



الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

République Algérienne démocratique et Populaire

وزارة التعليم العالي و البحث العلمي

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche
Scientifique

جامعة زيان عاشور الجلفة

Université Ziane Achour de Djelfa

كلية علوم الطبيعة و الحياة

Faculté des sciences de la Nature et de la Vie

Projet de fin d'étude

En vue de l'obtention du Diplôme de Master

Filière : Sciences Agronomiques

Spécialité : Eau et Environnement

Thème :

**Classification qualitative de quelques eaux minérales
et eaux de sources embouteillées de l'Algérie**

Présenté par : - AMOR Boutheina

-BEN MESSAOUD Chaima

Devant le jury :

Président: Dr. AZOUZI Blel Pr Université de Djelfa

Promoteur: Dr BOUTELDJAOUI Fatah MCB Université de Djelfa

Examineur: Dr. ELAHCENE Omar Pr Université de Djelfa

Année Universitaire : 2022-2023

DÉDICACES

Je dédie ce modeste travail

À mes très chers parents

À mes frères

À mes soeurs

À toute ma famille

À tous qui me sont chers

AMOR Boutheína

DÉDICACES

Je dédie ce modeste travail

À mes très chers parents

À mes frères

À mes soeurs

À toute ma famille

À tous qui me sont chers

BEN MESSAOUD Chaïma

REMERCIEMENTS

*Au terme de ce travail, nous tenons à remercier vivement notre promoteur **Dr BOUTELLOUJAOUI Fatah** d'avoir accepté de diriger ce travail et pour ses précieux conseils pertinentes, ses critiques constructives et ses encouragements durant le déroulement de ce travail de fin d'études.*

Nos sincères remerciements s'adressent également aux membres du jury qui ont accepté de lire et de juger ce travail :

*Monsieur **AZOUZI Blef**, Professeur à l'Université de Djelfa pour nous avoir fait l'honneur de présider le jury.*

*Monsieur, **ELAHCENE Omar** Professeur à l'Université de Djelfa de bien vouloir accepter d'examiner notre travail et apporter son avis et ses critiques constructives.*

Nos vifs remerciements à tous les enseignants des départements des Sciences Agronomiques et Biologiques qui ont participé à notre formation

En fin, nous remercions toute personne ayant contribué à l'élaboration de ce travail

RÉSUMÉ

L'objectif de cette étude est la caractérisation physico-chimique et la classification de 17 types d'eau embouteillée produites en Algérie. Après vérification de la balance ionique, nous les avons comparés aux normes algériennes correspondant aux eaux minérales et eaux de source, ainsi que les normes internationales. Ensuite nous avons passé à l'analyse et la classification de ces eaux par l'utilisation combinée des méthodes hydrochimiques et l'analyse statistique multivariée, à savoir l'analyse de faciès chimique par les diagrammes de Piper, Sholler Berkaloff, Stiff et Stabler, la classification selon le degré de minéralisation, la composition ionique et finalement la classification par l'analyse en composantes principales (ACP) et la classification Hiérarchique Ascendante (CHA). La représentation des résultats d'analyses chimiques des eaux sur les diagrammes hydrochimiques a permis d'identifier cinq faciès hydrochimiques à savoir bicarbonaté calcique/ magnésien, bicarbonaté sodique, chloruré-sulfaté-calcique et magnésienne, chloruré calcique, sulfaté calcique, avec une dominance du faciès bicarbonaté calcique/ magnésien. En outre l'investigation hydrochimique des eaux a permis de préciser les conditions d'acquisition de la minéralisation. En effet, la chimie des éléments majeurs a montré que la minéralisation des eaux est contrôlée principalement par la dissolution des minéraux et les échanges de base. Par ailleurs, l'utilisation de l'analyse statistique multivariée (HCA) a permis de classer les eaux embouteillées en trois groupes homogènes (faiblement minéralisées, modérément minéralisées et très minéralisées). L'analyse en composantes principales (ACP) a montré que les paramètres chimiques (Na^+ , Ca^{2+} , K^+ , HCO_3^- , SO_4^{2-} et Cl^-) sont les principales variables affectant la chimie des eaux minérales naturelles et eaux de sources étudiées.

Mots clés : Eau minérale naturelle, eau de source, législations, ions majeurs, Piper, Sholler Berkaloff, ACP, CHA, Algérie

ABSTRACT

The aim of this study is the physicochemical characterization and classification of 17 types of bottled water produced in Algeria. After checking the ionic balance, we have been compared to the Algerian standards corresponding to mineral waters and spring waters, as well as the international standards. Then we proceeded to the evaluation and classification of these waters by the combination of hydrochemical methods and multivariate statistical analysis, such as the analysis of chemical facies by Piper, Sholler-Berkaloff, Stiff and Stabler diagrams, the classification based on the degree of mineralization, the ionic composition and finally the classification by the principal component analysis (PCA) and the ascending hierarchical classification (AHC).

The representation of the results of the chemical analyses of the waters on the hydrochemical diagrams identified five hydrochemical facies, which are: bicarbonate-calcium/magnesium, bicarbonate-sodium, chloride-sulfate-calcium and magnesium, chloride-calcium, sulfate-calcium, with a dominance of the bicarbonate-calcium/magnesium facies. In addition, the hydrochemical investigation of the waters allowed identifying the conditions of acquisition of the mineralization. Indeed, the chemistry of the major elements showed that the mineralization of the waters is controlled mainly by the dissolution of minerals and the basic exchanges.

Moreover, the use of the multivariate statistical analysis (HCA) has allowed classifying the bottled waters in three homogeneous groups (weakly mineralized, moderately mineralized and very mineralized). Principal component analysis (PCA) showed that chemical parameters (Na^+ , Ca^{2+} , K^+ , HCO_3^- , SO_4^{2-} and Cl^-) are the main variables affecting the chemistry of the natural mineral waters and spring waters studied.

Key words: Natural mineral water, spring water, regulations, major ions, Piper, Sholler Berkaloff, ACP, CHA, Algeria

ملخص

الهدف من هذه الدراسة هو التوصيف الفيزيائي والكيميائي وتصنيف 17 نوعا من المياه المعبأة المنتجة في الجزائر. وذلك من خلال التحليل الفيزيائية و الكيميائية المدونة علي ملصقات قارورات المياه المعدنية الطبيعية ومياه الينابيع التي يتم تسويقها في الجزائر. بعد التحقق من التوازن الأيوني ، تمت مقارنتها مع معايير الجودة الفيزيائية و الكيميائية التي تنص عليها القوانين الجزائرية وكذلك المعايير العالمية للمياه المعدنية ومياه الينابيع. ثم انتقلنا إلى تقييم وتصنيف هذه المياه من خلال الجمع بين التقنيات الهيدروكيميائية والتحليل الإحصائي متعدد المتغيرات ، مثل مخططات Piper، Sholler-Berkaloff، Stiff و Stabler ، وكذلك التصنيف بناءً على درجة التمدن و التركيب الأيوني ، وأخيراً التصنيف عن طريق تحليل المكون الرئيسي (ACP) والتصنيف الهرمي التصاعدي. (CHA) النتائج الرئيسية التي تنبثق من هذا العمل:

- من خلال نتائج الدراسة الهيدروكيميائية يمكن تصنيف المياه المعبأة إلي خمسة أنواع وهي: بيكربونات - كالسيوم/ مغنيسيوم ، بيكربونات - صوديوم ، كلوريد - كبريتات - كالسيوم ومغنيسيوم ، كلوريد - كالسيوم ، كبريتات - كالسيوم ، مع هيمنة سحنات البيكربونات والكالسيوم والمغنيسيوم. بالإضافة إلى ذلك ، أظهرت كيمياء العناصر الرئيسية أن تمدن المياه يتم التحكم فيه بشكل أساسي عن طريق انحلال المعادن والتبادلات القاعدية
- بالإضافة إلى ذلك، فإن استخدام التحليل الإحصائي متعدد المتغيرات (CHA) كشف وجود ثلاث مجموعات متجانسة، المجموعة الأولى تمثل المياه ضعيفة التمدن، المجموعة الثانية معتدلة التمدن والمجموعة الثالثة عالية التمدن.
- أظهر تحليل المكون الرئيسي (ACP) أن المتغيرات الكيميائية (Na^+ ، Ca^{2+} ، K^+ ، HCO_3^- ، SO_4^{2-} و Cl^-) هي المتغيرات الرئيسية التي تؤثر على كيمياء المياه المعدنية الطبيعية ومياه الينابيع المدروسة.

الكلمات المفتاحية: المياه المعدنية الطبيعية ، مياه الينابيع ، التشريعات ، الأيونات الرئيسية ، Piper ، Sholler ، Berkaloff ، ACP ، CHA ، الجزائر

TABLE DES MATIERES

TABLE DES MATIERES

Introduction générale	1
PARTIE I SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE	
Chapitre I : Cadre technique et règlementaire des eaux minérales naturelles et des eaux de sources en Algérie	3
I.1 Introduction	3
I.2 Généralités sur les eaux minérales et les eaux de sources	4
I.2.1 Les eaux de source	4
I.2.2 Les eaux minérales naturelles	4
I.3 Historique des eaux minérales et des eaux de sources en Algérie	4
I.4 Réglementation applicable à l'exploitation des eaux minérales naturelles et des eaux de sources en Algérie	5
I.5 Embouteillage des eaux minérales naturelles	7
I.5.1 Les bouteilles en PET	7
I.5.2 Étiquetage	7
Chapitre II Caractéristiques physico-chimiques des eaux minérales et des eaux de source	9
II.1 Classification des eaux minérales	9
II.1.1 Les principales catégories d'eaux minérales	9
II.2 L'origine des éléments majeurs	10
II.2.1. Calcium (Ca^{2+})	10
II.2.2. Magnésium (Mg^{2+})	10
II.2.3. Sodium (Na^+)	11
II.2.4. Potassium (K^+)	11
II.2.5. Bicarbonates (HCO_3^-)	11
II.2.6. Chlorures (Cl^-)	11
II.2.7. Sulfates (SO_4^{2-})	12
II.2.8. Nitrates (NO_3^-)	13
II.2.9. Nitrites (NO_2^-)	13
II.3 Normes de qualité des eaux minérales naturelles et des eaux de sources	13
II.3.1 Les eaux minérales naturelles	13
II.3.2 Les eaux de sources	14
PARTIE II : ETUDE HYDROCHIMIQUE ET STATISTIQUE	
Chapitre III : Données et méthodes	16
III.1 Introduction	16
III.2 Description des données et méthodes	16
III.2.1 Présentation des données	16
III.3 Méthodologie de traitements de données	20
II.3.1 Représentation graphiques des analyses hydrochimiques	20
II.3.1.1 Diagramme de Piper	20
II.3.1.2 Diagramme de Schoeller-Berkaloff	20

TABLE DES MATIERES

II.3.1.3 Diagramme de Stiff	20
II.3.1.4 Méthode de Stabler	23
II.3.2 Méthodes d'analyse statistique	25
II.3.2.1 Analyse statistique monovariée	25
II.3.2.1.1 Les paramètres de position	25
II. 3.2.1.2 Les paramètres de dispersion :	25
II.3.2.2 Analyse statistique bivariée	25
II.3.2.3 Analyse statistique multivariée	26
II.3.2.3.1 Analyse en Composantes Principales (ACP)	27
II.3.2.3.2 Classification hiérarchique Ascendante (CHA)	27
II.3.2.4 Standardisation des données	28
III.4 Présentation des logiciels utilisés	28
III.4.1 Logiciel EXCEL (version 2010)	28
III.4.2 Logiciel DIAGRAMMES (version 6.61)	28
III.4.3 Logiciel STATISTICA (version 8)	28
Chapitre IV : Résultats et Discussions	30
IV.1 Introduction	30
IV.2 Étude des paramètres physico-chimiques	31
IV.2.1 Le potentiel d'hydrogène (pH)	31
IV.2.2 Le résidu sec (RS)	31
IV.2.3 Les éléments chimiques majeurs	31
IV.2.3.1 Les teneurs en cations	31
IV.2.3.2 Les teneurs en anions	32
IV.3 Classification des eaux embouteillées	33
IV.3.1 Classification des eaux en fonction du degré de minéralisation	33
IV.3.2 Classification en fonction de la composition ionique	33
IV.3.3 Classification des eaux embouteillées selon la dureté (TH)	33
IV.4 Étude Hydrochimique	41
IV.4.1 Balance ionique	41
IV.4.2 Faciès chimiques des eaux	41
IV.4.2.1 Diagramme de Piper	41
IV.4.2.2 Diagramme de Schoeller-Berkaloff	42
IV.4.2.3 Diagramme de Stiff	43
IV.4.2.4 Diagramme de Stabler	44
IV.4.3 Mécanismes d'acquisitions de la minéralisation des eaux	51
IV.4.3.1 Corrélations éléments/résidu sec	51
IV.4.3.2 Corrélations entre éléments majeurs	51
IV.4.4. Mise en évidence des échanges de base	58
IV.4.4.1. La relation $[(Na^+ + K^+) - Cl^-]$ vs $[(Ca^{2+} + Mg^{2+})-(HCO_3^- + SO_4^{2-})]$	58
IV.4.4.2. Indice d'échange de base (I.E.B)	58

TABLE DES MATIERES

IV.5 Analyse statistique de données hydrochimiques	59
IV.5.1 Statistique descriptive	59
IV.5.2 Matrice de corrélation	61
IV.5.3. Analyses statistiques multivariées	61
IV.5.3.1. Analyse en composantes principales	61
IV.5.3.1.1. Projection des variables sur le plan factoriel (1x2)	63
IV.5.3.1.2. Projection des individus sur le plan factoriel (1x2)	63
IV.5.3.2 Classification hiérarchique ascendante (CHA)	63
IV.6 Conclusion	67
Conclusion générale	69
Références bibliographiques	70

LISTE DES FIGURES

Figure 1 :	Évolution de la consommation annuelle des eaux minérales en Algérie.	6
Figure 2 :	Les étapes de l’embouteillage dans les unités de production des eaux embouteillées (Medfouni, 2019)	8
Figure 3 :	Situation géographique des eaux embouteillées en Algérie (Hazzab, 2011; Sekiou et Kellil, 2014))	19
Figure 4 :	Diagramme de Piper	21
Figure 5 :	Diagramme de Schöeller-Berkaloff	22
Figure 6 :	Diagrammes de Stiff	22
Figure 7 :	Diagrammes de Stabler.	23
Figure 8 :	Représentation d’un dendrogramme (Chevalier F. & Le Bellac J. 2012).	29
Figure 9 :	Représentation des classes en fonction de la CAH	29
Figure 10 :	Histogrammes des paramètres physico-chimiques des eaux minérales et des eaux de sources, pH, (b) Résidu sec (RS), (c) Calcium, (d) Magnésium, (e) Sodium, (f) Potassium, (g) Chlorures, (h) Sulfates, (i) bicarbonates, (j) Nitrates.	35-40
Figure 11 :	Représentation des balances ioniques calculées	40
Figure 12 :	Diagramme de Piper : (a) eaux minérales, (b) eaux de sources	42
Figure 13 :	Diagramme Schoeller- Berkaloff : (a) eaux minérales naturelles, (b) eaux de sources	44-45
Figure 14 :	Diagramme de Stiff des eaux	46-47
Figure 15 :	Diagramme de Stabler des eaux minérales naturelles	48
Figure 16 :	Diagramme de Stabler; (a) eaux minérales naturelles (b) eaux de Sources;	49
Figure 17 :	Corrélation éléments majeurs / Résidu sec (RS) des eaux	52-56
Figure 18 :	Diagrammes de corrélations de (a) Na/Cl , (b) Ca/SO ₄	56-57
Figure 19 :	Relation entre Ca ²⁺ +Mg ²⁺ / SO ₄ ²⁻ + HCO ₃ ⁻	57
Figure 20 :	Corrélation (Na ⁺ + K ⁺)-Cl ⁻ en fonction de (Ca ²⁺ + Mg ²⁺)-(HCO ₃ ⁻ + SO ₄ ²⁻) pour les eaux	59
Figure 21 :	Valeurs propres de l’analyse en composante principale (ACP)	65
Figure 22 :	Projection des variables sur le plan F1–F2 de l’ACP	65
Figure 23 :	Projection des individus sur le plan F1–F2 de l’ACP	66
Figure 24 :	Les résultats d’analyse par classification hiérarchique (Dendrogramme des individus)	67

LISTE DES TABLEAUX

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1 :	Classification de l'eau minérale en fonction de la minéralisation (Directive 2009/54/CE).	12
Tableau 2 :	Classification de l'eau minérale selon la composition chimique (Directive 2009/54/CE; AFSSA, 2008))	12
Tableau 3 :	Comparaison des indicateurs de qualité des eaux minérales naturelles.	14
Tableau 4 :	Comparaison des indicateurs de qualité des eaux de sources	15
Tableau 5 :	Répartition des sites des eaux embouteillées étudiées	17
Tableau 6 :	Paramètres physico-chimiques des eaux des eaux embouteillées étudiées	18
Tableau 7 :	Faciès chimiques des eaux selon la classification de stabler	24
Tableau 8 :	Classification des eaux minérales et eaux de sources en fonction de la minéralisation.	34
Tableau 9 :	Classification des eaux minérales et eaux de sources en fonction de la composition ionique.	34
Tableau 10 :	Classification de la qualité de l'eau selon la dureté (Sawyer et Mccarty, 1967)	34
Tableau 11 :	Classification des eaux minérales selon la dureté TH	35
Tableau 12 :	Faciès chimiques des eaux embouteillées en Algérie (Méthode de Stabler).	50
Tableau 13 :	Indices d'échange de base des eaux embouteillées	60
Tableau 14 :	Statistique descriptive des éléments chimiques des eaux minérales et des eaux de sources.	62
Tableau 15 :	Matrice de corrélation de Person des paramètres physico-chimiques	62
Tableau 16 :	Corrélation entre les variables et les axes de l'ACP	64
Tableau 17 :	Statistiques élémentaires des paramètres physico-chimiques pour les trois principaux clusters	66

LISTE DES ABRÉVIATIONS

LISTE DES ABRÉVIATIONS

ANRH :	Agence Nationale des Ressources Hydrauliques
ACP :	Analyse en composantes principales
BI :	Balance ionique
CHA :	Classification Hiérarchique Ascendante
CNT :	Centre National de Toxicologie
CV :	Coefficient de variation
LE.B :	Indice d'échange de base
IPA :	Institut Pasteur d'Algérie
JORADP :	Journal officiel de la République algérienne démocratique et populaire,
meq:	Milliéquivalent
OMS :	Organisation Mondiale de la Santé
PET :	Polyéthylène téréphtalate
pH :	Potentiel d'Hydrogène
R² :	Coefficient de détermination
RS :	Résidus sec
TH :	Dureté
μS/Cm :	micro siemens par centimètre

INTRODUCTION GÉNÉRALE

Introduction générale

Depuis une vingtaine d'année, le marché des eaux embouteillées en Algérie connaît une forte croissance ; ce développement s'est concrétisé par l'implantation de dizaine d'unité d'exploitation et de production à travers l'ensemble du territoire national ; il a été aussi accompagné par une augmentation exceptionnelle de la consommation dont la part par habitant a remarquablement évolué (Hazzaba, 2011). L'Algérie dispose actuellement de plus de 40 unités de fabrication des eaux minérales à travers le pays. Cette évolution marque la progression de la consommation pour atteindre durant l'année 2007 ; 22 litre/habitant/an (Boudra, 2007). Cette situation a poussé les pouvoirs publics à promulguer une série de textes réglementaires ayant pour objectif l'encadrement, l'exploitation, la production et la commercialisation des eaux embouteillées (JORADP, 2000 ; JORADP, 2004). L'eau minérale naturelle » se caractérise par une origine souterraine et protégée, par une microbiologie saine et par une minéralisation stable, qui peut lui conférer des effets bénéfiques pour la santé (Bligny et Hartemann , 2005). L'eau de source présente les mêmes caractéristiques ; hormis 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 (Bligny et Hartemann , 2005).

Les objectifs envisagés dans ce travail sont :

- Présentation et analyse des textes règlementaires à l'exploitation et la protection des eaux minérales et des eaux de sources embouteillées en Algérie
- La caractérisation physico-chimique et la classification des eaux embouteillées de l'Algérie en se basant sur les compositions physico-chimiques indiquées dans les étiquettes commerciales.

Dans cette étude, les analyses de caractérisation et de classification sont basées sur des techniques empiriques, graphiques et statistiques multivariées à savoir:

L'analyse des diagrammes de Piper, Scholler-Berkaloff, Stiff, Stabler, l'analyse des rapports caractéristiques des éléments majeurs, l'analyse de la matrice de corrélation, l'Analyse en Composantes Principales (ACP) et la classification Hiérarchique Ascendante (CHA).

Introduction générale

Cette étude est structurée en **quatre chapitres**, précédés par :

Une **introduction générale** qui décrit le contexte générale, les objectifs visés et l'approche méthodologique utilisée pour atteindre les dits objectifs.

Le **premier chapitre** est consacré aux généralités sur les eaux minérales naturelles, ainsi que les textes réglementaires relatifs à l'exploitation, à la production et à la commercialisation de ces eaux en Algérie.

Le **deuxième chapitre** vise à présenter les caractéristiques physicochimiques et les normes de qualité des eaux minérales naturelles et eaux de sources

Le **troisième chapitre** est consacré à la présentation des données et des méthodes hydrochimiques et statistiques utilisées pour le traitement des données.

Le **quatrième chapitre** expose les résultats de la caractérisation physico-chimique et la classification des eaux, par l'utilisation des méthodes hydrochimiques en combinaison avec l'analyse statistique multivariée (ACP et CHA) avec discussions détaillées.

Enfin, une **conclusion générale** synthétise les principaux résultats obtenus.

PARTIE I

SYNTHÈSE BIBLIOGRAPHIQUE

CHAPITRE I

CADRE TECHNIQUE ET

RÈGLEMENTAIRE DES EAUX

EMBOUTEILLÉES EN ALGÉRIE

Chapitre I : Cadre technique et réglementaire des eaux minérales naturelles et des eaux de sources en Algérie

I.1 Introduction

L'eau est indispensable à la vie et tout le monde doit disposer d'un approvisionnement satisfaisant en eau. Quelle que soit l'origine de l'eau, minérale, de source ou de robinet, celle-ci joue un rôle capital pour la santé de l'homme (Sghaier et Ben Abdallah, 2018). Si le rôle premier de l'eau est d'hydrater le corps, certaines eaux de par leur richesse en minéraux peuvent contribuer à la couverture des apports nutritionnels conseillés (ANC) en ces éléments (Medfouni, 2019). L'accès à une eau de boisson saine est une condition indispensable à la santé, un droit humain élémentaire et une composante clé des politiques efficaces de protection sanitaire (Bouhali et al., 2020). Les eaux minérales sont les eaux les plus saines pour la consommation. Cinq siècles avant notre ère, dans la Grèce antique, des médecins recommandaient déjà la consommation des « eaux minérales naturelles » (EMN) et leur usage en cure car ils leur attribuaient des vertus thérapeutiques (AFSSA, 2008). Cette tradition se poursuit avec les civilisations romaine et arabe qui buvaient l'eau sur place ou l'utilisaient en bains (AFSSA, 2008). En Allemagne plus de 500 eaux minérales et thermales ont été reconnues dans les 30 dernières années selon la Directive de l'Union Européenne. Elles sont mises en bouteilles par un grand nombre des entreprises comme « eaux minérales naturelles » (Herch et Langguth, 1995).

Les eaux minérales naturelles contiennent des éléments essentiels à l'organisme, tels que : les bicarbonates, les sulfates, les chlorures, le calcium, le phosphore, le magnésium, le potassium, le sodium, le fer. Grâce à sa richesse en minéraux et en oligo-éléments, l'eau minérale complète notre alimentation (Hazzab a et b, 2011). À cet effet, leur exploitation est très réglementée. Le secteur de l'eau conditionnée en Algérie a connu ces dernières années une évolution très rapide (Hazzab a, 2011). Cette évolution a été aussi accompagné par une augmentation exceptionnelle de la consommation dont la part par habitant a remarquablement évolué en vingt ans (4 L/habitant/an en 1989 à 22 L/habitant/an en 2007) (Hazzab a et b, 2011). Dans ce chapitre, on s'intéresse d'abord à l'analyse des textes réglementaires relatifs à l'exploitation, à la production et à la commercialisation des eaux minérales naturelles et des eaux de sources embouteillées en Algérie.

I.2 Généralités sur les eaux minérales et les eaux de sources

Chapitre I : Cadre technique et réglementaire des eaux minérales naturelles et des eaux de sources en Algérie

Les eaux minérales et de source ne constituent pas une catégorie géologiquement clairement distincte des autres eaux souterraines ; elles possèdent en revanche une définition légale, et non pas technique (Canellas, 1995).

I.2.1 Les eaux de source

Une eau dite «de source» est une eau souterraine captée dans une source ou un forage, et dont la composition chimique et bactériologique soit telle qu'elle satisfasse aux normes de potabilité sans aucun traitement (De Marsily, 1995). Elles sont le plus souvent distribuées en bouteilles (verre, plastique) ou dans certains pays en conteneurs de 5 litres (De Marsily, 1995). Tout au plus peuvent-elles subir un traitement d'aération et de filtration pour éliminer les éléments « instables », c'est-à-dire en général quelques gaz et le fer ou le manganèse en solution, qui précipitent lors de l'aération (De Marsily, 1995).

I.2.2 Les eaux minérales naturelles

Une eau minérale naturelle provient d'une nappe ou d'un gisement souterrain exploité à partir d'une ou plusieurs émergences naturelles ou forées (Canellas, 1995 ; AFSSA, 2008). Elle possède un ensemble de caractéristiques qui sont de nature à lui apporter ses propriétés favorables à la santé (Canellas, 1995). Elle se distingue des autres eaux destinées à la consommation humaine (Canellas, 1995) :

- par sa nature caractérisée par sa teneur en minéraux, oligoéléments ou autres constituants et par certains effets,
- par sa pureté originelle,

Ces eaux ne peuvent subir aucun traitement mise à part l'élimination des éléments instables, et dans certains cas, la réinjection de gaz carbonique provenant en général de la source elle-même (donc d'origine profonde naturelle, liée au volcanisme et au dégazage du manteau (Canellas, 1995). Mais, contrairement aux eaux de source, elles ne sont pas obligées de satisfaire aux normes de potabilité. Ainsi certaines eaux minérales, très chargées en sels, ne seraient pas considérées comme potables au sens des normes usuelles, mais sont déclarées avoir de par leur composition une vertu curative (De Marsily, 1995).

I.3 Historique des eaux minérales et des eaux de sources en Algérie

En Algérie, une grande importance a été attribuée aux différentes eaux minérales naturelles et eaux de source dès le début de la période de la colonisation. Les eaux minérales ont été depuis longtemps objet d'intérêt et de profits. En effet, dans une

Chapitre I : Cadre technique et réglementaire des eaux minérales naturelles et des eaux de sources en Algérie

étude qu'il a publiée il y'a plus d'un siècle, Olliffe met en valeur les vertus et les qualités des eaux thermo minérales durant le début de la période de colonisation de l'Algérie (Olliffe, 1856; Hazzab a et b, 2011). une étude de caractérisation physico-chimique de plus de soixante sources déjà répertoriées à travers le pays a été présentée par Hanriot et complétée par la suite par Guigue selon une étude publiée (Hanriot, 1911; Guigue, 1947). Durant la période postindépendance de l'Algérie, l'intérêt pour l'eau minérale naturelle s'est manifesté à travers l'évolution du secteur industriel et en particulier celui du conditionnement de l'eau embouteillée (Hazzab a et b, 2011). C'est ainsi qu'en 1966, la création de la société nationale des eaux minérales a vu le jour. Durant cette période, Les unités de production des eaux embouteillées se limitaient à quelques marques dont les plus célèbres sont (Saida, Mouzaia, Batna, Benharoun) (Hazzab a et b, 2011).

Depuis une vingtaine d'année, le marché des eaux embouteillées connaît une forte croissance; ce développement s'est concrétisé par l'implantation de dizaine d'unité d'exploitation et de production à travers l'ensemble du territoire national; il a été aussi accompagné par une augmentation exceptionnelle de la consommation dont la part par habitant a remarquablement évolué (Hazzab a et b, 2011; Sekiou et Kellil, 2014). À travers ce développement de consommation, les pouvoirs publics ont promulgué une série de textes réglementaires ayant pour objectif l'encadrement, l'exploitation, la production et la commercialisation des eaux embouteillées (Hazzab a et b, 2011; Sekiou et Kellil, 2014). La Fig. 1 donne une indication de l'évolution annuelle de la consommation des eaux conditionnées en Algérie. Actuellement, il existe plus de 40 marques d'eaux embouteillées en Algérie, on site 20 eaux de sources (Ovitale, Nestle, Arwa, Ouwis, Mileza, Hassia, El kantara, Mont Djurdjura, Besbassa, El Ghadir, Tazliza, Guerioune, Qniaa, Soummam, Salsabil, Sidi Rached, Taya, Messad, Ariaaf, Hirouche) et 22 eaux minérales naturelles (Lala Khedidja, Saida, Ifri, Messerghine, Mouzaia, Youkous, Lavita, Batna, Djemila, Fendjel, Sidi Okba, Sidi Driss, Chifaa, Hammamet, Mansoura, Daouia, Milok, Toudja, Ben Haroun, Guedila, El Goléa) (Hazzab a et b, 2011; Sekiou et Kellil, 2014).

I.4 Réglementation applicable à l'exploitation des eaux minérales naturelles et des eaux de sources en Algérie

Les pouvoirs publics ont promulgué une série de textes réglementaires ayant pour objectif l'encadrement, l'exploitation, la production et la commercialisation des eaux

Chapitre I : Cadre technique et réglementaire des eaux minérales naturelles et des eaux de sources en Algérie

embouteillées (Hazzab a et b, 2011; Sekiou et Kellil, 2014). Selon ces textes réglementaires, seuls deux types d'eaux destinées au conditionnement sont définies : l'eau minérale naturelle et l'eau de source. L'article 2 (alinéa 1) du décret relatif à l'exploitation et à la protection des eaux minérales naturelles et des eaux de sources donne la définition exacte relative à chacune de ces eaux (JORADP, 2004). Les conditions de sélection de la nature des eaux : eaux minérales naturelles ou eaux de sources ont été notamment mises en place et réglementées (JORADP, 2004). Ainsi, les eaux minérales naturelles sont définies comme étant des eaux microbiologiquement saines. Elles se distinguent nettement des autres eaux destinées à la consommation humaine par leurs natures caractérisées par la pureté, et par la teneur spécifique en sels minéraux, oligoéléments ou autres constituants (JORADP, 2004; Hazzab a et b, 2011; Labadi et Hammache, 2016). Ces caractéristiques sont appréciées sur les plans géologique, hydrogéologique, physicochimique, microbiologique et pharmacologique (JORADP, 2004; Labadi et Hammache, 2016). La stabilité de ses caractéristiques chimiques, et de sa température à l'émergence qui n'est pas affectée par le débit de l'eau prélevée la différencie même des eaux de source pour lesquelles la composition peut varier en fonction des fluctuations naturelles (JORADP, 2004). Ces eaux minérales naturelles peuvent posséder des propriétés thérapeutiques favorables à la santé humaine (JORADP, 2004; Labadi et Hammache, 2016).

