
VALORISATION DES EAUX MINÉRALES NATURELLES DE SALIES-DE-BÉARN : PRODUCTION D'EAU MÈRE

**Karine DUBOURG¹, Sandra BIASUTTI, Christelle DEYTIEUX-
BELLEAU, Joël LAGIÈRE**

Résumé

Les eaux minérales naturelles de Salies-de-Béarn (Pyrénées-Atlantiques - 64) sont des eaux froides aux propriétés chlorurées, sodiques fortes. Elles sont utilisées en soins thermaux dans les domaines de la rhumatologie, gynécologie, voire la pédiatrie.

La montée en température de ces eaux minérales, dans des conditions expérimentales bien définies, permet d'obtenir des dérivés thermaux : sel thermal et eau mère* [1] aux propriétés thérapeutiques intéressantes notamment sur la sédation des douleurs (action du magnésium).

L'objectif de ce travail est de définir les conditions de production à l'échelle laboratoire de ces dérivés thermaux, notamment de l'eau mère, qui permettent une reproductibilité dans la composition du produit fini.

* *Déf. Eau mère : Concentré d'eau minérale naturelle obtenu par évaporation et chauffage et présentant des propriétés thérapeutiques grâce à ses fortes concentrations en minéraux.*

Mots clefs : eau minérale naturelle chlorurée sodique forte, Salies-de-Béarn, eau mère, sel thermal.

Abstract

Waters springs' valorization of Salies-de-Béarn : production of mother water.

Natural mineral waters of Salies-de-Béarn (Pyrénées-Atlantiques - 64) are cold waters characterized by strong chlorinated and sodic properties. They are used in thermal treatments in the field of rheumatology, gynaecology and paediatrics.

The rise of the temperature of these mineral waters, submitted to precise experimental conditions, allows to obtain thermal derived such salt and water mother*[1]. Those derived products have interesting therapeutic properties in terms of the sedation (the relief) of pain (action of the magnesium).

The aim of this work is to define the conditions of production of those derived products on a laboratory scale, in particular mother water, which allow a reproducibility in the chemical composition of the finished product.

* *Déf. Mother water : Concentrated solution derived from natural mineral water; resulting from evaporation and heating, characterized by therapeutic properties due to strong minerals concentration.*

Key words : Strong sodic chlorinated natural mineral water, Salies-de-Béarn, water mother, thermal salt.

Institut du thermalisme - Université Victor-Segalen-Bordeaux2, 8 rue Sainte Ursule 40100 Dax
Courriel : karine.dubourg@u-bordeaux2.fr

Introduction

La Compagnie fermière, propriétaire de l'établissement thermal de Salies-de-Béarn (France, Pyrénées-Atlantiques (64)), a souhaité réaliser une étude sur l'amélioration du process de fabrication des "eaux mères" par l'intermédiaire de l'Institut du thermalisme (Université Victor Segalen Bordeaux 2) dans l'optique d'adopter une démarche qualité et de valorisation de ce produit médicamenteux.

L'établissement thermal et la saline (lieu de production de l'eau mère) de Salies-de-Béarn sont alimentés par deux forages d'eau minérale naturelle : Catherine de Bourbon et Reine Jeanne 2. Ce dernier, situé à Oraas, à 7 km de Salies-de-Béarn, est utilisé pour la production de l'eau mère. Cette eau, fortement minéralisée et saturée en sel à 350 g/L, possède des propriétés thérapeutiques exceptionnelles : antalgiques, décontracturantes, sédatives sur les douleurs ou encore stimulantes et reminéralisantes [4].

L'eau mère produite jusqu'à aujourd'hui, ne bénéficie pas de process de fabrication reproductible impliquant une composition physico-chimique très variable [5]. Toutefois elle est actuellement considérée comme un produit de soin thermal.

Cette étude a pour objectif de crédibiliser ce produit de soin en lui assurant une composition physico-chimique stable et définie par un process de fabrication maîtrisé et reproductible [2-3,6]. Par ailleurs, une production semi-industrielle permettrait ultérieurement de développer l'utilisation de cette eau mère pour des applications thermales et para-thermales.

