

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

UKMO/PG/2025

UNIVERSITE KASDI MERBAH – OUARGLA



FACULTÉ DES HYDROCARBURES, DES ÉNERGIES RENOUVELABLES ET DES SCIENCES DE LA TERRE ET DE L'UNIVERS

DEPARTEMENT DES SCIENCES DE LA TERRE ET DE L'UNIVERS

THESE

Présentée pour obtenir le Diplôme de **Doctorat en Sciences en**

Géologie

Par

Imed Eddine NEZLI

Thème

Géochimie des éléments en traces : terres rares et isotopes dans les eaux du Continental Intercalaire du Sahara septentrional Algérien

Thèse soutenue le 24/04/2025 devant le jury composé de :

M. Mohamed Salah BELEKSIER	Pr. Univ. Ouargla	Président
M. Rabah KECHICHED	Pr. Univ. Ouargla	Directeur de thèse
M. Rabah LAOUAR	Pr. Univ. Annaba	Examineur
M. Nafaâ BRINIS	Pr. Univ. Batna2	Examineur
M. Fathi MEDJANI	Pr. Univ. Ouargla	Examineur
M. Atif FOUFOU	Pr. Univ. Djelfa	Examineur

Année Universitaire : 2024/2025

Preamble

*Dans les vastes terres nues, désertiques,
La recherche peut paraître une quête chimérique.
Explorer ce terroir, à la fois rude et féérique,
C'est plus qu'un défi d'ordre historique :
C'est un impératif, une mission scientifique.*

Dans les profondeurs obscures des couches sédimentaires

*Se dissimulent des secrets millénaires :
L'eau fossile et les terres rares,
Mêlées à l'aridité et au mystère,
Incarneront mon destin de chercheur
Dans l'immensité du Sahara et du désert.*

*Imed Eddine Nezli
Décembre 2024*

« Ces éléments nous rendent indécis dans nos recherches, nous détournent dans nos raisonnements et nous côtoient dans nos rêves. Ils s'étendent comme une mer inconnue devant nous, se moquant, trompant et murmurant d'étranges révélations et possibilités ».

Williams Crookes (1887) en parlant des terres rares

Dédicaces

Je dédie ce travail

*À la mémoire de mes défunts parents !
Que le bon Dieu leur accorde le paradis suprême (AL Firdaous)*

À mes adorables beaux-parents

À Sam, l'âme qui m'a insufflé la force pour accomplir mes recherches, comme un enfant qui dépend de l'attention particulière de sa mère pour accomplir ses devoirs scolaires.

À mes adorables enfants qui me donnent l'envie de continuer : Rami, Djidel & Hafida.

À toute la famille !

Remerciements

Je tiens à exprimer ma profonde gratitude à mon directeur de thèse, le Pr. **Kechiched Rabah**, dont le soutien et l'inspiration ont été à l'origine de mon intérêt pour le fascinant domaine des terres rares. Merci pour le partage de vos précieuses connaissances sur ces éléments et pour m'avoir encouragé à rédiger le premier article scientifique sur les terres rares dans les eaux du système aquifère du Sahara septentrional.

Mes remerciements s'adressent également au Pr. **Giovanni Mongelli** de l'Université de Potenza, en Italie, pour ses remarques pertinentes et ses corrections précieuses lors de l'élaboration de ce travail de recherche.

Je suis particulièrement reconnaissant au Pr. **Karen H. Johannesson**, de l'université de Massachusetts à Boston, pionnière dans le domaine des terres rares, pour ses corrections et ses observations minutieuses qui ont enrichi ce travail.

Je tiens à exprimer ma profonde gratitude au Pr. **Guilhem Bourrié**, Pédologue et géochimiste, ancien professeur à l'université de Rennes 1 et ancien chercheur à l'INRA, pour m'avoir transmis avec passion et générosité ses connaissances en géochimie des eaux.

Je tiens également à remercier le Pr. **Mohamed Salah Belksier**, de l'Université de Ouargla, pour avoir accepté de présider le jury de ma soutenance et pour ses encouragements continus.

Ma gratitude s'étend au Pr. **Laouar Rabah**, de l'Université de Annaba, pour sa disponibilité en tant qu'examinateur de cette thèse et pour ses remarques détaillées et constructives.

Je remercie chaleureusement le Pr. **Nafaa Brinis**, de l'Université de Batna, d'avoir accepté d'examiner cette thèse et de participer au jury de soutenance.

C'est ainsi que je remercie le Pr. **Fathi Medjani**, de l'Université de Ouargla, pour son engagement au sein de ce jury et d'apporter sa précieuse évaluation à cette thèse

Je tiens à remercier le Pr. **Atif Foufou**, de l'Université de Djelfa, pour avoir accepté d'expertiser cette thèse.

Enfin, je remercie sincèrement **Amistadi Mary Kay** pour l'analyse des éléments en traces (REE et autres) et **David Dettman** pour les analyses isotopiques réalisées dans les laboratoires de l'Université d'Arizona (USA).

Je prie ceux que j'aurais pu oublier de bien vouloir m'excuser et d'accepter leur part de remerciement.

Résumé

Les ressources en eaux souterraines du Sahara septentrional algérien se répartissent entre deux grands aquifères superposés : le Continental Intercalaire (CI) et le Complexe Terminal (CT). L'aquifère du Continental Intercalaire, l'un des plus grands aquifères fossiles au monde, couvre une superficie de plus d'un million de km², s'étendant à travers l'Algérie, la Tunisie et la Libye.

La présente étude explore, pour la première fois, le fractionnement, la spéciation et la signification géochimique des terres rares et de l'yttrium (REE+Y) dans les eaux géothermales de l'aquifère du Continental Intercalaire (CI) du bassin oriental du Sahara septentrional algérien. L'objectif est de mieux comprendre la géochimie de ces éléments (REE+Y) et isotopes ($\delta^{34}\text{S}$), en relation avec les processus d'interaction eau-roche et la minéralisation des eaux.

Des prélèvements, des mesures in situ, et des analyses des éléments majeurs, mineurs et en traces (terres rares et isotopes) ont été effectués sur des eaux de forage réparties entre les localités de : Ouargla, Touggourt, Djamâa et Meghaïer. Les concentrations des REE+Y ont été normalisées par rapport au *Post Archean Australian Shale* (PAAS). Les indices de saturation (SI) et la spéciation aqueuse des REE+Y ont été déterminés par le modèle thermodynamique PHREEQC v 3.7.

Les principaux résultats montrent que les concentrations en REE+Y augmentent en aval de l'aquifère, avec la teneur en silice dissoute et la température, en fonction du sens d'écoulement des eaux. La spéciation des REE+Y est principalement contrôlée par les espèces carbonatées. Les espèces LnCO_3^+ augmentent et les espèces $\text{Ln}(\text{CO}_3)_2^-$ diminuent en aval. Les complexes LnSO_4^+ et $\text{Ln}(\text{SO}_4)_2^-$ sont également importants, en particulier en aval, en corrélation avec $\delta^{34}\text{S}$.

Les faibles anomalies négatives en cérium observées sont dues à la précipitation de CeO_2 suite à l'oxydation du Ce^{3+} en Ce^{4+} , probablement favorisée par les minéraux à base de manganèse. L'anomalie positive de l'Eu reflète la stabilité de l' Eu^{3+} dans des conditions oxydantes. La forte anomalie négative en samarium pourrait refléter un appauvrissement en matière organique et une adsorption du Sm sur les argiles.

Cette étude des REE+Y fournit de nouvelles informations sur les processus géochimiques affectant la distribution et la spéciation de ces éléments dans cet aquifère fossile unique.

Mots clés : Continental Intercalaire, aquifère fossile, terres rares et yttrium (REE+Y), anomalie, spéciation aqueuse, isotope.

Abstract

The groundwater resources of the northern Sahara of Algeria are distributed between two major superimposed aquifers : the Continental Intercalaire (CI) and the Complex Terminal (CT). The Continental Intercalaire aquifer, one of the largest fossil aquifers in the world, covers an area of more than one million km², extending through Algeria, Tunisia, and Libya.

This study explores, for the first time, the fractionation, speciation, and geochemical significance of rare earth elements and yttrium (REE+Y) in the geothermal waters of the Continental Intercalaire (CI) aquifer in the eastern basin of the northern Sahara of Algeria. The objective is to better understand the geochemistry of these elements (REE+Y) and isotopes ($\delta^{34}\text{S}$), in relation to water-rock interaction processes and water mineralization.

Sampling, in-situ measurements, and analyses of major, minor, and trace elements (rare earths and isotopes) were carried out on well water in the localities of : Ouargla, Touggourt, Djamâa, and Meghaïer. The REE+Y concentrations were normalized to the *Post Archean Australian Shale* (PAAS). The saturation indices (SI) and aqueous speciation of REE+Y were determined using the PHREEQC v 3.7 thermodynamic model.

The main results show that REE+Y concentrations increase downstream in the aquifer, with dissolved silica content and temperature, as a function of the direction of groundwater flow. The speciation of REE+Y is primarily controlled by carbonate species. The LnCO_3^+ species increase and the $\text{Ln}(\text{CO}_3)_2^-$ species decrease downstream. The LnSO_4^+ and $\text{Ln}(\text{SO}_4)_2^-$ complexes are also important, particularly downstream, in correlation with $\delta^{34}\text{S}$.

The observed weak negative cerium anomalies are due to the precipitation of CeO_2 following the oxidation of Ce^{3+} to Ce^{4+} , likely promoted by manganese-bearing minerals. The positive europium anomaly reflects the stability of Eu^{3+} under oxidizing conditions. The strong negative samarium anomaly could reflect a depletion in organic matter and adsorption of Sm onto clays.

This study of REE+Y provides new insights into the geochemical processes affecting the distribution and speciation of these elements in this unique fossil aquifer.

Keywords : The Continental Intercalary, fossil aquifer, rare earths and yttrium (REE+Y), anomaly, aqueous speciation, isotope.

ملخص

تتوزع موارد المياه الجوفية في الصحراء الجزائرية بين اثنين من الخزانات الجوفية الكبيرة المتطابقة: خزان المتداخل القاري (CI) خزان المركب النهائي (CT). يغطي خزان المتداخل القاري، وهو أحد أكبر الخزانات الجوفية الأحفورية في العالم، مساحة تزيد عن مليون كيلومتر مربع، وتمتد عبر الجزائر وتونس وليبيا.

نقوم بهذه الدراسة، للمرة الأولى، عن الانقسام والدلالة الجيوكيميائية للعناصر الأرضية النادرة والإيتريوم (REE+Y) في المياه الجيوحرارية لخزان المتداخل القاري (CI) في الحوض الشرقي للصحراء الشمالية الجزائرية. لفهم أفضل لجيوكيميا هذه العناصر (REE+Y) والنظائر ($\delta^{34}\text{S}$)، فيما يتعلق بعمليات تفاعل الماء مع الصخر ومعدنية المياه.

تم أخذ عينات وإجراء قياسات ميدانية وتحليلات للعناصر الرئيسية والصغيرة والطفيفة (العناصر الأرضية النادرة والنظائر) على مياه الآبار الموزعة بين مناطق: ورقلة، تقرت، جامعة والمغير. كما تم تطبيع تركيزات REE+Y مقارنة بالصخر الطيني الأسترالي ما بعد الأركياني (PAAS). تم تحديد مؤشرات التشبع (SI) والانتباز المائي لـ REE+Y باستخدام نموذج الديناميكا الحرارية PHREEQC v 3.7.

تظهر النتائج الرئيسية أن تركيزات العناصر الأرضية النادرة تزداد في مجرى الخزان، مع تزايد تركيزات السيليكا المذابة وارتفاع درجات الحرارة، وفقاً لاتجاه تدفق المياه الجوفية. تتم سيطرة الأنواع الكربونية بشكل رئيسي على الانتباز المائي للعناصر الأرضية النادرة REE + Y حيث تزداد أنواع الشوارد المركبة $\text{Ln}(\text{CO}_3)^+$ وتنخفض أنواع $\text{Ln}(\text{CO}_3)_2^-$ في مجرى الخزان. كما أن مركبات LnSO_4^+ و $\text{Ln}(\text{SO}_4)_2^-$ مهمة أيضاً، خاصة في اتجاه المصب، وترتبط مع $\delta^{34}\text{S}$. تعكس الانحرافات الموجبة للأوروبيوم استقرار Eu^{3+} في ظل ظروف مؤكسدة. قد تعكس الانحرافات السالبة القوية للسامريوم نضوب المادة العضوية وامتصاص Sm على الطين.

توفر هذه الدراسة لـ REE + Y معلومات جديدة حول العمليات الجيوكيميائية التي تؤثر على توزيع وتخصص هذه العناصر في هذا الخزان الأحفوري الفريد.

الكلمات المفتاحية: خزان المتداخل القاري (CI)، خزان أحفوري، العناصر الأرضية النادرة (REE+Y)؛ انحراف، الانتباز المائي، نظير.

Table des matières

Introduction	1
1 Le cadre physique de la région d'étude	3
1.1 Introduction	4
1.2 Le cadre général du bassin sédimentaire du Sahara septentrional	4
1.3 Le contexte géographique du Continental Intercalaire	5
1.4 Le contexte climatique de la zone d'étude	6
1.5 Le contexte Géologique	6
1.5.1 Lithostratigraphie	9
1.5.1.1 Le Néocomien	9
1.5.1.2 Le Barrémien	9
1.5.1.3 L'Aptien	11
1.5.1.4 L'Albien	11
1.5.1.5 Le Vraconien	11
1.5.1.6 Le Cénomaniens	11
1.5.1.7 Le Turonien	11
1.5.1.8 Le Sénonien	12
1.5.1.9 L'Éocène	12
1.5.1.10 Mio-Plio-Quaternaire	12
1.5.2 Tectonique	13
1.6 Le contexte hydrogéologique	13
1.7 Conclusion	15

2	Aperçu sur les terres rares dans les eaux	16
2.1	Introduction	17
2.2	Introduction aux terres rares	17
2.2.1	Caractéristiques des terres rares	17
2.2.2	Présentation des résultats des terres rares	21
2.2.3	Facteurs contrôlant la géochimie des TR dans les milieux aquatiques	24
2.2.3.1	Le pH	26
2.2.3.2	La complexation de surface	27
2.2.3.3	La complexation avec des ligands en solution	29
2.2.3.4	Les conditions d’oxydo-réduction	31
2.2.3.5	L’altération des roches réservoirs	35
2.2.4	Les REE dans les milieux aquatiques naturelles	35
2.2.4.1	Eau de mer	35
2.2.4.2	Fleuves et rivières	36
2.2.4.3	Eaux souterraines	38
2.3	Conclusion	40
3	Matériel et méthodes	42
3.1	Introduction	43
3.2	Échantillonnage des points d’eau	43
3.3	Analyse des terres rares	45
3.4	Précision et correction des interférences analytiques	45
3.5	Modélisation géochimique	48
3.6	Normalisation des terres rares	48
3.7	Analyse isotopique	49
3.8	Conclusion	49
4	Résultats et discussion	50
4.1	Introduction	51
4.2	Résultats	51

4.2.1	Hydrogéochimie du Continental Intercalaire	51
4.2.2	La distribution des REE+Y dans les eaux du CI	53
4.3	La spéciation des REE+Y dans les eaux du CI	54
4.4	Discussion	59
4.4.1	Facteurs influençant le devenir des REE+Y en solution et leur spéciation	59
4.4.2	Nature des anomalies en Ce, Eu, et Sm	65
4.4.3	Conclusion	69
	Conclusion générale	72
	Références	74

Table des figures

1.1	(a) Carte de situation du bassin sédimentaire du Sahara septentrional (ERESS-UNESCO, 1972) & (b) Domaines géologiques et structuraux de l'Algérie (Aissa et al., 2023).	5
1.2	Réseau hydrographique du Sahara Septentrional (Dubief, 1965).	7
1.3	Carte hydrogéologique du système aquifère Sahara septentrional (ERESS-UNESCO, 1972).	8
1.4	Coupe hydrogéologique du système aquifère Sahara septentrional (ERESS-UNESCO, 1972).	8
1.5	Répartition des précipitations dans le Sahara algérien (Dubief, 1965).	9
1.6	(a) Corrélation stratigraphique entre forages (Cf Fig. 3.1 (Abdelali et al., 2020) et (b) Colonne chrono-litho-stratigraphique synthétique du Sahara septentrional (WEC, 2007).	10
1.7	Carte piézométrique schématique avec variation régionale du faciès du CI (OSS, 2003).	15
2.1	Rayon ionique des terres rares en coordinence VI.	20
2.2	Corrélations à l'échelle mondiale entre les concentrations en La et Nd mesurées dans la fraction <0,45 ou 0,2 µm des rivières et le pH (d'après Gaillardet et Allègre (1995); Gaillardet, Dupre, Allegre, et Négrel (1997); Riou (1999)).	27
2.3	Corrélation entre les concentrations entre les REE et le pH dans les environnements aqueux extrêmes (Inguaggiato, Censi, Zuddas, Londoño, et al., 2015).	27

2.4	Schéma illustratif de la complexation de surface.	29
2.5	Schéma illustratif de la complexation en solution.	30
2.6	Diagramme de stabilité du Ce dans le système Ce-O-H Braun et al. (1990)	33
2.7	Diagramme reportant l'anomalie en cérium en fonction du pH de plusieurs eaux de rivières (filtrées à 0.45 et/ou 0.22 μm) SETO et AKAGI (2008)	34
2.8	Diagramme reportant l'anomalie en cérium fonction du pH de plusieurs eaux de rivières (filtrées à 0.45 et/ou 0.22 μm) (SETO & AKAGI, 2008).	34
2.9	Spectres de distribution des terres rares de l'eau de mer normalisés par le PAAS dans les eaux de la mer ouest du Pacifique (Deng et al., 2017).	37
2.10	Spectres de REE normalisés à la Croûte Continentale Supérieure d'eaux de rivières montrant (a) un enrichissement en REE légères à intermédiaires et (b) un enrichissement en REE lourdes (Elderfield, Upstill-Goddard, & Sholkovitz, 1990 ; Goldstein & Jacobsen, 1988 ; Sholkovitz, 1995)	38
2.11	Les spectres des REE normalisés en fonction du schiste des eaux de La Muralla (Johannesson, Cortés, Leal, Ramírez, & Durazo, 2005).	40
3.1	Carte d'inventaires des forages sélectionnés pour analyse des terres rares modifiée (après Busson.G (1972) and Abdelali et al. (2020)).	44
3.2	(a) L'ICP-MS utilisé (Agilent 7700x, ICP-MS Santa Clara, CA) et ses différents composés (b).	46
4.1	Diagramme des faciès chimiques des eaux par les rapports ioniques (concentrations en méq/l).	52
4.2	Spectres normalisés REE+Y PAAS des eaux fossiles CI : (a) (b) Ouargla (c) puits avec pH>8.3 (d) Touggourt (e) Djamaa (f) Meghaïer.	55
4.3	Distribution des espèces de terres rares dans l'aquifère CI : (a) % moyen des espèces carbonatées, (b) % moyen des sulfates et des ions métalliques Ln^{3+} , (c) % moyen des autres espèces, (d) % variation de LaSO_4^+ dans différents puits.	57

4.4	Corrélations : (a) $\delta^{18}\text{O}(\text{SO}_4)$ vs. $\delta^{34}\text{S}(\text{SO}_4)$, (b) molalité totale des SO_4 vs. $\delta^{34}\text{S}(\text{SO}_4)$	59
4.5	Corrélation entre SiO_2 et la température ($T^\circ\text{C}$) dans les eaux du CI.	61
4.6	Corrélation entre SiO_2 et les terres rares légères (LREE) dans les eaux du CI.	61
4.7	Diagramme d'activité montrant la position des échantillons d'eau par rapport au champ de stabilité des eaux vis-à-vis des minéraux silicatés.	62
4.8	Log REE+Y en fonction de la profondeur (b) Log LREE en fonction du pH.	63
4.9	Diagramme de saturation de la calcite en fonction du pH et de la pression partielle de CO_2 (PCO_2).	65
4.10	(a) Relation entre l'anomalie Ce et l'indice de saturation en CeO_2 (b) Relation entre l'anomalie Ce et le pH.	67
4.11	Relation entre le SI de CeO_2 et le pH (b) Relation entre l'anomalie de Ce et les teneurs en Mn.	68
4.12	Relation entre l'anomalie Ce et (a) la température (b) la silice.	68

Liste des tableaux

2.1	Configuration électronique des terres rares (Henderson, 1984).	19
2.2	Valeurs de normalisation (en ppm).	23
2.3	Formation constants of REE complexes with OH^- , F^- , Cl^- , NO_3^- , CO_3^{2-} , SO_4^{2-} and PO_4^{3-} at 25 °C, 1 bar.	32
4.1	Statistiques des données physicochimiques des eaux du CI.	52
4.2	Concentrations des terres rares et indices de fractionnement.	54
4.3	Valeurs des constantes de stabilité de divers complexes inorganiques de REE+Y, calculées pour une force ionique égale à zéro à l'aide de la base de données wateq4fREYsKinetics.dat issue de PHREEQC Interactive 3.7.3- 15968 (Parkhurst & Appelo, 2013)	56
4.4	Indices de saturation des eaux du CI issues de la base de données wateq4fREYsKinetics.dat par PHREEQC Interactive 3.7.3-15968 (Parkhurst & Appelo, 2013).	94

Introduction

Jusqu'à présent, les études sur la géochimie des eaux du système aquifère du Sahara septentrional algérien se sont principalement concentrées sur la datation, la vitesse d'écoulement, l'origine de la composition chimique des différentes masses d'eau, ainsi que les modalités de recharge et de paléorecharge de ce système, en s'appuyant, essentiellement, sur le traçage isotopique naturel (Guendouz.A, 1985; Guendouz et al., 2003; Edmunds & Gaye, 1997; Edmunds et al., 2003; M., 2005; Guendouz & Michelot, 2006; Petersen et al., 2018; Hakimi, Orban, Deschamps, & Brouyere, 2021). D'autres recherches ont appliqué des géothermomètres chimiques (Ouali et al., 2011; Chaib & Kherici, 2014; Abdelali, Nezli, & Benhamida, 2017) et isotopiques (Abdelali et al., 2020) pour mettre en évidence la source géothermique qu'offre l'eau géothermale du Continental Intercalaire.

Cependant, l'application de ces outils, comme toute approche scientifique, peut rencontrer des limites et des incertitudes. C'est pourquoi la présente étude vise à évaluer, pour la première fois, l'application des terres rares dans ce système aquifère. Néanmoins, nous limiterons notre champ d'investigation sur la nappe du Continental Intercalaire du bassin oriental du Sahara septentrional.

Les terres rares et l'yttrium (REE+Y) sont des sondes géochimiques puissantes, utilisées pour étudier la formation des roches ignées, l'évolution de la croûte continentale, l'altération chimique, ainsi que pour caractériser les lithologies sous-jacentes des eaux fluviales à l'échelle locale et continentale (McLennan, 1989; Elderfield et al., 1990; Sholkovitz, 1992; Dupré, Gaillardet, Rousseau, & Allègre, 1996; Gaillardet, Viers, & Dupré, 2003; Gaillardet & Allègre, 1995; Gaillardet et al., 1997; Bayon et al., 2015). Ces éléments constituent également des traceurs géochimiques

efficaces, capables de fournir des informations uniques sur l'origine, la circulation et l'évolution des eaux souterraines (Johannesson & Zhou, 1999; Munemoto et al., 2020; X. Liu, Wang, Zhang, Zhang, & Li, 2016). Grâce à leurs propriétés chimiques réactives, leurs schémas de fractionnement et leur spéciation, les terres rares permettent d'explorer des processus tels que les conditions d'oxydoréduction, la sorption et les mécanismes d'interaction eau-roche.

Pour mener à bien cette étude, un nombre significatif de forages a été sélectionné, couvrant le bassin oriental du Sahara, de Ouargla au sud, en passant par Touggourt et Djamaa, jusqu'à Meghaïer dans la région des chotts. Des mesures in situ (pH, conductivité électrique, température) ont été réalisées, complétées par des analyses en laboratoire (éléments majeurs, traces, terres rares et isotopes stables). En parallèle, des modélisations géochimiques ont été effectuées pour interpréter les résultats obtenus.

La thèse est structurée en cinq chapitres :

— **Chapitre I : Cadre physique de la région d'étude**

Présentation géographique, ainsi que les caractéristiques climatiques, géologiques et hydrogéologiques de la région, avec un focus sur son système aquifère unique.

— **Chapitre II : Synthèse des connaissances sur la géochimie des terres rares dans les eaux**

Description des caractéristiques des terres rares, leur distribution, spéciation et anomalies.

— **Chapitre III : Matériel et méthodes**

Présentation des techniques analytiques, incluant l'utilisation de l'ICP-MS pour l'analyse des REE+Y.

— **Chapitre IV : Résultats et discussion**

Mise en évidence de la complexité des processus géochimiques contrôlant la distribution et la spéciation des terres rares dans les eaux du Continental Intercalaire.

Chapitre 1 Le cadre physique de la région d'étude

1.1 Introduction

Cette première partie contient une synthèse bibliographique sur le contexte ; géographique, climatologie, géologique, et hydrogéologique du bassin oriental du Sahara septentrional.

1.2 Le cadre général du bassin sédimentaire du Sahara septentrional

Le bassin sédimentaire du Sahara septentrional s'étend du sud et de l'extrême sud de l'Algérie jusqu'au sud de la Tunisie, couvrant une superficie de 780 000 km², dont 700 000 km² en Algérie et 80 000 km² en Tunisie. Il est délimité par l'Atlas saharien au nord, la vallée de la Saoura à l'ouest, les plateaux de Tademaït et de Tinrhert au sud, et par le golfe de Gabès, le djebel Dahar, ainsi que la frontière algéro-libyenne à l'est (Fig. 1.1a).

Géostrucuralement, ce bassin repose sur un socle précambrien, composé de roches éruptives et métamorphiques, affleurant seulement dans le Massif du Hoggar (Sahara central) et le Massif des Eglab (Sahara occidental). Ce socle, aplani par l'érosion, est surmonté de dépôts sédimentaires épais, datant du Cambrien au Quaternaire, formant un vaste bassin dissymétrique. Il se subdivise en deux sous-domaines : le Grand Erg Occidental et le Grand Erg Oriental, séparés par la dorsale du M'Zab (Fig. 1.1b).

Le Grand Erg Oriental, vaste étendue de dunes sableuses, domine le paysage au centre du bassin oriental. À l'est de la dorsale du M'Zab, il est traversé par des vallées orientées ouest-est, drainées par l'oued Mya, au sud-ouest de Ouargla, et l'oued Rhir, au nord. Ces oueds alimentent des dépressions telles que les chotts et sebkhas, notamment Merouane et Melrhir en Algérie, ainsi que Djérid et Rharsa en Tunisie. Plus au nord-est, depuis le plateau de Tinrhert, l'hydrographie est marquée par des réseaux éphémères alimentés par des écoulements sporadiques.

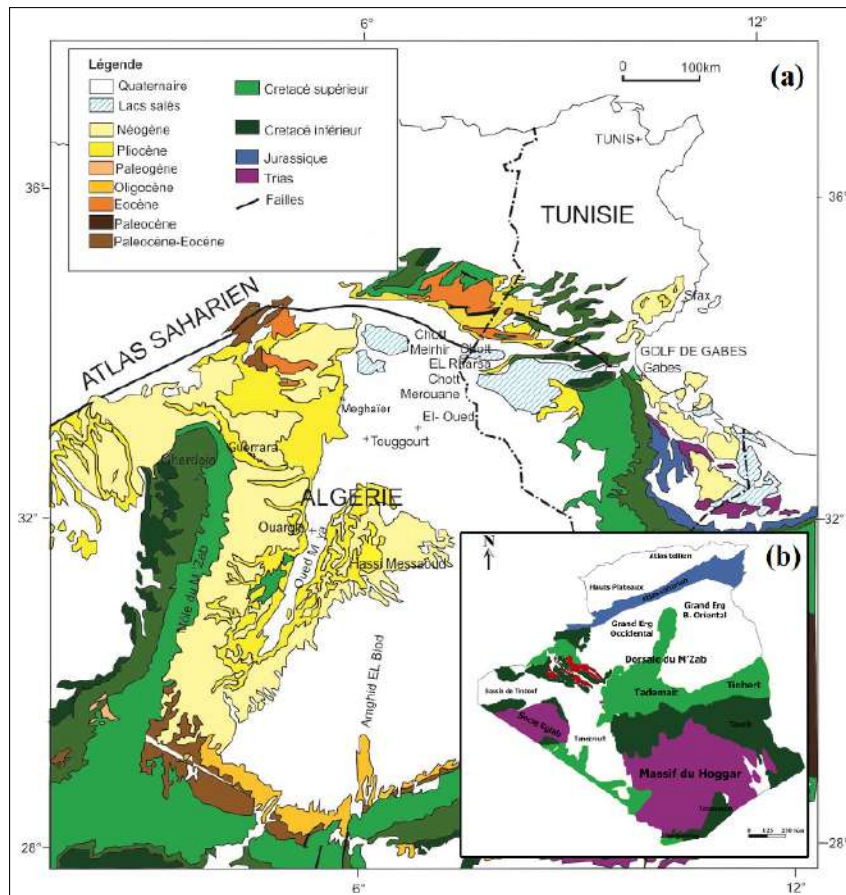


FIGURE 1.1 – (a) Carte de situation du bassin sédimentaire du Sahara septentrional (ERESS-UNESCO, 1972) & (b) Domaines géologiques et structuraux de l'Algérie (Aissa et al., 2023).

La ligne des chotts, comprenant Merouane, Melrhir, Djérid et Rharsa, forme une dépression au pied de l'Atlas saharien, agissant comme niveau de base pour les oueds issus de la chaîne atlasique (Fig. 1.2). À l'ouest de la dorsale du M'Zab, les oueds descendant des piémonts de l'Atlas saharien se perdent dans les sables du Grand Erg Occidental.

L'altitude dans le bassin saharien varie entre 700 et 200 m dans le bassin occidental et entre 400 et 40 m dans le bassin oriental. Toutefois, cette étude se concentre uniquement sur la partie orientale du grand bassin saharien.

1.3 Le contexte géographique du Continental Intercalaire

Bien que l'aridité constitue une contrainte majeure dans le Sahara algérien, son sous-sol abrite l'une des plus grandes réserves d'eau souterraine au monde. Ces ressources sont étroitement liées à la nature lithologique des formations qui surmontent le bouclier

saharien, marquées par une alternance de couches aquifères contenant des eaux fossiles peu renouvelables. Deux aquifères majeurs furent découverts forment conjointement le Système Aquifère du Sahara Septentrional.

Le Système Aquifère du Sahara Septentrional, couvre une superficie d'environ 1000 000 km² dont 70% se trouve en Algérie, 24% en Lybie et 6% en Tunisie (Fig. 1.3). 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) (Fig. 1.4).

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). Nous limiterons notre champ d'investigation sur cette partie nord orientale du SASS d'eaux fossiles et géothermales ; allant de Ouargla en passant par l'Oued righ et la zone des chotts (Melghir et Merouane) jusqu'à Biskra au sud de l'Atlas Saharien.

1.4 Le contexte climatique de la zone d'étude

La zone d'étude est située dans le Sahara septentrional Algérien. Elle est caractérisée par un climat désertique aride avec des températures estivales dépassant 50°C. Les précipitations (Fig. 1.5) annuelles sont inférieures à 50 mm et très irrégulières et demeurent nettement insuffisantes face à une évaporation potentielle élevée (Dubief, 1965), limitant ainsi la recharge des nappes superficielles. Cependant, les vallées de l'Atlas saharien, s'écoulant vers Chott Melrhir et Merouane, contribuent partiellement à la recharge de la nappe Mio-Pliocène, bien que celle-ci reste négligeable comparée à la surexploitation (ERESS-UNESCO, 1972 ; OSS, 2003 ; M., 2005).

1.5 Le contexte Géologique

La carte géologique de la zone d'étude met en évidence une couverture composée de terrains tertiaires et de dépôts détritiques quaternaires (Fig. 1.1).

