



REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE

UNIVERSITÉ ZIANE ACHOUR- DJELFA
FACULTÉ DES SCIENCES DE LA NATURE ET DE LA VIE
DÉPARTEMENT DES SCIENCES AGRONOMIQUES ET VÉTÉRINAIRES

POLYCOPIÉ DE COURS

CHIMIE ET POLLUTION DES EAUX SOUTERRAINES

DESTINÉ AUX ÉTUDIANTS DE :

1^{ÈRE} ANNÉE MASTER, EAU ET ENVIRONNEMENT

Présenté par :

Dr. BOUTELDJAOUI Fatah, MCB, Université Ziane Achour- Djelfa

Expertisé par :

Dr HACHI Mohamed, M.C.A, Université Ziane Achour- Djelfa

Dr GUENDOUZ Abdelhamid, Pr, Université Sâad Dahlab de Blida 1

ANNÉE UNIVERSITAIRE 2022/2023

AVANT-PROPOS

L'urbanisation, l'essor de l'industrie et de l'agriculture intensive ont accru, de manière chronique ou accidentelle, la pollution des ressources en eau. Cette pollution chimique provient entre autres des engrais de synthèse et des pesticides utilisés par l'agriculture et des rejets toxiques de l'activité industrielle et minière (BOUGHERIRA et al., 2017; MEHDAOUI et al., 2019).

Dans ce contexte ma contribution a été élaborée pour donner des notions de base sur les caractéristiques physico-chimiques des eaux naturelles et la détérioration de la qualité de ces eaux par les différentes sources de pollution (engrais et pesticides, rejets d'eaux usées non traitées, rejets de déchets solides non contrôlés, urbanisation, etc...).

Le manuscrit a pour objectif principal de :

Permettre à l'étudiant de bien acquérir les notions de base sur la chimie des eaux et comment faire un diagnostic général sur les eaux naturelles.

Connaitre les différents types des polluants, les principales sources de pollution des eaux et les mécanismes régissant le transfert de ces polluants.

Apprendre des connaissances scientifiques sur les principales méthodes et données pour l'évaluation de la vulnérabilité des aquifères à la pollution.

Enfin, il est à signaler que ce document s'adresse aux étudiants pour les enseignements de la qualité des eaux superficielles et souterraines dans le cadre de la spécialité Master Eau et Environnement au Département Sciences Agronomiques et vétérinaires.

TABLE DES MATIÈRES	
PREMIERE PARTIE : CHIMIE DES EAUX	
Chapitre 1 : Rappels en chimie des milieux aquatiques	01
1.1. Introduction	01
1.2. Principes chimiques généraux	01
1.2.1. La concentration d'une solution	01
1.2.1.1. Concentration molaire ou molarité (CM)	01
1.2.1.2. La molalité (Cm)	01
1.2.2. Unités utilisées en chimie des solutions	02
1.2.2.1. Équivalent chimique	02
1.2.2.2. Parties par million, parties par milliard et parties par billion	03
1.3. Principaux processus physico-chimiques	03
1.3.1. Les processus de dissolution-précipitation	03
1.3.1.1. Dissolution	04
1.3.1.2. Précipitation	04
1.3.1.3. Les processus de dissolution-précipitation des roches carbonatées	04
1.3.2. Les processus d'adsorption-désorption	06
1.3.2.1. Adsorption physique	06
1.3.2.2. Adsorption chimique	06
1.3.3. Les processus d'échanges cationiques	06
1.3.3.1. Mise en évidence des échanges de bases	07
1.3.3.1.1. Diagramme binaire	07
1.3.3.1.2. Indice d'échange de base (i.e.b)	07
1.3.4. Les processus d'oxydo-réduction	08
1.3.4.1. Le potentiel redox E	08
1.4. Rappels de thermodynamique chimique	09
1.4.1. Les réactions d'équilibre	09
1.4.1.1. Notion d'activité ionique	10
1.4.1.2. La force ionique	10
1.4.1.3. Calcul du coefficient d'activité ionique	10
1.5. Équilibre thermodynamique	11
1.5.1. L'énergie libre de Gibbs	11
1.5.2. Indice de saturation	13
1.6. Conclusion	15
Chapitre 2 : Caractéristiques physico-chimiques des eaux naturelles	16
2.1. Introduction	16
2.2. Caractéristiques physiques de l'eau :	16
2.2.1. La température (T) :	16
2.2.2. Le pH	16

2.2.3. La Conductivité :	16
2.2.4. Potentiel d'oxydoréduction (Eh) :	17
2.2.5. Turbidité	17
2.3. Caractéristiques chimiques	17
2.3.1. Le Résidu sec	17
2.3.2. La dureté totale	17
2.3.3. Titre alcalimétrique complet (TAC)	18
2.3.4. Les éléments majeurs	18
2.3.4.1. Calcium (Ca^{2+}) :	18
2.3.4.2. Magnésium (Mg^{2+}):	18
2.3.4.3. Sodium (Na^+)	19
2.3.4.4. Potassium (K^+)	19
2.3.4.5. Bicarbonates (HCO_3^-)	19
2.3.4.6. Chlorures (Cl^-)	19
2.3.4.7. Sulfates (SO_4^{2-})	19
2.3.5. Les éléments en traces	20
2.3.5.1. Strontium (Sr^{2+}) :	20
2.3.5.2. Baryum Ba^{2+}	20
2.3.5.3. Silicium (Si) :	20
2.3.5.4. Fluorure (F^-) :	20
2.4. Balance ionique	20
2.5. Conclusion	21
DEUXIEME PARTIE : POLLUTION DES EAUX	
Chapitre 1 : Origine et source de pollution des eaux	22
1.1. Introduction	22
1.2. Les principales sources de pollution	22
1.2.1. Pollution domestique	22
1.2.2. Pollution agricole	22
1.2.3. Pollution industrielle	23
1.3. Les principaux types de polluants	23
1.3.1. Les polluants physiques	23
1.3.2. Les polluants chimiques	23
1.3.3. Les polluants microbiologiques	24
1.4. Modes de transfert des polluants	24
1.4.1. Pollution ponctuelle	24
1.4.2. Pollution diffuse	25
1.4.3. Pollution temporaire	25

1.4.4. Pollution chronique	25
1.5. Les mécanismes de transfert des polluants	25
1.5.1. Les transferts physiques	25
1.5.2. Les transferts chimiques	26
1.5.3. Les transferts biologiques	27
1.6. Les indicateurs de pollution	27
1.6.1. Matières en suspension (MES)	27
1.6.2. Oxygène dissous	27
1.6.3. La demande biochimique en oxygène (DBO₅)	28
1.6.4. La demande chimique en oxygène (DCO)	28
1.6.5. La biodégradabilité	28
1.6.6. Nitrates (NO₃⁻)	28
1.6.7. Nitrites (NO₂⁻)	29
1.6.8. Ammonium (NH₄⁺)	29
1.6.9. Phosphates (PO₄³⁻)	29
1.7. Conclusion	31
Chapitre 2 : Pollution des nappes souterraines par les nitrates	32
2.1. Introduction	32
2.2. Le cycle de l'azote	32
2.2.1. Fixation de l'azote	32
2.2.2. La minéralisation (ou ammonification)	33
2.2.2.1 Facteurs influençant la minéralisation	33
2.2.3. La nitrification	33
2.2.3.1. Facteurs influençant la nitrification	34
2.2.4. La dénitrification	35
2.2.4.1. Facteurs influençant la dénitrification	35
2.4. Les sources anthropiques d'azote	36
2.4.1. Rejets eaux usées urbains ou domestiques	36
2.4.2. Épandages et fertilisation en agriculture	37
2.4.3. Rejets eaux usées industriels	38
2.5. Le transfert des nitrates dans un hydrosystème	38
2.6. Effets des nitrates sur l'environnement et la santé	38
2.6.1. Effets sur la santé humaine	38
2.6.2. Effets sur l'environnement	39

2.7. Conclusion	39
Chapitre 3 : Pollution des eaux par les éléments traces métalliques (ETM)	41
3.1. Généralités sur les éléments traces métalliques (ETM)	41
3.2. Origines des éléments traces métalliques (ETM)	41
3.3 . Toxicité des éléments traces métalliques (ETM)	44
3.4 Conclusion	46
Chapitre 4 : Évaluation et cartographie de la vulnérabilité à la pollution des eaux souterraines	47
4.1. Concept et définitions de la vulnérabilité	47
4.2. Les critères de vulnérabilité	47
4.2.1. Les critères de vulnérabilité intrinsèque	47
4.2.2. Critères de vulnérabilité spécifique	49
4.3. Classification des méthodes d'évaluation de la vulnérabilité à la pollution	49
4.3.1. Les modèles de simulation	50
4.3.2. Les méthodes statistiques	50
4.3.3. Méthodes des systèmes paramétrés	50
4.4. Méthodes existantes de cartographie de la vulnérabilité intrinsèque des aquifères	51
4.4.1. La méthode DRASTIC	51
4.4.2. La méthode SINTACS	55
4.4.3. La méthode GOD	57
4.4.4. La méthode SI (Susceptibility Index)	59
4.4.5. La méthode EPIK	62
4.4.6. La méthode RISKE	63
4.4.7. La méthode PaPRIKa	64
4.4.8. La méthode DISCO	65
4.4.9. La méthode AVI	67
4.4.10. La méthode GALDIT	68
4.5. Conclusion	70
Références bibliographiques	71
ANNEXES	81
Annexe 1 : Normes pour l'évaluation de la qualité de l'eau	81
Annexe 2 : Matériels et méthodes d'analyses de quelques paramètres de pollution	84

LISTE DES ABRÉVIATIONS

ppm : Parties par millions

ppb: Parties par milliard (billion en anglais)

ppt: Parties par billion (trillion en anglais)

meq/L : Milliéquivalents par litre

K_s : Constante de solubilité

IS : Indice de saturation

IAP : Produit d'activité ionique

i.e.b.: Indice d'échange de base

DBO₅ : Demande biochimique en oxygène, en 5 jours

DCO : Demande chimique en oxygène

EEA : Europe Environment Agency

Eh : Potentiel d'oxydoréduction

ETM : Éléments Traces Métalliques

FTU: Formazin Turbidity Unit

FUNASA : Fondation Nationale de la Santé

INERIS : Institut National de l'Environnement Industriel et des Risques

MES : Matières en suspension

NTK : Azote Kjeldahl

NTU: Néphelométric Turbidity Unit

OMS : Organisation Mondiale de la Santé

pH : Potentiel hydrogène

TAC : Titre alcalimétrique complet

LISTE DES FIGURES

PREMIERE PARTIE : CHIMIE DES EAUX	
Chapitre 1 : Rappels en chimie des milieux aquatiques	
Figure 1 : Valeurs des coefficients d'activité de certains ions en fonction de la force ionique de la solution	12
DEUXIEME PARTIE : POLLUTION DES EAUX	
Chapitre 1 : Origine et source de pollution des eaux	
Figure 2 : Les différentes sources de contamination des eaux souterraines en milieu urbain, modifié d'après Roscoe Moss Company (1990) (DATRY, 2003).	
	30
Figure 3 : Sources de pollution, contaminants et leurs effets sur la qualité des eaux. (BEN-DAOUD et al., 2012)	31
Chapitre 2 : Pollution des nappes souterraines par les nitrates	
Figure 4 : Cycle de l'azote dans le sol (MARTIN, 2003)	36
Figure 5 : Processus et flux dans le cycle global de l'azote (SIGG, et al., 2000).	37
Figure 6 : Représentation Simplifiée des transferts d'azote dans un hydrosystème (PHILIPPE, 2011)	39
Chapitre 3 : Pollution des eaux par les éléments traces métalliques (ETM)	
Figure 7 : Spéciation du zinc dans les eaux naturelles (STUMMM et MORGAN, 1996)	44
Chapitre 4 : Évaluation et cartographie de la vulnérabilité à la pollution des eaux souterraines	
Figure 8 : Organigramme de la réalisation de la carte de vulnérabilité à la pollution à partir de la méthode DRASTIC (KOUDOU, 2016).	53
Figure 9 : Système empirique GOD pour l'évaluation de la vulnérabilité d'un aquifère (FOSTER, 1987)	61
Figure 10 : Représentation schématique d'un aquifère Karstique (BAKALOWICZ, 1979).	65
Figure 11 : Paramètres de la vulnérabilité d'un aquifère discontinu fissuré adaptée par la méthode DISCO (ALLIER et al., 2008).	67
Annexes	
Figure 1 : Mesure de la turbidité	84
Figure 2 : DBO mètre	84
Figure 3 : Montage expérimental pour la mesure de la DCO	85
Figure 4 : DCO mètre	85
Figure 5 : Spectrophotomètre UV/Visible	86
Figure 6 : Spectromètre d'absorption atomique	86

Figure 7 : Dispositif de filtration	87
Figure 8 : Méthode de centrifugation	87

LISTE DES TABLEAUX

PREMIERE PARTIE : CHIMIE DES EAUX	
Chapitre 1 : Rappels en chimie des milieux aquatiques	
Tableau 1. Masses atomiques, valence et équivalent chimique des principaux ions chimiques	03
Tableau 2. Résultats des analyses chimiques d'un échantillon d'eau souterraine (concentration en mg/L)	03
Tableau 3. Coefficients de l'équation de Debye-Huckel (ATTIA, 2005)	12
Chapitre 2 : Caractéristiques physico-chimiques des eaux naturelles	
Tableau 4 : Relation entre la minéralisation et la conductivité électrique (RODIER, 1996)	17
Tableau 5 : Classification des eaux selon leur dureté totale (SAWER et MCCARTHY, 1967)	18
DEUXIEME PARTIE : POLLUTION DES EAUX	
Chapitre 1 : Origine et source de pollution des eaux	
Tableau 6 : Classification des eaux selon la DBO ₅ (Demande biochimique en oxygène) (RODIER et al, 2009)	29
Chapitre 2 : Pollution des nappes souterraines par les nitrates	
Tableau 7 : État d'oxydation de l'azote	36
Chapitre 3 : Pollution des eaux par les éléments traces métalliques (ETM)	
Tableau 8 : Principales utilisation du plomb en France (2005) (BLIEFERT et PERRAUD, 2009).	42
Chapitre 4 : Évaluation et cartographie de la vulnérabilité à la pollution des eaux souterraines	
Tableau 9 : Propriétés et le poids de chaque paramètre DRASTIC (JOURDA, 2005)	54
Tableau 10 : Critères d'évaluation de la vulnérabilité dans la méthode DRASTIC (ALLER et al., 1987).	55
Tableau 11 : Critères d'évaluation de la vulnérabilité dans la méthode DRASTIC (ENGEL et al., 1996).	55
Tableau 12 : Poids attribués aux paramètres SINTACS dans les différents scénarios de la méthode (CIVITA ,1994).	56
Tableau 13 : Critères d'évaluation de la vulnérabilité dans la méthode SINTACS.	57
Tableau 14 : Cotes attribuées au paramètre «type d'aquifère» selon la méthode GOD (MURAT et al., 2003).	58
Tableau 15 : Cotes attribuées au paramètre «impact de la zone vadose» selon la méthode GOD (MURAT et al., 2003).	58
Tableau 16 : Cotes attribuées au paramètre «Profondeur de la nappe» selon la méthode GOD (MURAT et al., 2003) .	59
Tableau 17 : Classification de l'indice GOD en fonction du degré de vulnérabilité (MURAT et al., 2003).	59

Tableau 18 : Principales classes d'occupation des sols et valeurs correspondantes (EUROPEAN COMMUNITY, 1993).	62
Tableau 19 : Poids attribués aux paramètres SI (variant de 0 à 1, du moins au plus important) (RIBEIRO, 2000).	62
Tableau 20 : Critères d'évaluation de la vulnérabilité dans la méthode SI (RIBEIRO, 2000).	62
Tableau 21 : Coefficients de pondération attribués aux critères E, P, I et K (DÖERFLIGER et ZWAHLEN, 1998).	64
Tableau 22 : Poids des paramètres de la méthode DISCO (VERNOUX et al., 2007)	66
Tableau 23 : Classes de vulnérabilité de la méthode DISCO (VERNOUX et al., 2007)	66
Tableau 24 : Catégorie de vulnérabilité de la méthode AVI (VAN STEMPTVOORT et al., 1993)	68
Tableau 25 : Poids et rangs de la méthode de GALDIT (CHACHADI and LOBO-FERREIRA, 2005)	70
Tableau 26 : Classes de vulnérabilité GALDIT (CHACHADI and LOBO-FERREIRA, 2005)	70
Annexes	
Tableau 1. Normes Algériennes des eaux superficielles et souterraines destinées à la consommation humaine	81
Tableau 2. Normes Françaises des eaux destinées à la consommation humaine (Décret 1220-2001)	82
Tableau 3. Normes Algériennes de rejets des effluents liquides industriels	83
Tableau 4 : Préparation des échantillons (Méthode manométrique)	92
Tableau 5 : Courbe d'étalonnage des nitrates	96

PREMIERE PARTIE : CHIMIE DES EAUX

Chapitre 1 : Rappels en chimie des milieux aquatiques

1.1. Introduction

Ce chapitre nous permet de donner un aperçu sur les principaux concepts chimiques des solutions aqueuses, et de comprendre l'ensemble des processus physico-chimiques entrant en jeu dans l'acquisition de la minéralisation des eaux. Les processus géochimiques impliqués dans ces réactions sont complexes, mais dépendent significativement de la solubilité de ces minéraux, de leur chimie de surface et des cinétiques de dissolution et de précipitation (ATTIA, 2005). Elles concernent les réactions de dissolution-précipitation, adsorption-désorption, échanges cationiques, réactions d'oxydo-réduction (SIGG et al., 2000). La solubilité, des minéraux dans les eaux naturelles dépend principalement de la température et de la composition chimique initiale de l'eau. Les éléments mis en solution peuvent alors se trouver sous forme d'ions simples, d'ions complexes ou réagir entre eux pour former par précipitation d'autres minéraux (APPELO et POSTAMA, 2005). Les ions simples sont par exemple Na^+ , K^+ , H^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Fe^{3+} , Al^{3+} , Cl^- , SO_4^{2-} , HCO_3^- , CO_3^{2-} , etc. Les ions complexes sont représentés par des combinaisons entre ces différents ions simples. Les coexistences des différentes espèces ioniques en solution dans l'eau ainsi que la possibilité de formation de minéraux sont dues à des phénomènes réversibles qui permettent d'appliquer différentes lois thermodynamiques (SIGG et al., 2000, APPELO et POSTAMA, 2005).

1.2. Principes chimiques généraux

1.2.1. La concentration d'une solution

Pour étudier les propriétés physiques des solutions, il nous faudra utiliser plusieurs unités de concentration. Dans la section suivante, nous présentons ces unités et les formules qui leur sont associées.

1.2.1.1. Concentration molaire ou molarité (CM)

La molarité ou concentration molaire d'une solution est le nombre de moles d'un soluté contenu dans l'unité de volume de la solution (HILL et al., 2008). Elle est exprimée habituellement en mole par litre (mol.L^{-1}).

$$C_M = \frac{n}{V} \quad (1.1)$$

n : Nombre de mole de soluté (**mol**)

V : volume de solution (**litre**)

1.2.1.2. La molalité (Cm)

La **molalité** d'une solution est le nombre de moles de soluté par kilogramme de solvant (et non de solution) (HILL et al., 2008).

$$C_m = \frac{n}{m} \quad (1.2)$$

n: Nombre de mole de soluté (**mol**)

m: Masse du solvant (**kg**)

Remarque :

Dans le cas des solutions aqueuses suffisamment diluées, la **molarité** et la **molalité** sont numériquement égales (**CM = Cm**) (HILL et al., 2008). En effet dans ces conditions, la masse d'un litre d'une solution est pratiquement égale à la masse d'un litre d'eau (**1kg**).

1.2.2. Unités utilisées en chimie des solutions

Les unités dans lesquelles sont exprimées les quantités de chaque élément sont différentes selon les paramètres que l'on veut prendre en compte. Les unités les plus rencontrées en chimie des eaux sont les milligrammes par litre (**mg/L**), les millimoles par litre (**mmol/L**), les milliéquivalents par litre (**meq/L**), les parties par million (**ppm**), les parties par milliard (**ppb**), et les parties par billion (**ppt**) (HILL et al., 2008).

1.2.2.1. Équivalent chimique

On peut définir l'équivalent comme la masse d'un corps mettant en œuvre une seule charge positive et une seule charge négative. Milliéquivalent c'est une unité utilisée par les chimistes pour la concentration des ions (**meq/L**).

$$\text{Équivalent} = \frac{\text{Masse atomique}}{\text{Valence}} \quad (1.3)$$

Exemple :

Le **tableau 2** présente la composition chimique d'un échantillon d'eau souterraine,

Calculer les concentrations des éléments chimiques majeurs en **méq/L**

1. Calcul des concentrations des cations majeurs :

- $[\text{Ca}^{2+}] = 124/20 = 6,2 \text{ méq/L}$
- $[\text{Mg}^{2+}] = 31/12,1 = 2,56 \text{ méq/L}$
- $[\text{Na}^+] = 106/22,96 = 4,62 \text{ méq/L}$

2. Calcul des Concentrations des anions majeurs :

- $[\text{SO}_4^{2-}] = 54/48 = 1,12 \text{ méq/L}$
- $[\text{Cl}^-] = 235/35,45 = 6,63 \text{ méq/L}$
- $[\text{CO}_3^{2-}] = 171/30 = 5,70 \text{ méq/L}$

Tableau 1. Masses atomiques, valence et équivalent chimique des principaux ions chimiques

Élément chimique	Masse atomique	Valence	Équivalent chimique
Calcium : Ca^{2+}	40,08	2+	20
Magnésium : Mg^{2+}	24,31	2+	12,1
Sodium : Na^+	22,96	1+	22,96
Potassium : K^+	39,10	1+	39,1
Chlorure : Cl^-	35,45	1-	35,45
Sulfate : SO_4^{2-}	96,05	2-	48
Bicarbonate : HCO_3^-	61	1-	61
Carbonate CO_3^{2-}	60	2-	30
Nitrate : NO_3^-	62	1-	62

Tableau 2. Résultats des analyses chimiques d'un échantillon d'eau souterraine (concentration en mg/L)

Ca^{2+}	Mg^{2+}	Na^+	Cl^-	SO_4^{2-}	CO_3^{2-}
124	31	106	235	54	171

1.2.2.2. Parties par million, parties par milliard et parties par billion

Dans le cas de solutions très diluées, on exprime souvent les concentrations en parties par million (**ppm**), parties par milliard (**ppb, billion en anglais**) ou même en parties par billion (**ppt, trillion en anglais**). Pour les solutions très diluées, les parties par million (**ppm**), les parties par milliard (**ppb, billion en anglais**) et les parties par billion (**ppt, trillion en anglais**) sont généralement établies en fonction de la masse (HILL et al., 2008). Ainsi, **1 ppm** de soluté dans une solution correspond à **1 g** de soluté par **1×10^6 g** de solution. Quand on applique ces unités aux solutions aqueuses diluées, on peut, en supposant qu'un kilogramme d'eau corresponde à un litre d'eau, utiliser les relations suivantes.

$$1 \text{ ppm} = 1 \text{ mg/L}, 1 \text{ ppb} = 1 \text{ } \mu\text{g/L}, 1 \text{ ppt} = 1 \text{ ng/L}$$

1.3. Principaux processus physico-chimiques

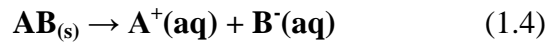
1.3.1. Les processus de dissolution-précipitation

Les réactions de dissolution/précipitation régissent la répartition des éléments entre espèces dissoutes et solides. Selon la composition de la solution, un minéral peut se dissoudre ou précipiter.

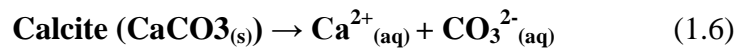
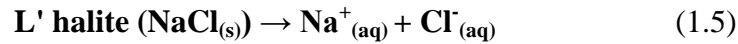
Ces réactions dépendent de la concentration de l'élément, de la concentration des autres ions dans la solution (avec une prépondérance des hydroxydes, donc du pH pour les métaux lourds) et dans la phase solide, et de la température (ATTIA, 2005).

1.3.1.1. Dissolution

La solubilité de nombreux minéraux est par ailleurs directement liée au **pH** (exemple de **Fe**, **Mn**, **Cu**) et au potentiel d'oxydo-réduction (**Eh**) du milieu. La dissolution dans l'eau d'un minéral s'écrit :



Exemples :



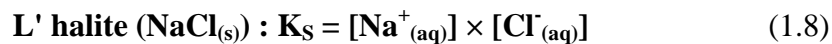
La constante de solubilité (**K_s**) d'un minéral s'écrit d'après l'équation de dissolution :

$$K_S = [A^{+}(aq)] \times [B^{-}(aq)] \quad (1.7)$$

[A⁺] et [B⁻] : concentrations en mol/L

Cette constante ne dépend que de la température et se trouve dans des tables.

Exemples :



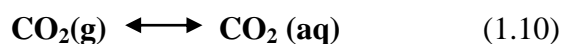
On appelle solubilité **s** d'un minéral, la quantité maximale de ce solide que l'on peut dissoudre dans un litre de solution. La solubilité augmente avec la température. Connaissant **s** on peut calculer **K_s** et réciproquement.

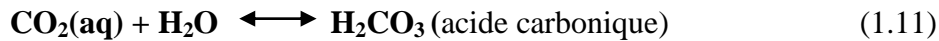
1.3.1.2. Précipitation

Les phénomènes de précipitation correspondent au passage d'une espèce de l'état dissous à l'état solide (inverse de la dissolution), représentés selon l'équilibre. La condition pour qu'un minéral précipite, lorsqu'il n'est pas encore présent dans le système (ou qu'il n'a pas précipité au pas de temps précédent), est donc que son degré de saturation soit supérieur au seuil de sursaturation critique (KESSASRA, 2017). Dans le cas contraire, s'il précipitait au pas de temps précédent, il suffit que son degré de saturation soit supérieur à 1 (KESSASRA, 2017).

1.3.1.3. Les processus de dissolution-précipitation des roches carbonatées

La dissolution ou la précipitation des roches carbonatées fait intervenir une phase gazeuse, le dioxyde de carbone **CO₂**, une phase liquide (l'eau), et une phase solide (**CaCO₃**) (BAKALOWICZ, 1979). On parle de système calco-carbonique. Les réactions de dissolution du **CO₂** sont les suivantes :





La dissolution du CO_2 est une réaction à cinétique plus lente (passage de l'interface gaz/liquide).

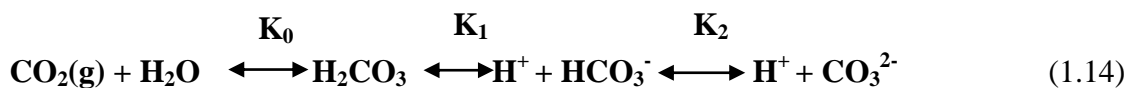
Cette mise en solution du dioxyde de carbone est suivie d'une dissociation du CO_2 dissous en ions H^+ et HCO_3^- .



Les ions bicarbonates peuvent alors être dissociés :



La distribution de ces espèces dépend du **pH** et est contrôlée par les constantes d'équilibres \mathbf{K}_{CO_2} , \mathbf{K}_1 , \mathbf{K}_2 selon l'enchaînement suivant:



Ces constantes se définissent à l'équilibre par :

$$\mathbf{K}_0 = \frac{[\text{H}_2\text{CO}_3]}{p_{\text{CO}_2}[\text{H}_2\text{O}]} \quad (1.15)$$

$$\mathbf{K}_1 = \frac{[\text{H}^+][\text{HCO}_3^-]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]} \quad (1.16)$$

$$\mathbf{K}_2 = \frac{[\text{H}^+][\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{HCO}_3^-]} \quad (1.17)$$

avec $[\mathbf{X}^+]$ représente l'activité de l'ion \mathbf{a}_x

La p_{CO_2} est fournie par la loi de Henry elle s'écrit :

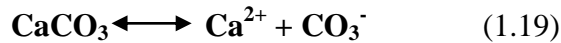
$$p_{\text{CO}_2} = 10^{-\text{pH}} \times \frac{[\text{HCO}_3^-]}{\mathbf{K}_0\mathbf{K}_1} \quad (1.18)$$

HCO_3^- représente la concentration en $[\text{HCO}_3^-]$

\mathbf{K}_0 et \mathbf{K}_1 , les constantes d'équilibre respectivement de la mise en solution du CO_2 gaz et de la première dissociation de l'acide carbonique.

$\mathbf{K}_0=10^{-1.47}$, $\mathbf{K}_1=10^{-6.35}$, $\mathbf{K}_2=10^{-10.33}$ (valeurs à 25°C d'après PLUMMER et BUSEMBERG, 1982)

La dissolution de la calcite CaCO_3 est le résultat des réactions de mise en solution du dioxyde de carbone (APPELO et POSTAMA, 2005; ZHOU et al., 2020).



L'ensemble des réactions décrites ci-dessous est le plus souvent résumé par la réaction :



1.3.2. Les processus d'adsorption-désorption

Les substances dissoutes peuvent s'adsorber sur les composants des sols et les particules solides en suspension et être ensuite désorbées (SIGG et al., 2000). De tels processus contribuent au contrôle des concentrations en métaux dans les eaux. Le terme « adsorption » est utilisé pour désigner l'accumulation d'espèces chimiques à l'interface entre la phase liquide et des surfaces solides, sans le développement d'un arrangement moléculaire à trois dimensions (STUMM et MORGAN, 1981). Elle peut être liée à des interactions (adsorption chimique), faisant intervenir de liaisons covalentes, ou physiques, où elle est interprétée en termes d'interactions électrostatiques (adsorption physique) (SPOSITO, 1989). On distingue deux mécanismes d'adsorption : l'adsorption physique et l'adsorption chimique ou chimisorption qui coexistent en fonction de la composition du milieu.

1.3.2.1. Adsorption physique : est attribuable à l'attraction électrostatique (force de Van der Waals) soluté par une surface polarisée jusqu'à maintenir l'électroneutralité. Les énergies mises en jeu dans ce mécanisme d'adsorption sont relativement faibles et il n'y a pas de formation d'une liaison chimique entre la surface et le soluté. D'une manière générale, l'intensité de fixation des cations se fait selon l'ordre décroissant suivant : $\text{H}^+ > \text{Ca}^{2+} > \text{Mg}^{2+} > \text{Na}^+$ (SIGG et al., 2000). Les ions de même valence sont d'autant moins adsorbés que le diamètre de l'ion hydraté est plus petit, ce sont les ions de diamètre plus important qui sont le mieux adsorbés.

1.3.2.2. Adsorption chimique : Dans ce processus d'adsorption, l'énergie de liaison est beaucoup plus forte et le processus est beaucoup moins réversible et parfois même irréversible. Ce type d'adsorption dépend fortement du pH et est liée à l'hydrolyse des ions métalliques. Le mécanisme qui gouverne ce type d'adsorption des ions métalliques est la complexation de la surface (SIGG et al., 2000).

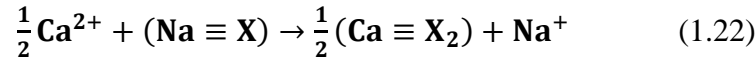
1.3.3. Les processus d'échanges cationiques

En ce qui concerne les phénomènes d'échanges de bases, leurs actions consistent au remplacement d'un ion alcalino-terreux avec un ion alcalin, ce qui se traduit dans le cas

présent par un enrichissement de la solution en ions Na^+ et K^+ et un appauvrissement en ions Ca^{2+} et Mg^{2+} .

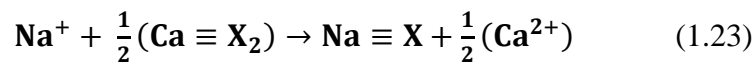
Exemples :

-Les ions Na^+ sont libérés du complexe et sont remplacés par les ions Ca^{2+} selon l'équation suivante (APPELO et al., 2005; ZHOU et al., 2020) :



Dans ces conditions, les eaux tendent souvent vers le type **Na-HCO₃** (APPELO et al., 2005).

-Dans les aquifères côtiers, lorsque l'eau de mer (riche en Na^+) pénètre dans l'aquifère, le Na^+ remplace le Ca^{2+} libéré selon l'équation suivante (APPELO et al., 2005; ZHANG al., 2020):



où **X** représente l'échangeur naturelle (les minéraux argileux par exemple)

1.3.3.1. Mise en évidence des échanges de bases

1.3.3.1.1. Diagramme binaire $[(\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}) - (\text{HCO}_3^- + \text{SO}_4^{2-})] / [(\text{Na}^+ + \text{K}^+) - \text{Cl}^-]$

Les phénomènes d'échanges de base, sont mis en évidence par la relation $[(\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}) - (\text{HCO}_3^- + \text{SO}_4^{2-})]$ en fonction de $[(\text{Na}^+ + \text{K}^+) - \text{Cl}^-]$ (GARCIA et al., 2001). Dans le cas de l'absence d'échange de base, tous les points se positionnent sur l'origine (MC LEAN et al., 2000). Lorsque cet échange de base existe, les points tendent à s'aligner sur une droite de pente **-1**.

