



HAL
open science

L'ÉVOLUTION DU SYSTÈME ACIDE CARBONIQUE-BICARBONATE-CARBONATE DE CALCIUM ET L'AMÉLIORATION DE CERTAINES EAUX DE PISCICULTURE

R. Sourie

► **To cite this version:**

R. Sourie. L'ÉVOLUTION DU SYSTÈME ACIDE CARBONIQUE-BICARBONATE-CARBONATE DE CALCIUM ET L'AMÉLIORATION DE CERTAINES EAUX DE PISCICULTURE. *Vie et Milieu*, 1962, pp.333-340. hal-02923372

HAL Id: hal-02923372

<https://hal.sorbonne-universite.fr/hal-02923372>

Submitted on 27 Aug 2020

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

L'ÉVOLUTION DU SYSTÈME ACIDE CARBONIQUE-BICARBONATE-CARBONATE DE CALCIUM ET L'AMÉLIORATION DE CERTAINES EAUX DE PISCICULTURE

par R. SOURIE

J'ai été amené à m'occuper d'un élevage de truitelles appartenant à la *Fédération départementale des Associations de pêche et de pisciculture* de la Vienne.

L'installation de Chauvigny utilise des eaux de sources qui alimentent, au pied de hauteurs du Bathonien-Callovien, un étang semi-artificiel. L'une d'elles, captée, s'écoule vers les bassins. La composition de son eau, en ce qui concerne les principaux constituants, est donnée ci-dessous (1); la température à l'émergence est voisine de 12°; elle varie habituellement de moins d'un degré jusqu'au déversoir des bassins.

Extrait sec à 110°.....	335 mg/l	NO ₃	9,75 mg/l
NH ₄	0	NO ₂	0
Ca	112	Cl	14
Mg	5	SO ₄	1
		PO ₄	0,16

Les premiers élevages furent catastrophiques, la mortalité était considérable; chaque jour les cadavres étaient enlevés par milliers.

(1) Les indications relatives aux ions NO₃, NO₂, PO₄, NH₄ sont tirées de l'analyse effectuée initialement à la *Station centrale d'hydrobiologie appliquée*; les autres représentent les moyennes de dosages effectués, au cours de l'année.

Les signes du mal apparaissent très vite après la mise à l'eau. Au bout de 48 heures, parfois moins, de nombreux alevins présentent une exophtalmie bientôt bilatérale qui va s'accroissant, tandis que les téguments s'assombrissent jusqu'au noir. A la dissection, de petites bulles de gaz apparaissent dans l'orbite; on en voit aussi au niveau de l'opercule. La Truite arc-en-ciel est un peu moins sensible que celle des ruisseaux.

Les gros individus sont également atteints, mais l'évolution est beaucoup plus lente. La chute du globe oculaire semble amener une relative amélioration. Des Gardons et des Carpes de grosse taille, hébergés dans ces eaux, n'ont pas été épargnés.

Ces faits ne sont pas sans rappeler les embolies gazeuses, si rapidement fatales, qui se manifestent dans les élevages alimentés par des eaux sous pression de conduites urbaines défectueuses. Il est également connu que les eaux de résurgences en pays calcaire peuvent être nocives et responsables d'accidents analogues que l'on attribue habituellement au gaz carbonique ou à l'azote, dissous sous une certaine pression, pendant le trajet souterrain. Dans le cas qui nous occupe, je pense que la cause du mal est à rechercher dans un état particulier du système acide carbonique-carbonate et carbonate de calcium.

Voyons d'abord les faits qui m'ont conduit à cette opinion; nous examinerons ensuite une interprétation physico-chimique.

I. — Amélioration de l'eau. — Le remède est simple : il faut agiter l'eau pendant un temps suffisant; le départ des gaz qui peuvent s'y trouver en excès est ainsi favorisé.

Il est peu probable que l'action de l'azote puisse intervenir ici. A l'émergence, la chute brusque de pression suffit à libérer l'excès de ce gaz qui n'est retenu dans aucun système d'équilibre; quelques secondes, une minute au pis-aller, doivent suffire; l'agitation n'est pas nécessaire. Or, l'eau qui s'étale à l'air libre dans l'étang reste nocive et celle qui parvient aux bassins, après un lent ruissellement, l'est aussi.

