

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
Université SAAD DAHLEB I

Mémoire Master

Faculté de Technologie
Département de Génie de procédés
Spécialité Environnement
Option : Procédés de Traitement des Effluents et Protection de l'Environnement

Présenté par :

SELLAMI Soumeia

Etude physico-chimique de quelques eaux minérales naturelles et de sources en Algérie

Devant les membres du Jury :

Mr. BOUZID	Professeur Université de Blida	Président
Mr. AOUABED	Professeur Université de Blida	Encadreur
Mr. NACEUR	Professeur Université de Blida	Examineur
Mr. BOURAS	Professeur Université de Blida	Examineur

Année universitaire 2013/2014

Résumé :

Cette étude a pour but de caractériser les paramètres physico-chimiques prélevées à partir de l'étiquetage des bouteilles d'eaux et de classier neuf eaux minérales naturelles et eaux de source embouteillées de l'Algérie en fonction du temps (2006-2011-2014), par l'analyse des éléments majeurs à l'aide de l'étude de la balance ionique, l'analyse des diagrammes de Piper et Schoeller-Berkaloff.

Les résultats de ces différentes investigations empiriques, graphiques et statistiques multivariées ont permis de caractériser les neuf eaux minérales naturelles et de source embouteillées de l'Algérie, d'identifier les faciès chimiques et de contribuer à l'établissement de classification des ces différentes eaux minérales naturelles et de source embouteillées.

L'utilisation de ces techniques a montré que pour l'ensemble des eaux sont faiblement minéralisée à l'exception de l'eau Mouzaia qui est considérée comme riche en sels minéraux, et a permis de classer les neuf eaux minérales naturelles et de source embouteillées de l'Algérie en un seul groupe qui est le faciès bicarbonaté calcique et magnésien.

Mots clés : Eau minérale naturelle, eau de source, balance ionique, Piper, Schoeller-Berkaloff.

Abstract:

The aim of this study is to characterize the physico-chemical parameters collected from labeling bottles of water, and classifies nine Algerian natural mineral bottled waters and bottled spring waters throw time (2006-2011-2014), by analyses of major elements with ionic balance, Piper and Schoeller-Berkaloff diagrams.

The results of these different empirical, graphics and statistics investigations allow us to characterize nine Algerian natural mineral waters and spring waters, identify chemical facies and contribute to set up the classification of these different natural mineral waters and spring waters.

The use of these techniques showed that all waters are with low mineral content except Mouzaia water is considered as a water with high mineral content, and permit to classify the nine Algerian natural mineral waters and spring waters in one unique group which is calcium and magnesium bicarbonate facies.

Key words: natural mineral water, spring water, ionic balance, Piper, Schoeller-Berkaloff.

ملخص :

الهدف من هذه الدراسة معاينة المكونات الفيزيائية والكيميائية المأخوذة من لاصقات قارورات المياه و تصنيف تسعة مياه معدنية طبيعية و مياه منبع من الجزائر لثلاث سنوات مختلفة (2006-2001-2014)، ويتم ذلك بتحليل العناصر الأساسية و الكبرى عن طريق دراسة التحليل الأيوني، و تحليل الرسوم البيانية Schoeller-Berkaloff و Piper

نتائج هذه التحقيقات التجريبية، الإحصائية و الرسوم البيانية المختلفة سمحت بمعاينة المياه المعدنية الطبيعية و مياه المنابع الجزائرية الموضوعة في القارورات، تعيين نوع الأوجه الكيميائية و تحقيق تصنيف هذه المياه المختلفة.

استعمال هذه التقنيات بينت أن كافة المياه التي عايناها هي مياه ضعيفة المعادن ما عدا مياه تعتبر كمياه غنية بالمعادن، و سمحت بتصنيف المياه المعدنية الطبيعية و مياه المنابع الجزائرية التسعة إلى مجموعة واحدة و هي سحنة بكاربونات الكالسيوم و المغنيزيوم.

الكلمات الرئيسية: مياه معدنية طبيعية، مياه منبع

Remerciements

Au terme de ce travail, Je tiens avant tout à remercier Dieu pour m'avoir inspiré la volonté et le courage d'acheminer ce travail jusqu'à la fin.

J'ai l'honneur et le plaisir de présenter ma profonde gratitude et mes sincères remerciements à mon encadreur: Mr AOUABED Ali qui, avec son expérience, m'a guidé le long de la réalisation de ce travail. Ces conseils et recommandation ont été précieux pour l'aboutissement de ce travail.

Je remercie également tous ceux qui ont contribué de prêt ou de loin à la réalisation de mon mémoire.

Je voudrais également adresser mes plus profonds remerciements à ma famille et à mes amis pour leur soutien et leur aide.

Dédicace

Je dédie ce travail, avant tout, à « vous » mes très chers parents, merci d'être là pour moi.

A mon très cher mari : Fayçal

A mon cher enfant : Radhouene

A mes chers frères et sœur

A tous mes amis

A tous ceux qui m'ont encouragé à aller jusqu'au bout de ce travail

A eux tous je dédie ce travail.

A eux tous je dédie ce travail.

SOMMAIRE

Résumé	
Remerciement	
Dédicace	
Sommaire	
Liste des figures	
Liste des tableaux	
Liste des abréviations	
Chapitre I.....	1
I. Introduction.....	2
II. Evolution du concept d'eaux minérales et de source en Algérie.....	3
III. Cadre législatif des eaux minérales en Algérie.....	4
IV. Analyse des critères de qualité des eaux minérales et des eaux de source.....	5
IV.1. Définitions.....	5
IV.1.1. Eau minérale naturelle.....	5
IV.1.2. Eau de source.....	6
IV.2. Classement des eaux minérales et des eaux de source.....	6
a. Eau minérale naturelle non gazeuse.....	6
b. Eau minérale naturelle naturellement gazeuse.....	6
c. Eau minérale naturelle dégazéifiée.....	6
d. Eau minérale naturelle renforcée au gaz carbonique de la source.....	6
e. Eau minérale naturelle gazéifiée.....	7
f. eau de source.....	7
g. eau de source gazéifiée.....	7

IV.3. Les conditions de traitement des eaux minérales naturelles et des eaux de source ou les adjonctions autorisées.....	7
IV.4. Paramètres de qualité des eaux minérales naturelles et des eaux de source.....	8
IV.4.1 Paramètres physico-chimiques.....	9
IV.4.2. Paramètres microbiologiques.....	12
IV.4.2.1. La flore naturelle de l'eau minérale naturelle et de source.....	12
IV.4.2.2. Comparaison de critères microbiologiques des eaux minérales naturelles et des eaux de source.....	13
V. Pollution des eaux minérales naturelles et de source.....	13
V.1. La pollution par les nitrates.....	14
VI. Protection des eaux minérales naturelles et des eaux de source dans le cadre environnementale.....	15
VII. Catégories des eaux minérales naturelles.....	16
VIII. Hydrochimie des eaux minérales naturelles et de sources	20
VIII.1. Diagramme de Piper.....	20
VIII.1. Diagramme de Schoeler-Berkaloff.....	21
Chapitre II : Partie expérimentale.....	23
IX. Méthodologie de travail.....	24
X. Caractéristiques physico-chimiques et catégories des eaux minérales naturelles et de sources en Algérie.....	24
XI. Etude de la balance ionique.....	28
XI.1. Les données.....	28
XI.2. Analyse des balances ionique	28
XI.3. Corrélation entre les concentrations des cations et anions majeurs.....	32

XII. Résultats et interprétations.....	32
XII.1. Analyse des balances ionique et des courbes de corrélation.....	32
XII.2. Diagramme de Piper.....	34
XII.3. Diagramme de Schoeller-Berkaloff.....	39
XIII. Discussion.....	42
Conclusion.....	47
Références bibliographiques	

Liste des figures :

Figure I : Evolution de la consommation des eaux embouteillées en Algérie.....	3
Figure II : Exemple de diagramme de Piper.....	21
Figure III : Exemple de diagramme de Schoeller-Berkaloff.....	22
Figure IV : Courbe de corrélation des échantillons 2014.....	33
Figure V : Courbe de corrélation des échantillons 2011.....	33
Figure VI : Courbe de corrélation des échantillons 2006.....	34
Figure VII : Diagramme de Piper des eaux minérales naturelles et de source (2014).....	36
Figure VIII : Diagramme de Piper des eaux minérales naturelles et de source (2011).....	37
Figure IX : Diagramme de Piper des eaux minérales naturelles et de source (2006).....	38
Figure X : Diagramme de Schoeller-Berkaloff des eaux minérales naturelles et de source (2014).....	39
Figure XI : Diagramme de Schoeller-Berkaloff des eaux minérales naturelles et de source (2011).....	40
Figure XII : Diagramme de Schoeller-Berkaloff des eaux minérales naturelles et de source (2006).....	41

Liste des tableaux :

Tableau I : Comparaison des indicateurs de qualité des eaux minérales naturelles.....	10
Tableau II : Comparaison des indicateurs de qualité des eaux de source.....	11
Tableau III : Comparaison des critères microbiologiques des eaux embouteillées	12
Tableau IV : Caractéristiques physico-chimiques des eaux minérales et de sources.....	26
Tableau V : Changement des valeurs de constituants ioniques des eaux minérales.....	26
Tableau VI : Classification des eaux minérales en Algérie selon la minéralisation.....	27
Tableau VII : Classification des eaux minérales en Algérie selon la composition chimique.	28
Tableau VIII : Calcul des concentrations des ions majeurs en meq/l.....	29
Tableau IV : Calcul de la balance ionique et l'erreur.....	31

Liste des abréviations :

PME/PMI : Petite et Moyenne Entreprise/ Petite et Moyenne Industrie

APAB : Association des Producteurs Algériens de Boissons

CNT : Centre National de Toxicologie

IPA : Institut Pasteur d'Algérie

ANRH : Agence National des Ressources Hydraulique

cm : Centimètre

pH : Potentiel d'Hydrogène

°F : Degré Français

mg : milligramme

μS : micro-Siemens

l : Litre

O₂ : Oxygène

CO₂ : Dioxyde de Carbone

meq: milliéquivalent

Références bibliographiques:

1. SMATI Saïd. (2009). loin des normes thérapeutiques internationales. Liberté [journal].
2. FERRAH Ali. (2013). Industrie de l'eau embouteillée en Algérie : Brève revue. INRAA innovation.
3. JEAN Claude B. (2000). Contrôle des eaux douces et de consommation humaine. Techniques de l'ingénieur Eau : propriétés, qualité, valeurs d'usage base documentaire : TIB506DUO(ref. article : p4210).
4. A, B. (2012). Algérie : les eaux minérales sont peut être non potable. Observateur [journal].
5. BLIGNY J , P. Hartemann. (2005). Les eaux minérales naturelles et les eaux de source : cadre réglementaire et technique. Comptes Rendus Geoscience **337**(1-2): 279-284.
6. BEAUCHAMP Jacques. (2006). Qualité et pollution des eaux souterraines. Université de Picardie Jules Verne.
7. Agence de l'eau Loire-Bretagne. (2014). A la découverte des eaux souterraine. cahier pédagogique n°4.
8. Dr ANDRE Martine. (2011). Les eaux minérales les principales catégories. Santé pratique.
9. Arrêté interministériel du 22 janvier 2006, fixant les proportions d'éléments contenus dans les eaux minérales naturelles et de sources ainsi que les conditions de leur traitement ou les adjonctions autorisées. Journal officiel de la République Algérienne N°27. 2006.
10. Directive 2003/40/CE de la commission du 16 mai 2003 fixant la liste, les limites de concentration et les mentions d'étiquetage pour les constituants des eaux minérales naturelles, ainsi que les conditions d'utilisation de l'air enrichi en ozone pour le traitement des eaux minérales naturelles et des eaux de sources, Publication des communautés Européennes, Luxembourg, 2003.
11. Codex Alimentarius: Normes Codex stan 108-1981 pour les eaux minérales naturelles modifiées en juin 1997 et juillet 2001, Genève, Suisse. 1981.
12. Directive 98/83/CE du conseil du 3 novembre 1998, relative à la qualité des eaux destinées à la consommation humaine, Publication des communautés Européennes, Luxembourg. 1998.
13. HAZZAB Abdelkarim. (2011). Eaux minérales naturelles et eaux de sources en Algérie. Comptes Rendus Geoscience .
14. CODEX Alimentarius. Rapport de la cinquième session du comité du codex sur les eaux minérales. Annexe II: projet de norme codex révisée pour les eaux minérales naturelles.
15. Directive 80/777/CEE du 15 juillet 1980 modifiée par la directive 96/70/CE relative au rapprochement des législations des états membres concernant

- l'exploitation et la mise dans le commerce des eaux minérales naturelles, publication des communautés européennes, Luxembourg.
16. LACOUTURE Laurence. (2013). les teneurs en nitrates augmentent dans les nappes phréatiques jusqu'en 2004 puis se stabilisent, mais de fortes disparités régionales existent. Revue: Le point sur, n°161.
 17. Sdage RMC, volume2. (1996). eaux minérales. Fiche thématique n°21.
 18. Philippe Q. (2011). Protection des eaux souterraines Cadre technique de la législation européenne. Techniques de l'ingénieur Analyses dans l'environnement base documentaire : TIB382DUO(ref. article : p4220).
 19. POPOFF Georges. (2010). Spécificité, législation et contrôle des eaux minérales naturelles utilisées dans les établissements thermaux Français. La presse thermale et climatique.
 20. KOUAME Xavier Kouassi. (2011). Evaluation quantitative et qualitative des ressources en eau de la région centre: cas du département de Didiévi en Cote d'Ivoire. mémoire d'ingénieur.
 21. DERRON Marc-Henri. (2004). Géochimie des eaux de sources et interaction eau-roche dans les Alpes. Centre d'Analyse Minérale, Sciences de la Terre, UNI Lausanne.
 22. OLLAGNIER , VILTECOQ B. (2007). Suivi de la qualité des eaux souterraines de martinique, campagne de saison des pluies 2006. rapport final.
 23. H.serra, E.Petelet-Giraud, et al. (2003). Inventaire du potentiel géothermique de la limagne (COPGEN) synthèse bibliographique de la géochimie des eaux thermales. rapport de recherche n°05 02 037. BRGM/RP-52587-Fr.
 24. LOUVRIER S. (1971). Etude hydrochimique de quelques eaux minérales françaises. Article scientifique de BRGM.
 25. SELLAMI Soumia. (2011). Analyses physico-chimiques de différentes eaux minérales algériennes. .mémoire de licence.
 26. SETTOU Dahali. (2013). Etude hydrogéologique et hydrochimique de la nappe du continentale intercalaire de la région de Touat (Wilaya d'Adrar). Mémoire de fin d'étude.
 27. KOUASSI Amani Michel, et al. (2013). Simulation de la conductivité électrique des eaux souterraines en relation avec leurs propriétés géologiques : cas de la cote d'Ivoire. Revue ivoirienne des sciences et technologies. n°21&22. 138-166.
 28. TOUTANT Claude. (2013). Techniques = les cations et les anions présents dans l'eau. thématique: eau. contribution générale.
 29. CURIE Florence. (2006). Retention de nitrates dans les zones humides riveraines: rôles des facteurs hydrologiques, géomorphologiques et biogéochimiques. Approche multiéchelle dans le bassin de la seine. Thèse de doctorat. Paris: université de Paris VI.
 30. PARIZOT M. (2008). Contrôle de surveillance de la qualité des masses d'eau souterraine de la Guyane conformément à la Directive Cadre Européenne sur l'Eau: saison des pluies 2008. Rapport final BRGM/RP-56890-FR.
 31. RODIER Jean, MERLET Nicole et al. (2009). L'analyse de l'eau. ouvrage de synthèse 9^{ème} édition.

Chapitre I

Synthèse bibliographique

I. Introduction :

Bien que les eaux minérales naturelles et de sources ont été consommées depuis longtemps, ce n'est seulement qu'au 20^{ème} siècle qu'en a assisté à l'émergence de l'industrie de l'eau embouteillée et leur consommation a une grande échelle. Ces dernières années, il a eu une énorme augmentation de la demande des consommateurs pour les eaux embouteillées à travers le monde, y compris en Algérie.