Matériel et méthode

L'eau minérale naturelle

L'eau minérale naturelle issue du forage d'Oraas a été prélevée le 23 janvier 2009 sur le site de la saline. Cette eau n'a pas été décantée dans les bassins à ciel ouvert mais ne présentait pas de dépôts ferriques. Elle a été conservée au laboratoire à température ambiante jusqu'à analyse.

Production d'eau mère

Les différentes expérimentations ont été réalisées à l'échelle laboratoire sur 2 litres d'eau minérale naturelle maintenus sous agitation par une hélice et à température régulée (figure 1).

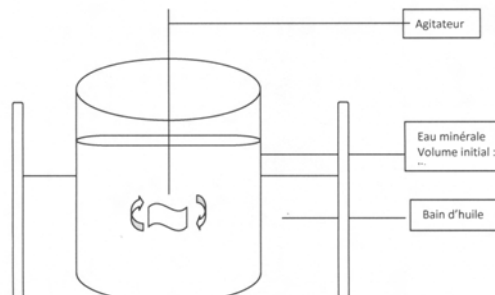


Figure 1 : Schéma expérimental du dispositif de production d'eau mère

Les conditions optimales de production d'eau mère ont été recherchées en considérant les paramètres de chauffe de l'eau minérale, à savoir la variation de la température du bain-marie permettant de réguler la température de l'eau minérale dans le bécher, ainsi que le temps de chauffe.

Deux séries d'expérimentations et analyses

Une première campagne a été menée pour produire de l'eau mère et du sel thermal selon la méthodologie optimisée mise en place précédemment. Trois répétitions ont été réalisées dont deux avec un temps de chauffe de 30 heures présentant une interruption des prélèvements entre 8 et 22 h de chauffe (essais A et B) puis un essai intermédiaire (C) incluant des prélèvements à partir de 16 h de chauffe, jusqu'à 24 h. Les mesures des teneurs en éléments minéraux ont été effectuées selon les méthodes dites "traditionnelles" :

- les teneurs en calcium et magnésium sont déterminées par une méthode titrimétrique à l'EDTA (Norme AFNOR T90-003 Août 1984),
- les teneurs en potassium et sodium sont déterminées par spectrométrie d'émission de flamme (Norme AFNOR T 90-019 Août 1984),
- les teneurs en sulfates sont déterminées par néphélométrie (Norme AFNOR T90-040 Septembre 1986),
- les teneurs en chlorures sont déterminées selon la méthode de Mohr (Norme AFNOR T90-014 Février 2000 ; NF ISO 9297).

Remarques

La masse volumique de l'eau produite a été déterminée pour les essais A, B et C.

Le pH final de l'eau mère ramenée à température ambiante a été mesuré pour les essais A et C.

Une deuxième campagne d'essais (D, E, F) a permis de valider ces premiers résultats. Au cours des essais D et E, les prélèvements prennent en compte l'eau chauffée de 2 à 30 h alors que dans le cas de l'essai F, les prélèvements correspondent à des durées de chauffe de 16 à 24 heures. Les teneurs en éléments minéraux (anions et cations) ont été déterminées par analyse chromatographique ionique (DIONEX ICS-1000) selon les méthodes référencées (NF EN ISO 14911 Octobre 1999, pour les cations et NF EN ISO 10304 Juin 1995, pour les anions).

Résultats et discussion

Les conditions opératoires optimales de production de l'eau mère ont été définies pour nos essais et sont les suivantes :

- température de l'eau minérale naturelle maintenue dans le bécher à **60°C**
- fluide du bain-marie **huile siliconée**, dont la température de consigne est fixée à **70°C**
- vitesse de rotation de l'agitateur : **500 tours/mn**
- temps de chauffe : **30 h**.

Dans ces conditions expérimentales, l'eau minérale s'est évaporée pour former une eau mère enrichie et différents sels : de la fleur de sel en surface de l'eau et sur les bords du

bécher, du gypse autour de l'axe de rotation, du sel fin et des billes de sels qui grossissent progressivement au cours du processus de chauffe. Les billes de sels apparaissent dès 16 heures de chauffe. Nous nous intéressons ici uniquement à l'évolution des paramètres physico-chimiques de l'eau au cours du processus de formation de l'eau mère.