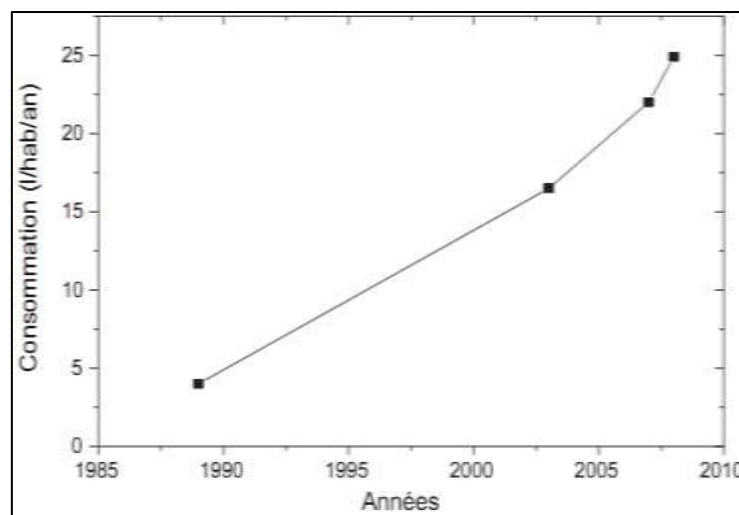


Figure 1: Évolution de la consommation annuelle des eaux minérales en Algérie. (Hazzab a , 2011)

Chapitre I : Cadre technique et réglementaire des eaux minérales naturelles et des eaux de sources en Algérie

Le décret exécutif n° 04-196 du 15 juillet 2004, définit l'eau de source comme étant une eau d'origine exclusivement souterraine apte à la consommation humaine, microbiologiquement saine et protégée contre les risques de pollution (JORADP, 2004). Elle répond à des normes requises pour la potabilité analogues à celles définies pour les eaux de distribution (JORADP, 2004; Hazzab a et b, 2011;).

Depuis la mise en application des derniers textes relatifs à l'exploitation et à la protection des eaux minérales naturelles et des eaux de sources, Le protocole de la sélection mis en œuvre a permis de déclarer plus d'une vingtaine de sites comme étant des eaux minérales naturelles. Le reste des sites est considéré comme sites d'eaux de sources (Rapport de presse, 2007, Hazzab, 2011.a).

I.5 Embouteillage des eaux minérales naturelles

Plusieurs étapes sont respectées au niveau du site d'embouteillage (JORADP, 2000; Medfouni, 2019 ; Bouhali et al., 2020; Achour Talet et Abdellaoui, 2019) (Figure 2):

Étape 1: Soufflage. Une résine PET est étirée et soufflée dans des moules pour prendre la forme des futures bouteilles, adaptée à chaque marque.

Étape 2: **Insufflage.** Avant le remplissage, chaque bouteille plastique est rincée par injection d'air stérile et acheminée on univers contrôlé pour son remplissage et son bouchage.

Étape 3 : Remplissage. L'eau est acheminée dans les bouteilles par soutireuses, sans perte d'eau.

Étape 4 : Bouchage. Un bouchon est vissé sur la bouteille d'eau aussitôt son remplissage achevé, pour éliminer tout risque de contamination et garantir une étanchéité totale de la bouteille.

Étape 5 : Étiquetage et marquage. Fabriquée sur place, l'étiquette est placée directement sur la bouteille d'eau.

I.5.1 Les bouteilles en PET

Le plastique PET, abréviation de poly téréphtalate d'éthylène, est un matériau (Berradia et Serisser, 2019). C'est une matière neutre, c'est-à-dire qu'elle permet de conserver l'eau minérale du captage à la source jusqu'au consommateur, sans altérer ni son goût ni sa composition (Berradia et Serisser, 2019). La bouteille en PET est entièrement recyclable et valorisable (Farch, 2017; Bouhali et al., 2020).

I.5.2 Étiquetage

Chapitre I : Cadre technique et réglementaire des eaux minérales naturelles et des eaux de sources en Algérie

Les mentions suivantes doivent être indiquées dans l'étiquetage d'eau embouteillées (Bouhali et al., 2020; Farch, 2017) :

- Le nom de la source et le lieu d'exploitation.
- La dénomination de vente, comme par exemple : « Eau minérale Naturelle, Eau de source ».
- Le nom et l'adresse du fabricant ou du conditionneur
- La mention « à consommer de préférence avant le : »
- La mention de la composition physico-chimique, précisant les constituants caractéristiques ;
- si le produit contient plus de 1 mg/L de fluorures, ils doivent mentionner « ce produit ne convient pas aux nourrissons, ni aux enfants de moins de sept ans » pour une consommation régulière
- L'indication des traitements éventuels



Figure 2: Les étapes de l'embouteillage dans les unités de production des eaux embouteillées (Medfouni, 2019)

Chapitre II

*Caractéristiques physico-chimiques
et des eaux minérales et des eaux
de source*

Chapitre II Caractéristiques physico-chimiques des eaux minérales et des eaux de source

II.1 Classification des eaux minérales

Pour la classification des eaux minérales, plusieurs méthodes peuvent être appliquées. En se basant sur une combinaison des propriétés géologiques, hydrochimiques, aspects thérapeutiques, une classification typique a été proposée et appliquée pour les eaux minérales Russes par Voronov (Voronov, 2000; Hazzab a et b, 2011). Ainsi, deux types de classification sont considérés. La première classification est basée sur la minéralisation des eaux (Résidu sec) en mg/l. Le résidu sec à 180 ° C représente une bonne évaluation de la teneur en sels minéraux dissous (AFSSA, 2008). La seconde classification tient compte de la composition chimique de l'eau (calcium [Ca²⁺], magnésium [Mg²⁺], chlorures [Cl], sulfates [SO₄²⁻]...) (Hazzab a et b, 2011). Ces deux classifications sont données respectivement dans les Tableaux 1 et 2.

II.1.1 Les principales catégories d'eaux minérales

- **Les eaux faiblement minéralisées**

Les eaux conditionnées se situent essentiellement dans cette catégorie. Le résidu sec de ces eaux est inférieur à 500 mg/l (Voronov, 2000). C'est dans cette catégorie que se rangent les eaux dites **oligominérales** qui a l'état de traces (de l'ordre de microgramme par litre) des éléments comme le cuivre, l'arsenic, le sélénium, le lithium, le bore....etc (Van der Aa, 2003; AFSSA, 2008).

- **Les eaux sulfatées**

Ces eaux sont caractérisées par la dominance des ions sulfates associés aux ions calcium et magnésium provenant de la dissolution du gypse des couches géologiques profondes (AFSSA, 2008). Les eaux sont classées sulfatées calciques lorsque leur teneur en calcium est élevée par rapport à celle du sodium, sulfatées sodiques lorsque la concentration en sodium est dominante (AFSSA, 2008).

- **Les eaux bicarbonatées gazeuses**

Lorsque les eaux minérales ont des teneurs particulièrement élevées en ions hydrogénocarbonates (HCO₃) (> 600 mg/l) et qu'elles contiennent du dioxyde de carbone (CO₂) libre en excès (> 250 mg/l), elles sont classées eaux bicarbonatées gazeuses. Elles peuvent être (bicarbonatées) sodiques, calciques, ou mixtes (AFSSA, 2008).

- **Les eaux ferrugineuses**

Chapitre II Caractéristiques physico-chimiques des eaux minérales et des eaux de source

Elles contiennent du fer sous la forme soluble Fe^{2+} a des concentrations variant de 0,5 et 20 mg/l (AFSSA, 2008). Cet élément se rencontre principalement dans les eaux souterraines pauvres en oxygène et se trouve souvent associé, en faible quantité, a du manganèse soluble (Mn^{2+}) (AFSSA, 2008).

- **Les eaux chlorurées sodiques**

Elles contiennent un ion dominant, les chlorures associés au sodium. Ces eaux ne sont jamais embouteillées. Il existe deux sous catégories :

- **Les eaux sodiques fortes et froides**

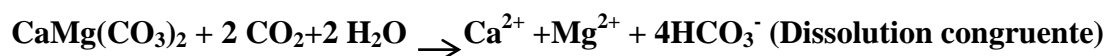
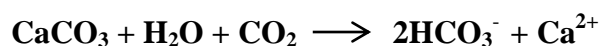
Elles résultent de la dissolution du sel gemme (halite, NaCl) et sont caractérisées par une minéralisation pouvant atteindre (300 mg/l) (AFSSA, 2008).

- **Les eaux sodiques (faibles) et chaudes**

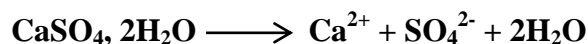
Leur minéralisation totale n'est que quelques grammes par litre et elles sont très corrosives vis-à-vis matériaux métalliques (AFSSA, 2008).

II.2 L'origine des éléments majeurs

II.2.1. Calcium (Ca^{2+}) : Le calcium, élément principal de la dureté de l'eau, est un métal alcalino-terreux extrêmement répandu dans la nature (Rahal, 2021). Dans les roches sédimentaires, il se présente sous forme de carbonates (Calcite (CaCO_3), dolomite ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$) et aragonite (CaCO_3) et aussi dans les minéraux argileux sous forme de Ca-montmorillonite (Appelo et Postama, 1996, Debieche, 2002). Cependant la calcite et la dolomie présentent des solubilités et des cinétiques de dissolution différentes et l'acquisition du magnésium signe généralement des temps d'interaction plus importants (Rabiet, 2006).



Le calcium peut provenir également des formations gypsifères ($\text{CaSO}_4, 2\text{H}_2\text{O}$), qui sont facilement solubles selon les réactions suivantes (Appelo et Postama, 1996) :

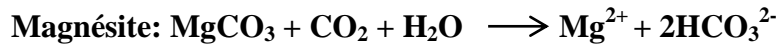


L'organisation mondiale de la santé (OMS) recommande pour l'eau destinée à la consommation humaine une valeur limite de 500 mg/l, exprimée en CaCO_3 (OMS, 2008).

II.2.2. Magnésium (Mg^{2+}) : Le magnésium est un élément très répandu dans la nature (2.1% de l'écorce terrestre) (Rahal, 2021). C'est un constituant essentiel de différentes

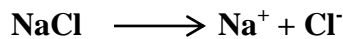
Chapitre II Caractéristiques physico-chimiques des eaux minérales et des eaux de source

roches ignées noires ferromagnésiennes. Il provient de la dissolution des formations carbonatées à fortes teneurs en magnésium comme la magnésite (MgCO_3) et la dolomite $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$. Le processus de dissolution se fait selon les réactions suivantes (Edmunds et al., 1982):



II.2.3. Sodium (Na^+)

Le Sodium est un élément très répandu dans la nature, on le trouve dans les feldspaths, les évaporites et les argiles. L'origine de cet élément est liée principalement au lessivage des dépôts évaporitiques (l'halite, NaCl), des phénomènes d'évaporation, et de l'eau de mer (Appelo et Postama, 1996). La norme de potabilité de l'OMS est de 250 mg/l pour le sodium (OMS, 2008). La dissolution des minéraux salifères se fait selon la relation suivante :



II.2.4. Potassium (K^+)

Le potassium est généralement l'élément le moins abondant dans les eaux après le sodium, le calcium et le magnésium. Les sources principales de potassium sont l'altération des argiles potassiques, les minéraux évaporitiques (sylvinite (KCl)) et de la dissolution des engrais chimiques (NPK) qui sont utilisés en agriculture (Debieche, 2002).

II.2.5. Bicarbonates (HCO_3^-)

Les bicarbonates résultent de l'équilibre physico-chimique entre la roche, l'eau et le gaz carbonique (CO_2) selon l'équation générale suivante (Debieche, 2002):



Où : l'élément (X) peut être le (Ca^{2+}), ou le (Mg^{2+})

La concentration des ions bicarbonates dans l'eau est fonction de la concentration du CO_2 dissout, de la température de l'eau et du pH de l'eau (Debieche, 2002).

II.2.6. Chlorures (Cl^-)

Les origines possibles de cet élément dans les eaux souterraines sont : dissolution du NaCl des roches évaporitiques, l'intrusion d'eau de mer et une origine anthropique (engrais organiques et inorganiques) (Debieche, 2002, Rodier et al, 2009). L'OMS recommande pour la teneur en chlorures dans l'eau destinée à la consommation humaine une valeur guide de 250 mg/L pour des considérations gustatives et des risques de corrosion (Rodier et al, 2009).

Chapitre II Caractéristiques physico-chimiques des eaux minérales et des eaux de source

Tableau 1 : Classification de l'eau minérale en fonction de la minéralisation (Directive 2009/54/CE).

Catégories d'eau	critères
Eaux très faiblement minéralisées	Minéralisation inférieure à 50 mg / l
Eaux faiblement minéralisées	Minéralisation comprise entre 50 et 500 mg / l
Eaux moyennement minéralisées	Minéralisation comprise entre 500 et 1000 mg / l
Eaux minéralisées	Minéralisation comprise entre 1000 et 1500 mg/l
Eaux fortement minéralisées	Minéralisation supérieure à 1500 mg / l

(Van der Aa, 2003)

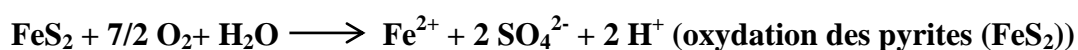
Tableau 2 : Classification de l'eau minérale selon la composition chimique (Directive 2009/54/CE; AFSSA, 2008))

Catégories d'eau	Critères
Eau minérale calcique (Ca^{2+})	La teneur en calcium est supérieure à 150mg/l
Eau minérale sodique (Na^+)	la teneur en sodium est supérieure à 200mg/l
Eau minérale magnésienne (Mg^{2+})	La teneur en magnésium est supérieure à 50 mg/l
Eau minérale bicarbonatée (HCO_3^-)	La teneur en bicarbonate est supérieure à 600mg/l
Eau minérale fluorée (F^-)	La teneur en fluor est supérieure à 1mg/l
Eau minérale sulfatée (SO_4^{2-})	La teneur en sulfates est supérieure à 200mg/l
Eau minérale chlorurée (Cl^-)	La teneur en chlorures est supérieure à 200mg/l
Eau minérale ferrugineuse (Fe^{2+})	La teneur en fer bivalent est supérieure à 1mg/l
Eau minérale acidulée (CO_2)	La teneur en dioxyde de carbone libre est supérieure à 250mg/l en CO_2
Eau minérale pauvre en sodium (Na^+)	La teneur en sodium est inférieure à 20mg/l

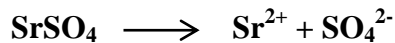
(Van der Aa, 2003)

II.2.7. Sulfates (SO_4^{2-})

Les sulfates dans les eaux peuvent avoir une double origine : naturelle et/ou anthropique. Naturellement, ils existent dans de nombreux minéraux dont le gypse ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), l'anhydrite (CaSO_4), l'epsomite ($\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$), la barytine (BaSO_4), la célestite (SrSO_4) (Rabiet, 2006). Ils peuvent aussi provenir de l'oxydation des sulfures présents dans les minéraux sulfurés tels que la pyrite (FeS_2) (Rabiet, 2006). Les origines anthropiques sont l'utilisation d'engrais chimiques en agriculture. Pour l'eau destinée à la consommation humaine, l'OMS recommande comme valeur limite 250 mg/L (Rodier et al, 2009).



Chapitre II Caractéristiques physico-chimiques des eaux minérales et des eaux de source



II.2.8. Nitrates (NO_3^-)

Les nitrates (NO_3^-) sont des composés naturels présents dans l'environnement (l'eau et le sol), constituent le produit final essentiel du cycle de l'azote. À l'état naturel, les concentrations en nitrates dans les eaux souterraines sont faibles. On admet généralement qu'une teneur supérieure à 10 mg/l traduit un apport anthropique (Blum et al., 2002). La présence de nitrates en teneurs est un indice de pollution d'origine agricole, liée à l'utilisation intensive des engrais chimiques et organiques ; d'origine urbaine (dysfonctionnement des réseaux d'assainissement) ou industrielle (Ghodbane, 2018). La nitrification transforme les ions NH_4^+ et NH_3 en nitrites et nitrates. C'est une réaction d'oxydation qui se fait par catalyse enzymatique reliée à des bactéries dans le sol et dans les eaux selon les réactions (Ochoa-Salazar, 2008) :



Les normes algériennes et O.M.S pour les nitrates dans l'eau potable est de 50 mg/l.

II.2.9. Nitrites (NO_2^-)

Les nitrites NO_2^- ou azote nitreux, représentent une forme moins oxygénée et moins stable, elle représente la forme du passage entre les nitrates et l'ammonium, issus de processus de nitrification, c'est une forme toxique. On considère que la situation est très critique à partir d'une concentration de plus de 3 mg NO_2^- /l (Debieche, 2002, Rodier et al, 2009).

II.3 Normes de qualité des eaux minérales naturelles et des eaux de sources

Un protocole de surveillance et des eaux minérales et des eaux de sources est exigé, règlementé et contrôlé (Décret exécutif no 04-196 du 15 juillet 2004). Ce protocole a pour objet le contrôle de la stabilité et de la qualité physico-chimique et microbiologique des eaux ainsi que des installations destinées au captage et au conditionnement de ces eaux (Hazzab a et b, 2011).

II.3.1 Les eaux minérales naturelles

Les proportions d'éléments contenus dans les eaux minérales naturelles et de sources ainsi que les conditions de leur traitement et les adjonctions autorisées sont fixées par l'arrêté interministériel du 22 janvier 2006 (JORADP, 2006). Les seuils de concentration de ces substances sont comparées à celles fixées par la réglementation européenne (Directive, 2003) et internationales à travers les normes du Codex

Chapitre II Caractéristiques physico-chimiques des eaux minérales et des eaux de source

Alimentarius : Normes Codex Stan 108-1981 (Tableau 3). La comparaison montre qu'à l'exception de l'arsenic et du sélénium dont les seuils de concentration dans la réglementation algérienne sont cinq fois supérieurs à ceux des normes européennes et à ceux du Codex, les autres valeurs seuils, pour l'ensemble des réglementations, sont comparables entre elles (Hazzab a et b, 2011).

II.3.2 Les eaux de sources

Pour ce type d'eaux, Le Tableau 4 donne comparaison des seuils de concentration des substances selon les deux réglementations algérienne et européenne. On constate que les valeurs du seuil fixées pour chaque élément ou substance sont globalement comparables pour les deux législations, algérienne et européenne. Toutefois, pour certains les substances toxiques, la réglementation européenne semble plus stricte. Il est à noter la réglementation algérienne relative aux eaux de sources ne donne aucune indication pour certains éléments indésirables ou toxiques (le bore, les bromates, le nickel et les pesticides) mentionnés dans les annexes de la directive européenne (Directive 98/83/CE).

Tableau 3: Comparaison des indicateurs de qualité des eaux minérales naturelles.

Caractéristiques	Symbole	Algériennes (JORADP, 2006)	Unité	Européennes (Directive 2003/40/CE de la commission du 16 mai 2003)	Codex (Codex Alimentarius : Normes Codex Stan 108-1981)
Substances toxiques et indésirables					
Antimoine	Sb	0,005	mg/l	0,005	0,005
Arsenic	As	0,01	mg/l	0,01	0,01
Baryum	Ba	0,7	mg/l	1	0,7
Borates	BO ₃	5	mg/l	PM	5
Cadmium	Cd	0,003	mg/l	0,003	0,003
Chrome	Cr	0,05	mg/l	0,05	0,05
Cuivre	Cu	1	mg/l	1	1
Cyanure	Cn	0,07	mg/l	0,07	0,07
Fluorure	F	5	mg/l	5	1-2
Plomb	Pb	0,01	mg/l	0,01	0,01
Manganèse	Mn	0,4	mg/l	0,5	0,5
Mercure	Hg	0,001	mg/l	0,001	0,001
Nickel	Ni	0,02	mg/l	0,02	0,02
Nitrates	NO ₃	50	mg/l	50	50
Nitrites	NO ₂	0,1	mg/l	0,1	0,02
Sélénium	Se	0,01	mg/l	0,01	0,01

Chapitre II Caractéristiques physico-chimiques des eaux minérales et des eaux de source

(Hazzab a, 2011)

Tableau 4: Comparaison des indicateurs de qualité des eaux de sources

caractéristiques physico-chimiques	Symbole	Unités	Valeur maximale admissible selon les normes	
			Algériennes (JORADP N° 3, 2015)	Européennes (Directive 98/83/CE du conseil du 3 novembre 1998)
pH	-	-	6,5–8,5	6,5–9,5
Conductivité à 20° C	-	µs/cm	2800	2500
Chlorures	Cl	mg/l	200–500	250
Sulfates	SO ₄	mg/l	200–400	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
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	0,2–2	1,5
Azote	N	mg/l	1	1
Substances toxiques				
Arsenic	As	µg/l	10	0,01
Cadmium	Cd	µg/l	5	0,005
Cyanure	Cn	µg/l	50	0,05
Chrome	Cr	µg/l	50	0,05
Mercure	Hg	µg/l	1	0,001
Plomb	Pb	µg/l	1	0,01
Sélénium	Se	mg/l	1	0,01
Benzo (1,2,3-cd) pyrène	-	µg/l	0,01	0,01

(Hazzab a, 2011)

Arrêté interministériel 23/octobre/2014, modifiant et complétant l'arrêté interministériel 22/01/2006

PARTIE II

ÉTUDE HYDROCHIMIQUE ET

STATISTIQUE

CHAPITRE III

DONNÉES ET MÉTHODES

III.1 Introduction

Le but envisagé dans ce travail est la caractérisation physico-chimique et la classification de quelques marques des eaux embouteillées (eaux minérales naturelles et les eaux de source) produites en l'Algérie en se basant sur les compositions physico-chimiques indiquées dans les étiquettes commerciales. Ces caractéristiques sont appréciées sur les plans géologique, hydrogéologique, physicochimique, microbiologique et pharmacologique. Dans cette étude, la caractérisation et de classification de ces eaux sont basées sur l'utilisation de trois approches : (1) l'interprétation de la composition chimique des eaux, (2) les outils hydrochimiques (les diagrammes de (Piper, Schöeller-Berkaloff, Stiff et Stabler), les diagrammes binaires, et l'indice d'échange de base (I.E.B)) et (3) les méthodes d'analyse statistiques multivariées (l'analyse en composantes principales (ACP), classification ascendante hiérarchique (CAH)).

III.2 Description des données et méthodes

III.2.1 Présentation des données

L'Algérie dispose d'importants potentiels d'eaux minérales naturelles et des eaux de sources qui se concentrent au nord de l'Algérie (Hazzab, 2011; Sekiou et Kellil, 2014), en particulier dans le bassin "Algérois Hodna-Sommam" (27%) et le bassin "constantinois-Seybousse-Mellegue" (36%) (Figure 3) et Tableau 5. Les caractéristiques physico-chimiques de l'ensemble des eaux minérales en Algérie sont données dans le Tableau 6. Ces caractéristiques ont été relevées à partir de l'étiquetage des différents produits. Elles correspondent aux résultats d'analyses effectuées dans des laboratoires officiellement autorisés pour la réalisation de l'opération de caractérisation des eaux et ce, conformément à la réglementation en vigueur. Ces laboratoires sont ceux du Centre National de Toxicologie (CNT), de l'Agence Nationale des Ressources Hydrauliques (ANRH) et de l'Institut Pasteur d'Algérie (IPA) (JORADP, 2006). Les compositions chimiques des 17 eaux minérales naturelles et eaux de sources embouteillées (année 2019) (Tableau 6) objet de cette étude, ont fait l'objet d'une première vérification par l'analyse de la balance ionique.

Tableau 5 : Répartition des sites des eaux embouteillées étudiées

Nom des eaux	Wilaya	Nature de l'eau embouteillée
Lala Khedidja	Tiziouzhou	Eaux Minérales Naturelles
Mouzaia	Blida	
Youkous	Tebessa	
Lavita	Blida	
Ifri	Bejaia	
Benharoun	Bouira	
Hammamet	Tebessa	
Thevest	Tebessa	
Sidi Rached	Tiziouzhou	Eaux de Source
Hirouche	Bejaia	
Ifren	Bejaia	
Ariaf	Bejaia	
Nestle	Blida	
Mont Djurdjura	Bouira	
Ovitale	Bejaia	
Qniaa	Bejaia	
Star	Bejaia	

Tableau 6 : Paramètres physico-chimiques des eaux des eaux embouteillées étudiées (année 2019)

Nom des eaux	pH	Concentration des cations en mg/l					Concentration des anions en mg/l			
		RS	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Na ⁺	K ⁺	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	HCO ₃ ⁻	NO ₃ ⁻
Lala Khedidja	7.22	187	53	7	5.5	0.54	11	7	160	0.42
Mouzaia	7.50	1280	136	75	145	3	150	120	671	20
Youkous	7.40	285	77.4	14.5	13.4	4.65	25.7	35.8	218	2
Lavita	7.30	1280	136	75	145	3	150	85	671	20
Thevest	7.77	588	89.95	34.05	47.25	0.99	65	188	231.8	2.35
Ifri	7.2	380	99	24	15.8	2.1	72	68	265	15
Sidi Rached	7.39	610	134.38	6.69	29.21	2.45	50	139	235	21.8
Hirouche	7.20	550.8	107.4	18.2	22.2	1.6	62.2	54	262.8	32.8
Ifren	7.48	300	68.8	10.69	32	2.4	17.04	62.5	283.04	3.22
Ariaf	7.25	732	102.4	29.16	88.8	1.4	196.32	175.43	200.08	5.31
Hammamet	7.4	238	63	15	13	4.4	21	29	209	5
Nestle	7.8	372	55	17	12	0.5	15	33	210	4.6
Mont Djurdjura	7.67	700	103	28	54	1	97	56	357	30
Ovitale	6.92	420	91	14	30	1	50	86	214	15
Qniaa	7.24	602	111.66	26.97	48.22	2.48	92.12	66.66	259.02	12.39
Benharoun	6.7	2800	413	63	680	10	400	514	1809	2
Star	7	490	115	33	30	1.8	82	95	330	37.2

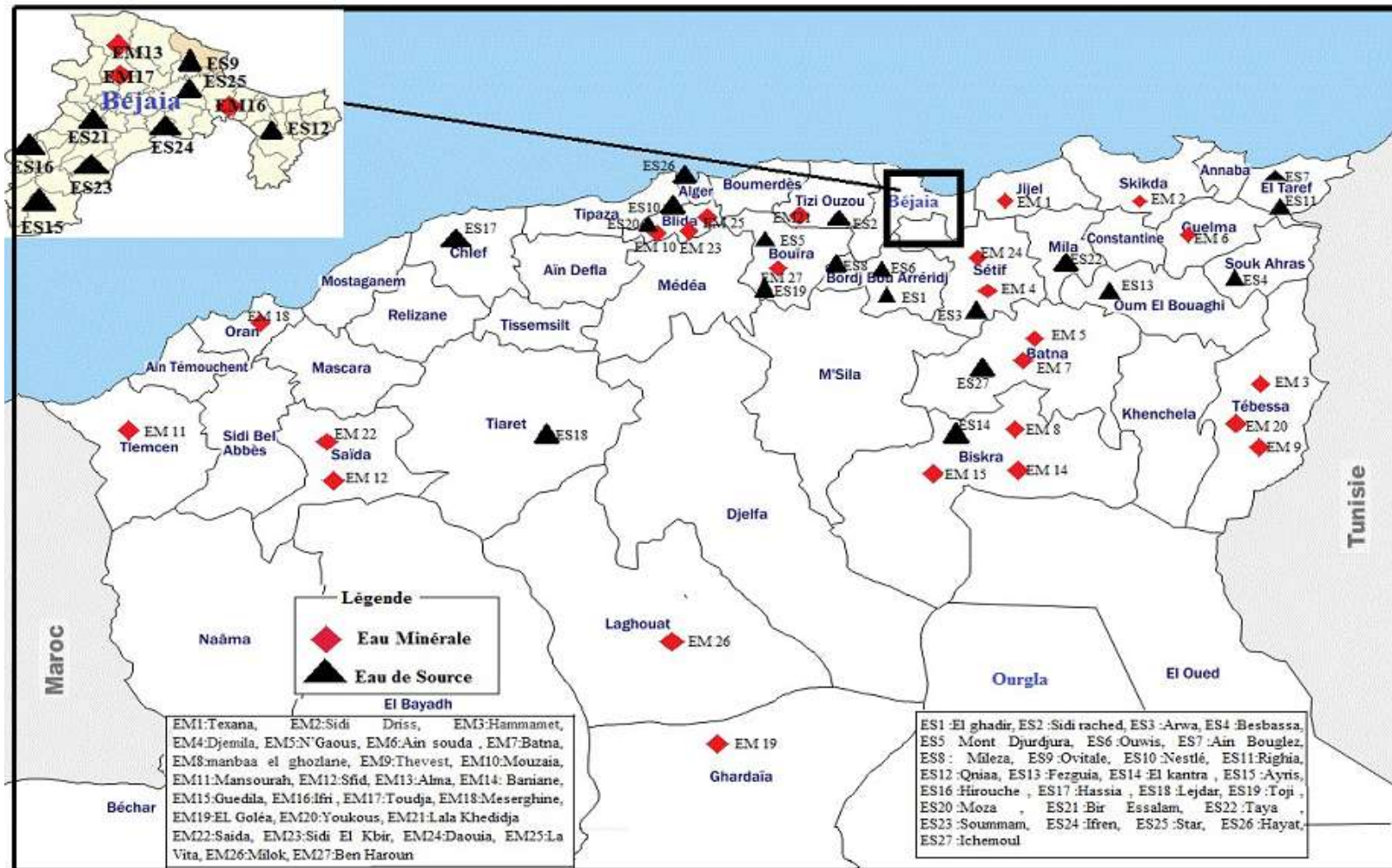


Figure 3: Situation géographique des eaux embouteillées en Algérie (Hazzab, 2011; Sekiou et Kellil, 2014))

III.3 Méthodologie de traitements de données**II.3.1 Représentation graphiques des analyses hydrochimiques**

L'interprétation des ions majeurs exprimés en méq/l a été réalisée en ayant recours à une représentation graphique appropriée. Différents types de graphiques et diagrammes ont été proposés jusqu'à présent, tels ceux en histogrammes, et ceux, de Piper (1944), de Stiff, de Scholler (1956), etc.

II.3.1.1 Diagramme de Piper

Le diagramme de Piper (Figure 4) est celui qui présente le plus grand intérêt et qui de ce fait le plus utilisé. Il est composé de deux triangles représentant la répartition des anions ($\text{Cl}^- + \text{NO}_3^-$, SO_4^{2-} , HCO_3^-) et celles des cations (Ca^{2+} , Mg^{2+} , $\text{Na}^+ + \text{K}^+$) respectivement, et d'un losange représentant la répartition synthétique des ions majeurs. Au niveau des anions, dans le triangle de droite, le pôle 100 % du sulfate (SO_4^{2-}) est situé au sommet supérieur du triangle, le pôle 100 % des carbonate et bicarbonate (CO_3^{2-} et HCO_3^-) se situant à gauche et celui du chlorure (Cl^-) se situant à droite (Appelo et Postama, 1996). Il permet de déterminer non seulement les faciès chimique de l'eau mais aussi de comparer des éléments majeurs des points d'eau échantillonnés.

Les avantages de diagramme de piper sont (Zereg, 2019) :

- De nombreuses analyses d'eau peuvent être tracées sur le même diagramme.
- Peut être utilisé pour classer les eaux par faciès hydrochimiques.
- Peut être utilisé pour identifier le mélange des eaux.
- Peut suivre les changements à travers les relations spatiales et temporelles.

II.3.1.2 Diagramme de Schoeller-Berkaloff

Le diagramme de Schoeller-Berkaloff (Scholler, 1956) (Figure 5) est un diagramme semi-logarithmique des concentrations des principaux constituants ioniques dans l'eau (SO_4^{2-} , HCO_3^- , Cl^- , Mg^{2+} , Ca^{2+} , $\text{Na}^+ + \text{K}^+$). Les concentrations de chaque ion dans chaque échantillon sont représentées par des points sur six lignes équidistantes et les points sont reliés par une ligne. Cette représentation permet aussi la détermination du faciès chimique d'une eau (Scholler, 1956, Appelo et Postama, 1996). Le diagramme de Schoeller-Berkaloff présente l'avantage de visualiser de plus la minéralisation de l'échantillon, mais il a l'inconvénient d'être illisible s'il contient plus d'une dizaine d'échantillon.

