

ECOLE NATIONALE SUPERIEURE  
AGRONOMIQUE DE RENNES

et

INSTITUT NATIONAL DE LA  
RECHERCHE AGRONOMIQUE  
Centre de Rennes

UNIVERSITE DE RENNES

---

U.E.R. des Sciences Biologiques

---

Laboratoire de Recherches  
de la Chaire de Sciences du Sol

CARACTERISATION GEOCHIMIQUE D'EAUX EXTRAITES  
D'HORIZONS DIAGNOSTIQUES DU MASSIF ARMORICAIN  
ESSAI D'INTERPRETATION MULTIDIMENSIONNELLE

## S O M M A I R E

	page
PREMIERE PARTIE : Extraction et caractérisation géochimique d'eaux de rétention	
I - Méthodes d'extraction	
1°) Bougies poreuses	5
2°) Fibres creuses	5
3°) Presse à membrane	5
II - Localisation des horizons diagnostiques étudiés et résultats des extractions	
1°) Prélèvement des échantillons	7
2°) Localisation des échantillons étudiés	7
3°) Résultats des extractions	9
III - Critique de la méthode	9
IV - Analyses des solutions	12
V - Analyse globale des données brutes	17
1°) Comparaison entre les compositions moyennes des eaux obtenues et des eaux de sources du Massif Armoricaïn	17
2°) Comparaison entre les solutions extraites	19
DEUXIEME PARTIE : Etude des équilibres thermodynamiques et analyse multidimensionnelle	
I - Calcul des distributions initiales	27
II - Etude des corrélations entre log activités des différentes espèces	27
III - Situation des solutions par rapport à quelques équilibres géochimiques classiques	31
IV - Analyse multidimensionnelle des données	
1°) Considérations thermodynamiques	39
2°) Analyse en composantes principales : rappels généraux.	39
3°) Résultats	41
4°) Utilisation du dernier vecteur propre en géochimie	42
a) Principe	42
b) Contrainte d'utilisation	43
5°) Estimation de la proximité des eaux obtenues avec des équilibres connus dans un espace $\mathbb{R}^7$	43
a) Choix de minéraux types	43
b) Détermination des distributions de solutions types	45
c) Principe de l'estimation et application aux eaux extraites	47
V - Résultats généraux	53

CONCLUSIONS

## I N T R O D U C T I O N

Depuis 1976, deux programmes de recherches consacrés, l'un à l'étude des organisations pédologiques du Massif Armoricaïn, l'autre à l'étude de l'acquisition de la composition chimique des eaux, sont menés relativement indépendamment l'un de l'autre.

Les eaux de sources et de percolats qui ont été jusqu'ici l'objet des études géochimiques proviennent de mélanges d'eaux dont les caractères ont été acquis dans divers horizons du profil ou du bassin versant.

Un inventaire et une étude des horizons diagnostiques du Massif Armoricaïn étant en cours d'élaboration, la caractérisation et l'interprétation géochimique de plusieurs horizons diagnostiques déjà reconnus nous a paru être une étape nécessaire à une meilleure compréhension de la pédogenèse armoricaïne.

La première partie de ce mémoire sera donc consacrée à l'exposé d'une méthode d'extraction des eaux retenues dans une vingtaine d'horizons et à leur caractérisation géochimique.

Les analyses minéralogiques effectuées dans les sols du Massif Armoricaïn ont mis en évidence la présence quasi-systématique de vermiculites hydroxyalumineuses. Compte tenu de la complexité du réseau de ces argiles, l'équilibre d'une solution avec un tel minéral est difficile à appréhender dans les représentations graphiques traditionnelles à deux ou trois dimensions. La seconde partie sera donc orientée vers l'étude des équilibres thermodynamiques et le traitement des données en analyses multidimensionnelle, élargissant ainsi les possibilités d'exploitation des résultats analytiques.

# A EXTRACTION ET CARACTERISATION

GEOCHIMIQUE D'EAUX DE RETENTION

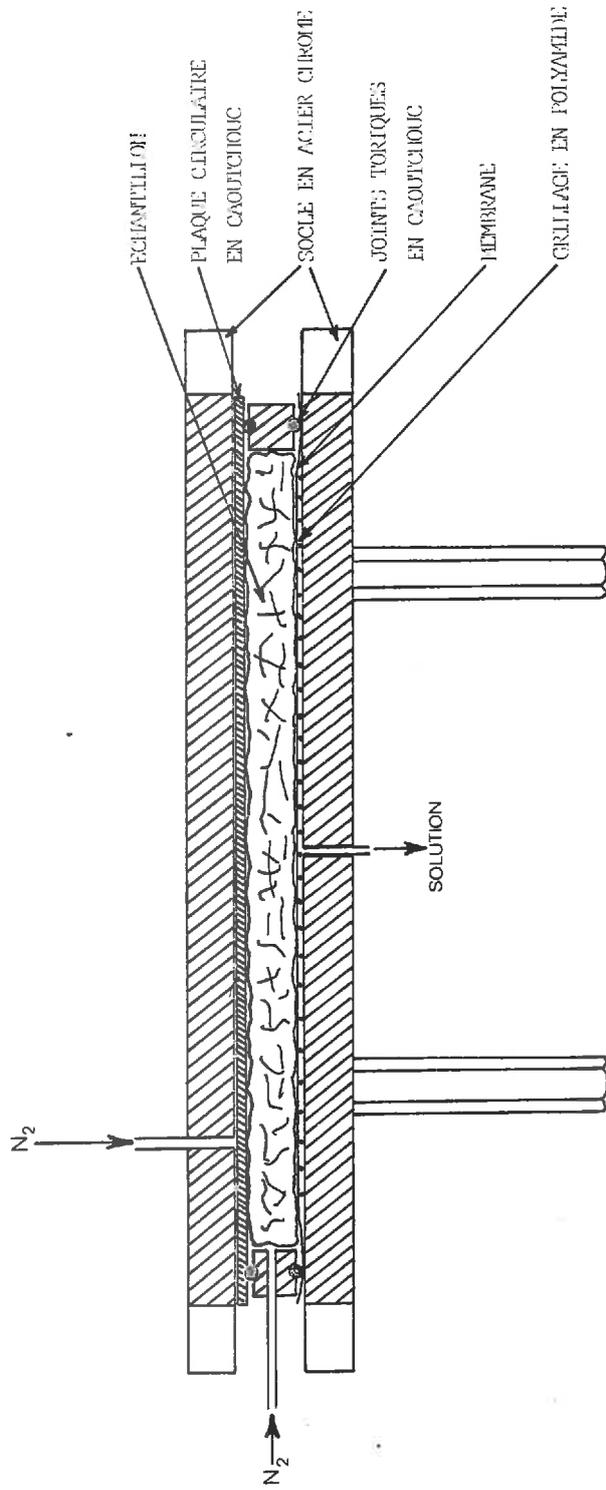


Fig. 1: Schéma de montage de la presse à membrane

## I - METHODES D'EXTRACTION

Trois méthodes d'extraction ont été envisagées pour réaliser cette étude :

- + deux sur le profil en place :
  - bougies poreuses en porcelaine
  - fibres creuses en acétate de cellulose type filtre moléculaire
- + une en laboratoire
  - presse à membranes semi-perméables habituellement utilisée pour les mesures de pF.

1°) L'utilisation de bougies poreuses a été rapidement abandonnée pour les raisons suivantes :

- ces bougies poreuses sont très polluantes en début d'utilisation et susceptibles de céder plusieurs mg/l de Ca, Mg, Na,  $\text{HCO}_3^{4-}$  et  $\text{SiO}_2$  (HANSEN et HARRIS, 1975)
- même nettoyées, elles possèdent une capacité d'échange difficile à estimer;
- la nature physico-chimique et la représentativité des eaux extraites par succion sont encore très mal connues (VAN DER PLOEG et BEESE, 1977).

2°) Par leur fragilité, les fibres creuses, bien que d'un emploi prometteur en lysimètre (JACKSON, BRINKLEY et BONDIETTI, 1977) se sont avérées très difficiles à introduire dans l'horizon en place sans trop en bouleverser la structure. Et d'autre part, en régime désaturé, une quantité suffisante de solution est impossible à obtenir sur le terrain sous une dépression constante, sans une réserve de vide de volume démesuré.

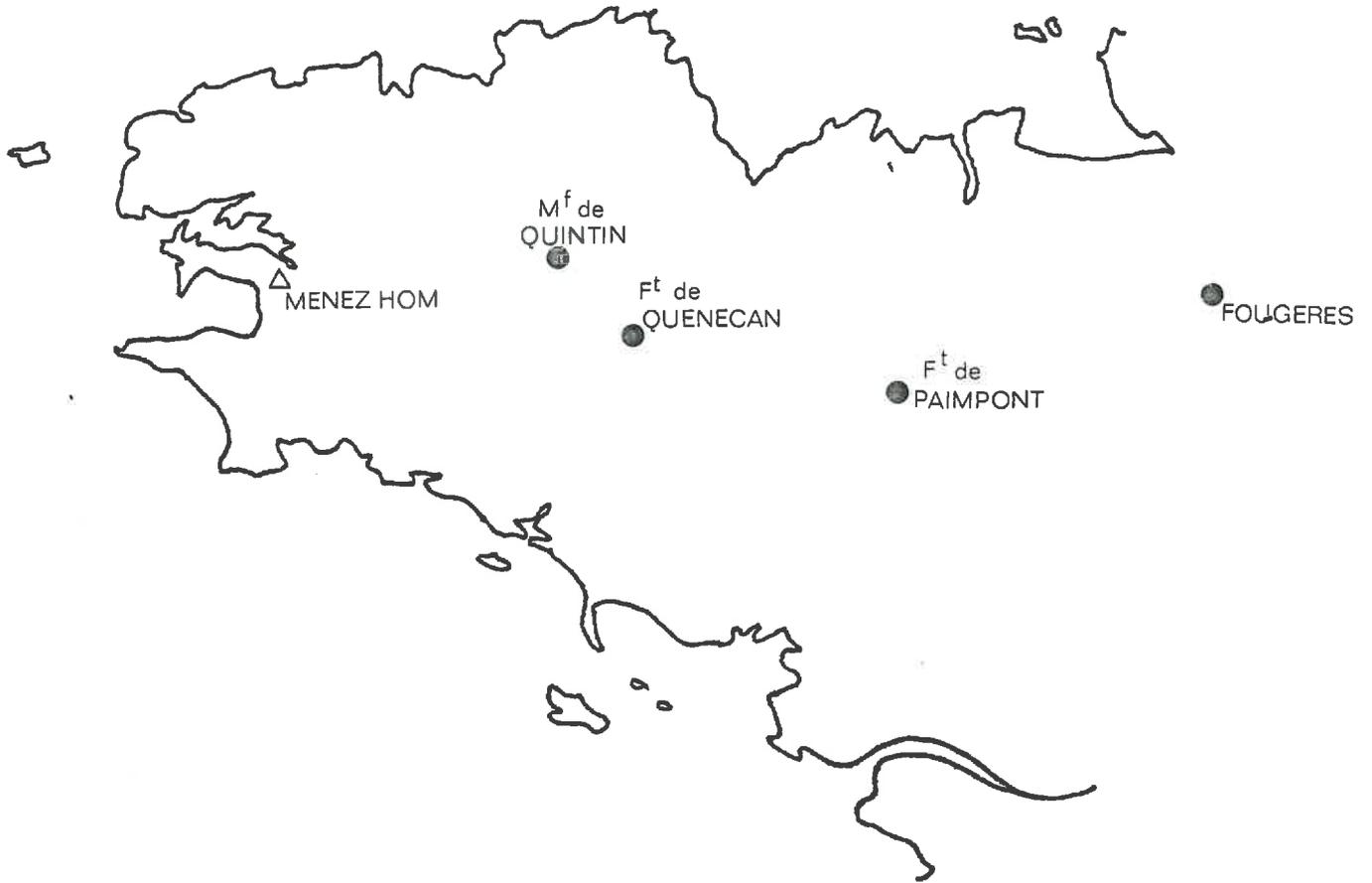
3°) Le risque a donc été pris d'utiliser une presse à membranes semi-perméables en n'ayant aucune connaissance préalable sur la qualité des eaux extraites à l'aide de cet appareil. Cette méthode présente l'avantage de pouvoir s'effectuer en laboratoire et dans des conditions identiques pour tous les échantillons. Du système original (RICHARDS, 1940), ne sont conservés que le socle, la membrane, la couronne métallique munie de ses deux joints en caoutchouc, le disque de caoutchouc et le couvercle supérieur; entre le socle inférieur et la membrane, une toile en polyamide est ajoutée pour faciliter l'évacuation de la solution extraite (fig. 1).

### Manipulation

Afin d'éviter toute perforation de la membrane, une quantité suffisante de terre est débarrassée des éléments les plus grossiers ( $> 1$  cm), puis disposée dans la presse en occupant le cylindre défini par la couronne métallique.

### Choix de la pression de traitement

La quantité d'eau récoltée après un traitement à 5 bars correspond, dans la majorité des cas, au minimum nécessaire au total des analyses pratiquées. Cette valeur est donc un minimum pratique. L'utilisation de pressions supérieures n'augmente que très peu le volume de solution



recueilli (en particulier, dans les horizons pauvres en argiles et limons fins) et disperse ses qualités. La mise sous une pression de 15 bars du système, après un traitement effectué à 5 bars, n'a donné qu'une récolte bien trop insuffisante pour pouvoir procéder à des analyses. Donc, une comparaison de solutions extraites à 5 et 15 bars par exemple, ne peut se baser que sur un raisonnement par différence qui aurait doublé le nombre des expériences : nombre impossible à réaliser dans le temps.

## II - LOCALISATION DES HORIZONS DIAGNOSTIQUES ETUDIÉS ET RESULTATS DES EXTRACTIONS

### 1°) Prélèvement des échantillons

Les quantités de sol nécessaires ont été prélevées dans des horizons de profils préexistants et rafraichis pour cette opération :

- le 28-2-1979 pour les échantillons du Menez Hom (11 à 31)
- le 1-3-1979 pour ceux du Massif de Quintin et de la Forêt de Quénécan (41 à 83)
- le 28-3-1979 pour ceux des forêts de Paimpont et de Fougères (101 à 113)

Lorsque l'absence de blocs le permettait, les boîtes à humidité utilisées pour la conservation étaient enfoncées en force dans l'horizon choisi et retirées avec leur contenu. Dans le cas contraire, la quantité nécessaire de sol était prélevée à l'aide d'un couteau ou d'une spatule après élimination des blocs gênants.