J'ai soupçonné l'action du gaz carbonique à la suite de mesures du *pH*. Une fuite cascadante au déversoir de l'installation entretient un ruisseau dans lequel les truitelles (un premier lot y vint par hasard) ne meurent pas; mieux, les malades guérissent. Dans cette eau, le *pH* va de 7,4 à 7,6, alors qu'il n'atteignait jamais la plus petite de ces valeurs dans les bassins, avant le traitement des eaux (fig. 1).

Au laboratoire, il suffit d'agiter l'eau de la source, assez énergiquement, pendant 15 secondes, pour voir monter son *pH* de 7 à 7,4.

À la suite de ces constatations et de divers essais expérimentaux je préconisais le remplacement de la conduite d'alimentation, étroite et profonde, par un canal plus large dont le fond, garni de cailloux, obligerait les eaux à cascader sous faible épaisseur. Les résultats furent spectaculaires par leur concordance et leur précision. À pH 7 ou 7,1 la maladie est inévitable. À pH 7,3, on note une amélioration nette, mais l'exophtalmie apparaît encore sur un assez grand nombre d'individus. Dès que le pH dépasse 7,4, elle disparaît et les truitelles malades guérissent si leur état n'est pas trop avancé. La guérison est d'autant plus rapide que le pH s'élève plus au-dessus de sa valeur critique. Dans les mêmes conditions, une cinquantaine de gros individus, tous atteints, redevinrent normaux au bout de quelques semaines, à une exception près.

Bien entendu, la variation de pH n'est vraisemblablement que l'indice de l'amélioration de l'eau et non sa cause directe; on notera cependant à quel point la minime modification physico-chimique qui lui correspond, peut avoir d'énormes conséquences. Je me suis donc demandé si le changement de propriétés de cette eau, sous l'angle de ses effets biologiques, ne correspondrait pas à un point remarquable dans l'évolution du système acide carbonique-carbonates de calcium.

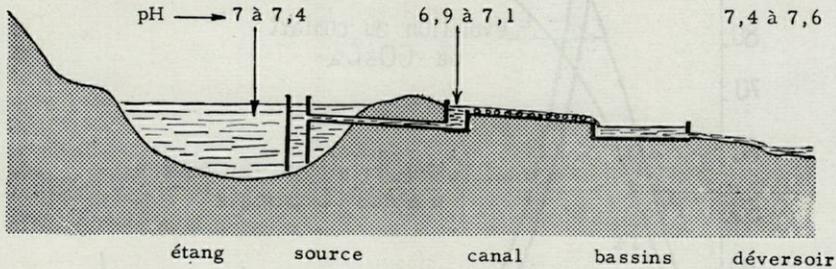


Fig. 1. — Schéma de l'installation de Chauvigny.

II. — *L'état du système acide carbonique-bicarbonate et carbonate de calcium dans les eaux de Chauvigny.* — On sait que l'état de ce système, dans une eau naturelle, exige, pour être bien défini, une étude complexe et une expérimentation très soignée. L'utilisation de la relation d'équilibre $[Ca^{2+}] = f(pH)$ en permet cependant une représentation significative. J'emprunte les bases théoriques suivantes à un récent travail de C. SCHMITT.

1° Courbe d'équilibre. — Pour une température déterminée, le système acide carbonique-carbonates de calcium dans l'eau pure

