

D'où vient le calcium dissous?



=



+



Dureté

Incrustant

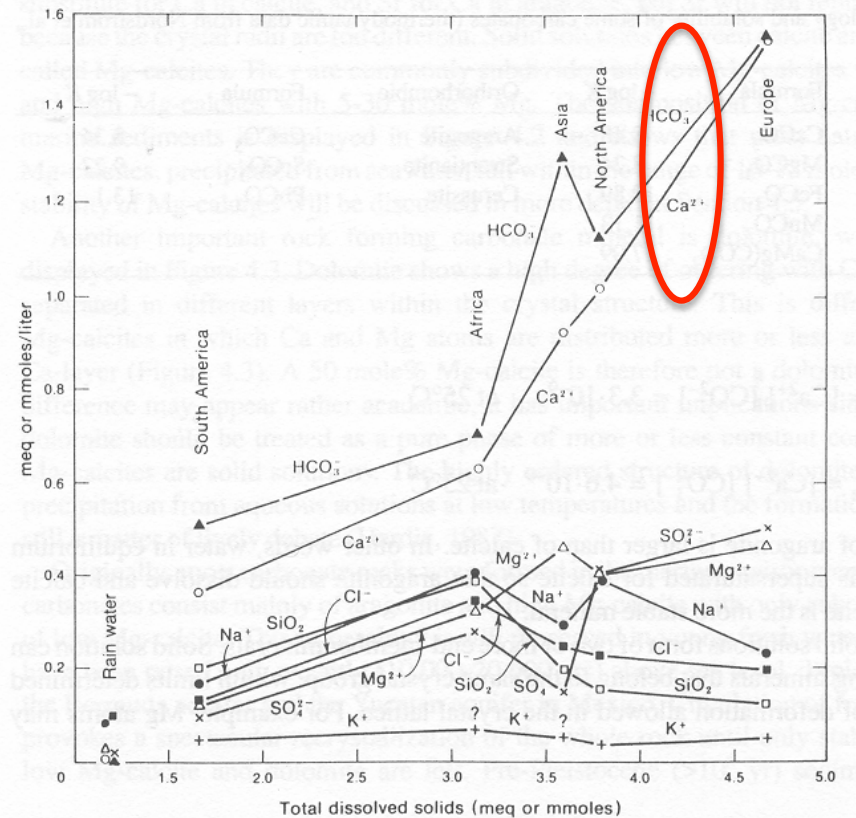
Alcalinité / Tampon

L. Charlet

Eau: Ressource & Qualité

COURS 5: Détergents & Dureté

Composition moyenne des grands Fleuves du monde

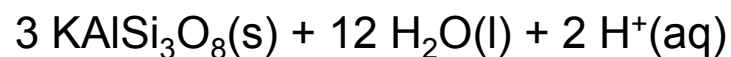


La majorité de l'Europe est calcaire, sauf:

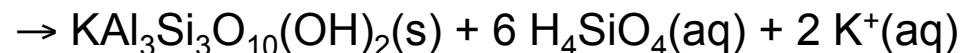
- La Scandinavie
- Les Vosges, Montagne Noire et Harz
- Partie des Alpes, Pyrénées..

Ainsi les pluies acides se sont fait sentir (mobilisation de la conscience « verte ») dans les années 70, principalement en Scandinavie;

La neutralisation se fait par dissolution des roches (feldspath pour le granite):