Ce développement s'est accompli non seulement par l'émergence de plusieurs unités de production des eaux conditionnées mais aussi par l'augmentation exceptionnelle de la consommation de ces eaux déjà remarquée depuis les années 1990 et favorisé, depuis 2005, par la croissance des niveaux de revenus des ménages. Selon les statistiques cette consommation est passée de 4 litres/habitant/an en 1989 à 23,7 litres/habitant/an en 2012 et devrait progresser à 30 litres/habitant/an en 2020[1].

Cette grande consommation de l'eau conditionnée durant la dernière décennie a été dans ces débuts non réglementé. La préoccupation des consommateurs sur la qualité de ses eaux était la cause qui a poussé les pouvoirs publics à promulguer une série de textes réglementaires ayant pour but l'encadrement de l'exploitation, la production et la commercialisation des eaux embouteillées (**Arrêté ministériel du 26 juillet 2000 ; Décret exécutif n° 04-196 du 15 juillet 2004**). Les critères pour différencier entre eaux de source et eaux minérales naturelles ont été aussi mises en place et réglementées (**Arrêté interministériel du 22 janvier 2006**).

L'objectif de cette étude est d'analyser d'abord les textes réglementaires relatifs à l'exploitation et la protection des eaux minérales et des eaux de sources embouteillées en Algérie.

De faire une étude des caractéristiques physico-chimiques de neuf eaux minérales et de sources, suivre leur stabilité ou leur évolution en fonction du temps.

Représenter ces eaux sur les diagrammes de Piper et Schoeller-Berkaloff en utilisant le logiciel DIAGRAMME, connaître leurs faciès sur trois périodes (2006-2011-2014) et obtenir à la fin la qualité physico-chimique de ces neuf eaux.

II. Evolution du concept d'eaux minérales et de source en Algérie :

Depuis le début des années 90, le marché des eaux embouteillées en Algérie a connu une forte évolution entre 15 et 20% par an, confirmé par les experts et opérateurs de ce marché [2], avec une production qui a atteint environ 1.5 Milliards de litres en 2012. La figure I montre cette progression de la demande pour les eaux embouteillées en Algérie qui est due à plusieurs facteurs :

- le développement de la restauration hors-foyer en relation avec l'accroissement de la population scolarisée, l'urbanisation des modes de vie.
- la mauvaise qualité de l'eau de distribution publique dans certaines régions.
- le développement des pratiques de santé liées à la consommation d'eaux saine et riches en minéraux (malades, bébés, personnes âgées...etc.)
- l'augmentation des niveaux de revenus des ménages.
- coût relativement pas cher (environ 20 à 30 DA/l pour la bouteille de 1,5 l).

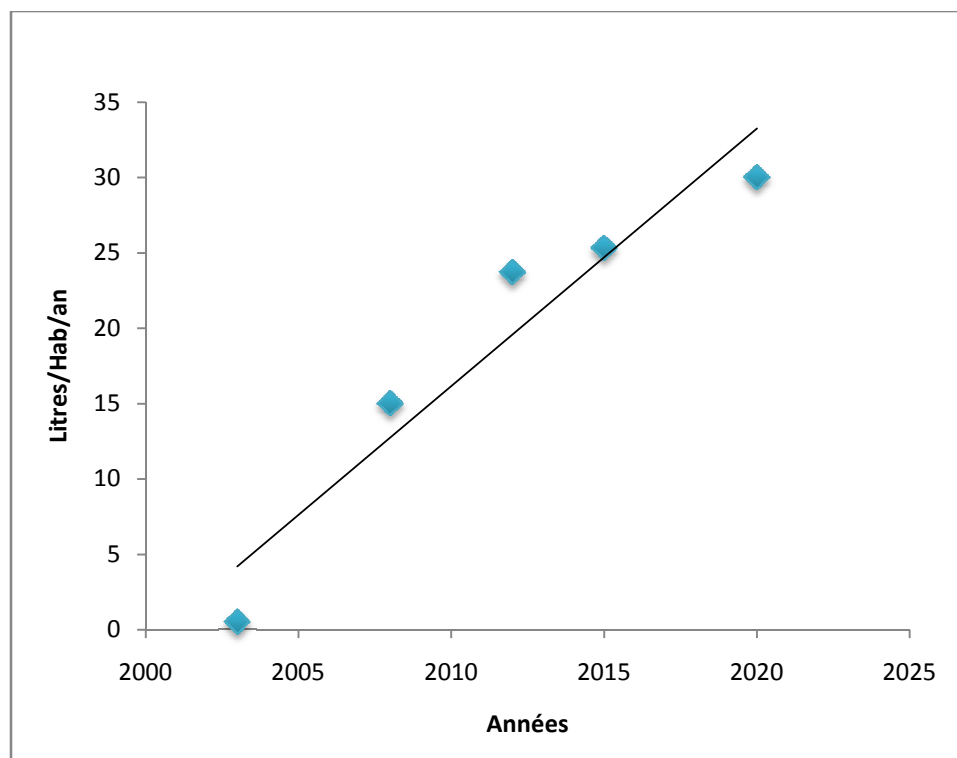


Figure I : Evolution de la consommation des eaux embouteillées en Algérie

Le croisement des données issues des études développées dans le cadre du programme d'appui aux PME/PMI, cofinancé par l'Algérie et l'Union européenne en collaboration avec l'APAB, a permis de mesurer le niveau de consommation des eaux embouteillées en Algérie. La consommation annuelle est passée de 0.5 litres/habitant en 2003 et 15 litres en 2008 à 23.7 litres en 2012, avec des projections estimées à 25.3 litres à l'horizon 2015 et 30 litres en 2020. Ainsi, la croissance de la demande d'eau embouteillée a été évaluée à 5% et continuera à être entraînée par le développement des pratiques de santé liées à la consommation d'eaux saines et riches en minéraux.

Il existe plus de 40 marques d'eaux embouteillées en Algérie, on cite 16 eaux de source (Bourached, Alma, Ayris, Dhaya, Ifren, Lejdar, Manbaa El Ghezlane, Nestlé vie pure, Sfid, Sidi Rached, Fezguia, Mont Djurdjura, Cordial, Mileza, Togi, Alma) et 21 eaux minérales naturelles (Thevest, Ain Bouglez, Djemila, Ben Haroun, Guedila, Saida, Youkous, Mouzaia, El Goléa, Batna, Toudja, Ifri, Messerghine, Sidi Dris, Hammamet, Mansourah, Sidi Okba, Lalla Khedidja, Milok, Fendjel, Sidi Yakoub). Actuellement, en Algérie cinq marques (Ifri, Saida, Lalla Khedidja, Guedila, Nestlé) se partagent plus de 70 % des parts de marché [1].

III. Cadre législatif des eaux minérales en Algérie:

Une eau destinée à la consommation humaine est considérée comme potable si elle répond à des exigences de qualité bien définies sur le plan de ses caractéristiques physico-chimiques et bactériologiques qui ne doivent pas porter atteinte à la santé du consommateur [3].

En Algérie, depuis longtemps le secteur des eaux minérales est loin d'être maîtrisé et pour cela l'état a commencé de réglementer ce secteur dès 2004, via le décret exécutif n°04-196 publié le 15 juillet 2004 relatif à l'exploitation et à la protection des eaux minérales naturelles et des eaux de sources [2] qui a pour objet de définir les eaux minérales naturelles et des eaux de sources conformément à leurs caractéristiques et leurs propriétés qui les distinguent et de réglementer leur exploitation et leur protection.

L'arrêté interministériel du 22 janvier 2006 fixant les proportions d'éléments contenus dans les eaux minérales naturelles et les eaux de source ainsi que les conditions de leur traitement ou les adjonctions autorisées, explique que les eaux minérales naturelles et les eaux de source doivent être conformes aux normes Algériennes et que ces eaux ne peuvent faire l'objet d'aucun traitement autre que :

- la séparation des éléments instables tels que les composés du fer, du manganèse, du soufre ou de l'arsenic par décantation et/ou filtration, le cas échéant, accélérée par une aération préalable ;
- l'élimination totale ou partielle de gaz carbonique libre doit se faire par des procédés exclusivement physiques.

Et seul l'incorporation ou la réincorporation de gaz carbonique dans les conditions prévus à l'article 4 du décret du 15 juillet 2004 qui est autorisé pour ces eaux.

On note que pour les eaux souterraines aucun de traitement chimique

L'arrêté du 18 janvier 2006 a fixé la liste des laboratoires homologués par l'état à prendre en charge les analyses de la qualité des eaux minérales naturelles et des eaux de source. Ces laboratoires sont :

- le centre national de toxicologie (CNT) pour les analyses des paramètres physico-chimiques, toxiques et éléments indésirables des eaux minérales naturelles et des eaux source.
- l'institut Pasteur d'Algérie (IPA) pour les analyses des paramètres bactériologiques des eaux minérales et des eaux de source.
- l'agence nationale des ressources hydrauliques (ANRH) pour les analyses des paramètres physico-chimiques, minéralogiques et de potabilité des eaux minérales naturelles et des eaux de source.

En 2007, le ministère des ressources en eau a publié la liste des exploitants autorisés, en distinguant eaux de source et eaux minérales [4].

IV. Analyse des critères de qualité des eaux minérales et des eaux de sources :

IV.1. Définitions :

IV.1.1. Eau minérale naturelle:

D'après l'article 2 du décret relatif à l'exploitation et à la protection des eaux minérales naturelles et des eaux de sources (décret exécutif n°04-196 du 15 juillet 2004), les eaux minérales naturelles sont définies comme étant des eaux microbiologiquement saines provenant d'une nappe ou d'un gisement souterrain, exploitées à partir d'une ou plusieurs

émergences naturelles ou forées, à proximité desquelles elles sont conditionnées. Elles se distinguent nettement des autres eaux destinées à la consommation humaine, par sa teneur spécifique en sels minéraux, oligo-éléments ou autres constituants, par leur origine hydrogéologique profonde, par leurs caractéristiques physico-chimiques qui doivent demeurer constantes, par leur pureté bactériologique naturelle (tout traitement ultérieur étant interdit) et par leurs propriétés favorables à la santé.

IV.1.2. Eau de source :

Les eaux de source sont définies par le même décret comme étant des eaux d'origine souterraine, émergence en montagne ou cascades. Elles sont aptes à la consommation humaine, microbiologiquement saine et protégées contre les risques de pollution.

IV.2. Classement des eaux minérales et des eaux de source :

L'article 3 du présent décret classe les deux types d'eaux destinées au conditionnement en plusieurs types d'eaux qui sont:

a. Eau minérale naturelle non gazeuse :

L'eau minérale naturelle non gazeuse est une eau minérale naturelle qui, à l'état naturel et après traitement éventuel autorisé, et conditionnement, ne contient pas de gaz carbonique libre en proportion supérieure à la quantité nécessaire pour maintenir dissous les sels hydrogéo-carbonatés présents dans l'eau.

b. Eau minérale naturelle naturellement gazeuse :

L'eau minérale naturelle naturellement gazeuse est une eau minérale naturelle dont la teneur en gaz est, après traitement éventuel autorisé, et conditionnement, la même qu'à l'émergence compte tenu des tolérances techniques usuelles.

c. Eau minérale naturelle dégazéifiée :

L'eau minérale naturelle dégazéifiée est une eau minérale naturelle dont la teneur en gaz carbonique, après traitement éventuel autorisé et conditionnement, n'est pas la même qu'à l'émergence.

d. Eau minérale naturelle renforcée au gaz carbonique de la source :

L'eau minérale naturelle renforcée au gaz carbonique à la source est une eau minérale naturelle dont la teneur en gaz carbonique, après traitement autorisés et conditionnement, n'est pas la même qu'à l'émergence et qui fait l'objet d'adjonction en gaz carbonique émanant de la source.

e. Eau minérale naturelle gazéifiée :

L'eau minérale naturelle gazéifiée est une eau minérale naturelle rendue gazeuse, après traitement éventuel autorisé et conditionnement, par addition de gaz carbonique d'autre provenance.

f. Eau de source :

L'eau de source présente les mêmes caractéristiques que l'eau minérale naturelle ; sauf la stabilité physicochimique, qui n'est pas obligatoire et qui ne peut pas prétendre aux effets bénéfiques sur la santé, elle doit respecter les normes de potabilité de l'eau destinée à la consommation humaine [5].

g. Eau de source gazéifiée :

L'eau de source gazéifiée est une eau de source qui, sous réserve des traitements éventuels autorisés est rendue effervescente par addition de gaz carbonique.

IV.3. Les conditions de traitement des eaux minérales naturelles et des eaux de source ou les adjonctions autorisées :

Une eau minérale naturelle ou une eau de source ne peut faire l'objet d'aucun traitement autre que :

- la séparation des éléments instables tels que les composés du fer, du manganèse et du soufre ou de l'arsenic par décantation et/ou filtration le cas échéant, accélérée par une aération préalable.
- l'élimination totale ou partielle de gaz carbonique libre doit se faire par des procédés exclusivement physiques.

Le traitement de ses eaux par aération doit satisfaire l'ensemble des conditions suivantes :

- la composition physico-chimique des eaux minérales naturelles et des eaux de source en constituants et en caractéristiques ne doit pas être modifiée par le traitement ;
- les critères microbiologiques avant traitement des eaux minérales naturelles et des eaux de source doivent être respectés.

IV.4. Paramètres de qualité des eaux minérales naturelles et des eaux de source :

Au cours de l'infiltration de l'eau de pluie dans le sol et durant tout son séjour dans le réservoir souterrain [6], l'eau va se charger en éléments minéraux [7].

La minéralisation de chaque eau souterraine se différencie entre elles en fonction :

- de la nature des roches traversées et des minéraux rencontrés au cours de l'infiltration ;
- du temps de contact de l'eau avec les minéraux, donc la vitesse de percolation de l'eau dans le sous-sol ;
- du temps de renouvellement de l'eau de la nappe par l'infiltration [6].

L'eau recevra donc une signature personnalisée du terrain encaissant. Du ce fait, on rencontre 4 grande signatures :

- **les eaux du socle (roches éruptives et métamorphiques) :** sont généralement légèrement acide (pH compris entre 5 et 6,5), peu minéralisées (conductivité inférieure à $100\mu\text{S}/\text{cm}$) et pauvres en sels de calcium et de magnésium (dureté inférieure à 5 degrés Français). Pour l'utiliser comme une eau potable une reminéralisation est souvent nécessaire.
- **Les eaux des nappes libres du domaine sédimentaire :** les nappes libres aussi appelées nappes phréatiques, directement alimentées par les eaux de pluie, sont plus vulnérables aux pollutions [14]. Ont un renouvellement annuel, en réservoir sableux, calcaire ou crayeux, contiennent des eaux caractérisées par :
 - pH neutre, légèrement supérieur à 7,
 - minéralisation moyenne (conductivité comprise entre 300 et $800\mu\text{S}/\text{cm}$)
 - dureté plutôt élevée (20 à 40°F)
 - teneur en oxygène dissous proche de $10\text{ mg}/\text{l}$ [7].

- **Les eaux des nappes captives :** les nappes captives s'étendent sous des niveaux imperméables. Elles sont alimentées, non pas directement par les pluies, mais latéralement par les zones, parfois très éloignées, où elles sont libres. Les pluies mettent des centaines voire des milliers d'années avant de les atteindre. Ces nappes sont peu vulnérables et exemptes de pollution [8].

Les teneurs en oxygène dissous dans ces nappes sont très faibles, voire nulles, et des teneurs en fer et manganèse significatives (0,1 mg/l à plusieurs mg/l). Généralement, les eaux de ce genre de nappes se caractérisent par une minéralisation supérieure à celle des eaux de nappes libres.

- **Les eaux minérales :** certaines eaux minérales présentent des signatures très particulières qui peuvent leur conférer des propriétés thérapeutiques [7].

