

Origines et spéciation du fluor dans les eaux de la nappe superficielle de la cuvette de Ouargla (Sahara Septentrional Algérien)

Imed Eddine NEZLI^{1,*}, Larbi DJABRI² et Mohamed DJIDEL³

¹ *Laboratoire de Protection des Ecosystèmes en Zones Arides et Semi Arides, Université Kasdi Merbah Ouargla, BP 511, Ouargla 30000 (Algérie)*

² *Département des Sciences de la Terre, Université Badji Mokhtar Annaba, Annaba 23000 (Algérie)*

³ *Laboratoire de Bio ressources sahariennes, Préservation et Valorisation, Université Kasdi Merbah Ouargla, BP 511, Ouargla 30000 (Algérie)*

* imedinezli@yahoo.fr

Résumé :

Les eaux de la nappe superficielle de la cuvette de Ouargla présentent une salinité excessive et une fluoration au dessus des normes (0.8 mg.l^{-1}). Cette fluoration est supposée liée à la conjugaison de phénomènes naturels et anthropiques. Ce papier tente de mettre en exergue les processus d'acquisition de cette fluoration (origines et spéciation). Les résultats obtenus montrent que le fluor existe avec des teneurs variables, allant de 1 mg/l à 3.6 mg/l . Le calcul de l'indice de saturation des eaux par les minéraux dominants par le modèle thermodynamique Wateq, 2.11., révèle l'équilibre des eaux vis-à-vis de la fluorine CaF_2 (60 % des échantillons). La spéciation chimique du fluor dans les eaux de la nappe montre une dominance des formes ioniques dissoutes, libre F^- ; en compétition avec la forme ionique complexe MgF^+ .

Mots Clés : **Ouargla, nappe superficielle, fluor, fluorine, spéciation, indice de saturation**

ملخص

تميز مياه الطبقة السطحية لحوض ورقلة بملوحة فائقة ونسبة من الفلور تتجاوز المعايير المسموح بها (0.8 ملغ/لتر) ، يفترض أن يكون مصدرها طبيعياً (جيولوجياً) أو من فعل الإنسان. يعد هذا العمل مساهمة لمعرفة آليات اكتساب الفلورة (مصدر و تصنيف). النتائج المحصل عليها تبين أن تراكيز الفلور في هذه الطبقة تتراوح بين 01 ملغ/لتر و 3.6 ملغ/لتر . حساب معامل تشبع المياه بالمعادن الطبيعية بنموذج للديناميكا الحرارية Wateq 2.11 ، يبين توازن هذه المياه بالنسبة لمعدن الفلورين CaF_2 (60% من العينات متشبعة). التصنيف الأيوني للفلور في هذه المياه يبين أن أغلبيتها تتكون من مركبات منحلّة، الصنف الأيوني الحر F^- في تنافس مع الصنف الأيوني المركب MgF^+

كلمات دالة: ورقلة، الطبقة السطحية، فلور، الفلورين، تصنيف، معامل تشبع

1. Introduction

Dans les bassins, les caractéristiques hydrochimiques des eaux varient dans le temps et dans l'espace. L'augmentation de la minéralité des eaux de l'amont vers l'aval augmente en fonction du temps de contact eau/roche, qui demeure un phénomène fréquent. Par ailleurs, dans l'espace, les conditions d'aération des eaux et l'hétérogénéité lithologique du bassin hydrogéologique sont d'autres sources courantes, responsables des variations des caractéristiques hydrochimiques des aquifères.

Les nappes superficielles ainsi que les zones d'alimentation des nappes profondes peuvent être le siège de l'action évaporante du climat et de l'action anthropique (pollutions d'origines agricoles, domestiques ou industrielles). Ainsi, en zones désertiques, l'évaporation des eaux conduit à une augmentation de la minéralité des eaux. Cependant, cette action est dépendante de la position de la surface de la nappe par rapport à l'interface sol/atmosphère. A l'inverse, dans certaines régions du monde, les nappes profondes peuvent subir l'effet des températures élevées.