### 2°) Localisation des échantillons étudiés

profil n° 1	situation	: Hielc'h, Menez Hom (Finistère)
		haut de pente convexe
	classification	: podzol humo-ferrugineux à hydromorphie de profondeur
	végétation	: lande
	roche mère	: grès armoricain
	horizons étudiés:	CG n° 11
		BHS n° 12
		E n° 13
profil n° 2	situation	: Hielc'h, Menez Hom (Finistère)
		bas de pente convexe
	classification	: podzol ferrugineux hydromorphe
	végétation	: lande
	roche mère	: grès armoricain
	horizons étudiés:	BS n° 21
		E n° 22
profil n° 3	situation	: Run Braz, Menez Hom (Finistère)
		milieu de pente faible
	classification	: brun acide
	végétation	: jeune plantation de pins
	roche mère	: grès armoricain ou schiste cambrien
	horizons étudiés:	ALE n° 31

- profil n° 4 situation : Massif de Quintin (Côtes du Nord)  
sommet  
classification : ranker à moder  
végétation : lande à bruyère  
roche mère : granite  
horizon étudié : A n° 41
- profil n° 5 situation : Massif de Quintin (Côtes du Nord)  
milieu de pente  
classification : brun acide  
végétation : lande à bruyère  
roche mère : granite  
horizons étudiés : ALE n° 51  
C n° 52
- profil n° 6 situation : Massif de Quintin (Côtes du Nord)  
milieu de pente  
classification : brun ocreux à horizon ALE  
végétation : lande  
roche mère : granite  
horizons étudiés : BS n° 61  
ALE n° 62
- profil n° 7 situation : Anse de Sordan, Forêt de Quénécan (Morbihan)  
milieu de pente  
classification : podzol humo-ferrugineux à hydromorphie de profondeur  
végétation : lande  
roche mère : grès armoricain  
horizons étudiés : E n° 71  
BHS n° 72  
XG n° 73
- profil n° 8 situation : St Tréphine, Forêt de Quénécan (Morbihan)  
classification : podzol humo-ferrugineux sur ALE  
végétation : futaie de pins sylvestres à sous-bois de bruyère  
roche mère : grès armoricain  
horizons étudiés : BS n° 81  
ALE n° 82  
XT n° 83
- profil n° 10 situation : Forêt de Paimpont (Ille et Vilaine)  
haut de pente rectiligne  
classification : brun acide  
végétation : taillis de chênes et hêtres  
roche mère : schiste cambrien  
horizon étudié : ALE n° 101
- profil n° 11 situation : Forêt de Fougères (Ille et Vilaine)  
milieu de pente  
classification : sol brun lessivé à micro-podzol de surface  
végétation : hêtraie  
roche mère : granite  
horizons étudiés : ALE n° 111  
E n° 112  
XT n° 113

### 3°) Résultats des extractions et relations avec la porosité

Les valeurs données ne représentent qu'un ordre de grandeur, car elles ne tiennent pas compte de légères pertes de solution dues à des fuites au contact entre la membrane inférieure et le socle de l'appareil. Au regard des résultats, les eaux obtenues apparaissent comme représentatives d'une porosité de l'horizon d'où elles ont été extraites :

- Les horizons à texture sableuse (11, 13, 21, 22, 71, 72, 73) ont restitué une grande partie de l'eau qu'ils contenaient (40 à 70 %)
- Les horizons à texture plus argilo-limoneuse possédant donc une microporosité plus importante, ont cédé une proportion beaucoup plus faible de l'eau retenue
- La quantité d'eau extraite des horizons XT (38 et 113) où la macroporosité est très faible, ne représente qu'une petite partie de l'eau contenue dans l'échantillon

Le calcul (BOURRIE et PEDRO, 1979) du diamètre minimum des pores d'où l'eau peut être extraite sous une pression de 5 bars donne une valeur de  $0,74 \mu\text{m}$ .

### III - CRITIQUE DE LA METHODE

Mis à part des durées d'extraction souvent longues (de 30 à 100 heures), le système a donné entière satisfaction du point de vue pratique. La pollution engendrée par la membrane reste le problème le plus important : les analyses de la solution témoin, notée 00, montrent la mise en solution d'une quantité non négligeable d'ions  $\text{Na}^+$ ,  $\text{SO}_4^{--}$  et d'anions probablement organiques. Toutefois, au regard de la méthode employée pour obtenir ce témoin et de la très forte valeur obtenue pour l'alcalinité, une surestimation de la pollution engendrée au niveau des solutions reste probable. Pour obtenir la solution 00, 80 cm<sup>3</sup> d'eau distillée ont été laissés directement en contact avec la membrane dans l'appareil fermé pendant 4 heures, puis soumis à la pression de 5 bars utilisée pour les extractions. La membrane a donc été en contact avec la solution pendant une longue durée. Or, pendant les extractions, seule une petite quantité d'eau se trouve en contact avec celle-ci pendant la période d'humectation et la partie extraite utilise vraisemblablement des circuits préférentiels, non seulement au niveau de l'échantillon, mais aussi au passage de la membrane. Dans ce cas, seule une petite partie de la membrane aurait été en contact avec la solution obtenue.

Des mesures d'humidité effectuées en différents endroits de l'échantillon après traitement ont donné des valeurs très voisines : l'extraction peut donc être considérée comme homogène sur tout le volume traité.

Conclusion : l'utilisation d'un tel matériel pour l'extraction de solutions, reste donc très intéressante et le deviendra encore plus s'il est possible d'améliorer les qualités de la membrane.

PROFIL	HORIZON	ECHANTILLON g	FRACTION TRAITEE g	CAILLOUX ELIMINES g	EAU EXTR. 5 b g	EAU EXTR. 15 b g	EAU NON EXTR. g	DUREE h
MENEZ HOM I	CG 11	2653 1 00	1708 64,4	945 35,6	149 5,6		72 2,7	24
	BHS 12	2686 100	1336 49,7	1350 50,3	28 1,05		123 4,6	72
	E 13	2984 100	1547 51,8	1437 48,2	83,5 2,8		57,6 1,95	26
MENEZ HOM IV	BS 21	1450 100	1150 79,3	300 20,7	68 4,7	7,2 0,5	112 7,7	100
	E 22	2735 100	1675 61,2	1060 39,8	101 3,7		36,5 1,3	37
RUN BRAE III	ALE 31	1125 100	1063 94,5	62 5,5	56 4,97		202 17,95	41
QUINTIN Ranker	A 41	1047 100	1047 100	0 0	72 6,9		180 17,2	39
QUINTIN Brun acide	ALE 51	1149 100	1149 100	0 0	30 2,6		159 13,9	38
	C 52	1551 100	1501 96,8	50 3,2	27,6 1,9		114,5 7,4	32
QUINTIN Brun ocreux	BS 61	981 100	931 100	0 0	71,4 7,2		194,5 19,8	72
	ALE 62	1151 100	1151 100	0 0	54,2 4,7		205,8 17,9	64

Tableau 1 : Résultats des extractions

PROFIL	HORIZON	ECHANTILLON g	FRACTION TRAITEE g	CAILLOUX ELIMINES g	EAU EXTR. 5 b g	EAU EXTR. 15 b g	EAU NON EXTR. g	DUREE h
ANSE de SORDAN	E 71	1386 100	1759 82,7	327 17,3	71 3,76		131,5 6,97	64
	EHS 72	1689 100	1411 83,5	278 16,5	87,4 5,17		164,6 9,75	65
	XG 73	1752 100	1557 88,9	195 11,1	70,2 4		170,3 9,71	42
S <sup>t</sup> TREPHERNE	ES 81	916,5 100	882 96,2	34,5 3,8	70 7,6		185,9 20,28	43
	ALE 82	1113 100	1049 94,2	64 5,8	67,3 6,05		171,2 15,33	49
	KT 83	1267 100	1212 95,7	54 4,3	42,1 3,32		188,6 14,83	43
FOUGERES	ALE 111	1078 100	1078 100	0 0	99,5 9,23		132,9 12,33	69
	E 112	1301 100	1301 100	0 0	146,3 11,25		120,8 9,29	40
	NT 113	1239 100	1239 100	0 0	25,3 2,04		168,8 13,63	47
PAIMPONT	ALE 101	1137 100	1106 97,3	31 2,7	110 9,67		131,2 11,54	66

Tableau 2 : Résultats des extractions (suite et fin )

#### IV - ANALYSES DES SOLUTIONS

Aussitôt après l'extraction, 7 à 8 cm<sup>3</sup> de la solution obtenue sont prélevés, filtrés sur filtre Millipore VS 0,025 μm et sous une pression de 5 bars d'azote N 48, acidifiés avec 25 μl d'acide sulfurique Suprapur dilué à 9N et conservés en vue du dosage de l'aluminium.

Après mesure du pH, le reste de la solution est filtré à 0,45 μm sur filtre en acétate de cellulose Sartorius SM 111-06 par dépression.

Une nouvelle mesure du pH est effectuée après filtration, puis la solution est divisée en deux parties : la première de 25 cm<sup>3</sup> environ destinée aux dosages d'alcalinité et de cations et la seconde aux dosages de la silice et des anions.

Le volume nécessaire aux analyses étant de l'ordre de 25 cm<sup>3</sup> pour chaque fraction, la seconde et quelquefois la première sont diluées en conséquence lorsque les quantités recueillies sont trop faibles.

Les analyses pratiquées ont été les suivantes :

- Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Mg<sup>++</sup>, Ca<sup>++</sup>, Cl<sup>-</sup>, Alc, SO<sub>4</sub><sup>==</sup>, H<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub>. Ces analyses (REGEARD, 1979) ont été effectuées au laboratoire de Science du Sol de l'ENSAR.
- l'aluminium qui a été dosé sur un spectrophotomètre PERKIN-ELMER équipé d'un four atomiseur à haute température au laboratoire de géochimie des eaux de l'Université de Paris VII (Pr. G.MICHARD). Pour ce dosage, l'incertitude relative ne peut être estimée inférieure à 15 %.

Résultats : En plus des solutions obtenues par extraction et divisées en plusieurs parties, notées A, B, C, lorsque l'abondance de la récolte le permettait, figurent :

- 2 sources sur grès armoricain : la première (E 1) sourd au niveau de l'horizon E (71) du profil de l'anse de Sordan et la deuxième (E 2) dans un bassin versant distant de quelques kilomètres
- 2 eaux gravitaires recueillies à la base des boîtes ayant contenu les échantillons 11 et 22 et notées 11 A et 22 A.
- une solution témoin notée 00.

MINISTÈRE DE L'AGRICULTURE

I. N. R. A.

CENTRE DE RECHERCHES DE RENNES

Rennes, le

LABORATOIRE DE SCIENCE DU SOL

43, Rue de Saint-Brieuc - 35042 RENNES CEDEX

TÉL. (02) 59-04-68  
59-08-07

## ANALYSE D'EAU

pour le compte de :

Echantillon n°	11A	11B	11C	12A	13A	21A	22A	22B	31A	41A	
pH	avant filtr.		4,77	4,92		4,33			6,05	5,65	4,85
	après filtr.	5,35	4,79	4,93	5,11	4,38	5,28	5,84	5,79	6,08	5,10
Résistivité à 20°C ohm.cm											
CATIONS mg mols/l	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>										
	Na <sup>+</sup>	0,66	1,29	1,677	2,947	2,236	1,291	0,65	1,504	1,033	1,025
	K <sup>+</sup>	0,77	0,0904	0,501	0,179	1,169	0,709	0,66	0,798	0,645	0,795
	Mg <sup>2+</sup>	0,0467	0,0498	0,0508	0,0996	0,0335	0,0325	0,058	0,0307	0,0092	0,0194
	Ca <sup>2+</sup>	0,0559	0,064	0,065	0,159	0,0366	0,0305	0,0701	0,0164	0,0133	0,0224
	Al <sup>3+</sup>	0,0042	0,0073	0,0105	0,0105	0,053	0,0032	0,0083	0,0038	0,0052	0,0075
Σ cat. (meq/l)											

ANIONS mg mols/l	Alcalinité	0,0141	0,1055	0,09	0,2334	0,0844	0,1055	0,0619	0,1142	0,1041	0,0628
	Cl <sup>-</sup>	0,63	1,325	1,31	2,51	0,985	1,125	0,63	1,165	0,64	0,418
	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>										
	NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>										
	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	0,082	0,328	0,341	0,434	0,531	0,333	0,134	0,360	0,255	0,352
Σ an. (meq/l)											

MOLECULES NEUTRES mg mols/l	H <sub>4</sub> SiO <sub>4</sub>	0,0255	0,0345	0,035	0,048	0,0485	0,035	0,0565	0,082	0,016	0,0885

Remarques :

Tableau 3 : Résultats des analyses chimiques

MINISTÈRE DE L'AGRICULTURE  
 I. N. R. A.  
 CENTRE DE RECHERCHES DE RENNES  
 LABORATOIRE DE SCIENCE DU SOL  
 65, Rue de Saint-Brieuc - 35042 RENNES CEDEX  
 TÉL. (02) 59-04-68  
 59-08-07

Rennes, le

## ANALYSE D'EAU

pour le compte de :

Echantillon n°	51A	52A	61A	62A	71A	72A	73A	E1	E2	00	
pH	avant filtr.	5,55	5,40	5,87	5,50	5,71	5,86	5,98	4,30	5,18	7,43
	après filtr.	5,62	5,52	5,83	5,61	5,97	6,06	6,17	4,64	5,98	7,28
Résistivité à 20°C ohm.cm											
CATIONS en meq/l	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>										
	Na <sup>+</sup>	1,106	0,981	0,713	0,984	1,305	1,343	1,52	0,45	0,40	0,97
	K <sup>+</sup>	1,352	1,287	0,289	1,596	1,315	0,712	1,13	0,043	0,002	0,014
	Mg <sup>2+</sup>	0,0184	0,0184	0,0083	0,0145	0,0306	0,058	0,040	0,072	0,048	0,002
	Ca <sup>2+</sup>	0,0082	0,0102	0,0083	0,093	0,051	0,076	0,0298	0,066	0,024	0,008
	Al <sup>3</sup>	0,0033	0,0018	0,0038	0,0035	0,0079	0,0083	0,0075	0,0067	0,004	0,0008
Σ cat (meq/l)											

ANIONS en meq/l	Alcalinité	0,1406	0,1104	0,0574	0,1217	0,134	0,139	0,164	-0,01	0,0201	0,341
	Cl <sup>-</sup>	0,456	0,380	0,344	0,505	0,637	0,772	0,690	0,508	0,448	0,0875
	NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>										
	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>										
	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	0,394	0,356	0,214	0,230	0,320	0,291	0,349	0,087	0,035	0,274
Σ an. (meq/l)											

MOLECULES NEUTRES en meq/l	H <sub>4</sub> SiO <sub>4</sub>	0,032	0,044	0,0325	0,047	0,141	0,164	0,177	0,085	0,07	0,0053

Remarques :

Tableau 4 : Résultats des analyses chimiques ( suite )

MINISTÈRE DE L'AGRICULTURE  
 I. N. R. A.  
 CENTRE DE RECHERCHES DE RENNES  
 LABORATOIRE DE SCIENCE DU SOL  
 65, Rue de Saint-Brieuc - 35042 RENNES CEDEX  
 TÉL. (09) 59-04-68  
 59-08-07

Rennes, le

## ANALYSE D'EAU

pour le compte de :

Echantillon n°	81A	82A	83A	101A	111A	112A	112B	113A		
pH	avant filtr.	6,56	6,04	6,68	6,25	5,95	5,97	5,84	6,25	
	après filtr.	6,28	6,23	6,91	6,75	6,23	6,23	5,41	6,75	
Résistivité à 20°C ohm.cm										
CATIONS mmoles/l	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>									
	Na <sup>+</sup>	0,915	1,076	1,84	1,595	0,974	1,33	1,067	3,77	
	K <sup>+</sup>	0,620	0,487	2,004	0,64	0,608	1,41	2,296	3,21	
	Mg <sup>2+</sup>	0,0081	0,0041	0,0093	0,0213	0,0051	0,0091	0,0112	0,046	
	Ca <sup>2+</sup>	0,0102	0,0152	0,0098	0,0193	0,0101	0,0203	0,0012	0,065	
	Al <sup>3+</sup>	0,0012	0,0029	0,0029	0,0027	0,0045	0,0027	0,0012	0,0021	
Σ cat. (meq/l)										

ANIONS mmoles/l	Alcalinité	0,1694	0,1305	0,266	0,247	0,077	0,091	0,062	1,026	
	Cl <sup>-</sup>	0,363	0,300	0,746	0,530	0,318	0,420	0,378	1,725	
	NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>									
	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>									
	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	0,219	0,298	0,706	0,404	0,287	0,351	0,330	0,798	
Σ an. (meq/l)										

MOLECULES NEUTRES mmoles/l	H <sub>4</sub> SiO <sub>4</sub>	0,125	0,0435	0,04	0,206	0,144	0,230	0,223	0,140	

Remarques :

Tableau 5 : Résultats des analyses chimiques ( suite et fin )

