

---

---

## A PROPOS DE LA TENEUR EN SILICE D'UNE EAU MINÉRALE

---

---

**Raymond LAUGIER**

*Professeur émérite, Faculté de pharmacie de Chatenay-Malabry*

*Exposé prononcé à la séance du 8 janvier 2003 de la Société française d'hydrologie au cours de la discussion qui a suivi la communication de Jean Thomas : « Place de l'eau minérale Bonne Source dans le traitement thermal à Vittel des gastro-entéropathies ».*

En réponse à une question qui a été posée sur la valeur de la silice telle que présentée sur l'analyse, nous pouvons apporter la réponse suivante essentiellement dans un but pédagogique. Disons tout de suite que la forme soluble du silicium n'est pas la silice mais l'acide silicique et que les laboratoires d'analyse devraient modifier leur formulation.

### *1 - Forme de la silice présentée sur les bulletins d'analyse*

**Il s'agit de la forme minéralogique de la silice, celle du grain de sable, sable des grès vosgiens triasiques, sables verts de Champagne, toutes sortes de sable. Ces grains sont constitués de quartz pur sous la forme la plus fréquente dans le règne minéral. Sa formule est SiO<sub>2</sub>.**

### *2 - Solubilité de la silice*

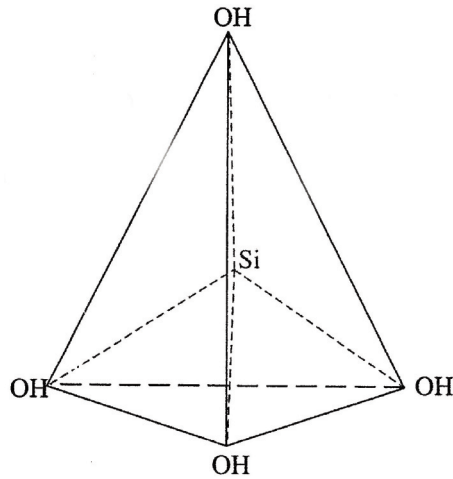
**C'est là où le bât blesse et où l'on s'aperçoit que le laboratoire parle un langage qui n'est pas compréhensible. En effet, la silice est hydrosoluble à la hauteur de 1.10<sup>-16</sup>. Autant écrire qu'elle est insoluble dans l'eau.**

**Si l'on y prête attention, la nappe aquifère retenue dans les grès triasiques de Lorraine-Sarre-Souabe est d'une extrême pauvreté en silice dissoute, malgré les 450 mètres d'épaisseur de cette formation.**

**Autre paradoxe, dans les alluvions de la Marne à Chalons en Champagne notamment, le laboratoire départemental titre jusqu'à 11,7 mg/l de silice.**

**Question posée : où est l'erreur ? Réponse : il n'y a pas d'erreur ! La présentation des résultats est par contre tout à fait étrangère à la cristallographie de la silice. D'où ce constat : le dosage de la silice dans les eaux, minérales principalement, c'est n'importe quoi.**

**Ceci étant, revenons au "B"- "A" = "BA" de la silice, et nous évoquerons plutôt le silicium qui mettra tout le monde d'accord. Le silicium occupe la 14<sup>e</sup> place dans le tableau de la classification périodique de Mendeleïeff. Il ne se promène pas à l'état dissous dans l'eau. L'atome de Si est engagé dans une structure géométrique en forme de pyramide à base triangulaire. Les sommets du tétraèdre sont occupés par des fonctions oxydriles (OH). Le silicium est au centre de la structure. L'unité la**

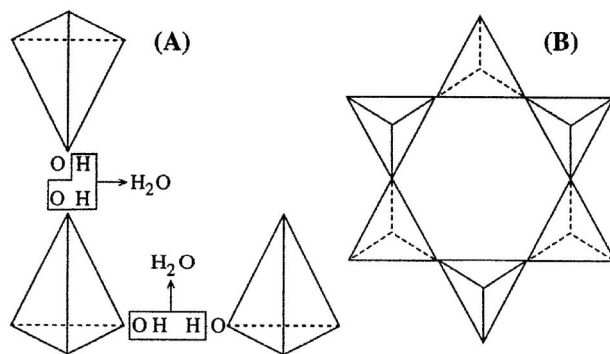


plus simple, représentant la silice dissoute est :  $\text{Si}(\text{OH})_4$ , c'est l'acide silicique (fig. n° 1)

Figure 1 : Structure de la molécule d'acide silicique  $\text{Si}(\text{OH})_4$ . Les 4 ions OH sont liés à la structure tétraédrique par des forces de covalence (traits pleins). L'ion Si est relié aux 4 pôles du tétraèdre par des forces de coordinance (tireté fin).

