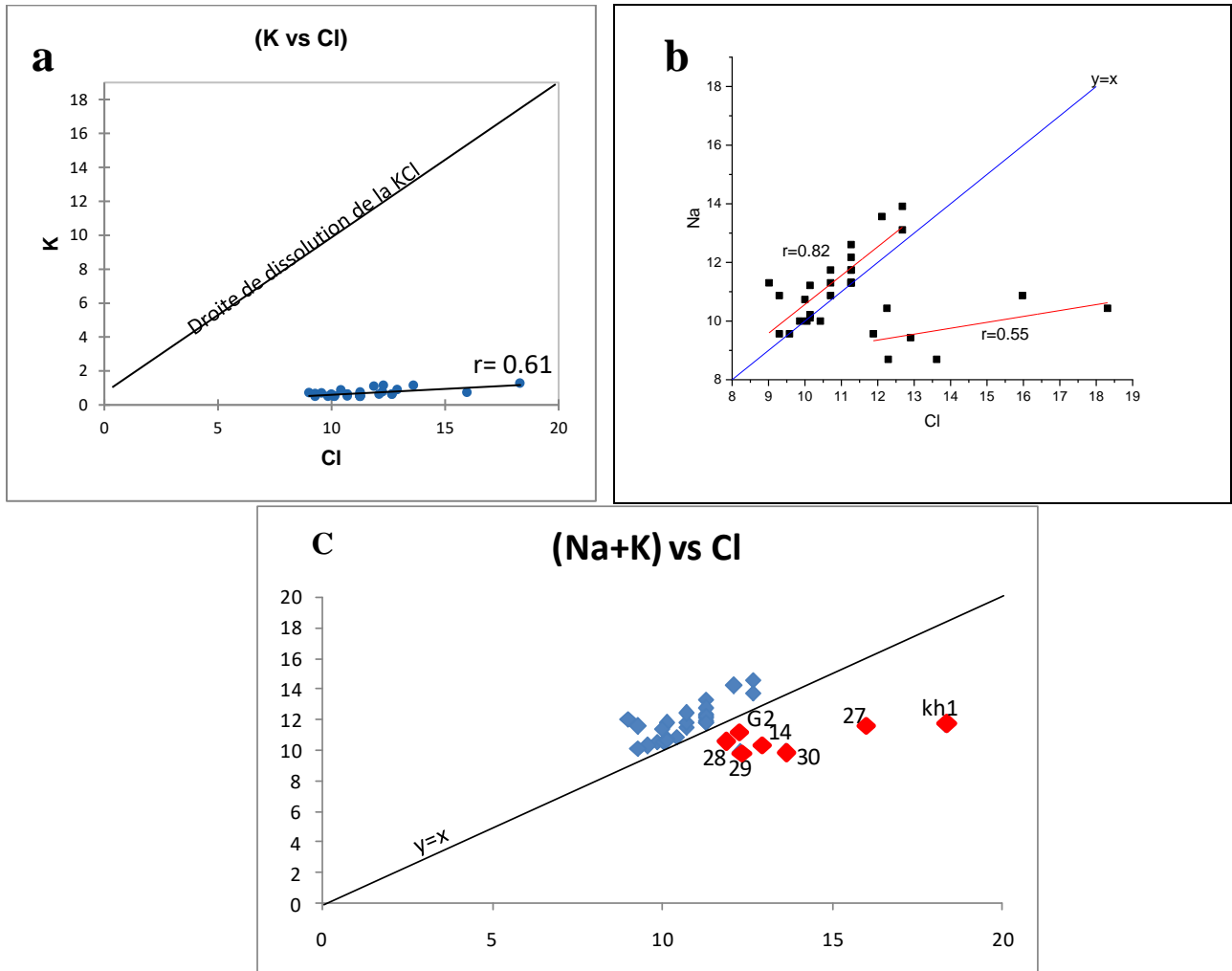


Fig. 40: a: Corrélation entre K et Cl; b: Corrélation entre Na et Cl, $y=x$ est la droite de dissolution de la Halite ; c: Corrélation entre (Na+K) et Cl.

Les sources envisageables des ions chlorures sont principalement les sels NaCl (Halite):



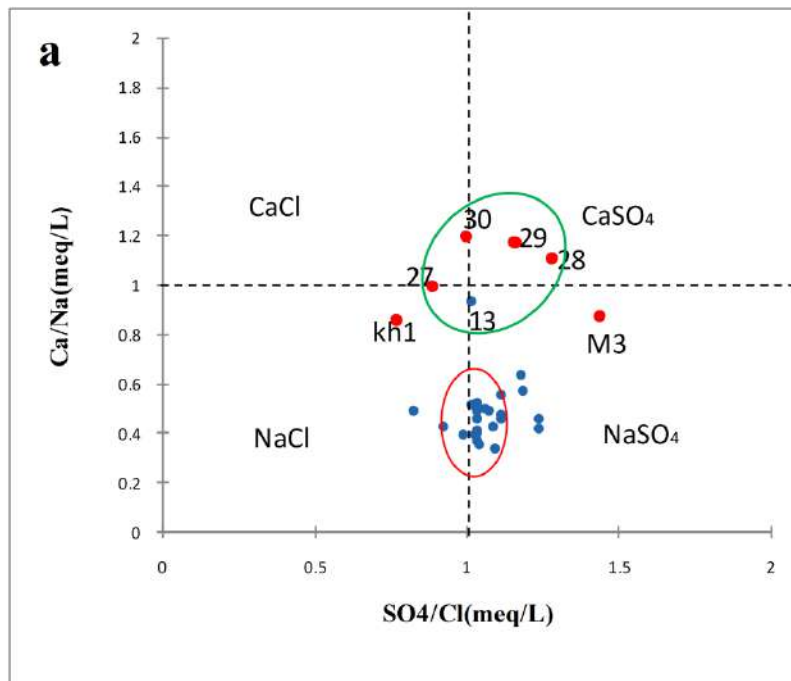
Par des représentations graphiques (**Fig. 40: a, b et c**) on va démontrer l'origine des chlorures.

Les échantillons se sont placés très loin de la droite de dissolution de la sylvite (KCl) indiquant une origine autre que la Sylvite (**a**), **bien que** la corrélation obtenue est relativement bonne.

Le sodium, contrairement aux potassium est très bien corrélé aux chlorures, étant positionné sur la droite de dissolution des NaCl, la Halite est certainement son origine(b).

La Fig 40b montre deux populations présentées par deux coefficients de corrélations, $r=0.55$ et $r=0.82$, la mauvaise corrélation $r=0.55$ apparait quand IEB est >1 . Ce qui confirme l'influence des argiles IEB est <1 et des calcaires Vraconiens IEB est >1 dans les régions d'el Oued et d' el Hadjira.

II-5.2.4. Faciès chimique par les rapports (Ca/Na vs SO₄/Cl), (Na/Mg vs SO₄/Cl) et (Ca vs HCO₃/SO₄)



- Le cercle rouge montre la compétition entre les Chlorures et les Sulfates.
- Le cercle vert correspond aux points proche de la région de l'oued
- ◆ Points de la région de l'oued et l'Hdjira avec un IEB > 0 .

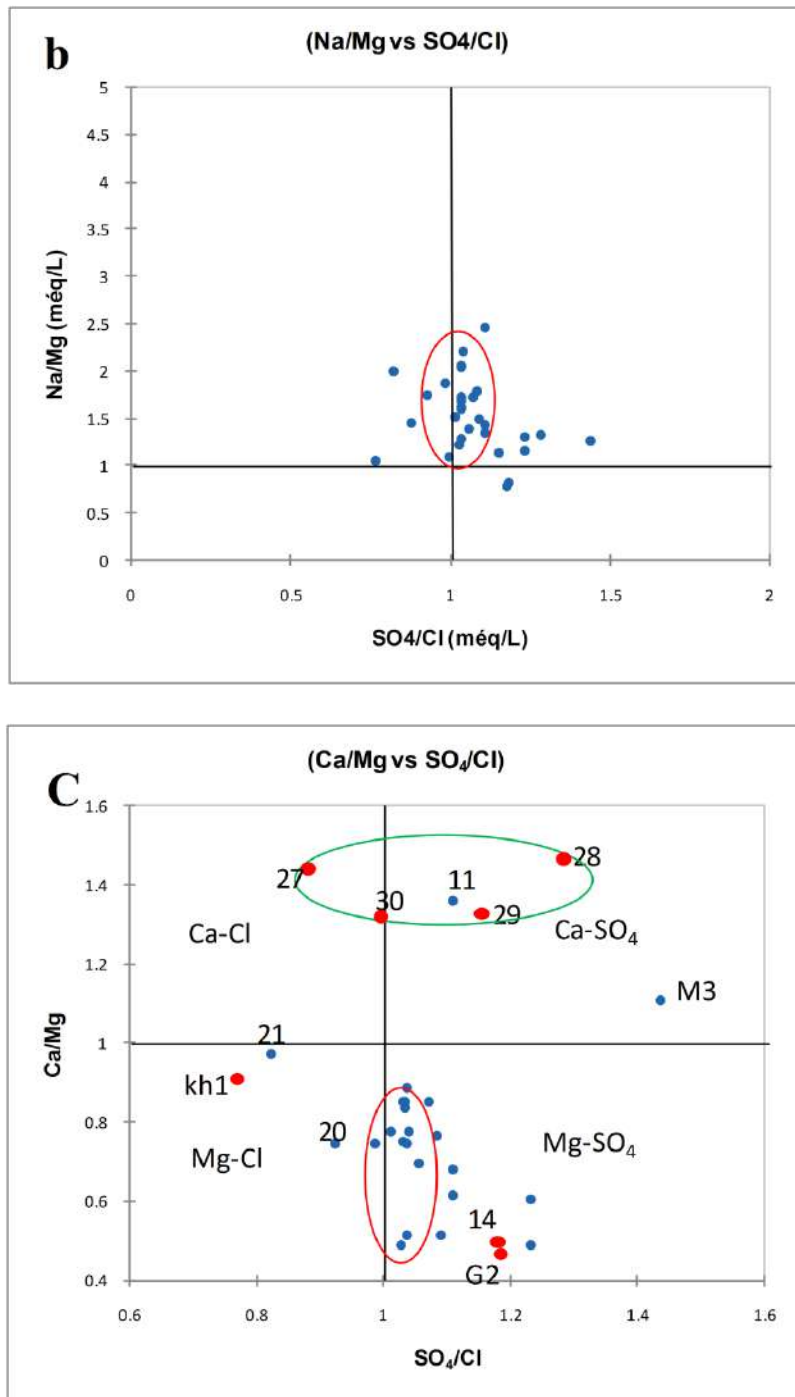


Fig. 41: **a:** La relation $[Na^+]/[Ca^{2+}]$ vs $[SO_4^{2-}]/[Cl^-]$ dans les eaux de l'Albien. **b :** La relation $[Na^+]/[Mg^{2+}]$ vs $[SO_4^{2-}]/[Cl^-]$ dans les eaux de l'Albien. **c:** La relation $[Mg^{2+}]/[Ca^{2+}]$ vs $[SO_4^{2-}]/[Cl^-]$

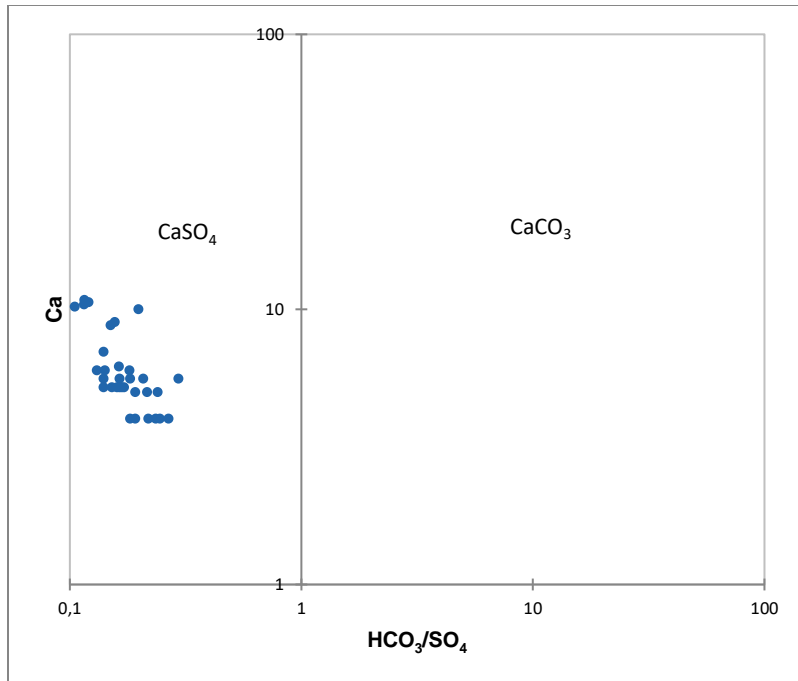


Fig. 42: (Ca vs HCO_3/SO_4) les quantités en réactions ont été exprimées en échelle logarithmique (Log de 10).

La prédominance des cations Na^+ vis-à-vis du Ca^{2+} et Mg^{2+} , ainsi que l'abondance des anions Cl^- et SO_4^{2-} , permettent d'expliquer l'évolution des types d'eau géochimiques rencontrés dans le diagramme de Piper (**Fig. 34**), et ce grâce à l'utilisation de diagrammes de corrélations entre différents rapports caractéristique tels que $[\text{Ca}^{2+}] / [\text{Na}^+]$ par rapport à $[\text{SO}_4^{2-}] / [\text{Cl}^-]$ (**Fig. 41: a**), $[\text{Na}^+]/[\text{Mg}^{2+}]$ par rapport à $[\text{SO}_4]/[\text{Cl}]$ (**Fig. 41: b**) et Ca vs $\text{HCO}_3 / \text{SO}_4$ (**Fig 42**).

Les rapports SO_4 / Cl sont légèrement supérieurs à 1 pour la plupart des échantillons indiquant une faible dominance du SO_4 , ou une compétition entre les chlorures et les sulfates (**Fig. 41:a, b, c**), quelque échantillons seulement présentent un enrichissement en chlorure (échantillons 9, Kh1, 20, 21,27 et 30) situés dans le domaine NaCl).

Les rapports Ca / Na montrent dans la plupart des cas, des valeurs inférieures à 1, indiquant l'enrichissement en sodium et la dominance de la Halite (**Fig. 41: a**).

le rapport $[\text{Na}^+]/[\text{Mg}^{2+}]$ est également supérieur à 1 indiquant, ainsi, l'influence de la Halite sur les carbonates. Ceci explique la prédominance du faciès chloruré sodique, observée sur les

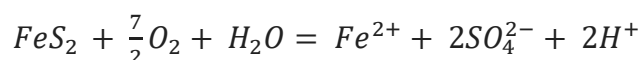
deux diagrammes. Alors que l'excès du calcium et du magnésium, et le déficit du sodium vis-à-vis des chlorures/Sulfates (selon les deux **figures 41 a et b**) peut conduire à l'apparition d'un faciès Sulfatés chloruré magnésien dans le forage 14, et d'un faciès chloruré calcique dans le forage 30 dont les teneurs en Ca, Na sont presque égales, (cela est dû aux échanges de bases > 0 : enrichissement en Ca en faveur du Na).

Le rapport $[Mg^{2+}] / [Ca^{2+}]$ (**Fig. 41 c**) est dans la plupart des cas supérieur à 1, la dominance du Magnésium par rapport au Calcium est évidente, des minéraux tels que la magnésite et l'epsomite sont susceptibles de cet apport en Mg. L'apparition du faciès magnésien ou calcique est aussi dû aux échanges de bases

Le graphique Ca vs HCO_3 / SO_4 (**Fig. 42**) est utilisée pour mieux comprendre l'environnement conduisant à la composition chimique des eaux Cl, comme montré tous les échantillons sont situés dans le domaine $CaSO_4$ indiquant l'environnement gypse ou anhydrite, confirmant ainsi les logs géologiques. Pour être plus précis sur nos conclusions, nous allons utiliser des outils isotopiques (**Fig. 41 a**) pour confirmer les origines des sulfates.

II-5.2.5. Processus d'oxydations de la pyrite

Lorsque la pyrite est exposée à l'environnement, en raison de processus naturels ou anthropiques, elle est oxydée, formant un acide sulfurique en présence d'humidité. Ce processus contribue par conséquent à l'acidification des eaux naturelles, comme les rivières, les ruisseaux et les lacs. Ce phénomène est considéré comme l'un des problèmes environnementaux majeurs dans les régions aux sols riches en sulfures, en raison des activités anthropiques et naturelles. L'équation suivante décrit l'oxydation de la pyrite en présence de l'eau, conduisant à la formation d'acide (H^+), sulfates (SO_4^{2-}) et les ions Fe aqueux (II) :



Basolo et Pearson (1967) montrent que le processus d'oxydation de la pyrite, nécessite au moins 7 étapes de transfert d'électrons pour décrire complètement l'oxydation de la pyrite (Fig. dd). De plus, il est bien connu que différentes bactéries peuvent catalyser l'oxydation de la

pyrite à un rythme beaucoup plus rapide, rendant son mécanisme plus complexe (Taylor et al., 1984).

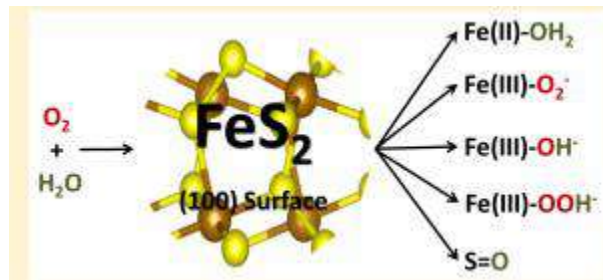


Fig. 43: processus (réactions) de l'oxydation de la pyrite en présence de l'oxygène et de l'eau
(Dos Santos et al., 2016)

II-5.2.6. Origine du Souffre selon les données des isotopes

L'outil isotopique a été utilisé ici pour confirmer l'origine des sulfates. D'une part, la composition isotopique $\delta^{34}\text{S}$ des eaux du CI est comparée à sa composition dans les matériaux naturels. D'autre part, l'oxygène $\delta^{18}\text{O}$ a été aussi comparé à sa composition dans les matériaux naturels. Cette approche a été utilisée dans de nombreux (Liu et al., 2017; Laouar et al., 2002; 2018).

Dans ce diagramme, les ratios $\delta^{34}\text{S}$ varient entre 10 et 20, ce qui indique les origines sédimentaires du soufre (**Fig. 44**). Ces valeurs excluent toute autre origine provenant des roches ignées. L'enrichissement en isotopes lourds d'oxygène 18 est ordinaire vu sa position dans le champ des roches sédimentaires ($\delta^{18}\text{O}(\text{SO}_4) > 8\%$; Taylor et Sheppard, 1986), présenté dans (**Fig. 45**). L'enrichissement en oxygène pourrait aussi être dû à un échange entre $^{18}\text{O}(\text{SO}_4)$ et $^{18}\text{O}(\text{H}_2\text{O})$ à basse température (Chiba et al., 1998).

L'oxydation se produit pendant l'ascension de l'eau vers la surface où se produit le contact eau-atmosphère.

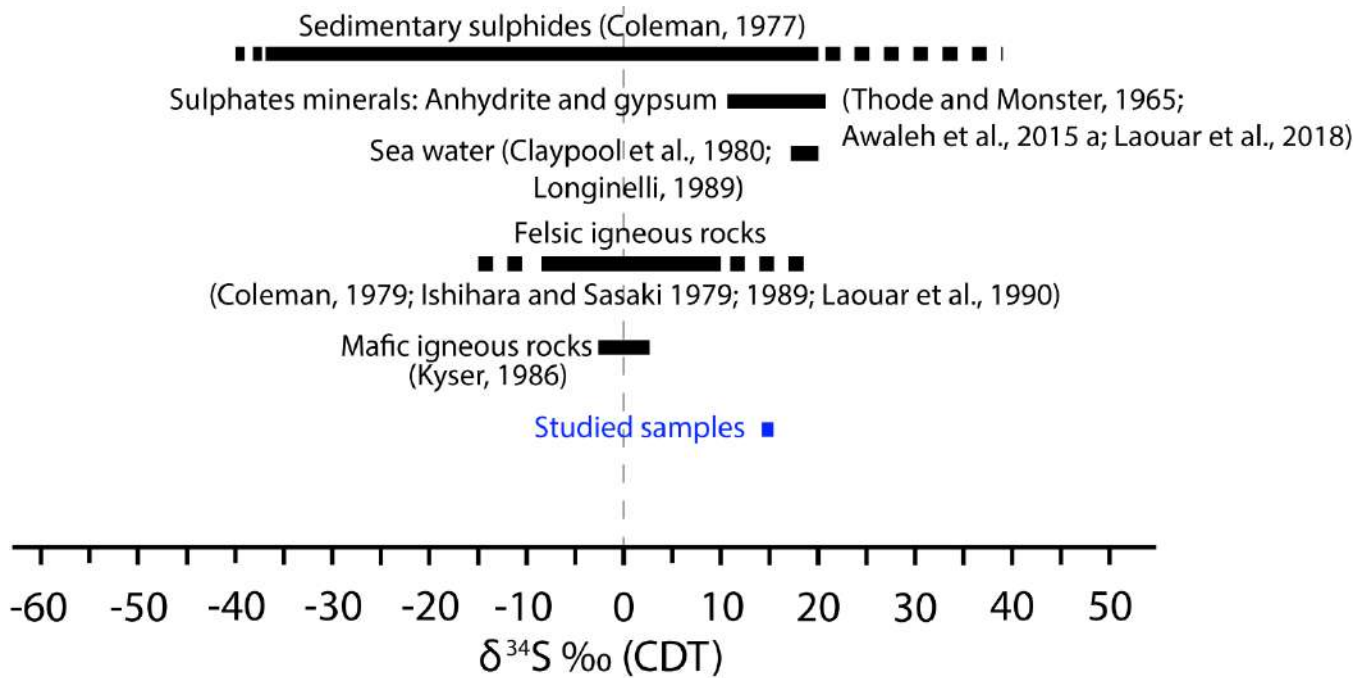


Fig. 44: intervalle de la composition isotopique des matériaux naturel du soufre 34.

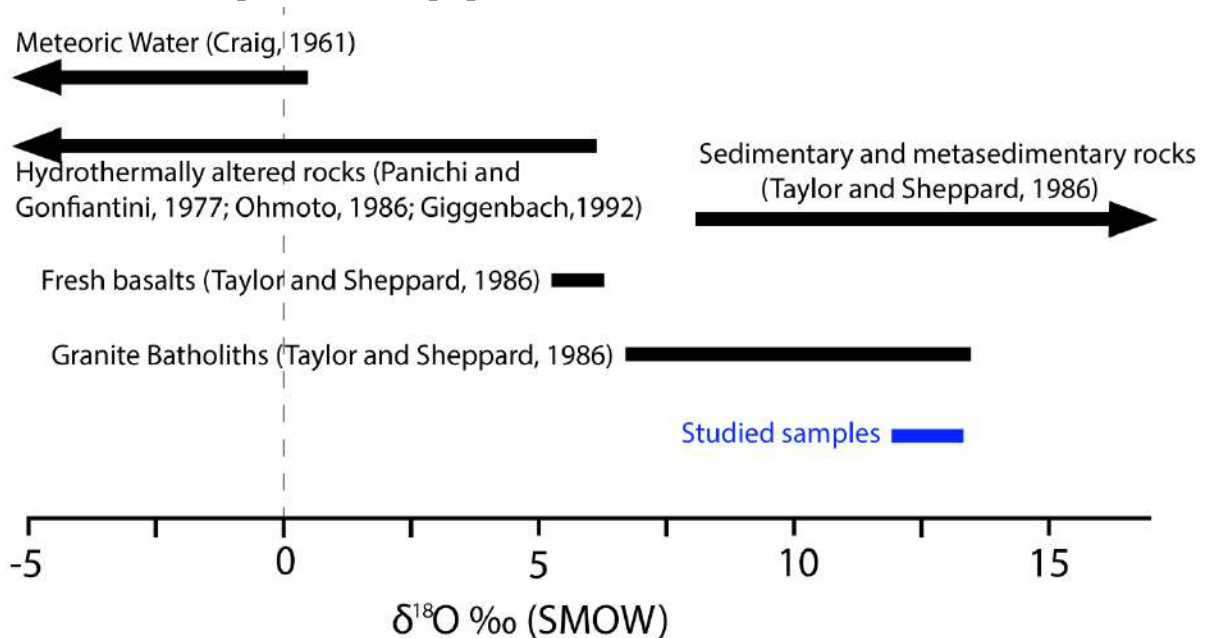


Fig. 45: intervalle de la composition isotopique des matériaux naturel de l'oxygène 18.

De plus, ces données sont utilisées dans des diagrammes binaires afin de discuter de l'évolution géochimique du sulfate et de confirmer ses origines (Fig. 46):

- Isotope sulfate $\delta^{34}\text{S}$ (SO_4) par rapport à la concentration totale de SO_4 .
- $\delta^{34}\text{S}$ (SO_4) vs $\delta^{18}\text{O}$ (SO_4).

Les diagrammes de $\delta^{34}\text{S}$ par rapport à $\delta^{18}\text{O}$ (SO_4) sont représentés par la **figure 46**, où $\delta^{34}\text{S}$ et $\delta^{18}\text{O}$ (SO_4) des échantillons sont comparés à ceux de l'eau de mer qui est la référence dans le monde ($\delta^{34}\text{S} = 20\%$ de VCDT et $\delta^{18}\text{O}$ (SO_4) = 9,5% de VSMOW (Longinelli, 1989). Ces diagrammes ont été utilisés dans la littérature pour distinguer les origines de l'eau de mer des sulfates provenant de l'oxydation des minéraux sulfurés (Chiba et al., 1998; Dotsika, 2012; 2015; Awaleh et al, 2015).

Nos échantillons sont situés dans le domaine de la composition isotopique de sulfures sédimentaires (Coleman, 1977) et des roches sédimentaires (Thode and Monster, 1965; Awaleh et al, 2015; Laouar et al., 2018).