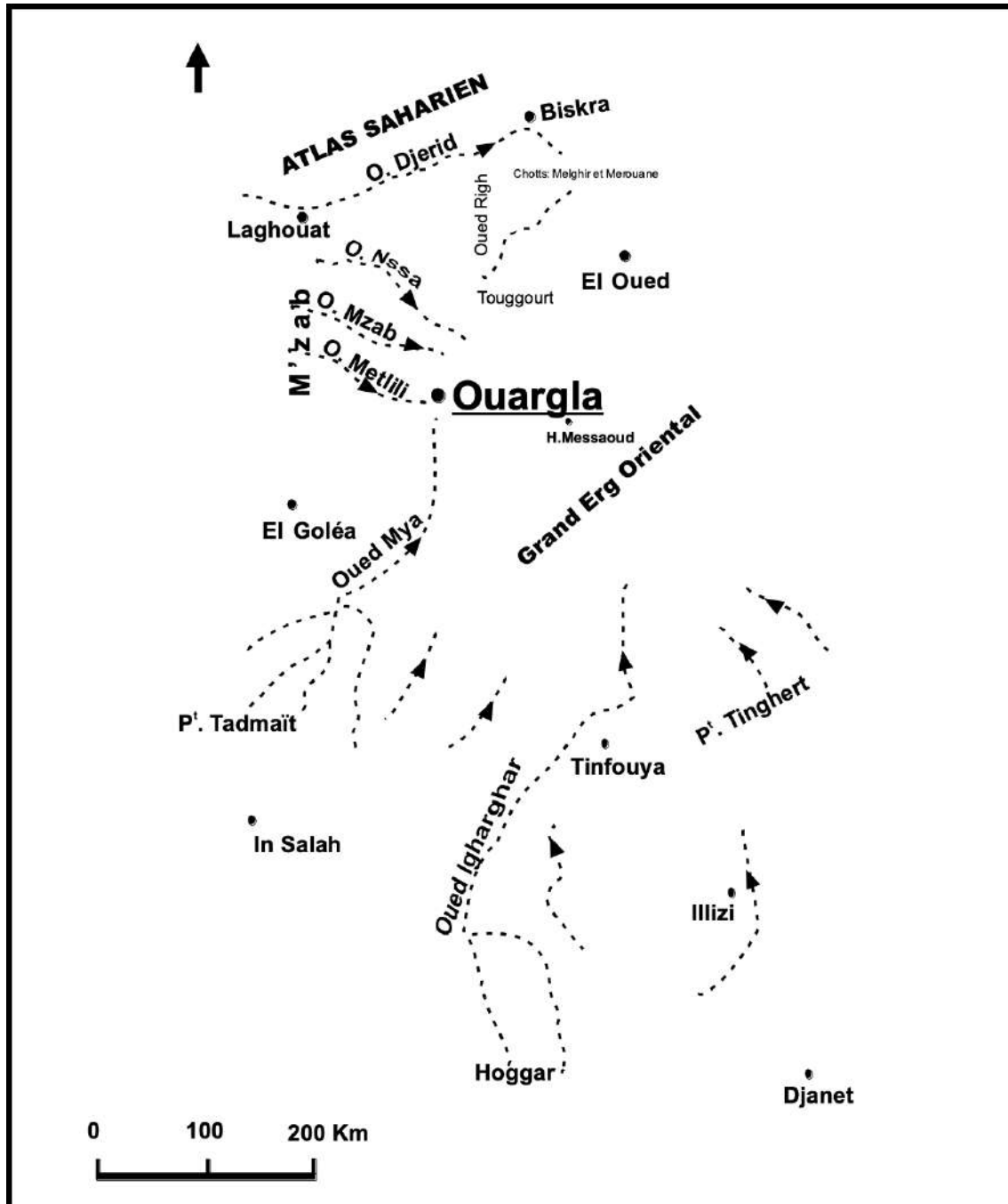


FIGURE 1.2 – Réseau hydrographique du Sahara Septentrional (Dubief, 1965).

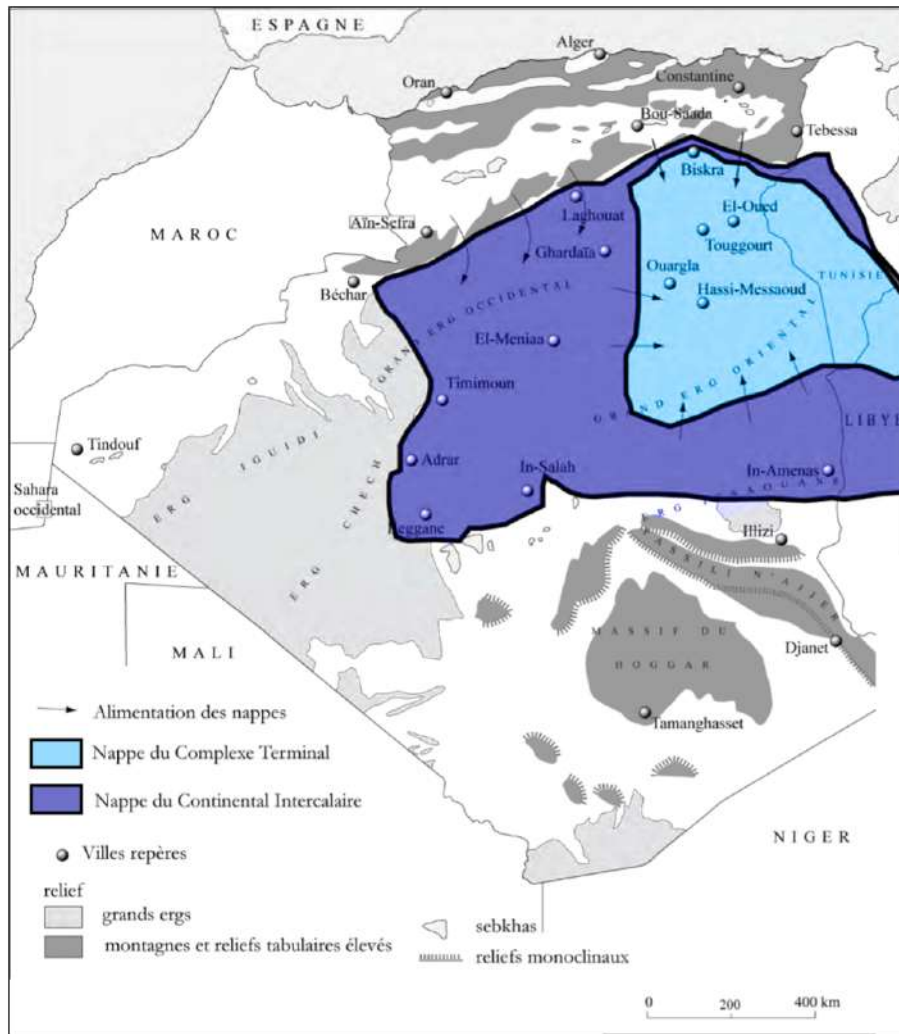


FIGURE 1.3 – Carte hydrogéologique du système aquifère Sahara septentrional (ERESS-UNESCO, 1972).

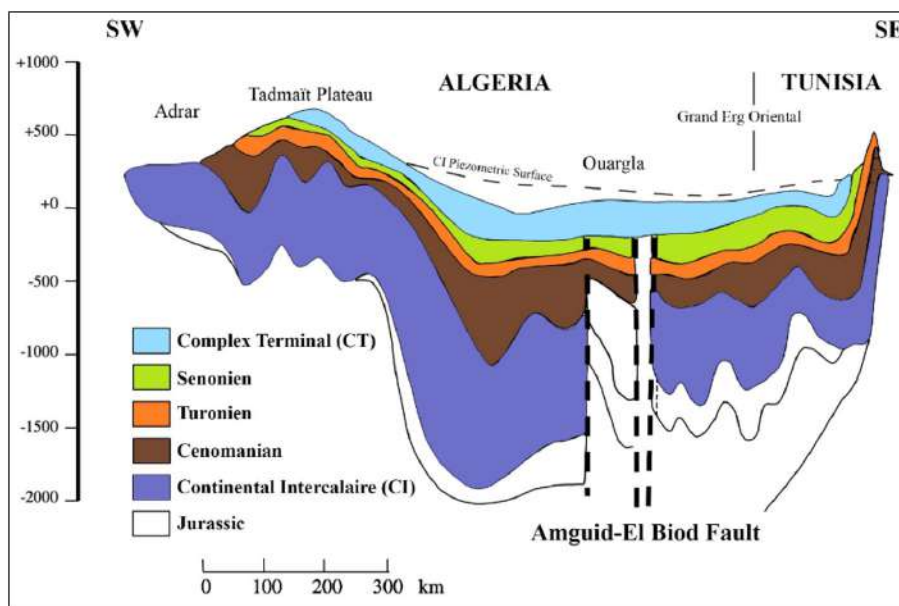


FIGURE 1.4 – Coupe hydrogéologique du système aquifère Sahara septentrional (ERESS-UNESCO, 1972).

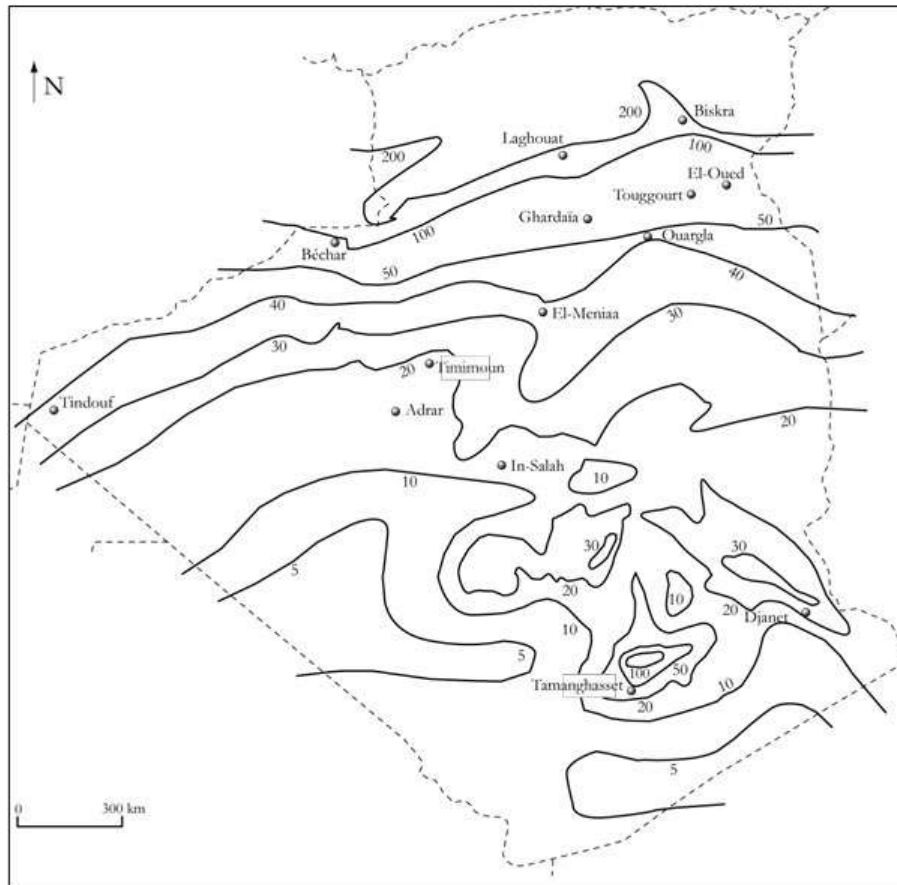


FIGURE 1.5 – Répartition des précipitations dans le Sahara algérien (Dubief, 1965).

1.5.1 Lithostratigraphie

Les travaux de Cornet (1964) ; Cornet et Gousskov (1952) ; Busson.G (1972) ; FABRE (1976) combinés à l'analyse des données des forages pétroliers et hydrauliques, ont permis une description détaillée de la lithostratigraphie de la zone d'étude (Fig. 1.6).

Nous pouvons observer de bas en haut :

1.5.1.1 Le Néocomien

Le Néocomien est marqué par des dépôts d'origine continentale, principalement des grès, des sables et des siltites, avec des intercalations argileuses.

1.5.1.2 Le Barrémien

Le Barrémien est caractérisé par des alternances de grès, de marnes et d'argiles, avec parfois des intercalations carbonatées.

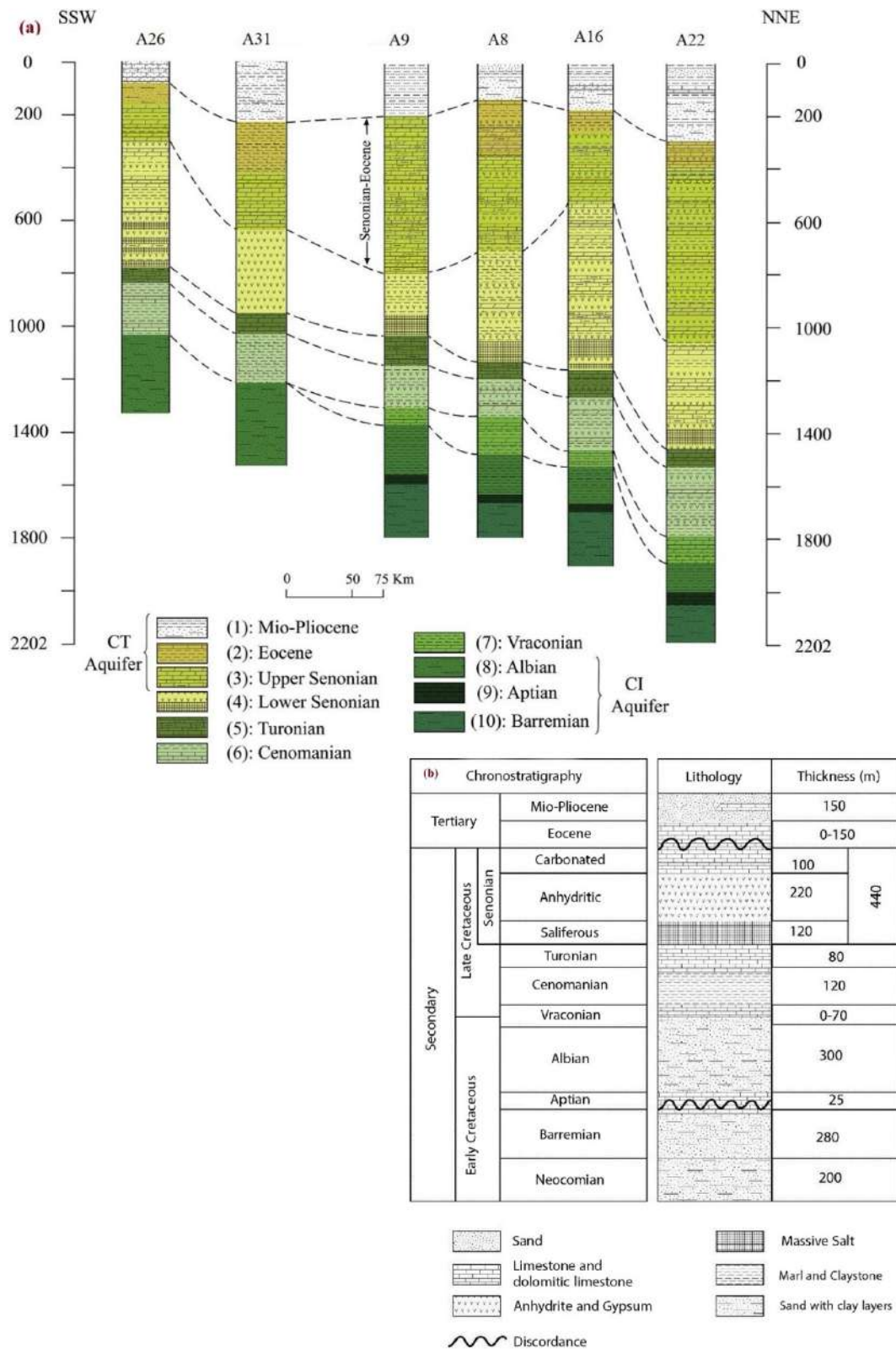


FIGURE 1.6 – (a) Corrélation stratigraphique entre forages (Cf Fig. 3.1 (Abdelali et al., 2020) et (b) Colonne chrono-litho-stratigraphique synthétique du Sahara septentrional (WEC, 2007).

1.5.1.3 L'Aptien

L'Aptien est dominé par des dépôts marins, comprenant des marnes, des dolomies, des argiles et des calcaires. Ces formations montrent une évolution vers des dépôts plus fins dans certains secteurs, reflétant une mer relativement calme

1.5.1.4 L'Albien

L'Albien correspond à un dépôt continental constitué de grès à ciment argileux ou carbonaté, avec des intercalations d'argiles. Son épaisseur moyenne est de 400 m et repose sur la barre aptienne imperméable, composée de marnes et de dolomies (épaisseur : 10 à 30 m).

1.5.1.5 Le Vraconien

Le Vraconien représente la transition entre l'Albien sableux, qui marque le sommet du Continental Intercalaire, et le Cénomaniens argilo-carbonaté, à la base du Complexe Terminal. Il se compose d'une alternance irrégulière de niveaux argileux, pélitiques, dolomitiques et argilo-sableux. Sa distinction en forage est difficile, étant souvent confondue avec l'Albien ou le Cénomaniens.

1.5.1.6 Le Cénomaniens

Le Cénomaniens est caractérisé par une alternance de dolomies, calcaires dolomitiques, argiles et anhydrites, atteignant une épaisseur de 250 m. Le passage entre le Vraconien et le Cénomaniens est généralement marqué par l'apparition d'évaporites et de dolomies. La limite supérieure du Cénomaniens correspond à l'apparition des bancs calcaires ou dolomitiques massifs du Turonien, toujours bien définie.

1.5.1.7 Le Turonien

Le Turonien se distingue par une barre épaisse de calcaire et de dolomie, contrastant nettement avec les évaporites et argiles du Cénomaniens sous-jacent et les formations du

Sénonien sus-jacent. Il s'agit de la formation sédimentaire la mieux caractérisée du bassin oriental du Sahara algérien, avec une épaisseur qui varie entre 25 et 70 m.

1.5.1.8 Le Sénonien

Le Sénonien présente deux niveaux distincts :

Sénonien inférieur : Laguno-salifère, constitué d'argiles, de sels et d'anhydrites, avec une faible perméabilité. Son épaisseur atteint 350 m, voire 800 m dans certaines zones (Busson.G, 1972).

Sénonien supérieur : Carbonaté, avec des formations perméables, d'une épaisseur de 150 à 250 m.

1.5.1.9 L'Éocène

L'Éocène se divise en deux ensembles lithologiques :

Éocène carbonaté : Principalement constitué de dolomies et de calcaires dolomitiques, avec des intercalations d'argiles, de marnes et parfois de sel et d'anhydrite. Son épaisseur varie de 100 à 500 m, avec une concentration maximale dans le Bas-Sahara.

Éocène évaporitique : Alternance de calcaire, d'anhydrite et de marnes, atteignant environ 100 m sous les Chotts.

1.5.1.10 Mio-Plio-Quaternaire

Le Tertiaire continental saharien peut atteindre une épaisseur de 150 m, se présentant sous forme de faciès sableux et argileux avec du gypse. Dans le Bas-Sahara, la sédimentation lacustre a donné naissance au Continental Terminal (Mio-Pliocène), caractérisé par des séries sableuses et argileuses atteignant plusieurs centaines de mètres dans la région des Chotts algéro-tunisiens. À Oued Righ, deux nappes aquifères distinctes sont séparées par une couche argileuse. Cette séquence est surmontée par des dépôts Plio-Quaternaires argilo-sableux et gypseux, témoins de l'assèchement des lagunes et des chotts.

1.5.2 Tectonique

Durant le Secondaire, le Sahara algérien a été marqué par des mouvements verticaux généralisés. La région a connu un effondrement progressif de sa partie centrale, suivant un axe approximativement aligné avec la vallée de l'Oued R'hir et la partie supérieure de la vallée de l'Oued Mya (FABRE, 1976).

La géométrie actuelle des formations du Continental Intercalaire et du Complexe Terminal dans le Sahara se distingue par l'absence de déformations tectoniques majeures (Edmunds et al., 2003), à l'exception des failles d'Amguid et d'El Hamma situées au sud (Fig. 1.4) Ces conditions ont cependant conduit à certaines modifications notables, notamment au niveau de la lithologie, de la piézométrie et de la composition chimique des eaux, comme l'ont rapporté plusieurs études (Edmunds & Gaye, 1997; Guendouz.A, 1985; Moulla, Guendouz, & Cherchali, 2002; Guendouz et al., 2003).

1.6 Le contexte hydrogéologique

D'après Kilian (1931), le « Continental Intercalaire » indique 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.G, 1972; FABRE, 1976). Il occupe les formations sableuses et argilo gréseuses du Néocomien, Barrémien, Aptien, et de l'Albien (Cornet, 1964; Cornet & Gousskov, 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. Les eaux du C.I ont été rechargées lors des périodes humides et plus froides du Pléistocène inférieur, alors que le débit d'alimentation actuel de la nappe provient du piémont de l'Atlas saharien est de 7.7 m³/s, (M., 2005; Sy & Besbes, 2006)

L'aquifère du CI occupe une vaste zone au sud de l'Algérie représentant l'un des systèmes aquifères les plus importants pour l'approvisionnement en eau potable et en irrigation il comprend deux sous-bassins distincts séparés par la dorsale du M'zab : le

bassin du Grand Erg Oriental; et le bassin du Grand Erg Occidental (Cornet, 1964; ERESS-UNESCO, 1972; Bishop.W.F, 1975; Guendouz.A, 1985).

Le débit moyen de chaque forage dans cette zone peut aller jusqu'à 200l/s, avec une profondeur variant du sud au nord dépassant 2000 m à Chott Melghir et Chott Djerid, en Tunisie. De failles normales le long de la dorsale d'Amguid d'El Biod-Hassi Messaourid semblent avoir joué un rôle particulièrement important dans le contrôle des schémas d'épaisseur du Continental intercalaire du Crétacé inférieur (Takherist & Lesquer, 1989; Edmunds et al., 2003; Newell, Kirby, Sorensen, & Milodowski, 2015; Perron et al., 2018).

L'Albien et le Barrémien forment l'unité hydrogéologique de la nappe du Continental Intercalaire. C'est deux horizons aquifère sont généralement marqués par des formations clastiques de sables, de grès et d'argiles séparées par les dolomies de l'Aptien. Il y a aussi apparition du Vraconien, à l'extrême nord, marqué par les carbonates dans les régions de Touggourt, Djamâa et Meghaier, souvent confondu à l'Albien et au Cénomaniens. Les forages étudiés montrent que les eaux souterraines de CI sont issues des grès contenant des argiles d'âge Albien (Ouargla), alors que dans la zone nord-est (Touggourt, Djamâa et Meghaier) la lithologie de l'aquifère de CI montre principalement une dominance carbonatée de formation barrémienne (Busson.G, 1972).

Les lignes d'écoulement des eaux de la nappe (Fig. 1.7) montrent que l'alimentation commence depuis l'Atlas saharien, la région dorsale du M'zab et la région de Dahar en Tunisie vers les zones d'exhaure aux Chotts : Djerid, Fedjedj et du golfe de Gabès (ERESS-UNESCO, 1972).

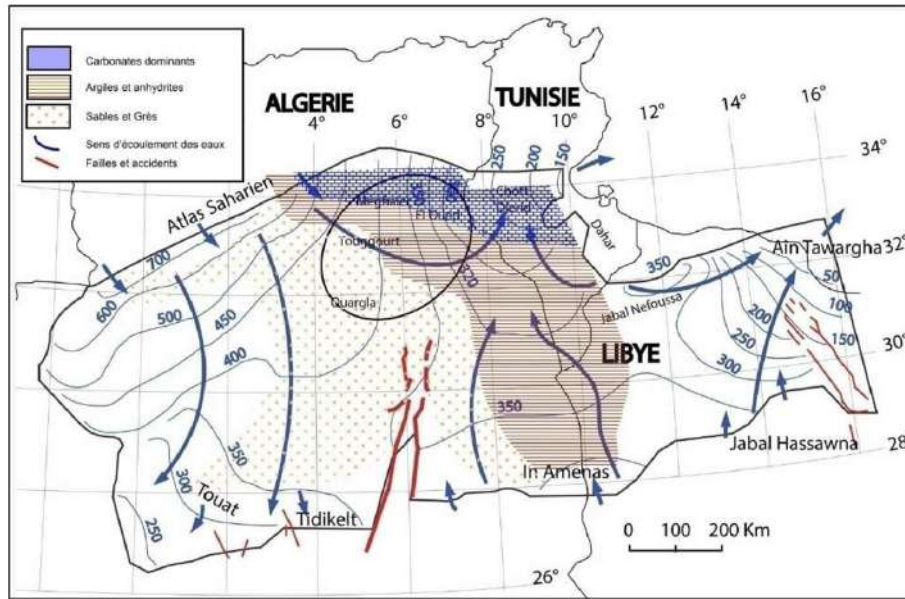


FIGURE 1.7 – Carte piézométrique schématique avec variation régionale du faciès du CI (OSS, 2003).

1.7 Conclusion

Notre zone d'étude est située dans un vaste bassin sédimentaire du Sahara septentrional. Sur le plan géologique, elle se compose de deux principales unités structurales : Le socle précambrien, constitué de roches éruptives et métamorphiques. Une épaisse couverture sédimentaire, atteignant jusqu'à 6000 m d'épaisseur, composée de dépôts datant du Cambrien au Quaternaire. Deux importantes nappes aquifères, essentielles pour l'approvisionnement urbain et agricole, ont été identifiées : La nappe du Continental Intercalaire, également appelée nappe de l'Albien, formée de formations gréseuses, sableuses et argileuses. La nappe du Complexe Terminal, regroupant le Sénonien et l'Éocène, généralement à dominante calcaire, ainsi que le Mio-Pliocène, constitué principalement de sables et d'argiles.

Le climat de la région est hyper-aride, caractérisé par des précipitations extrêmement faibles, d'environ 50 mm par an, et des températures souvent supérieures à 50 °C en juillet et août. Cette combinaison entraîne une évaporation intense estimée à près de 3000 mm/an. Ces conditions climatiques traduisent clairement le caractère saharien aride. En l'absence de recharge significative, ces ressources en eau demeurent fossiles et non renouvelables.

Chapitre 2 Aperçu sur les terres rares dans les eaux

2.1 Introduction

Ce chapitre a pour objectif de synthétiser les connaissances sur le comportement des terres rares (REE) en solution et aux interactions eau-roche. Dans un premier temps, nous introduisons les définitions fondamentales, notamment la structure électronique des REE et leurs différents états d'oxydation. Après, nous analysons le rôle de divers paramètres et processus, tels que la nature des roches réservoirs, les conditions physico-chimiques (pH, Eh) des interactions eau-roche, ainsi que la complexation de surface et en solution, sur la répartition des REE dans les milieux aquatiques ; leurs formes des spectres et concentrations. Enfin, nous examinons les données existantes sur les REE dans les principaux systèmes aquatiques naturels.

2.2 Introduction aux terres rares

2.2.1 Caractéristiques des terres rares

Sur le plan physico-chimique, il s'agit de 17 éléments dont 15 appartiennent à la famille des lanthanides (*série des lanthanides*) depuis le lanthane (^{57}La), cérium (^{58}Ce), praséodyme (^{59}Pr), néodyme (^{60}Nd), prométhium (^{61}Pm), samarium (^{62}Sm), europium (^{63}Eu), gadolinium (^{64}Gd), terbium (^{65}Tb), dysprosium (^{66}Dy), holmium (^{67}Ho), erbium (^{68}Er), thulium (^{69}Tm), ytterbium (^{70}Yb), et lutécium (^{71}Lu), auxquels il faut ajouter l'yttrium (^{39}Y) et le scandium (^{21}Sc). Ce ne sont donc pas des terres, leur rareté étant par ailleurs relative.

Tous ces éléments appartiennent au groupe 3 du tableau périodique. L'yttrium possède le même rayon ionique que l'holmium (Ho) et montre un comportement géochimique voisin de celui de cet élément. Les terres rares sont souvent regroupées en fonction de leur masse atomique, ce qui permet de les classer en terres rares légères (du La au Nd) intermédiaires (du Sm au Tb) et lourdes (du Dy au Lu). Leur nom français vient sans doute d'une traduction approximative de l'anglais. L'appellation rare-earth elements (REE) aurait pu être traduite par « éléments rares sur Terre » ou « éléments

terrestres rares ». En anglais on trouve aussi le sigle REY signifiant rare-earth elements and yttrium.

A. Structure électronique. Rayons ioniques

Les éléments de la famille des terres rares (REE) présentent des propriétés chimiques et physiques similaires. Cette cohérence dans leur comportement résulte principalement de leur charge ionique commune (+III) et de leurs rayons ioniques proches; des caractéristiques liées à leur configuration électronique spécifique. Le lanthane (La) possède une structure électronique de type xénon avec une configuration externe $5d^16s^2$ à l'état fondamental. En revanche, l'élément suivant, le cérium (Ce), possède un électron dans la sous-couche interne $4f$. À mesure que le numéro atomique augmente, les niveaux $4f$ se remplissent progressivement d'électrons (Tableau. 2.1).

Une attraction plus forte exercée par le noyau sur les électrons entraînant une diminution progressive du rayon ionique depuis le La jusqu'au ; ce phénomène dénommé classiquement "contraction des lanthanides" ([Henderson, 1984](#)). Les différences de rayon ionique entre les TR demeurent cependant relativement faibles pour un nombre de coordination donné, c'est ce qui explique le comportement chimique voisin de ces éléments.

B. Degrés d'oxydation des terres rares

Les terres rares (TR) sont fortement électropositifs; les liaisons formées sont essentiellement de type ionique et plus rarement de type covalent. La séquence d'ionisation des REE entraîne d'abord la perte d'un électron de sous-couche $6s$, puis d'un électron de la sous-couche $5d$, et enfin d'un électron de la sous-couche $4f$, conduisant à un état d'oxydation +III. La stabilité des REE à l'état d'oxydation +III s'explique par le fait que l'énergie d'ionisation requise pour le départ d'un électron supplémentaire de la sous-couche $4f$ est trop élevée sous des conditions de pression (atmosphérique) et de température normales (25 °C). Cependant, deux REE s'échappent à cette règle : l'Europium (Eu) et le Cérium (Ce) qui peuvent adopter différents états d'oxydation (Fig. 2.1). L'Europium peut exister à l'état d'oxydation

TABLEAU 2.1 – Configuration électronique des terres rares (Henderson, 1984).

Élément	Symbole	Numéro atomique	Masse atomique (g/mol)	Configuration électronique
Scandium	Sc	21	44,96	[Ar] 3d ¹ 4s ²
Yttrium	Y	39	88,91	[Kr] 4d ¹ 5s ²
Lanthane	La	57	138,90	[Xe] 6s ² 5d ¹ 4f ¹
Cérium	Ce	58	140,12	[Xe] 6s ² 4f ¹ 5d ¹
Praséodyme	Pr	59	140,91	[Xe] 6s ² 4f ³
Néodyme	Nd	60	144,24	[Xe] 6s ² 4f ⁴
Prométhium	Pm	61	145	[Xe] 6s ² 4f ⁵
Samarium	Sm	62	150,36	[Xe] 6s ² 4f ⁶
Europium	Eu	63	151,96	[Xe] 6s ² 4f ⁷
Gadolinium	Gd	64	157,25	[Xe] 6s ² 4f ⁷ 5d ¹
Terbium	Tb	65	158,93	[Xe] 6s ² 4f ⁸
Dysprosium	Dy	66	162,50	[Xe] 6s ² 4f ⁹
Holmium	Ho	67	164,93	[Xe] 6s ² 4f ¹⁰
Erbium	Er	68	167,26	[Xe] 6s ² 4f ¹¹
Thulium	Tm	69	168,93	[Xe] 6s ² 4f ¹²
Ytterbium	Yb	70	173,04	[Xe] 6s ² 4f ¹³
Lutécium	Lu	71	174,97	[Xe] 6s ² 4f ¹⁴ 5d ¹

*Le prométhium (Pm, n° atomique 61) n'est pas un élément stable à l'état naturel (radioactif). Son rayon est mesuré sous forme d'atome neutre (1.85 Å°).

+II (Eu²⁺) car cette configuration électronique est énergétiquement plus favorable que l'état d'oxydation +III (Eu³⁺) (Weill & Drake, 1973; Drake & Weill, 1975a; Sverjensky, 1984; Bau, 1991). Le passage de l'Eu de l'état +III à l'état +II entraîne une augmentation de son rayon ionique d'environ 17%. Toutefois, dans des conditions fortement réductrices, le potentiel d'oxydo-réduction (Eh) du couple Eu³⁺/Eu²⁺ est très faible (−0.43 V) (Takeno, 2005) sous des conditions de pression et de température standards. Il est très peu probable que le passage du degré +III au degré +II se produise dans les eaux naturelles continentales (Bau, 1991). Par ailleurs, la réduction de Eu³⁺ en Eu²⁺ n'est possible que dans des fluides à haute température (> 200 °C), tels que certains fluides hydrothermaux ou des fluides métamorphiques (Bau, 1991; Sverjensky, 1984).