II.3.1.3 Diagramme de Stiff

La représentation de Stiff consiste à construire, pour chaque échantillon, un diagramme sous forme de polygone qui prend une forme géométrique selon la teneur des éléments chimiques considérés (Figure 6) (Appelo et Postama, 1996). La distinction entre les échantillons se base sur la géométrie du polygone qui donne une idée sur les espèces dominantes et la parenté chimique (Hassane Saley, 2018). Les ions majeurs sont reportés sur des axes horizontaux de part et d'autre de l'axe vertical d'origine. Les cations sont représentés à gauche ($\text{Na}^+ + \text{K}^+$, Ca^{2+} , Mg^{2+}) et les anions à droite (Cl^- , $\text{HCO}_3^- + \text{CO}_3^{2-}$, $\text{SO}_4^{2-} + \text{NO}_3^-$) (Appelo et Postama, 1996).

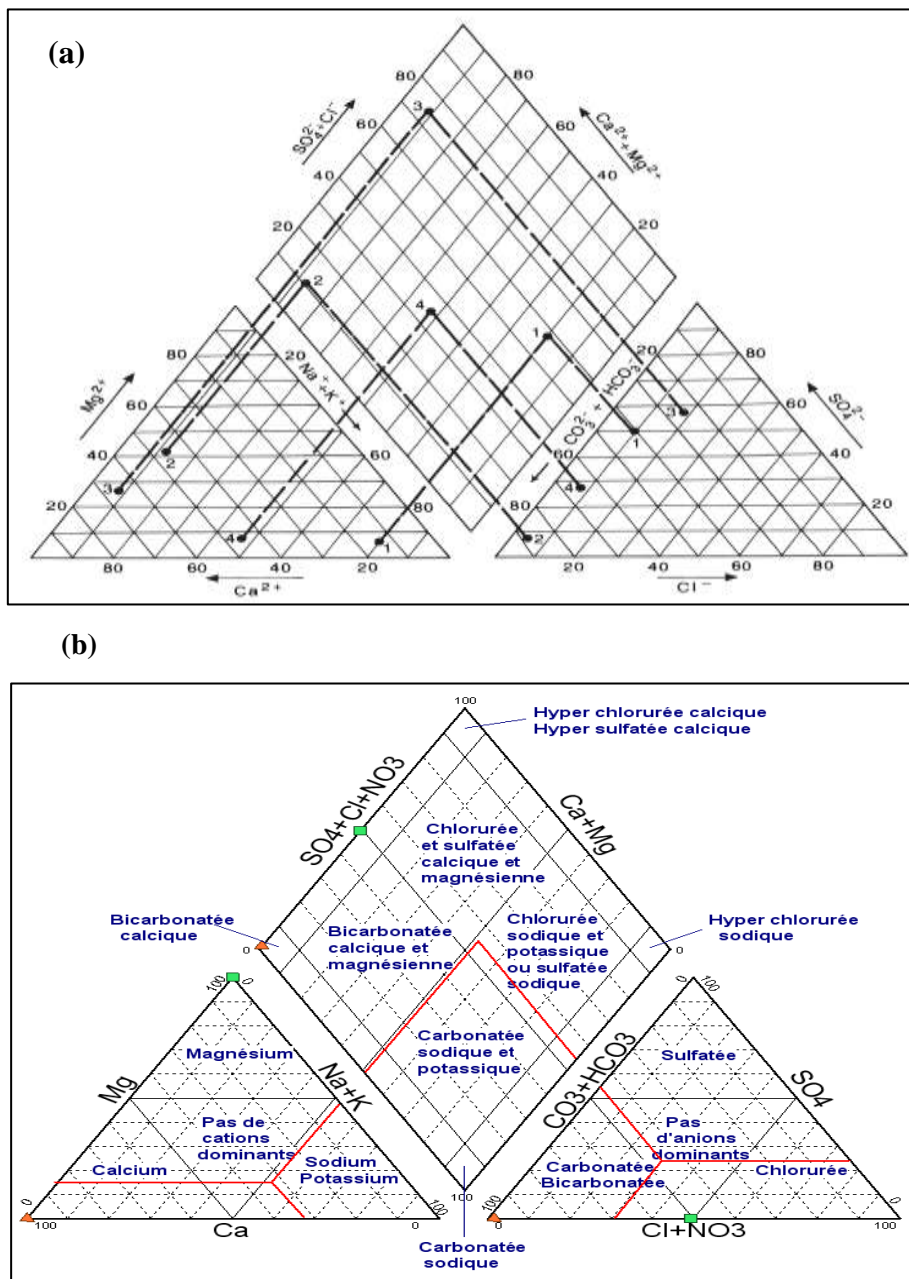


Figure 4 : Diagramme de Piper (Kourchi et Magri, 2016)

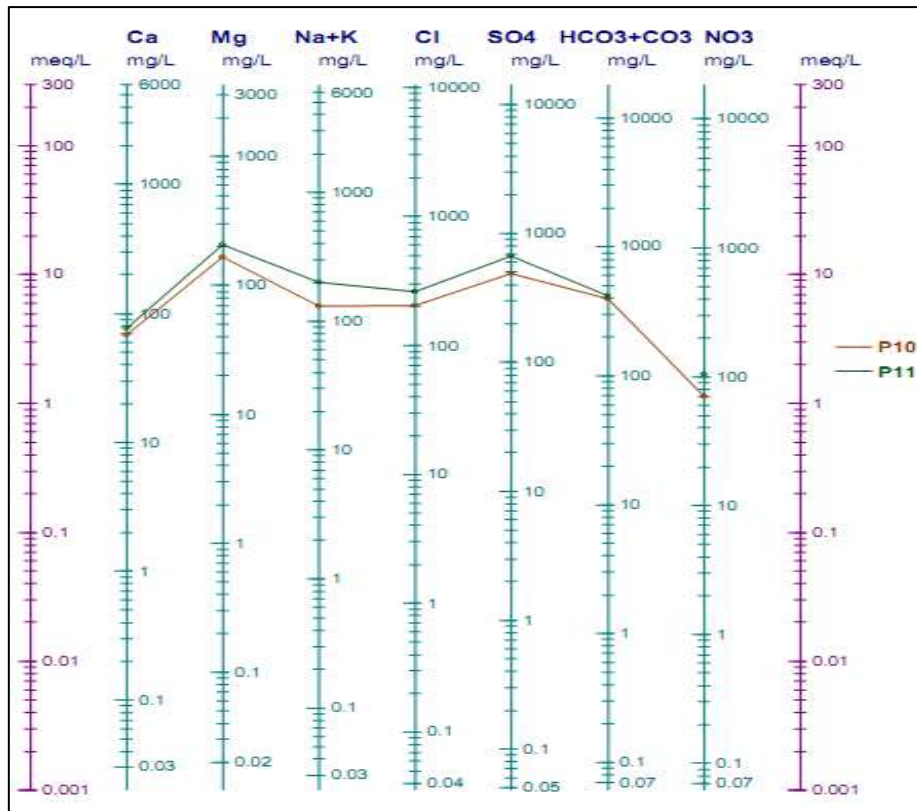


Figure 5 : Diagramme de Schöeller-Berkaloff (Zereg, 2019)

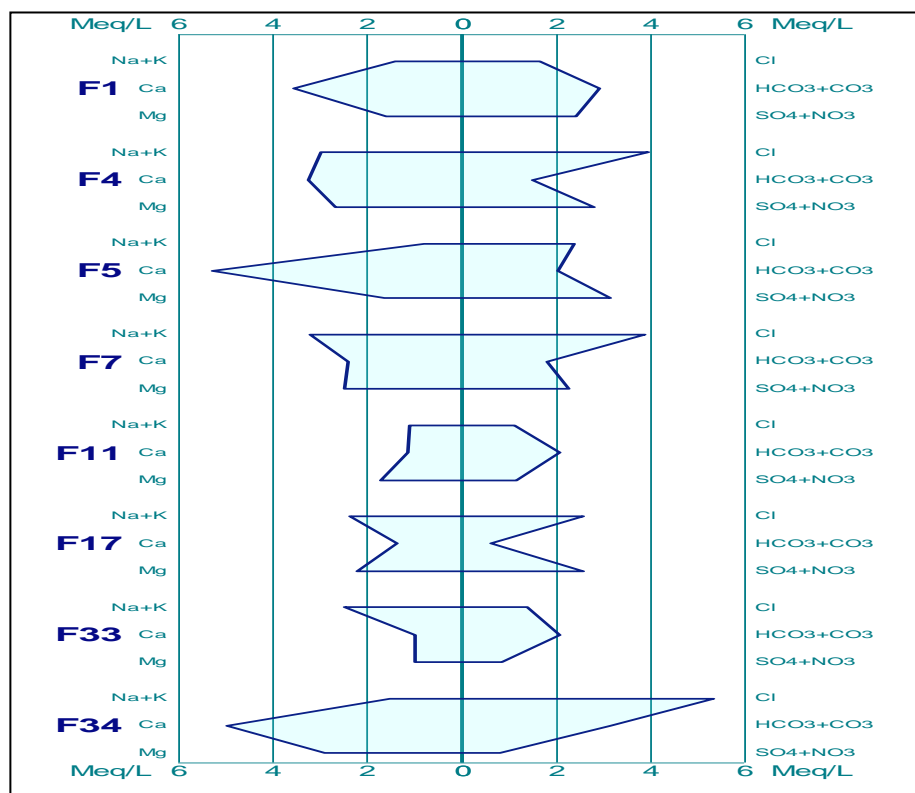


Figure 6 : Diagrammes de Stiff (Bouteldjaoui, 2020)

II.3.1.4 Méthode de Stabler

Dans cette méthode, la classification des eaux consiste à comparer les quantités en réaction des cations et des anions exprimées en pourcentage (r%) par rapport à la concentration totale (Σ (cations+anions)) des ions, en utilisant d'une part la formule caractéristique de Stabler (formule 1) et de classer séparément les anions et les cations par ordre décroissant pour déterminer les faciès chimiques et d'autre part la représentation graphique de ces éléments sur le logiciel diagrammes (Tableau 7 et Figure 7) (Simler 2009, Touhari, 2015)

$$r\%=(r/c)*100 \quad (1)$$

r : quantité en réaction de l'ion considéré en méq/l ;

c : concentration totale en méq/l.

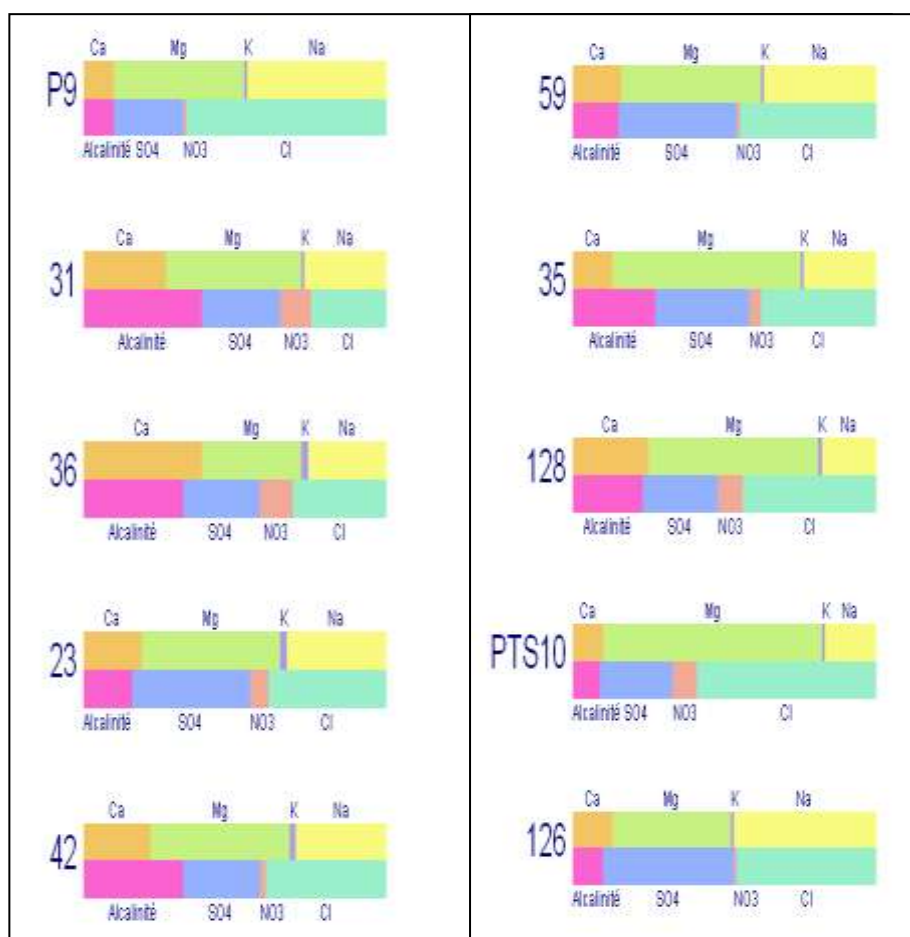


Figure 7 : Diagrammes de Stabler (Kourchi et Magri, 2016)

Tableau 7: Faciès chimiques des eaux selon la classification de stabler (Bouteldjaoui, 2020)

<p>Faciès chloruré sodique :</p> <p>$r\text{Cl} > r\text{HCO}_3 > r\text{SO}_4$, $r(\text{Na}^+ + \text{K}^+) > r\text{Mg} > r\text{Ca}$</p> <p>$r\text{Cl} > r\text{SO}_4 > r\text{HCO}_3$, $r(\text{Na}^+ + \text{K}^+) > r\text{Ca} > r\text{Mg}$</p> <p>$r\text{Cl} > r\text{SO}_4 > r\text{HCO}_3$, $r(\text{Na}^+ + \text{K}^+) > r\text{Mg} > r\text{Ca}$</p>	<p>Faciès chloruré magnésien :</p> <p>$r\text{Cl} > r\text{SO}_4 > r\text{HCO}_3$, $r\text{Mg} > r(\text{Na}^+ + \text{K}^+) > r\text{Ca}$</p> <p>$r\text{Cl} > r\text{HCO}_3 > r\text{SO}_4$, $r\text{Mg} > r\text{Ca} > r(\text{Na}^+ + \text{K}^+)$</p> <p>$r\text{Cl} > r\text{SO}_4 > r\text{HCO}_3$, $r\text{Mg} > r\text{Ca} > r(\text{Na}^+ + \text{K}^+)$</p>
<p>Faciès chloruré calcique :</p> <p>$r\text{Cl} > r\text{HCO}_3 > r\text{SO}_4$, $r\text{Ca} > r\text{Mg} > r(\text{Na}^+ + \text{K}^+)$</p> <p>$r\text{Cl} > r\text{SO}_4 > r\text{HCO}_3$, $r\text{Ca} > r\text{Mg} > r(\text{Na}^+ + \text{K}^+)$</p> <p>$r\text{Cl} > r\text{SO}_4 > r\text{HCO}_3$, $r\text{Ca} > r(\text{Na}^+ + \text{K}^+) > r\text{Mg}$</p>	<p>Faciès sulfaté calcique :</p> <p>$r\text{SO}_4 > r\text{Cl} > r\text{HCO}_3$, $r\text{Ca} > r(\text{Na}^+ + \text{K}^+) > r\text{Mg}$</p>
<p>Faciès sulfaté sodique :</p> <p>$r\text{SO}_4 > r\text{Cl} > r\text{HCO}_3$, $r(\text{Na}^+ + \text{K}^+) > r\text{Mg} > r\text{Ca}$</p> <p>$r\text{SO}_4 > r\text{HCO}_3 > r\text{Cl}$, $r(\text{Na}^+ + \text{K}^+) > r\text{Mg} > r\text{Ca}$</p>	<p>Faciès sulfaté magnésien :</p> <p>$r\text{SO}_4 > r\text{Cl} > r\text{HCO}_3$, $r\text{Mg} > r\text{Ca} > r(\text{Na}^+ + \text{K}^+)$</p> <p>$r\text{SO}_4 > r\text{Cl} > r\text{HCO}_3$, $r\text{Mg} > r(\text{Na}^+ + \text{K}^+) > r\text{Ca}$</p> <p>$r\text{SO}_4 > r\text{HCO}_3 > r\text{Cl}$, $r\text{Mg} > r(\text{Na}^+ + \text{K}^+) > r\text{Ca}$</p>
<p>Faciès bicarbonaté magnésien :</p> <p>$r\text{HCO}_3 > r\text{Cl} > r\text{SO}_4$, $r\text{Mg} > r\text{Ca} > r(\text{Na}^+ + \text{K}^+)$</p> <p>$r\text{HCO}_3 > r\text{Cl} > r\text{SO}_4$, $r\text{Mg} > r(\text{Na}^+ + \text{K}^+) > r\text{Ca}$</p>	<p>Faciès bicarbonaté sodique :</p> <p>$r\text{HCO}_3 > r\text{Cl} > r\text{SO}_4$, $r(\text{Na}^+ + \text{K}^+) > r\text{Mg} > r\text{Ca}$</p> <p>$r\text{HCO}_3 > r\text{Cl} > r\text{SO}_4$, $r(\text{Na}^+ + \text{K}^+) > r\text{Ca} > r\text{Mg}$</p> <p>$r\text{HCO}_3 > r\text{SO}_4 > r\text{Cl}$, $r(\text{Na}^+ + \text{K}^+) > r\text{Ca} > r\text{Mg}$</p>
<p>Faciès bicarbonaté calcique :</p> <p>$r\text{HCO}_3 > r\text{Cl} > r\text{SO}_4$, $r\text{Ca} > r\text{Mg} > r(\text{Na}^+ + \text{K}^+)$</p> <p>$r\text{HCO}_3 > r\text{Cl} > r\text{SO}_4$, $r\text{Ca} > r(\text{Na}^+ + \text{K}^+) > r\text{Mg}$</p> <p>$r\text{HCO}_3 > r\text{SO}_4 > r\text{Cl}$, $r\text{Ca} > r\text{Mg} > r(\text{Na}^+ + \text{K}^+)$</p>	

II.3.2 Méthodes d'analyse statistique

II.3.2.1 Analyse statistique monovariée

II.3.2.1.1 Les paramètres de position :

a) **Moyenne arithmétique** : C'est le quotient \bar{x} de la somme d'une série d'observations par leur nombre (Renard, 2005; Zereg, 2019) . Pour une série brute $x_1, x_2, x_3, \dots, x_n$,

$$\bar{x} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i \quad (2)$$

b) **La médiane** : c'est la valeur qui sépare l'échantillon ordonné en deux sous-parties de même effectif. C'est la valeur x_{Med} ou $x_{50\%}$ telle que : X a 50% de chance d'être supérieure à x_{Med} mais aussi 50% de chance de lui être inférieure. Par exemple, la médiane des valeurs 10, 15, 18, 19, 20 vaut 18.

II. 3.2.1.2 Les paramètres de dispersion :

- **La variance** : permet de mesurer la façon dont les données se dispersent autour de la moyenne, c'est la somme des carrés des écarts à la moyenne divisée par le nombre d'observations (Renard, 2005; Zereg, 2019) :

$$\sigma^2 = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2 \quad (3)$$

- **L'écart-type** : C'est la racine carrée de la variance, ce paramètre nous donne une idée sur la variabilité des paramètres mesurés, qui a l'avantage d'avoir la même dimension que les données (Renard, 2005; Zereg, 2019) :

$$\sigma = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2} \quad (4)$$

- **Le coefficient de variation** est également utilisé pour comparer la variabilité de plusieurs séries de données dont les ordres de grandeurs ne sont pas comparables (Renard, 2005) . Ce paramètre compare donc la fluctuation à la valeur moyenne (Renard, 2005) .

$$CV = \frac{\sigma}{\bar{x}} \quad (5)$$

II.3.2.2 Analyse statistique bivariée

L'objectif de l'analyse bivariée est d'étudier les éventuelles relations entre deux variables statistiques.

Covariance et coefficient de corrélation

Pour pouvoir définir ce coefficient, il faut d'abord définir la covariance de X et Y (parfois on dit la covariance entre X et Y).

x_1, x_2, \dots, x_N et y_1, y_2, \dots, y_N désignent les valeurs prises par X et Y pour une population de N individus.

$$\text{cov}(X, Y) = \frac{(x_1 - \bar{x})(y_1 - \bar{y}) + (x_2 - \bar{x})(y_2 - \bar{y}) + \dots + (x_N - \bar{x})(y_N - \bar{y})}{N} \quad (6)$$

où \bar{x} et \bar{y} désignent les moyennes arithmétiques de X et Y ; notons que

$$\text{cov}(X, X) = \text{Var}(X)$$

La covariance dépend des unités de mesures dans lesquelles sont exprimées les variables.

Le **coefficient de corrélation** linéaire des deux variables X et Y, noté $R(X;Y)$, est la covariance divisée par les deux écart-types marginaux :

$$R(X, Y) = \frac{\text{cov}(X, Y)}{\sigma_X \sigma_Y} \quad (7)$$

avec σ_x et σ_y l'écart-type des variables X et Y

Remarques

Lorsque $R(X;Y)$ est voisin de 0, il y a absence de corrélation entre les variables X et Y

Lorsque $R(X;Y)$ est voisin de +1, il y a une corrélation directe entre les variables X et Y ; cela signifie que Y augmente lorsque X augmente, et que X augmente lorsque Y augmente.

Lorsque $R(X;Y)$ est voisin de -1, il y a une corrélation inverse entre les variables X et Y ; cela signifie que Y augmente lorsque X diminue, et X diminue lorsque Y augmente.

Le **coefficient de détermination** est le carré du coefficient de corrélation :

II.3.2.3 Analyse statistique multivariée

Dans cette étude, l'analyse statistique multivariée a été réalisée afin de mieux comprendre l'interprétation des données hydrochimiques, Il s'agit dans notre cas de l'analyse en composantes principales (ACP), et de la classification ascendante hiérarchique (CAH).

II.3.2.3.1 Analyse en Composantes Principales (ACP)

L'Analyse en Composantes Principales (ACP) est un procédé statistique essentiellement descriptif. Elle donne, sous forme graphique, le maximum de l'information contenue dans un tableau de données multidimensionnelles. Karl Pearson, en 1901, a été le premier chercheur à développer les principes de base de cette méthode. La première étape consiste à calculer les coefficients de corrélation entre les variables. Par la suite, les axes de projection sont assimilés aux vecteurs propres de la matrice de corrélation (Yidana et al., 2008, Ben Alaya et al., 2014). Les données utilisées pour l'analyse en composantes principales sont centrées et réduites, c'est-à-dire que chaque variable a une moyenne nulle et une variance égale à 1 (Najib, 2014). Le nombre de composantes à garder est fondé sur le critère de Kaiser (Kaiser, 1958), pour lequel seules les composantes ayant des valeurs propres supérieures à 1 sont conservées.

L'application de Cette méthode en hydrochimie permet de mettre en évidence les ressemblances chimiques entre les différentes eaux et/ou les différents pôles d'acquisition de la minéralisation.

II.3.2.3.2 Classification hiérarchique Ascendante (CHA)

La Classification Ascendante Hiérarchique (CAH) est une méthode qui part des individus isolés ; à chaque étape, les deux individus les plus proches sont recherchés et fusionnés jusqu'à ce qu'il n'y ait plus qu'une seule classe. Elle est largement appliquée dans les sciences de la Terre (Davis, 1986), et qui est souvent utilisée dans la classification des données hydrogéochimiques (Güler et al., 2002).

L'objectif de cette méthode est de définir un critère d'agrégation des classes, qui peut être défini par la mesure du degré de ressemblances existant entre les échantillons (El Yaouti et al., 2008; Ben Alaya et al., 2014). Il existe plusieurs mesures pour estimer le degré de ressemblance entre les échantillons dont la plus utilisée est celle de la distance euclidienne (Cloutier et al., 2008). Il s'agit d'une distance géométrique dans un espace multidimensionnel (Gutierrez, 2003). Elle se calcule ainsi :

$$\text{distance}(x, y) = \left[\sum_i (x_i - y_i)^2 \right]^{1/2} \quad (8)$$

Les distances Euclidiennes sont calculées à partir des données brutes, et non des données centrées-réduites (Gower et Legendre, 1986, Gutierrez, 2003).

Le résultat de cette méthode est donné sous forme d'un dendrogramme (Figure 8) horizontal ou vertical qui classe les observations ou variables par groupes ou sous-groupes ayant le même poids ou les mêmes caractéristiques (Kouassi et al., 2011). Le nombre de classes obtenus dépend du niveau de la coupure de l'arbre choisie « phenon line » (Figure 9) (Ben Alaya et al., 2014).

II.3.2.4 Standardisation des données

Ces deux méthodes d'analyse statistiques multivariées utilisées dans ce travail ont nécessité une standardisation des données, afin d'inclure, dans une même classification, des variables internes mesurées à l'aide d'échelles non comparables. De ce fait peu importe l'unité de chaque variable mesurée, chacune aura un poids équivalent dans la classification (Venugopal et al.2008, Ben Alaya et al., 2014). La valeur standardisée est noté Z_{ij}

$$Z_{ij} = (X_{ij} - X_m) / \sigma_i \quad (9)$$

où X_{ij} est la valeur réelle de la variable, X_m est la valeur moyenne de la variable réelle et σ_i est son écart-type.

III.4 Présentation des logiciels utilisés

III.4.1 Logiciel EXCEL (version 2010)

Ce logiciel qui est un tableur a été utilisé essentiellement pour la saisie et la gestion des fichiers de données des paramètres physico-chimiques.

III.4.2 Logiciel DIAGRAMMES (version 6.61)

Ce logiciel a été élaboré par SIMLER Roland du Laboratoire d'Hydrogéologie d'Avignon (Simler 2009), a été utilisé pour l'étude hydrochimique des eaux minérales et des eaux de sources. Il permet la représentation graphique des différents diagrammes de Piper, Schoeller-Berkaloff, Stiff et Stabler (Simler 2009).

III.4.3 Logiciel STATISTICA (version 8)

Ce logiciel a été utilisé pour le traitement statistique des données hydrochimiques. Il nous permet de calculer les paramètres de base tels que le minimum, maximum, la moyenne, la médiane, l'écart-type, la variance, le coefficient de variation, la matrice de corrélation, l'analyse en composantes principales (ACP), La classification ascendante hiérarchique (C.A.H.) etc (StatSoft, Inc, 2007)..

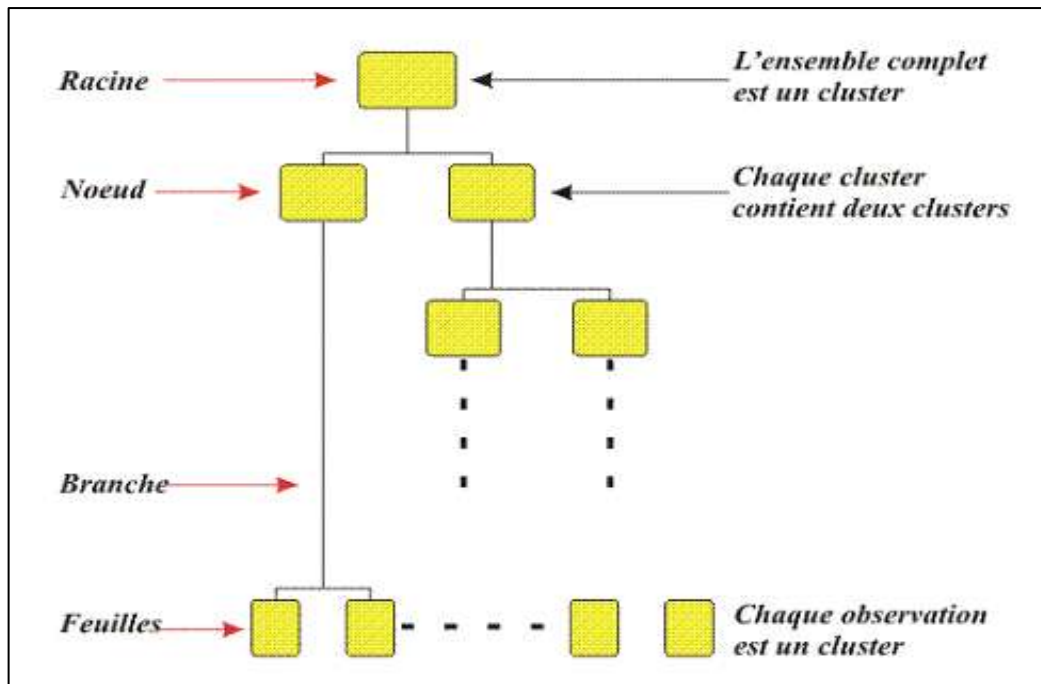


Figure 8 : Représentation d'un dendrogramme (Chevalier F. & Le Bellac J. 2012).

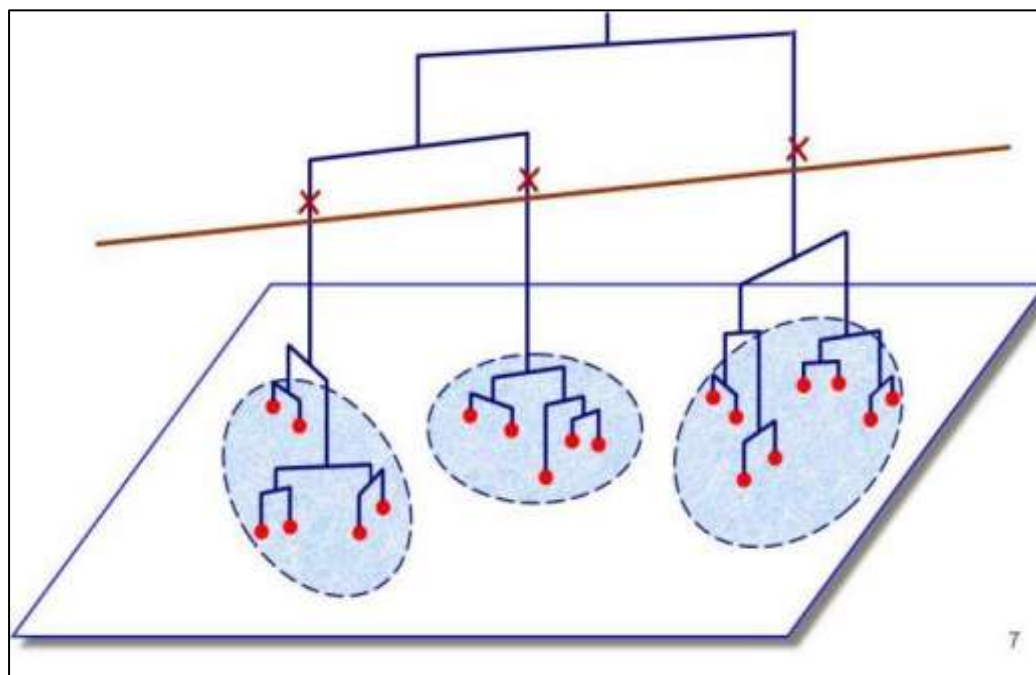


Figure 9 : Représentation des classes en fonction de la CAH (Mohammedi et Yahlali, 2017)

0

CHAPITRE IV

RÉSULTATS ET DISCUSSIONS

IV.1 Introduction

L'exploitation et la protection des eaux minérales naturelles et eaux de sources nécessitent au préalable une bonne connaissance des caractéristiques physico-chimiques de ces eaux. La composition chimique de ces eaux est conditionnée par divers facteurs tels que les paramètres climatiques, le sol, les échanges avec et les eaux de surface, l'interaction avec les minéraux de la roche encaissante et les activités anthropiques (Gouaidia, 2008).