La qualité d'une eau souterraine est caractérisée par un certain nombre de paramètres physico-chimiques et microbiologiques. Les principaux paramètres pris en compte sont :

IV.4.1. Paramètres physico-chimiques :

Les principaux paramètres qui sont pris en considération, sont :

- la dureté de l'eau correspondant à la somme des ions calcium et magnésium
- le pH qui dépend de la teneur en ions
- la teneur en gaz dissous issus de l'atmosphère (O₂ et CO₂)
- la teneur en substances minérales dissoutes généralement sous forme ionique: anions (bicarbonates, chlorures, sulfates, nitrates, fluorures) et cations (calcium, magnésium, sodium, potassium, fer, manganèse, ammonium)
- la turbidité, produite par les matières colloïdales [6].

L'arrêté interministériel du 22 janvier 2006 fixe les proportions d'éléments contenus dans les eaux minérales naturelles et de sources ainsi que les conditions de leur traitement et les adjonctions autorisées. L'annexe I associé à cet arrêté donne les seuils de concentration des substances indésirables et toxiques indiqués pour la qualification des eaux minérales naturelles.

D'après le tableau I qui montre une comparaison entre les valeurs seuils des substances toxiques, indésirables et les valeurs fixées par la réglementation européenne (arrêté du 28

décembre 2010 modifiant l'arrêté du 14 mars 2007) et internationale à travers les normes du codex Alimentarius : normes Codex Stan 108-1981, en fonction des différentes législations. On constate que pour la majorité des éléments indiqués dans le tableau I, les seuils de concentration pour l'ensemble des réglementations sont comparables entre elles.

Tableau I : Comparaison des indicateurs de qualité des eaux minérales naturelles [9] [10] [11]

Caractéristiques	Concentration maximale admissible selon les normes (mg/l)			
	Symbole	Algériennes (arrêté interministériel du 22 janvier 2006) [9]	Européennes (Directive 2003/40/ CE de la commission du 16 mai 2003) [10]	Codex (Codex Alimentarius : Normes codex Stand 108-1981) [11]
Substances toxiques et indésirables				
Antimoine	Sb	0,005	0,005	0,005
Arsenic	As	0,05	0,01	0,01
Baryum	Ba	1	1	0,7
Borates	BO ₃	5	5	5
Cadmium	Cd	0,003	0,003	0,003
Chrome	Cr	0,05	0,05	0,05
Cuivre	Cu	1	1	1
Cyanure	Cn	0,07	0,07	0,07
Fluorure	F	5	5	1-1,5
Plomb	Pb	0,01	0,01	0,01
Manganèse	Mn	0,1	0,5	0,4
Mercure	Hg	0,001	0,001	0,001
Nickel	Ni	0,02	0,02	0,02
Nitrates	NO ₃	50	50	50
Nitrites	NO ₂	0,02	0,1	0,1
Sélénium	Se	0,05	0,01	0,01

L'annexe II du même arrêté définit les critères relatifs à la qualité des eaux de sources et les seuils de quantification qui leurs sont associés. Le tableau II compare les valeurs seuils indiquées dans la réglementation algérienne pour chaque élément et substance relatif à ce type d'eau avec les normes de potabilité selon la réglementation européenne (Directive, 1998). D'après cette comparaison, on peut dire que pour les deux législations Algérienne et européenne, les valeurs seuils sont presque les mêmes sauf pour les éléments toxiques la législation européenne semble plus stricte à l'exception du nitrite, la législation Algérienne est plus stricte qu'à l'européenne. On note aussi que la réglementation Algérienne relative aux eaux de sources ne donne aucune indication pour certains éléments indésirables ou toxiques comme le bore, les bromates, le nickel et les pesticides mentionnés dans les annexes de la directive européenne [8].

Tableau II : Comparaison des indicateurs de qualité des eaux de source [9] [12]

Valeur maximale admissible selon les normes				
Caractéristiques	Symbole	Unités	Algériennes (arrêté interministériel du 22 janvier 2006) [9]	Européenne (directive 98/83/CE du conseil du 3 novembre 1998) [12]
Caractéristiques organoleptiques				
Couleur		mg/l de platine (en référence à l'échelle platine/cobalt)	25	Acceptable pour les consommateurs et aucun changement anormal
Odeur à 25°C		-	niveau 4	Acceptable pour les consommateurs et aucun changement anormal
Saveur à 25°C		-	niveau 4	Acceptable pour les consommateurs et aucun changement anormal
Turbidité		Unité JAKSON	2	Acceptable pour les consommateurs et aucun changement anormal
Caractéristiques physico-chimiques				
pH	-	Unité pH	6,5 à 8,5	6,5 à 9,5
Conductivité à 20°C	-	µs/cm	2800	2500
Dureté	Ca CO ₃	mg/l	100 à 500	-
Chlorures	Cl ⁻	mg/l	200 à 400	250
Sulfates	SO ₄ ⁻	mg/l	75 à 200	250
Magnésium	Mg ⁺⁺	mg/l	150	50
Sodium	Na ⁺	mg/l	200	200
Potassium	K ⁺	mg/l	20	12
Aluminium total	Al	mg/l	0,2	0,2
Oxydabilité au permanganate de potassium	O ₂	mg/l	3	5
Résidus secs après dessiccation à 180°C	-	mg/l	1500 à 2000	-
Substances indésirables				
Nitrates	NO ₃	mg/l	50	50
Nitrites	NO ₂	mg/l	0,1	0,5
Ammonium	NH ₄	mg/l	0,5	0,5
Fer	Fe	mg/l	0,3	0,2
Manganèse	Mn	mg/l	0,5	0,05
Cuivre	Cu	mg/l	1,5	2
Zinc	Zn	mg/l	5	3
Argent	Ag	mg/l	0,05	0,01
Fluorures	F	mg/l	0,2 à 2	1,5
Azote	N	mg/l	1	1
Substances toxiques				
Arsenic	As	mg/l	0,05	0,01
Cadmium	Cd	mg/l	0,01	0,005
Cyanure	Cn	mg/l	0,05	0,05
Chrome	Cr	mg/l	0,05	0,05
Mercuré	Hg	mg/l	0,001	0,001
Plomb	Pb	mg/l	0,055	0,01
Sélénium	Se	mg/l	0,01	0,01
Benzo (3,4) pyrène	-	µg/l	0,2	0,01
Hydrocarbures polycycliques aromatiques (H.P.A)	-	µg/l	0,01	0,1

IV.4.2. Paramètres microbiologiques :

En plus des conditions de caractérisation physico-chimique des eaux minérales naturelles et des eaux de source, la législation Algérienne impose des critères applicables aux examens microbiologiques à l'émergence (Arrêté ministériel du 18 janvier 2006) [13].

Au cours de leur commercialisation, les eaux minérales naturelles et de sources :

- a. doivent être d'une qualité telle qu'elles ne présentent aucun risque pour la santé du consommateur (absence de microorganismes pathogènes);
- b. doivent être en outre conforme aux spécifications microbiologiques relatives à la qualité [14].

Tableau III. Comparaison des critères microbiologiques des eaux embouteillées

EXAMEN	Normes Algériennes (arrêté interministériel du 22 janvier 2006) [9]				Européenne (directive 98/83/CE du conseil du 3 novembre 1998) [12]
	Résultat				Résultat
	n	c	m	M	m
Coliformes totaux 250 ml	5	1	0	2	0
Coliformes termotolérants dans 250 ml	5	1	0	2	0
Streptocoques fécaux dans 250 ml	5	1	0	2	0
Anaérobies sporulés sulfito-réducteur dans 50 ml	5	1	0	2	0
Pseudo monas aeruginosa 250 ml	5	1	0	2	0

IV.4.2.1. La flore naturelle de l'eau minérale naturelle et de l'eau de source :

Une vie microbienne existe dans toutes les eaux souterraines, aussi profondes et bien protégées qu'elles soient. Les eaux minérales naturelles et les eaux de source ne sont donc pas stériles, mais sont exemptes de microorganismes pathogènes [5]. La directive européenne 80/777/CEE précise qu'« à l'émergence, la teneur totale en microorganismes « revivifiables » d'une eau minérale naturelle doit être conforme à son « microbisme » normal et témoigner d'une protection efficace de la source contre toute contamination » [15].

L'analyse microbiologique des eaux minérales naturelles a toujours révélé, à l'émergence, la présence de quelques bactéries cultivables. La présence de cette flore normale dans une eau conditionnée constitue donc la garantie de son caractère naturel ; elle n'a pas été désinfectée.

Il a été montré que ces bactéries étaient considérées comme des composants inertes pour un organisme ingérant, tel que celui de l'homme. Ces bactéries ne sont pas pathogènes, comme l'on montré plusieurs essais sur animaux axéniques (sans flore digestive).

En revanche, il est bien évident que tout microorganisme pathogène doit être absent dans une eau minérale naturelle ou dans une eau de source, et que cette absence ne peut provenir d'un traitement de désinfection de l'eau, qui est strictement interdit. Cette pureté microbiologique ne peut reposer que sur la qualité de la ressource et de sa protection et celle de l'usine d'embouteillage [5].

IV.4.2.2. Comparaison de critères microbiologiques des eaux minérales naturelles et de sources :

Après une comparaison montrée dans le tableau III concernant les critères microbiologiques en fonction de la législation Algérienne et européenne (directive, 1998), (directive, 2009) ; on constate que ses derniers sont les mêmes pour les trois législations [13].

V. Pollution des eaux minérales naturelles et des eaux de source :

La vulnérabilité des nappes à la pollution dépend du type de nappe, les nappes libres aussi appelées nappes phréatiques directement alimentées par les eaux de pluie sont plus vulnérables aux pollutions. En revanche, les nappes captives sont mieux protégées par les couches imperméables qui les surmontent et leur pollution apparaît lorsque le niveau protecteur imperméable est percé par un ouvrage (ancien forage, fouille profonde...) [6].

La plupart des causes de pollution des eaux de surface peuvent affecter aussi les eaux souterraines, les véritables agressions liées aux activités humaines détériorent souvent la qualité de certaines nappes :

- a) rejets d'eaux usées domestiques dans des puisards en communication directe avec la nappe :

Pollution - Nitrates
- Détergents
- Germes fécaux.....

- b) infiltration localisée de produits industriels suite à des ruptures de canalisations, fuites de cuves, voire rejets volontaires :

Pollution - hydrocarbures
- solvants
- métaux ...etc.

- c) infiltration diffuse de produits utilisés en agriculture, comme l'azote et les produits phytosanitaires qui sont utilisés dans les cultures sous forme d'engrais ou de déjections animales qui peut transformer naturellement en nitrate, n'est pas toujours consommé entièrement par les plantes et comme il est très soluble les nitrates peuvent être entraînés dans les cours d'eau et les nappes souterraines :

Pollution - nitrates
- produits phytosanitaires (herbicides, insecticides, fongicides) [7].

V.1. La pollution par les nitrates :

Les nitrates sont une des principales causes de dégradation de la qualité des eaux souterraines. Ils existent à l'état naturel dans les nappes, mais en faible quantité. Leur concentration naturelle ne dépasse pas 10 mg/l dans les eaux souterraines [16]. Or, depuis 2007, on remarque que le taux des nitrates pour certaines marques des eaux embouteillées est en augmentation et selon la législation Algérienne, la norme de potabilité pour les nitrates est fixée à 50 mg/l.

Cette augmentation atteste d'une contamination anthropique. Les rejets domestiques et urbains contribuent localement à la contamination des nappes par les nitrates, mais la fertilisation par l'épandage d'engrais chimiques ou organiques azoté et l'élevage intensif (déjections animales), favorisent l'apparition de nitrate dans l'eau.

Les nitrates en excès sur les sols sont entraînés chaque années un peu plus en profondeur, principalement par les pluies hivernales. La vitesse de migration des nitrates vers les nappes est lente, en moyenne 1 à 2 m/an, mais varie en fonction de la nature du sous-sol. L'excès d'azoté épandu en surface met donc en moyenne 10 à 20 ans pour atteindre une nappe à 20 m de profondeur [16].

VI. Protection des eaux minérales naturelles et des eaux de source dans le cadre environnementale :

La première loi cadre pour l'environnement a été élaboré en 1983 (loi n°83-03,1983). Cette loi établit les principes généraux de la gestion et de la protection de l'environnement, notamment en ce qui concerne les ressources hydriques qui a été renforcé par l'adoption de la loi portant sur le code des eaux (loi n°83-17,1983), modifiée en 1996 (ordonnance n°96-13,1996) et en 2005 (loi n°5-12,2005).

Pour la protection des sites des eaux minérales naturelles et des eaux de sources, une réglementation spécifique a été promulguée. L'article 26 du décret relatif à l'exploitation et la protection des eaux minérales naturelles et des eaux de sources prévoit aussi la mise en place d'un périmètre de protection qualitative autour de chaque point d'eau minérale naturelle ou d'eau de source. La délimitation de cette zone est basée sur une étude hydrogéologique et une étude d'impact conformément aux dispositions de l'article 21 du même décret (décret exécutif n°04-196 du 15 juillet 2004), cette étude d'impact a pour but de déterminer, avant d'entreprendre tous ouvrages ou aménagements publics ou privés, les incidences de ces derniers sur la nature [13]. Ainsi que sa superficie est variable en fonction des conditions hydrogéologiques, mais il peut être très étendu (plusieurs centaines d'hectares) [17].

L'article 27 du même décret rappelle qu'à l'intérieur des périmètres de protection, toute activité, rejets ou dépôt susceptible d'altérer la qualité des eaux sont interdits. Sans l'information et l'approbation de la commission permanente, aucun sondage ou travaux souterrains de quelque nature que ce soit, ainsi que tous travaux ayant pour objet ou entraînant une modification du captage de l'eau minérale naturelle ou de l'eau de source ne peuvent être effectués.

Les mesures de prévention contre les pollutions, les programmes de surveillance et les actions de restauration de la qualité sont beaucoup plus complexes qu'en surface en raison de

leur inaccessibilité, car les eaux souterraines représentent une ressource cachée dont la quantité est bien supérieure à celle des eaux de surface.

Des rapports récents indiquent toutefois que les pollutions d'origine domestique, agricole et industrielle sont, malgré des améliorations notables dans certains secteurs, toujours problématiques, soit en raison de rejets directs (effluents) ou indirects (par exemple liés à la dispersion de fertilisants azotés et pesticides, ou la lixiviation de polluants depuis des sites industriels) [18].

VII. Catégories des eaux minérales naturelles :

La façon la plus simple de classer une eau minérale naturelle consiste à prendre en compte **la composition chimique** de l'eau minérale. Cette classification pourra prendre en compte les propriétés physico-chimiques et les paramètres susceptibles de présenter un intérêt médical :

- la température,
- les pH,
- les ions : Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+ , Cl^- , SO_4^{2-} , HCO_3^- , CO_3^{2-} , HS^- , Fe^{2+} , Mn^{2+} , etc.
- la silice soluble exprimée en SiO_2 ,
- les gaz dissous : H_2S CO_2 ,
- les dépôts ou les phases en suspension.

La totalité des sels dissous contenus dans une eau minérale naturelle ou **la minéralisation totale** exprimée en résidu sec par litre d'eau est une autre classification. Elle comporte 5 catégories allant de quelques milligrammes par litre à plusieurs grammes par litre.

On distinguera donc une :

- eau très faiblement minéralisée : minéralisation < 50 mg/l
- eau faiblement minéralisée : 50 mg/l > minéralisation > 50 mg/l
- eau moyennement minéralisée : 500 mg/l > minéralisation > 500 mg/l
- eau minéralisée : 1000 mg/l > minéralisation > 1000 mg/l
- eau riche en sels minéraux ou eau fortement minéralisée : minéralisation > 1500 mg/l.

Cependant, la minéralisation totale ne permet pas de caractériser et de différencier les eaux minérales naturelles car ce paramètre ne prend pas en considération leur profil chimique (appelé parfois le « faciès » de l'eau).