1.3.3.1.2. Indice d'échange de base (i.e.b)

L'indice d'échange de base (i.e.b) exprime l'échange de cations entre l'eau souterraine et la matrice argileuse qui peut avoir lieu dans un aquifère, il est calculé par l'équation (1.24) de (SCHOELLER, 1963 ; KESSASRA, 2017):

$$\text{i.e.b} = \frac{\text{Cl}^- - (\text{Na}^+ + \text{K}^+)}{\text{Cl}^-} \quad (1.24)$$

Les concentrations sont 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.

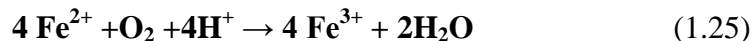
1.3.4. Les processus d'oxydo-réduction

Ces réactions jouent un rôle majeur dans l'évolution de la chimie des eaux souterraines, et sont liées souvent à l'activité biologique et bactérienne du milieu. Elles correspondent à un échange d'électron entre un donneur d'électrons, appelé réducteur, et un accepteur d'électrons, l'oxydant, les deux membres de la réaction constituant un couple redox. Des diagrammes **pH-Eh**, qui permettent de définir les réactions possibles et de prévoir la forme chimique sous laquelle est l'élément en solution, existent (ou peuvent être établis) pour un grand nombre de composants (MICHARD, 1989).

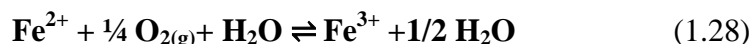
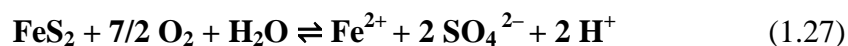
Exemples :

- Réactions d'oxydo-réduction du fer et du manganèse :

En présence d'oxygène (potentiel redox élevé), les ions ferreux (Fe^{2+}) se changent en ions ferriques (Fe^{3+}) et précipitent en hydroxyde de Fer, les ions manganeux Mn^{2+} s'oxydent et précipitent en MnO_2 (**pyrolusite**) (ATTIA, 2005). Les réactions complètes d'oxydation en milieu oxygéné de fer et de manganèse en solution sont :



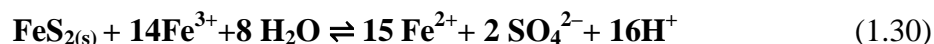
-Réactions d'oxydation de pyrite (FeS_2) en milieu acide (SIGG et al., 2000, APPELO et POSTAMA, 2005) :



-Réactions d'oxydation de pyrite (FeS_2) en milieu basique (SIGG et al., 2000, APPELO et POSTAMA, 2005):



À **pH** faible la pyrite peut aussi être oxydée par Fe^{3+} suivant la réaction suivante :



1.3.4.1. Le potentiel redox E :

Le potentiel redox d'une solution ou l'équilibre : $Aa + bB \rightleftharpoons Cc + dD + n_e^-$ est réalisé, s'exprime sous la forme (**loi de Nernst**)

$$E_h = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b} \quad (1.31)$$

Si $E_h > 0$, la solution est oxydante, Si $E_h < 0$ elle est réductrice.

avec

R, constante des gaz parfaits, $R = 1,987 \text{ cal.mol}^{-1}.\text{degr}^{-1}$.

T, température en degrés Kelvin

n, nombre d'électrons impliqués dans la réaction

F, la constante de Faraday $F = 23,06 \text{ cal.} = 96\,500 \text{ coulombs équivalents}^{-1}$

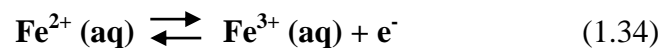
E^0 , potentiel standard ($T=25^\circ\text{C}$, $P=1\text{atm}$)

$$E^0 = \frac{\Delta G_R^0}{nF} \quad (1.32)$$

ΔG_R^0 : l'enthalpie libre standard de la réaction

$$\Delta G_R^0 = c\Delta G_f^0(C) + d\Delta G_f^0(D) - a\Delta G_f^0(A) - b\Delta G_f^0(B) \quad (1.33)$$

Prenons l'exemple de la réaction :



À 25°C on obtient :

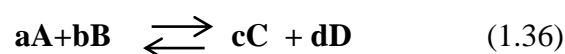
$$E_h = E^0 + 0,0592 \log \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} \quad (1.35), \text{ avec } E^0 = 0,771.$$

1.4. Rappels de thermodynamique chimique

L'étude thermodynamique permet d'étudier l'évolution chimique de l'eau en fonction de son état d'équilibre (ou de déséquilibre) vis-à-vis des minéraux primaires et néoformés de la roche-réservoir. Elle compte des interactions électrostatiques entre les différents ions « **i** » représentées par l'activité ionique.

1.4.1. Les réactions d'équilibre

Ces réactions sont nombreuses. Elles concernent les équilibres entre espèces aqueuses et minéraux ainsi que les équilibres entre espèces aqueuses elles-mêmes. Un système chimique tend vers un équilibre, pour lequel toutes les variables intensives qui le décrivent (température, pression, activités des réactifs et des produits) sont homogènes et constantes au cours du temps. Les réactions chimiques des solutions aqueuses peuvent être réversibles ou irréversible à l'état d'équilibre. La loi d'action de masse s'écrit pour une réaction d'équilibre :



Où **A** et **B** : réactifs, **C** et **D** : produits

a, **b**, **c**, **d** sont les coefficients stœchiométriques de la réaction.

$$K(T) = \frac{[C]^c[D]^d}{[A]^a[B]^b} \quad (1.37)$$

[] désignent les activités des phases solides, liquides, gazeuses ou des espèces aqueuses en solution.

T : température de la solution en °C

1.4.1.1. Notion d'activité ionique

Dans la loi d'action des masses, c'est l'activité de chaque ion qui est prise en compte. Le coefficient γ_i d'activité de l'ion **i** est une grandeur qui dépend de la température, de la charge de l'ion et surtout de la présence d'autres ions dans la solution (SIGG et al., 2000, SPOSITO, 1989). Cette activité, pour un ion donné, est reliée à la concentration par la relation suivante :

$$a_i = \gamma_i \cdot m_i \quad (1.38)$$

a_i : l'activité de l'ion **i**

γ_i : coefficient d'activité de l'espèce "**i**" dans la solution aqueuse considérée

m_i : la molalité ou la concentration en moles/ kg d'H₂O

L'activité des phases solides ou liquides pures est égale à l'unité. L'activité des phases gazeuses sera assimilée à la pression partielle des gaz. Dans les solutions très diluées, l'activité et la concentration se confondent. Dans les solutions concentrées les distances entre ions sont faibles, les interactions entre les différents ions d'une part et entre les ions et les molécules du solvant d'autre part, deviennent importantes, l'activité n'est plus égale à la concentration (SPOSITO, 1989).

1.4.1.2. La force ionique

La force ionique est calculée par la formule suivante :

$$I = \frac{1}{2} \sum m_i Z_i^2 \quad (1.39)$$

I : La force ionique de la solution.

m_i : la molalité ou la concentration en moles/ kg d'H₂O

Z_i : La charge de l'ion dans la solution

1.4.1.3. Calcul du coefficient d'activité ionique

Le coefficient d'activité est calculé par une expression de la loi de **Debye-Hückel (1923)** (ATTIA, 2005, SIGG et al., 2000, APPELO et POSTAMA, 2005):

- Pour les solutions dont les forces ioniques sont comprises entre **0.005 et 0.1**, l'équation de **Debye-Huckel** est alors :

$$\log \gamma_i = - \frac{AZ_i^2 \sqrt{I}}{1 + Ba_0 \sqrt{I}} - CI \quad (1.40)$$

Avec :

γ_i : Le coefficient d'activité ionique de l'espèce **i**

Z_i : la charge de l'espèce ionique **i**

I : La force ionique de la solution

où a_0 : rayon ionique de l'ion considéré (en Angstroms).

A et **B** sont des coefficients qui ne dépendent que de la température (Tableau 1)

-Le terme **CI** prend de l'importance pour les fortes forces ioniques et la constante **C** vaut **0,0174** à **0 °C**, **0,0410** à **25 °C** et **0,0410** à **60 °C**.

-La formule empirique de **Davies (1962)**, qui dérive du modèle physico-chimique de **Debye-Hückel**, est fréquemment utilisée en hydro-géo-chimie. Elle est applicable pour des solutions faiblement à modérément minéralisées et s'écrit :

$$\log \gamma_i = -AZ_i^2 \left(\frac{\sqrt{I}}{1+\sqrt{I}} - 0,3I \right) \quad (1.41)$$

avec **A** paramètre empirique ne dépendant que de la température (**A= 0,5** entre **0** et **30 °C**)

- Si la force ionique **I < 0.005**, l'équation de **Debye-Huckel** est alors :

$$\log \gamma_i = -AZ_i^2 \sqrt{I} \quad (1.42)$$

1.5. Équilibre thermodynamique :

1.5.1. L'énergie libre de Gibbs

L'énergie libre de Gibbs, notée **G**, combine l'enthalpie et l'entropie (équation 1.43). **G** sert à prédire la direction d'une réaction chimique en fonction de deux conditions : la température et la pression. La variation observée dans la valeur de **G** indique le comportement thermodynamique du système.

$$G = H - TS \quad (1.43)$$

H : enthalpie du système, **S** entropie du système, **T** température (en Kelvin)

- Si **G < 0**, la réaction est spontanée (se produit sans intervention extérieure) ;
- Si **G > 0**, la réaction est non spontanée (l'apport d'énergie externe est nécessaire pour que la réaction se produise) ;
- Si **G = 0**, la réaction est à l'équilibre ;

En supposant que toutes les réactions considérées se feront à une atmosphère de pression totale, la constante **K(T)**, à la température **T** est déduite de l'énergie libre standard de la réaction (Énergie de Gibbs) (DE WINDT et al., 2005):

$$\Delta G_R^0(T) = -RT \ln K(T) \iff \log K_s = -\Delta G_R^0 / 2,3RT \quad (1.44)$$

ΔG_R^0 , l'énergie libre standard de la réaction à la température **T** (**J.mol⁻¹**)

R, constante des gaz parfaits ($1,987 \cdot 10^{-3} \text{ cal. deg}^{-1} \text{ mole}^{-1}$)

T, est la température en **degrés Kelvin** ($T \text{ } ^\circ\text{Kelvin} = 273,15 + 25^\circ\text{C}$)

L'enthalpie libre standard (**J/mol**) de toute réaction peut être calculée à partir des enthalpies libres standards de formation de chaque molécule (DE WINDT et al., 2005):

$$\Delta G_R^0 = \sum \Delta G_f^0 \text{ produits} - \sum \Delta G_f^0 \text{ réactifs} \quad (1.45)$$

À l'équilibre $\Delta G^0 = 0$

Les valeurs des ΔG_R^0 25°C sont données dans les tables.

Tableau 3. Coefficients de l'équation de Debye-Huckel (ATTIA, 2005)

T ($^\circ\text{C}$)	A	B ($\times 10^{-8}$)	Ion	a_0 ($\times 10^{-8}$)
0	0,4883	0,3241	NH_4^+	2,5
5	0,4921	0,3249	$\text{K}^+, \text{Cl}^-, \text{NO}_3^-, \text{Br}^-$	3,0
10	0,4960	0,3258	$\text{OH}^-, \text{F}^-, \text{HS}^-$	3,5
15	0,5000	0,3262	$\text{SO}_4^{2-}, \text{PO}_4^{3-}$	4,0
20	0,5042	0,3273	$\text{Na}^+, \text{HCO}_3^-$	4,0-4,5
25	0,5085	0,3281	$\text{Pb}^{2+}, \text{CO}_3^{2-}$	4,5
30	0,5130	0,3290	$\text{Sr}^{2+}, \text{Ba}^{2+}$	5
40	0,5221	0,3305	$\text{Ca}^{2+}, \text{Fe}^{2+}, \text{Cu}^{2+}$	6
50	0,5319	0,3321	Mg^{2+}	8
60	0,5425	0,3338	$\text{H}^+, \text{Al}^{3+}$	9

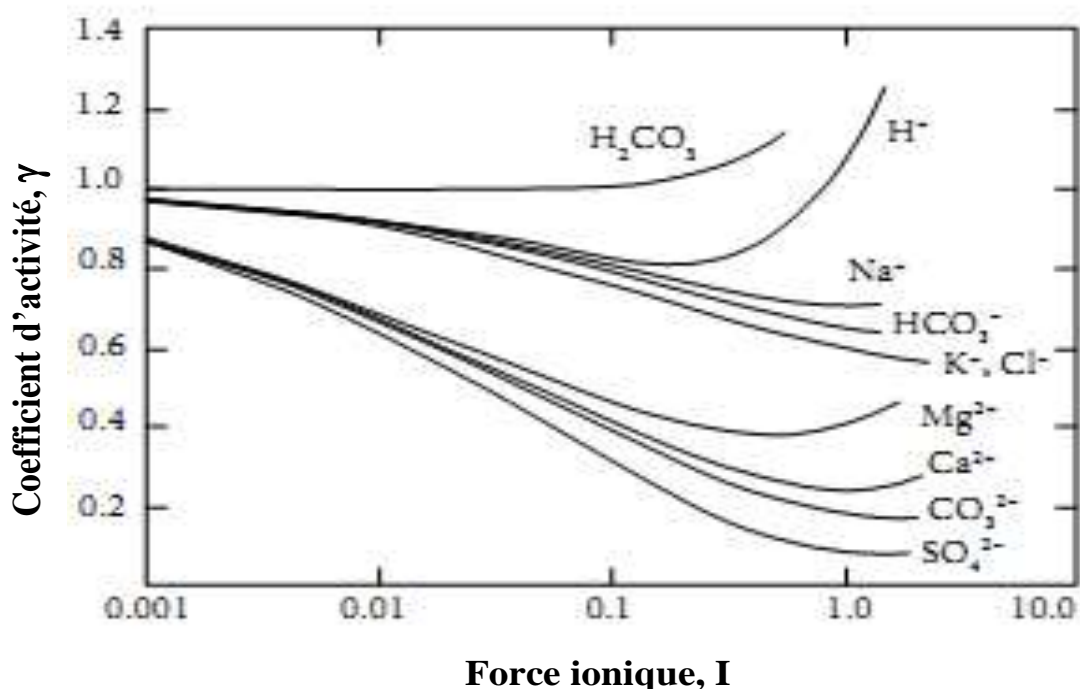


Figure 1. Valeurs des coefficients d'activité de certains ions en fonction de la force ionique de la solution (APPELO et POSTAMA, 2005).

Ce sont ces enthalpies libres standards de formation (**J/mol**), ou plus couramment les constantes de formation associées, qui constituent les bases de données des codes hydrogéochimiques.

1.5.2. Indice de saturation (IS)

L'indice de saturation **IS** est une grandeur importante et utile pour la détermination de l'état d'une solution. Il permet d'indiquer si la solution est saturée, insaturée ou encore sursaturée (APPELO et POSTAMA, 2005 ; INERIS, 2006; DE WINDT et al., 2005):

Produit d'activité ionique IAP : Lorsqu'une espèce chimique est en solution, des interactions se déroulent entre le solvant-soluté. Les ions réagissent entre eux et avant l'établissement de l'état d'équilibre, la notion d'activité ionique est introduite correspondant à la concentration active en solution.

L'indice de saturation d'une phase solide est défini comme le logarithme du ratio entre le produit des activités ioniques (**IAP**) et la constante de solubilité de la phase solide considérée (**Ks**) (POSTAMA, 2005; ZHANG al., 2020):

$$IS = \log(\Omega) = \log\left(\frac{IAP}{K_s}\right) \quad (1.46)$$

- $\Omega < 1$ ($IS < 0$) : la solution est sous-saturée par rapport à la phase solide et donc le minéral a tendance à se dissoudre (POSTAMA, 2005; ZHANG al., 2020).

- $\Omega = 1$ ($IS = 0$) : le minéral est en équilibre thermodynamique avec la solution et aucune variation de la quantité nette de minéral dissous et précipité n'est donc attendue (POSTAMA, 2005; ZHANG al., 2020).

- $\Omega > 1$ ($IS > 0$) : la solution est sursaturée par rapport au minéral et, par conséquent, elle a tendance à précipiter (POSTAMA, 2005; ZHANG al., 2020).

Exemple 1 : Indice de saturation de gypse ($\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$) à 25°C :



$$IS = \log\left(\frac{[\text{Ca}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}][\text{H}_2\text{O}][\text{H}_2\text{O}]}{K_s}\right) \quad (1.48)$$

$$\log [\text{Ca}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}] [\text{H}_2\text{O}] [\text{H}_2\text{O}] = \log [\text{Ca}^{2+}] + \log [\text{SO}_4^{2-}] + 2 \log [\text{H}_2\text{O}] \quad (1.49)$$

$[\text{H}_2\text{O}] = 1$, $\log K_s = -4.58$

$$IS (\text{gypse}) = \log [\text{Ca}^{2+}] + \log [\text{SO}_4^{2-}] - \log K_s = \log [\text{Ca}^{2+}] + \log [\text{SO}_4^{2-}] + 4,58 \quad (1.50)$$

Exemple 2 : Pour la strontianite (SrCO_3), dont la réaction de dissolution est définie par l'équation qui suit, l'indice de saturation dans une eau contenant une concentration en Sr^{2+} libre de concentration 10^{-3} M et en CO_3^{2-} libre de concentration 10^{-3} M doit être calculé comme suit (INERIS, 2006):



$$\text{avec } K_s = [\text{Sr}^{2+}] [\text{CO}_3^{2-}] / [\text{SrCO}_3(\text{s})] = 10^{-9,27} \quad (1.52)$$

$[\text{Sr}^{2+}]$ et $[\text{CO}_3^{2-}]$ représentent respectivement l'activité aqueuse de Sr^{2+} et CO_3^{2-} , $[\text{SrCO}_3(\text{s})]$ représente l'activité de la phase solide, qui est supposée constante dans le cas de la strontianite pure ou dans le cas où une phase solide pure précipite, et il est donc inclus dans la valeur de la constante d'équilibre, soit :

$$K_s = 10^{-9,27} = [\text{Sr}^{2+}] [\text{CO}_3^{2-}], \text{ dans notre cas :}$$

$$\text{IAP} = [\text{Sr}^{2+}] [\text{CO}_3^{2-}] = 10^{-3} \cdot 10^{-3} = 10^{-6}$$

$$\text{IS} = \log (10^{-6} / 10^{-9,27}) = 3,7$$

$\text{IS} > 0$, ce qui implique que la strontianite est sursaturée et donc que sa précipitation est thermodynamiquement favorisée.

Exemple 3 : Calcul du produit de solubilité de la dolomite (ATTIA, 2005):

- ΔG_f^0 (Kj/mol) (Ca^{2+}) = -552.8
- ΔG_f^0 (Kj/mol) (Mg^{2+}) = -454.8
- ΔG_f^0 (Kj/mol) (CO_3^{2-}) = -528.1
- ΔG_f^0 (Kj/mol) ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)$) = -2161.7

Réaction de dissolution de la dolomite (ATTIA, 2005, JIANG et al., 2021):



$$\Delta G_R^0 = \sum \Delta G_f^0 \text{ produits} - \sum \Delta G_f^0 \text{ réactifs} \quad (1.54)$$

$$[(-552.8) + (-454.8) + 2 \cdot (-528.1) - (-2161.7)] = 97.9 \text{ KJ/mol}$$

Calcul de la constante d'équilibre

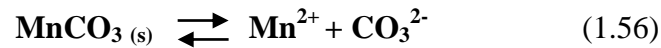
$$\log K_s = -\Delta G_R^0 / 2, 3RT \quad (1.55)$$

On a $R=8.314 \text{ J/mol. Kelvin}$, $T=25\text{C}^0 + 273=298 \text{ K}$

$$\log (K_s) = -17.16 \implies K_s = 6.9 \cdot 10^{-18}$$

Exemple 4 :

- Calculer la constante d'équilibre pour la solubilité de $\text{MnCO}_3(\text{s})$ ($25 \text{ }^0\text{C}$) (SIGG et al., 2000):



Les valeurs de G_f^0 correspondantes sont :

$$\text{MnCO}_3 (\text{s}) = -816,0 \text{ KJ mol}^{-1}$$

$$\text{Mn}^{2+} = -228,0 \text{ KJ mol}^{-1}$$

$$\text{CO}_3^{2-} = -527,9 \text{ KJ mol}^{-1}$$

$$\Delta G_R^0 = -228,0 + (-527,9) - (-816,0) = 60,1 \text{ KJ mol}^{-1}$$

$$\log K_S = -\Delta G_R^0 / 2,3 R T = -10,53$$

$$K_S = 3 \times 10^{-11} \text{ (25 } ^\circ\text{C)}$$

Exemple 5 :

- Calculer la constante d'équilibre pour les réactions d'oxydo-réduction (25 °C)



$$\text{SO}_4^{2-} = -742,0; \text{HS}^- = 12,6; \text{H}_2\text{O} = -237,18; \text{H}^+ = 0; \text{e}^- = 0$$

$$\Delta G_f^0 = 4(-237,18) + 12,6 - (-742,0) = -194,2 \text{ KJ mol}^{-1}$$

$$\text{Log } K_S = 34$$

1.6. Conclusion

L'évolution de la composition chimique de l'eau par le biais des processus physico-chimiques de dissolution-précipitation, adsorption-désorption, échanges cationiques, réactions d'oxydo-réduction, est le résultat d'un ensemble de réactions chimiques qui tendent à maintenir l'équilibre entre les minéraux, la phase aqueuse et les espèces dissoutes. Ces réactions obéissent aux lois thermodynamique qui mettent en jeu des constantes d'équilibre basées sur les activités ioniques des éléments en solution. L'analyse chimique d'une eau donne la concentration totale des éléments en solution, c'est-à-dire, des ions libres et des ions engagés dans les complexes. Le calcul de la distribution des ions entre les différentes formes simples ou complexes se fait à partir des concentrations totales, des équations de dissociation et des coefficients d'activité. Les constantes d'équilibre font intervenir les activités des espèces en solution et non les concentrations.

Chapitre 2 : Caractéristiques physico-chimiques des eaux naturelles

2.1. Introduction :

L'étude de la chimie des eaux souterraines, vient en complément à toute étude hydrogéologique (CASTANY, 1963). Elle joue un rôle important dans la détermination de sa qualité, donc la possibilité de son utilisation pour l'alimentation en eau potable ou d'autres usages (irrigation, industrie...etc.). La composition ionique des eaux souterraines varie sensiblement en fonction, des caractéristiques chimiques de la pluie et des eaux de surface, des propriétés des sols de ruissellement et de la nature lithologique de la roche encaissante (APPELO et POSTAMA, 1996). Les eaux des précipitations ruissellent, s'infiltrent, se chargent en composants des sols et des roches mères dont elles peuvent acquérir des sels minéraux en grande quantité (calcium, magnésium, sulfates...) ou d'autres composés comme le fer, le manganèse (GHODBANE, 2018).

2.2. Caractéristiques physiques :

2.2.1. La température (T) :

La température joue un rôle important dans la solubilité des sels et des gaz et par conséquent sur la conductibilité. Elle varie en fonction de la température extérieure (l'air), des saisons, de la nature géologique et de la profondeur du niveau d'eau par rapport à la surface du sol (DEBIECHE, 2002). Les directives de l'Organisation Mondiale de la Santé (OMS) fixent 12°C le niveau guide de la température de l'eau destinée à la consommation humaine, et à 25°C, la température à ne pas dépasser (RODIER et al, 2009).

2.2.2. Le pH

Le pH d'une eau est une mesure de son acidité ou de son alcalinité. Le pH des eaux naturelles est lié à la nature des terrains traversés. Dans la plupart des eaux naturelles, le pH dépend de l'équilibre calco-carbonique : $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2 \leftrightarrow \text{CaCO}_3 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ (2.1) (RODIER et al, 2009). Généralement, les valeurs de pH des eaux naturelles sont comprises entre 6 et 8,5 (RODIER et al, 2009).

2.2.3. La Conductivité :

La conductivité mesure la capacité de l'eau à conduire le courant entre deux électrodes métalliques de 1 cm² de surface, séparées l'une de l'autre de 1 cm. La mesure de la conductivité permet d'apprécier rapidement mais très approximativement la minéralisation de l'eau et de suivre son évolution (Tableau 1).

2.2.4. Potentiel d'oxydoréduction (Eh) : Ce paramètre nous permet de prévoir l'état des ions chimiques dans l'eau et la direction des réactions chimiques (oxydation ou réduction) (DEBIECHE, 2002).

2.2.5. Turbidité

La turbidité est liée à la présence de particules organiques diverses, d'argile, de colloïdes de plancton, etc. Elle est exprimée généralement en NTU (Néphelométric Turbidity Unit) ou FTU (Formazin Turbidity Unit) (RODIER et al, 2009). Pour l'eau potable, les directives de l'OMS fixent comme valeur limite 5 unités NTU (OMS, 2008).

Tableau 4 : Relation entre la minéralisation et la conductivité électrique (RODIER, 1996)

Conductivité électrique	Taux de minéralisation
0-100 $\mu\text{S}/\text{cm}$	Minéralisation très faible
100-200 $\mu\text{S}/\text{cm}$	Minéralisation faible
200-333 $\mu\text{S} / \text{cm}$	Minéralisation moyenne
333-666 $\mu\text{S} / \text{cm}$	Minéralisation moyenne accentuée
666-1000 $\mu\text{S} / \text{cm}$	Minéralisation moyenne importante
> 1000 $\mu\text{S} / \text{cm}$	Minéralisation élevée

2.3. Caractéristiques chimiques

2.3.1. Le Résidu sec

Le résidu sec représente la minéralisation totale de l'eau, la détermination du résidu sec sur l'eau non filtrée permet d'évaluer la teneur en matières dissoutes et en suspension d'une eau ; la mesure après filtration correspond aux matières dissoutes (RODIER et al, 2009). Pour des raisons de saveur, l'OMS recommande une valeur limite de 1000 mg/l dans l'eau destinée à la consommation humaine (OMS, 2008).

2.3.2. La dureté totale

La dureté d'une eau a un caractère naturel lié au lessivage des terrains traversés et correspond à la teneur en calcium et en magnésium (RODIER et al, 2009). Elle peut être temporaire ou permanente. La dureté temporaire, appelée aussi la dureté carbonatée est causée par la présence de calcium et de bicarbonates de magnésium. La dureté permanente, également appelée la dureté non carbonatée est due à la présence de sulfates, chlorures et nitrates de calcium et de magnésium (FUNASA, 2013).

La dureté est mesurée par le titre hydrotimétrique exprimé en °F (degré français); 1 °F correspond à 10 mg de carbonate de Ca^{2+} dans 1 litre d'eau. Les eaux provenant de terrains calcaires et surtout de terrains gypseux peuvent avoir des duretés élevées susceptibles

d'atteindre 1g/l de CaCO₃, par contre les eaux en provenance de terrains cristallins, métamorphiques ou schisteux auront des duretés très faibles (RODIER et al, 2009).

La dureté totale est déterminée par l'équation suivante (TODD, 1980) :

TH = 2,497 Ca + 4,117 Mg (2.2), où les concentrations de Ca et Mg sont exprimées en meq/l

Tableau 5 : Classification des eaux selon leur dureté totale (SAWER et MCCARTHY, 1967)

TH (CaCO ₃ en mg/l)	Type d' eau
< 75	Douce
75-150	Modérément dure
150-300	Dure
>300	Très dure

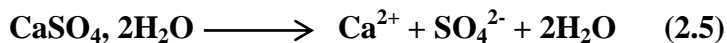
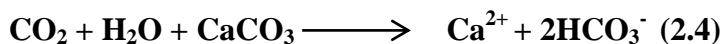
2.3.3. Titre alcalimétrique complet (TAC)

Le titre alcalimétrique complet (TAC) est l'expression de la teneur totale de l'eau en hydroxydes, carbonates et bicarbonates alcalins et alcalino-terreux. Entre les pH de 7.65 et 8.3, l'essentiel du TAC est constitué par les bicarbonates. Le TAC correspond à la somme (RODIER et al, 2009) :

$$\text{TAC} = [\text{HCO}_3^-] + 2 [\text{CO}_3^{2-}] + [\text{OH}^-] - [\text{H}_3\text{O}^+] \quad (2.3)$$

2.3.4. Les éléments majeurs

2.3.4.1. Calcium (Ca²⁺) : Cet élément est fréquent dans les roches sédimentaires, il provient essentiellement de la dissolution des roches carbonatées (CaCO₃) suite à la présence du gaz carbonique (DEBIECHE, 2002). Le calcium peut provenir également des formations gypsifères (CaSO₄, 2H₂O), 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 CaCO₃ (OMS, 2008).

2.3.4.2. Magnésium (Mg²⁺) : Il provient de la dissolution des roches magnésiennes, dolomitiques (CaMg(CO₃)₂) et des minéraux ferromagnésiens, il provient aussi de formations métamorphiques telles que les micaschistes. Le processus de dissolution se fait selon les réactions suivantes (EDMUNDS et al., 1982):





La cinétique de dissolution de la dolomite est plus lente que la calcite.

2.3.4.3. Sodium (Na^+)

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 :

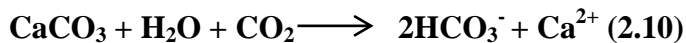


2.3.4.4. Potassium (K^+)

Le potassium résulte de 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).

2.3.4.5. Bicarbonates (HCO_3^-)

Les ions bicarbonates se forment à partir de la dissolution des minéraux carbonatés par des eaux chargées en gaz carbonique lors de son l'infiltration dans le sous-sol, selon la réaction suivante (DEBIECHE, 2002):



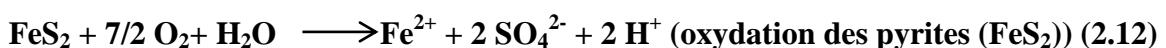
2.3.4.6. Chlorures (Cl^-)

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).

2.3.4.7. Sulfates (SO_4^{2-})

Dans les eaux souterraines, les sulfates proviennent de 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), la barytine (BaSO_4), la célestite (SrSO_4) et l'epsomite ($\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$), ils peuvent provenir également de l'oxydation de 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).

Les réactions de dissolution de gypse s'écrivent (DEBIECHE, 2002):





2.3.5. Les éléments en traces

2.3.5.1. Strontium (Sr^{2+}) :

Le strontium est un métal alcalinoterreux. Dans la nature le strontium est présent surtout dans les roches volcaniques et évaporitiques (BAKALOVICZ, 1994). Il s'y trouve sous forme de célestine (SrSO_4) et de strontianite (SrCO_3) (DEBIECHE, 2002). La célestite accompagne généralement les formations évaporitiques associée au gypse (CARRÉ, 1975). Le strontium peut également se substituer à Ca^{2+} dans les roches carbonatées et sulfatées en raison de la similitude de leur rayon ionique (MATHESS, 1974).

2.3.5.2. Baryum Ba^{2+}

Le Ba^{2+} provient essentiellement de la dissolution de barytine: BaSO_4 ou de sulfates mixtes de Ba et Sr. La limite de solubilité du BaSO_4 atteint 2.5 mg/l dans l'eau pure à 20°C. L'OMS indique, pour l'eau destinée à la consommation humaine, une valeur guide de 0,7 g/L alors que les directives du Conseil des communautés européennes ne considèrent pas ce paramètre (RODIER et al, 2009).

2.3.5.3. Silicium (Si) :

La silice dans la nature se trouve sous forme SiO_2 , d'origine essentiellement naturelle, liée aux formations silicatées (argiles, formations métamorphique) (DEBIECHE, 2002). Dans les eaux froides de faible profondeur, les teneurs en SiO_2 proviennent en grande partie du sol où les phénomènes d'altération des argiles ont lieu. Une eau potable de bonne qualité ne contient pas plus de 20 mg/L de silice (RODIER et al, 2009).

2.3.5.4. Fluorure (F^-) :

Le fluor peut être dans différents minéraux, comme par exemple dans la fluorine calcium (CaF_2), minéral essentiellement lié à des gisements hydrothermaux, ou dans les fluor-apatites ($\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH}^-, \text{F}^-, \text{Cl}^-)$). Les phyllosilicates tels que la muscovite et l'illite contiennent des traces de fluor qu'ils peuvent libérer lors d'échange ou de dégradation (TRAVI, 1988).

2.4. Balance ionique

Le calcul de la balance ionique permet de tester la validité des résultats, en se basant sur le principe d'équilibre des charges des cations et des anions de l'eau.