La démarche adoptée dans ce travail est basée sur la combinaison de trois approches :

- (1) Classification des eaux embouteillées en se basant sur le degré de minéralisation (Résidus sec), en fonction de la composition ionique et selon la dureté des eaux ;
- (2) L'approche hydrochimique, qui constitue un outil important pour l'interprétation des résultats des analyses chimiques des eaux en utilisant diverses méthodes graphiques telles que les diagrammes de Piper, Schoeller-Berkaloff, Stiff , classification de Stabler et les diagrammes binaires. Elle vise à étudier les paramètres physico chimiques des eaux, déterminer les facies des eaux et les processus hydrogéochimiques (dissolution/précipitation des minéraux, échange de bases), afin de mieux comprendre les principaux mécanismes impliqués dans la minéralisation de ces eaux ;
- (3) Pour compléter cette approche hydrochimique, une approche comprend les méthodes statistiques multivariées qui aident les méthodes classiques courantes de l'interprétation de variables hydrochimiques. Il s'agit dans notre cas de l'analyse en composantes principales (ACP), de l'analyse et de la classification ascendante hiérarchique (CAH). Les techniques statistiques multivariées, sont des moyens efficaces de manipulation, d'interprétation et de représentation des données hydrochimiques des eaux. L'application de ces techniques a donné de bons résultats dans l'interprétation des processus hydrochimiques des eaux souterraines (Cloutier et al., 2008; Belkhiri et al., 2010; Bekkoussa et al., 2013; Ben Alaya et al., 2014;).

IV.2 Étude des paramètres physico-chimiques

IV.2.1 Le potentiel d'hydrogène (pH)

Le pH des eaux minérales varie entre un minimum de 6.7 (Benharoun) et un maximum de 7.5 mg/l (Mouzaia); et dans les eaux de source ce paramètre varie de 6.92 (Ovitale) à 7.8 (Nestle) (Figure.10a). Selon la réglementation Algérienne en matière de potabilité de l'eau embouteillée, les valeurs du pH des eaux doivent être situées entre 6,5 et 8,5 (JORADP, 2006).

IV.2.2 Le résidu sec (RS)

Le résidu sec (RS) des eaux minérales varie entre un minimum de 187 mg/l (Lala Khedidja) et un maximum de 2800 mg/l (Benharoun); alors que pour les eaux de source ce paramètre varie entre 300 mg/l (Ifren) et 732 mg/l (Ariaf) (Figure.10b). Seule l'eau de Benharoune présente un résidu sec(RS) qui dépasse la valeur maximale admissible Algérienne (1500 à 2000 mg/l) (JORADP, 2006).

IV.2.3 Les éléments chimiques majeurs

IV.2.3.1 Les teneurs en cations

- **Le calcium (Ca^{2+})**

Les teneurs en Calcium des eaux minérales varient sont comprises entre 53 mg/l (Lala Khedidja) et 413 mg/l (Benharoun); alors que pour les eaux de source les teneurs sont comprises entre 55 (Nestle) mg/l et 134,4 (Sidi Rached) mg/l (Figure.10c). Seule l'eau de Benharoune présente une teneur supérieure à la valeur maximale admissible Algérienne (200 mg/l) (JORADP, 2006).

- **Le magnésium (Mg^{2+})**

Les concentrations du magnésium dans les eaux minérales varient de 7 mg/l (Lala Khedidja) et 75 mg/l (Mouzaia), et dans les eaux de source elles varient entre 6,7 mg/l (Sidi Rached) et 34 mg/l (Thevest) (Figure.10d). Selon les normes Algériennes des eaux destinées à la consommation humaine, les eaux embouteillées doivent avoir une concentration inférieure ou égale à 150 mg/l en magnésium (JORADP, 2006).

- **Le sodium (Na^+)**

Les concentrations en sodium dans les eaux minérales oscillent entre 5,5 mg/l (Lala Khedidja) et 680 mg/l (Benharoun), et dans les eaux de source elles varient entre 12 mg/l (Nestle) et 88,8 mg/l (Ariaf) (Figure.10e). La teneur en sodium de l'eau de Benharoun dépasse la norme de potabilité qui est de 200mg/l (JORADP, 2006).

- **Le Potassium (K^+)**

Les teneurs en potassium des eaux minérales sont comprises entre 0,5 mg/l (Lala Khedidja) et 10 mg/l (Benharoun), et sont conformes à la norme de potabilité algérienne (12 mg/l) (JORADP, 2011), et les normes des eaux embouteillées (12 mg/l) (JORADP, 2006) (Figure.10f).

Les teneurs en potassium des eaux de source sont faibles, elles sont comprises entre 0,5 (Nestle) mg/l et 2,5 mg/l (Qniaa) et sont conformes à la norme de potabilité algérienne (JORADP, 2011), et les normes des eaux de source (JORADP, 2015).

IV.2.3.2 Les teneurs en anions

- **Les chlorures (Cl^-)**

Les teneurs en chlorures des eaux minérales varient de 11 mg/l (Lala Khedidja) à 400 mg/l (Benharoun), et dans les eaux de source elles varient de 15 mg/l (Nestle) à 196,3 mg/l (Ariaf) (Figure.10g). Pour l'ensemble des eaux minérales naturelles et des eaux de sources étudiées, les teneurs en chlorures sont inférieures à 500 mg/l, valeur indiquée dans le journal officiel relative à la potabilité des eaux de source embouteillées (JORADP, 2006; JORADP, 2015). Alors que la concentration en chlorure maximale recommandée par l'OMS qui est de 250 mg/l (OMS, 2011).

- **Les sulfates (SO_4^{2-})**

Les concentrations en sulfates des eaux minérales oscillent entre 7 mg/l (Lala Khedidja) et 514 mg/l (Benharoun), et dans les eaux de source elles varient de 33 mg/l (Nestle) à 188 mg/l (Thevest) (Figure.10h). Les teneurs en sulfate dans les eaux minérales et eaux de sources sont inférieures à la norme Algérienne pour les sulfates (400 mg/l) (JORADP, 2006; JORADP, 2015). Seule l'eau de Benharoune présente une teneur supérieure à la valeur maximale admissible Algérienne.

- **Les Bicarbonates (HCO_3^-)**

Les teneurs en bicarbonates dans les eaux minérales sont comprises entre 160 mg/l (Lala Khedidja) et 1809 mg/l (Benharoun), et dans les eaux de source elles varient de 200 mg/l (Ariaf) à 357 mg/l (Nestle) (Figure.10i). Il est à signaler que la réglementation en vigueur en Algérie ne précise pas une teneur pour les ions bicarbonates présents dans l'eau de consommation humaine.

- **Les nitrates (NO_3^-)**

Les teneurs en nitrates des eaux minérales oscillent entre 0,4 mg/l (Lala Khedidja) et 20 mg/l (Mouzaia et Lavita), et dans les eaux de source elles varient de 2,35 mg/l

(Thevest) à 37,2 mg/l (Star) (Figure.10j). Les concentrations des nitrates sont conformes à la norme Algérienne qui fixe la teneur maximal en nitrates à 50 mg/l (JORADP, 2006; JORADP, 2015).

IV.3 Classification des eaux embouteillées

Deux méthodes de classification sont proposées, la première méthode est basée sur la minéralisation des eaux, exprimée par le résidu sec (RS) à 180 °C (Van der Aa, 2003; Hazzab A. 2011 a; Hazzab A. 2011 b). Pour le deuxième type, la classification dépend de la composition chimique de l'eau et se détermine par les teneurs des ions (Van der Aa, 2003; Hazzab A. 2011 a; Hazzab A. 2011 b). Les deux classifications sont données respectivement dans les Tableaux 8 et 9.

IV.3.1 Classification des eaux en fonction du degré de minéralisation

Il ressort du Tableau 8 que les eaux (Lala Khedidja, Ifri, Nestle, Ovitale, Youkous, Hammamet, Ifren et Star) (47%) sont des eaux oligo-minérales. Les eaux (Mont Djurdjura, Mouzaia, Qniaa, Thevest, Lavita, Sidi Rached, Ariaaf et Hirouche) (47%) sont considérées comme étant des eaux modérément minéralisées. Seule l'eau de Benharoun (6%) est considérée comme une eau riche en sels minéraux avec un résidu sec de 2800 mg/l.

IV.3.2 Classification en fonction de la composition ionique

D'après le Tableau 9 les eaux (Mouzaia, Lavita et Benharoun) (18%) sont classées comme des eaux bicarbonatées et magnésiennes. Seule l'eau de Benharoune (6%) est classée comme calcique, sulfatée, magnésienne, bicarbonatée et chlorurée. Les eaux (Lala Khedidja, Ifri, Youkous, Hammamet et Nestle) (29%) sont considérées comme des eaux pauvres en sodium.

IV.3.3 Classification des eaux embouteillées selon la dureté (TH)

Il ressort du Tableau 11 que la dureté (TH) des eaux minérales étudiées varie de 161.7 mg/l (Lala Khedidja) à 1295 (Benharoun). Les eaux de Lala Khedidja, Youkous et Hammamet sont des eaux dures, et les eaux de Mouzaia, Lavita, Ifri et Benharoun sont des eaux très dures (Tableaux10 et 11).

La dureté des eaux de source varie de 208,3 mg/l (CaCO_3) (Nestle) à 425 mg/l (CaCO_3) (Star). Les eaux de Ifren, Nestle et Ovitale sont des eaux dures, et les eaux de Thevest, Sidi Rached, Hirouche, Ariaaf, Djurdjura, Qniaa et Star sont des eaux très dures (Tableau 10 et 11).

Tableau 8 : Classification des eaux minérales et eaux de sources en fonction de la minéralisation.

Classes d'eau	Résidu sec (RS) mg/L	Eaux	%
Eaux faiblement minéralisées	< 50	-	-
Eaux oligo-minérales	50-500	Lala Khedidja, Ifri, Nestle, Ovitale, Youkous Hammamet, Ifren, Star	47
Eaux modérément minéralisées	500-1500	Mont Djurdjura, Mouzaia, Qniaa, Thevest, Lavita, Sidi Rached, Ariaaf, Hirouche	47
Eaux riches en sels minéraux.	>1500	Benharoun	6

Tableau 9 : Classification des eaux minérales et eaux de sources en fonction de la composition ionique.

Catégories d'eau	Composition ionique	Eaux	%
Eaux bicarbonatées	Teneur en bicarbonate > 600 mg/L	Mouzaia, Lavita, Benharoun	18
Eaux sulfatées	Teneur en sulfates > 200 mg/L	Benharoun	6
Eaux chlorurées	Teneur en chlorure > 200 mg/L	Benharoun	6
Eaux calciques	Teneur en calcium > 150 mg/L	Benharoun	6
Eaux magnésiennes	Teneur en magnésium > 50 mg/L	Mouzaia, Lavita, Benharoun	18
Eaux pauvres en sodium	Teneur en sodium < 20 mg/L	Lala Khedidja, Ifri, Youkous, Hammamet, Nestle	29

Tableau 10 : Classification de la qualité de l'eau selon la dureté (Sawyer et Mccarty, 1967)

Dureté (mg/l) CaCO ₃	Classification
<75	Eau douce
75-150	Eau moyennement dure
150-300	Eau dure
> 300	Eau très dure

Tableau 11 : Classification des eaux minérales selon la dureté TH

Nom des eaux	TH (mg/l) CaCO ₃	Classification
Lala Khedidja	161.7	Eau dure
Mouzaia	652.5	Eau très dure
Youkous	253.9	Eau dure
Lavita	652.5	Eau très dure
Thevest	366.8	Eau très dure
Ifri	347.5	Eau très dure
Sidi Rached	363.8	Eau très dure
Hirouche	344.3	Eau très dure
Ifren	216.5	Eau dure
Ariaf	377.5	Eau très dure
Hammamet	220	Eau dure
Nestle	208.3	Eau dure
Djurdjura	374.2	Eau très dure
Ovitale	285.8	Eau dure
Qniaa	391.5	Eau très dure
Benharoun	1295	Eau très dure
Star	425	Eau très dure

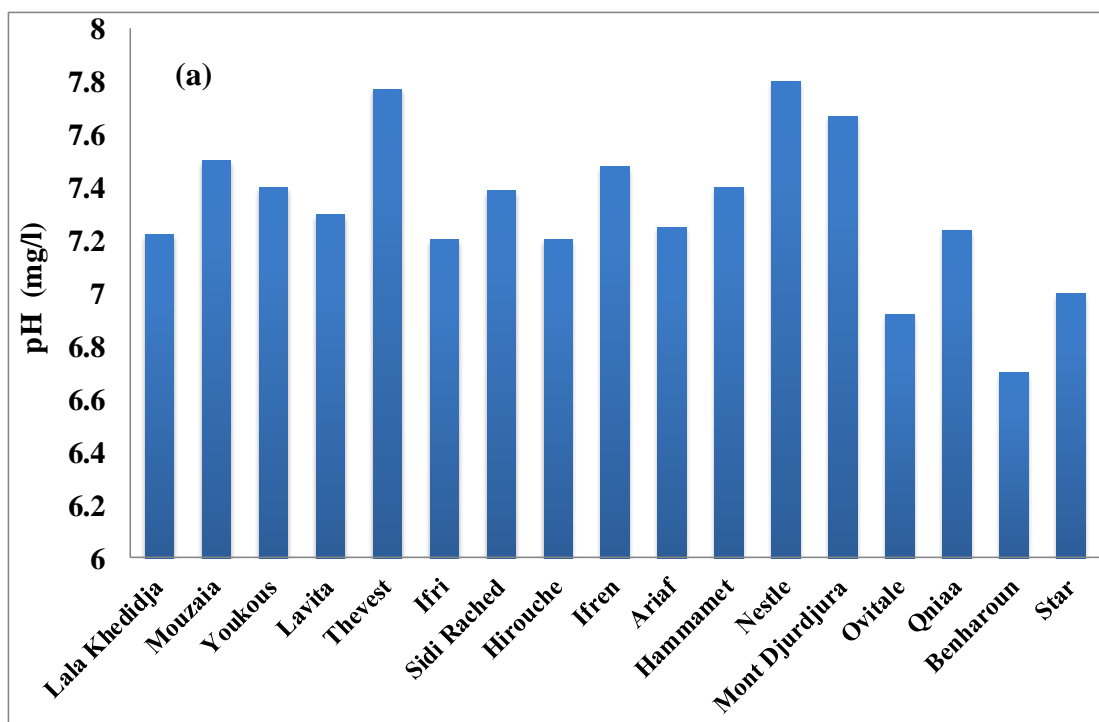


Figure10 a : Histogramme du pH des eaux minérales et des eaux de sources

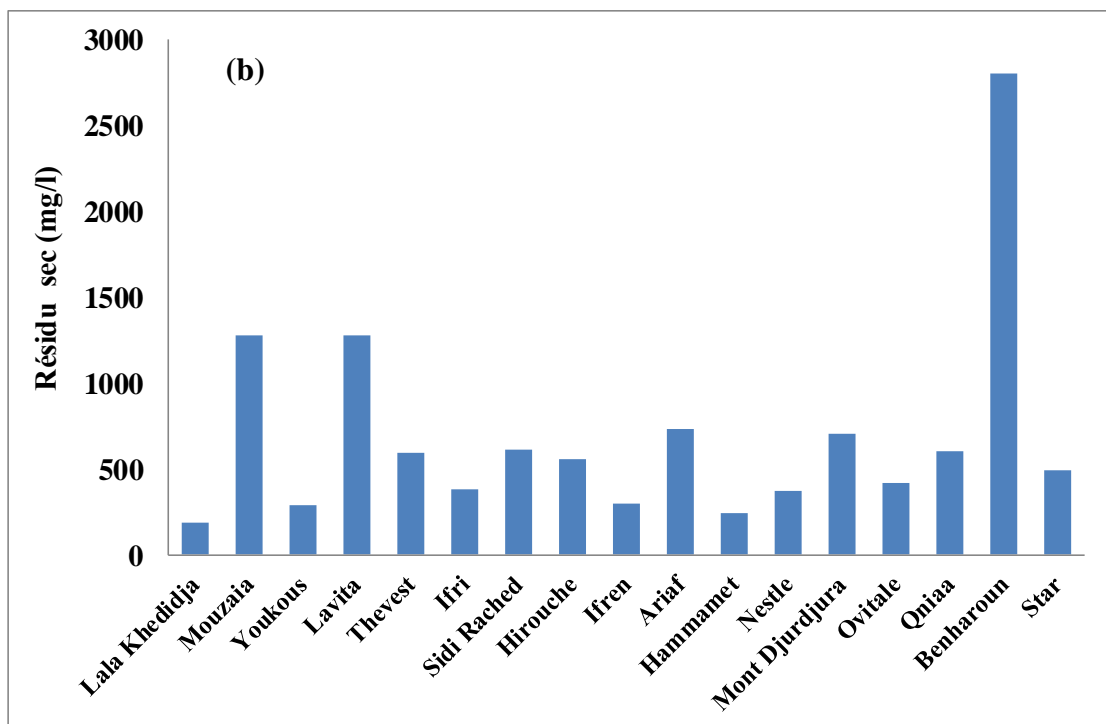


Figure 10 b : Histogramme du résidu sec des eaux minérales et des eaux de sources

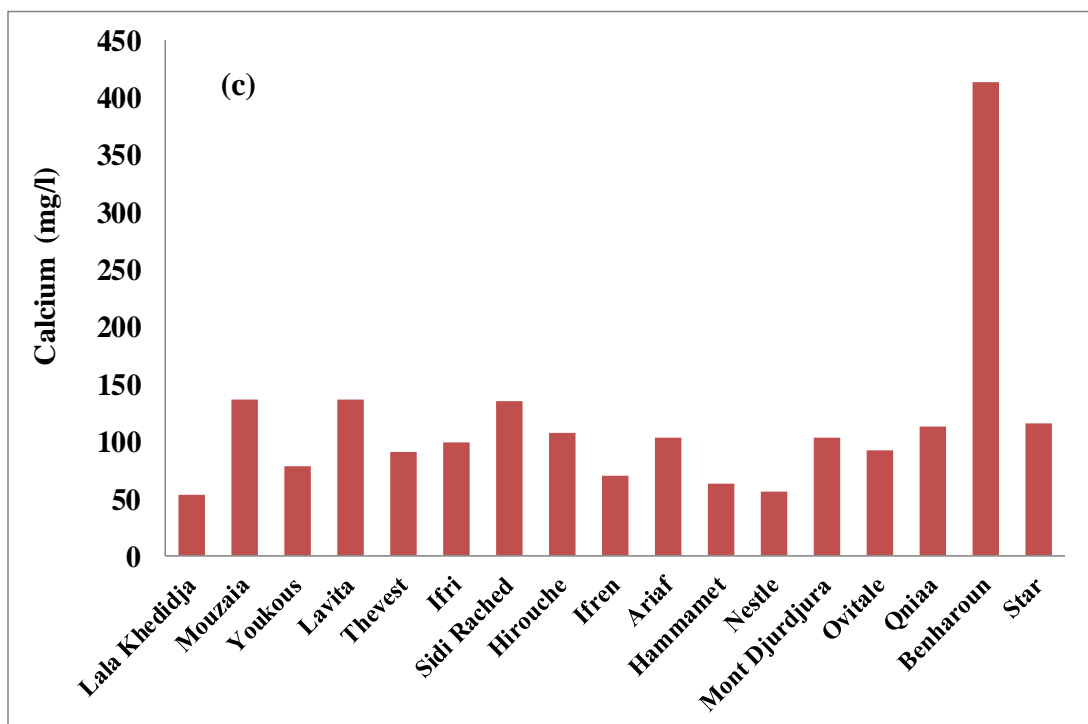


Figure 10 c : Histogramme des teneurs en Ca⁺² des eaux minérales et des eaux de sources

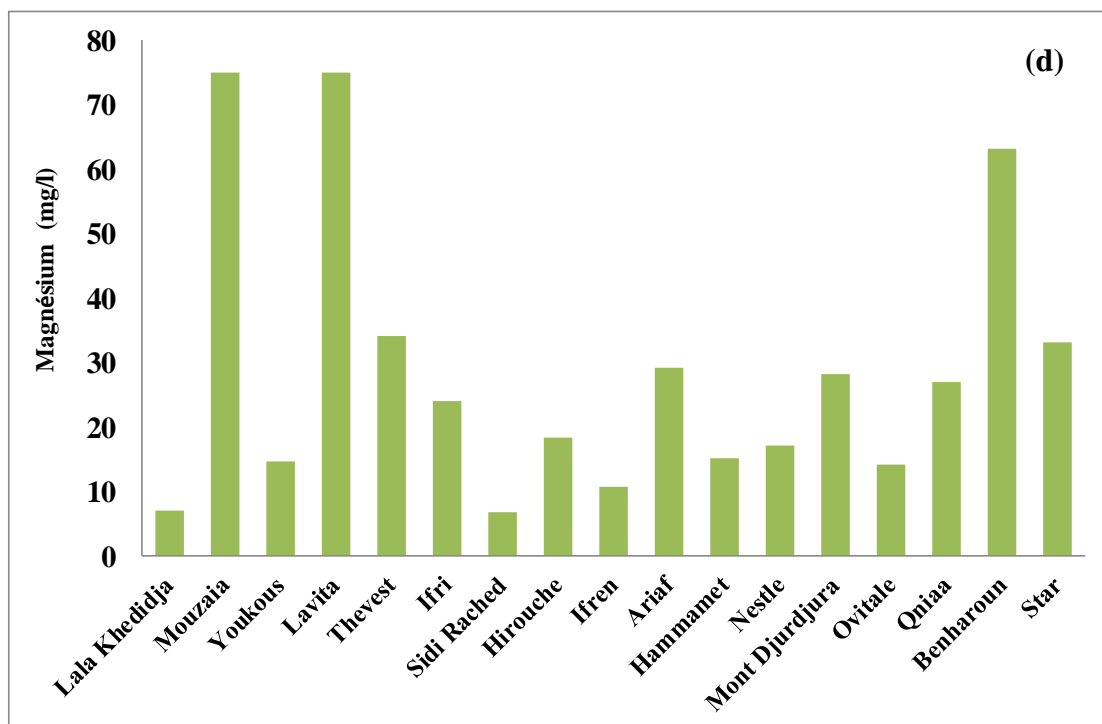


Figure 10 d : Histogramme des teneurs en Mg^{+2} des eaux minérales et des eaux de sources

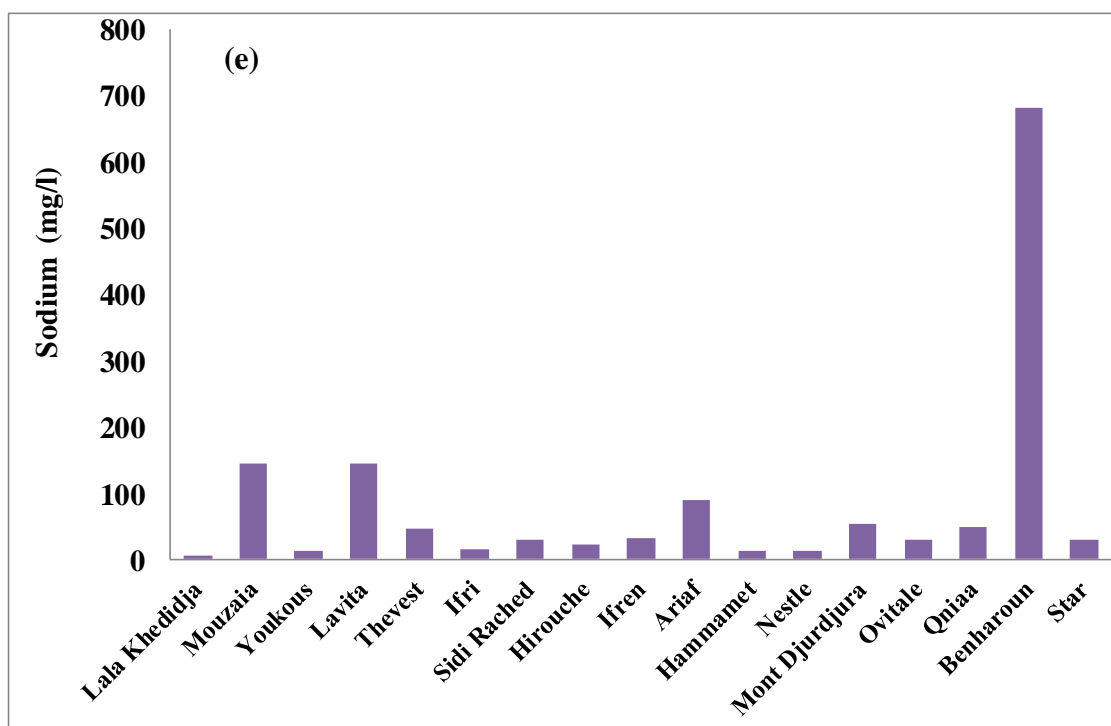


Figure 10 e : Histogramme des teneurs en Na^{+} des eaux minérales et des eaux de sources

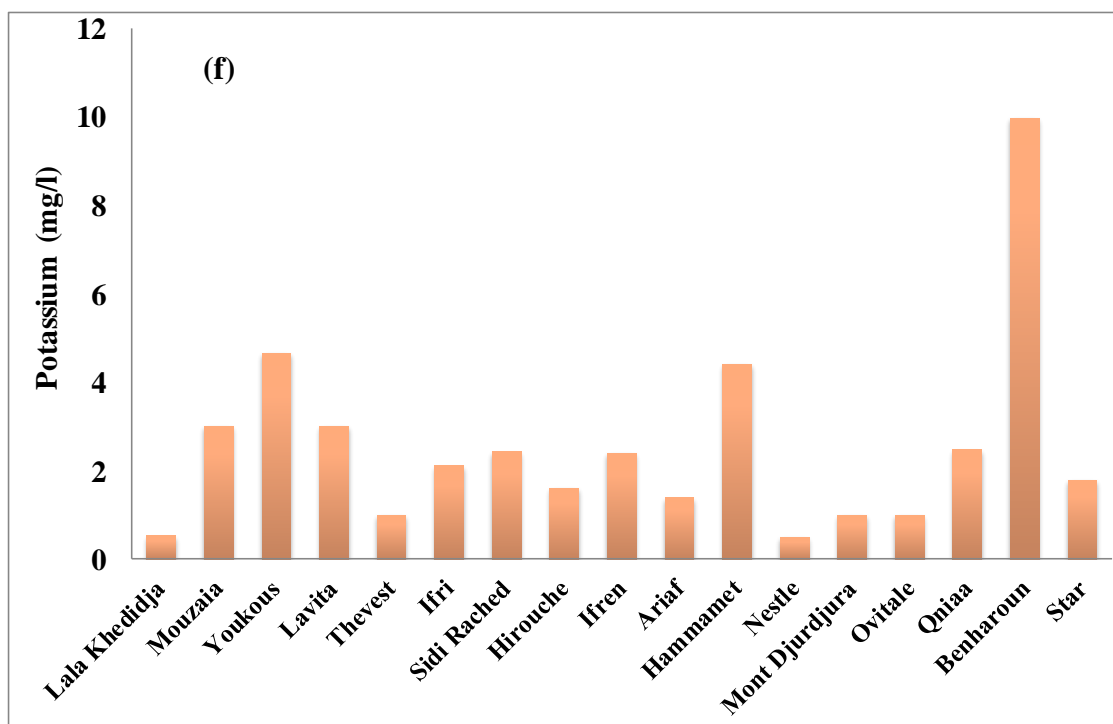


Figure 10 f : Histogramme des teneurs en K^+ des eaux minérales et des eaux de sources

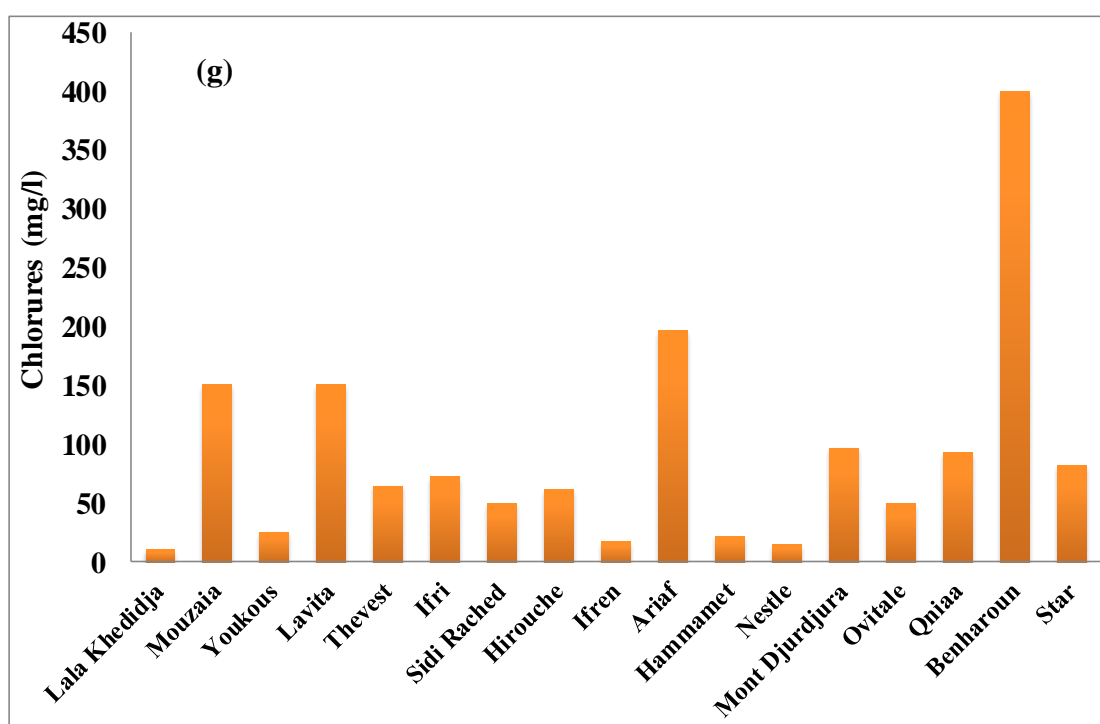


Figure 10 g : Histogramme des teneurs en Cl^- des eaux minérales et des eaux de sources