Le Ce³⁺ peut être oxydé à l'état Ce⁴⁺ (Wright, Schrader, & Holser, 1987; de Baar, German, Elderfield, & Van Gaans, 1988; Elderfield, 1988; German & Elderfield, 1990; Dia et al., 2000) sous des conditions oxydantes, ce qui entraîne une diminution d'environ 15% de son rayon ionique. L'existence de cet état d'oxydation s'explique en partie par le fait que Ce⁴⁺ a la configuration électronique du xénon. De plus, le potentiel redox standard (Eh) du couple Ce⁴⁺/Ce³⁺ (+1,161 V) (LATIMER, 1952) est suffisamment élevé pour

que la forme Ce^{4+} soit stable dans les conditions standards de pression et de température (1 bar et 25 °C).

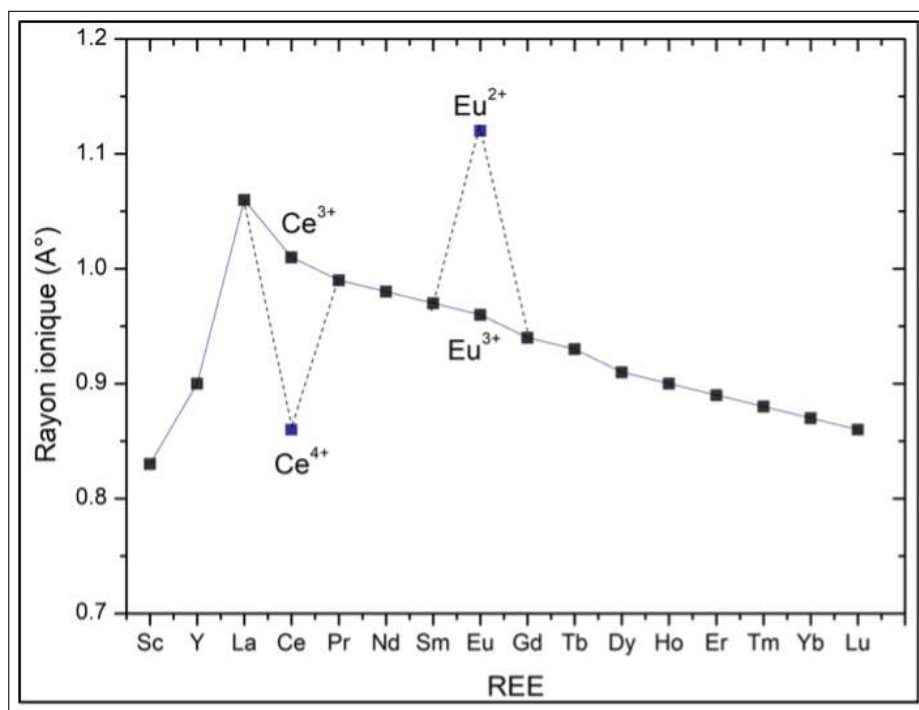


FIGURE 2.1 – Rayon ionique des terres rares en coordination VI.

Cette oxydation peut se produire abiotiquement grâce à un mécanisme d'adsorption-oxydation (oxidation-scavenging en anglais) du Ce (+III) à la surface de solides oxydants comme les oxydes de Mn ou de Fe (Koeppenkastrop & Carlo, 1992; Bau, 1999; Ohta & Kawabe, 2001) mais ce mécanisme est cependant questionnable (Bau & Koschinsky, 2009).

Les changements d'état d'oxydation du Ce et de l'Eu peut altérer le comportement géochimique de ces deux éléments par rapport aux autres REE entraînant l'apparition "d'anomalies" dans la signature des REE les unes par rapport aux autres.

Comparées aux éléments majeurs, les terres rares possèdent des tailles relativement importantes, similaires à celles du calcium (Ca) ou du sodium (Na). Cependant, leurs rayons ioniques sont nettement plus grands que ceux du silicium (Si), de l'aluminium (Al) ou du fer (Fe), ce qui rend leur substitution dans des sites octaédriques, et encore plus tétraédriques, très difficile. Seul le cérium, lorsqu'il est sous sa forme tétravalente

(Ce⁴⁺), possède un rayon ionique comparable à celui du magnésium (Mg), ce qui lui permet, dans certains cas, d'occuper un site octaédrique.

2.2.2 Présentation des résultats des terres rares

L'évolution régulière des propriétés chimiques des terres rares (TR) en fonction de leur numéro atomique permet de représenter leurs concentrations dans des diagrammes spécifiques appelés diagrammes de distribution des terres rares ou diagrammes de normalisation. Les courbes obtenues présentent une forme en dents de scie, car les éléments de numéro atomique pair sont naturellement plus abondants que leurs voisins de numéro atomique impair. Cependant, cette forme rend la comparaison des courbes de distribution difficile. Pour remédier à ce problème, [Coryell, Chase, et Winchester \(1963\)](#) ont proposé une méthode visant à lisser ces courbes.

La méthode consiste à représenter en abscisse les terres rares (TR) et, en ordonnées logarithmiques, le rapport entre la concentration de chaque élément dans l'échantillon et sa concentration dans une référence, comme les chondrites ou le manteau primitif.

Ces spectres de distribution sont parfois obtenus en divisant les concentrations des TR dans les systèmes étudiés par celles d'autres grands systèmes géologiques ou conceptuels : le manteau terrestre, l'eau de mer moyenne ou un modèle théorique de la Terre. Les concentrations ainsi "normalisées" sont notées avec un indice "N". La méthode a pour objectif d'éliminer les variations absolues des concentrations en terres rares, dues à la nucléosynthèse, afin de ne mettre en évidence que celles résultant des processus géochimiques.

Les shales sont des roches sédimentaires détritiques fines, représentant une moyenne de la croûte continentale supérieure (**Upper Crust**), Cette croûte constitue la principale source des REE+Y présentes dans les eaux de surface et souterraines continentales, justifiant leur utilisation pour normaliser les teneurs en REE dans ces environnements ([McLennan, 2018](#)). Parmi les shales, les plus couramment et classiquement utilisées pour évaluer les concentrations en terres rares (REE) dans les

sédiments et les eaux naturelles. Nous avons :

P.A.A.S. (Post Archean Australian Shale) :

Cette référence est basée sur la moyenne de 23 échantillons de shales australiens (McLennan, 2018 ; McLennan, 1989).

N.A.S.C. (North American Shale Composite) :

Il s'agit d'un composite de 40 échantillons de shales nord-américains (Haskin, Haskin, Frey, & Wildeman, 1968 ; Gromet, Haskin, Korotev, & Dymek, 1984).

Les concentrations en terres rares et en yttrium (REE+Y) pour ces deux systèmes de référence sont indiquées dans le tableau. 2.2 On observe que :

- Le P.A.A.S. présente des concentrations légèrement plus élevées en terres rares légères (LREE) par rapport au N.A.S.C.
- À l'inverse, les terres rares lourdes (HREE) sont légèrement plus concentrées dans le N.A.S.C.

Malgré ces variations, la somme totale des REE+Y est très similaire pour les deux références : 211,77 ppm pour le P.A.A.S. contre 208,21 ppm pour le N.A.S.C.

Dans ce mode de représentation, les échantillons où les terres rares (TR) sont présentes dans les mêmes proportions relatives que celles du composite de référence affichent un spectre plat. Ce spectre plat témoigne d'une distribution des TR identique à celle du système utilisé comme référence.

En revanche :

- Une pente positive dans le spectre indique un enrichissement relatif en terres rares lourdes (HREE) par rapport aux terres rares légères (LREE).
- Une pente négative traduit un enrichissement relatif en LREE par rapport aux HREE.

Le degré d'enrichissement ou d'appauvrissement est quantifié par des rapports entre

les teneurs normalisées. Par exemple :

- $(La_N/Yb_N) > 1$ indique un enrichissement relatif en LREE.
- $(La_N/Yb_N) < 1$ indique un enrichissement relatif en HREE.

Où La_N est la concentration normalisée du lanthane. De manière analogue, l'enrichissement ou l'appauvrissement relatif des LREE par rapport aux terres rares intermédiaires (MREE) peut être évalué à l'aide du rapport (La_N/Gd_N) .

Ces rapports permettent de caractériser les processus géochimiques responsables des variations de distribution des TR dans un échantillon par rapport à un système de référence.

TABLEAU 2.2 – Valeurs de normalisation (en ppm).

REE+Y	P.A.A.S.	N.A.S.C.	UC
Y	27	35	22
La	38.2	32	30
Ce	79.6	73	58
Pr	8.83	7.9	6.6
Nd	33.9	33	26
Sm	5.55	5.7	4.5
Eu	1.08	1.24	1.1
Gd	4.66	5.2	3.9
Tb	0.77	0.85	0.6
Dy	4.68	5.8	3.5
Ho	0.99	1.04	0.74
Er	2.85	3.4	2
Tm	0.41	0.5	0.32
Yb	2.82	3.1	2
Lu	0.43	0.48	0.32
Σ REE+Y	211.77	208.21	161.58

L'existence des degrés d'oxydation +II et +IV pour l'Europium (Eu) et le Cérium (Ce) entraîne des comportements chimiques distincts par rapport aux autres terres rares. Ces particularités conduisent parfois à des anomalies positives ou négatives qui se manifestent dans les spectres de distribution des REE. Ces anomalies reflètent des processus géochimiques spécifiques, tels que des conditions d'oxydation ou de réduction dans les environnements étudiés.

Les anomalies en Ce et Eu sont calculées à l'aide des rapports Ce/Ce^* et Eu/Eu^* , définis comme suit :

Anomalie en Cérium (Ce) :

$$Ce/Ce^* = \frac{Ce_N}{\sqrt{La_N \times Pr_N}}$$

Anomalie en Europium (Eu) :

$$Eu/Eu^* = \frac{Eu_N}{\sqrt{Sm_N \times Gd_N}}$$

Ce^* représente la concentration en Ce que devrait avoir l'échantillon interpolée à partir de la moyenne géométrique des concentrations de ses voisins immédiats (La et Pr) s'il n'y avait pas d'anomalie en Ce.

Eu^* représente la concentration en Eu que devrait avoir l'échantillon interpolée à partir de la moyenne géométrique des concentrations de ses voisins immédiats (Sm et Gd) s'il n'y avait pas d'anomalie en Eu.

Un rapport $Ce/Ce^* > 1$ ou $Eu/Eu^* > 1$ traduit une anomalie positive, indiquant un enrichissement en Ce ou Eu.

Un rapport $Ce/Ce^* < 1$ ou $Eu/Eu^* < 1$ traduit une anomalie négative, signalant un appauvrissement en Ce ou Eu. Un rapport égal à 1 témoigne d'une absence d'anomalie.

2.2.3 Facteurs contrôlant la géochimie des TR dans les milieux aquatiques

Du fait de leurs charges ioniques relativement importantes, les REE peuvent se trouver sous forme d'ions hydratés, de molécules complexes ou encore adsorbées à la surface de particules.

— Particules en suspension

Les REE peuvent être associées à des particules de taille comprise entre 1 μm et 5 mm. Ces particules incluent des phases minérales cristallisées (quartz, feldspaths,

micas, argiles) et des phases organiques (débris végétaux, algues, bactéries). Les REE peuvent s'adsorber sur ces particules ou entrer dans leur composition par substitution, surtout dans le cas des minéraux.

— **Microparticules colloïdales**

Les colloïdes, de taille comprise entre 1 nm et 1 μm , sont caractérisés par une grande diversité physico-chimique. Ils incluent des colloïdes inorganiques (oxydes et hydroxydes de Fe, Mn, Al, argiles) et organiques (macromolécules, débris biologiques). Ces particules sont dynamiques : elles se forment par érosion, précipitation ou nucléation et se désagrègent par dissolution, coagulation ou fixation sur des surfaces solides.

— **Ions libres et complexes dissous**

Sous forme dissoute, les REE existent en tant qu'ions libres ou complexes de taille inférieure à 1 nm. La notion de "dissous" s'applique aux espèces chimiques pour lesquelles un potentiel chimique peut être déterminé, parfois qualifiées de "vrai dissous" (Sholkovitz, 1995 ; Viers et al., 1997 ; Braun et al., 1998).

La distinction entre les fractions "particulaire" et "dissoute" reposait sur des seuils arbitraires de filtration (0,45 ou 0,2 μm), en fonction des techniques de filtration disponibles. Cependant, ces seuils ne reflètent pas fidèlement la diversité des tailles des particules dans les milieux aquatiques, qui varient continuellement des angströms à plusieurs micromètres. La fraction définie comme "dissoute" inclut en réalité des colloïdes et des espèces réellement dissoutes.

Il n'existe pas de méthode idéale pour séparer les différentes particules et distinguer précisément le dissous du non-dissous. Toutefois, les progrès de l'ultrafiltration, avec des membranes à seuils de coupure décroissants (par exemple 1000 D ou 5000 D), permettent de mieux séparer les colloïdes des espèces dissoutes et d'analyser les REE réellement dissoutes. À noter : 1 Dalton (D) correspond à 1 g/mole, une unité de poids moléculaire.

2.2.3.1 Le pH

La plupart des études ont utilisé des seuils de coupure de 0,45 ou 0,2 μm pour distinguer les fractions de REE dissoutes de celles associées aux matières en suspension de taille supérieure à ces seuils.

De manière générale, le pH joue un rôle clé dans la stabilisation des REE en solution. Les eaux acides présentent généralement des concentrations en REE plus élevées que les eaux neutres ou basiques, entraînant une corrélation négative entre les teneurs en REE et le pH. Cette tendance est observée dans les grands fleuves mondiaux (Fig. 2.2) ainsi que dans d'autres environnements aquatiques, tels que les rivières des Vosges et de la plaine d'Alsace (Eikenberg, Tricca, Bajo, & Ruethi, 1997), ou certaines eaux souterraines du sud de l'Angleterre et des États-Unis (Smedley, 1991 ; Johannesson, Lyons, & Bird, 1994) ou encore des eaux hydrothermales (Michard, 1989). Par ailleurs, Inguaggiato, Censi, Zuddas, Londoño, et al. (2015) confirme ce rôle joué par le pH sur le comportement géochimique des Terres Rares dans les systèmes naturels aqueux extrêmes : eaux hypersalines le long de la faille de la Mer Morte, eaux hyper-acides qui circulent dans le système volcanique hydrothermal du Nevado del Ruiz (Colombie), les eaux riches en CO_2 du système volcanique hydrothermal de l'île de Pantelleria, et le lac alcalin «Specchio di Venere» (Fig. 2.3)

Le pH est fondamentalement lié aux processus régissant les concentrations de REE dans les milieux aquatiques en modifiant les équilibres chimiques selon sa valeur, le pH peut :

- Influencer la spéciation chimique en solution (distribution des espèces chimiques),
- Influencer les mécanismes de précipitation,
- Influence notamment l'adsorption et la complexation.

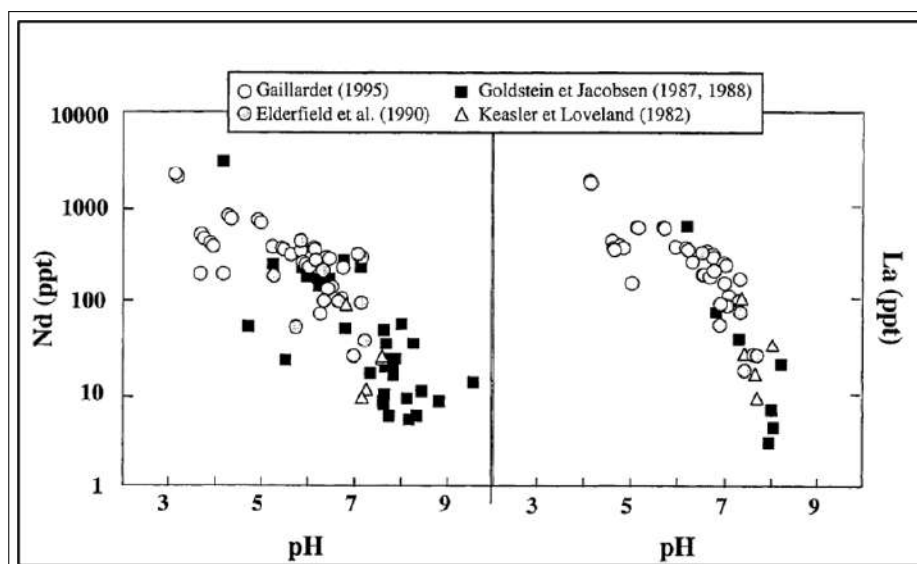


FIGURE 2.2 – Corrélations à l'échelle mondiale entre les concentrations en La et Nd mesurées dans la fraction <0,45 ou 0,2 μm des rivières et le pH (d'après Gaillardet et Allègre (1995); Gaillardet et al. (1997); Riou (1999)).

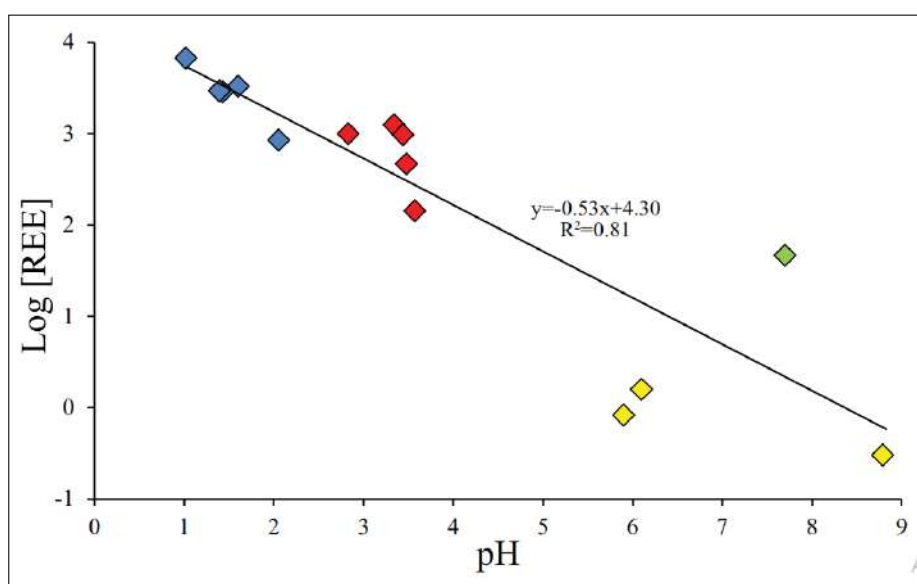


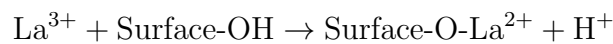
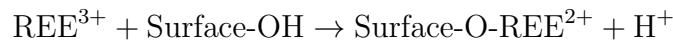
FIGURE 2.3 – Corrélation entre les concentrations des REE et le pH dans les environnements aqueux extrêmes (Inguaggiato, Censi, Zuddas, Londoño, et al., 2015).

2.2.3.2 La complexation de surface

La complexation de surface désigne l'interaction chimique entre un ion de REE (REE^{3+}) en solution et partiellement ou totalement déshydratée constituant un groupe central, et un ligand donneur d'électrons (groupe fonctionnel) présent sur la surface de particules des minéraux solides (comme les oxydes de fer, d'aluminium, ou les argiles). Les groupes fonctionnels peuvent être des particules de nature inorganique ou organique

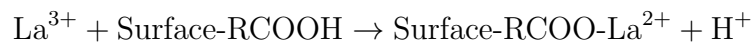
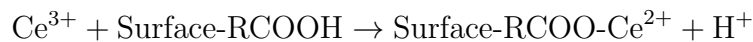
(Fig. 2.4). En particulier, les colloïdes, étant de nature très variée, présentent une grande diversité de groupements fonctionnels à leur surface (exemples : —OH, —SiOH, —AlOH, —SH, —COOH, —NH₂).

a. Complexation avec un ligand inorganique (oxydes et hydroxydes métalliques) :



(Où S-RCOOH représente un groupe fonctionnel de surface.)

b. Complexation avec un ligand organique :



(Où S-OH représente un groupe fonctionnel de surface.)

Les études montrent que les éléments de terre rare légers (LREE) sont principalement adsorbés sur les particules solides dans l'eau de mer (Byrne & Kim, 1990; H. De Baar, Schijf, & Byrne, 1991; Elderfield, 1988; Erel & Morgan, 1992; Turner, Whitfield, & Dickson, 1981), et dans les eaux de rivière (Gaillardet & Allègre, 1995; Goldstein & Jacobsen, 1988; Sholkovitz, 1995; Turner et al., 1981).

Les expériences en laboratoire ont révélé que les LREE sont préférentiellement adsorbés par rapport aux éléments de terre rare lourds (HREE) sur des minéraux tels que les hydroxydes de fer et les oxydes de manganèse. Cependant, cette tendance d'adsorption peut varier selon les types de ligands organiques présents, certains composés comme l'EDTA (Acide Ethylène Diamine Tétracétique) favorisant les HREE, tandis que d'autres comme le DTPA (Diéthylènetriamine penta-acétique)

peuvent favoriser les MREE.

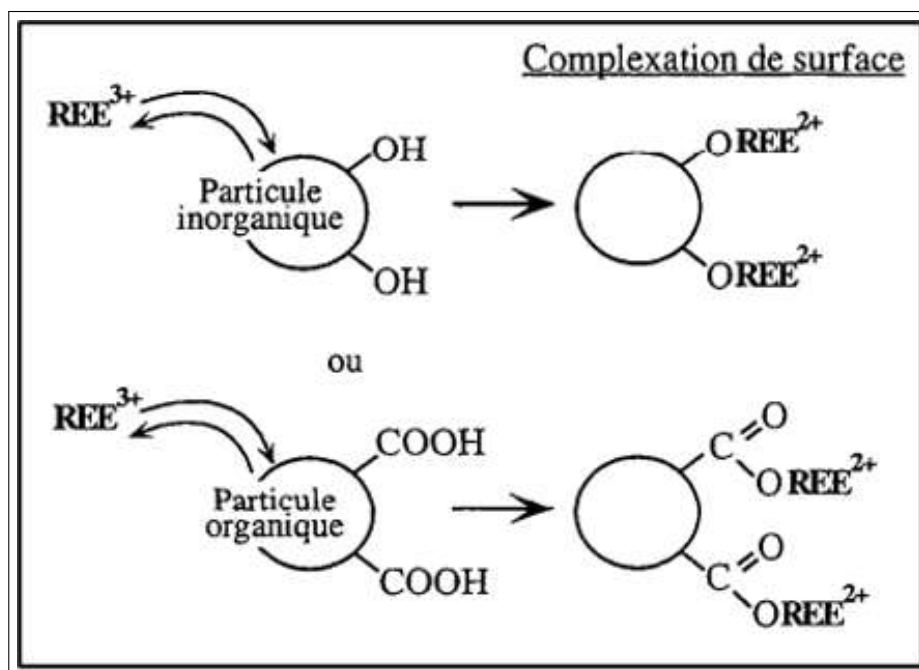
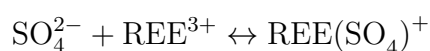


FIGURE 2.4 – Schéma illustratif de la complexation de surface.

2.2.3.3 La complexation avec des ligands en solution

Les complexes en solution résultent de l'association entre une REE en solution sous forme ionique et un ligand dissous, soit inorganique, comme par exemple :

c. Complexe inorganique en solution :



(Où SO_4^{2-} = ligand inorganique dissous.)

Soit organique comme :

d. Complexe organique en solution :



(Où RCOOH = acide organique simple dissous dont le groupement fonctionnel -COOH

joue le rôle de ligand.)

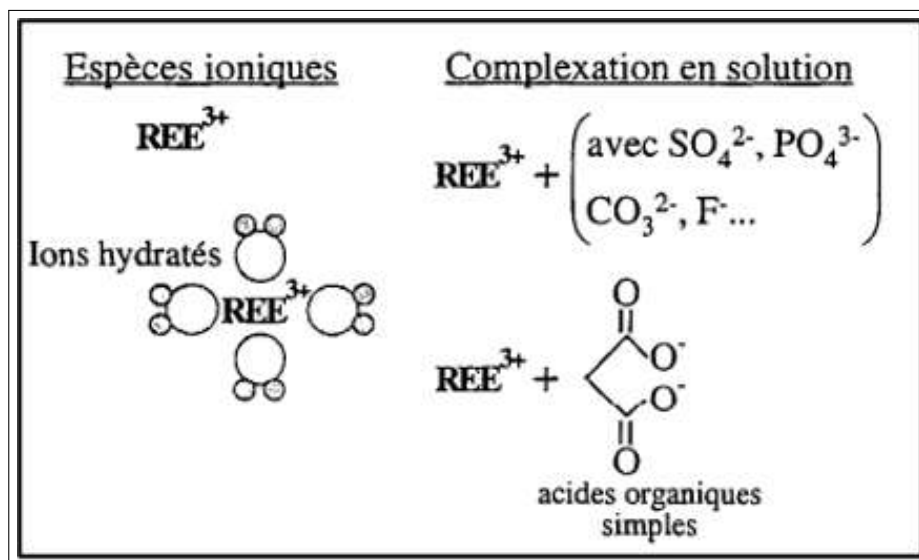
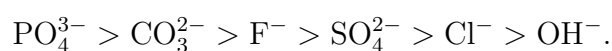


FIGURE 2.5 – Schéma illustratif de la complexation en solution.

Les recherches sur les constantes de complexation des éléments de terres rares (REE) en interaction avec divers ligands organiques et inorganiques révèlent des incohérences dans les conditions expérimentales, comme l'ont noté Wood (1990) et Byrne et Li (1995). Cependant, les constantes inorganiques tels que PO_4^{3-} , CO_3^{2-} , F^- , SO_4^{2-} , Cl^- et OH^- proposées par (Klungness & Byrne, 2000 ; Y. Luo & Millero, 2004 ; Schijf & Byrne, 2004), et d'autres auteurs peuvent servir de références (Tableau 2.3).

Les résultats montrent que l'ordre de stabilité des complexes est identique pour les LREE et HREE, avec une hiérarchie de stabilité :



Cependant, les complexes formés avec le Lu présentent des constantes de stabilité systématiquement plus élevées que ceux du La, indiquant que les HREE forment des complexes solubles plus stables. Les conditions de pH influencent également cet ordre de stabilité. À un pH acide (pH = 5), les complexes avec les ligands : sulfate et fluor peuvent devenir plus stables que ceux avec d'autres ligands.

De plus, une augmentation du pH favorise la formation de complexes carbonatés avec

les LREE, tandis que les phosphates tendent à complexer préférentiellement les HREE dans une plage de pH entre 7 et 9. Enfin, il est noté qu'aucun complexe nitraté de REE n'existe dans des conditions standards de pression et température.

Par ailleurs, le rôle des complexes organiques dans la mobilité des REE a été reconnu au cours des vingt dernières années dans les eaux continentales, comme l'indiquent [Dupré et al. \(1996\)](#); [Viers et al. \(1997\)](#); [Dia et al. \(2000\)](#). Toutefois, le manque de données expérimentales fiables sur ces complexes a conduit à l'utilisation de modèles théoriques ou empiriques pour les calculs, tels que ceux proposés par [Wood \(1990\)](#); [Lee et Byrne \(1992\)](#); [Millero \(1992\)](#); [Fairhurst, Warwick, et Richardson \(1995\)](#), ainsi que ([Tang & Johannesson, 2003](#)). Ces travaux soulignent l'importance d'une meilleure standardisation des conditions expérimentales pour améliorer la compréhension des interactions complexes entre les REE et les ligands organiques.

2.2.3.4 Les conditions d'oxydo-réduction

Sachant que le cérium (Ce) présente deux états d'oxydation, +III et +IV, dans des conditions standards. Lorsque le Ce^{4+} s'associe à l'oxygène, il forme un oxyde très insoluble, la cérianite (CeO_2). Cette réaction d'oxydation du Ce^{3+} en Ce^{4+} réduit la concentration (appauvrissement) de Ce dans la solution, entraînant ainsi une anomalie négative dans les spectres des REE.

La demi-réaction d'oxydation du Ce^{3+} en Ce^{4+} s'écrit :



D'après [Braun et al. \(1990\)](#), la constante de stabilité de la réaction est :

$$\log K = -21.32$$

On peut noter la forte extension du domaine de stabilité de la cérianite (Fig. 2.6) lorsque le pH de la solution augmente [Brookins \(1983\)](#); [H. J. De Baar, Brewer, et Bacon](#)

TABLE 2.3 – Formation constants of REE complexes with OH⁻, F⁻, Cl⁻, NO₃⁻, CO₃²⁻, SO₄²⁻ and PO₄³⁻ at 25 °C, 1 bar.

Ligand Ref.	log K for the formation constant of the reaction $\text{Ln}^{3+} + \text{L}^x \rightleftharpoons \text{LnL}^{(3-x)+}$															
	a	b	c	d	e	f	e	f	g	b	h	f	j	b	i	
La	5.191	5.341	3.609	3.620	0.710	0.290	0.650	0.580	6.730	7.120	3.610	3.210		10.960	10.525	
Ce	5.661	5.591	3.865	3.860	0.710	0.310	0.650	0.690	7.060	7.400	3.610	3.290		11.350	10.915	
Pr	5.681	5.731	3.848	3.840	0.710	0.320	0.650	0.690	7.230	7.570	3.620	3.270	3.623	11.600	11.165	
Nd	5.821	5.841	3.830	3.820	0.710	0.320	0.650	0.790	7.280	7.690	3.600	3.260	3.640	11.780	11.365	
Pm	5.941	5.941				0.310	0.650		7.810			3.340		11.950		
Sm	6.161	6.041	4.169	4.150	0.710	0.300	0.650	0.780	7.460	7.930	3.630	3.280	3.664	12.110	11.515	
Eu	6.241	6.101	4.282	4.270	0.710	0.280	0.650	0.830	7.480	8.000	3.640	3.370		12.220	11.665	
Gd	6.171	6.071	4.243	4.240	0.710	0.280	0.650	0.470	7.390	7.970	3.610	3.250		12.200	11.765	
Tb	6.361	6.141	4.395	4.370	0.710	0.270	0.650	0.510	7.460	8.080	3.590	3.200	3.592	12.390	11.765	
Dy	6.411	6.191	4.404	4.390	0.710	0.270	0.650	0.150	7.560	8.140	3.570	3.150		12.520	11.965	
Ho	6.441	6.221	4.282	4.280	0.710	0.270	0.650	0.250	7.550	8.180	3.540	3.160	3.590	12.590	12.065	
Er	6.481	6.271	4.269	4.270	0.710	0.280	0.650	0.150	7.610	8.240	3.510	3.150	3.592	12.690	12.165	
Tm	6.611	6.321	4.291	4.290	0.710	0.270	0.650	0.200	7.680	8.320	3.480	3.070	3.627	12.820	12.265	
Yb	6.761	6.401	4.382	4.390	0.710	0.160	0.650	0.250	7.810	8.400	3.460	3.060		12.940	12.365	
Lu	6.731	6.411	4.252	4.250	0.710	-0.030	0.650	0.560	7.750	8.430	3.440	3.010	3.592	12.990	12.465	

References :

- (a) Klungness et Byrne (2000) ; (b) Lee et Byrne (1992) ; (c) Y. Luo et Millero (2004) ;
- (d) Y.-R. Luo et Byrne (2001) ; (e) Y.-R. Luo et Byrne (2007) ; (f) Millero (1992) ;
- (g) Y. Luo et Millero (2004) ; (h) Schif et Byrne (2004) ;
- (i) waterqREYskinetics.dat ; (j) Fay, Litchinsky, et Purdie (1969).

