Record Number:
Author, Monographic: Meybeck, M.
Author Role:
Title, Monographic: Qualité chimique naturelle de l'eau des rivières (ions majeurs) - Revue de littérature
Translated Title:
Reprint Status:
Edition:
Author, Subsidiary:
Author Role:
Place of Publication: Québec
Publisher Name: INRS-Eau
Date of Publication: 1972
Original Publication Date:
Volume Identification:
Extent of Work: 40
Packaging Method: pages
Series Editor:
Series Editor Role:
Series Title: INRS-Eau, Rapport de recherche
Series Volume ID: 10
Location/URL:
ISBN: 2-89146-008-1
Notes: Rapport annuel 1971-1972
Abstract: 10.00$
Call Number: R000010
Keywords: rapport/ ok/ dl

Qualité chimique naturelle de l'eau des rivières (ions majeurs) - Revue de littérature

INRS-Eau
Université du Québec
C.P. 7500, Sainte-Foy
Québec G1V 4C7

RAPPORT SCIENTIFIQUE No 10
1972

Rapport rédigé pour
INRS-Eau

par
M. Meybeck

ISBN 2-89146-008-1
DEPOT LEGAL 1972
Tous droits de traduction, de reproduction et d'adaptation réservés
©1972 - Institut national de la recherche scientifique

Résumé

Qualité chimique naturelle de l'eau des rivières
(ions majeurs) - Revue de littérature

Ce travail concerne surtout les publications parues depuis 1964. Il se divise en 4 parties:

1) approche empirique: relations conductivité-concentrations, variations longitudinales, variations avec le débit, cycles annuels ou saisonniers;
2) théorie de la variation de la qualité naturelle et modèles de qualité;
3) application de l'étude de la qualité de l'eau à la décomposition de l'hydrogramme;
4) bilans d'apports dissous et études statistiques.

(31 références).

Mots clé : qualité de l'eau, rivière, ions majeurs.

Référence: Meybeck, M. (1972). Qualité chimique naturelle de l'eau des rivières (ions majeurs) - Revue de littérature. INRS-Eau, rapport scientifique no 10, 40 p.

ABSTRACT

Natural chemical quality of water rivers
(major ions) - A litterature review.

This work deals with papers mainly published since 1964. It is divided in 4 parts:

1) empirical approach: conductivity-concentration connections, longitudinal variations, variations with discharge, seasonal and annual cycles;
2) theory of natural quality variations and quality models;
3) use of water quality studies to separate the hydrogram components;
4) calculation of the dissolved matter input and statistical studies.

(31 references).

Key-words: water quality, river, major ions.

Référence: Meybeck, M. (1972). Qualité chimique naturelle de l'eau des rivières (ions majeurs) - Revue de littérature. INRS-Eau, rapport scientifique no 10, 40 p.

TABLE DES MATIERES

		Page
Chapitre 1	Approche empirique	1
1.1	Echantillonnage	
1.2	Conductivité de l'eau des rivières	2
1.2.1	Relation avec la concentration globale	2
1.2.2	Relation avec les concentrations élémentaires	6
1.3	Variations longitudinales de la concentration	8
1.4	Variations dans le temps de la composition chimique	10
1.4.1	Variations des concentrations avec le débit	10
1.4.2	Cycles annuels	15
1.4.3	Cycles de crues	17
1.5	Comportement spécifique des ions	18
Chapitre 2	Approche conceptuelle	22
2.1	Nature de la conductivité	22
2.2	Théorie de la variation de la qualité de l'eau d'après HALL	23
2.3	Amélioration des modèles	26
2.3.1	Effet biologique	26
2.3.2	Phénomènes cycliques	27
Chapitre 3	Application de l'étude de la qualité de l'eau à la détermination des composants de l'hydrogramme	28
3.1	Débit d'une source artésienne	28
3.2	Participation des eaux souterraines	28
3.3	Simulation des concentrations	30
Chapitre 4	Bilans d'apports dissous et études statistiques	31
4.1	Bilans	31
4.2	Analyse statistique	
Références		37

QUALITE CHIMIQUE NATURELLE DE L'EAU DES RIVIERES

REVUE DE LITTERATURE

Introduction:

L'étude de la qualité de l'eau des rivières a débuté à la fin du siècle dernier notamment par les limnologues (FOREL). Elle se développa beaucoup dans l'entre-deux-guerres en Europe et aux Etats-Unis par des analyses systématiques. Actuellement on assiste à un nouvel intérêt pour la qualité chimique des rivières avec le développement des modèles de qualité. Les principales raisons des études de qualité chimique des rivières sont les suivantes:

- étude de l'érosion par dissolution des reliefs (géomorphologie);
- établissement des bilans d'apports à l'Océan et des cycles des éléments (géochimie, océanographie);
- information sur l'origine des eaux, nature des terrains traversés, participation des eaux souterraines (hydrologie);
- enfin détermination de la qualité des eaux en vue de leurs utilisations; eau potable, industries, agriculture, récréation (gestion de la qualité des eaux).

Notre propos ici est d'étudier essentiellement la qualité naturelle des rivières et ses variations en laissant de côté les perturbations apportées par la présence humaine. Nous nous sommes volontairement limités ici aux ions majeurs en solution.

CHAPITRE I. APPROCHE EMPIRIQUE

1.1 ECHANTILLONNAGE

L'échantillonnage est d'une grande importance dans les études de rivières, il dépend essentiellement du problème considéré: par exemple, pour une étude de la potabilité de l'eau on prélèvera dans les pires conditions (périodes d'étiages avec rejets importants). Deux problèmes importants se posent: représentativité spatiale de l'échantillon et périodicité du prélèvement.

Si on veut étudier le comportement global de la rivière l'échantillon devra être représentatif de toute la section et éventuellement d'une portion du cours de la rivière. Pour ce faire, on peut effectuer des prélèvements mélangés ou intégrés, on a intérêt à se placer dans les zones turbulentes et assez loin des confluents ou des rejets. Nous ne développerons pas plus ce point.

... /

La périodicité du prélèvement est importante. L'US Geological Survey, qui a développé depuis une trentaine d'années un programme de qualité chimique des rivières, effectue des prélèvements systématiques journaliers. La conductivité de chaque échantillon est mesurée systématiquement (cf 1.2) si elle diffère notablement du prélèvement de la veille, l'échantillon est analysé à part, sinon l'échantillon est mélangé aux précédents en proportions égales jusqu'à concurrence de 10 et l'analyse est effectuée sur ce mélange. Cette façon d'opérer a surtout pour but de déterminer une analyse moyenne de la rivière ou un bilan annuel. Mais si l'on veut effectuer des études particulières sur le comportement géochimique de la rivière, il est nécessaire d'échantillonner avec les précautions suivantes:

- chaque prélèvement analysé doit être rapporté au débit instantané du moment du prélèvement;
- les échantillons moyens doivent être pondérés par les débits et non pas par l'intervalle de temps écoulé entre les prélèvements;
- l'intervalle de prélèvement doit être adapté à la période du phénomène étudié; par exemple, toutes les heures si l'étude porte sur une crue durant une demi-journée, etc... Des études de pollution impliquent souvent des prélèvements très rapprochés, aussi la Commission Internationale d'Etude du lac Constance (Internationale Gewasserschutz Kommission Fur Den Bodensee) effectue-t-elle des prélèvements toutes les heures pendant des journées pour les analyses de phosphore et d'azote.

Ainsi que HEM le souligne, bien souvent des analyses de routine ne peuvent pas apporter une base suffisante pour connaître les processus de contrôle de la composition de l'eau au lieu de prélèvement.

La meilleure méthode pour l'analyse des eaux naturelles est sans doute d'asservir un dispositif automatique de prélèvement à un limnigraphe, la périodicité de l'échantillonnage ainsi que le volume prélevé peuvent ainsi dépendre du débit.

1.2 CONDUCTIVITE DE L'EAU DES RIVIERES

1.2.1 Relation avec la concentration globale

La conductivité est une propriété physique globale de l'échantillon d'eau considéré, au même titre que la température. Sa mesure est très simple et peut être faite facilement sur le terrain (c'est une des rares mesures précises pouvant être faite sur le terrain). Un autre avantage de la conductivité est celui de pouvoir être enregistrée de façon continue, avantage partagé avec la température et le pH. Aussi la conductivité est donc une mesure très courante et largement répandue.

Pour une solution simple d'un seul ion, la conductivité X est directement proportionnelle à la concentration c pour une température donnée. (La conductivité augmentant de 2% par degré centigrade, on ramène toujours la mesure à une température de référence, 18°C ou plus généralement 25°C, ceci implique d'effectuer une mesure de température pour chaque mesure de conductivité). La relation s'écrit:

$$X = \alpha c \qquad (1.2\text{-}1)$$

X en micromhos cm^{-1} à 25°C

C concentration en mg/l

Cette relation n'est linéaire que pour les concentrations faibles, inférieures à 1000 ppm environ (HEM 1970, p.97), Fig. 1.

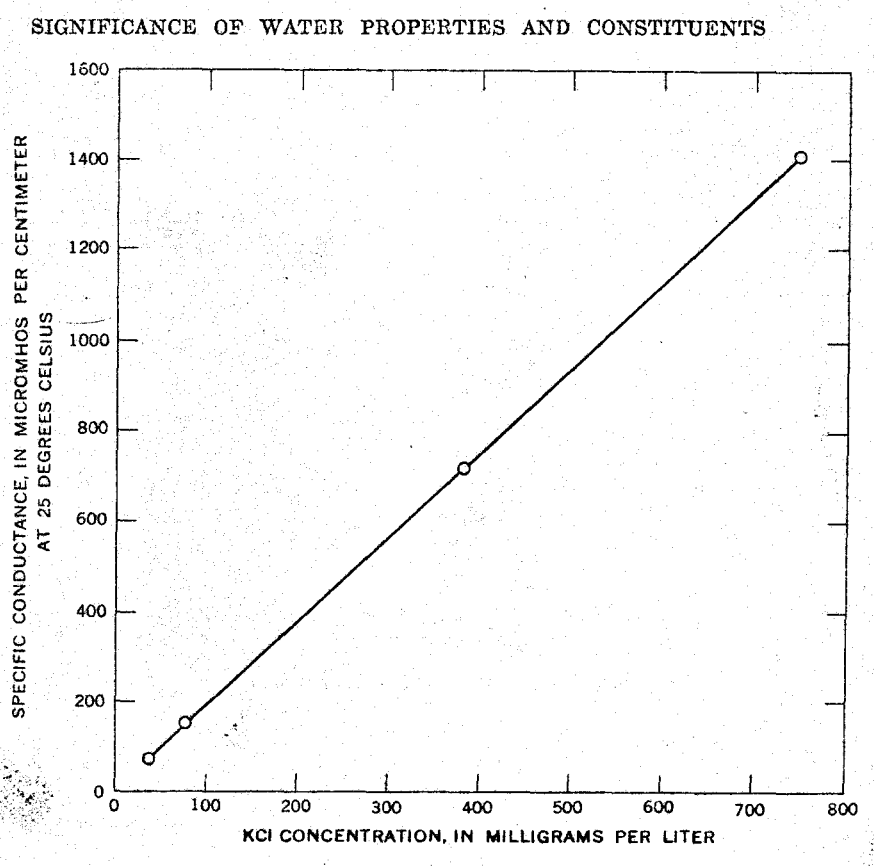


FIGURE 1—Specific conductance of potassium chloride solutions.

(HEM 1970)

... /

Pour une solution multiple, si les proportions des ions sont toujours les mêmes, la relation entre la concentration globale S, et la conductivité sera encore linéaire:

$$S = k X \qquad (1.2\text{-}2)$$

Un exemple est donné par HEM (1970, p.100) Fig. 2, pour la rivière Gila dont les concentrations couvrent une gamme très étendue de 250 mg/l à 3250 mg/l. Le coefficient k est variable suivant la composition chimique des rivières, d'après HEM k va de 0.55 à 0.96.

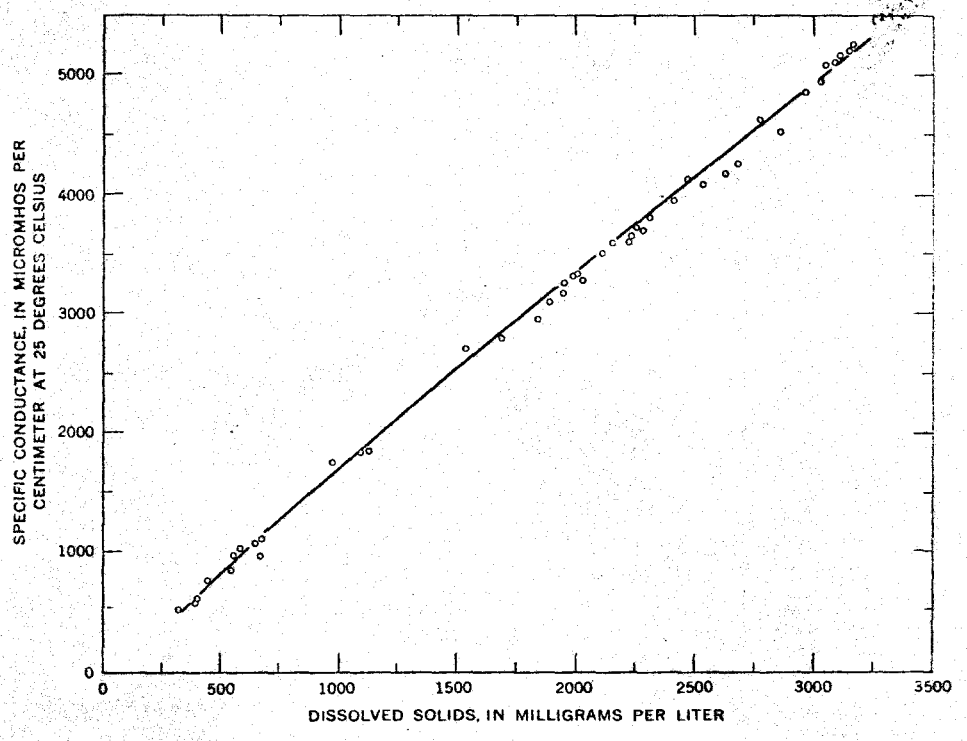


FIGURE 2 —Dissolved solids and specific conductance of composites of daily samples, Gila River at Bylas, Ariz., October 1, 1943, to September 30, 1944.