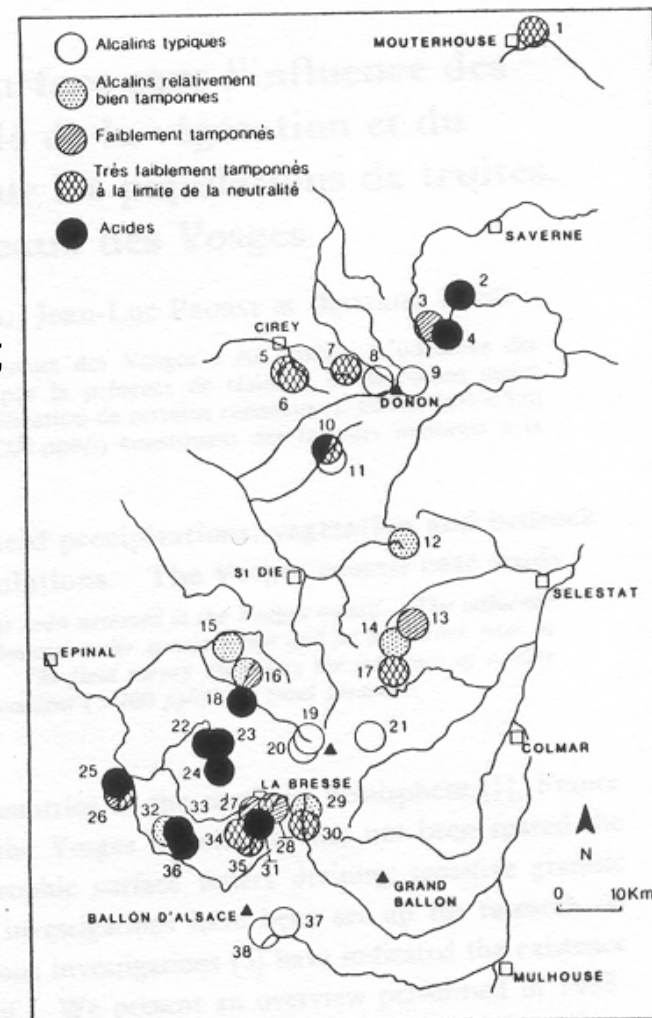


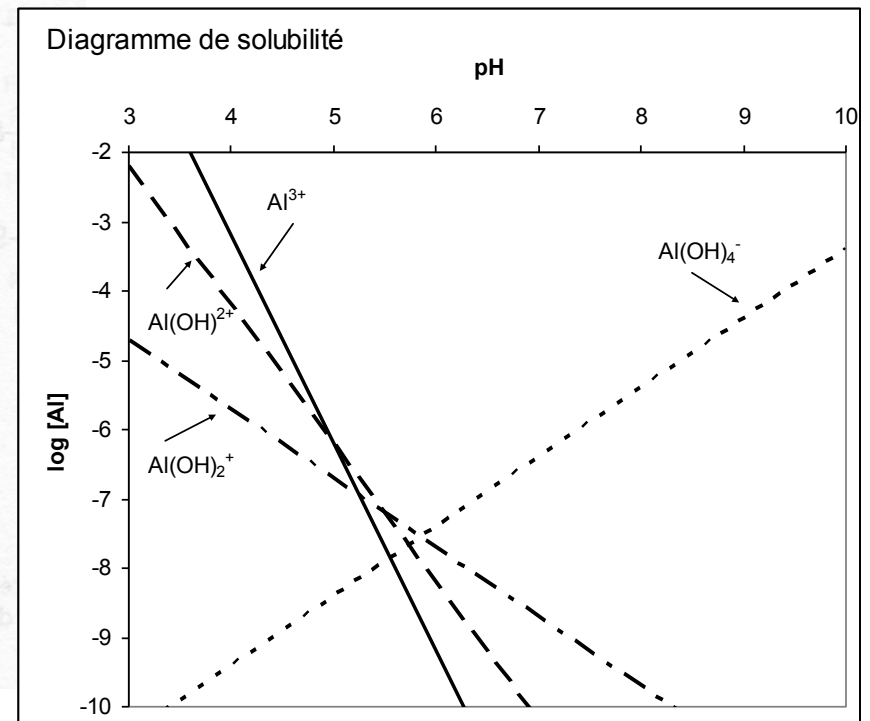