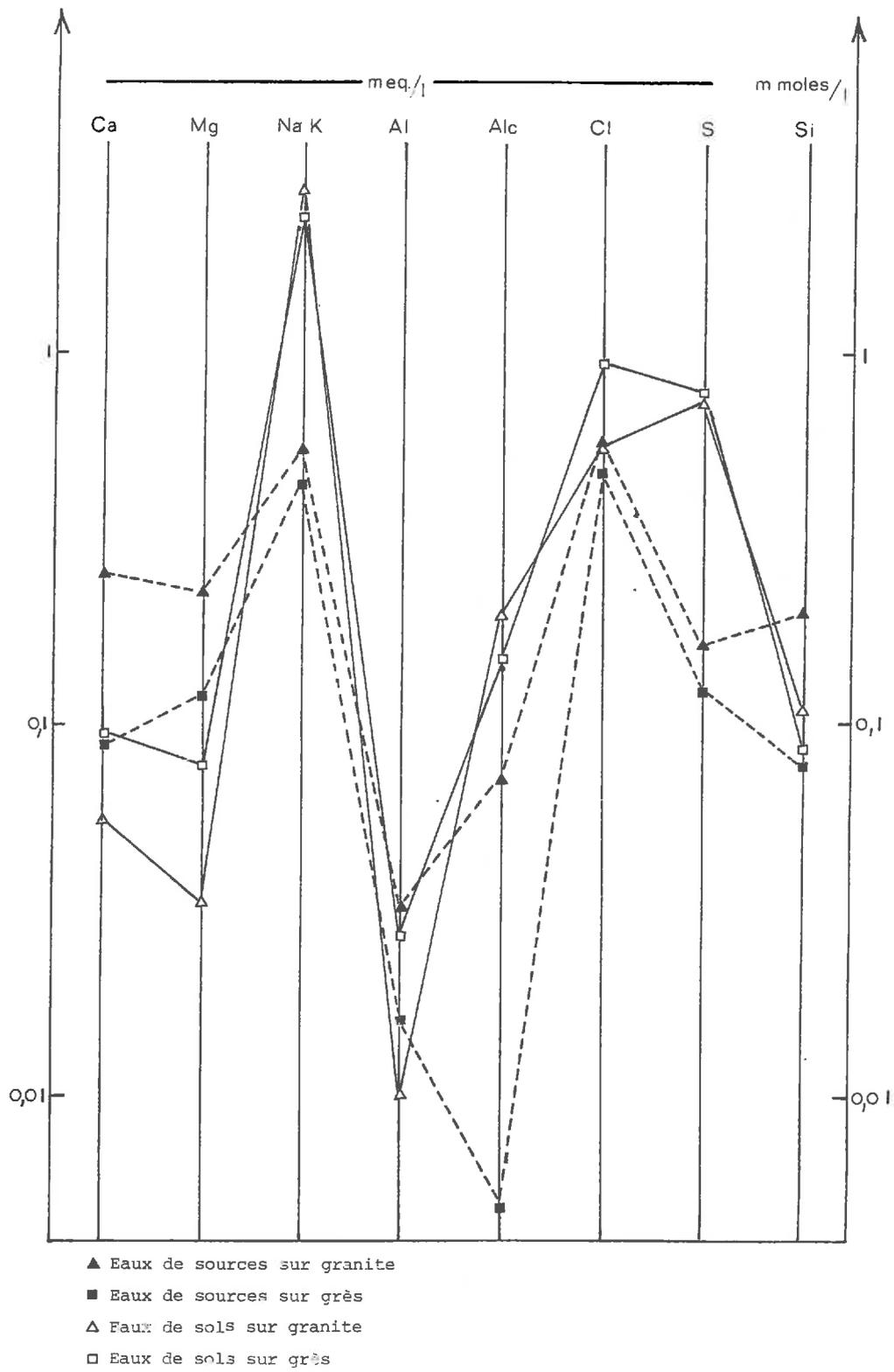


Fig 2: Diagramme de distribution des eaux de sources et de sols (moyennes)

V - ANALYSE GLOBALE DES DONNEES BRUTES1°) Comparaison entre les compositions moyennes des eaux obtenues par extraction et des eaux de sources du Massif Armoricaïn

Les valeurs données pour les eaux de sources sur granite du Massif Armoricain sont celles obtenues par C. GRIMALDI (1977) et correspondent à des échantillons prélevés en Février 1977.

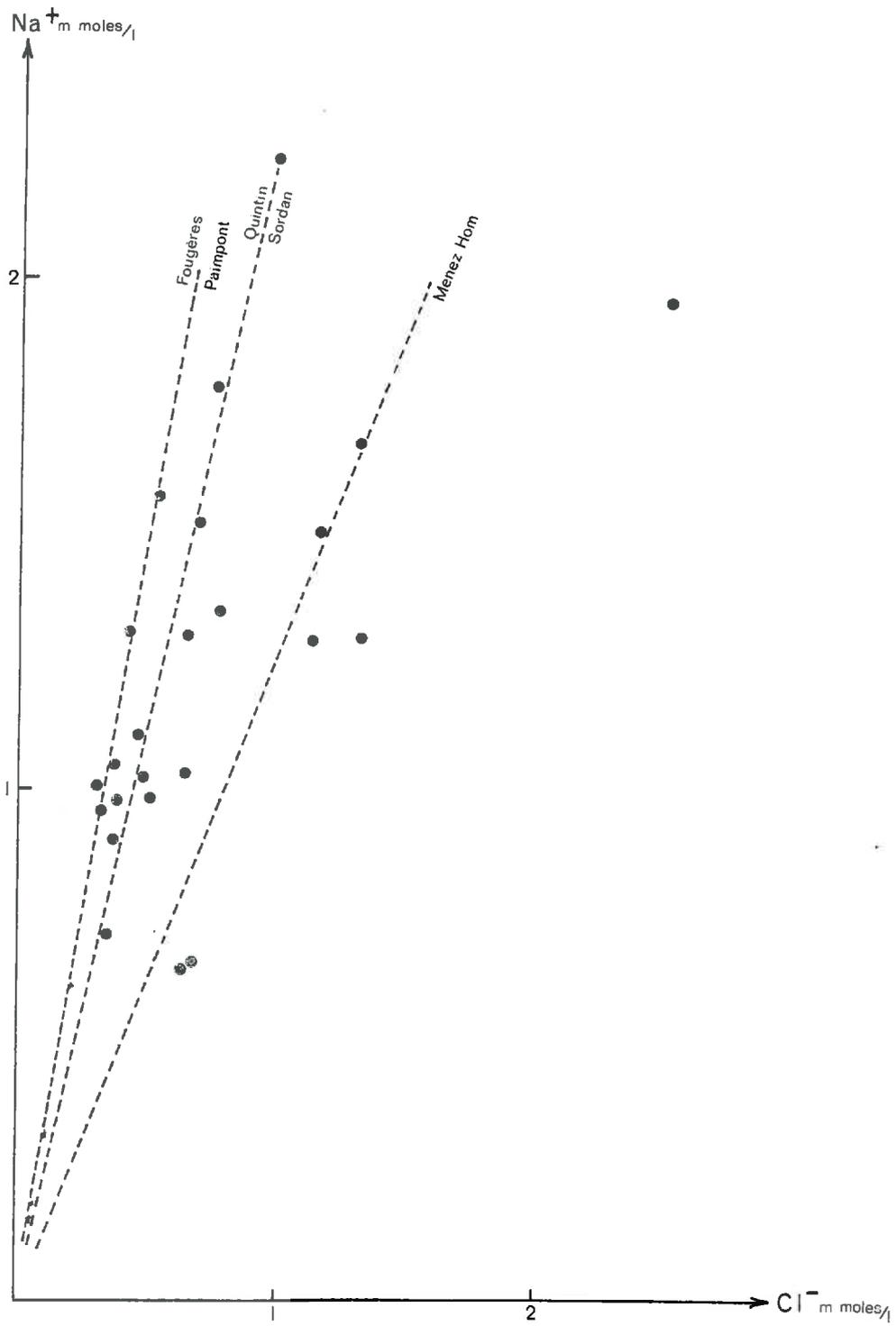
	solutions extr.	sol. extr. granite	sources granite	sol. extr. grès schiste	eaux grav. grès	sources grès
nombre ech.	23	9	10	14	2	2
pH	5,4	5,697	5,46	5,258	5,893	4,483
Al	$6,84 \cdot 10^{-3}$	$3,37 \cdot 10^{-3}$	$11,4 \cdot 10^{-3}$ *	$9,06 \cdot 10^{-3}$	$6,25 \cdot 10^{-3}$	$5,35 \cdot 10^{-3}$
K	1,037	1,427	0,040	0,785	0,715	0,0225
Na	1,46	1,323	0,496	1,54	0,655	0,425
Mg	0,0273	0,0167	0,114	0,0341	0,0523	0,06
Ca	0,0367	0,0276	0,126	0,0425	0,063	0,045
Alc	0,1667	0,1943	0,071	0,149	0,038	0,005
Cl	0,784	0,549	0,545	0,937	0,630	0,473
S	0,349	0,263	0,082	0,369	0,108	0,061
Si	0,0964	0,109	0,20	0,0654	0,041	0,0775
logpCO <sub>2</sub>	-1,3616	-1,5936	-1,87	-1,2591	-2,4889	-1,094

\* valeur obtenue sur des prélèvements effectués en Juin 1977

Les concentrations sont en m moles/l

Tableau 6 : comparaison entre les compositions des eaux de sources et des eaux extraites de sols (moyennes)

Les eaux des deux sources prélevées sur grès ont des compositions voisines des sources sur granite (fig. 2). La seule différence importante, au niveau de l'alcalinité, ne peut toutefois être tenue pour significative vu le nombre peu important d'individus étudiés sur grès et l'alcalinité négative de l'un des deux échantillons.

Fig 3: Diagramme  $\text{Na}^+, \text{Cl}^-$

Les solutions extraites sont beaucoup plus chargées en cations alcalins et en sulfate que les eaux de sources, que ce soit sur grès ou sur granite et ceci en particulier pour l'ion potassium qui possède, dans les solutions extraites et les eaux gravitaires, des concentrations environ 20 fois supérieures à celles des eaux de sources. Pour  $\text{Na}^+$ , le rapport  $\text{Na}^+ \text{ sol} / \text{Na}^+ \text{ sources}$  n'est que de 3.

Il est intéressant de rappeler ici les résultats de P. AUROUSSEAU (1976) et P. MEROT (1976) qui avaient déjà remarqué des concentrations dans les eaux de nappes supérieures aux concentrations dans les eaux de sources pour ces deux éléments :

10 fois plus importantes pour  $\text{K}^+$   
 4 fois " " "  $\text{Na}^+$  pour les eaux sur granite du Morvan (AUROUSSEAU, 1976)

30 fois plus importantes pour  $\text{K}^+$   
 2 fois " " "  $\text{Na}^+$  pour les eaux sur granite du Massif Armoricain (MEROT)

Les concentrations en ions alcalino-terreux sont environ 5 à 7 fois plus élevées dans les eaux de sources sur granite que dans les eaux extraites de sol sur substrat granitique. Ces concentrations restent voisines en ce qui concerne les eaux sur grès.

Dans la plupart des cas, l'augmentation de la charge atomique ( $\text{Alc} + \text{Cl}^- + 2 \text{SO}_4^{--}$ ) est moins importante que celle des cations monovalents et ne permet pas d'obtenir la neutralité électrique des solutions extraites de sols.

Outre les ions  $\text{NO}_3^-$ , non analysés, une partie du déficit anionique peut correspondre aux anions d'acides organiques de force moyenne, non dosés par les mesures d'alcalinité. En effet, la mesure est stoppée aux environs d'un pH de 3,3 et, à cette valeur, les anions d'acides possédant des pK inférieurs à 3,3 ne sont pas entièrement dosés. C'est le cas par exemple de :

l'acide oxalique  $\text{pK}_1 = 1,23$

l'acide citrique  $\text{pK}_1 = 3,14$

acides organiques hydro-solubles les plus abondants sous végétation naturelle.

Le rapport  $\text{Na}^+/\text{Cl}^-$  est plus élevé que celui des sources et augmente avec la distance du profil à la mer.

## 2°) Comparaisons entre les solutions extraites

Les solutions ont été comparées suivant trois critères :

- le type d'horizons d'où elles proviennent
- le profil où se situe cet horizon
- le substrat géologique

A part quelques exceptions, il semble difficile d'expliquer la distribution des cations et des anions dosés, que ce soit en fonction des horizons, des profils ou des substrats. Toutefois, on peut remarquer les distributions particulières suivantes :

- les concentrations des différents cations sont très voisines pour les horizons BS d'une part et BHS d'autre part (fig. 4), la différence entre les deux types concerne les cations polyvalents ( $\text{Ca}^{++}$ ,  $\text{Mg}^{++}$ ,  $\text{Al}^{+++}$ ) plus abondants dans les horizons riches en matière organique. Cette augmentation de charge positive semble compensée par des concentrations plus élevées en chlorures et en sulfates.

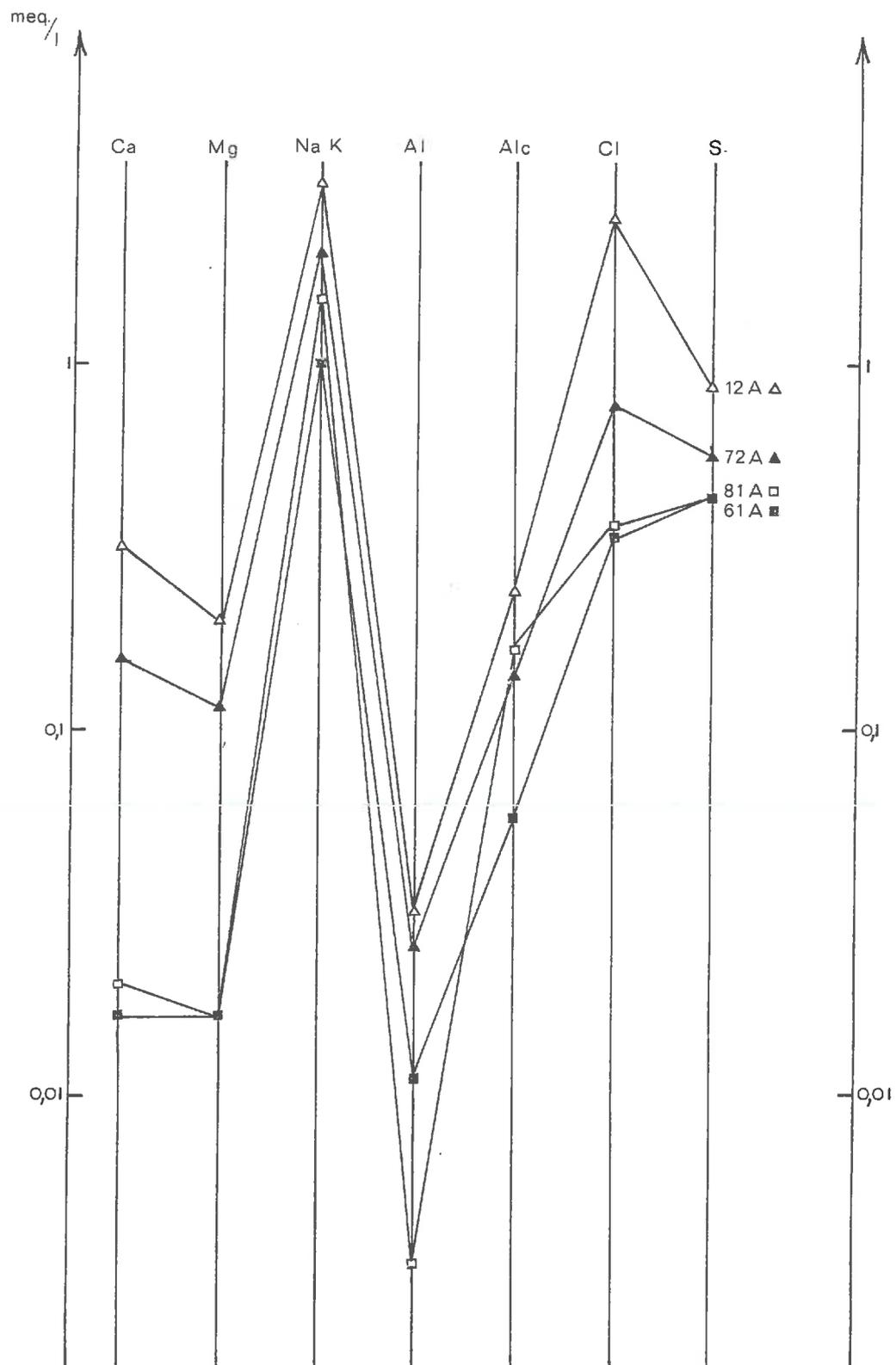


Fig 4: Diagramme de distribution des solutions extraites d'horizons BS et BMS

- excepté pour les cations alcalino-terreux, les distributions des solutions extraites d'horizons ALE sont très voisines (*fig. 5*)
- les distributions obtenues dans les horizons XT sont dans un rapport voisin de celles obtenues dans les horizons ALE. Mis à part les concentrations en Aluminium, celles-ci y sont environ 2 à 3 fois supérieures (*fig. 6*)

A ce stade de l'analyse, il semble impossible d'expliquer la distribution du silicium. En ce qui concerne le pH, les variations sont beaucoup plus importantes d'un profil à l'autre qu'entre les horizons d'un même profil.