La balance ionique (BI) d'une eau se détermine par la formule suivante :

$$\text{BI (en \%)} = \frac{\sum C^+ - \sum A^-}{\sum C^+ + \sum A^-} \times 100 \quad (2.14)$$

NB. $\sum C^+ = [\text{Ca}^{2+}] + [\text{Mg}^{2+}] + [\text{Na}^+] + [\text{K}^+]$; $\sum A^- = [\text{HCO}_3^-] + [\text{SO}_4^{2-}] + [\text{Cl}^-] + [\text{NO}_3^-]$

[E] = Concentration en **meq.L⁻¹** de l'élément E.

Normalement, pour une analyse de bonne qualité, la balance ionique ne doit pas dépasser 5 % (HEM, 1989).

2.5. Conclusion

La composition chimique des eaux souterraines dépend des caractéristiques chimiques de la pluie et des eaux de surface, des propriétés des sols, de la nature des roches traversées au cours de l'infiltration et du temps de contact de l'eau avec les minéraux et enfin du temps de renouvellement de l'eau de la nappe par l'eau d'infiltration. Les influences anthropiques comme le retour des eaux d'irrigation dans les régions à forte activité agricole peuvent également contribuer significativement à la minéralisation des eaux souterraines.

L'interprétation des résultats des analyses chimiques, en tenant compte du contexte géologique et hydrogéologique du réservoir aquifère, permettra de mieux comprendre les mécanismes d'acquisition de la minéralisation des eaux, ainsi que son évolution spatiale et temporelle.

DEUXIEME PARTIE : POLLUTION DES EAUX

Chapitre 1 : Origine et source de pollution des eaux

1.1. Introduction

Les eaux souterraines représentent une importante ressource exploitée pour la consommation humaine et pour l'utilisation dans les domaines agricoles et industriels. Ces eaux sont souvent menacées par la contamination par des polluants de natures différentes : biologique, chimique ou physique (HAMZA et al., 2008). L'urbanisation, l'essor de l'industrie et de l'agriculture intensive ont accru, de manière chronique ou accidentelle, la pollution des eaux superficielles et souterraines. Cette pollution chimique provient entre autres des engrais de synthèse et des pesticides utilisés par l'agriculture et des rejets toxiques de l'activité industrielle et minière. Le ruissellement des pluies et les infiltrations dans le sol entraînent la pollution vers les cours d'eau et l'océan (BOUGHERIRA et al, 2017).

La prévention contre la pollution des nappes constitue une étape importante à laquelle les scientifiques consentent de plus en plus d'effort. Pour pouvoir réagir efficacement face à cette pollution et préserver la ressource en eau, une bonne connaissance de la nature des contaminants, de leur provenance, de leur mode et de leur vitesse de propagation s'avère être un atout précieux (PENNEQUIN D. 2000, HAMZA et al., 2008).

1.2. Les principales sources de pollution

La pollution de l'eau souterraine est provoquée par les rejets des activités domestiques **et** urbaines, agricoles ou industrielles, dont l'eau est le véhicule de transport et de dissémination idéal (CASTANY, 1982).

1.2.1. Pollution domestique

Elle provient des rejets d'eaux usées domestiques et municipales (lavage des rues, arrosages). Les eaux pluviales (CASTANY, 1982). Les ordures ménagères accumulées dans des décharges sauvages ou non aux normes libèrent des lixiviats riches en polluants qui peuvent être transférées à la nappe (ES SAOUINI, 2015). Les eaux usées domestiques sont généralement chargées en matière organique, azote et phosphore, micro-organismes.

1.2.2. Pollution agricole

La pollution est étendue dans l'espace et dans le temps ; elle est chronique et concerne de grandes surfaces. Elle est causée principalement par l'utilisation massive des engrais et des produits phytosanitaires et pesticides (CASTANY, 1982). Le transfert des engrais et pesticides à la nappe se fait soit par infiltration sur l'ensemble de la surface cultivée, soit par rejet dans des puits perdus, des gouffres et bétoires. La pratique de l'irrigation accélère le transfert. Ces produits utilisés en agriculture sont à l'origine de la présence des nitrates et des éléments traces métalliques (Zn, Cu, Pb,...) dans ces eaux (METAHRI, 2012).

1.2.3. Pollution industrielle

Elle provient des rejets industriels, thermiques et chimiques (CASTANY, 1982)

Cette pollution est caractérisée par (CASTANY, 1982; ES SAOUINI, 2015) :

- des matières organiques et graisses (industries agro-alimentaires)
- des hydrocarbures (raffineries)
- des métaux (traitement de surface métallurgique)
- des acides, bases et produits chimiques divers (industries chimiques)
- de l'eau chaude (circuits de refroidissement des centrales thermiques)
- des matières radioactives (centrales nucléaires)

1.3. Les principaux types de polluants**1.3.1. Les polluants physiques**

Les trois principaux agents physiques de pollution sont la chaleur, le transport de matières solides en suspension et la radioactivité (CASTANY, 1982).

Polluants radioactifs : La radioactivité est potentiellement le plus dangereux des polluants physiques (CASTANY, 1982). Les sources de ces isotopes radioactifs proviennent, des centrales nucléaires et des activités de retraitement, en grande partie, des eaux résiduaires des hôpitaux ou de certaines roches (radon dans les granits) (ATTIA, 2005).

Les matières solides en suspension (MES) : Les particules fines en suspension sont soit d'origine naturelle (l'érosion des sols, les poussières emportées par le vent ou les incendies de forêt) ou produites par l'industrie agroalimentaire, l'industrie chimique et les stations d'épuration classées (ES SAOUINI, 2015).

La chaleur : L'élévation de la température provoque des effets écologiques sur la vie aquatique (développement des algues). Elle diminue la solubilité de l'oxygène (CASTANY, 1982). La pollution thermique peut être naturelle, dans le cas des sources chaudes ou liée à l'utilisation de l'eau comme liquide de refroidissement dans les centrales thermiques et nucléaires (ES SAOUINI, 2015).

1.3.2. Les polluants chimiques

Les métaux lourds : Les métaux lourds les plus souvent rencontrés dans la nature sont : le plomb (Pb), le mercure (Hg), le cadmium (Cd), le chrome (Cr), le cuivre (Cu), le nickel (Ni), le zinc (Zn). Certains de ces métaux lourds sont associés aux processus naturels (l'altération de la roche mère), tandis que, d'autres résultent des activités anthropiques (déchets industriels métallurgiques, pratiques agricoles ...) (ATTIA, 2005). Les métaux lourds sont des polluants dangereux du fait qu'ils sont toxiques à faible concentration et en plus ils ne

sont pas biodégradables et ils sont bioaccumulables dans les sols et dans les tissus des organismes vivants (CASTANY, 1982; ATTIA, 2005).

Les sels minéraux dissous : Leur présence dans l'eau souterraine est susceptible de la rendre impropre à la consommation humaine (nitrates (NO_3^-), nitrites (NO_2^-), phosphate (PO_4^{3-}), fluorure (F^-)). Ces polluants ne sont pas toxiques, mais présentent un danger pour l'environnement (phénomène d'eutrophisation) s'ils sont employés d'une façon trop intensive (ATTIA, 2005).

Les polluants organiques :

Les pesticides : les produits phytosanitaires d'origine minérale, végétale organique de synthèse, plus couramment appelés pesticides (DETAY, 1997). L'origine de ces substances se trouve dans les activités agricoles, mais aussi non agricoles comme le désherbage des espaces verts et des jardins (ATTIA, 2005). Leur évolution dans le sol, aboutissant à des dérivées toxiques (CASTANY, 1982). Plusieurs auteurs, ont montré que la biodégradation de ces polluants dépend de la température du sol, la vie biologique des horizons du sol, la profondeur et le PH (SCHIERHOLS et al., 2000).

La directive européenne du 15/07/90 relative aux normes de qualité des eaux potables stipule, en ce qui concerne les pesticides, que la concentration maximale admissible dans les eaux destinées à la consommation humaine, ne doit pas dépasser 0,1 $\mu\text{g/l}$ de substance prise individuellement et 0,5 $\mu\text{g/l}$ pour l'ensemble des pesticides (DETAY, 1997).

Les hydrocarbures : les hydrocarbures proviennent essentiellement d'effluents des usines à gaz, de l'industrie pétrolière et de la pétrochimie. Ces produits regroupent différents produits pétroliers (pétrole brut, pétrole raffiné, kérosène, essences, fuel, lubrifiants, huiles à moteurs).

1.3.4. Les polluants microbiologiques

La pollution microbiologique résulte de la présence dans l'eau de microorganismes qui sont véhiculés par l'eau et sont responsables de beaucoup de maladies épidémiques d'origine hydrique. Les bactéries virus et protozoaires proviennent essentiellement de fosses septiques, des décharges, des épandages d'eaux usées, de l'élevage (ATTIA, 2005).

1.4. Modes de transfert des polluants

1.4.1. Pollution ponctuelle

La contamination des eaux souterraines est dite ponctuelle lorsque la source de pollution est identifiable et ne contamine qu'une zone restreinte (inférieure à quelques kilomètres carré)

(ES SAOUINI, 2015, ATTIA, 2005). C'est le cas, par exemple, des sols pollués par des émissions locales de poussières, ou d'aquifères contaminés par des fuites d'hydrocarbures dans des réservoirs (ATTIA, 2005).

1.4.2. Pollution diffuse

Elle est causée par la diffusion de multiples polluants dans le temps et dans l'espace. Les exemples les plus courants sont : Les zones industrielles qui libèrent de nombreux polluants dans l'atmosphère, les activités agricoles qui répandent des substances telles que les nitrates et pesticides sur de très grandes surfaces, les gaz des véhicules automobiles (ATTIA, 2005). Les mécanismes de transfert de ces polluants dépendent, fortement, non seulement des caractéristiques du produit (doses, paramètres physico-chimiques...) et du milieu (type de sol, activité microbienne...) mais aussi du climat et de la période d'application (ES SAOUINI, 2015).

1.4.3. Pollution temporaire (accidentelle)

Elle peut-être causée par l'émission exceptionnelle de matière polluante à la suite d'un incident au cours duquel des matières dangereuses sont déversées (mauvaise manœuvre en usine, accident de la circulation...) (EL TABACH, 2005).

1.4.4. Pollution chronique

Pollution chronique est une pollution permanente due aux émissions répétées ou constantes des polluants très rémanents (qui persistent après la disparition de la source). Elle est plus insidieuse et plus dommageable, moins spectaculaire et peut passer inaperçue (pollution agricole par les nitrates ; contaminations par hydrocarbures à partir de sols pollués) (ES SAOUINI, 2015).

1.5. Les mécanismes de transfert des polluants

1.5.1. Les transferts physiques

- **Volatilisation :**

C'est le passage d'une substance à l'état gazeux qui permet de diminuer la concentration du contaminant dans le milieu (EL TABACH, 2005). Les molécules organiques sont susceptibles de se volatiliser. Lorsque le produit est pur cette volatilisation est calculée à partir de la tension de vapeur saturante décrivant l'équilibre entre phase gazeuse et liquide (ATTIA, 2005). Les substances très volatiles, comme l'essence, le benzène et les hydrocarbures chlorés, peuvent préférentiellement échapper à partir du sol contaminé dans l'air du sol et dans l'atmosphère libre (ES SAOUINI, 2015).

- **La dispersion :**

C'est un phénomène de mélange essentiellement lié à l'hétérogénéité des vitesses microscopiques au sein du milieu poreux. Elle est caractérisée par un changement de

direction et de vitesse d'une particule, souvent liée aux mouvements de la nappe et à l'hétérogénéité du milieu poreux. Le processus de dispersion hydrodynamique des polluants contribue ainsi à leur étalement dans le temps et dans l'espace tridimensionnel de l'aquifère (PENNEQUIN, 2000). On distingue deux mécanismes de dispersion :

La dispersion mécanique dépend des caractéristiques du milieu : taille des pores, hétérogénéité, granulométrie, etc. Le processus de dispersion provoque la diminution de la concentration et du temps de transfert des contaminants, tandis que le volume des panachés contaminés augmente (EL TABACH, 2005; ES SAOUINI, 2015).

La diffusion moléculaire d'un soluté se produit sous l'effet de gradient de concentrations : La substance migre d'une zone de forte concentration vers une zone de faible concentration (EL TABACH, 2005). Dans les nappes, c'est la dispersion convective qui prédomine.

- **Filtration :**

L'effet de filtration par les sols et les roches est un phénomène physique et chimique complexe. Il comprend l'enlèvement des particules plus grandes par déformation mécanique, et l'adsorption des particules plus petites en suspension (bactéries, des flocons d'hydroxyde de fer, etc). Le transport des particules en suspension peut être limité mécaniquement par la taille des pores et la taille des micro-organismes ou de particules (ES SAOUINI, 2015).

- **Dilution :**

La dilution du soluté avec l'eau souterraine diminue la concentration du polluant, donc sa nocivité (. L'importance de ce phénomène est prédominante dans l'aquifère. La dilution est fonction des apports d'eau ou renouvellement (CASTANY, 1982). Comme par exemple la drainance entre deux aquifères ou les relations hydrauliques avec un cours d'eau situés aux environs du panache (ES SAOUINI, 2015).

1.5.2. Les transferts chimiques

- **Dissolution-Précipitation**

le long du trajet d'écoulement des eaux souterraines, les matières dissoutes peuvent être précipitées lorsque l'évaporation et la transpiration augmentent leurs concentrations au-delà des limites de saturations (climat aride) ou lorsque les eaux souterraines de compositions chimiques différentes sont mélangées. La capacité de l'eau pour dissoudre les substances est augmentée par des acides inorganiques et organiques ainsi que par l'augmentation de la température (ES SAOUINI, 2015). L'évolution de l'équilibre réactionnel est fonction de nombreux paramètres (concentrations respectives dans la phase aqueuse, composition du sol, température, pH, pression,...) (BOURGOIS et MOSZKOWICZ, 1997).

- **Adsorption**

L'adsorption est la propriété qu'ont certains corps solides de retenir les molécules d'autres corps (à l'état gazeux ou liquide) à leur surface. On distingue deux mécanismes d'adsorption: L'adsorption physique qui est le résultat de réactions impliquant de liaisons physico-chimiques de faible énergie (échange d'ions et forces de Van der Waals) et l'adsorption chimique qui concerne les liaisons chimiques de forte énergie (liaisons covalentes) (EL TABACH, 2005, ATTIA, 2005). Les constituants du sol les plus susceptibles d'être impliqués dans le processus sont ceux qui possèdent une grande surface spécifique (cas des argiles) ou encore des sites très réactifs sur lesquels peuvent se fixer diverses substances (cas de la matière organique) (HENNIA, 2007).

1.5.3. Les transferts biologiques

La biodégradation d'un composé organique en condition aérobie (O₂ présent) ou anaérobie (absence d'oxygène) peut être définie comme une réaction de réduction catalysée biologiquement (BOURGOIS et MOSZKOWICZ, 1997). Elle conduit fréquemment à la conversion d'un composé organique en un produit inorganique. Une telle conversion est appelée minéralisation. Ce processus est destructif, ce qui est particulièrement intéressant pour l'atténuation naturelle ; à condition que les produits néoformés (métabolites) aient une toxicité moindre, ce qui n'est pas toujours le cas (ES SAOUINI, 2015, EL TABACH, 2005).

1.6. Les indicateurs de pollution

1.6.1. Matières en suspension (MES)

Les matières en suspension comprennent toutes les matières minérales ou organiques insolubles qui sont en suspension dans l'eau. Elles incluent les argiles, les sables, les limons, les matières organiques et minérales de faible dimension, le plancton et autres micro-organismes de l'eau (RODIER et al, 2009). Elles dépendent de la nature des terrains traversés, de la saison, de la pluviométrie, des rejets, du développement des microorganismes (BENKADDOUR, 2018).

1.6.2. Oxygène dissous

La quantité d'oxygène en solution dans une eau régit les réactions d'oxydoréduction et présente une évolution identique à celle du Potentiel d'oxydoréduction (Eh) (DEBIECHE, 2002). La solubilité de l'oxygène est fonction de la pression atmosphérique, de la température et de la salinité : la saturation en O₂ diminue lorsque la température et l'altitude augmente. Ce paramètre est utilisé essentiellement pour les eaux ; une eau très aérée est généralement

sursaturée en oxygène, alors qu'une eau chargée en matières organiques dégradables par les micro-organismes est pauvre.

1.6.3. La demande biochimique en oxygène (DBO₅)

La DBO₅ mesure la quantité d'oxygène nécessaire pour oxyder la matière organique biodégradable par voie biologique (bactéries), cette analyse s'effectue à une température de 20°C pendant 5 jours à l'obscurité (BENKADDOUR, 2018). Elle est exprimée en mg O₂/l. Le paramètre DBO₅ est utilisé pour établir un classement qualitatif des eaux et définir l'altération du milieu par les matières organiques biodégradables (RODIER et al, 2009).

1.6.4. La Demande chimique en Oxygène (DCO)

La demande chimique en oxygène (DCO), est la quantité d'oxygène nécessaire pour la dégradation chimique de toute la matière organique biodégradable ou non contenue dans les eaux à l'aide de dichromate de potassium (K₂Cr₂O₇) à 150⁰C, en milieu acide et en présence de sulfate d'argent (Ag₂SO₄) jouant le rôle de catalyseur d'oxydation et de sulfate de mercure (II) (HgSO₄) permettant de complexer les ions chlorure. L'excès de dichromate de potassium est dosé par le sulfate de fer et d'ammonium (FeSO₄(NH₄)₂SO₄, 6H₂O) (ECKENFELDER, 1982). Elle est exprimée en mg O₂/l.

1.6.5. La biodégradabilité

La combinaison des 2 paramètres globaux de pollution DCO et DBO₅ permet une bonne approche de la biodégradabilité, qui traduit l'aptitude d'un effluent à être décomposé ou oxydé par les microorganismes qui interviennent dans le processus d'épuration biologique des eaux (BENKADDOUR, 2018). Le rapport DCO/DBO₅ donne une première estimation de la biodégradabilité de la matière organique d'un effluent. On convient généralement des limites suivantes (RODIER et al, 2009).

DCO/DBO₅ < 3 effluent facilement biodégradable

3 < DCO/DBO₅ < 5 effluent moyennement biodégradable

DCO/DBO₅ > 5 effluent difficilement biodégradable, voire non biodégradable

1.6.6. Nitrates (NO₃⁻)

Les nitrates (NO₃⁻), représentent la forme oxydée finale de l'azote après l'étape de la nitratisation correspondant à la transformation des NO₂⁻ en NO₃⁻ (BENKADDOUR, 2018). Dans les eaux souterraines, les nitrates proviennent principalement de l'épandage d'engrais azotés, chimiques ou organiques (THIERRIN, 1990). Une quantité non négligeable de NO₃⁻ provient aussi du cycle biologique naturel de l'azote, soit par décomposition de la matière

organique, soit par production active de la part de certaines plantes. L'OMS recommande pour les eaux destinées à la consommation humaine une valeur limite de 50 mg/L (NO_3^-) (RODIER et al, 2009). Les directives du Conseil des communautés européennes indiquent comme niveau guide 25 mg/L et comme concentration maximale admissible 50 mg/L (NO_3^-) (RODIER et al, 2009).

1.6.7. Nitrites (NO_2^-)

Les nitrites ou azote nitreux, représentent une forme moins oxygénée et moins stable (DEBIECHE, 2002). C'est un passage entre les nitrates et l'ammonium, c'est une forme toxique. Pour l'eau destinée à la consommation humaine, l'OMS recommande une valeur guide provisoire de 3 mg/L (NO_2^-) et précise qu'il doit être tenu compte aussi de la concentration en nitrates de telle façon que la somme des rapports des concentrations (en nitrites et nitrates) par rapport à leurs valeurs guides respectives doit être inférieure à 1 (RODIER et al, 2009).

Tableau 6 : Classification des eaux selon la DBO 5 (Demande biochimique en oxygène)
(RODIER et al, 2009)

DBO ₅	Qualité
3 < DBO ₅ < 5	Très bonne
5 < DBO ₅ < 8	Bonne
DBO ₅ > 8	Moyenne
	Mauvaise, voire très mauvaise

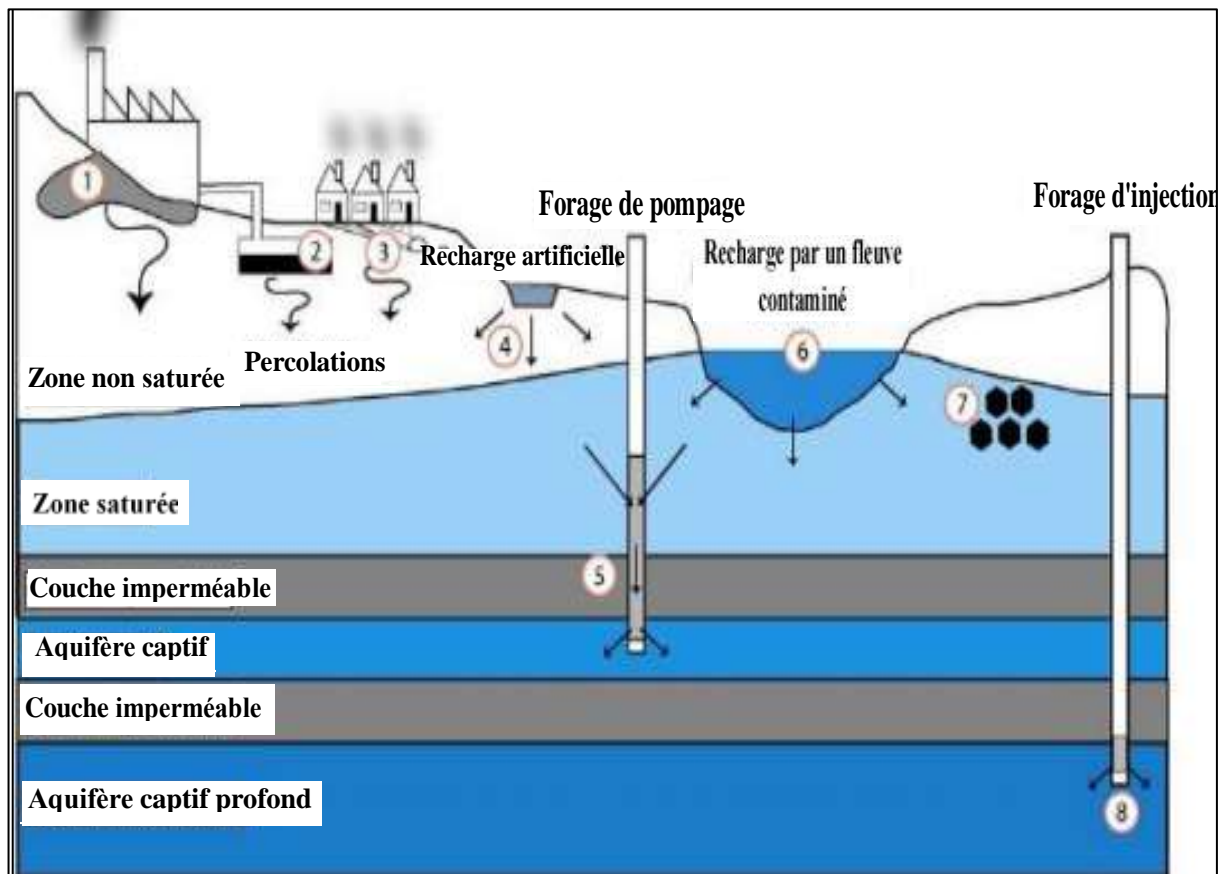
1.6.8. L'ammonium (NH_4^+)

L'ammonium (NH_4^+) est la forme d'azote la plus toxique. Sa présence dans les eaux traduit habituellement un processus de dégradation incomplète de la matière organique. L'ammonium (NH_4^+) est un bon traceur de la pollution domestique (rejets humains) (BENKADDOUR, 2018, MOUSSA HAIDAR, 2014).

1.6.9. Phosphates (PO_4^{3-})

Le phosphore peut se trouver sous différentes formes oxydées ; sous la forme acide, on trouve les acides méta (HPO_3), pyro ($\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$) et ortho (H_3PO_4) (DEBIECHE, 2002). Aux pH des eaux naturelles (entre 7 et 8) les orthophosphates sont sous formes H_2PO_4^- et HPO_4^{2-} principalement. Les réactions chimiques entre les différentes formes de phosphate sont données par (RODIER et al, 2009) :





1) Dépôts en surface; 2) Dépôts dans la zone non saturée; 3) Fuites dans les réseaux d'assainissement; 4) Recharge artificielle par des effluents de STEP ou d'origine pluviale; 5) Contamination croisée entre les différentes aquifères; 6) Recharge par un cours d'eau pollué; 7) Stockage de contaminants en zone saturée; 8) Injection de contaminants dans les aquifères profonds.

Figure 2 : Les différentes sources de contamination des eaux souterraines en milieu urbain, modifié d'après Roscoe Moss Compagny (1990) (DATRY, 2003).

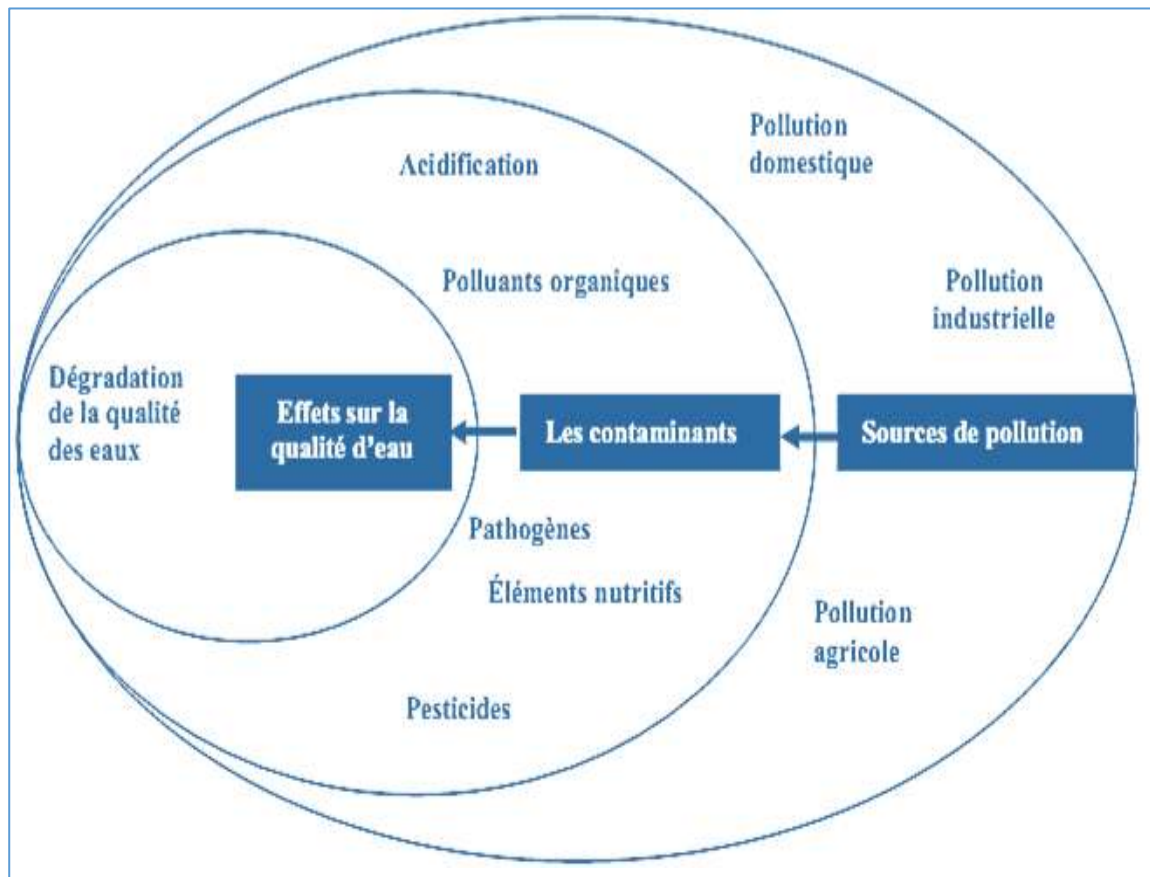


Figure 3 : Sources de pollution, contaminants et leurs effets sur la qualité des eaux. (BEN-DAOUD et al., 2012)

1.7. Conclusion

Les eaux souterraines peuvent être polluées par des produits utilisés par les industries, l'agriculture, l'urbanisation (ES SAOUINI, 2015). Les pollutions des eaux souterraines peuvent être d'origine diffuse (engrais, produits phytosanitaires), ponctuelle (stockages, décharges), et avoir un caractère permanent ou accidentel. Les polluants peuvent être classés en quatre grandes catégories selon leur nature : physiques, chimiques, organiques et bactériologiques. Différentes catégories de polluants peuvent être distinguées : métaux lourds, substances organiques, substances inorganiques solubles, bactéries, virus.

La prise en compte de la nature des polluants est primordiale pour appréhender l'impact d'un rejet vers la nappe, car le transfert de la pollution dépendra du comportement du polluant dans le milieu (CHÉRY et MOUVET, 2000).

L'atténuation des contaminants se fait grâce aux processus physiques, physico-chimiques et biologiques ayant lieu dans le sol et sous-sol qui permettent, comme mentionné ci-dessus, de retarder l'arrivée du contaminant dans la zone saturée, ou d'en diminuer la concentration.

Chapitre 2 : Pollution des nappes souterraines par les nitrates

2.1. Introduction

La pollution des eaux souterraines par les nitrates est aujourd'hui à l'origine de problèmes de santé publique. Les fortes concentrations en NO_3^- seraient directement liées aux activités humaines et plus particulièrement aux activités agricoles, et notamment des excédents de fertilisant azoté qui représentent les plus importantes sources anthropiques de contamination (ÉRIC, 2017; JEGO, 2008). L'augmentation des teneurs en nitrates dans les systèmes aquatiques pourrait causer l'eutrophisation, décrite comme la plus grande menace récente qui touche les écosystèmes côtiers (VITOUSEK et al, 1997). Les concentrations trop élevées dans l'eau potable peuvent aussi être la cause de méthémoglobinémie chez le nourrisson, les nitrites peuvent aussi se combiner à des composés aminés et former des nitrosamines pouvant causer le cancer de l'estomac chez les adultes (EUROPE ENVIRONEMENT AGENCY, 2000). Le seuil de 50 mg/L (NO_3^-), compris dans la définition de bonne qualité des eaux, a été défini afin de prévenir de tels risques (OMS, 2008).

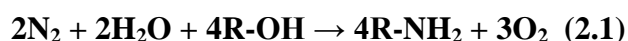
2.2. Le cycle de l'azote

L'azote circule selon un cycle biogéochimique au cours duquel il passe sous des formes organiques et minérales. Le principal réservoir d'azote est l'atmosphère qui effectue des échanges avec le sol, les hydrosystèmes et la biosphère (OCHOA-SALAZAR, 2008; ÉRIC, 2017). Le cycle de l'azote est composé des processus suivants : la fixation biologique de l'azote atmosphérique, la minéralisation, l'immobilisation, la nitrification, la dénitrification, l'ammonification, et la volatilisation. La minéralisation, la nitrification et la dénitrification sont les processus majeurs du cycle de l'azote (ÉRIC, 2017) (Figure 1.2).

L'azote existe sous plusieurs degrés d'oxydation NO_3^- , NO_2^- , NO , N_2O , N_2 , NH_3 et NH_4^+ (Tableau 4).

2.2.1. Fixation de l'azote

La fixation biologique est la conversion de l'azote moléculaire (N_2) en azote organique (NH_2) par les micro-organismes du sol, selon l'équation (ÉRIC, 2017):



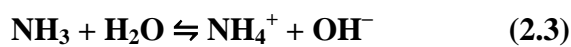
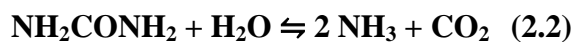
La fixation de N_2 est réalisée par des micro-organismes Procaryotiques (représentés en milieu terrestre par certaines bactéries du sol, symbiotiques des légumineuses (OCHOA-SALAZAR, 2008).

La fixation non symbiotique : Elle correspond à la réduction de l'azote gazeux atmosphérique en ammoniac. Elle est régie par des bactéries anaérobies (*Clostridium*) ou aérobies (*Azobacter*) ou bien par des micro-organismes synthétiques (algues) (ÉRIC, 2017).

2.2.2. La minéralisation

La minéralisation est une suite complexe de dégradation de chaînes carbonées qui permettent aux micro-organismes du sol de puiser leur énergie et leurs constituants (ATTIA, 2005). Puisque l'azote passe d'une forme organique à une forme minérale, la réaction globale est appelée minéralisation (ATTIA, 2005).

La minéralisation (Figure 3 et 4) de l'azote convertit l'azote organique en ammonium NH_4^+ au cours de la dégradation de la matière organique (OCHOA-SALAZAR, 2008) :



NH_4^+ , une fois présent dans le milieu, peut (1) être adsorbé par les plantes ou par les microorganismes anaérobies et être reconverti directement en matière organique ; (2) être transformé en NH_3 pour des valeurs de $\text{pH} > 8$ et rejoindre l'atmosphère par volatilisation ; (3) être mobilisé à la surface des molécules organiques du sol chargées négativement à travers des échanges cationiques ; (4) être oxydé en NO_3^- en conditions aérobies (AUTERIVES, 2006).