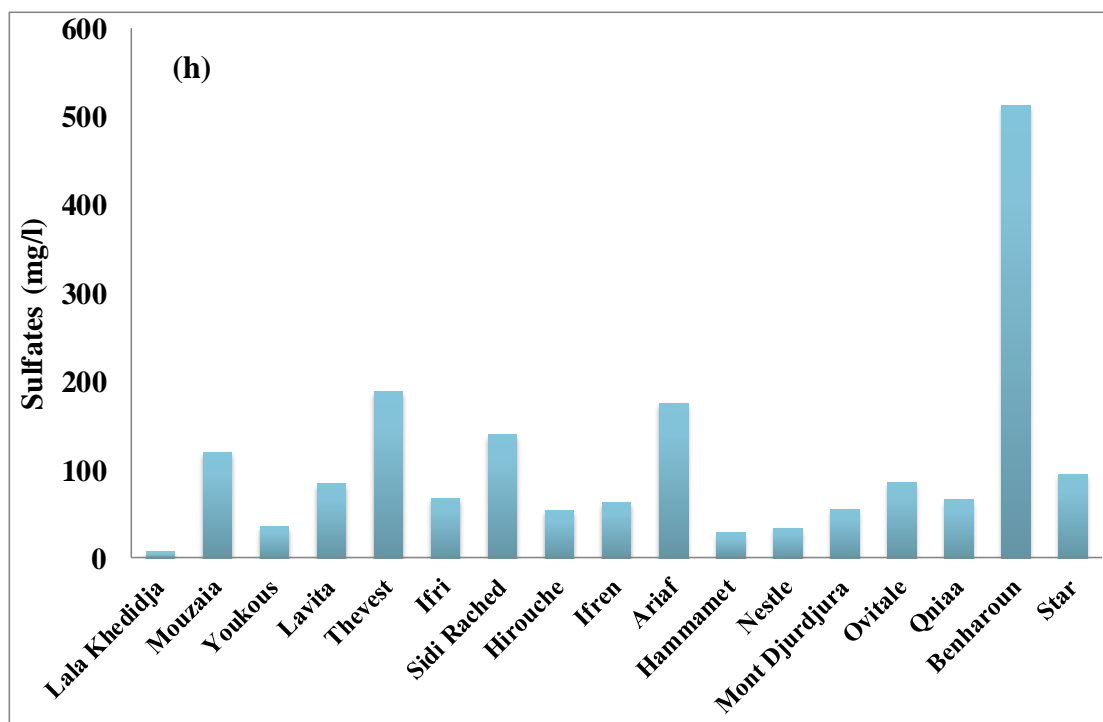


Figure 10 h : Histogramme des teneurs en SO_4^{2-} des eaux minérales et des eaux de sources

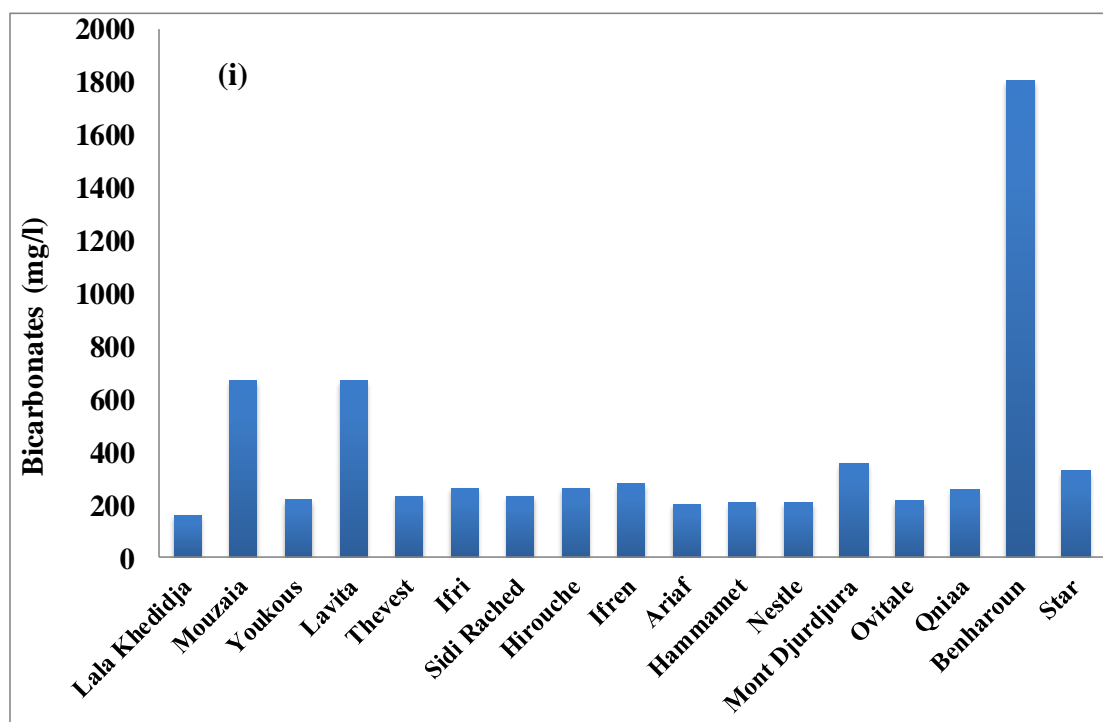


Figure 10 i : Histogramme des teneurs en HCO_3^- des eaux minérales et des eaux de sources

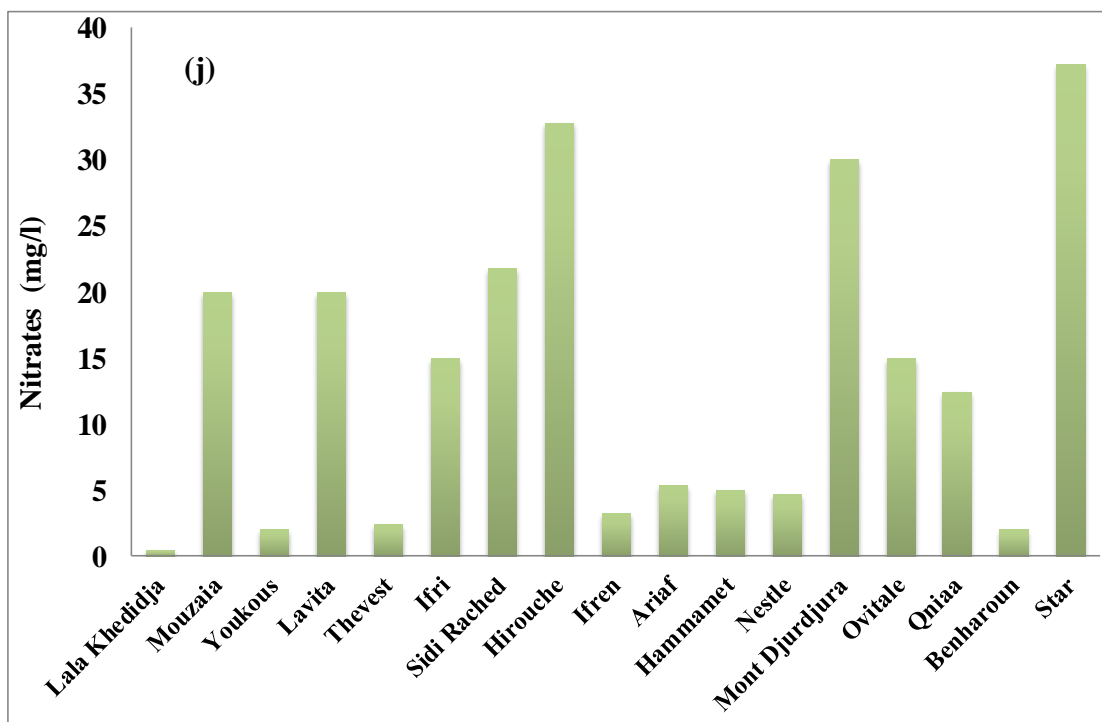


Figure 10 j : Histogramme des teneurs en NO_3^- des eaux minérales et des eaux de sources

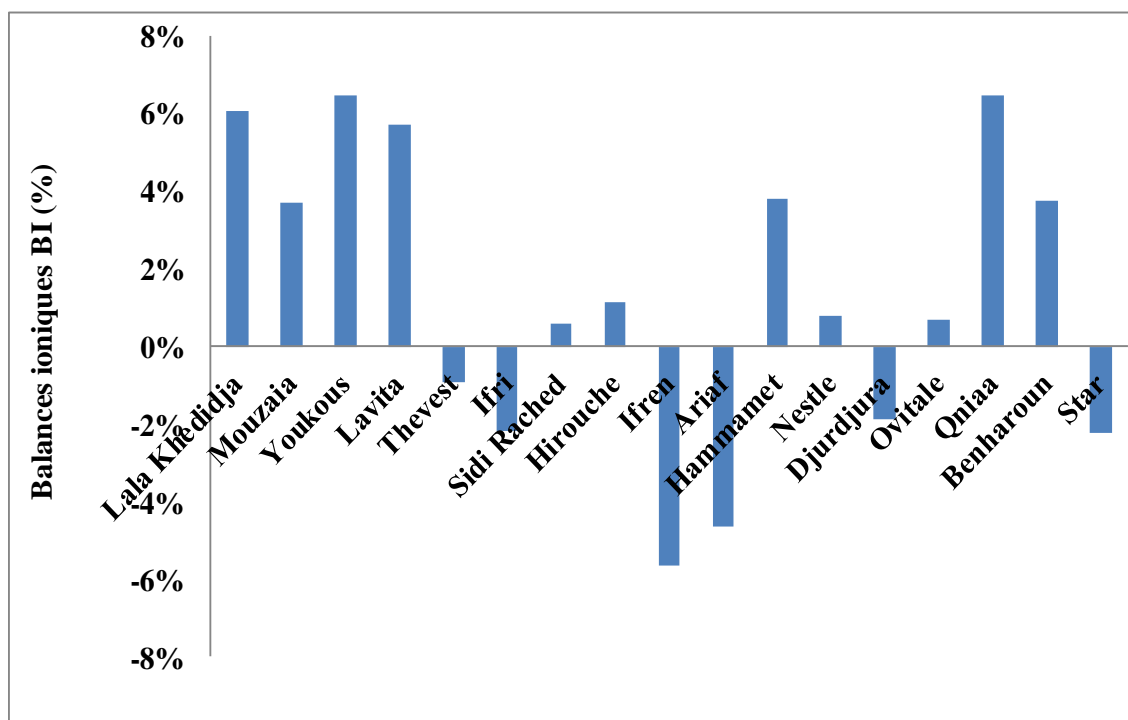


Figure 11 : Représentation des balances ioniques calculées

IV.4 Étude Hydrochimique

IV.4.1 Balance ionique

Le contrôle des résultats de l'analyse d'une eau est basé sur la balance ionique. Cette balance ionique (BI) est calculée à partir des teneurs en éléments majeurs dans une eau. L'erreur sur la balance est exprimée en pourcent (%), selon formule suivante :

$$BI (\%) = \frac{\sum \text{cations} - \sum \text{anions}}{\sum \text{cations} + \sum \text{anions}} * 100 \quad (10)$$

La Σ cations et Σ anions (en meq/l)

La limite pour une analyse exploitable est fixée à un écart maximal de 10% et qui est une erreur acceptable pour ce type d'étude (Kermanshahi et al., 2010, Kloppmann et al., 2011). Les valeurs de la balance ionique (Figure11) caractérisant les échantillons d'eau varient de 0,6 % (Sidi Rached) à 6,5 % (Youkous), reflétant la bonne qualité des analyses chimiques des eaux.

IV.4.2 Faciès chimiques des eaux

IV.4.2.1 Diagramme de Piper

Le diagramme de Piper (1944) (Figure12) permet d'identifier les faciès hydrochimiques des eaux et leur évolution spatio-temporelle en se basant sur les calculs des proportions relatives des éléments analysées. Les eaux présentent différents types de faciès chimiques reflétant la variabilité des processus géochimiques qui gouvernent la minéralisation des eaux.

Les eaux minérales naturelles (Figure. 12a) montrent deux types de faciès chimiques :

- Bicarbonaté calcique et /ou magnésienne (Ca-Mg-HCO₃) : (Lala Khedidja, Ifri, Youkous, Hammamet Mouzaia, Lavita). Le triangle des anions indique une tendance des points d'eau vers le pôle bicarbonaté, tandis que le triangle des cations montre une tendance les échantillons d'eau vers le pôle calcique. Le faciès Ca-Mg-HCO₃ caractérise les eaux proches des formations carbonatées ;
- Bicarbonaté sodique et/ou potassique (Na-K-HCO₃) (Benharoun).

Les eaux de sources (Figure. 12b) présentent deux types de faciès chimiques :

- Chloruré-sulfaté-calcique et magnésienne (Ca-Mg-Cl-SO₄) (Thevest, Sidi Rached, Ariaf, Ovitale, Ovitale). Ce type d'eau résulte probablement de la dissolution de l'halite, dolomite, calcite et du gypse.

- Bicarbonaté calcique et /ou magnésienne (Ca-Mg-HCO₃): (Djurdjura, Hirouche, Ifren, Nestle, Star).

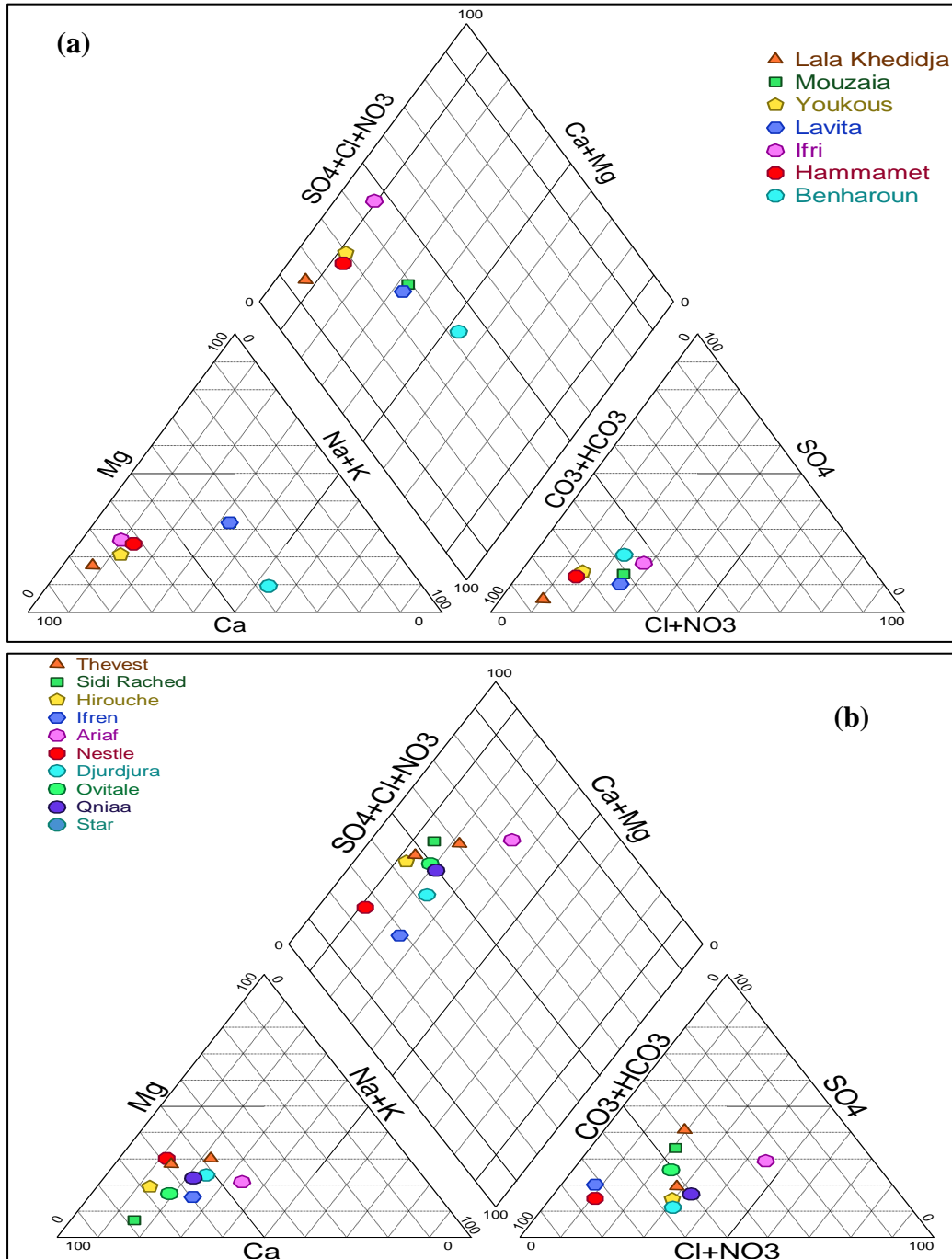


Figure. 12 : Diagramme de Piper : (a) eaux minérales, (b) eaux de sources

IV.4.2.2 Diagramme de Schoeller-Berkaloff

Le diagramme de Schoëller-Berkaloff permet de représenter le faciès chimique de plusieurs échantillons d’eaux (Berkaloff, 1938; Gouaidia, 2008). Chaque échantillon est représenté par une ligne brisée.

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 (Berkaloff, 1938; Gouaidia, 2008).

- **Les eaux minérales naturelles**

Les tracés obtenus sur le diagramme de Schöeller-Berkaloff (Figure. 13a), pour les eaux minérales naturelles montrent un pic pour les anions (bicarbonates), et deux pics pour les cations, (calcium et Na+K), confirmant ainsi, le faciès bicarbonaté calcique et bicarbonaté sodique de ces eaux.

- **Les eaux de sources**

Pour ces eaux, l'allure des segments de droites (Figure. 13b), montrent deux pics pour les anions (bicarbonates) chlorures et un pic pour les cations (Ca^{2+}), correspondant à leur faciès bicarbonaté calcique et Chloruré calcique. La majorité des échantillons d'eau présentent un faciès bicarbonaté calcique.

La majorité des points d'eau présente un faciès bicarbonaté calcique, permettant de dire que la minéralisation des eaux est liée aux ions HCO_3^- et Ca^{2+} . L'allure quasiment parallèle des segments de droites sur la même figure, montre que les eaux du (Lala Khedidja, Ifri, Youkous, Hammamet) subissent les mêmes processus de minéralisation.

IV.4.2.3 Diagramme de Stiff

La représentation de Stiff consiste à construire, pour chaque échantillon, un diagramme sous forme de polygone qui prend une forme géométrique selon la teneur des éléments chimiques considérés (Figure.14). Ce diagramme montre que la répartition des faciès chimiques des eaux est comme suit :

- **Les eaux minérales naturelles**

Les eaux de (Lala Khedidja, Youkous, Ifri, Hammamet), sont de faciès bicarbonaté calcique (Ca-HCO_3). Les eaux de (Mouzaia, Lavita), sont de faciès bicarbonaté calcique/sodique (Ca-Na-HCO_3). Les eaux de Benharoun, sont de faciès bicarbonaté sodique/potassique (Na/K-HCO_3).

- **Les eaux de sources**

Les eaux de (Star, Hirouche, Ifren, Ovitale, Djurdjura, Nestle, Qniaa, Sidi Rached), sont de bicarbonaté calcique (Ca-HCO_3). Les eaux de Ariaaf, sont de faciès chloruré calcique (Ca-Cl). Les eaux de Thevest, sont de faciès sulfaté calcique (Ca-SO_4).

IV.4.2.4 Diagramme de Stabler

La classification des eaux consiste à comparer les quantités en réaction des cations et des anions exprimées en pourcentage (%) par rapport à la concentration totale des eaux en utilisant d'une part la formule caractéristique de Stabler et de classer séparément les anions et les cations par ordre décroissant pour déterminer les faciès chimiques et d'autre part la représentation graphique de ces éléments sur le logiciel diagrammes (Simler 2009, Touhari 2015).

La formule caractéristique de Stabler est donnée par l'équation :

$$r\% = \left(\frac{r}{c}\right) * 100 \quad (11)$$

Avec :

r: quantité en réaction de l'ion considéré en méq/l

c: concentration totale en méq/l

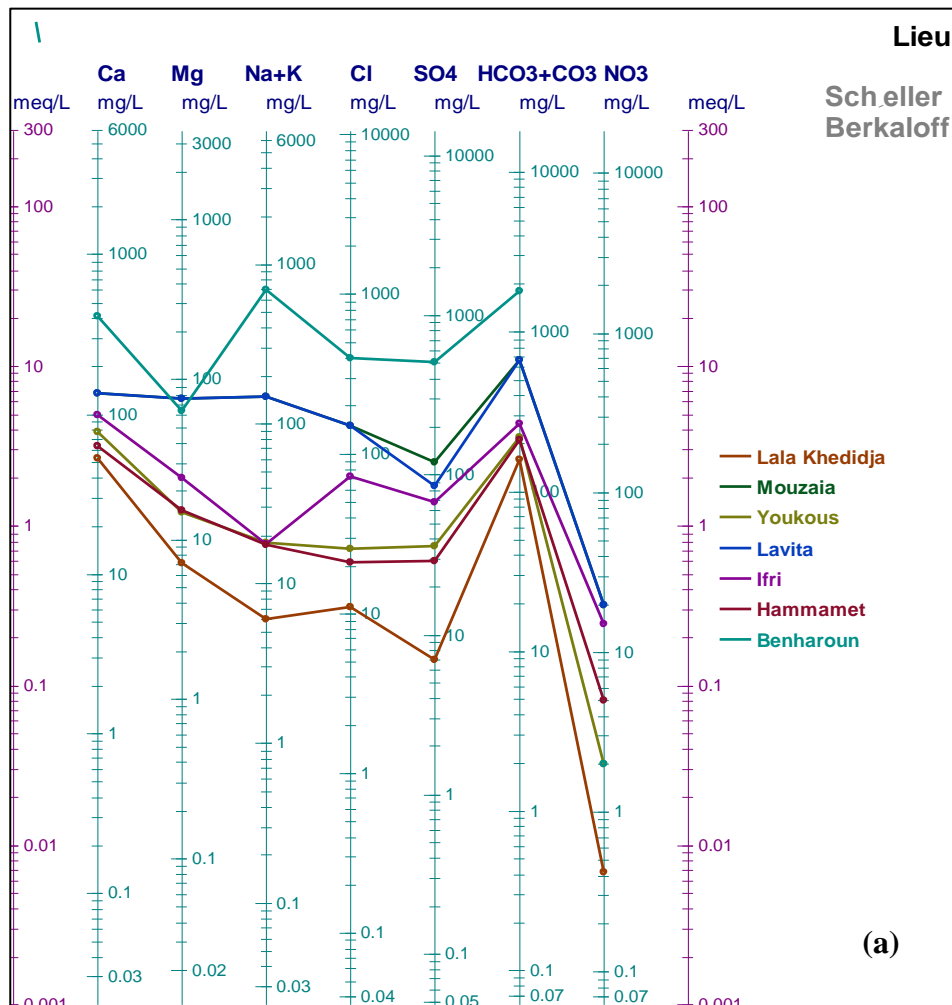


Figure 13 a : Diagramme Schoeller- Berkaloff des eaux minérales naturelles

Il apparaît clairement que la quasi-totalité des eaux embouteillées (82%) présentent un par un faciès bicarbonaté calcique (Tableau 12). Cependant, les eaux de Benharoun, Ariaf et Thevest sont de type bicarbonaté sodique, chloruré calcique et sulfaté calcique respectivement. (Figures 15 et 16).

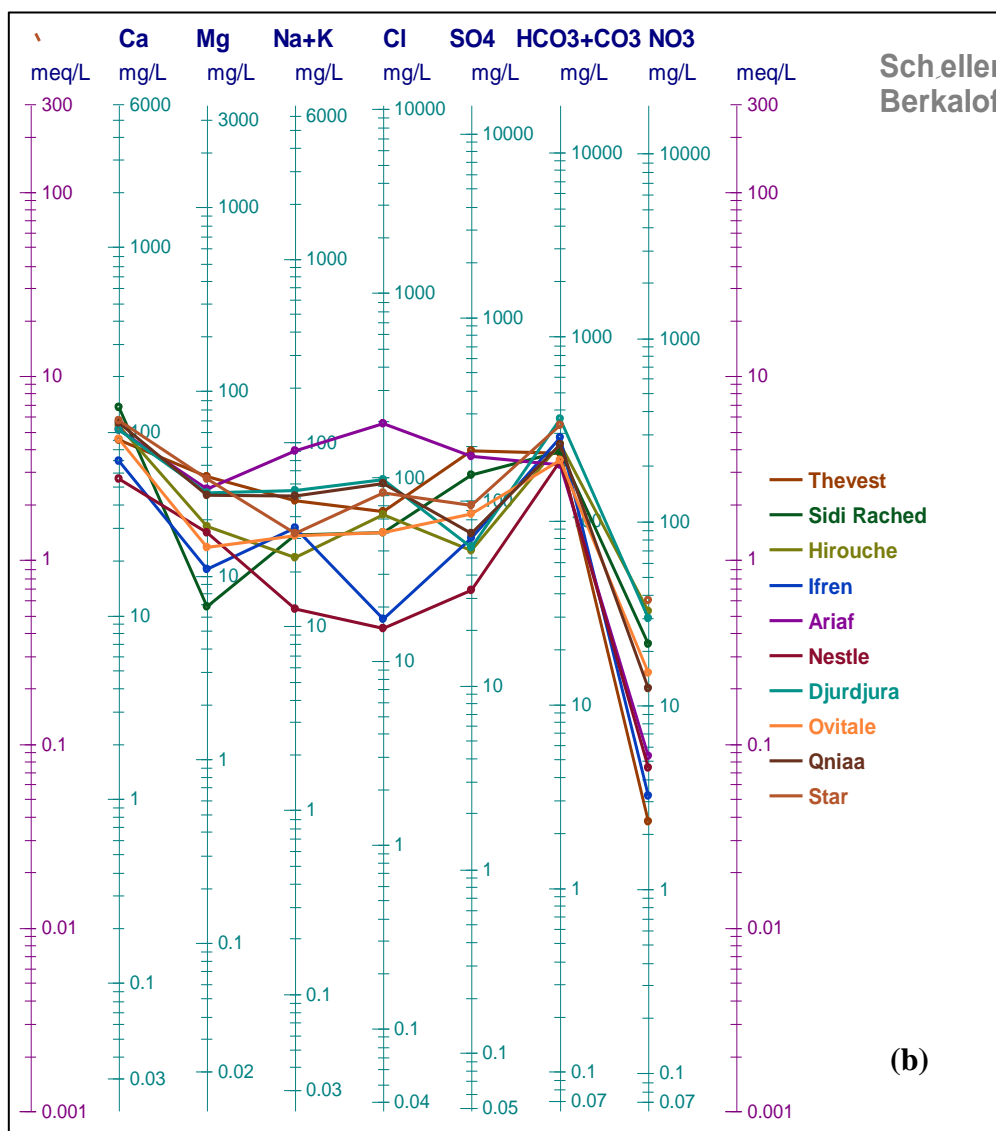
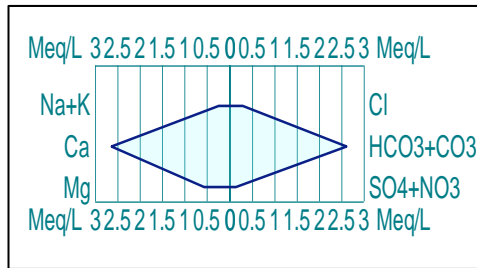
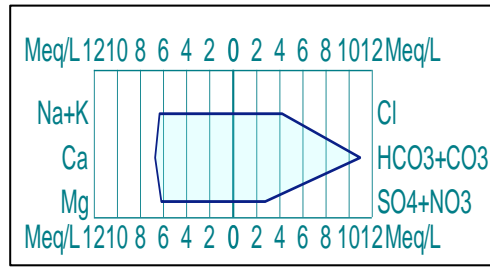


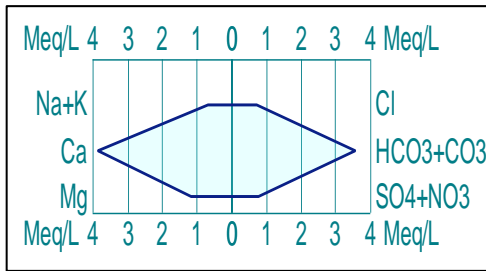
Figure 13 b : Diagramme Schoeller- Berkaloff des eaux de sources