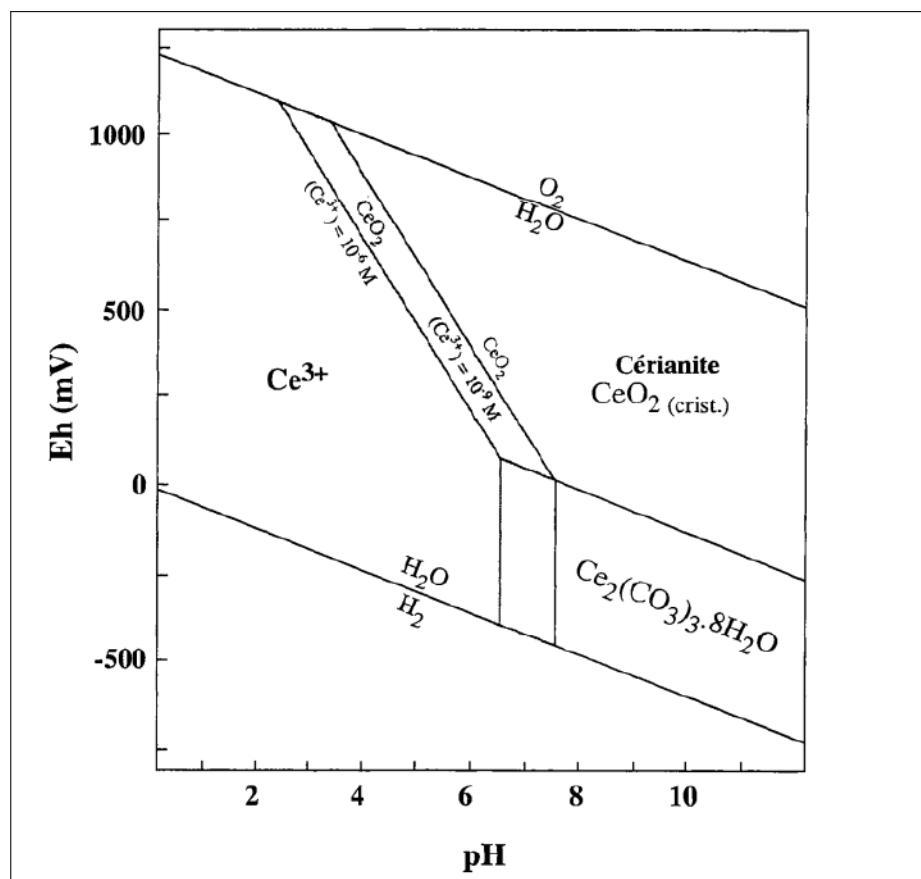
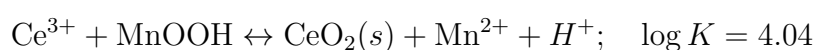


FIGURE 2.6 – Diagramme de stabilité du Ce dans le système Ce-O-H Braun et al. (1990).

(1985); de Baar et al. (1988). Ce rôle important du pH est corroboré par les résultats publiés par Elderfield et al. (1990), qui montrent une accentuation de l'anomalie négative en Ce des eaux naturelles, corrélée avec une augmentation du pH (Fig. 2.7).

Par ailleurs, dans la plupart des réactions d'oxydo-réduction, la réaction d'oxydation du cérium mentionnée ci-dessus peut être catalysée par l'intervention de micro-organismes de type bactéries, comme l'ont identifié des études sur des eaux souterraines circulant dans des schistes altérés (Koppi et al., 1996), mettant en évidence l'oxydation du Ce^{3+} en Ce^{4+} à la surface d'un oxy-hydroxyde de manganèse servant d'agent oxydant :



Le piégeage oxydatif (Fig. 2.8) peut se produire selon trois étapes distinctes et indépendantes (Bau, 1999; SETO & AKAGI, 2008; Bau & Koschinsky, 2009) :

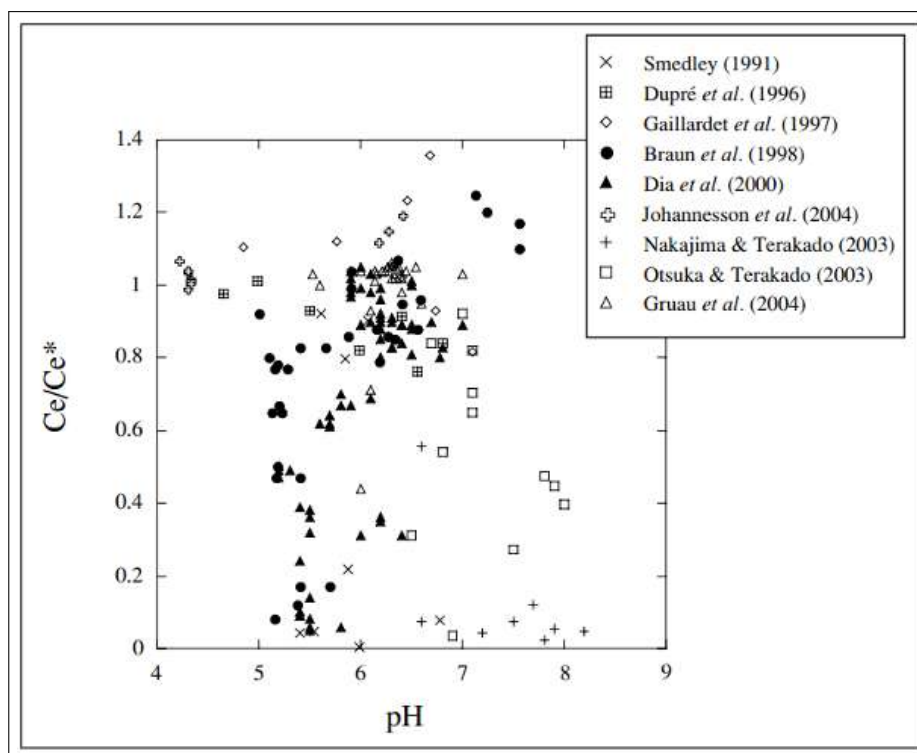


FIGURE 2.7 – Diagramme reportant l’anomalie en cérium en fonction du pH de plusieurs eaux de rivières (filtrées à 0.45 et/ou 0.22 μm) SETO et AKAGI (2008).

1. La sorption initiale de la forme Ce^{3+} (Fig. 2.8a) dans l’eau selon Braun *et al.* (1990);
2. Une oxydation partielle du Ce^{3+} en Ce^{4+} à la surface des (hydro)oxydes de Mn et de Fe;
3. La désorption limitée du Ce^{4+} par rapport aux autres terres rares présentes sous la forme trivalente (Fig. 2.8b).

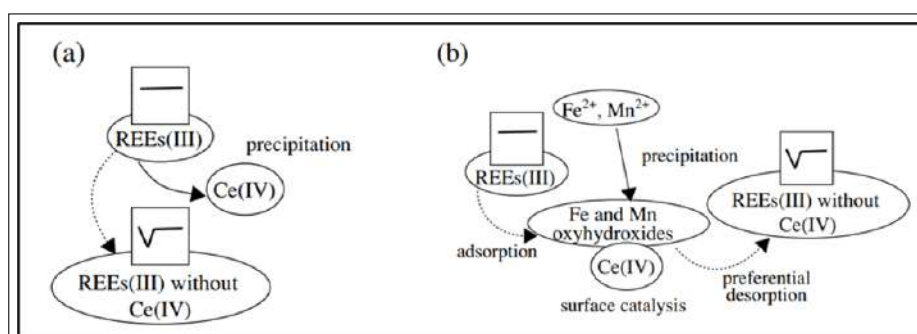
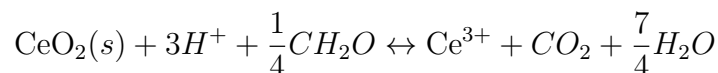


FIGURE 2.8 – Diagramme reportant l’anomalie en cérium fonction du pH de plusieurs eaux de rivières (filtrées à 0.45 et/ou 0.22 μm) (SETO & AKAGI, 2008).

La matière organique peut également agir comme un agent réducteur, capable de

transformer le cérium (Ce) de l'état d'oxydation +IV à l'état +III (de Baar et al., 1988 ; Elderfield & Sholkovitz, 1987 ; Eikenberg et al., 1997) et réduire davantage l'anomalie en Ce dans les eaux :



2.2.3.5 L'altération des roches réservoirs

Les terres rares (REE) dans les eaux naturelles proviennent essentiellement de l'altération chimique des minéraux silicatés et, dans certains cas, de minéraux accessoires comme les phosphates riches en REE. L'eau, souvent acide, agit en dissolvant partiellement ou totalement ces minéraux, libérant les éléments les plus mobiles dans l'eau et permettant aux moins mobiles de former des minéraux secondaires.

La géochimie des REE en solution est influencée par les concentrations et spectres observés dans les roches et minéraux d'origine. Ce contrôle est particulièrement visible dans les fluides acides hydrothermaux de haute température (<200°C), comme ceux des rides médio-océaniques, où les minéraux solides, tels que les feldspaths plagioclases, jouent un rôle prédominant (Michard, 1989 ; G. P. Klinkhammer, Elderfield, Edmond, & Mitra, 1994 ; G. Klinkhammer, German, Elderfield, Greaves, & Mitra, 1994).

À basse température, ce contrôle est plus complexe en raison de nombreux facteurs, tels que les colloïdes et les ligands en solution. Cependant, des exemples existent, comme des anomalies en Eu transmises à l'eau par l'interaction avec des grès riches en feldspath (Eikenberg et al., 1997).

2.2.4 Les REE dans les milieux aquatiques naturelles

2.2.4.1 Eau de mer

La majorité des études chimiques concernant les REE dans les systèmes aquatiques naturels a été dédiée aux eaux marines. Ces études ont montré que les concentrations

en REE dans l'eau de mer varient entre 0,5 et 10 ng/l (H. J. De Baar et al., 1985; de Baar et al., 1988; Elderfield, 1988; Byrne & Kim, 1990; German & Elderfield, 1990; Bau & Dulski, 1996; Byrne & Li, 1995; Lawrence, Greig, Collerson, & Kamber, 2006; G. Klinkhammer et al., 1994; Sholkovitz, 1995, 1992; Deng et al., 2017).

Les modèles normalisés par le PAAS des échantillons d'eau de la mer ouest du Pacifique présentent les caractéristiques typiques de l'eau de mer (Deng et al., 2017), avec un enrichissement progressif en terres rares lourdes (HREE), par rapport aux légères (LREE), dû à la plus grande stabilité des complexes carbonatés des HREE et à l'adsorption préférentielle des LREE sur les particules (Fe-Mn ou matières organiques). Par ailleurs, on observe un appauvrissement en Ce et un léger enrichissement en Gd (Fig. 2.9). Plus précisément, la colonne d'eau de mer intermédiaire et profonde (1000–5663 m) présente un enrichissement plus important en terres rares lourdes et un appauvrissement plus marqué en Ce que ceux de la colonne d'eau de mer supérieure (0–1000 m). L'anomalie en Ce est due à l'oxydation du Ce^{3+} en Ce^{4+} , précipitant sous forme de cérianite dans les eaux oxygénées.

L'eau des différents océans (Atlantique, Pacifique) présente des compositions isotopiques distinctes en Nd ($^{143}Nd/^{144}Nd$), reflétant les apports continentaux et le temps de résidence court des REE (300 ans) par rapport au temps de mélange des océans (1000 ans) (Broecker & Peng, 1987). Il a été estimé que 90% des REE contenues dans l'eau de mer proviennent des continents (McCulloch & Wasserburg, 1978; O'nions & Pankhurst, 1978; Piepgras & Wasserburg, 1980, 1982; Goldstein & Jacobsen, 1987; Amakawa, Alibo, & Nozaki, 2000).

2.2.4.2 Fleuves et rivières

La répartition et le comportement des REE dans les eaux des fleuves et des rivières ont été étudiés par plusieurs auteurs (Goldstein & Jacobsen, 1988; Elderfield et al., 1990; Sholkovitz, 1992, 1995; Bau & Dulski, 1996; Dupré et al., 1996; Gaillardet et al., 1997; Viers et al., 1997; Eikenberg et al., 1997; Gaillardet et al., 2003; Steinmann & Stille, 2008), et les lacs Fee, Gaudette, Lyons, et Long (1992); Shacat, Green, Decarlo, et Newell

(2004); Johannesson et al. (1994); Johannesson et Zhou (1999); Munemoto et al. (2020).

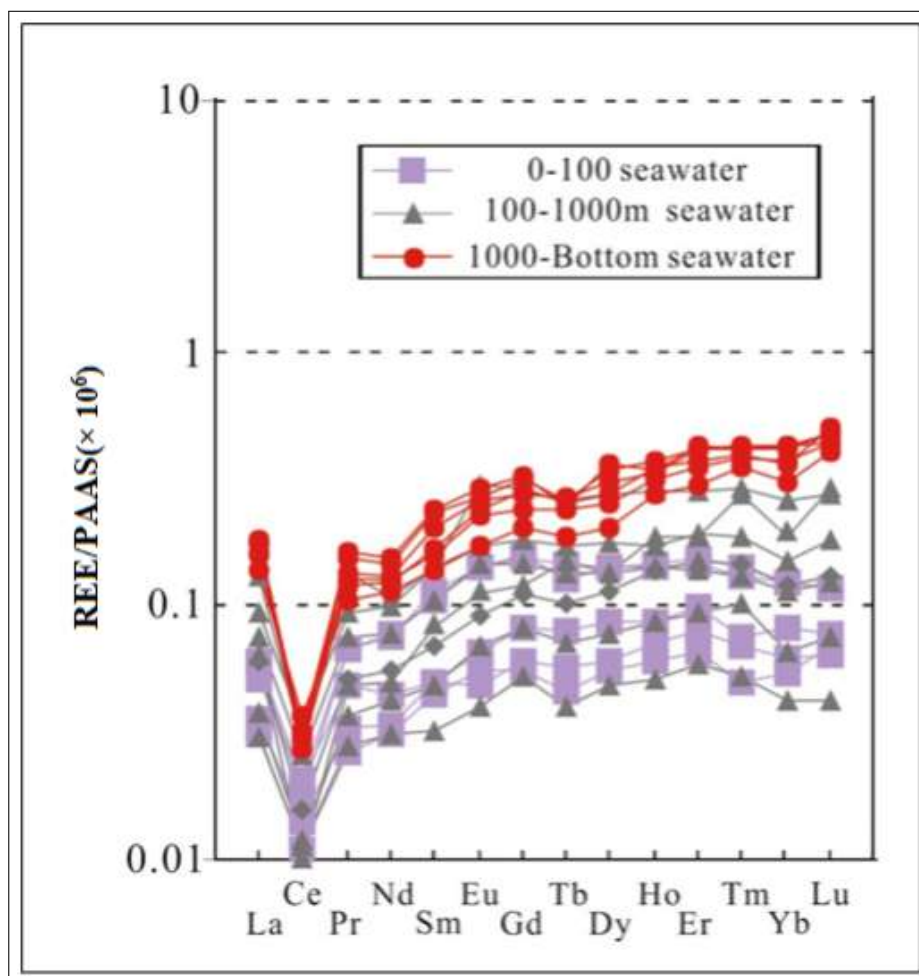


FIGURE 2.9 – Spectres de distribution des terres rares de l'eau de mer normalisés par le PAAS dans les eaux de la mer ouest du Pacifique (Deng et al., 2017).

Les concentrations en REE mesurées dans les fleuves et les rivières (Fig. 2.10) sont très variables, allant de valeurs similaires à celles de l'eau de mer à 10–100 fois plus élevées (cas du fleuve Congo et de la rivière Sanaga) (Viers et al., 1997; Braun et al., 1998).

Les spectres sont plus variés que dans l'eau de mer, souvent enrichis en LREE, avec des anomalies en Ce variables : négatives dans certains fleuves comme le Mississippi, absentes dans d'autres comme l'Amazone. Des anomalies positives en Gd ont été observées dans des zones industrielles, dues aux rejets anthropiques (Bau & Dulski, 1996). Les colloïdes (organiques et minéraux) jouent un rôle clé dans le transport des REE, et les eaux acides favorisent des concentrations plus élevées en REE en raison de la désorption des particules.

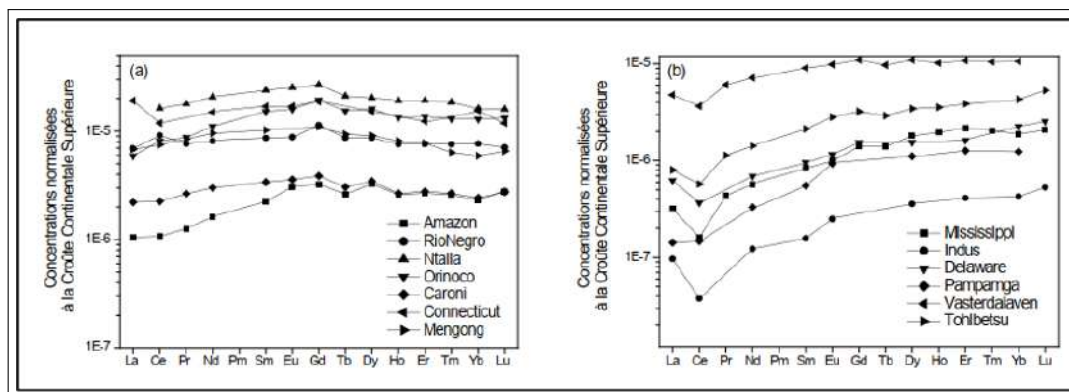


FIGURE 2.10 – Spectres de REE normalisés à la Croûte Continentale Supérieure d’eaux de rivières montrant (a) un enrichissement en REE légères à intermédiaires et (b) un enrichissement en REE lourdes (Elderfield et al., 1990 ; Goldstein & Jacobsen, 1988 ; Sholkovitz, 1995)

2.2.4.3 Eaux souterraines

D’après les travaux de Johannesson et al. (2005), les terres rares (TR) sont des outils géochimiques puissants pour tracer les processus géochimiques dans les systèmes d’eaux souterraines. Leurs propriétés chimiques permettent d’étudier l’évolution hydrochimique des eaux souterraines dans des systèmes complexes. Les études ont montré que les concentrations et les profils de TR dans les eaux souterraines peuvent varier de manière significative le long des écoulements. Ces variations reflètent les interactions eau-roche, c’est pourquoi les TR peuvent être utilisées comme traceurs des écoulements et du mélange régional des eaux souterraines. Les rapports entre les différentes TR permettent de caractériser les signatures géochimiques des eaux souterraines et d’identifier les sources et les processus à l’origine de ces signatures. En complément des approches classiques basées sur la chimie des ions majeurs, les TR sont des outils puissants pour comprendre la dynamique des systèmes d’eaux souterraines.

Plusieurs références ont contribué à des études sur l’hydrochimie des REE dans les différents systèmes de nappes aquifères : (ex. Smedley (1991) ; Johannesson, Lyons, Stetzenbach, et Byrne (1995) ; Johannesson, Stetzenbach, Hodge, et Lyons (1996) ; Viers et al. (1997) ; Braun et al. (1998) ; Johannesson et Zhou (1999) ; Dia et al. (2000) ; Johannesson et Hendry (2000) ; Johannesson et al. (2005) ; Deluca, Mongelli, Paternoster, et Zhu (2020) ; I. E. Nezli et al. (2024)).

Ces travaux ont porté sur les nappes de différentes régions du monde (e.g., Carnmenellis du sud-ouest de l'Angleterre, les eaux fossiles de la nappe du Continental Intercalaire du Sahara d'Algérie, l'aquifère du Nevada dans l'ouest des États-Unis, et l'aquifère de rhyolite du centre du Mexique).

D'après [Johannesson et al. \(2005\)](#), les eaux souterraines d'un aquifère rhyolitique à La Muralla, au Mexique, montrent un fractionnement (Fig. 2.11) marqué par rapport au schiste moyen (Johannesson *et al.*, et Johannesson et Hendry, 2000) et aux roches volcaniques calco-alkalines locales, notamment les ignimbrites rhyolitiques semblables à celles de l'aquifère. La complexation des terres rares dans les eaux de l'aquifère est majoritairement carbonatée. L'enrichissement en terres rares lourdes (HREE) est attribué à leur plus forte tendance à rester en solution sous forme de complexes négativement chargés ($\text{Ln}(\text{CO}_3)^{2-}$). Les terres rares légères (LREE), quant à elles, ont une plus grande disposition à s'adsorber sur les surfaces des roches de l'aquifère, en raison de leur présence sous forme de complexes chargés positivement (LnCO_3^+) ou d'ions libres (Ln^{3+}). En outre, tous les échantillons d'eau souterraine de La Muralla présentent des anomalies négatives de Ce (Fig. 2.11).

Les principaux résultats obtenus dans les différents aquifères du monde montrent que :

- Les concentrations et les spectres des REE dans les eaux souterraines peuvent varier significativement le long des écoulements, reflétant les interactions eau-roche.
- Les eaux souterraines ont généralement des teneurs en REE plus élevées et plus variables que les rivières, avec un enrichissement en terres rares légères (LREE) par rapport aux terres rares lourdes (HREE).
- L'étude de bassins versants au Cameroun a montré que les processus d'altération et les conditions d'oxydo-réduction contrôlent le partage sélectif du cérium (Ce) par rapport aux autres REE.
- Dans le système de nappes du sud du Nevada, la distribution des REE dépend de la concentration en ion carbonate (CO_3^{2-}), les eaux riches en CO_3^{2-} ayant des

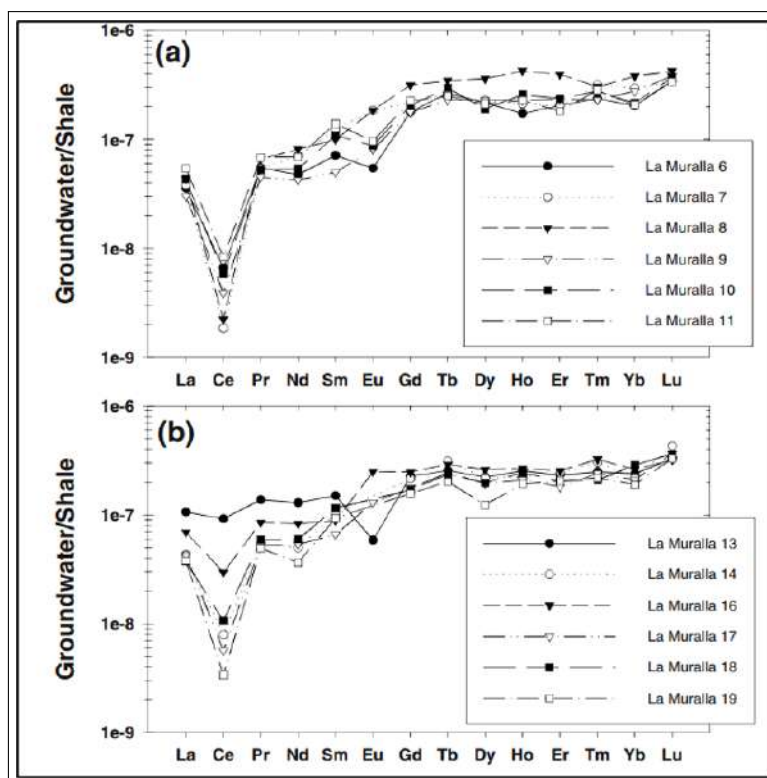


FIGURE 2.11 – Les spectres des REE normalisés en fonction du schiste des eaux de La Muralla (Johannesson et al., 2005).

teneurs en REE plus élevées et des anomalies en Ce moins fortes. Cela s'explique par la compétition entre adsorption des LREE et complexation des HREE en solution.

En conclusion, les REE peuvent être utilisées comme traceurs conservatifs des circulations d'eau souterraine, donnant des résultats comparables à d'autres traceurs comme le tritium ou les isotopes de l'uranium.

2.3 Conclusion

Les terres rares (REE) libres en solution sont généralement peu abondantes, en raison de leur faible solubilité dans l'eau. De nombreuses recherches mettent en évidence le rôle déterminant de la chimie des solutions et des interfaces dans le contrôle des concentrations en REE dans les eaux de surface, un rôle surpassant celui des teneurs dans les roches mères (Goldstein & Jacobsen, 1988 ; Elderfield et al., 1990 ; Sholkovitz, 1995). La composition des spectres de REE et leur concentration en solution résultent d'un ensemble de processus

complexes, capables de provoquer leur fractionnement. Ces processus sont influencés par divers facteurs environnementaux, notamment le pH, la température, le potentiel redox et la force ionique.

Quatre processus principaux contrôlent la répartition des REE en solution :

1. **La complexation avec des anions inorganiques** (par exemple, carbonates, sulfates) et des anions organiques simples de faible poids moléculaire (par exemple, acide acétique, acide lactique).
2. **La complexation avec des colloïdes organiques**, tels que les substances humiques.
3. **Les mécanismes d'adsorption et de désorption** sur les surfaces minérales et les colloïdes inorganiques (par exemple, oxyhydroxydes de Fe, Mn et Al, argiles).
4. **Les processus de précipitation**, comme la formation de CeO_2 .

Ainsi, le spectre d'une eau filtrée reflète celui du matériau source, modifié par les constantes de complexation ou d'adsorption des REE avec les particules, les colloïdes et les ligands présents en solution. Cette dynamique explique la diversité des spectres observés, traduite par des enrichissements ou des appauvrissements relatifs en terres rares lourdes, ou encore par la présence ou l'absence d'anomalies négatives en cérium.

Chapitre 3 Matériel et méthodes

3.1 Introduction

Dans ce chapitre, nous exposons la méthodologie adoptée et le matériel analytique utilisé pour déterminer les éléments majeurs et en traces (terres rares et isotopes) dans les eaux du Continental Intercalaire, mais aussi la stratégie d'échantillonnage et de conservation des échantillons.

3.2 Échantillonnage des points d'eau

Parmi trente-deux échantillons provenant de puits exploitant l'aquifère du Continental Intercalaire et prélevés lors d'une campagne d'échantillonnage antérieure, principalement consacrée à une étude sur la distribution des ions majeurs et la caractérisation isotopique des eaux de la nappe du CI (Abdelali et al., 2020), seize échantillons ont été sélectionnés pour la détermination des Éléments de Terres Rares et Yttrium (REE+Y) (Fig. 3.1).

Les échantillons ont été prélevés au cours du mois de février 2018 dans les régions de Ouargla (A23, A24, A26, A31, A32 et A33), Touggourt (A2, A7, A9 et A11), Djamâa (A12, A14, A16 et A18) et Meghaïer près de Chott Melghir (A19 et A22). Les échantillons d'eau ont été collectés dans des bouteilles en polyéthylène (PE) préalablement nettoyées et lavées à l'acide nitrique (trempées dans de l'acide nitrique à 2% pendant au moins 2 heures, puis rincées à l'eau ultrapure). Après filtration des échantillons à $< 0,45 \mu\text{m}$ pour analyse selon les conditions et normes standards préalablement établies (Rodier, Geoffray, & Rodi, 1996), le pH, la température et la conductivité électrique (CE) ont été mesurés *in-situ* à l'aide d'un instrument multiparamétrique (HQ40D, HACH). L'étalonnage du pH a été réalisé à l'aide de 04 étalons (2, 4, 9 et 14), tandis que la conductivité l'a été avec des solutions standard (1 000 $\mu\text{S}/\text{cm}$ et 18 mS/cm).

Les concentrations en sodium (Na^+) et en potassium (K^+) ont été analysées à l'aide d'un spectrophotomètre à flamme (PFP 7, JENWAY) au Laboratoire de Géologie du Sahara, Université de Ouargla, Algérie. Les sulfates (SO_4^{2-}), les chlorures (Cl^-) et les

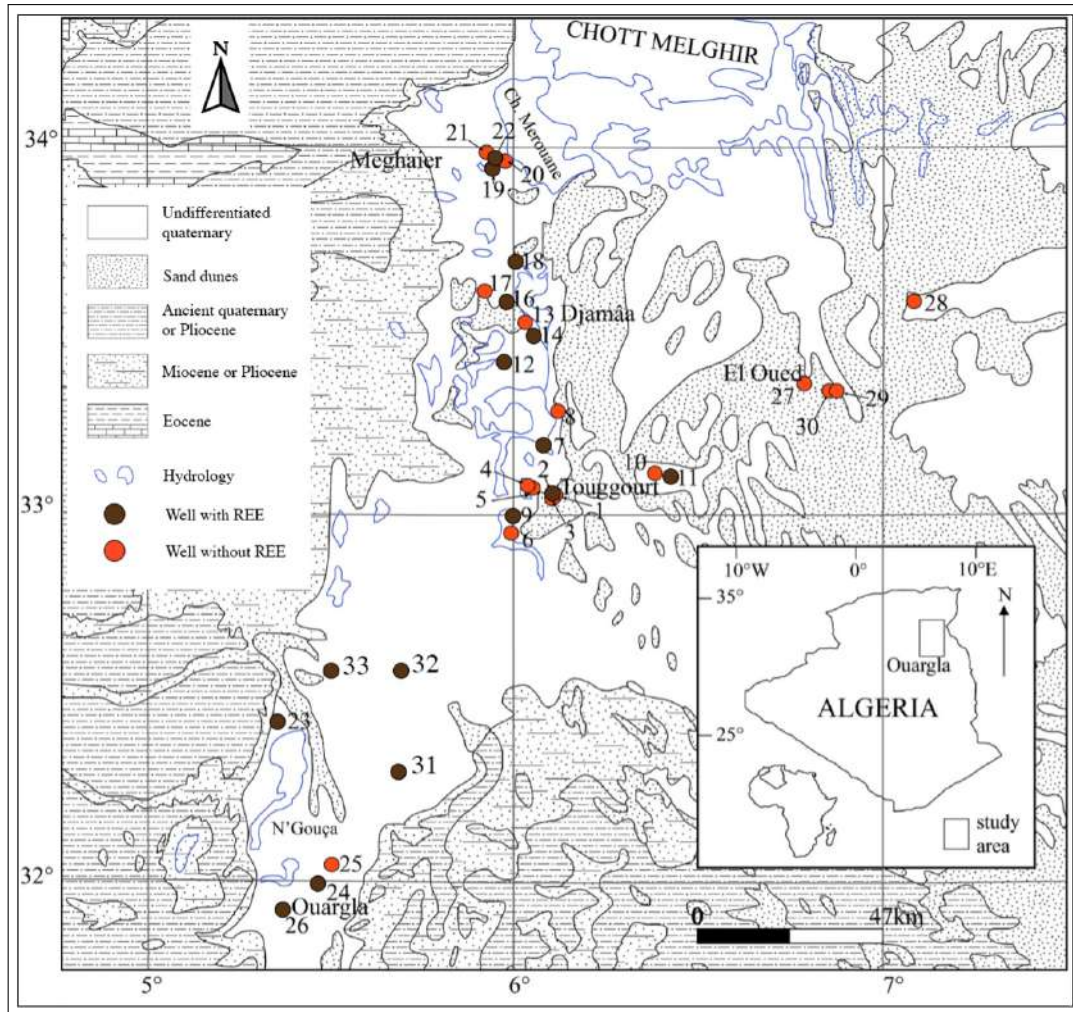


FIGURE 3.1 – Carte d’inventaires des forages sélectionnés pour analyse des terres rares modifiée (après Busson.G (1972) and Abdelali et al. (2020)).

nitrate (NO_3^-) ont été mesurés à l’aide d’un spectrophotomètre (DR2000, HACH). Les bicarbonates (HCO_3^-) ont été déterminés par titrage. Le magnésium (Mg^{2+}) et le calcium (Ca^{2+}) ont été déterminés par titrage complexométrique en utilisant le protocole de l’acide Éthylène Diamine Tétra Acétique (EDTA). Ce dernier forme avec les cations des complexes dont la stabilité dépend essentiellement du pH.

Tous les échantillons présentaient des déséquilibres de charge inférieurs ou égaux à 5% indiquant leur fiabilité, à l’exception de l’échantillon A31 qui présentait un déséquilibre de charge proche de 6% (Abdelali et al., 2020).

3.3 Analyse des terres rares

L'analyse des REE+Y, Si, U et Mn a été réalisée à l'aide d'un instrument ICP-MS (Agilent 7700x, ICP-MS Santa Clara, CA) (Fig. 3.2) au Laboratoire de l'Arizona pour les contaminants émergents (ALEC) de l'Université de l'Arizona, aux États-Unis. Les isotopes de ^{89}Y , ^{139}La , ^{140}Ce , ^{141}Pr , ^{144}Nd , ^{147}Sm , ^{153}Eu , ^{157}Gd , ^{159}Tb , ^{163}Dy , ^{165}Ho , ^{167}Er , ^{169}Tm , ^{174}Yb et ^{175}Lu ont été utilisés pour quantifier les terres rares et l'Yttrium (REE+Y) dans les échantillons d'eau issus de forages captant la nappe du Continental Intercalaire. La gamme de quantification utilisée sur cet instrument allait de 1 à 3000 ng/l.

Les étalons de calibration ont été préparés à partir d'une solution de stock multi-éléments (AccuStandard Inc., New Haven CT) diluée dans 1% de HNO_3 (acide de qualité AriStar-Plus, VWR Scientific). Les courbes d'étalonnage comprennent au moins 7 points avec des coefficients de corrélation > 0.995 , et vont de 1, 2, 5, 10, 100, 500, 1000, à 3000 ng/l pour REE+Y.