Suivi des paramètres physiques

À la fin de chaque essai, lorsque l'eau est ramenée à température ambiante, le volume final de l'eau mère produite a été mesuré et le pourcentage d'eau évaporée déterminé. Son pH est également mesuré ainsi que la masse totale de sel produite (tableau I).

| Durée de chauffe (h) | Volume final eau mère (mL) | % évaporation | pH en fin d'essai | Masse de sel sec (g) |
|----------------------|----------------------------|---------------|-------------------|----------------------|
| 30 (essai A) | 520 | 74 | 7.53 | 335 |
| 31,33 (essai B) | 290 | 86 | nd | 356 |
| 24,75 (essai C) | 830 | 59 | 7.37 | 234 |
| 30 (essai D) | 707 | 64.7 | nd | 349 |
| 30 (essai E) | 777 | 61.2 | nd | 347 |
| 24 (essai F) | 1219 | 39.1 | nd | 215 |

nd : non déterminé

Tableau I : Comparaison du volume final de l'eau mère et de son pH en fin d'essai

Après 30 h de chauffe environ, le pourcentage d'évaporation varie de 61 à 86 % (tableau 1) et la masse de sel sec produit de 335 g à 356 g selon les essais. Les essais C et F, qui se sont terminés plus tôt (24 h de chauffe environ), montrent les pourcentages d'évaporation et des quantités de sels produites les plus faibles. Ces résultats confirment bien la nécessité de chauffer l'eau minérale pendant 30 h à la température de 60°C.

Ces résultats montrent cependant une certaine hétérogénéité dans le processus de fabrication de l'eau mère, pour des conditions opératoires identiques (volumes finaux différents...).

Le pH de l'eau minérale évolue pour passer d'une valeur initiale de 7,1 à 7,53 et 7,37 en fin d'essais A et C ; l'eau devient donc plus basique pendant le processus de chauffe.

La variation de la conductivité de l'eau a été mesurée dans le cas de l'essai C uniquement : l'eau minérale de départ présente une conductivité de 237,5 ms/cm, et au bout de 24,75 heures de chauffe, cette valeur a augmenté pour atteindre 245 ms/cm. Ce résultat indique que la composition de l'eau minérale a évolué, notamment par un enrichissement en sels minéraux, en liaison avec son évaporation.

La masse volumique de l'eau au cours de son processus d'évaporation a été mesurée au cours des essais A-B-C (figure 2). Elle augmente constamment au cours de la chauffe. Cette augmentation est très rapide pendant les 6 premières heures de chauffe, puis se stabilise pour atteindre une valeur moyenne de 1,217 g/ml, soit 26°B, à partir d'une vingtaine d'heures de chauffe. Cette stabilisation de la masse volumique semble correspondre au début de la cristallisation.

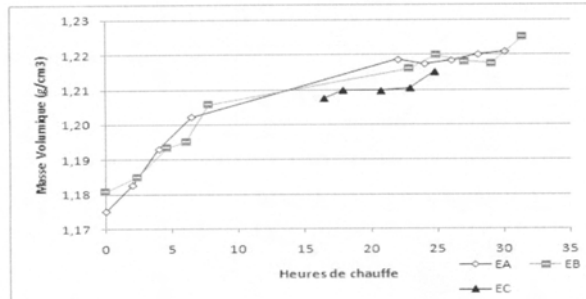


Figure 2 : Évolution de la masse volumique de l'eau au cours de la phase de chauffe

Suivi des paramètres chimiques

La composition initiale de l'eau minérale et l'évolution de la composition de l'eau mère au cours de la chauffe ont été analysées. Les figures 3 à 7 décrivent les évolutions de chacun de ces éléments au cours de la chauffe (calcium, magnésium, potassium, sodium, chlorures et sulfates).