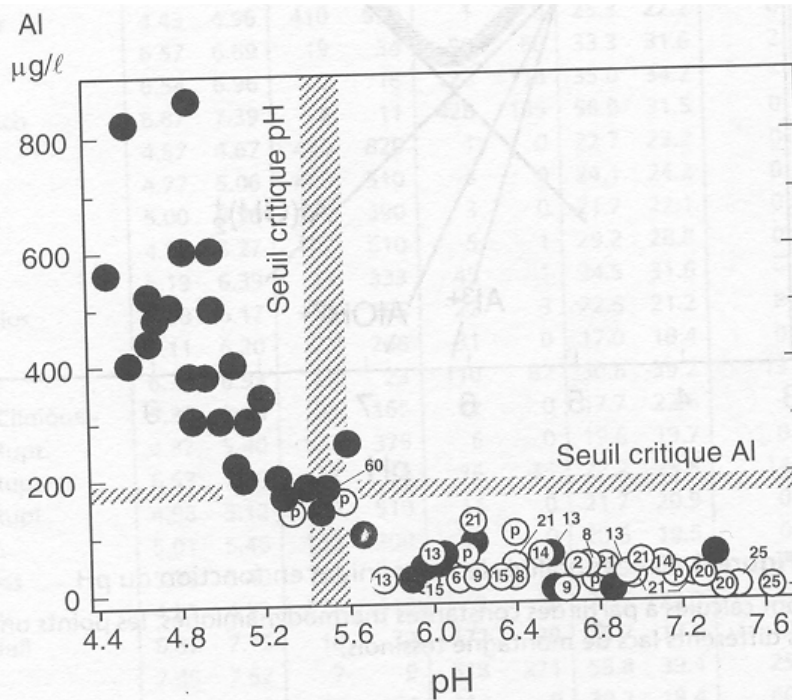
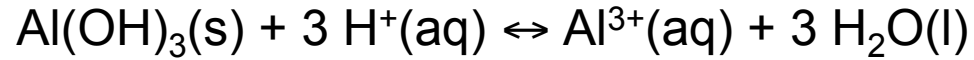
Feldspath