Remarque : la formule de l'acide silicique, tétracide faible est surprenante. 4 OH signifient plutôt une base faible. Néanmoins, ceux qui s'expriment en qualité de spécialistes de la chimie des eaux n'éprouvent aucune gêne.

La plupart des réactions écrites à propos de la silice ne peuvent pas se dérouler, faute d'énergie disponible. Deux molécules  $\text{Si}(\text{OH})_4$  peuvent s'accoupler et éliminer  $\text{H}_2\text{O}$  (fig.



2A).

Puis trois, quatre et jusqu'à six assemblages (fig. 2B). On arrive alors à la formula-

### tion de la silice SiO<sub>2</sub>.

*Figure 2. Assemblage des molécules d'acide silicique avec élimination d'eau jusqu'aux six tétraèdres de la fig. B. La structure SiO<sub>2</sub> répond à celle d'un tétraèdre privé de ses oxydriles après élimination d'une molécule d'eau entre deux tétraèdres voisins.*

Tout assemblage répondant à une structure géométrique est considéré comme "cristalline". Deux molécules d'acide silicique unis après élimination d'une molécule d'eau, puis une troisième, sont l'amorce d'une cristallinité qui trouve son expression dans l'assemblage de six tétraèdres (fig. 2B). Dans une molécule d'eau H<sub>2</sub>O, il est facile de séparer H<sup>+</sup> et OH<sup>-</sup>. Par contre, arracher H<sup>+</sup> au complexe oxydrile OH<sup>-</sup> exige un apport énergétique considérable. Les réactions ne s'écrivent pas seulement sur le papier, il faut les concevoir en terme de thermodynamique. Pas d'énergie disponible, pas de réaction.

Les six Si sont disposés selon une géométrie très précise : c'est la silice dont la forme cristallisée la plus répandue est le quartz, quasi insoluble comme nous l'avons expliqué. Jamais l'analyste ne pourra le titrer.

### 3 - Correction à apporter au résultat brut de l'analyse

La silice Si O<sub>2</sub> pèse 60 g/mol alors que Si (OH)<sub>4</sub> pèse 96 g/mol.

Le rapport Si (OH)<sub>4</sub>/Si O<sub>2</sub> est donc de 1,6 et toutes les valeurs inscrites aux bulletins sont à corriger d'un facteur 1,6.

### 4 - Comportement de la silice hydrosoluble

Trois cas sont à envisager qui dépendent du pH :

- si le pH est < 8,3 : toute la silice se trouve sous forme d'acide silicique Si (OH)<sub>4</sub> ;
- si 8,3 < pH < 9,2 : une partie de la silice est ionisée sous forme de monosilicate (SiO<sub>4</sub>H<sub>3</sub><sup>-</sup>) en fonction d'une constante qui figure dans tous les (bons) traités d'hydrologie ;
- si le pH est > 9,2, les bisilicates (SiO<sub>4</sub>H<sub>2</sub><sup>-</sup>) apparaissent sous la dépendance d'une seconde constante K<sup>+</sup>.

Cette situation découle des études de l'école scandinave d'hydrochimie, travaux publiés vers 1946.

Retenons que selon le pH, la silice peut exister sous une seule forme ; l'ionisation étant limitée, il peut coexister deux, voire trois formes de silice, le tout entrant dans l'équilibre ionique de l'eau sous analyse.

### 5 - Roches donatrices de silice hydrosoluble

Il s'agit essentiellement de roches formant le socle ou, si l'on préfère, la croûte continentale : granite au sens large, gneiss, volcanites.

### 6 - Minéraux des roches cristallines

Les roches désignées ci-dessus comprennent, répartis de façon quasi-équivalente : le quartz qui est étranger à notre réflexion ; les feldspaths calco-sodiques ou potassiques ; les micas blancs et noirs.

Feldspaths et micas possèdent en commun une structure alumino-silicique.

### 7 - Moteur de l'hydrolyse

Tous ces minéraux sont insolubles mais ils sont hydrolysables, notamment en présence de gaz carbonique dissous : leur molécule fondamentale se fragmente en sous-produits dont certains sont doués de solubilité limitée :

*l'orthose*, feldspath potassique ( $6\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ) se transforme en acide silicique ( $4\text{Si}(\text{OH})_4$ ), hydrogénocarbonate de K ( $2\text{KHCO}$ ) et kaolinite ( $2\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $2\text{H}_2\text{O}$ ).

*l'albite*, feldspath sodique ( $6\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ) en acide silicique ( $4\text{Si}(\text{OH})_4$ ), bicarbonate Na ( $2\text{HCO}_3\text{Na}$ ) et kaolinite ( $2\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $2\text{H}_2\text{O}$ ).