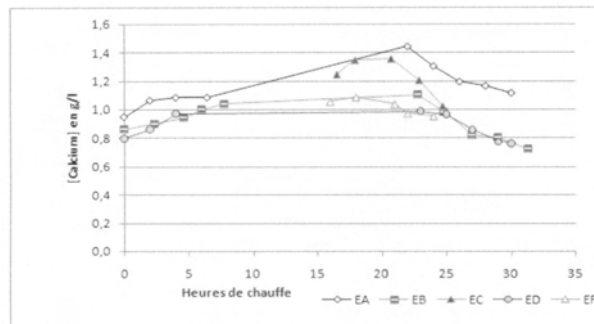


Figure 3 : Évolution des teneurs en calcium dans l'eau minérale au cours de la chauffe

Les teneurs en calcium (figure 3) dans l'eau minérale à T0 sont en moyenne de 0,9 g/L. Pour les six essais réalisés, il apparaît que la concentration en ions calcium augmente jusqu'à une vingtaine d'heures de chauffe, de façon assez régulière. Le calcium atteint alors une valeur maximale d'environ 1,4 g/L. Au-delà de ce temps de chauffe, les teneurs en calcium chutent fortement pour atteindre, comme dans le cas des essais B-D, des teneurs inférieures à celles de l'eau minérale de départ.

Ainsi, pendant une première phase de chauffe, l'eau s'enrichit en calcium jusqu'à une valeur maximale puis elle s'appauvrit au-delà de 22 heures de chauffe. Cette rupture dans l'évolution des ions calcium dans l'eau ne correspond pas au moment de l'apparition des billes de sel puisque dès 16 heures de chauffe (essais C et F) elles sont déjà présentes dans le bécher. Cette diminution des teneurs en calcium pourrait correspondre à une cristallisation du calcium, dirigée vers la formation de gypse (sulfate de calcium).

Le calcium pour ses propriétés à la fois reconstituantes du tissu osseux et régulatrices de la pression sanguine est un élément important à considérer.

Les teneurs en magnésium (figure 4) dans l'eau minérale sont de 0,63 g/L en moyenne pour nos essais. Au cours de la chauffe de l'eau, les teneurs en ions magnésium évoluent peu pendant les 8 premières heures puis dès 20 heures environ, augmentent rapidement et fortement pour atteindre une valeur moyenne de 1,85 g/L après 30 heures. Ainsi, la concentration en magnésium augmente de façon exponentielle d'un facteur 3 pour les essais réalisés après 30 heures de chauffe.

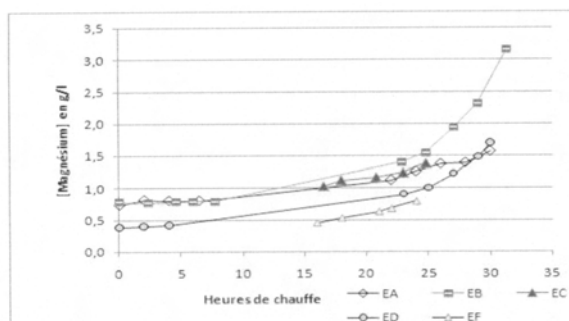


Figure 4 : Évolution des teneurs en magnésium dans l'eau minérale au cours de la chauffe

Le magnésium est un élément important pour ces effets thérapeutiques positifs, notamment sur la sédation des douleurs mais présente aussi des qualités antalgiques, antispasmodiques, anti-fatigues et décontracturantes. L'enrichissement important de l'eau mère en magnésium constitue donc un atout important pour une application en tant que soin thermal.

Les teneurs en potassium (figure 5) dans l'eau minérale naturelle sont de 1,26 g/L. Les teneurs en potassium augmentent de façon exponentielle (comme observé pour les ions magnésium) au cours du processus de chauffe d'un facteur 3 (en moyenne 3,8 g/L) après 30 heures de chauffe.

Ainsi, l'eau mère s'enrichit fortement en magnésium et potassium.