(HEM 1970)

... /

Un calcul théorique de conductivité peut être effectué si on connaît la concentration de chaque élément exprimée en meq/l, le tableau suivant est tiré de GOLTERMANN (1970). Fig. 3.

Table 4.1. Equivalent conductance of major ions in micromho/cm at 18° and 25°C.

	18°C	25°C		18°C	25°C
OH^-	172	192	H^+	314	350
HCO_3^-		44·5	$\frac{1}{2}Ca^{2+}$	51	60·0
$\frac{1}{2}CO_3^{2-}$		69·3	$\frac{1}{2}Mg^{2+}$		53·0
Cl^-	65·5	76·4	K^+	64·6	74
NO_3^-	62	71·5	Na^+	43·5	50·5
$\frac{1}{2}SO_4^{2-}$	68	80·0	NH_4^+	64·5	74
			Fe^{2+}		54

There are discrepancies of 1% to 5% in different reported values for these "constants".

Il faut remarquer que d'autres auteurs ont relié la conductivité à la force ionique u (somme des concentrations exprimées en milli-équivalents/l ainsi KRAMER(1964) donne la relation suivante pour les Grands Lacs Laurentiens.

$$u = a + b X$$

Il est important de définir ici la concentration globale, ou salinité de la rivière, ou total dissolved solids (TDS). La plupart du temps elle est mesurée par le résidu sec obtenu par évaporation (cas de l'USGS) mais nous sommes de l'avis de HEM et de IAWORSKA pour lesquels la valeur calculée (somme des concentrations des différents ions) est plus valable que le résidu sec. En effet, lors de l'obtention du résidu sec, il peut se produire des décompositions ou des volatilisations partielles. En particulier, les bicarbonates sont ramenés à des carbonates avec perte de CO_2. Aussi on exprime quelquefois la concentration globale calculée ramenant les bicarbonates analysés à des carbonates (cette méthode est utilisée quand on veut vérifier l'analyse élémentaire par le résidu sec). Mais dans la dernière édition de Data of Geochemistry, LIVINGSTONE exprime la somme des ions sans conversion des bicarbonates, c'est la manière que nous préconisons.

Nous donnons dans le tableau suivant différentes valeurs du coefficient k (si X est micromhos cm^{-1} et S en mg/l):

... /

Dranse du Chablais, France	1.0	Meybeck
Rhone Alpestre, France	0.75	Meybeck
Dolores Utah	0.65	Meybeck
Saline River	0.63	Durum
Blue Grass Region, Ky	0.60	Hendrickson-Krieger
Spring Creek, Georgia	0.56	Toler
Pescadero Creek, Californie	0.53	Steele 1969 (variable suivant débit)
	0.56	
Canadian River, Oklahoma	0.57	Ledbetter et Gloyna
Eaton, Qué.	0.56	

En fait la relation trouvée graphiquement entre S et X est généralement sous la forme (DURUM) 1953):

$$S = k X + l \qquad (1.2\text{-}3)$$

Par exemple, pour la rivière Eaton $S = 0.56 X - 9$. Théoriquement la conductivité devrait être nulle quand la concentration globale l'est, aussi LEDBETTER et GLOYNA ont-ils proposé une formulation plus rafinée:

$$S = k X + l X^{2} \qquad (1.2\text{-}4)$$

l étant de l'ordre de 10^{-6}.

1.2.2 Relation avec les concentrations élémentaires

La relation entre X et S étant bien définie avec un coefficient de corrélation proche de l'unité, certains chercheurs ont pensé pouvoir déterminer la concentration de chaque élément à partir de la conductivité. Les diagrammes $C_i = f(X)$ sont en général linéaires mais souvent plus dispersés que ceux du type $S = f(X)$. Nous donnons en exemple le comportement des chlorures, sulfates et dureté pour la rivière Gila d'après HEM. On remarquera la dispersion assez grande pour la dureté mais pour d'autres rivières elle est parfois encore plus forte. (cas des sulfates pour la Canadian River, d'après LEDBETTER et GLOYNA).

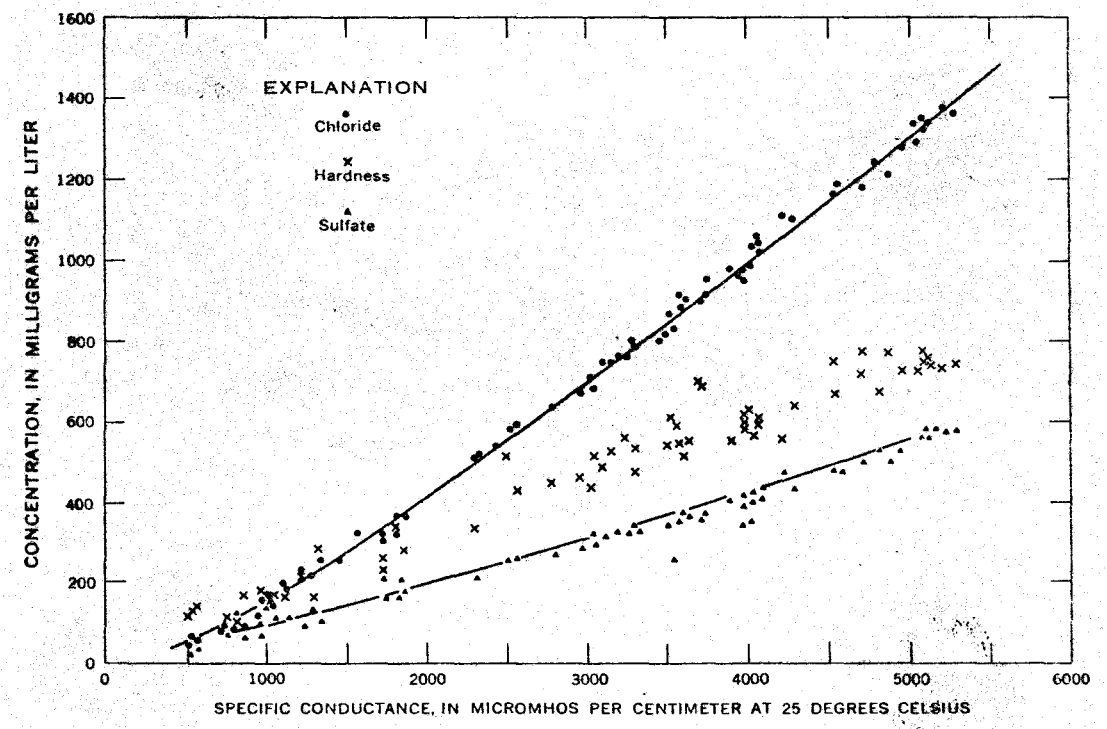


FIGURE 4.—Relation of conductance to chloride, hardness, and sulfate concentrations, Gila River at Bylas, Ariz., October 1, 1943, to September 30, 1944.

(HEM 1970)

Dans certains cas, on a plusieurs relations $C_1 = f(X)$ suivant X, c'est surtout parce que les rapports entre les éléments changent avec la concentration globale. STEELE présente de telles variations pour le Pescadero Creek: le coefficient k diminue quand la conductivité augmente, les coefficients de corrélation restent d'ailleurs très forts (de 0.84 à 0.99 pour la majeure partie des ions). Fig.5.

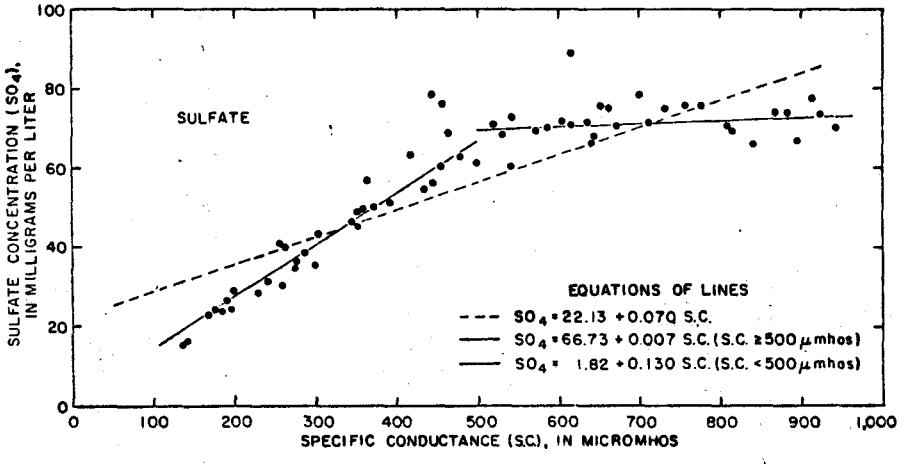


FIGURE 5 *Relations of* Ca^{+2} *and* SO_4^{-2} *concentrations to specific conductance.*

(STEELE 1969)

... /

Le coefficient 1 de l'équation (1.2-3) varie d'une rivière à l'autre pour le même ion ainsi que le montre le tableau suivant:

DURUM Saline River	HEM Gila River	STEELE Pescadero Creek	LEDBETTER et GLOYNA Canadian River
$Cl^- = 0.293\ X - 151$	$Cl^- = 0.28\ X - 100^*$	$0.06 < k < 0.16$	$Cl^- = 0.30\ X + 3.5\ 10^6\ X^2$
$SO_4^= = 0.104\ X - 30$	$SO_4^= = 0.11\ X + 0.0^*$	$0.007 < k < 0.13$	$SO_4^=$ très grande dispersion
$Ca^{++} + Mg^{++} = 0.043\ X + 64$	$Ca^{++} + Mg^{++} = 0.14\ X + 50^*$	$Ca^{++}\ 0.05 < k < 0.11$ $Mg^{++}\ 0.023 < k < 0.027$	$Ca^{++} + Mg^{++} = 0.129\ X + 1X^2$

*Valeur approchée

Il est donc nécessaire de déterminer expérimentalement les coefficients de proportionnalité entre chaque élément et la conductivité, de même pour la concentration globale. L'analyse statistique des données par la méthode des composantes principales permet de correler les principaux ions. Ainsi STEELE et MATALAS ont-ils pu expliquer 80 à 90% de la variance des éléments majeurs, sur des rivières du Sud Ouest des USA, par la conductivité.

1.3 VARIATIONS LONGITUDINALES DE LA CONCENTRATION

La qualité chimique de l'eau des rivières n'est en général pas constante tout au long de celles-ci et on peut classer les causes de variations en trois groupes: effet des affluents ou des sources rencontrés, évaporation et cristallisation, effet des lacs.

Il est évident qu'une rivière recevant un affluent important de qualité légèrement différente, ou une source très minéralisée, verra sa composition modifiée. GUNNERSON donne un excellent exemple des variations longitudinales pour la Columbia River et la Snake River, à la fois quantitativement et qualitativement: chaque station étudiée a une concentration moyenne caractéristique et une variation typique des éléments dissous avec le débit. Fig. 6.

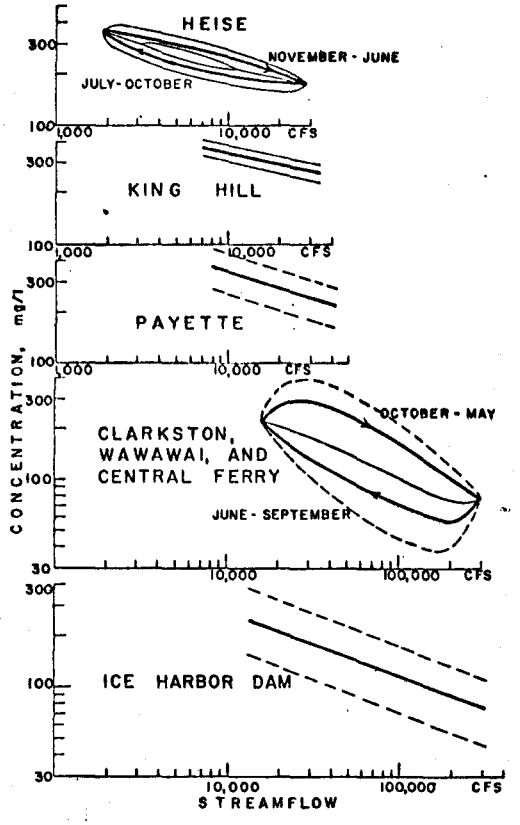


FIG. 6.—TOTAL DISSOLVED SOLIDS AND STREAMFLOW IN THE SNAKE RIVER

(GUNNERSON 1967)

Quelquefois, la présence d'un affluent va complètement perturber la variation normale des concentrations, c'est le cas de l'Ohio River à Cairo, Illinois, juste après le confluent avec la Tennessee River et la Cumberland River (GUNNERSON). Des apports importants d'eaux souterraines ont les mêmes effets: TOLER (1965 a) montre bien l'influence de la nappe (Floridan aquifer) artésienne sur l'Econfina Creek, la salinité de ce dernier augmente notablement après le passage dans cette zone.