2.2.2.1 Facteurs influençant la minéralisation

- La Température : La température la plus favorable se situe dans l'intervalle 30-35°C (OCHOA-SALAZAR, 2008)
- Teneur de l'oxygène dissous (O_2) : La réaction d'ammonification se fait en conditions aérobies ou anaérobies. Elle est réalisée aussi bien en présence qu'en absence d'oxygène, qui utilise la matière organique comme source d'énergie et de carbone (OCHOA-SALAZAR, 2008).
 - Le pH: Le pH optimum pour la minéralisation de l'azote est compris entre 6,5 et 8,5 (OCHOA-SALAZAR, 2008).
- **Propriétés physiques du sol** : Les caractéristiques des sols et l'humidité du sol favorisent la minéralisation, jusqu'à environ 80% de la capacité au champ (OCHOA-SALAZAR, 2008).

2.2.3. La nitrification

La nitrification est un processus d'oxydation, qui transforme le NH_4^+ en NO_3^- . Deux types de nitrification sont possibles : la nitrification autotrophe et la nitrification hétérotrophe (ÉRIC, 2017)

- Nitrification autotrophe : Ce type de nitrification se fait à l'aide de bactéries chimio autotrophes (utilisant le CO₂ comme source de C).
- Nitrification hétérotrophe : Ce type de nitrification se fait à l'aide de bactéries hétérotrophes en utilisant le carbone organique comme source d'énergie.

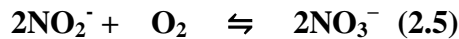
La nitrification est un processus strictement aérobie qui se déroule en deux étapes :

1. La nitrification réalisée par des bactéries nitreuses (Nitrosomonas, Nitrosococcus, Nitrospira,...) et conduisant à l'oxydation de l'ammonium en nitrites (DETAY, 1997, OCHOA-SALAZAR, 2008; SIGG, et al., 2000):



Ammonium Oxygène Nitrite Eau Hydrogène

2. La nitrification réalisée par des bactéries nitriques (Nitrobacter...) et conduisant à l'oxydation des nitrites en nitrates ces bactéries sont aérobies strictes et chimio-autotrophes (OCHOA-SALAZAR, 2008, AUTERIVES, 2006):



Nitrite Oxygène Nitrate

Les nitrates ne sont pratiquement pas retenus dans le sol. Se comportant comme un traceur avec un faible échange d'ions, ils parviennent donc facilement dans les eaux souterraines (SIGG, et al., 2000). La concentration en nitrates dans l'eau potable ne devrait pas dépasser 50 mg/L (SIGG, et al., 2000).

2.2.3. 1. Facteurs influençant la nitrification

Les facteurs influençant la nitrification sont la température, le pH, la concentration en oxygène dissous et les propriétés physiques du sol (OCHOA-SALAZAR, 2008).

- **La température:** La nitrification se situe entre 5 et 42°C (35° la température optimale) (GAY G., 1983)
- **Le pH :** Les bactéries nitrifiantes seraient actives dans un intervalle de pH de 6 à 10 dont la valeur optimale de nitrification se situe entre 6 et 8 (JOSSERAND, 1983).
- **Teneur de l'oxygène dissous (O₂) :** La concentration optimale d'oxygène dissous pour une nitrification se situe entre 0,5 et 4 mg/l (JOSSERAND, 1983).
- **Propriétés physiques du sol:** la réaction de nitrification dans le sol est favorisée par une augmentation de la teneur en eau jusqu'à 80% de la capacité au champ, puis ralentie par le manque d'oxygène (TOURNEBIZE, 2001).

2.2.4. La dénitrification

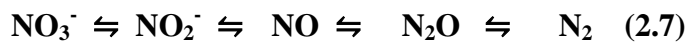
La dénitrification, réaction de réduction des nitrates, a lieu en milieu anaérobie. Cette réaction comporte de nombreux intermédiaires (NO_2^- , NO_2 , N_2O) (ATTIA, 2005). Les intermédiaires gazeux (NO_2 , N_2O) diffusent dans l'atmosphère et ne sont pas toujours transformés (ATTIA, 2005). Les bactéries dénitrifiantes utilisent les nitrates comme accepteurs finaux d'électrons. Ces bactéries aérobies (anaérobies facultatives) : appartiennent aux genres *Pseudomonas*, *Bacillus*, *Achromobacter*, *Micrococcus* (AUTERIVES, 2006; OCHOA-SALAZAR, 2008).

La réduction biologique des nitrates au cours de la dénitrification mènera à la production finale d'azote gazeux inerte (N_2) selon les réactions suivantes (OCHOA-SALAZAR, 2008)



Matière Organique	Nitrate	Hydrogène	Azote gaz	Dioxyde de carbone	eau
----------------------	---------	-----------	--------------	-----------------------	-----

Le passage des nitrates à l'azote moléculaire, s'effectue par les étapes suivantes (OCHOA-SALAZAR, 2008) :



Nitrate	Nitrite	Monoxyde d'azote	Dioxyde d'azote	Azote moléculaire (gaz)
---------	---------	---------------------	--------------------	----------------------------

2.2.4. 1. Facteurs influençant la dénitrification

Les facteurs influençant la dénitrification sont la température, le pH, la concentration en oxygène dissous, le potentiel d'oxydoréduction, la teneur de l'oxygène dissous (O_2) et les propriétés du sol (teneur en eau) (AUTERIVES, 2006).

La température : La température optimale pour la dénitrification est entre 30 et 35°C (LALISSE-GRUNDMANN et al., 1983). Aux basses températures, le taux de dénitrification diminue significativement mais est encore mesurable entre 0 et 5°C (KNOWLES, 1982).

Le pH : la dénitrification est limitée voire inhibée dans des conditions de pH acide (KNOWLES, 1982).

Potentiel d'oxydoréduction: La dénitrification peut être initiée dès que le potentiel redox descend en dessous de 200 – 300 mV/ESH (KRALOVA, 1992).

Teneur de l'oxygène dissous (O_2) : Les concentrations limites en oxygène dissous compatibles avec la dénitrification semblent se situer dans la fourchette 0,2 à 1 mg/L (TREVOR, 1985).

Propriétés du sol (teneur en eau) : La teneur en eau du sol, elle facilite le développement de microsites anaérobies où peut se dérouler la dénitrification et favorise la diffusion des nitrates (AUTERIVES, 2006; OCHOA-SALAZAR, 2008).

Tableau 7 : État d'oxydation de l'azote

Espèces azotées	Nom	Degré d'oxydation
Présents à l'état dissous		
N ₂	Azote moléculaire	0
NH ₄ ⁺	Ammonium	-3
NO ₂ ⁻	Nitrites	+3
NO ₃ ⁻	Nitrates	+6
Présents à l'état gazeux		
N ₂	Azote moléculaire	0
NH ₃	Ammoniac	-3
N ₂ O	Oxyde nitreux	+1
NO ₂	Dioxyde d'azote	

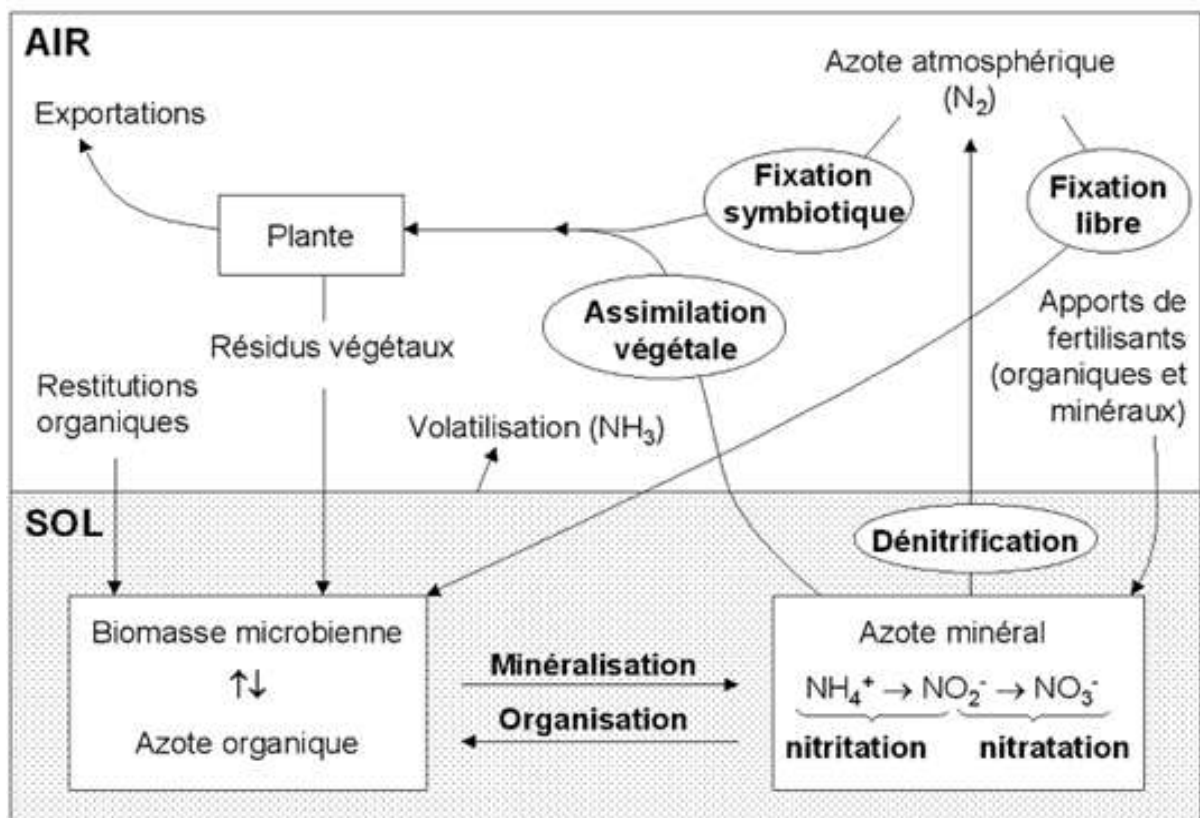


Figure 4 : Cycle de l'azote dans le sol (MARTIN, 2003).

2.4. Les sources anthropiques d'azote

2.4.1. Rejets eaux usées urbains ou domestiques

L'azote est presque en totalité sous la forme d'azote organique (urée, acide urique, créatinine) et d'azote ammoniacal (GUERGUEB, 2016). L'urée et les acides aminés s'hydrolysent

rapidement pour donner de l'ammonium. De ce fait, selon le temps de séjour dans le réseau d'assainissement, l'azote organique sera plus ou moins ammonifié. Aussi bien que l'on considère le rejet de 13 à 15g d'azote (NTK) par habitant et par jour soit composé pour 2/3 de formes organiques (AMINOT et al., 1990).

2.4.2. Épandages et fertilisation en agriculture

L'utilisation massive des engrais et des produits chimiques de traitement des plantes détruit la vie dans les rivières et rend impropres à la consommation humaine, et parfois animale, les eaux superficielles et souterraines (FAURIE et al.,2003). Les engrais azotés de synthèse contiennent de l'azote sous l'une des trois formes : ammonium, nitrate ou urée. L'engrais de synthèse le plus communément utilisée dans le monde est l'urée (CO(NH₂)₂). En France, l'engrais le plus couramment utilisé est le nitrate d'ammonium (NH₄NO₃) couramment appelé «ammonitrate» (RECOURS et al., 1997). Le transfert des engrais et pesticides à la nappe se fait soit par infiltration sur l'ensemble de la surface cultivée, soit par rejet dans des puits perdus, des gouffres et bétoires. La pratique de l'irrigation accélère le transfert. La migration des nitrates est nettement plus rapide sur les surfaces cultivables laissées nues pendant l'hiver (RODIER et al, 2009).

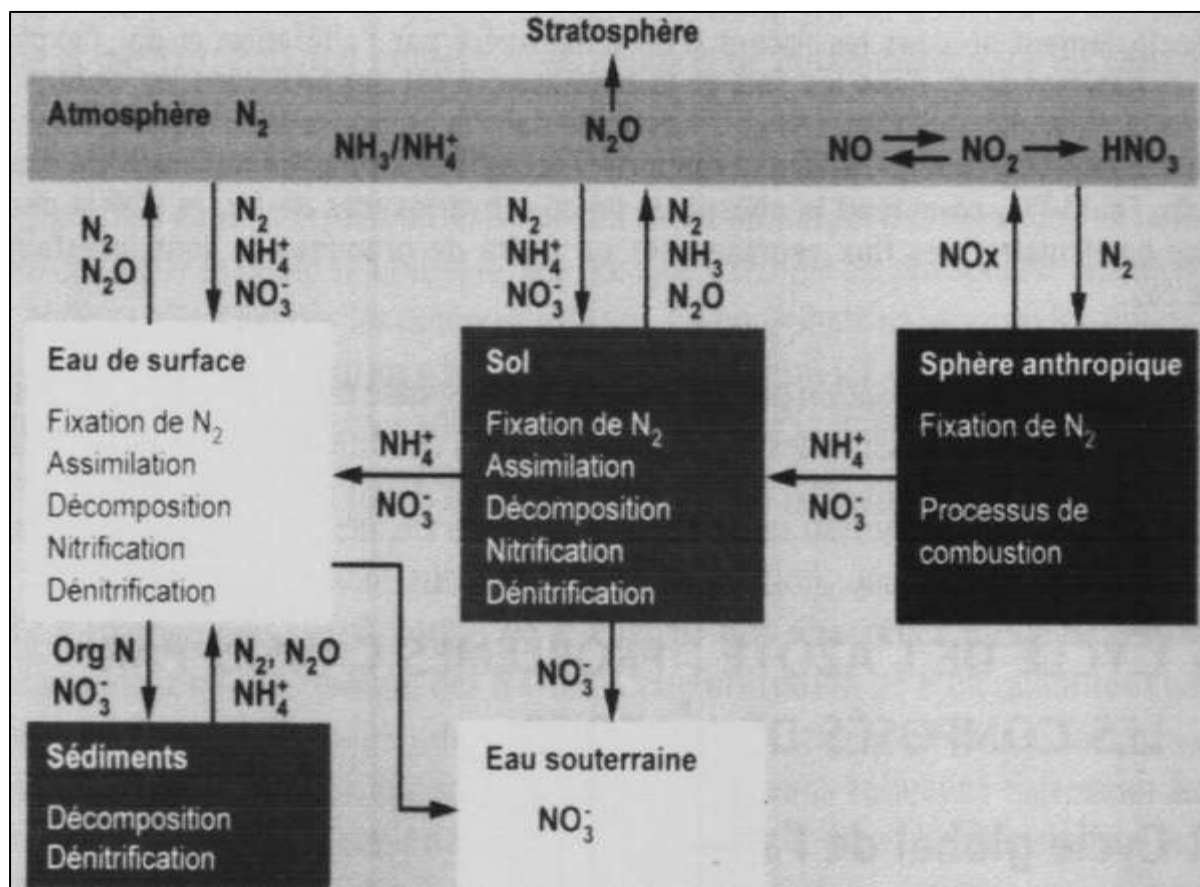


Figure 5 : Processus et flux dans le cycle global de l'azote (SIGG, et al., 2000).

2.4.3. Rejets eaux usées industriels

Selon l'activité industrielle, les concentrations d'azote dans le rejet sont très variables. Les industries les moins polluantes, telle que celle de la fabrication de pâte à papier produisent des concentrations de 5 à 20 mg/l de NTK. Pour les industries les plus polluantes, le rejet présente des concentrations beaucoup plus élevées (exemple : production d'engrais d'azote: 1500 et 5000 mg/l (GUERGUEB, 2016).

2.5. Le transfert des nitrates dans un hydrosystème

L'étude et la compréhension du phénomène de pollution nitrique relève de l'étude conjointe des processus hydrologiques, biologiques et chimiques à l'échelle de la parcelle du bassin versant (RECOURS, 1997). Les nitrates sont la forme la plus mobile de l'azote dans le sol, lorsqu'un phénomène pluvieux intervient, les nitrates circulent facilement dans le sol et sont aisément entraînés avec les eaux ruisselées et infiltrées (MARTIN, 2003).

- Le ruissellement : Le transfert des nitrates par ruissellement est d'autant plus important que l'intensité des précipitations est forte (PHILIPPE, 2011). L'état hydrique du sol joue également un rôle puisque plus le sol est saturé, plus le ruissellement sera important.
- L'infiltration : Les eaux infiltrées traversent la zone non saturée qui est la zone située entre la base du sol et la surface de la nappe. Lors d'une infiltration, la teneur en eau dans le milieu non saturé augmente. lorsque la teneur en eau excède cette capacité de rétention du milieu, l'eau descend sous l'effet de la gravité, donc s'infiltré, et humidifie les couches inférieures (PHILIPPE, 2011).

Une fois dans la nappe, les nitrates peuvent être transférés aux rivières par les échanges régnant entre ces deux compartiments. Ils peuvent également être réduits naturellement par une dénitrification dans la zone saturée (MARTIN, 2003).

2.6. Effets des nitrates sur l'environnement et la santé

2.6.1. Effets sur la santé humaine

Les nitrites résultant de la réduction des nitrates oxydent le fer ferreux (Fe^{2+}) présent dans l'hémoglobine en fer ferrique (Fe^{3+}). Le nitrite est alors absorbé dans le sang et l'hémoglobine est convertie en méthémoglobine qui ne peut pas transporter l'oxygène (GUERGUEB, 2016). Les personnes les plus menacées sont les nourrissons de moins de six mois car leur hémoglobine se transforme assez facilement en méthémoglobine. Aux États-Unis et en Europe, il a été reconnu que l'eau chargée en nitrates employée pour la préparation des

biberons de lait en poudre était susceptible de faire apparaître chez les nourrissons une cyanose liée à la formation de méthémoglobine (RODIER et al, 2009).

2.6.2. Effets sur l'environnement

Les nitrates en excès dans les eaux de surface sont la principale cause de l'eutrophisation qui est une croissance excessive des micro-algues (phytoplanctons) et des macro-algues dans les rivières, les lacs et les zones littorales (GUERGUEB, 2016).

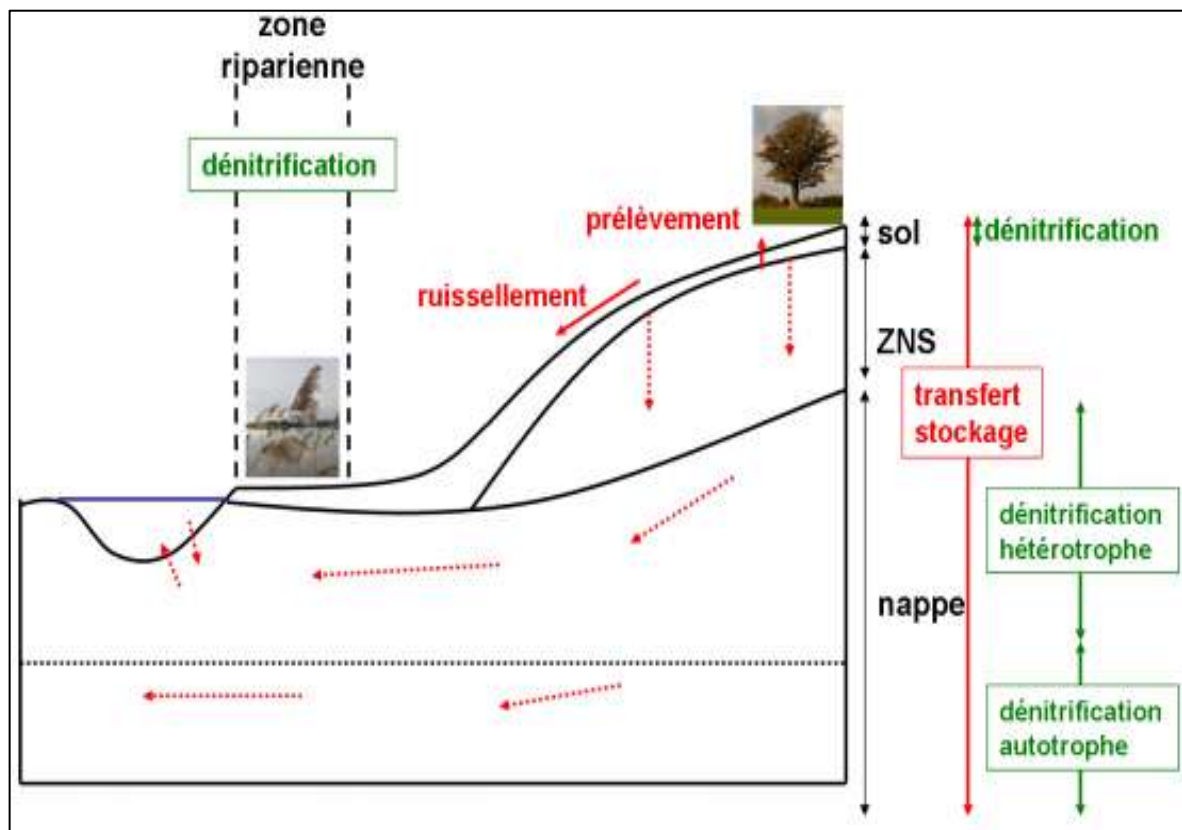


Figure 6 : Représentation Simplifiée des transferts d'azote dans un hydrosystème (PHILIPPE, 2011)

2.7. Conclusion

Au cours de ce chapitre nous avons tenté d'expliquer les relations de causes à effets entre le fonctionnement du cycle de l'azote dans les sols et la pollution nitrique des eaux de drainage qui alimentent les aquifères. Le cycle de l'azote à l'échelle du bassin versant est particulièrement complexe puisqu'il intègre des processus physiques, chimiques et biochimiques (RECOURS et al., 1997).

L'une des principales sources de nitrate est l'entrée d'engrais azotés et de fumier dans le sol afin d'améliorer les rendements des cultures. Les effluents d'eaux usées sont considérés comme une source importante qui alimentent les hydrosystèmes en nitrates (ZETTAM Amin,

2018). Le contrôle des concentrations en nitrates dans l'eau en zones agricoles est essentiel pour limiter la pollution des eaux de surfaces et souterraines.

Les fortes concentrations en nitrates dans les eaux peuvent avoir des conséquences dangereuses sur la santé humaine. Les nitrites réduisent la capacité du sang à transporter l'oxygène en transformant l'hémoglobine en méthémoglobine (PHILIPPE, 2011). En ce qui concerne les effets environnementaux, l'augmentation des teneurs en nitrates dans les eaux et en présence des phosphates modifie l'équilibre biologique des milieux aquatiques.

Chapitre 3 : Pollution des eaux par les éléments traces métalliques (ETM)

3.1. Généralités sur les éléments traces métalliques (ETM)

La notion d'éléments traces métalliques (ETM) est parfois utilisée, elle tend à remplacer celle de métaux lourds qui est un concept mal défini. Ce terme rassemble les éléments ayant une densité supérieure à dépasse 5g/cm^3 (BLIEFERT et PERRAUD, 2009). Parmi les différents éléments métalliques émis dans l'environnement lors des activités anthropiques, le zinc (Zn), le plomb (Pb), le chrome (Cr), le cadmium (Cd), le cuivre (Cu) et le nickel (Ni) sont les plus couramment mesurés dans les études environnementales en raison de la diversité des sources d'émission (ATTIA, 2005; INERIS, 2006; RODIER et al, 2009).

Les ETM peuvent être introduits dans les écosystèmes aquatiques par des processus naturels et anthropiques (ATTIA, 2005). Une fois émis dans le milieu aquatique, ils ne sont pas biodégradables contrairement aux polluants organiques (HAYZOUN, 2014). Ces éléments sont considérés comme toxiques pour l'homme et l'environnement.

3.2. Origines des éléments traces métalliques (ETM)

a) **Le cadmium** : Le cadmium est un des métaux les plus toxiques. Ce métal est présent en concentration de plusieurs dizaines de ppm dans les phosphates et dans certains calcaires (DUBOIS et al., 2002). Il peut aussi être trouvé dans des schistes bitumineux ou des argiles. L'usage industriel du cadmium est assez limité (ATTIA, 2005). Dans certains cas les contaminations d'origine naturelle peuvent aussi conduire à un certain risque (ATTIA, 2005).

Le comportement du Cd est proche du Zn. C'est à dire que ce métal est assez soluble, pouvant être présent en solution à des concentrations de plusieurs ppm à pH neutre (ATTIA, 2005). Cd, comme Zn, est présent dans toutes les solutions à l'état d'oxydation +2 (ATTIA, 2005). Le cadmium est un métal blanc argenté, brillant, relativement mou et déformable (densité $8,65\text{g/cm}^3$; point de fusion $321\text{ }^\circ\text{C}$) (BLIEFERT et PERRAUD, 2009).

Il est utilisé dans la fabrication de piles (nickel-cadmium), dans la préparation par galvanisation de couches protectrices de fer bien déformables et résistant à la corrosion (BLIEFERT et PERRAUD, 2009). De plus, on utilise les composés de cadmium comme pigments de peintures résistants à de hautes températures et comme stabilisateur du PVC (BLIEFERT et PERRAUD, 2009). Dans l'environnement, le cadmium provient pour la plus grande partie des usines élaborant ou traitant les métaux et des unités d'incinération des déchets (BLIEFERT et PERRAUD, 2009).

b) **Le chrome :** Le chrome est présent naturellement dans de nombreux minéraux. Il est plus couramment associé à Fe, Ni, ou Co (ATTIA, 2005). Cet élément peut aussi être concentré dans les flyschs, basaltes et pyroxènes ainsi que dans certains minéraux spécifiques (ATTIA, 2005). Les contaminations en Cr sont présentes en aval des sites de traitement du bois (utilisation du mélange CCA chrome-cuivre-arsenic), les anciennes tanneries, les sites de traitement de surface ou diverses industries chimiques (ATTIA, 2005). Le chrome présente un comportement original. En effet à pH neutre, il est présent sous forme d'anion (chromate et bichromate) en milieu aérobie (ATTIA, 2005). Par ailleurs le Cr^{VI} est environ 100 fois plus toxique que le Cr^{III} (BARTLETT and KIMBLE, 1976).

c) **Le plomb :**

Le plomb est un des principaux polluants métalliques de l'atmosphère. Il n'y en a que 0.0018 % dans la croûte terrestre (BLIEFERT et PERRAUD, 2009). Il possède une densité élevée (11,34 g/cm³) et un point de fusion bas. Il est mou et peut être travaillée avec des techniques peu coûteuses, notamment à l'état liquide (327 °C) (BLIEFERT et PERRAUD, 2009).

Le plomb (Pb) est concentré dans les gisements de sulfures où il est communément rencontré sous forme de galène (PbS). Il peut être également rencontré sous la forme d'anglésite (PbSO₄) et de cérusite (PbCO₃) (INERIS, 2006).

L'automobile est globalement une des principales sources d'émission du plomb : 90 % du plomb présent dans l'atmosphère proviennent de la circulation automobile (BLIEFERT et PERRAUD, 2009).

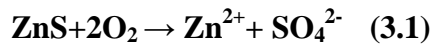
Tableau 8 : Principales utilisations du plomb en France (2005) (BLIEFERT et PERRAUD, 2009).

Utilisation	Consommation (en %)
Batteries	79
Pigments – composés chimiques	3
Métal laminé	10
Gainage de câbles et alliages	6
Autres utilisations	2

d) **Le zinc :**

Le zinc est un élément chimique, de symbole Zn et de numéro atomique 30 et de masse atomique 65.409 g/mole (SALVARREDY ARANGUREN, 2008). L'état d'oxydation unique du zinc est +2 (appelé ion zincique). Le cation libre Zn²⁺ prévaut dans les eaux de surface pour les conditions environnementales de pH au-dessous 8 (Figure 1).

C'est un métal assez répandu dans la croûte terrestre avec une teneur moyenne allant de 70 à 132 $\mu\text{g g}^{-1}$ dans les roches magmatiques, les sédiments argileux et les schistes (BAIZE, 1997). Le zinc se retrouve dans les roches généralement sous forme de sulfure. Le minerai le plus répandu est le sulfure de zinc (blende) ou sphalérite (ZnS) qui contient également du fer, du cadmium, du manganèse et de l'arsenic (RODIER et al, 2009). L'altération des sulfures par oxydation produit la libération de l'ion zincique selon la réaction suivante (SALVARREDY ARANGUREN, 2008) :



Les apports anthropiques de zinc résultent principalement des activités minières et industrielles (ex. traitement du minerai, raffinage, galvanisation de pièces métalliques, fabrication de pigments pour la teinture, protection anticorrosion, fabrication de produits phytosanitaires) (HAYZOUN, 2014, LAMPREA MALDONADO, 2009, RODIER et al, 2009).

Pour l'eau destinée à la consommation humaine, en raison de problèmes particuliers susceptibles d'introduire une gêne pour le consommateur (aspect, goût), l'OMS recommande comme valeur limite pour le zinc 3 mg/L (RODIER et al, 2009).

e) Le cuivre

Le cuivre est un élément chimique de symbole Cu et de numéro atomique 29. La composition moyenne de la croûte terrestre en cuivre est comprise entre 45 et 70 mg/kg (INERIS, 2006).

Dans les roches, le cuivre a une affinité particulière pour les sulfures où il accompagne souvent le fer et est faiblement concentré dans les roches granitiques (BAIZE, 1997). Ses teneurs sont par contre élevées dans les roches sédimentaires telles que les schistes et les argiles (MOUSSA HAIDAR, 2014). Il est fréquemment présent sous forme de sulfures (la bornite : Cu_5FeS_4 , la chalcopirite : CuFeS_2 , la chalcosine : Cu_2S , la Covellite: CuS), de sulfo-sel (l'Enargite : Cu_3AsS_4) ou encore d'oxyde (Cuprite : Cu_2O) (CHAUMETON et al., 1987). Le cuivre est très utilisé dans l'industrie pour son excellente conductivité thermique et électrique. Il entre aussi dans la composition de nombreux alliages (laiton, bronze, maille chort) (LAMPREA MALDONADO, 2009; SALVARREDY ARANGUREN, 2008). Les sels de cuivre sont utilisés comme fongicide ou algicides en agriculture (RODIER et al, 2009).

f) Le nickel :

C'est un métal qui présente un poids atomique de 58,68 et une densité d'environ 8,8 (MOUSSA HAIDAR, 2014). La concentration en nickel des roches sédimentaires est de l'ordre de 20 à 40 mg/kg, elle dépasserait 100 mg/kg dans les roches volcaniques (INERIS,

2006). Le nickel provient de minerais sont des silicates hydratés de magnésium et de nickel, et des pyrites (sulfure de fer, de nickel et de cuivre (RODIER et al, 2009).

Les principales sources anthropiques sont la fabrication de l'acier inoxydable, fabrication d'éléments de batteries, catalyseur dans l'industrie chimique, les circuits électriques (BENKADDOUR, 2018; RODIER et al, 2009; LAMPREA MALDONADO, 2009).

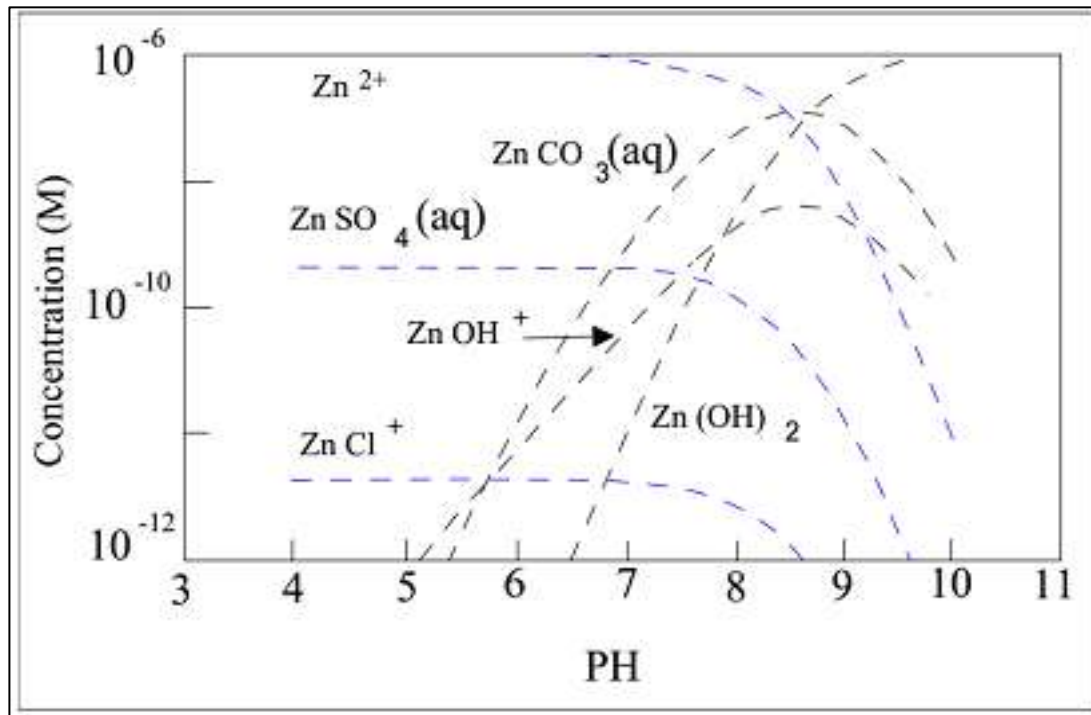


Figure 7 : Spéciation du zinc dans les eaux naturelles (STUMMM et MORGAN, 1996)

3.3. Toxicité des éléments traces métalliques (ETM)

a) Le cadmium

Très toxique sous toutes ses formes (métal, vapeur, sels, composés organiques). Sa toxicité relativement élevée avec effet cumulatif s'accompagne de troubles rénaux, d'altérations osseuses et d'hypertension artérielle (RODIER et al, 2009).