*l'anorthite*, feldspath calcique ( $6\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaO}$ ) en bicarbonate de Ca ( $(\text{HCO}_3)_2\text{Ca}$ ), et en kaolinite ( $2\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $2\text{H}_2\text{O}$ ). L'hydrolyse de l'anorthite ne donne pas lieu à une délivrance d'acide silicique.

Dans tous les cas, ce sont les émissions de gaz crustaux :  $\text{CO}_2$ , Ar, hors radionucléides, qui assurent l'hydrolyse des minéraux silicatés.

### 8 - L'anhydride carbonique, une molécule singulièrement complexe

En dépit de son apparente simplicité, l'anhydride carbonique ( $\text{CO}_2$ ) se comporte d'une façon assez compliquée, en fonction de la température qui commande à ses variations de volume et de densité et le pH qui régit ses combinaisons cationiques.

Il existe ainsi 5 formes de gaz carbonique dans l'eau :

- excédentaire et simplement maintenu en dissolution par la pression hydraulique ;
- toujours excédentaire, mais hydraté sous forme d'acide carbonique, diacide faible, sous  $\text{pH} \leq 4,5$  ;
- libre, mais nomade, capable de se déplacer pour rétablir un équilibre rompu : c'est le gaz équilibrant ;
- semi-combiné à un cation Ca, Na, Mg, K entre  $4,5 < \text{pH} < 8,3$  ;
- à partir et au delà de  $\text{pH} > 8,3$ , le  $\text{CO}_2$  combiné ouvre le domaine des carbonates.

Au laboratoire, l'analyse dissèque l'échantillon qui lui est remis. A sa suite, l'hydrogéochimiste reconstitue le milieu aquifère, les gradients de pression et de température.

Et le lecteur comprend que, à partir du  $\text{CO}_2$  et de son pouvoir hydrolysant des cations présents, notamment le sodium, il est possible de remonter à la silice.

### 9 – Après réception de l'analyse, quelle est la conduite à tenir ?

Deux possibilités sont offertes : si le rapport  $\text{Na}^+/\text{Cl}^- < 1$ , l'ion  $\text{Cl}^-$  est majoritaire, c'est une impossibilité ; si le rapport  $\text{Na}^+/\text{Cl}^- > 1$ , l'ion  $\text{Na}^+$  est majoritaire, c'est une situation fréquente et c'est le cas de la « Bonne Source ». Nous approfondissons donc notre réflexion.

Le laboratoire est à nouveau missionné pour travailler au pied de la source, en eau courante. Il procédera à la mesure de la géothermalité, pH, mV et calculera rH<sub>2</sub>. Il titre l'oxygène dissous.

Le laboratoire titre le  $\text{CO}_2$ , toujours sur place, il dessine la courbe de l'équilibre calco-carbonique, positionne le point figuratif spécifique de « Bonne Source ». Confirme son caractère incrustant.

### 10 – Origine de l'eau de « Bonne Source »

**Le bicarbonate de sodium n'existe pas dans le sous-sol. Il ne fossilise pas. Il se trouve sous forme de croûtes dans les zones désertiques où il était recherché dans l'antiquité pour les pratiques de thanatologie.**

**Dans les eaux minérales, la présence de bicarbonate de sodium est due à une néogénèse, action du CO<sub>2</sub> sur le feldspath albite.**

**L'eau de la « Bonne source » est, in fine, le résultat de la cumulation de plusieurs sortes d'eau : infiltration per descensum des précipitations à travers le plateau karstifié du Muschelkalk ; production des grès du Trias inférieur (per ascensum) ; production des circulations fissurales intra-granitiques surpressées poussées par le gaz crustal.**

### 11 - Conclusion

**Le cas de la silice n'est pas celui d'un accessoire inutile de l'analyse, mais, bien au contraire, l'une des clefs des équilibres.**

**Nous remercions notre Confrère de nous avoir donné l'occasion de répondre verbalement et succinctement dans un premier temps, puis de rédiger le présent compte-rendu.**

*Le Pr. Laugier demande de signaler deux distinctions dans le monde de l'hydrologie internationale :*

*- le consul général de France a remis les palmes académiques au Dr. Pr. Lothar HEYNE de l'université de Giessen, dans le land de Hesse, pour une carrière dévouée aux applications de l'hydrologie à la santé et, notamment, la création d'un diplôme d'ingénieur en balnéologie délivré après un enseignement de 4 semestres dans une Ecole des hautes études en balnéologie (laudatio à la remise des palmes par Raymond Laugier) ;*

*- La Fédération des ingénieurs civils allemands a remis son anneau d'or annuel au docteur-ingénieur Nicole RIEDLE pour son enseignement à l'Ecole des hautes études de Giessen et sa direction du bureau d'études Balneatechnik.*