Les échantillons présentent des valeurs de sulfates appauvris par rapport à l'eau de mer. Selon Dotsika (2012), lorsque le déficit en $\delta^{34}\text{S}$ par rapport à l'eau de mer est corrélé à une augmentation de sulfates (**Fig. 46: b**). Le soufre est produit par oxydation des minéraux sulfurés. La **figure 46 b** montre une pente insignifiante de 0,0013; par conséquent, la contribution de l'oxydation ne peut pas être confirmée. On conclue que les sources des sulfates sont le lessivage du gypse et de l'anhydrite.

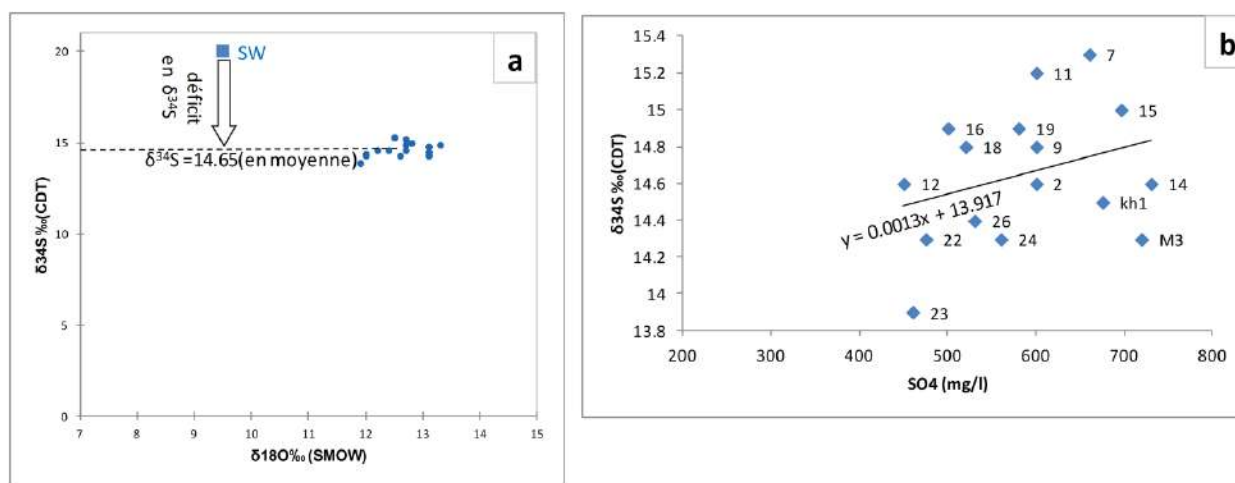


Fig. 46: a: La relation entre $\delta^{34}\text{S}$ ‰(CDT) et $\delta^{18}\text{O}_{(\text{SO}_4)}$ (SMOW); **b:** La relation entre $\delta^{34}\text{S}$ ‰(CDT) et SO_4

II-5.2.6. Les rapports d'indices de saturations et indice d'échange de base.

1) L'échange de bases

L'échange de bases (Fig. 47) est toujours présent avec un enrichissement en Na+K assez fréquent (IEB<0) en faveur des cations Ca et Mg. Ce qui facilite les changements de facies chimiques et donc la composition chimique de l'eau qui est contrôlée par l'association des anions chlorures et/ou sulfates avec les cations Ca, Mg ou Na.

L'indice d'échange de base est petit pour l'ensemble des échantillons. Qu'il soit positif ou négatif, ce rapport, s'il n'est pas grand, cela signifie que l'échange de base n'est pas important. Ce qui signifie que les changements de composition chimique sont minimes.

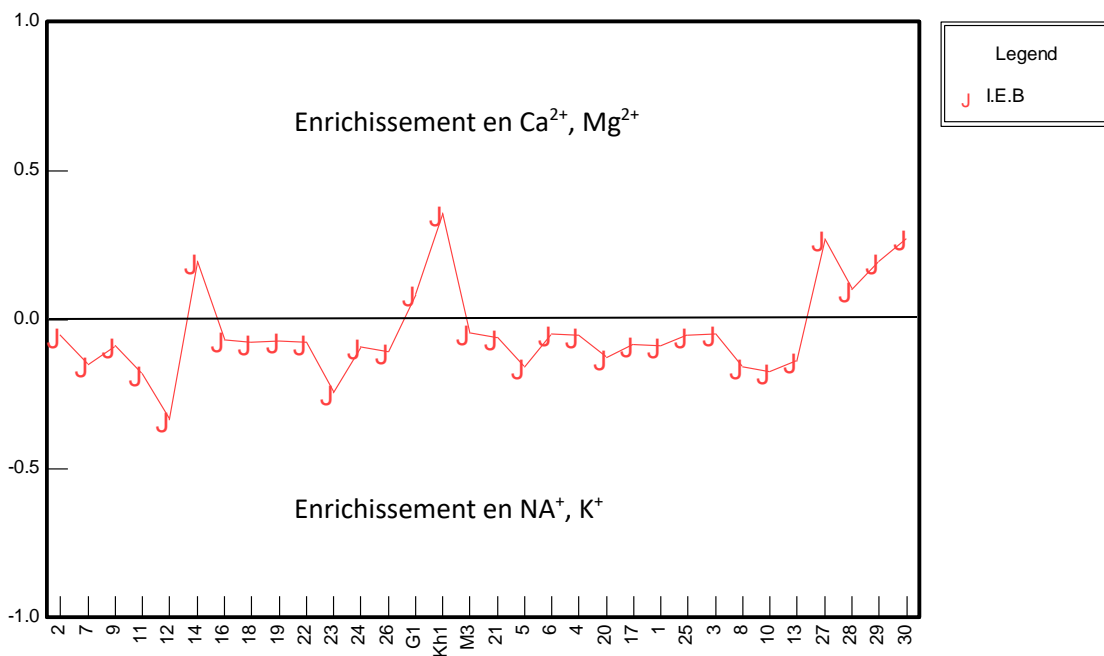


Fig. 47: variation des indices d'échange de bases en fonction des forages CI

Le diagramme ci-dessous (Fig. 48), montre la relation (Ca+Mg-HCO₃-SO₄ Vs Na+K-Cl). Il considère l'association des cations Ca+ Mg avec les HCO₃ et les sulfates d'un côté, et l'équilibre Chloro-Alcalin d'un autre côté parce qu'il s'agit non seulement des minéraux responsables de

la minéralisation mais aussi de l'équilibre entre ces ions, montrant ainsi l'excès ou le déficit en ions $[Na+K \text{ et } Ca+Mg]$.

Ce diagramme, tout comme l'indice d'échange de bases est un rapport d'ions, l'enrichissement en $Na+K$ est toujours prédominant contre un déficit en Ca, Mg . On peut noter aussi un excès en $Ca+ Mg$ qui semble caractéristique des 4 forages de la région d'El Oued, et des forages 14, Kh1 et G2.

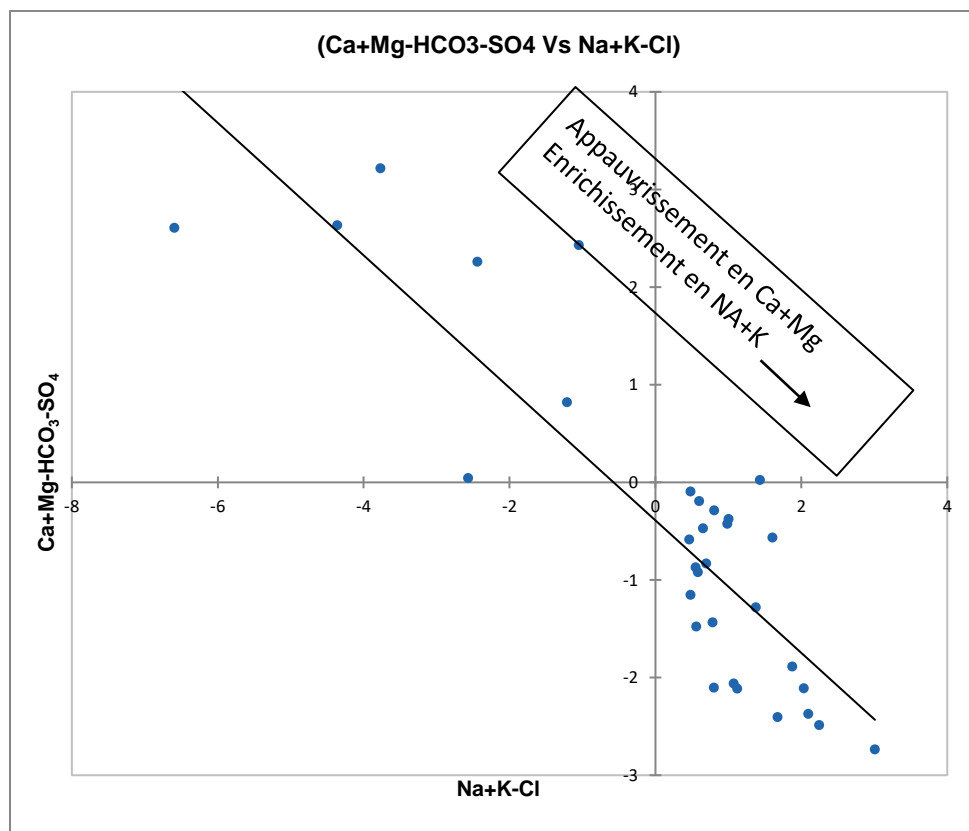


Fig. 48 : Relation entre $[Ca+Mg- HCO_3-SO_4]$ et $[Na+K - Cl]$ dans les eaux du CI

2) Les indices de saturation (IS)

Ces indices ont figuré précédemment dans le (Tableau 24), mais ils n'ont pas été interprétés. Nous avons préféré les traiter avec des représentations graphiques dans les figures suivantes.

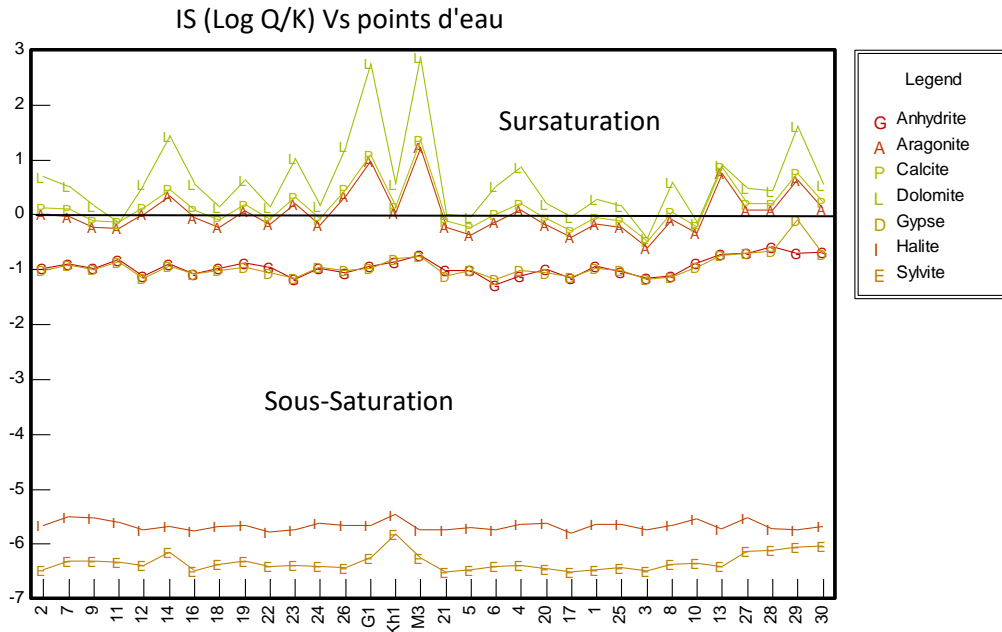


Fig. 49: Les indices de saturations en fonction des forages étudiés

Les valeurs de IS sont homogènes pour l'ensemble des échantillons, la (Fig. 49) atteste que les eaux du CI sont sursaturées ou proche de l'équilibre vis à vis des minéraux carbonatés (dolomite, aragonite, calcite), l'eau va donc précipiter ces minéraux.

D'un autre côté, les eaux étudiées sont sous-saturées en minéraux évaporitiques (la halite, la Sylvite et à un degré moindre pour le gypse et l'anhydrite).

Pour mieux comprendre les processus de saturation, les indices de saturations ont été corrélé avec l'activité des ions responsables de la formation du minéral en question : les activités sont les ratios (portion des quantités en réaction) qui participent uniquement à la formation de tel ou tel minéral. Ils sont différents des quantités en réaction qui participent aux réactions chimiques de façon générale (Figs. 50-54).

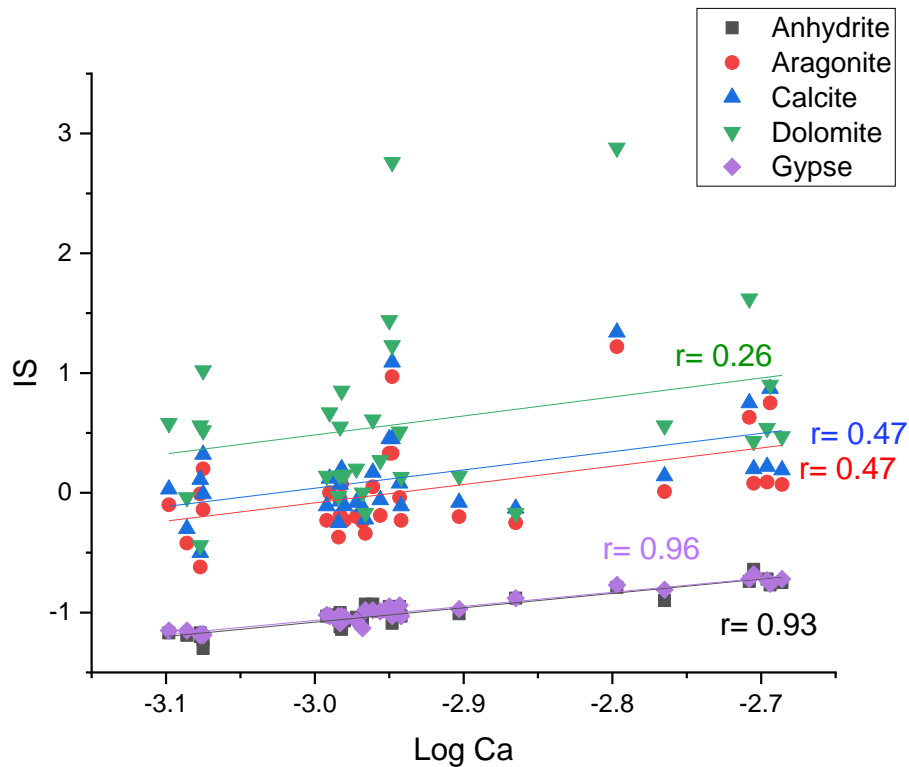


Fig. 50: La relation entre Log activité du Calcium et les indices de saturation des minéraux calciques probables

Selon cette figure on remarque bien que l'indice de saturation est fonction de l'activité du minéral concerné. D'une part, les évaporites présentent un IS inférieur à 0 dans tous les échantillons, l'eau est sous saturée et tend à dissoudre du gypse/anhydrite pour s'approcher de l'équilibre. D'autre part, l'apport des carbonates demeure significatif ($r=0.47$). Ils sont dans la plupart des cas sursaturés ($IS > 0$) et ont tendance à précipiter pour se rapprocher de l'équilibre. Certains échantillons présentent un ($IS < 0$) et dissolvent les carbonates. Les carbonates sont proches de l'équilibre, leur droite de régression vu sa faible pente confirme un faible taux de précipitation/dissolution.

La précipitation des carbonates va être accompagnée par des processus d'échange de bases : une libération d'ions Ca^{2+} et Mg^{2+} qui vont être échangés contre le Na^+ et K^+ du terrain.

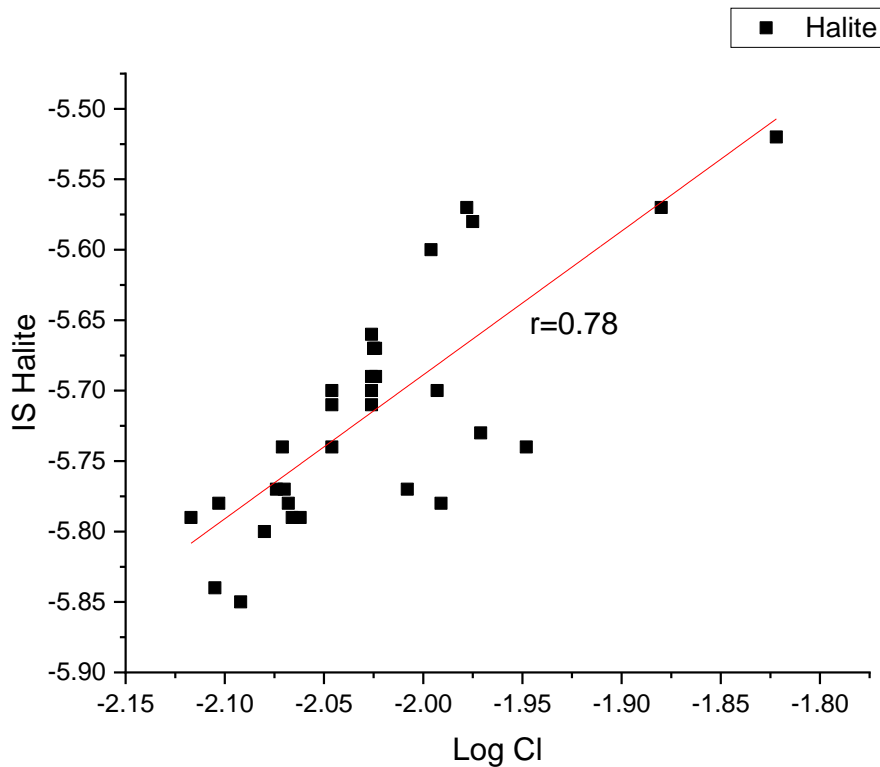


Fig. 51: La relation entre Log activité des Chlorures et les indices de saturation de la Halite

Les eaux du CI sont sous-saturées en Halite (NaCl) et ce pour tous les échantillons avec un IS de -6 il est évident qu'ils vont être dissous dans l'eau.

Une très bonne corrélation est notée entre les IS de la Halite et l'activité des chlorures vu leur état de saturation très loin de l'équilibre, et vu leur grande solubilité par rapport aux autres minéraux (**Fig. 51**). Les chlorures proviennent donc de la dissolution de la Halite.

La dissolution des ions Na et K et d'autant plus facilitée par les échanges de bases comme est $IEB < 0$ dans la plupart des cas.

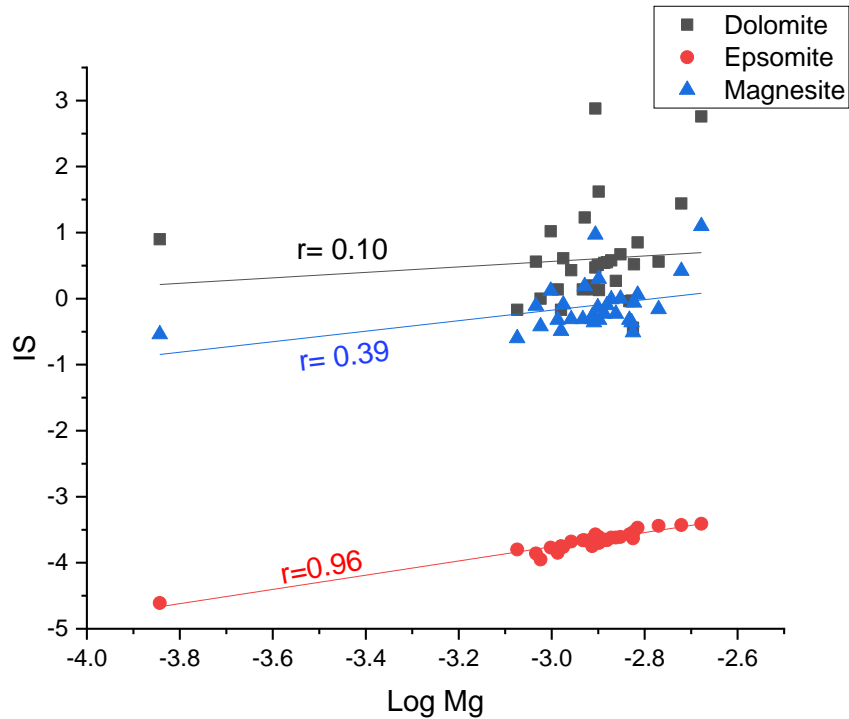


Fig. 52: La relation entre Log activité du Magnésium et les indices de saturation des minéraux magnésiens probables

Tous les échantillons sont sous-saturés en Magnesite et en Epsomite, c'est évident qu'ils vont être dissous dans l'eau.

Selon ce graphique (**Fig. 52**) on peut noter une petite contribution des carbonates marqués par la magnésite ($r=0.39$). La Magnesite va se dissoudre difficilement car elle n'est pas présente dans notre terrain que très rarement aux environs de El Oued où les carbonates apparaissent. Il faut aussi considérer son état de saturation proche de l'équilibre, ce qui confirme sa faible solubilité par rapport aux évaporites.

Une très bonne corrélation est notée entre les IS de Epsomite et l'activité du Magnésium: $r=0.96$ (**Fig. 52**). La dissolution sera gouvernée par l'Epsomite vu son indice de saturation très loin de l'équilibre et vu sa grande solubilité par rapport aux autres minéraux. La pente de sa droite de régression est supérieure à celle de la magnésite et de celle de la Dolomite qui va sûrement précipiter.

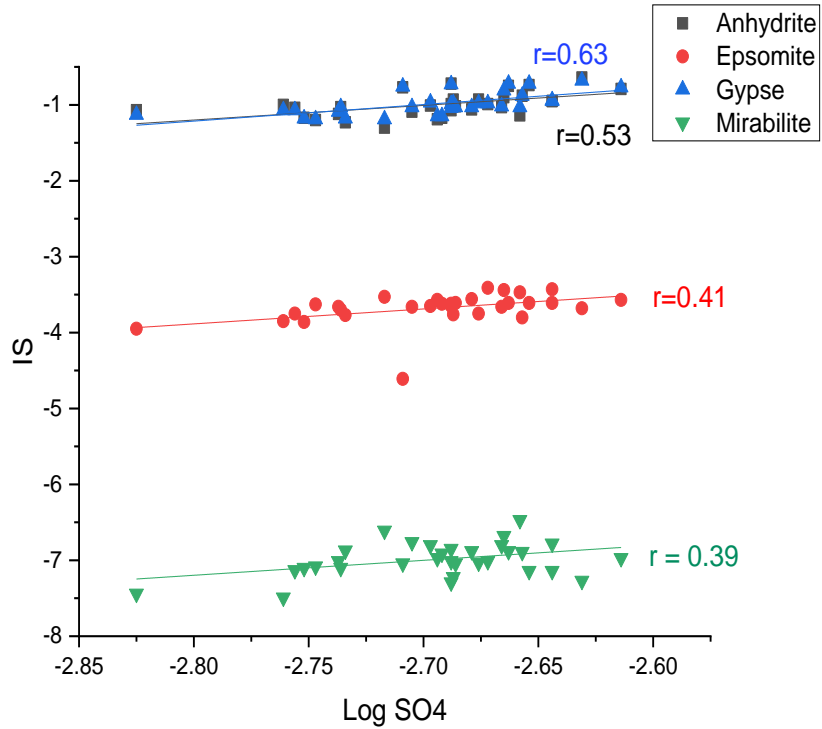


Fig. 53: La relation entre Log activité des Sulfates et les indices de saturation des minéraux sulfatés probables

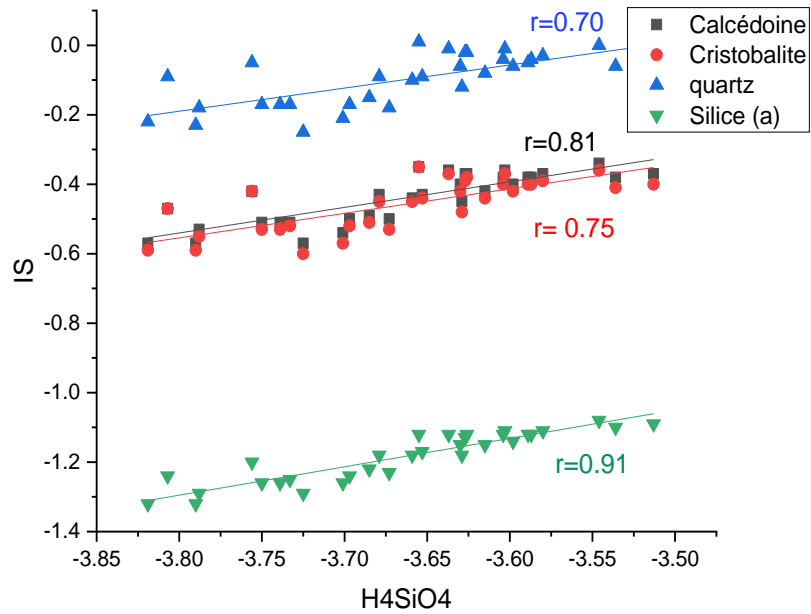


Fig. 54: La relation entre Log activité de l'acide silicique et les indices de saturation des minéraux silicatés probables

L'eau est sous-saturée en évaporites (**Fig. 53**), on ne parlera donc plus de précipitation, mais de dissolution. Les sulfates viennent principalement du gypse et de l'anhydrite, les autres sels d'Epsomite et de Mirabilite (très solubles dans l'eau) contribuent aussi à l'enrichissement en Sulfates.

L'origine de toutes les espèces silicatés est la dissolution de la Silice (H_4SiO_4) à une certaine température. Comme on peut le voir (**Fig. 54**) l'eau est sous-saturée en silice amorphe, calcédoine, cristobalite. Elle a donc tendance à s'enrichir (à dissoudre) en ces minéraux pour se rapprocher de l'équilibre. Tant dis que le Quartz qui est à l'équilibre ne sera pas dissous/précipité.