Le protocole de contrôle de qualité par lot comprend un blanc d'étalonnage continu (CCB), une solution de vérification d'étalonnage continu (CCV) et au moins un échantillon de contrôle de qualité (QCS) de 50 ng/l à analyser juste après l'étalonnage. Les solutions QCS proviennent du National Institute of Standards and Technology (une deuxième source indépendante). Le matériau de référence standard (SRM) du NIST « Trace Elements in Water » (n° 1643e) a été régulièrement utilisé pour le contrôle de la qualité de l'eau. Les réponses CQ acceptables doivent se situer entre 90 et 110 % de la valeur certifiée.

3.4 Précision et correction des interférences analytiques

L'écart-type relatif (RSD) des trois lectures se situe généralement entre 1 et 5 %, bien qu'il puisse être plus élevé pour des concentrations plus proches des limites de détection de l'instrument (IDL). Les limites de quantification (LOQ) sont calculées à partir de la

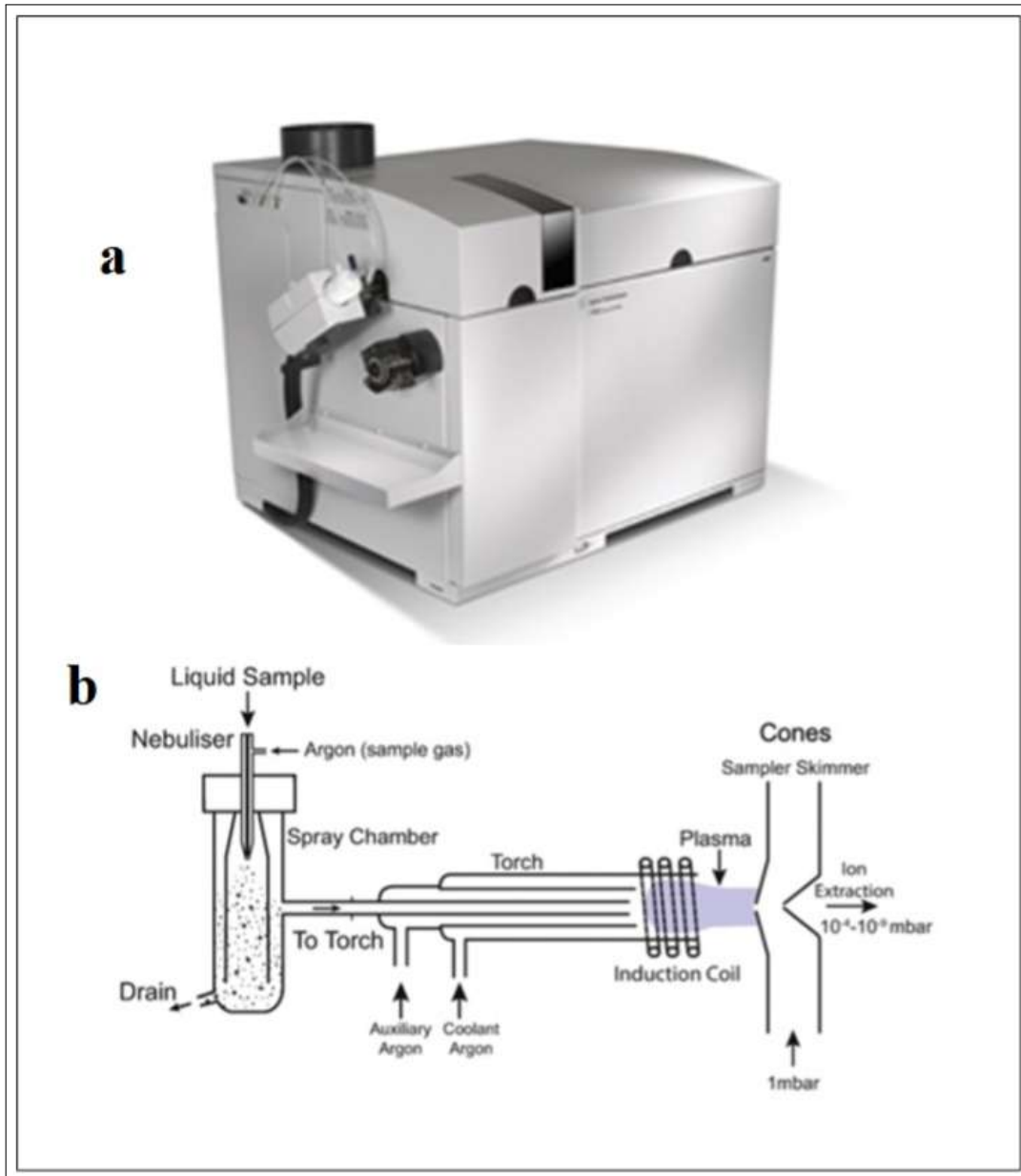


FIGURE 3.2 – (a) L'ICP-MS utilisé (Agilent 7700x, ICP-MS Santa Clara, CA) et ses différents composés (b).

LDI multipliée par les facteurs de dilution de l'échantillon utilisés. Nous avons utilisé une mise en forme conditionnelle pour mettre en évidence les valeurs d'échantillon inférieures à la limite de quantification pour chaque élément de terre rare.

La limite inférieure de quantification (LOQ) est de 1 ng/l pour l'yttrium, de 2 ng/l pour le La et le Ce, et de 5 ng/l pour le reste des terres rares. La précision de l'écart-type relatif (RSD) analytique était en moyenne de 5,97 % pour Y, 9,08 % pour La, 9,74 % pour Ce, 17,88 % pour Pr, 16,57 % pour Nd, 3,39 % pour Sm, 69,38 % pour Eu, 19,49 % pour Gd, 16,70 % pour Tb, 20,99 % pour Dy, 16,84 % pour Ho, 26,35 % pour Er, 24,91 % pour Tm, 20,28 % pour Yb, et 16,28 % pour Lu.

La variabilité est assez élevée lorsque les valeurs sont proches ou inférieures aux limites de détection. Les données sur les fluorures proviennent de la littérature ([Edmunds et al., 2003](#) ; [I. Nezli, 2009](#)).

Pour éviter les interférences positives entre éléments en raison de la formation d'oxydes dans le plasma ICP-MS, une réduction du débit de gaz du nébuliseur augmente la température du plasma et réduit donc la formation d'oxydes en utilisant des solutions contenant 1 ppb de Ce. Cela permet à l'opérateur de contrôler le rapport de CeO produit. Le rapport CeO/Ce est généralement inférieur à 2%.

En outre, les chevauchements d'interférences spectrales causés par les isotopes d'oxyde formés à partir de lanthanides plus légers (par exemple, Eu) et de Ba sur des éléments moyens et plus lourds peuvent être corrigés à l'aide d'équations mathématiques décrites dans [de Boer \(2000\)](#) et [Raut, Huang, Aggarwal, et Lin \(2005\)](#). Le processus consiste à scanner toutes les masses d'isotopes REE+Y tout en aspirant des solutions d'éléments uniques et en examinant la réponse du signal en nombre de comptes par seconde (CPS) afin de détecter les interférences positives :

$$^{153}\text{Eu} \approx 0.00105 \times ^{137}\text{Ba}.$$

Où : 0.00105 représente le rapport entre les CPS scannés à ^{153}BaO ($^{137}\text{Ba} + ^{16}\text{O}$) et ^{137}Ba .

3.5 Modélisation géochimique

Les indices de saturation (SI) et la spéciation aqueuse des REE+Y ont été déterminés par le modèle thermodynamique PHREEQC Interactive 3.7.3-15968, avec l'équation étendue de [Debye et Hückel \(1923\)](#) (force ionique jusqu'à 0,1 Mole/Kg) ([Parkhurst & Appelo, 2013](#)). Ceci a également été testé précédemment par [Johannesson et al. \(2017\)](#) pour les eaux ayant une force ionique jusqu'à 0,75 mol/kg. La base de données utilisée sous PHREEQC est `wateq4fREYsKinetics.dat` introduite pour les calculs fournis par C.A. Cravotta III, U.S. Geological Survey ([Hedin, Stuckman, Cravotta, Lopano, & Capo, 2024](#)). Cette base de données utilise les constantes de stabilité des complexes inorganiques (ligands) pour les lanthanides et l'yttrium (Ln) en fonction de la force ionique (e.g., ([Millero, 1992](#); [Johannesson et al., 2017](#)) :

- LnCO_3^+ , $\text{Ln}(\text{CO}_3)_2^-$ et LnF^+ ([Y. Luo & Millero, 2004](#));
- LnHCO_3^+ ([Millero, 1992](#));
- LnSO_4^+ et $\text{Ln}(\text{SO}_4)_2^-$ ([Schijf & Byrne, 2004](#));
- LnOH^+ ([Klungness & Byrne, 2000](#));
- LnCl^+ ([Y.-R. Luo & Byrne, 2007](#));
- LnPO_4 ([Lee & Byrne, 1992](#)).

3.6 Normalisation des terres rares

Les concentrations de REE+Y ont été normalisées par rapport au Post Australian Archean Shale (PAAS) ([McLennan, 1989](#)). Les anomalies ont été calculées selon les formules suivantes :

- Anomalie en cérium (Ce/Ce^*) ([Wright, Seymour, & Shaw, 1984](#)) :

$$\text{Ce}/\text{Ce}^* = \frac{3\text{Ce}_N}{2\text{La}_N + \text{Nd}_N};$$

— Anomalie en europium (Eu/Eu^*) ([W. Wang, Bolhar, Zhou, & Zhao, 2018](#)) :

$$\text{Eu}/\text{Eu}^* = \frac{\text{Eu}_N}{0.67\text{Sm}_N + 0.33\text{Tb}_N};$$

— Anomalie en samarium (Sm/Sm^*) ([Alibo & Nozaki, 1999](#)) :

$$\text{Sm}/\text{Sm}^* = \frac{3\text{Sm}_N}{\text{Nd}_N + 2\text{Eu}_N};$$

— Anomalie en yttrium (Y/Y^*) ([Fazio, Scasso, Castro, & Carey, 2007](#)) :

$$\text{Y}/\text{Y}^* = \frac{2\text{Y}_N}{\text{Dy}_N + \text{Ho}_N}.$$

Où N fait référence à la normalisation PAAS.

3.7 Analyse isotopique

L'analyse des isotopes $\delta^{18}\text{O}(\text{SO}_4)$ et $\delta^{34}\text{S}(\text{SO}_4)$ a été réalisée au laboratoire de l'environnement de l'Université de l'Arizona, aux États-Unis, selon la méthode décrite par [Abdelali et al. \(2020\)](#)

3.8 Conclusion

Nous estimons que le développement de techniques analytiques a permis d'effectuer des analyses sur les REE+Y dans les eaux de la nappe du Continental Intercalaire, même si les concentrations sont relativement faibles, de l'ordre de 10 ng/l et parfois inférieures à la limite de détection. Un formatage conditionnel a été appliqué pour mettre en évidence les valeurs des échantillons inférieures à la limite de quantification pour chaque analyse. Cela a été possible grâce aux techniques de pointe utilisées dans les laboratoires de l'Arizona, qui offrent une haute gamme de précision.

Chapitre 4 Résultats et discussion

4.1 Introduction

Dans ce chapitre, nous présentons les principaux résultats sur l'hydrogéochimie de la nappe du Continental Intercalaire dans sa partie orientale. Ensuite, nous nous focalisons sur les premières données des terres rares dans les eaux de cette nappe (distribution, anomalies et spéciation), puis nous abordons l'interprétation de ces résultats en mettant en évidence la relation des complexes sulfatés-REE avec le soufre 34.

4.2 Résultats

4.2.1 Hydrogéochimie du Continental Intercalaire

Dans les seize échantillons d'eau analysés (Tableau 4.1), la température mesurée varie de 47,80 °C à Ouargla amont à 65,1 °C à Meghaier en aval (moyenne = 56,51 ± 4,33 °C). Les valeurs du pH, comprises entre 6,9 et 8,35 (moyenne = 7,31 ± 0,44), indiquent une eau neutre à alcaline. La conductivité électrique (CE) se situe entre 1900 et 3830 µS/cm (moyenne = 2770,70 ± 473,74 µS/cm), reflétant une minéralisation totale (TDS) importante, avec des concentrations allant de 1170 à 2309 mg/l (moyenne = 1608,50 ± 261,47 mg/l).

Parmi les principaux ions dissous :

- Les concentrations en chlorures (Cl^-) varient de 320 à 650 mg/l (moyenne = 407,06 ± 77,63 mg/l).
- Les sulfates (SO_4^{2-}) fluctuent entre 450 et 730 mg/l (moyenne = 584,69 ± 91,93 mg/l).
- Les bicarbonates (HCO_3^-) se situent entre 106,80 et 198,30 mg/l (moyenne = 133,67 ± 23,81 mg/l).
- Les concentrations en nitrates (NO_3^-) sont généralement faibles, variant de 0 à 22,75 mg/l (moyenne = 7,26 ± 8,97 mg/l).

Pour les principaux ions cationiques :

- Sodium (Na^+) : 217–320 mg/l (moyenne = 256,16 ± 28,68 mg/l).

- Magnésium (Mg^{2+}) : 62,50–156 mg/l (moyenne = $92,69 \pm 27,33$ mg/l).
- Calcium (Ca^{2+}) : 80–180 mg/l (moyenne = $117,69 \pm 27,88$ mg/l).
- Potassium (K^+) : 20–50 mg/l (moyenne = $27,76 \pm 7,54$ mg/l).

TABLEAU 4.1 – Statistiques des données physicochimiques des eaux du CI.

Variable	Moyenne	Min	Max	Écart-type
T (°C)	56.51	47.8	65.1	4.33
pH	7.31	6.9	8.35	0.44
P (μ g/l)	1.61	0.7	3.2	0.77
Ca (mg/l)	117.69	80	180	27.88
Mg (mg/l)	92.69	62.5	156	27.33
Na (mg/l)	256.16	217	320	28.68
K (mg/l)	27.76	20	50	7.54
Cl (mg/l)	407.06	320	650	77.63
SO ₄ (mg/l)	584.69	450	730	91.93
HCO ₃ (mg/l)	133.67	106.8	198.3	23.81
SiO ₂ (mg/l)	32.71	28.3	39.4	2.94
F ⁻ (mg/l)	0.51	0.42	0.70	0.08

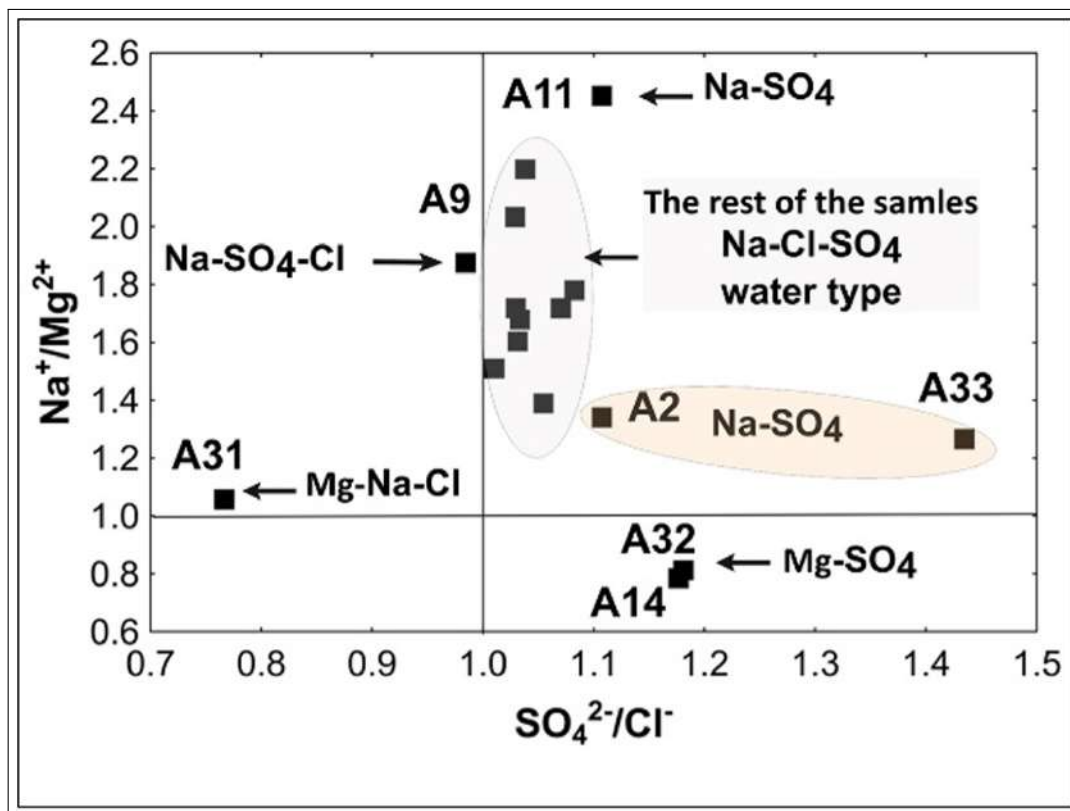


FIGURE 4.1 – Diagramme des faciès chimiques des eaux par les rapports ioniques (concentrations en méq/l).

Le faciès géochimique dominant est sulfaté chloruré sodique (Fig. 4.1), bien que certains échantillons présentent d'autres faciès tels que sulfaté sodique (A2, A11 et A33), sulfaté magnésien (A14 et A32), chloruré sulfaté sodique (A9) et chloruré sodique et magnésien (A31).

Les concentrations en silice (SiO_2) varient entre 28,30 et 39,40 mg/l (moyenne = $32,71 \pm 2,94$ mg/l), tandis que celles en fluorures (F^-) oscillent entre 0,42 et 0,70 mg/l (moyenne = $0,51 \pm 0,08$ mg/l).

4.2.2 La distribution des REE+Y dans les eaux du CI

Les concentrations en éléments des terres rares (REE+Y) et les indices de fractionnement correspondants sont présentés dans le tableau 4.2. La charge totale dissoute ($\Sigma\text{REE+Y}$) est comprise entre 14.12 et 57.97 ng/l (moyenne = 31.64 ± 11.36 ng/l). Les terres rares légères (LREE, du La au Eu) présentent des teneurs relativement faibles, allant de 1.85 à 23.42 ng/l (moyenne = 8.77 ± 6.38 ng/l), par rapport aux terres rares lourdes (HREE, du Gd au Lu, incluant l'Y), dont les concentrations varient de 11.64 à 32.74 ng/l (moyenne = 22.25 ± 5.77 ng/l). À cet effet, il est notable que la concentration en yttrium varie de 9.98 à 26 ng/l (moyenne = 18.34 ± 4.61 ng/l). Les teneurs en cérium oscillent entre 0.70 et 11.92 ng/l, ce qui est similaire à celles du lanthane (0.50 à 9.14 ng/l).

Les profils normalisés au PAAS (Post Archean Australian Shale) des terres rares (Fig. 4.2) révèlent généralement une anomalie négative en Ce, bien que certains échantillons présentent un rapport Ce/Ce* proche de 1. De plus, les profils REE+Y normalisés par le PAAS sont caractérisés, dans la majorité des échantillons, par des anomalies Eu positives, à l'exception des échantillons A2 ($\text{Eu}/\text{Eu}^* = 0.74$), A12 ($\text{Eu}/\text{Eu}^* = 0.68$) et surtout A32 ($\text{Eu}/\text{Eu}^* = 0.05$).

Par ailleurs, des anomalies indéterminées en Sm ont été enregistrées dans sept échantillons, tandis que huit montrent des anomalies fortement négatives. Un seul échantillon (A32) présente une anomalie positive, avec un rapport $\text{Sm}/\text{Sm}^* = 4.71$.

TABLEAU 4.2 – Concentrations des terres rares et indices de fractionnement.

REY (ng/l)	Mean	Ect.	A2	A7	A9	A11	A12	A14	A16	A18	A19	A22	A23	A24	A26	A31	A32	A33
La	2.41	2.19	0.9	4.2	9.1	2.3	2.9	2.1	1.2	1.6	2.7	4.9	2.4	1.1	0.5	1.1	0.5	1.1
Ce	3.89	3.27	1.2	9.3	3.9	5.6	4.3	5.1	1.8	1.5	6.0	11.9	5.6	1.8	0.7	1.2	1.1	1.2
Pr	0.44	0.31	0.2	1.0	0.4	0.7	0.5	0.6	0.2	0.4	0.6	1.2	0.6	0.2	0.0	0.2	0.2	0.2
Nd	1.87	1.22	0.7	3.8	1.9	2.9	1.5	2.6	1.2	0.9	2.5	4.7	2.8	1.0	0.6	1.1	0.9	0.9
Sm	0.16	0.24	0.1	0.5	0.1	0.1	ind	ind	ind	ind	ind	0.8	ind	0.1	ind	0.5	0.3	0.0
Eu	0.62	0.52	0.0	0.5	0.5	1.4	0.1	1.2	0.7	1.0	0.5	1.8	0.8	0.6	0.6	0.2	0.0	0.1
Gd	1.69	0.58	1.0	2.2	1.4	1.9	1.9	2.0	1.4	1.0	2.4	2.8	2.1	0.9	0.9	1.9	1.9	1.4
Tb	0.19	0.09	0.1	0.3	0.2	0.3	0.2	0.2	0.1	0.2	0.1	0.4	0.1	0.1	0.1	0.3	0.2	0.2
Dy	0.80	0.42	0.7	1.5	0.4	1.4	0.7	0.9	0.6	0.6	0.7	1.6	0.7	0.4	0.2	1.0	1.0	0.6
Y	18.34	4.61	17.5	26.0	17.0	25.2	17.5	16.9	17.4	19.7	19.2	26.0	13.1	12.0	10.0	16.5	20.5	19.0
Ho	0.24	0.10	0.2	0.4	0.3	0.3	0.2	0.2	0.1	0.2	0.2	0.4	0.3	0.1	0.1	0.3	0.4	0.3
Er	0.50	0.21	0.5	1.0	0.6	0.5	0.6	0.4	0.3	0.4	0.5	0.8	0.4	0.2	0.2	0.5	0.8	0.5
Tm	0.11	0.03	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.2	0.1	0.1	0.1	0.2	0.2	0.1
Yb	0.38	0.13	0.3	0.6	0.3	0.4	0.3	0.3	0.3	0.3	0.4	0.7	0.4	0.5	0.2	0.3	0.5	0.4
Lu	0.00	0.02	ind	ind	ind	ind	ind	ind	ind	ind	ind	ind	ind	ind	0.1	ind	ind	ind
HREE	22.25	5.77	20.3	32.2	20.2	30.2	21.5	20.9	20.4	22.4	23.6	32.7	17.2	14.3	11.6	20.9	25.4	22.4
MREE	2.66	1.11	1.1	3.7	2.2	3.7	2.1	3.3	2.3	2.2	3.1	5.7	3.0	1.7	1.6	2.8	2.5	1.7
LREE	8.77	6.38	3.0	18.8	15.4	11.6	9.2	10.4	4.5	4.4	11.8	23.4	11.4	4.2	1.9	4.1	3.1	3.3
ΣREE	31.64	11.36	23.4	51.5	36.0	43.2	30.7	32.4	25.5	27.8	35.8	58.0	29.4	19.0	14.1	25.2	28.4	25.9
LREE/HREE	0.40	0.20	0.1	0.3	0.4	0.5	0.1	0.6	0.4	0.6	0.3	0.7	0.5	0.4	0.6	0.2	0.1	0.1
LREE/MREE	0.60	0.20	0.3	0.7	0.8	0.8	0.4	0.8	0.7	0.8	0.6	0.8	0.8	0.7	0.7	0.4	0.2	0.3
La/Yb	0.50	0.50	0.2	0.5	2.1	0.4	0.6	0.6	0.3	0.4	0.6	0.6	0.5	0.2	0.2	0.3	0.1	0.2
Gd/Yb	2.80	0.90	2.0	2.3	2.7	2.6	3.4	4.8	2.7	2.1	4.1	2.5	3.3	1.1	2.8	3.9	2.4	2.4
Ce/Ce*	0.80	0.30	0.7	1.1	0.3	1.0	0.8	1.0	0.7	0.5	1.0	1.1	1.0	0.8	0.6	0.5	0.7	0.6
Sm/Sm*	0.40	1.20	0.4	0.3	0.1	0.0	ind	ind	ind	ind	ind	0.1	ind	0.0	ind	0.6	4.7	0.0
Eu/Eu*	7.20	6.10	0.7	2.3	4.7	8.8	0.7	13.9	10.5	14.2	7.1	6.9	17.3	7.9	18.0	1.3	0.1	1.3
Y/Y*	3.70	1.20	3.5	2.6	3.6	3.2	3.9	3.3	4.7	4.8	4.1	2.6	2.4	4.3	6.9	2.4	2.7	3.5

Enfin, les rapports Y/Y* sont positifs dans tous les échantillons, variant entre 2.40 et 6.88. Le lutécium (Lu) n'a été détecté que dans un seul échantillon (A31).

4.3 La spéciation des REE+Y dans les eaux du CI

Les résultats de la spéciation des terres rares (REE+Y), selon les constantes de formation (Tableau. 4.3), dans l'eau fossile du Complexe Intercalaire (CI), sont présentés dans la figure 4.2. Les REE+Y sont principalement complexés avec des ions carbonates, représentant plus de 70 % (80 % en moyenne) dans les espèces LnCO_3^+ , LnCO_3^- et LnHCO_3^{2+} (Fig. 4.3a; Ln désigne les 15 lanthanides naturels REE + yttrium).

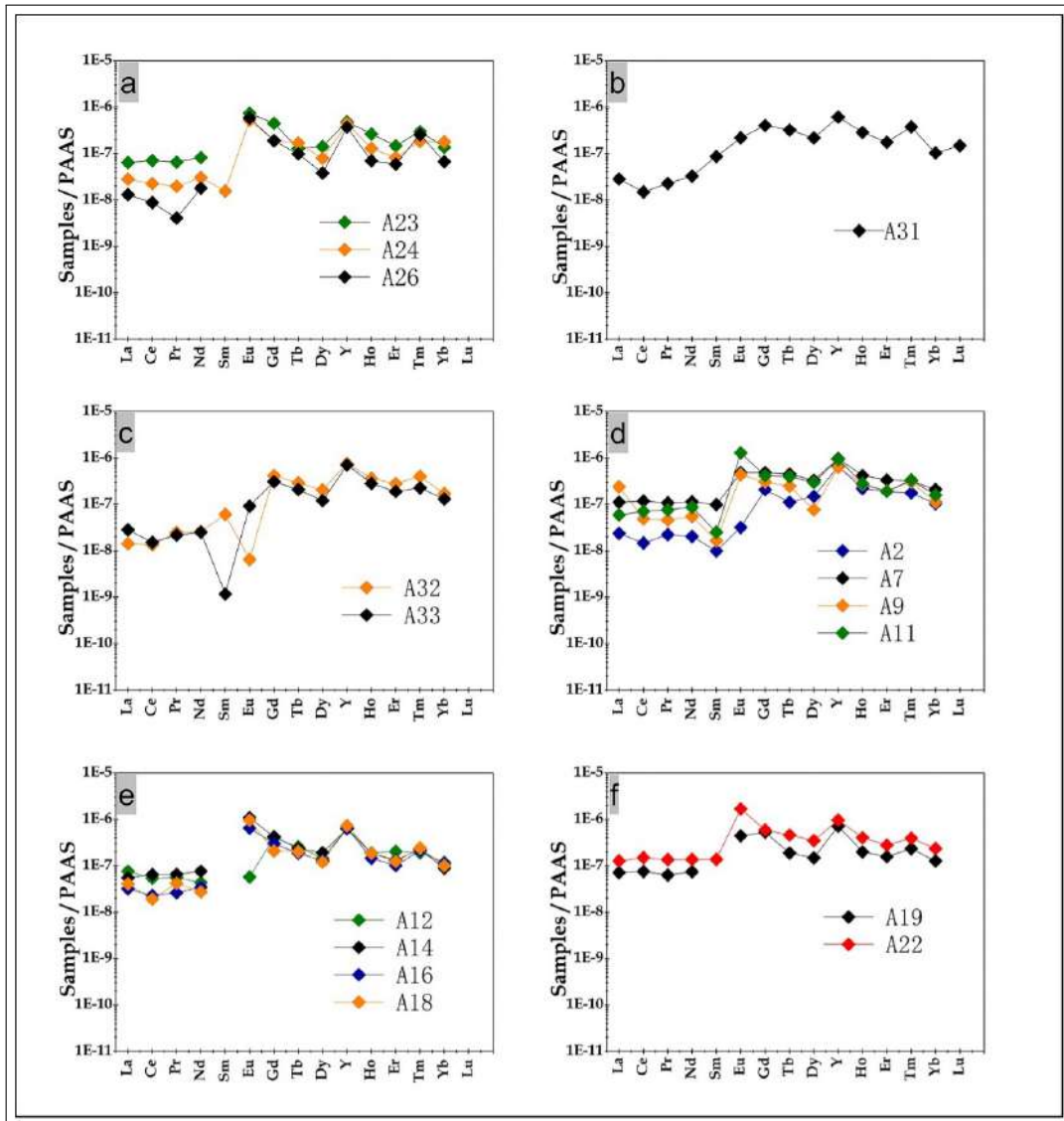


FIGURE 4.2 – Spectres normalisés REE+Y PAAS des eaux fossiles CI : (a) (b) Ouargla (c) puits avec pH>8.3 (d) Touggourt (e) Djamaa (f) Meghaïer.

TABLE 4.3 – Valeurs des constantes de stabilité de divers complexes inorganiques de REE+Y, calculées pour une force ionique égale à zéro à l'aide de la base de données waterq4fREYsKinetics.dat issue de PHREEQC Interactive 3.7.3-15968 (Parkhurst & Appelo, 2013)

Ligand	OH ⁻	F ⁻	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	CO ₃ ²⁻	SO ₄ ²⁻	PO ₄ ³⁻	Ref.
La	5.191	5.341	3.609	3.620	6.730	7.120	10.960	a
Ce	5.661	5.591	3.865	3.860	7.400	7.400	11.350	a
Pr	5.581	5.481	3.830	3.820	7.210	7.200	11.150	a
Nd	5.821	5.841	3.880	3.820	7.600	7.600	11.780	b
Pm	5.941	5.941	3.880	3.880	7.950	8.100	11.950	b
Sm	6.101	6.101	4.169	4.150	8.100	8.400	12.300	b
Eu	6.241	6.101	4.282	4.270	8.360	8.400	12.220	b
Gd	6.361	6.201	4.295	4.270	8.480	8.700	12.500	b
Tb	6.361	6.201	4.335	4.320	8.490	8.800	12.500	b
Dy	6.491	6.291	4.400	4.390	8.710	9.000	12.570	c
Ho	6.601	6.301	4.429	4.420	8.950	9.100	12.650	c
Er	6.481	6.271	4.269	4.270	8.900	9.200	12.450	c
Tm	6.661	6.301	4.492	4.490	9.150	9.300	12.520	c
Yb	6.761	6.361	4.382	4.390	9.350	9.450	12.990	c
Lu	6.731	6.411	4.252	4.250	9.680	9.600	12.990	d

(a) Klungness et Byrne (2000) ; (b) Lee et Byrne (1992) ; (c) Y. Luo et Millero (2004) ; (d) Y.-R. Luo et Byrne (2001) ; (e) Y.-R. Luo et Byrne (2007) ; (f) Millero (1992) ; (g) Y. Luo et Millero (2004) ; (h) Schijf et Byrne (2004) ; (i) waterqREYsKinetics.dat ; (j) Fay et al. (1969).

L'espèce LnCO_3^+ est la plus dominante, avec une moyenne de 51,22 %, suivie de l'espèce $\text{Ln}(\text{CO}_3)_2^-$ (27,64 % en moyenne), tandis que LnHCO_3^+ présente un taux très faible (0,29 % en moyenne). Toutefois, LnCO_3^+ reste à un niveau élevé pour toutes les terres rares, bien que sa concentration diminue généralement avec l'augmentation du pH, en particulier dans les échantillons A32 et A33. Par exemple, l'espèce YCO_3^+ atteint des taux élevés, variant entre 72,71 % et 88,79 % dans tous les échantillons avec un pH compris entre 7,4 et 8,35. À l'inverse, des taux relativement faibles sont enregistrés pour LaCO_3^+ et LuCO_3^+ , avec des moyennes respectives de 44,35 % et 43,98 %.