Dans les zones arides, comme le Sud-Ouest des USA, les rivières présentent des variations importantes des concentrations. Les eaux du bassin supérieur sont modérément minéralisées (quelques centaines de mg/l) au fur et à mesure qu'on s'éloigne des sommets des Rocheuses, la concentration augmente considérablement par les effets combinés de l'évaporation et de la cristallisation (GIBBS) auxquels s'ajoute généralement l'apport de sources très minéralisées. L'exemple typique de la Pecos River, New Mexico, est significatif, (d'après les rapports de l'US Geological Survey).

Pecos River (New Mexico). Variation longitudinale de la concentration

Station	Surface du bassin km2	Débit spécifique l/s/km2	Concentration globale pondérée mg/l
Alagamoro Dam	11 200	0.35	1 520
Acme New Mex.	29 360	0.13	1 820
Artesia New Mex.	39 500	0.085	2 530
Maloga New Mex.	49 500	0.023	5 430
Girnh Texas	76 300	0.009	14 000
Shumla Texas	90 000	0.083	1 580

Enfin les lacs peuvent modifier notablement la qualité chimique d'une rivière, nous verrons au paragraphe suivant l'effet qualitatif, examinons ici seulement l'effet quantitatif. Dans les régions tempérées, de nombreux lacs présentent des conditions physico-chimiques telles qu'il y a précipitation du carbonate de calcium, ce phénomène s'ajoute à l'utilisation biologique des éléments nutritifs. Dans les régions arides et semi-arides, l'évaporation sur le plan d'eau peut conduire à une forte concentration des eaux. Ainsi le Colorado, avant le lac Mead, a une salinité de 655 mg/l; après celui-ci, cette valeur passe à 750 mg/l sans apport d'affluent sous le seul effet de l'évaporation et de la dissolution partielle des terrains riverains.

1.4 VARIATIONS DANS LE TEMPS DE LA COMPOSITION CHIMIQUE A UNE STATION DONNEE

Après avoir vu les variations longitudinales des concentrations dans une rivière, examinons les variations observées à une station donnée. Elles peuvent être classées en quatre types principaux: variation avec le débit, cycles annuels, cycles de crues, variation spécifique de certains éléments.

1.4.1 Variation des concentrations avec le débit

On s'est aperçu très tôt (Forel 1886) que la salinité des rivières n'était pas constante et diminuait lorsque le débit augmentait en raison du phénomène général de dilution des eaux souterraines chargées par des eaux de surface moins chargées. De tous les facteurs affectant la composition chimique d'une rivière en un point déterminé, c'est le débit qui est le plus important (PIONKE et NICKS, 1970). Cette variation est universelle et a été décrite pour des rivières très différentes (DURUM 1953, GOTO 1961, IAWORSKA 1968 etc...).

La façon la plus simple d'étudier la variabilité de la concentration en fonction du débit est de reporter en ordonnée la concentration et en abcisse les débits. Les échelles peuvent être normales, semi-logarithmiques ou bilogarithmiques, cette dernière représentation est la plus utilisée. Comme nous l'avons dit, chez de nombreux auteurs la conductivité remplace la concentration globale. Pour DURUM (1953) la concentration c diminue en fonction du débit Q suivant la loi (hyperbole):

$$C = \frac{K}{Q} \qquad (1.4\text{-}1)$$

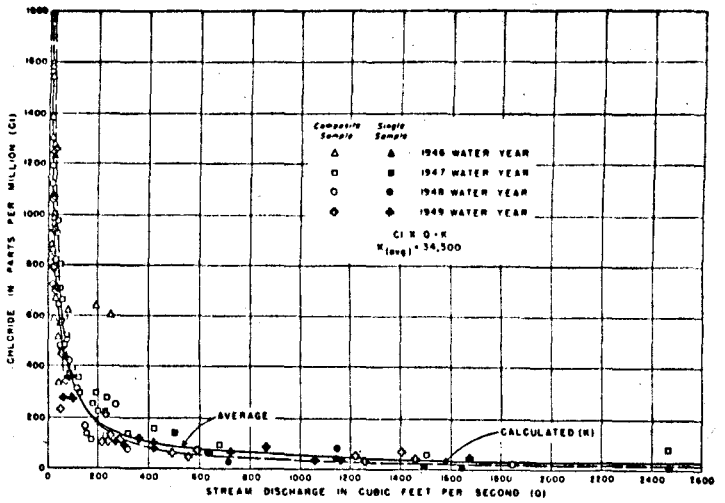


Fig. 7--Relation of chloride to stream discharge

(DURUM 1953)

IAWORSKA (1968) améliore cette relation après avoir remarqué que la concentration atteint une limite inférieure pour les forts débits, en plaçant une asymptote parallèle au débit, à l'ordonnée C_m (concentration minimale).

$$C = \frac{K}{Q} + Cm \qquad (1.4\text{-}2)$$

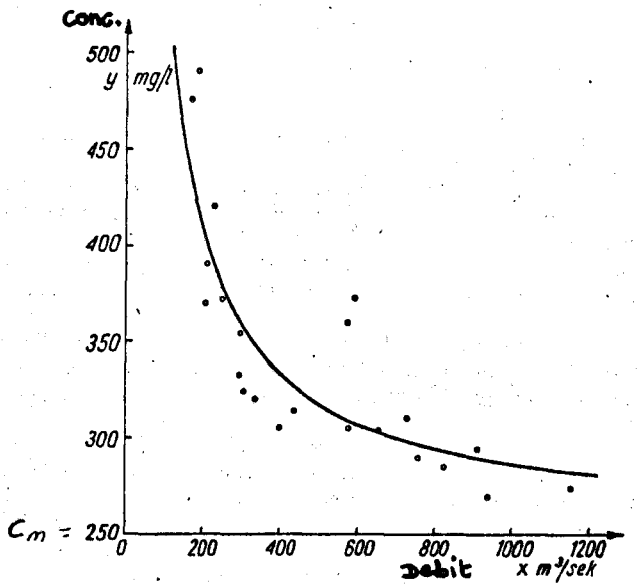


Figure 8 (IAWORSKA 1968)

... /

TOLER (1965 b) représente une variation de conductivité qui suit la loi.

$$X = a \log Q + b \qquad (1.4\text{-}3)$$

Cette même relation semble s'appliquer également aux observations d' HENDRIKSON et KRIEGER (1964). Néanmoins, la majorité des variations de concentration semblent obéir à une loi du type:

$$C = a\, Q^{b} \qquad (1.4\text{-}4)$$

La courbe C = f (Q) se représente ainsi suivant une droite en coordonnées log-log et les coefficients a et b (b toujours négatif) sont les paramètres de regression. Cette variation a été observée par LEDBETTER et GLOYNA (1964), GUNNERSON (1967), STEELE (1969), etc...(figure 9)

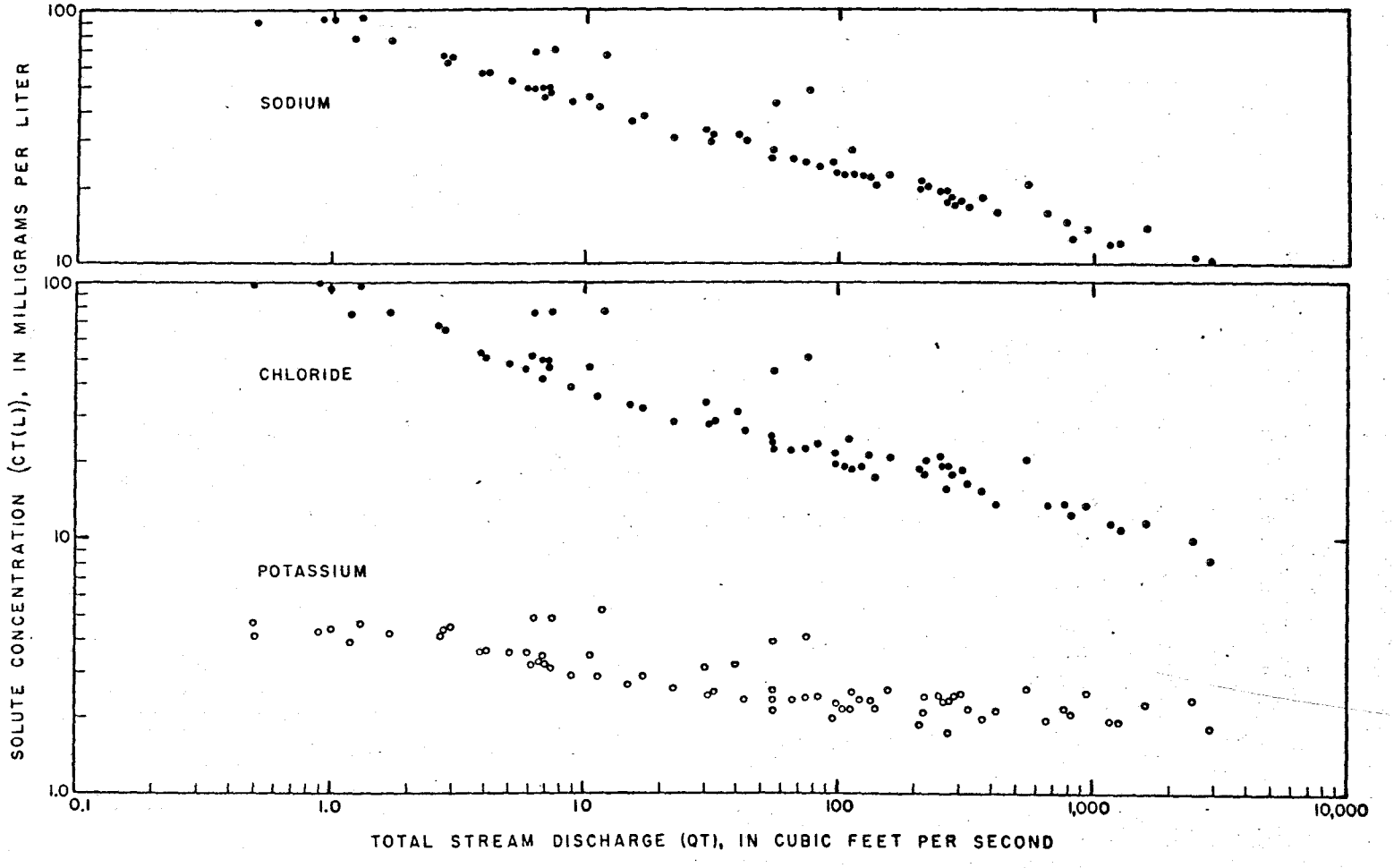


FIGURE 9 *Relations of* Na^{+1}, K^{+1} *and* Cl^{-1} *concentrations to stream discharge.* (STEELE 1969)

... /

Le coefficient de corrélation entre log C et log Q peut aller jusqu'à 0.96 pour la concentration globale et jusqu'à 0.98 pour certains éléments (d'après STEELE). Mais la plupart du temps il est beaucoup plus faible.

LEDBETTER et GLOYNA (1964) se basant sur 10 ans d'observations sur la Canadian River à Whitefield,Oklahoma (1 040 analyses), apportent des améliorations considérables: dans l'équation (1.4-4) ils considèrent que l'exposant b est variable avec le débit:

d'où: $b = PQ^n$ avec $n < o$ (1.4-5)

$C = aQ^{PQ^n}$ (1.4-6)

Mais la dispersion des valeurs du paramètre b reste importante, d'une année à l'autre pour le même débit, les auteurs tiennent alors compte des débits précédents et définissent un index des débits antérieurs A_{qk} tel que:

$$A_{qk} = \sum_{i=1}^{i=N} \frac{Qi}{N} \qquad (1.4\text{-}7)$$

Qi débit des N jours précédant le $K^{ième}$ jour.

La relation entre b et Q devient alors:

$b = f + g \log A_q + h\, Q^n$ (1.4-8)

d'où: $C = a\, Q^{f + g \log A_q + h\, Q^n}$ (1.4-9)

l'expression (1.4-9) représente actuellement le degré maximum de complexité atteint dans la relation C = f (Q).

STEELE (1969) remarque plus simplement que, pour le Pescadero Creek, Californie, la relation C = f (Q) peut être décrite par deux portions de droites Log C = a' + b log Q suivant l'intervalle de débit considéré, avec une pente (b) accrue vers les débits supérieurs. Cette variation se rapproche beaucoup de la précédente, il ne manque que la partie des très forts débits.