3) Le Diagramme de concentrations

Le Sodium est utilisé comme "facteur de concentration (Fc)" parce qu'il augmente avec la concentration des eaux (très bonne corrélation avec la conductivité et donc la minéralisation **Fig. 36: a**) vu l'échange de base important, ce qui permet de suivre l'évolution des éléments chimiques en fonction du facteur de concentration (**Fig. 55**), et ce pour voir si le chimisme résulte de la concentration des eaux. Il est estimé à partir du rapport entre la teneur en Sodium d'un échantillon d'eau donné et la plus petite teneur en Sodium observée dans l'ensemble des échantillons.

$$Fc = \frac{[Na]_{\text{echantillon}}}{[Na]_{\text{la plus petite}}}$$

Cette méthode a été utilisée par (Houari et Nezli, 2013), cependant ils ont utilisé l'ion Chlore au lieu du Sodium pour étudier une nappe des sables de forte salinité.

Les eaux s'enrichissent en éléments chimiques et évoluent à un rythme inférieur que le facteur de concentration.

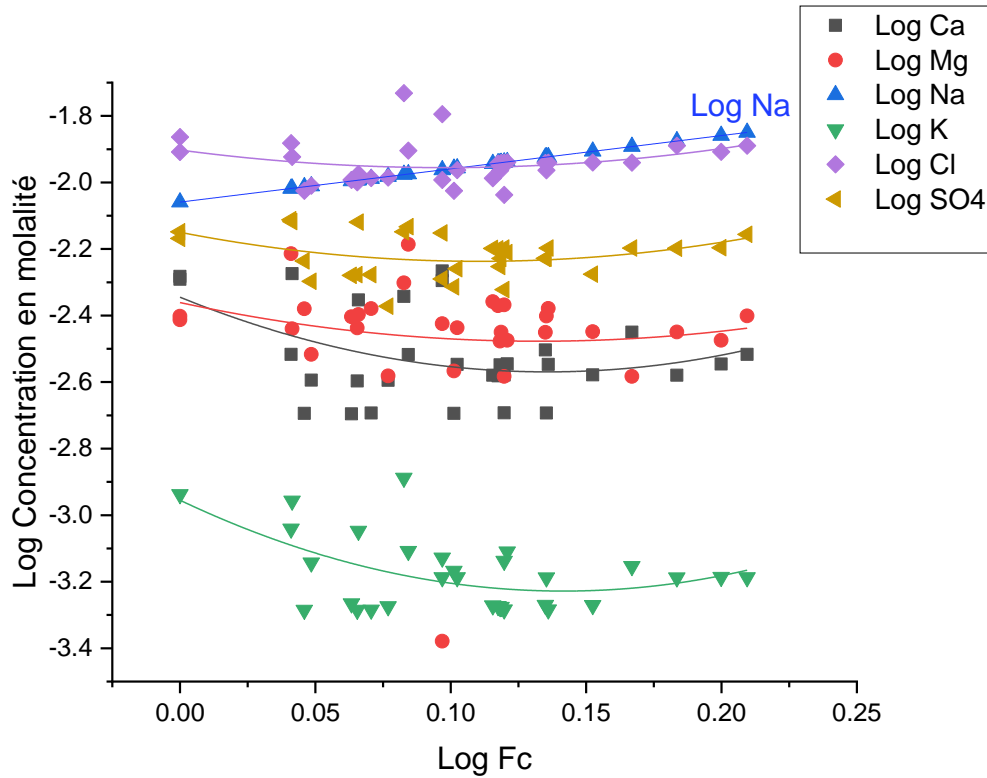


Fig. 55 : Diagramme de concentration des eaux du CI

Les résultats obtenus montrent que les eaux du CI sont en contact avec une lithologie riche en évaporites, et révèlent une forte minéralisation ($2800 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$), marquée par des faciès chimiques Sulfatés chlorurés sodiques et un faciès sulfaté calcique et sodique à travers la zone d'étude.

Les résultats obtenus montrent que le chimisme du CI est gouverné essentiellement par la dissolution des formations évaporitiques qui communiquent aux eaux une minéralisation excessive. De fortes concentrations en sulfates, chlorures et en sodium, évoluent le long du sens présumé d'écoulement des eaux de la nappe aquifère. Les argiles sont responsables des concentrations élevées en sodium et relativement en potassium ($\text{I.E.B} < 0 \Rightarrow$ enrichissement en Na, K), d'où l'utilisation du sodium comme facteur de concentration des eaux.

L'allure des courbes de tendance (diminution puis augmentation) peut être interprétée comme suit :

- La forte concentration en Chlorures, est lié à la grande solubilité de la halite/Sylvite à haute température.
- Appauvrissement en Ca, Mg accompagné par un enrichissement en Na dû à l'I.E.B<0.
- L'augmentation des ions dans les 4 derniers forages (région d'el Oued) est due à la présence des calcaires et à un I.E.B>0 (**Fig. 47**).

4) Implication de la solubilité des éléments chimiques vis-à-vis des eaux du CI

La solubilité des différents sels est montrée dans le tableau 1 (Géochimie et Géothermométrie). La composition Sulfatée chlorurée sodique de l'eau est expliquée par la grande solubilité des Chlorures, Sulfates et Sodium, comparés aux Carbonates, plus particulièrement à haute température (Lide, 2005; et Labadi, 2009). Les états de saturations sont justifiés aussi, on note une sous-saturation importante vis a vis de la Halite (NaCl), Sylvite (KCl), Epsomite (MgSO₄), ce qui permet à l'eau de dissoudre ces éléments de plus en plus. D'un autre côté les carbonates et le calcium sont moins solubles d'où leur état sursaturé ou proche de l'équilibre.

III. Synthèse sur l'acquisition de minéralisation

Le chimisme des eaux étant commandé par les processus liés aux conditions pétrophysiques du réservoir aquifère et à ses conditions hydrodynamiques.

C'est donc la chimie des évaporites qui va gouverner la minéralisation de l'eau pendant son séjour dans le réservoir.

Selon les lignes présumées d'écoulement des eaux (**Fig. 34**), avec l'augmentation de la température et de la profondeur du toit, du sud jusqu'au nord Est. L'eau prend la composition chimique des évaporites : on remarque la dominance du faciès Sulfaté chloruré sodique dû au lessivage du Gypse, anhydrite et surtout la Halite.

La présence du faciès magnésien et/ou calcique, est plutôt liée aux échanges de bases, à la dissolution des ions Na^+ et à la libération d'un ion Ca^{2+} ou Mg^{2+} .

D'autres phénomènes géochimiques contrôlent le chimisme du Cl, c'est la saturation vis à vis des différentes phases géologiques.

La minéralisation est fortement influencée par les minéraux évaporitiques. En effet, si la dissolution des carbonates, contrôlée par l'équilibre calco-carbonique (limitation par la solubilité de la calcite et de la dolomite), n'engendre pas de minéralisation excessive. En revanche, les évaporites dont la cinétique de dissolution très rapide couplée à une grande solubilité des minéraux, en particulier gypse $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, anhydrite CaSO_4 et halite NaCl , sont responsables de la minéralisation élevée des eaux.

CHAPITRE VI : LA GEOTHERMOMETRIE CHIMIQUE

I- RAPPELS SUR L'APPROCHE PRECONISEE

Afin d'accéder à la température maximale atteinte par l'eau dans le réservoir, à partir de sa composition chimique au point d'émergence, nous avons utilisé d'une part les géothermomètres SiO_2 regroupant notamment les équations d'équilibre entre l'eau et le quartz, la cristobalite et la calcédoine. D'autre part, des géothermomètres basés sur les éléments alcalins.

La modélisation de l'état d'équilibre à différentes températures est une autre approche pour déterminer les températures des réservoirs thermiques, en particulier en présence de roches carbonatées et évaporitiques (d'Amore *et al.* 1987, Lopez-Chicano *et al.* 2001).

En utilisant le code PHREEQ-C (Parkhurst et Appelo, 1999) différents états de saturation sont obtenus en maintenant la composition chimique constante et en faisant varier la température.

Nous avons effectué le calcul des indices de saturation pour des températures croissantes de 20 à 160°C par pas de 20°C. Ainsi nous avons représenté graphiquement les températures des géothermomètres par rapport aux IS (**Fig. 53**).

I. 1. Le diagramme de Giggenbach (1988) :

I. 1. 1. Na-K-Mg basé sur la dépendance thermique des réactions chimiques impliquant des minéraux alcalins. Ce diagramme a l'avantage de fournir deux informations sur le thermalisme. Il permet d'une part de voir si l'eau thermique est à l'équilibre complet, partiel ou non, vis à vis des phases minérales choisies à une température donnée. Il détermine également la température du réservoir (il permet de visualiser la température du pôle à l'équilibre ; **Fig. 10**).

I. 1. 2. Cl-B-Li basé sur la concentration en Cl, B et Li, Giggenbach a divisé les chlorures par 100 vu qu'il travaille dans un milieu volcanique qui n'est pas trop affecté par les chlorures comme le Cl. Notre diagramme est un peu différent de celui de Giggenbach 1991 pour éviter d'avoir des points placés uniquement sur le pôle Chloruré. Cette approche utilisée aussi par (Apollaro et al., 2016), nous informe sur l'enrichissement/appauvrissement en chlorures, Lithium et Bore.

II- RESULTATS ET DISCUSSION DES FORMULES GEOTHERMOMETRIQUES.

Une dispersion des résultats est constatée : des températures très élevée, d'autres négative et des températures moyenne logique et parfois illogique.

Les géothermomètres utilisés pour évaluer la température des eaux prélevés montrent des variations de température substantielles (**Tableau 24 et Fig. 56**).

Une large gamme de températures a été affichée à l'aide des différents géothermomètres cationiques: 1) Le géothermomètre Na-K (Arnórsson et al., 1983) fourni des températures variant de 165,64 à 295,46 ° C (moyenne = 201,90 ° C, $\sigma = 38,97$ ° C, n = 32); 2) Le géothermomètre Na-K-Ca (Benjamin et al., 1983) montre des températures allant de 48,10 à 60,34 ° C (moyenne = 56,40 ° C, $\sigma = 3,54$ ° C, n = 32); et 3) le géothermomètre Na-Li (Kharaka et Naeser, 1989) produit des températures allant de 97,87 à 148,02 ° C (moyenne = 119,157 ° C, $\sigma = 13,17$ ° C, n = 25), tant dis que Mg-Li (Kharaka et Naeser, 1989) varie entre 18,38 et 53,16 (moyenne = 28,28, $\sigma = 7,54$, n = 25). Le géothermomètre Mg-K² donne des températures allant de 56,97 à 89,68 (moyenne = 65,04, $\sigma = 7,59$, n = 32).

Les géothermomètres à silice ont donné des températures différentes en fonction des phases minérales comme suit: 1) Quartz sans perte de vapeur, Quartz avec perte de vapeur maximale et Calcédoine (Fournier, 1977) affichent des températures allant de 62,45 à 91,00 ° C (moyenne = 76,82 ° C, $\sigma = 7,57$ ° C, n = 32), 68,07 à 93,18 ° C (moyenne = 80,76 ° C, $\sigma = 6,66$ ° C, n = 32) et 30,33 à 60,33 ° C (moyenne = 45,36 ° C, $\sigma = 7,94$ ° C, n = 32), respectivement; 2) La formule de la α -Cristobalite (Fournier, 1977) a généré des températures variant entre 13,35 et 40,86 ° C

(moyenne = 27.13 °C, σ = 7.29 °C, n = 32); et 3) Les géothermomètres β -Cristobalite et silice amorphe (Fournier, 1977) ne donnent aucun résultat significatif.

Nous allons confirmer et expliquer à travers cette étude le degré de fiabilité/non fiabilité de chacun de ces géothermomètres.

Les géothermomètres isotopiques $\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ donnent des résultats plus cohérents (**Tableau 24 et Fig. 48**). Le géothermomètre $\text{HSO}_4\text{-H}_2\text{O}$ (Seal et al., 2000) affiche des températures entre 73.70 et 79.84°C (Moyenne = 76.73 °C, σ = 1.56 °C). Les résultats du géothermomètre $\text{CaSO}_4\text{-H}_2\text{O}$ (Boschetti, 2013) varient de 83.80 à 90.40°C (Moyenne = 87.06 °C, σ = 1.67 °C). La formule $\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ (Zeebe, 2010) affiche des températures variant de 32.23 à 37.21°C (average = 34.75 °C, σ = 1.3 °C).

Tableau 24: Résultats des formules géothermométriques appliquée au forages du CI.

no	Na-K	Na-K-Ca	Na-Li	Mg-Li	quartz no steam loss	quartz max steam loss	Chalcedony	α- Cristobalite	β- Cristobalite	Amorphous Silica	HSO4- H2O	SO4- H2O	CaSO4- H2O
	Arnorsson 1983	Benjamin et al 1983	Kharaka 1989	Kharaka 1989	Fournier 1977						Seal 2000	Zeebe 2010	Boschetti 2011
2	169.67	58.44	120.25	27.27	82.65	85.89	51.47	32.75	-12.74	-30.22	79.84	37.32	90.40
7	171.09	60.25	123.08	31.84	84.38	87.41	53.31	34.43	-11.17	-28.77	77.78	35.61	88.19
9	176.63	60.29	111.13	26.95	82.02	85.34	50.81	32.14	-13.30	-30.74	74.04	32.51	84.17
11	187.81	57.49	124.27	33.48	87.64	90.26	56.76	37.59	-8.24	-26.04	75.67	33.86	85.92
12	202.67	59.50	118.62	27.76	81.05	84.49	49.79	31.21	-14.17	-31.55	77.50	35.38	87.88
14	249.42	53.50	115.46	20.07	83.89	86.98	52.79	33.95	-11.62	-29.18	75.92	34.07	86.19
16	181.15	56.77	113.12	24.94	82.20	85.50	51.00	32.31	-13.14	-30.59	76.66	34.69	86.98
18	194.99	56.84	108.64	23.68	83.44	86.58	52.31	33.51	-12.02	-29.56	77.40	35.30	87.78
19	209.33	57.11	114.24	23.97	88.73	91.20	57.91	38.64	-7.25	-25.12	77.59	35.46	87.99
22	219.32	55.44	107.51	24.14	91.00	93.19	60.33	40.86	-5.19	-23.20	77.39	35.29	87.77
23	199.82	59.00	98.26	22.27	80.27	83.81	48.97	30.45	-14.87	-32.20	77.30	35.22	87.68
24	169.37	57.75	97.87	19.16	79.77	83.37	48.44	29.97	-15.31	-32.61	77.51	35.39	87.90
26	171.49	57.87	97.99	18.38	79.01	82.70	47.64	29.23	-15.99	-33.25	75.07	33.37	85.27
G2	218.92	55.36	111.09	18.42	80.06	83.62	48.74	30.24	-15.06	-32.38	75.84	34.01	86.11
Kh1	284.12	51.60	148.02	34.80	77.03	80.97	45.56	27.33	-17.76	-34.89	73.70	32.23	83.81

M3	240.36	51.94	107.93	20.83	83.14	86.33	52.00	33.23	-12.29	-29.80	78.51	36.22	88.98
21	180.99	57.10	121.46	32.13	70.76	75.43	38.99	21.29	-23.33	-40.07	n.d	n.d	n.d
5	173.10	58.24	136.32	31.44	68.45	73.39	36.58	19.08	-25.37	-41.96	n.d	n.d	n.d
6	185.89	58.13	128.20	31.31	63.49	68.99	31.42	14.34	-29.73	-46.02	n.d	n.d	n.d
4	172.24	58.35	132.60	33.78	68.05	73.04	36.16	18.70	-25.72	-42.29	n.d	n.d	n.d
20	165.64	59.55	131.32	30.53	79.61	83.23	48.27	29.81	-15.46	-32.75	n.d	n.d	n.d
17	185.46	57.57	n.d	n.d	65.03	70.36	33.02	15.81	-28.37	-44.76	n.d	n.d	n.d
1	166.25	58.53	n.d	n.d	74.38	78.63	42.77	24.77	-20.12	-37.09	n.d	n.d	n.d
25	171.49	58.38	122.22	27.77	62.45	68.07	30.34	13.35	-30.64	-46.87	n.d	n.d	n.d
3	180.12	58.45	130.55	32.48	69.35	74.19	37.52	19.94	-24.57	-41.22	n.d	n.d	n.d
8	187.27	60.32	n.d	n.d	70.06	74.82	38.26	20.62	-23.95	-40.64	n.d	n.d	n.d
10	173.43	60.35	139.69	36.65	72.80	77.24	41.12	23.25	-21.52	-38.39	n.d	n.d	n.d
13	196.26	52.81	129.48	53.16	65.65	70.91	33.66	16.40	-27.83	-44.26	n.d	n.d	n.d
27	210.64	52.09	n.d	n.d	74.89	79.08	43.31	25.26	-19.66	-36.66	n.d	n.d	n.d
28	275.04	49.49	n.d	n.d	75.46	79.58	43.91	25.82	-19.15	-36.19	n.d	n.d	n.d
29	295.47	48.23	n.d	n.d	78.15	81.95	46.74	28.40	-16.76	-33.96	n.d	n.d	n.d
30	295.47	48.11	n.d	n.d	73.30	77.68	41.64	23.73	-21.08	-37.98	n.d	n.d	n.d

Fig. 56 ci-dessous, permet de comparer les résultats des différents géothermomètres pour tous les échantillons. Il est vraiment nécessaire de visionner tous les résultats pour aboutir à une bonne interprétation géothermométrique.

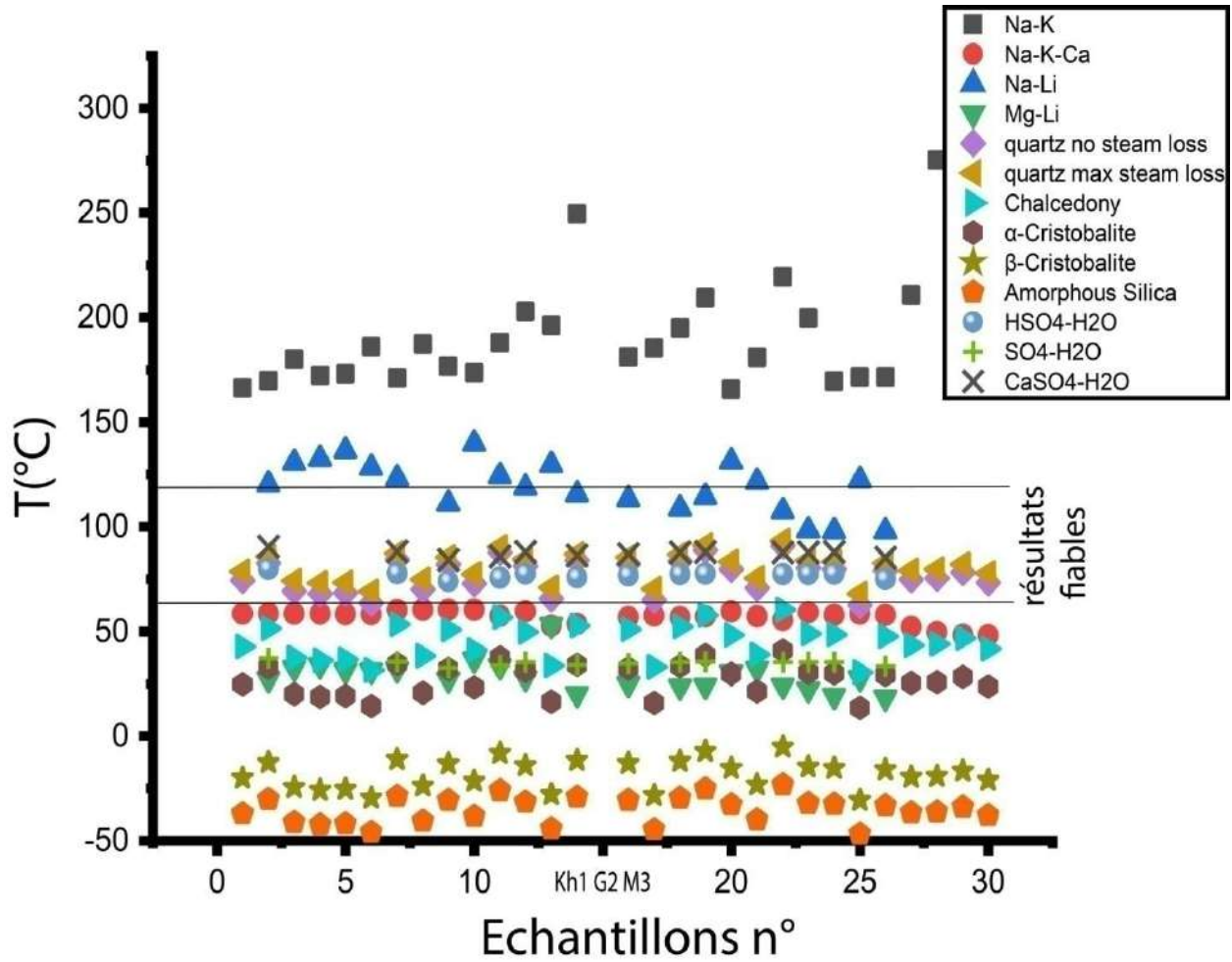


Fig. 56: relation entre la température issue des formules géothermométriques et les échantillons étudiés.

II-1) Géothermomètres à Cations

II.1.1 Les géothermomètres : Na-K, Na-K-Ca et Mg-K²

Dans cette partie, le lecteur est invité à consulter notre publication (Abdelali et al., 2017 insérée en annexe) ou on a pu prouver/confirmer que les Géothermomètres à Cations Na-K et Na-K-Ca ne peuvent pas être appliqué aux réservoir évaporitiques. Par contre le géothermomètre Mg-K² est bien calibré pour ce type de réservoir vu que l'équilibre chimique est contrôlé par les produits d'altération des silicates et non pas des feldspaths. on peut voir par exemple sur le diagramme de Korjinsky (**Fig. 57**) que l'Albien est en équilibre avec la Kaolinite (dernier stade d'altération des silicates) et est loin des feldspaths (potassiques ou sodiques).

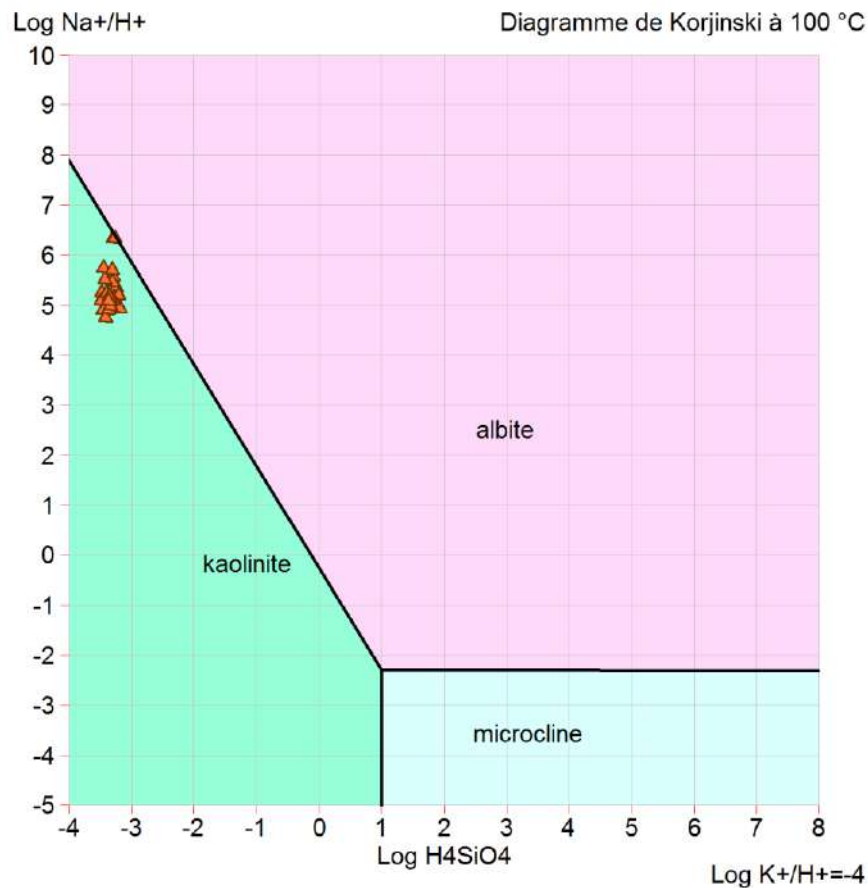


Fig. 57: Diagramme d'équilibres chimiques eau-roche des eaux du CI à la température du réservoir.

II.1.2. Géothermomètres à Lithium: Na-Li et Mg-Li

- Le sodium et le lithium ne subissent guère de modifications de concentration, lors de la remontée des eaux, de ce fait les géothermomètres **Na-Li** et Na-K sont similaires et donnent des résultats surestimés, cependant les géothermomètres à Lithium sont mieux adaptés à basse température.

- Les eaux froides d'origine superficielle obéissent approximativement au géothermomètre **Na-Li** (ce n'est pas le cas du géothermomètre Na/K), Le Lithium est plus précis vu sa dépendance à la température plus élevée que celle du sodium.

- les résultats obtenus pour les **eaux du CI** ne sont **pas fiables** parce que le sodium et le lithium ne sont pas adaptés pour un environnement évaporitique ou carbonatés (Ben Dhia et Meddeb, 1990).

Le géothermomètre Na-Li a été appliqué avec succès dans le CI en Tunisie et a donné relativement de meilleurs résultats (S. Kamel, 2012), cela revient à l'augmentation de la salinité en Tunisie, les eaux sont donc plus chargées en Lithium.

(D'amore et al, 1987) et (Güleç, 1994) ont remarqué que ce géothermomètre n'est pas fiable pour les eaux de faible température et de faible concentration en lithium ($[Li] < 1\text{ppm}$) tels que le CI.

La différence entre l'Algérie et la Tunisie est la forte concentration du lithium en Tunisie. Ceci est expliqué par :

- D'une part, le fait que le lithium est toujours associé aux saumures (qui sont caractérisé par une minéralisation élevée ; Zatout, 2017). D'autre part, Il est noté que les eaux issues de l'exutoire ont une forte minéralisation. L'Algérie est une zone de recharge par contre la Tunisie est plus proche de l'exutoire. Les eaux du CI sont ainsi de plus en plus chargées en sels dissous. Ce qui explique la forte concentration du lithium en Tunisie.
- L'augmentation de la profondeur (et donc la température) du CI en Tunisie influe sur la solubilité ainsi que la concentration.