Quelques éléments chimiques justifient à eux seuls **une catégorie spécifique**, c'est en particulier le cas :

- des eaux sulfurées
- des eaux sulfatées
- des eaux chlorurées
- des eaux gazeuses naturelles
- d'une combinaison d'éléments chimiques comme les sulfates, les chlorures et les hydrogénocarbonates de Na, Ca, Mg.

Une eau minérale naturelle peut avoir une combinaison de plusieurs profils de chaque catégorie, ce seront des eaux appelées « eau mixte ».

❖ **Les principales catégories d'eaux minérales naturelles :**

1. Les eaux sulfurées :

Les eaux sulfurées constituent une catégorie d'eau ayant d'importantes propriétés dans le traitement des voies respiratoires. Composition chimique mal connue jusqu'à présent, les eaux sulfurées ont la particularité d'avoir un élément chimique –le soufre– sous plusieurs états différents d'oxydation.

Depuis la forme la plus réduite jusqu'à la plus oxydée :

- sulfures $[H_2S]$, $[HS]^-$, $[S]^{2-}$, $[RS]^-$ R est un radical organique,
- polysulfures $[HS]^{n-}$, $[S_n]^{2-}$, $n > 1$)
- soufre élémentaire $[S_8]$
- thiosulfates $[S_2O_3]^{2-}$
- sulfates $[SO_4]^{2-}$

Les eaux sulfurées ont un potentiel redox très négatif conduisant à une réactivité importante et à la coexistence d'espèces oxydées et réduites. Ces eaux sont instables et se combinent facilement avec l'oxygène. Elles peuvent aussi former sous l'action de la lumière soit du soufre élémentaire insoluble (S_8) apparaissant comme des particules jaunes dans les piscines

thermales, soit avec l'oxygène de l'air des sulfates. En présence de composés organiques les sulfures forment des mercaptans qui sont souvent odorants.

Les teneurs en sulfures (exprimées en $[H_2S] = [H_2S] + [HS]^- + [S]^{2-}$ en millimole/litre - mM/L) s'échelonnent entre 0,01 mM/L (respectivement 0,3 mg/L) pour les moins sulfurées à 4,3 mM/L (150 mg/L) pour les plus sulfurées. Des teneurs en sulfures inférieures à 0,01 mM/L ne sont pas caractéristiques d'eaux sulfurées mais résultent essentiellement d'une réduction accidentelle de sulfates en sulfures par voie microbienne et non chimique.

❖ Les eaux sulfurées sodiques :

Ces eaux sont faiblement minéralisées (extrait sec inférieur à 400 mg/L), chaudes ($30^\circ C < t < 65^\circ C$), alcaline ($8 < pH < 10$), avec des teneurs en sulfures ($0,05 < [H_2S] < 0,4$ mM/L - 13,6 mg/L exprimées en H_2S), riches en sodium (environ 90 mg/L), en silice (70 mg/L) et en fluorures (16 mg/l).

La silice totale partiellement ionisée sous la forme $[H_3SiO_4]$ à cause du pH alcalin peut atteindre 25 % des sels dissous.

❖ Les eaux sulfurées calciques :

Ces eaux contiennent de fortes quantités de calcium combinées aux sulfures. La plupart de ces eaux sont froides. Leur minéralisation totale varie de quelques milligrammes à plusieurs grammes par litre.

Le pH de ces eaux est neutre (entre 7 et 8) ce qui génère de l'hydrogène sulfuré $[H_2S]$.

Le calcium est le cation dominant tandis que l'anion dominant est le sulfate associé parfois aux chlorures. Ce sont des eaux très complexes et selon l'oxydation de ces éléments soufrés, il peut se former soit des sulfates solubles, soit des éléments insolubles comme le soufre élémentaire et parfois du carbonate de calcium.

2. Les eaux sulfatées :

Ces eaux contiennent des sulfates $[SO_4]^{2-}$ combinés au calcium et au magnésium provenant de la dissolution du gypse des couches géologiques profondes. Selon leurs proportions de calcium/sodium/magnésium, ces eaux sont appelées eaux sulfatées calcique, sodique ou "mixtes" lorsqu'elles contiennent des proportions non négligeables de sulfate et de chlorure de sodium. La solubilité du sulfate de calcium dépend de la température et passe par un maximum à $38^\circ C$.

3. Les eaux Chlorurées sodiques :

Elles contiennent un ion dominant, les chlorures $[Cl^-]$ combinés au sodium. Ces eaux ne sont jamais embouteillées.

Elles sont principalement exploitées en rhumatologie dans les établissements thermaux en raison de leur température optimale et d'une densité plus importante que les eaux de distribution publique.

Il existe deux sous-catégories :

- **les eaux chlorurées sodiques froides et très minéralisées**

Ces eaux résultent de la dissolution naturelle dans le sous sol de chlorure de sodium, les teneurs pouvant atteindre la saturation (300 g/L).

- **les eaux chlorurées sodiques chaudes et moyennement minéralisées**

Leur minéralisation totale est généralement inférieure à quelques grammes par litre

4. Les eaux naturellement gazeuses :

Toute eau souterraine contient généralement des hydrogénocarbonates (bicarbonates) $[HCO_3^-]$ de sodium associés à du CO_2 en quantité plus ou moins importante ; on pourrait les dénommer "eaux bicarbonatées" mais le CO_2 libre leur confère des propriétés spécifiques qui justifient ainsi de les classer dans une catégorie particulière.

Il faut donc que le taux de dioxyde de carbone soit au moins supérieur à 250 mg/litre pour être une eau minérale naturellement gazeuse, sa teneur en hydrogénocarbonate $[HCO_3^-]$ étant généralement supérieure à 1 g/L en $[HCO_3^-]$.

Il convient de faire une distinction entre les eaux équilibrées et celles qui ne le sont pas en raison des teneurs en CO_2 libre et CO_2 lié (c'est l'équilibre calco-carbonique). Le pH de ces eaux est généralement faible (5,5 - 6,5). Et l'anion dominant est généralement du sodium à des teneurs supérieures à 1 g/L et plus rarement du calcium.

5. Les eaux peu minéralisées :

Ce sont des eaux faiblement minéralisées (minéralisation inférieures à 500 mg/L) et sans élément spécifique permettant de les classer dans une des familles précédentes.

Ce sont souvent des eaux peu minéralisées, parfois très faiblement minéralisées contenant quelques dizaines de milligrammes par litre d'hydrogénocarbonate de calcium et parfois de magnésium.

6. Les eaux ferrugineuses :

Il ne s'agit pas à proprement parler d'une catégorie spécifique puisque le fer dissous (de l'ordre du milligramme par litre) n'est jamais l'élément prépondérant. Le fer et le manganèse sont toujours associés à un autre élément (des bicarbonates), quelquefois plusieurs ions

comme les chlorures et les sulfates de sodium et de calcium des catégories précédentes ainsi que souvent du CO₂ en quantité importante.

Le fer soluble est présent sous forme de [Fe]²⁺ à des teneurs comprises entre 0,5 et 20 mg/L. Ces eaux sont en général des eaux d'origine profonde, pauvres en oxygène et comportant également du manganèse soluble sous la forme [Mn]²⁺. En présence d'oxygène consécutif à une aération de l'eau durant le transport, le stockage ou les pratiques thermales dans une baignoire ou une piscine, ces éléments sont oxydés le cas échéant en [Fe]³⁺ ou en [Mn]⁴⁺ et précipitent sous forme d'hydroxyde ou de carbonate de fer [19].

VIII. Hydrochimie des eaux minérales naturelles et des eaux de sources :

VIII.1. Diagramme de Piper :

Le diagramme de minéralisation, autrement dit de Piper, permet de caractériser les faciès géochimiques des eaux [20]. Il est une des façons les plus classiques de comparer les compositions chimiques, en éléments majeurs, d'un grand nombre d'eaux (Figure II) [21]. Ce diagramme est formé de deux triangles, le premier relatif aux cations et le deuxième relatif aux anions. A ces deux triangles est associé un losange sur lequel est reportée l'intersection des deux lignes issues des points identifiés sur chaque triangle, le point d'intersection représente l'analyse globale de l'échantillon [22], sa position relative permet de préciser les faciès de l'eau minérale concernée :

- sommet du losange = faciès sulfaté/chlorurés, calcique/magnésien ;
- base du losange = faciès bicarbonaté, sodique ;
- pointe droite du losange = faciès sulfaté/chloruré, sodique
- pointe gauche du losange = faciès bicarbonaté, calcique/magnésien.

Les différents faciès caractérisés par les concentrations (meq/l) en ions majeurs sont typiques de certains environnements géologiques ou hydrogéologiques :

1. Faciès bicarbonaté calcique : environnement calcaire ;
2. Faciès bicarbonaté calcique à tendance magnésienne : environnement dolomitique ; (eaux superficielles froides)
3. faciès bicarbonaté sodique-potassique : formations volcanique avec parfois dominance du caractère sulfaté ;

4. faciès chloruré sulfaté : formation évaporitiques soit à gypse (sulfates) ou à pyrites (sulfures), formations glacières ;
5. faciès chloruré sodique : environnement évaporites alcalins et alcalino-terreux ;
6. faciès sulfuré : environnement riches en minéraux de type pyrite ou phase gazeuse importante (H_2S), zones d'activité minière (drainage acide) [23].

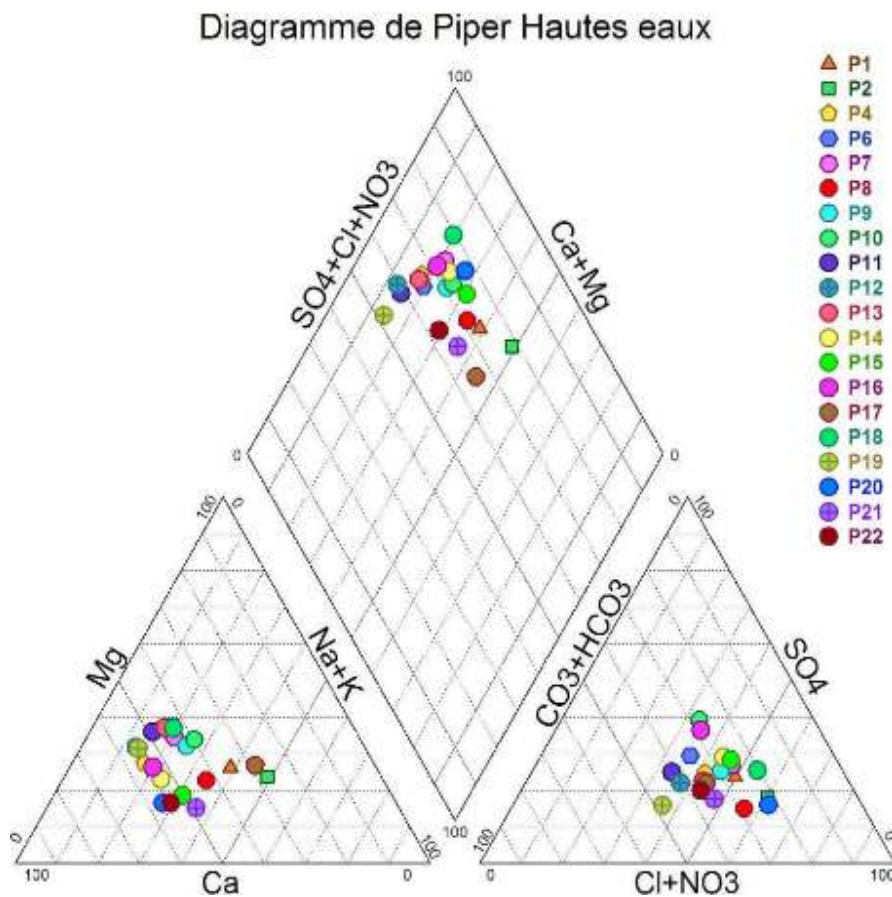


Figure II : Exemple de diagramme de Piper

VIII.1. Diagramme de Schoeller-Berkaloff:

Le diagramme semi-logarithmique de Schoeller-Berkaloff (Figure III) permet de représenter le faciès chimique de plusieurs échantillons d'eaux. Chaque échantillon est représenté par une ligne brisée [24]. La concentration de chaque élément chimique est figurée par une ligne verticale en échelle logarithmique. La ligne brisée est formée en reliant tous les points qui représentent les différents éléments chimiques. L'allure du graphique obtenu permet de

visualiser le faciès de l'eau et facilite sa comparaison. Lorsque les lignes se croisent, un changement de faciès chimique est mis en évidence. Il est ainsi possible de visualiser à la fois le faciès chimique, comme pour le diagramme de Piper, mais aussi la minéralisation de l'eau (sa charge dissoute), ce qui est appréciable [20].

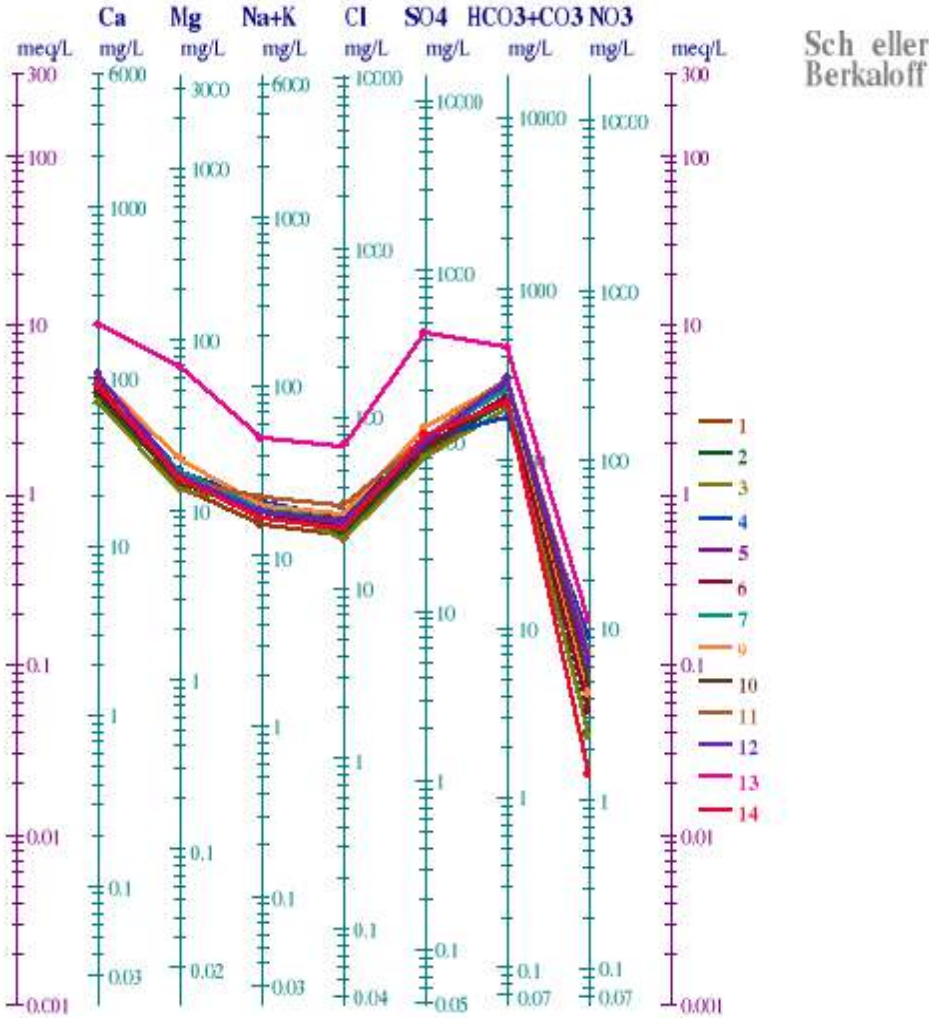


Figure III : exemple de diagramme de Schoeller-Berkaloff

Chapitre II

Partie expérimentale

IX. Méthodologie de travail :

Dans cette étude le choix de différentes eaux est basé sur les eaux les plus connues et les plus vendues sur le marché Algérien.