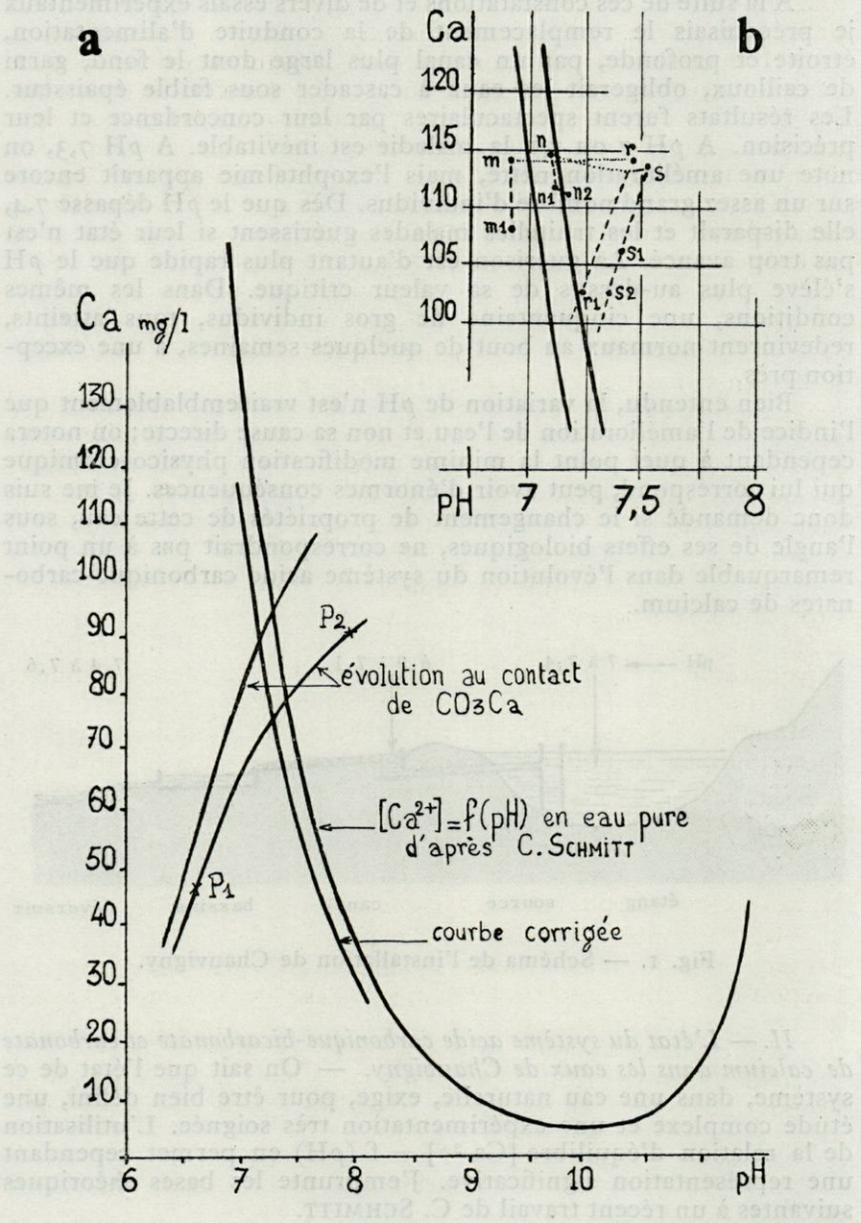


Figure 2.

(c'est-à-dire en l'absence d'ions étrangers), et au contact d'une phase solide de $\text{CO}_3 \text{ Ca}$, est entièrement défini par la connaissance du $p\text{H}$ et de la concentration des ions calcium. Il existe entre ces deux données une relation se traduisant par une courbe d'équilibre $[\text{Ca}^{2+}] = f(p\text{H})$ qui présente un minimum pour $p\text{H} = 10,2$ environ (fig. 2, a). Seule la branche gauche de la courbe nous intéresse, compte tenu des valeurs du $p\text{H}$ des eaux naturelles. Dans ce domaine, pour une eau à l'équilibre au contact de $\text{CO}_3 \text{ Ca}$, l'évolution du système ne peut se faire que par des variations en sens inverse du $p\text{H}$ et de la concentration des ions calcium.