La figure (Fig. 58) ci-dessous montre que le lithium est insuffisant pour permettre une bonne estimation géothermométrique (appauvrissement en Lithium).

La concentration du Mg diminue (se précipite) habituellement quand la température augmente (White, 1965 ; Fournier et Potter, 1979 ; Kharaka et al., 1989), et donc le géothermomètre **Mg-Li** a donné des températures plus basses que celles de l'émergence : il y a eu des pertes de Mg lors de la remonté de l'eau vers la surface ce qui contredit les principes de base de la géothermométrie (changement de la composition chimique).

D'autres géothermomètres ont été utilisés pour mieux estimer les températures du CI.

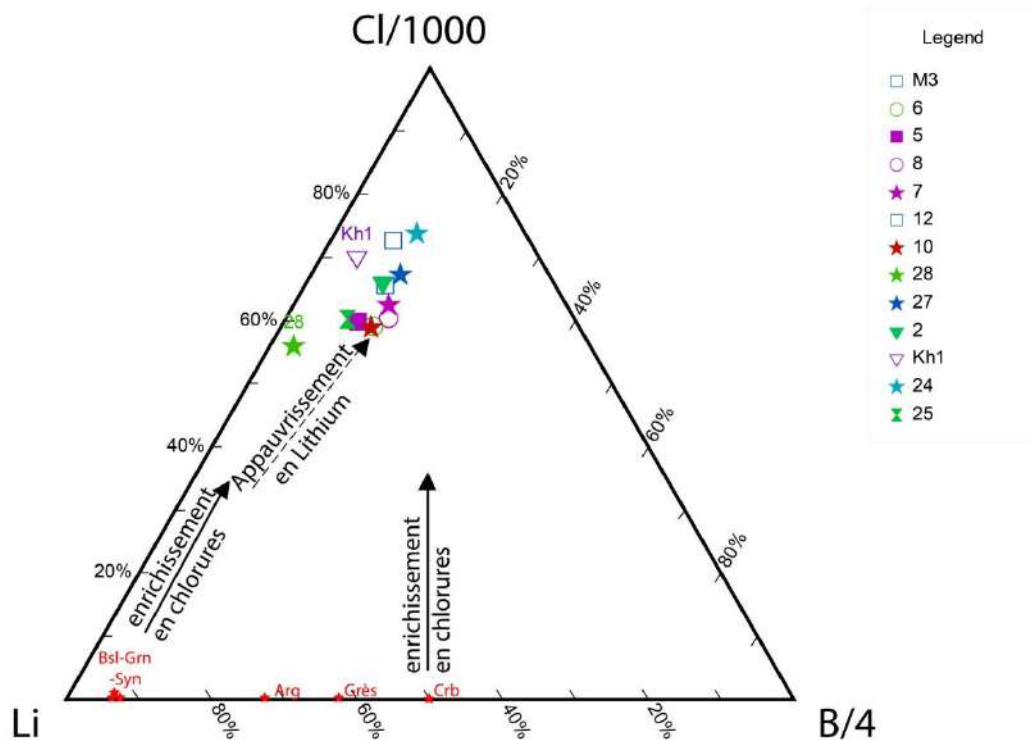


Fig. 58: Diagramme ternaire représentant les concentrations du Cl, B et Li des eaux géothermales du CI comparé à des roches relatives: points en rouge (giggenbach, 1991); Bsl= Basalt, Grn=Granite, Sye= Syenite, Arg= Argiles, Crb= Carbonates. Les concentrations du Bore ont été prise de (Edmunds WM, 2003).

II-2) Les Géothermomètres à Silice: SiO₂

Le géothermomètre à quartz donnent des résultats plausibles et crédibles pour l'ensemble des échantillons. Par contre, les autres géothermomètres: Silice Amorphe, Calcédoine et Cristobalite ont donné de mauvais résultats. Les géothermomètres à silice amorphe et à Cristobalite- β présentent des résultats négatifs non fiables, alors que la Calcédoine et la Cristobalite- α ont donné des températures aussi basses ou plus basses que celles de l'émergence, ce qui est impossible car il doit y avoir un refroidissement lors de la remontée des eaux vers la surface, Ce qui montre que la phase de silice qui a atteint l'équilibre avec l'eau est le quartz.

La modélisation des indices de saturations le prouve aussi : le quartz est le minéral le plus proche de l'équilibre (**Fig. 59**).

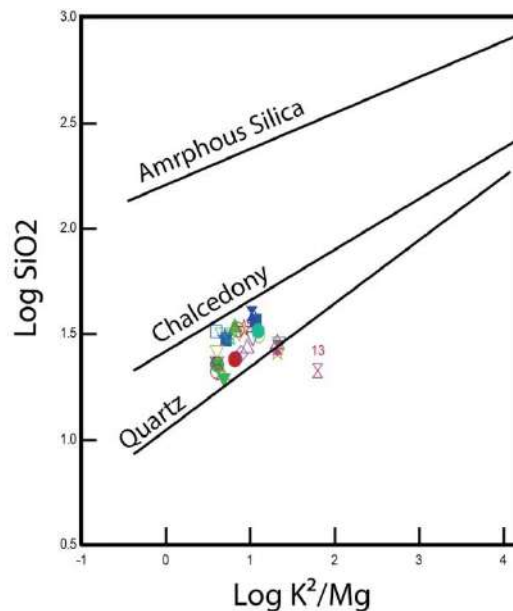


Fig. 59: Relation Log SiO₂ et Log K²/Mg en (mg/L). Les lignes représentent la dépendance à la température vis à vis des phases silicatées en équilibre avec l'eau (Giggenbach et al., 1994).

Ce diagramme est utilisé pour connaître l'espèce silicatée en équilibre avec l'eau géothermale (Giggenbach et al., 1994). Les échantillons sont placés entre le quartz et la calcédoine, la plupart des points sont plus proche du quartz que de la calcédoine indiquant une compétition d'équilibre entre les deux espèces, cependant le quartz l'emporte plus. Vu les indices de

saturation négatif de la calcédoine et les IS proche de l'équilibre du quartz, on déduit que les formules géothermométriques du quartz sont plus fiables que les autres espèces.

II-3. Les Modèles de mélanges

II.3.1. Silice-Enthalpie (Température)

Ce modèle sert à vérifier l'équilibre chimique des différentes phases minérales de la silice avec l'eau ainsi que la possibilité de dilution/refroidissement lors de la remontée de l'eau vers la surface.

La Solubilité de la Silice est affectée par les conditions de pression et de température et même la concentration en Silice (ppm), on peut clairement visionner sur la (**Fig. 60**) que l'espèce responsable de la concentration de silice en est le Quartz et peut être la calcédoine.

Ce graphique montre aussi Que l'équilibre chimique avec le Quartz n'a pas été affecté par des mélanges avec des eaux superficielles. Par contre l'eau a subi un refroidissement par conduction vu la position horizontale des points (Chatterjee et al., 2016).

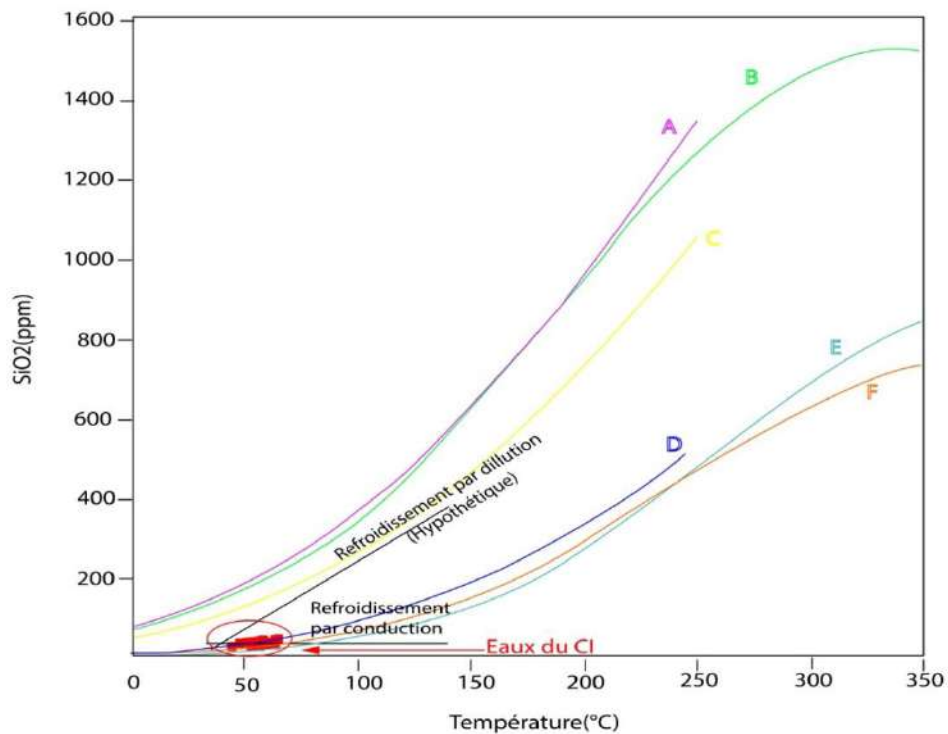


Fig. 60 : Solubilité des différentes phases de la silice en fonction de la température. **A et B**: Silice amorphe. **C**: Opal. **D**: Calcédoine. **E et F**: Quartz (Fournier, 1977)

En effet, Le refroidissement par conduction s'exprime par le transfert de la chaleur de l'eau vers la roche. "La conduction thermique (ou diffusion thermique) est un mode de transfert thermique provoqué par une différence de température entre deux milieux en contact".

II.3.2. Chlorures-Enthalpie (Température)

Le choix des chlorures comme marqueurs de mélanges est bien expliqué par la bibliographie (Mahon, 1970; Fournier et Truesdell, 1970; Fournier, 1977). Ils disent que la forte concentration de chlorures est liée directement à une température élevée vu sa solubilité importante en température élevée (Lide, 2005), on peut le confirmer dans cette étude par l'augmentation des Chlorures en fonction de la minéralisation (**Fig. 36: b**). Des eaux géothermales de faible concentration en chlorures ayant de basses températures indiquent un refroidissement (Fournier et Truesdell, 1970).

Le diagramme de mélanges chlorures-enthalpie (Fournier et al., 1979) est souvent utilisé pour démontrer le mélange, le refroidissement des eaux et même l'estimation des températures de réservoirs (Belhai et al., 2016; Chatterjee et al., 2016). La diminution d'enthalpie et de concentration en chlorures caractérise les mélanges avec des eaux plus froide moins chargées en chlorures. *Dans notre cas les eaux de surface (CT et la nappe superficielle) sont plus chargées en chlorures et sont censées enrichir les eaux du CI en cas d'un mélange (comportement similaire à une perte de vapeur.*

La **figure 61** montre d'une part, qu'il n'y a pas eu d'enrichissement/appauvrissement en chlorures. D'autre part, une perte de vapeur probable et un refroidissement important (diminution notable d'enthalpie) pour les eaux du CI d'où la fiabilité du géothermomètre à silice avec perte de vapeur maximale (Fournier, 1977). Il est à noter aussi l'allure des points (droite de régression ; **Fig. 61**), leur position par rapport à la droite de mélanges confirme l'absence d'éventuelles mélanges avec les eaux de surfaces.

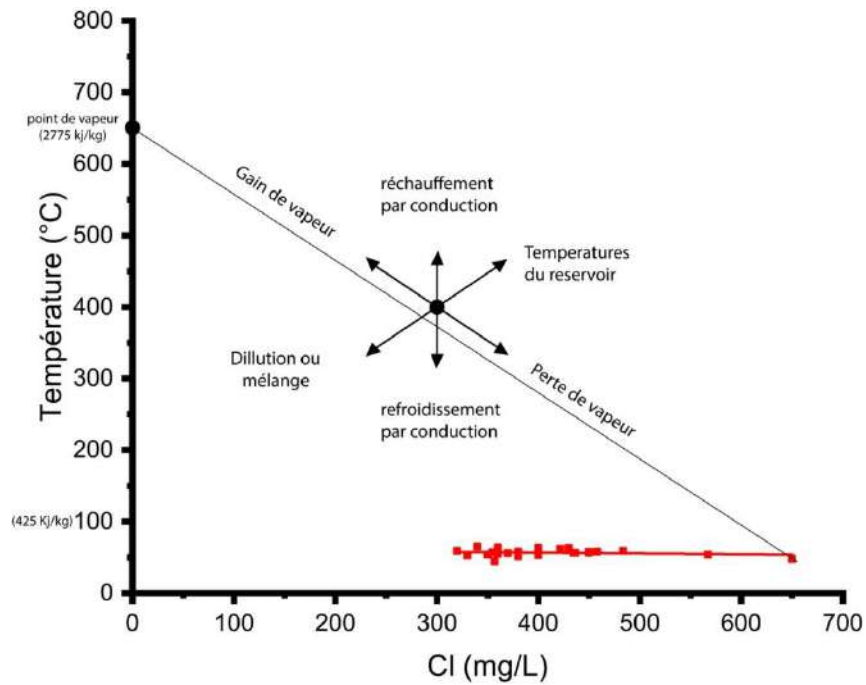


Fig. 61: Modèle de mélange chlorures-enthalpie montrant les possibilités de mélanges, refroidissements des eaux du Cl (Truesdell et Fournier, 1975;Fournier et al., 1979).

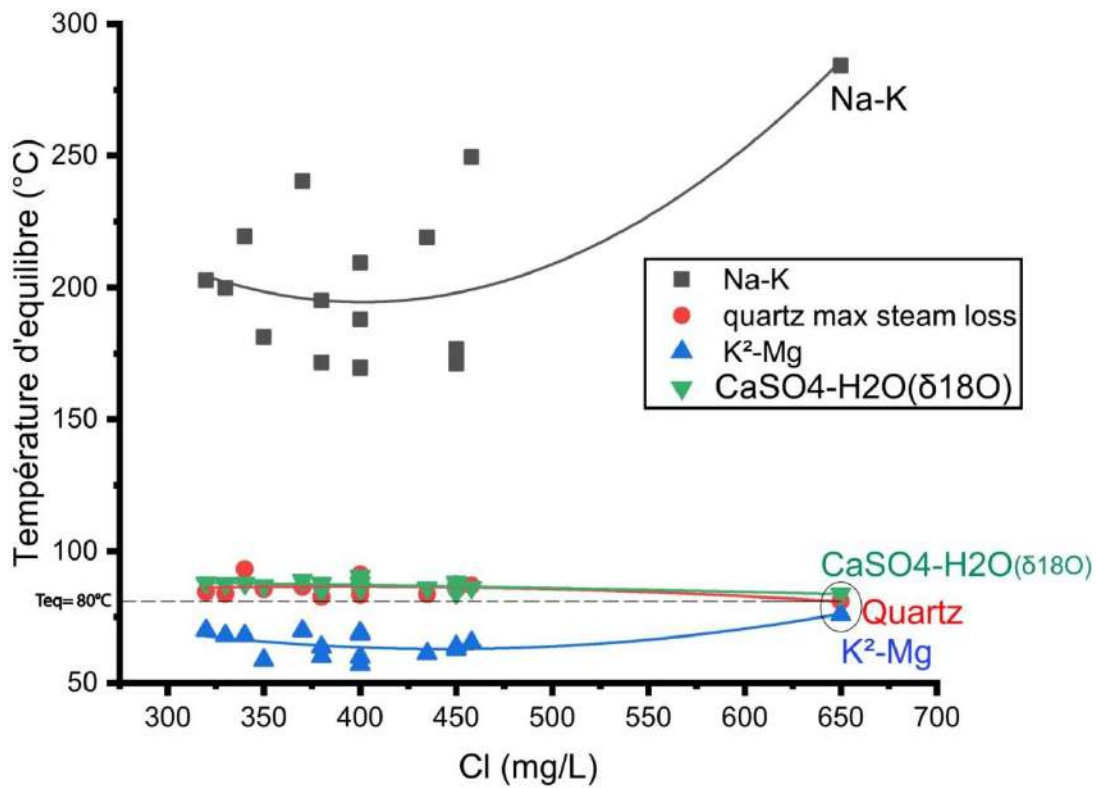


Fig. 62 : Modèle de mélange mettant en relation les températures d'équilibre Na-K, K²-Mg, Quartz et (CaSO₄-H₂O) en fonction de la concentration des Chlorures (Chiodini et al, 1996).

Ce modèle (**Fig. 62**) montre la convergence des 3 fonctions K²-Mg, Quartz et (CaSO₄-H₂O) à une température d'équilibre moyenne de 80°C. Les températures obtenues par ces géothermomètres figurent dans (**le tableau 24**) et sont disponibles pour la comparaison. Le comportement de la courbe Na-K est lié au manque d'équilibre.

Selon ce modèle, l'effet de mélange est négligeable vu que nos fonctions sont presque superposées, dans le cas d'un mélange, on aura une grande dispersion des valeurs de ces formules. On confirme donc la fiabilité des formules quartz et CaSO₄-H₂O et à un degré moindre le K²-Mg (à basses températures : région de Ouargla).

II-4) Les Géothermomètres isotopique SO₄-H₂O

Différentes formules de géothermomètre à isotopes SO₄-H₂O ont été testées, donnant des résultats différents. Ce géothermomètre n'a pas été suffisamment testé dans des systèmes à basse température (inférieure à 100 ° C). Ce géothermomètre dépend de la température et du pH des eaux testées. Il a été calibré pour les systèmes à haute température 100-350 ° C (Lloyd 1968), mais à 100 ° C et à un pH neutre, 500 ans de temps de résidence seraient suffisants pour atteindre l'équilibre, alors qu'à 300 ° C seulement 2 ans seraient suffisants.

Dans cette étude, nous sommes convaincus que les 775 000 années de résidence du CI (Petersen et al., 2014) sont plus que suffisantes pour atteindre l'équilibre même en dessous de 100 ° C.

Comme on peut le voir dans **le tableau 24**, le SO₄-H₂O (Zeebe, 2010) montre des températures inférieures aux températures d'émergence, ce qui n'est pas logique.

HSO₄-H₂O (Lloyd, 1968) a donné des résultats logiques mais discutables. (**Fig. 63**) montre une température de réservoir inférieure à 100 ° C, ce qui est logique mais peu fiable.

Ce géothermomètre HSO₄-H₂O de (Seal et al., 2000) est la combinaison de deux formules (Mizutani & Rafter, 1969) et (Lloyd 1968), qui a donné des résultats similaires.

D'après (Lloyd, 1968), l'oxydation de H₂S modifie la composition isotopique des sulfates et, par conséquent, la température obtenue n'est pas fiable. Nous avons indiqué ci-dessus dans

(Fig. 46: b) un faible apport d'oxydation, ce qui signifie que l'équilibre $\text{HSO}_4\text{-H}_2\text{O}$ peut être considéré.

$\text{CaSO}_4\text{-H}_2\text{O}$ (Boschetti, 2013), est plutôt préférable, avec des températures légèrement supérieures contrôlées par l'équilibre gypse / anhydrite et l'eau qui n'est définitivement pas affecté par l'oxydation de l' H_2S . Comme le montre (Fig. 64), le facteur de fractionnement α représente la ligne $\text{CaSO}_4\text{-H}_2\text{O}$ en admettant l'équilibre entre l'eau et le gypse ou l'anhydrite.

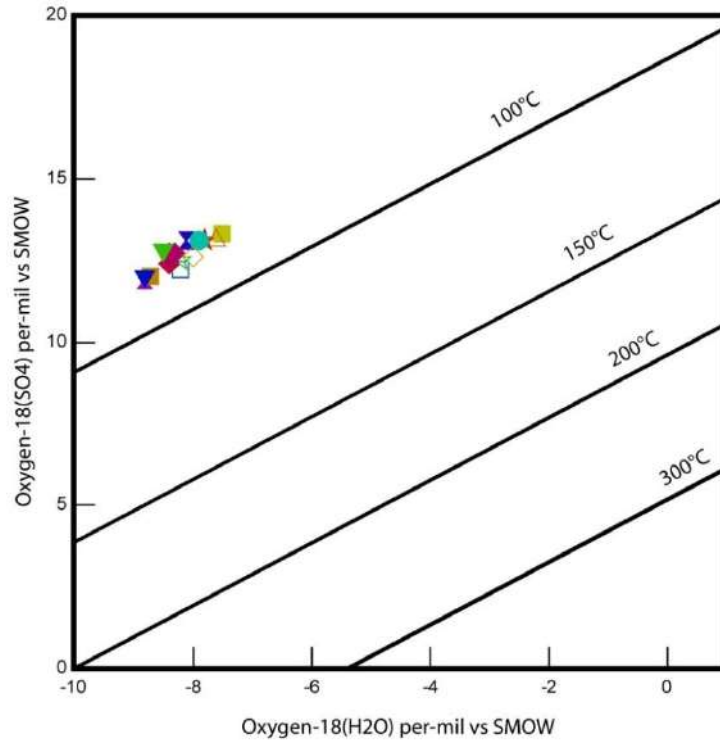


Fig. 63: relation entre $\text{O}_{18}(\text{SO}_4)$ et $\text{O}_{18}(\text{H}_2\text{O})$ montrant les lignes isothermes basées sur la formule de (Lloyd, 1968) du geothermomètre $\text{HSO}_4\text{-H}_2\text{O}$.

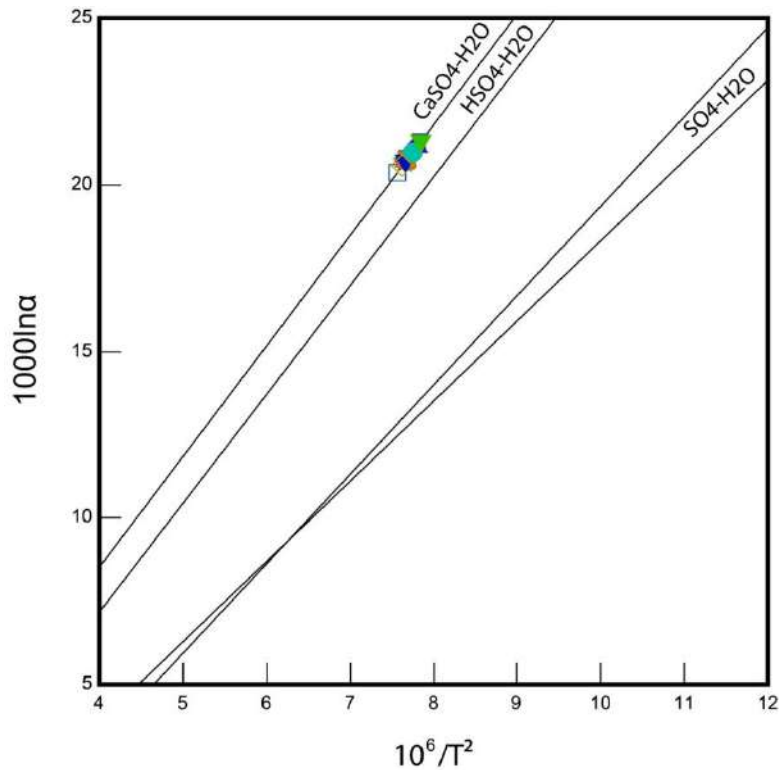


Fig. 64: facteur de fractionnement eau-oxygène 18 contre la Temperature (en Kelvin) et les phases sulfatés sont référencées comme suit: $\text{CaSO}_4\text{-H}_2\text{O}$ (Boschetti, 2013); $\text{HSO}_4\text{-H}_2\text{O}$ (Seal et al., 2000); $\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ de (zeebe, 2010) et (Halas et Pluta, 2000).

II-5) Modélisation des indices de saturations "Multiple mineral equilibrium approach".

La modélisation des indices de saturation à de différentes températures a été proposée pour la première fois par (Reed et Spycher, 1984), plusieurs autres auteurs (Park et al., 2006) et récemment (Belhai et al., 2016) ont comparé ses résultats avec les températures de décharge et températures du réservoir estimées par différents géothermomètres. Cette méthode permet de lire la température d'équilibre au point de convergence de la majorité des minéraux à l'axe de saturation 0 (pour des eaux équilibrées). Si l'indice de saturation est supérieur ou inférieur à 0, cela signifie que l'eau est saturée / saturée par rapport au minéral, il va y avoir dissolution ou précipitation plutôt que l'équilibre. Le logiciel PHREEQC 3.1.7 de (Parkhurst et Appelo, 2013) a été utilisé pour calculer l'indice de saturation minérale à de différentes températures (Fig. 65).