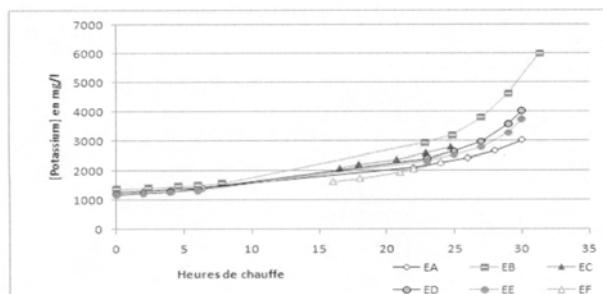


Figure 5 : Évolution des teneurs en potassium dans l'eau minérale au cours de la chauffe

Les teneurs en sodium (figure 6) dans l'eau minérale sont en moyenne de 106 g/L. Pendant la phase de chauffe, les teneurs en sodium augmentent légèrement pendant les 20 premières heures environ puis tendent à rester constantes, voire à diminuer légèrement en fin d'essai. Par rapport aux ions potassium et magnésium, l'eau minérale s'enrichit faiblement en ions sodium.

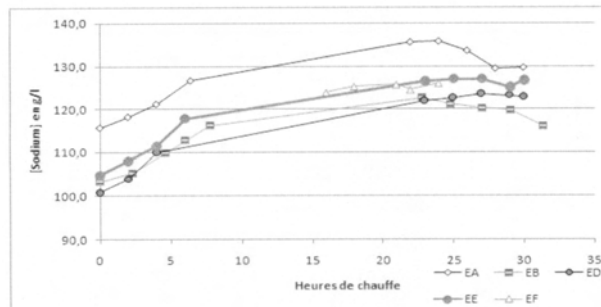


Figure 6 : Évolution des teneurs en sodium dans l'eau minérale au cours de la chauffe

Les teneurs en ions chlorures (figure 7) dans l'eau minérale sont en moyenne de 156 g/L. Leur concentration augmente dès les premières heures de chauffe puis tend à se stabiliser au-delà d'une vingtaine d'heures. Ainsi les concentrations en chlorures passent en moyenne de 156 à 194 g/L.

Les évolutions comparables des ions sodium et chlorures pourraient traduire la formation de sels de chlorure de sodium après vingt heures de chauffe.

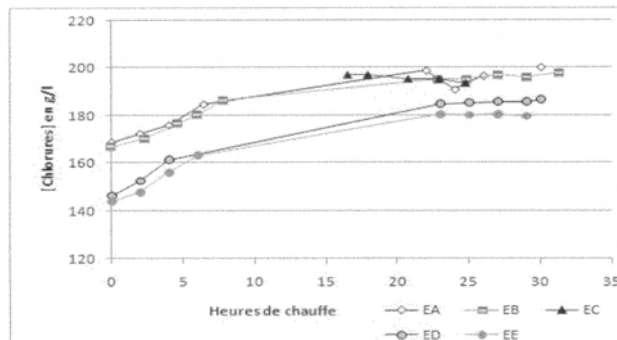


Figure 7 : Évolution des teneurs en chlorures dans l'eau minérale au cours de la chauffe

Quant à son efficacité, le chlorure de sodium est un stimulant du système nerveux général, aux propriétés antalgiques, antiseptiques, anti-œdémateux, cicatrisantes et anti-inflammatoires.

L'eau minérale naturelle contient une concentration en ions sulfates (figure 8) de 4,5 g/L en moyenne. Les teneurs en sulfates tendent à augmenter dans l'eau au cours du

processus de chauffe mais après 16 heures, les écarts de valeurs sont importants entre les analyses des essais A, B et C réalisés par néphélométrie. Quant aux essais D, E et F, ils laissent penser à une augmentation des sulfates au cours de la chauffe. Nos essais ne nous permettent pas de conclure quant à l'évolution des sulfates.