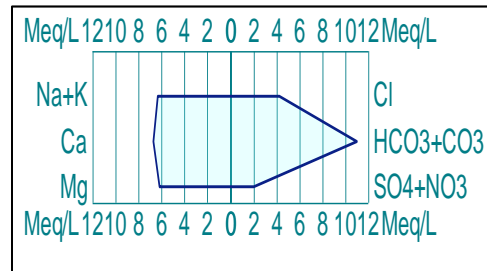
Lala Khedidja



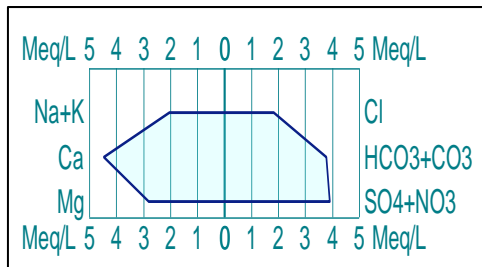
Mouzaia



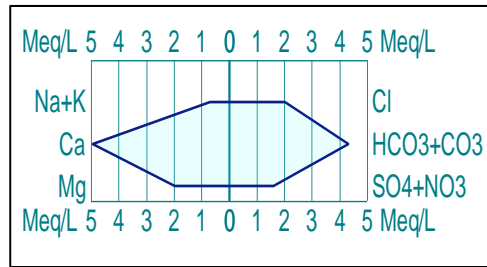
Youkous



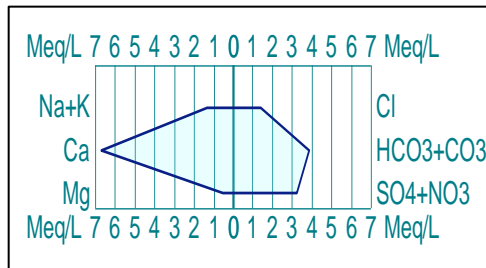
Lavita



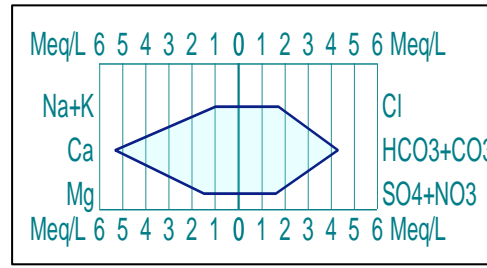
Thevest



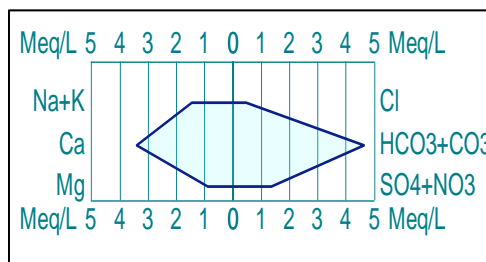
Ifri



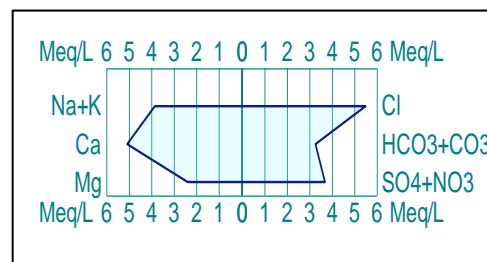
Sidi Rached



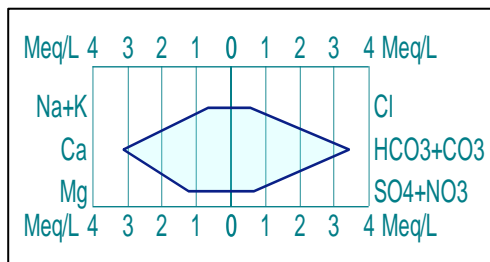
Hirouche



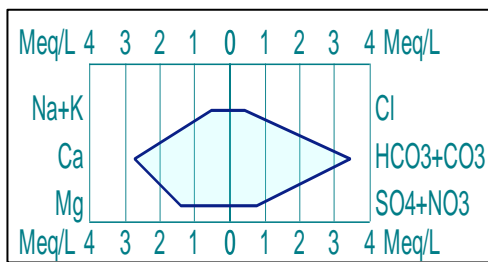
Ifren



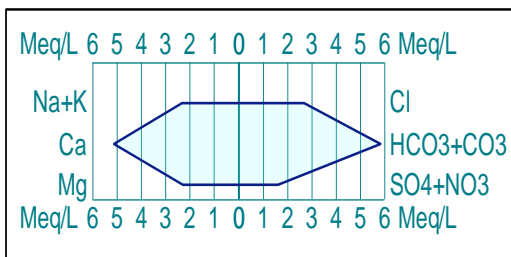
Ariaef



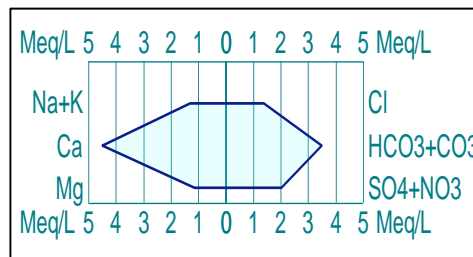
Hammame



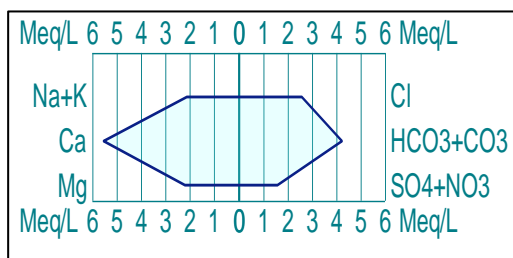
Nestle



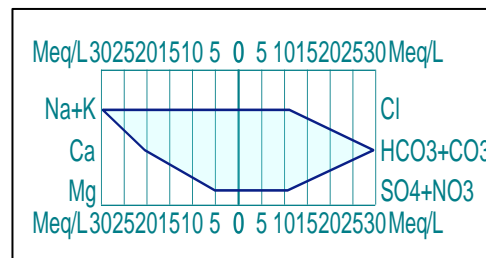
Djurdjura



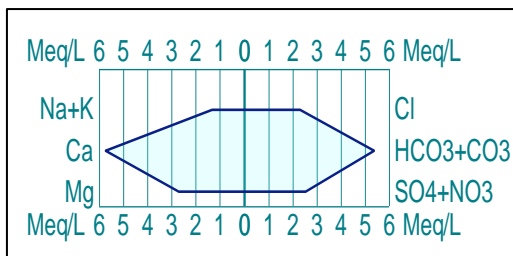
Ovitale



Qniaa



Benharoun



Star

Figure 14 : Diagramme de Stiff des eaux

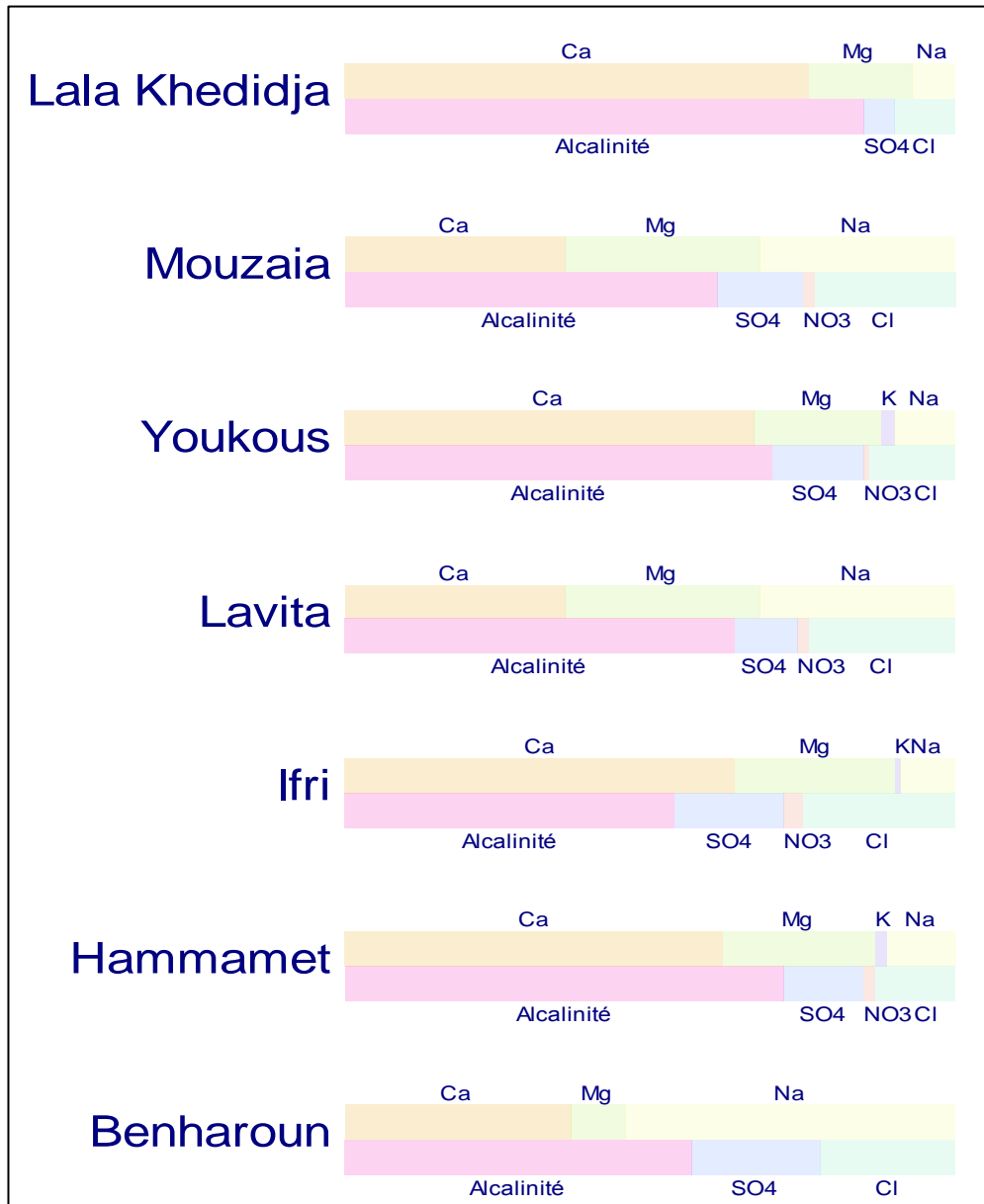


Figure 15 : Diagramme de Stabler des eaux minérales naturelles

(b)

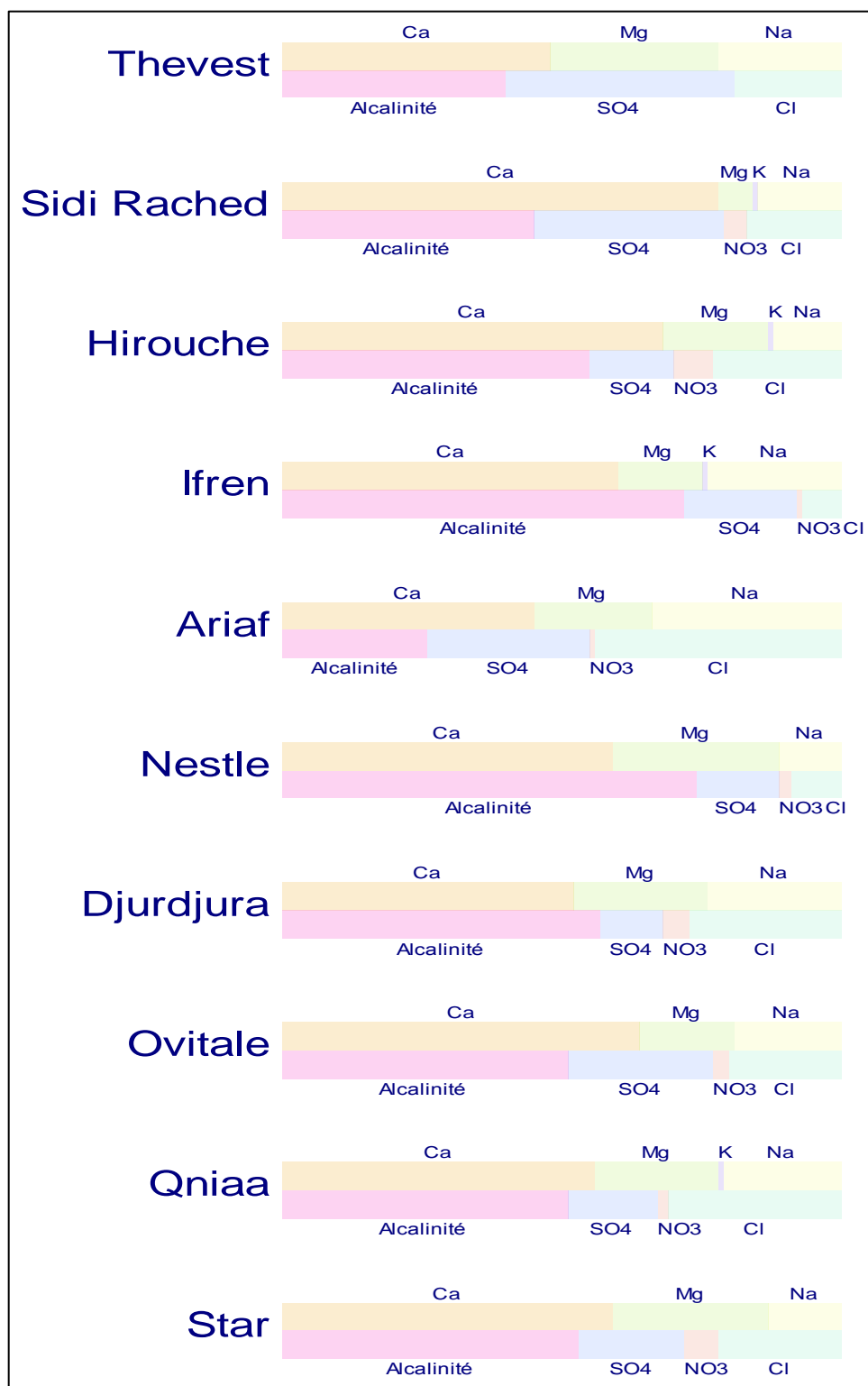


Figure. 16 : Diagramme de Stabler; (a) eaux minérales naturelles (b) eaux de Sources;

Tableau 12 : Faciès chimiques des eaux embouteillées en Algérie (Méthode de Stabler).

Nom des eaux	Faciès chimique
Eaux minérales naturelles	
Lala Khedidja	Bicarbonaté calcique
Mouzaia	Bicarbonaté calcique
Youkous	Bicarbonaté calcique
Lavita	Bicarbonaté calcique
Ifri	Bicarbonaté calcique
Benharoun	Bicarbonaté sodique
Hammamet	Bicarbonaté calcique
Eaux de sources	
Thevest	Sulfaté calcique
Sidi Rached	Bicarbonaté calcique
Hirouche	Bicarbonaté calcique
Ifren	Bicarbonaté calcique
Ariaf	Chloruré calcique
Nestle	Bicarbonaté calcique
Mont Djurdjura	Bicarbonaté calcique
Ovitale	Bicarbonaté calcique
Qniaa	Bicarbonaté calcique
Star	Bicarbonaté calcique

IV.4.3 Mécanismes d'acquisitions de la minéralisation des eaux

IV.4.3.1 Corrélations éléments/résidu sec

Dans le but de mieux cerner les mécanismes d'acquisition de la minéralisation des eaux de la zone d'étude on s'est basé sur l'étude des différentes corrélations entre les concentrations des principaux éléments majeurs (Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ , Na^+ , SO_4^{2-} , Cl^- , HCO_3^- et NO_3^-) et le Résidu sec (RS) (Figure. 17). On constate que pour la majeure partie des points d'eau, la variabilité de la minéralisation totale est liée principalement au calcium, sodium, bicarbonates, chlorures et sulfates avec des coefficients de détermination de $R^2=0,90$ pour le calcium, $R^2=0,93$ pour le sodium, $R^2=0,94$ pour les bicarbonates, $R^2=0,90$ pour les chlorures et $R^2=0,78$ pour les sulfates. Ces cinq éléments chimiques sont les principaux facteurs contribuant à la minéralisation de tous les points analysés. D'autre part, le magnésium et le potassium viennent en deuxième place avec R^2 de 0,59 et 0,58. Une très faible corrélation entre les teneurs en nitrates et le résidu sec (0.0005) ce qui plaide pour une faible contribution de cet élément dans la minéralisation des eaux.

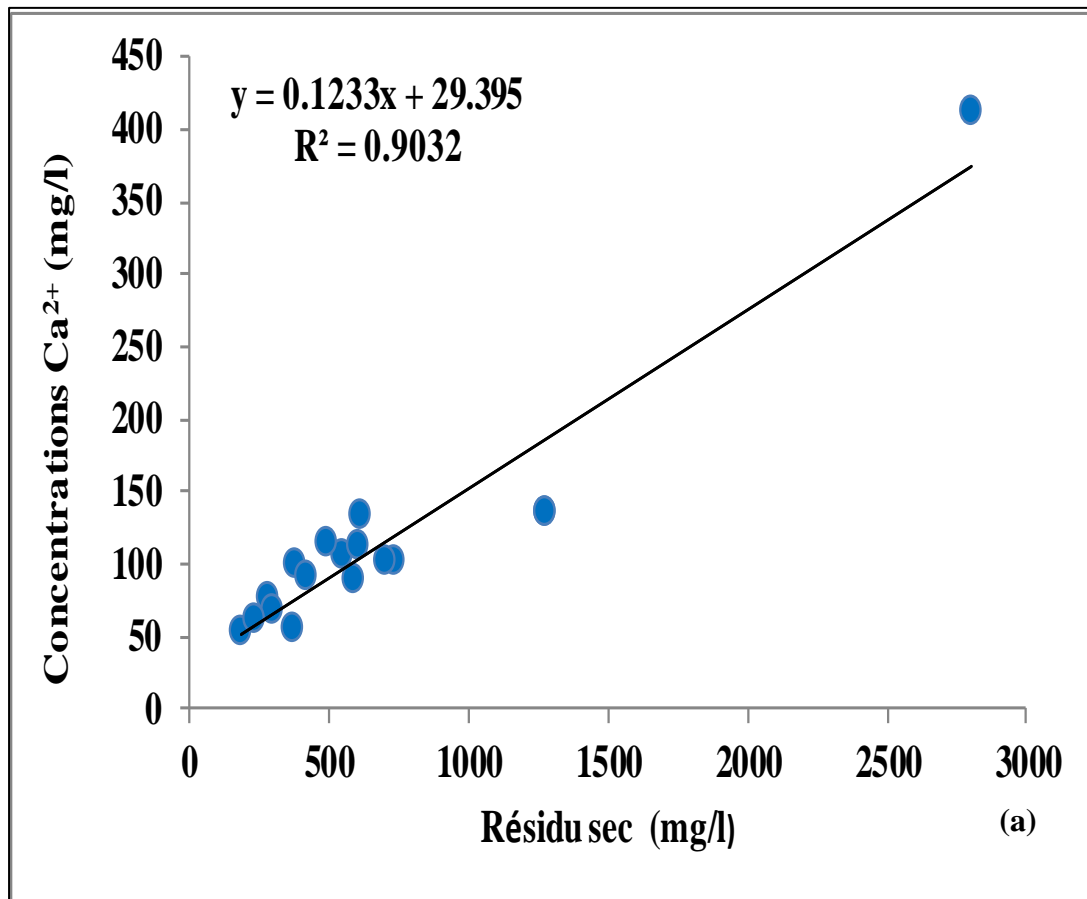
IV.4.3.2 Corrélations entre éléments majeurs

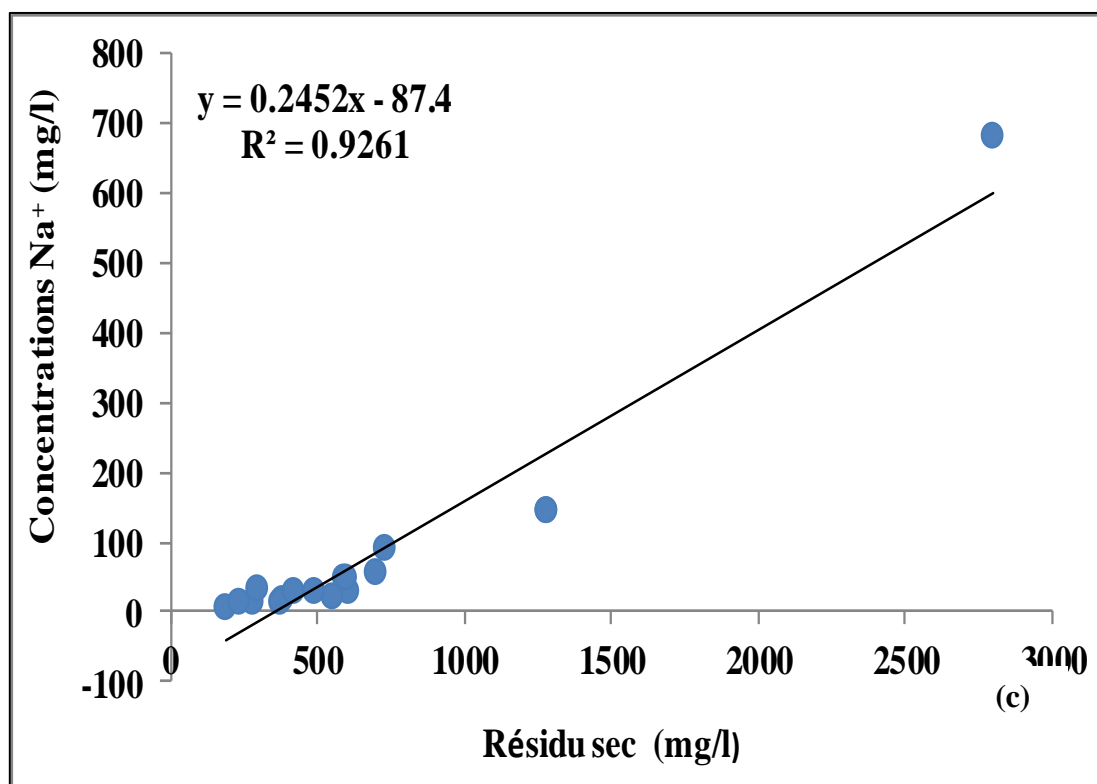
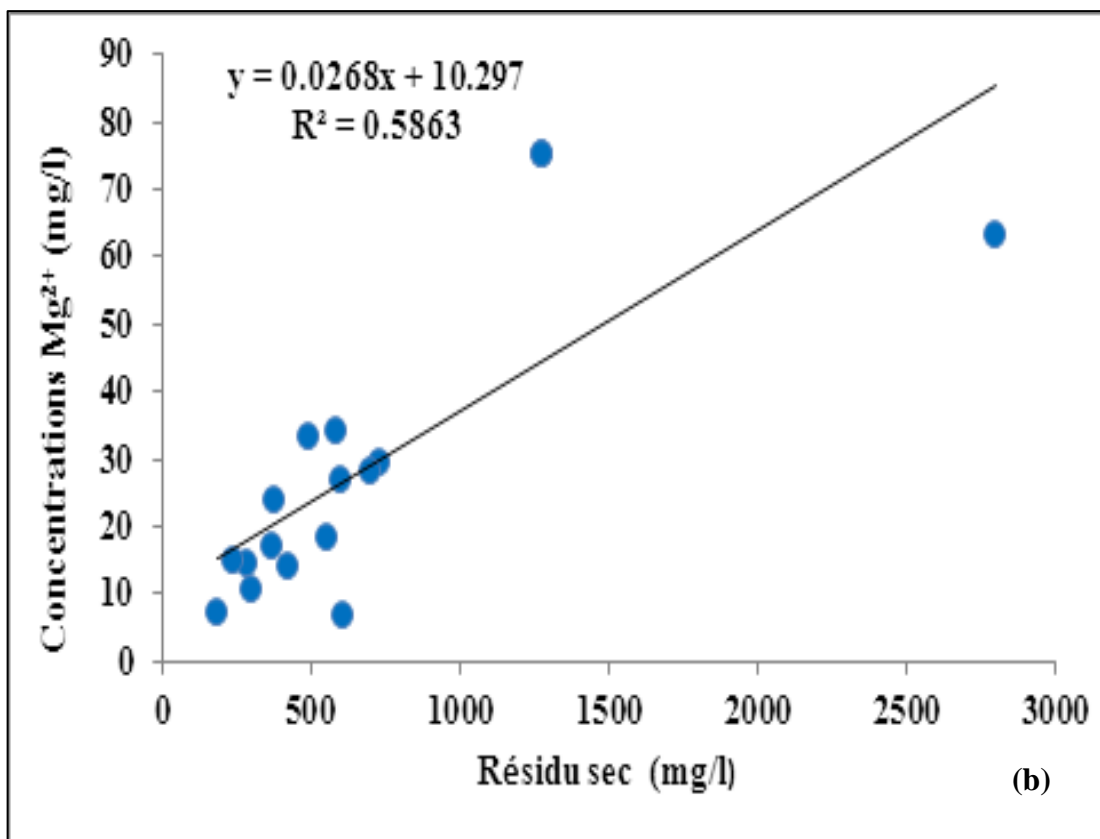
Sur le diagramme Na/Cl, une bonne corrélation ($R^2=0,86$) pour la plus part des échantillons est observée entre ces deux éléments autour d'une droite de pente 0,359 (Figure 18a). La participation des ions Cl^- et Na^+ à la minéralisation totale des eaux résulterait d'une éventuelle dissolution de la halite (NaCl) (Ben Alaya et, 2014). Cependant, d'autres points d'eau présentent un excès ou déficit des teneurs en sodium par rapport à la pente 1 (dissolution de l'halite), qui s'explique par l'existence de phénomènes d'échanges de bases avec les minéraux argileux au cours de l'écoulement souterrain (Ben Alaya et, 2014; Ben Moussa et al., 2019).

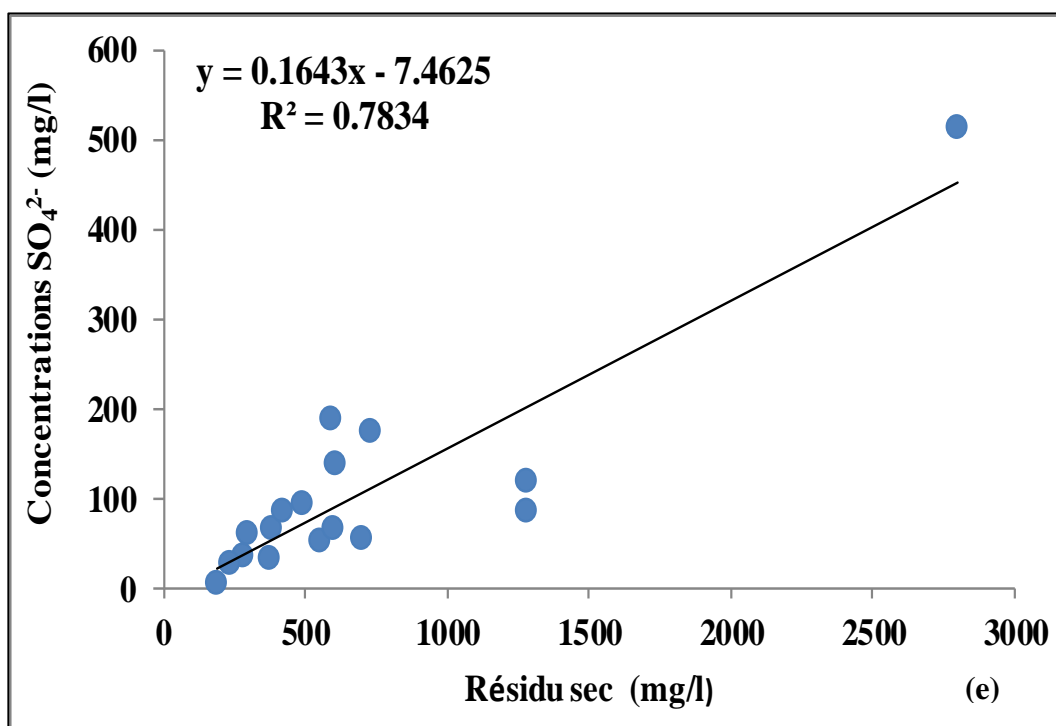
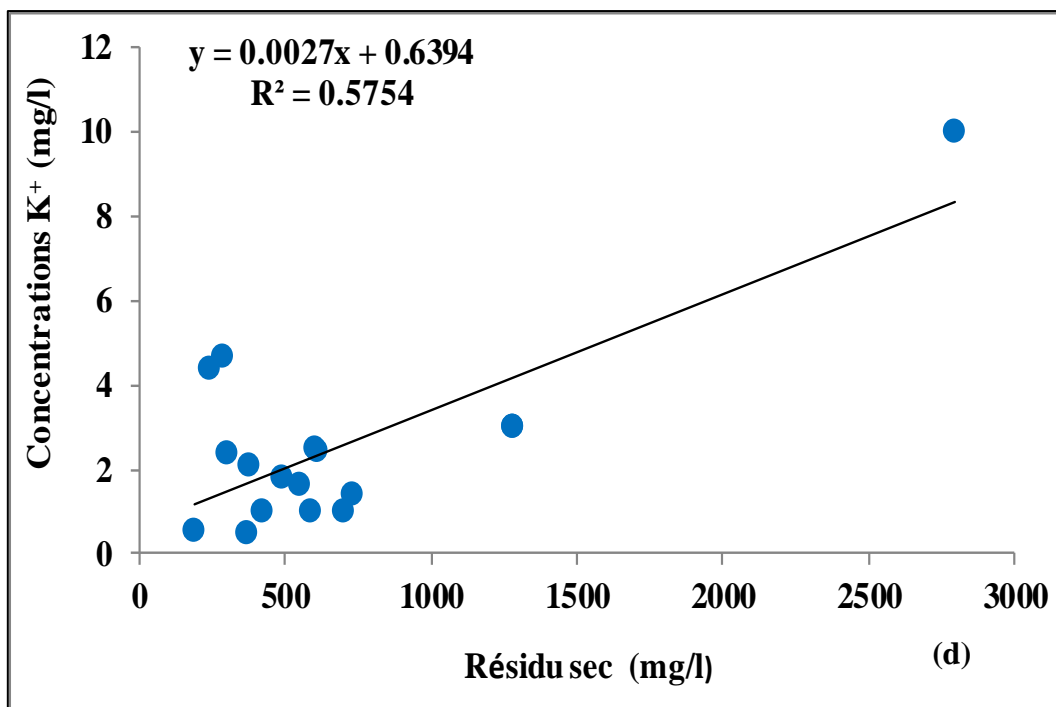
La corrélation linéaire $\text{Ca}^{2+}/\text{SO}_4^{2-}$ (Figure 18b) montre que la quasi-totalité des points se positionnent au-dessus de la pente 1, indiquant un excès des ions Ca^{2+} par rapport au SO_4^{2-} . Ceci indique que la mise en solution des évaporites (gypse ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) et/ou l'anhydrite (CaSO_4) est accompagnée par d'autres processus géochimiques. Ceci peut s'expliquer par les mécanismes de dissolution des minéraux carbonatés (calcite (CaCO_3), la dolomie ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$) et/ou l'échange de base, par lesquels les ions Na^+ sont absorbés à la surface des minéraux argileux contre la libération des ions Ca^{2+} .

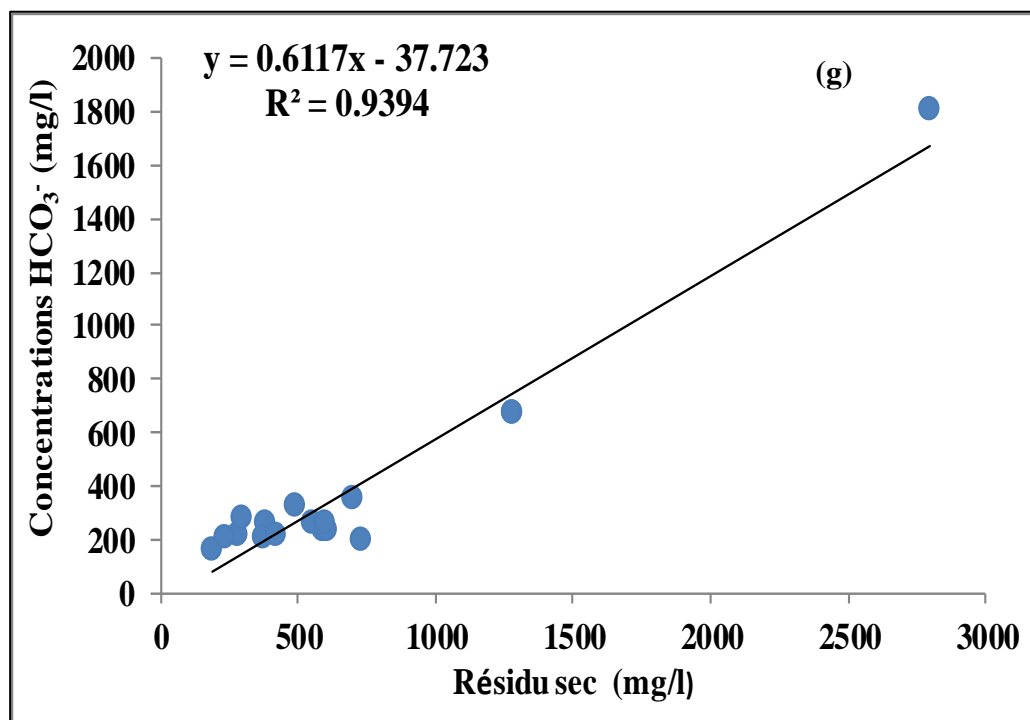
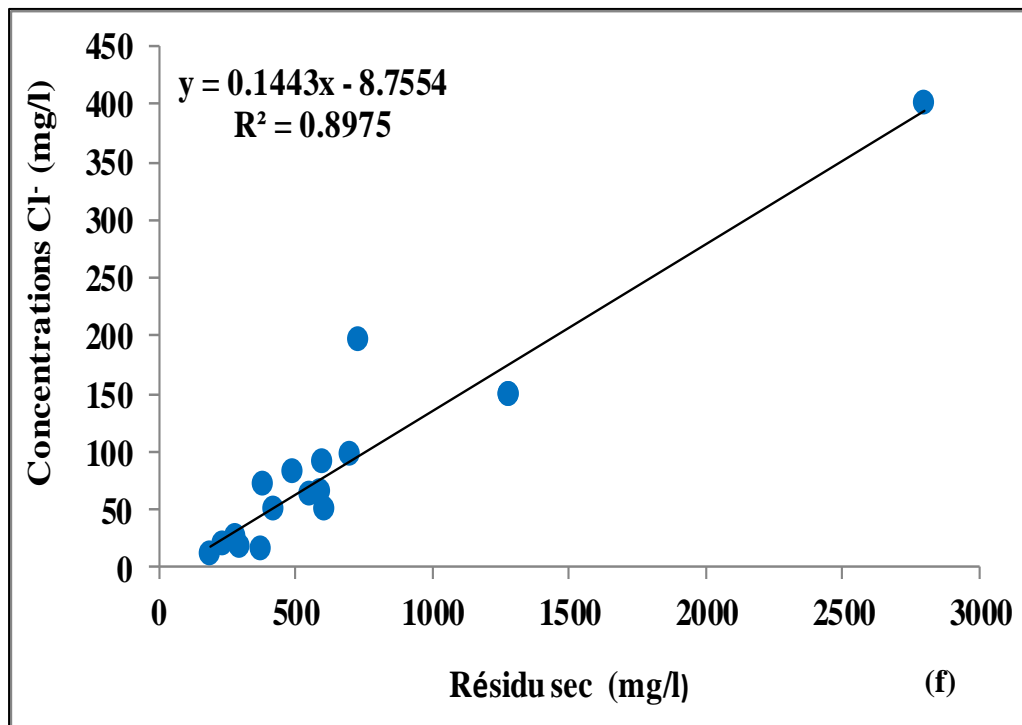
Dans le diagramme $\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$ vs $\text{SO}_4^{2-} + \text{HCO}_3^-$, les points se trouvant proche de la droite d'équilibre ($\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+} = \text{SO}_4^{2-} + \text{HCO}_3^-$) suggèrent que ces ions sont les

résultats des dissolutions de la calcite, la dolomie et le gypse (Cerling et al, 1989 Fisher et al., 1997). Si l'échange ionique inverse est le processus dominant, les points se déplaceront vers la gauche en raison d'un excès de $(Ca^{2+} + Mg^{2+})$ par rapport au $(SO_4^{2-} + HCO_3^-)$. L'échange ionique tend à déplacer les points vers la droite due à un excès de $(SO_4^{2-} + HCO_3^-)$ (Cerling et al., 1989 ; Fisher et Mulican, 1997). La représentation graphique de $Ca^{2+} + Mg^{2+}$ en fonction de $HCO_3^- + SO_4^{2-}$ (Figure 19) montre que la quasi-totalité des points se positionnent proche ou au-dessus de droite d'équilibre de pente 1:1. Ces résultats indiquent que la majorité des échantillons d'eaux sont impliqués dans un processus de la dissolution des roches (carbonatées et évaporitiques) avec l'influence d'échange ionique inverse.