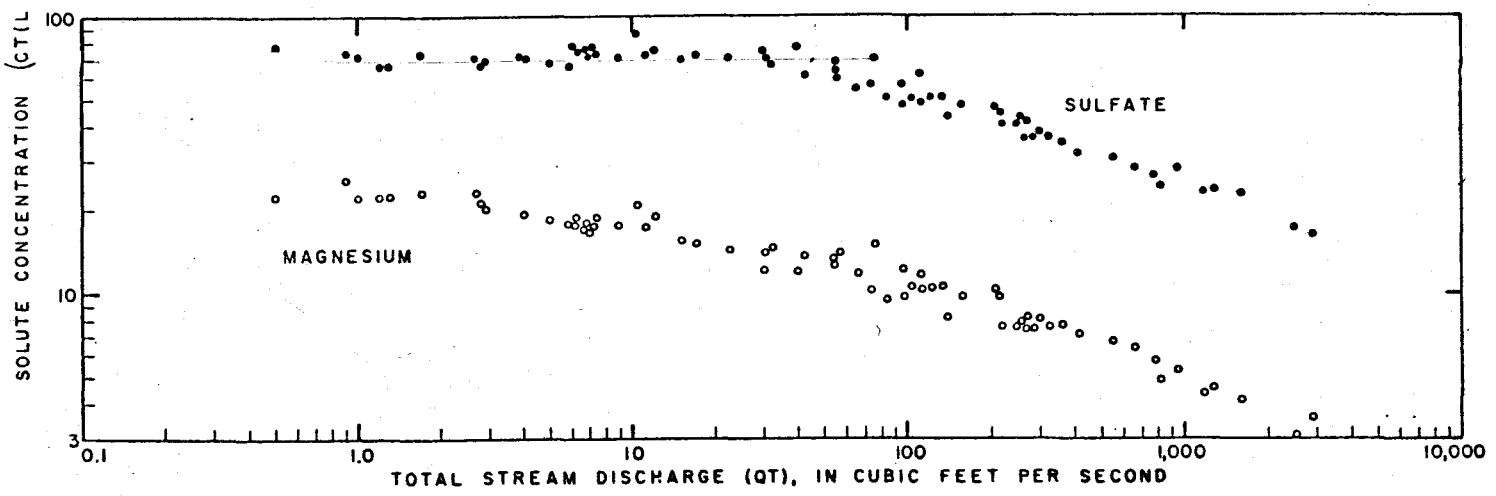


FIGURE 10 *Relations of* Ca^{+2}, HCO_3^{-1}, Mg^{+2} *and* SO_4^{-2} *concentrations to stream discharge.* (STEELE 1969)

L'amélioration la plus sensible consiste à faire varier l'exposant b avec le débit; en effet pour les très forts débits la dilution s'affaiblit et la concentration de la rivière tend vers une valeur limite correspondant à celle des eaux de surface du bassin considéré. Par contre aucun auteur n'a, à notre connaissance, tenu compte dans la formulation de la relation C = f (Q) du phénomène de concentration limite pour les étiages prolongés où la pente b tend également vers zéro et la concentration de la rivière tend vers la concentration des eaux souterraines du bassin (Si les eaux souterraines sont très variées on aura une forte dispersion dans les faibles débits, GUNNERSON, 1967). Les dispersions résiduelles non expliquées sont à rapporter aux autres causes secondaires: cycles annuels, cycles de crues, pollutions, etc... mais aussi aux comportements différents des divers éléments envers le débit.

Enfin, il faut remarquer que la dispersion provient très souvent du fait qu'on associe des couples de valeurs de représentativités différentes, ainsi des analyses ponctuelles sont rapportées à des débits moyens journaliers. Il est évident qu'on ne peut associer que des valeurs de même représentativité (exemple: concentration moyenne journalière - débit moyen journalier, concentration d'un prélèvement - débit au moment du prélèvement).

D'autres types de variation plus rares ont été décrits par GUNNERSON et résultent de mélanges incomplets, (rivière Ohio à Cairo, Illinois) ou d'une grande dispersion aux faibles débits due aux apports souterrains très variés (Canadian River à Canadian, Texas).

... /

Il faut remarquer ici qu'un certain nombre de variations de qualité sont dues au mauvais mélange latéral de la rivière, non seulement après un affluent important mais aussi après des égoûts industriels ou urbains. En effet on recommande généralement de ne pas effectuer les rejets sur toute la largeur de la rivière pour laisser un passage d'eau de bonne qualité à la faune.

La variabilité des concentrations en fonction du débit, décrite par le coefficient b, est une propriété importante de la rivière et de la station considérées, GUNNERSON distingue:

$b < 1/10$	faible variation
$1/10 < b < 1/3$	variation moyenne
$b > 1/3$	forte variation

La plupart du temps b est inférieur à l'unité (ce qui signifie notamment que les apports les plus importants sont fournis lors des gros débits). LEDBETTER et GLOYNA trouvent cependant une valeur de b allant jusqu'à 1.4 pour la Canadian River (concentration globale).

1.4.2 Cycles annuels

Les cycles saisonniers connus actuellement sont de deux origines: variation de la composition des eaux d'un lac et variation due à l'état géochimique du bassin versant.

A la sortie d'un lac important, ou si le temps de séjour des eaux dans le lac est élevé, la rivière aura la composition des eaux de surface du lac, composition tout à fait indépendante du débit. Ainsi nous avons pu remarquer dans le Rhone à la sortie du Léman un cycle régulier avec un maximum des concentrations de novembre à juillet et un minimum d'août à octobre, période de précipitation des carbonates de calcium dans la couche superficielle. (MEYBECK 1970) (figure 11)

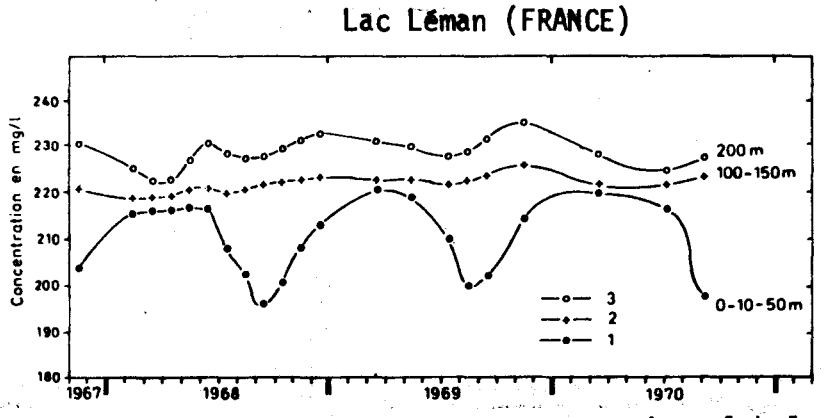
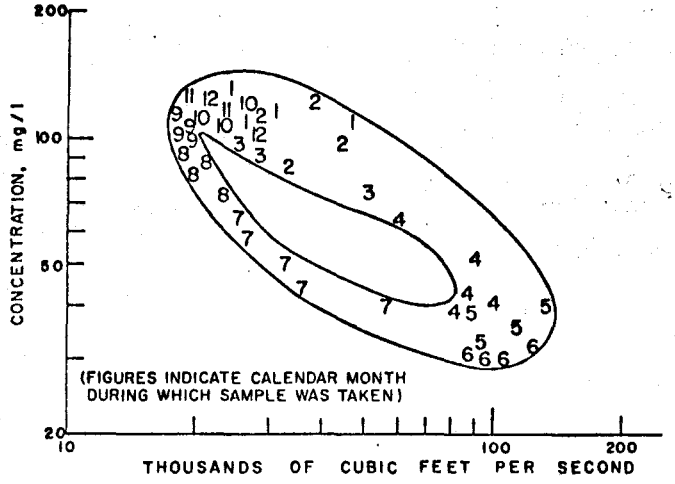


Fig. 11 Variations de la concentration globale suivant trois couches (MEYBECK 1971)

... /

Le deuxième type de variation se superpose au débit: GUNNERSON (1967) présente un tel cycle annuel direct pour la Snake River. A débit égal les concentrations sont nettement plus élevées en février qu'en juillet. GUNNERSON explique ce phénomène ainsi: de septembre à décembre les concentrations sont maximales et correspondent aux débits les plus faibles. Lors de la fonte des neiges de janvier à avril la concentration diminue faiblement car l'écoulement lessive les sels résultant de l'érosion des roches. De mai à juin l'excès de sel s'élimine et il y a une forte dilution. En juillet et août, il y a effectivement érosion des terrains et la concentration augmente régulièrement. Parfois, le cycle est tel que pour une année déterminée les différents domaines sont bien individualisés (Snake River à Heise), parfois, les domaines s'interpénètrent (Snake River à Clarkston). (Voir fig. 6 p.9)



—TOTAL HARDNESS AND STREAMFLOW, SNAKE RIVER AT WAWAWAI, OCTOBER 1961—SEPTEMBER 1962

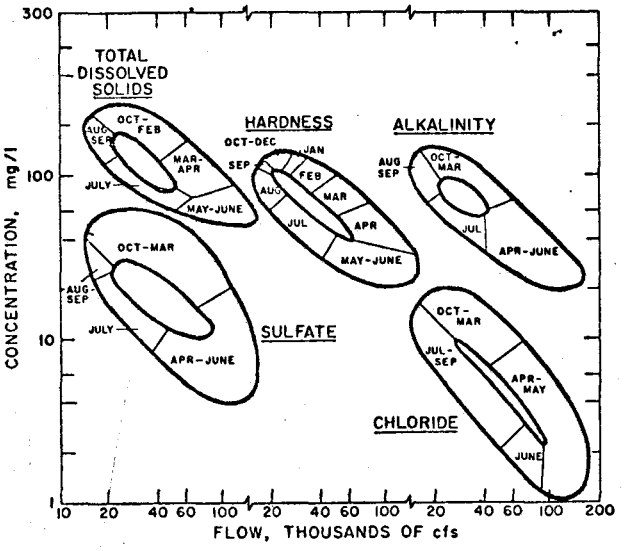


FIG.12—MINERAL QUALITY AND STREAMFLOW, SNAKE RIVER AT WAWAWAI, OCTOBER 1959—SEPTEMBER 1962

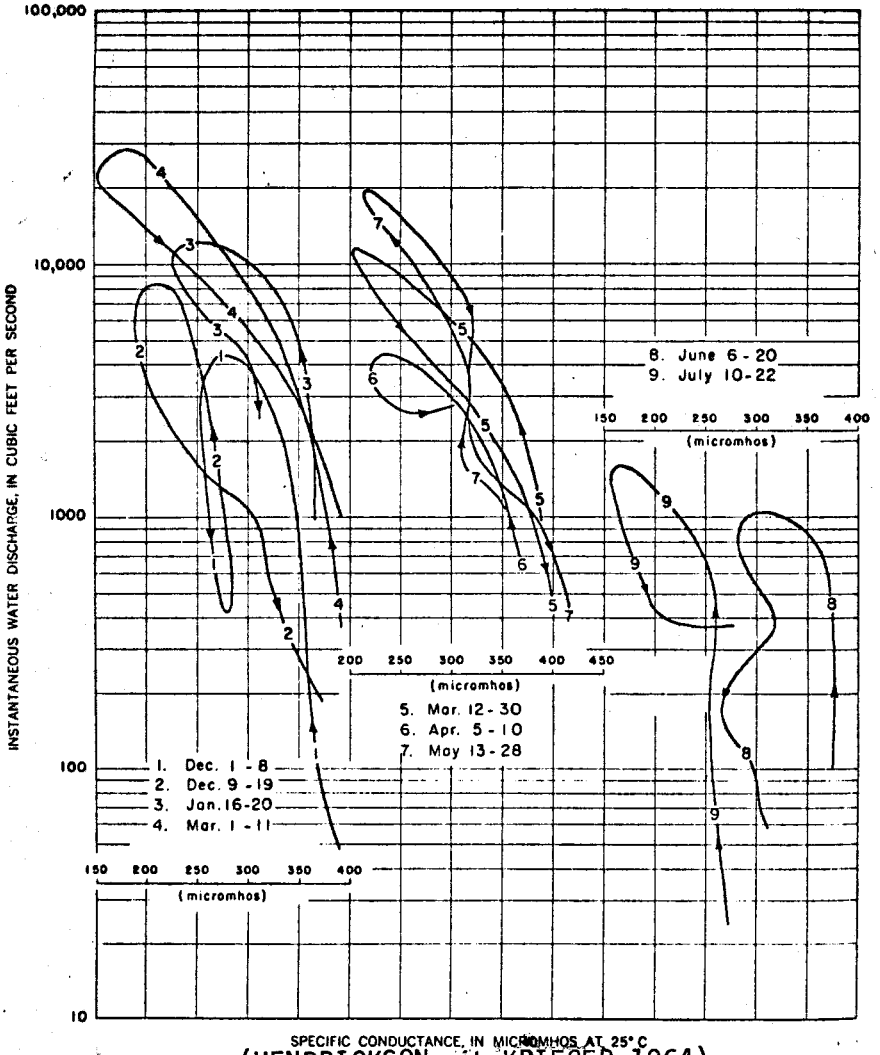
(GUNNERSON 1967)

... /

Nous avons pu mettre en évidence d'après les mesures de BAEFF (1890) sur l'Arve, France, un cycle annuel mais dans le sens rétrograde avec un maximum de concentration de septembre à décembre, au moment où les eaux souterraines chargées constituent la majeure partie du débit. Cette inversion des cycles s'observe également dans les cycles de crues.