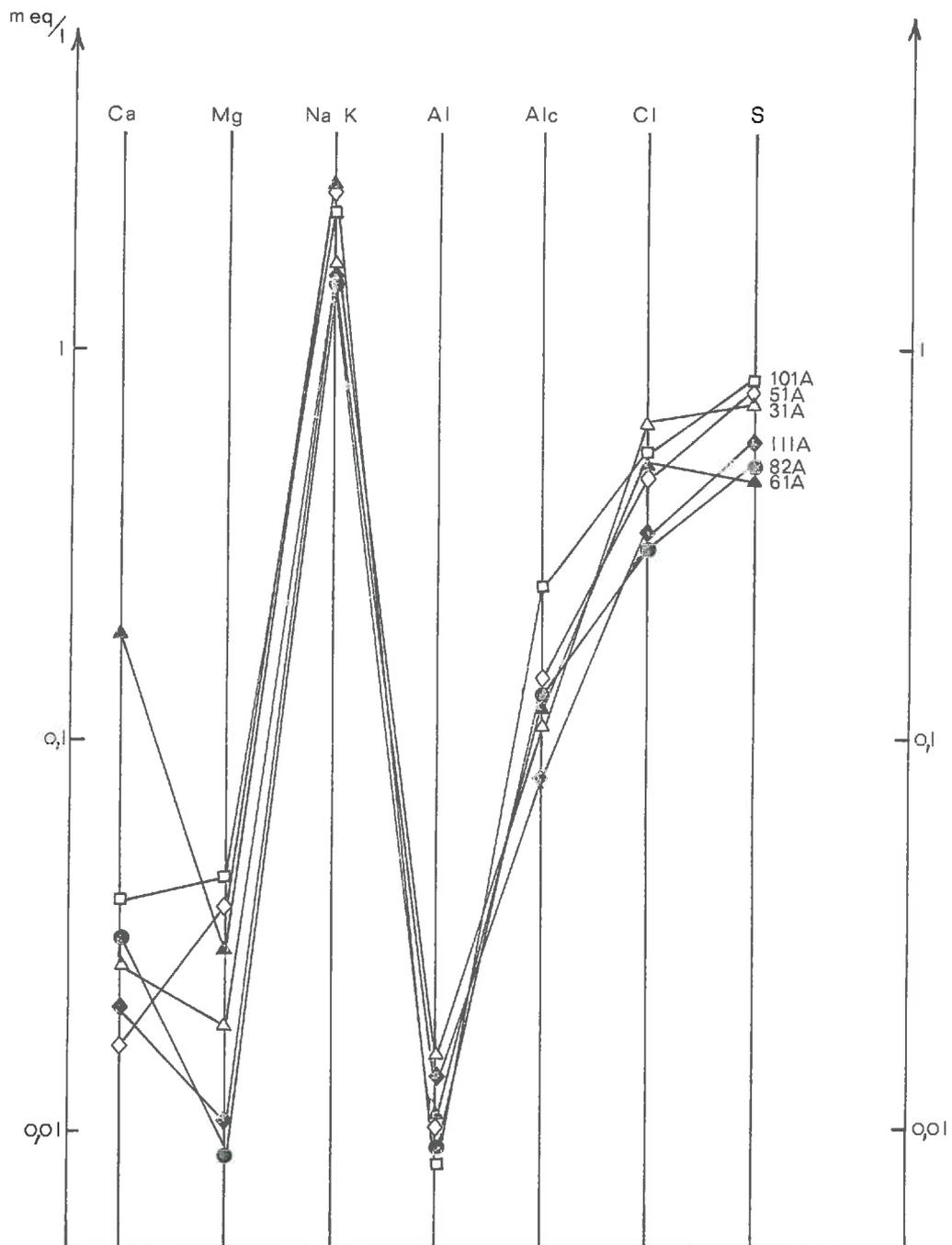


Fig 5: Diagramme de distribution des solutions extraites d'horizons ALE

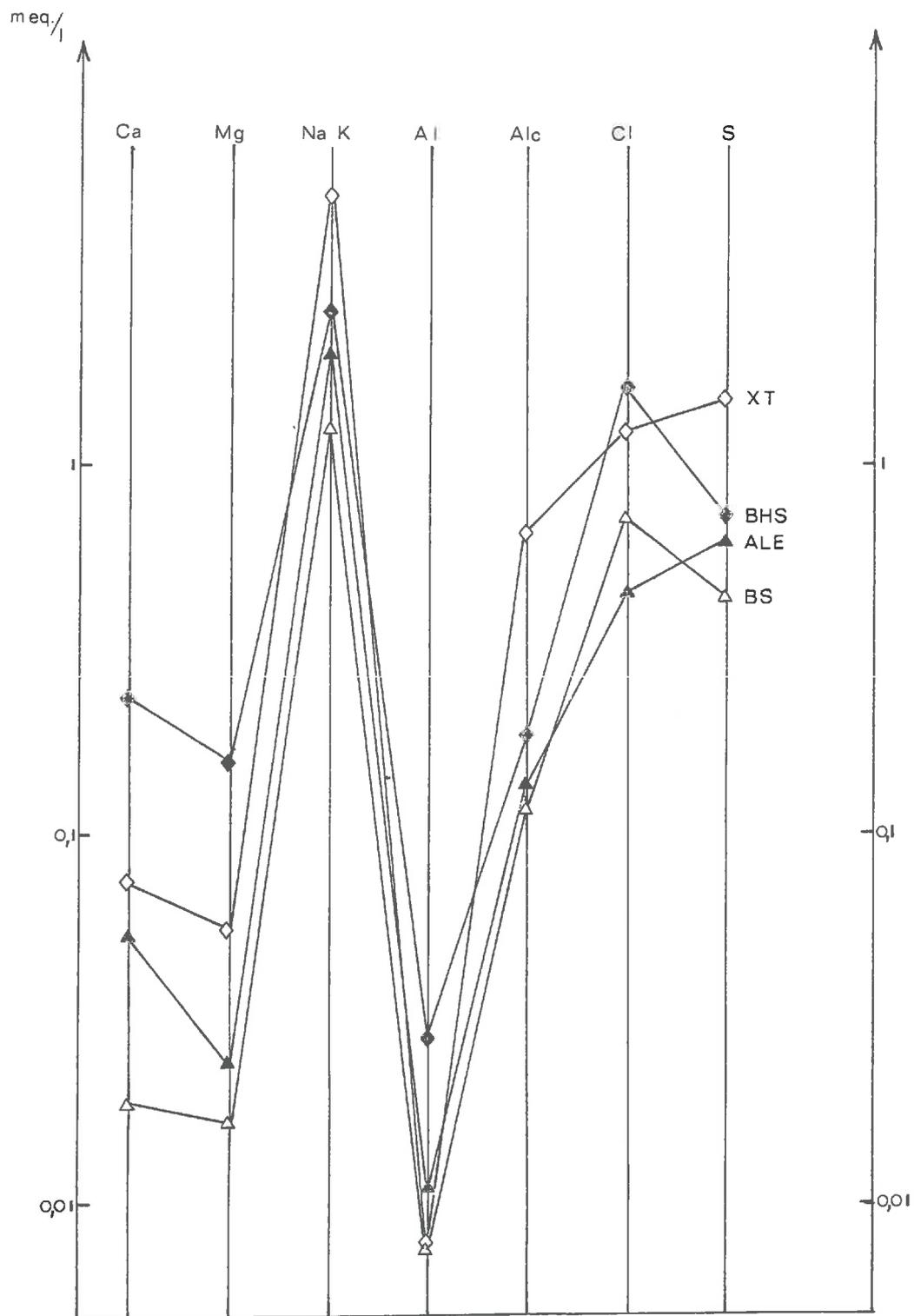


Fig 6: Diagramme de distribution des solutions extraites de différents types d'horizons (moyennes)

## B ETUDE DES EQUILIBRES THERMODYNAMIQUES

ET ANALYSE MULTIDIMENSIONNELLE

## I - CALCUL DES DISTRIBUTIONS INITIALES

Les activités des différentes espèces en solution, nécessaires à toute étude des équilibres thermo-dynamiques, ont été déterminées à l'aide du programme DISSOL (FRITZ, 1975), à l'Université Louis Pasteur de Strasbourg. Dans la suite de ce mémoire, l'activité d'une espèce M sera notée  $[M]$ . Ce calcul a été effectué à 25°C : température de fonctionnement du programme la plus proche de celles des extractions qui se situaient entre 15 et 20°C. Les considérations thermodynamiques évoquées dans la suite de ce mémoire, le seront donc à 25°C.

## II - ETUDE DES CORRELATIONS ENTRE ACTIVITES

Les valeurs des log activité des sept variables principales :  $\log [Al^{+++}]$ ,  $\log [K^+]$ ,  $\log [Na^+]$ ,  $\log [Ca^{2+}]$ ,  $\log [Mg^{2+}]$ ,  $\log [H_4SiO_4]$ , pH, ont été traitées deux à deux à l'aide du programme BMDP 6 D - Bivariate plotting à l'unité de calcul de l'ENSAR.

Les coefficients de corrélation obtenus sont les suivants :

$\log [K^+]$	-0.378					
$\log [Na^+]$	0.096	-0.027				
$\log [Ca^{2+}]$	0.503	-0.256	0.341			
$\log [Mg^{2+}]$	0.517	-0.228	0.384	0.784		
$\log [H_4SiO_4]$	-0.498	0.325	0.115	-0.182	-0.282	
pH	-0.978	0.356	-0.143	-0.430	-0.457	0.464
	$\log [Al^{3+}]$	$\log [K^+]$	$\log [Na^+]$	$\log [Ca^{2+}]$	$\log [Mg^{2+}]$	$\log [H_4SiO_4]$

Des 21 programmes obtenus, seuls deux présentent des coefficients de corrélation significatifs:



- le diagramme  $\log [Ca^{++}]$  ,  $\log [Mg^{++}]$  (fig. 8) : coefficient de corrélation = 0,784. La proximité des points par rapport à une droite ou pente 0,78 augmente lorsque les activités de  $Ca^{++}$  et  $Mg^{++}$  augmentent. A ce stade de l'expérience, aucune hypothèse n'a permis d'expliquer ce phénomène.

Après une étude globale des diagrammes obtenus, l'on constate que les variables pH ,  $\log [Al^{+++}]$  ,  $\log [H_4SiO_4]$  ,  $\log [Mg^{++}]$  et  $\log [Ca^{++}]$  possèdent entre elles des coefficients de corrélation supérieurs ou très voisins de 0,5. Les variables  $\log [Na^+]$  et  $\log [K^+]$  sont très peu corrélées entre elles (coefficient de corrélation = 0,027) et avec les autres variables.

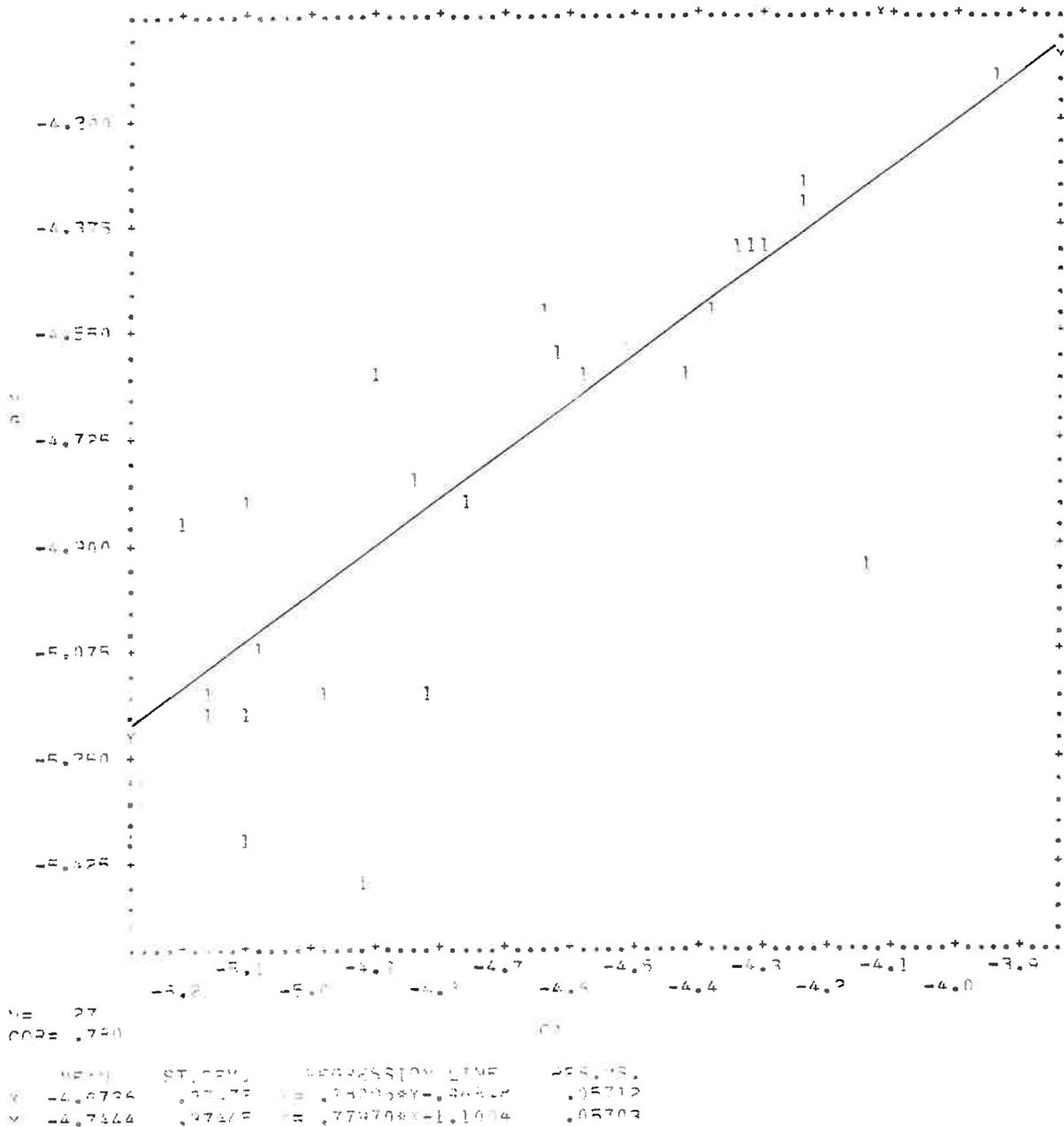


Fig.8 : Diagramme de corrélation  $\log Mg^{2+}$  ,  $\log Ca^{2+}$

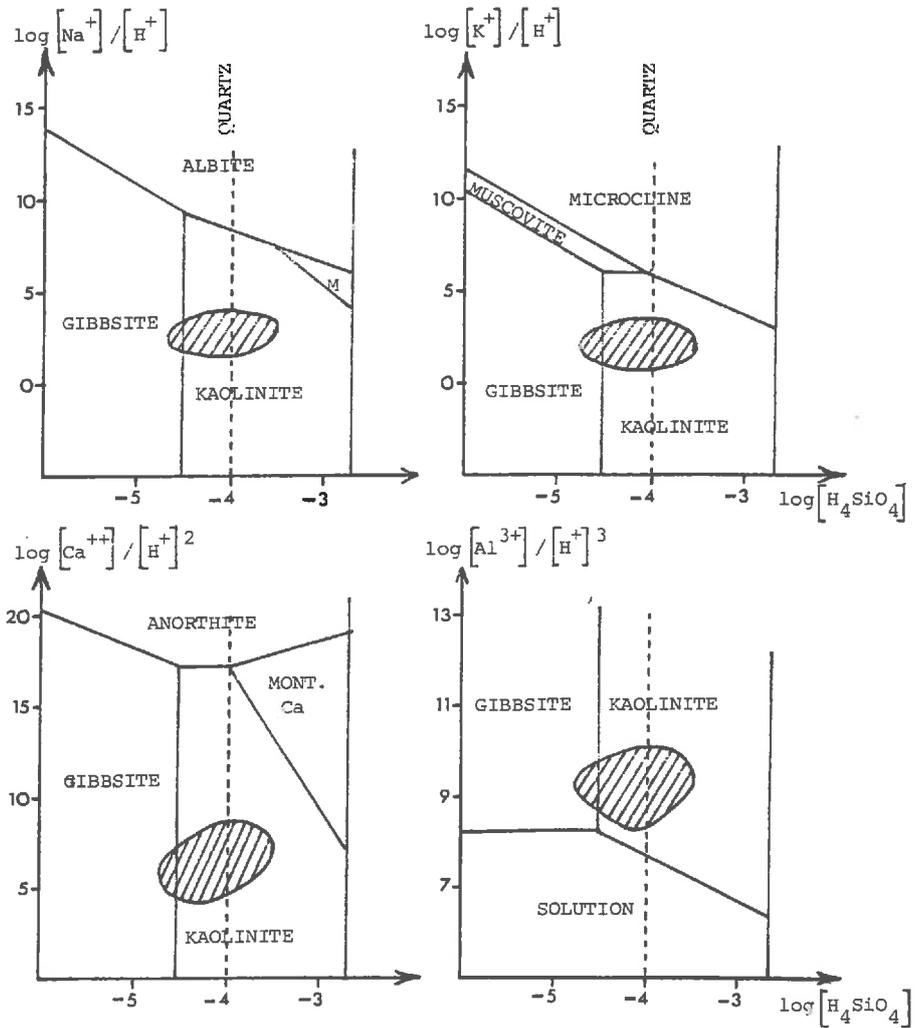


Fig. 9 : Situation des solutions extraites de sols

### III - SITUATION DES SOLUTIONS PAR RAPPORT A QUELQUES EQUILIBRES GEOCHIMIQUES CLASSIQUES

La construction de ces diagrammes a été évoquée en détail par G. BOURRIE (1976). Quel que soit le diagramme considéré, deux solutions, 31 A et 11 A, sont situées dans le domaine de précipitation de la gibbsite.