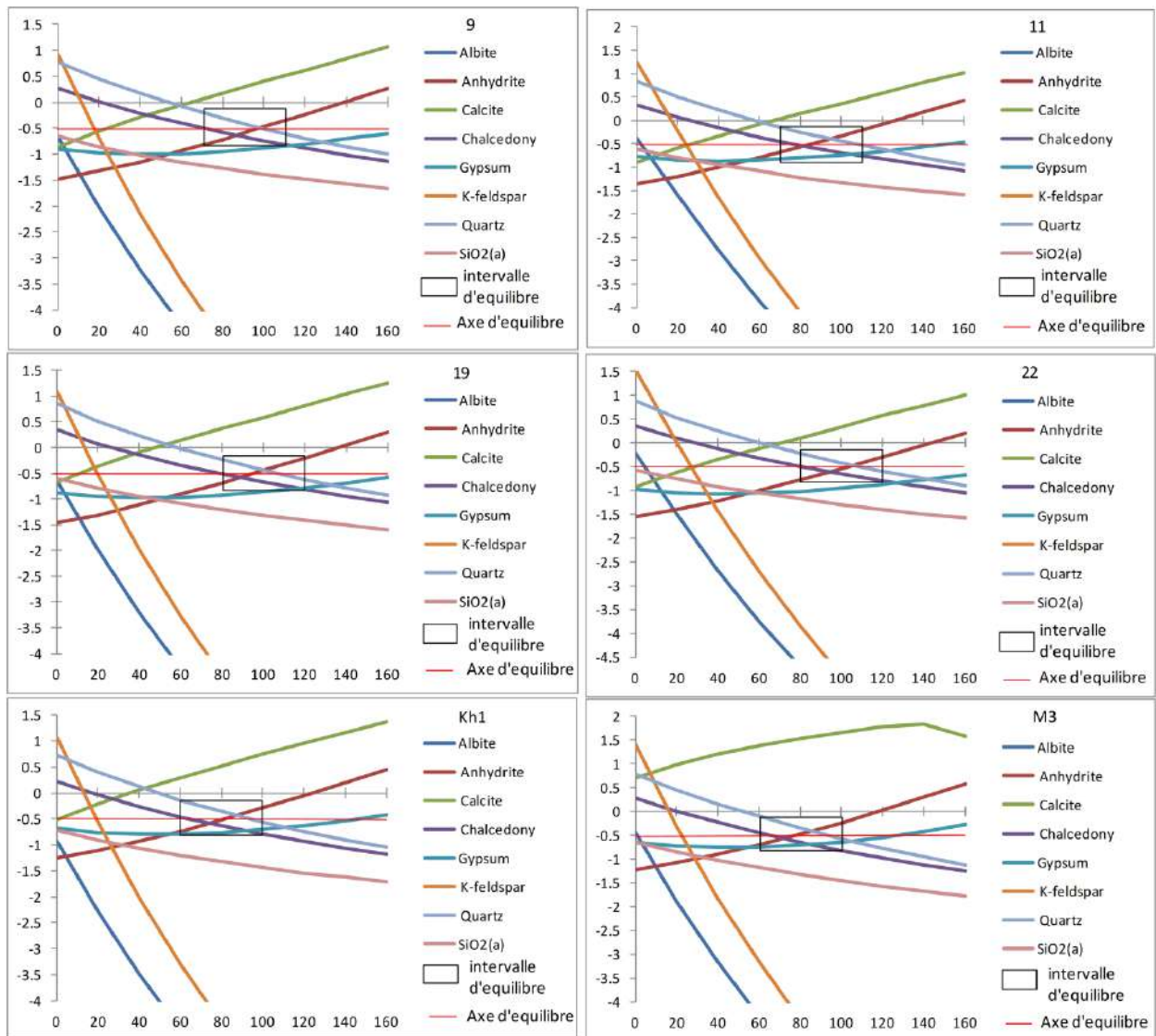


Fig. 65 : Modélisation des indices de saturation a de différentes températures pour les forages (9, 11, 19, 22, Kh1, M3).

Notre indice de saturation (SI) converge tous vers l'axe -0,5 au lieu de l'axe 0 censé représenter l'équilibre (**Fig. 65**), en supposant que l'équilibre à -0,5 donne une grande plage de température de 60-120 ° C. Plusieurs auteurs comme (Wang et al., 2015; Kamel et al., 2012; Mohammadi et al., 2010) ont étudié les eaux géothermales évaporitiques/ carbonatées non équilibrées et ont eu une convergence SI de -0,5 similaire à nos résultats. Pang et Reed (1998); Reed et Spycher (1984), ont découvert que les eaux non équilibrées admettent une large gamme d'équilibre.

Cela semble logique comparée aux résultats des autres géothermomètres et vu que nos eaux ne sont pas équilibrées (figurent dans le domaine des "eaux immatures" dans le diagramme de giggenbach).

La plupart des minéraux (calcite, silice amorphe de gypse, albite et k-feldspath) ne sont pas équilibrés ; seul le quartz, l'anhydrite et la calcédoine relative sont équilibrés. Nous confirmons qu'il n'y a pas d'équilibre entre l'albite et le feldspath K, et que le géothermomètre Na-K basé sur cet équilibre ne doit donc pas être pris en compte.

Le Quartz, semble le minéral le plus proche de l'équilibre il est donc le moins sujet aux changements de la composition chimique et donc respecte le plus les principes de la géothermométrie, on peut donc le considérer comme étant un géothermomètre fiable. Le Quartz est donc le minéral d'équilibre de référence

Le manque d'équilibre peut être attribué au dégazage du CO₂ en surface (Pang et Reed, 1998; Palandri et Reed, 2001), Ce qui affecte le pH et ainsi les indices de saturations (surtout ceux des carbonates et des aluminosilicates).

Ces résultats ne sont donc pas précis, pour remédier à cela, (Pang et Reed, 1998; Palandri et Reed, 2001) recommandent l'application de la méthode FIXAL. Cette méthode consiste à supprimer l'effet du dégazage du CO₂ qui est à l'origine de l'augmentation du pH du terrain, puis fixer l'équilibre avec une espèce des aluminosilicates.

il faut donc rajouter du CO₂ pour compenser ce dégazage on obtient un pH inférieur au pH du terrain(voir Pang et Reed, 1998; Palandri et Reed, 2001).

Pour rajouter du CO₂, il faut rajouter le même nombre de moles pour H⁺ et HCO₃

Exemple echantillon n°2

pH= -Log H⁺

Lab pH=7.8 donc H⁺= 2.15 mmol/L (H⁺= 10^{-7.8}=2.15mmol/L) et HCO₃ est donné 2.033 mmol/L

il faut réduire le pH jusqu'à $SI_{\text{calcite}} = SI_{\text{Quartz}} = 0$ à une certaine température d'équilibre (80° ici)

Choisir un pH arbitrairement $pH = 6.5$ donc $H^+ = 3.16 \times 10^{-7}$

$H^+ - H^+_{\text{initial}}(2.15 \times 10^{-7}) =$ nombre de mole qu'il faut rajouter à $HCO_3^- = 1.35 \text{ mmol/L}$

on obtient $HCO_3^- = 2.033 + 1.35 = 3.383 \text{ mmol/L}$ et $pH = 6.5$ ce qui permet l'intersection des IS avec l'équilibre ($IS=0$).

Ensuite on applique FIXAL

FIXAL suggère que $SI = 0$ pour le minéral fixé il est superposé à l'axe $SI=0$ (on le dessine pas) selon Blasco et al., 2017; 2018

On obtient alors des graphiques plus précis qui convergent vers ($IS=0$) avec le quartz et la calcédoine (Pang et Reed, 1998; Palandri et Reed, 2001; Blasco et al., 2017; 2018) et comme notre système est légèrement acide la Kaolinite et la muscovite ont été fixés (**Fig. 66**). La microcline et l'albite n'ont pas été considérés vu leur manque de saturation ce qui confirme le déséquilibre du géothermomètre Na-K. Ces résultats confirment les résultats du diagramme de Korjinsky (**Fig. 57**; qui est aussi présent dans Nezli, 2009).

On conclue selon cet approche que les températures du réservoir du CI varient de 70°C à 85°C selon les localités (Ouargla: 70 - 75°C; Touggourt et Djamaa: de 78 à 80°C; Meghaier estimé à 85°C).

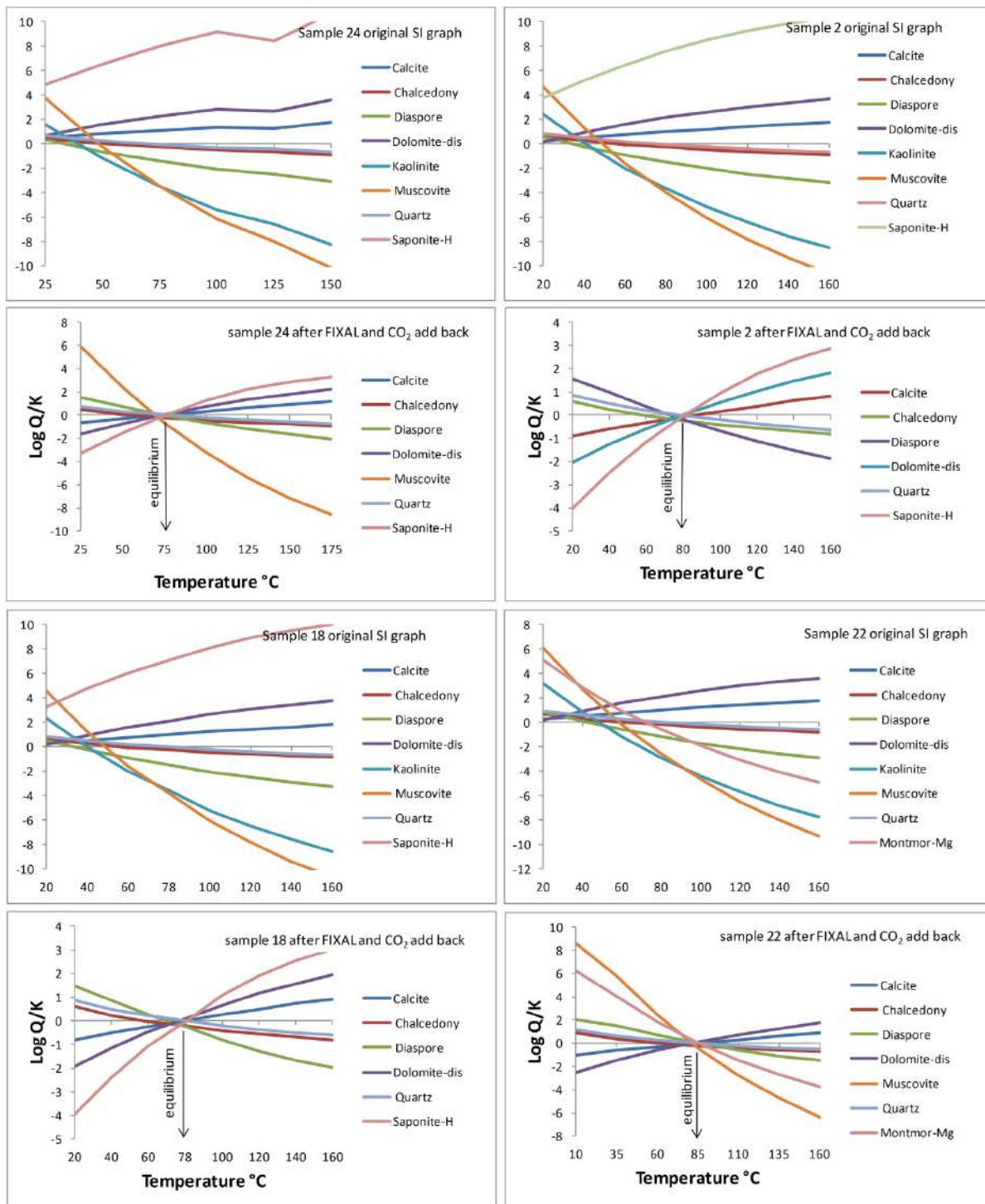


Fig. 66: Diagramme SI = Log (Q / K) en fonction de la température pour les échantillons (2; 24; 18 et 22) en utilisant le pH du laboratoire et ce avant et après l'addition du CO₂ et l'application de la méthode FIXAL. L'équilibre de l'eau avec la Kaolinite et la Muscovite a été pris en compte pour les échantillons 2 et 18. La Kaolinite a été fixée pour les échantillons 24 et 22, les minéraux fixés ne peuvent pas apparaître sur le graphique.

III- EVAPORATION ISOTHERME

Cette approche est similaire à la modélisation des indices de saturations, la seule différence est que l'évaporation isotherme est un processus d'évaporation à température constante effectuée généralement selon différentes étapes (steps), au lieu d'augmenter la température progressivement pour voir le changement des indices de saturation ou l'activité des différentes espèces minérales qui interagissent avec l'eau qui est le principe de la modélisation des indices de saturations.

III.1. Résultats

Dans cette étude quelques forages seulement (9,11,18,22, Kh1 et M3) qui couvrent toute la zone d'étude ont été montrés, vu qu'on a eu des résultats similaires pour les 32 différents forages testés. Chaque forage a été évaporé à sa température probable d'équilibre avec le réservoir (estimée à partir des différents géothermomètres).

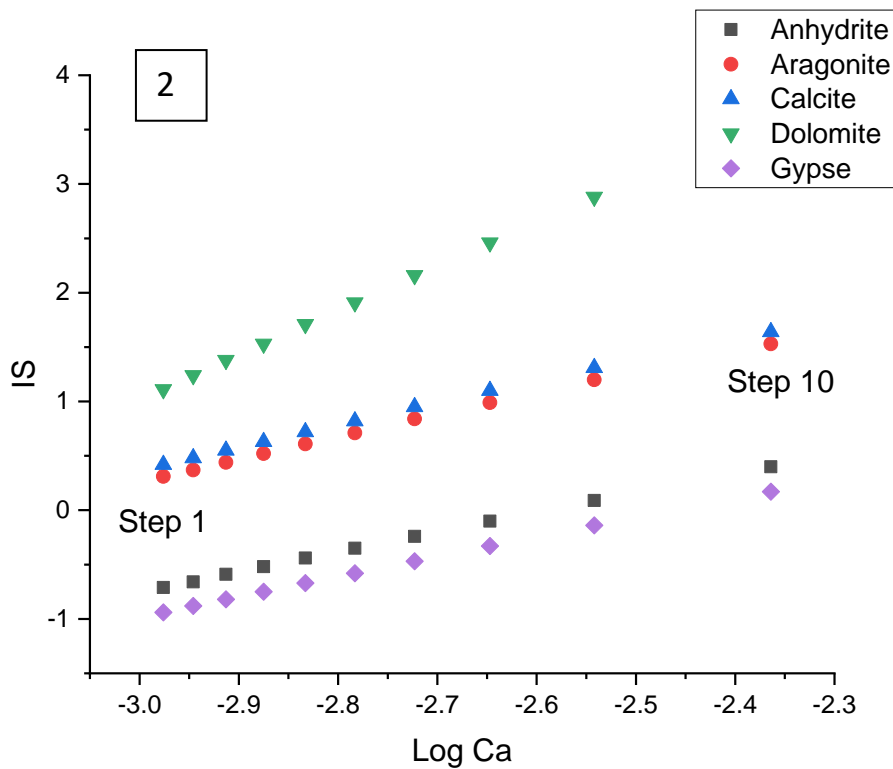


Fig. 67 : variation de l'activité du calcium en fonction des indices de saturation des différentes espèces minérales calciques pour l'échantillon 2.

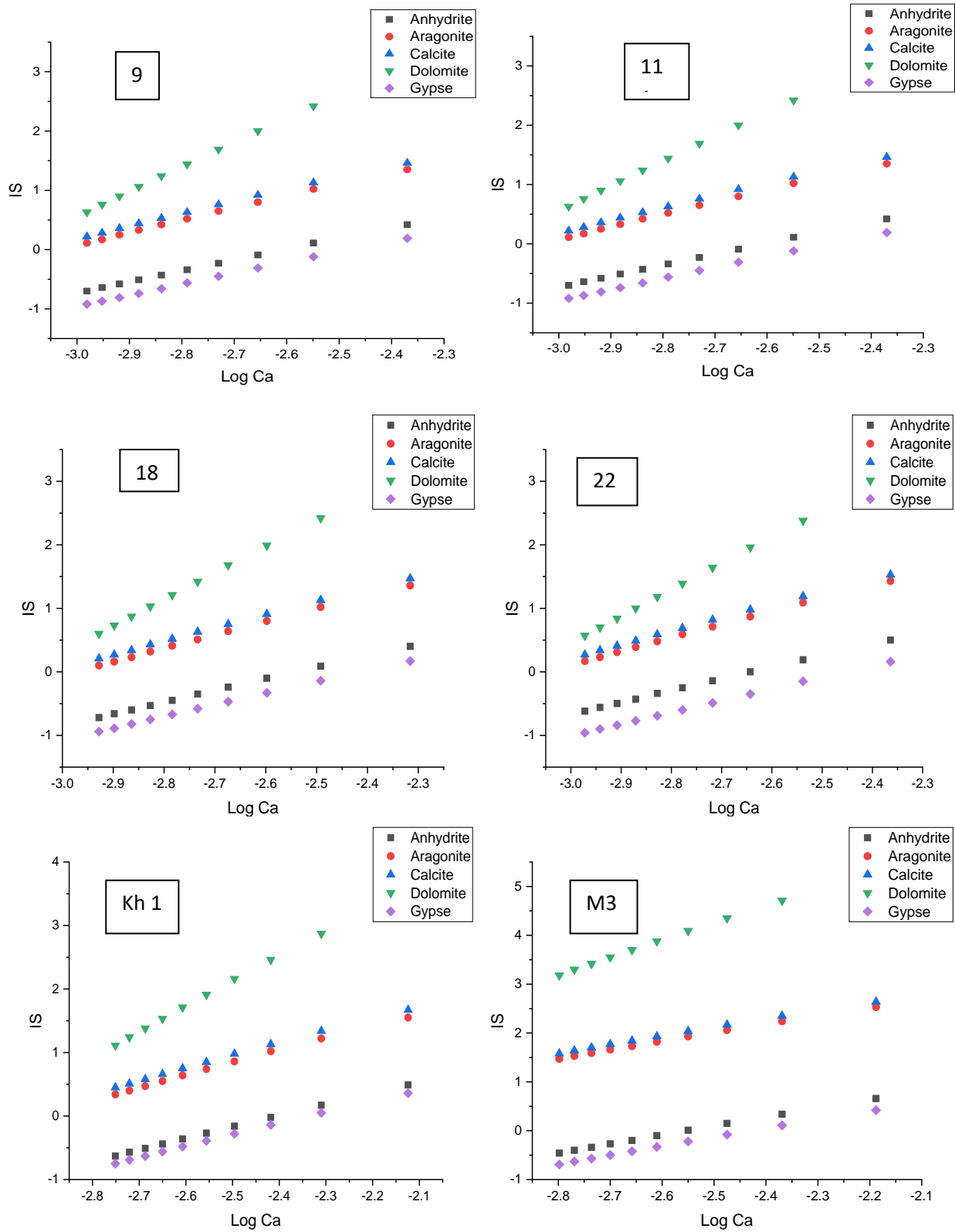


Fig. 68: variation de l'activité du calcium en fonction des indices de saturation des différentes espèces minérales calciques pour les échantillons 9, 11, 18, 22, Kh1 et M3.

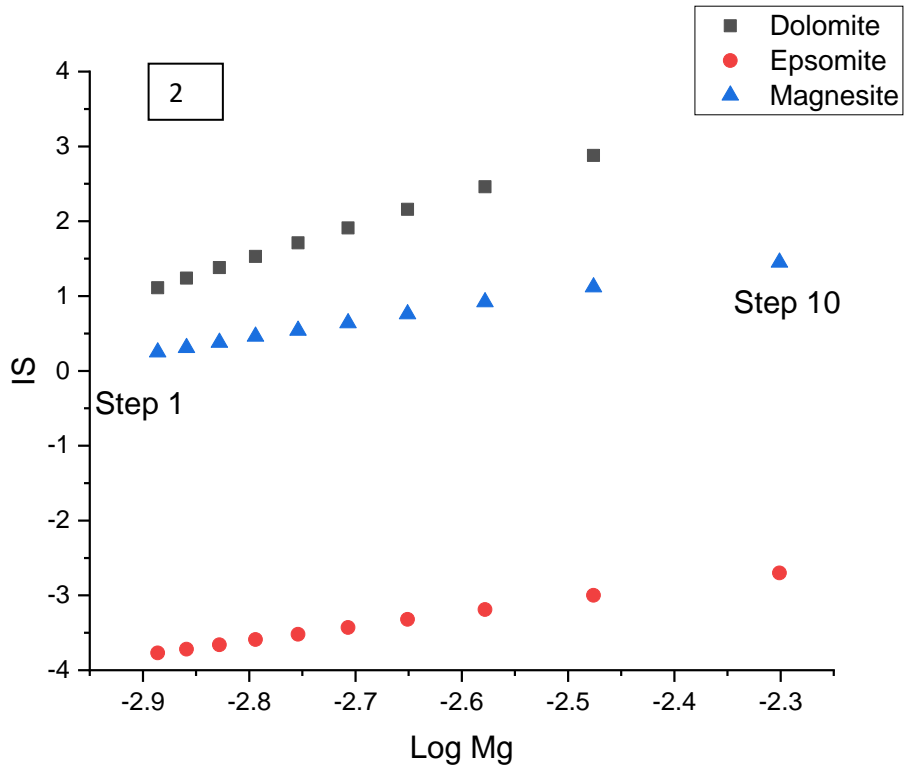
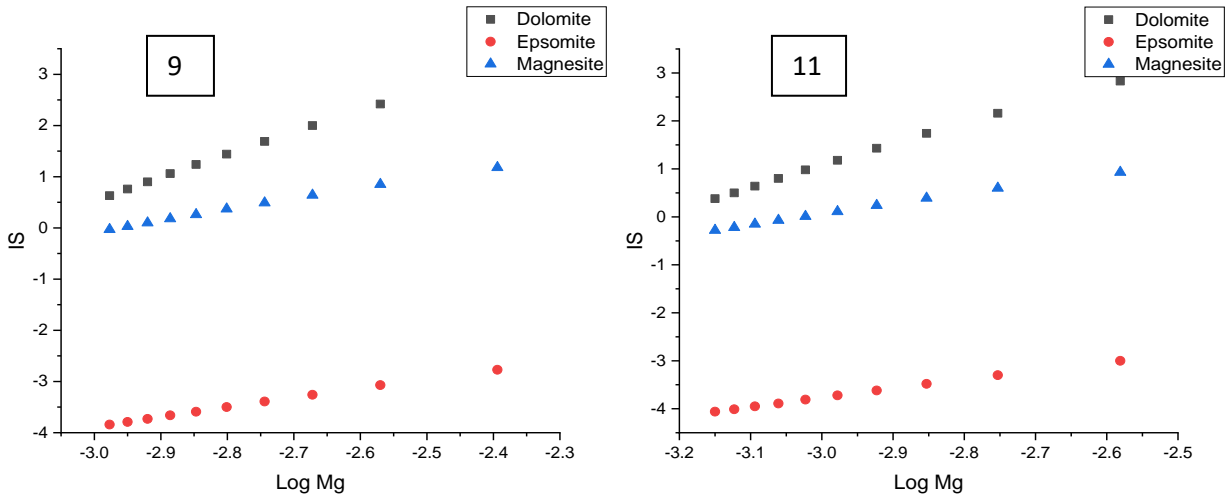


Fig. 69: variation de l'activité du Magnésium en fonction des indices de saturation des différentes espèces minérales magnésiennes pour l'échantillon 2.