Pour les eaux destinées à la consommation humaine, l'OMS recommande une valeur limite de 3 $\mu\text{g/L}$; les directives du Conseil des communautés européennes et la réglementation française fixent une valeur limite de 5 $\mu\text{g/L}$ (RODIER et al, 2009).

b) Le chrome

La toxicité du Cr dépend de sa concentration totale ainsi que de son état d'oxydation (HAYZOUN, 2014). L'intoxication chronique à caractère professionnel développe des lésions cutanées et des muqueuses avec des atteintes de l'appareil respiratoire (bronchites, asthme, cancers broncho-pulmonaires (RODIER et al, 2009, HAYZOUN, 2014).

L'OMS ainsi que les directives du Conseil des communautés européennes et la réglementation française relatives à la qualité des eaux destinées à la consommation humaine ont adopté comme valeur limite du chrome le chiffre de 0,05 mg/L (RODIER et al, 2009).

c) Le plomb :

Le plomb étant susceptible de s'accumuler dans l'organisme, le danger n'est donc pas seulement lié à l'absorption d'une dose toxique, mais à une accumulation de doses considérées séparément comme non toxiques (RODIER et al, 2009). Il conduit au saturnisme, maladie qui se manifeste par une anémie, des troubles digestifs et une atteinte du système nerveux (HAYZOUN, 2014; RODIER et al, 2009). Il peut aussi causer des retards du développement chez l'enfant, des complications chez les femmes enceintes, et peut aussi entraîner la stérilité dans le cas d'une exposition prolongée (HAYZOUN, 2014, SALVARREDY ARANGUREN, 2008).

Les anciennes directives du Conseil des communautés européennes fixaient pour les eaux superficielles destinées à la production d'eau alimentaire un niveau guide de 0,05 mg/L, et pour les eaux destinées à la consommation humaine, une concentration maximale admissible de 0,05 mg/L (RODIER et al, 2009). L'OMS, dans ses dernières recommandations, indique comme valeur guide 0,01 mg/L (RODIER et al, 2009).

d) Le Zinc :

Il est essentiel pour tous les organismes et est caractérisé par sa faible toxicité par rapport aux autres éléments. Le zinc possède également un effet toxique chez les animaux et chez l'homme, dans les poissons la dose létale est comprise entre 0,5 et 5 mg l⁻¹ en Zn (MOORE et RAMAMOORTHY, 1984). A la dose de 150 et 650 mg, Zn est toxique chez l'homme, mais si cette dose descend au-dessous le 6 g, elle est létale (EMSLEY, 1991).

e) Le cuivre :

Le cuivre est un élément essentiel pour les organismes et toxique à fortes concentrations. Les ions libres (Cu⁺ et Cu²⁺) sont les formes les plus toxiques (MOUSSA HAIDAR, 2014). Pour l'eau destinée à la consommation humaine, l'OMS recommande une valeur guide provisoire de 2 mg/L compte tenu des incertitudes de la toxicité du cuivre pour l'homme (RODIER et al, 2009). Les directives du Conseil des communautés européennes indiquent comme valeur impérative 2 mg/L (RODIER et al, 2009).

f) Le nickel :

c'est un élément indispensable à faibles concentrations mais il peut avoir des effets toxiques sur les organismes à fortes concentration (HAYZOUN, 2014). Le nickel provoque des

inflammations des muqueuses nasales, des organes respiratoires et même des cancers des voies respiratoires (TEMPLETON, 1990).

Dans l'eau destinée à la consommation humaine, l'OMS recommande une valeur guide de 20 µg/L (RODIER et al, 2009). Les directives du Conseil des communautés européennes et la réglementation française indiquent également une valeur limite de 20 µg/L (RODIER et al, 2009).

3.4. Conclusion

Les Éléments Traces Métalliques (ETM) peuvent être d'origine naturelle : altération des roches, émissions volcaniques, ou anthropiques. Ils sont généralement retrouvés en très faible quantité dans l'environnement d'où l'appellation d'éléments traces. Toutefois, ces concentrations peuvent augmenter sous l'influence des activités humaines : activités minières et métallurgiques, agricoles et urbaines. Le cadmium (Cd), le plomb (Pb), le cuivre (Cu), le manganèse (Mn), le cobalt (Co), le chrome (Cr), le mercure (Hg), le nickel (Ni) et le zinc (Zn) sont des ETM très souvent rencontrés dans l'environnement.

Contrairement aux polluants organiques susceptibles d'être dégradés dans l'environnement, les ETM sont persistants, et peuvent s'accumuler dans les sédiments.

Chapitre 4 : Évaluation et cartographie de la vulnérabilité à la pollution des eaux souterraines

4.1. Concept et définitions de la vulnérabilité

Le terme "vulnérabilité" traduit la fragilité ou la sensibilité d'un système face à une menace externe : pollution, évènements socio-économiques, aléas climatiques, etc (ES SAOUINI, 2015). En hydrogéologie, la notion de vulnérabilité a été introduite par Margat vers la fin des années 60 (MARGAT, 1968). La notion de la vulnérabilité des eaux souterraines à la pollution intègre les différents facteurs physiques qui déterminent dans les conditions naturelles la sensibilité de ces nappes à la pollution à partir de la surface du sol (ALBINET et MARGAT, 1970; HAMZA et al., 2007). Le concept de base pour l'estimation de la vulnérabilité de l'eau souterraine est que l'environnement physique, biologique et chimique naturel peut offrir une forme d'autoprotection naturelle contre les atteintes en provenance des activités humaines polluantes, ou de phénomènes naturels polluants, localisés en surface ou subsurface (FOSTER 2007 ; VRBA et al., 1994).

Dans la littérature, on distingue deux types de vulnérabilité : la vulnérabilité intrinsèque et la vulnérabilité spécifique (SCHNEBELEN et al., 2002; BEZELGUES et al., 2002, HAMZA et al., 2007; ES SAOUINI, 2015)

- La vulnérabilité intrinsèque est le terme utilisé pour représenter les caractéristiques du milieu naturel qui déterminent la sensibilité des eaux souterraines à la pollution par les activités humaines (BEZELGUES et al., 2002). Elle peut aussi être définie comme étant l'aptitude d'un milieu physique à retarder la migration de ce contaminant et elle prend en considération les caractéristiques géologiques, hydrologiques et hydrogéologiques du milieu naturel indépendamment de la nature du polluant et de l'occupation du sol (ES SAOUINI, 2015).

- La vulnérabilité spécifique est le terme utilisée pour définir la vulnérabilité d'une eau souterraine à un polluant particulier ou à un groupe de polluants (BEZELGUES et al., 2002; HAMZA et al., 2007). Elle prend donc en considération les propriétés spécifiques des polluants et leurs relations avec les différents facteurs influençant la vulnérabilité intrinsèque (BEZELGUES et al., 2002).

4.2. Les critères de vulnérabilité

4.2.1. Les critères de vulnérabilité intrinsèque : La vulnérabilité d'une nappe dépend de multiples facteurs intervenant soit sur la nature ou la concentration de la contamination, soit sur son temps de transfert. Elle est évaluée en prenant en compte les caractéristiques du sol, de la zone non saturée et de la zone saturée qui contrôlent le

comportement des polluants (BEZELGUES et al., 2002). L'ensemble des critères de vulnérabilité rencontrés dans la littérature sont exposés ci-dessous :

Critères relatifs au sol

- **Ruissellement – infiltration** : Le ruissellement et l'infiltration efficace (quantité d'eau s'infiltrant jusqu'à la nappe) sont représentatifs de la recharge de la nappe. Ils sont étroitement liés à la topographie et à la nature des formations superficielles (BEZELGUES et al., 2002). Une pente forte favorise le ruissellement des eaux superficielles et par conséquent une faible contamination des eaux souterraines (EL KAYSSI et al., 2020).
- **Couverture Pédologique** : La nature, la texture, la teneur en argiles et en matière organique, ainsi que la puissance (ou épaisseur) (BEZELGUES et al., 2002; MURAT, 2000).

Les critères relatifs à la zone non saturée :

Cette zone joue un rôle important dans la protection des eaux souterraines contre la pollution notamment dans les zones où le profil des sols n'est pas bien développé (zones montagneuses par exemple) (SINAN, 2000). L'épaisseur de la Zone Non Saturée conditionne le temps de transfert d'un polluant jusqu'à la nappe (rétention, stockage, interactions physico-chimiques avec l'encaissant) (BEZELGUES et al., 2002).

- **Amplitude de battement de nappe** : Elle peut devenir un critère de vulnérabilité dans la mesure où elle est significative (l'amplitude de battement de la nappe, conditionne l'épaisseur du recouvrement de la nappe) (BEZELGUES et al., 2002).
- **Perméabilité verticale de la zone non saturée** : Elle dicte le temps de transfert vertical d'un polluant vers la nappe (BEZELGUES et al., 2002).

Les critères relatifs à la zone saturée sont les suivants :

La circulation et la propagation d'un contaminant dans la zone saturée dépendent de la texture et de la lithologie des couches de l'aquifère. Cela est toujours contrôlé par la granulométrie, la porosité, la perméabilité et la lithologie des formations géologiques (SMIDA, 2010)

Le type de nappe (libre ou captive) : l'absence d'horizon imperméable entre la surface et le toit d'une nappe libre lui confère un caractère plus vulnérable qu'une nappe captive protégée par des formations imperméables (BEZELGUES et al., 2002).

Les paramètres hydrodynamiques : la transmissivité, la perméabilité, le coefficient d'emménagement et le gradient hydraulique déterminent la vitesse de migration des polluants dans la nappe (BEZELGUES et al., 2002).

La piézométrie et le type de relation entre les eaux superficielles et les eaux souterraines (drainage ou alimentation) conditionnent la possibilité de contamination des eaux souterraines. Entre les hautes eaux et les basses eaux, les relations eaux superficielles/eaux souterraines peuvent s'inverser (BEZELGUES et al., 2002).

Les directions et sens d'écoulement : ils déterminent les espaces susceptibles d'être atteints par un polluant une fois que celui-ci a atteint la nappe.

La recharge : Elle correspond à la quantité d'eau traversant la zone non saturée et arrivant à l'aquifère pendant une période de temps spécifique (SCHNEBELEN et al., 2002). La qualité et la quantité de la recharge affectent de façon significative les processus physiques et chimiques dans le système sol-roche-eau souterraine (SCHNEBELEN et al., 2002). Plus la recharge est importante plus la possibilité de pollution de la nappe est importante (MURAT, 2000).

4.2.2. Critères de vulnérabilité spécifique

Comportement du polluant potentiel : La vulnérabilité d'un aquifère peut varier spécifiquement selon le type de contaminant rencontré en fonction des transformations subies par celui-ci après infiltration ou contact avec l'eau souterraine (MEYZONNAT, 2012). Parmi les caractéristiques spécifiques intervenant dans le transport d'un contaminant, l'adsorption spécifique du contaminant sur la matrice rocheuse ou encore la vitesse de dégradation du contaminant peuvent largement influencer la vulnérabilité (MEYZONNAT, 2012). Les principaux phénomènes susceptibles d'intervenir sont géochimiques (réactions acides bases, d'oxydoréduction de désorption, ...), biochimiques (biodégradation, synthèse cellulaire,...), physiques (diffusion, évaporation, filtration, ...), ou biophysiques (transport de germes...).

Capacités dispersives et épuratoires des sols : face à un polluant donnée, les sols ont des propriétés épuratoires plus ou moins développées et spécifiques de ce polluant.

Intrusions marines (présence ou non de biseau salé) : dans le cas de la présence d'un biseau salé en équilibre avec une nappe d'eau souterraine, la salinisation de la nappe liée à une surexploitation constitue une pollution potentielle.

Qualité du réseau hydrographique : dans le cas où il alimente les souterraines, et selon son extension, sa vulnérabilité et la qualité de ses eaux, le réseau hydrographique peut être vecteur de contaminations vers les eaux souterraines.

4.3. Classification des méthodes d'évaluation de la vulnérabilité à la pollution

Les méthodes d'estimation de la vulnérabilité peuvent être classées en trois catégories principales :

4.3.1. Les modèles de simulation : Les modèles de simulations, basés sur des processus analytiques, sont, dans la plupart des cas, développés pour l'estimation de la vulnérabilité spécifique à un polluant de source diffuse (MURAT, 2000). Ils consistent à trouver une solution numérique à des équations mathématiques représentant les processus couplés qui régissent les transports de contaminants. Cette catégorie comprend les méthodes basées sur les modèles simples de transport ainsi que les solutions analytiques ou numériques pour des modèles en une dimension de transport de contaminants à travers la zone non saturée, ou encore des modèles couplés saturé-insaturé, multiphase, a deux ou trois dimensions (SCHNEBELEN et al., 2002; BEZELGUES et al., 2002). Une des applications fréquentes de ces modèles est la vulnérabilité aux pesticides qui a été évaluée par des modèles de complexité variés allant des modèles fonctionnels simples aux modèles plus compliqués où le flux et les équations de transport sont appliqués parfois de manière stochastique (MURAT, 2000).

4.3.2. Les méthodes statistiques : Elles sont basées sur une variable qui dépend de la concentration en contaminant ou d'une probabilité de contamination. Ces méthodes intègrent des données sur la distribution des contaminants sur la zone d'étude. Elles donnent une image de la vulnérabilité spécifique de la nappe (SCHNEBELEN et al., 2002; BEZELGUES et al., 2002).

4.3.3. Méthodes des systèmes paramétrés :

Les systèmes paramétrés peuvent être classés en trois principaux groupes (VRBA et ZAPOROZEC, 1994) :

- les systèmes matriciels (**MS** : Matrix System);
- les systèmes indexés (**RS** : Rating system)
- les méthodes de pondération et d'indexation des paramètres (**PCSM** : Point Count System Models).

Le principe de ces méthodes repose sur la sélection des paramètres ou critères (sols, géologie, profondeur de la nappe,...), considérés essentiels pour l'estimation de la vulnérabilité des eaux souterraines (ES SAOUINI, 2015). Les systèmes paramétrés peuvent être classés en trois principaux groupes : les méthodes à systèmes matriciels, les méthodes à systèmes indexés et les méthodes de pondération et d'indexation des paramètres (DUCOMMUN, 2010; BOUCHNAN, 2015).

- **Systèmes matriciels :** Ces méthodes sont adaptées aux petites surfaces. Elles sont basés sur un nombre limité de paramètres physiques rigoureusement choisis et présentés sous forme de matrice (DUCOMMUN, 2010; BOUCHNAN, 2015). L'estimation de l'indice de vulnérabilité se fait alors de façon très rapide et simple, selon un système de tableau multi-paramètres (DUCOMMUN, 2010).
- **Méthodes à systèmes indexés :** Ces méthodes utilisent plusieurs paramètres et l'indice de vulnérabilité est calculé par addition ou superposition des index de chaque intervalle. Parmi ces méthodes recensées dans la littérature, on cite à titre non exhaustif, les méthodes GOD (FOSTER, 1987), AVI (VAN STEMPVOOT et al. 1993) et ISIS (CIVITA et DE REGIBUS, 1994).

- **Méthodes de pondération et d'indexation des paramètres**

Ces méthodes utilisent la même approche que les méthodes à index ; la différence réside dans l'utilisation d'un système de pondération (coefficient multiplicateur) des différents index des paramètres (ES SAOUINI, 2015). Ce système de pondération permet d'attribuer une importance relative plus importante à un paramètre par rapport aux autres dans l'évaluation générale de la vulnérabilité des eaux souterraines (SCHNEBELEN et al., 2002, BOUCHNAN, 2015).

Les index de chaque intervalle d'un critère sont multipliés par le poids attribué au critère (SCHNEBELEN et al., 2002). Les produits ainsi obtenus sont ensuite additionnés pour arriver à la valeur finale. Plus la valeur finale est élevée ou faible (selon le sens du système de pondération et d'indexation) plus la vulnérabilité de la zone est grande. Enfin, la valeur finale est divisée en différentes classes qui expriment un degré de vulnérabilité relatif (SCHNEBELEN et al., 2002, BEZELGUES et al., 2002).

Ces méthodes sont actuellement les plus utilisées à travers le monde (BOUCHNAN, 2015). Les difficultés qui apparaissent dans leur élaboration reviennent aux choix des critères et l'attribution des côtes et des poids (ES SAOUINI, 2015).

Parmi ces méthodes recensées dans la littérature, on cite à titre non exhaustif, les méthodes DRASTIC (ALLER et al., 1987), SINTACS (CIVITA, 1994), DRAV (ZHOU et al., 2010), CALOD (EDET, 2004), VURAAS (CICHOCKI et al., 2001), Time-input (KRALIK et KEIMEL, 2003), EPIK (DÖERFLIGER et ZWAHLEN, 1997), RISKE (PETELET-GIRAUD et al., 2000), TCR (AMHARREF et al, 2007) et DISCO (POCHON et ZWAHLEN, 2003). SI (RIBEIRO, 2000).

4.4. Méthodes existantes de cartographie de la vulnérabilité intrinsèque des aquifères

4.4.1. La méthode DRASTIC

Présentation de la méthode DRASTIC (ALLER et al., 1987)

La méthode DRASTIC a été développée par l'Agence Américaine de Protection de l'Environnement (ALLER et al., 1987). L'objectif était de réaliser une méthode d'estimation de la vulnérabilité intrinsèque applicable aux conditions hydrogéologiques rencontrées aux États-Unis. Il existe deux versions de la méthode DRASTIC : la version DRASTIC standard, appliquée dans le cas où les contaminants considérés sont des polluants inorganiques (HAMZA et al., 2007). La version DRASTIC pesticides est appliquée dans le cas où les contaminants considérés sont des pesticides, pour cette raison, la pondération diffère de la version DRASTIC standard appliquée dans le cas des polluants inorganiques (HAMZA et al., 2004).

La méthode DRASTIC repose sur les hypothèses suivantes (ALLER et al., 1987; YAO, 2018):

- les sources de contamination potentielles se trouvent à la surface du sol ;
- de la surface du sol, les contaminants potentiels atteignent l'aquifère par le mécanisme d'infiltration efficace ;
- la nature des contaminants potentiels n'est pas prise en compte dans le calcul des indices.
- Le territoire d'application couvre plus de 0,4Km²

Les paramètres de la méthode DRASTIC

L'acronyme DRASTIC considère sept paramètres hydrogéologiques, correspond aux initiales des facteurs déterminant la valeur de l'indice de vulnérabilité (HAMZA et al., 2007; TRÉPANIÉ, 2008; YAO, 2018, EL KAYSSI et al., 2020).

- **D** : (Depth to groundwater) pour la profondeur de la nappe souterraine
- **R** : (Recharge) pour la recharge efficace de la nappe;
- **A** : (Aquifer media) pour la nature lithologique de l'aquifère;
- **S** : (Soil media) pour type de sol;
- **T** : (Topography) pour pente topographique du terrain;
- **I** : « Impact of the vadose zone » pour l'impact de la zone non saturée ;
- **C** : (Conductivity) pour la conductivité hydraulique.

Chaque paramètre est pondéré par un facteur multiplicateur variant de 1 à 5 selon son importance (ALLER et al., 1987). Un paramètre prépondérant est affecté d'un poids équivalent de "5" alors qu'un paramètre ayant moins d'influence sur le devenir d'un contaminant se voit assigner un poids de "1".

Chaque paramètre est classé en classes associées à des cotes variant de 1 à 10 (ALLER et al., 1987). La plus petite cote représente les conditions de plus faible vulnérabilité à la contamination.

Indice de vulnérabilité DRASTIC

Après avoir défini les différentes classes pour chacun des paramètres susmentionnés, il devient alors possible de calculer l'indice de la vulnérabilité DRASTIC (ID). L'indice de vulnérabilité DRASTIC est calculé en faisant la somme des produits des cotes par les poids des paramètres correspondants (ALLER et al., 1987):

$$ID = Dp.Dc + Rp.Rc + Ap.Ac + Sp.Sc + Tp.Tc + Ip.Ic + Cp.Cc \quad (4.1)$$

p : le poids du paramètre

c : la cote associée

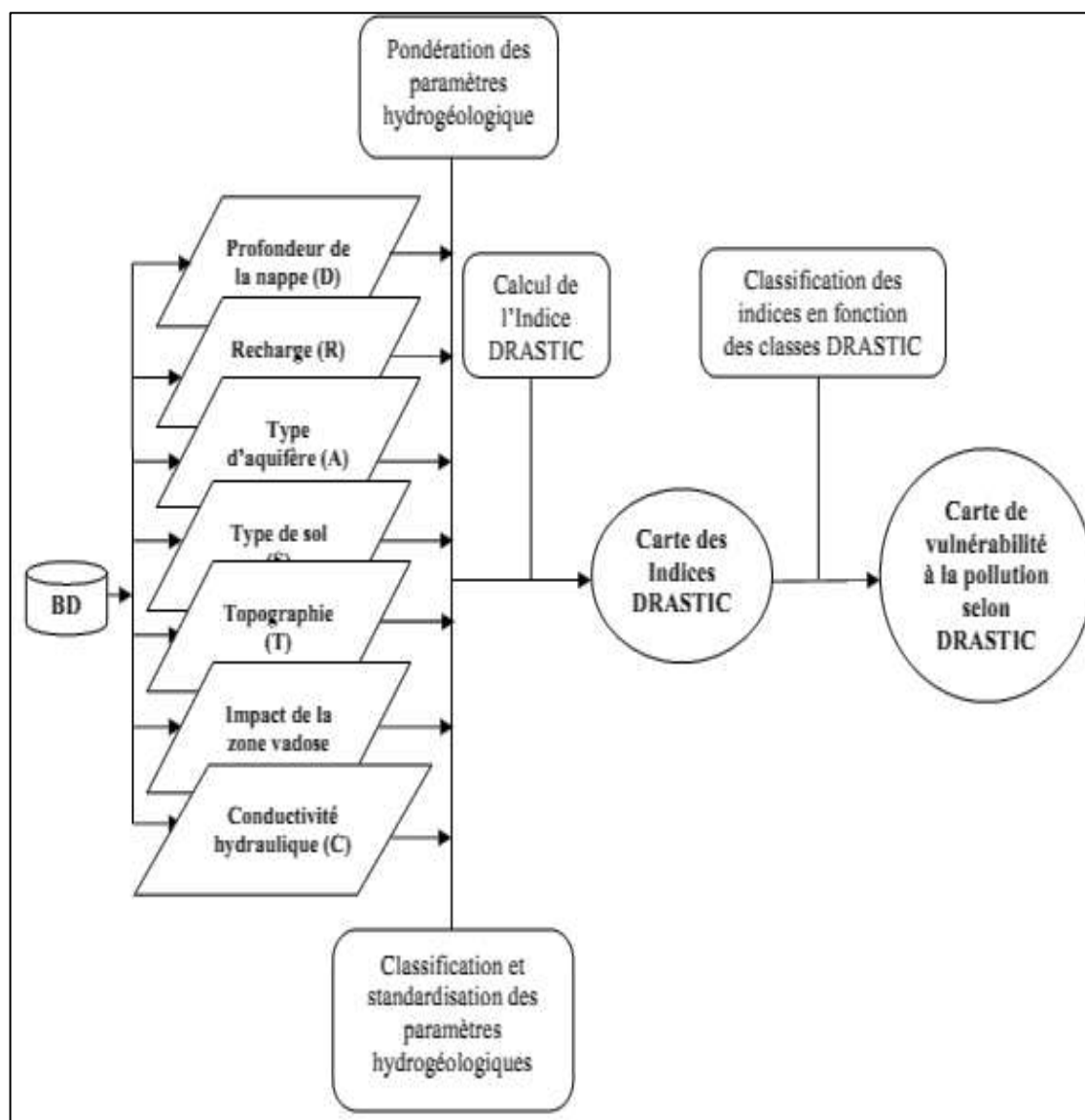


Figure 8 : Organigramme de la réalisation de la carte de vulnérabilité à la pollution à partir de la méthode DRASTIC (KOUDOU, 2016).

Tableau 9 : Propriétés et le poids de chaque paramètre DRASTIC (JOURDA, 2005)

Paramètres	Symbole	Propriétés	Poids
Profondeur de la nappe	D	Plus cette profondeur est élevée, plus le contaminant met de temps pour atteindre la surface piézométrique	5
Recharge de la nappe	R	Vecteur principal pour le transport du contaminant. Plus cette recharge est grande, plus le risque de contamination est élevé.	4
Lithologie de l'Aquifère	A	Caractérisée par la granulométrie des terrains saturés. Elle intervient dans le piégeage du polluant qui peut échapper au pouvoir d'absorption du sol. Plus cette granulométrie est fine, plus le piégeage du polluant est grand.	3
Sol	S	Plus le sol est riche en argile, plus l'absorption des métaux lourds est importante et plus la protection des eaux souterraines est grande.	2
Topographie	T	Plus la pente des terrains est grande, plus le ruissellement des eaux est important et par conséquent la contamination des eaux souterraines est faible.	1
Zone non saturée	I	Son impact est déterminé à partir de la texture des terrains qui la constituent. La percolation du polluant jusqu'à la surface piézométrique est d'autant plus grande que cette texture est favorable (graviers, sable grossiers).	5
Conductivité	C	Plus ce paramètre est grand, plus le transfert du polluant est rapide	3

L'indice DRASTIC final obtenu permet de caractériser le degré de vulnérabilité d'un secteur donné de la nappe et il varie entre 23 et 226. La vulnérabilité est d'autant plus importante que l'indice (ID) calculé est élevé (HAMZA et al, 2007). Les valeurs obtenues sont regroupées, selon ALLER et al. (1987), en cinq classes dont chacune correspond à un degré de vulnérabilité (Tableau 7). Les valeurs obtenues sont classées en quatre classes (Tableau 7). D'autre part, ENGEL et al. (1996) propose la classification des valeurs en quatre autres classes (Tableau 8).

Tableau 10 : Critères d'évaluation de la vulnérabilité dans la méthode DRASTIC (ALLER et al., 1987).

Degré de vulnérabilité	Indice de vulnérabilité
Très faible	< 80
Faible	80-120
Moyen	121-160
Élevé	161 - 200
Très élevé	> 200

Tableau 11 : Critères d'évaluation de la vulnérabilité dans la méthode DRASTIC (ENGEL et al., 1996).

Degré de vulnérabilité	Indice de vulnérabilité
Faible	< 101
Moyen	101 - 140
Élevé	141 - 200
Très élevé	> 200

4.4.2. La méthode SINTACS (CIVITA, 1994)

Présentation de la méthode

La méthode SINTACS, développée par CIVITA en 1994, est la version italienne de la méthode DRASTIC : c'est une adaptation de cette méthode aux conditions méditerranéennes (HAMZA et al, 2007). Cette méthode prend en considération les mêmes paramètres que la méthode DRASTIC avec des poids et des cotes différentes.

Les paramètres de la méthode SINTACS

L'acronyme SINTACS désigne les paramètres suivants (CIVITA ,1990; CIVITA ,1994) :

S: Soggiacenza : profondeur de la nappe

I: Infiltrazione efficace : Recharge

N: Non saturo : zone vadose

T: Tipologia della copertura : nature du sol

A: Acquifero : Milieu aquifère

C: Conductibilita idraulica: Conductivité hydraulique

S : Superficie topografica: pente du terrain

Indice de vulnérabilité SINTACS

L'indice SINTACS est donné par la formule suivante :

$$I_{SINTACS} = S_R S_W + I_R I_W + N_R N_W + T_R T_W + A_R A_W + C_R C_W + S_R S_W \quad (4.2)$$

Où R: rating : cote.

W: weight : poids.

Concernant les poids, la méthode donne cinq scénarios différents (Tableau 9).

Quatre classes de vulnérabilité peuvent être identifiées selon les valeurs des indices de vulnérabilité (Tableau 10).

Tableau 12 : Poids attribués aux paramètres SINTACS dans les différents scénarios de la méthode (CIVITA ,1994).

Scénario/ Paramètre	Impact Normal	Impact Sévère	Drainage Important	Karst	Terrains Fissurés
S	5	5	4	2	3
I	4	5	4	5	3
N	5	4	4	1	3
T	4	5	2	3	4
A	3	3	5	5	4
C	3	2	5	5	5
S	2	2	2	5	4

La spécificité de cette méthode consiste au fait qu'elle propose cinq scénarios différents :

- **Impact Normal** : scénario relatif aux aquifères constitués par des sédiments non consolidés avec une profondeur de la nappe qui n'est pas très élevée, localisés dans des aires à sols épais (HAMZA et al, 2007). Les zones relatives à ce scénario correspondent aux régions où les transformations sont rares, avec existence ou non de terres cultivées et une utilisation très faible de pesticides, de fertilisants et d'irrigation, et aux périmètres urbains très dispersés (HAMZA et al, 2007, HAMZA et al, 2008);
- **Impact sévère** : correspond aux mêmes types d'aquifères soumis à une occupation des sols intensive, avec des terres cultivées à forte utilisation de pesticides, de fertilisants et d'irrigation, des implantations industrielles et urbaines denses et des dépôts liquides et solides de déchets (HAMZA et al, 2007, HAMZA et al, 2008).
- **Drainage important à partir d'un réseau superficiel** : scénario relatifs aux aires où il y a une forte infiltration vers l'aquifère à partir d'un réseau superficiel d'eau
- **Terrain très karstifié** : concernant les aires caractérisées par une forte karstification (HAMZA et al, 2007)

- **Terrain fissure** : correspondant aux zones caractérisées par une forte fracturation (HAMZA et al, 2007).

Tableau 13 : Critères d'évaluation de la vulnérabilité dans la méthode SINTACS.

Degré de vulnérabilité	Indice de vulnérabilité
Faible	< 106
Moyen	106 - 186
Élevé	187 - 210
Très élevé	> 210

4.4.3. La méthode GOD (FOSTER, 1987)

Présentation de la méthode

La méthode GOD est une méthode de systèmes paramétriques développée par FOSTER en Angleterre en 1987 (FOSTER, 1987). Elle présente la vulnérabilité de l'aquifère face à la percolation verticale de polluants à travers la zone non saturée et ne traite pas la migration latérale des polluants dans la zone saturée.

Les paramètres de la méthode GOD

L'acronyme GOD désigne les paramètres suivants (FOSTER, 1987, MURAT et al., 2003) :

G: Groundwater occurrence : type de nappe.

O: Overall aquifer class: type d'aquifère en termes de facteurs lithologiques.

D: Depth to groundwater table : profondeur de la nappe.

L'établissement de cette méthode est basé sur quatre points (MURAT, 2000) :

1) La vulnérabilité des aquifères est logiquement une fonction de :

- L'inaccessibilité de la zone saturée, au sens hydraulique de pénétration du polluant
- La capacité d'atténuation de la couche supérieure de la zone saturée comme résultat de la rétention physique et des réactions chimiques avec les contaminants.

2) Les deux propriétés énoncées ci-dessus interagissent avec celles correspondant à la mise en place des contaminants près de la surface c'est-à-dire :

- Le mode de répartition d'un contaminant proche de la surface, et en particulier la magnitude de la charge hydraulique associée
- La classe du contaminant en termes de mobilité et de persistance.

3) Il est plus réaliste d'évaluer la vulnérabilité par contaminant, classe de contaminant ou par groupe d'activités polluantes plutôt que de parler globalement de vulnérabilité.

4) Les cartes de vulnérabilités sont représentatives sous forme de cartes, mais la conclusion logique d'une telle étude est une série de cartes spécifiques compilées sous forme d'atlas.

Les cotes attribuées aux classes des différents paramètres sont inférieures ou égales à "1" et l'indice GOD (I_{GOD}), qui permet d'évaluer la vulnérabilité de l'aquifère à la pollution, est obtenu par la multiplication de ces trois paramètres. Les indices GOD sont compris entre "0" et "1" le degré de vulnérabilité augmente avec l'indice I_{GOD} (FOSTER, 1987, MURAT et al., 2003).

Indice de vulnérabilité GOD

L'indice GOD est donné par la formule suivante (FOSTER, 1987) :

$$I_{GOD} = G_r \times O_r \times D_r \quad (4.3)$$

Où: r : raiting: côte.