Dans les diagrammes  $\log \frac{[\text{Na}^+]}{[\text{H}^+]}$ ,  $\log [\text{H}_4\text{SiO}_4]$  (fig. 10) ;  $\log \frac{[\text{K}^+]}{[\text{H}^+]}$ ,  $\log [\text{H}_4\text{SiO}_4]$  (fig. 11) ;  $\log \frac{[\text{Ca}^{++}]}{[\text{H}^+]^2}$ ,  $\log [\text{H}_4\text{SiO}_4]$  (fig. 12), les autres solutions sont dans la zone d'équilibre avec la kaolinite et réparties de part et d'autre de la droite de saturation avec le quartz. Elles définissent dans ces diagrammes, des nuages de dimensions relativement restreintes (fig. 9) et sous-saturés par rapport à la silice amorphe ( $\log [\text{H}_4\text{SiO}_4] = -2,7$ )

Dans le diagramme  $\log [\text{Al}^{+++}] + 3 \text{ pH}$ ,  $\log [\text{H}_4\text{SiO}_4]$  (fig. 14), deux solutions, 31 A et 11 A, sont situées dans le domaine de précipitation de la gibbsite, les autres étant toutes sursaturées par rapport à la kaolinite ( $\log K = 7,41$  à 25°C) et la gibbsite. Si l'on considère une kaolinite mal cristallisée ( $\log K = 10,6$  à 25°C) proposée par C. GRIMALDI (1977) et avec laquelle des eaux de source sur granite du Massif Armoricain apparaissent en équilibre, les solutions se séparent en deux groupes : un groupe de solutions sous-saturées par rapport à la kaolinite mal cristallisée et l'autre sursaturé par rapport à ce même minéral.

La lecture du diagramme  $\log [\text{Al}^{+++}] + \log [\text{H}_4\text{SiO}_4]$ , pH (fig. 15) n'apporte que peu de précisions supplémentaires; les deux groupes isolés précédemment peuvent aussi être distingués. Les solutions situées dans la zone de sous-saturation par rapport à la kaolinite mal cristallisée sont bien corrélées par une régression linéaire.

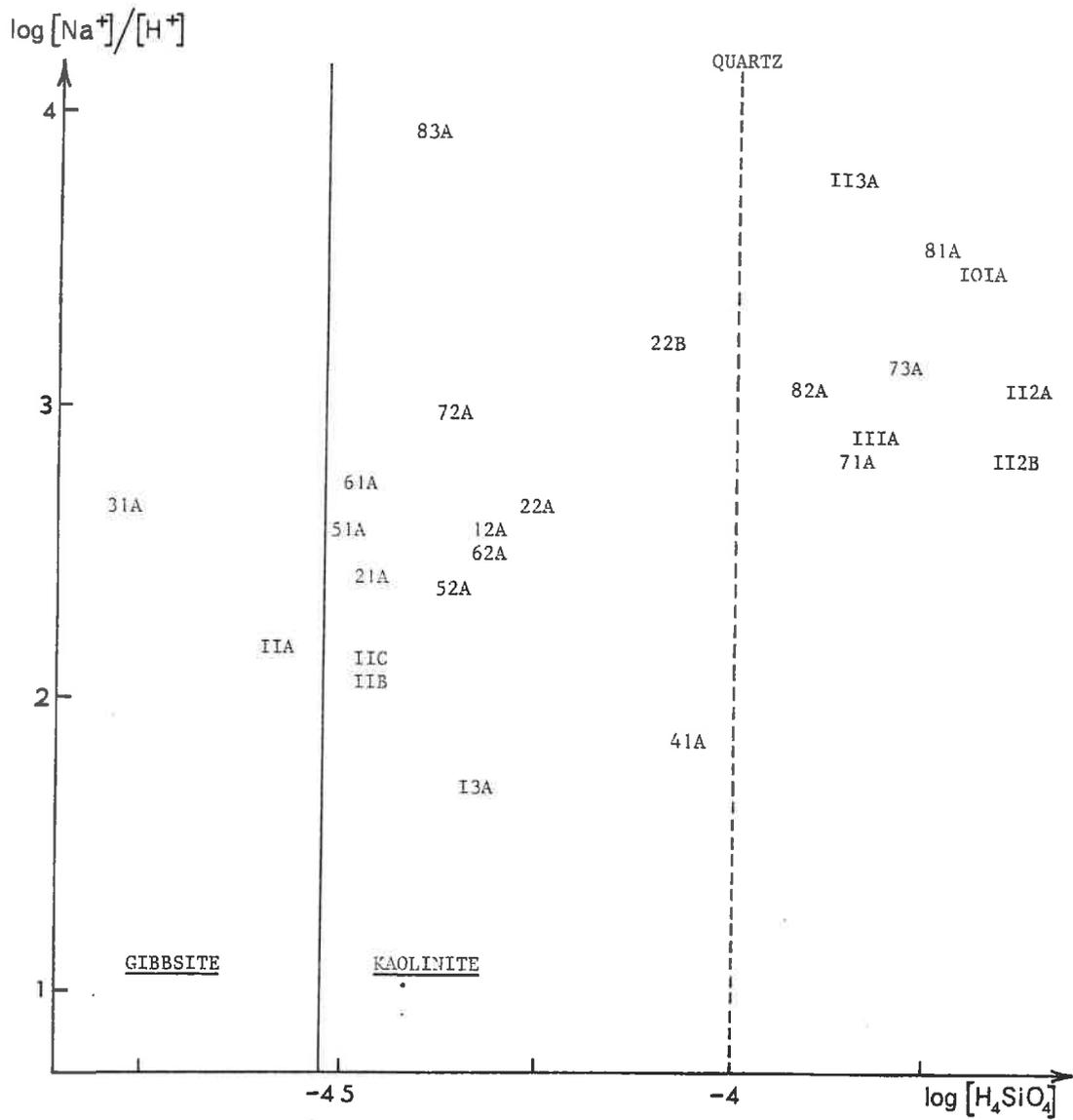


Fig.10 : Diagramme  $\log [Na^+]/[H^+]$ ,  $\log [H_4SiO_4]$

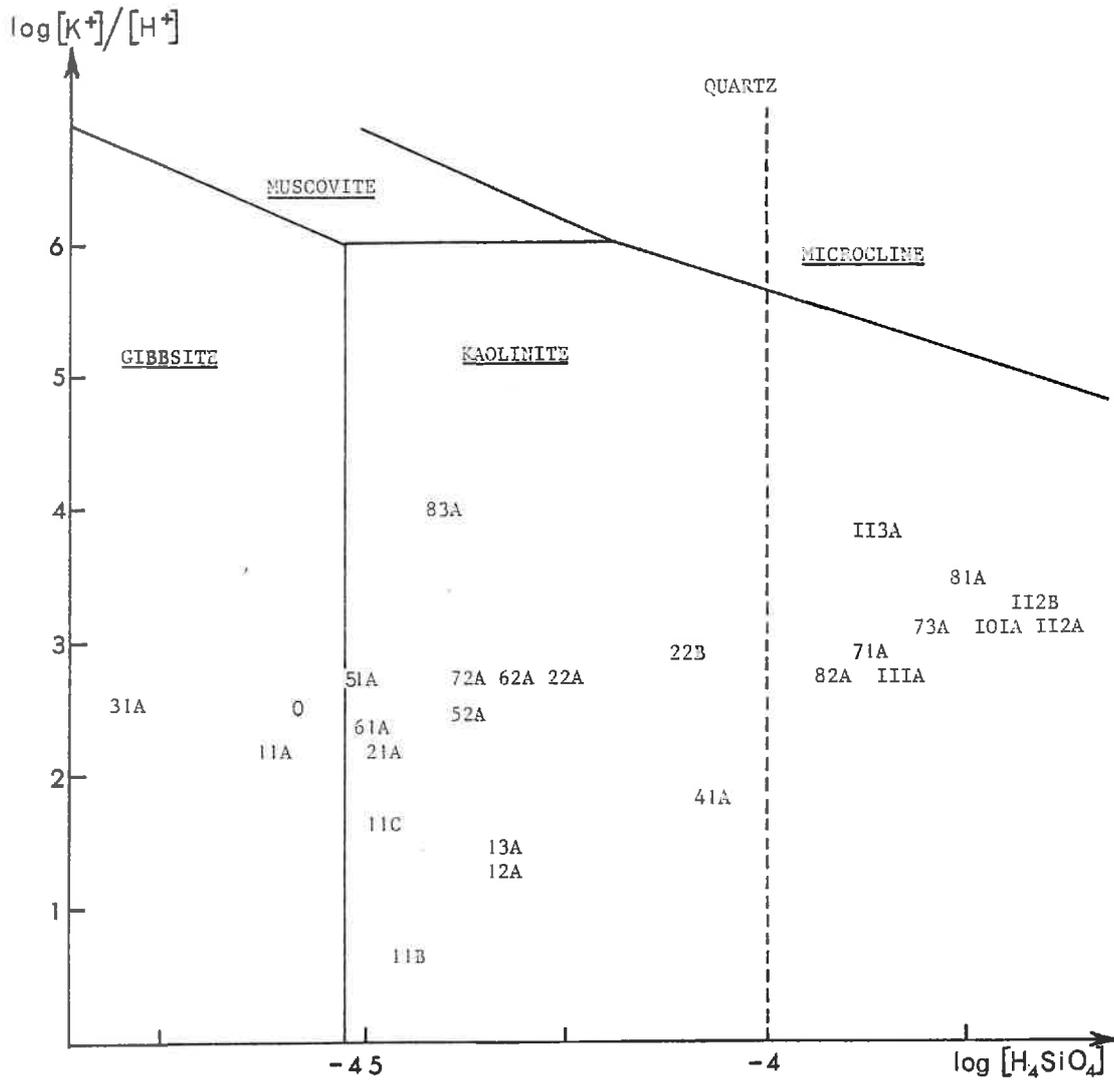


Fig. 11 : Diagramma  $\log [K^+]/[H^+]$  ,  $\log [H_4SiO_4]$

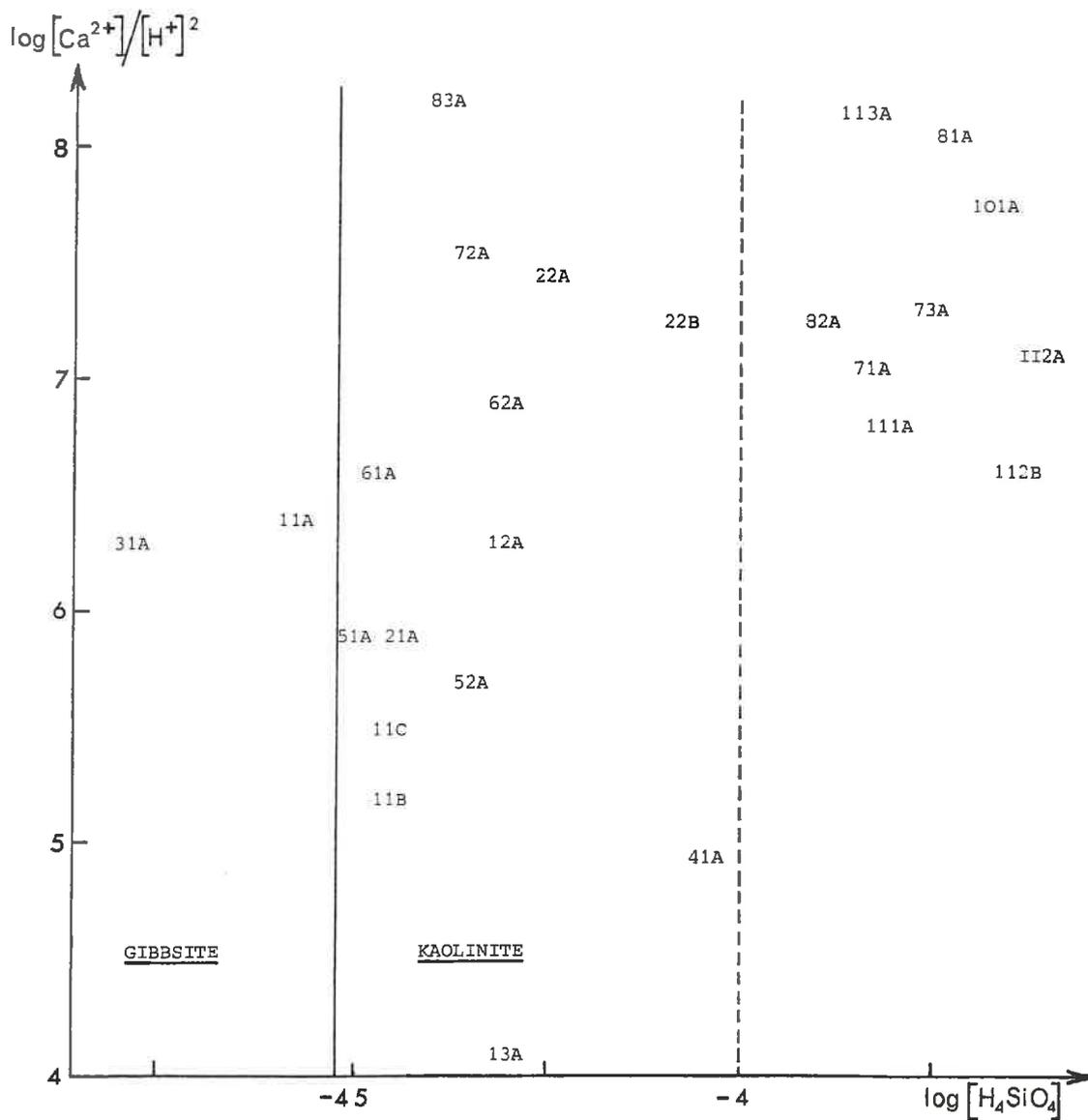


Fig. 12 : Diagramme  $\log \left[ \frac{\text{Ca}^{2+}}{[\text{H}^+]^2} \right], \log [\text{H}_4\text{SiO}_4]$