Les paramètres physico-chimiques des différentes eaux minérales naturelles et de sources ont été tirés à partir des étiquettes portées sur les bouteilles. Ces valeurs ont été obtenues après un travail d'investigation qui a permis d'avoir ces valeurs à différents niveaux. Les valeurs de 2006 ont été tirées des travaux de A.Hazzab [13], ceux de 2011 de mon travail de licence [25] et enfin 2014 accessible actuellement sur le marché (bouteilles d'eaux).

L'utilisation de la balance ionique, les différents diagrammes (Piper et Schoeller-Berkaloff) grâce au logiciel DIAGRAMME dans ce travail d'investigation ont permis de caractériser les neuf eaux minérales naturelles et de source embouteillées de l'Algérie, d'identifier les faciès chimiques et de contribuer à l'établissement de classification des ces différentes eaux minérales naturelles et de source embouteillées.

Les caractéristiques chimiques des eaux souterraines sont généralement influencées par la nature physico-chimique du terrain traversé. De plus, la vitesse de circulation dans ce terrain (aquifère) est un facteur important, suivant lequel le contact eaux et sol peut être court ou long, diminuant ou augmentant l'importance des échanges ioniques entre l'eau et le terrain qui les contient [26].

X. Caractéristiques physico-chimiques et catégories des eaux minérales en Algérie :

Les caractéristiques physico-chimiques de quelques eaux minérales Algériennes sont représentées dans le tableau IV. Ces caractéristiques ont été relevées à partir de l'étiquetage sur l'emballage des bouteilles d'eaux qui correspondent aux résultats d'analyses effectuées dans les laboratoires de référence (CNT : centre national de toxicologie, ANRH : l'agence nationale des ressources hydrauliques et IPA : institut Pasteur d'Algérie) conformément à la législation algérienne [13].

Dans ce tableau, la composition chimique des eaux minérales et de source est donnée dans trois différentes années (2014, 2011 et 2006/2007) et cela pour montrer le changement de leur composition chimique durant ces années.

D'après le tableau IV, on remarque que la totalité des eaux minérales tolèrent un pH supérieur à 7 et durant ces années et ont gardées le même caractère à l'exception de l'eau Mouzaia naturellement gazéifiée que représente le pH le plus faible (6,5) du fait de sa richesse en gaz carbonique pour ces trois années. Par contre, l'eau Batna a changé de caractère en 2014 et devienne une eau acide.

On voit bien qu'il y a beaucoup de changement dans la composition chimique pour la majorité des eaux minérales naturelles choisit dans cette étude, sauf l'eau Saida qui a gardée sa composition chimique. On montre dans le tableau V le changement dans les valeurs de concentration des constituants ioniques remarqué en 2014 pour l'ensemble des eaux minérales étudiées. Le grand changement pour certaines eaux se trouve dans les nitrates, qui est un indicateur de pollution très important, pour Messerghine les nitrates ont augmenté de 0 à 8mg/l en 2014, Mouzaia de 1 à 8 mg/l, Ifri de 1,5 à 15mg/l, Nestlé de 4,8 à 8mg/l, Guedila a eu une diminution de 7 à 2,59mg/l en 2014, une très faible diminution dans la concentration des nitrates pour Lalla Khadidja et une concentration constante pour Toudja et Saida et zéro nitrates pour Batna.

Les valeurs des cations indiquées dans ce tableau sont en mg/l présentent l'ordre d'abondance suivant : $\text{Ca}^{2+} > \text{Na}^+ > \text{Mg}^{2+} > \text{K}^+$. Parfois le sodium est plus important comme dans l'eau de Mouzaia avec 145/138 mg/l où il domine les autres cations ($\text{Na}^+ > \text{Ca}^{2+} > \text{Mg}^{2+} > \text{K}^+$). Le potassium est presque toujours le cation le moins abondant.

Pour ce qui concerne les anions, les bicarbonates sont largement les ions dominants, ils sont particulièrement élevés dans l'eau de Mouzaia avec 822 mg/l soit 13.48 meq/l.

Les anions se présentent dans l'ordre suivant : $\text{HCO}_3^- > \text{Cl}^- > \text{SO}_4^{2-} > \text{NO}_3^- > \text{NO}_2^-$. Les nitrites sont presque nulles pour l'eau Ifri et Toudja et non indiqués pour les autres eaux pour les trois années étudiées, les nitrates sont toujours faibles mais il y a lieu de remarquer que les concentrations ne sont pas négligeables dans l'eau Saida et Ifri avec une valeur de 15 mg/l

Tableau IV: Caractéristiques physico-chimiques des eaux minérales et de sources

Caractéristiques physico-chimiques des eaux minérales en Algérie :													
Source	Année	Concentration des anions (mg/l)						Concentrations des cations (mg/l)				pH	Résidus sec (mg/l)
		SO ₄ ²⁻	Cl ⁻	F ⁻	HCO ₃ ⁻	NO ₂ ⁻	NO ₃ ⁻	Ca ⁺⁺	Mg ⁺⁺	Na ⁺	K ⁺		
Saida	2014	65	81	-	376	-	15	68	50	58	02	7,5	478
	2011	65	81	0,15	376	-	15	68	50	58	02	7,5	478
	2006	65	81	0,15	376	-	15	68	50	58	02	7,5	478
Messerghine	2014	50	120	-	306	-	8	64	42	60	3	7,17	640
	2011	35	128	0,2	331	-	-	62,6	41	63	7,7	7,3	577
	2006	35	128	02	331	-	-	63	41	63	08	7,3	577
Mouzaia	2014	85	150	-	822	-	< 8	136	75	145	01	6,57	1260
	2011	85	150	-	822	-	01	136	75	138	01	6,5	1625
	2006	85	150	-	822	-	01	136	75	138	01	6,5	1625
Guedila	2014	81	38	-	317	-	2,59	72	39,6	29	2	7,34	572
	2011	81	38	-	317	-	2,59	72	39,6	29	2	7,34	572
	2006	171	43	-	317	-	07	79	47	47	1	7,1	712
Ifri	2014	53	72	-	265	<0,02	15	81	24	15,8	2,1	7,2	380
	2011	53	72	-	265	<0,02	15	81	24	15,8	2,1	7,2	380
	2006	35	37	0,2	265	0,02	<1,5	74	20	16	2,1	7,2	380
Lalla Khadidja	2014	7	11	0,26	160	-	0,42	53	7	5,5	0,54	7,22	178
	2011	7	11	0,26	160	-	0,42	53	7	5,5	0,54	7,22	178
	2007	7	11	0,26	172	-	0,5	53	7	5	0,5	7,2	178
Batna	2014	40	22	-	378,2	-	-	59	45	15	2	6,9	650
	2011	29	18	-	373	-	-	58	43	13	3.1	7,2	450
	2006	29	18	-	373	-	-	58	43	13	3.1	7,2	450
Nestlé	2014	31	15	-	210	-	8	57,9	16,3	12	0,5	7,6	300
	2011	21	22	-	230	-	4,8	55	11	34	0,5	7	297
	2007	21	22	-	230	-	4,8	55	11	34	0,5	7	297
Toudja	2014	16,2	60,2	-	212	<0,02	1,01	55,4	14,4	32,9	0,6	7,47	334
	2011	21	71	-	212	0,02	-	61	14	52	0,8	7,4	248
	2006	21	71	-	212	0,02	-	61	14	52	0,8	7,4	248

Tableau V : changement des valeurs de constituants ioniques des eaux minérales

Source	Constituants ioniques	
	Augmentation	Diminution
Messerghine	SO ₄ ²⁻ , NO ₃ ⁻	Cl ⁻ , HCO ₃ ⁻ , K ⁺
Mouzaia	NO ₃ ⁻	Résidus sec
Guedila	-	SO ₄ ²⁻ , NO ₃ ⁻ , Résidus sec, Na ⁺⁺
Ifri	Cl ⁻ , NO ₃ ⁻	-
Lalla Khadidja		NO ₃ ⁻
Batna	SO ₄ ²⁻ , Résidus sec	pH
Nestlé	NO ₃ ⁻ , Mg ⁺⁺	Na ⁺
Toudja	Résidus sec	-

Plusieurs méthodes peuvent être appliquées. Deux types de classification sont proposées, la première la plus classique est basée sur la concentration en Total Dissolved Solids (TDS) qui correspond à la valeur du résidu sec et qui représente le taux des éléments minéraux recueillis après l'évaporation de 1l d'eau ayant été soumis à une température de 180°C et la seconde classification est liée aux constituants de base dominants et à la teneur en minéraux [8].

Les dites classifications sont données respectivement dans les Tableau VI et VII. Il ressort du tableau V que la majorité des eaux (67%) sont des eaux faiblement minéralisées, seule Mouzaia est considérée comme une eau riche en sels minéraux et le reste des eaux (23%) sont des eaux moyennement minéralisées. D'après le Tableau VII, l'eau minérale Mouzaia est classée comme une eau magnésienne et bicarbonatée ; aussi on voit bien que 34% des eaux minérales étudiées sont pauvres en sodium.

On note ainsi, que pour l'ensemble des eaux minérales de l'Algérie n'indiquent pas la concentration du fluor sur l'étiquetage. En revanche, pour ceux qui indiquent cette valeur, la concentration ne dépasse pas dans ce cas la valeur de 0,5 mg/l. Sinon si la teneur en fluorure dépasse la valeur de 1,5 mg/l, la réglementation algérienne impose aux producteurs l'obligation de porter, sur l'étiquetage des produits, la mention que cette eau ne convient pas pour l'alimentation des bébés et la consommation régulière des jeunes enfants (Arrêté interministériel du 23 février 2008).

Tableau VI : Classification des eaux minérales en Algérie selon la minéralisation

Allégation	Critère	Exemple d'eaux minérales
Eau riche en sels minéraux	Résidu sec >1500 mg/l	Mouzaia
Eau moyennement minéralisée	500 mg/l < Résidu sec < 1500 mg/l	Messerghine, Guedila
Eau faiblement minéralisée	50 mg/l < Résidu sec < 500 mg/l	Saida, Ifri, Lalla Khadidja, Batna, Nestlé, Toudja
Eau très faiblement minéralisée	Résidu sec < 50 mg/l	---

Tableau VII : Classification des eaux minérales en Algérie selon la composition ionique

Allégation	Critère	Exemple d'eaux minérales
Eaux bicarbonatées	Teneur en bicarbonates > 600 mg/l	Mouzaia
Eaux sulfatées	Teneur en sulfates > 200 mg/l	--
Eaux chlorurées	Teneur en chlorures > 200 mg/l	--
Eaux sulfurées	Si elle est riche en soufre	--
Eaux calciques	Teneur en calcium > 150 mg/l	--
Eaux magnésiennes	Teneur en magnésium >50 mg/l	Mouzaia, Saida
Eaux fluorées	Teneur en fluor > 1mg/l	--
Eaux sodiques	Teneur en sodium > 200 mg/l	--
Eaux pauvres en sodium	Teneur en sodium < 20 mg/l	Ifri, Lalla Khadidja, Batna

XI. Etude de la balance ionique :

XI .1. Les données :

Neuf échantillons d'eaux minérales et de sources Algériennes ont été choisis pour mener ce travail. Les paramètres physico-chimiques sont présent de l'étiquetage de différentes eaux embouteillées. Les éléments majeurs qui seront utilisés lors des différents calculs sont ceux qui représentent de façon significative l'ensemble des cations et anions :

Cations : Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+

Anions: Cl^- , HCO_3^- , SO_4^- , NO_3^-

XI.2. Analyse de la balance ionique :

L'étude de la fiabilité des données consiste en premier lieu à une vérification du bilan ionique [27]. Cette vérification sert d'une part de vérifier si l'analyse a été bien faite ou pas [28], et d'autre part sert à contrôler la qualité des analyses uniquement en éléments majeurs qui sont : calcium, magnésium, sodium et potassium pour les cations ; chlorures, sulfates, nitrates et bicarbonates pour les anions [23]. Les solutions aqueuses sont électriquement équilibrées et donc la somme des charges positives est égale à la somme des charges négatives. Le calcul de la balance ionique revient à vérifier que la somme des concentrations en anions est égale à la somme des concentrations en cations (1). Les concentrations sont exprimées en milliequivalent par litre (2) ou en mg/l de CaCO_3 .

$$\sum C \text{ anions [meq/l]} = \sum C \text{ cations [meq/l]} \quad (1)$$

$$C \text{ [meq/l]} = \frac{C \text{ (mg/l)}}{\frac{\text{masse molaire}}{\text{Valence}}} \quad (2)$$

Dans notre cas, cette équation peut s'écrire :

$$[\text{Cl}^-] + [\text{NO}_3^-] + [\text{SO}_4^{2-}] + \text{Alcalinité} = [\text{Na}^+] + [\text{K}^+] + [\text{Mg}^{2+}] + [\text{Ca}^{2+}] \quad (3)$$

Avec : [ion] = concentration de l'ion exprimée en meq/l

Alcalinité = concentration en HCO_3^- exprimée en meq/l [29].

Les résultats du calcul de concentrations des anions et cations en meq/l sont présentés dans le tableau VIII.

Tableau VIII : Calcul des concentrations des ions majeurs en meq/l

	Les anions majeurs en meq/l					Les cations majeurs en meq/l			
	année	SO ₄ ²⁻	Cl ⁻	HCO ₃ ⁻	NO ₃ ⁻	Ca ⁺⁺	Mg ⁺⁺	Na ⁺	K ⁺
Saida	2014	1,353	2,282	6,164	0,242	3,392	4,115	2,522	0,051
	2011	1,353	2,282	6,164	0,242	3,392	4,115	2,522	0,051
	2006	1,353	2,282	6,164	0,242	3,392	4,115	2,522	0,051
Mouzaia	2014	1,769	4,225	13,475	0,129	6,783	6,173	6,304	0,026
	2011	1,769	4,225	13,475	0,016	6,783	6,173	6	0,026
	2006	1,769	4,225	13,475	0,016	6,783	6,173	6	0,026
Messerghine	2014	1,041	3,380	5,016	0,129	3,193	3,458	2,609	0,077
	2011	0,729	3,606	5,426	--	3,123	3,374	2,739	0,197
	2006	0,729	3,606	5,426	--	3,144	3,374	2,739	0,205
Guedila	2014	1,686	1,071	5,197	0,42	3,593	3,259	1,261	0,051
	2011	1,686	1,071	5,197	0,42	3,593	3,259	1,261	0,051
	2006	3,559	1,211	5,197	0,113	4,942	3,868	2,043	0,026
Ifri	2014	1,103	2,028	4,344	0,242	4,042	1,975	0,687	0,054
	2011	1,103	2,028	4,344	0,242	4,042	1,975	0,687	0,054
	2006	0,729	1,042	4,344	<0,024	3,7	1,646	0,696	0,054
Lalla Khadidja	2014	0,146	0,309	2,623	0,006	2,645	0,576	0,239	0,014
	2011	0,146	0,309	2,623	0,006	2,645	0,576	0,239	0,014
	2007	0,146	0,309	2,819	0,008	2,645	0,576	0,217	0,013
Batna	2014	0,833	0,619	6,2	-	2,944	3,539	0,652	0,051
	2011	0,604	0,507	6,115	-	2,894	3,539	0,565	0,079
	2006	0,604	0,507	6,115	-	2,894	3,539	0,565	0,079
Nestlé	2014	0,645	0,422	3,443	0,129	2,889	1,342	0,522	0,013
	2011	0,437	0,619	3,770	0,077	2,744	0,905	1,478	0,013
	2007	0,437	0,619	3,770	0,077	2,744	0,905	1,478	0,013
Toudja	2014	0,337	1,695	3,475	0,016	2,764	1,185	1,430	0,015
	2011	0,437	2	3,475	0,016	3,044	1,152	2,261	0,020
	2006	0,437	2	3,475	0,016	3,044	1,152	2,261	0,020

Les balances ioniques ont été systématiquement vérifiées pour l'ensemble des échantillons dans les trois années étudiées (2014-2011-2006). L'erreur sur la balance ionique (E) est donnée en pourcentage (Tableau IX) et calculée selon la relation suivante proposée par Freeze et Cherry (1979) :

$$E = \left| \frac{\sum C \text{ cations [meq/l]} - \sum C \text{ anions [meq/l]}}{\sum C \text{ cations [meq/l]} + \sum C \text{ anions [meq/l]}} \right| * 100 \quad (4)$$

- Σ cations : somme des cations majeurs contenus dans l'eau en milliéquivalent ;
- Σ anions : somme des anions majeurs contenus dans l'eau en milliéquivalent ;

Cette erreur est considérée comme un critère principal pour l'évaluation de la qualité des résultats. Si l'erreur est inférieure à 5 % les analyses sont considérées comme de très bonne qualité. De manière plus générale, il est admis qu'une erreur inférieure à 10 % est tout à fait acceptable pour les eaux faiblement chargées. Si l'erreur excède 10 %, il se peut qu'un élément majeur pour cette solution n'ait pas été dosé. Si aucun élément manquant n'est détecté, l'erreur est due au manque de précision d'un ou plusieurs des éléments dosés. Il faut alors recommencer l'analyse pour que les résultats soient exploitables [29].