Kaolinite

Les pluies acides furent peu neutralisées par les granites, et c'est sur ces massifs qu'elles furent Mises en évidence





L. Charlet

Eau:
**Ressource &
Qualité**

**COURS 5:
Détergents
& Dureté**

Limitations à la neutralisation

Limite physique:

- La vitesse de dissolution est proportionnelle à la surface exposée
- Film de diffusion (voir cours précédent)
- Au bout d'un certain temps les fines (la « farine glaciaire ») ont été dissoutes et ne reste que les particules/roches à faible surface spécifique

Limite chimique:

- Les différents minéraux se dissolvent à des vitesses très différentes (voir Tableau suivant)
- Les carbonates sont – hormis les halides (ex: NaCl) – les plus rapides à se dissoudre

La vitesse de dissolution des minéraux, ici d'une bille de 1 mm à pH 5 (pH de la pluie: 5,7) est fonction de leur nature

L. Charlet

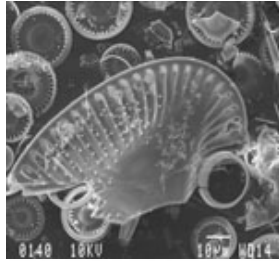
Eau:
Ressource &
Qualité

COURS 5:
Détergents
& Dureté

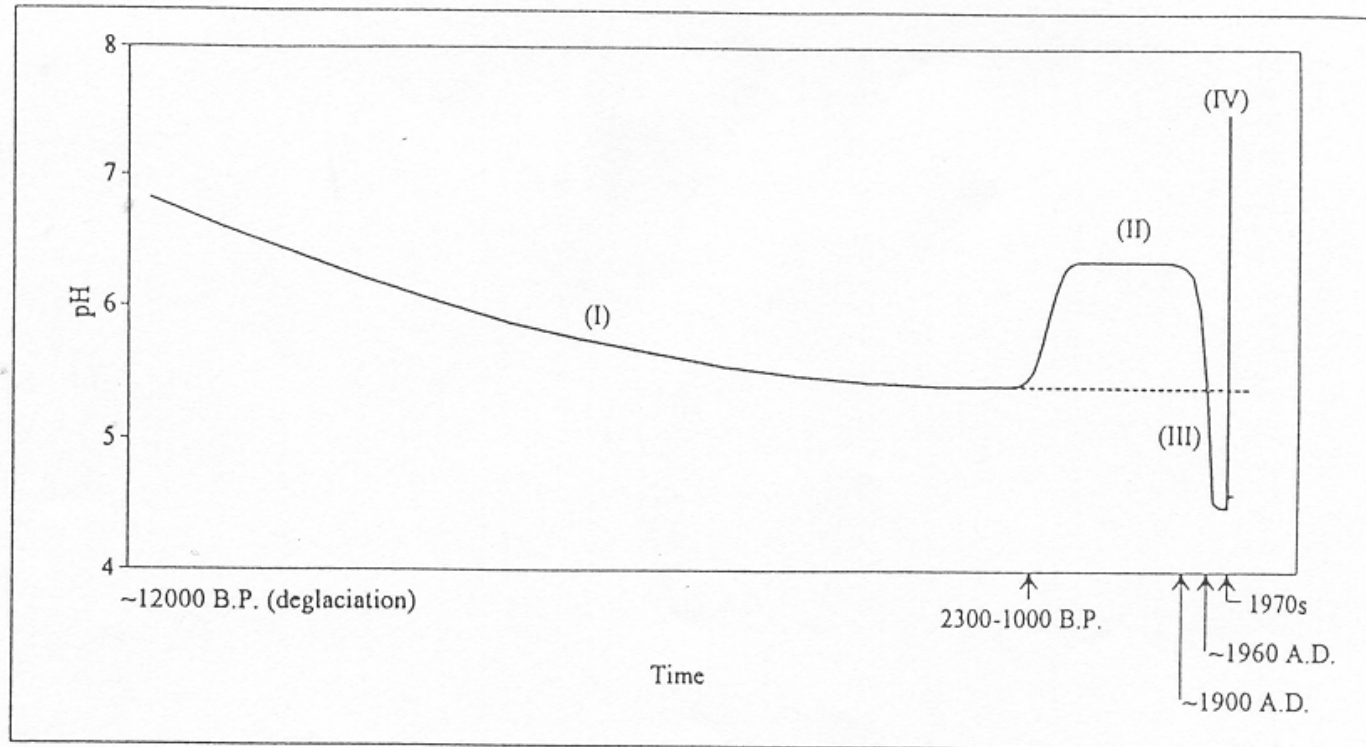
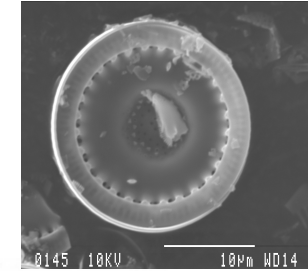
TABLE 11-2 Approximate Time for a Hypothetical 1 mm Sphere of Various Minerals to Dissolve in Dilute Solution at pH 5 (modified from Lasaga et al., 1994, and other sources)

<i>Mineral</i>	<i>Lifetime (y)</i>
Quartz	34,000,000
Kaolinite	6,000,000
Muscovite	2,600,000
Epidote	923,000
Microcline	921,000
Biotite	900,000
Albite	575,000
Andesine	80,000
Bytownite	40,000
Enstatite	10,100
Diopside	6,800
Forsterite	2,300
Dolomite	1.6
Calcite	0.1

Cas des lacs scandinaves



Profil pH reconstitué à partir
des Diatomées



- I:
- II:
- III:
- IV:

Réserve alcaline ou alcalinité

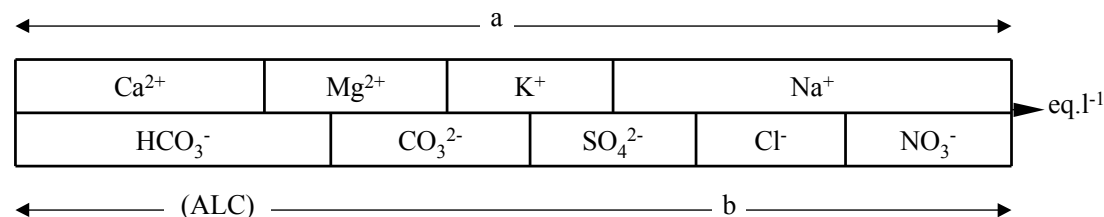
La réserve alcaline ou alcalinité est la concentration en protons qu'une eau donnée peut neutraliser.
Elle est définie par:

$$[\text{Alc}] = [\text{HCO}_3^-] + 2[\text{CO}_3^{2-}] + [\text{OH}^-] - [\text{H}^+]$$

$$\sim [\text{HCO}_3^-]$$

$$[\text{Alc}] = [\text{Na}^+] + [\text{K}^+] + 2[\text{Ca}^{2+}] + 2[\text{Mg}^{2+}] - [\text{Cl}^-] - 2[\text{SO}_4^{2-}] - [\text{NO}_3^-]$$

Et quand elle est élevée elle peut s'obtenir par différence de la somme des cations et des anions "réactifs" (en mol_c L⁻¹)



L. Charlet

Eau:
Ressource &
Qualité

COURS 5:
Détergents
& Dureté

Alcalinité et pouvoir tampon

La roche représente le plus grand pouvoir tampon contre un afflux acide (l'eau de pluie est naturellement à pH 5,7)

Mais ce pouvoir est limité cinétiquement (1) par la vitesse de dissolution spécifique à un minéral donné et (2) à sa surface spécifique (= surface exposée pour un poids donné)

Le pouvoir tampon immédiatement disponible est celui présenté par l'eau elle-même. C'est avant tout le qui pouvant se combiner à un proton pour relâcher un $\text{CO}_2(\text{g})$, assure cette alcalinité. Ces bicarbonates ont une origine multiple, dont la dissolution des carbonates (les eaux des massifs calcaires ont de fortes alcalinité) mais aussi de celle des roches acides

Dureté: une échelle de $[Ca^{2+}]$

La dureté totale de l'eau correspond à la somme des teneurs $Mg^{++} + Ca^{++}$

Rappel: MM Ca^{++} ~40 mg/mol, MM Calcite: 60 mg/mmol.

Les unités exprimant la dureté:

- mmol_c/l (anciennement meq/l).
- mg/l de $CaCO_3$ équivalent: On calcule la masse en supposant que tous les bivalents (Mg et Ca) ont précipité sous forme de $CaCO_3$.

Degrés de dureté:

Degré français de dureté: 1° = 10 mg/l $CaCO_3$ équivalent = 0.2 meq/l

= 0.1 mmol Ca^{2+} L⁻¹ **Equilibre calcite et $P_{CO_2}^{atm}$ donne une eau à 5°**

Degré allemand: 1° = 10 mg/l CaO équivalent

Degré anglais: 1 grain de $CaCO_3$ équiv. / gallon = 14.28 mg/l $CaCO_3$ équiv.

L. Charlet

Eau:
Ressource &
Qualité

COURS 5:
Détergents
& Dureté

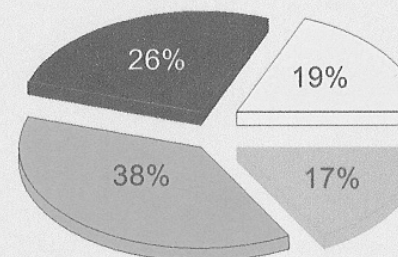
QUALITÉ DE L'EAU	DURETÉ TOTALE	
	mg/L de $CaCO_3$	még/L
Eau douce	< 60	< 1,2
Eau légèrement dure	60 - 120	1,2 - 2,4
Eau dure	120 - 180	2,4 - 3,6
Eau très dure	> 180	> 3,6
Valeur optimale	≅ 80	≅ 1,6

Dans la région RHÔNE-ALPES...