Notre intérêt se focalise particulièrement sur les eaux riches en sels de fluor. Des travaux sur cette thématique ont été réalisés depuis les années quatre-vingt-dix à nos jours à travers le monde, ayant montré que les populations d'une vingtaine de pays sont touchées par la fluorose. En Algérie, les eaux souterraines des régions de la zone orientale du Sahara septentrional présentent également des teneurs en fluorures, dépassant, souvent les concentrations limites recommandées par l'OMS, et affectant la santé des populations par une fluorose endémique. Le problème a été soulevé à l'échelle de la région, à travers des études diverses, se rapportant à la qualité et l'excès du fluor dans les eaux du Sahara algérien [1 - 4], sans pour autant orienter ces études sur les aspects relatifs à la géochimie du fluor dans ces eaux.

L'objet de cette recherche est d'apprécier l'évolution géochimique du fluor dans les eaux de la nappe superficielle d'une région du Sahara septentrional algérien, connue par l'excès du fluor et confrontée à une forte salinité des eaux.

La cuvette de Ouargla (fig.1), correspond à une grande dépression, s'étendant sur une superficie de 750 Km². Le climat de Ouargla est de type saharien hyper aride, à hiver tempéré et d'une sécheresse permanente où les précipitations moyennes interannuelles (1990-2005) (43.20 mm/an) sont toujours inférieures au double des températures (maxima moyen 42.69°C). Le cumul de l'évapotranspiration potentielle ETP est de l'ordre de 2758.80 mm/an. Les précipitations sont reprises en totalité par évaporation.