Tableau IX : Calcul de la balance ionique et l'erreur

Source	Années	$\sum C$ cations [meq/l] = $\sum C$ anions [meq/l]	Différence entre la concentration des cations et anions	Erreur
Saida	2014	10,08 = 10,041	0,039	0,19%
	2011	10,08 = 10,041	0,039	0,19%
	2006	10,08 = 10,041	0,039	0,19%
Mouzaia	2014	19,286 = 19,598	-0,312	0,8%
	2011	18,982 = 19,49	-0,508	1,32%
	2006	18,982 = 19,49	-0,508	1,32%
Messerghine	2014	9,337 = 9,567	-0,229	1,21%
	2011	9,433 = 9,761	-0,328	1,7%
	2006	9,462 = 9,761	-0,299	1,55%
Guedila	2014	8,164 = 8,374	-0,21	1,19%
	2011	8,164 = 8,374	-0,21	1,19%
	2006	10,879 = 9,88	0,999	4,812%
Ifri	2014	6,758 = 7,717	-0,959	6,62%
	2011	6,758 = 7,717	-0,959	6,62%
	2006	6,089 = 6,139	-0,05	0,4%
Lalla Khadidja	2014	3,474 = 3,084	0,39	5,94%
	2011	3,474 = 3,084	0,39	5,94%
	2007	3,451 = 3,282	0,169	2,51%
Batna	2014	7,186 = 7,652	-0,466	3,14%
	2011	7,077 = 7,226	-0,149	1,04%
	2006	7,077 = 7,226	-0,149	1,04%
Nestlé	2014	4,766 = 4,639	0,127	1,35%
	2011	5,14 = 4,903	0,237	2,36%
	2007	5,14 = 4,903	0,237	2,36%
Toudja	2014	5,394 = 5,523	-0,134	1,23%
	2011	6,477 = 5,928	0,549	4,42%
	2006	6,477 = 5,928	0,549	4,42%

XI.3. Corrélation entre les concentrations des cations et anions majeurs:

La fiabilité de l'analyse des données a été également vérifiée à partir de la régression linéaire simple entre la somme des cations et la somme des anions majeurs (meq/l) pour les trois années étudiées [27].

XII. Résultats et interprétations :

XII.1. Résultats et interprétations de l'analyse des balances ioniques et des courbes de corrélations :

Les résultats de calcul des valeurs de l'erreur de la balance ionique des différents échantillons pour les trois années étudiées (2014-2011 et 2006) sont présentés dans le tableau IX où le calcul de la somme des cations et celles des anions exprimé en unité équivalente (soit en meq/l). Les balances ioniques globales est la même pour **2014** et **2011** des différentes eaux oscillent entre 0.19% (Saida) et 6.62% (Ifri), pour **2006** la balance ionique globale oscille entre 0.19% (Saida) et 4.8% (Guedila).

- **2014 et 2011:** les eaux embouteillées présentent des balances ioniques globales satisfaisantes donc inférieures à 5% et sont considérées comme de très bonne qualité sauf pour l'eau Ifri et Lalla Khedidja qui présentent une balance ionique > 5% de valeur 6.62%, 5.94% respectivement mais elles sont considérées comme acceptables.
- **2006 :** Les eaux embouteillées présentent des balances ioniques globales satisfaisantes donc inférieures à 5% et sont considérées comme de très bonne qualité pour tous les échantillons.

Des courbes représentatives de corrélation des sommes des concentrations des anions majeurs en fonction de celles des cations majeurs ont été réalisées, et pour cela, trois cas de figures (IV, V et VI) se présentent : pour 2014, 2011 et 2006.

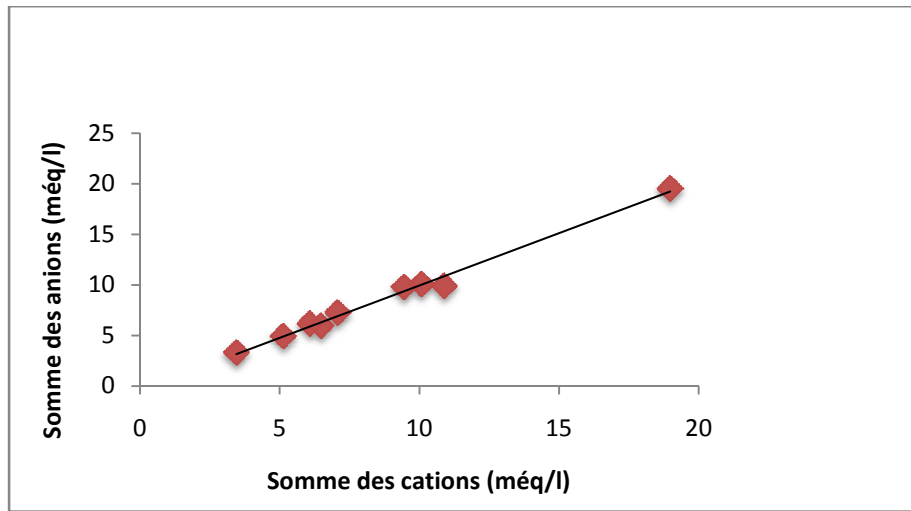


Figure IV : Courbe de corrélation entre anions majeurs et cations majeurs pour 2014

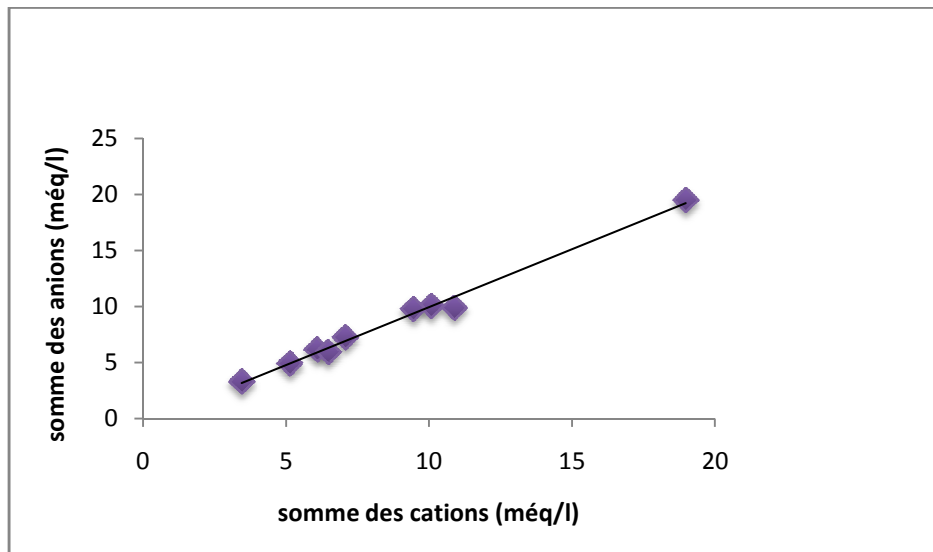


Figure V : courbe de Corrélation entre anions majeurs et cations majeurs pour 2011

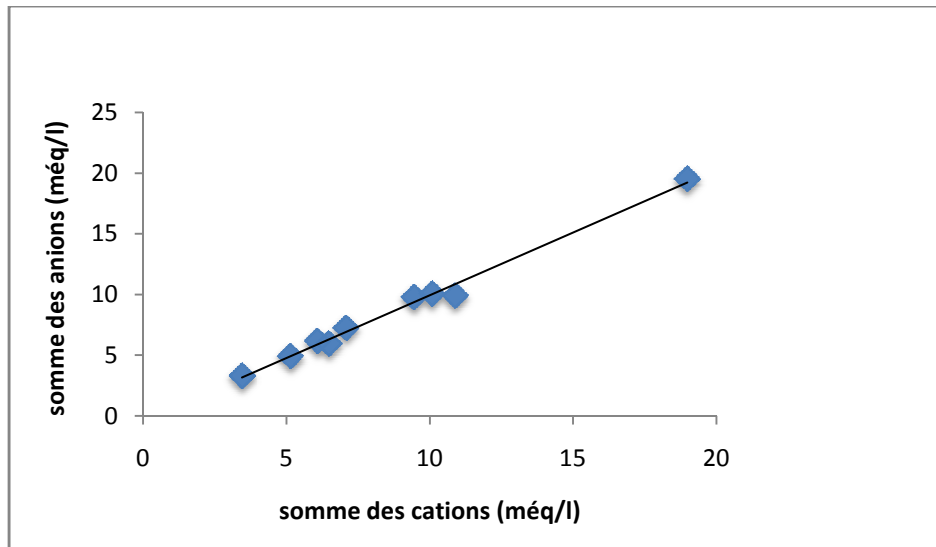


Figure VI : courbe de corrélation entre anions majeurs et cations majeurs pour 2006/2007

D'après ces trois figures, la répartition est très satisfaisante pour tous les échantillons d'eaux étudiés. Ces résultats confirment bien ceux obtenus suite aux calculs de l'erreur de la balance ionique.

XII.2. Diagrammes de Piper :

Les résultats de l'étude des analyses chimiques des eaux minérales et des eaux de sources en Algérie pour ces trois années : 2014-2011 et 2006 sont reportés sur le diagramme de Piper afin d'identifier les faciès chimiques de ces eaux.

- **2014 :** L'analyse du diagramme de Piper (Figure VII) révèle un seul type de faciès et un rapprochement pour certaines eaux vers deux autres faciès chimiques. Il s'agit du faciès **bicarbonaté calcique et magnésien** pour la plupart des eaux étudiées, bicarbonaté calcique pour Lalla Khedidja; pour Messerghine et Ifri un rapprochement vers le pôle chloruré et sulfaté calcique et magnésien. On voit bien que la majorité des eaux se situe dans le triangle des cations où aucun cation n'est dominant, sauf pour l'eau Batna qui se trouve dans la limite du pôle magnésien.

On note ainsi dans le triangle des anions que presque tous les eaux se situe dans le pôle bicarbonaté et début d'évolution du pôle bicarbonaté vers le pôle chloruré pour les eaux Toudja et Ifri, et que l'eau Messerghine se situe dans le pôle chloruré .

- **2011** : L'analyse du diagramme de Piper (Figure VIII) révèle un seul type de faciès et un rapprochement pour certaines eaux vers deux autres faciès chimiques. Il s'agit du faciès **bicarbonaté calcique et magnésien** pour la plupart des eaux étudiées, bicarbonaté calcique pour Lalla Khedidja et Batna; pour Ifri un rapprochement vers le pôle chloruré et sulfaté calcique et magnésien. On voit bien que la majorité des eaux se situe dans le triangle des cations où aucun cation n'est dominant, sauf pour l'eau Batna qui se trouve dans la limite du pôle magnésien.

On note ainsi dans le triangle des anions que presque tous les eaux se situe dans le pôle bicarbonaté et début d'évolution du pôle bicarbonaté vers le pôle chloruré pour les eaux Ifri, et que l'eau Messerghine et toudja se situe dans le pôle chloruré.

- **2006** : L'analyse du diagramme de Piper (Figure IX) révèle un seul type de faciès et un rapprochement pour certaines eaux vers deux autres faciès chimiques. Il s'agit du faciès **bicarbonaté calcique et magnésien** pour la plupart des eaux étudiées, bicarbonaté calcique pour Lalla Khedidja et Batna; pour Guedila un rapprochement vers le pôle chloruré et sulfaté calcique et magnésien. On voit bien que la majorité des eaux se situe dans le triangle des cations où aucun cation n'est dominant, et pour l'eau Batna on remarque qu'elle se trouve dans la limite du pôle magnésien.

On note ainsi dans le triangle des anions que presque tous les eaux se situe dans le pôle bicarbonaté et que les eaux Messerghine, Toudja se situe dans le pôle chloruré. un rapprochement vers le pôle sulfaté pour l'eau Guedila.

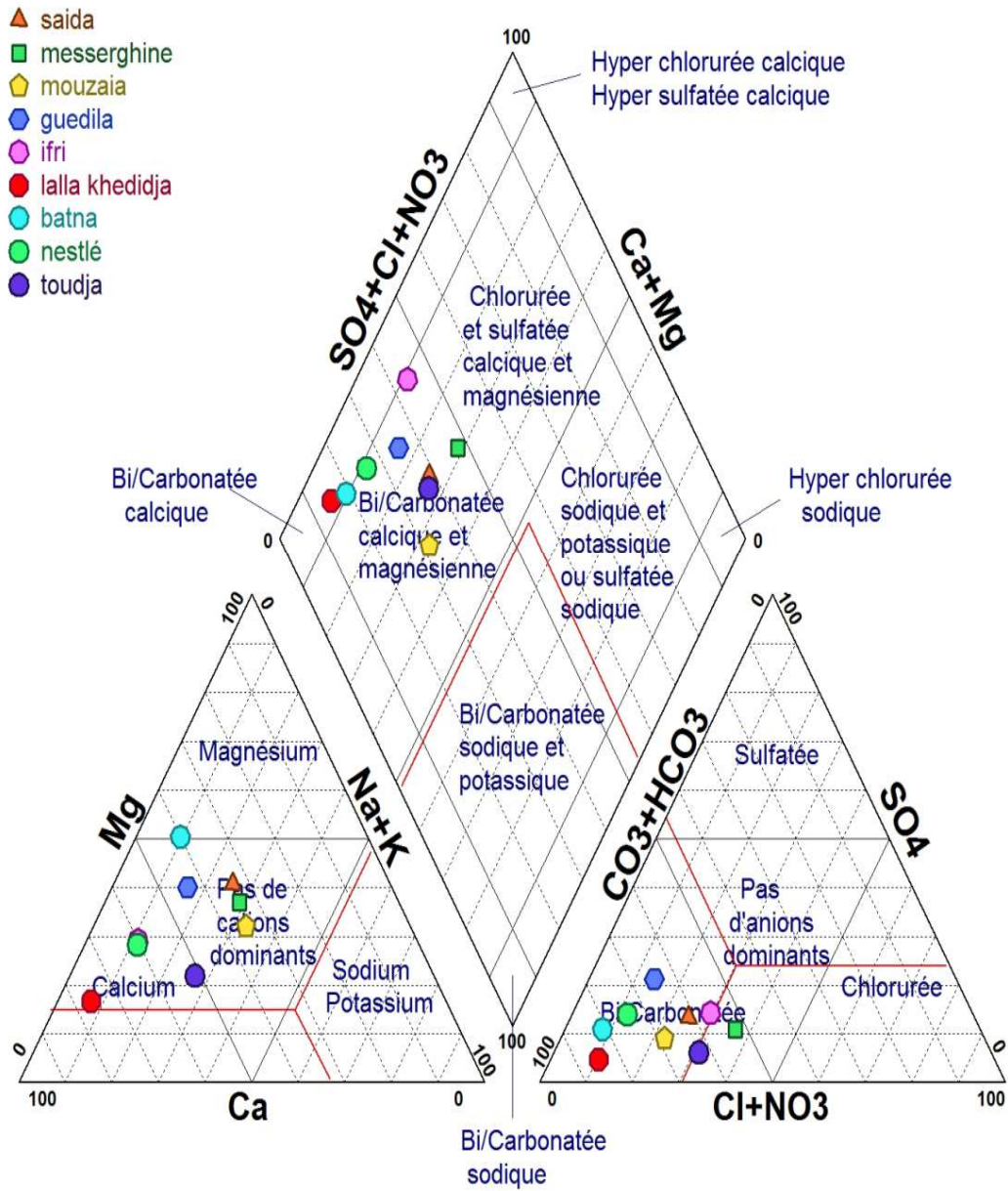


Figure VII : Diagramme de Piper des eaux minérales naturelles et de source (2014)