Pourcentages de population consommant...

... Une eau peu dure laissant un léger dépôt protecteur pour les conduites.

... Une eau douce avec risque de corrosion des canalisations et appareillages.



... Une eau dure entartrante pour les circuits d'eau chaude.

... Une eau très dure entartrante même à basse température.

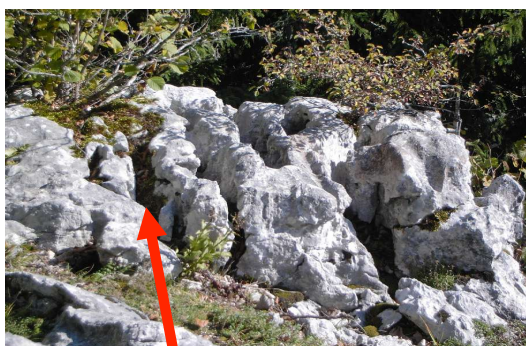
TH < 10 20 < TH < 30
 10 < TH < 20 TH > 30

Calcul réalisé sur l'ensemble des données disponibles

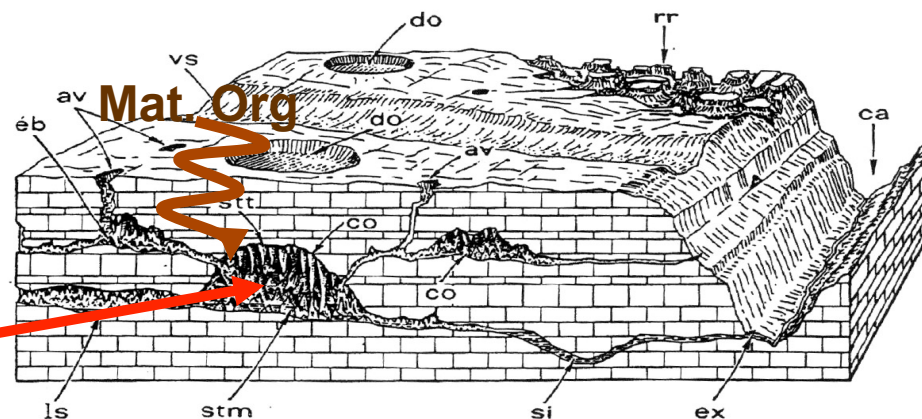
Aquisition de la dureté

Milieus karstiques: En surface: ~Equilibre entre photosynthèse et respiration,
>> pas de production excédentaire de CO₂:
>> Dissolution limitée ≅ solubilité de la Calcite dans l'eau pluviale en système ouvert

Exemple Lapiaze



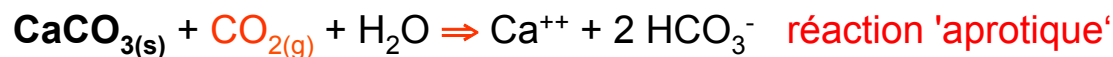
Exemple: Ensemble du Karst



L. Charlet

Eau:
Ressource &
Qualité

En profondeur: Exclusivement Respiration, donc production excédentaire d'acidité



>> Dissolution préférentielle de la Calcite en profondeur

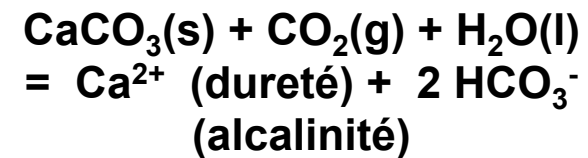
>> Génèse de grottes souterraines, Dolines, chenaux d'écoulements, stalag(t,m)ites...