D'une manière générale, les indices GOD sont répartis en cinq classes de vulnérabilité allant du "très faible" à "extrême" (Tableau 14). Le degré de vulnérabilité augmente avec l'indice GOD (I_{GOD}).

Tableau 14 : Cotes attribuées au paramètre «type d'aquifère» selon la méthode GOD (MURAT et al., 2003).

Type d'aquifère	Cote
Aucun aquifère	0
Artésien	0,1
Confine	0,2
Semi-confine	0,3
Libre avec couverture	0,4-0,6
Libre	0,7-1

Tableau 15 : Cotes attribuées au paramètre «impact de la zone vadose» selon la méthode GOD (MURAT et al., 2003).

Lithologie	cote
Sol résiduel	0,4
Limon alluvial, loess, shale, calcaire fin	0,5
Sable éolien, siltite, tuf, roches ignées ou métamorphiques fracturées	0,6
Sable et gravier, grès	0,7
Gravier (colluvion)	0,8
Calcaire	0,9
Calcaire fracturée ou karstique	1

Tableau 16 : Cotes attribuées au paramètre «Profondeur de la nappe» selon la méthode GOD (MURAT et al., 2003) .

Profondeur de la nappe (m)	cote
>100	0,4
50-100	0,5
20-50	0,6
10-20	0,7
5-10	0,8
2-5	0,9
<2	1

Tableau 17 : Classification de l'indice GOD en fonction du degré de vulnérabilité (MURAT et al., 2003).

Intervalle	Classe GOD
0	Aucune vulnérabilité
0 à 0,1	Vulnérabilité très faible
0,1 à 0,3	Vulnérabilité faible
0,3 à 0,5	Vulnérabilité modérée
0,5 à 0,7	Vulnérabilité forte
0,7 à 1	Vulnérabilité extrême

4.4.4. La méthode SI (Susceptibility Index) (RIBEIRO, 2000)

Présentation de la méthode

La méthode SI (Susceptibility Index ou méthode d'Indice de Susceptibilité), qui estime la vulnérabilité verticale spécifique à la pollution agricole (essentiellement par les nitrates et également par les pesticides), a été développée au Portugal par RIBEIRO (2000). Cette méthode prend en considération cinq paramètres (HAMZA et al, 2007; HAMZA et al, 2008).

Les paramètres de la méthode SI (Susceptibility Index)

Les quatre premiers paramètres sont identiques à quatre paramètres déjà pris en compte dans la méthode DRASTIC : la profondeur du plan d'eau (D), la recharge efficace de l'aquifère (R), la lithologie de l'aquifère (A), et la pente topographique du terrain (T).

Les cotes correspondantes aux différentes classes de ces paramètres, dans la méthode DRASTIC, ont été également conservées (HAMZA et al, 2008).

Le cinquième nouveau paramètre introduit est le paramètre « occupation des sols » (OS). La classification utilisée pour ce paramètre est la classification CORINE Land Cover (EUROPEAN COMMUNITY, 1993) (Tableau 15). Une valeur appelée facteur d'occupation des sols et notée LU, variant de 0 à 100, est attribuée à chaque classe

d'occupation des sols (HAMZA et al, 2007). Il est à signaler que les valeurs des cotes attribuées aux classes des différents paramètres ont été multipliées par 10 pour faciliter la lecture des résultats obtenus (HAMZA et al, 2008). Les poids attribués aux paramètres SI varient de 0 à 1 selon l'importance du paramètre dans la vulnérabilité (Tableau 16). La méthode SI présente quatre degrés de vulnérabilité selon les valeurs des indices de vulnérabilité (Tableau 17).

Comme dans la méthode DRASTIC, l'équation fait intervenir les poids (dont le cumul atteint 1) attribués aux différents paramètres.

Indice de vulnérabilité SI (Susceptibility Index)

Comme dans la méthode DRASTIC, l'équation fait intervenir les poids (dont le cumul atteint 1) attribués aux différents paramètres.

$$S_I = 0,186D + 0,212R + 0,259A + 0,121T + 0,222OS \quad (4.4)$$

Il est à signaler que les paramètres qui ne sont pas pris en compte dans la méthode SI par rapport aux méthodes DRASTIC et SINTACS sont les paramètres : conductivité hydraulique de l'aquifère, impact de la zone vadose, et type de sol (HAMZA et al, 2007; HAMZA et al, 2008). En effet, la méthode SI considère que le paramètre conductivité hydraulique de l'aquifère est difficile à évaluer dans l'espace. De plus, ce dernier paramètre a été déjà pris en compte indirectement dans le paramètre A (lithologie de l'aquifère) par la considération des caractéristiques granulométriques de l'aquifère (RIBEIRO, 2000;. HAMZA et al, 2007).

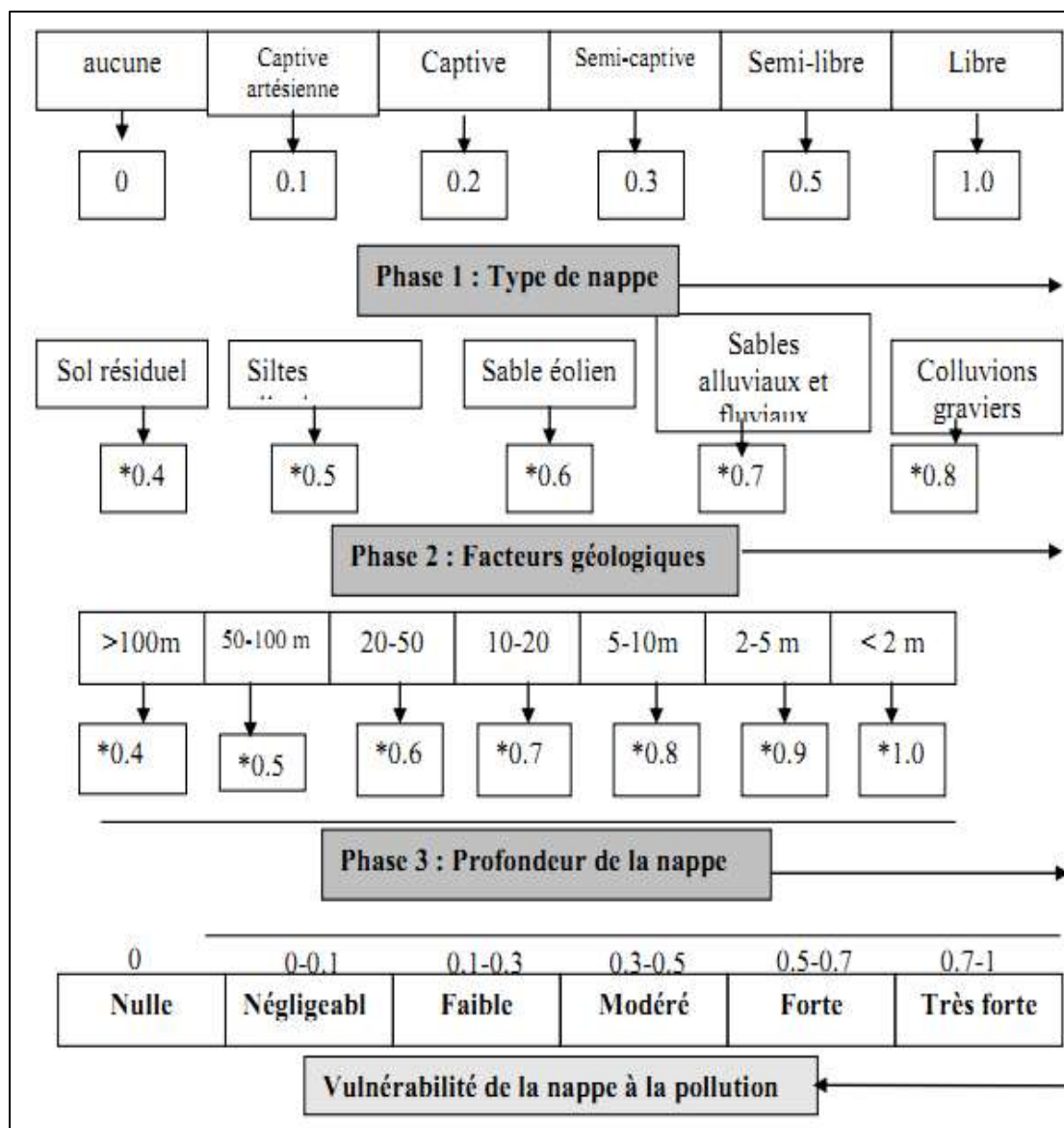


Figure 9 : Système empirique GOD pour l'évaluation de la vulnérabilité d'un aquifère (FOSTER, 1987)

Tableau 18 : Principales classes d'occupation des sols et valeurs correspondantes (EUROPEAN COMMUNITY, 1993).

Occupation des sols selon la classification CORINE Land Cover	Valeur du facteur d'occupation des sols LU (Land use factor)
Décharge industrielle, décharge d'ordures, mines	100
Périmètres irrigués, rizières	90
Carrière, chantier naval	80
Zones artificielles couvertes, zones vertes	75
Cultures permanentes (vignes, vergers, oliviers, etc.)	70
Zones urbaines discontinues	70
Pâturages et zones agro-forestières.	50
Milieux aquatiques (marais, salines, etc.)	50
Forêts et zones semi-naturelles	0

Tableau 19 : Poids attribués aux paramètres SI (variant de 0 à 1, du moins au plus important) (RIBEIRO, 2000).

Paramètre	D	R	A	T	OS
Poids	0,186	0,212	0,259	0,121	0,222

Tableau 20 : Critères d'évaluation de la vulnérabilité dans la méthode SI (RIBEIRO, 2000).

Degré de vulnérabilité	Indice de vulnérabilité
Faible	< 45
Moyen	45 - 64
Élevé 65 - 84	65 - 84
Très élevé	85 - 100

4.4.5. La méthode EPIK

- **Présentation de la méthode** (DOERFLIGER et al., 1996)

La méthode EPIK est une méthode indicée appliquée à la vulnérabilité des milieux karstiques prenant en compte les facteurs suivants : (1) le type d'épikarst, (2) la couche de sol au-dessus du karst, (3) les conditions d'infiltration et de recharge et (4) le réseau karstique. Elle a été développée dans le but de délimiter les périmètres de protection des captages, conformément à la législation suisse, à partir d'une base cohérente et rigoureuse. Un des avantages de cette méthode est de traduire la sensibilité des eaux souterraines vis à vis de tout type de contaminant (BEZELGUES et al., 2002).

C'est la première méthode dédiée spécifiquement aux aquifères karstiques (DOERFLIGER, 1996; DOERFLIGER et ZWAHLEN, 1997).

- **Les paramètres de la méthode**

L'acronyme EPIK désigne les quatre critères suivants (DOERFLIGER et al., 1996, DOERFLIGER et ZWAHLEN, 1997):

- Epikarst;
- Protective Cover (couverture protectrice : sol);
- Infiltration Conditions (conditions d'infiltration) ;
- Karst network développement;

Ces critères correspondent à quatre aspects spécifiques déterminant l'organisation des écoulements en milieu karstique. Chaque paramètre est divisé en classes traduisant des degrés d'impact vis-à-vis d'une pollution. Un coefficient multiplicateur (facteur de pondérations) est appliqué à chaque paramètre afin de traduire son importance relative par rapport aux autres (PETELET-GIRAUD et al., 2000; BEZELGUES et al., 2002). La combinaison des quatre critères indexés décrits précédemment permet de déterminer la valeur du facteur de protection F en tout point du bassin d'alimentation (DÖERFLIGER et ZWAHLEN, 1998). Le calcul est effectué de la manière suivante :

$$F = \alpha E_i + \beta P_j + \gamma I_k + \delta K_l \quad (4.5)$$

$\alpha, \beta, \gamma, \delta$: coefficients de pondération des critères;

E_i, P_j, I_k, K_l : valeur de chacun des critères indexés

Les critères E (épikarst) et I (conditions d'infiltration) sont considérés comme les critères les plus importants ; ils contribuent principalement à la valeur du facteur de protection et ont un coefficient élevé (α et $\gamma = 3$) (DÖERFLIGER et ZWAHLEN, 1998).

Le critère P (couverture protectrice) conditionne moins fortement le Facteur de protection et a un coefficient de pondération plus faible ($\beta = 1$). Le critère K (développement du réseau karstique) a un poids intermédiaire ($\gamma = 2$). Le Tableau 18 présente les coefficients de des critères E, P, T et K (DÖERFLIGER et ZWAHLEN, 1998).

4.4.6. La méthode RISKE (PETELET-GIRAUD et al., 2000)

- **Présentation de la méthode RISKE**

Cette méthode s'inspire de la méthode suisse EPIK en raison de leurs spécificités envers les aquifères karstiques.

- **Les paramètres de la méthode RISKE**

RISKE est un acronyme qui reprend les initiales des 5 critères pris en compte : **R**oche aquifère, **I**nfiltration, **S**ol, **K**arstification, **E**pikarst (PETELET-GIRAUD et al., 2000). Dans cette méthode, le critère E permettait de cartographier les morphologies karstiques de surface (PETELET-GIRAUD et al., 2000).

- **Indice de vulnérabilité**

Le calcul de l'indice global de vulnérabilité I_g se fait selon la formule (KATTAA et al., 2010) :

$$I_g = \alpha R_i + \beta I_j + \delta S_k + \gamma K_l + \varepsilon E_m \quad (4.6)$$

$\alpha, \beta, \delta, \gamma, \varepsilon$: poids des critères RISKE.

i, j, k, l, m : indices des critères RISKE.

Toutes les alternatives des critères sont classées en 5 catégories indexées de 0 à 4, du moins au plus vulnérable. Dans la même logique, l'indice global de vulnérabilité (I_g) obtenu en chaque pixel de la zone d'étude est divisé en 5 classes égales (0 à 4) allant du moins au plus vulnérable (PETELET-GIRAUD et al., 2000; BEZELGUES et al., 2002).

La carte de vulnérabilité représente donc les zones appartenant à une même classe de vulnérabilité par le même code couleur (couleurs claires à foncées pour représenter la zone de vulnérabilité).

Tableau 21 : Coefficients de pondération attribués aux critères E, P, I et K (DÖERFLIGER et ZWAHLEN, 1998).

Critère	E	P	I	K
Coefficient de pondération	α	β	γ	δ
Poids relatif	3	1	3	2

4.4.7. La méthode PaPRIKa

La méthode PaPRIKa (DÖERFLIGER et al., 2009) a été créée pour la France, sur la base de la méthode EPIK (DÖERFLIGER et ZWAHLEN, 1998). Elle vise à protéger l'ensemble de la ressource en eau d'une part et le captage d'autre part. Les critères retenus pour la caractérisation de la vulnérabilité sont :

- la couverture protectrice P (combinaison du sol, de la lithologie, de l'épaisseur et de la fracturation de la zone non saturée ainsi que de l'épikarst) ;
- la nature de la roche de la zone saturée **R** ;
- le degré de karstification **Ka** ;
- les conditions d'infiltration **I**.

Comme pour EPIK, ces critères sont évalués et délimités sur le terrain d'étude, puis sommés et pondérés pour obtenir un Indice de Vulnérabilité globale, V_g , en chaque point

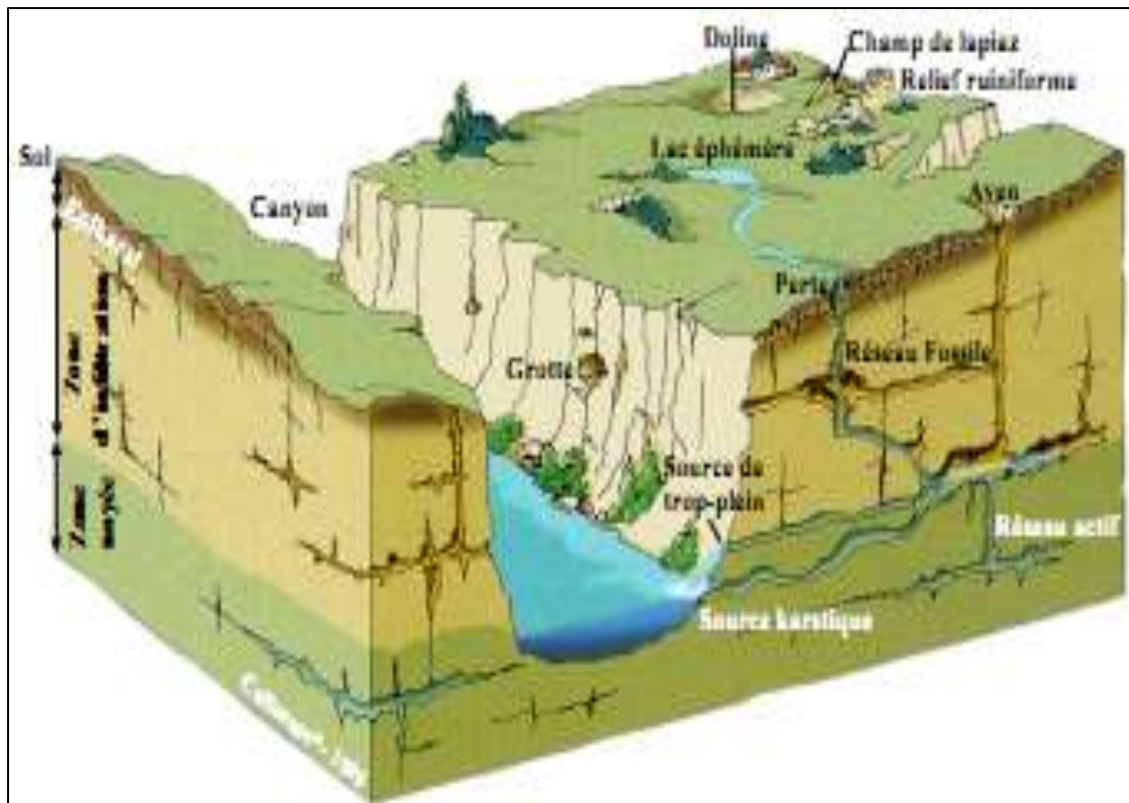


Figure 10 : Représentation schématique d'un aquifère Karstique (BAKALOWICZ, 1979).

4.4.8. La méthode DISCO

Présentation de la méthode DISCO

La méthode DISCO, méthode multicritère a été développée pour les aquifères fissurés très hétérogènes exploités par des captages vulnérables, afin d'offrir une méthode d'aide pour la délimitation des périmètres de protection (POCHON et ZWAHLEN, 2003).

La méthode DISCO (discontinuités- couverture protection) a pour but de définir les zones de protection en tenant compte de l'hétérogénéité du milieu. Elle est basée sur une évolution de la vulnérabilité intrinsèque prenant en considération les facteurs géologiques et hydrogéologiques conditionnant le fonctionnement de l'aquifère de l'aquifère fissure et le transport des polluants.

Les paramètres de la méthode DISCO

La méthode de cartographie de la vulnérabilité pour les milieux fissurés hétérogènes repose sur la caractérisation de trois paramètres (POCHON et ZWAHLEN, 2003; ALLIER et al., 2008; MARDHEL, 2010) :

- **D** : le paramètre de "discontinuités" prend en considération le transit de l'eau à l'intérieur de l'aquifère fissuré entre un point d'infiltration sur le bassin

d'alimentation et le captage (p.ex. : zone fracturée fortement perméable en connexion rapide avec le captage; secteur peu fracturée) (Figure 10),

- **P** : le paramètre "couverture protectrice" traduit l'effet protecteur des formations géologiques sur montant l'aquifère (sol, dépôts quaternaires) (Figure 10),
- **R** : le paramètre "ruissellement" englobe les phénomènes d'écoulement de l'eau en surface avant son infiltration (ruissellement de pente, cours permanents ou temporaires) (Figure 10).
- **Poids des paramètres et classes de vulnérabilité**
- La somme des poids affectés est égale à 1. Ils sont présentés sous forme de pourcentage dans le tableau ci-dessous :

Tableau 22 : Poids des paramètres de la méthode DISCO (VERNOUX et al., 2007)

Paramètre	Abréviation	Poids (%)
Discontinuités	D	50
Infiltration	I	30
Sol – couverture protectrice	S	20

En se basant sur cette pondération, la formule de calcul est la suivante :

$$\text{Vulnérabilité} = 0.5 D + 0.3 I + 0.2 S \quad (4.7)$$

Les discontinuités ont le poids le plus important dans la mesure où elles constituent les zones d'infiltration et donc de risque de pollution préférentielles. La valeur finale de vulnérabilité varie donc entre 0 (vulnérabilité minimale) et 4 (vulnérabilité maximale).

Tableau 23 : Classes de vulnérabilité de la méthode DISCO (VERNOUX et al., 2007)

Valeurs indice	Classe	Vulnérabilité
3,2 – 4	4	Très élevée
2,4 – 3,19	3	Élevée
1,6 – 2,39	2	Modérée
0,8 – 1,59	2	Faible
0 – 0,79	0	Très faible

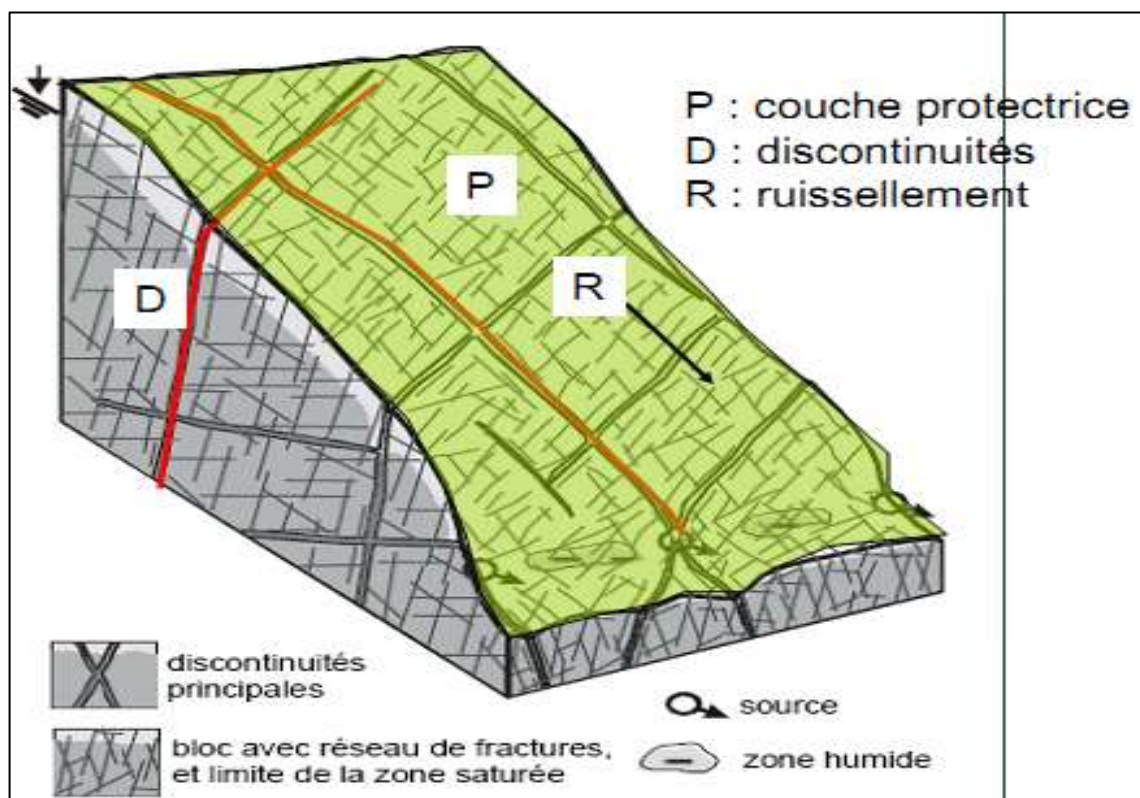


Figure 11 : Paramètres de la vulnérabilité d'un aquifère discontinu fissuré adaptée par la méthode DISCO (ALLIER et al., 2008).

4.4.9. La méthode AVI

Présentation de la méthode AVI

Développée par l'institut de recherche national d'hydrologie (National Hydrology Research Institute - NHRI) à Saskatoon, Saskatchewan (Canada), la méthode de l'index de vulnérabilité des couches aquifères (Aquifer Vulnerability Index -AVI) détermine un critère de protection des eaux souterraines (VAN STEMPVOORT et al., 1993; ALLIER et al., 2008).

Les paramètres de la méthode AVI

AVI mesure la vulnérabilité selon la résistance hydraulique (c) à l'écoulement vertical de l'eau opposée par les formations géologiques situées au-dessus de la couche aquifère (MARDHEL, 2010). La résistance hydraulique est calculée à partir de l'épaisseur (d) de chaque couche sédimentaire et de la conductivité hydraulique (k) de chacune de ces couches (VAN STEMPVOORT et al., 1993).

$$\text{Résistance hydraulique, } c = \sum D_i / K_i \quad (4.8), \text{ pour les couches de } 1 \text{ à } i.$$

Dans ce type d'approche, des valeurs hydrauliques saturées de conductivité (K_{sat}) sont assignées à chaque couche sédimentaire rapportée par point. Ces valeurs sont souvent établies à partir de valeurs typiques issues de recherches bibliographiques (ALLIER et al., 2008; MARDHEL, 2010).

L'épaisseur des différentes couches sédimentaires découle de l'étude des ouvrages existants sur le territoire de l'étude. La résistance hydraulique (c) à la dimension du temps (par exemple en années) et représente le flux-temps par gradient d'unité pour l'eau s'infiltrant au travers des diverses couches de sédiment vers la couche aquifère saturée (ALLIER et al., 2008; MARDHEL, 2010).

Une résistance hydraulique (c) faible, suppose une vulnérabilité importante, au contraire, (c) élevée suppose une vulnérabilité faible (Tableau 21). Une carte de vulnérabilité peut être déduite en calculant le logarithme₁₀ de la résistance hydraulique (notation c) pour chacun des points inventoriés. Les surfaces résultantes (par interpolation des points, à fortiori pour un milieu supposé homogène) représentent les secteurs de résistance différente (MARDHEL, 2010).

- **Indice de vulnérabilité**

L'indice AVI est divisé en cinq classes selon les degrés de vulnérabilité (VAN STEMPVOORT et al., 1993) :

Tableau 24 : Catégorie de vulnérabilité de la méthode AVI (VAN STEMPVOORT et al., 1993)

Resistance hydraulique, c (années)	Notation (c)	Catégorie de vulnérabilité
< 10 ans	< 1	vulnérabilité extrêmement élevée
10 -100 ans	1 à 2	vulnérabilité élevée
100 -1000 ans	2 à 3	vulnérabilité modérée
1000 -10000 ans	3 à 4	basse vulnérabilité
> 10.000 ans	> 4	vulnérabilité extrêmement basse

4.4.10. La méthode GALDIT

- **Présentation de la méthode GALDIT**

Le modèle GALDIT (Groundwater, Aquifer, Level, Depth, Impact, Thickness) développé par Chachadi et Lobo-Ferreira (2001) représente une approche de cartographie à index basée sur la combinaison de 6 paramètres pouvant influencer potentiellement l'intrusion saline (LUOMA et al., 2017; DJOUDAR et al., 2019). La méthode a été notamment appliquée dans les régions côtières de Goa en Inde et d'Algarve au Portugal (LOBO-FERREIRA et al., 2005).

- **Les paramètres de la méthode GALDIT**

La méthode GALDIT tire son nom de ces six paramètres (LUOMA et al., 2017; DJOUDAR et al., 2019) :

- **G**: Type d'aquifère (libre, captif, semi-captif) (**G**roundwater occurrence);
- **A**: Conductivité hydraulique de l'aquifère (**A**quifer hydraulic conductivity) ;
- **L**: Profondeur de la nappe en dessous du niveau marin (**L**evel above sea level);
- **D**: Distance par rapport à la côte (**D**istance from shore) ;
- **I**: Impact de l'état actuel de l'intrusion saline (**I**mpact of existing status of seawater intrusion);
- **T**: Épaisseur de l'aquifère (**T**hickness of aquifer).

- **Indice de vulnérabilité**

Le principe d'attribution de la classe de vulnérabilité repose sur trois critères :

- **Pondération** : un poids est attribué à chacun des six paramètres en fonction de son importance relative à l'intrusion marine (Tableau 22).
- **Notation (ou rang)** : une valeur de 1 à 10 est attribuée à chaque paramètre en fonction des attribuées (plus la valeur est importante plus la vulnérabilité est grande) par exemple les valeurs attribuées sont obtenues à partir de tables de correspondance entre les caractéristiques hydrogéologiques locales et la valeur du paramètre (Tableau 22).
- **Classification** : la classification des aquifères côtiers par rapport à l'intrusion marine est déterminée par un indice de vulnérabilité final correspondant à la somme pondérée et normée des notes de rang attribuées aux six paramètres selon la formule suivante (LUOMA et al., 2017) :

$$IG = \frac{\sum_{i=1}^6 P_i \times R_i}{\sum_{i=1}^6 P_i} \quad (4.9)$$

Où:

IG: indice GALDIT

P_i : est le poids à accorder (1 à 4) à chaque paramètre i ;

R_i : est le rang ou la notation accordée à chaque paramètre (2.5 à 10).

Une fois que l'indice GALDIT est obtenu, il est possible d'identifier les zones qui sont susceptibles d'être affectées par une intrusion marine potentielle (Tableau 23).

Tableau 25 : Poids et rangs de la méthode de GALDIT (CHACHADI and LOBO-FERREIRA, 2005)

	Poids	Rangs			
		Très faible	Faible	Moyen	Élevé
Type d'aquifère (G)	1	impermeable	Semi-captif	Captif	Libre
Conductivité hydraulique (m/h) (A)	3	<5	5-10	10-40	>40
Profondeur de plan d'eau (m) (L)	4	>2	1,5-2	1-1,5	<1
Distance par rapport à la côte (m) (D)	4	>1000	750-1000	500-750	<500
L'impact de l'état de l'intrusion saline (I)	1	<1	1-1,5	1,5-2	>2
Epaisseur aquifère (m) (T)	2	<5	5-7,5	7,5-10	>10

Tableau 26 : Classes de vulnérabilité GALDIT (CHACHADI and LOBO-FERREIRA, 2005)

Classe de vulnérabilité	Indice GALDIT
Vulnérabilité forte	>7,5
Vulnérabilité moyenne	5-7,5
Vulnérabilité faible	<5

4.5. Conclusion

De nombreuses méthodes de détermination de la vulnérabilité des eaux souterraines ont été développées dans le monde, allant des plus complexes avec des modèles prenant en compte les processus physiques, chimiques et biologiques dans la zone noyée, à des méthodes de pondération entre différents critères affectant la vulnérabilité (GOGU et DASSARGUES, 1998). Les méthodes multicritères développées pour évaluer la vulnérabilité intrinsèque des aquifères à la pollution sont très variées. On distingue des méthodes ayant un nombre réduit de critères tel que la méthode GOD, et des méthodes ayant un grand nombre de critères tels que les méthodes SINTAC et DRASTIC. Ces méthodes (à l'exception des méthodes GOD et AVI) exploitent un critère relatif à la géomorphologie du territoire étudié :

- soit la pente prise en compte directement au travers de sa valeur absolue (DRASTIC, SINTACS)
- soit la pente par un facteur indirect (DISCO), reprenant la densité de drainage des réseaux hydrologiques de surface.

La difficulté dans l'élaboration de ces méthodes réside essentiellement dans le choix des critères, leur notation, et le poids qu'on leur attribue, et aussi dans le fait de retenir des critères qui sont le plus indépendants les uns des autres (BEZELGUES et al., 2002).

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

ALBINET, M., et MARGAT, J. (1970). Cartographie de la vulnérabilité à la pollution des nappes d'eau souterraines. Bulletin du BRGM (deuxième série ; Section III, N° 4, p 13-22.

ALLER, L., BENNET, T., LEHR, H.J., PETTY, J.R., HACKETT, G. (1987). DRASTIC : a standardized system for evaluating ground water pollution potential using hydrogeologic settings. In: Ada OK, Robert S. Kerr Environmental Research laboratory, US Environmental Protection Agency. Report EPA-600/2-87-035, 622 p.

ALLIER, D., VITTECOQ, B., MARDHEL, V. (2008). Évaluation de la vulnérabilité intrinsèque des eaux souterraines de la Martinique. BRGM/RP-56283-FR, 80 p.

AMHARREF, M., AASSINE, S., BERNOUSSI, A. S., HADDOUCHI B. Y. (2007). Cartographie de la vulnérabilité à la pollution des eaux souterraines : Application à la plaine du Gharb (Maroc). Revue des Sciences de l'Eau. 20(2) : 185-199.

AMINOT, A., GUILLAURD, J.F., LE GUELLEC, A.M. (1990). Suivi à long terme des apports de matières organiques et nutritives par les effluents urbains de Morlaix. Rapport IFREMER DRO.EL, 42: 90-30.