1.4.3 Cycles de crues

On note parfois lors des crues des cycles très analogues aux cycles annuels. L'étude la plus complète de cette variation a été réalisée par HENDRICKSON et KRIEGER (1964) sur la Salt River à Shepherdsville, Ky. Dans ce cas le cycle de crue est direct avec des concentrations plus élevées lors de la montée des eaux que pour la décrue.



(HENDRICKSON et KRIEGER 1964)

FIGURE 13—Selected curves showing relation between water discharge and specific conductance for 1953 water year, Salt River at Shepherdsville, Ky.

... /

Les auteurs l'expliquent ainsi: lors du début de la crue, les eaux de surface dissolvent rapidement les sels disponibles des sols et du lit de la rivière, de plus, les eaux poussent devant elles les eaux anciennes de la rivière beaucoup plus chargées. A la pointe de crue, il y a une diminution rapide de la concentration; à la décrue l'eau souterraine constitue une bonne partie de l'écoulement global et les concentrations augmentent régulièrement. On voit que l'explication de ce cycle est analogue à celle avancée pour les cycles annuels directs: une dissolution rapide par les eaux de surface des sels mis à disposition par l'attaque des roches.

Dans certains cas, il peut exister des cycles de crues rétrogrades. HENDRICKSON et KRIEGER les remarquent pour les crues de faibles débits après une période d'étiage prolongée. TOLER (1965 b) observe des cycles rétrogrades nets pour le Spring Creek, Georgia, et les explique ainsi: lors de la montée des eaux, l'eau souterraine participe à l'écoulement global mais beaucoup moins vite que les eaux de surface qui sont nettement moins chargées. Lors de la décrue les eaux souterraines forment la majeure partie de l'écoulement. Nous avons remarqué nous même un phénomène analogue dans les rivières des Alpes drainant des terrains très calcaires. Pour HENDRICKSON et KRIEGER, les cycles "s'aplatissent" pour les forts débits en raison de la faible proportion d'eau souterraine qui intervient alors.

1.5 COMPORTEMENT SPECIFIQUE DES IONS

Très souvent les recherches sur la composition chimique ne se limitent pas à la composition globale ou salinité (Total Dissolved Solids, TDS) ou à la conductivité mais comprennent l'analyse de certains ions, chlorures, bicarbonates, ou même de l'ensemble des éléments majeurs. Ces études particulières sont pleines d'intérêt, en effet le comportement des ions est la plupart du temps différent et la variabilité des concentrations est plus ou moins grande. PINDER et JONES (1969) fournissent un bon exemple dans le tableau suivant.

TABLE 14 Low Flow Solute Concentrations for the Lower Sampling Site and Peak-Discharge Concentrations for the Upper Sampling Station Determined for a Selected Number of Ions Over the Period of Analysis (concentrations in ppm)

Ions	Ground Water			Direct Runoff		
	April	Fraser	Sharpe	April	Fraser	Sharpe
Bicarbonate	84.8	18.0	15.8	18.8	0.7	0.0
Chloride	43.0	4.8	6.7	6.7	2.9	7.8
Nitrate	0.05	0.05	0.05	1.2	2.1	2.1
Sulphate	451.0	3.7	4.1	4.0	5.8	5.6
Silicate	6.2	3.8	11.0	4.1	2.1	6.6
Calcium	193.0	4.0	4.5	5.5	1.8	1.3
Iron	0.1	0.2	0.3	0.8	0.4	0.7
Magnesium	9.5	0.4	1.2	1.2	0.9	0.8
Potassium	1.2	2.9	0.3	0.5	0.4	0.6
Sodium	42.0		3.9	4.8	1.5	3.2

(PINDER et JONES 1969)

... /

On remarque que, pour la rivière April, les teneurs en sulfate varient de 1 à 100, en bicarbonates de 1 à 4 et en silice de 1 à 1.5 L'origine des éléments est très variable: eau atmosphérique, dissolution par les eaux de surface, dissolution par les eaux souterraines, activité biologique, etc...

Dans les régions tempérées par exemple, les teneurs en silice sont faibles (quelques mg/l) et presque constantes dans la rivière quelque soit le débit, en effet les eaux souterraines n'apportent pas plus de silice que les eaux de fontes de neiges. Le même phénomène s'observe chaque fois que les eaux souterraines sont très peu chargées dans tel ou tel élément (par exemple les chlorures), c'est en général le cas des rivières du Québec drainant le bouclier Canadien. (Ministère des Richesses Naturelles du Québec)

A l'opposé, certains éléments proviennent essentiellement de la dissolution des roches par les eaux souterraines, c'est le cas des sulfates provenant des gypses et anhydrites; dans les régions tempérées cet élément est très variable (PINDER et JONES, MEYBECK). Dans les régions arides, où la gamme de concentration est très étendue, les éléments les plus variables sont généralement le sodium et les chlorures qui proviennent de la solubilisation des dépôts salins. Dans les régions où une bonne partie de l'écoulement provient des eaux souterraines, même aux forts débits, les concentrations des différents ions varient peu (CROUZET et MEYBECK).

Certains éléments ne représentent aucune corrélation avec le débit, c'est le cas souvent pour les phosphates provenant de source artificielle. Quelquefois de tels éléments augmentent avec le débit, PINDER et JONES l'ont observé en Nouvelle Ecosse pour les nitrates et le fer; nous l'avons également observé dans les Alpes pour les nitrates qui augmentent lors de certaines crues, notamment à la fonte des neiges qui lessive pour la 1ère fois le fumier épandu en hiver. Néanmoins, la plupart du temps les apports dus aux pollutions sont caractérisés par une grande variabilité indépendante du débit, tel qu'on peut le voir pour les chlorures, les phosphates et les nitrates du Rhin.

Des études poussées ont été réalisées par l'"Internationale Gewässerschutz Kommission für den Bodensee" qui remarque, dans son rapport n° 6 sur les apports au Bodensee en éléments polluants, des variations très fortes en quelques heures sans que le débit du Rhin ait sensiblement varié :

Mois	Eléments	Variation sur 7 jours (mg/l)	Variation sur 1 jour (mg/l)
Février 1961	Chlorures	1,05 - 1,55	1,05 - 1,55
Débit de	Phosphore total	0,06 - 0,17	0,06 - 0,17
101 m^3/s à 133 m^3/s	Azote total	0,95 - 2,56	1,07 - 2,56
Juillet 1961	Chlorures	0,3 - 2,4	0,3 - 2,0
Débit variable de	Phosphore total	0,05 - 0,45	0,05 - 0,30
300 m^3/s à 545 m^3/s	Azote total	1,06 - 2,44	1,06 - 2,32
Octobre 1961	Chlorures	0,7 - 5,4	0,7 - 4,2
Débit de	Phosphore total	0,01 - 0,28	0,01 - 0,28
84 m^3/s à 126 m^3/s	Azote total	0,8 - 1,96	0,8 - 1,96

L'étude la plus complète jusqu'ici est celle effectuée par JOHNSON, LIKENS et al, sur les rivières expérimentales de Hubard Brook, New Hampshire. Le comportement des éléments majeurs (Na, SiO_2, Mg, SO_4, Cl, Ca, Al, H, NO_3 et K) a été étudié en fonction du débit, des tampons chimiques et de l'activité biologique.

1362 JOHNSON ET AL.

TABLE 5. General Behavior of Major Ions in Stream Water of Hubbard Brook Experimental Watersheds, 1963-1967

	Dilutes with Steam Discharge	Concentration with Steam Discharge	Chemically Buffered (Limited Extremes)	Response to Biologic Activity (Equation 7)	Year to Year Variability	Watershed to Watershed Variability
Na	++	−	+	−	+	+
SiO_2	++	−	+	−	−	+
Mg	+	−	++	−	−	−
SO_4	+	−	++	−	−	−
Cl	−	−	++	−	−	−
Ca	+	+	+	−	+	+
Al	−	++	+	−	−	+
H	−	+	+	−	++	+
NO_3	−	++	+	++	+	−
K	−	+	+	++	−	+

+ irregular occurrence.
++ consistent occurrence.
− not manifested.

(JOHNSON, LIKENS et al 1969)

... /

On comprend ainsi qu'un paramètre "intégratif" comme la concentration globale (TDS) ou la conductivité pourra être affecté par le comportement des différents ions, en particulier si les proportions des ions changent. Par exemple pour la rivière Dolores, Utah, les eaux sont à prédominance de chlorures pour les faibles débits, de sulfates pour les débits moyens, et de bicarbonates pour les forts débits (d'après USGS Water Supply Papers).

Mais bien souvent les principaux éléments qui constituent la majeure partie des solides dissous, varient de la même façon c'est le cas pour les sulfates, les chlorures, la dureté et l'alcalinité de la Snake River à Wawapai qui présentent des cycles annuels analogues au cycle des solides dissous (GUNNERSON). (Voir fig. 12, p.16). Pour les rivières moyennement minéralisées les principaux ions sont étroitement reliés à la conductivité, celle-ci expliquant jusqu'à 90% de leur variance (STEELE et MATALAS 1971).

CHAPITRE 2. APPROCHE CONCEPTUELLE DE LA QUALITE CHIMIQUE DES RIVIERES

2.1 NATURE DE LA CONDUCTIVITE

La conductivité est l'aptitude de l'eau à conduire le courant électrique. La conductivité de l'eau pure est très faible, la présence d'ions en solution rend celle-ci conductive (voir 1.2). Certains chercheurs ont tenté de reconstituer la conductivité globale d'une solution complexe à partir de l'analyse ionique élémentaire. Ainsi GOLTERMAN (1970) converti les concentrations en meq/l, la conductivité est obtenue en multipliant ces concentrations par des coefficients. On voit qu'une conductivité donnée peut correspondre à une infinité de combinaisons entre les différents ions. Le même genre de calcul a été proposé par MARTIN.

2.2 THEORIE DE LA VARIATION DE LA QUALITE DES EAUX D'APRES HALL 1970 ET 1971

La plupart des tentatives de détermination de la qualité des eaux sont basées sur deux lois (STEELE, PINDER et JONES, HEM)

Composition des débits $Q_t = \Sigma Q_i$ (2.2-1)

Conservation de la masse $C_t Q_t = \Sigma C_i Q_i$ (2.2-2)

avec Q_t débit global de la rivière, Q_i débit de chacune des composantes, C_t concentration globale, C_i concentration de chacune des composantes (i.e. eau de pluie, eaux souterraines, eaux de ruissellement etc...).

Ces équations sont valables si le système est en équilibre c'est-à-dire si les entrées équivalent les sorties. La combinaison des deux équations compte tenu d'approximations (i.e. concentrations constantes et connues, etc...) conduit à des relations donnant le débit de l'un ou l'autre des composants de l'hydrogramme en fonction de paramètres mesurés (débit total, concentration globale) ou estimés (concentration des eaux souterraines et des eaux de surfaces). Nous traiterons ces applications plus loin (chapître 3). Seul HALL a réellement effectué une approche théorique du problème. Cet auteur part de trois (3) équations de base:

$$L = C\,V \qquad (2.2\text{-}3)$$

$$\frac{dL}{dt} = C\,\frac{dV}{dt} - \frac{VdC}{dt} \qquad (2.2\text{-}4)$$

$$\frac{dV}{dt} = Q - I \text{ (Bilan hydrologique)} \qquad (2.2\text{-}5)$$

Avec L masse totale
C concentration
V volume de mélange
Q débit
I apport au système

... /

On va supposer que la relation entre Q et V est la même en crue ou en décrue, et que I ≃ 0. Si ce n'est pas le cas les courbes concentration-débit présenteront des hystéresis ou des boucles. HALL adopte alors la relation suivante entre le volume de mélange et le débit (K et n sont des constantes)

$$Q = KV^n \qquad (2.2\text{-}6)$$

Trois (3) hypothèses supplémentaires sont faites: le mélange est complet, les ions se meuvent à la même vitesse que l'eau, l'influence de l'évaporation ou des facteurs biologiques est nulle. La combinaison des équations (2.2-6) et (2.2-3) donne:

$$L = C\,K^{-1/n}\,Q^{1/n} \qquad (2.2\text{-}7) \qquad \text{OU}$$

$$C = L\,K^{+1/n}\,Q^{-1/n} \qquad (2.2\text{-}8)$$

Si C et Q sont mesurables, L est inconnu, on est donc amené à envisager différentes hypothèses simplificatrices. La représentation graphique des différents modèles de Hall est donnée sur la Figure 17.