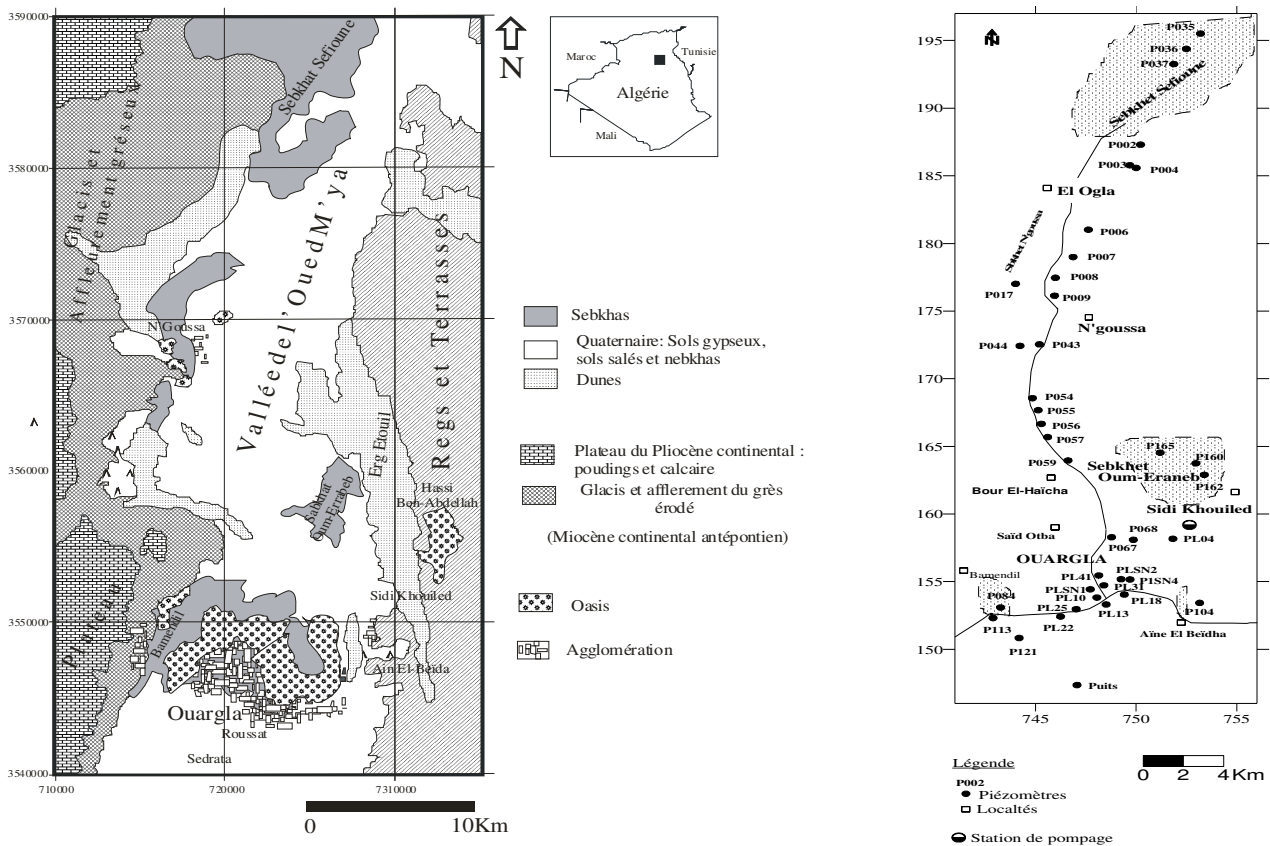


Figure 1. Le cadre physique de Ouargla et situation des points de prélèvements (piézomètres)

Quatre aquifères utilisables pour l'approvisionnement de la population en eau potable et à l'irrigation des palmeraies ont été reconnues à Ouargla, de bas en haut, nous avons (fig.2) :

- Les grès et les argiles sableuses du Continental Intercalaire (CI), avec la nappe dite de l'Albien, d'une épaisseur de 600 m environ, située à 1000 m de profondeur ;
- Les calcaires avec la nappe du Sénono-Eocène carbonatés, d'épaisseur de 300 m, sise à une profondeur de 200 m. L'ensemble détritique (sables, argiles et évaporites) des formations continentales, avec la nappe du Mio-Piocène, située entre 20 et 100 m de profondeur, et d'épaisseur de 100 m environ. Lesquelles formations constituent l'aquifère du Complexe Terminal ;
- Les sables du Quaternaire avec la nappe superficielle, située à une profondeur de 2 m en moyenne, faisant l'objet de cette étude.

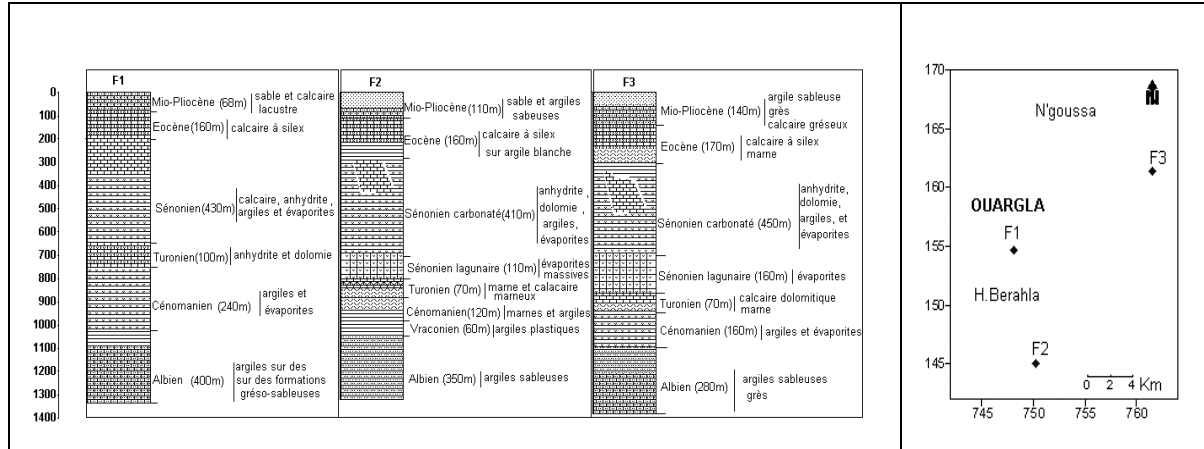


Figure 2. Logs stratigraphiques des forages [5]