COURS 5:
Détergents
& Dureté

Précipitation de la calcite



Si la calcite domine:



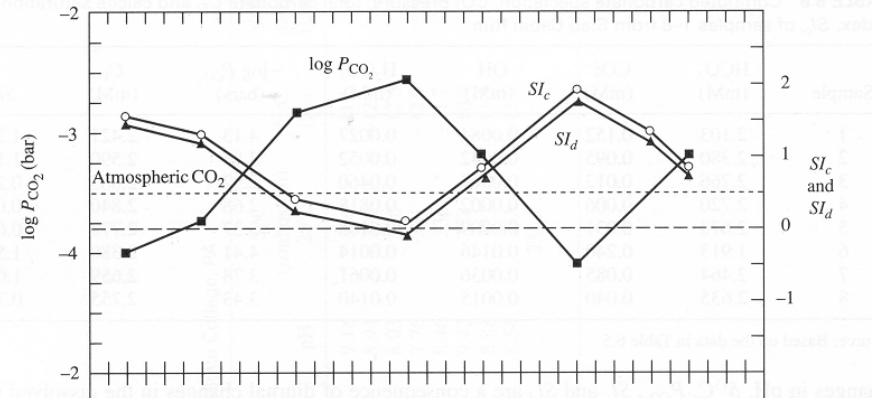
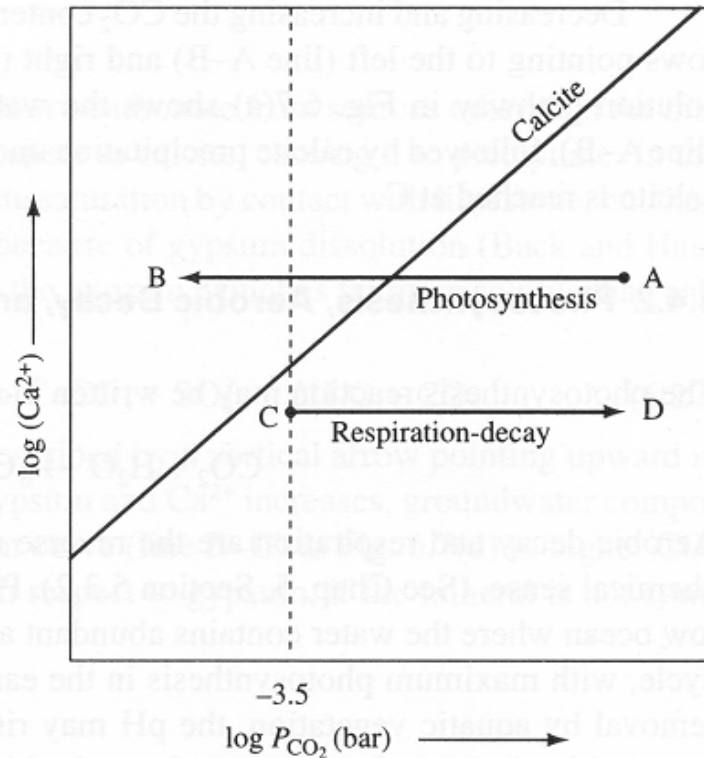
$$K_{\text{ps}} = [\text{Ca}^{2+}][\text{HCO}_3^-]^2 \times P_{\text{CO}_2}^{-1}$$