L'espèce $\text{Ln}(\text{CO}_3)_2^-$ montre des variations importantes selon les types de terres rares :

- LREE (terres rares légères) : de 9,35 % à 18,74 % ;
- MREE (terres rares intermédiaires) : de 25,06 % à 34,68 % ;

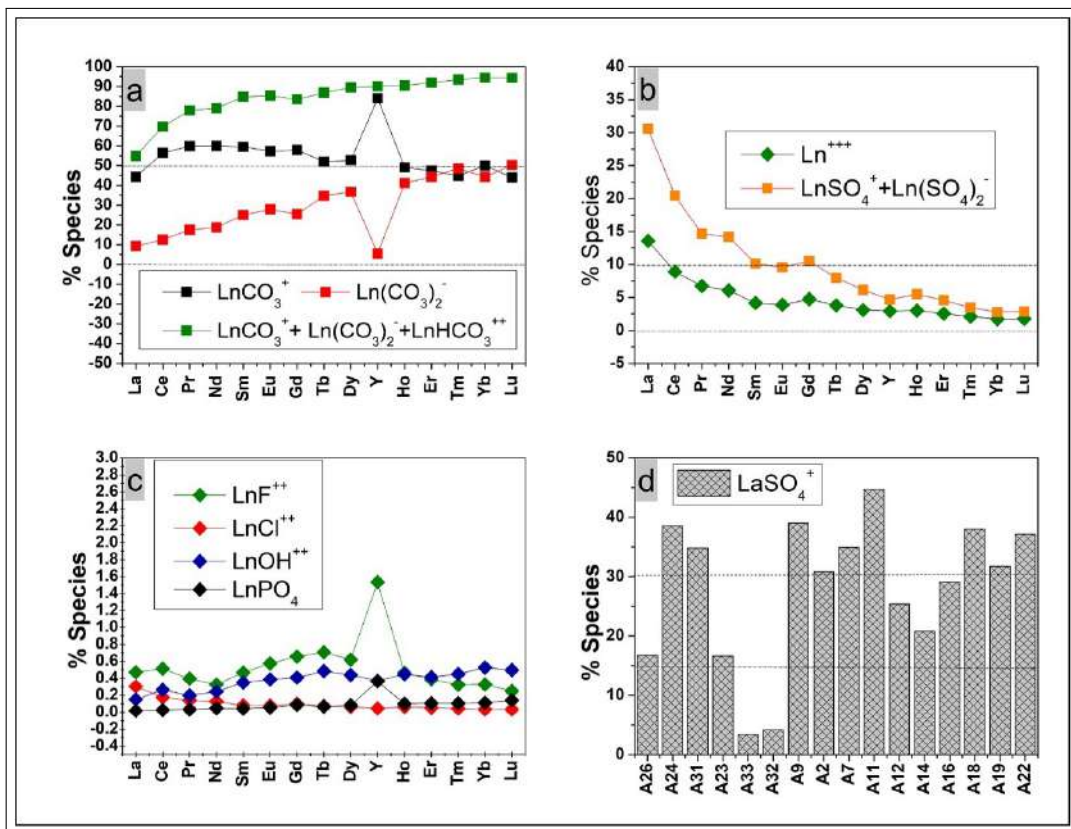


FIGURE 4.3 – Distribution des espèces de terres rares dans l’aquifère CI : (a) % moyen des espèces carbonatées, (b) % moyen des sulfates et des ions métalliques Ln³⁺, (c) % moyen des autres espèces, (d) % variation de LaSO₄⁺ dans différents puits.

— HREE (terres rares lourdes) : de 36,65 % à 50,33 %, particulièrement dans les échantillons A32 et A33 à pH alcalin, où des taux respectifs de 21,16 % et 25,57 % ont été enregistrés.

Un taux faible est observé pour le ligand $\text{Y}(\text{CO}_3)_2^-$, avec une moyenne de 5,46 % dans tous les échantillons.

La distribution moyenne de l'espèce LnSO_4^+ dans les eaux est de 8,49 %. Ce taux diminue progressivement du lanthane au lutécium, passant respectivement de 27,87 % à 2,43 %. LaSO_4^+ peut dépasser 30 % dans des eaux de forage à pH acide à neutre, comme A11 (44,72 %), A22 (38,03 %) et A24 (38,52 %). Une autre espèce de sulfate, $\text{Ln}(\text{SO}_4)_2^-$, est présente à un niveau moyen de 0,75 %. Les espèces de sulfate totales suivent le même schéma que l'espèce dominante LaSO_4^+ (Fig. 4.3b).

Les ions métalliques Ln^{3+} (Fig. 4.3b) affichent des pourcentages relativement élevés pour les terres rares légères :

— La (13,58 % en moyenne), Ce (8,91 %), Pr (6,71 %) et Nd (6,05 %).

Ces taux diminuent à moins de 2 % pour les terres rares lourdes. Cependant, des niveaux élevés de Ln^{3+} sont enregistrés dans des puits à pH acide ou neutre, comme dans les échantillons A11, A18 et A24.

L'espèce LnF^{2+} (Fig. 4.3c) reste généralement inférieure à 1 % pour presque toutes les terres rares, avec un taux particulièrement faible pour l'yttrium (1,54 % en moyenne). Les espèces phosphatées, comme LnPO_4 , enregistrent des niveaux très faibles (0,09 % en moyenne), à l'exception de YPO_4 , qui atteint 0,36 % (Fig. 4.3c). L'espèce LnCl^{2+} est pratiquement absente dans tous les échantillons.

L'espèce LaSO_4^+ (Fig. 4.3d) reste caractéristique du lanthane, avec des pourcentages estimés à plus de 30 % dans la plupart des échantillons. Ce taux est toutefois relativement faible dans les échantillons à pH alcalin, comme A32 et A33 (< 5 %).

Comme mentionné précédemment, l'eau fossile du CI se caractérise par des teneurs élevées en chlorures et sulfates, et le faciès sulfaté chloruré sodique ($\text{SO}_4\text{-Cl-Na}$) y prédomine, les espèces LnSO_4^+ étant les plus abondantes après les espèces $\text{Ln}(\text{CO}_3)^+$ et

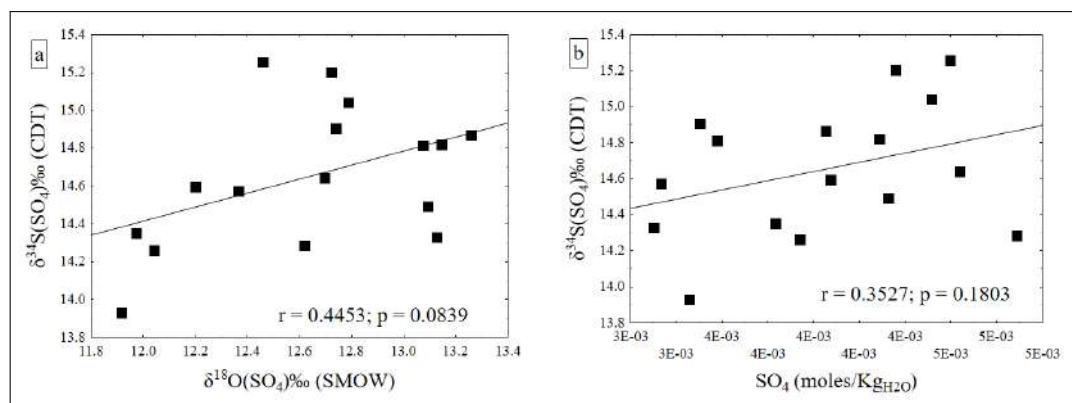


FIGURE 4.4 – Corrélations : (a) $\delta^{18}\text{O}(\text{SO}_4)$ vs. $\delta^{34}\text{S}(\text{SO}_4)$, (b) molalité totale des SO_4 vs. $\delta^{34}\text{S}(\text{SO}_4)$.

$\text{Ln}(\text{CO}_3)_2^-$.

La grande quantité de sulfates dans l'eau fossile du CI est liée à la dissolution des lithologies évaporitiques, en particulier du gypse et de l'anhydrite (Abdelali et al., 2020). L'oxydation du sulfure d'hydrogène et de la pyrite (FeS_2), souvent mentionnée comme source potentielle (Abdelali et al., 2020; Park et al., 2006; Mohammadi, Bagheri, & Jahanshahi, 2010; J. Wang, Jin, Jia, & Kang, 2015).

Toutefois, des corrélations significatives ont été observées entre les espèces sulfatées des terres rares dissoutes (LnSO_4^+ et $\text{Ln}(\text{SO}_4)_2^-$) et le soufre-34 ($\delta^{34}\text{S}(\text{SO}_4)$) dans les eaux de la nappe du CI (ex. $\text{La}(\text{SO}_4)_2^-$ vs. $\delta^{34}\text{S}(\text{SO}_4)$ avec $r = 0.6457$; $p = 0.0069$). En revanche, aucune corrélation n'a été constatée entre l'oxygène ($\delta^{18}\text{O}(\text{SO}_4)$) et le soufre ($\delta^{34}\text{S}(\text{SO}_4)$) (Fig. 4.4a), ni entre $\delta^{34}\text{S}(\text{SO}_4)$ et les molalités totales des sulfates (Fig. 4.4b).

4.4 Discussion

4.4.1 Facteurs influençant le devenir des REE+Y en solution et leur spéciation

Il est intéressant de noter que la concentration de silice dissoute (SiO_2) augmente de l'amont vers l'aval dans les zones d'écoulement, passant de 28,3 mg/L dans le forage A31, situé au nord-est de Ouargla, à 39,4 mg/L dans le forage A22 à Meghaier. Cette augmentation est accompagnée d'une élévation de la température de l'eau. La hausse de la température favorise la dissolution de la silice, comme le montre la corrélation significative

entre SiO_2 et la température (Fig. 4.5). Cette dissolution pourrait également influencer la lixiviation des terres rares et de l'yttrium (REE+Y), comme le suggère la corrélation positive et relativement significative entre SiO_2 et certaines terres rares légères (LREE), notamment le Pr ($r = 0.76$), Ce ($r = 0.74$), Nd ($r = 0.72$) et Eu ($r = 0.63$) (Fig. 4.6). En revanche, la corrélation entre les terres rares lourdes (HREE) et la silice dissoute est moins marquée, à l'exception de l'yttrium, pour lequel une corrélation significative a été observée : $\text{SiO}_2\text{-Y}$ ($r = 0.72$; $p = 0.0015$).

L'analyse des diagrammes d'équilibre des minéraux silicatés, tracés en termes d'activités $\log \text{H}_4\text{SiO}_4$ vs. $\log(\text{Na}^+/\text{H}^+)$, montre que les eaux fossiles de la CI sont en équilibre avec les minéraux argileux 1 :1, à l'exception des deux puits situés en amont, A32 et A33, qui s'approchent de l'équilibre avec l'albite (Fig. 4.7). Par ailleurs, la corrélation négative notable entre Na^+ et Mg^{2+} en termes de log activités ($r = -0.43$; $p < 0.1$) pourrait également suggérer un échange de bases (cations) entre l'eau et les minéraux argileux 2 :1 (Appelo & Postma, 2004; I. Nezli, Valles, & Hacini, 2013; Abdelali et al., 2017, 2020).

Les processus d'adsorption et de désorption impliquant des minéraux argileux influencent généralement les signatures géochimiques des REE+Y dans les eaux souterraines, ce qui entraîne une grande variabilité des profils de terres rares (p. ex. Wood, Shannon, et Baker (2005)). Par exemple, la précipitation d'une phase argileuse 2 :1, en raison de sa forte capacité d'échange cationique, peut significativement augmenter la quantité de REE adsorbée sur les phases minérales (p. ex. Deluca et al. (2020)). En revanche, les processus de dissolution des minéraux peuvent accroître les concentrations de REE dans l'eau souterraine (p. ex. Tang et Johannesson (2006); Johannesson et Hendry (2000); Dia et al. (2000); Hannigan (2005); Willis et Johannesson (2011); Noack, Dzombak, et Karamalidis (2014)).

De plus, la concentration totale des terres rares (ΣREE) augmente avec la profondeur de l'amont vers l'aval (Fig. 4.8a), tandis que le pH diminue progressivement vers des conditions proches de la neutralité ou légèrement acides (Fig. 4.8b). Une

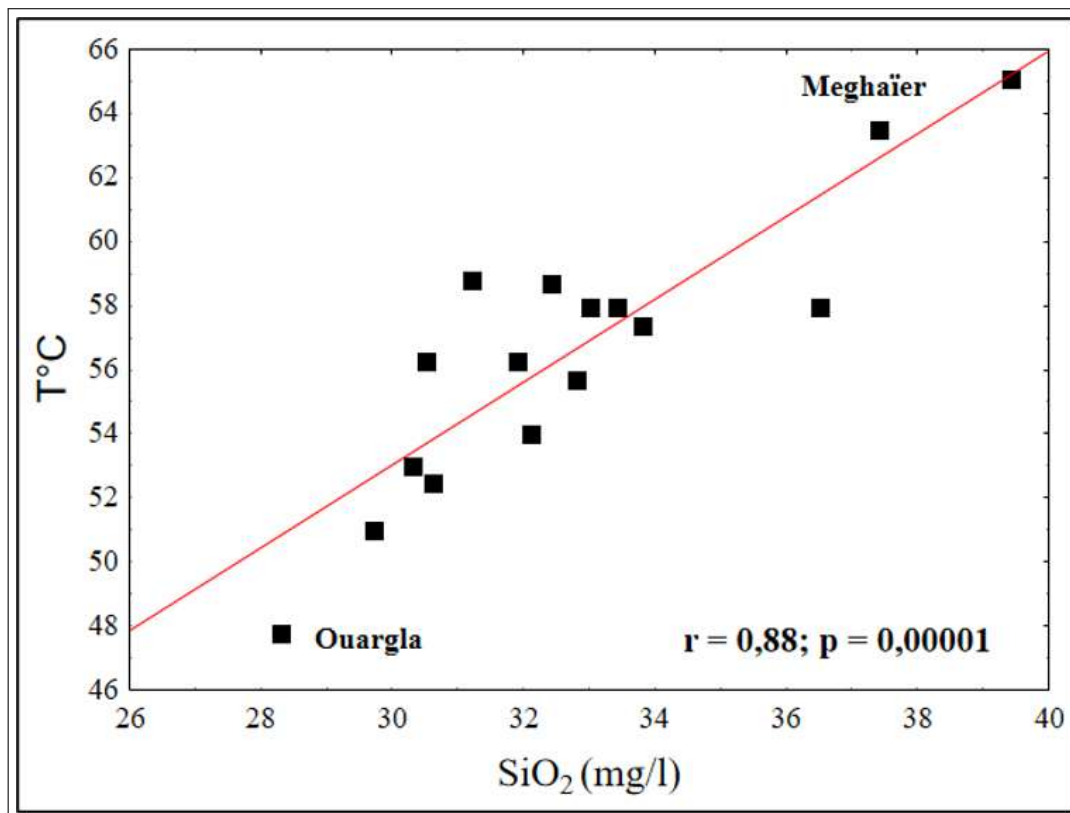


FIGURE 4.5 – Corrélation entre SiO₂ et la température (T°C) dans les eaux du CI.

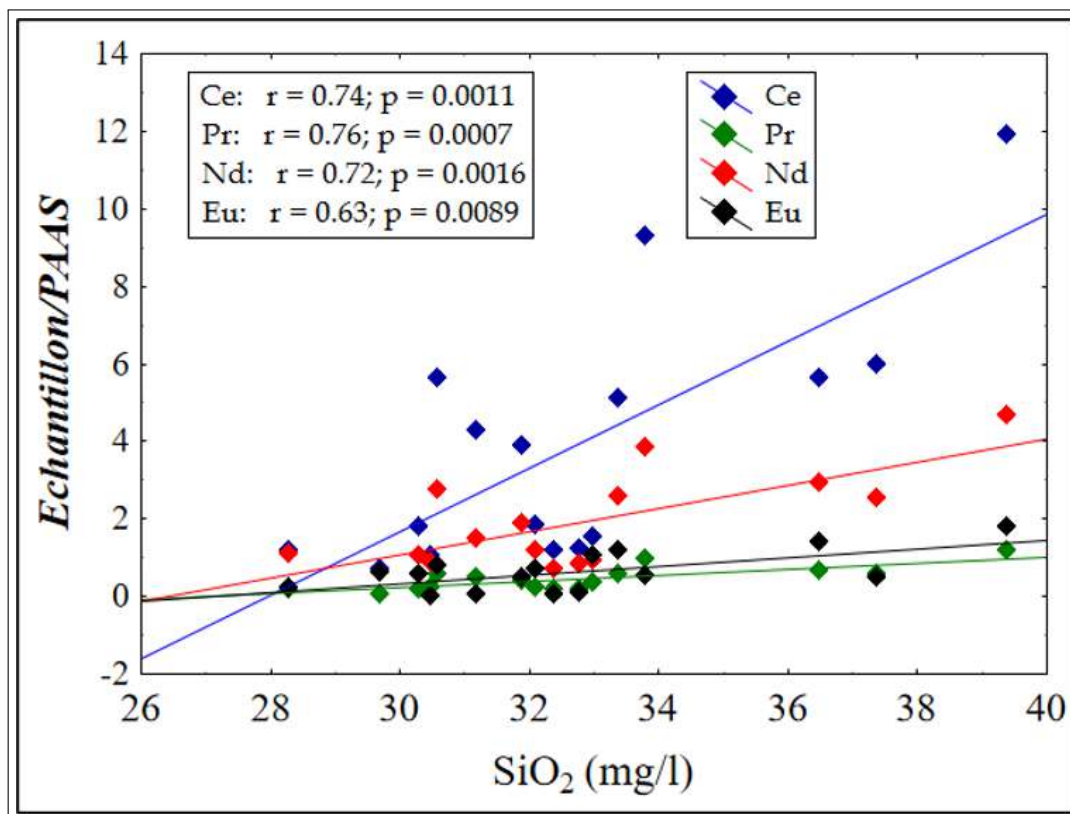


FIGURE 4.6 – Corrélation entre SiO₂ et les terres rares légères (LREE) dans les eaux du CI.

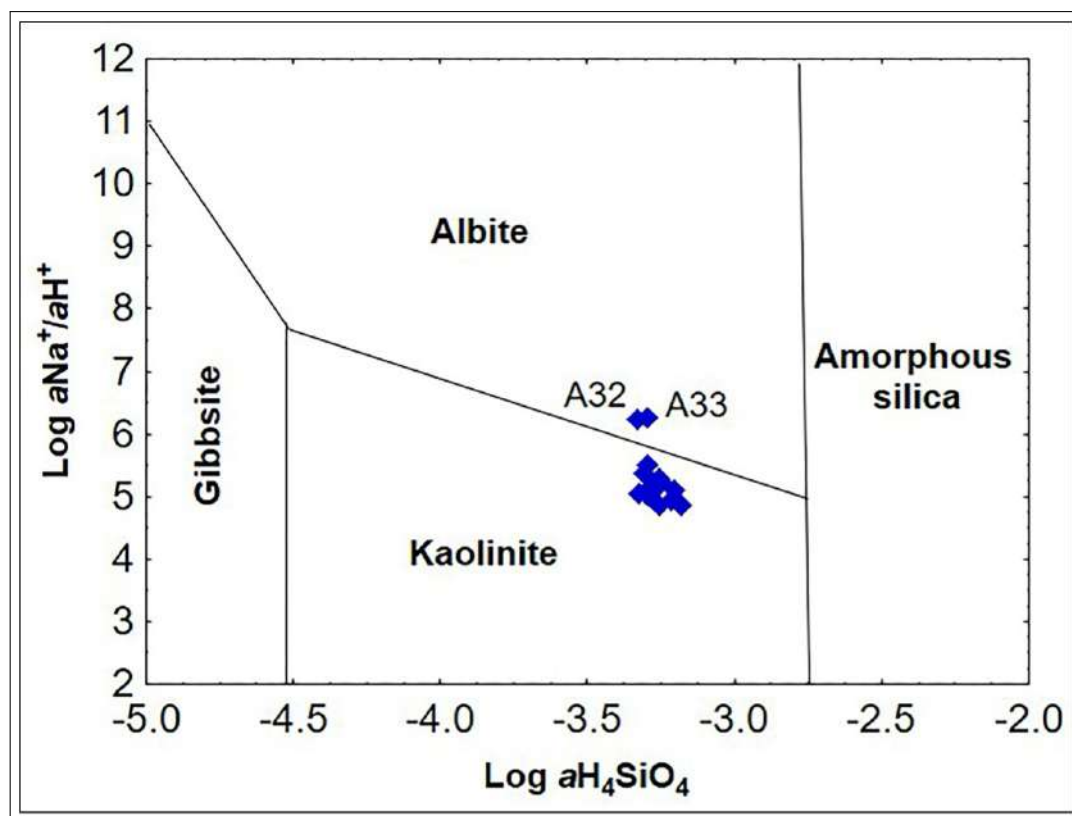


FIGURE 4.7 – Diagramme d'activité montrant la position des échantillons d'eau par rapport au champ de stabilité des eaux vis-à-vis des minéraux silicatés.

corrélation négative significative entre les LREE et le pH ($r = -0,62; p < 0,05$) a été observée, en accord avec des études antérieures montrant que le pH joue un rôle clé dans la dissolution des terres rares. En effet, les eaux acides favorisent l'enrichissement en terres rares dissoutes (p. ex. [Worrall et Pearson \(2001\)](#); [Janssen et Verweij \(2003\)](#); [Noack et al. \(2014\)](#); [Deluca et al. \(2020\)](#))

Les éléments des terres rares (REE) sont classés comme des acides forts ([Pearson, 1963](#)) capables de former des complexes en solution avec des ligands inorganiques forts (bases fortes) tels que F^- , CO_3^{2-} , SO_4^{2-} , PO_4^{3-} , Cl^- et OH^- . Parmi ces ligands, les carbonates sont les plus courants dans les environnements naturels et forment les complexes les plus stables avec les lanthanides et les actinides ([Hu, Haneklaus, Sparovek, & Schnug, 2006](#); [Kouhail, Benedetti, & Reiller, 2019](#)).

Les eaux fossiles de l'aquifère CI sont sous-saturées en gypse, anhydrite et halite, mais sursaturées en dolomite. La calcite, quant à elle, est sous-saturée en aval et sursaturée en

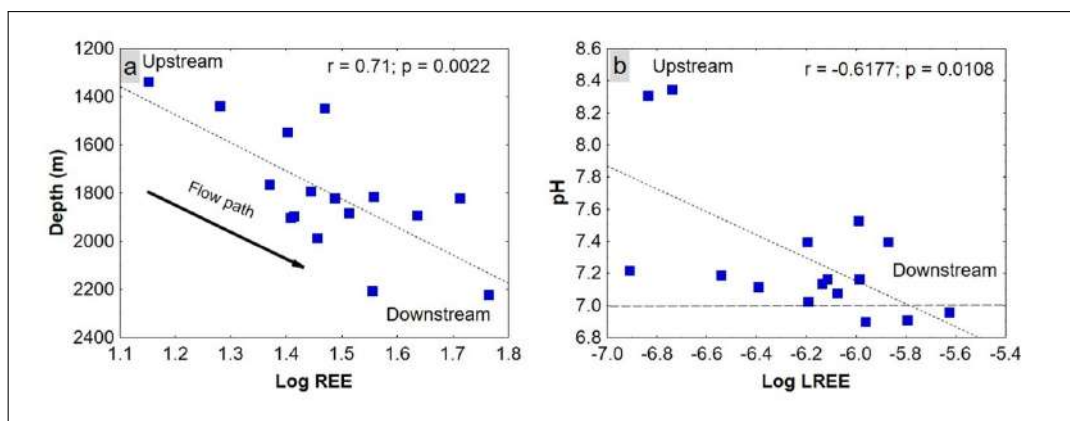


FIGURE 4.8 – Log REE+Y en fonction de la profondeur (b) Log LREE en fonction du pH.

amont (Tableau. 4.4). En supposant la réaction suivante (Helgeson, 1969) :



Il paraît que la pression partielle de CO_2 joue un rôle crucial dans la saturation de l'eau en calcite (Dreybrodt, Eisenlohr, Madry, & Ringer, 1997; Nomeli & Riaz, 2017). La pression partielle de CO_2 dans les échantillons est systématiquement supérieure à la pression atmosphérique ($10^{-3.5}$ atm). L'analyse du diagramme binaire : $(\log[\text{Ca}^{2+}] + 2\text{pH})$ vs $(\log \text{PCO}_2)$ (Fig. 4.9) montre une corrélation inverse qui tend vers un état de sous-saturation en calcite. Les échantillons présentent des pressions de CO_2 relativement élevées, avec peu de variabilité, oscillant entre $10^{-2.18}$ et $10^{-1.51}$ atm, à l'exception des puits amont A32 et A33, qui sont sursaturés vis-à-vis de la calcite, avec des pressions respectives de CO_2 de $10^{-3.12}$ et $10^{-3.10}$ atm.

Ces deux échantillons (A32 et A33) se rapprochent de la pression atmosphérique, ce qui suggère qu'ils pourraient avoir subi un dégazage lors de l'échantillonnage, influençant potentiellement les mesures de pH (Pang & Reed, 1998; Palandri & Reed, 2001). D'une manière générale, les eaux souterraines du CI deviennent progressivement plus sous-saturées lorsque la pression partielle de CO_2 augmente, en particulier en aval dans la région de Meghaïer (échantillons A18 et A22). Cette tendance est cohérente avec l'augmentation de la solubilité du CO_2 à mesure que la profondeur et la température augmentent, ce qui reflète la nature confinée de l'aquifère (Plummer,

Busby, Lee, & Hanshaw, 1990) et un long temps de résidence (Adams, Titus, Pietersen, Tredoux, & Harris, 2001 ; F. Liu et al., 2015 ; Petersen et al., 2018).

Ces observations suggèrent que les couches géologiques sous-jacentes au Continental Intercalaire (Albien, Aptien et Barrémien) émettent probablement du CO₂ produit par calcination des carbonates (I. Nezli et al., 2013), en l'absence de toute activité biologique (Edmunds et al., 2003). Dans ces conditions, les espèces carbonatées : Ln(CO₃)⁺ et Ln(CO₃)₂⁻, prédominent (Tang & Johannesson, 2003 ; Sun, Gui, & Chen, 2011 ; Jianfei, Xumei, Yanxin, Deng, & Leihui, 2014).

En outre, les changements dans les schémas de complexation sont influencés par les constantes de stabilité des complexes et par le pH (Wei et al., 2022). L'espèce LnCO₃⁺ montre une augmentation en concentration de l'amont vers l'aval, en corrélation avec la dissolution accrue des carbonates. À l'inverse, l'espèce Ln(CO₃)₂⁻ diminue dans la même direction, en accord avec les résultats précédemment rapportés sur la spéciation des REE dans les eaux naturelles (p. ex. Leybourne, Goodfellow, Boyle, et Hall (2000) ; Nigro, Sappa, et Barbieri (2018) et dans les eaux géothermiques à travers le monde (p. ex. M. Wang et al. (2020) ; Wei et al. (2022)).

Concernant les espèces sulfatées, la concentration élevée de SO₄²⁻ favorise la formation des complexes LnSO₄⁺ dans l'eau, tels que LaSO₄⁺, CeSO₄⁺, NdSO₄⁺, SmSO₄⁺, TbSO₄⁺, DySO₄⁺ et HoSO₄⁺. L'espèce LaSO₄⁺ (Fig. 4.3d) présente une concentration notablement élevée, en particulier dans la partie aval de l'aquifère (Djamaa et Meghaier). Cela pourrait s'expliquer par la solubilité accrue du La à un pH proche de la neutralité (Cetiner & Xiong, 2008). Cependant, en se dirigeant vers le nord, la profondeur de la nappe augmente significativement (par exemple, à Biskra, elle atteint environ 2600 m). Cette augmentation de profondeur s'accompagne d'un flux de chaleur croissant en provenance des profondeurs, ce qui favorise un apport supplémentaire en CO₂. La corrélation observée entre les complexes sulfatés des terres rares (LnSO₄⁺ et Ln(SO₄)₂⁻) et δ³⁴S(SO₄) suggère que des eaux météoriques anciennes, piégées dans les sédiments (p. ex. Möller et al. (2007) puis réchauffées par des processus

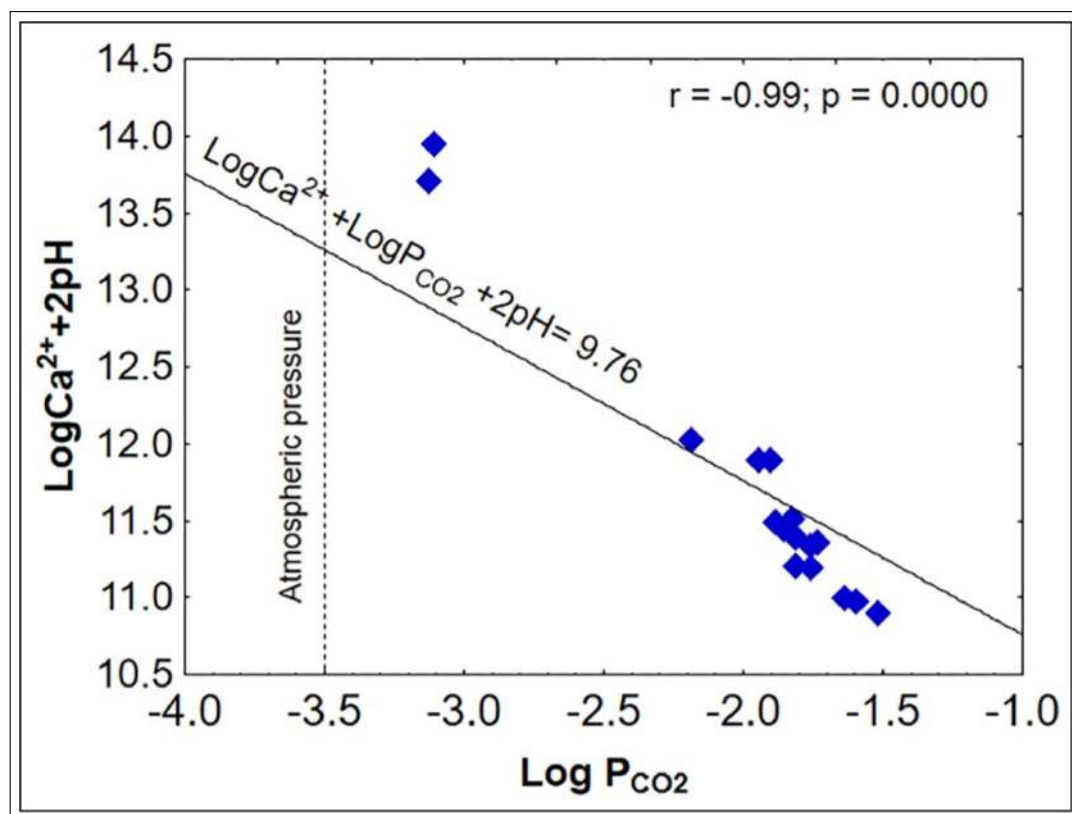


FIGURE 4.9 – Diagramme de saturation de la calcite en fonction du pH et de la pression partielle de CO_2 (PCO_2).

géothermiques et tectoniques, pourraient être à l'origine de l'enrichissement en terres rares (REE+Y) et en $\delta^{34}\text{S}(\text{SO}_4)$ des eaux de la nappe.

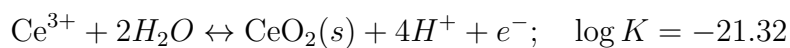
Cette hypothèse met en évidence l'importance des interactions entre les eaux météoriques, les processus géothermiques, et les sédiments contenant des minéraux sulfurés. Une telle situation mériterait des investigations approfondies pour préciser les mécanismes de mobilisation des terres rares et l'origine isotopique du soufre dans ces eaux profondes.

4.4.2 Nature des anomalies en Ce, Eu, et Sm

L'anomalie de cérium est couramment utilisée pour interpréter les signatures redox dans les roches et les eaux (p. ex. [Wright et al. \(1987\)](#); [German et Elderfield \(1990\)](#); [Dia et al. \(2000\)](#); [Gruau, Dia, Olivié-Lauquet, Davranche, et Pinay \(2004\)](#); [Guo, Zhang, Wang, et Shen \(2010\)](#); [X. Liu et al. \(2016\)](#); [Deluca et al. \(2020\)](#)). Des anomalies négatives en Ce se manifestent dans des conditions oxydantes en raison de l'oxydation du Ce^{3+} dissous en

Ce⁴⁺, un état insoluble dans lequel l'adsorption ou la précipitation peut être facilitée par des oxy-hydroxydes de Fe-Mn (p. ex. [Yuan, Mao, Wang, Deng, et Huang \(2014\)](#); [Deluca et al. \(2020\)](#)).

Le Ce⁴⁺ peut se combiner avec l'oxygène dans des conditions oxydantes, conduisant à la précipitation de la cérianite (CeO₂) (Fig. 4.10a) dans l'ensemble des échantillons ([Braun et al., 1998](#); [Dia et al., 2000](#); [SETO & AKAGI, 2008](#)). Ce processus suit la réaction décrite par [Braun et al. \(1990\)](#) :



Cela montre que le pH contrôle la complexation des terres rares dans les eaux souterraines, bien qu'il n'influence pas les valeurs de l'anomalie de Ce, comme l'ont indiqué certains auteurs (p. ex. [Yuan et al. \(2014\)](#)). Ceci a également été observé dans nos échantillons étudiés (Fig. 4.10b).