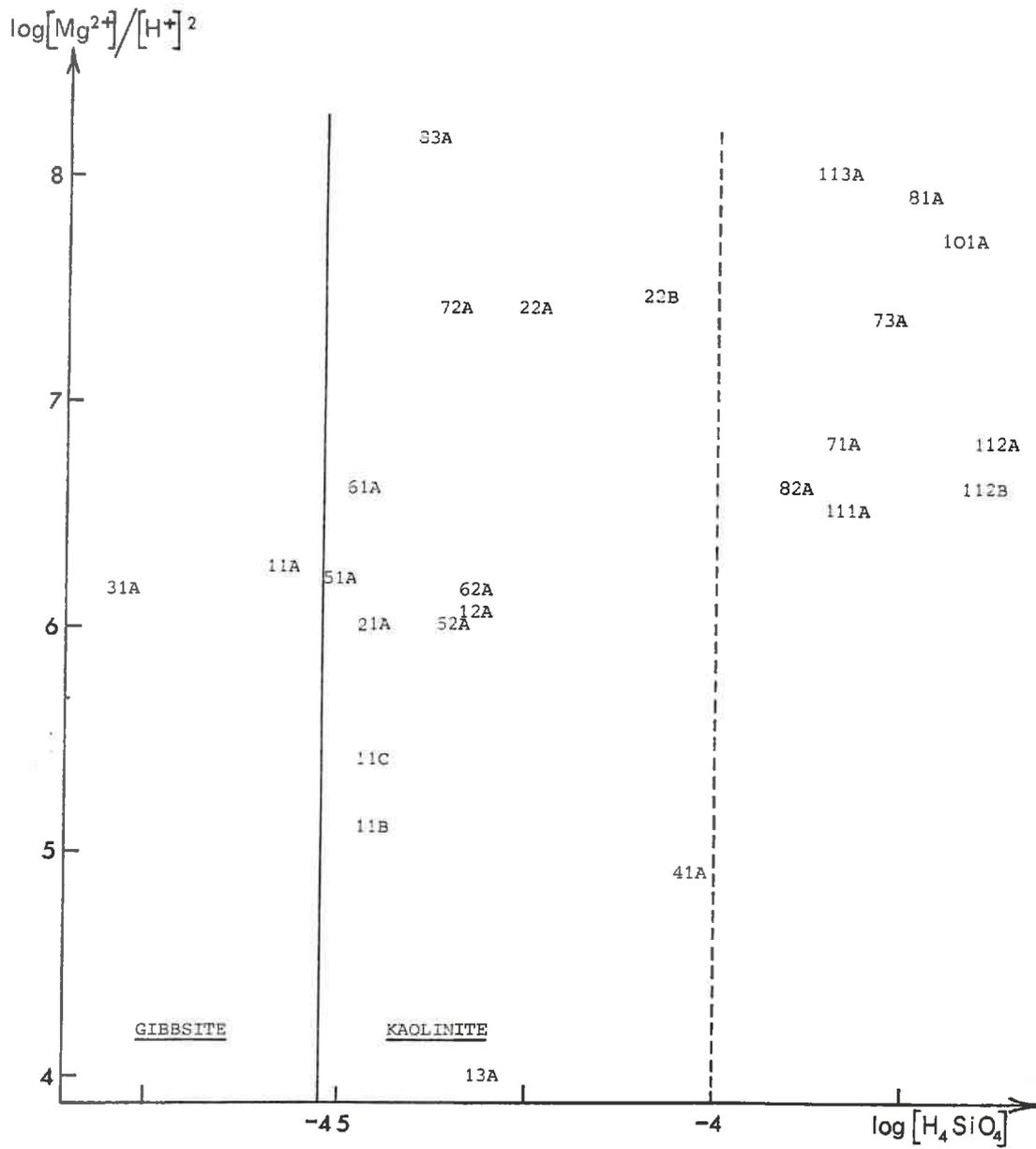


Fig. 13 : Diagramme  $\log \frac{[\text{Mg}^{2+}]}{[\text{H}^+]^2}$ ,  $\log [\text{H}_4\text{SiO}_4]$

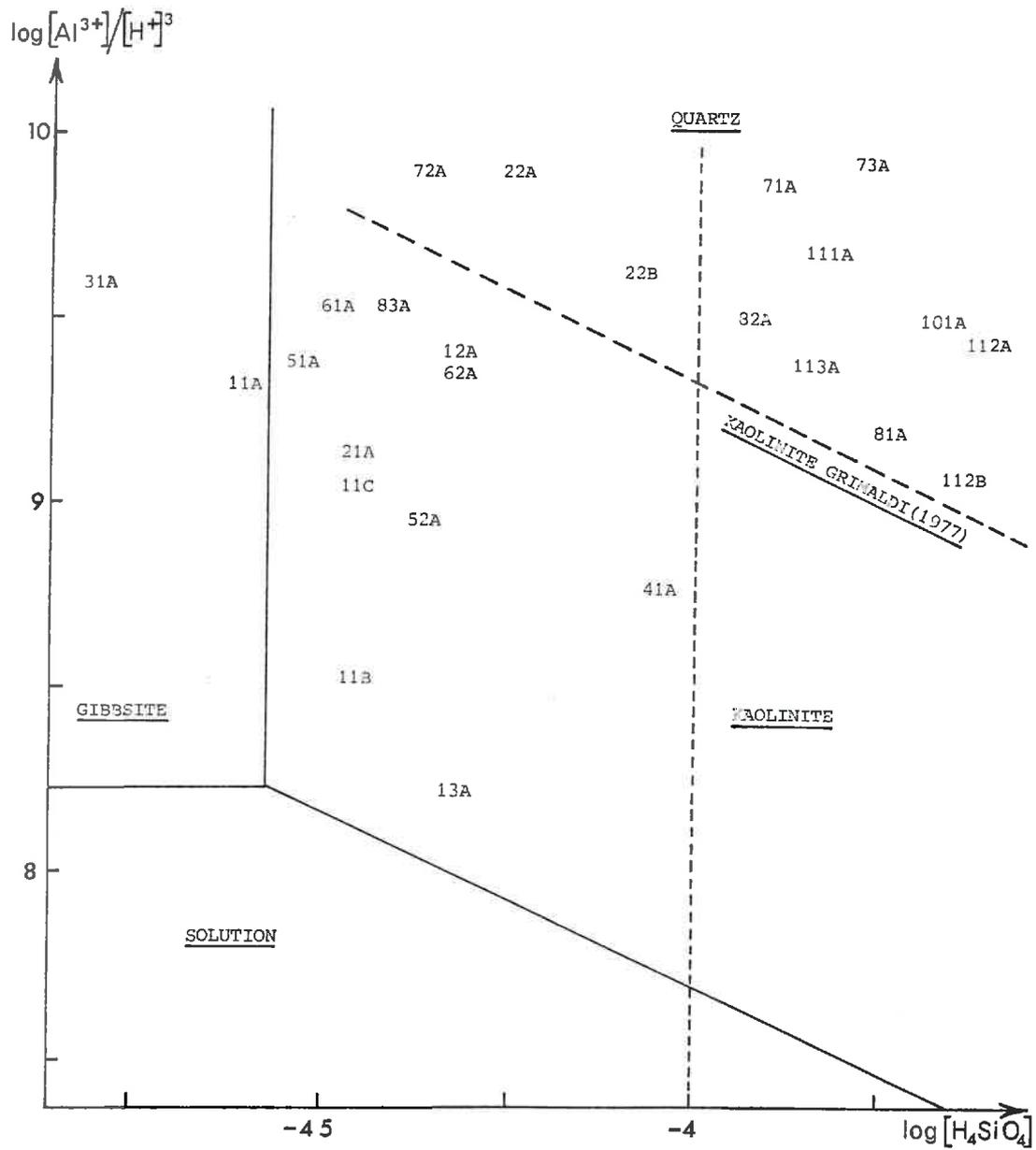


Fig. 14 : Diagramme  $\log \frac{[\text{Al}^{3+}]}{[\text{H}^+]^3}$ ,  $\log [\text{H}_4\text{SiO}_4]$

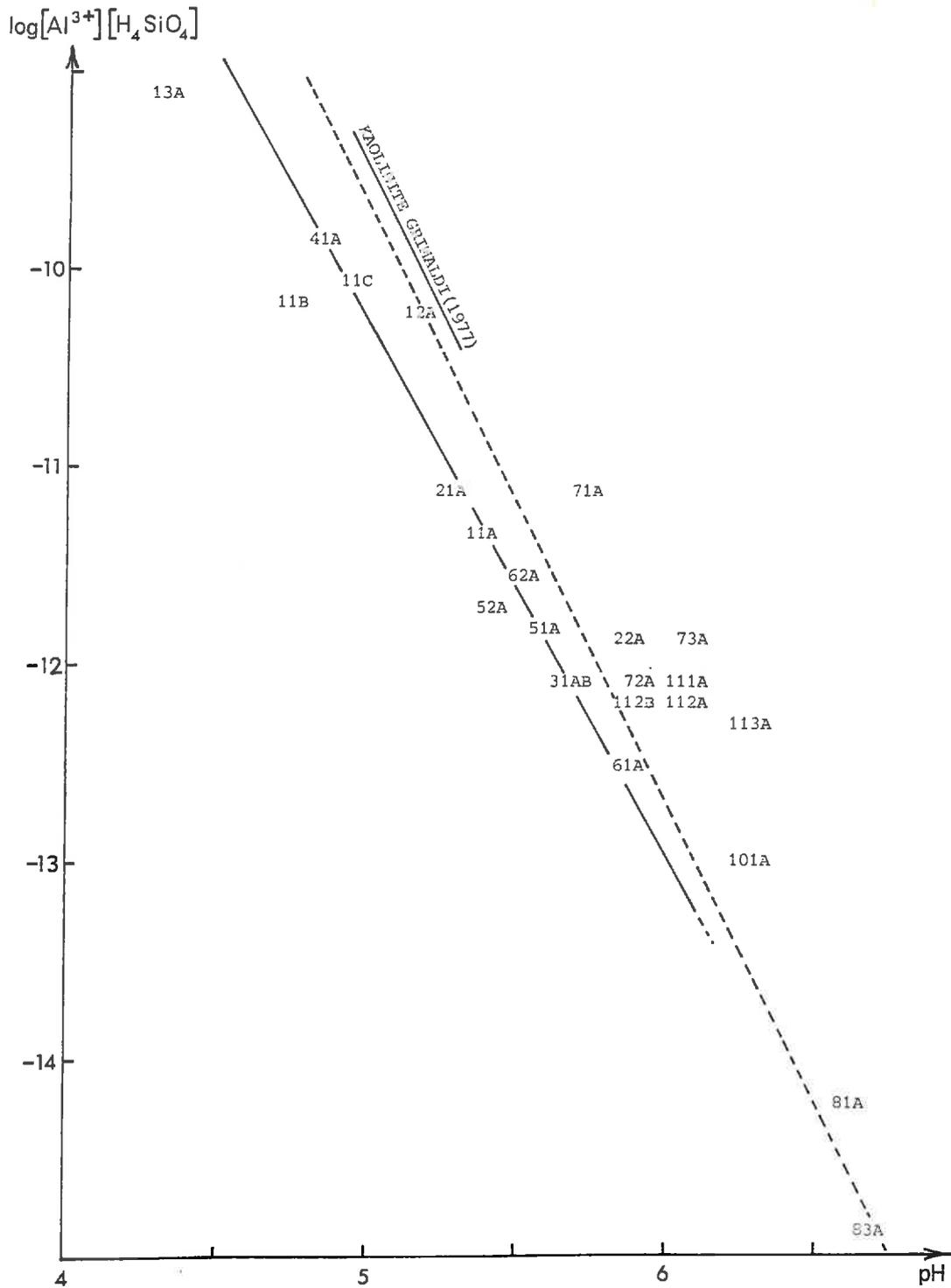


Fig. 15 : Diagramme  $\log[Al^{3+}] + \log[H_4SiO_4]$ , pH

#### IV - ANALYSE MULTIDIMENSIONNELLE DES DONNEES

L'équilibre d'une solution avec un minéral phylliteux n'a été jusqu'ici envisagé qu'avec des minéraux relativement simples : kaolinite sans cations échangeables par exemple.

La représentation de ces équilibres est alors possible dans des espaces de dimensions réduites :

- diagramme  $\log[Al^{+++}] + 3 \text{ pH}$  ,  $\log[H_4SiO_4]$  pour la kaolinite
- diagramme  $\log[Ca^{++}] + 2 \text{ pH}$  ,  $\log[H_4SiO_4]$  pour une montmorillonite calcique

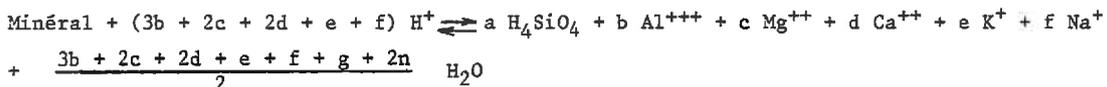
L'équilibre d'une solution avec un minéral à réseau complexe contenant les éléments Al , K , Na , Ca , Mg , Si , O , H , ne peut se concevoir "aisément" que dans un espace multidimensionnel. Il apparaît donc particulièrement intéressant d'orienter l'exploitation des résultats vers le traitement mathématique de toutes les variables simultanément.

##### 1°) Considérations thermodynamiques

Les analyses des métaux de transition et des métaux lourds n'ayant pas été effectuées, l'étude sera limitée aux minéraux de formule brute :



L'équation de dissolution d'un tel minéral est la suivante :



Dans le cas d'une solution aqueuse diluée et si l'on considère un minéral pur, la loi d'action de masse s'écrit :

$$K = \frac{[H_4SiO_4]^a [Al^{+++}]^b [Mg^{++}]^c [Ca^{++}]^d [K^+]^e [Na^+]^f}{[H^+]^{3b+2c+2d+e+f}}$$

En logarithmes, on obtient la relations suivante :

$$a \log [H_4SiO_4] + b \log [Al^{+++}] + c \log [Mg^{++}] + d \log [Ca^{++}] + e \log [K^+] + f \log [Na^+] + (3b + 2c + 2d + e + f) \text{ pH} = \log K \quad (1)$$

Dans un espace à n dimensions  $\mathbb{R}^n$ , l'équation  $\sum_{i=1}^n a_i x_i + C = 0$  est celle d'un hyperplan.

L'équation (1) est de cette forme.

Donc, toutes les solutions en équilibre avec un même minéral sont situées sur un même hyperplan d'ordre 6 dans un espace à 7 dimensions :

$$\log [H_4SiO_4] , \log [Al^{+++}] , \log [Ca^{++}] , \log [Mg^{++}] , \log [K^+] , \log [Na^+] , \text{ pH}$$

##### 2°) Analyses en composantes principales : rappels généraux

Parmi les nombreuses méthodes d'analyse multidimensionnelle, nous avons choisi celle qui utilise un minimum d'hypothèses particulières : l'analyse en composantes principales.

La théorie de cette méthode est traitée avec détail dans de nombreux ouvrages d'analyse multidimensionnelle (LEBART, MORINEAU et TABART, 1977 ; BERTHIER et BOURROCHE, 1975)



Nous ferons toutefois les rappels généraux suivants :

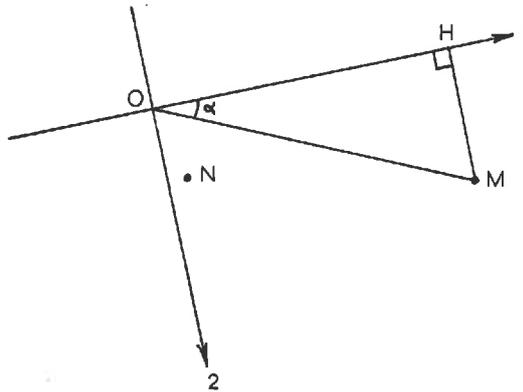
- cette méthode consiste à rechercher un nouveau repère dans l'espace des variables; ce nouveau repère a pour origine le centre de gravité des observations.
- les nouveaux axes, notés  $F_n$ , sont tels que les distances entre les projections des observations sur ces axes soient les plus proches possible des distances entre ces mêmes observations dans l'espace  $\mathbb{R}^n$  et la déformation du nuage minimum
- les directions des axes,  $F_1, F_2, \dots, F_n$  sont définies par  $n$  vecteurs  $V_1, V_2, V_3, \dots, V_n$  qui sont vecteurs propres de la matrice de corrélation des variables prises deux à deux
- à chaque vecteur propre, correspond un scalaire appelé valeur propre et dont l'ordre de grandeur est représentatif de la qualité de l'axe étudié.