Infiltration dans sol: haute P_{CO_2}

Transfert dans conduits (système fermé)
 P_{CO_2} constante

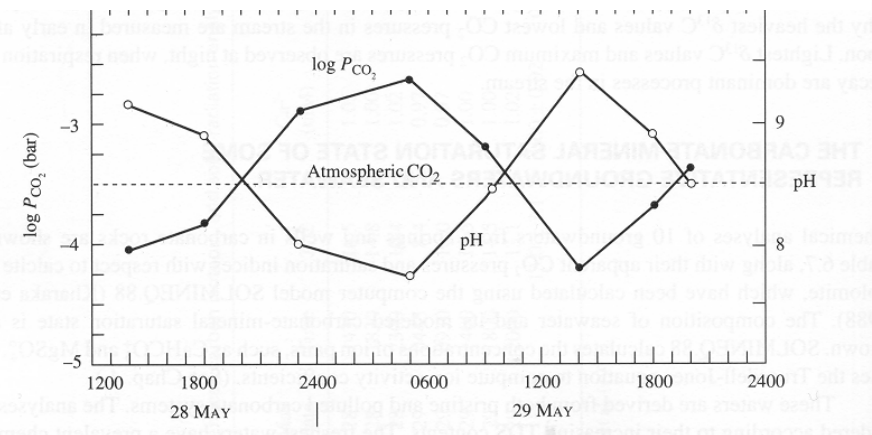
Sortie dans grotte (ou résurgence):
 P_{CO_2} chute

Calcite précipite (Stalactite)
Mais l'eau garde une très forte dureté
(et alcalinité)



La photosynthèse fait \downarrow la P_{CO_2} , \uparrow le pH, et induit la précipitation de la calcite

Par exemple dans le lac de Charavine, il y a 10 m de craie au dessus du site néolithique!

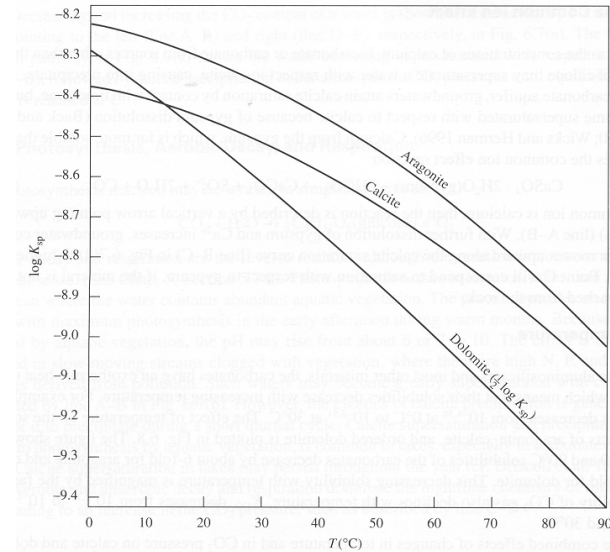


Solubilité = f (P, T)

- $K_{\text{sol, calcite}}$:
- diminue quand T augmente
(opposé pour autres minéraux)
 - augmente quand P augmente

Conséquence:

- Chute de P (cavitation): entartrage
- Augmentation de T (machines expresso, chauffe-eau): entartrage



L. Charlet

Eau:
Ressource &
Qualité

COURS 5:
Détergents
& Dureté

Vitesse de dissolution et précipitation
= $k (1 - \Omega)$

avec: $\Omega = [\text{Ca}^{2+}] [\text{CO}_3^{2-}] / K_{\text{sol calcite}}$

Conclusions

Dureté et précipitation

- Dureté: une grandeur définie sur la concentration en Ca et Mg
- Précipitation calcite = fonction de:
 - P_{CO_2} (grottes)
 - T (océan, chauffe-eau)
 - P (océan, cavitation)

Principal problème des détergents:

Complexant de Ca

Phosphates

Eutrophisation des lacs

Puis NTA, EDTA

NTA biodégradables

EDTA peu dégradable

Alcalinité

- La concentration en bicarbonate
- Mesure la résistance à l'acidification
- Cas de l'effet des pluies acides

Produits de dégradation des surfactants

- Nonylphenols
 - oestrogènes
- LAS et SAS
 - Dégradables que en Présence d'O₂
- Produits se retrouvant dans les boues épandues dans les champs car riche en matière organique (et métaux)