Cette réaction peut facilement se produire dans les eaux de surface et peut être catalysée par des micro-organismes ([Moffett, 1990](#); [Koppi et al., 1996](#); [Akagi & Masuda, 1998](#)). En revanche, dans des conditions réductrices, Ce³⁺ devient soluble et mobile comme les autres terres rares ([Weill & Drake, 1973](#)). Cela indique que le pH contrôle la complexation des terres rares dans les eaux souterraines, mais qu'il n'influence pas les valeurs de l'anomalie de Ce, comme indiqué par certains auteurs (p. ex. [Yuan et al. \(2014\)](#)). Ceci a également été observé dans nos échantillons étudiés (Fig. 4.11a).

Dans l'eau fossile du CI, des anomalies négatives en cérium ont été observées dans la majorité des échantillons. Plus généralement, la précipitation de la cérianite est principalement influencée par le pH (Fig. 4.11a) ([Braun et al., 1990](#)), étant favorisée par des conditions alcalines (p. ex. [Brookins \(1989\)](#)). Il est intéressant de noter que les échantillons A32 et A33, qui présentent les valeurs de pH les plus élevées, sont ceux où l'indice de saturation en cérianite atteint les valeurs les plus élevées (>5), bien qu'ils montrent un Ce/Ce* négatif (Fig. 4.11b). Cela pourrait être dû au dégazage pendant

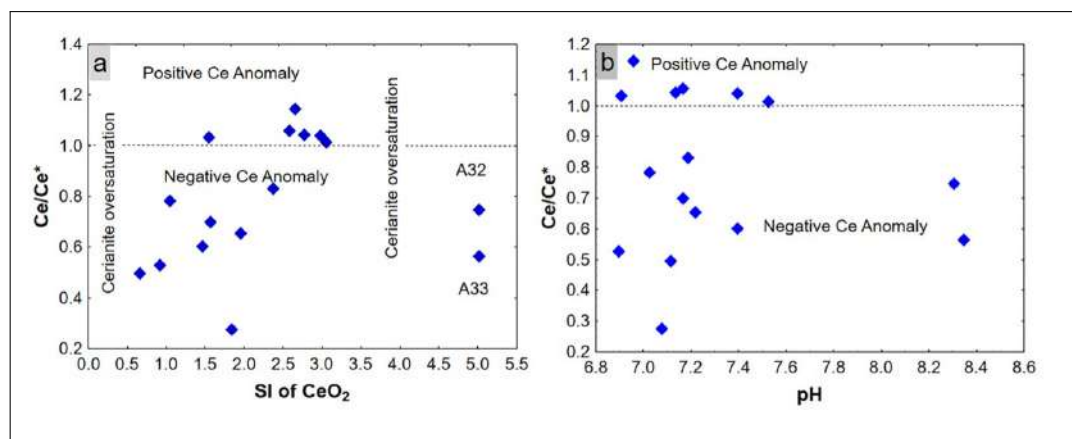
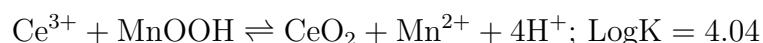


FIGURE 4.10 – (a) Relation entre l’anomalie Ce et l’indice de saturation en CeO₂ (b) Relation entre l’anomalie Ce et le pH.

l’échantillonnage, entraînant l’oxydation de l’eau.

Dans certains échantillons, l’indice Ce/Ce* est positif, comme c’est souvent le cas dans les eaux géothermales (Jianfei et al., 2014; Wei et al., 2022). La cérianite reste en équilibre avec un état de sursaturation, ce qui suggère que l’oxydation est maintenue et pourrait influencer l’apport de Ce³⁺ par désorption (Braun et al., 1990; Dia et al., 2000; Nakajima & Terakado, 2003).

Cependant, un agent oxydant tel que le manganèse peut également induire l’oxydation du Ce et la précipitation de la cérianite (Koppi et al., 1996) selon la réaction suivante :



Il s’agit d’une réaction de “piégeage oxydatif” (Bau, 1999), qui commence par l’adsorption initiale du Ce³⁺, avec les autres REE³⁺, sur les minéraux de Mn. Cette étape est suivie de l’oxydation du Ce par la catalyse de la surface de Mn, puis de la désorption préférentielle des REE³⁺, y compris Ce³⁺, par rapport au Ce⁴⁺ (Koeppenkastrop & Carlo, 1992; Koppi et al., 1996; Ohta & Kawabe, 2001).

Les anomalies négatives en Ce se développent principalement à des concentrations de Mn plus faibles (< 35 µg/l). La dissolution des sédiments enrichit l’eau en Ce, favorisant ainsi les anomalies positives en Ce, sans que la concentration de Mn ne soit significativement affectée par cette dissolution (Fig. 4.11b).

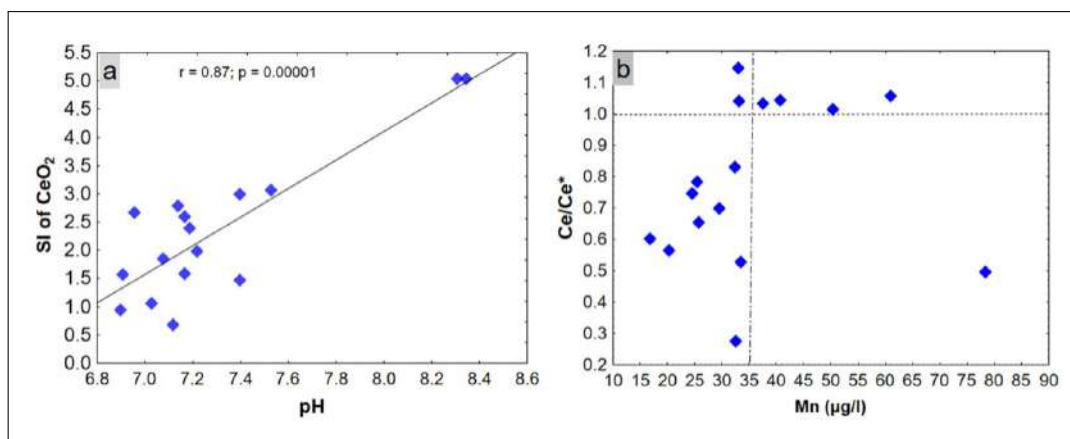


FIGURE 4.11 – Relation entre le SI de CeO_2 et le pH (b) Relation entre l’anomalie de Ce et les teneurs en Mn.

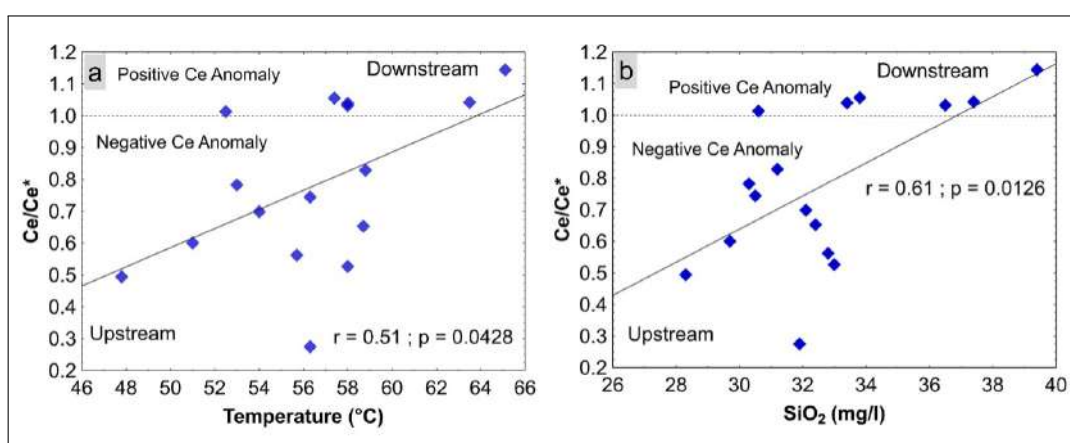


FIGURE 4.12 – Relation entre l’anomalie Ce et (a) la température (b) la silice.

Enfin, la taille de l’anomalie en Ce augmente proportionnellement à la température (Fig. 4.12a) et à l’altération de la matrice silicatée (dissolution de la SiO_2) (Fig. 4.12b). Cela suggère que les conditions géothermiques influencent le fractionnement du Ce, comme cela a été observé dans différentes régions du monde (p. ex. Hannigan (2005); M. Wang et al. (2020)).

En ce qui concerne l’euprium, cet élément est bien connu pour avoir deux états de valence, Eu^{2+} et Eu^{3+} . Dans des conditions oxydantes, Eu^{3+} est soluble et mobile, comme les autres terres rares trivalentes (Weill & Drake, 1973; Drake & Weill, 1975b). Dans le système Eu-O-H et sous des conditions fortement réductrices, impliquant un Eh inférieur à -0.35 V , un pH proche de la neutralité et une activité d’Eu dissous de 10^{-10} , Eu^{3+} est réduit en Eu^{2+} (p. ex. Takeno (2005)). Les conditions d’oxydation de l’eau peuvent être déduites de la présence de nitrates ou d’oxy-anions, tels que l’uranium sous forme

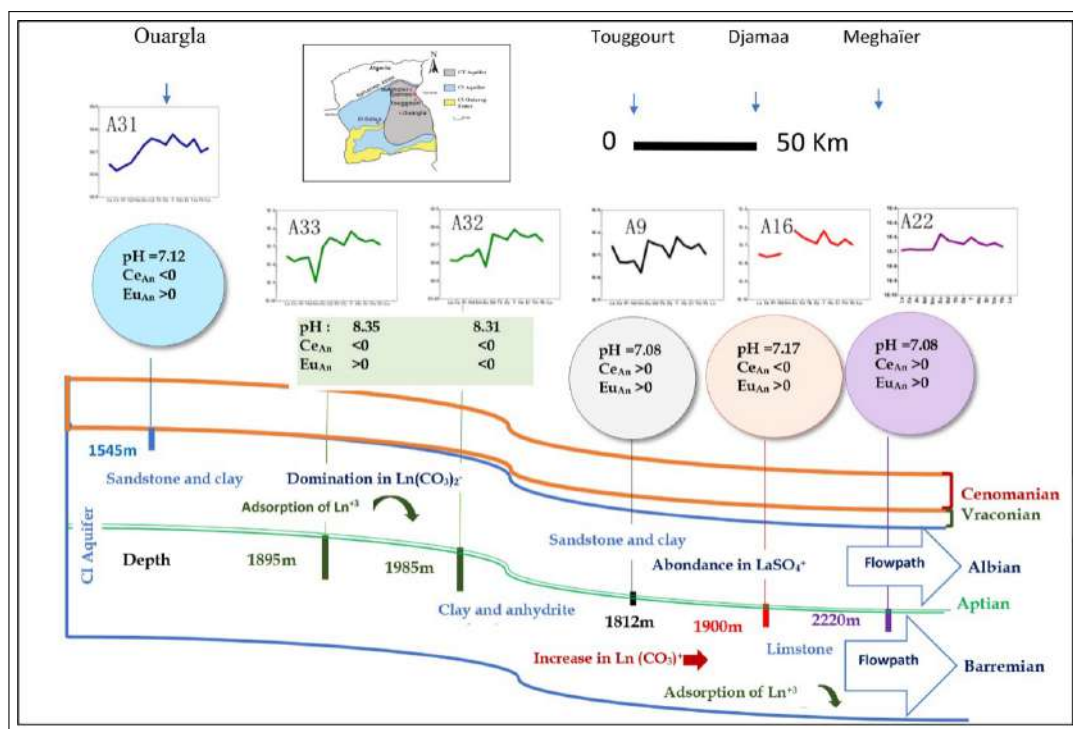
de carbonates d'uranyle ($\text{UO}_2(\text{CO}_3)_2^{2-}$ ou $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$), qui restent mobiles dans des conditions d'oxydation alcalines (Edmunds et al., 2003).

Par conséquent, l'anomalie positive de l'euporium ($\text{Eu}/\text{Eu}^* > 1$) est en accord avec la spéciation aqueuse de l'euporium en Eu^{3+} sous sa forme d'espèce dissoute, comme suggéré par la base de données `wateq4fREYsKinetics.dat`, avec les calculs du modèle PHREEQC Interactive 3.7.3-15968. Elle est également cohérente avec la plus grande stabilité de l' Eu^{3+} dans le système aquatique.

Concernant Sm/Sm^* , et comme il a été indiqué précédemment, les échantillons contenant du samarium sont généralement caractérisés par d'importantes anomalies négatives de Sm dans les modèles normalisés par le PAAS. Il a été suggéré que les facteurs affectant la mobilité du Sm sont liés à l'activité des micro-organismes, ainsi qu'à la production, la dissolution, le transport et la précipitation des composés organiques (Evans, 1990; Goldfield, Miao, Ma, Xu, & Yan, 2011). La forte amplitude des anomalies Sm/Sm^* négatives observées dans l'eau fossile du CI confirme l'appauvrissement du milieu aquifère en matière organique, suggérant une adsorption du samarium sur la matrice argileuse. Un seul échantillon présente une anomalie positive, probablement causée artificiellement par l'anomalie légèrement négative de l'euporium.

4.4.3 Conclusion

L'eau fossile du CI du Sahara algérien, âgée de plus de 600 000 ans, est en contact avec diverses formations sédimentaires, notamment des grès, des sables et des argiles à Ouargla, des argiles et des anhydrites à Touggourt, ainsi que des calcaires à Djamaa et Meghair. Ce contact favorise une minéralisation excessive de l'eau, caractérisée par des concentrations élevées en chlorures et en sulfates. Les facteurs influençant la spéciation des terres rares (REE+Y) ainsi que les schémas de fractionnement sont présentés dans le résumé graphique ci-dessous.



Les concentrations en REE+Y enregistrées sont généralement faibles, à l'exception de l'yttrium, et augmentent en aval, parallèlement à l'augmentation de la teneur en silice dissoute (SiO_2) et de la température, conformément à la direction de l'écoulement de l'eau, du sud vers le nord. Les échantillons d'eau fossile sont généralement en équilibre avec la kaolinite, bien que deux échantillons situés en amont (A32 et A33), caractérisés par les valeurs de pH les plus élevées, soient en équilibre avec les feldspaths sodiques et potassiques.

La spéciation des REE+Y est principalement contrôlée par les espèces carbonatées, avec une prédominance des complexes $\text{Ln}(\text{CO}_3)^+$ et $\text{Ln}(\text{CO}_3)_2^-$. Les changements dans les schémas de complexation sont influencés par les constantes de stabilité des complexes et par le pH. Les espèces $\text{Ln}(\text{CO}_3)^+$ augmentent, tandis que les espèces $\text{Ln}(\text{CO}_3)_2^-$ diminuent d'amont en aval, en raison de la dissolution des roches carbonatées de l'aquifère et de l'augmentation de la pression d'équilibre en CO_2 (PCO_2). Les espèces LaSO_4^+ prédominent principalement en aval, et leur dominance est observée jusqu'à un pH compris entre 6,9 et 7,2, au-delà duquel LaCO_3^+ devient majoritaire. La présence des complexes LnCl_2^+ et LnPO_4 est négligeable.

Les faibles anomalies négatives en cérium observées dans la plupart des échantillons peuvent être expliquées par la précipitation de CeCO_2 résultant de l'oxydation de Ce^{3+} en Ce^{4+} . Cette oxydation est probablement favorisée par les minéraux de manganèse via un mécanisme de piégeage oxydatif, tandis que la désorption préférentielle de Ce^{3+} par rapport à Ce^{4+} conduit au développement d'une anomalie positive en Ce. Enfin, l'anomalie négative marquée en samarium, observée dans presque la totalité des échantillons, pourrait refléter un appauvrissement en matière organique et une adsorption préférentielle de Sm sur les minéraux argileux.

Conclusion générale

L'objet de cette étude portait sur la géochimie des éléments en traces, notamment les terres rares (REE+Y) et les isotopes, dans les eaux du Continental Intercalaire (CI) du Sahara septentrional algérien. La région se situe dans le bassin sédimentaire oriental du Sahara, caractérisé par un climat hyperaride et une géologie comprenant des formations sédimentaires datant du Cambrien au Quaternaire. Le système aquifère du Sahara septentrional (SASS) est composé de deux réservoirs principaux : le Continental Intercalaire (CI) et le Complexe Terminal (CT).

Les eaux du CI sont principalement alimentées par des écoulements provenant de l'Atlas saharien et présentent une minéralisation élevée due à la dissolution des formations évaporitiques et carbonatées. Ces eaux montrent une minéralisation excessive, avec des concentrations significatives en chlorures (entre 320 à 650 mg/L), sulfates (450 et 730 mg/L) et sodium (217 et 320 mg/L). Le faciès géochimique dominant est de type sulfate-chloruré sodique.

Les concentrations en terres rares et yttrium (REE+Y), normalisées par rapport au *Post Archean Australian Shale* (PAAS), sont généralement faibles (Σ REE+Y varie de 14,12 à 57,97 ng/L) mais augmentent en aval, en corrélation avec l'élévation de la température et la teneur en silice dissoute. Les profils de REE+Y montrent des anomalies négatives en cérium (Ce) et des anomalies positives en europium (Eu), reflétant les conditions redox et les interactions eau-roche.

La spéciation des REE+Y a été conduite à l'aide du logiciel PHREEQC. Ces éléments des terres rares sont principalement complexés avec des ions carbonates (LnCO_3^+ et $\text{Ln}(\text{CO}_3)_2^-$), avec une prédominance des espèces LnCO_3^+ . Les espèces

sulfatées LnSO_4^+ jouent également un rôle important, en particulier dans les zones aval. La corrélation significative entre les espèces sulfatées et le soufre isotopique ($\delta^{34}\text{S}$) suggère que des eaux météoriques anciennes, piégées dans les sédiments puis réchauffées par des processus géothermiques et tectoniques, pourraient être à l'origine de l'enrichissement en terres rares (REE+Y) et en $\delta^{34}\text{S}$ dans les eaux du CI.

Les anomalies négatives en Ce s'expliquent par la précipitation de la cérianite (CeO_2) résultant de l'oxydation du Ce^{3+} en Ce^{4+} , tandis que les anomalies positives en Eu traduisent la stabilité de l' Eu^{3+} dans des conditions oxydantes. Par ailleurs, les anomalies négatives en samarium (Sm) pourraient résulter d'une adsorption préférentielle du Sm sur les minéraux argileux et d'un appauvrissement en matière organique.

Enfin, les résultats de cette étude mettent en évidence la complexité des processus géochimiques contrôlant la distribution et la spéciation des terres rares dans les eaux fossiles du Continental Intercalaire. Les interactions entre les eaux souterraines, les minéraux des formations géologiques et les conditions redox jouent un rôle crucial dans la mobilité et le fractionnement des REE+Y. Les anomalies en Ce, Eu et Sm fournissent des informations précieuses sur les conditions redox et les processus d'altération des roches.

Références

- Abdelali, A., Nezli, I. E., & Benhamida, A. S. (2017). Geothermometry application to the continental intercalaire geothermal aquifer : a case study of ouargla region. *Energy Procedia*, *119*, 264-269. doi: 10.1016/J.EGYPRO.2017.07.079
- Abdelali, A., Nezli, I. E., Kechiched, R., Attalah, S., Benhamida, S. A., & Pang, Z. (2020). Geothermometry and geochemistry of groundwater in the continental intercalaire aquifer, southeastern algeria : Insights from cations, silica and so₄-h₂o isotope geothermometers. *Applied Geochemistry*, *113*, 104492. doi: 10.1016/J.APGEOCHEM.2019.104492
- Adams, S., Titus, R., Pietersen, K., Tredoux, G., & Harris, C. (2001, 1). Hydrochemical characteristics of aquifers near sutherland in the western karoo, south africa. *Journal of Hydrology*, *241*, 91-103. doi: 10.1016/S0022-1694(00)00370-X
- Aissa, D.-E., Bagui, M., Saad, W., Benali, H., Abdelhak, B., Rabah, B., ... Mamar (2023, 06). AperÇu sur les mineralisations auriferes de l'algerie. In (p. p.32-54).
- Akagi, T., & Masuda, A. (1998). A simple thermodynamic interpretation of ce anomaly. *GEOCHEMICAL JOURNAL*, *32*, 301-314. doi: 10.2343/geochemj.32.301
- Alibo, D. S., & Nozaki, Y. (1999, 2). Rare earth elements in seawater : particle association, shale-normalization, and ce oxidation. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, *63*, 363-372. doi: 10.1016/S0016-7037(98)00279-8
- Amakawa, H., Alibo, D. S., & Nozaki, Y. (2000). Nd isotopic composition and ree pattern in the surface waters of the eastern indian ocean and its adjacent seas. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, *64*, 1715-1727. Consulté sur <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0016703700003331> doi: <https://doi.org/10.1016/>

S0016-7037(00)00333-1

- Appelo, C. A. J., & Postma, D. (2004). *Geochemistry, groundwater and pollution*. CRC press.
- Bau, M. (1991). Rare-earth element mobility during hydrothermal and metamorphic fluid-rock interaction and the significance of the oxidation state of europium. *Chemical geology*, 93(3-4), 219–230.
- Bau, M. (1999, 1). Scavenging of dissolved yttrium and rare earths by precipitating iron oxyhydroxide : experimental evidence for ce oxidation, y-ho fractionation, and lanthanide tetrad effect. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 63, 67-77. doi: 10.1016/S0016-7037(99)00014-9
- Bau, M., & Dulski, P. (1996, 9). Anthropogenic origin of positive gadolinium anomalies in river waters. *Earth and Planetary Science Letters*, 143, 245-255. doi: 10.1016/0012-821X(96)00127-6
- Bau, M., & Koschinsky, A. (2009). Oxidative scavenging of cerium on hydrous fe oxide : evidence from the distribution of rare earth elements and yttrium between fe oxides and mn oxides in hydrogenetic ferromanganese crusts. *Geochemical Journal*, 43(1), 37–47.
- Bayon, G., Toucanne, S., Skonieczny, C., André, L., Bermell, S., Cheron, S., ... others (2015). Rare earth elements and neodymium isotopes in world river sediments revisited. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 170, 17–38.
- Bishop, W.F. (1975, 3). Geology of tunisia and adjacent parts of algeria and libya. *AAPG Bulletin (1975) 59 (3)*, 59 (1975), 413-450.
- Braun, J. J., Pagel, M., Muller, J. P., Bilong, P., Michard, A., & Guillet, B. (1990, 3). Cerium anomalies in lateritic profiles. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 54, 781-795. doi: 10.1016/0016-7037(90)90373-S
- Braun, J.-J., Viers, J., Dupré, B., Polve, M., Ndam, J., & Muller, J.-P. (1998). Solid/liquid ree fractionation in the lateritic system of goyoum, east cameroon : The implication for the present dynamics of the soil covers of the humid tropical regions. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 62, 273-299. Consulté sur <https://www.sciencedirect>

- [.com/science/article/pii/S001670379700344X](https://doi.org/10.1016/S0016-7037(97)00344-X) doi: [https://doi.org/10.1016/S0016-7037\(97\)00344-X](https://doi.org/10.1016/S0016-7037(97)00344-X)
- Broecker, W. S., & Peng, T.-H. (1987). The role of CaCO_3 compensation in the glacial to interglacial atmospheric CO_2 change. *Global Biogeochemical Cycles*, 1(1), 15–29.
- Brookins, D. G. (1983). Eh-pH diagrams for the rare earth elements at 25 °C and one bar pressure. *Geochemical Journal*, 17(5), 223–229.
- Brookins, D. G. (1989). Chapter 8. aqueous geochemistry of rare earth elements. In B. R. Lipin & G. A. McKay (Eds.), (p. 201-226). De Gruyter. Consulté sur <https://doi.org/10.1515/9781501509032-011> doi: doi:10.1515/9781501509032-011
- Busson, G. (1972). Principes, méthodes et résultats d'une étude stratigraphique du mésozoïque saharien. *Mémoires du Muséum national d'histoire naturelle : Sciences de la terre*, 26, -441.
- Byrne, R. H., & Kim, K.-H. (1990). Rare earth element scavenging in seawater. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 54(10), 2645–2656.
- Byrne, R. H., & Li, B. (1995). Comparative complexation behavior of the rare earths. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 59(22), 4575–4589.
- Cetiner, Z. S., & Xiong, Y. (2008, 8). Chemical controls on the solubility, speciation and mobility of lanthanum at near surface conditions : A geochemical modeling study. *Applied Geochemistry*, 23, 2301-2315. doi: 10.1016/J.APGEOCHEM.2008.04.014
- Chaib, W., & Kherici, N. (2014). *Hydrochemistry and geothermometry of an albian aquifer from oued righ region in northeastern algerian sahara*. Consulté sur www.geothermal-energy-journal.com/content/2/1/3 doi: 10.1186/s40517-014-0003-3
- Cornet, A. (1964). Introduction à l'hydrogéologie saharienne. *Geog. Phys. et Geol. Dyn.*, VI, 5-72.
- Cornet, A., & Gousskov, N. (1952). Les eaux du crétacé inférieur continental dans le sahara algérien (nappe dite "albienne"). (*No Title*).
- Coryell, C. D., Chase, J. W., & Winchester, J. W. (1963). A procedure for geochemical interpretation of terrestrial rare-earth abundance patterns. *Journal of Geophysical*

- Research*, 68(2), 559–566.
- De Baar, H., Schijf, J., & Byrne, R. (1991). Solution chemistry of the rare earth elements in seawater. *European Journal of Solid State Inorganic Chemistry*, 28.
- De Baar, H. J., Brewer, P. G., & Bacon, M. P. (1985). Anomalies in rare earth distributions in seawater : Gd and Tb. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 49(9), 1961–1969.
- de Baar, H. J., German, C. R., Elderfield, H., & Van Gaans, P. (1988). Rare earth element distributions in anoxic waters of the Cariaco Trench. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 52(5), 1203–1219.
- de Boer, J. L. M. (2000). Real-time adjustment of ICP-MS elemental equations. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 15, 1157–1160. Consulté sur <http://dx.doi.org/10.1039/B001101K> doi: 10.1039/B001101K
- Debye, P., & Hückel, E. (1923). De la théorie des électrolytes. I. Abaissement du point de congélation et phénomènes associés. *Physikalische Zeitschrift*, 24(9), 185–206.
- Deluca, F., Mongelli, G., Paternoster, M., & Zhu, Y. (2020, 4). Rare earth elements distribution and geochemical behaviour in the volcanic groundwaters of Mount Vulture, Southern Italy. *Chemical Geology*, 539, 119503. doi: 10.1016/J.CHEMGEO.2020.119503
- Deng, Y., Ren, J., Guo, Q., Cao, J., Wang, H., & Liu, C. (2017). Rare earth element geochemistry characteristics of seawater and porewater from deep sea in western Pacific. *Scientific Reports*, 7, 16539. Consulté sur <https://doi.org/10.1038/s41598-017-16379-1> doi: 10.1038/s41598-017-16379-1
- Dia, A., Gruau, G., Olivié-Lauquet, G., Riou, C., Molénat, J., & Curmi, P. (2000, 12). The distribution of rare earth elements in groundwaters : assessing the role of source-rock composition, redox changes and colloidal particles. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 64, 4131–4151. doi: 10.1016/S0016-7037(00)00494-4
- Drake, M. J., & Weill, D. F. (1975a). Partition of Sr, Ba, Ca, Y, Eu²⁺, Eu³⁺, and other REE between plagioclase feldspar and magmatic liquid : an experimental study. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 39(5), 689–712.

- Drake, M. J., & Weill, D. F. (1975b, 5). Partition of sr, ba, ca, y, eu²⁺, eu³⁺, and other ree between plagioclase feldspar and magmatic liquid : an experimental study. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, *39*, 689-712. doi: 10.1016/0016-7037(75)90011-3
- Dreybrodt, W., Eisenlohr, L., Madry, B., & Ringer, S. (1997). Precipitation kinetics of calcite in the system $\text{CaCO}_3\text{-H}_2\text{O-CO}_2$: The conversion to CO_2 by the slow process $\text{H}^+ + \text{HCO}_3^- \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ as a rate limiting step. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, *61*(18), 3897-3904.
- Dubief, J. (1965). Le climat du sahara. In *Annales de géographie* (Vol. 74, pp. 360-361).
- Dupré, B., Gaillardet, J., Rousseau, D., & Allègre, C. J. (1996). Major and trace elements of river-borne material : the congo basin. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, *60*(8), 1301-1321.
- Edmunds, W. M., & Gaye, C. B. (1997, 9). Naturally high nitrate concentrations in groundwaters from the sahel. *Journal of Environmental Quality*, *26*, 1231-1239. Consulté sur <https://doi.org/10.2134/jeq1997.00472425002600050006x> doi: <https://doi.org/10.2134/jeq1997.00472425002600050006x>
- Edmunds, W. M., Guendouz, A. H., Mamou, A., Moulla, A., Shand, P., & Zouari, K. (2003, 6). Groundwater evolution in the continental intercalaire aquifer of southern algeria and tunisia : trace element and isotopic indicators. *Applied Geochemistry*, *18*, 805-822. doi: 10.1016/S0883-2927(02)00189-0
- Eikenberg, J., Tricca, A., Bajo, S., & Ruethi, M. (1997). ²³⁸u and ²³²th decay series disequilibrium systematics in ground and river water of the upper rhine valley.
- Elderfield, H. (1988). The oceanic chemistry of the rare-earth elements. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences*, *325*(1583), 105-126.
- Elderfield, H., & Sholkovitz, E. t. (1987). Rare earth elements in the pore waters of reducing nearshore sediments. *Earth and Planetary Science Letters*, *82*(3-4), 280-288.

- Elderfield, H., Upstill-Goddard, R., & Sholkovitz, E. R. (1990, 4). The rare earth elements in rivers, estuaries, and coastal seas and their significance to the composition of ocean waters. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 54, 971-991. doi: 10.1016/0016-7037(90)90432-K
- Erel, Y., & Morgan, J. J. (1992). The relationships between rock-derived lead and iron in natural waters. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 56(12), 4157-4167.
- ERESS-UNESCO. (1972). *Etude des ressources en eau du sahara septentrional*.
- Evans, C. H. (1990). The occurrence and metabolism of lanthanides. In C. H. Evans (Ed.), (p. 285-337). Springer US. Consulté sur https://doi.org/10.1007/978-1-4684-8748-0_7 doi: 10.1007/978-1-4684-8748-0_7
- FABRE, J. (1976). *Introduction a la geologie du sahara algerien*. . Societe Nationale dEdition et de Diffusion, Alger. (FABRE, J. 1976. Introduction a la geologie du Sahara Algerien. Societe Nationale dEdition et de Diffusion, Alger. 422 pp.)
- LELUBRE, M. 1952. Recherches sur la géologie de LAhaggar central et occidental (Sahara Central). Bulletin du Service de la Carte Géologique de lAlgérie, Ser. 2, 22 : 1-385.
- REMY, J.-M. 1967. Étude géologique et volcanologique du sud-est de lAmador en Ahaggar (Sahara Central). Sciences de la Terre, Mémoire. Nancy. 10 : 1-189.)
- Fairhurst, A. J., Warwick, P., & Richardson, S. (1995). The influence of humic acid on the adsorption of europium onto inorganic colloids as a function of pH. *Colloids and Surfaces A : Physicochemical and Engineering Aspects*, 99(2-3), 187-199.
- Fay, D. P., Litchinsky, D., & Purdie, N. (1969). Ultrasonic absorption in aqueous salts of the lanthanides. *The Journal of Physical Chemistry*, 73(3), 544-552.
- Fazio, A. M., Scasso, R. A., Castro, L. N., & Carey, S. (2007). Geochemistry of rare earth elements in early-diagenetic miocene phosphatic concretions of patagonia, argentina : Phosphogenetic implications. *Deep Sea Research Part II : Topical Studies in Oceanography*, 54, 1414-1432. Consulté sur <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S096706450700104X> doi: <https://doi.org/10.1016/j.dsr2.2007.04.013>

- Fee, J. A., Gaudette, H. E., Lyons, W. B., & Long, D. T. (1992). Rare-earth element distribution in lake tyrrell groundwaters, victoria, australia. *Chemical geology*, *96*(1-2), 67–93.
- Gaillardet, J., & Allègre, C. (1995). Géochimie comparée de deux grands systèmes fluviaux tropicaux : le congo et l'amazone : géochimie isotopique du bore dans les coraux : érosion des continents et ph de l'océan. , 1 vol. (IX-428 p.). (Thèse de doctorat Géochimie Paris 7 1995 1995PA077196)
- Gaillardet, J., Dupre, B., Allegre, C. J., & Négrel, P. (1997). Chemical and physical denudation in the amazon river basin. *Chemical Geology*, *142*, 141-173. Consulté sur <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0009254197000740> doi: [https://doi.org/10.1016/S0009-2541\(97\)00074-0](https://doi.org/10.1016/S0009-2541(97)00074-0)
- Gaillardet, J., Viers, J., & Dupré, B. (2003). Trace elements in river waters. *Treatise on geochemistry*, *5*, 605.
- German, C. R., & Elderfield, H. (1990, 10). Application of the ce anomaly as a paleoredox indicator : The ground rules. *Paleoceanography*, *5*, 823-833. Consulté sur <https://doi.org/10.1029/PA005i005p00823> doi: <https://doi.org/10.1029/PA005i005p00823>
- Goldfield, H., Miao, L., Ma, Y., Xu, R., & Yan, W. (2011). Environmental biogeochemical characteristics of rare earth elements in soil and soil-grown plants of the. doi: [10.1007/s12665-010-0718-9](https://doi.org/10.1007/s12665-010-0718-9)
- Goldstein, S. J., & Jacobsen, S. B. (1987). The nd and sr isotopic systematics of river-water dissolved material : Implications for the sources of nd and sr in seawater. *Chemical Geology : Isotope Geoscience section*, *66*(3-4), 245–272.
- Goldstein, S. J., & Jacobsen, S. B. (1988). Ree in the great whale river estuary, northwest quebec. *Earth and Planetary Science Letters*, *88*(3-4), 241–252.
- Gromet, L. P., Haskin, L. A., Korotev, R. L., & Dymek, R. F. (1984). The “north american shale composite” : Its compilation, major and trace element characteristics. *Geochimica et cosmochimica acta*, *48*(12), 2469–2482.
- Gruau, G., Dia, A., Olivié-Lauquet, G., Davranche, M., & Pinay, G. (2004).