2. Matériels et méthodes

Quarante (40) échantillons d'eau (Cf. fig.1) sont prélevés (février et juin 2002) à partir des piézomètres creusés dans les formations plio-quaternaires de la nappe superficielle, dans des flacons en plastique. Les flacons ont été traités à l'acide nitrique, rincés à l'eau distillée et égouttés avant d'être rincés trois fois et remplis par l'eau à analyser. Les analyses sont effectuées au laboratoire de l'Agence Nationale des Ressources Hydrauliques (ANRH) de Ouargla, selon les techniques standard [6]. Les sulfates, les chlorures et le fluor ont été dosés au spectrophotomètre, de type DR2000 (HACH), le calcium, le sodium et le potassium à la spectrophotométrie à flamme (410 CORNING), le magnésium par complexométrie, par titrage avec l'acide éthylène-diaminetétracétique (EDTA) ; ($Mg^{2+} = TH - Ca^{2+}$), le pH, et les bicarbonates par un pH-mètre, de type E632 (METLOOHM). La simulation des eaux à l'évaporation isotherme (25°C), a été réalisée à l'aide du logiciel thermodynamique chimique, Wateq 2.11 [7]. Le calcul de l'indice de saturation ($IS = \log(Q) / \log(Kps)$) des minéraux dissous dans l'eau a été mené en utilisant la loi de Debye-Hückel [8], en considérant que l'état d'équilibre se fait dans l'intervalle de -0,5 à +0,5.

3. Résultats et discussions

3.1. Caractéristiques hydrochimiques de la nappe

Les conditions défavorables précitées constituent les principaux facteurs générateurs d'une salinité excessive ; la conductivité électrique présente des variations notables dans les eaux de la nappe. Elle dépasse les $500\,000\ \mu S \cdot cm^{-1}$ dans la plupart des zones, voire plus de $800\,000\ \mu S \cdot cm^{-1}$ dans les chotts et les sebkhas (tab 1). Elle est associée le plus souvent à des pH légèrement alcalins, ($7.20 < pH < 8$). Le faciès chimique dominant est chloruré sodique (78.26% des échantillons), et d'un degré moindre le faciès chloruré magnésien (9.1% des échantillons), ainsi que le faciès sulfaté sodique (7.28% des échantillons). Les concentrations observées en fluorures au niveau de la

nappe superficielle varient entre 1mg/l et 3.6 mg/l au cours des deux campagnes d'échantillonnage effectuées, excepté la valeur rencontrée au niveau d'un piézomètre à Sebkhet N'goussa au Nord de Ouargla : 7.6, 6.2 mg/l, respectivement pendant février et juin 2002. L'augmentation des concentrations affecte l'ensemble des points d'eau entre les deux périodes [9].

Tableau 1. Statistiques des données analytiques (février-juin 2002)

Eléments (mg/l)	Moy	Min	Max
F	1,83	0,90	7,60
Ca ²⁺	716,26	111,00	3 800,00
Mg ²⁺	1 719,42	129,00	6 323,00
Na ⁺	21 668,44	170,00	167 998,00
K ⁺	673,90	6,00	7 300,00
Cl ⁻	42 221,48	425,00	703 480,00
SO ²⁻ ₄	10 424,70	520,00	102 510,00
HCO ⁻ ₃	641,51	115,00	3 153,00
CE (μS/cm)	47 615,39	2,24	817 850,00
pH	7,95	7,29	8,47

3.2. Spéciation du fluor dans les eaux de la nappe

L'étude de la spéciation chimique d'un élément permet d'identifier les différentes formes et composés (libre, complexe..), sous lesquelles il se trouve dans la solution [10]. En effet, la spéciation chimique du fluor dans les eaux de la nappe superficielle de la cuvette de Ouargla montre une dominance des formes ioniques dissoutes :

- libre F⁻ ; représente 51.08% et 53.92%, dans la totalité des échantillons, respectivement pendant février et juin 2002 ;
- complexe MgF⁺ représente 47.55% et 44.68%, respectivement pendant les deux campagnes de mesures.

On remarque également que le composé CaF⁺ est relativement négligeable (<2%) pendant les deux périodes de mesures (fig.3 et fig.4).