APPELO, C.A.J., POSTAMA, D. (1996). Geochemistry, Groundwater and Pollution. London: Balkema, 536 p. ISBN 04 1536 421 3.

APPELO, C., POSTMA, D. (2005). Geochemistry, groundwater and pollution, Vol. 2. A.A. Balkema Publishers, 649 p.

ATTIA, O. (2005). Chimie et pollutions des eaux souterraines. Technique et Documentation (Lavoisier). 397pp.

AUTERIVES, C. (2006). Influence des flux d'eau souterraine entre une zone humide superficielle et un aquifère profond sur le fonctionnement hydrochimique des tourbières : Exemple des marais du Cotentin, Basse-Normandie. Thèse de Doctorat. Université de Rennes, 239 p.

BAIZE, D. (1997). Teneurs totales en éléments traces métalliques dans les sols (France). INRA Editions, Paris, 408 pp.

BAKALOWICZ, M. (1979). Contribution de la géochimie des eaux à la connaissance de l'aquifère karstique et de la karstification. Thèse de Doctorat, Université Pierre et Marie Curie, Paris VI., p. 269.

BARTLETT, R.J., KIMBLE, J.M. (1976). Behavior of chromium in soils: II. Hexavalent forms. J Environ Qual, 5: 383-386.

BEHRA, P. (2013). Chimie et environnement. Paris. Dunod, 415p. ISBN 978-2-10-056895-6.

BELKHIRI Lazhar. (2011). Étude de la pollution des eaux souterraines : cas de la plaine d'Ain Azel-Est Algérien Doctorat en Sciences. Université Hadj Lakhdar Batna, 175 p.

BEN-DAOUD, M., MOUHADDACH, O., ESSAHLAOU, A., VANCLOOSTER, M., KESTEMONT, M.P and EL JAAFARI, S. (2012). Évaluation de la vulnérabilité des eaux souterraines à la pollution à l'aide des systèmes d'information géographique. *Journal of Hydrocarbons Mines and Environmental Research*, Volume 3, Issue 2, December 7-13.

BENKADDOUR, B. (2018). Contribution à l'étude de la contamination des eaux et des sédiments de l'Oued Cheliff (Algérie). Thèse de Doctorat en cotutelle. Université de Perpignan Via Domitia, et Université de Mostaganem, 193 p.

BERNÉ F., CORDONNIER J. (1991). Traitement des eaux usées. Editions TECHNIP, Paris.

BEZELGUES, S., DES GARETS, E., MARDHEL, V., et DÖRFLIGER, N. (2002). Cartographie de la vulnérabilité de Grand-Terre et de Marie-Galatie (Guadeloupe), Phase 1 : méthodologie de détermination de la vulnérabilité. Rapport BRGM-51783-FR. 2002, 41p.

BLIEFERT, C., PERRAUD, R. (2009). Chimie de l'environnement. Air, eau, sol, déchets. Belgique. De Boeck, 478 p. ISBN 978-2-8041-5945-0

BOUCHNAN, R. (2015). Vulnérabilité des aquifères fracturés : méthode F-DRASTIC et aspect dynamique Applications aux aquifères d'Angad et de Bou-Areg (Maroc). Thèse de Doctorat en Sciences. Université Abdelmalek Essaadi. Tanger, 165p.

BOUGHERIRA, N., HANI, A., TOUMI, F., HAIED, N et DJABRI, L. (2017). Impact des rejets urbains et industriels sur la qualité des eaux de la plaine de la Meboudja (Algérie). *Hydrological Sciences Journal*, VOL. 62, NO. 8, 1290 –1300. <https://doi.org/10.1080/02626667.2015.1052451>.

BOURGOIS, J., MOSZKOWICZ, P. (1997). État de l'art de la simulation des transferts de polluants dans les sols. rapport final, N° 95-0504/1A. Record (REseau COopératif de Recherche sur les Déchets et l'Environnement), France, 129 p. www.record-net.org

CARRÉ, J. (1975). Géochimie du strontium dans les eaux de la nappe et de surface de la région parisienne . Thèse de Doctorat. Université Paris VI, France.

CASTANY, G. (1963). Traité pratique des eaux souterraines. 2^{ème} édition. Paris : Dunod, 641p.

CASTANY, Gilbert. (1982). Principes et méthodes de l'hydrogéologie. Paris: Dunod, 236p. ISBN 2 10 004171 1.

CHACHADI, A., G and LOBO-FERREIRA, J. P. (2005). Assessing aquifer vulnerability to sea-water intrusion using GALDIT method: Part 2 –GALDIT Indicators Description. The fourth Inter-Celtic Colloquium on hydrology and Management of Water Resources. Guimarães, Portugal. 11-14.

CHAUMETON, H., ASSELBORN, E., CHIAPPERO, P.J., GALVIER, J. (1987). Les minéraux, Guide Vert, Solar, p. 384. ISBN 2 263 01164 1

CHÉRY, L., et MOUVET, C. (2000). Principaux processus physico-chimiques et biologiques intervenant dans l'infiltration des produits polluants et leur transfert vers les eaux souterraines. *La Houille Blanche*, N° 7-8. <http://dx.doi.org/10.1051/lhb/2000079>.

CICHOCKI, G., ZOJER, H., ZOJER, HT. (2001). Karstwasserschutz und Vulnerabilität. Entwicklung eines Modells in den Karnischen Alpen - Mitteilungen IAG BOKU. Institut für Angewandte Geologie. Universität für Bodenkultur Wien.

- CIVITA, M. (1994).** La carte della vulnerabilità degli acquiferi all'inquinamento : Teoria e pratica. PITAGORA (Éditeurs), Bologna, Italie, 325 p.
- CIVITA M. (1990).** La valutazione della vulnerabilità degli acquiferi all'inquinamento (Assessment of aquifer vulnerability to contamination). Protezione e Gestione delle Acque Sotterranee : Metodologie, Technologie e Obiettivi, Marano sul Panaro. 3, 39-86.
- CIVITA, M., & DE REGIBUS, C. (1995).** Sperimentazione di alcune metodologie per la valutazione della vulnerabilità degli acquiferi [in Italian], Quaderni di Geologia Applicata, Pitagora Ed. Bologna. 3: 63 – 71.
- DATRY, T. (2003).** Urbanisation et qualité des nappes phréatiques - Réponses des écosystèmes aquatiques souterrains aux pratiques d'infiltration d'eau pluviale. Thèse de Doctorat. Univ. Claude Bernard-Lyon 1, 220 p.
- DAVIES C.W. (1962)** Ion association, Ed. Butterworths .Washington .190p.
- DEBIECHE, T. H. (2002).** Évolution 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.
- DETAY, M. (1997).** La gestion active des aquifères. Paris. Masson, 416 pp. ISBN : 2-225-85623-0.
- DE WINDT, L., VAN DER LEE, J., SCHMITT, J.M. (2005).** Modélisation en géochimie des eaux. Concepts et applications en environnement. Techniques de l'Ingénieur. Paris. AF 6 530, 22 p.
- DJOUJAR HALLAL Dahbia, KHELIL Mohamed El Amine, ZAHOUANI Sadek, BENAMGHAR Ahcene, HADDAD Ouissam, AMMARI Abdelhadi. (2019).** Application of the GALDIT method combined with geostatistics at the Bouteldja aquifer (Algeria).Environmental Earth Sciences. 78:22. <https://doi.org/10.1007/s12665-018-8005-2>.
- DEBYE, P., ET HÜCKEL, E. (1923).** The theory of electrolytes. Lowering of freezing point and related phenomena. Phys Z 24:185–206.
- DÖERFLIGER N. (1996).** Advances in karst groundwater protection strategy using artificial tracer tests analysis and multiattribute vulnerability mapping, Thèse 3ème cycle. Université de Neuchâtel, Suisse, 292 p.
- DÖERFLIGER N. & ZWAHLEN, F. (1997).** EPIK: a new method outlining of protection areas in karstic environment. In Gunay,G., Johnson, AI. (Eds), Antalya international symposium and field seminar on karst waters and environmental impacts, pp. 117-123.
- DÖERFLIGER. N., & ZWAHLEN, F. (1998).** Guide pratique : Cartographie de la vulnérabilité en régions karstiques (EPIK). Application aux zones de protection des eaux souterraines. Office fédéral de l'environnement, des forêts et du paysage (OFEPF). Berne, 56 p.
- DÖERFLIGER N., PLAGNES V. (2009).** Cartographie de la vulnérabilité vis-à-vis des pollutions diffuses. Guide méthodologique de la méthode PaPRIKa. BRGM RP-57527-FR, 105 p.
- DROUBI, A., FRITZ, B., TARDY, Y. (1976).** Équilibres entre minéraux et solutions Programmes de calcul appliqués à la prédiction de la salure des sols et des doses optimales d'irrigation. Cahiers de l'ORSTOM, série pédologie, 15 (1), 13-38.

- DUBOIS, JP., BENITEZ, N., LIEBIG, T., BAUDRAZ, M., OKOPNIK, F. (2002).** Le cadmium dans les sols du haut jura suisse. In : Baize D, Tercé ML (ed). Les éléments traces dans les sols- Approches fonctionnelles et spatiales. INRA Éditions, 33-51.
- DUCOMMUN, R. (2010).** Estimation et cartographie de la vulnérabilité des eaux souterraines en milieu urbain. Thèse de doctorat ès sciences. Université de Neuchâtel Centre d'Hydrogéologie et de Géothermie, 310 p.
- ECKENFELDER, W.W. (1982).** Gestion des eaux usées urbaines et industrielles. Technique et Documentation (Lavoisier). Paris, 503. ISBN 2-85206-129-5
- EDET AE. (2004).** Vulnerability evaluation of a coastal plain sand aquifer with a case example from Calabar, southeastern Nigeria. *Environmental Geology*. 45 : 1062-1070.
- EDMUNDS, W.M., BATH, A.H., MILES, D.L. (1982).** Hydrochemical evolution of the East Midlands Triassic sandstone aquifer, England. *Geochimica et Cosmochimica Acta* Vol. 46. Pp 2069-2081.
- EL KAYSSI, Y., HILALI, M., KOUZ, T., KACIMI, I. (2020).** Évaluation de la vulnérabilité à la pollution des eaux souterraines par la méthode DRASTIC : cas de la nappe alluviale de Rich (Haut Atlas central, Maroc). *Revue des Sciences de l'Eau*. 32 (4), 317–334.
- EL TABACH, E. (2005).** Étude de l'impact d'une pollution accidentelle et d'une pollution agricole sur les ressources en eau souterraine. Université des Sciences et Technologies de Lille, 240 p.
- EMSLEY, J. (1991).** The elements. Oxford University Press-Clarendon Press, New York, 264 p.
- ENGEL, B.A., NAVULUR, K.C.S., COOPER, B.S., HAHN, L. (1996).** Estimating groundwater vulnerability to non-point source pollution from nitrates and pesticides on a regional scale, *Int. Assoc. Hydrol. Sci. Publ.* 235, 521–526.
- ÉRIC, F. (2017).** La problématique des nitrates dans l'eau souterraine en milieu agricole : du sol à l'aquifère. Cas de l'aire d'alimentation de l'eau souterraine de la municipalité de Saint-Luce, Québec, Canada. Mémoire de maîtrise. Université du Québec À Rimouski, 162 p.
- ES SAOUINI, H. (2015).** Vulnérabilité à la pollution des eaux souterraines : aspect dynamique et application à l'aquifère de R'mel (Larache, Maroc). Thèse de Doctorat. Université Abdelmalek Essaadi. Tanger., 152 p.
- EUROPEAN COMMUNITY, CORINE. (1993).** Land cover-Guide technique, Office des publications officielles des Communautés européennes, Série environnement, sécurité nucléaire et protection civile, 144 p.
- EUROPE ENVIRONMENT AGENCY (EEA). (2000).** Groundwater Quality and Quantity in Europe. Dans *Environmental Assessment Report N°3*, 123 p. En ligne. <http://www.eea.europa.eu/publications/groundwater07012000>. Consulté le 25 janvier 2021.
- FAURIE, C., MEDORI, P., FERRA, C., et al, (2003).** Écologie : Approche scientifique et pratique. 5^{ème} Edition Lavoisier doc et Tec, Paris, p.312.
- FOSTER, S.S.D. (1987).** Fundamental Concepts in Aquifer Vulnerability, Pollution Risk and Protection Strategy – In: Van Duijvenboden, W. & VAN WAEGENING, H.G. (eds) *Vulnerability of Soil and Groundwater to Pollutants*, TNO Committee on Hydrogeological Research, Proceedings and Information. 38: 69-86.

- FOSTER, S. S. D. (2007).** Aquifer pollution vulnerability concept and tools - use, benefits and constraints. In: Groundwater Vulnerability Assessment and Mapping. A. J. Witkowski, A. Kowalczyk and J. Vrba Eds. Taylor & Francis Group. London, UK.
- FUNASA. (2013).** Fondation Nationale de la Santé. Manuel pratique d'analyse de l'eau. Brésil. – 4^e édition 4. Brasilia, 150 p. <http://www.funasa.gov.br>
- GARCIA, M.G., DE HIDALGO, M., and BLESIA, M.A. (2001).** Geochemistry of groundwater in the alluvial plain of Tucuman province Argentina. Journal of Hydrology, 9, 597–610.
- GAY, G. (1983).** Etude écologique des bactéries nitrifiantes : comparaison de deux sérotypes de Nitrobacter. Doctorat de troisième cycle. Université Lyon I. 172 p.
- 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. Université Mostefa Benboulaïd –Batna 2, 163 p.
- GOGU, R.C., et DASSARGUES, A. (1998).** A short overview on groundwater vulnerability assessment (basic statements for use in the framework of the COST 620 Action). Workshop: vulnérabilité et protection des eaux karstiques, Neufchâtel (Suisse).
- GUERGUEB, S. (2016).** Étude des niveaux de concentration de l'azote et du phosphore minéraux et leur incidence d'eutrophisation à l'embouchure de l'Oued El-Kébir Est (Wilaya d'El-Tarf). Thèse de Doctorat. Université Badji Mokhtar- Annaba, 115 p.
- HAMZA, M. H., ADDED, A., FRANCES, A., RODRIGUEZ, R. (2007)** Validité de l'application des méthodes de vulnérabilité' DRASTIC, SINTACS et SI à l'étude de la pollution par les nitrates dans la nappe phréatique de Metline–Ras Jebel–Raf Raf (Nord-Est tunisien). Geoscience, 339 493–505.
- HAMZA, M. H, ADDED, A., FRANCES, A., RODRIGUEZ, R., AJMI, M., et SAADI, A. (2008).** Évaluation de la vulnérabilité d'une nappe selon les méthodes DRASTIC, SINTACS et SI. Revue des Sciences de l'Eau, 21(1) 75-86
- HAMZA, M.H., ADDED, A., BEN MAMMOU, A., ABDELJAOUED, S., RODRÍGUEZ, R. (2004).** Évaluation de la vulnérabilité à la pollution potentielle par les pesticides, de la nappe côtière alluvionnaire de la plaine de Metline-Ras Jebel-Raf Raf, Nord-Est tunisien, selon la méthode DRASTIC appliquée par les systèmes d'information géographique. La Houille Blanche. 5, 68-94. DOI: 10.1051/lhb:200405011.
- HILL, J. W., PETRUCCI, R. H., MCCREARY, T.W., PERR, S. S., CANTIN, R (2008)** Chimie des solutions. Éditions du Renouveau Pédagogique Inc (ÉRPI). 519 p. ISBN 978-2-7613-2433-5
- HAYZOUN, H. (2014).** Caractérisation et quantification de la charge polluante anthropique et industrielle dans le bassin du Sebou. Thèse de Doctorat Université Sidi Mohamed Ben Abdellah, 175 p.
- HEM, J. (1989).** Study and interpretation of the chemical characteristics of natural waters. US Geological Survey Water Supply paper, Vol. 2254, 3th edition, 264 p.
- HENNIA, K. (2007).** Contribution à la gestion qualitative des eaux souterraines dans les zones semi-arides : Application au moyen Chellif occidental. Mémoire de Magister. Université Hassiba Ben Bouali-Chlef, 128 p.
- INERIS. (2006).** Eléments traces métalliques : guide méthodologique. Rapport d'études INERIS-DRC-06-66246/DESP-R01a.

- JEGO, G. (2008).** Influence des activités agricoles sur la pollution nitrique des eaux souterraines. Analyse par modélisation des impacts des systèmes de grande culture sur les fuites de nitrate dans les plaines alluviales. Thèse de Doctorat. Université de Toulouse, 211 p.
- JIANG, W., SHENG, Y., LIU, H., MA, Z., SONG, Y., LIU, F., CHEN, S. (2021).** Groundwater quality assessment and hydrogeochemical processes in typical watersheds in Zhangjiakou region, northern China. *Environmental Science and Pollution Research*. <https://doi.org/10.1007/s11356-021-15644-1>
- JOSSERAND, A. (1983).** Apport de l'immunofluorescence à l'étude écologique des germes nitrifiants (genre *Nitrobacter*). Thèse de Doctorat. Université Lyon I, 151 p.
- JOURDA, J.P. (2005).** Méthodologie d'application des techniques de télédétection et des systèmes d'information géographique à l'étude des aquifères fissurés d'Afrique de l'Ouest. Concept de l'hydrotechnique spatiale : Cas des zones tests de la Côte d'Ivoire. Thèse de Doctorat ès Science. Université de Cocody Abidjan, 429p.
- KATTAA, B., AL-FARES, W., AL CHARIDEH, A. (2010).** Groundwater vulnerability assessment for the Banyas Catchment of the Syrian coastal area using GIS and the RISKE method. *Journal of Environmental Management*. 91, 1103–1110.
- KESSASRA, F. (2017).** Cours Modélisation Hydrochimique, Université de Jijel, 63 p.
- KNOWLES, R. (1982).** Denitrification, *Microbiological Reviews*, 46(1), 43-70.
- KOUDOU, A., N'DRI, B. E., NIAMKE, K. H., ADJIRI, O. A., SOMBO, A. P., NIANGORAN, K. C. (2016).** Analyse de la productivité et estimation de la vulnérabilité à la pollution pour l'optimisation de l'implantation des forages dans les aquifères de socle du bassin versant du N'zi (Côte d'Ivoire). *Bulletin de l'Institut Scientifique, Rabat, Section Sciences de la Terre*. n° 38, 149-164.
- KRALIK, M., et KEIMEL, T. (2003).** Time-input, an innovative groundwater-vulnerability assessment scheme: application to an alpine test site. *Environmental Geology*. 44 : 679-686
- KRALOVA, M., MASSCHELEYN P. H., LINDAU C. W., and PATRICK, W. H. J. (1992).** Production of dinitrogen and nitrous oxide in soil suspensions as affected by redox potential, *Water, Air & Soil Pollution*, 61(1-2), 37-45.
- LALISSE-GRUNDMANN, G., CORMAN, A., CHALAMET, A. (1983).** Étude quantitative de l'effet simultané de la température et de l'humidité du sol sur la dénitrification. *Rev. Ecol. Biol. Sol*, 20 (1): 1-15.
- LAMPREA MALDONADO, D. K. (2009).** Caractérisation et origine des métaux traces, hydrocarbures aromatiques polycycliques et pesticides transportés par les retombées atmosphériques et les eaux de ruissellement dans les bassins versants séparatifs péri-urbains. Thèse de Doctorat. École Centrale de Nantes, 244 p.
- LAREDJ Fatima Zohra (2018).** Évaluation de l'impact des rejets sur le littoral ouest algérien par l'utilisation des macro-algues " *Ulva lactuca*" et " *Corallina officinalis*" comme bioindicateurs de la pollution marine. Doctorat 3eme cycle LMD. Université D'Oran 1, 204 p.
- LOBO-FERREIRA, JP., CHACHADI, A.G., DIAMANTINO, C., HENRIQUES, MJ. (2005).** Assessing aquifer vulnerability to seawater intrusion using GALDIT method: part 1—application to the Portuguese Aquifer of Monte Gordo. In: *IAHS and LNEC, proceedings of the 4th the fourth inter celtic colloquium on hydrology and*

management of water resources, held at Universidade do Minho, Guimarães, Portugal, 11–13.

LUOMA, S., OKKONEN, J., KORKKA-NIEMI, K. (2017). Comparison of the AVI, modified SINTACS and GALDIT vulnerability methods under future climate-change scenarios for a shallow low-lying coastal aquifer in southern Finland. *Hydrogeology Journal*, 25:203–222. DOI 10.1007/s10040-016-1471-2.

MARDHEL, V. (2010). Carte de vulnérabilité intrinsèque simplifiée des eaux souterraines du bassin Rhin Meuse et de la Région Lorraine, BRGM/RP-56539-FR, 67 p.

MARGAT, J. (1968). Vulnérabilité des nappes d'eau souterraine à la pollution. Base de la cartographie, Doc. BRGM, 68 SGL 198 HYD. Orléans, France.

MARTIN, C. (2003). Mécanismes hydrologiques et hydrochimiques impliqués dans les variations saisonnières des teneurs en nitrate dans les bassins versants agricoles. Approche expérimentale et modélisation. Thèse de Doctorat. Université de Rennes 1, 283p.

MATHESS, G. (1974). Heavy metals as trace constituents in naturel and polluted groundwater. *Geologie en Mijnbouw* 53, p. 145-155

MATHIEU, C., PIELTAIN, F. (2003). Analyse chimique des sols, Paris, Éditions TEC & DOC, 387p. ISBN : 2-7430-0620-X

MC LEAN, W., JANKOWSKI, J., and LAVITT, N. (2000). Groundwater quality and sustainability in alluvial aquifer, Australia. In: Silillo et al., eds. *Groundwater, past achievement and future challenges*. Rotterdam: Balkema, 567 – 573.

MEHDAOUI, R., MILI E. M., MAHBOUB, A. (2019). Caractérisations physico-chimiques et bactériologiques pour l'évaluation de la qualité des eaux souterraines de la vallée du moyen Ziz (Errachidia Sud-Est du Maroc). *La Houille Blanche*, 5-6, 5–15.

METAHRI, M.S. (2012). Élimination simultanée de la pollution azotée et phosphatée des eaux usées traitées, par des procédés mixtes. Cas de la STEP Est de la ville de Tizi-Ouzou. Thèse de Doctorat. Université de tizi-Ouzou (Algérie), 172 p.

MEYZONNAT, G. (2012). Estimation de la vulnérabilité de l'aquifère au roc de la zone Bécancour (centre-du- Québec. Mémoire de maîtrise en sciences. Université du Québec à Montréal, 139 p.

MICHARD, G. (1989). Equilibres chimiques dans les eaux naturelles. Publisud, 357p.

MIZIER M.O. (2005). La mesure de turbidité : un paramètre essentiel pour les eaux potables comme pour les eaux usées, *L'Eau l'industrie les nuisances*, 284 p

MOORE, J.W., et RAMAMOORTHY, S. (1984). *Metals in Water, Sediment and Soil Systems*. Springer-Verlag, New York, 125 p.

MOUSSA HAIDAR, C. (2014). Évaluation de la qualité de l'eau du bassin supérieur de la rivière du Litani, Liban. Approche hydrogéochimique : Approche hydrogéochimique. Université de Lorraine, 268 p.

MURAT, V. (2000). Étude comparative des méthodes d'évaluation de la vulnérabilité intrinsèque des aquifères à la pollution : application aux aquifères granulaires du piémont laurentien. Mémoire de maîtrise ès sciences. Université du Québec INRS-Géoresources, 191 p.

MURAT, V., PARADIS, D., SAVARD, M.M., NASTEV, M., BOURQUE, E., HAMEL, A., LEFEBVRE, R., et MARTEL, R. (2003). Vulnérabilité à la nappe des

aquifères fracturés du sud-ouest du Québec : évaluation par les méthodes DRASTIC et GOD. Commission géologique du Canada, Ressources naturelles Canada, Ottawa, Canada. 16 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.

OMM. (1994). Organisation météorologique mondiale. Guides pratiques hydrologiques, 789 p. ISBN 92-63-25168-1.

OMS/WHO, Organisation Mondiale de la Santé. (2008). Guidelines for Drinking Water Quality, 3rd ed. Vol 1. Incorporating the first and Second Addenda, WHO, Geneva: ISBN 978 92 4 154761 1.

PENNEQUIN, D. (2000). Transfert des contaminants dans le sous-sol saturé : principaux mécanismes en jeu et modélisation mathématique ou numérique adaptée. La houille blanche. Vol. 6. pp 67-73. <http://dx.doi.org/10.1051/lhb/2000062>

PETELET GIRAUD, E., DOERFLIGER, N., CROCHET, P. (2000). RISKE : Méthode d'évaluation multicritère de la cartographie de la vulnérabilité des aquifères karstiques. Application aux systèmes des Fontanilles et Cents-Fonts (Hérault, S.France)-Soumis à Hydrogéologie, 1 et 3 ANTEA Montpellier, 2 BRGM Montpellier.

PHILIPPE, É. (2011). Contribution à la modélisation du transfert des nitrates au travers de la zone non saturée à l'échelle régionale : application au bassin de la Seine. Thèse de Doctorat. École nationale supérieure des mines de Paris, 209 p.

PLUMMER, N. et BUSEMBERG, E. (1982). The solubility of calcite, aragonite and vaterite in CO₂-H₂O solutions between 0 and 90°C, and evaluation of the aqueous model for the system CaCO₃-CO₂-H₂O. *Geochemica and Cosmochemica Acta*, vol.46, pp 1011-1040.

POCHON, A., et ZWAHLEN, F. (2003). Délimitation des zones de protection des eaux souterraines en milieu fissuré – Guide pratique. L'environnement pratique. Office fédéral de l'environnement, des forêts et du paysage, Office fédéral des eaux et de la géologie, Berne, 83 p.

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.

RECOURS, S., NICOLARDOT, B., SIMON, J.C. (1997). Le cycle de l'azote dans les sols et la qualité des eaux souterraines. C Riou, R Bonhomme, A Neveu, F Papy. L'eau dans l'espace rural : production végétale et qualité de l'eau, INRA, pp.193-215, Collection Mieux Comprendre. <https://hal-agrosup-dijon.archives-ouvertes.fr/hal-01865>.

RIBEIRO, L. (2000). Desenvolvimento de um índice para avaliar a susceptibilidade dos aquíferos à contaminação. Nota interna, (não publicada), ERSHA-CVRM, 8 p.

RODIER, J. (1996). L'analyse de l'eau, eaux naturelles, eaux résiduaires, eau de mer. Paris : 8^e édition, Dunod.

RODIER, J. (2005). L'analyse de l'eau : eau naturelle ; eau résiduelle ; eau de mer ; Paris : 8^e édition, Dunod, 1384p.

RODIER, J., LEGUBE, B., MERLET, N et coll. (2009). L'Analyse de l'eau. Paris: Dunod, 1526 p. ISBN 978-2-10-054179-9.

- SALVARREDY ARANGUREN, M. M. (2008).** Contamination en métaux lourds des eaux de surface et des sédiments du Val de Milluni (Andes Boliviennes) par des déchets miniers. Approches géochimique, minéralogique et hydrochimique. Thèse de doctorat. Université de Toulouse, 378 p.
- SAWER, C.N. MCCARTHY, P.L. (1967).** Chemistry for sanitary Engineers. New York: 2nd edn. McGraw-Hill, 518 p.
- SCHIERHOLZ, I., SCHÄFER, D., KOLLEM O. (2000).** The Weiherbach data set: An experimental data set for pesticide model testing on the field scale. Agric Water Manag, 44 : 43-61
- SCHOLLER, H. (1956).** Géochimie des eaux souterraines : Application aux eaux de gisement de pétrole. Paris, 213p.
- SCHOELLER, H. (1963).** La classification géochimique des eaux Assem. Int.Asso. Hydrol.Sci., (64),16-24.
- SCHNEBELEN, N., PLATEL, J.P., LE NINDRE, Y., BAUDRY, D. (2002).** Gestion des eaux souterraines en Aquitaine Année 5. Opération sectorielle. Protection de la nappe de l'Oligocène en région bordelaise, rapport BRGM/RP-51178-FR.
- SIGG, L., BEHRA, Philipe., STUMM, W. (2000).** Chimie des milieux aquatiques. Paris. Dunod, 567 p. ISBN 978-2-10-058801-5.
- SINAN, M. (2000).** Méthodologie d'identification, d'évaluation et de protection des ressources en eau des aquifères régionaux par couplage des SIG, de la géophysique et de la géostatistique. Thèse de doctorat d'état. Université Mohammed V École Mohammedia d'Ingénieurs Rabat, 372 P.
- SMIDA, H., ABDELLAOUI, C., ZAIRI, M., BEN DHIA, Hamed. (2010).** Cartographie des zones vulnérables à la pollution agricole par la méthode DRASTIC couplée à un système d'information géographique (SIG) : cas de la nappe phréatique de Chaffar (sud de Sfax, Tunisie). Sécheresse. 21 (2) : 131-46
- SPOSITO, G. (1989).** The chemistry of soils. Oxford University Press, USA, 304 p.
- STUMM, W., MORGAN, J. (1981).** Aquatic chemistry New York: Wiley Interscience, 789 p.
- STUMM, W., et MORGAN, J.J. (1996).** Aquatic chemistry: chemical equilibria and rates in natural waters. J. Wiley, New York.
- TEMPLETON, D. (1990).** Biological Monitoring of Chemical Exposure in the Workplace, World Health Organization, Geneva.
- THIERRIN, J. (1990).** Contribution à l'étude des eaux souterraines de la région de Fribourg (Suisse Occidentale). Université de Neuchâtel Centre d'Hydrogéologie de l'Institut de Géologie, 306 p.
- THÜLER, L. (2014).** Estimation et cartographie de la vulnérabilité des aquifères en milieu forestier. Thèse de doctorat ès sciences. Université de Neuchâtel Centre d'Hydrogéologie et de Géothermie, 165 p.
- TODD, D. K. (1980).** Groundwater Hydrology, 2nd edn. John Wiley, New York, p 535. ISBN 0-471-05937-4
- TOURNEBIZE, J. (2001).** Impact de l'enherbement du vignoble Alsacien sur le transfert des nitrates. Thèse de 3ème cycle. Université Louis Pasteur de Strasbourg, 306 p.

TRAVI, Y. (1988). Hydrogéochimie et hydrologie isotopique des aquifères fluorés du bassin du Sénégal. Origine et condition de transport des eaux souterraines. Thèse de Doctorat ès Sciences. Université Paris Sud, Centre Orsay, 196 p.

TRÉPANIÉ, S. (2008). Caractérisation, modélisation et étude de la vulnérabilité de l'eau souterraine contaminée aux nitrates dans sous bassin de la vallée d'Annapolis (nouvelle Ecosse). Mémoire de maîtrise en sciences de la terre. Université du Québec à Montréal, 123 p.

TREVOR, J.T. (1985). The influence of oxygen concentrations on denitrification in soils. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 23, p 152 - 155

VAN STEMPVOORT, D., EWERT, L., et WASSENAAR, L. (1993). Aquifer vulnerability index (AVI): a GIS compatible method for groundwater vulnerability mapping. *Canadian Water Research Journal*, 18: 25-37. <http://dx.doi.org/10.4296/cwrj1801025>.

VERNOUX, J.F., WUILLEUMIER, A., DÖRFLIGER. (2007). Délimitation des bassins d'alimentation des captages et de leur vulnérabilité vis-à-vis des pollutions diffuses. Guide méthodologique, rapport BRGM/RP-55874-FR, 75 p.

VITOUSEK, PM., ABER, J., HOWARTH, R.W., LIKENS, G.E., MATSON, P.A., SCHINDER, D.W., SCHLESINGER, D.W., TILMAN, G.D. (1997).

Human alteration of the global nitrogen cycle: causes and consequences. *Ecological Applications*. 7: 737–750.

VRBA, J., et ZAPOROSE, A., Eds. (1994). Guidebook on Mapping Groundwater Vulnerability. *International Contributions to Hydrogeology*, vol. 16. Heinz Heise GmbH. Hannover.

YAO, K. A. F. (2018). Développement d'une méthodologie pour une meilleure évaluation des impacts environnementaux de l'industrie extractive. Thèse de Doctorat. Université de Montpellier, 201 p.

ZETTAM, A. (2018). Transfert des nitrates du bassin versant de la Tafna (Nord-Ouest de l'Algérie) vers la mer Méditerranée. Approche couplant mesures, modélisation et changement d'échelle vers les grands bassins versants Nord africains. Thèse de Doctorat. Institut National Polytechnique de Toulouse (Toulouse INP). 239 p.