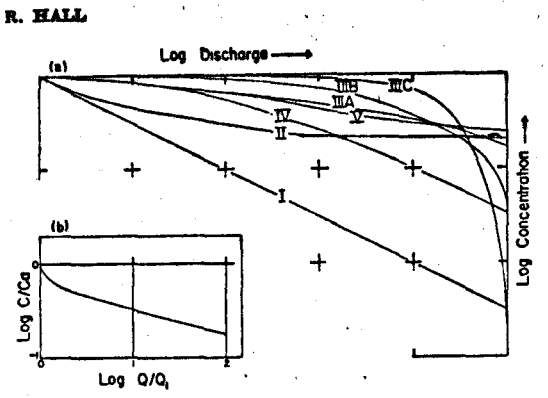


Fig. 17 Concentration–discharge relationships for the mixing models: (*a*) models 1–5 for $1/n = 0.5$ and $C_a \simeq$ Maximum C/4 and (*b*) model 6 for $n = 2.0$ and $C_b/C_a = 0.10$.

Premier modèle de HALL (Figure 17, courbe I)

On considère la charge L_0 constante, il vient:

$$C = L_0\,K^{1/n}\,Q^{-1/n} \qquad \text{OU}$$

$$C = A\,Q^{-1/n} \qquad (2.2\text{-}9)$$

On retrouve ainsi la relation (1.4-5) décrite empiriquement par de nombreux auteurs, le coefficient n doit être le même que celui d'une analyse de regression. Ce modèle implique notamment que la concentration est infinie quand Q est nul, et nulle quand Q tend vers l'infini.

Deuxième modèle de HALL (Figure 17, courbe II)

La charge L_0 est constante, les apports ont une concentration constante C_0.

$L_0 = (C-C_0)V$ (2.2-10) d'où

$C = AQ^{-1/n} + C_0$ (2.2-11)

Cette équation rend bien compte de phénomènes observés pour les forts débits (dilution limitée).

Troisième modèle de HALL (Figure 17, courbe IIIa, IIIb, IIIc)

On a d'après (2.2-3) $dL_0 = 0 = CdV + VdC$

(A) HALL considère que C ne varie pas beaucoup avec Q on peut donc écrire

$dL_0 = 0 = EdV + VdC$ avec E constant (2.2-12) d'où

$C = F' - E' \log Q$ avec F' et E' constants (2.2-13)

(B) V ne change pas beaucoup (grand volume de mélange avec une gamme de débits étendue

$dL_0 = 0 = CdV + GdC$ avec G constant (2.2-14) d'où

$C = H \exp(-G' Q^{1/n})$, H et G' constants (2.2-15)

(C) C et V sont presque constants (grand volume de mélange, gamme de débits peu étendue)

$C = M - J' Q^{1/n}$ M et J' constants (2.2-16)

Le troisième modèle ne semble pas correspondre à la réalité,aucun auteur n'ayant observé un tel type de variation.

Quatrième modèle de HALL (Figure 17, courbe IV)

Le volume de mélange est constant, les entrées sont égales aux sorties.
La concentration du volume de mélange est constante, celle des entrées est nulle.

$L_0 = SV_0 = C(V-V_0)$ (2.2-17) d'où

$C = \dfrac{S}{HBQ^{1/n}}$ B constant (2.2-18)

Cette équation rend bien compte du phénomène observé pour les faibles débits où C tend vers S.

REMARQUE: Nous avons conservé les notations de Hall, il ne faut donc pas confondre ici la concentration limite S avec les solides dissous totaux.

... /

Cinquième modèle de HALL (Figure 17, courbe V)

La concentration des entrées n'est pas nulle (C_o)

$L_o = SV_o - C_oV$ (2.2-19) d'où

$$C = \frac{S - C_o}{1 + BQ^{1/n}} + C_o \qquad (2.2\text{-}20)$$

Cette équation nous semble la plus appropriée car elle rend bien compte des conditions aux limites (pour les forts débits C tend vers C_o et pour les faibles débits C tend vers S) comme du phénomène général de dilution avec le débit. Si $C_o > S$ la relation entre la concentration totale et le débit n'est plus inverse, ce phénomène a effectivement été observé par JOHNSON et LIKENS (1969).

Sixième modèle de HALL

Le volume total de mélange est constitué par deux volumes partiels variables, chacun affecté d'une concentration constante.

$L = CV = C_aV_a + C_bV_b$ (2.2-21) on a en plus

$V_a + V_b = V$ et $Q_a + Q_b = Q$. Si on pose que

$V_a = kV$ $V_b = lV$ on arrive à:

$$\frac{Q}{Q_a} = (k^n - l^n)\left[\frac{C_a - C_b}{C - C_b}\right]^n \qquad (2.2\text{-}22)$$

Cas linéaire $Q = KV$ ou $n=1$, on aura:

$$\frac{Q}{Q_a} = \frac{C_a - C_b}{C - C_b} \qquad (2.2\text{-}23)$$

C'est cette hypothèse simplificatrice qu'ont pris PINDER et JONES en exprimant la conservation des débits dissous (MT^{-1})

$CQ = C_1 Q_1 + C_2 Q_2$

... /

Si n = 1 on peut transformer l'équation (2.2-22) ce qui donne

$$\frac{Q}{Q_1} = 1 + \left[\frac{C_a - C}{C - C_b}\right]^n \qquad (2.2\text{-}24)$$

Ce type de modèle peut être utile; on note que, si Q tend vers Q_1, C tend cers C_a et si Q tend vers l'infini C tend vers C_b.

REMARQUE: HALL remarque que les équations (2.2-11) et (2.2-20) sont analogues à condition d'utiliser un débit transformé $\mathcal{Q}$ tel que $\mathcal{Q}^{1/n} = Q^{1/n} + 1/B$

Si on pose $D = \frac{S-Co}{B}$ l'équation (22-20) devient

$$C = D\mathcal{Q}^{1/n} + Co$$

De même les équations (2.2-9) et (2.2-18) sont analogues. A notre avis les modèles 5 et 6 nous semblent les mieux appropriés à la réalité, le modèle 6 peut être utilisé avec profit pour décomposer l'hydrogramme (voir chapitre 3).

HALL (1971) a appliqué ses 6 modèles sur un petit bassin de 43 km^2 dans le Vermont. Les 6 modèles se rapprochaient très près de la réalité en un sens que les valeurs observées étaient toujours situées dans la partie linéaire des courbes théoriques tracées en coordonnées log-log. Le choix des modèles doit donc s'effectuer en des critères hydrologiques et géochimiques.

2.3 AMELIORATION DES MODELES

2.3.1 Effet biologique

JOHNSON, LIKENS et al (1969) considèrent un modèle semblable au 5ième modèle de Hall mais les premices sont un peu différentes au lieu de l'équation (2.2-6) $Q = K V^n$, ils posent $\mathcal{Q} = \lambda V_\alpha$ où V_α est ajouté au volume initial V_o, on arrive ainsi à l'équation

$$C = \frac{Co - C_\alpha}{1 + BD} + C_\alpha \qquad (2.3\text{-}1)$$

Les auteurs introduisent alors l'effet de l'utilisation biologique de certains éléments pour tenir compte des cariations saisonnières observées. Soit B l'utilisation biologique (M L $^{-2}$), ce qui correspond à une concentration $C_\rho = B/Vo$ d'où

$$C = \frac{Co - C_\alpha - C_\rho' - C_\alpha}{1 + BD} \qquad (2.3\text{-}2)$$

C_ρ varie en fonction de la saison, Johnson et al assimilent cette variation à une "réaction thermale de 1er ordre" du type

$$C_\rho' = C_\rho \ (1-e^{-\sigma}) \qquad (2.3.\text{-}3)$$

Où σ est un coefficient dépendant de la température de la saison, de la productivité etc... variant de 0 à ∞ .

... /

... /

CHAPITRE 3. APPLICATION DE L'ETUDE DE LA QUALITE DE L'EAU: DETERMINATION DES COMPOSANTS DE L'HYDROGRAMME.

Nous avons vu que la qualité de l'eau variait fondamentalement avec le débit, plusieurs chercheurs ont utilisé ce phénomène pour déterminer l'un ou l'autre composant de l'hydrogramme, (eaux de surface ou eaux souterraines) en connaissant le débit et la concentration de la rivière.

3.1 DEBIT D'UNE SOURCE ARTESIENNE

TOLER (1965 a) calcule le débit Q_s d'une source artésienne par la formule suivante:

$$Q_s = \frac{C - C'}{C_s - C'} Q \qquad (3\text{-}1)$$

où C = concentration de la rivière
Q = débit de la rivière
C' = concentration de l'aquifère superficiel
C_s = concentration de la source artésienne

TOLER considère C_s et C' comme constantes et mesure directement C' (concentration moyenne de la zone artésienne) et C_s (concentration d'autres sources artésiennes voisines.) Les débits Q_s ainsi calculés sont directement correliables aux niveaux de lacs situés en amont et connus pour être en liaison directe avec la nappe artésienne, l'approche de Toler est donc justifiée. Cette méthode est tout à fait analogue à la mesure des débits par injection chimique. HEM (p.317) présente un exemple semblable pour la mesure indirecte d'une source saline se jetant dans la San Francisco River.

3.2 PARTICIPATION DES EAUX SOUTERRAINES

PINDER et JONES (1969) se sont particulièrement penchés sur ce problème partant de la formule classique de composition des débits

$$C_t = (Cd\ Qd + Cg\ Qg) / Qt \qquad (3\text{-}2)$$

Où les indices t, d et g se rapportent à la rivière, aux eaux de surface et aux eaux souterraines. Cg a été déterminé pendant les périodes de basses eaux, directement sur la rivière, et Cd a été mesuré en hautes eaux, et sur la partie supérieure du bassin versant. La relation (3-2) devient

$$Qg = Q_t\ (C_t - Cd)/(Cg - Cd) \qquad (3\text{-}3)$$

... /

Les paramètres C_t, Cd et Q_t étant connus, PINDER et JONES en tirent Qg. Il est évident qu'un certain nombre de suppositions doivent être faites notamment les concentrations Cg et Cd sont assumées comme constantes pendant l'épisode hydrologique considéré. Les eaux de surfaces (direct runoff) englobent à la fois le ruissellement et l'écoulement hypodermique (subsurface component).

La participation des eaux souterraines a été déterminée pour chacun des ions étudiés (SiO_2, HCO_3, SO_4, Cl, NO_3, Ca, Fe, Mg, K et Na). Les éléments les plus valables pour ce calcul sont ceux qui ont la meilleure corrélation avec le débit (par exemple le calcium). Les auteurs trouvent ainsi une participation importante des eaux souterraines lors des crues. (figures 19a et 19b) Une méthode analogue pour déterminer Qg a été utilisée par KUNKLE (1965) et par VISOCKY (1970)

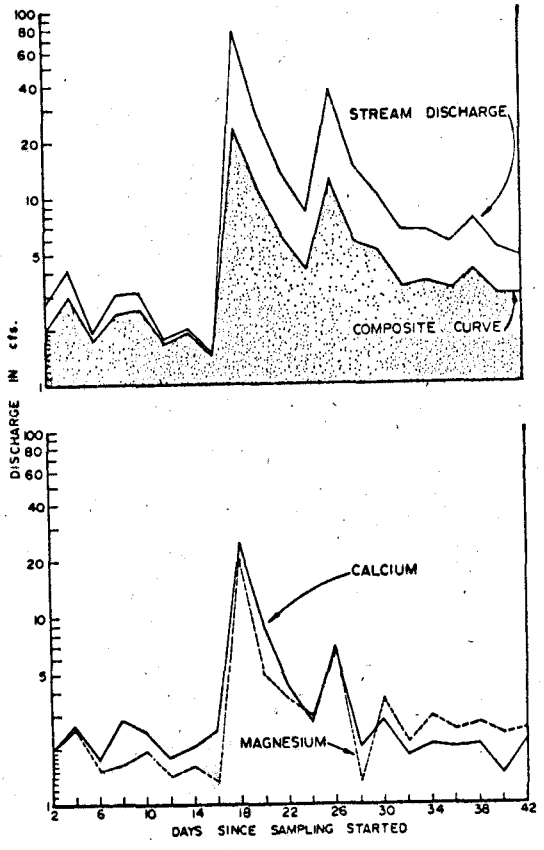


Fig.19a Ground-water component of total runoff for Fraser Brook basin calculated using calcium and magnesium. Composite curve is estimated from bicarbonate, calcium, magnesium, and sodium.

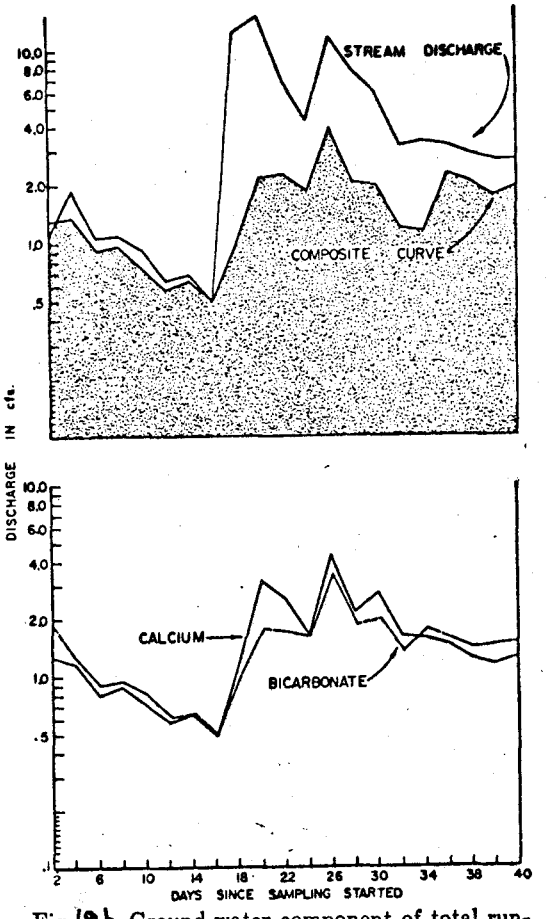


Fig.19b Ground-water component of total runoff for Sharpe Brook basin calculated using bicarbonate and calcium. Composite curve is estimated from bicarbonate, calcium, magnesium, and sodium.