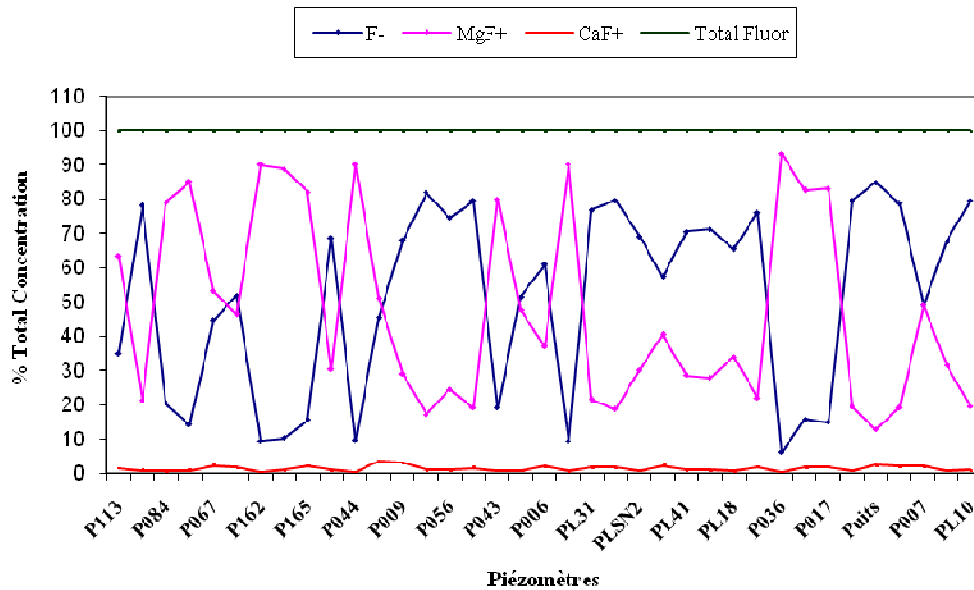


Figure 3. Résultats de spéciation du fluor dans les eaux de la nappe (février 2002)

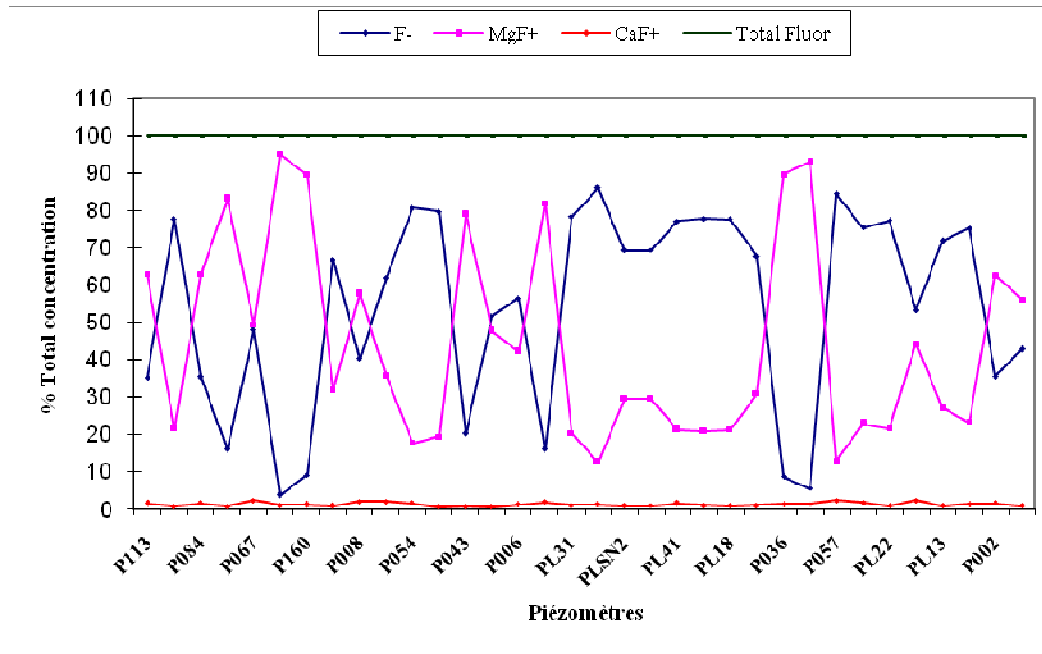


Figure 4. Résultats de spéciation du fluor dans les eaux de la nappe (juin 2002)

3.3. Origines du fluor

3.3.1. Origine naturelle

D'après les travaux cités par Travi (1993), les grès, les calcaires, les dolomies et les argiles des bassins sédimentaires renferment des concentrations notables en l'élément en question. Ces formations constituent les principaux constituants lithologiques des nappes aquifères de la région : superficielle, Complexe Terminal, et Continental Intercalaire.