ZHANG, B., ZHAO, D., ZHOU, P., QU, S., LIAO, F, and WANG, G. (2020). Hydrochemical Characteristics of Groundwater and Dominant Water–Rock Interactions in the Delingha Area, Qaidam Basin, Northwest China. *Water*, 12, 836; doi:10.3390/w12030836

ZHOU, Y., LI, P., XUE, L., DONG, Z., LI, D. (2020). Solute geochemistry and groundwater quality for drinking and irrigation purposes: a case study in Xinle City, North China. *Geochemistry*. <https://doi.org/10.1016/j.chemer.2020.125609>

ANNEXES

ANNEXES

ANNEXES

ANNEXE 1:

NORMES POUR L'ÉVALUATION DE LA QUALITÉ DE L'EAU

ANNEXES

Tableau 1. Normes Algériennes des eaux superficielles et souterraines destinées à la consommation humaine

Groupes de paramètres	Paramètres	Unité	Valeurs maximales	
			Eaux superficielles	Eaux souterraines
Paramètres organoleptique	Couleur	mg/l échelles pt	200	20
	Odeur (taux de dilution à 25°C)	/	20	30
	Chlorures	mg/l	600	500
	pH		≥ 6,5 et ≤ 9	≥ 6,5 et ≤ 9
	Conductivité	μS/cm à 20°C	2800	2800
	Demande biochimique en oxygène (DBO ₅)	mg d'O ₂ /l	7	< 3
	Demande chimique en oxygène (DCO)	mg d'O ₂ /l	30	/
	Matières en Suspension (MES)	mg/l	25	25
	Sulfates	mg/l	400	400
	Température	°C	25	25
	Ammonium	mg/l	4	0,5
	Baryum	mg/l	1	0,7
	Bore	mg/l	1	1
	Paramètres physicochimiques en relation avec la structure naturelle des eaux	Fer dissous	mg/l	1
Fluor		mg/l	2	1,5
Manganèse		mg/l	1	0,05
Nitrates		mg/l	50	50
Phosphore		mg/l	10	5
Arsenic		μg/l	100	10
Cadmium		μg/l	5	5
Chrome		μg/l	100	50
Cuivre		mg/l	2	0,05
Cyanures		μg/l	100	50
Mercure		μg/l	10	6
Plomb		μg/l	50	10
Sélénium		μg/l	50	10
Zinc		mg/l	5	5
Paramètres chimiques	Hydrocarbures aromatiques polycycliques	μg/l	1	0,2
	Hydrocarbures dissous	μg/l	1000	10
	Phénols	μg/l	2	0,5
	Agents de surface	mg/l	0,5	0,2
	Azote Kjeldahl	mg/l	3	1
	Pesticides	μg/l	1	0,5

ANNEXES

Paramètres microbiologiques	Escherichia coli	n/100ml	20.000	20
	Entérocoques	n/100ml	10.000	20
	Salmonelles	/	Absence dans 1000 ml	Absence dans 5000 ml

Décret exécutif n°11-219 du 20 Rabie El Aouel 1432, correspondant au 12 avril 2011. Normes Algériennes de qualité des eaux superficielles et souterraines destinées à l'alimentation en eau potable des populations. **Journal Officiel de la République Algérienne Démocratique et Populaire.**

Tableau 2. Normes Françaises des eaux destinées à la consommation humaine
(Décret 1220-2001)

Paramètre	Unité	Valeur limite
Conductivité	µS/cm	180 à 1000 à 20°C
Chlorures	mg/l	250
Sulfates	mg/l	250
Turbidité	NFU	1
Nitrates	mg/l	50
Nitrites	mg/l	0,5
Fluorures	mg/l	1,5
Arsenic	µg/l	10
Cyanures	µg/l	50
Baryum	mg/l	0,7
Bore	µg/l	1
Mercure	µg/l	1
Cadmium	µg/l	5
Chrome	µg/l	50
Cuivre	mg/l	2
Nickel	µg/l	20
Plomb	µg/l	10
Sélénium	µg/l	10
Fer	µg/l	200
Pesticides	µg/l	0,5
Escherichia coli	n/100ml	0
Entérocoques	n/100ml	0

Tableau 3. Normes Algériennes de rejets des effluents liquides industriels

Paramètres	Unité	Valeurs limites
Température	°C	30
pH	-	6,5-8,5
MES	mg/L	35
Azote Kjeldahl	mg/L	30
Phosphore total	mg/L	10
DCO	mg/L	120
DBO ₅	mg/L	35
Aluminium	mg/L	3
Substance toxiques bioaccumulables	mg/L	0,005
Cyanures	mg/L	0,1
Fluor	mg/L	15
Indice de phénols	mg/L	0,3
Hydrocarbure totaux	mg/L	10
Huiles et graisses	mg/L	20
Cadmium	mg/L	0,2
Cuivre total	mg/L	0,5
Mercure total	mg/L	0,01
Plomb total	mg/L	0,5
Chrome total	mg/L	0,5
Etain total	mg/L	2
Manganèse	mg/L	1
Nickel total	mg/L	0,5
Zinc total	mg/L	3
Fer	mg/L	3
Composées organiques chlorés	mg/L	5

Décret exécutif n°06-141 du 20 Rabie El Aouel 1427, correspondant au 19 avril 2006.

Normes Algériennes pour les rejets industriels. **Journal Officiel de la République Algérienne Démocratique et Populaire.**

ANNEXES

ANNEXE 2 :

MATÉRIELS ET MÉTHODES D'ANALYSE DE QUELQUES

PARAMÈTRES DE POLLUTION

ANNEXES



Figure 1 : Mesure de la turbidité



Figure 2 : DBO mètre

ANNEXES



Figure 3 : Montage expérimental pour la mesure de la DCO



Figure 4 : DCO mètre

ANNEXES



Figure 5 : Spectrophotomètre UV/Visible



Figure 6 : Spectromètre d'absorption atomique

ANNEXES

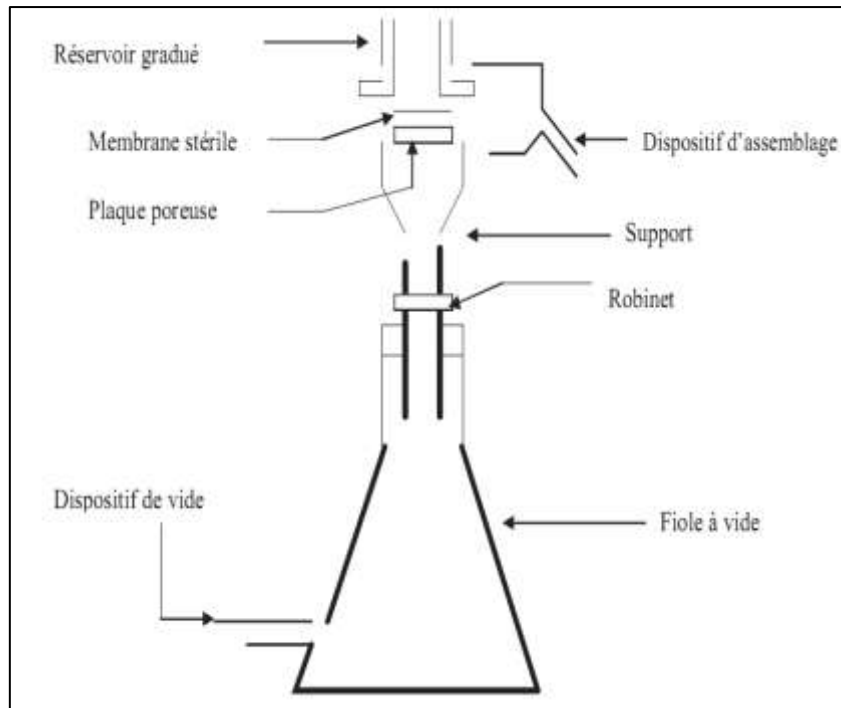


Figure 7 : Dispositif de filtration

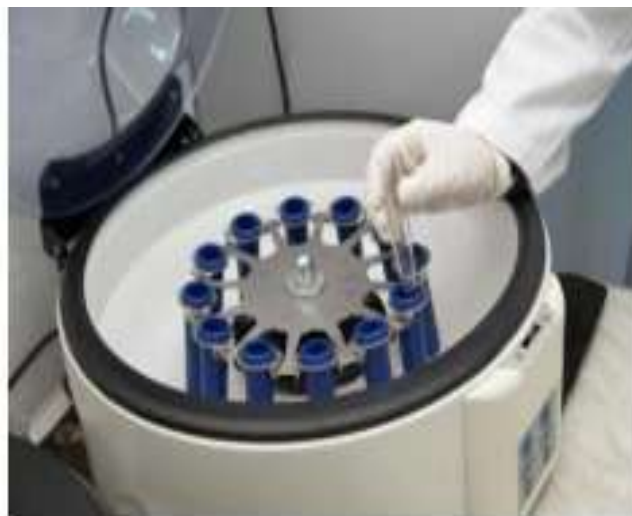


Figure 8 : Méthode de centrifugation

Mesure de la turbidité de l'eau : méthode néphélométrique

Principe

La turbidité est un indice de la présence de particules en suspension dans l'eau. Elle est déterminée à l'aide d'un néphélomètre. Cet appareil mesure la lumière dispersée par les particules en suspension avec d'un angle de 90° par rapport au faisceau de lumière incident (Mizier, 2005). Le domaine d'application se situe entre 0,1 et 1000 unités de turbidité néphélométrique (UTN) mais peut être prolongé jusqu'à 7500 UTN en modifiant l'étalonnage.

Appareillage

- Turbidimètre (Figure 1) de marque Hach, modèle 2100AN
- Cuvette d'évaluation de la transparence constituée d'une cuvette de verre incolore de 50 mm de diamètre.

Étalons

- Ensemble d'étalons de turbidité de la compagnie Hach (formazine) pour l'étalonnage : < 0,1 UTN, 20 UTN, 200 UTN et 1 000 UTN, 4 000 UTN, 7 500 UTN.

Mode opératoire :

- Procéder à l'étalonnage, avant chaque série de mesures avec des étalons de formazine.
- Agiter l'échantillon et remplir dans une cuvette jusqu'au trait (environ 30 ml) en prenant soin de manipuler la cuvette par la partie supérieure. Boucher la cuvette.
- Placer la cuvette dans le puit de mesure et fermer le capot.
- Lire lorsque le signal est stable et noter le résultat.

Mesure des matières en suspension (MES)

(Méthode par filtration)

Définition :

Les matières en suspension (MES) constituent l'ensemble des particules minérales et/ou organiques présentes dans une eau naturelle ou polluée. Elles peuvent être composées de particules de sable, de terre et de sédiment arrachées par l'érosion, de divers débris apportés par les eaux usées ou les eaux pluviales très riches en MES,

ANNEXES

d'êtres vivants planctoniques (notamment les algues) (CREPA, 2007). Elles correspondent à la concentration en éléments non dissous d'un échantillon.

L'abondance des matières en suspension dans l'eau favorise la réduction de la luminosité et abaisse la production biologique du fait, en particulier, d'une chute de l'oxygène dissous consécutive à une réduction des phénomènes de photosynthèse (CREPA, 2007).

Matériel :

- ✓ Papier filtre (Whatman GF-C);
- ✓ Rampe de filtration sous vide ;
- ✓ Pompe à vide ;
- ✓ Etuve (105°C) ;
- ✓ Verrerie de laboratoire ;
- ✓ Balance (0.001 g de précision)

Mode opératoire :

- On nettoie des filtres de microfibre de verre à 1,20 µm (Whatman GF-C) et on les place à l'étuve à 105 °C pendant 24 heures pour enlever l'humidité. Puis, on les place dans le dessiccateur et on les pèse avec leurs coupelles (masse M_0).

- On filtre les échantillons prélevés sur chaque filtre.

Le volume (V) varie en fonction des teneurs de solides en suspension : 40 mL pour les eaux usées plus chargées et 100 mL pour celles moins concentrées.

-Après la filtration, on place l'ensemble filtre et coupelle dans l'étuve à 105 °C pendant 24 heures.

-On pèse l'ensemble (masse M_1), après l'avoir laissé refroidir dans le dessiccateur (environ 20 minutes).

Expression des résultats

La concentration en matière en suspension (MES) est calculée selon la formule suivante ;

$$\frac{M_1 - M_0}{V} \times 1000$$

M_0 = masse du papier filtre avant utilisation (mg).

M_1 = masse du papier filtre après utilisation (mg).

V = volume d'eau utilisé (mL).

Mesure des matières en suspension (MES)**(Méthode par centrifugation)****Mode opératoire**

- Centrifuger un volume d'eau homogénéisée à **4500 tr/mn** pendant **20** minutes (**Figure II.11**) ;
- Les culots de matières sont transvasés dans une capsule tarée auparavant. Rincer les tubes ayant contenu l'échantillon par l'eau distillée.
- Introduire les eaux de lavage avec les culots dans la capsule, que l'on met par la suite dans une étuve réglée à **105 °C** jusqu'à l'évaporation totale de l'eau.
- Refroidir dans un dessiccateur pendant **30 à 40** minutes.
- Peser alors la capsule. La capsule est portée à **525 ± 25 °C** pendant **02** heures.

Refroidir de la même manière et peser la une troisième fois.

P₁ : le poids en grammes de la capsule vide.

P₂ : le poids en grammes de la capsule + culot après chauffage à **105°C**.

P₃ : le poids en grammes de la capsule après calcination à **(525 ± 25) °C**.

Expression des résultats

Les matières totales en suspension :

$$\mathbf{M. E. S} = \frac{(P_2 - P_1)}{V}, \text{ en (mg/l)}$$

Les matières minérales en suspension :

$$\mathbf{M. M. S} = \frac{(P_3 - P_1)}{V}, \text{ en (mg/l)}$$

Les matières organiques en suspension

$$\mathbf{M. V. S} = (\mathbf{M. E. S} - \mathbf{M. M. S}), \text{ en (mg/l)}$$

Avec :

P₁, P₂ et P₃ exprimés en mg

V : le volume de l'échantillon en litre.

Mesure de la DBO₅ (Demande biochimique en Oxygène)**But**

La mesure de cette DBO permet d'évaluer le contenu d'une eau en matières organiques biodégradables et donc, dans une certaine mesure, sa quantité ou son degré de pollution. La dégradation complète des matières organiques peut être relativement

ANNEXES

longue (plusieurs semaines). D'autre part, l'oxydation des dérivés ammoniacaux et des nitrites (ou nitrification) absorbe également de l'oxygène. Pour ces deux raisons, on mesure la DBO en 5 jours, ou DBO₅ (BERNÉ et CORDONNIER, 1991).

Principe de la méthode manométrique

La mesure de la DBO₅ est faite selon la méthode manométrique basée sur le principe du respiromètre de WARBURG au cours duquel la respiration de la biomasse est directement mesurée par un appareil.

Une quantité d'eau est versée dans une bouteille d'incubation de 300 ml, reliée à un manomètre à mercure ou fermée avec un bouchon muni d'un capteur de pression (oxytop) (CREPA, 2007). Le volume choisi est fonction de la gamme de mesures souhaitée. L'appareil de mesure, est placé dans un incubateur maintenu à 20°C.

L'oxydation des matières organiques provoque la formation de CO₂ qui sera piégé par une solution de KOH. Ainsi il se développe une dépression dans la bouteille.

L'adjonction de 1 allyle 2 thio-urée (C₄H₈N₂S) permet d'inhiber la nitrification car l'oxydation des dérivés ammoniacaux et des nitrites en nitrates absorbe également de l'oxygène (CREPA, 2007).

Matériels

- Système de mesure OxiTop (Figure 2).
- Agitation magnétique.
- Incubateur (enceinte climatisée à 20 °C).
- Bouteilles d'échantillon.
- Agitateurs magnétiques.
- Pastilles de KOH.

Mode opératoire

- Mesurer la quantité désirée avec le ballon jaugé de trop-plein et verser dans la bouteille propre (Tableau 1);
- Introduire l'agitateur magnétique dans chaque bouteille ;
- Ajouter une pincée de l'allyle thio-urée ;
- Mettre 2 pastilles d'hydroxyde de potassium dans chaque bouchon intérieur (noir) avec deux pincettes ;
- Visser sans fermer hermétiquement le bouchon ;
- Mettre sur le système d'agitation à 20 °C ;
- Laisser s'établir l'équilibre pendant 30 mn et fermer hermétiquement le bouchon ;

ANNEXES

- Relever les valeurs après 5 jours (système Oxytop) ;

Expression des résultats

Lecteur la valeur après **5 jours**, et donner directement en **mg/l O₂**.

La valeur réelle de la DBO après **5 jours** est calculée comme suit :

$$\text{DBO}_5 \text{ (mgO}_2\text{/l)} = \text{Valeur lue} * \text{facteur}$$

Tableau 4 : Préparation des échantillons (Méthode manométrique)

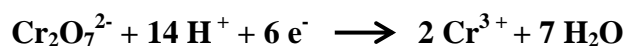
Volume (en ml)	Valeur mesurée (en ppm) attendue	Facteur de conversion
432	40	1
365	80	2
250	200	5
164	400	10
97	800	20
43,5	2000	50
22,7	4000	100

Détermination de la DCO (Méthode à reflux ouvert)

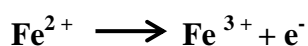
Principe

Dans des conditions définies, certaines matières contenues dans l'eau sont oxydées à l'ébullition (150 °C) par un excès de dichromate de potassium (K₂Cr₂O₇), en milieu acide et en présence de sulfate d'argent (Ag₂SO₄) jouant le rôle de catalyseur d'oxydation et de sulfate de mercure (II) (HgSO₄) permettant de complexer les ions chlorure. L'excès de dichromate de potassium est dosé par le sulfate de fer et d'ammonium (Fe(SO₄). (NH₄)₂SO₄.6H₂O) (sel de MOHR) (RODIER, et al., 2009). Les matières oxydables (et en particulier les matières organiques) de l'échantillon sont oxydées par le dichromate de potassium dans les conditions précitées.

Le dichromate de potassium est réduit :

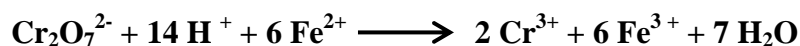


Le dichromate de potassium résiduel est dosé par une solution de sulfate de fer (II) et d'ammonium (donc de Fe²⁺), en présence de ferroïne (indicateur d'oxydo-réduction) :

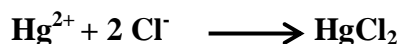


La réaction globale du dosage est la suivante :

ANNEXES



Pour limiter l'interférence des chlorures, on ajoute du sulfate de mercure, qui conduit à la formation de chloromercurate (II), soluble et peu oxydable :



Réactifs

– Solution d'acide sulfurique à 4 mol/L :

acide sulfurique (d = 1,84)..... 220 mL

eau distilléeq.s.p 1 L

– Solution de sulfate d'argent à 10 g/L dans l'acide sulfurique :

sulfate d'argent cristallisé (Ag_2SO_4)..... 10 g

acide sulfurique (d = 1,84)..... q.s.p. 1 L

– Solution de sulfate de fer et d'ammonium à 0,12 mol/L :

sulfate de fer (II) et d'ammonium $\text{FeSO}_4(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4, 6\text{H}_2\text{O}$ 47,0 g

acide sulfurique (d = 1,84)..... 20 mL

eau distilléeq.s.p. 1 L

Le titre de cette solution doit être vérifié tous les jours

- Solution de Ferroïne

1,10-Phénanthroline..... 1,5 g.

Sulfate de Fer (II)..... 0,7 g.

Eau distillée 100 ml

- Solution étalon de dichromate de potassium à 0,04 mol/L, contenant du sulfate de

mercure (II)

sulfate de mercure (II)..... 80 g

acide sulfurique (d = 1,83)..... 100 mL

dichromate de potassium $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$11,767 g

eau distillée.....q.s.p. 1 000 m

- Solution de référence : sel tétrasodique de l'acide tétrasulfonique-phthalocyanine de

cuivre (II) possédant une DCO égale à 100 mg/L d'oxygène :

sel tétrasodique de l'acide tétrasulfonique-phthalocyanine de cuivre (II)

($\text{C}_{32}\text{H}_{12}\text{CuN}_8\text{Na}_4\text{O}_{12}\text{S}_4$).....0,666 g

ANNEXES

eau distillée..... q.s.p. 1 000 mL

Diluer cette solution au 1/10^e avec de l'eau distillée.

Vérification de la concentration de la solution de sulfate de fer (II) et d'ammonium

Dans un bécher, mettre 5 mL de solution étalon de dichromate de potassium à 0,04 mol/L. Ajouter environ 100 mL avec la solution d'acide sulfurique à 4 mol/L. Titrer avec la solution de sulfate de fer (II) et d'ammonium avec quelques gouttes de solution de ferroïne et déterminer la quantité nécessaire de sulfate de fer et d'ammonium pour obtenir le virage au rouge.

La concentration C (en mol/L) de la solution de sulfate de fer (II) et d'ammonium est donnée par la formule ci-dessous où les volumes sont exprimés en mL :

$$C_{(\text{mol/L})} = \frac{V_{\text{dichromate}} \times 0,04}{V_{\text{sulfate de fer}}} \times 6 = \frac{1,2}{V_{\text{sulfate de fer}}}$$

Mode opératoire

Ajouter 5,00 mL de la solution de dichromate de potassium (0,040 mol/L).

Ajouter, lentement et avec précaution, 15 mL de la solution d'acide sulfurique contenant le sulfate d'argent, en agitant soigneusement le tube.

Mettre 1 à 2 gouttes d'acide sulfurique sur le col rodé du tube pour le lubrifier et relier le réfrigérant au tube de réaction (Figure 3).

Placer le tube dans le bloc chauffant et porter à ébullition (150 °C ± 5 °C) pendant 2 heures.

Arrêter le chauffage.

Retirer les tubes avec leurs réfrigérants. Les laisser refroidir, puis rincer avec précaution le réfrigérant en recueillant les eaux de lavage dans le tube de réaction.

Ôter le réfrigérant.

Transvaser le contenu du tube dans un erlenmeyer de 250 mL, rincer et diluer avec environ 75 mL d'eau.

Ajouter 2 à 3 gouttes de ferroïne et titrer avec la solution de sulfate de fer (II) et d'ammonium.

Expression des résultats

La demande chimique en oxygène (DCO) exprimée en milligrammes d'oxygène par litre est égale à :

ANNEXES

$$\frac{8\,000(V_0 - V_1)T}{V}$$

V_0 = Volume de sulfate de fer et d'ammonium (II) nécessaire au dosage (mL).

V_1 = Volume de sulfate de fer et d'ammonium (II) nécessaire à l'essai à blanc (mL).

T = Titre de la solution de sulfate de fer (II) et d'ammonium (en mol/L).

V = Volume de la prise d'essai (en mL).

Dosage des nitrates- Méthode de salicylate de sodium

AFNOR NF T90-012

Principe :

En présence du salicylate de sodium, les nitrates réagissent et donnent du paranitrosalicylate de sodium susceptible d'un dosage colorimétrique.

Réactifs

- Solution de salicylate à 0,5% à renouveler chaque 24 heures .
- Acide sulfurique ($d=1,84$) .
- Solution d'hydroxyde de sodium et de tartrate de sodium et potassium .
- Hydroxyde de sodium 400 g.
- Tartrate de sodium et potassium 60 g.
- Eau distillée 1000 ml.

Faire dissoudre les sels et laisser refroidir

- Solution mère étalon à $0,1\text{ g.l}^{-1}$.
- Nitrate de potassium 0,722 g .
- Eau distillée 1000 q.s.
- Solution fille étalon à $0,005\text{ g.l}^{-1}$

Établissement de la courbe d'étalonnage :

Dans 5 fioles, introduire les différentes solutions filles étalons. Évaporer à sec dans un bain marie porté à 75-80 °C, humidifier la matière sèche avec 2 ml d'acide sulfurique, laisser reposer pendant 10 min, puis ajouter 15 ml de l'eau distillée et 15 ml de la solution hydroxyde de sodium et de tartrate de sodium et potassium qui développe une coloration jaune. Effectuer la lecture d'absorbance à 415 nm.

ANNEXES

Mode opératoire :

Introduire 10 ml de l'échantillon à analyser, ajouter 1 ml de salicylate de sodium, puis poursuivre le même dosage que celui de la courbe d'étalonnage. Préparer un témoin avec 10 ml de l'eau distillée. Pour une prise de 10 ml, la courbe d'étalonnage donne directement la teneur en azote nitrique exprimé en (mg.l^{-1}), pour obtenir la concentration des nitrates, multiplié par 4,43.

Tableau 5 : Courbe d'étalonnage des nitrates

N ^o	Témoin	1	2	3	4
Solution fille étalon (ml)	0	1	2	5	10
Eau distillée	10	9	8	5	0
[NO₃⁻] mg/l	0,0	0,5	1,0	2,5	5,0
Salicylate de sodium (ml)	1	1	1	1	1

Méthode de dosage de l'azote Kjeldahl

Définition :

L'azote total Kjeldahl (NTK) est une appellation qui désigne la somme de l'azote ammoniacal et de l'azote organique (RODIER, 2005 ; RODIER et al, 2009). C'est un paramètre descripteur de la pollution. On trouve les NTK dans les eaux superficielles des concentrations comprises entre 0,5 et 3 mg/l, mais sous forme d'azote minéral que l'azote est essentiellement présent dans le milieu hydrique.

Principe

Dans le méthode de Kjeldhal la matière organique azotée de l'échantillon est minéralisée par l'acide sulfurique (H₂SO₄) concentré, à chaud (MATHIEU et PIELTAIN, 2003).

Le protocole est le suivant :

- minéralisation de la matière organique en milieu acide, en présence de catalyseur et à température élevée,
- ajout d'une solution d'hydroxyde de sodium pour déplacer en ammoniac l'azote ammoniacal formé,
- entraînement à la vapeur (distillation) de l'ammoniac,
- dosage par titrimétrie.

Le schéma de la réaction est le suivant :

Matière organique + Acide + catalyseur \longrightarrow NH₄⁺ + autres produits de réaction

Les ions NH₄⁺ qui résultent de cette minéralisation, ainsi que ceux qui préexistaient dans l'eau, sont transformés ensuite en ammoniac par une lessive de soude.



L'ammoniac est alors entraîné par un courant de vapeur vers une solution de piégeage où il pourra être dosé par simple acidimétrie.



Matériel

- ✓ Digesteur **KJEDAHL** (par exemple BUCHI) et tubes adaptables de **300 mL** environ. Ces tubes servent également à la distillation et doivent se raccorder au montage d'entraînement à la vapeur. La digestion doit être

ANNEXES

effectuée sous une hotte bien ventilée. Le port de lunettes de sécurité est obligatoire.

- ✓ Une unité de distillation comme par exemple l'appareil Buchi avec des tubes adaptables (**environ 300 mL**) et les pinces pour saisir ces tubes quand ils sont chauds.

Il s'agit en fait d'un appareil d'entraînement à la vapeur : la vapeur d'eau générée barbote dans l'échantillon (dont le **pH** est ajusté à **9.5**) est entraînée l'ammoniac gazeux **NH₃** (associé aux molécules d'eau par des ponts hydrogène). La vapeur se condense dans le réfrigérant et elle est recueillie sous la surface d'une solution absorbante d'acide borique qui réagit avec l'ammoniac (base faible), formant du borate d'ammonium.

Réactifs

- ✓ Catalyseur de minéralisation ;
- ✓ Acide sulfurique concentré (**H₂SO₄**) (**98 % – densité 1,84**) ;
- ✓ Acide borique (**H₃BO₃**) : solution à **10 g/L** ;
- ✓ Acide sulfurique : solution titrée à **0,05 mol/L** ;
- ✓ Lessive de soude (**NaOH**) à **400 g/l** (produit dangereux) ;
- ✓ Indicateur coloré Solution de rouge de méthyle et de vert de bromocrésol (Indicateur mixte ou indicateur de Tashiro): Dissoudre **100 mg** de rouge de méthyle et **500 mg** de vert de bromocrésol dans **500 mL** d'éthanol à **95 %**

Mode opératoire :

- **Minéralisation**
- ✓ Introduire **100 mL** d'échantillon dans un matras Kjeldahl.
- ✓ Ajouter quelques **billes de verre** pour réguler l'ébullition.
- ✓ Ajouter **1 g** de catalyseur.
- ✓ Ajouter **10 mL** d'acide sulfurique concentré.
- ✓ Placer dans le bloc de minéralisation. Recouvrir par le système d'extraction des fumées et brancher le système d'extraction
- ✓ Porter lentement à ébullition et évaporer jusqu'à apparition de fumées blanches. Forcer ensuite le dosage pendant environ 2 heures. Le liquide résiduel doit être limpide ; dans le cas contraire, recommencer en diminuant le volume d'échantillon.
- ✓ Laisser refroidir quelques minutes.

ANNEXES

- **Distillation**

- ✓ Placer le **matras Kjeldahl** sur le système d'entraînement à la vapeur.
- ✓ Ajouter **50 mL** d'hydroxyde de sodium à **400 g/L**.
- ✓ Pour recueillir le distillat, on placera à la sortie de l'appareillage un erlenmeyer de **250 mL** contenant 10 mL d'acide borique à 10 g/L.
- ✓ Admettre la vapeur pendant environ **20 minutes**.

- **Expression des résultats**

La concentration en azote Kjeldahl ou en azote ammoniacal, exprimée en **mg/L** d'azote (N) est donnée par la formule :

$$\frac{2(V_1 - V_0) c \cdot 1000 \cdot 14}{V}$$

Avec :

c = concentration (en **mol/L**) de la solution d'acide sulfurique utilisée pour le dosage.

V₁ = volume (en **mL**) d'acide sulfurique utilisé pour le dosage de l'échantillon.

V₀ = volume (en **mL**) d'acide sulfurique utilisé pour le dosage de l'essai à blanc.

V = volume (en **mL**) de la prise d'essai.

Analyse des métaux lourds par spectrophotométrie d'absorption atomique (SAA)

1. Principe

La spectrophotométrie d'absorption atomique est une méthode très utilisée en analyse chimique pour doser des métaux présents en solution. C'est une méthode de dosage rapide et précis qui permet la détection d'éléments à l'état de traces même en présence d'autres éléments en forte concentration (RODIER et al, 2009; BELKHIRI, 2011). Le principe de base de la méthode d'analyse chimique propose sur des mesures d'absorption d'une radiation lumineuse réalisée sur une substance ramenée à l'état d'atomes libres dans une flamme produite par la combustion d'un carburant tel que l'acétylène. Cette radiation est partiellement absorbée par l'élément et son intensité diminue d'autant que la concentration de cet élément est plus grande. Cette absorption est proportionnelle à la concentration en métaux contenus dans l'échantillon suivant la loi de Beer-Lambert (RODIER et al, 2009 ; BELKHIRI, 2011) :

$$A = \log I_0/I = K.L.C$$

A : absorbance.

I₀ : intensité du faisceau incident 'initial'.

I : intensité du faisceau lumineux après absorption 'transmise'.

K : coefficient d'extinction ou d'absorptivité de l'espèce à doser 'les particules dissoutes' son unité est **L.mol⁻¹.cm⁻¹**.

L : longueur de la source d'atomisation maintenue constante.

C : concentration de l'espèce à doser la solution en particules considérées.

2. Caractéristiques

- Température d'analyse (**2000 à 3000°C**) appelée température de flamme.
- Toutes les liaisons chimiques sont rompues.
- L'échantillon est analysé à l'état de vapeur atomique.
- Concerne les variations de l'énergie des transitions électroniques entre le niveau fondamental et le niveau excité supérieur.

Cette méthode est rapide et sensible, sa grande spécificité de l'élément à doser rend cette technique encore plus précise. Elle est fondée sur la construction d'une

ANNEXES

courbe d'étalonnage, d'équation : $A = K_1 C + b_0$ avec laquelle on déduit la concentration inconnue de la solution.

2. Préparation des solutions d'étalonnage

- Une solution étalon mère contenant **1,000 g** de métal par litre est préparée pour chacun des éléments à doser. Sauf indication contraire, les sels sont préalablement séchés à **105 °C** pendant **1 heure**.

-Lors de l'utilisation de certains métaux, il conviendra de les nettoyer auparavant avec de l'acide nitrique à **10 %** pour Cd et Zn par exemple, ou avec de l'acide chlorhydrique à **50 %** pour Cu et Fe.

- Le métal ou le sel sont dissous dans de l'acide (le plus souvent de l'acide nitrique concentré (d = 1,40) en chauffant modérément jusqu'à complète dissolution.

4. Méthode opératoire :

Le dosage des métaux lourds est effectué à l'aide de Spectrophotomètre d'absorption atomique selon le mode opératoire suivant (LAREDJ, 2018) :

- Allumer l'appareil (**Figure 6**),
- Choisir les lampes à utiliser (Plomb, Zinc, Cadmium, Cuivre..)
- Définir le temps pour calculer la concentration des métaux a 0,3 sec
- Définir le nombre de lectures a 3 lectures,
- Ouvrir le bouchon d'acétylène et celui de l'air,
- Allumer la flamme,
- Standardiser par l'eau bi-distillée (standard =0),
- Standardiser par les standards des métaux lourds à analyser,
- Rincer par l'eau bi-distillée,
- Ace moment la calibration est rétablie et la courbe d'étalonnage est tracée,
- Faire passer l'échantillon est enregistré les résultats

Si les résultats sont situés hors de la courbe d'étalonnage, nous accédons à la dilution des échantillons