(PINDER et JONES 1969)

... /

3.3 SIMULATION DES CONCENTRATIONS

STEELE (1969) a simulé les concentrations, partant des mêmes lois que PINDER et JONES, il arrive à la formule suivante:

$$Cx = (Cg\ Qg + Cd\ Qd) / Qt \qquad (3\text{-}4)$$

Cg a été déterminé par les relations concentration-débit aux faibles débits, de même Cd, Qg et Qd ont été déterminés par les méthodes traditionnelles, STEELE trouve ainsi une concentration calculée jour par jour, Cx très proche de la concentration réelle. (figure 20)

La décomposition de l'hydrogramme effectuée par STEELE d'après les "méthodes traditionnelles" était donc valable. Cette méthode peut être très intéressante pour la simulation des concentrations en fonction des débits.

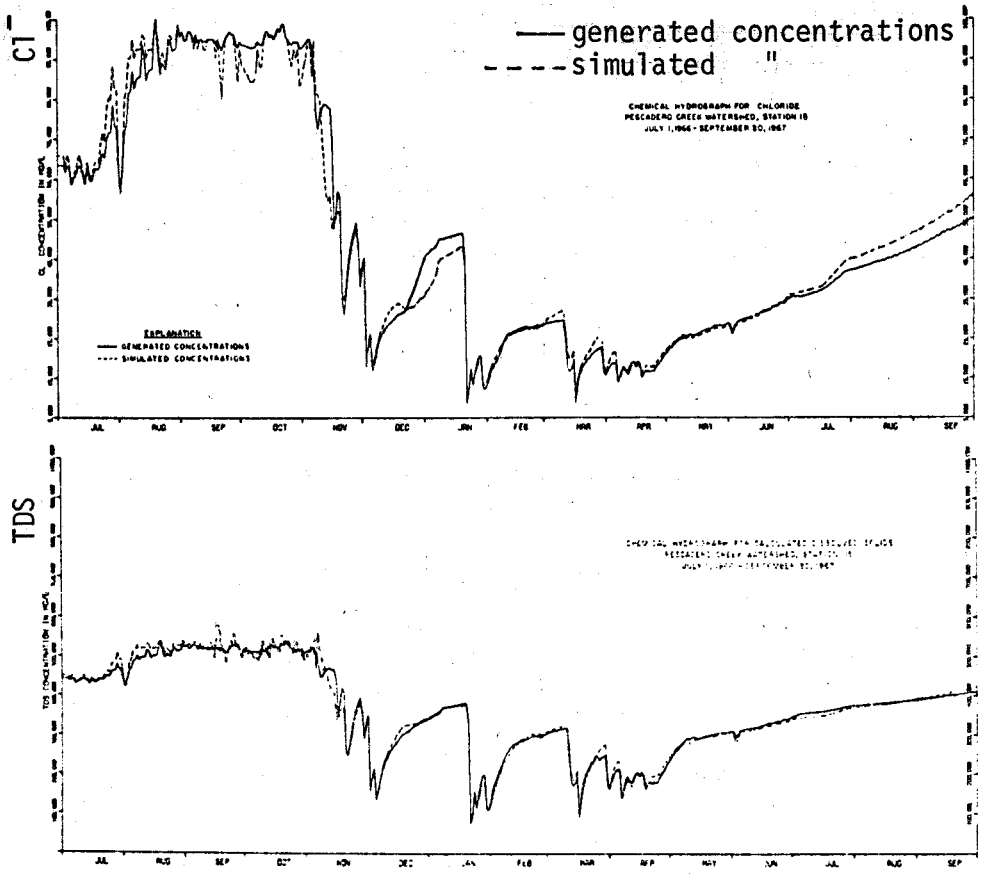


FIGURE 20 *Chemical hydrographs for* Cl^{-1} *and dissolved-solids concentrations.*

(STEELE 1969)

... /

CHAPITRE 4. BILANS D'APPORTS DISSOUS ET ETUDES STATISTIQUES

De plus en plus, les études de qualité débouchent sur l'établissement de bilans d'apport plus utilisables en géochimie, géomorphologie, limnologie, études de pollutions etc... Il est nécessaire de voir la signification des paramètres statistiques: mode, médiane, moyenne et d'examiner les multiples façons de calculer les bilans. Actuellement, peu de paramètres chimiques peuvent être mesurés en continu et enregistrés, seule la salinité(si S est supérieur à 5°/oo) est couramment utilisée dans les milieux estuariens. Le développement des électrodes spécifiques va sûrement remédier à cette grave lacune.

4.1 BILANS

A l'heure actuelle la méthode la plus complète consiste à effectuer des prélèvements en fonction des débits, avec un volume proportionnel à celui-ci. Le procédé est développé notamment en Suisse où un préleveur automatique asservi à un limnigraphe est expérimenté sur le Rhin. Néanmoins, la plupart des résultats actuels consistent en des analyses ponctuelles obtenues régulièrement ou non à partir desquelles plusieurs méthodes ont été utilisées.

a) La méthode la plus simple consiste à effectuer une moyenne arithmétique des concentrations mesurées pour chaque échantillon ponctuel, mais elle est faussée à la base car elle ne tient même pas compte de la variation des concentrations en fonction des débits. HEM donne un bon exemple de deux bilans différant entre eux de 15 à 20 % uniquement à cause du calcul.

TABLE 21—*Average of chemical analyses computed by different methods for Rio Grande at San Acacia, N. Mex., for 1941–42 and 1945–46 water years*

[Analyses by U.S. Geological Survey. Date below sample number is date of collection. Source of data: U.S. Geol. Survey Water-Supply Papers 950 and 1050]

Constituent	(1) Oct. 1, 1941–Sept. 30, 1942		(2) Oct. 1, 1941–Sept. 30, 1942		(3) Oct. 1, 1945–Sept. 30, 1946		(4) Oct. 1, 1945–Sept. 30, 1946	
	mg/l	meq/l	mg/l	meq/l	mg/l	meq/l	mg/l	meq/l
Silica (SiO_2)	23	--------	26	--------	30	--------	31	--------
Iron (Fe)	.05	--------	.05	--------	.06	--------	.06	--------
Calcium (Ca)	45	2.246	53	2.64	76	3.79	84	4.19
Magnesium (Mg)	9.1	.748	10	.82	15	1.23	17	1.40
Sodium (Na)	34	1.478	47	2.04	78	3.39	98	4.26
Potassium (K)	3.7	.095	4.2	.11	5.9	.15	6.0	.15
Bicarbonate (HCO_3)	129	2.114	154	2.52	200	3.28	222	3.64
Sulfate (SO_4)	93	1.936	120	2.50	203	4.23	243	5.06
Chloride (Cl)	16	.451	23	.65	37	1.04	48	1.35
Fluoride (F)	.4	.021	.4	.02	.5	.03	.6	.03
Nitrate (NO_3)	1.8	.029	1.6	.03	1.6	.03	1.6	.03
Dissolved solids:								
Calculated	289	--------	361	--------	546	--------	639	--------
Hardness as $CaCO_3$	150	--------	173	--------	251	--------	280	--------
Noncarbonate	44	--------	47	--------	87	--------	98	--------
Specific conductance (micromhos per cm at 25°C)	435	--------	550	--------	800	--------	926	--------
Mean discharge (cfs)	3,255	--------	3,255	--------	345	--------	345	--------

1. Average of analyses of composites of equal volumes of daily samples weighted by discharge for composite period.
2. Average of analyses of composites of equal volumes of daily samples weighted by number of days in composite period.
3. Average of analyses of composites of equal volumes of daily samples weighted by discharge for composite period.
4. Average of analyses of composites of equal volumes of daily samples weighted by number of days in composite period.

(HEM 1970)

... /

b) Une façon courante pour pondérer les concentrations par les débits est de calculer le débit dissous Qd (MT^{-1}) tel que

$$Qd = \sum_{i=1}^{n} \frac{Ci\ Qli}{n} \qquad (4\text{-}1)$$

où Ci et Qli sont les concentrations et les débits liquides instantanés du ième prélèvement. Cette méthode est criticable, car elle ne fait pas intervenir la répartition des débits dans l'année.

Elle ne tient pas compte non plus de la variation fondamentale des concentrations en fonction des débits.

c) Nous avons développé sur le Rhone la méthode de moyennes par intervalles suivante: la gamme actuelle de débit est divisée en intervalles géométriques (par exemple < 60 m^3/s, 60 à 100 m^3/s, 100 à 160 m^3/s, 160 - 270 m^3/s, etc...) à chaque débit moyen de l'intervalle est affectée une concentration moyenne déterminée d'après les courbes expérimentales concentration-débit. Le nombre de jours de chaque classe de débit est connu. Le bilan M s'écrit comme une somme de bilans partiels:

$$M = \sum_j Mj \qquad (4\text{-}2)$$ avec

$$Mj = \overline{Q\ell}j\ T_j\ Cj \qquad (4\text{-}3)$$

$\overline{Q\ell}j$ = débit liquide moyen de l'intervalle -
Cj = concentration moyenne de l'intervalle j
Tj = durée totale des périodes de débit compris dans l'intervalle j

d) Une méthode analogue a été utilisée par HENSON. Cet auteur établit la courbe expérimentale débit dissous Qd débit liquide $Q\ell$, on peut donc affecter à chaque période située entre les prélèvements un débit dissous, il suffit d'intégrer ensuite pour avoir les masses écoulées. Bien souvent, la relation

$Qd = f(Ql)$ est linéaire dans un intervalle de débit très large:

$$Qd = m\ Ql + n \qquad (4\text{-}4)$$ ou

$$C = m + \frac{n}{Ql}$$ ce qui correspond à la relation (1.4-2)

Pour les très faibles et les très forts débits la linéarité n'est plus assurée.

e) Cette méthode peut être simplifiée et on peut obtenir un débit dissous moyen annuel approché en cherchant Qd correspondant au débit moyen annuel Ql sur la courbe $Qd = f(Ql)$, le résultat trouvé correspond généralement à quelques % près à l'estimation effectuée par les méthodes complètes compte tenu de toutes les incertitudes.

... /

f) Une autre méthode est couramment utilisée aux Etats-Unis, LEDBETTER et GLOYNA DURUM, HENDRICKSON et KRIEGER: Elle est basée sur la relation conductivité-concentration. Si cette relation est connue avec une bonne précision on peut déterminer indirectement la concentration entre deux prélèvements d'après l'enregistrement continu de la conductivité. La concentration moyenne journalière est généralement obtenue en prenant la conductivité moyenne journalière;* le débit dissous est alors calculé jour par jour. Remarquons ici que la division de l'année en pas de temps d'un jour n'est valable que dans les cas où les concentrations ne varient pas notablement pendant une journée dans le cas contraire, (torrents, ruisseaux, éléments à variation aléatoire) le pas de temps doit être adapté à la variabilité du phénomène.

* et le débit moyen journalier

Pour les éléments qui ne varient pas avec le débit, on est obligé d'adapter les calculs au type de variation: saisonnière, aléatoire, etc... cela nécessite généralement un échantillonnage beaucoup plus serré. Le cas des éléments nutritifs est particulièrement délicat, vu leur grande variabilité, le mieux serait d'effectuer des prélèvements continus proportionnels aux débits.

4.2 ANALYSE STATISTIQUE

Peu d'auteurs ont abordé cette question qui nécessite en particulier d'excellentes données de base. Cet aspect de la qualité des eaux est pourtant important surtout dans les régions arides où la qualité de l'eau pour l'irrigation est un facteur primordial (c'est au moment où la qualité de l'eau est la pire que la demande est maximale) où pour les études de pollutions (toxicité notamment). Notons que la concentration moyenne définie statistiquement est une moyenne arithmétique différente de la concentration moyenne pondérée utilisée dans les bilans qui vaut:

$\bar{C}_t = \frac{M}{V}$ M = Masse totale d'éléments dissous passée pendant le temps t, fonction du débit.

V = Volume écoulé pendant le temps t.