Les résultats obtenus montrent que les indices de saturation (SI) vis-à-vis de la fluorine CaF_2 : $\log K_{ps} = -10.57$ ([10]) calculés dans les eaux de la nappe superficielle oscillent entre -1 et 0. Nous avons constaté que 34.29 % des échantillons sont très proches de l'équilibre, 60 % sont en équilibre, alors que 5.71% des échantillons sont sursaturés.

Les échantillons saturés sont ceux prélevés des piézomètres situés dans les zones d'affleurement de la nappe

En effet, en raison de la précipitation des carbonates (Calcite et dolomite..) et des évaporites (Gypse et Anhydrite..) (fig.5 et fig.6) dans les eaux de la nappe superficielle, ce qui diminue l'activité du calcium dès les premières étapes de concentration sous l'effet de l'évaporation, alors que le caractère alcalin des eaux ($7.29 < pH < 8.3$), avec de fortes teneurs en magnésium, en présence de la forme ionique complexe MgF^+ , ce qui génère la solubilité du fluor [11 - 14].

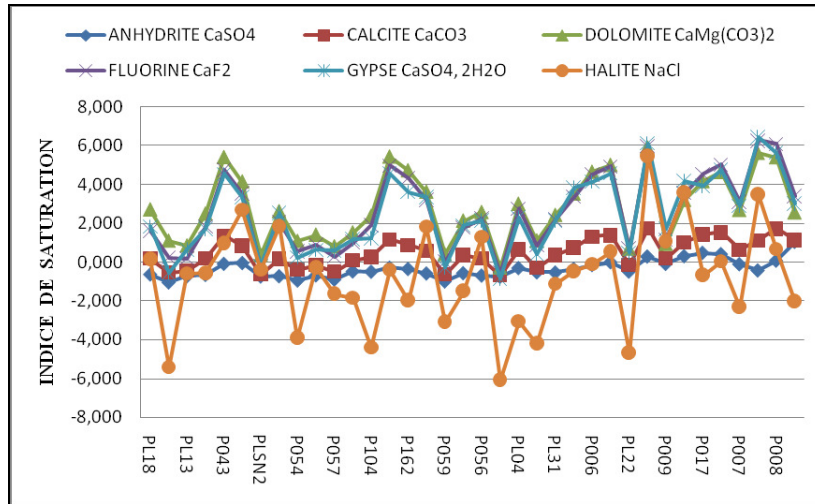


Figure 5 : Ordre de précipitation minéralogique (Février 2002)

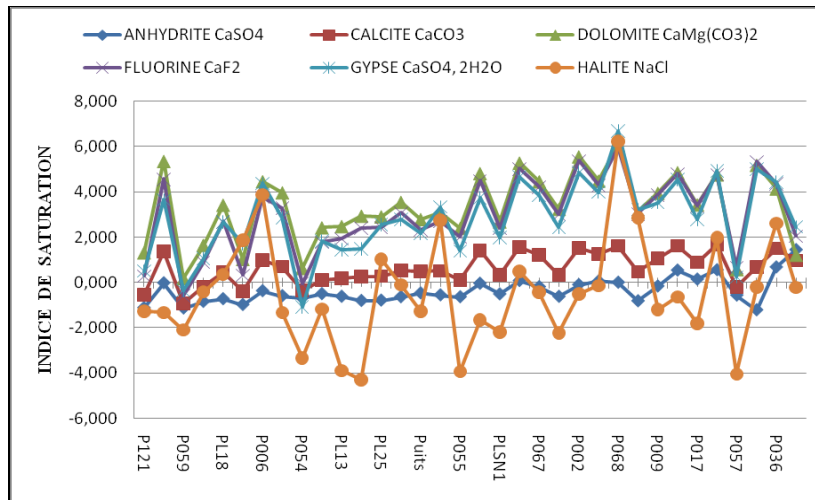


Figure 6. Ordre de précipitation minéralogique (Juin 2002)

En examinant le nuage de points dans les diagrammes d'équilibre des eaux par rapport à la fluorine, pendant les deux campagnes (fig.7 et fig.8), nous observons que l'évolution de ceux-ci tend vers la branche du calcium, ce qui suggère l'apparition d'autres minéraux qui contrôlent le domaine de cet élément commun, autres que la fluorine. Cependant, le fluor demeure en équilibre vis-à-vis de ce minéral qui contrôle parfaitement cet élément dans les eaux de la nappe étudiée.