### 3°) Résultats

Outre les calculs précédents dont il fournit les résultats, le programme d'A.C.P. utilisé donne pour chaque observation :

- les coordonnées de chaque point dans le nouveau repère
- la qualité de la représentation d'un point par rapport à un axe; cette valeur, appelée contribution relative et notée "cor ." illustre la proximité du point à l'axe considéré par rapport aux autres axes.

$$\text{cor .} = \frac{OH^2}{OM^2} = \cos^2 \alpha$$



La corrélation d'un point à un axe est fonction de l'angle  $\alpha$  et non de sa distance  $MH$  à l'axe. Le point  $N$ , pourtant plus proche de l'axe 1 que  $M$  est beaucoup moins corrélié avec cet axe qu'avec l'axe 2.

Résultats : voir tableau 7

L'analyse de ce tableau traduit l'hétérogénéité des solutions; seules 12 distributions ont des contributions relatives supérieures à 0,5 avec l'axe 1 et 4 avec l'axe 2.

4°) Utilisation du dernier vecteur propre en géochimie

## a) Principe

Si nous disposons d'un ensemble d'analyses d'eau en équilibre avec un minéral donné, les valeurs obtenues satisfont à l'équation :

$$a \log [Al^{+++}] + b \log [K^+] + c \log [Na^+] + d \log [Ca^{++}] + e \log [Mg^{++}] + f \log [H_4SiO_4] + g \text{ pH} = \log K$$

équation dans laquelle les coefficients a, b, c, d, e, f, g sont  $> 0$ . Cette équation est celle d'un hyperplan de degré 6 dans un espace à 7 dimensions  $\mathbb{R}^7$ . Cet hyperplan contient donc les six premiers vecteurs propres et est orthogonal par construction au septième vecteur propre.

Si  $V_1, V_2, \dots, V_7$  sont les variables de départ

$\bar{V}_1, \bar{V}_2, \dots, \bar{V}_7$  leurs moyennes

$SV_1, SV_2, \dots, SV_7$  leur écart type

et

$U_{7,1}$	les composantes du 7ème vecteur propre dans le repère de départ
$U_{7,2}$	
$U_{7,3}$	
,	
,	
,	
$U_{7,7}$	

L'hyperplan orthogonal au 7ème vecteur propre a pour équation :

$$U_{7,1} \frac{V_1 - \bar{V}_1}{SV_1} + U_{7,2} \frac{V_2 - \bar{V}_2}{SV_2} + \dots + U_{7,7} \frac{V_7 - \bar{V}_7}{SV_7} = 0$$

En théorie, la connaissance des composantes du septième vecteur propre, de la moyenne et de l'écart-type des variables permet donc d'écrire l'équation de cet hyperplan et d'en déduire l'équation de dissolution du minéral qui est la suivante :

$$\frac{U_{7,\log [Al^{3+}]}}{S \log [Al^{3+}]} \log [Al^{3+}] + \frac{U_{7,\log [K^+]}}{S \log [K^+]} \log [K^+] + \dots + \frac{U_{7,\text{pH}}}{S \text{ pH}} \text{ pH} = \log K$$

$$\text{avec } \log K = \frac{U_{7,\log [Al^{3+}]}}{S \log [Al^{3+}]} \bar{\log [Al^{3+}]} + \dots + \frac{U_{7,\text{pH}}}{S \text{ pH}} \bar{\text{pH}}$$

Si maintenant, nous considérons l'équilibre entre deux minéraux :

$n$  Minéral I +  $a Al^{+++}$  +  $b K^+$  +  $c Na^+$  +  $d Ca^{++}$  +  $e Mg^{++}$  +  $f H_4SiO_4$  +  $g H^+$  +  $n H_2O \rightleftharpoons m$  Minéral II  
réaction où les coefficients a, b, c, ..., n, peuvent être positifs, négatifs ou nuls.

La loi d'action de masse de cette réaction s'écrit :

$$a \log [Al^{+++}] + b \log [K^+] + \dots + g \text{ pH} = \log K$$

équation analogue à celle obtenue pour un minéral mais où cette fois les coefficients a, b, c, ..., g peuvent être négatifs, positifs ou nuls.

Dans le cas de deux minéraux, avec les équations de dissolution respectives :

$$\text{Minéral I} \quad : \quad \sum a_i V_i + c_1 = 0$$

$$\text{Minéral II} \quad : \quad \sum b_i V_i + c_2 = 0$$

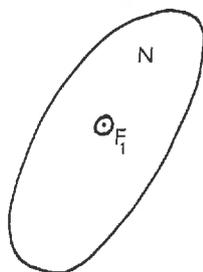
l'équation de l'hyperplan perpendiculaire au dernier vecteur propre est une combinaison linéaire de ces deux équations :

$$\alpha (\sum a_i V_i + c_1) + \beta (\sum b_i V_i + c_2) = 0$$

où  $\alpha$  et  $\beta$  sont des scalaires qui peuvent être fonction des rapports de bilan.

## b) Contrainte d'utilisation

L'utilisation de ce principe est valable si l'on dispose d'un ensemble d'eaux voisines d'un même équilibre. D'autre part, pour un petit nombre d'échantillons se pose le problème de la stabilité du septième vecteur propre ; problème qui peut être illustré de la manière suivante :



Mx

Considérons dans un espace  $\mathbb{R}^3$  un nuage de points très corrélés sur le premier axe et la projection de ce nuage sur le plan perpendiculaire à l'axe  $F_1$  en  $O$  (origine du nouveau repère) suivante :  $M$  étant la projection d'un point situé à l'extérieur du nuage  $N$  défini par les projections des autres points.

Si le nombre d'observations est très élevé, la contribution du point  $M$  à la détermination de l'axe factoriel  $F_2$  sera faible.

Mais cette contribution risque d'être élevée si le nombre d'observations est trop faible et ce point est susceptible de modifier les composantes du dernier vecteur propre de façon importante.

L'utilisation de ce principe n'est donc envisageable qu'avec un grand nombre de solutions voisines d'un même équilibre. De plus, l'analyse des résultats ne peut s'effectuer qu'après un recensement et une étude des équilibres entre minéraux.

En traitant en A.C.P. les solutions extraites de sols, le pourcentage obtenu pour la septième valeur propre est de 0,2 % et très faible par rapport aux autres valeurs propres.

Les coefficients de l'équation obtenue à l'aide du septième vecteur propre pour  $\log[Ca^{++}]$  et  $\log[Mg^{++}]$  sont négatifs. Les solutions vérifient donc avec peu d'erreur une équation qui est une combinaison linéaire d'équations de dissolution et doivent être statistiquement considérées comme en équilibre avec plusieurs minéraux.

5°) Estimation de la proximité des eaux obtenues avec des équilibres connus dans un espace  $\mathbb{R}^7$ 

## a) Choix de minéraux types

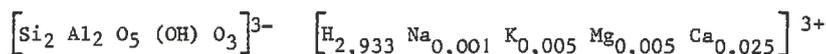
Pour tenter de situer les solutions obtenues par rapport à des solutions en équilibre avec des minéraux connus dans un espace  $\mathbb{R}^7$ , quatre argiles ont été choisies en plus de la gibbsite et de la kaolinite.

Les compositions données par l'analyse sont des compositions moyennes. Les argiles sont donc considérées, dans ce travail, comme des minéraux à composition constante et non pas comme des solutions solides (FRITZ, communication orale).

Quatre argiles couvrant la variation observée dans les sols du Massif Armoricain ont été retenues : une "kaolinite" pourvue d'ions échangeables, une vermiculite vraie, une vermiculite hydroxyalumineuse et une beidellite.

Minéral	log Q des réactions de dissolution	log K estimé à 25°C
Gibbsite	$\log [Al^{+++}] + 3 \text{ pH}$	8,23
Kaolinite	$2 \log [H_4SiO_4] + 2 \log [Al^{+++}] + 6 \text{ pH}$	7,41
"Kaolinite ech."	$2 \log [H_4SiO_4] + 2 \log [Al^{+++}] + 0,025 \log [Ca^{++}] + 0,005 \log [Mg^{++}] + 0,005 \log [K^+] + 0,001 \log [Na^+] + 6,066 \text{ pH}$	8,129
Vermiculite	$3,25 \log [H_4SiO_4] + 2,6 \log [Al^{+++}] + 0,25 \log [Mg^{++}] + 0,1 \log [Ca^{++}] + 0,4 \log [K^+] + 0,1 \log [Na^+] + 9 \text{ pH}$	15,289
Vermiculite hydroxyalumineuse	$3,15 \log [H_4SiO_4] + 2,9 \log [Al^{+++}] + 0,25 \log [Mg^{++}] + 0,05 \log [Ca^{++}] + 0,05 \log [K^+] + 0,05 \log [Na^+] + 9,4 \text{ pH}$	17,532
Beidellite au s.l.	$3,7 \log [H_4SiO_4] + 1,91 \log [Al^{+++}] + 0,615 \log [Mg^{++}] + 0,075 \log [Ca^{++}] + 0,015 \log [K^+] + 0,005 \log [Na^+] + 7,13 \text{ pH}$	10,824

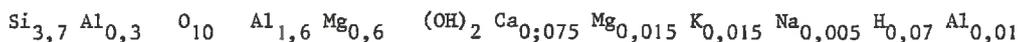
- "kaolinite" pourvue d'ions échangeables



$$\log K_{\text{estimé}} \text{ (cf. infra)} = 8,1287$$

On a choisi un feuillet globalement neutre pour la kaolinite, bien que la charge externe soit rigoureusement dépendante du pH. Le pH où la charge globale de la kaolinite est nulle varie entre 3,5 et 5 suivant les auteurs (PARKS, 1967). Le pH des eaux analysées ici varie entre 4,5 et 6,5. L'excès de charge, positif à pH acide, négatif à pH basique, est donc vraisemblablement faible dans nos conditions. Les propositions de bases choisies sont des valeurs fréquemment rencontrées dans les sols du Massif Armoricain. En effet, le dosage dans un réactif tamponné à pH 7, surestime la valeur de la capacité d'échange dans les sols acides (ESPILAU et PEYRONEL, 1976, 1977 - ESPILAU, 1978), mais affecte peu les proportions de bases échangeables. La somme des bases adsorbées correspond ici à 24 meq/100 g environ.

- beidellite, au sens large, à complexe non saturé



$$\log K_{\text{estimé}} = 10,81$$

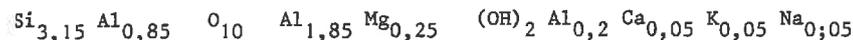
- vermiculite vraie



$$\log K_{\text{estimé}} = 15,289$$

Cette formule a été calculée à partir d'analyses publiées par MEUNIER (1977) en donnant au feuillet un déficit de charge de 0,7 : valeur moyenne pour les vermiculites (PEDRO, 1974).

- vermiculite hydroxyalumineuse



$$\log K_{\text{estimé}} = 17,532$$

Formule déterminée à l'aide des résultats de CURMI (1979)

Les constantes de ces minéraux ont été déterminées par la méthode d'estimation des enthalpies libres de formation des argiles, proposée par TARDY et GARRELS (1974) : chaque minéral est considéré comme une somme d'oxydes possédant des enthalpies libres caractéristiques dans une structure silicatée.

#### b) Détermination des distributions de solutions-types

Pour chaque minéral, les distributions de dix solutions en équilibre ont été déterminées de la manière suivante :

- Le domaine de variation de chaque variable est fixé comme étant celui des solutions obtenues par extraction

- 10,5	<	log	[Al <sup>+++</sup> ]	<	- 4,7
- 4	<	log	[K <sup>+</sup> ]	<	- 2,4
- 3,2	<	log	[Na <sup>+</sup> ]	<	- 2,45
- 5,2	<	log	[Ca <sup>++</sup> ]	<	- 3,9
- 5,5	<	log	[Mg <sup>++</sup> ]	<	- 4
- 4,8	<	log	[H <sub>4</sub> SiO <sub>4</sub> ]	<	- 3,6
4,2	<		pH	<	6,7

	1 <sup>er</sup> axe		2 <sup>ème</sup> axe		3 <sup>ème</sup> axe		1 <sup>er</sup> plan		2 <sup>ème</sup> plan		3 <sup>ème</sup> plan	
	axe	cor	axe	cor	axe	cor	plan	Σcor	plan	Σcor	plan	Σcor
11A	4	.429	1	.343	2	.174	4-1	.772	4-2	.604	1-2	.517
11B	1	.729	2	.210	4	.057	1-2	.939	1-4	.786		
11C	1	.990	4	.004	3	.003	1-4	.994	1-3	.993		
12A	1	.750	2	.121	3	.121	1-2	.871	1-3	.871		
13A	1	.571	4	.219	3	.207	1-4	.790	1-3	.778		
21A	1	.768	2	.107	5	.068	1-2	.875	1-5	.836		
22A	4	.743	5	.140	1	.097	4-5	.883	4-1	.840		
22B	1	.310	2	.194	5	.098	1-2	.504	1-5	.408		
31A	2	.663	5	.299		.0	2-5	.962				
41A	1	.236	5	.236	3	.181	1-5	.472	1-3	.417	5-3	.417
51A	2	.378	5	.236	3	.227	2-5	.614	2-3	.605		
52A	2	.475	3	.332	5	.041	2-3	.807	2-5	.516		
61A	2	.726	3	.165	1	.094	2-3	.891	2-1	.820		
62A	3	.257	4	.188	1	.057	3-4	.445				
71A	2	.457	5	.334	3	.153	2-5	.771	2-3	.610		
72A	4	.477	1	.327	2	.153	4-1	.804	4-2	.630		
73A	2	.686	5	.090	1	.079	2-5	.776	2-1	.765		
81A	1	.835	3	.131	5	.019	1-3	.986	1-5	.864		
82A	1	.551	3	.135	4	.085	1-3	.686	1-4	.636		
83A	1	.618	5	.359	2	.014	1-5	.977	1-2	.632		
101A	1	.450	2	.285	3	.188	1-2	.735	1-3	.638		
111A	1	.606	2	.130	4	.124	1-2	.736	1-4	.730		
112A	1	.660	5	.128	4	.078	1-5	.788	1-4	.738		
112B	1	.678	3	.165	5	.096	1-3	.843	1-5	.774		
113A	2	.849	5	.073	1	.048	2-5	.922	2-1	.897		

Tableau 9 : Proximité des solutions par rapport  
aux axes et aux plans

Toutes les distributions ainsi obtenues seront donc situées dans l'hyperparallélépipède contenant le nuage des points - solutions.

- Les valeurs de six variables sont fixées au hasard dans les intervalles définis et la septième, généralement le pH, déterminée par le calcul en respectant l'équilibre fixé par la relation (1)
- Lorsque la valeur déterminée par calcul dépasse les bornes de l'intervalle fixé, la distribution est éliminée.

Les distributions ainsi obtenues sont notées :

- de MO à M9 pour la beidellite
- de KO à K9 pour la kaolinite
- de VO à V9 pour la vermiculite
- de HO à H9 pour la vermiculite hydroxyalumineuse

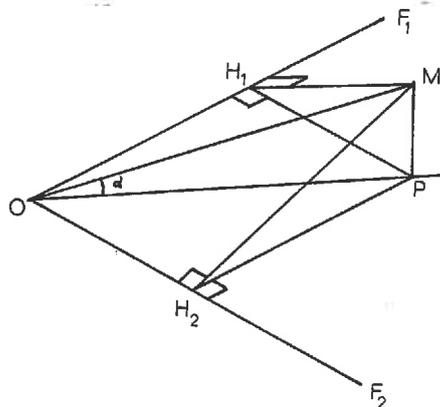
### c) Principe de l'estimation et application aux eaux extraites

Dans un premier temps, le programme d'A.C.P. construit le nouveau repère en ne faisant participer à la construction des axes que les eaux extraites des différents horizons.

Les compositions simulées interviennent comme individus supplémentaires; elles ne participent pas à la construction des axes, mais sont simplement projetées sur chacun des axes du nouveau repère et représentées sur les plans factoriels. (tableau 10)

Il est alors possible de juger de la proximité d'une eau et d'une simulation en procédant de la manière suivante : parmi les dix plans factoriels que l'on peut construire à partir des 5 premiers vecteurs propres, on choisit pour chaque eau le ou les plans factoriels pour lesquels la distance du point représentant cette eau au plan factoriel est la plus faible. (tableau 9)

Le programme d'A.C.P. nous permet d'établir un indicateur de distance au plan factoriel à l'aide de l'indicateur "COR"



le point M a une valeur  $COR = \frac{OH_1^2}{OM^2}$  par rapport à l'axe  $F_1$

" "  $COR = \frac{OH_2^2}{OM^2}$  " " "  $F_2$

l'indicateur  $I = \frac{OH_1^2}{OM^2} + \frac{OH_2^2}{OM^2} = \frac{OP^2}{OM^2} = \cos^2 \alpha$

est un indicateur de distance au plan  $F_1F_2$  pour le point M. Si  $I = 1$ , le point M est sur le plan  $F_1F_2$ .