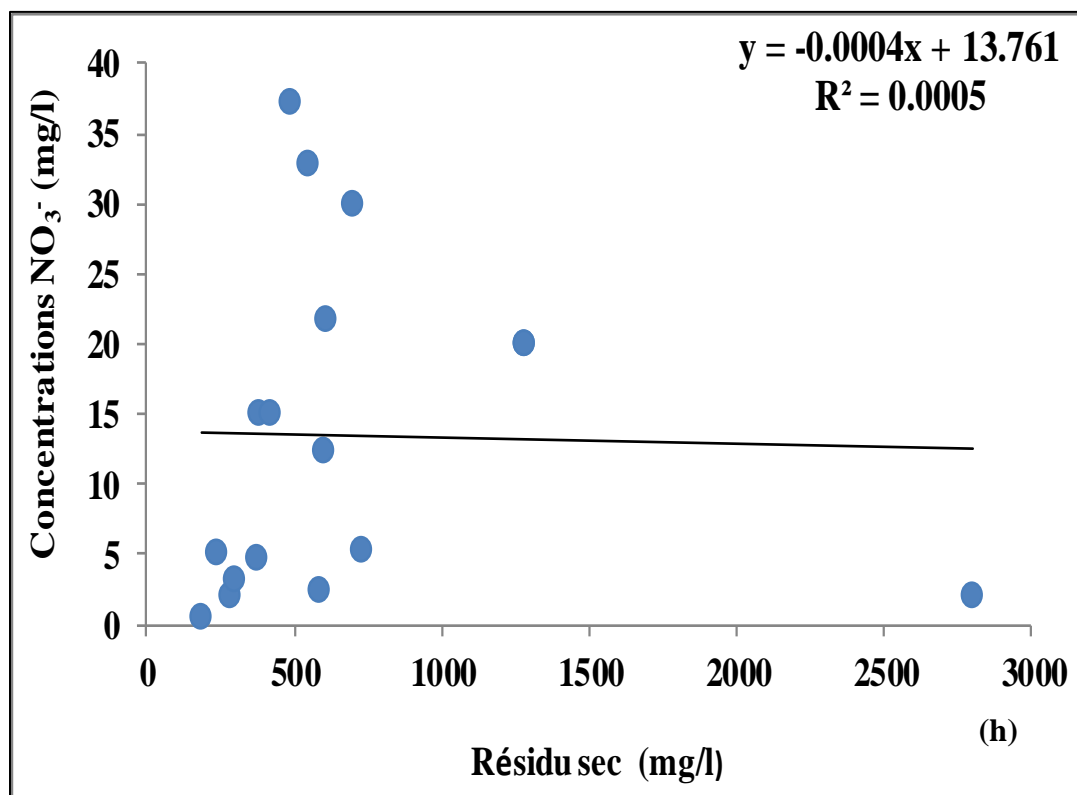


Figure. 17 : Corrélation éléments majeurs / Résidu sec (RS) des eaux

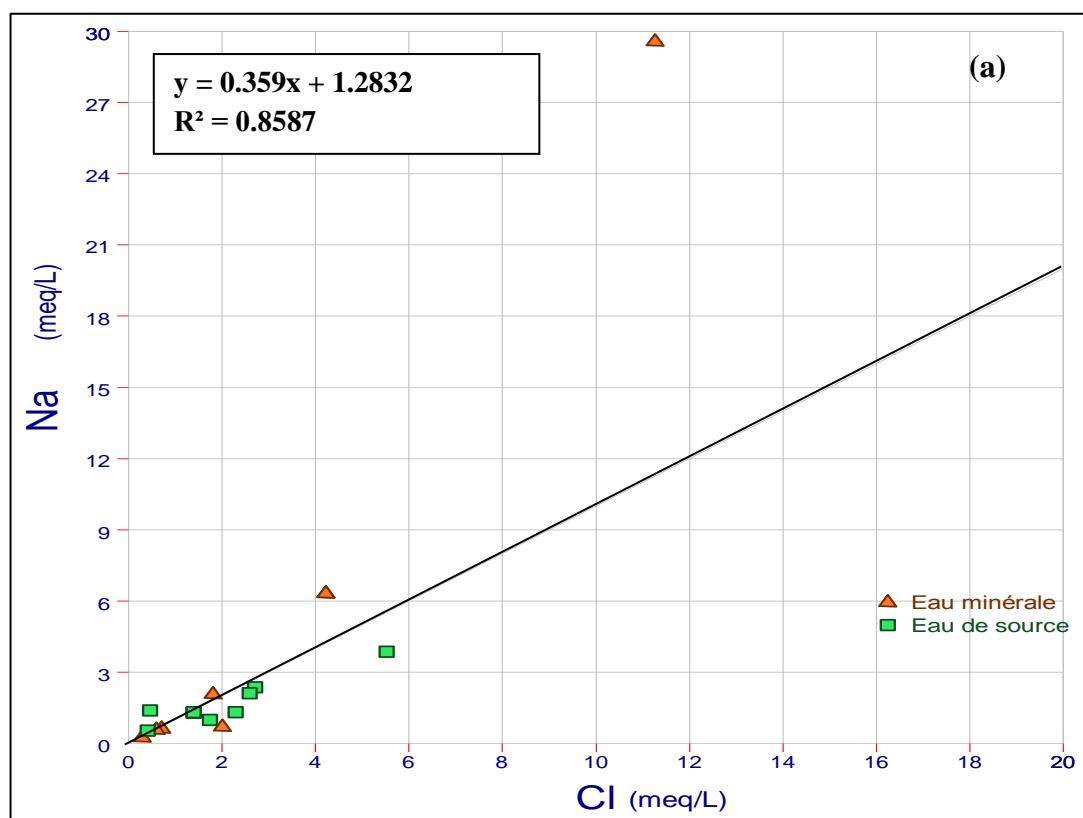


Figure 18 a : Diagrammes de corrélations de Na/Cl

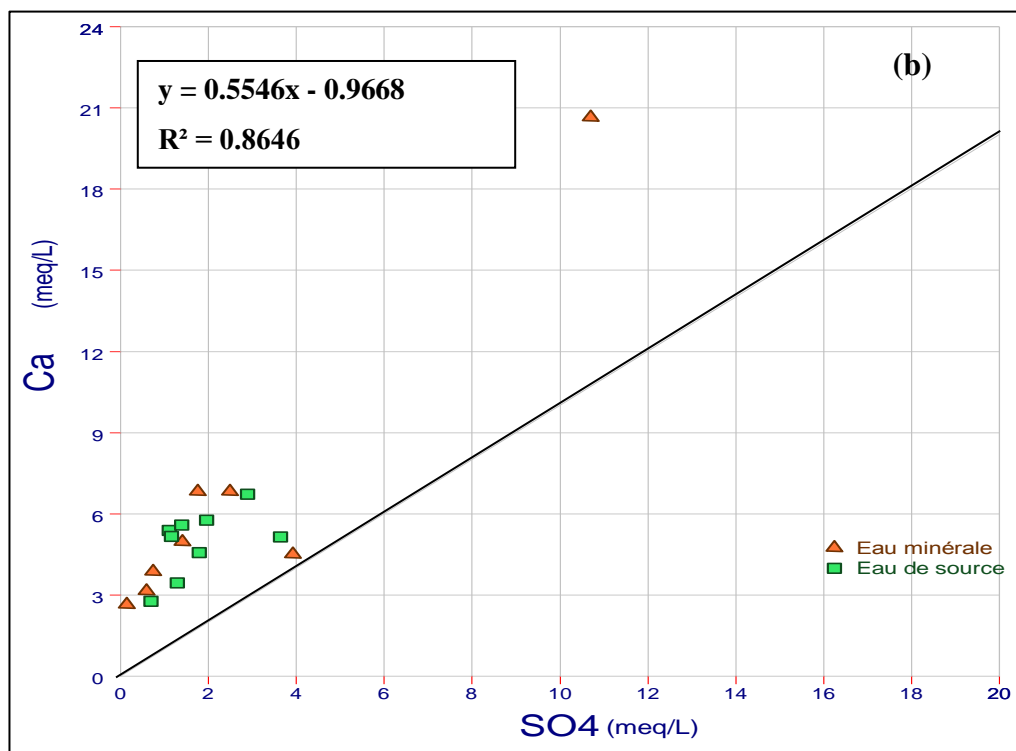


Figure 18 b : Diagrammes de corrélations de Ca/SO₄

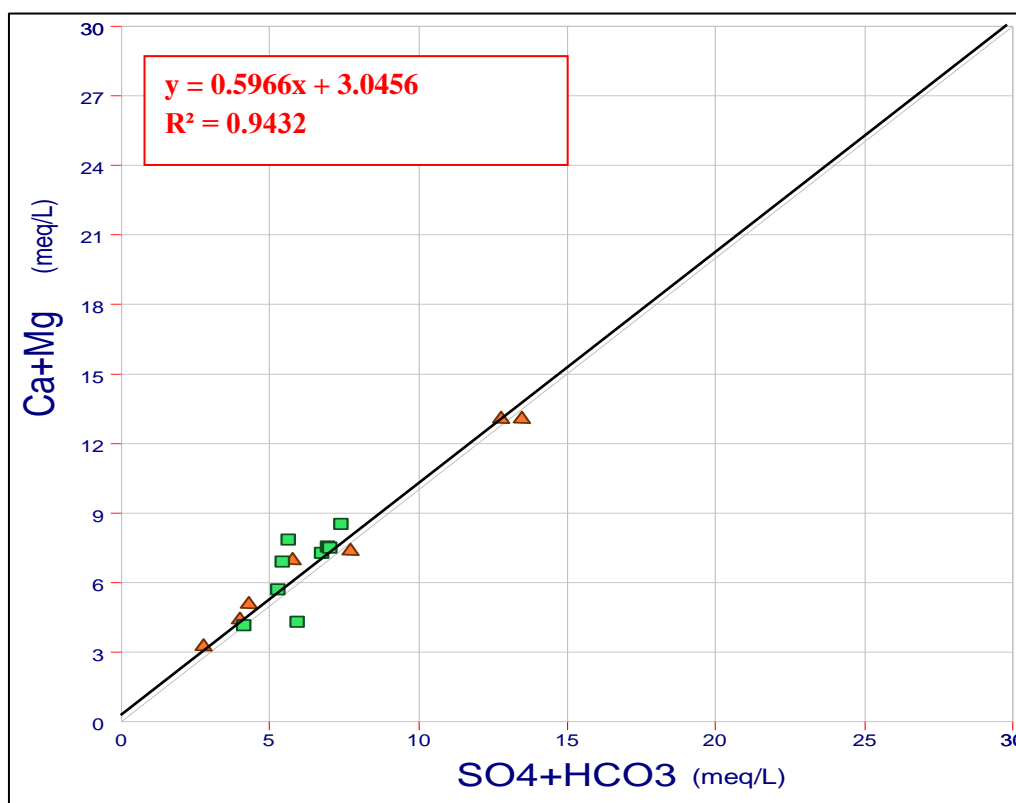


Figure 19: Relation entre $Ca^{2+} + Mg^{2+} / SO_4^{2-} + HCO_3^-$

IV.4.4. Mise en évidence des échanges de base

IV.4.4.1. La relation $[(\text{Na}^+ + \text{K}^+) - \text{Cl}^-]$ vs $[(\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}) - (\text{HCO}_3^- + \text{SO}_4^{2-})]$

Ces échanges de base, qui caractérisent les eaux souterraines, sont mis en évidence par la relation entre $[(\text{Na}^+ + \text{K}^+) - \text{Cl}^-]$ et $[(\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}) - (\text{HCO}_3^- + \text{SO}_4^{2-})]$ (Garcia et al., 2001; Abid, 2010). Ces échanges se traduisent par la relation de pente -1 tracée par la position des échantillons. Dans le cas d'absence de ces réactions, tous les points représentatifs des échantillons doivent se placer près du point d'origine (McLean et al., 2000, Abid, 2010).

Les résultats présentés dans (Figure 20), indiquent que la majorité des échantillons d'eau définissent une ligne droite ($R^2 = 0.96$) avec une pente de $-0,79$, ce qui confirme que les cations Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} et K^+ participent aux réactions d'échange cationique.

IV.4.4.2. Indice d'échange de base (I.E.B)

L'utilisation de l'indice d'échange de base (I.E.B) permet de mettre en évidence les modifications du chimisme de l'eau au cours de son trajet souterrain (Schoeller 1956). Par définition, l'indice d'échange (I.E.B), est le rapport entre les ions échangés et les ions de même nature primitivement existants dans l'eau (Schoeller 1956). Il est donné par l'expression suivante :

$$\text{I. E. B} = \frac{r\text{Cl}^- - (r\text{Na}^+ + r\text{K}^+)}{r\text{Cl}^-}$$

Les concentrations sont exprimées en méq/l

- Si l'I.E.B est négatif alors les ions Ca^{2+} et Mg^{2+} de l'eau sont échangés contre les ions K^+ et Na^+ des formations encaissantes.
- Si l'I.E.B est positif alors les ions Na^+ et K^+ de l'eau sont remplacés par les ions Mg^{2+} et Ca^{2+} des formations encaissantes.
- Si l'I.E.B = 0 alors il y a un équilibre entre les compositions chimiques de l'eau et celle du terrain encaissant.

Les résultats du calcul des indices d'échange de base des eaux sont consignés dans le Tableau 13. Les valeurs d'indice d'échange de base (IEB) montrent que les eaux embouteillées a donnée des valeurs positives pour les eaux de Lala Khedidja, Youkous, Ifri, Sidi Rached, Hirouche, Ariaaf, Djurdjura, Ovitale, Qniaa et Star (59%). Ces valeurs positives reflètent le remplacement de sodium et de potassium dans l'eau avec le calcium et le magnésium des terrains traversés. Les eaux de Mouzaia, Lavita, Hammamet, Benharoun, Thevest, Ifren et Nestle (41%) ont un indice d'échange de

base (IEB) négatif. Ces eaux échangent le calcium et le magnésium contre le sodium et de potassium des terrains traversés.

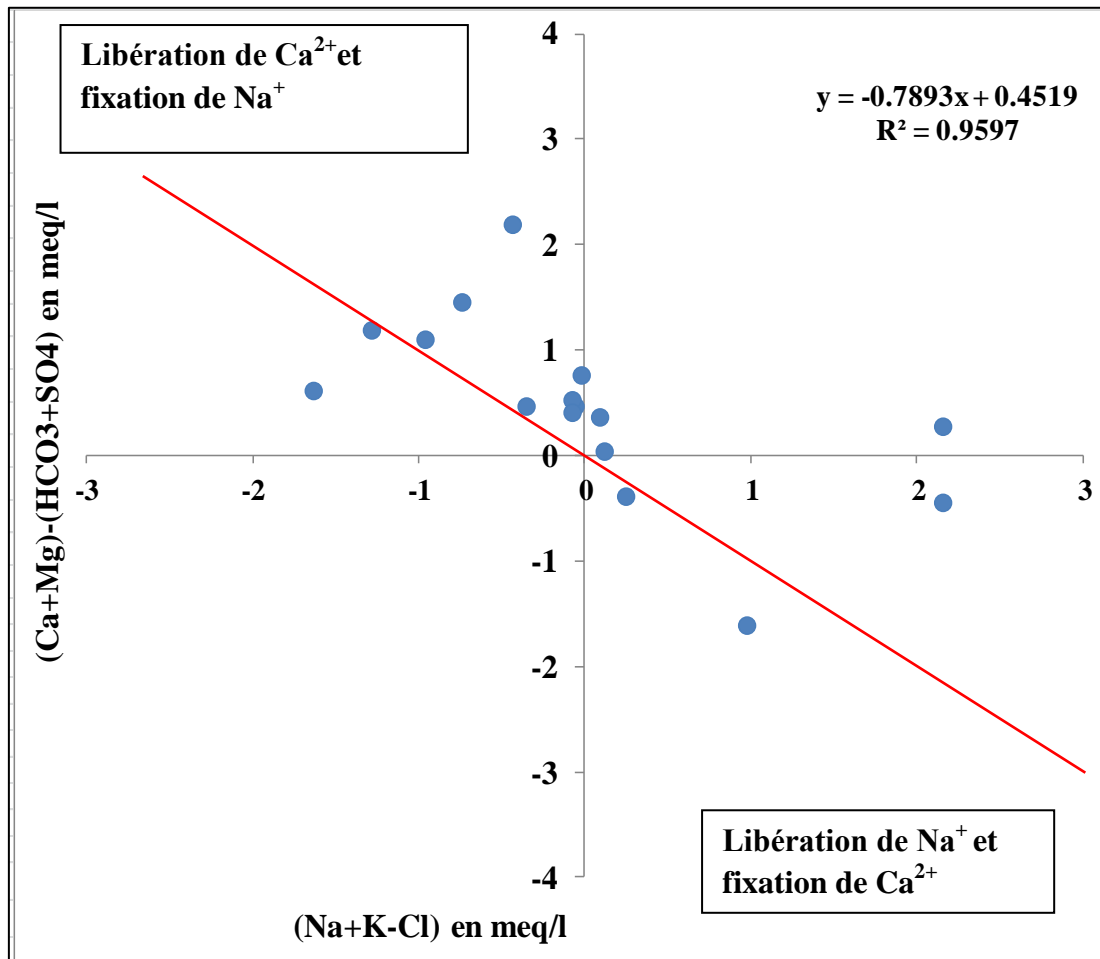


Figure 20 : Corrélation $(Na^+ + K^+) - Cl^-$ en fonction de $(Ca^{2+} + Mg^{2+}) - (HCO_3^- + SO_4^{2-})$ pour les eaux

IV.5 Analyse statistique de données hydrochimiques

IV.5.1 Statistique descriptive

Le Tableau 14 présente les caractéristiques physico-chimiques des eaux embouteillées. Le pH des eaux varie de 6,7 à 7,8 avec une moyenne de 7,32 et un écart type de 0,29. Le résidu sec (RS) montre une variation importante, avec un minimum de 187 mg/l et un maximum de 2800 mg/l pour une moyenne égale à 695 mg/l, est un écart type de 626,36 mg/l. D'une manière générale, les concentrations en ions majeurs suivent la séquence suivante : $HCO_3^- > SO_4^{2-} > Cl^- > NO_3^-$ (mg/l) pour les anions, $Ca^{2+} > Na^+ > Mg^{2+} > K^+$ (mg/l) pour les cations.

Les teneurs en cations

Les teneurs en Ca^{2+} varient de 53 à 413 mg/l avec une moyenne de 115 mg/l et un écart type de 81,24 mg/l. Les valeurs de concentration de Mg^{2+} oscillent entre 6,7 à 75 mg/l avec une moyenne de 28,89 mg/l et un écart type de 21,9 mg/l. Les teneurs de Na^+ varient entre 5,50 et 680 mg/l, avec un écart type de 159,6. Les teneurs en K^+ oscillent entre 0,5 et 10 mg/l, avec une moyenne de 2,55 mg/l et un écart type de 2,27. Les concentrations Cl^- varient de 11 à 400 mg/l, avec une moyenne de 91,55 et un écart type de l'ordre de 95,42. Les teneurs en SO_4^{2-} varient entre 7 et 514 mg/l avec une moyenne de 106,73 mg/l et un écart type de 116,28 mg/l. Les valeurs de concentration de HCO_3^- oscillent entre 160 et 1809 mg/l avec une moyenne de 387,4 mg/l et un écart type de 395,3.

Tableau 13 : Indices d'échange de base des eaux embouteillées

Nom des eaux	Na^+ (meq/l)	K^+ (meq/l)	$\text{Na}^+ + \text{K}^+$ (meq/l)	Cl^- (meq/l)	I,E,B
Eaux minérales naturelles					
Lala Khedidja	0,24	0,01	0,25	0,31	0,18
Mouzaia	6,30	0,08	6,38	4,23	-0,51
Youkous	0,58	0,12	0,70	0,72	0,03
Lavita	6,30	0,08	6,38	4,23	-0,51
Ifri	0,69	0,05	0,74	2,03	0,63
Hammamet	0,57	0,11	0,68	0,59	-0,15
Benharoun	29,57	0,3	29,82	11,3	-1,65
Thevest	2,05	0,03	2,08	1,83	-0,14
Eaux de sources					
Sidi Rached	1,27	0,06	1,33	1,41	0,05
Hirouche	0,97	0,04	1,01	1,75	0,43
Ifren	1,39	0,06	1,45	0,48	-2,03
Ariaf	3,86	0,04	3,90	5,53	0,30
Nestle	0,52	0,01	0,53	0,42	-0,27
Djurdjura	2,35	0,03	2,37	2,73	0,13
Ovitale	1,30	0,03	1,33	1,41	0,06
Qniaa	2,10	0,06	2,16	2,59	0,17
Star	1,30	0,0	1,35	2,3	0,42

Les concentrations en NO_3^- sont en moyenne de 13,48 mg/l, un minimum de 0,42 mg/l et un maximum 37,2 mg/l, avec un écart type de l'ordre de 11,86.

Comme indiqué dans le Tableau 14, quel que soit le paramètre physico-chimique analysé hormis le pH, le coefficient de variation (CV) reste supérieur à 50%, ce qui implique l'hétérogénéité des variables hydrochimiques des échantillons d'eau étudiés et les erreurs de mesures.

IV.5.2 Matrice de corrélation

Les coefficients de corrélation des différents paramètres physico-chimiques étudiés sont reportés dans le Tableau 15. Une analyse de corrélation (près de +1 ou de -1) signifie un bon rapport entre deux variables (positivement ou négativement corrélées) et une valeur autour de zéro signifie aucun rapport entre elles. Une corrélation $r > 0,7$ correspond à des données fortement corrélées tandis qu'une corrélation r entre **0,5** et **0,7**, correspond à des données modérément corrélées (Kumar and Muttan 2006, Adams et al., 2001).

Les analyses des corrélations aboutissent aux interprétations suivantes :

- le pH est corrélé négativement aux éléments majeurs,
- de fortes corrélations ($0,76 < r \leq 0,97$) existent entre les ions Ca^{2+} , Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , HCO_3^- , SO_4^{2-} , Cl^- et les variables qui caractérisent la minéralisation des eaux, comme le résidu sec (**RS**) (Tableau 2). Ceci traduit la participation de ces ions à l'acquisition de la charge saline des eaux.
- le calcium est bien corrélé au sodium, bicarbonates, chlorures, et aux sulfates
- le sodium est bien corrélé aux chlorures, sulfates, et aux bicarbonates

IV.5.3. Analyses statistiques multivariées

Pour tenter de préciser les relations entre les éléments chimiques (variables) et de regrouper les points d'eau (individus) ayant le même chimisme, nous avons réalisé une analyse en composantes principales (ACP) et une classification ascendante hiérarchique (CAH).

IV.5.3.1. Analyse en composantes principales

L'analyse en composantes principales des données physico-chimiques réalisée à partir de 10 des variables centrées réduites (pH, RS, et les ions majeurs : Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Cl^- , SO_4^{2-} , HCO_3^- et NO_3^-) pour 17 individus à l'aide du logiciel STATISTICA (Statsoft, 2010).

Tableau 14 : Statistique descriptive des éléments chimiques des eaux minérales et des eaux de sources.

	Minimum	Maximum	Moyenne	Median	Variance	Ecart type	Coef.Var.
pH	6.70	7.80	7.32	7.30	0.10	0.29	3.94
RS (mg/l)	187.00	2800.00	694.99	550.80	392326.70	626.36	90.13
Ca²⁺ (mg/l)	53.00	413.00	115.06	102.40	6599.30	81.24	70.60
Mg²⁺ (mg/l)	6.69	75.00	28.90	24.00	479.30	21.89	75.76
Na⁺ (mg/l)	5.50	680.00	83.02	30.00	25473.50	159.60	192.24
K⁺ (mg/l)	0.50	10.00	2.55	2.10	5.10	2.27	88.99
Cl⁻ (mg/l)	11.00	400.00	91.55	65.00	9105.40	95.42	104.23
SO₄²⁻ (mg/l)	7.00	514.00	106.73	68.00	13520.10	116.28	108.95
HCO₃⁻ (mg/l)	160.00	1809.00	387.40	259.02	156262.50	395.30	102.04
NO₃⁻ (mg/l)	0.42	37.20	13.48	12.39	140.60	11.86	87.99

Tableau 15 : Matrice de corrélation de Person des paramètres physico-chimiques

	pH	RS	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Na ⁺	K ⁺	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	HCO ₃ ⁻	NO ₃ ⁻
pH	1.00									
RS	-0.44	1.00								
Ca²⁺	<u>-0.59</u>	<u>0.95</u>	1.00							
Mg²⁺	-0.15	<u>0.77</u>	<u>0.57</u>	1.00						
Na⁺	<u>-0.52</u>	<u>0.96</u>	<u>0.97</u>	<u>0.61</u>	1.00					
K⁺	<u>-0.50</u>	<u>0.76</u>	<u>0.83</u>	0.43	<u>0.84</u>	1.00				
Cl⁻	<u>-0.52</u>	<u>0.95</u>	<u>0.92</u>	<u>0.71</u>	<u>0.93</u>	<u>0.70</u>	1.00			
SO₄²⁻	-0.47	<u>0.89</u>	<u>0.93</u>	<u>0.50</u>	<u>0.92</u>	<u>0.73</u>	<u>0.90</u>	1.00		
HCO₃⁻	<u>-0.49</u>	<u>0.97</u>	<u>0.96</u>	<u>0.69</u>	<u>0.98</u>	<u>0.84</u>	<u>0.89</u>	0.86	1.00	
NO₃⁻	-0.12	-0.02	-0.02	0.16	-0.19	-0.26	-0.03	-0.19	-0.08	1.00

IV.5.3.1.1. Projection des variables sur le plan factoriel (1x2)

La Figure 22 montre la projection des variables sur le plan (1x2). L'espace des variables du plan factoriel F1-F2 exprime 82,93% de la variance totale.

L'axe F1 qui présente 70,94% de la variance totale est fortement corrélé avec le résidu sec (RS), les concentrations en ions HCO_3^- , SO_4^{2-} , Cl^- , Na^+ , K^+ et Ca^{2+} . La bonne corrélation qui existe entre les différentes variables qui définissent le facteur F1 traduit une origine commune de ces ions (Tableau 16). Ce facteur explique les mécanismes prépondérants d'acquisition de la minéralisation des eaux. L'axe de F2 représente 11,99 % de la variance totale et il est déterminé par les nitrates (NO_3^-). Ce facteur reflète l'origine anthropique des nitrates liée aux engrais chimiques de type NPK et les rejets des eaux usées urbaines et domestiques.

IV.5.3.1.2. Projection des individus sur le plan factoriel (1x2)

L'axe F1 montre l'opposition entre les eaux faiblement minéralisées (Lala Khedidja, Youkous, Thevest, Nestle, Ovitale, Star, Hirouche, Sidi Rached, Ifri, Ifren, Hammamet, Djurdjura, Qniaa et Ariaf) et les eaux fortement (Mouzaia, Lavita et Benharoun) (Figure23). Les eaux faiblement minéralisées sont caractérisées par un résidu sec (RS) oscillant entre 187 et 732 mg/l, par ailleurs les eaux fortement minéralisées présentent un résidu sec (RS) variant de 1280 et 2800 mg/l, Ces eaux montrent bien l'influence des processus d'interaction eau-roche et temps de résidence sur l'augmentation de minéralisation de ces eaux (Hachaichi Zohra. 2018).

IV.5.3.2 Classification hiérarchique ascendante (CHA)

La représentation des observations dans l'arbre de classification ascendante hiérarchique (CAH) permet d'identifier une typologie des eaux à partir de leurs données physico-chimiques (Figure 24). L'application de cette technique aux eaux échantillonnées montre trois clusters :

- **Cluster 1**

Ce cluster comprend 6 échantillons (Lala Khedidja, Youkous, Thevest, Ifren, Hammamet, Nestle) qui caractérisent les eaux les moins minéralisées ($187 < \text{RS} < 588$ mg/l). En effet, la valeur moyenne de la salinité (exprimée en RS) est de 328,3 mg/l avec un écart-type de 141,5. Le pH varie de 7,2 à 7,8. Dans ce groupe le cation dominant est le Ca^{2+} suivi par le Na^+ tandis que HCO_3^- , SO_4^{2-} et Cl^- et sont les anions dominants (en mg/l) (Tableau 17). Ces eaux sont caractérisées par un faciès bicarbonaté calcique, avec l'abondance des ions HCO_3^- et Ca^{2+} .

- **Cluster 2**

Six échantillons (Ifri, Sidi Rached, Hirouche, Mont Djurdjura, Ovitale et Star) sont classés dans ce cluster qui caractérisent les eaux à minéralisation moyenne ($380 < RS < 700$ mg/l). Dans ce groupe on note la dominance de cation Ca^{2+} suivi par le Na^+ tandis que HCO_3^- et SO_4^{2-} sont les anions dominants (Tableau 17).

- **Cluster 3**

Ce cluster est composé de 5 échantillons (Mouzaia, Lavita, Ariaf, Qniaa, Benharoun) et représente des eaux très minéralisées ($602 < RS < 2800$ mg/l). En effet, la valeur moyenne de la salinité (exprimée en RS) est de 1338,8 mg/l avec un écart-type de 873,7 qui traduit la très grande variabilité des valeurs mesurées. Le pH est compris entre 6,7 et 7,5. Dans ce cluster le cation dominant est le Na^+ suivi par le Ca^{2+} tandis que HCO_3^- et SO_4^{2-} sont les anions dominants (Tableau 17).