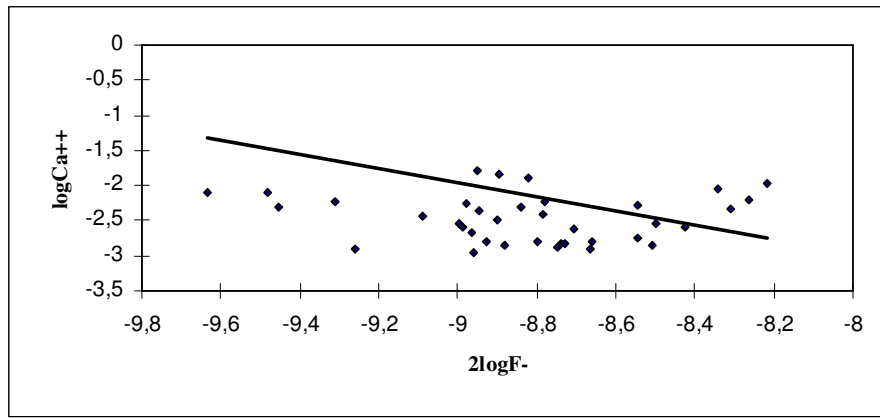


Figure 7. Diagramme d'équilibre par rapport à la fluorine (février 2002)

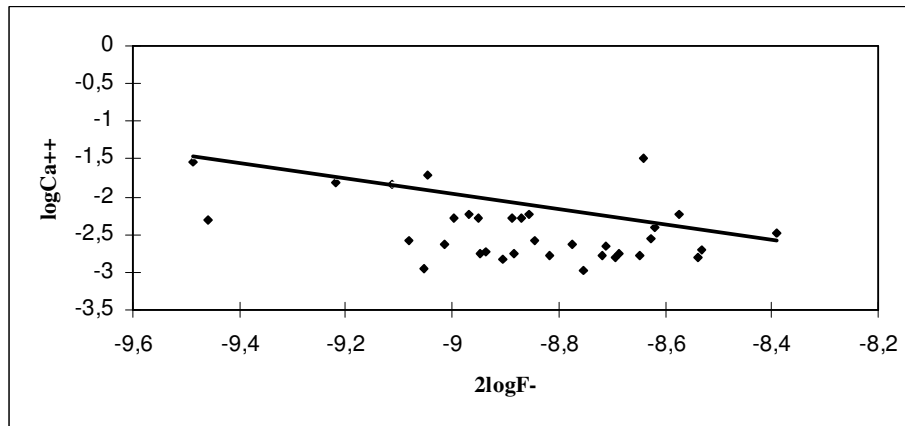


Figure 8. Diagramme d'équilibre par rapport à la fluorine (juin 2002)

3.3.2. Origine anthropique

Les eaux souterraines d'alimentation humaine en provenance des nappes du Complexe Terminal (Mio-Pliocène et Sénonien), montrent également des teneurs en fluorures moyennement élevées, selon les analyses faites par nos soins sur les eaux de quelques forages. Dans les eaux de la nappe du Sénonien, le fluor est d'une concentration de l'ordre de 1 mg/l et atteint 1.42 mg/l dans les eaux du Mio-Pliocène ([15, 16]). Toutefois, les eaux du Continental Intercalaire (Albien), semblent aux limites recommandées par l'OMS, soit 0.6-0.8 mg/l.

Compte-tenu des conditions climatiques de notre secteur d'étude, aux mois de Juillet et Août (>42°C), les quantités d'eau consommées et les habitudes alimentaires de la population de Ouargla, en matière de consommation de produits riches en fluor (dattes et thé vert), nous estimons que l'exposition journalière des personnes aux fluorures est importante, et par conséquent, les eaux de rejets domestiques, en provenance des nappes précitées, peuvent constituer un apport important en fluorures à la nappe. Cependant, nous avons obtenu une concentration en fluorure de 1.7 mg/l, et par conséquent l'apport anthropique paraît une hypothèse faible.