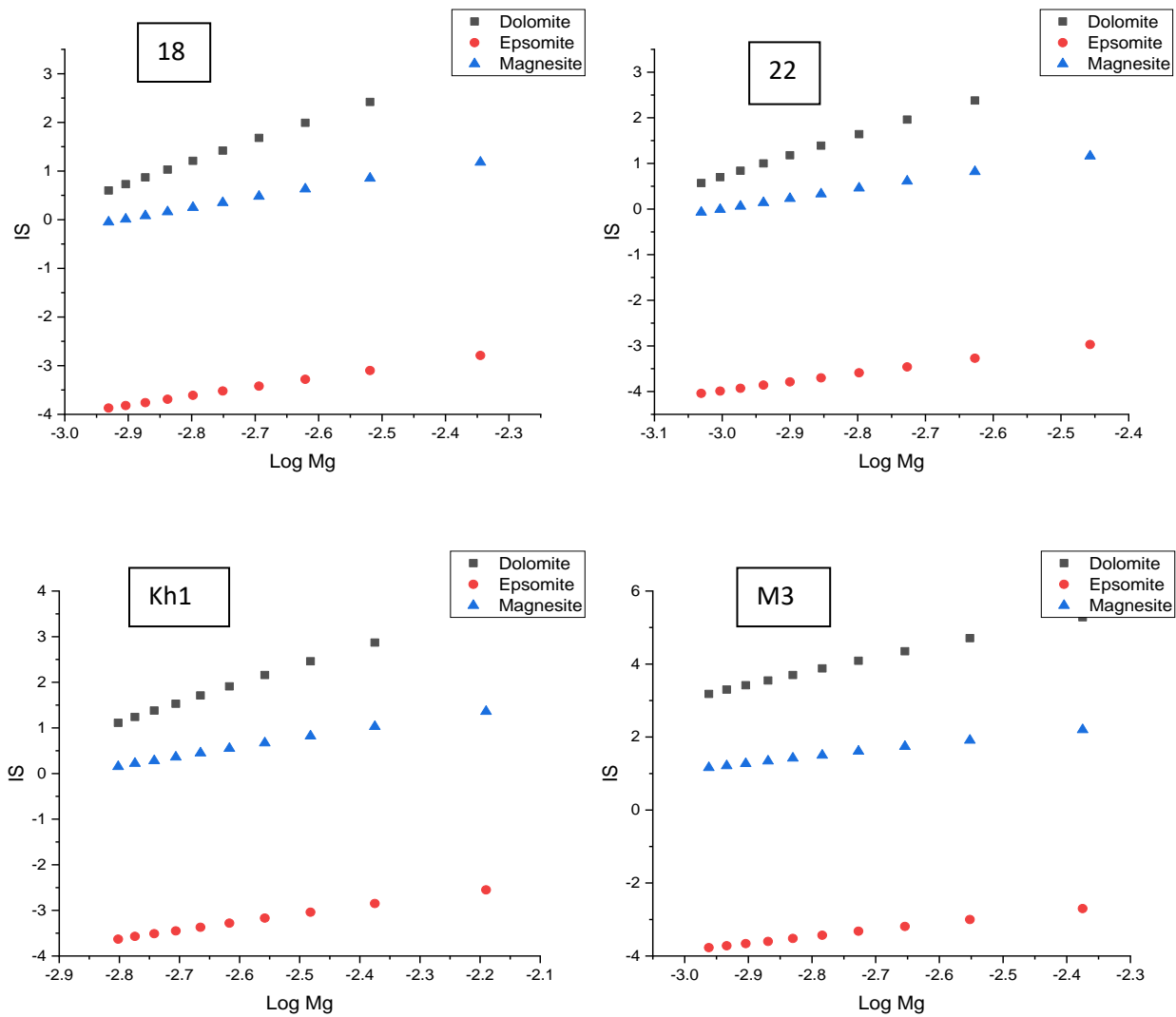


Fig. 70: variation de l'activité du Magnésium en fonction des indices de saturation des différentes espèces minérales magnésiennes pour les échantillons 9, 11, 18, 22, Kh1 et M3

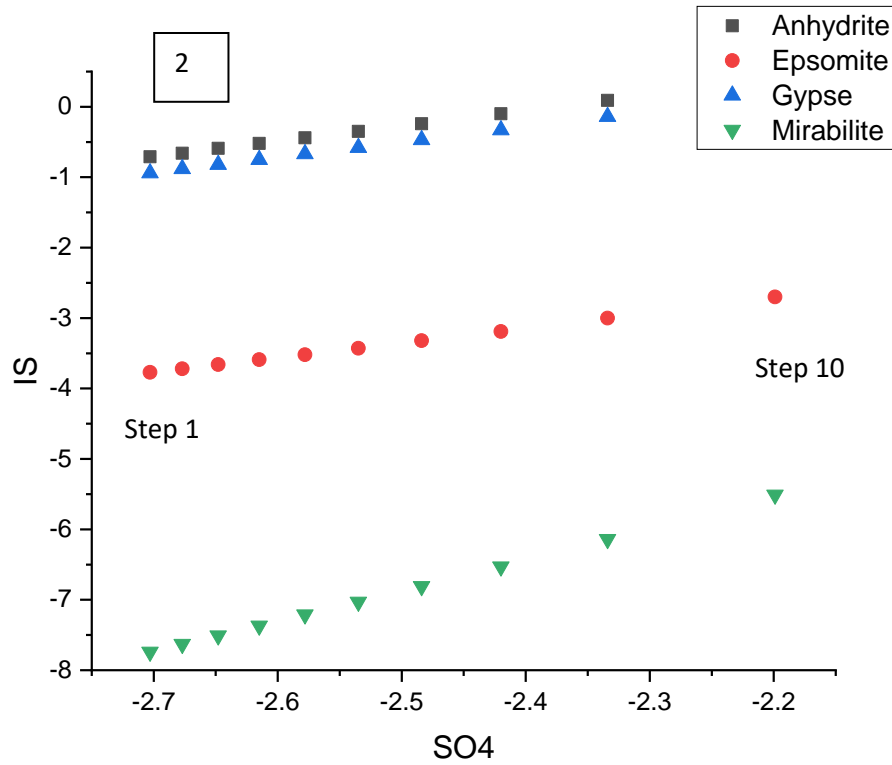
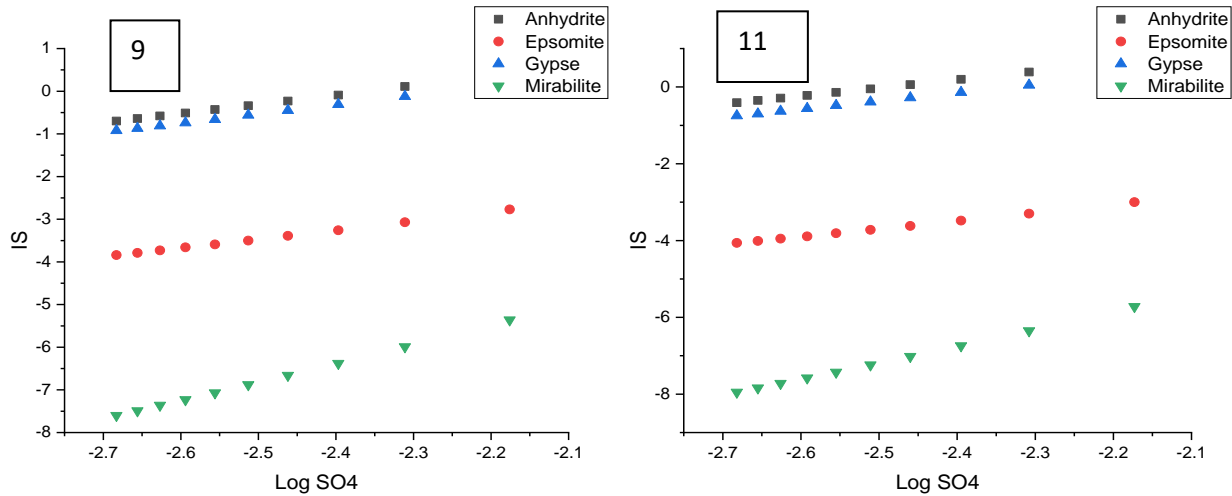


Fig. 71: variation de l'activité des Sulfates en fonction des indices de saturation des différentes espèces minérales Sulfatées pour l'échantillon 2.



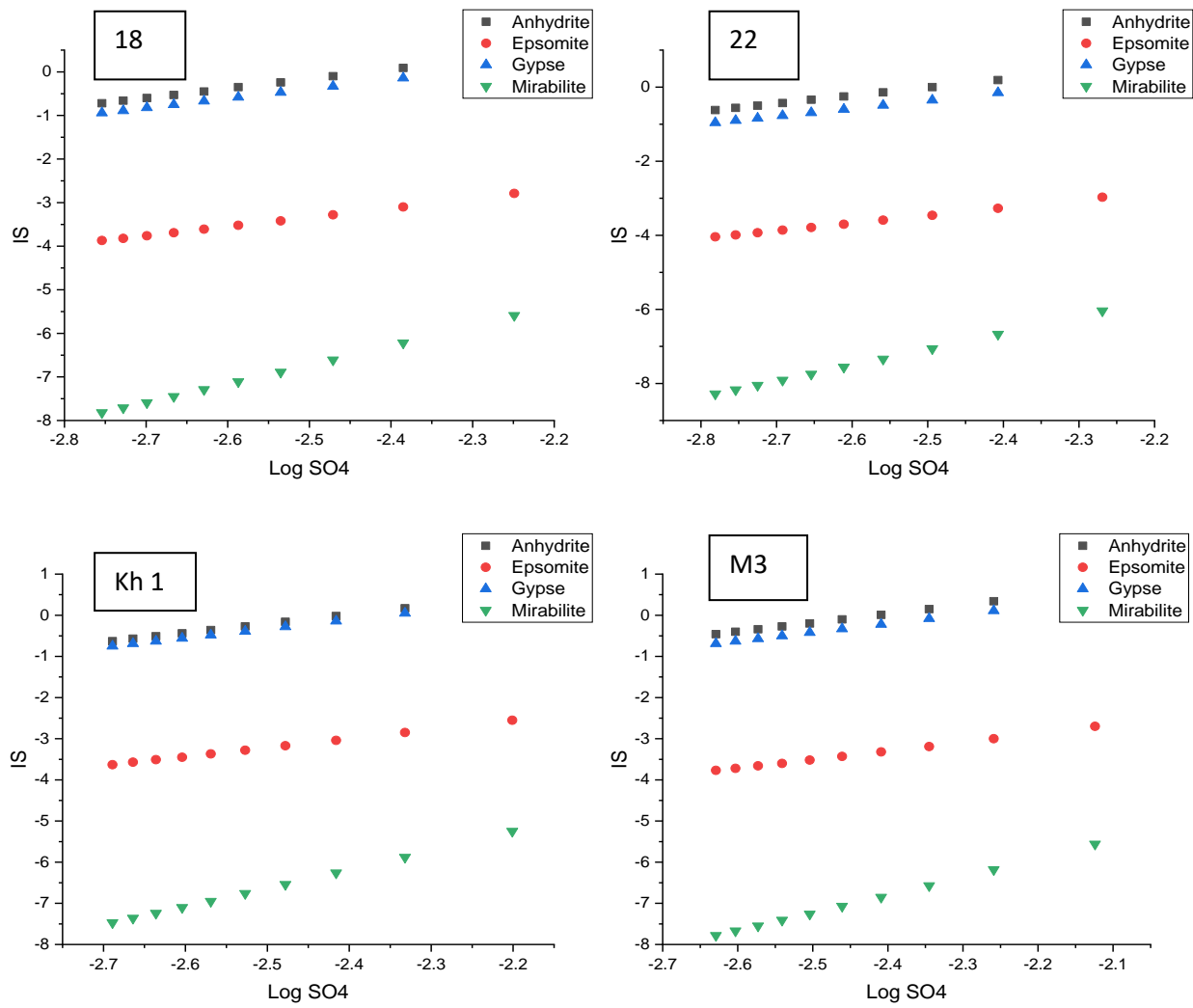


Fig. 72: variation de l'activité des Sulfates en fonction des indices de saturation des différentes espèces minérales Sulfatées pour les échantillons 9, 11, 18, 22, Kh1 et M3

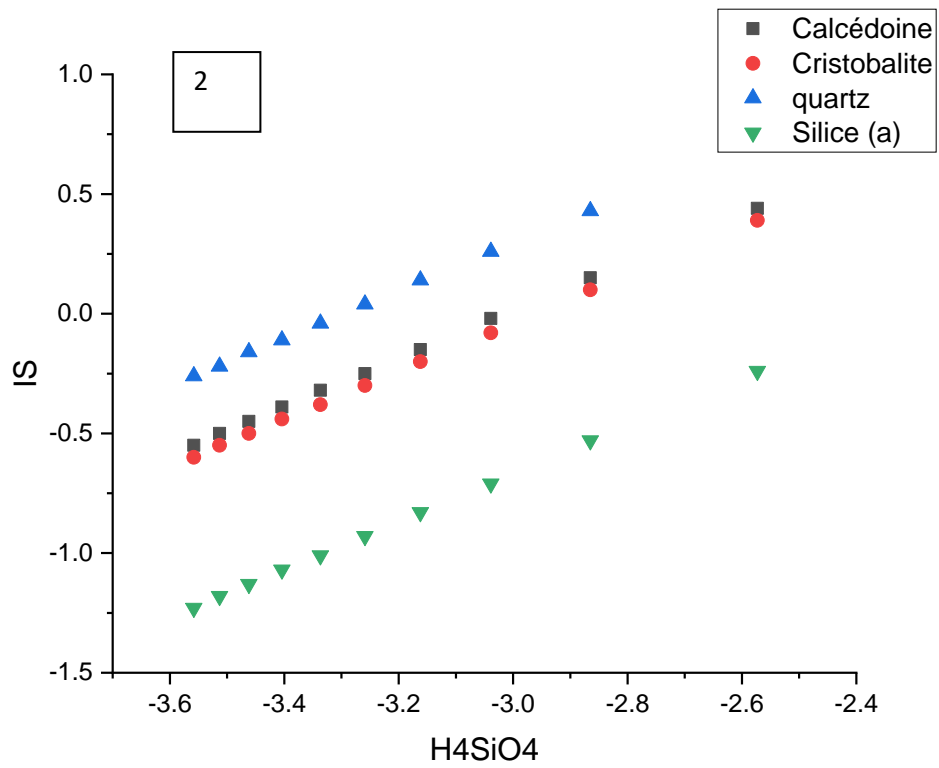


Fig. 73: variation de l'activité de la Silice en fonction des indices de saturation des différentes espèces minérales Silicatées pour l'échantillon 2.

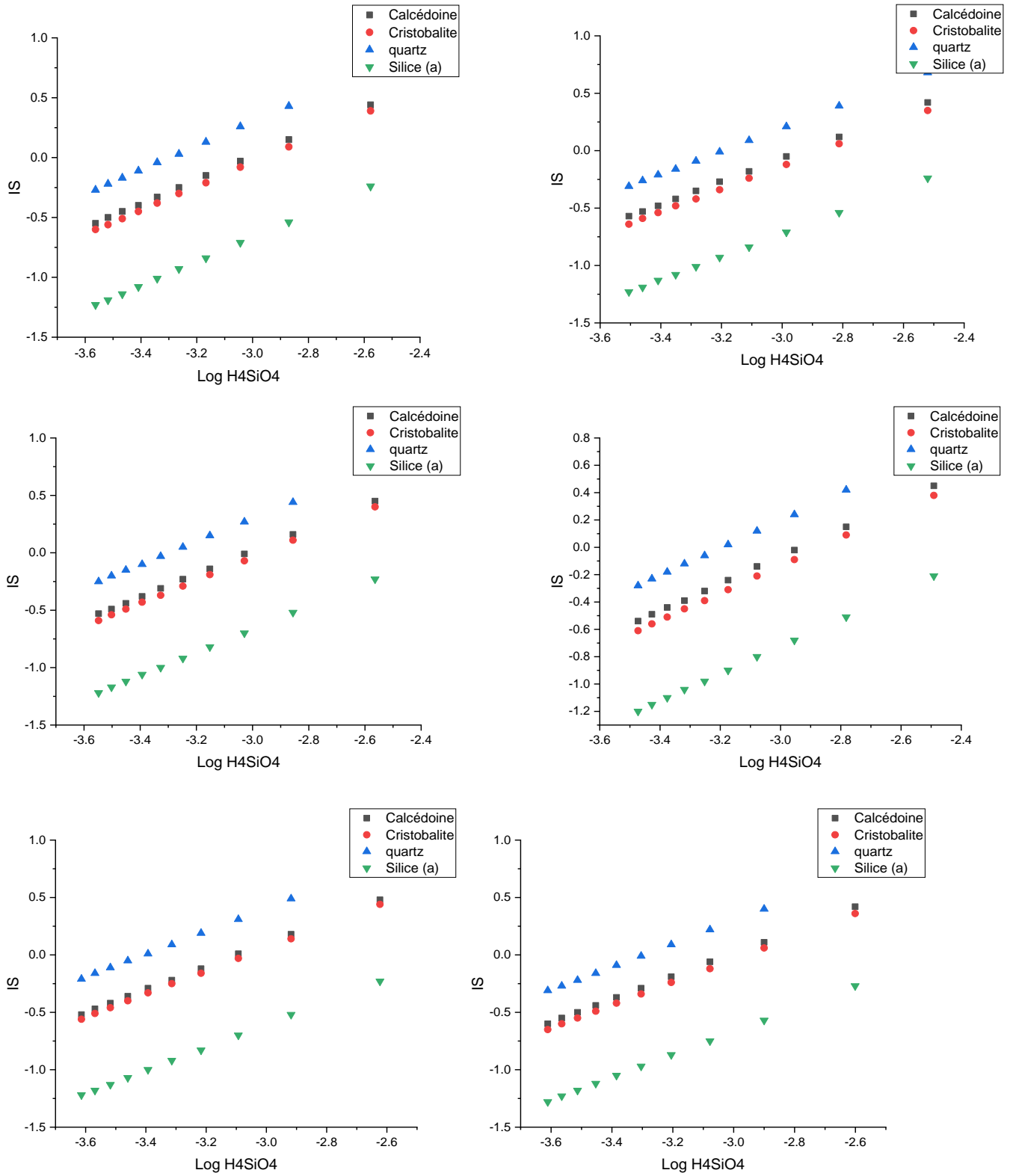


Fig. 74: variation de l'activité de la Silice en fonction des indices de saturation des différentes espèces minérales Silicatées pour les échantillons 9, 11, 18, 22, Kh1 et M3

III.2. Discussion et Interprétation

Les graphiques précédents traitent l'origine des différentes espèces minérales **en contact avec l'eau** par les rapports d'activité et les indices de saturations des minéraux concernés à travers **10 étapes d'évaporation (voir Fig. 67- 74)**.

Cette approche montre les équilibres eau-roches à la température du réservoir à l'état d'évaporation. Les espèces les plus équilibrés sont la silice, l'anhydrite et le gypse, des résultats conforme à la modélisation des indices de saturation (**Fig. 66**).

L'augmentation de l'activité en fonction indices de saturations est logique : l'évaporation contribue à l'augmentation de la concentration en élément chimique et donc l'augmentation de la saturation d'où l'allure linéaire des points.

(1) Le Calcium

L'origine du calcium (**Fig. 68**) est évidente vu la sursaturation ($IS > 0$) en Dolomite, Aragonite et Calcite, dans la plupart des cas. L'eau a tendance à dissoudre d'autres minéraux sous-saturés ($IS < 0$), tels que le gypse et l'Anhydrite, et donc le calcium provient de la dissolution du gypse et de l'anhydrite, confirmé aussi par (**Fig. 50**).

(2) Le Magnésium

Selon (**Fig. 52 et 70**) l'origine du magnésium est évident vu la sursaturation ($IS > 0$) en Dolomite et magnésite, l'eau est sous-saturés ($IS < 0$) en Epsomite. Le magnésium provient donc de la dissolution des sels magnésien Epsomite ($MgSO_4$).

(3) Les Sulfates

L'origine des sulfates est évident vu la sous-saturation ($IS < 0$) en minéraux sulfatés l'eaux dissolvent les sels évaporitiques présents dans le terrain : Anhydrite, Gypse, Mirabilite et Epsomite. De très faibles quantités de sulfates peuvent aussi provenir de l'oxydation de la pyrite (FeS_2) et de l'hydrogène sulfuré (H_2S) traité précédemment par les données isotopiques (**Fig. 46**). A l'évaporation Les minéraux les plus proches de l'équilibre sont le gypse et

l'anhydrite (**Fig. 71**) ce qui confirme leur abondance dans le réservoir par rapport aux autres minéraux.

(4) La Silice

Selon (**Fig. 54 et 74**) les différentes phases de la silice ont à peu près la même saturation bien qu'ils soient sous-saturés ($IS < 0$), le minéral le plus proche de la saturation est le Quartz, suivi par la calcédoine et la cristobalite puis la silice amorphe qui est extrêmement sous-saturée. Ils proviennent tous de la dissolution de la silice selon cette formule : $\text{SiO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = \text{H}_4\text{SiO}_4$ et selon différentes conditions de pression et de température. Cela confirme les résultats des formules géothermométriques à silice étant donné que le réservoir est en équilibre avec le Quartz à une température probable de 70 à 100°C.

CHAPITRE VII: COMPARAISON DES TEMPERATURES OBTENUES PAR LES GEOTHERMOMETRES ET CELLE OBTENUES PAR BHT ET REALISATION D'UNE CARTE ISO-TEMPERATURE

I. COMPARAISON DES TEMPERATURES OBTENUES PAR LES GEOTHERMOMETRES ET CELLE OBTENUES PAR BHT

Les travaux de (Takherist, 1990; Takherist et Lesquer, 1989) constituent une première approche pour l'établissement d'une carte thermique de l'Algérie. Ayant utilisé les mesures BHT "Bottom Hole Temperature" (mesures de températures en tête de puit), pour la détermination du flux de chaleur. Une correction statistique a été appliquée aux mesures de température de type BHT, étant donné leur perturbation parfois importante par l'opération de forage. Une carte du flux de chaleur a été réalisé représentant d'importantes variations régionales qui reflètent celles du gradient géothermique moyen. Le flux moyen sur l'ensemble de la plateforme saharienne est de quelques 80 mW.m⁻². Il est élevé comparativement à l'âge de la lithosphère (Takherist et Lesquer, 1989).

L'absence de mesures BHT dans la zone d'oued righ, ne permet pas de définir précisément le gradient géothermique. Les forages étudiés ont été réalisé par des sociétés hydrauliques particulièrement INC et ONID, ne disposant pas de données BHT.

La figure ci-dessous (**Fig. 75**), montre l'évolution des températures BHT avec la profondeur. Nous avons comparés nos résultats avec les données de forages pétroliers de Hassi-Messaoud et du Sahara Central, étant proche de Oued righ et de Ouargla.

D'après cette figure (**Fig. 75**), On remarque un certain nombre de forages qui est similaire à nos résultats géothermométriques marqué par le cercle bleu, et indique une température de 60

à 80°C avec un gradient géothermique entre 2 et 2.5°C/100 m, ce qui est totalement logique. on conclut que les géothermomètres et les mesures BHT donnent les mêmes résultats +/- 5 à 10°C.

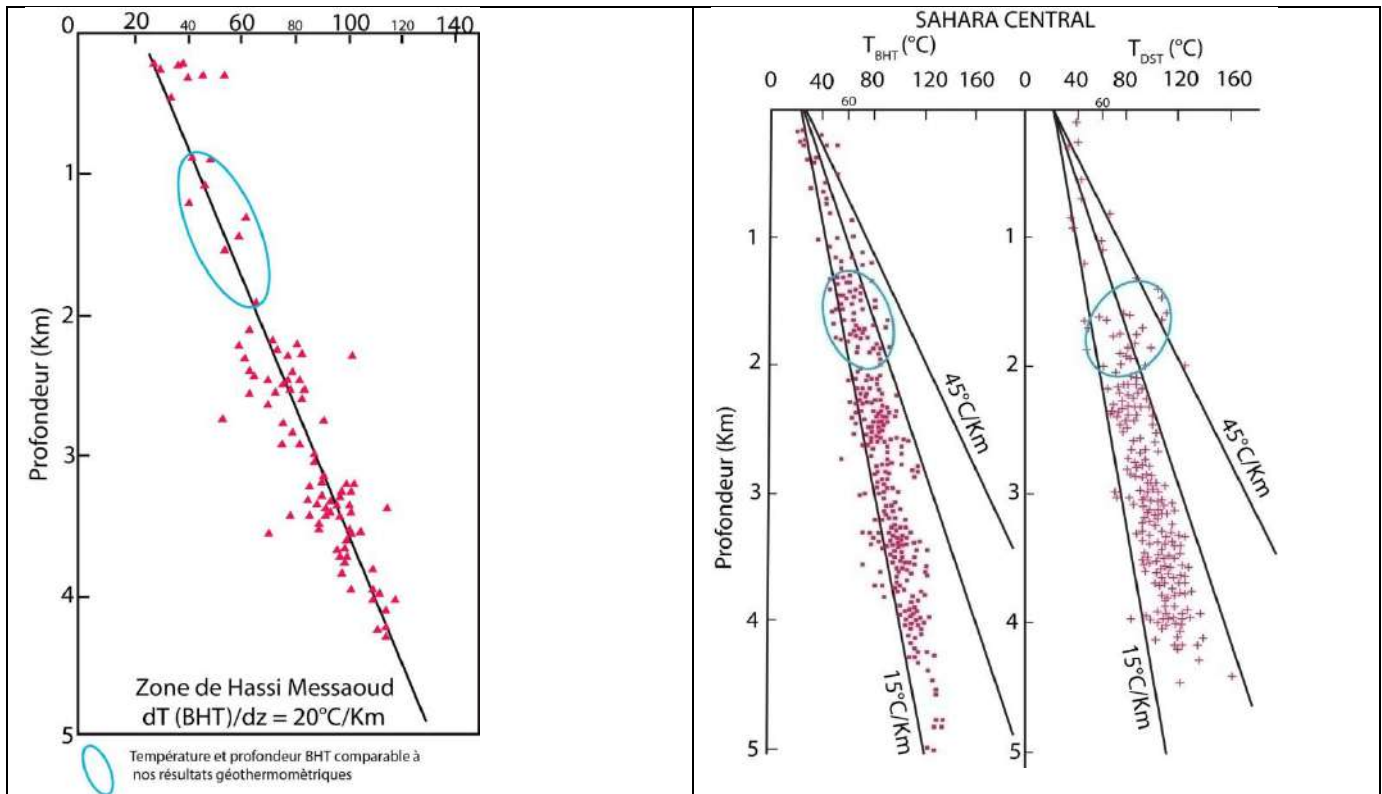


Fig. 75: l'évolution des températures BHT et DST avec la profondeur pour les régions de Hassi-Messaoud et du Sahara Central (Takherist, 1990) modifié.

II. LA CARTE ISO-TEMPERATURES

La méthode d'obtention d'une carte de courbes isovaleurs depuis des données brutes à l'aide d'un ordinateur se présente comme suit :

A partir d'un ensemble de mesures z d'un champ effectué en des points (x, y) répartis de façon quelconque, un modèle d'interpolation a été élaboré en vue d'obtenir des valeurs du même champ aux sommets d'une grille à maille carrée ou rectangulaire.

La transformation de la grille a une carte iso-valeurs "contour map" se fait par interpolation des données (grille). Il existe plusieurs méthodes d'interpolation, les plus importantes sont énumérées ci-dessous :

- Inverse distance to a power
- Krigage
- Minimum curvature
- Modified Shepard's method
- Natural neighbor
- Nearest neighbor
- Polynomial regression
- Radial basis function
- Triangulation with linear interpolation
- Moving average
- Data Metrics
- Local polynomial

Le tracé des courbes $z = \text{constante}$ s'effectue ensuite à partir des valeurs de grille précédemment calculées. Les mailles sont examinées les unes après les autres et les intersections des courbes à tracer avec les côtés de chaque maille sont interpolées linéairement et jointes ensuite par un segment de droite.

Cette méthode de cartographie automatique est utilisable notamment pour des données gravimétriques, piézométriques, éventuellement magnétiques.

À l'entrée, les données (x, y, z) sont entrées en vrac sur cartes perforées. À la sortie, on a sur traceur la carte des courbes isovaleurs $z = \text{constante}$. Aucune intervention manuelle n'est nécessaire depuis l'entrée des données jusqu'à la sortie de la carte finale.

Remarque

Le choix de la méthode d'interpolation est fonction des données utilisés :

Les techniques d'interpolation spatiale peuvent être séparées en deux principales catégories : les approches déterministes et géostatistiques. Pour faire simple, les méthodes déterministes

n'essayent pas de capturer la structure spatiale des données. Elles utilisent seulement des équations mathématiques prédéfinies pour prédire des valeurs à des positions où aucun échantillon n'est disponible (en pondérant les valeurs attributaires des échantillons dont la position dans la parcelle est connue). Au contraire, les méthodes géostatistiques cherchent à ajuster un modèle spatial aux données. Cela permet de générer une valeur prédite à des positions non échantillonnées dans la parcelle (comme les méthodes déterministes) et de fournir aux utilisateurs une estimation de la précision de cette prédiction.

La figure ci-dessous (**Fig. 76**) a été réalisée par Krigeage étant le nombre de points de données (X, Y) utilisé ne permet pas l'utilisation d'autres méthodes plus précises tels que la Triangulation (qui nécessitent une meilleure répartition spatiale pour fonctionner).

Le krigeage (Rouhani et al., 1996 ; Chilès et Delfiner, 1999) est une procédure d'interpolation qui fournit, à partir des données disponibles, une estimation optimale, linéaire et non-biaisée de la propriété étudiée, dont l'erreur d'estimation est minimisée. L'estimation par krigeage en un point est d'autant meilleure que ce point est proche des points de mesure. Néanmoins l'image obtenue est beaucoup plus « lisse » que la réalité ; elle ne reproduit pas la variabilité réelle de la propriété.