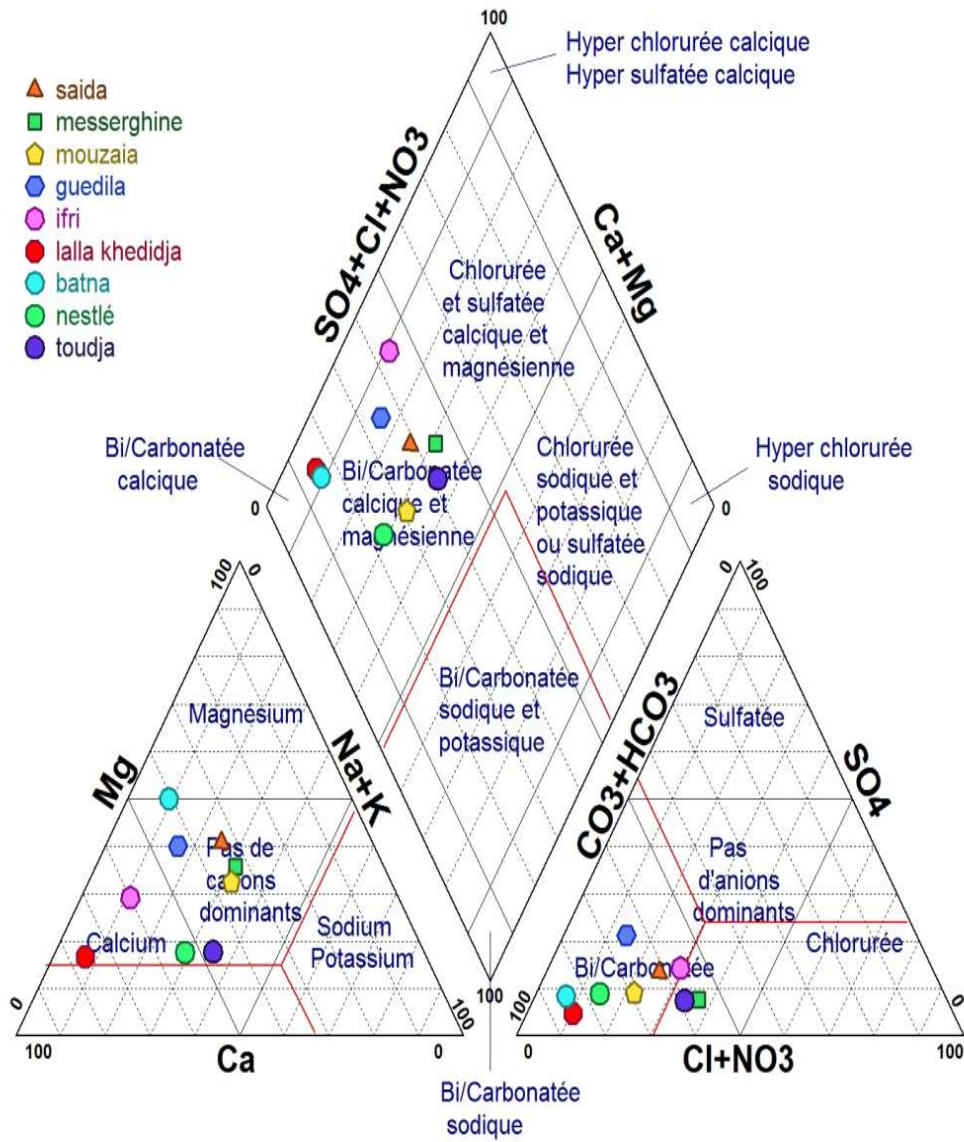


Figure VIII : Diagramme de Piper des eaux minérales naturelles et de source (2011)

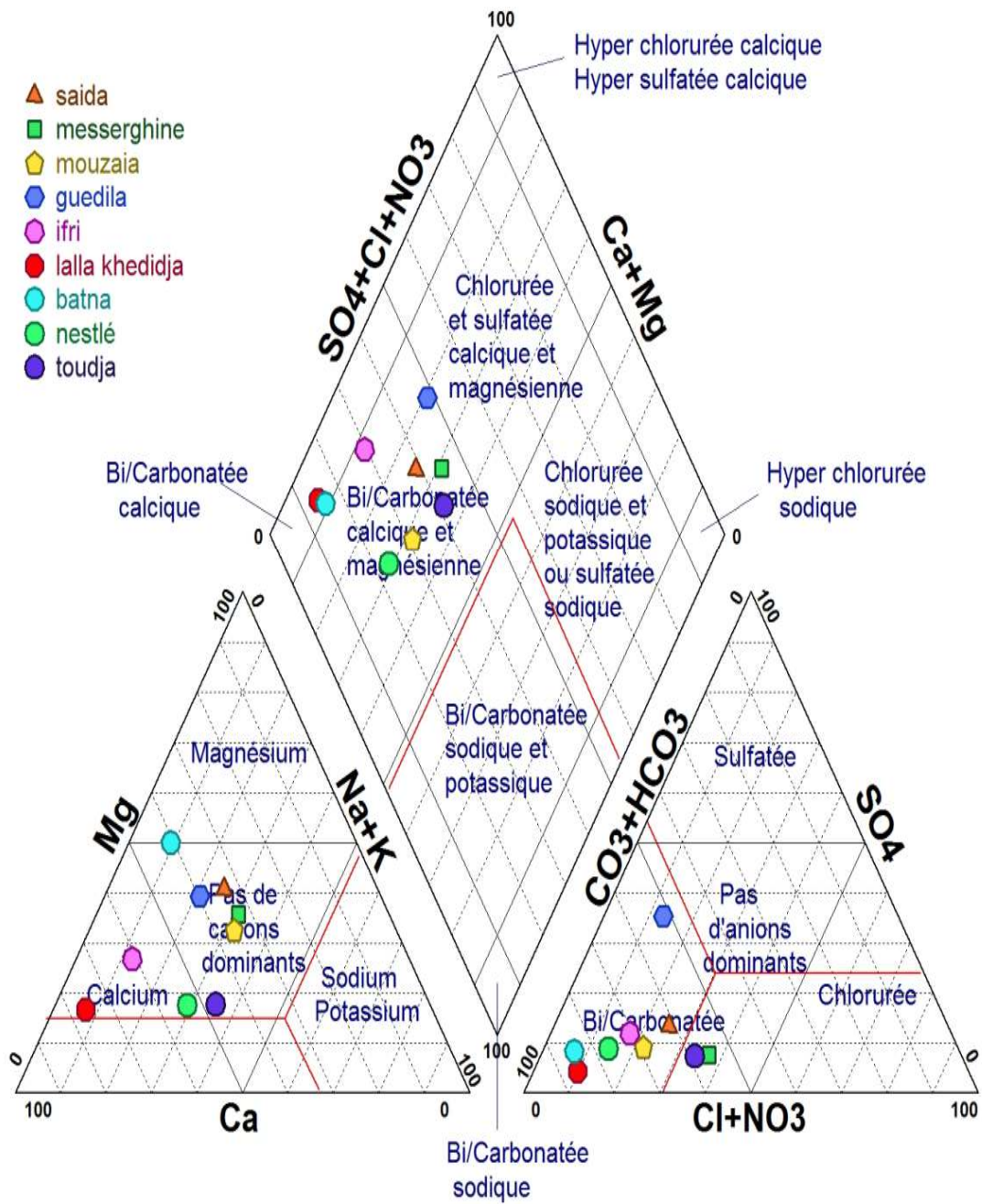


Figure IX : Diagramme de Piper des eaux minérales naturelles et de source (2006)

XII.3. Diagramme de Schoeller et Berkaloff :

Les diagrammes de Schoeller-Berkaloff pour 2014,2011 et 2006(figure X, figure XI et XII respectivement) ont permis de déterminer les formules hydrochimique liées aux hydrofaciès mis en évidence par le diagramme de Piper.

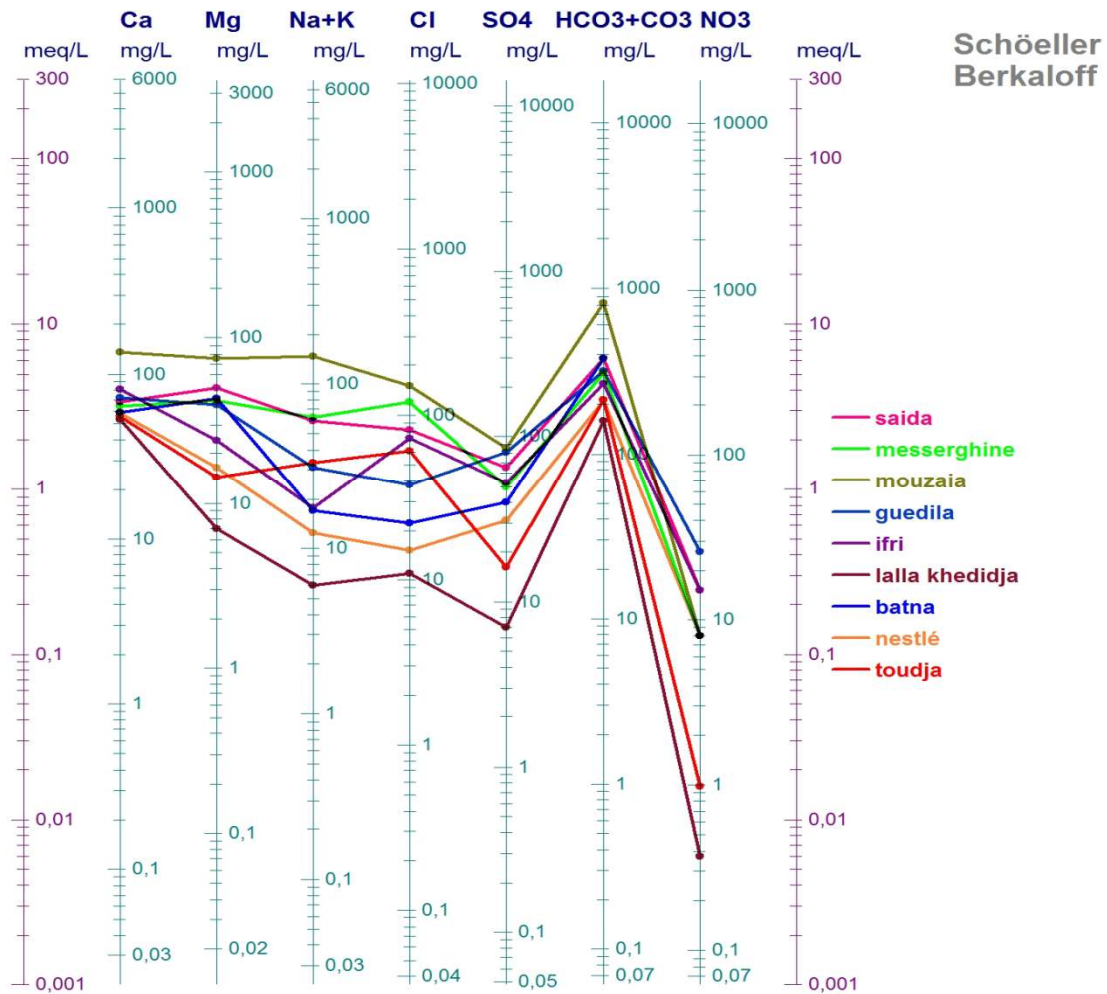


Figure X : Diagramme Schoeller-Berkaloff des eaux minérales naturelles et de sources (2014)

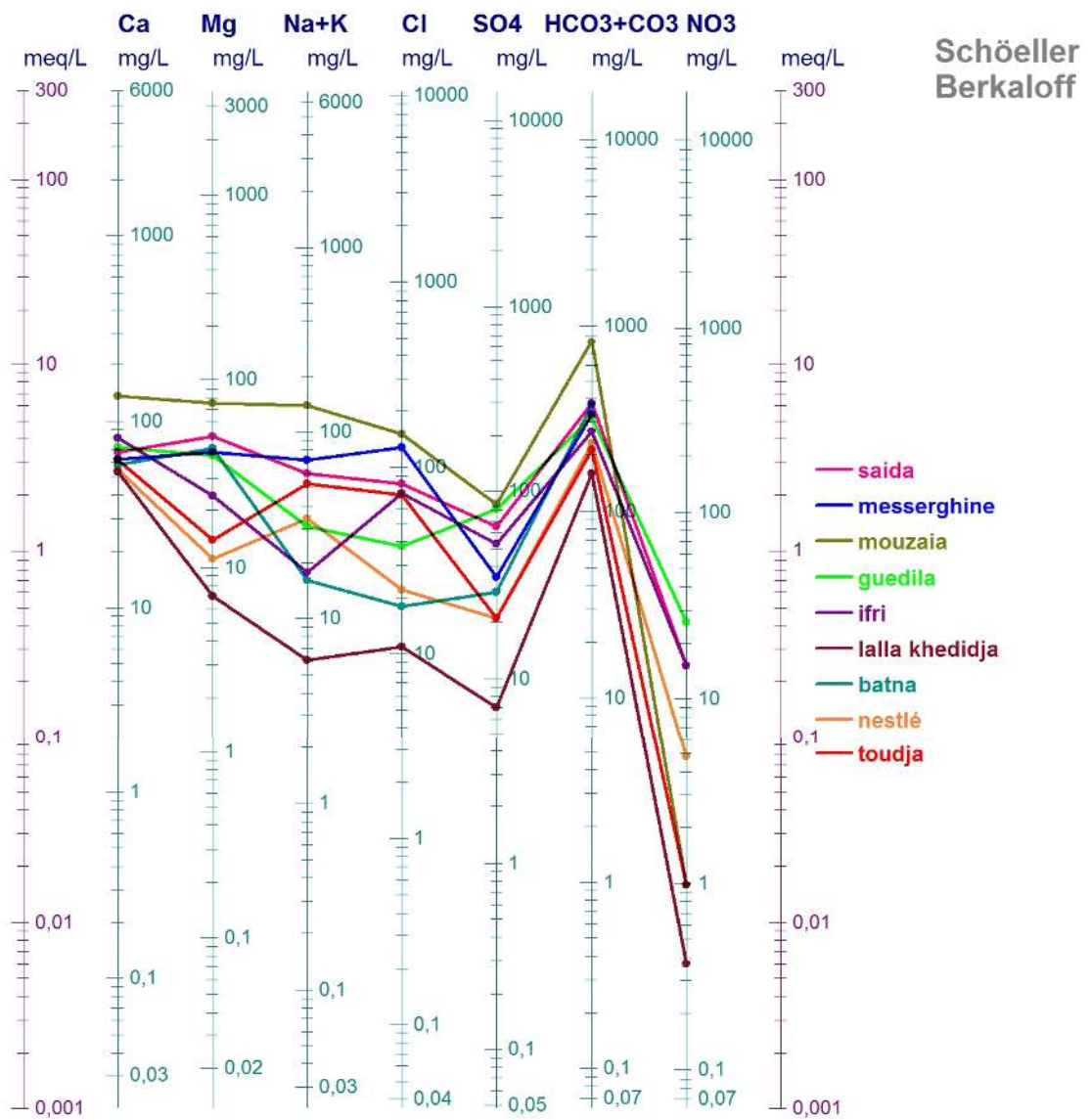


Figure XI : Diagramme Schoeller-Berkaloff des eaux minérales naturelles et de source (2011)