Dans chacun de ces plans factoriels, on recherche les simulations bien représentées dans le plan ( $\cos^2 \alpha$  voisin de 1) et proches de l'eau extraite examinée. En procédant de cette façon, la proximité dans les plans factoriels implique la proximité dans l'espace  $\mathbb{R}^7$ . Mis à part les solutions 22B, 41A et 62A, il est possible d'examiner la position de chaque solution dans les plans factoriels choisis avec suffisamment de précision.

Dans un certain nombre de cas, il existe une simulation très proche; on peut alors dire que la composition chimique de l'eau est compatible avec l'équilibre qui a permis de déterminer la simulation. Dans d'autres cas (11C, 12A, 62A, 81A), il y a deux ou trois simulations relativement proches et l'estimation est difficile. Il est alors possible de se poser la question : l'eau obtenue résulte-t-elle d'un mélange entre les eaux issues de deux équilibres différents ?

Si l'on considère une eau extraite et deux simulations voisines, il est possible de les examiner dans le plan défini par les trois points dans l'espace  $\mathbb{R}^7$ . Le calcul des distances entre les points considérés permet de les placer dans le plan qu'ils déterminent. Deux possibilités se présentent :

- les distances de la solution M aux simulations  $S_1$  et  $S_2$  sont très grandes par rapport à la distance entre les simulations



Dans ce cas, l'insuffisance du nombre de simulations ne permet ni de prendre une décision, ni d'envisager un mélange.



Fig. 16 : Situation de la solution 22B

- la solution M est située entre les deux simulations



La solution peut alors être envisagée comme compatible avec le mélange de deux eaux, l'une issue de l'équilibre de la simulation  $S_1$  et l'autre issue de l'équilibre de la simulation  $S_2$

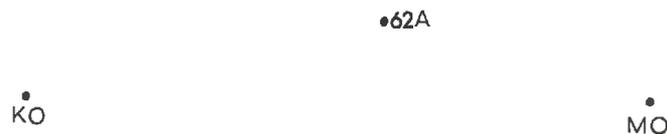


Fig. 17 : Situation de la solution 62A

Toutefois, si le programme d'A.C.P. nous permet d'aboutir, ce n'est ni le programme le mieux adapté, ni la méthode la plus élégante. Une méthode plus simple consiste à disposer d'un programme de calcul, dans  $\mathbb{R}^n$ , de la distance d'un point à plusieurs hyperplans représentant un équilibre minéral  $\rightleftharpoons$  solution et des coordonnées des projections de ce point sur ces hyperplans.

S'il existe un hyperplan particulièrement proche de ce point, on peut admettre l'équilibre avec le minéral dont l'hyperplan représente l'équation de dissolution. S'il existe deux ou trois hyperplans particulièrement proches, la représentation dans  $\mathbb{R}^2$  ou  $\mathbb{R}^3$  de ce point et de ses projections sur les hyperplans permet de visualiser si la composition de l'eau est compatible avec le mélange de plusieurs eaux, respectivement en équilibre avec les deux ou trois minéraux dont les équations de dissolution sont celles des hyperplans.

## Résultats de l'estimation

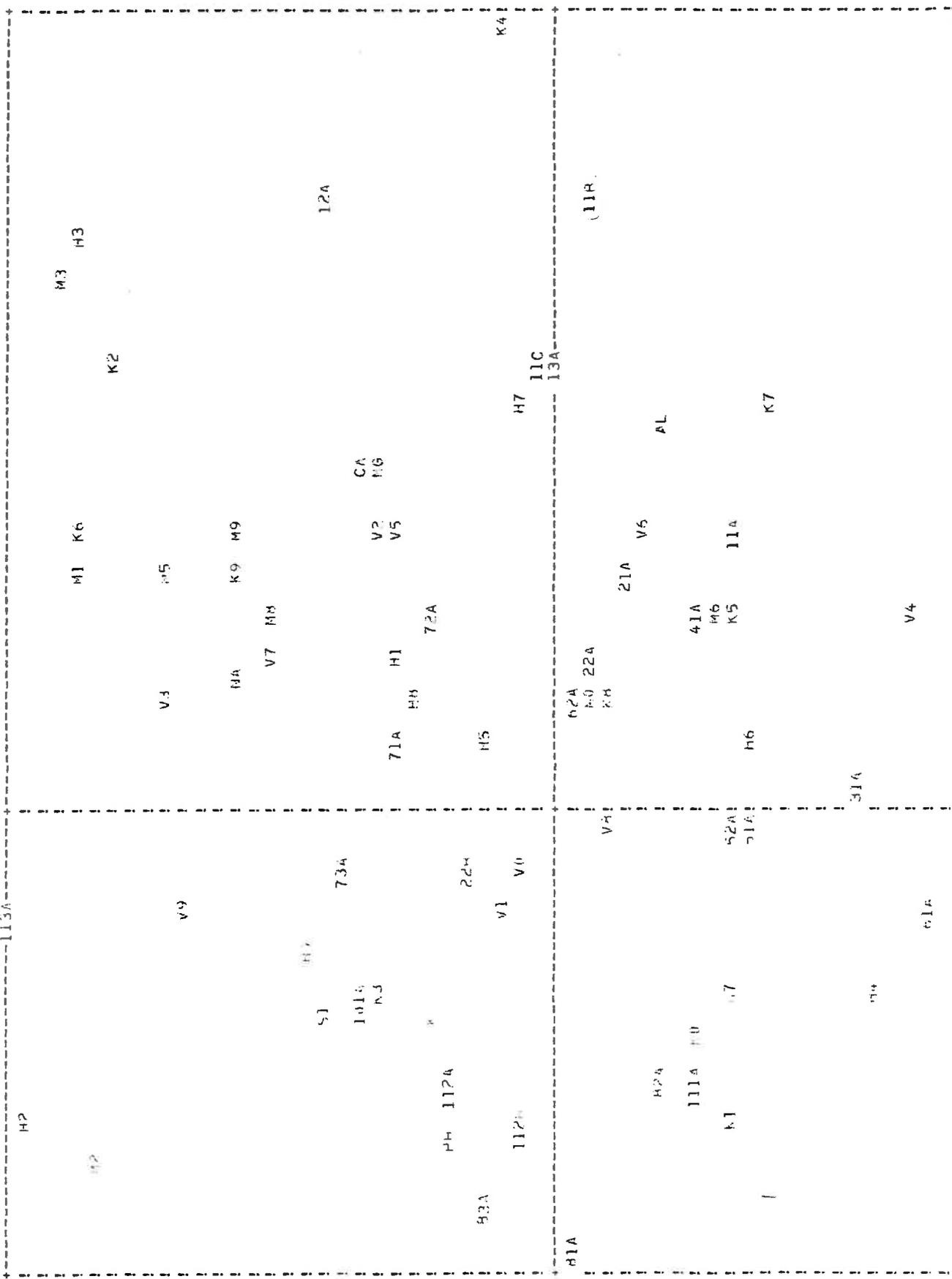
solution	simulations les plus proches	cas ambigus:conclusion
11A	<u>H0</u> ,H8,V5	
11B	<u>K4</u> ,K7,H7	
11C	K7~H7 →	Mélange possible
12A	K4~H3 →	K4
13A	<u>K2</u> ,H3	
21A	<u>K7</u> ,H7	
22A	<u>H0</u> ,H8,H1	
22B	K3~V9 →	V9
31A	<u>H4</u> ,V4,M4	
41A	V2~V5~M6 →	Néant;points trop éloignés
51A	<u>H4</u> , <u>H6</u>	
52A	<u>H4</u> , <u>H6</u>	
61A	<u>H4</u> ,M4,V4	
62A	K0~M0 →	Mélange possible
71A	<u>V7</u> , <u>V9</u>	
72A	<u>H8</u> , <u>H0</u>	
73A	V9	
81A	K1~H2 →	Mélange possible
82A	<u>K1</u> ,H4	
83A	K1	
101A	<u>V9</u> ,H2	
111A	<u>K1</u> ,H4	
112A	<u>K1</u> , <u>K0</u> ,H4	
112B	<u>K1</u> , <u>K0</u> ,H4	
113A	<u>V9</u>	

Les simulations sont données par ordre de proximité,et celles particulièrement proches soulignées

AXE HORIZONTAL ( 1 )--AXE VERTICAL ( 2 )--TITRE: SOLUTIONS EXTRAITES ET SIMULATIONS

LARGEUR= 3.00377 HAUTEUR= 2.54089 -NOMBRE DE POINTS= 72 --OPTION= 2 --GRAPH=\*\* --EHELLE:1 CM= .09804 4 CARACTERE= .100

1 LIGNE= .042 -FORMAT: (1X, 30A4,A1,3I3) 31



## V - RESULTATS GENERAUX

Pour la plupart des solutions, l'A.C.P. a permis de préciser l'équilibre voisin de celles-ci avec des minéraux secondaires courants dans les sols bretons.

Après élimination des cas ambigus, les solutions peuvent être divisées en plusieurs groupes :

- solutions voisines de l'équilibre avec une kaolinite :  
11B , 12A , 13A , 21A , 81A , 82A , 83A , 111A , 112A , 112B
- solutions voisines de l'équilibre avec une vermiculite hydroxy-alumineuse  
11A , 22A , 31A , 51A , 52A , 61A , 72A
- solutions voisines de l'équilibre avec une vermiculite  
71A , 73A , 101A , 113A

Au niveau des profils, les remarques sont les suivantes :

- Menez Hom I et St Tréphine : à part l'eau gravitaire obtenue dans l'horizon CG (11A), les eaux des différents horizons de ces deux profils sont proches de l'équilibre avec la kaolinite considérée. Il ne faut toutefois pas négliger leur proximité de l'équilibre avec une vermiculite hydroxyalumineuse en particulier pour les solutions 11C , 12A et 81A. La possibilité d'un mélange de solutions issues de deux équilibres différents avec des proportions importantes pour la solution en équilibre avec une kaolinite reste donc envisageable.
- Quintin brun acide : les solutions 51A et 52A sont de compositions très voisines et proches de l'équilibre avec une vermiculite hydroxyalumineuse
- Anse de Sordan : les solutions extraites de l'horizon E (71A) et XG (73A) sont en équilibre avec une vermiculite dont l'aluminisation semble poussée dans l'horizon BHS. Ce résultat ne peut être expliqué à l'aide des pH des solutions qui sont très voisins
- Fougères ; les solutions obtenues dans les horizons E (112A , 112B) et ALE (111A) sont proches de l'équilibre avec la kaolinite. Les considérations faites pour le profil du Menez Hom en ce qui concerne une vermiculite hydroxyalumineuse sont aussi à envisager.

Aucune corrélation n'est remarquable entre les différents types d'horizons. Il est difficile de déduire une dynamique pédologique de la simple étude des solutions en contact avec un sol à un instant donné, sans la doubler d'une étude des rapports de bilans.

Des 25 solutions étudiées, 7 sont très proches de l'équilibre avec une vermiculite hydroxyalumineuse et 11 peuvent être considérées comme des mélanges d'eaux issues de l'équilibre, l'une avec ce minéral et l'autre, dans des proportions plus importantes, avec un minéral différent. Une grande partie des eaux en contact avec les sols semblent donc marquée par la présence quasi-systématique de vermiculite hydroxyalumineuse observée dans les sols du Massif Armoricain.

## C O N C L U S I O N S

Des trois méthodes d'extraction envisagées au départ, la presse à membrane a été retenue pour sa simplicité d'utilisation. Les pollutions constatées ne sont pas négligeables mais seront diminuées de façon importante s'il est possible d'améliorer la qualité de la membrane.

A part des concentrations élevées en cations alcalins, les eaux extraites de sols ne présentent pas de différences fondamentales par rapport aux eaux de sources. Les teneurs élevées de certains horizons en matière organique et de leurs solutions en cations polyvalents semblent liées.

L'utilisation de l'analyse multidimensionnelle nous a permis de comparer les solutions obtenues avec des équilibres connus; ce qui n'avait pas été possible avec des diagrammes utilisés habituellement.

Toutefois, le programme d'A.C.P. utilisé est lourd et beaucoup moins adapté qu'un simple programme de calcul qui reste à élaborer. Son utilisation reste malgré tout très intéressante dans l'exploitation des résultats qui peuvent être obtenus en étudiant le dernier vecteur propre.

L'équilibre avec une vermiculite hydroxyalumineuse semble participer, dans des proportions plus ou moins importantes, à la composition des eaux d'une grande partie des sols du Massif Armoricaïn.

## B I B L I O G R A P H I E

- AUROSSEAU P. (1976) - Morphologie et genèse des sols sur granite du Morvan. *Thèse, Rennes.*
- BERTHIER et BOUROCHE (1975) - Analyse descriptive de données multidimensionnelles. *P.U.F.*
- BOURRIE G. (1976) - Acquisition de la composition chimique des eaux en climat tempéré. Application aux granites des Vosges et de la Margeride. *Thèse, Strasbourg.*
- ✕ BOURRIE G. et PEDRO G. (1979) - La notion de pF, sa signification physico-chimique et ses applications pédogénétiques. *Ann. Agro., à paraître.*
- CURMI P. (1979) - Altération et différenciation pédologique sur granite en Bretagne. *Thèse, Rennes.*
- ESPIAU P. et PEYRONNEL A. (1976) - Acidité d'échange dans les sols. *Sc. du Sol, 1976, 3, p. 161-175.*
- ESPIAU P. et PEYRONNEL A. (1977) - Acidité d'échange dans les sols. *Sc. du Sol, 1977, 1, p. 25-44.*
- ESPIAU P. (1978) - Etude d'une série de sols de l'étage montagnard corse : contribution de la minéralogie des argiles et de l'acidité d'échange à l'interprétation de la pédogenèse. *Sc. du Sol, 1978, 3, p. 167-182.*
- FRITZ B. (1976) - Etude thermodynamique et simulation des réactions entre minéraux et solutions. Application à la géochimie des altérations et des eaux continentales. *Thèse, Strasbourg.*
- HANSEN E.A. et HARRIS A.R. (1975) - Validity of Soil-Water samples collected with porous ceramic cups. *Soil Sci. Soc. Amer. J., 39, p. 528.*
- JACKSON D.R., BRINKLEY F.S. et BONDIETTI E.A. (1976) - Extraction of soil water using cellulose acetate Hollow fibers. *Soil Sci. Soc. Amer. J., 40, p. 327.*
- LEBART, MORINEAU et TABARD (1977) - Techniques de la description statistique. *DUNOD.*
- MEROT P. (1976) - Données chimiques sur les eaux de deux bassins versants élémentaires du Scorff. *Centre I.N.R.A. Rennes, rapport interne.*
- MEUNIER A. (1977) - Les mécanismes de l'altération et le rôle des microsystèmes. *Thèse, Poitiers.*
- PARKS G.A. (1967) - Aqueous Surface Chemistry of Oxydes and Complex Oxyde Minerals. *Advances in Chemistry series, 67, p. 120-160.*
- PEDRO G. (1974) - Structure et réactivité des argiles. *Bull. Groupe Franç. Argiles, t. XXVI, n° spécial, Hommage à Jacques MERING, p. 9-55.*
- REGÉARD A. (1979) - Méthodes d'analyse minérale des eaux naturelles et des solutions du sol. *Note techn. du Lab. de Sci. du Sol du Centre I.N.R.A. de Rennes.*
- RICHARDS L.A. (1940) - *U.S. Dept. Agric. Tech., p. 377 - 386*
- TARDY Y. et GARRELS R.H. (1974) - A method of estimating the Gibbs energies of layer silicates. *Geochim. Cosmochim. Acta, 38, p. 1101 - 1116.*
- VAN DER PLOEG R.R. et BEESE F. (1977) - Model calculations for the extraction of soil-water by ceramic cups and plates. *Soil Sci. Soc. Amer. J., 41, p. 466.*