Les avantages du krigeage par rapport à d'autres méthodes d'interpolation plus classiques sont les suivants :

- le krigeage intègre, dans son processus d'estimation, la structure spatiale des données sous forme d'un modèle de variogramme.
- c'est un interpolateur exact puisque la surface obtenue passe par les points expérimentaux (sauf intégration d'un effet de pépité).

D'après ces résultats (**Fig. 76**), les températures du réservoir du CI fluctuent entre 68 et 92°C ce qui confirme les résultats de Takherist et Lesquer (1989).

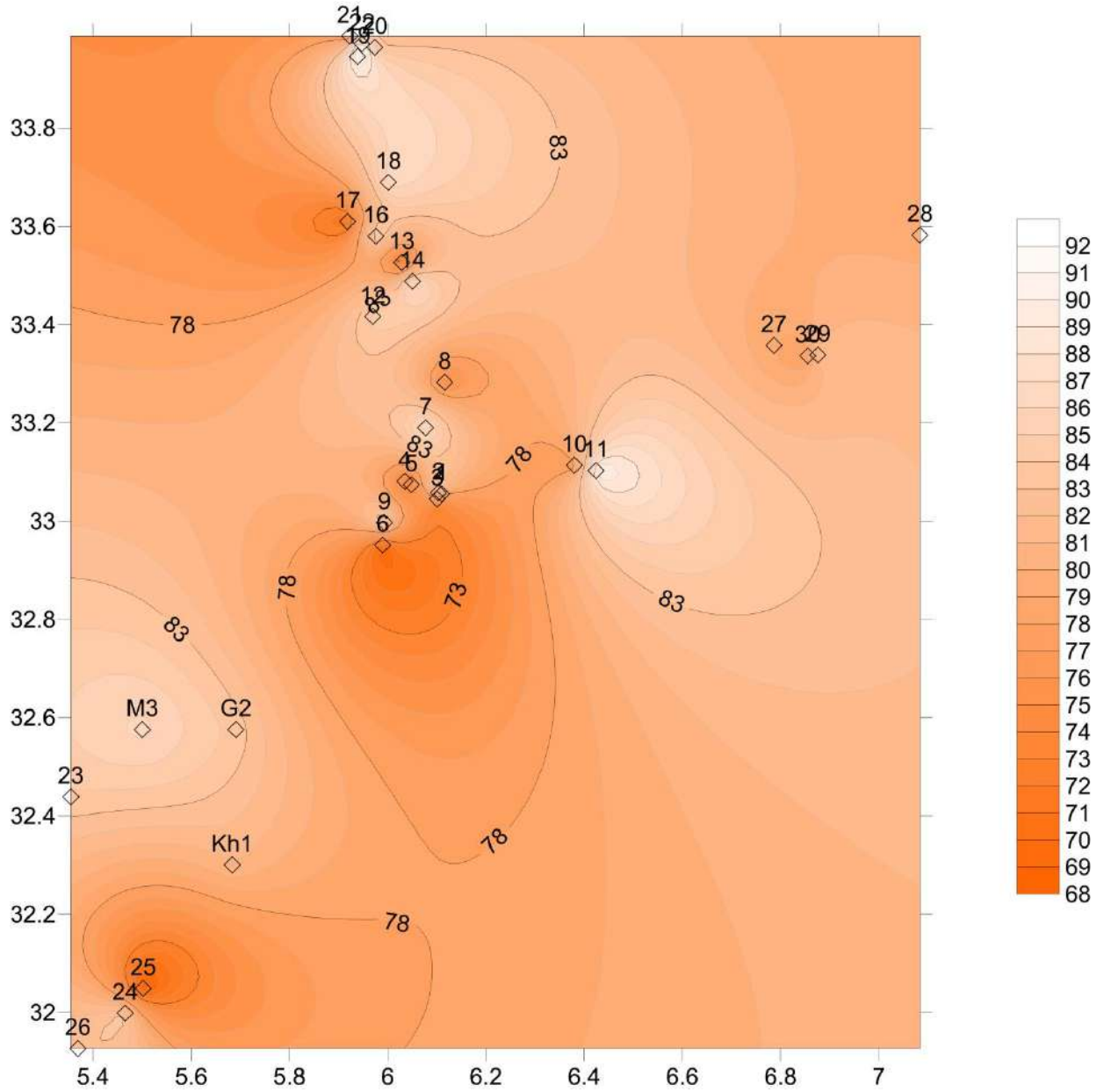


Fig. 76: Carte iso-température avec coordonnées (X, Y) des forages étudiés. Les températures utilisées sont celles du Quartz avec perte de vapeur maximale vu qu'il représente les résultats les plus logiques.

Conclusion

CHAPITRE VII : CONCLUSION

Les eaux du CI sont neutres à légèrement alcalines avec une forte salinité. la chimie de l'eau est régie par le calcium, le sodium, les chlorure et de très fortes concentrations de sulfates. Cette thèse démontre la géochimie du CI (y compris les origines des sulfates) et la géothermométrie à l'aide de données chimiques et isotopiques.

La zone d'étude est bien connue pour ses formations géologiques évaporitiques, qui sont la principale raison de la composition chimique de l'eau. La dominance des faciès chimiques Na-SO_4 , Na-Cl et CaSO_4 est évidente, les faciès dominés par le calcium sont plus susceptibles d'être rencontrés dans le nord-est en raison du lessivage des calcaires (**Fig. 77**).

(**Fig. 77**) est une carte schématique qui confirme nos résultats du point de vue minéralisation et faciès chimique : l'enrichissement en éléments chimique se fait selon les formations géologiques traversées, ainsi que l'interaction avec la matrice argileuse qui serait à l'origine d'un processus géochimique important (échanges de bases) d'où les mauvais résultats des géothermomètres à sodium (rapport de Na^+). Les bons résultats du géothermomètre Mg/K^2 atteste la présence du potassium en tant que produit d'altération des silicates et donc une interaction avec les argiles.

Une attention particulière a été accordée au sulfate car il prévaut dans toute la zone d'étude. La géochimie isotopique des sulfates dissous dans ^{34}S et ^{18}O a apporté davantage de preuves sur les origines du sulfate. On conclut que le sulfate provient principalement du lessivage des formations évaporitiques, la production des sulfates par l'oxydation des sulfides (pyrite et gaz H_2S) est peu probable.

Différents géothermomètres ont été utilisés pour évaluer les températures du CI, les géothermomètres à isotopes $\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ et Quartz (silice) ont été couronnés de succès, étant les minéraux les plus équilibrés avec l'eau. La température du réservoir est autour de 65-70 ° C dans la région de Ouargla, de 80 ° C à Touggourt, Djamâa, et pourrait atteindre 90-100 ° C dans les régions de Meghaier et El Oued où la profondeur du CI dépasse les 2000m. La

modélisation des indices de saturations a de différentes températures a donné une plage de température similaire validant ces résultats. Compte tenu du débit élevé (100 à 400 l / s), le refroidissement n'est pas vraiment important, ce qui confirme que nos estimations de température sont correctes. De plus, certains auteurs ayant travaillé sur le CI ont eu des résultats similaires (Ouali, 2006 ; Kamel, 2012 ; Makni, 2013).

On pensait que le géothermomètre SO₄-H₂O n'était fiable que dans les systèmes à haute température (> 100 ° C), différents auteurs ont prouvé le contraire (Blasco 2017 ; 2018 ; Boschetti 2013) et nous confirmons leurs conclusions dans cette thèse. "Par ailleurs, L'application de ce géothermomètre a des réservoirs de basse à moyenne température 80-100°C est possible et plus particulièrement pour des temps de résidence très élevée tels que le CI".

Enfin, la partie sud-est de l'Algérie est dotée d'un grand potentiel géothermique compte tenu des températures (65-100 ° C) et du débit (> 100 l / s), les zones à haute température comme Djamâa, Meghaier (**Fig. 78**), El Oued peuvent bénéficier d'une exploitation d'électricité, tandis que les autres zones à moyenne température doivent se tourner vers d'autres activités géothermiques.

Les centres de développement des énergies renouvelables doivent évaluer les possibilités d'une exploitation de l'énergie géothermique.

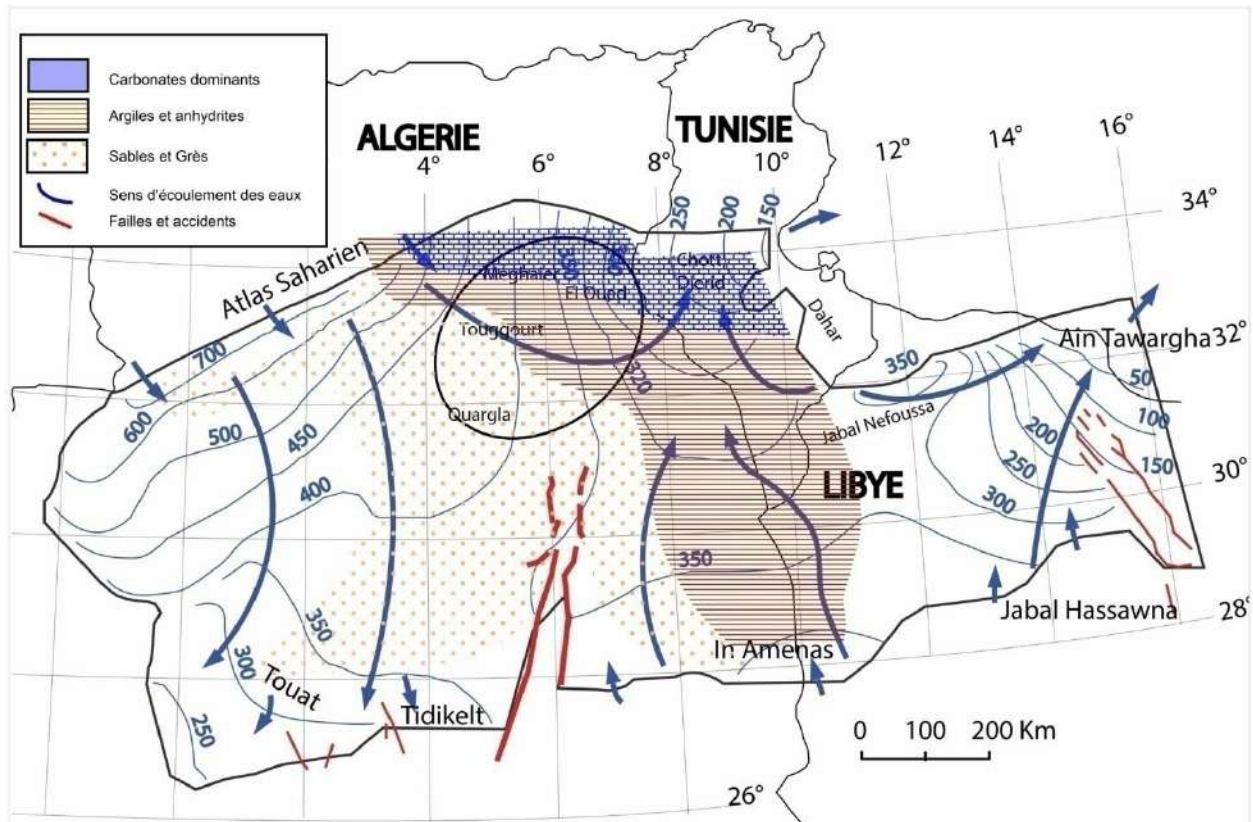


Fig. 77: Carte piézométrique schématique qui montre la variation régionale du faciès de l'albien (reprise et modifiée).

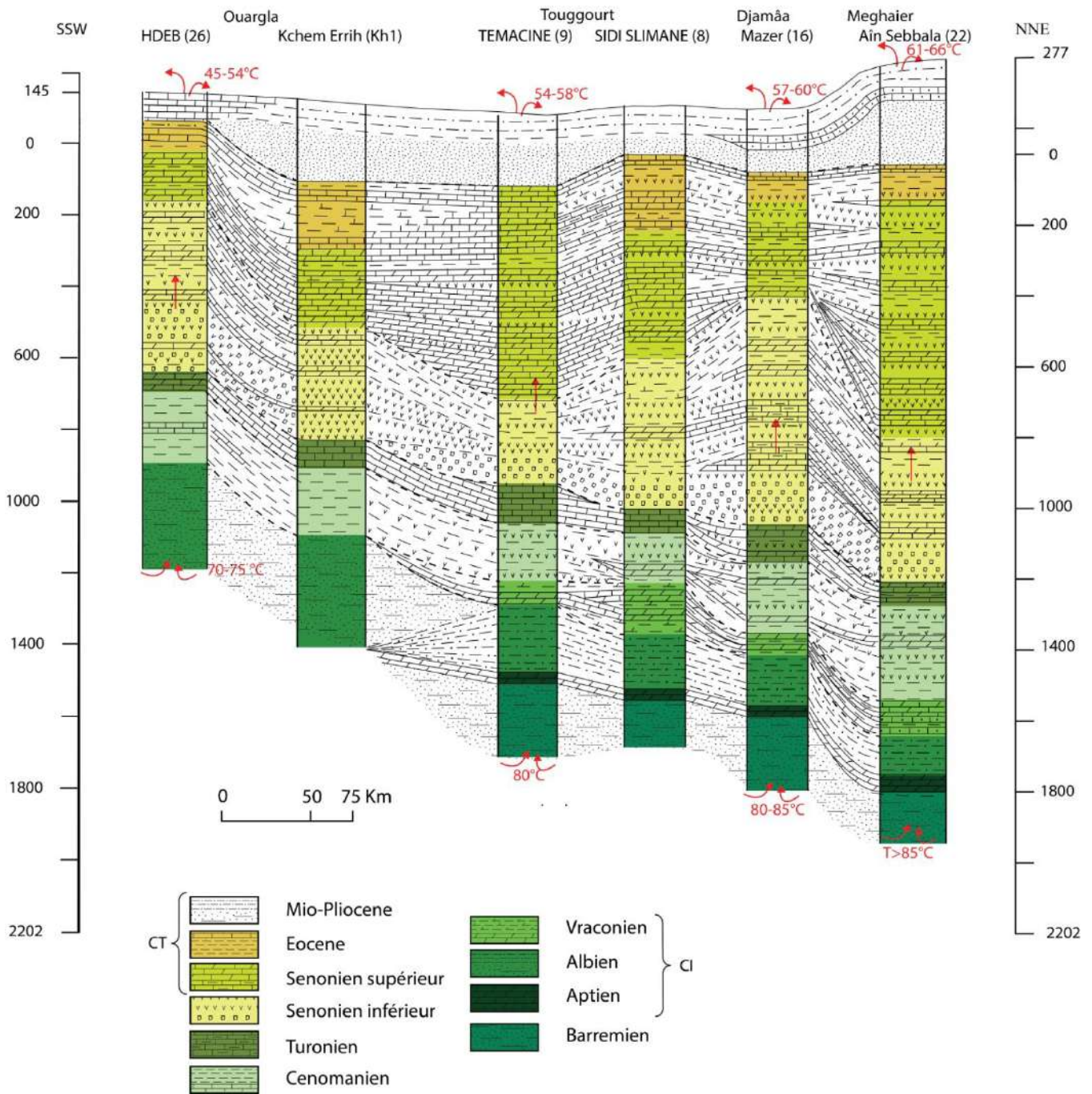


Fig. 78: Modèle schématique montrant le fonctionnement du système géothermal du CI.

Références Bibliographiques

- Adam, P., Jan, D., 2009. Application of selected geothermometers to exploration of low-enthalpy thermal water: the Sudetic Geothermal Region in Poland. *Environmental Geology* 58. <https://doi.org/10.1007/s00254-008-1409-7>
- Ahmad, M., Akram, W., Ahmad, N., Tasneem, M.A., Rafiq, M., Latif, Z., 2002. Assessment of reservoir temperatures of thermal springs of the northern areas of Pakistan by chemical and isotope geothermometry. *Geothermics* 31, 613–631. [https://doi.org/10.1016/S0375-6505\(02\)00009-3](https://doi.org/10.1016/S0375-6505(02)00009-3)
- Alçıçek, H., Bülbül, A., Alçıçek, M.C., 2016. Hydrogeochemistry of the thermal waters from the Yenice Geothermal Field (Denizli Basin, Southwestern Anatolia, Turkey). *Journal of Volcanology and Geothermal Research* 309, 118–138. <https://doi.org/10.1016/j.jvolgeores.2015.10.025>
- Aliev, M., 1972. Structures géologiques et perspectives en pétrole et en gaz au Sahara algérien. (Tome 1) SONATRACH -ALGER, 275p.
- ANRH., 2008. Données sur la piézométrie. Agence Nationale des Ressources Hydrauliques. Direction régionale Sud, Ouargla.
- Apollaro, C., Vespasiano, G., Muto, F., De Rosa, R., Barca, D., Marini, L., 2016. Use of mean residence time of water, flowrate, and equilibrium temperature indicated by water geothermometers to rank geothermal resources. Application to the thermal water circuits of Northern Calabria. *Journal of Volcanology and Geothermal Research* 328, 147–158. <https://doi.org/10.1016/j.jvolgeores.2016.10.014>
- Aranyosy, J.F., et Mamou, A., 1985. Apport des techniques nucléaires à l'étude des aquifères du Sud tunisien. 51p. RAF/8/007. IAEA. Vienne.
- Ármansson, H., 2013. Application of geochemical methods in geothermal exploration.
- Armstead, H.C.H., 1978. Geothermal energy: its past, present, and future contributions to the energy needs of man. E. & F. N. Spon

- Arnórsson, S., 1975. Application of the silica geothermometer in low temperature hydrothermal areas in Iceland. *Am. J. Sci.; (United States)* 275:7. <https://doi.org/10.2475/ajs.275.7.763>
- Arnórsson, S., Gunnlaugsson, E., Svavarsson, H., 1983a. The chemistry of geothermal waters in Iceland. III. Chemical geothermometry in geothermal investigations. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 47, 567–577. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(83\)90278-8](https://doi.org/10.1016/0016-7037(83)90278-8)
- Arnórsson, S., Gunnlaugsson, E., Svavarsson, H., 1983b. The chemistry of geothermal waters in Iceland. II. Mineral equilibria and independent variables controlling water compositions. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 47, 547–566. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(83\)90277-6](https://doi.org/10.1016/0016-7037(83)90277-6)
- Avşar, Ö., Güleç, N., Parlaktuna, M., 2013. Hydrogeochemical characterization and conceptual modeling of the Edremit geothermal field (NW Turkey). *Journal of Volcanology and Geothermal Research* 262, 68–79. <https://doi.org/10.1016/j.jvolgeores.2013.05.015>
- Asta, M.P., Gimeno, M.J., Auqué, L.F., Gómez, J., Acero, P., Lapuente, P., 2012. Hydrochemistry and geothermometrical modeling of low-temperature Panticosa geothermal system (Spain). *J. Volcanol. Geotherm. Res.* 235–236, 84–95. <https://doi.org/10.1016/j.jvolgeores.2012.05.007>
- Awaleh, M.O., Hoch, F.B., Boschetti, T., Soubaneh, Y.D., Egueh, N.M., Elmi, S.A., Mohamed, J., Khaireh, M.A., 2015a. The geothermal resources of the Republic of Djibouti – II: Geochemical study of the Lake Abhe geothermal field. *Journal of Geochemical Exploration* 159, 129–147. <https://doi.org/10.1016/j.gexplo.2015.08.011>
- Awaleh, M.O., Hoch, F.B., Kadieh, I.H., Soubaneh, Y.D., Egueh, N.M., Jalludin, M., Boschetti, T., 2015b. The geothermal resources of the Republic of Djibouti – I: Hydrogeochemistry of the Obock coastal hot springs. *Journal of Geochemical Exploration* 152, 54–66. <https://doi.org/10.1016/j.gexplo.2015.02.001>
- Basolo, F., Pearson, R.G., 1967. *Mechanisms of Inorganic Reactions: A Study of Metal Complexes in Solution*; John Wiley: New York, pp 454– 525.
- Bel .F., Cuche. D., 1969. *Mise au point des connaissances sur la nappe du Complexe Terminal ; ERESS ; Ouargla. Algérie. 3 fig., 17 planches, 20p.*

- Bel. F., Demargne. F., 1966. Etude géologique du Continental Terminal ; DEC, ANRH, Alger, Algérie, 24 planches, 22p.
- Belhai, M., Fujimitsu, Y., Bouchareb-Haouchine, F.Z., Haouchine, A., Nishijima, J., 2016a. A hydrochemical study of the Hammam Righa geothermal waters in north-central Algeria. *Acta Geochimica* 35, 271–287. <https://doi.org/10.1007/s11631-016-0092-8>
- Belhai, M., Fujimitsu, Y., Bouchareb-Haouchine, F.Z., Iwanaga, T., Noto, M., Nishijima, J., 2016b. Hydrogeochemical and isotope geochemical study of northwestern Algerian thermal waters. *Arabian Journal of Geosciences* 9. <https://doi.org/10.1007/s12517-015-2252-2>
- Ben Dhia, H., Meddeb, N., 1990. Application of chemical geothermometers to some Tunisian hot springs. *Geothermics* 19, 87–104. [https://doi.org/10.1016/0375-6505\(90\)90068-M](https://doi.org/10.1016/0375-6505(90)90068-M)
- Bennet P.C., Siegel D.I. (1989) - Silica-organic complexes and enhanced quartz dissolution in water by organic acids. *Sixth Int. Symp. on Water/Rock Interaction, Ext. Abs.*, p. 69-72.
- Benjamin, T., Charles, R., Vidale, R., 1983. Thermodynamic parameters and experimental data for the Na-K-Ca geothermometer. *Journal of Volcanology and Geothermal Research, Geothermal Energy of Hot Dry Rock* 15, 167–186. [https://doi.org/10.1016/0377-0273\(83\)90099-9](https://doi.org/10.1016/0377-0273(83)90099-9)
- Blasco, M., Auqué, L.F., Gimeno, M.J., Acero, P., Asta, M.P., 2017. Geochemistry, geothermometry and influence of the concentration of mobile elements in the chemical characteristics of carbonate-evaporitic thermal systems. The case of the Tiermas geothermal system (Spain). *Chemical Geology* 466, 696–709. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2017.07.013>
- Blasco, M., Gimeno, M.J., Auqué, L.F., 2018. Low temperature geothermal systems in carbonate-evaporitic rocks: Mineral equilibria assumptions and geothermometrical calculations. Insights from the Arnedillo thermal waters (Spain). *Science of The Total Environment* 615, 526–539. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.09.269>
- Boschetti, T., 2013. Oxygen isotope equilibrium in sulfate–water systems: A revision of geothermometric applications in low-enthalpy systems. *Journal of Geochemical Exploration* 124, 92–100. <https://doi.org/10.1016/j.gexplo.2012.08.011>

- Boschetti, T., Cortecchi, G., Toscani, L., Iacumin, P., 2011. Sulfur and oxygen isotope compositions of Upper Triassic sulfates from Northern Apennines (Italy): palaeogeographic and hydrogeochemical implications. *Geologica Acta* 9, 129-147-147.
- Bouchahm, N., Achour, S., 2008. Hydrochimie des eaux souterraines de la région orientale du Sahara septentrional algérien-Identification d'un risque de fluorose endémique. *La Houille Blanche* 76-82.
- Bourdon, D.J., 1977. Flow of fossil groundwater. *Q. J. Eng. Geol. Hydrogeol.* 10, 97-124.
<https://doi.org/10.1144/GSL.QJEG.1977.010.02.02>
- Busson. G., 1970. Le Mésozoïque saharien. 2ème partie : Essai de synthèse des données des sondages algéro-tunisiens. Edit., Paris, « Centre Rech. Zones Arides », *Géol.*, 11, 811p. Ed. C.N.R.S.
- Busson. G., 1972. Principes, méthodes et résultats d'une étude stratigraphique du Mésozoïque saharien [Principles, methods and results of a stratigraphic study of the Mesozoic of the Sahara]. *Mém. muséum Nat. Histoire Naturelle.*, Paris, Vol XXVI, 441p.
- Chaib, W., Kherici, N., 2014. Hydrochemistry and geothermometry of an Albian aquifer from Oued Righ region in northeastern Algerian Sahara. *Geothermal Energy* 2.
<https://doi.org/10.1186/s40517-014-0003-3>
- Chatterjee, S., Sharma, S., Ansari, M.A., Deodhar, A.S., Low, U., Sinha, U.K., Dash, A., 2016. Characterization of subsurface processes estimation of reservoir temperature in Tural Rajwadi geothermal fields, Maharashtra, India. *Geothermics* 59, 77-89.
<https://doi.org/10.1016/j.geothermics.2015.10.011>
- Chiba, H., Uchiyama, N., Teagle, D.A.H, 1998. Stable Isotope Study Of Anhydrite And Sulfide Minerals At The Tag Hydrothermal Mound, Mid-Atlantic Ridge, 26°N1. In: Herzig, P.M., Humphris, S.E., Miller, D.J., and Zierenberg, R.A. (Eds.). *Proceedings of the Ocean Drilling Program, Scientific Results*, Vol. 158.
- Chiles, J., Delfiner, P., 1999. Modeling Spatial Uncertainty in: *Geostatistics*. Wiley, New York, 695 p.
<https://doi.org/10.1002/9780470316993>