Les points correspondant à des solutions non à l'équilibre sont en dehors de la courbe, soit en dessous et les eaux sont alors agressives pour $\text{CO}_3 \text{ Ca}$, soit au-dessus, elles sont alors incrustantes. Mises en contact avec du calcaire, les premières, qui en contiennent moins que les eaux à l'équilibre, vont en dissoudre, les secondes, en laisser déposer. Pour ces eaux, l'évolution du système se fait suivant des courbes telles que $P_1 P_2$, avec variation, dans le même sens, du $p\text{H}$ et du calcium dissous. Ces courbes sont évidemment en nombre infini; deux seulement ont été représentées sur la figure 2, a.

La courbe d'équilibre est modifiée si l'on opère à des températures différentes, peu toutefois dans les limites qui nous intéressent. Au contraire, les ions étrangers au système ont une influence considérable si leur concentration est notable. Cette influence est complexe : il faut alors, pour calculer les éléments de la relation $[\text{Ca}^{2+}] = f(p\text{H})$, faire intervenir les modifications de la force ionique du milieu et celles de l'équation de neutralité électrique, ce qui suppose une connaissance complète de la composition des solutions. En pratique, pour les solutions très diluées (c'est le cas des eaux courantes), C. SCHMITT montre que les corrections que l'on pourrait apporter à la courbe établie pour le système en eau pure sont souvent négligeables.

Il m'a semblé toutefois qu'il était utile de tenir compte de la présence des cations étrangers (magnésium par exemple) dont l'action se traduit par un certain décalage de la courbe vers les duretés décroissantes. Les corrections approximatives que j'ai introduites dans ce but ne permettent pas de déterminer avec précision la courbe réelle. Le tracé rectifié de la figure 2 n'a qu'une valeur indicative; sa position concorde cependant assez bien avec l'ensemble des résultats expérimentaux.

Pour les $p\text{H}$ inférieurs à 9, l'équation d'équilibre s'écrit :

$$[\text{Ca}^{2+}] = \frac{-(A^+ - B^-) + \sqrt{(A^+ - B^-)^2 + 8 \frac{K'_s}{K''_2} [\text{H}^+]}}{4}$$

$K's$ est le produit de solubilité apparent de CO_3Ca , K' , la constante apparente de dissociation du bicarbonate. Ces éléments sont mal déterminés; j'ai dû me contenter de valeurs très approximatives.

A^+ et B^- désignent, respectivement, les charges positives et négatives apportées par les ions étrangers. Le terme $(A^+ - B^-)$ est positif ou négatif suivant que prédominent les cations ou les anions.

Si l'on remarque d'une part, que les eaux, même à la source, ne se sont jamais montrées agressives, d'autre part, qu'elles sont néanmoins représentées par des points tels que m et n situés sous la courbe établie pour le système en eau pure, on doit admettre que la courbe réelle, pour ces eaux, est décalée vers la gauche, ce qui indique une valeur positive de $(A^+ - B^-)$, donc une prédominance des cations étrangers (évidemment équilibrés par des ions acide carbonique).

J'ai supposé que cet excès pouvait correspondre à la concentration des ions magnésium; la courbe corrigée, déduite du calcul, vient alors occuper une position moyenne par rapport aux points expérimentaux. Cette hypothèse peut paraître fragile. En fait, elle est uniquement destinée à fournir une valeur possible de $(A^+ - B^-)$ permettant le calcul. Il est bien certain que la valeur exacte de ce terme ne saurait être très différente de celle que j'ai adoptée, étant donné la faible concentration des ions étrangers.

2° Évolution des eaux de Chauvigny en présence de calcaire.
— Au contact d'une phase solide de CO_3Ca , le système évolue de façon différente suivant qu'il s'agit d'eaux prélevées à la source ou de celles qui ont ruisselé pendant un temps suffisant et se trouvent, de ce fait, améliorées.

Les premières se modifient assez peu et leur évolution se fait suivant la loi d'équilibre, par exemple de m en m_1 de n en n_1 puis n_2 . Il arrive même que certains échantillons conservent une stabilité remarquable après plusieurs jours. Les secondes, incrustantes au départ, suivent des courbes du type $P_1 P_2$ (par exemple r_1 et $s_1 s_2$), ce qui confirme bien qu'elles sont en dehors de la courbe d'équilibre. Les mesures effectuées à diverses époques de l'année ont toujours donné des résultats concordants. Si ces mêmes eaux qui, dans la nature, s'écoulent ensuite vers la Vienne ne déposent pas de calcaire, c'est uniquement par suite d'un phénomène très courant de sursaturation.