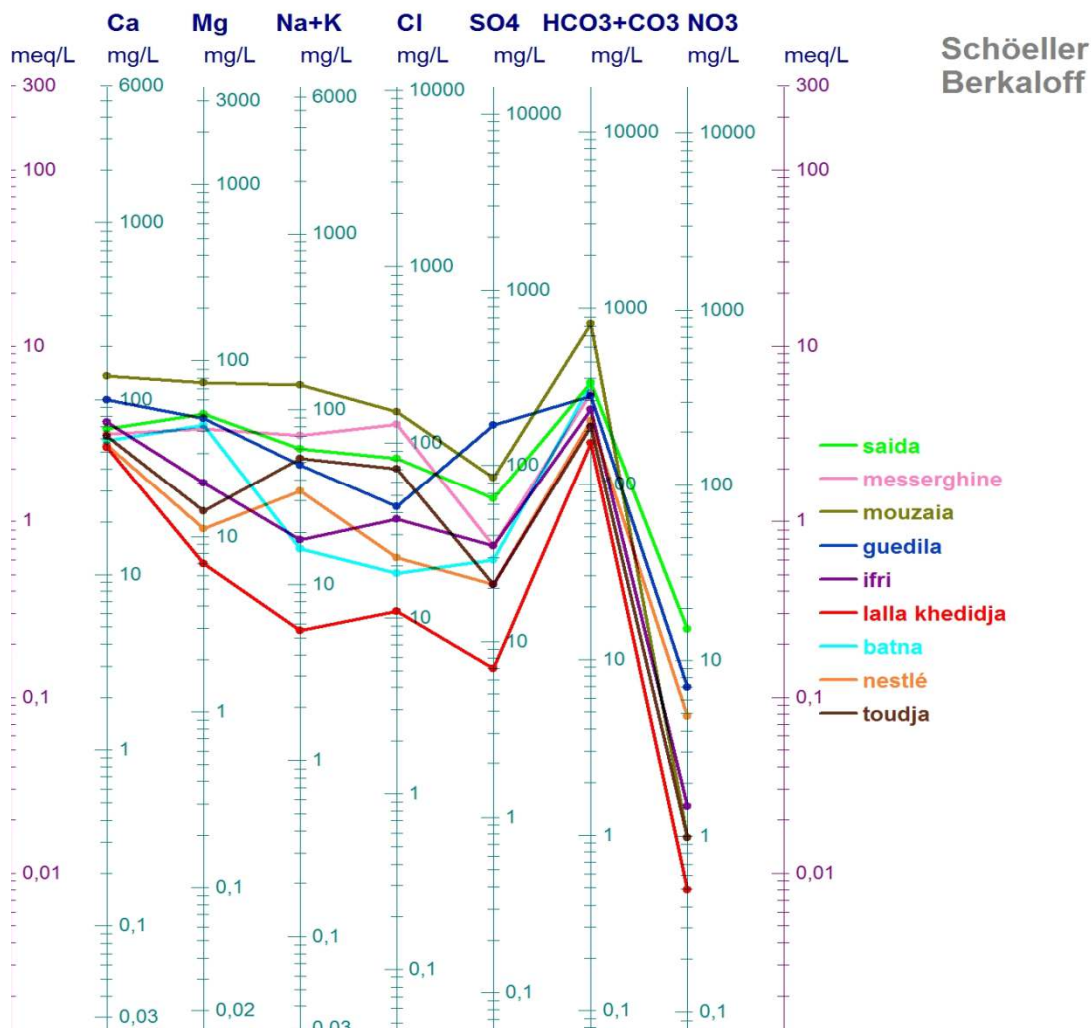


Figure XII : Diagramme Schoeller-Berkaloff des eaux minérales naturelles et de source (2006)

Les résultats de ces diagrammes confirment ceux obtenus dans les diagrammes de Piper, c'est-à-dire le faciès le plus dominant est le bicarbonaté calcique et magnésien.

XIII. Discussion :

L'étude hydrochimique a permis de mettre en évidence la prédominance de faciès bicarbonaté calciques et magnésien dans les neuf eaux minérales naturelles et de source.

La dominance du faciès bicarbonaté dans les eaux est rattachée à l'origine de la production des ions bicarbonatés.

La prédominance du faciès bicarbonaté confère un caractère homogène aux eaux. Les cations dominants qui s'associent à ces ions bicarbonates sont le Ca^{2+} et le Mg^{2+} .

Le résidu sec représente le taux des éléments minéraux recueillis après l'évaporation d'un litre d'eau à une température de 180°C. Les eaux prises en compte dans le cadre de ce travail montrent une minéralisation qui ne dépasse pas 650 mg/l (Batna en 2014), 577 mg/l (Messerghine en 2011) et 712 mg/l (Guedila en 2006) alors que la réglementation algérienne recommande une minéralisation qui peut aller jusqu'à 1 500- 2 000 mg/l. Seule la marque Mouzaia qui présente une minéralisation importante (1625 mg/l (2006-2011), 1260 mg/l (2014)). De ce fait, on peut dire que la majorité de ces eaux embouteillées sont généralement moyennement à faiblement minéralisées à l'exception de Mouzaia qui est une eau riche en sels minéraux.

Le pH de l'eau conditionne les équilibres physico-chimiques, en particulier l'équilibre calco-carbonique et donc l'action de l'eau sur les carbonates. Il peut être acide ou basique selon les roches traversées ; acide dans les roches granitiques, alcalin dans les roches calcaire.

Il peut être corrigé selon le cas par l'élimination du CO_2 dissous en excès ou par correction de la dureté carbonaté [30].

Le pH des eaux étudiées est conforme à ce que prévoit la réglementation algérienne sauf pour l'eau Mouzaia naturellement gazéifiée qui présente un pH légèrement acide (6.5) du fait de sa richesse en gaz carbonique.

Les teneurs en bicarbonates dans les neuf eaux minérales naturelles et de sources sont comprises entre 160 mg/l (Lalla Khedidja) et 822 mg/l (Mouzaia) pour les trois différentes années (2006-2011-2014) ; ces eaux sont considérées comme **non bicarbonatées** ($\text{HCO}_3^- < 600\text{mg/l}$ [24]) sauf pour l'eau Mouzaia qui est caractérisée comme une eau **bicarbonatée**. La dissolution des minéraux carbonatés et l'action du CO_2 des eaux météoriques et du sol sont, d'une manière générale, à l'origine des bicarbonates.

Les bicarbonates dans les eaux (gazeuses) facilitent la digestion et calment les brûlures d'estomac grâce aux propriétés antiacides du bicarbonate de sodium.

De ce fait, les eaux bicarbonatées sont bonnes pour les sportifs pour lutter contre l'acidité produite par le muscle lors de l'effort [30].

Les teneurs en Calcium des neuf eaux minérales naturelles et de sources sont comprises entre 53 mg/l (Lalla Khedidja) et 136 mg/l (Mouzaia) pour les trois différentes années (2006-2011-2014) ; le calcium est un élément alcalino-terreux extrêmement répandu dans la nature et en particulier dans les roches calcaires sous forme de carbonates. Composant majeur de la dureté de l'eau, le calcium est généralement l'élément dominant des eaux potables.

Sa teneur varie essentiellement suivant la nature des terrains traversés. Il existe surtout à l'état d'hydrogencarbonates et en quantité moindre, sous forme de sulfates, chlorures, etc.

Les eaux potables de bonne qualité renferment de 100 à 140 mg/l de calcium [31].

Pour ces trois années aucune des eaux n'est considérée comme une calcique et elles sont conformes aux normes algériennes.

Les teneurs en magnésium des neuf eaux minérales naturelles et de sources sont comprises entre 7 mg/l (Lalla Khedidja) et 75 mg/l (Mouzaia) pour les trois différentes années (2006-2011-2014). Son abondance géologique, sa grande solubilité, sa large utilisation industrielle (chimie de la potasse, alliages, batteries sèches, réducteur chimique, etc.) font que les teneurs dans l'eau peuvent être importantes, allant de quelques milligrammes à, quelque fois, plusieurs centaines de milligrammes par litres. La teneur dépend de la composition des roches sédimentaires rencontrées (calcaires dolomitiques, dolomies : est une roche sédimentaire carbonatée composée d'au moins 50 % de carbonate double de calcium et de magnésium, de composition chimique $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$). Le magnésium constitue un élément significatif de la dureté de l'eau [31]. Les neuf eaux minérales naturelles et de source sont conformes aux normes algériennes.

Les teneurs en sulfates des neuf eaux minérales naturelles et de sources en 2014 et en 2011 sont comprises entre 7 mg/l (Lalla Khedidja) et 85 mg/l (Mouzaia), pour 2006 sont comprises entre 7 mg/l (Lalla Khedidja) et 171 (Guedila), leur présence peut avoir plusieurs origines [30] :

- L'oxydation des minéraux riches en soufre, les teneurs mesurées sont alors de quelques mg/l à quelques dizaines de mg/l
- Le lessivage de formations évaporitiques ; les teneurs sont alors de l'ordre de la centaine ou du millier de mg/l

La concentration en ion sulfate des eaux naturelles est très variable. Dans les terrains ne contenant pas une proportion importante de sulfates minéraux, elle peut atteindre 30 à 50

mg/l, mais ce chiffre peut être très largement dépassé (jusqu'à 300 mg/l) dans les zones contenant du gypse ou lorsque le temps de contact avec la roche est élevé [31].

Les différentes eaux minérales naturelles et de source embouteillées sont considérées **non sulfatées** ($\text{SO}_4^{2-} < 200\text{mg/l}$) [9]. Les différents teneurs en sulfates pour ces eaux sont conformes à la norme algérienne.

Les teneurs en chlorures des neuf eaux minérales naturelles et de sources pour ces trois différentes années varient entre 11 mg/l (Lalla Khedidja) et 150 mg/l (Mouzaia), ces eaux sont considérées comme non chlorurées ($\text{Cl} < 200\text{ mg/l}$) [9].

L'eau représentant les plus fortes teneurs en chlorures est l'eau de Mouzaia sur les trois différentes années. Les chlorures dans les eaux minérales naturelles et de source peuvent avoir de multiples origines, en particulier les interactions eau-roche ignées [30]. Les différents teneurs en chlorures sont conformes à la norme algérienne.

Les teneurs en sodium des neuf eaux minérales naturelles et de sources sont comprises entre 5.5mg/l (Lalla Khedidja) et 145 mg/l (Mouzaia) pour 2014, 5.5 mg/l (Lalla Khedidja) et 138 mg/l (Mouzaia) pour 2011 et 5 mg/l (Lalla Khedidja) et 138 mg/l (Mouzaia) pour 2006 respectivement, donc sont considérées comme non sodique ($\text{Na} < 200\text{ mg/l}$). Plus particulièrement, les eaux Lalla Khedidja, Batna et Nestlé (2014) correspondent au régime pauvre en sodium ($\text{Na} < 20\text{mg/l}$).

Le sodium est un élément constant de l'eau, toutefois, les concentrations peuvent être extrêmement variables allant de quelques dizaines de milligrammes à 500 mg/l et même au-delà. Indépendamment de la lixiviation des formations géologiques contenant du chlorure de sodium, le sel peut provenir de la décomposition de sels minéraux comme les silicates de sodium et d'aluminium, des retombées d'origine marine, de l'intrusion d'eaux salées dans les nappes aquifères, de son emploi pour faire fondre la neige, des nombreux usages industriels, etc. [31].

Les teneurs en Potassium, les concentrations de potassium observées sont faibles ; elles sont comprises entre :

- 0.5 mg/l (Nestlé) à 2 mg/l (Saida et Guedila) ——— 2014
- 0.5 mg/l (Nestlé) à 7.8 mg/l (Messerghine) ——— 2011
- 0.5 mg/l (Nestlé) à 8 mg/l (Messerghine) ——— 2006

Bien que dans les roches ignées la teneur en potassium soit presque aussi importante que celle du sodium, sa présence à peu près constante dans les eaux naturelles ne dépasse pas habituellement 10 à 15 mg/l. Certains rejets industriels, en particulier de mines de potasse et d'usines d'engrais, peuvent entraîner dans l'eau des quantités de potassium relativement importantes [31]. On se qui concerne la norme de potabilité algérienne, ces eaux sont conformes aux normes.

Les nitrates et Nitrites présentent dans les neuf échantillons des teneurs qui varient entre 0.42 mg/l (Lalla Khedidja) à 15 mg/l (Saida et Ifri) dans les trois années différentes et de très faibles teneurs en nitrites (le max inférieures à 0.02 mg/l). Ces concentrations sont conformes à la norme algérienne.

Dans les eaux naturelles non polluées, le taux de nitrates est très variable suivant la saison et l'origine des eaux ; il peut varier de 1 à 15 mg/l. Il a été remarqué depuis quelques décennies une élévation lente de la teneur en nitrates dans les eaux souterraines ; celle-ci est souvent liée au développement des élevages, à une fertilisation excessive des zones agricoles par les engrais, les fumiers, voire les boues de stations d'épuration. Les nitrates ont une toxicité indirecte par le fait qu'ils se transforment en nitrites [31].

Beaucoup de changements ont été remarqué dans la composition chimique de ces eaux minérales naturelles (Saida, Messerghine, Mouzaia, Ifri, Lalla Khedidja, Batna, Guedila, Toudja) et de source (Nestlé), comme il est montré dans tableau V.

Le grand changement inquiétant dans cette étude se trouve dans la concentration des nitrates pour certaines eaux qui est un indicateur de pollution. Mouzaia (de 1 mg/l (2006-2011) à 8 mg/l (2014)), Ifri (de 1,5 mg/l (2006-2011) à 15 mg/l (2014)) et Nestlé (de 4,8 mg/l (2006-2011) à 8 mg/l (2014)) ont subi une augmentation dans leur concentration en nitrate et qu'il faut faire attention dès maintenant pour ne pas dépasser ces valeurs. Il faut noter, pour la source d'eau de Mouzaia qu'elle **se situe dans une zone agricole** (La Mitidja) où la fertilisation par l'épandage d'engrais chimiques ou organiques azoté, des produits chimiques de traitement des plantes et l'élevage intensif (déjections animales) est en hausse, ce qui favorisent l'augmentation des nitrates dans le temps leurs apparition dans l'eau.

CONCLUSION

La présente étude a permis de donner des indicateurs de qualité concernant neuf eaux minérales naturelles et de sources en Algérie. Ces indicateurs peuvent être considérés comme une base de données pour nous aider à répondre à toutes les questions concernant l'étude des eaux minérales naturelles et des eaux de sources.

Le travail de comparaison sur le changement de la composition chimique de neuf eaux minérales naturelles et de sources en Algérie dans le temps montre que la majorité des eaux ont presque gardées la même composition chimique et d'autres contrairement ont subi de changement dans leur composition chimique **surtout pour les nitrates**.

L'étude d'investigation sur la minéralisation des neuf eaux indique que pour la totalité des eaux sont des eaux moyennement à faiblement minéralisées et pour d'autres sont considérées comme des eaux riches en sels minéraux.

La minéralisation diminue avec des quantités considérables pour certaines eaux dans le temps sans pour autant qu'il y ait une diminution des éléments majeurs.

L'étude hydrogéochimique réalisée sur neuf eaux minérales naturelles et de sources en Algérie sur trois différentes années (2006-2011-2014) a montré que les neuf eaux minérales naturelles et de sources se regroupent en un seul hydrofaciès qui est le faciès bicarbonaté calcique et magnésien.

Dans cette étude on a trouvé beaucoup de difficultés pour avoir les données des analyses physico-chimiques des eaux minérales naturelles et des eaux de source au niveau de l'ANRH de Blida et d'Alger.