LEDBETTER et GLOYNA ont effectué une analyse statistique poussée des concentrations. La fonction de densité de probabilité la plus proche de la réalité est une fonction de Cauchy modifiée pour laquelle on peut définir le mode, la médiane et la moyenne. (figure 22)

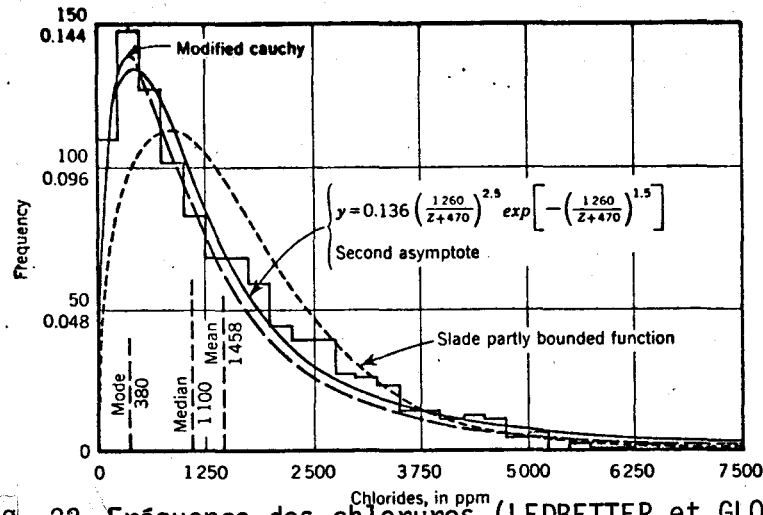
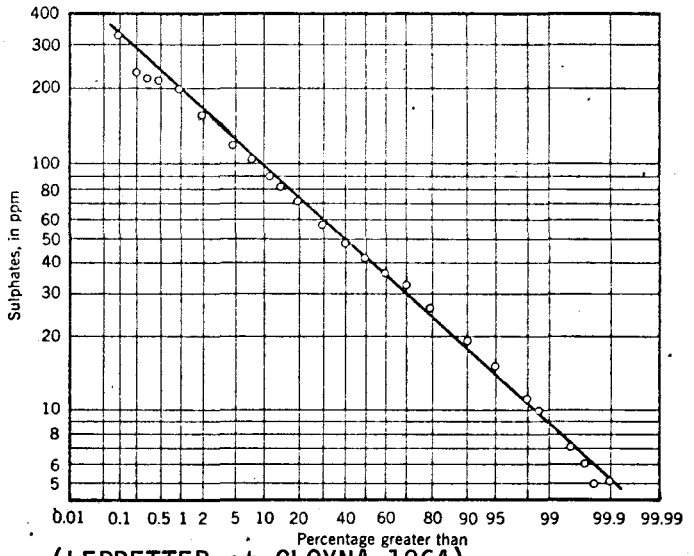


Fig. 22 Fréquence des chlorures (LEDBETTER et GLOYNA)

... /

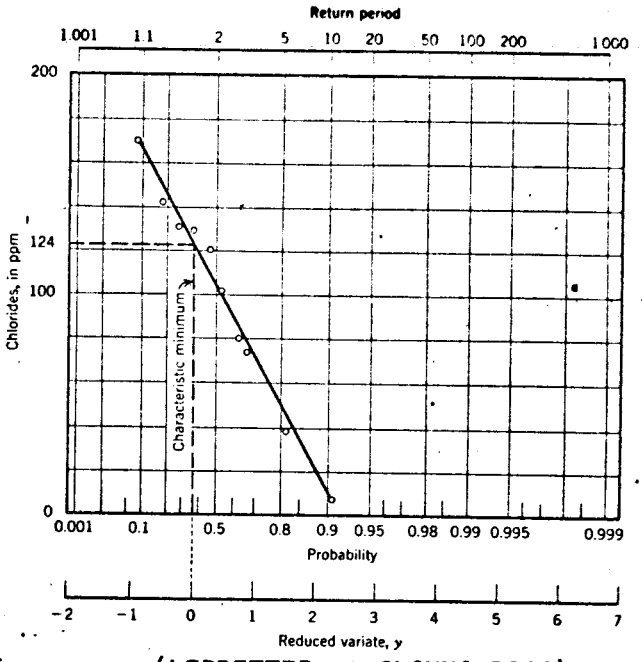
Cependant ces auteurs trouvent une distribution log-normale des sulfates de la Canadian River, Okl., sur une période de 10 ans (figure 23) mais cet exemple reste isolé.



(LEDBETTER et GLOYNA 1964)

FIG. 23—FREQUENCY PLOT FOR SULFATES

Les valeurs des concentrations extrêmes sont d'une grande importance pour les études de qualité: pour déterminer la probabilité d'avoir une eau meilleure qu'une qualité donnée on étudiera les crues puisque celles-ci correspondent aux faibles minéralisations, inversement pour estimer la chance d'avoir une eau de mauvaise qualité - c'est-à-dire très concentrée - on s'attachera aux étiages, aussi faut-il avoir également des données statistiques sur les débits. (Ainsi LEDBETTER et GLOYNA ont remarqué que les très forts débits avaient une relation linéaire avec le logarithme de leur période de retour). La fréquence des concentrations les plus faibles a été déterminée par ces auteurs par la méthode de Gumbel en utilisant le premier et le troisième asymptote. (figure 24)



(LEDBETTER et GLOYNA 1964)

FIG. 24-MINIMUM CHLORIDES

STEELE et JENNINGS (1972) ont effectué une analyse statistique des concentrations moyennes annuelles du Texas sur des données variant de 7 à 28 ans. Pour obtenir l'intervalle de récurrence les valeurs des concentrations moyennes annuelles ont été ajustées par une loi de distribution Log-Pearson 3, et aussi par les lois de distribution normale et log-normale. (figure 25)

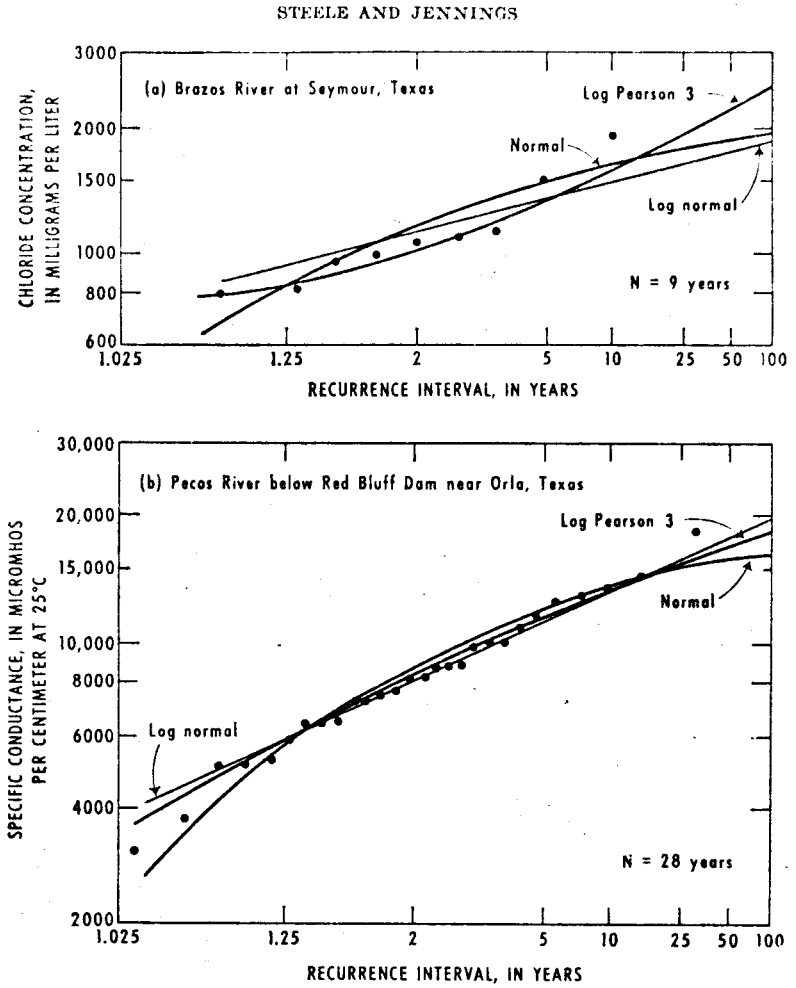


Fig.25 Comparison of frequency distributions applied to selected streamflow water quality data.

(STEELE et JENNINGS 1972)

Pour l'intervalle de récurrence considéré (2 à 25 ans) l'ajustement [illegible]es trois lois est sensiblement équivalent mais d'après STEELE et JENNI[illegible]est la loi de Pearson 3 qui est la plus appropriée.

REFERENCES

CROUZET, E., MEYBECK, M., 1971. Le lac d'Annecy et son bassin versant- Archives des Sciences, Genève, 24, 3, 437-486.

DURUM, W.H. 1953. Relationship of the mineral constituants in solution to stream flow, Saline river near Russel, Kansas. Trans. Am. Geoph. Union, 34, 3, 435-442.

FOREL, F.A. 1886. Le Léman, monographie limnologique. Ed. Rouge, Lausanne.

GIBBS, R., 1970. Mechanisms controlling world water chemistry. Science 170, 1088-1090.

GOLTERMANN, H.L. 1969. Methods for chemical analysis of fresh waters. Publié par l'International Biological Programm. Blackwell ed.

GOTO, T. 1961. Trans. Journal of Chemical Engineering of Japan, 8, 2, 987-993 (en Japonais).

GUNNERSON, C.G. 1967. Streamflow and quality in the Columbia River basin. Proc. Am. Soc., Civil Eng., J. Sanit Eng. Div., 39, SA6, 5626-5636.

HALL, F.R. 1970. Dissolved solids - discharge relationships. 1 Mixing Models. Water Resources Research 6, 3, 845-850.

HALL, F.R. 1971. Dissolved solids - discharge relationships. 2 Applications to field data. Water Resources Research 7, 3, 591-601.

HEM, J.D. 1970. Study and interpretation of the chemical characteristics of natural water. U.S. Geol. Survey Water Supply Paper 1473, 2ème édition.

HENDRICKSON, G.E. KRIEGER, R.A. 1964. Geochemistry of natural waters of the Blue Grass region, Kentucky, U.S. Geol. Survey Water Supply Paper 1700.

HENSON, B. 1971 The calcium budget of Lake Champlain, U.S.A. and Canada. A paraître dans Verh. Internat. Verein, Limnol. 18.

IAWORSKA, M. 1968 Recherches préliminaires sur la dépendance entre le débit et le contenu en principaux ions des eaux rivulaires. Ass. Int. Hydrol. Scient. Publ. 78, 24-27.

INTERNATIONALE GEWASSERSCHUTZ KOMNISSION FUR DEN BODENSEE Bericht 6.

JOHNSON, N.M., LIKENS, G.E., BORMANN, F.H., FISHER, D.W., PIERCE, R.S. 1969. A working model for the variation in stream water chemistry at the Hubbard Brook Experimental forest, New Hampshire - Water Resources Research 5, 6, 1353-1363.

KRAMER, J.R. 1964. Theoritical model for the chemical composition of freshwater with application to the Great Lakes. Great Lakes Research Division, Un. Michigan, Publ. No. 11, 147-160.

KUNKLE, G.R. 1965. Computations of ground water discharge to streams during floods, or to individual reaches during baseflow, by use of specific conductance. U.S. G. S. Professional paper, 525-D-, 207-210.

LEDBETTER, J.O., GLOYNA, E.F., 1964. Predictive techniques for water quality inorganics. Proc. Am. Soc. Civil Eng., J. Sanit. Eng. Div., 90, SA1, 127-151.

LIVINGSTONE, D.A., 1963. Data of geochemistry, 6th edition, Chapter G, U.S. Geol. Survey Prof. Paper 440, 64p.

MARTIN, M. 1958. Relation entre la résistivité des eaux et leur composition chimique. Rev. Inst. Français Pétrole, 13, 6, 985-996.

MEYBECK, M., 1971. Bilan hydrochimique et géochimique du lac Léman. A paraître dans Verh. Internat. Verein. Limnol. 18.

Ministère des Richesses Naturelles, Gouvernement du Québec. Direction Générale des eaux. Annuaire hydrologique (qualité des eaux) 1968, 1969, 1970.

PINDER, G.F., JONES, J.F., 1969. Determination of the ground water component of peakdischarge from the chemistry of total runoff. Water Resources Research 5, 2, 438-445.

PIONKE H.B. NICKS, A.D. 1970. The effect of selected hydrologic variables on stream salinity. Ass. Int. Sci. Hydrol. Bull. 15, 4, 13-21.

STEELE, T.D. 1969. Digital-computer applications in chemical-quality studies of surface water in a small watershed. Ass. Int. Hydrol. Sci. publ. 80, 203-214.

STEELE, T.D. MATALAS N.C. 1971. Principal component analysis of streamflow chemical-quality data. Int. Symp. Mathem. Models in Hydrology Worshaw. AIHS.

STEELE, T.D. JENNINGS, M.E. 1972. Regional analysis of streamflow quality in Texas. Water Resources Research, 8, 2, 460-477.

TOLER, L.G. 1965. Use of specific conductance to distinguish two base-flow components in Econfina Creek, Florida. U.S. Geol. Survey Prof. Paper 525-C, 206-208.

TOLER, L.G., 1965. Relation between chemical quality and water discharge in Spring creek, Southwestern Georgia. U.S. Geol. Survey Prof. Paper 525C, 209-213.

U.S. Geol. Survey Water Supply Paper. Quality of surface waters of the U.S.

VISOCKY, A.P. 1970. Estimating the ground-water contribution to storm runoff by the electrical conductance method. Ground water U.S.A., 8, 2, 5-10.