- Controls on the distribution of rare earth elements in shallow groundwaters. *Water Research*, 38, 3576-3586. Consulté sur <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0043135404002702> doi: <https://doi.org/10.1016/j.watres.2004.04.056>
- Guendouz, A., & Michelot, J. L. (2006, 9). Chlorine-36 dating of deep groundwater from northern sahara. *Journal of Hydrology*, 328, 572-580. doi: 10.1016/J.JHYDROL.2006.01.002
- Guendouz, A., Moulla, A. S., Edmunds, W. M., Zouari, K., Shand, P., & Mamou, A. (2003). Hydrogeochemical and isotopic evolution of water in the complexe terminal aquifer in the algerian sahara. *Hydrogeology Journal*, 11, 483-495. Consulté sur <https://doi.org/10.1007/s10040-003-0263-7> doi: 10.1007/s10040-003-0263-7
- Guendouz.A. (1985). Contribution à l'étude géochimique et isotopique des nappes profondes du sahara nord-est septentrional. , -243P. Consulté sur [Thsededoctorat3mecycle,243pges](#)
- Guo, H., Zhang, B., Wang, G., & Shen, Z. (2010). Geochemical controls on arsenic and rare earth elements approximately along a groundwater flow path in the shallow aquifer of the hetao basin, inner mongolia. *Chemical Geology*, 270, 117-125. Consulté sur <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0009254109004604> doi: <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2009.11.010>
- Hakimi, Y., Orban, P., Deschamps, P., & Brouyere, S. (2021, 4). Hydrochemical and isotopic characteristics of groundwater in the continental intercalaire aquifer system : Insights from mzab ridge and surrounding regions, north of the algerian sahara. *Journal of Hydrology : Regional Studies*, 34, 100791. doi: 10.1016/J.EJRH.2021.100791
- Hannigan, R. E. (2005). Rare earth, major, and trace element geochemistry of surface and geothermal waters from the taupo volcanic zone, north island new zealand. In K. H. Johannesson (Ed.), (p. 67-88). Springer Netherlands. Consulté sur https://doi.org/10.1007/1-4020-3234-X_3 doi: 10.1007/1-4020-3234-X_3
- Haskin, L. A., Haskin, M. A., Frey, F. A., & Wildeman, T. R. (1968). Relative and

- absolute terrestrial abundances of the rare earths. In *Origin and distribution of the elements* (pp. 889–912). Elsevier.
- Hedin, B. C., Stuckman, M. Y., Cravotta, C. A., Lopano, C. L., & Capo, R. C. (2024). Determination and prediction of micro scale rare earth element geochemical associations in mine drainage treatment wastes. *Chemosphere*, *346*, 140475. Consulté sur <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0045653523027455> doi: <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2023.140475>
- Helgeson, H. C. (1969, 9). Thermodynamics of hydrothermal systems at elevated temperatures and pressures. *American Journal of Science*, *267*, 729. Consulté sur <http://www.ajsonline.org/content/267/7/729.abstract> doi: 10.2475/ajs.267.7.729
- Henderson, P. (1984). General geochemical properties and abundances of the rare earth elements. In *Developments in geochemistry* (Vol. 2, pp. 1–32). Elsevier.
- Hu, Z., Haneklaus, S., Sparovek, G., & Schnug, E. (2006, 6). Rare earth elements in soils. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, *37*, 1381–1420. Consulté sur <https://doi.org/10.1080/00103620600628680> (doi : 10.1080/00103620600628680) doi: 10.1080/00103620600628680
- Inguaggiato, C., Censi, P., Zuddas, P., Londoño, J., Chacón, Z., Alzate, D., ... D'alessandro, W. (2015). Geochemistry of ree, zr and hf in a wide range of ph and water composition : The nevado del ruiz volcano-hydrothermal system (colombia). *Chemical geology*, *417*, 125–133.
- Inguaggiato, C., Censi, P., Zuddas, P., Londoño, J. M., Chacón, Z., Alzate, D., ... D'Alessandro, W. (2015). Geochemistry of ree, zr and hf in a wide range of ph and water composition : The nevado del ruiz volcano-hydrothermal system (colombia). *Chemical Geology*, *417*, 125–133. Consulté sur <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0009254115300462> doi: <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2015.09.025>
- Janssen, R. P. T., & Verweij, W. (2003). Geochemistry of some rare earth elements in groundwater, vierlingsbeek, the netherlands. *Water Research*, *37*, 1320–

1350. Consulté sur <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S004313540200492X> doi: [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(02\)00492-X](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(02)00492-X)
- Jianfei, Y., Xumei, M., Yanxin, W., Deng, Z., & Leihui, H. (2014). Geochemistry of rare-earth elements in shallow groundwater, northeastern guangdong province, china. *Chin.J.Geochem*, 33, 53-064. Consulté sur www.gyig.ac.cnwww.springerlink.com doi: 10.1007/s11631-014-0659-1
- Johannesson, K. H., Cortés, A., Leal, J. A. R., Ramírez, A. G., & Durazo, J. (2005). Geochemistry of rare earth elements in groundwaters from a rhyolite aquifer, central méxico. In K. H. Johannesson (Ed.), (p. 187-222). Springer Netherlands. Consulté sur https://doi.org/10.1007/1-4020-3234-X_8 doi: 10.1007/1-4020-3234-X_8
- Johannesson, K. H., & Hendry, M. J. (2000, 5). Rare earth element geochemistry of groundwaters from a thick till and clay-rich aquitard sequence, saskatchewan, canada. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 64, 1493-1509. doi: 10.1016/S0016-7037(99)00402-0
- Johannesson, K. H., Lyons, W. B., & Bird, D. A. (1994, 5). Rare earth element concentrations and speciation in alkaline lakes from the western u.s.a. *Geophysical Research Letters*, 21, 773-776. Consulté sur <https://doi.org/10.1029/94GL00005> doi: <https://doi.org/10.1029/94GL00005>
- Johannesson, K. H., Lyons, W. B., Stetzenbach, K. J., & Byrne, R. H. (1995). The solubility control of rare earth elements in natural terrestrial waters and the significance of po_4^{3-} and co_3^{2-} in limiting dissolved rare earth concentrations : A review of recent information. *Aquatic Geochemistry*, 1, 157-173. Consulté sur <https://doi.org/10.1007/BF00702889> doi: 10.1007/BF00702889
- Johannesson, K. H., Palmore, C. D., Fackrell, J., Prouty, N. G., Swarzenski, P. W., Chevis, D. A., ... Burdige, D. J. (2017). Rare earth element behavior during groundwater–seawater mixing along the kona coast of hawaii. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 198, 229-258. Consulté sur <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0016703716306469> doi: <https://doi.org/10.1016/j.gca.2016.11.009>

- Johannesson, K. H., Stetzenbach, K. J., Hodge, V. F., & Lyons, W. B. (1996, 3). Rare earth element complexation behavior in circumneutral pH groundwaters : Assessing the role of carbonate and phosphate ions. *Earth and Planetary Science Letters*, *139*, 305-319. doi: 10.1016/0012-821X(96)00016-7
- Johannesson, K. H., & Zhou, X. (1999). Origin of middle rare earth element enrichments in acid waters of a canadian high arctic lake. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, *63*(1), 153-165.
- Kilian, C. (1931). Des principaux complexes continentaux du sahara. *Comptes Rendus Sommaires des Séances de la Société Géologique de France*, *9*, 109-111.
- Klinkhammer, G., German, C., Elderfield, H., Greaves, M., & Mitra, A. (1994). Rare earth elements in hydrothermal fluids and plume particulates by inductively coupled plasma mass spectrometry. *Marine Chemistry*, *45*(3), 179-186.
- Klinkhammer, G. P., Elderfield, H., Edmond, J., & Mitra, A. (1994). Geochemical implications of rare earth element patterns in hydrothermal fluids from mid-ocean ridges. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, *58*(23), 5105-5113.
- Klungness, G. D., & Byrne, R. H. (2000). Comparative hydrolysis behavior of the rare earths and yttrium : the influence of temperature and ionic strength. *Polyhedron*, *19*, 99-107. Consulté sur <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0277538799003320> doi: [https://doi.org/10.1016/S0277-5387\(99\)00332-0](https://doi.org/10.1016/S0277-5387(99)00332-0)
- Koepfenkastrof, D., & Carlo, E. H. D. (1992, 2). Sorption of rare-earth elements from seawater onto synthetic mineral particles : An experimental approach. *Chemical Geology*, *95*, 251-263. doi: 10.1016/0009-2541(92)90015-W
- Koppi, A. J., Edis, R., Field, D. J., Geering, H. R., Klessa, D. A., & Cockayne, D. J. (1996, 5). Rare earth element trends and cerium-uranium-manganese associations in weathered rock from koongarra, northern territory, australia. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, *60*, 1695-1707. doi: 10.1016/0016-7037(96)00047-6
- Kouhail, Y. Z., Benedetti, M. F., & Reiller, P. E. (2019, 9). Formation of mixed eu(III)-co³⁺-fulvic acid complex : Spectroscopic evidence and nica-donnan modeling. *Chemical Geology*, *522*, 175-185. doi: 10.1016/J.CHEMGEO.2019.05.032

- LATIMER, W. M. (1952). Oxidation potentials. second edition. *Soil Science*, 74. Consulté sur https://journals.lww.com/soilsci/fulltext/1952/10000/oxidation_potentials__second_edition.19.aspx
- Lawrence, M. G., Greig, A., Collerson, K. D., & Kamber, B. S. (2006). Rare earth element and yttrium variability in south east queensland waterways. *Aquatic Geochemistry*, 12, 39-72. Consulté sur <https://doi.org/10.1007/s10498-005-4471-8> doi: 10.1007/s10498-005-4471-8
- Lee, J. H., & Byrne, R. H. (1992). Examination of comparative rare earth element complexation behavior using linear free-energy relationships. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 56, 1127-1137. Consulté sur <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/001670379290050S> doi: [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(92\)90050-S](https://doi.org/10.1016/0016-7037(92)90050-S)
- Leybourne, M. I., Goodfellow, W. D., Boyle, D. R., & Hall, G. M. (2000, 7). Rapid development of negative ce anomalies in surface waters and contrasting ree patterns in groundwaters associated with zn–pb massive sulphide deposits. *Applied Geochemistry*, 15, 695-723. doi: 10.1016/S0883-2927(99)00096-7
- Liu, F., Song, X., Yang, L., Zhang, Y., Han, D., Ma, Y., & Bu, H. (2015, 1). Identifying the origin and geochemical evolution of groundwater using hydrochemistry and stable isotopes in the subei lake basin, ordos energy base, northwestern china. *Hydrology and Earth System Sciences*, 19, 551-565. Consulté sur <https://hess.copernicus.org/articles/19/551/2015/> doi: 10.5194/hess-19-551-2015
- Liu, X., Wang, Q., Zhang, Q., Zhang, Y., & Li, Y. (2016). Genesis of ree minerals in the karstic bauxite in western guangxi, china, and its constraints on the deposit formation conditions. *Ore Geology Reviews*, 75, 100-115. Consulté sur <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0169136815302766> doi: <https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2015.12.015>
- Luo, Y., & Millero, F. J. (2004). Effects of temperature and ionic strength on the stabilities of the first and second fluoride complexes of yttrium and the rare earth elements. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 68, 4301-

4308. Consulté sur <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0016703704003801> doi: <https://doi.org/10.1016/j.gca.2004.05.025>
- Luo, Y.-R., & Byrne, R. H. (2001). Yttrium and rare earth element complexation by chloride ions at 25 c. *Journal of Solution Chemistry*, *30*(9), 837–845.
- Luo, Y.-R., & Byrne, R. H. (2007). The influence of ionic strength on yttrium and rare earth element complexation by fluoride ions in NaClO_4 , NaNO_3 and NaCl solutions at 25°C. *Journal of Solution Chemistry*, *36*, 673-689. Consulté sur <https://doi.org/10.1007/s10953-007-9141-6> doi: 10.1007/s10953-007-9141-6
- M., B. S. (2005). Recharge et paleorecharge du systeme aquifere du sahara septentrional. , 227p.
- McCulloch, M., & Wasserburg, G. (1978). Sm-nd and rb-sr chronology of continental crust formation : Times of addition to continents of chemically fractionated mantle-derived materials are determined. *Science*, *200*(4345), 1003–1011.
- McLennan, S. M. (1989). Rare earth elements in sedimentary rocks; influence of provenance and sedimentary processes. *Reviews in Mineralogy & Geochemistry*, *21*, 169-200.
- McLennan, S. M. (2018). Rare earth elements in sedimentary rocks : influence of provenance and sedimentary processes. In *Geochemistry and mineralogy of rare earth elements* (pp. 169–200). De Gruyter.
- Michard, A. (1989). Rare earth element systematics in hydrothermal fluids. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, *53*(3), 745–750.
- Millero, F. J. (1992). Stability constants for the formation of rare earth-inorganic complexes as a function of ionic strength. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, *56*, 3123-3132. Consulté sur <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S001670379290293R> doi: [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(92\)90293-R](https://doi.org/10.1016/0016-7037(92)90293-R)
- Moffett, J. W. (1990). Microbially mediated cerium oxidation in sea water. *Nature*, *345*, 421-423. Consulté sur <https://doi.org/10.1038/345421a0> doi: 10.1038/345421a0
- Mohammadi, Z., Bagheri, R., & Jahanshahi, R. (2010, 9). Hydrogeochemistry and

- geothermometry of changal thermal springs, zagros region, iran. *Geothermics*, 39, 242-249. doi: 10.1016/J.GEOTHERMICS.2010.06.007
- Moulla, A., Guendouz, A., & Cherchali, M. (2002). Contribution des isotopes à l'étude des ressources en eau souterraines transfrontalières en algérie.
- Munemoto, T., Solongo, T., Okuyama, A., Fukushi, K., Yunden, A., Batbold, T., ... Nagao, S. (2020). Rare earth element distributions in rivers and sediments from the erdenet cu-mo mining area, mongolia. *Applied Geochemistry*, 123, 104800. Consulté sur <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0883292720302924> doi: <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2020.104800>
- Möller, P., Rosenthal, E., Geyer, S., Guttman, J., Dulski, P., Rybakov, M., ... Flexer, A. (2007). Hydrochemical processes in the lower jordan valley and in the dead sea area. *Chemical Geology*, 239(1), 27-49. Consulté sur <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0009254106005468> doi: <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2006.12.004>
- Nakajima, T., & Terakado, Y. (2003). Rare earth elements in stream waters from the rokko granite area, japan : Effect of weathering degree of watershed rocks. *GEOCHEMICAL JOURNAL*, 37, 181-198. doi: 10.2343/geochemj.37.181
- Newell, A. J., Kirby, G. A., Sorensen, J. P., & Milodowski, A. E. (2015, 11). The cretaceous continental intercalaire in central algeria : Subsurface evidence for a fluvial to aeolian transition and implications for the onset of aridity on the saharan platform. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 438, 146-159. doi: 10.1016/J.PALAEO.2015.07.023
- Nezli, I. (2009). Approche hydrogéochimique à l'étude des aquifères de la basse vallée de l'oued m'ya (ouargla) [PhD thesis]. *Hydraulique. Université Mohamed Kheider-Biskra, Algérie*, 117.
- Nezli, I., Valles, V., & Hacini, M. (2013). *Chemistry evolution of water of aquifer system of ouargla area (southeastern of algeria)*. Consulté sur https://ijew.ewdr.org/component/jak2filter/?Itemid=195&jakeyword=&xf_4_txt=&xf_6=2&xf_7=2&xf_3_txt=&xf_5_txt=&btnSubmit=SEARCH#.UuOYhRDfqM8

- Nezli, I. E., Kechiched, R., Mongelli, G., Abdelali, A., Nezli, A. R., Kouider, M. H., & Benhamida, S. A. (2024). Ree and y distribution and speciation in fossil water : The northwestern african continental intercalaire aquifer, algerian sahara. *Chemical Geology*, *645*, 121894. Consulté sur <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0009254123005958> doi: <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2023.121894>
- Nigro, A., Sappa, G., & Barbieri, M. (2018, 7). Boron isotopes and rare earth elements in the groundwater of a landfill site. *Journal of Geochemical Exploration*, *190*, 200-206. doi: [10.1016/J.GEXPLO.2018.02.019](https://doi.org/10.1016/J.GEXPLO.2018.02.019)
- Noack, C. W., Dzombak, D. A., & Karamalidis, A. K. (2014, 4). Rare earth element distributions and trends in natural waters with a focus on groundwater. *Environmental Science & Technology*, *48*, 4317-4326. Consulté sur <https://doi.org/10.1021/es4053895> (doi : [10.1021/es4053895](https://doi.org/10.1021/es4053895)) doi: [10.1021/es4053895](https://doi.org/10.1021/es4053895)
- Nomeli, M., & Riaz, A. (2017). Effect of CO_2 solubility on dissolution rate of calcite in saline aquifers for temperature range of 50–100°C and pressures up to 600 bar : alterations of fractures geometry in carbonate rocks by CO_2 -acidified brines. *Environmental Earth Sciences*, *76*(9).
- Ohta, A., & Kawabe, I. (2001, 3). Ree(iii) adsorption onto mn dioxide (-mno2) and fe oxyhydroxide : Ce(iii) oxidation by -mno2. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, *65*, 695-703. doi: [10.1016/S0016-7037\(00\)00578-0](https://doi.org/10.1016/S0016-7037(00)00578-0)
- O'niions, R., & Pankhurst, R. (1978). Early archaean rocks and geochemical evolution of the earth's crust. *Earth and Planetary Science Letters*, *38*(1), 211–236.
- OSS. (2003). *Le système aquifère du sahara septentrional, sass. volume 2, hydrogéologie*.
- Ouali, S., Benaïssa, Z., Belhamel, M., Khellaf, A., Baddari, K., & Djeddi, M. (2011, 1). Impact of integrated clean energy on the future of the mediterranean exploitation of albian geothermal water in south algeria. *Energy Procedia*, *6*, 101-109. doi: [10.1016/J.EGYPRO.2011.05.012](https://doi.org/10.1016/J.EGYPRO.2011.05.012)
- Palandri, J. L., & Reed, M. H. (2001, 6). Reconstruction of in situ composition of sedimentary formation waters. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, *65*, 1741-1767.

- doi: 10.1016/S0016-7037(01)00555-5
- Pang, Z.-H., & Reed, M. (1998). Theoretical chemical thermometry on geothermal waters : Problems and methods. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 62, 1083-1091. Consulté sur <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0016703798000374> doi: [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, 8). Temperature evaluation of the bugok geothermal system, south korea. *Geothermics*, 35, 448-469. doi: 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. Consulté sur <https://pubs.usgs.gov/tm/06/a43/>
- Pearson, R. G. (1963, 11). Hard and soft acids and bases. *Journal of the American Chemical Society*, 85, 3533-3539. Consulté sur <https://doi.org/10.1021/ja00905a001> (doi : 10.1021/ja00905a001) doi: 10.1021/ja00905a001
- Perron, P., Guiraud, M., Vennin, E., Moretti, I., Éric Portier, Pourhiet, L. L., & Konaté, M. (2018, 11). Influence of basement heterogeneity on the architecture of low subsidence rate paleozoic intracratonic basins (reggane, ahnet, mouydir and illizi basins, hoggar massif). *Solid Earth*, 9, 1239-1275. doi: 10.5194/SE-9-1239-2018
- Petersen, J. O., Deschamps, P., Hamelin, B., Fourré, E., Gonçalves, J., Zouari, K., . . . Team, A. (2018, 5). Groundwater flowpaths and residence times inferred by ^{14}C , ^{36}Cl and ^4He isotopes in the continental intercalaire aquifer (north-western africa). *Journal of Hydrology*, 560, 11-23. doi: 10.1016/J.JHYDROL.2018.03.003
- Piegras, D. J., & Wasserburg, G. (1980). Neodymium isotopic variations in seawater. *Earth and Planetary Science Letters*, 50(1), 128–138.
- Piegras, D. J., & Wasserburg, G. (1982). Isotopic composition of neodymium in waters from the drake passage. *Science*, 217(4556), 207–214.
- Plummer, L. N., Busby, J. F., Lee, R. W., & Hanshaw, B. B. (1990, 9). Geochemical modeling of the madison aquifer in parts of montana, wyoming, and south dakota.

- Water Resources Research*, 26, 1981-2014. Consulté sur <https://doi.org/10.1029/WR026i009p01981> (https ://doi.org/10.1029/WR026i009p01981) doi: <https://doi.org/10.1029/WR026i009p01981>
- Raut, N. M., Huang, L.-S., Aggarwal, S. K., & Lin, K.-C. (2005, 8). Mathematical correction for polyatomic isobaric spectral interferences in determination of lanthanides by inductively coupled plasma mass spectrometry. *Journal of the Chinese Chemical Society*, 52, 589-597. Consulté sur <https://doi.org/10.1002/jccs.200500087> doi: <https://doi.org/10.1002/jccs.200500087>
- Riou, C. (1999). *Géochimie des terres rares et des éléments traces associés dans les nappes et l'eau des sols hydromorphes. application au traçage hydrologique*. (Thèse de doctorat non publiée). Université Rennes 1.
- Rodier, J., Geoffray, C., & Rodi, L. (1996). *L'analyse de l'eau : eaux naturelles, eaux résiduaires, eau de mer : chimie, physico-chimie, bacteriologie, biologie*. Dunod.
- Schijf, J., & Byrne, R. H. (2004). Determination of so41 for yttrium and the rare earth elements at i = 0.66 m and t = 25°c—implications for yree solution speciation in sulfate-rich waters1 1associate editor : D. j. wesolowski. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 68, 2825-2837. Consulté sur <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0016703703008949> doi: <https://doi.org/10.1016/j.gca.2003.12.003>
- SETO, M., & AKAGI, T. (2008). Chemical condition for the appearance of a negative ce anomaly in stream waters and groundwaters. *GEOCHEMICAL JOURNAL*, 42, 371-380. doi: [10.2343/geochemj.42.371](https://doi.org/10.2343/geochemj.42.371)
- Shacat, J. A., Green, W. J., Decarlo, E. H., & Newell, S. (2004). The geochemistry of lake joyce, mcmurdo dry valleys, antarctica. *Aquatic Geochemistry*, 10, 325–352.
- Sholkovitz, E. R. (1992). Chemical evolution of rare earth elements : fractionation between colloidal and solution phases of filtered river water. *Earth and Planetary Science Letters*, 114(1), 77–84.
- Sholkovitz, E. R. (1995). The aquatic chemistry of rare earth elements in rivers and estuaries. *Aquatic geochemistry*, 1, 1–34.

- Smedley, P. L. (1991). The geochemistry of rare earth elements in groundwater from the carnmenellis area, southwest england. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 55, 2767-2779. Consulté sur <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0016703791904439> doi: [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(91\)90443-9](https://doi.org/10.1016/0016-7037(91)90443-9)
- Steinmann, M., & Stille, P. (2008). Controls on transport and fractionation of the rare earth elements in stream water of a mixed basaltic–granitic catchment basin (massif central, france). *Chemical Geology*, 254(1-2), 1–18.
- Sun, L., Gui, H., & Chen, S. (2011, 2). Rare earth element geochemistry of groundwaters from coal bearing aquifer in renlou coal mine, northern anhui province, china. *Journal of Rare Earths*, 29, 185-192. doi: 10.1016/S1002-0721(10)60428-0
- Sverjensky, D. A. (1984). Europium redox equilibria in aqueous solution. *Earth and planetary science letters*, 67(1), 70–78.
- Sy, M. O. B., & Besbes, M. (2006). Holocene recharge and present recharge of the saharan aquifers. a study by numerical modelling. In *Colloque international-gestion des grands aquifères-30 mai-1er juin*.
- Takeno, N. (2005). Atlas of eh-ph diagrams. *Geological survey of Japan open file report*, 419(102), 285.
- Takherist, D., & Lesquer, A. (1989, 4). Mise en évidence d'importantes variations régionales du flux de chaleur en algérie. *Canadian Journal of Earth Sciences*, 26, 615-626. Consulté sur <https://doi.org/10.1139/e89-053> (doi : 10.1139/e89-053) doi: 10.1139/e89-053
- Tang, J., & Johannesson, K. H. (2003, 7). Speciation of rare earth elements in natural terrestrial waters : assessing the role of dissolved organic matter from the modeling approach. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 67, 2321-2339. doi: 10.1016/S0016-7037(02)01413-8
- Tang, J., & Johannesson, K. H. (2006, 1). Controls on the geochemistry of rare earth elements along a groundwater flow path in the carrizo sand aquifer, texas, usa. *Chemical Geology*, 225, 156-171. doi: 10.1016/J.CHEMGEO.2005.09.007
- Turner, D., Whitfield, M., & Dickson, A. (1981). The equilibrium speciation of dissolved

- components in freshwater and sea water at 25 c and 1 atm pressure. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 45(6), 855–881.
- Viers, J., Dupré, B., Polvé, M., Schott, J., Dandurand, J.-L., & Braun, J.-J. (1997). Chemical weathering in the drainage basin of a tropical watershed (nsimi-zoetele site, cameroon) : comparison between organic-poor and organic-rich waters. *Chemical Geology*, 140(3-4), 181–206.
- Wang, J., Jin, M., Jia, B., & Kang, F. (2015, 9). Hydrochemical characteristics and geothermometry applications of thermal groundwater in northern jinan, shandong, china. *Geothermics*, 57, 185-195. doi: 10.1016/J.GEOTHERMICS.2015.07.002
- Wang, M., Zhou, X., Liu, Y., Xu, H., Wu, Y., & Zhuo, L. (2020, 8). Major, trace and rare earth elements geochemistry of geothermal waters from the rehai high-temperature geothermal field in tengchong of china. *Applied Geochemistry*, 119, 104639. doi: 10.1016/J.APGEOCHEM.2020.104639
- Wang, W., Bolhar, R., Zhou, M. F., & Zhao, X. F. (2018, 8). Enhanced terrestrial input into paleoproterozoic to mesoproterozoic carbonates in the southwestern south china block during the fragmentation of the columbia supercontinent. *Precambrian Research*, 313, 1-17. doi: 10.1016/J.PRECAMRES.2018.05.001
- WEC. (2007). *La géologie pétrolière de l'algérie*. Annexes.
- Wei, S., Liu, F., Zhang, W., Zhang, H., Zhao, J., Liao, Y., & Yan, X. (2022). Typical geothermal waters in the ganzi–litang fault, western sichuan, china : hydrochemical processes and the geochemical characteristics of rare-earth elements. *Environmental Earth Sciences*, 81, 538. Consulté sur <https://doi.org/10.1007/s12665-022-10652-x> doi: 10.1007/s12665-022-10652-x
- Weill, D. F., & Drake, M. J. (1973, 6). Europium anomaly in plagioclase feldspar : Experimental results and semiquantitative model. *Science*, 180, 1059-1060. Consulté sur <https://doi.org/10.1126/science.180.4090.1059> (doi : 10.1126/science.180.4090.1059) doi: 10.1126/science.180.4090.1059
- Willis, S. S., & Johannesson, K. H. (2011, 6). Controls on the geochemistry of rare earth elements in sediments and groundwaters of the aquia aquifer, maryland, usa.

- Chemical Geology*, 285, 32-49. doi: 10.1016/J.CHEMGEO.2011.02.020
- Wood, S. A. (1990, 1). The aqueous geochemistry of the rare-earth elements and yttrium : 1. review of available low-temperature data for inorganic complexes and the inorganic ree speciation of natural waters. *Chemical Geology*, 82, 159-186. doi: 10.1016/0009-2541(90)90080-Q
- Wood, S. A., Shannon, W. M., & Baker, L. (2005). The aqueous geochemistry of the rare earth elements and yttrium. part 13 : Ree geochemistry of mine drainage from the pine creek area, coeur d'alene river valley, idaho, usa. In K. H. Johannesson (Ed.), (p. 89-110). Springer Netherlands. Consulté sur https://doi.org/10.1007/1-4020-3234-X_4 doi: 10.1007/1-4020-3234-X_4
- Worrall, F., & Pearson, D. G. (2001, 9). Water-rock interaction in an acidic mine discharge as indicated by rare earth element patterns. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 65, 3027-3040. doi: 10.1016/S0016-7037(01)00662-7
- Wright, J., Schrader, H., & Holser, W. T. (1987, 3). Paleoredox variations in ancient oceans recorded by rare earth elements in fossil apatite. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 51, 631-644. doi: 10.1016/0016-7037(87)90075-5
- Wright, J., Seymour, R. S., & Shaw, H. F. (1984). Ree and nd isotopes in conodont apatite : variations with geological age and depositional environment.
- Yuan, J., Mao, X., Wang, Y., Deng, Z., & Huang, L. (2014). Geochemistry of rare-earth elements in shallow groundwater, northeastern guangdong province, china. *Chinese Journal of Geochemistry*, 33, 53-64. Consulté sur <https://doi.org/10.1007/s11631-014-0659-1> doi: 10.1007/s11631-014-0659-1

Annexe

TABLEAU 4.4 – Indices de saturation des eaux du CI issues de la base de données wateq4fREYsKinetics.dat par PHREEQC Interactive 3.7.3-15968 (Parkhurst & Appelo, 2013).

Sample	Dolomite	Calcite	Anhydrite	Halite	Kaolinite	Albite	Cerianite
A2	0.67	1.33	-1.02	-5.70	-1.68	-3.26	1.97
A7	0.51	0.12	-0.95	-5.56	-0.44	-2.55	2.59
A9	0.14	0.09	-1.03	-5.58	-1.26	-3.12	1.85
A11	-0.17	-0.11	-0.87	-5.65	-0.42	-2.78	1.56
A12	0.56	-0.13	-1.17	-5.79	-1.45	-3.20	2.38
A14	1.44	0.11	-0.95	-5.73	-1.60	-3.09	2.99
A16	0.55	0.45	-1.12	-5.80	-1.03	-3.01	1.58
A18	0.13	0.07	-1.03	-5.74	-1.16	-3.31	0.93
A19	0.61	-0.11	-0.93	-5.71	-2.17	-3.48	2.78
A22	0.14	-0.07	-1.00	-5.85	-0.84	-3.02	2.67
A23	1.02	0.32	-1.23	-5.78	-1.02	-2.66	3.06
A24	0.15	-0.08	-1.01	-5.67	-0.58	-2.91	1.06
A26	1.23	0.45	-1.09	-5.71	-0.42	-2.49	1.47
A31	0.56	0.14	-0.90	-5.52	-0.62	-2.93	0.67
A32	2.74	1.08	-0.99	-5.70	-3.26	-3.10	5.03
A33	2.86	1.33	-0.79	-5.79	-3.36	-3.07	5.03