Tableau 16 : Corrélation entre les variables et les axes de l'ACP

Variables	Factor 1	Factor 2
pH	0.56	0.14
RS	<u>-0.98</u>	-0.09
Ca^{2+}	<u>-0.98</u>	-0.02
Mg^{2+}	-0.68	-0.39
Na^+	<u>-0.99</u>	0.11
K^+	-0.84	0.26
Cl	<u>-0.95</u>	-0.09
SO_4^{2-}	<u>-0.92</u>	0.14
HCO_3^-	<u>-0.98</u>	-0.01
NO_3^-	0.09	<u>-0.95</u>

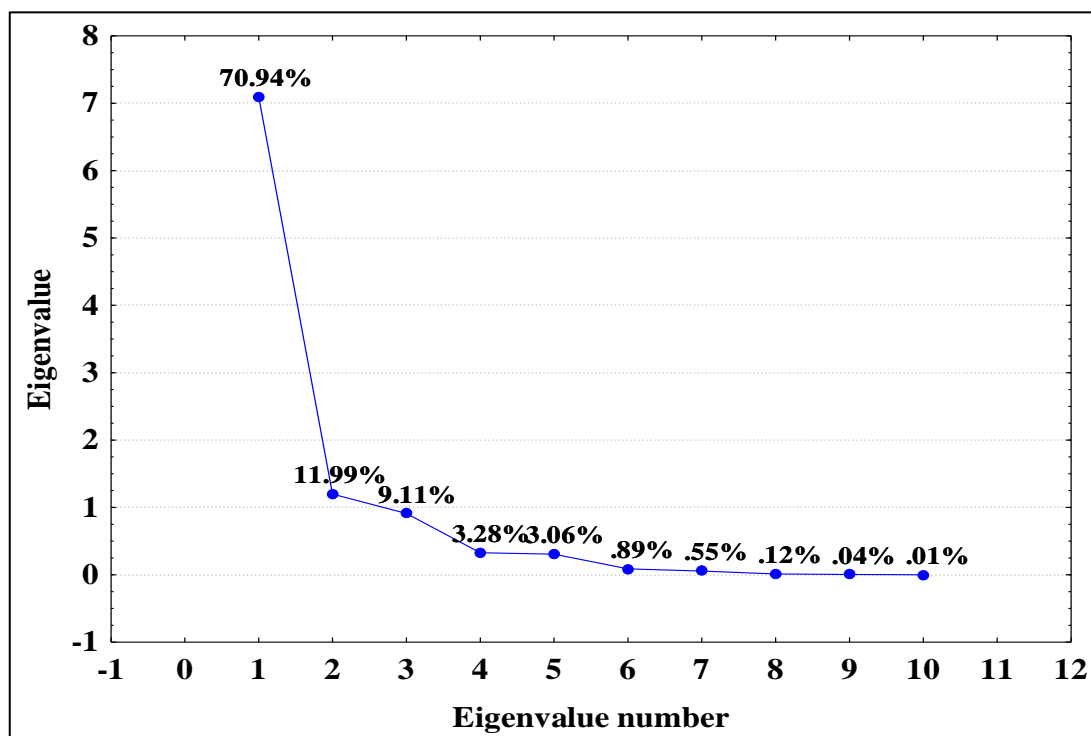


Figure 21 : Valeurs propres de l'analyse en composante principale (ACP)

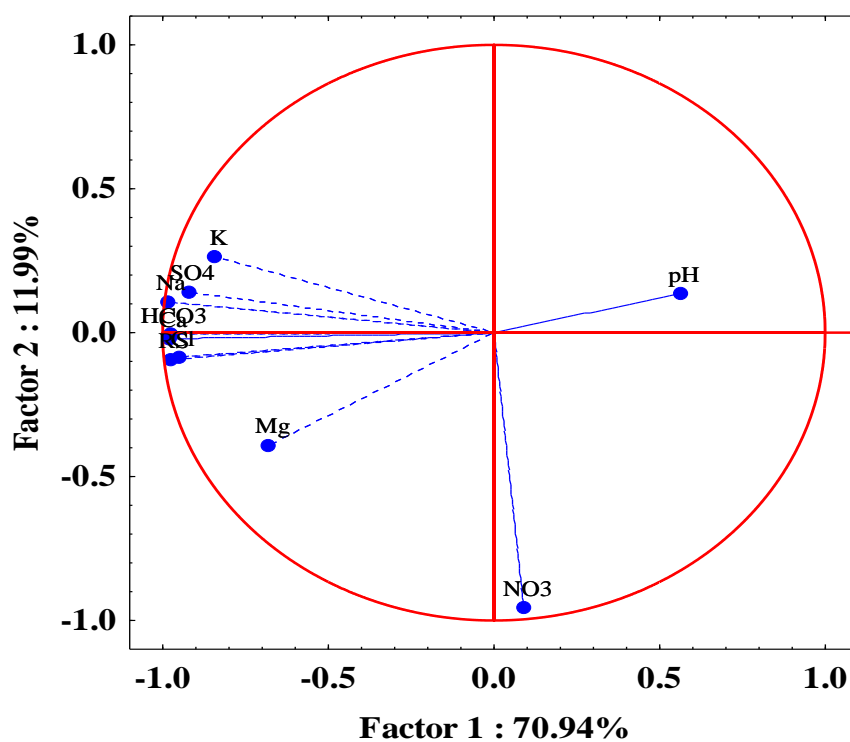


Figure 22 : Projection des variables sur le plan F1-F2 de l'ACP

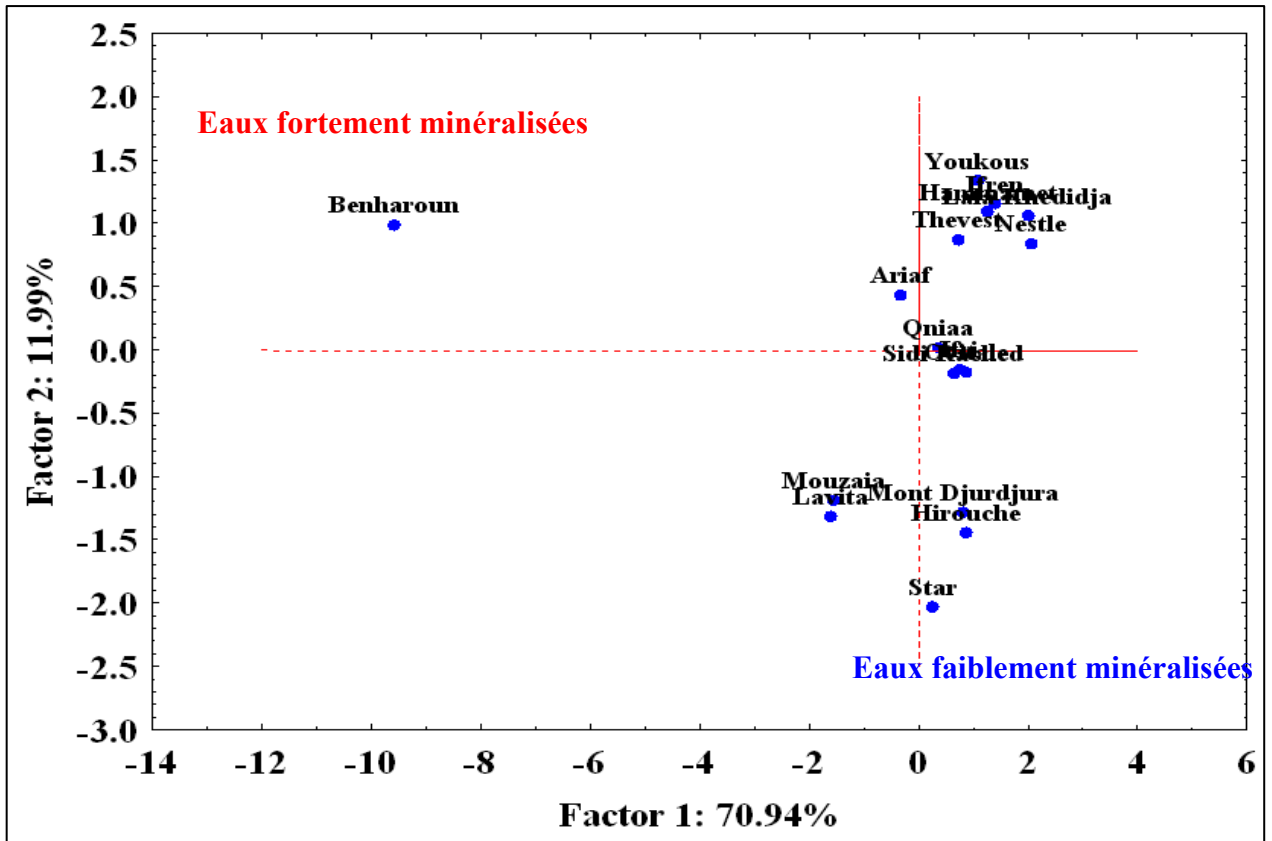


Figure23 : Projection des individus sur le plan F1–F2 de l’ACP

Tableau 17 : Statistiques élémentaires des paramètres physico-chimiques pour les trois principaux clusters

	Cluster1				Cluster2				Cluster3			
	Min	Max	Moy	Ecart type	Min	Max	Moy	Ecart type	Min	Max	Moy	Ecart type
pH	7,2	7,8	7,5	0,2	6,7	7,5	7,2	0,3	6,9	7,7	7,2	0,3
RS	187	588	328,3	141,5	602	2800	1338,8	873,7	380	700	525,1	119,8
Ca ²⁺	53	90	67,9	14,1	102,4	413	179,8	131,2	91	134,4	108,3	15,1
Mg ²⁺	7	34,1	16,4	9,4	27	75	53,8	24	6,7	33	20,6	9,6
Na ⁺	5,5	47,3	20,5	15,8	48,2	680	221,4	259,6	15,8	54	30,2	13
K ⁺	0,5	4,7	2,2	1,9	1,4	10	4	3,4	1	2,5	1,7	0,6
Cl ⁻	11	65	25,8	19,9	92,1	400	197,7	119	50	97	68,9	18,6
SO ₄ ²⁻	7	188	59,2	65,5	66,7	514	192,2	184,6	54	139	83	31,9
HCO ₃ ⁻	160	283	218,6	39,8	200,1	1809	722	646,8	214	357	277,3	55,3
NO ₃ ⁻	0,4	5	2,9	1,7	2	20	11,9	8,3	15	37,2	25,3	9,4

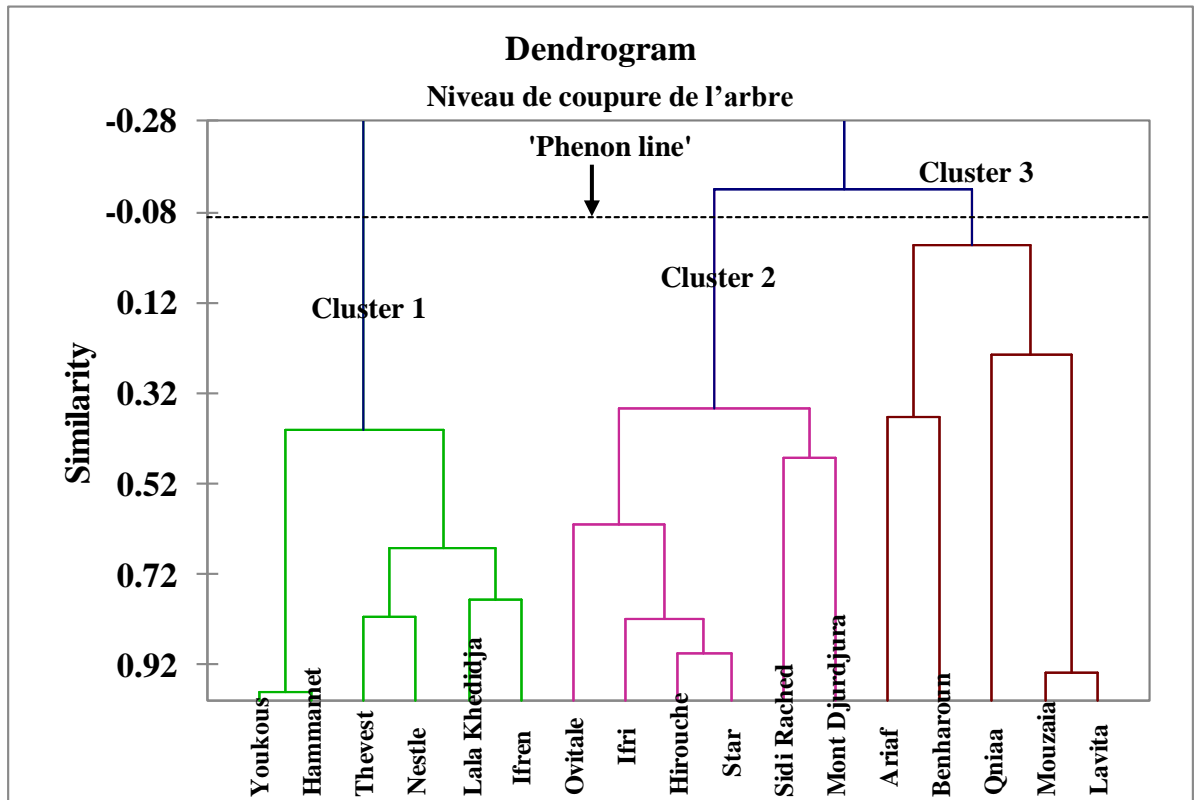


Figure 24 : Les résultats d'analyse par classification hiérarchique (Dendrogramme des individus)

IV.6 Conclusion

La Classification des eaux embouteillées en fonction du degré de minéralisation montre que les quasi-totalités des eaux (94%) sont de type oligo-minéral ou moyennement minéralisées. En outre, La classification des eaux selon la composition ionique montre que seule l'eau de Benharoun est caractérisée par des propriétés diversifiées. Elle est à la fois calcique, sulfatée, magnésienne, bicarbonatée et chlorurée. La classification des eaux selon la dureté montre que la majorité des eaux (65%) étudiées sont considérées comme des eaux très dures et le reste des eaux étudiées (35%) sont des eaux dures.

Les représentations des analyses chimiques des eaux sur les diagrammes de Piper et Schöeller-Berkaloff, Stiff, Stabler ont mis en évidence, cinq faciès hydrochimiques, bicarbonaté calcique/ magnésien, bicarbonaté sodique, chloruré-sulfaté-calcique et magnésienne, chloruré calcique, sulfaté calcique, avec une dominance du faciès bicarbonaté calcique/ magnésien. L'analyse en composantes principales (ACP) a montré que les paramètres chimiques (Na^+ , Ca^{2+} , K^+ , HCO_3^- , SO_4^{2-} et Cl^-) sont les principales variables affectant la chimie des eaux minérales naturelles et eaux de

sources étudiées. La classification ascendante hiérarchique (CHA) a permis de discriminer trois groupes d'eaux (faiblement minéralisées, modérément minéralisées et très minéralisées).

CONCLUSION GÉNÉRALE

Conclusion générale

La présente étude a permis de donner des indications précises relatives aux caractérisations physicochimiques et la classification de quelques catégories des eaux minérales naturelles et les eaux de sources en Algérie, conformément aux normes nationales et internationales. Ces indications peuvent servir à la mise en place d'une base de données qui assure aux consommateurs une information sur la qualité des eaux embouteillées selon leur nature.

À travers l'analyse de l'ensemble des textes réglementaires relatifs à l'exploitation des eaux embouteillées, la présente étude a permis de mettre en valeur la volonté des pouvoirs publics pour l'adaptation de l'Algérie aux normes internationales pour une gestion rationnelle de ces sources naturelles.

L'utilisation des méthodes hydrochimiques en combinaison avec les techniques d'analyse statistique multivariées a permis de classer les eaux embouteillées de l'Algérie en groupes homogènes.

L'étude hydrochimique a permis de mettre en évidence cinq faciès hydrochimiques, bicarbonaté calcique/ magnésien, bicarbonaté sodique, chloruré-sulfaté-calcique et magnésienne, chloruré calcique, sulfaté calcique, avec une dominance du faciès bicarbonaté calcique/ magnésien.

L'analyse en composantes principales (ACP) a montré que les paramètres chimiques (Na^+ , Ca^{2+} , K^+ , HCO_3^- , SO_4^{2-} et Cl^-) sont les principales variables affectant la chimie des eaux minérales naturelles et eaux de sources étudiées. La classification ascendante hiérarchique (CHA) a permis de discriminer trois groupes d'eaux (faiblement minéralisées, modérément minéralisées et très minéralisées).

*RÉFÉRENCES
BIBLIOGRAPHIQUES*

Références bibliographiques

- Abid K (2010)** Identification et caractérisation hydrogéologique et géochimique de la nappe du turonien dans le sud tunisien et sa relation avec les aquifères adjacents Université de Sfax, École Nationale d'Ingénieurs de Sfax; 179 p
- Achour Talet N et Abdellaoui M (2019)** Évaluation de la qualité physico-chimique des eaux embouteillées commercialisées en Algérie, Mémoire de Doctorat en Pharmacie. Université Aboubekr Belkaïd, 148 p
- Adams S, Tredoux G, Harris C, Titus R, Pietersen K (2001).** Hydrochemical characteristics of aquifers near Sutherland in the Western Karoo, South Africa. *J Hydrol* 241:91–103.
- AFSSA, Agence Française de Sécurité Sanitaire des Aliments. (2008)** Lignes directrices pour l'évaluation des eaux minérales naturelles au regard de la sécurité sanitaire, 88p.
- Appelo, C.A.J. Postama, D (1996)** Geochemistry, Groundwater and Pollution. London: Balkema, 536 p. ISBN 04 1536 421 3.
- Bekkoussa B, Jourde H, Batiot-Guilhe Ch, Meddic Med, Khaldi Abd, Azzaza H (2013)** Origine de la salinité et des principaux éléments majeurs des eaux de la nappe phréatique de la plaine de Ghriss, Nord-Ouest algérien. *Hydrol Sci J* 58(5): 1111– 1127.
- Belkhiri L, Boudoukha A, Mouni L, Baouz Toufik (2010)** Application of multivariate statistical methods and inverse geochemical modeling for characterization of groundwater — A case study: Ain Azel plain (Algeria).
- Ben Alaya M, Zemni T, Mamou A & Zargouni F (2014).** Acquisition de salinité et qualité des eaux d'une nappe profonde en Tunisie : approche statistique et géochimique, *Hydrological Sciences Journal*, 59:2, 395-419, <http://dx.doi.org/10.1080/02626667.2013.870663>
- Ben Moussa A, Mzali H, Elmejri H, et Bel Haj Salem S (2019)** Apport des outils hydrogéochimiques à l'évaluation de la qualité et l'aptitude des eaux souterraines à l'irrigation : cas de la nappe phréatique de la basse vallée de Medjerda, Tunisie Nord-Orientale. *La Houille Blanche* 2019, 5-6, 35–44. <https://doi.org/10.1051/lhb/2019053>
- Berkaloff E (1938).** Notice explicative concernant le diagramme logarithmique de la composition chimique des eaux (Rapport inédit, Direction des Travaux Publics Tunis).
- Berradia N et Serisser H (2019).** Effet de la lumière sur l'évolution de qualité physicochimique et bactériologique des eaux minérales embouteillées. Mémoire de master. Université Abdelhamid Ibn Badis-Mostaganem, 61 p
- Bligny J.C et Hartemann P. (2005).** Les eaux minérales naturelles et les eaux de source : cadre réglementaire et technique. *C. R. Geoscience* 337, 279–284
- Blum A., Chery L., Barbier J., Baudry D et Petelet-Giraud E (2002)** Contribution à la caractérisation des états de référence géochimique des eaux souterraines. Outils et méthodologie. Rapport BRGM/RP-51549-FR, 5 volumes.
- Boudra A (2007).** In: Industrie des boissons et des jus de fruits. EDPme, Algérie, 111 p.
- Bouhali A, Charef I et Cheikh K (2020).** Les eaux minérales naturelles embouteillées et commercialisées en Algérie : Qualité et vertus thérapeutiques. Mémoire de Master. Université 8 Mai 1945 Guelma, 94p
- Bouteldjaoui Fatah (2020)** Hydrogéologie, modélisation et gestion des ressources hydriques en zone semi-aride (Cas de la région de Djelfa). Thèse de Doctorat en Sciences. École Nationale Polytechnique, 237 p.
- Canellas J. (1995).** Au sujet de la définition et de la réglementation des eaux minérales naturelles. *La Houille Blanche*, N° 213.
- Cerling, T.E., Pederson, B.L., Damm, K.L.V (1989)** Sodium – calcium ion exchange in the weathering of shales: implications for global weathering budgets. *Geology* 17, 552 – 554.
- Chevalier F et Le Billac J (2012).** Classification . Fac.des Sci. Economiques. Univ. Rennes. 44p.
- Cloutier, V., et al (2008).** Multivariate statistical analysis of geochemical data as indicative of the hydro-geochemical evolution of groundwater in a sedimentary rock aquifer system. *Journal of Hydrology*, 353, 294 – 313.

Références bibliographiques

- Codex Alimentarius** : Normes Codex Stan 108-1981 pour les eaux minérales naturelles modifiées en juin 1997 et juillet 2001, Genève, Suisse.1981.
- Debieche, Taha. Hocine (2002)** Evolution de la qualité des eaux (salinité, azote et métaux lourds) sous l'effet de la pollution saline, agricole et industrielle. Application à la basse plaine de la Seybouse. Nord-Est Algérien. Thèse de Doctorat : Sciences de la Terre: Franche Comté, France: Université de Franche comté, 199 p.
- Davis, J.C. (1986)**. Statistics and Data Analysis in Geology. John Wiley & Sons Inc., New York.
- 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.
- Directive 2009/54/CE** du parlement Européen et du conseil du 18 juin 2009, relative à l'exploitation et à la mise dans le commerce des eaux minérales naturelles, Journal officiel de l'Union Européenne, 2009.
- El Yaouti, F., et al (2008)**. Salinization processes in the unconfined aquifer of BouAreg (NE Morocco): A geostatistical, geochemical, and tomographic study. Applied. Geochemistry, 24 (1), 16 – 31.
- Farch S (2017)**. Incidence des eaux embouteillées sur la dissolution de l'hydroxyapatite dentaire. Influence de différents paramètres. Thèse de doctorat. Université Djillali Liabes Sidi Bel Abbès, 251 p
- Garcia M. G., Del V. Hidalgo M., Blesa M. A (2001)**: Geochemistry of groundwater in the alluvial plain of Tucumán province, Argentina. Hydrogeol. J., Vol. 9 (6), 597-610.
- Ghodbane M (2018)** Estimation des potentialités des eaux souterraines et estimation de la pollution par les nitrates : Cas de la région de Chemora-Est Algérien. Thèse de Doctorat en Sciences, 163.
- Gouaidia L (2008)** Influence de la lithologie et des conditions climatiques sur la variation des paramètres physico-chimiques des eaux d'une nappe en Zone semi-aride, cas de la nappe de meskiana Nord-Est-Algérien. Université Badji Mokhtar-Annaba, Algérie. 130 pages
- Gower, J.C. and Legendre, P. (1986)**. Metric and Euclidean properties of dissimilarity coefficients. Journal of classification 3, 5-48.
- Güler, C., Thyne, G.D., Mccray, J.E., Turner, A.Kb (2002)**. Evaluation of graphical and multivariate statistical methods for classification of water chemistry data. Hydrogeology Journal 10, 455-474.
- Guigue S (1947)**. Les sources thermo-minérales de l'Algérie ; étude géochimique, Bulletin du service de la carte géologique
- Gutierrez. A (2003)**. Modélisation stochastique des régimes pluviométriques à l'échelle régionale pour la prévision des crues au nord-Mexique Thèse de Doctorat. Institut National Polytechnique de Grenoble ,174 p
- Hachaichi Z (2018)** Quantification de la recharge naturelle et artificielle d'un système aquifère soumis à des contraintes climatiques et anthropiques en zone semi -aride (bassin de Foussana) Tunisie centrale. Thèse de Doctorat. École Nationale d'Ingénieurs de Sfax, Tunisie. 239 p.
- Hanriot M (1911)**.In : Les eaux minérales en Algérie. *Dunod & Pinas*, Paris, France, 404 p.
- Hassane Saley A (2018)**. Évaluation des ressources en eau de l'aquifère du Continental Intercalaire/Hamadien de la région de Tahoua (bassin des Iullemeden, Niger) : impacts climatiques et anthropiques. Thèse Doctorat en Sciences de l'Université Paris-Saclay, France, 250 p.
- Hazzab A. (2011) a**. Eaux minérales naturelles et eaux de source en Algérie, Comptes Rendus Géoscience, 343, 20-31.
- Hazzab A. (2011) b**. Retrospective of natural mineral waters and spring waters in Algeria: Regulatory Framework and Technical Aspects. Desalination and Water Treatment. 36, 13–26.
- Herch A. et Langguth H. R. (1995)** Ressource et classification des eaux minérales et thermales en Allemagne. La Houille Blanche N° 213. <http://dx.doi.org/10.1051/lhb/1995020>
- JORADP (2000)**. Arrêté ministériel du 26 juillet 2000, relatif aux spéciations des eaux de boisson préemballées et aux modalités de leur présentation. Journal officiel de la République algérienne.

Références bibliographiques

- JORADP (2004).** Décret Exécutif n° 04-196 du 15 juillet 2004, relatif à l'exploitation et la protection des eaux minérales naturelles et des eaux de sources, Journal officiel de la république algérienne.
- JORADP (2006).** 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.
- JORADP (2015)** Caractéristiques de qualité des eaux minérales naturelles et des eaux de source. Journal Officiel de la République Algérienne N° 03. Du 27 janvier (2015) p. 25-28.
- Kaiser, H.F.(1958).** The Varimax criterion for analytical rotation in factor analysis. *Psychometrika* 23b, 187-200.
- Kermanshahi K Y., Tabaraki R, Karimi H, Nikorazm M, Abbasi S (2010).** Classification of Iranian bottled waters as indicated by manufacturer's labellings, *Food Chemistry*, 120 1218-1223.
- Kloppmann W., Bourhane A., Asfirane F (2011).** Méthodologie de diagnostic de l'origine de la salinité des masses d'eau, emploi des outils géochimiques isotopiques et géophysiques. Rapport BRGM/RP-60026-FR, 37P.
- Kouassi M A, Yao A K, Ake Y A et Biemi J (2011).** Application des méthodes d'analyses statistiques multivariées à l'étude de la minéralisation des eaux des aquifères fissurés de la zone Guiglo-Duekoué (Ouest de la Côte d'Ivoire). *Int. J. Biol. Chem. Sci.* 5(5): 2155-2169. <http://dx.doi.org/10.4314/ijbcs.v5i5.35>
- Kourchi K et Magri A.Y (2016)** Etude piezométrique et hydrochimique des eaux souterraines de la plaine d' Ain Oussera. Mémoire de Master. Université Ziane Achour Djelfa, 96 p .
- Kumar S; Muttan S (2006).** PCA based image fusion. *Proc. SPIE 6233, Algorithms and Technologies for Multispectral, Hyperspectral, and Ultraspectral Imagery XII*, 62331T; Doi:10.1117/12.662373.
- Labadi A.S., Hammache H. (2016)** Étude comparative des eaux minérales et des eaux de sources produites en Algérie. *Larhyss Journal*, ISSN 1112-3680, n°28, pp. 319-342.
- Marsily G. (1995).** La protection des eaux minérales et des eaux de source : des zones de protection renforcées. *La Houille Blanche*, N° 2/3. <http://dx.doi.org/10.1051/lhb/1995018>
- Mclean W., Jankowski J., Lavitt N (2000).** Groundwater quality and sustainability in an alluvial aquifer, Australia. In: Sililo O. et al. (eds) *Groundwater, past achievement and future challenges*. AA Balkema, Rotterdam, pp 567-573.
- Medfouni R (2019).** Analyse et classification Hydro chimique et statistique multivariées des eaux embouteillées en Algérie. Mémoire de Master. Université Larbi Ben M'hidi– Oum El Bouaghi, 137 p
- Mohammedi S et Yahlali N (2017)** Caractérisations, classification et statistique multivariées des eaux de l'aquifère alluvionnaire du fossé de Sebdo (NW algérien). Mémoire de Master, Université Aboubakr Belkaid – Tlemcen, 106 p.
- Najib S (2014).** Étude de l'évolution de la salinisation de l'aquifère de la Chaouia côtière (Azemmour-Bir Jdid, Maroc) : climatologie, hydrogéologie, hydrochimie et tomographie électrique. *Hydrologie*. Thèse de Doctorat Université. Chouaib Doukkali, Maroc, 258 p
- Ochoasalazar B.X (2008)** Étude conjuguée géochimique/hydrologique des relations nappe-rivière dans une zone humide : cas de la zone humide alluviale de Monbéqui, France. Thèse de Doctorat. Université Toulouse III - Paul Sabatier, 212 p.
- Olliffe, J (1856).** Sur les eaux minérales naturelles en Algérie. *J. Pharm. Chim.* 29 (3), 283–285.
- Piper AM (1944).** A graphical interpretation of water analysis. *Trans Am Geophys Union* 25:914 –928
- Rabiet, M (2006)** Contamination de la ressource en eau par les eaux usées dans un bassin versant méditerranéen: Apport des éléments majeurs, traces et terres rares. Thèse de Doctorat. Université Montpellier II Sciences et Techniques du Languedoc., 368 p.
- Rahal O (2021)** Étude du fonctionnement hydrogéologique et hydrogéochimique d'une ressource en eau en zone semi-aride. Cas de l'aquifère de F'kirina, wilaya d'Oum El Bouaghi Nord-Est Algérien. Thèse de Doctorat LMD 3ème cycle. Université de Larbi Tebessi Tébessa, 173p.

Références bibliographiques

- Rapport de presse (2007)**. Commission permanente des eaux minérales naturelles et des eaux de source. Ministère des ressources en eau du gouvernement Algérien.
- Rodier J., Legube B., Merlet N et coll (2009)** L'Analyse de l'eau. Paris: Dunod, 1526 p. ISBN 978-2-10-054179-9.
- Renard B (2005)**. Probabilités et statistiques appliquées à l'hydrologie. Cours master, mécanique appliquée au transport et à l'environnement. Cemagref, 63 p.
- Scholler H (1956)**. Géochimie des eaux souterraines : Application aux eaux de gisement de pétrole. Paris : Société Technip, 213 p.
- Sekiou F, Kellil A (2014)**. Empirical, graphical and multivariate statistical characterization and classification of bottled spring waters of Algeria. Larhyss Journal20: 225-246
- Sghaier T and Ben Abdallah M.A. (2018)**. Journal of new sciences, Agriculture and Biotechnology, 56 (3), 3671-3686
- Simler R (2009)**. Diagrammes software. Downloadable at <http://www.lha.univ-avignon.fr/LHA-Logiciels.htm>.
- StatSoft, Inc (2007)**. Data analysis software system, version 8.0. www.StatSoft.com
- Statsoft (2010)** Statistica prise en main, manuel d'utilisation de Statistica. Copyright©Statsoft 2010. 330 p. <http://www.statsoft.fr/pdf/STATISTICA-prise-en-main.pdf>
- Sawyer G.N, McCarty D.L (1967)** Chemistry of sanitary engineers, 2nd edn. McGraw Hill, New York.
- Stiff H.A (1951)**. The interpretation of chemical water analysis by means of patterns. J. Petrol. Technol. 3 (10) 15 –3. <https://doi.org/10.2118/951376-G> .
- Touhari, F (2015)** .Étude de la Qualité des Eaux de la vallée du Haut Cheliff. Thèse de Doctorat Es-Sciences. École Nationale Supérieure d'Hydraulique, 180p
- Van der Aa M. (2003)**. Classification of mineral water types and com-parison with drinking water standards, Environ. Geol., 44(5) 554–563.
- Venugopal, T., Giridharan, L., and et Jayapa rkasch, M (2008)**. Groundwater quality assess ment using chemometric analysis in the Adyar River, South India. Archives of Environmental Contamination and Toxicology, 55, 180– 190.
- Voronov A. (2000)**. Some features of mineral waters in Russia. Environ. Geol. 39 (5), 477–481.
- World HealthOrganization**. Guidelines for drinking-water quality. Reccommandations. 4th ed. Geneva: WHO; 2011
- Yidana, S.M., Ophori, D., and Banoeng-Yakubob, B (2008)**. A multivariate statistical analysis of surface water chemistrydata — the Ankobra Basin, Ghana. Journal of Environmental Management ,86, 80– 87.
- Zereg S (2019)** Impacts de l'irrigation sur la qualité des eaux souterraines des régions semi-arides. Cas de la région de Tébessa. Thèse de Doctorat en Sciences. Université Batna 2 – Mostefa Ben Boulaïd, 167