4. Conclusion

Le caractère aride du climat induit une forte concentration des eaux de la nappe superficielle en éléments majeurs et en fluorure dissous. Le fluor est présent naturellement dans les eaux de la nappe superficielle de la cuvette, sous forme d'espèces aqueuses ; libres (F^-) et complexes (MgF^+ et CaF^+). Ainsi, les pH alcalins et la dureté bicarbonatée de l'eau diminuent l'activité chimique du calcium et favorisent l'altération des minéraux fluorés, ce qui induit la solubilité du fluorure, préalablement contrôlé par l'équilibre avec la fluorine (CaF_2).

Références

- [1] Achour S. ; La qualité des eaux du Sahara Septentrional en Algérie. Etude de l'excès en fluor ; Tribune de l'eau ; Cebdeau, **42** (542), pp 53-57, (1990).
- [2] Youcef L. ; Etude des possibilités d'élimination des fluorures des eaux souterraines par précipitation chimique à la chaux ; Mémoire de magister en sciences hydrauliques, Université de Biskra, (1998).
- [3] Guendouz A., Moulla A.S., Edmunds W.M., Zouari K., Shands P. et Mamou A.; Hydrogeochemical and isotopic evolution of water in the complex terminal aquifer in Algerian Sahara; Hydrogeology Journal, **11**, pp 483-495, (2003).
- [4] Djellouli H.M., Taleb S., Harrache-Chettouh D., Djaroud S.; Qualité physico-chimique des eaux de boisson du Sud algérien : étude de l'excès en sels minéraux ; Cahiers Santé, Vol. **15**, n° 2, avril mai juin (2005).
- [5] ANRH (Agence Nationale des Ressources Hydrauliques); Données sur les Logs stratigraphiques des forages de la Wilaya de Ouargla. ; Algérie (2002).
- [6] Rodier J. ; L'analyse de l'eau ; Edition Dunod (Paris), 7ème édition, 1353p (1984)
- [7] Rollins L.; PCW4TEQ: PC version of the water chemistry analysis program WATEQ; Diskette available at nominal charge from Larry Rollins, 215 Cedar Lane, Woodland, California, 95695, (1987).
- [8] Debye P. et Hückel E.; Zur theorie der electrolyte I; Phys. Z. (Leipzig), **24**, pp 185-197, (1923).
- [9] Nezli I.E.; Mécanismes d'acquisition de la salinité et de la fluoruration des eaux de la nappe superficielle de la basse Vallée de l'Oued Mya (Ouargla); Mémoire de magister en géologie ; Université de Annaba ; 120p, (2004).
- [10] Mazet P ; Les eaux souterraines riches en fluor dans le monde ; DEA en sciences de l'eau dans l'environnement continental ; Rapport de stage, Université des Sciences et Technologie de Montpellier II., 36p, (2002).
- [11] Travi Y. ; Hydrogéologie et hydrogéochimie des aquifères du Sénégal : Hydrogéochimie du fluor dans les eaux souterraines ; Mém. Sci. Géol. **95**, 155p (1993).
- [12] Chernet T., Travi Y. et Valles V. ; Mechanism of degradation of the quality of natural water in the lakes region of the Ethiopian rift valley; Water Research, Vol. **35**, N° 12, pp 2819–2832, (2001).
- [13] Barbiero L.; Les sols alcalinisés sur socle dans la Vallée du fleuve Niger : Origines de l'alcalinisation et évolution des sols sous irrigation ; Thèse de Doctorat, ENASA Rennes, 210p, Issue 12 pages, pp 2819-2832, (1994).
- [14] Smyshlyaev S.I. et Edeleva N.P.; Determination of solubility of minerals, Solubility product of fluorite ; Izv. Vysshikh Uchebn. Zavedenii Khim Tekhnologii, Vol. **5** (1992).
- [15] Nezli I.E., Achour S. et Hamdi-Aissa B. ; Approche hydrogéochimique à l'étude de la fluoruration des eaux de la nappe du Complexe Terminal de la basse vallée de l'Oued M'ya (Ouargla) ; Courrier du Savoir Scientifique et Technique, Mars 2009, N°09, pp 57-62, (2009).
- [16] Nezli I.E., Achour S., Djidel M. et Attalah S. ; Presence and origin of fluoride in the Complex Terminal water of Ouargla basin (Northern Sahara of Algeria); Science Publications, American Journal of Applied Sciences, N°06 Mai 2009, pp 876-881 (2009).