- Chiodini, G., Cioni, R., Frullani, A., Guidi, M., Marini, L., Prati, F., Raco, B., 1996. Fluid geochemistry of Montserrat Island, West Indies. *Bulletin of Volcanology* 58, 380–392. <https://doi.org/10.1007/s004450050146>
- Claypool, G.E., Holser, W.T., Kaplan, I.R., Sakai, H., Zak, I., 1980. The age curves of sulfur and oxygen isotopes in marine sulfate and their mutual interpretation. *Chem. Geol.* 28, 199–260. [https://doi.org/10.1016/0009-2541\(80\)90047-9](https://doi.org/10.1016/0009-2541(80)90047-9)
- Coleman, M.L., 1979. Isotopic Analysis of Trace Sulphur from Some S- and I-Type Granites: Heredity or Environment?, in: Atherton, M.P., Tarney, J. (Eds.), *Origin of Granite Batholiths: Geochemical Evidence Based on a Meeting of the Geochemistry Group of the Mineralogical Society*. Birkhäuser Boston, Boston, MA, pp. 129–133. https://doi.org/10.1007/978-1-4684-0570-5_11
- Coleman, M.L., 1977. Sulphur isotopes in petrology. *J. Geol. Soc.* 133, 593–608. <https://doi.org/10.1144/gsjgs.133.6.0593>
- Conrad. G., et Olive. P., 1972. Premières données sur les teneurs en tritium des nappes aquifères du Sahara nord-occidental et central (Algérie) ; conséquences hydrogéologiques. *C.R. Acad. Sc.Paris*, 274, 2019-2022.
- Cornet. A., 1964. Introduction à l'hydrogéologie saharienne. *Géog. Phys. et Géol.Dyn.*, vol. VI.fasc. 1,5-72.
- Cornet. A., 1961. Initiation à l'hydrogéologie saharienne. Cours rénoté destiné aux officiers du cours préparatoire aux Affaires sahariennes. S.E.S. Birmandreis, Alger, 108p.
- Cornet. A., et Gouscov. N., 1952. Les eaux du Crétacé inférieur continental dans le Sahara algérien (nappe dite « albien »). In « La géologie et les problèmes de l'eau en Algérie » XIXème congrès géologique international T.II, 30p.
- David R. Lide, *Handbook of chemistry and physics*, CRC Press, 23 juin 2005, 2544 p.
- D'Amore, F., Fancelli, R., Caboi, R., 1987. Observations on the application of chemical geothermometers to some hydrothermal systems in Sardinia. *Geothermics* 16, 271–282. [https://doi.org/10.1016/0375-6505\(87\)90006-X](https://doi.org/10.1016/0375-6505(87)90006-X)

- Dotsika, E., 2015. H-O-C-S isotope and geochemical assessment of the geothermal area of Central Greece. *Journal of Geochemical Exploration* 150, 1–15. <https://doi.org/10.1016/j.gexplo.2014.11.008>
- Dotsika, E., 2012. Isotope and hydrochemical assessment of the Samothraki Island geothermal area, Greece. *Journal of Volcanology and Geothermal Research* 233–234, 18–26. <https://doi.org/10.1016/j.jvolgeores.2012.04.017>
- Dubief, J., 1953. *Essai sur l'hydrologie superficielle au Sahara*. S.E.S., Alger, 457p.
- EC Dos Santos, E.C., Silva, J.C.M., Duarte H.A., 2016. Pyrite Oxidation Mechanism by Oxygen in Aqueous Medium. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2016, 120, 5, 2760–2768. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.5b10949>
- Edmunds, W.M., Guendouz, A.H., Mamou, A., Moulla, A., Shand, P., Zouari, K., 2003. Groundwater evolution in the Continental Intercalaire aquifer of southern Algeria and Tunisia: trace element and isotopic indicators. *Applied Geochemistry* 18, 805–822. [https://doi.org/10.1016/S0883-2927\(02\)00189-0](https://doi.org/10.1016/S0883-2927(02)00189-0)
- Fabre, J., 1976. *Introduction à la géologie du Sahara algérien et des régions voisines*. Société Nationale d'Édition et de Diffusion. Alger.
- Fontaine, J., 1996. *Sociétés sahariennes, entre mythe et développement*, Besançon-Tours, Cahiers de l'Université ouverte-Cahiers d'URBAMA, 151p.
- Fouillac, C., Michard, G., 1981. Sodium/lithium ratio in water applied to geothermometry of geothermal reservoirs. *Geothermics* 10, 55–70. [https://doi.org/10.1016/0375-6505\(81\)90025-0](https://doi.org/10.1016/0375-6505(81)90025-0)
- Fournier, R.O., 1977. Chemical geothermometers and mixing models for geothermal systems. *Geothermics* 5, 41–50. [https://doi.org/10.1016/0375-6505\(77\)90007-4](https://doi.org/10.1016/0375-6505(77)90007-4)
- Fournier, R.O., Potter, R.W., 1979. Magnesium correction to the Na□K□Ca chemical geothermometer. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 43, 1543–1550. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(79\)90147-9](https://doi.org/10.1016/0016-7037(79)90147-9)
- Fournier, R.O., Sorey, M.L., Mariner, R.H., Truesdell, A.H., 1979. Chemical and isotopic prediction of aquifer temperatures in the geothermal system at Long Valley, California. *J. Volcanol. Geotherm. Res.* 5, 17–34. [https://doi.org/10.1016/0377-0273\(79\)90030-1](https://doi.org/10.1016/0377-0273(79)90030-1)

- Fournier, R.O., Truesdell, A.H., 1974. Geochemical indicators of subsurface temperature; Part II, Estimate of temperature and fractions of hot water mixed with cold water (USGS Numbered Series No. 74-1032), Open-File Report.
- Fournier, R.O., Truesdell, A.H., 1973. An empirical Na-K-Ca geothermometer for natural waters. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 37, 1255-1275. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(73\)90060-4](https://doi.org/10.1016/0016-7037(73)90060-4)
- Geothermal Fluids - Chemistry and Exploration Techniques | Keith Nicholson | Springer [WWW Document], n.d. URL <https://www.springer.com/gp/book/9783642778469> (accessed 10.23.18).
- Giggenbach, W.F., 1988. Geothermal solute equilibria. Derivation of Na-K-Mg-Ca geothermometers. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 52, 2749-2765. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(88\)90143-3](https://doi.org/10.1016/0016-7037(88)90143-3)
- Giggenbach, W.F., 1983. Chemistry and geochemistry of solutions at high temperatures and pressures: Editors D. T. Rickard and F. E. Wickman, Pergamon Press, 1981, 564 pages, US\$170. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 47, 989-990. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(83\)90175-8](https://doi.org/10.1016/0016-7037(83)90175-8)
- Gonfiantini, R., Sauzay, G., Payne, B.R., Conrad, G., Fontes, J.C., 1974. Isotopic study of the Continental Intercalaire aquifer and its relationship with other aquifers of the northern Sahara. *Isotope techniques in groundwater hydrology 1974*, Vol. I. Proceedings of a symposium.
- Guendouz, A., 1985. Contribution à l'étude géochimique et isotopique des nappes profondes du Sahara Nord-Est septentrional, Algérie (thesis). Paris 11.
- Guendouz, A., Michelot, J.-L., 2006. Chlorine-36 dating of deep groundwater from northern Sahara. *Journal of Hydrology*, The ICWRER - Symposium in Dresden, Germany 328, 572-580. <https://doi.org/10.1016/j.jhydrol.2006.01.002>
- Guisado, A., 2015. Réalisation d'une carte piézométrique et intérêts dans la délimitation des aires d'alimentation de captages. *Memoire de stage*, BRGM, pp 33.

- Güleç, N., 1994. Geochemistry of thermal waters and its relation to the volcanism in the Kizilcahamam (Ankara) area, Turkey. *Journal of Volcanology and Geothermal Research* 59, 295–312. [https://doi.org/10.1016/0377-0273\(94\)90084-1](https://doi.org/10.1016/0377-0273(94)90084-1)
- Gunter, W.D., Wiwchar, B., Holloway, L., 1997. Geothermometers for Predicting Temperatures During Steam-Assisted Oil Recovery in the Oil Sands Reservoirs of the Mannville Group, Alberta 413–427.
- Halas, S., Pluta, I., 2000. Empirical calibration of isotope thermometer of $\delta^{18}\text{O}$ (SO_4^{2-})- $\delta^{18}\text{O}$ (H_2O) for low temperature brines.
- Hamzaoui, H., M'nif, A., Rokbani, R., 2006. Mineral salts removal and lithium traces determination in highly concentrated solutions and natural brines. *Talanta, A collection of Papers Presented at the 1st Workshop of the European Union: Analysis and Removal of Contaminants from Wastewaters for the Implementation of the Water Framework Directive* 70, 847–851. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2006.02.011>
- Houari, I.M., Nezli, I.E., Bouregaa, S., 2014. Description Geologique et Geometrique des Formations Aquiferes de la Cuvette de Ouargla. *Algerian journal of arid environment* 258, 1–8. <https://doi.org/10.12816/0008906>
- Ishihara, S., Sasaki, A., 1989. Sulfur isotopic ratios of the magnetite-series and ilmenite-series granitoids of the Sierra Nevada batholith—A reconnaissance study. *Geology* 17, 788–791. [https://doi.org/10.1130/0091-7613\(1989\)017<0788:SIROTM>2.3.CO;2](https://doi.org/10.1130/0091-7613(1989)017<0788:SIROTM>2.3.CO;2)
- Kamel, S., 2012. Application of selected geothermometers to Continental Intercalaire thermal water in southern Tunisia. *Geothermics* 41, 63–73. <https://doi.org/10.1016/j.geothermics.2011.10.003>
- Karingithi, C.W., 2007. Chemical geothermometers for geothermal exploration. 001045504.
- Kharaka, Y.K., Hull, R.W., Carothers, W.W., 1985. *Water-Rock Interactions in Sedimentary Basins*.
- Kharaka, Y.K., Mariner, R.H., 1989. Chemical Geothermometers and Their Application to Formation Waters from Sedimentary Basins, in: Naeser, N.D., McCulloh, T.H. (Eds.), *Thermal History of Sedimentary Basins*. Springer New York, New York, NY, pp. 99–117. https://doi.org/10.1007/978-1-4612-3492-0_6

- Kilian. C. (1931). Les principaux complexes continentaux du Sahara. C.R. Soc. Géol. Fr. Paris, pp. 109-111.
- Kyser, T.K., 1986. Stable isotope variations in the mantle. *Rev Miner.* 16, 141-164.
- Laouar, R., Boyce, A.J., Ahmed-Said, Y., Ouabadi, A., Fallick, A.E., Toubal, A., 2002. Stable isotope study of the igneous, metamorphic and mineralized rocks of the Edough complex, Annaba, Northeast Algeria. *J. Afr. Earth Sci.* 35, 271-283. [https://doi.org/10.1016/S0899-5362\(02\)00037-4](https://doi.org/10.1016/S0899-5362(02)00037-4)
- Laouar, R., Boyce, A.J., Fallick, A.E., Leake, B.E., 1990. A sulphur isotope study on selected Caledonian granites of Britain and Ireland. *Geol. J.* 25, 359-369. <https://doi.org/10.1002/gj.3350250318>
- Laouar, R., Lekoui, A., Bouima, T., Salmi-Laouar, S., Bouhlel, S., Abdallah, N., Boyce, A.J., Fallick, A.E., 2018. Petrology, geochemistry and stable isotope studies of the Miocene igneous rocks and related sulphide mineralisation of Oued Amizour (NE Algeria). *Ore Geol. Rev.* 101, 312-329. <https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2018.07.026>
- Lindal, B., 1973. Industrial and other applications of geothermal energy. *Geothermal energy* 135-148.
- Liu, M., Guo, Q., Zhang, C., Zhu, M., Li, J., 2017. Sulfur Isotope Geochemistry Indicating the Source of Dissolved Sulfate in Gonghe Geothermal Waters, Northwestern China. *Procedia Earth and Planetary Science* 17, 157-160. <https://doi.org/10.1016/j.proeps.2016.12.039>
- Lloyd, R.M., 1968. Oxygen isotope behavior in the Sulfate-Water System. *Journal of Geophysical Research* 73, 6099-6110. <https://doi.org/10.1029/JB073i018p06099>
- López-Chicano, M., Cerón, J.C., Vallejos, A., Pulido-Bosch, A., 2001. Geochemistry of thermal springs, Alhama de Granada (southern Spain). *Applied Geochemistry* 16, 1153-1163. [https://doi.org/10.1016/S0883-2927\(01\)00020-8](https://doi.org/10.1016/S0883-2927(01)00020-8)
- Makni, J., Bouri, S., Dhia, H.B., 2013. Hydrochemistry and geothermometry of thermal groundwater of southeastern Tunisia (Gabes region). *Arabian Journal of Geosciences* 6, 2673-2683.

- Margat, J., et Saad, K. F., 1982. L'utilisation des ressources en eau souterraine non renouvelables pour le développement. 4eme conférence internationale sur la planification et la gestion des eaux. Marseille.
- Margat J. & Saad K. F., 1984. Les nappes souterraines profondes : des mines d'eau sous les déserts., Unesco ; Nature et Ressources Vol. XX, n°2, avril-juin 1984.
- Margat J., 1990. Les gisements d'eau souterraine. La recherche n°221. mai, 1990.
- Megdoud, M., 2003. Qualité des eaux du Sahara septentrional. Recueil des Communications des journées techniques et scientifiques sur la qualité des Eaux du Sud-El Oued.
- Mizutani, Y., Rafter, T.A., 1969. Oxygen isotopic composition of sulphates. Part 4. Bacterial fractionation of oxygen isotopes in the reduction of sulphate and in the oxidation of sulphur. N. Z. J. Sci., 12: 60-8 (Mar. 1969).
- Mohammadi, Z., Bagheri, R., Jahanshahi, R., 2010. Hydrogeochemistry and geothermometry of Changal thermal springs, Zagros region, Iran. Geothermics 39, 242-249. <https://doi.org/10.1016/j.geothermics.2010.06.007>
- Moulla, A.S., Guendouz, A., Cherchali, M.E.H., 2004. Contribution des isotopes à l'étude des ressources en eau souterraines transfrontalières en Algérie. Shared Aquifer Resources.
- Mutlu, H., Güleç, N., 1998. Hydrogeochemical outline of thermal waters and geothermometry applications in Anatolia (Turkey). Journal of Volcanology and Geothermal Research 85, 495-515. [https://doi.org/10.1016/S0377-0273\(98\)00068-7](https://doi.org/10.1016/S0377-0273(98)00068-7)
- OMS. 1994. Organisation Mondiale de la Santé. Directives de qualité de l'eau de boisson. Critères d'hygiène et documentation à l'appui, Genève, 2è ed. Volume 2, pp 272-279
- OSS., 2003. Système Aquifère du Sahara Septentrional. Observatoire du Sahara et du Sahel. Volume 2 : Hydrogéologie. Projet SASS. Coupes. Planches. Annexes. Tunis, Tunisie. 275p. Volume 4 : Modèle Mathématique. Annexes. Tunis, Tunisie. 229p.
- Ouali, S., 2005. Etude géothermique du sud de l'algerie, Thèse de Magistère, Université M'hamed Bouguerra Boumerdes, 83p.

- Ould Baba Sy, M., et Besbes. M., 2006. Holocene recharge and present recharge of the saharan aquifers. A study by numerical modeling, Colloque international Gestion des grands aquifères, Dijon, France. 191-205
- Ould Baba Sy, M., 2005. Recharge et paléorecharge du système aquifère du Sahara septentrional. Thèse de Doctorat en Géologie. Faculté des Sciences de Tunis. Tunisie. 277p.
- Pallas P. 1978. Water resources of the socialist people's Libyan Arab Jamahiriya. Secretariat of dams and water resources. S.P.L.A.J., General Water Authority. Tripoli, Libya, 55p.
- Pang, Z.-H., Reed, M., 1998. Theoretical Chemical Thermometry on Geothermal Waters: Problems and Methods. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 62, 1083–1091. [https://doi.org/10.1016/S0016-7037\(98\)00037-4](https://doi.org/10.1016/S0016-7037(98)00037-4)
- Park, S.-S., Yun, S.-T., Chae, G.-T., Hutcheon, I., Koh, Y.-K., So, C.-S., Choi, H.-S., 2006. Temperature evaluation of the Bugok geothermal system, South Korea. *Geothermics* 35, 448–469. <https://doi.org/10.1016/j.geothermics.2006.07.002>
- Parkhurst, D.L., Appelo, C.A.J. 2013. Description of input and examples for PHREEQC (VERSION 3 A computer program for speciation, batch-reaction, one-dimensional transport, and inverse geochemical calculations: U.S. Geological Survey Techniques and Methods, book 6, chap. A43, 497 p. <https://pubs.usgs.gov/tm/06/a43/>.
- Pasvanoğlu, S., 2015. The Seben–Kesenözü low-temperature geothermal prospect, NW Turkey: study of an advective geothermal system. *Environ Earth Sci* 74, 363–376. <https://doi.org/10.1007/s12665-015-4041-3>
- Petersen, J.O., Deschamps, P., Gonçalves, J., Hamelin, B., Michelot, J.L., Guendouz, A., Zouari, K., 2014. Quantifying paleorecharge in the Continental Intercalaire (CI) aquifer by a Monte-Carlo inversion approach of $^{36}\text{Cl}/\text{Cl}$ data. *Applied Geochemistry* 50, 209–221. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2014.04.014>
- Purnomo, B.J., Pichler, T., 2015. Geothermal systems on the island of Bali, Indonesia. *Journal of Volcanology and Geothermal Research* 304, 349–358. <https://doi.org/10.1016/j.jvolgeores.2015.09.016>

- Pürschel, M., Gloaguen, R., Stadler, S., 2013. Geothermal activities in the Main Ethiopian Rift: Hydrogeochemical characterization of geothermal waters and geothermometry applications (Dofan-Fantale, Gergede-Sodere, Aluto-Langano). *Geothermics* 47, 1–12. <https://doi.org/10.1016/j.geothermics.2013.01.001>
- Recharge characteristics and groundwater quality of the Grand Erg Orientale Basin - Sécheresse [WWW Document], n.d. URL <http://www.secheresse.info/spip.php?article40060> (accessed 10.17.18).
- Reed, M., Spycher, N., 1984. Calculation of pH and mineral equilibria in hydrothermal waters with application to geothermometry and studies of boiling and dilution. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 48, 1479–1492. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(84\)90404-6](https://doi.org/10.1016/0016-7037(84)90404-6)
- Rodier, J., 2016. L'analyse de l'eau (9e édition). URL <https://www.chapitre.com/BOOK/rodier-jean-legube-bernard-merlet-nicole/l-analyse-de-l-eau-9e-edition,22974734.aspx> (accessed 2.16.19).
- Rouhani S., Srivastava R.M., Desbarats A.J., Cromer M.V., Johnson A.I (1996) *Geostatistics for environmental and geotechnical applications*, ASTM STP 1283.
- Sanliyüksel, D., Baba, A., 2011. Hydrogeochemical and isotopic composition of a low-temperature geothermal source in northwest Turkey: case study of Kirkgeçit geothermal area. *Environmental Earth Sciences* 62, 529–540. <https://doi.org/10.1007/s12665-010-0545-z>
- Sasaki, A., Ishihara, S., 1979. Sulfur isotopic composition of the magnetite-series and ilmenite-series granitoids in Japan. *Contrib. Mineral. Petrol.* 68, 107–115. <https://doi.org/10.1007/BF00371893>
- Schoeller, W.R., Webb, H.W., 1934. Investigations into the analytical chemistry of tantalum, niobium, and their mineral associates. XXVII. Observations on manganese, and the analysis of tantalite. *Analyst* 59, 667–671. <https://doi.org/10.1039/AN9345900667>
- Seal, R.R., Alpers, C.N., Rye, R.O., 2000. Stable Isotope Systematics of Sulfate Minerals. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry* 40, 541–602. <https://doi.org/10.2138/rmg.2000.40.12>


- Serra, H., et Sanjuan, B., 2004. Synthèse bibliographique des géothermomètres chimiques appliqués aux eaux géothermales. BRGM/RP-52430-FR, 79 p. https://www.google.dz/search?rlz=1C1CHBD_frDZ769DZ769&ei=mQrPW8TKJoz6k wX_wY7ADQ&q=serra+et+sanjuan+rp+52430&oq=serra+et+sanjuan+rp+52430&gs_l=psy-ab.3...134649.138236.0.138510.8.8.0.0.0.0.258.1321.0j2j4.6.0....0...1c.1.64.psy-ab..2.2.492...33i160k1.0.ZeZW0zjh1BY (accessed 10.23.18).
- Takherist, D., Lesquer, A., 1989. Mise en évidence d'importantes variations régionales du flux de chaleur en Algérie. *Canadian Journal of Earth Sciences* 26, 615–626. <https://doi.org/10.1139/e89-053>
- Taylor, B. E., Wheeler, M. C., Nordstrom, D. K., 1984. Isotope Composition of Sulfate in Acid-Mine Drainage as Measure of Bacterial Oxidation *Nature* 308, 538– 541. DOI: 10.1038/308538a0
- Taylor, H.P.J., 1986. *Igneous rocks : I. Process of isotopic fractionation and isotope systematics. Stable Isot. High Temp. Geol. Process.*
- Thode, H.G., Monster, J., 1965. Sulfur-Isotope Geochemistry of Petroleum, Evaporites, and Ancient Seas *71*, 367–377.
- UNESCO, 1972. *Projet Reg 100. Etude des ressources en eau du Sahara septentrional. Rapport sur les résultats du projet, UNESCO, Paris.*
- Wang, J., Jin, M., Jia, B., Kang, F., 2015. Hydrochemical characteristics and geothermometry applications of thermal groundwater in northern Jinan, Shandong, China. *Geothermics* 57, 185–195. <https://doi.org/10.1016/j.geothermics.2015.07.002>
- Wanner, C., Peiffer, L., Sonnenthal, E., Spycher, N., Iovenitti, J., Kennedy, B.M., 2014. Reactive transport modeling of the Dixie Valley geothermal area: Insights on flow and geothermometry. *Geothermics* 51, 130–141. <https://doi.org/10.1016/j.geothermics.2013.12.003>
- White. D.E, 1970. *Geochemistry applied to the discovery, evaluation, and exploitation of geothermal energy resources; rapporteur's report. Geothermics Special issue.* <https://eurekamag.com/research/019/005/019005857.php> (accessed 10.23.18).


Zeebe, R.E., 2010. A new value for the stable oxygen isotope fractionation between dissolved sulfate ion and water. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 74, 818–828.
<https://doi.org/10.1016/j.gca.2009.10.034>

ANNEXE

ANNEXE I

Commentaires des chercheurs sur les meilleurs géothermomètres

HOME **QUESTIONS** JOBS



Zhonghe Pang il 38.04
Chinese Academy of Sciences




What is the BEST chemical geothermometer?

Chemical geothermometers are used to estimate geothermal reservoir temperatures. However, there are many different geothermometry methods that give identical temperature estimates in some cases but very different results in many other cases.

Topice

[Geothermal](#) [Geothermometry](#)

Dec 20, 2015 · Flag

  Share  0 ▲ / 0 ▼

All Answers (5)



Virendra Kumar Saxena · \uparrow 50.32 · \downarrow 49.01 · National Geophysical Research Institute

For the evaluation of reservoir temperature number of geochemical and gas thermometers are in practice. Each thermometer has some limitations and assumptions. However Na-K-Ca and SiO₂ (quartz and chalcedony) evaluating good result for large number of geothermal resources in various parts of india..

  1 / 0 · Dec 22, 2015



Tiago Guimarães · \uparrow 1.25 · \downarrow 0.54 · CDA RENOVÁVEIS

As I understand there is, to my knowledge, no "best "or Universal geothermometer, you have to test different geothermometers and element relations (cations and gas) in order to find what works best on the particular reservoir you are studing.

  Dec 23, 2015



Hamed Ben Dhia · \uparrow 35.88 · \downarrow 116.54 · University of Sfax

In fact it is better to think in terms of the more adapted geothermometers; that means those which give the best correlation with the measured temperatures at the surface. However it seems that tools such as Na-K-Ca and SiO₂ seem to be the most reliable in most of the sedimentary geological environments...

  1 / 0 · Dec 29, 2015

Figure: représente l'avis subjectif des chercheurs dans le domaine de la géothermométrie.

ANNEXE II



Tête de puit du forage du SEMPAC "25"



Refroidisseur de Ain Choucha "12"



Tête de puit et refroidisseur du forage "13"



Tête de puits d'Ettaibet "10"



Tête de puits d'Ain El Khadra "21"



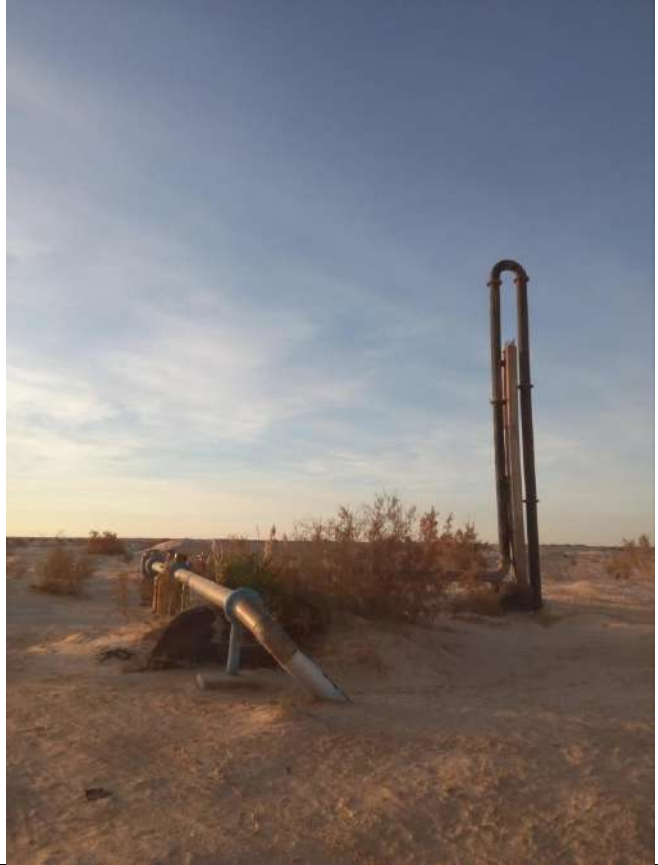
photos de la campagne d'échantillonnage dans le forage 22.



photos de la campagne d'échantillonnage dans le forage 23.



Tête de puit et refroidisseur du forage "16"



Tête de puit et refroidisseur du forage "17"



Tête de puit du forage n° 1 "ONID Sidi Mahdi"



Tête de puit du forage n° 8 "Sidi Slimane"

ANNEXE III