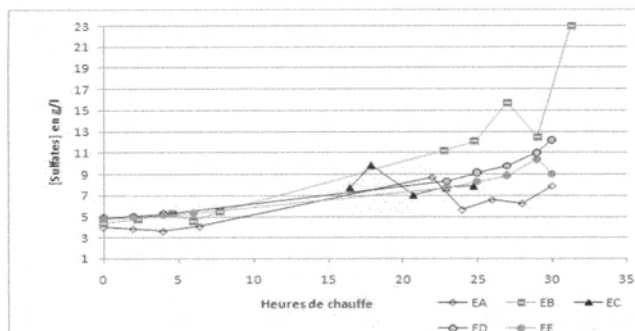


Figure 8 : Évolution des teneurs en sulfates dans l'eau minérale au cours de la chauffe

Une hypothèse est envisageable pour expliquer à la fois le manque de reproductibilité entre chaque essai et les variations en “dents de scies” des teneurs en fin d’essai : une formation de sels de sulfates qui serait progressive, voire chronologique, avec certains ions. En particulier, Tamer et al [7] ont montré qu’au début de la phase d’évaporation d’une eau de saumure, la précipitation des premiers cristaux de carbonate et de sulfate de calcium perturbait de manière aléatoire la concentration des ions sulfates dans l’eau. Il est donc probable que le même phénomène se produise avec l’eau minérale de Salies.

Conclusion et Perspectives

Au travers des analyses réalisées à l’échelle laboratoire, les conditions opératoires optimales permettant de comprendre l’évolution de l’eau mère au cours de la chauffe, ont été définies :

- volume d’eau minérale naturelle : 2 litres
- température de l’eau minérale naturelle étudiée dans le bécher : **60°C**
- vitesse de rotation de l’agitateur : **500 tours/mn**
- fluide : **huile siliconée**, température de consigne du fluide : **70°C**
- temps de chauffe : **30 h**

L’ensemble des essais réalisés apparaissent assez reproductibles concernant la composition physico-chimique de l’eau mère, confirmant la maîtrise de notre processus dans ces conditions.

Au cours de la formation de l’eau mère, chaque élément minéral évolue :

- le calcium se concentre jusqu’à 20 heures de chauffe puis chute ensuite,
- le magnésium et le potassium se concentrent fortement et de façon exponentielle dans l’eau,

- le sodium et les chlorures se concentrent assez tôt au cours du processus de chauffe puis leurs teneurs se stabilisent,
- les sulfates ont tendance à se concentrer mais décrivent des évolutions plutôt aléatoires pouvant traduire des phénomènes de co-précipitations.

Dans la perspective de la continuité de ces travaux, il sera nécessaire de modéliser un système de production à échelle semi-industrielle et de vérifier l'évolution de l'eau mère pour des volumes d'eau minérale beaucoup plus importants pour une valorisation industrielle de ces dérivés thermaux. Ce projet sera prochainement mené en collaboration avec l'École nationale supérieure en génie des technologies industrielles de Pau (64). Enfin, le travail de compréhension et de maîtrise du processus de la fabrication de billes de sel thermal est également à poursuivre.

Bibliographie

1. Cazaux P, Canellas J, Roussin JJ. Contribution à l'étude chimique des eaux mères de marais salants et des eaux dites "de lavage" de l'industrie salinière, cas de La Baule en Bretagne. *Ann Inst Hydr Clim* 1961;30:103-128.
2. Courtes C, Nguyen Ba C, Canellas J. Suivi analytique de la préparation des eaux mères de Salies de Béarn, Conséquences pratiques. *Journal Français d'hydrologie* 1985;16,1:33-43.
3. Dufour P, Nguyen Ba C, Roquebert J, Canellas J. À propos des eaux mères et des eaux de lavage de marais salants, *Press Therm Climat* 1978.
4. Dufour P, Nguyen Ba C, Roquebert J, Canellas J. Composition et activité des eaux mères de Salies de Béarn sur les organes à fibres lisses. *Press Therm Climat* 1979.
5. Estoup P. L'eau thermale, cette inconnue... De l'étude analytique à l'expérimentation animale aux thermes de Salies-de-Béarn. *Thèse de pharmacie, Université Bordeaux 2*, 1972, n°635,138p.
6. Roussin JJ. Contribution à l'étude des eaux mères. Travaux expérimentaux. *Thèse méd. Nantes*, 1961, n°130, 132p.
7. Tamer N, Azougghoualen MD, Atbir A, Mançour-Billah S, El Hadek M. Évolution des rejets saumâtres des stations de dessalement de l'eau de mer au cours de leur évaporation isotherme. *J Thermal Anal Calorim* 2004;77:789-801.