On trouvera dans le tableau qui suit, les résultats numériques de mesures relatives à des échantillons d'eaux dont l'évolution est représentée graphiquement sur la figure 2, b.

Date	Nature de l'échantillon	Représentation graphique (fig. 2, a)	Éléments initiaux		Après contact avec CO ₂ Ca solide			
			pH	Ca mg/l	3 jours		15 jours	
					pH	Ca	pH	Ca
9-3-61	Source	m-m ₁	6,80-6,90	114	6,90	108		
	eau améliorée	r-r ₁	7,45	114	7,25	102,6		
27-4-61	Source	n- n ₁ -n ₂	7,12	114,6	7,14	111,4	7,20	111
	eau améliorée	s- s ₁ -s ₂	7,52	113,8	7,42	106,2	7,36	102,6

CONCLUSION

Les eaux nocives de la source sont des solutions tamponnées, ne subissant que de faibles variations le long de la courbe $[Ca^{2+}] = f(pH)$. Le CO₂ retenu pourrait alors se dégager par action catalytique au contact des tissus du Poisson.

Une agitation de faible durée, mais assez forte, constitue le moyen le plus pratique pour forcer l'eau à sortir de son état d'équilibre. Agitée, elle évolue en quelques secondes ou quelques minutes sur un tracé approximativement iso-calcique (*m r* ou *n s*, sur la figure 2, b) devient moins stable par suite de la sursaturation en calcium et bonne pour la pisciculture.

Il n'est pas de preuve décisive que cette évolution soit la cause directe de l'amélioration de l'eau; elle en est cependant le signe.

Les pisciculteurs se méfient des eaux qui n'ont pas suffisamment ruisselé. Des recherches en cours m'amènent à penser que l'état d'équilibre précédemment étudié est fréquent dans les eaux de sources, dès que la teneur en calcium s'élève à quelques dizaines de mg/l. L'une des causes, au moins, de leur nocivité passagère est sans doute là.

CONSEILS PRATIQUES

Pour déterminer l'état du système acide carbonique-carbonates de calcium dans une eau inconnue, il faut bien observer les précautions d'usage.

1° Le *pH in situ* est déterminé très soigneusement par la méthode électrométrique. On se méfiera du dérèglement possible de l'étalonnage en cours de mesure.

2° Un premier échantillon d'eau est prélevé en vue du dosage du calcium. L'addition d'une ou deux gouttes d'acide chlorhydrique concentré permet d'éviter le dépôt de calcaire dans le flacon.

3° Un deuxième échantillon est recueilli sur une pincée de CO_2 Ca pur et conservé en récipient hermétiquement clos, pendant deux à trois jours, à une température voisine de celle de l'eau *in situ*. On l'agite de temps en temps. Le *pH* est ensuite déterminé dans le récipient même, dès qu'il est ouvert. Le dosage du calcium s'effectue sur l'eau reposée et filtrée.

Si l'eau initiale est à l'équilibre, aucune variation ne sera, en principe, constatée. En fait, on notera généralement une légère évolution des éléments *pH* et $[\text{Ca}^{2+}]$ suivant un tracé qui suit la courbe d'équilibre.

Collège scientifique universitaire de Limoges

BIBLIOGRAPHIE

- BELLET, R., 1950. — Les causes favorisantes des mortalités anormales en salmoniculture. *Bull. Fr. Pisciculture*, 197 : 125-35.
- LÉGER, L., 1942-1944. — Mortalité massive des alevins par embolie gazeuse dans les élevages urbains. *Trav. Lab. Hydrobiologie et Pisc. Univ. Grenoble* : 15-24.
- SCHMITT, C., 1955. — Contribution à l'étude du système chaux-carbonate de calcium-bicarbonate de calcium-acide carbonique-eau. *Thèse fac. Sci. Rennes*, 152 pages.