



## CARACTERISATION ET CLASSIFICATION EMPIRIQUE, GRAPHIQUE ET STATISTIQUE MULTIVARIABLE D'EAUX DE SOURCE EMBOUTEILLEES DE L'ALGERIE

*SEKIOU F.<sup>1</sup>, KELLIL A.<sup>2</sup>*

<sup>1</sup> Département d'Hydraulique, Université d'Oum EL Bouaghi.

<sup>2</sup> Faculté des Sciences et des Sciences Appliquées, Université de Blida.

sekioufateh@yahoo.fr

### RESUME

Cette étude a pour but la caractérisation physico-chimique et la classification d'eaux de source embouteillées de l'Algérie, par l'analyse des rapports caractéristiques des éléments majeurs, l'analyse du diagramme de Piper, la classification par la méthode de Stuyfzand, l'analyse de la matrice de corrélation, la classification Hiérarchique Ascendante "CHA" et l'Analyse en Composantes Principales "ACP". Les résultats de ces différentes investigations empiriques, graphiques et statistiques multivariées ont permis de caractériser les eaux de source embouteillées de l'Algérie, d'identifier de nombreux faciès chimiques et de contribuer à l'établissement de classification de ces différentes eaux de source embouteillées. L'utilisation des techniques multivariées en combinaison avec les techniques empiriques et graphiques a permis de classer les eaux de source embouteillées de l'Algérie en deux groupes homogènes. Les eaux du premier groupe sont de faciès chlorurée et sulfatée calcique et magnésien, alors que les eaux du deuxième groupe sont de faciès bicarbonaté calcique et magnésien.

**Mots clés :** Eau de source embouteillée, hydrochimie, ACP, CHA, Stuyfzand, Piper, Algérie.

### ABSTRACT

This study aimed to physico-chemical characterization and classification of Algerian bottled spring water, by analyzing: characteristics ratios of major

elements, Piper diagram, Stuyfzand Classification, correlation matrix, Hierarchical Cluster Analysis "HCA" and Principal Component Analysis "PCA". The results of empirical, graphical and multivariate statistical investigations permitted characterization of bottled spring water of Algeria, identification of various chemical facies and contributed to the classification of different types of bottled spring water. Using multivariate techniques in combination with empirical and graphical techniques, classifies bottled spring water in two groups. Water facies of the first group is Cl-SO<sub>4</sub>-Ca-Mg, while the second group is characterized by HCO<sub>3</sub>-Ca-Mg facies.

**Keywords:** Bottled spring water, Hydrochemistry, PCA, HCA, Stuyfzand, Piper diagram, Algeria

## INTRODUCTION

Depuis une vingtaine d'année, le marché des eaux embouteillées connaît une forte croissance ; ce développement s'est concrétisé par l'implantation de dizaine d'unité d'exploitation et de production à travers l'ensemble du territoire national ; il a été aussi accompagné par une augmentation exceptionnelle de la consommation dont la part par habitant a remarquablement évolué (Hazzab, 2011). Cette évolution spectaculaire a été attribuée à l'inquiétude des consommateurs sur l'augmentation de la pollution de l'eau et leur opposition au goût désagréable, à l'odeur et à la contamination bactérienne (Saleh et al., 2001).

A travers ce développement de consommation, les pouvoirs publics ont promulgué une série de textes réglementaires ayant pour objectif l'encadrement, l'exploitation, la production et la commercialisation des eaux embouteillées.

Ainsi le décret exécutif n 04-196 du 15 juillet 2004, définit l'eau de source comme étant une eau d'origine exclusivement souterraine apte à la consommation humaine, microbiologiquement saine et protégée contre les risques de pollution (JORADP, 2004).

Le but envisagé dans cet article est la caractérisation et la classification des eaux de source embouteillées de l'Algérie en se basant sur les compositions physico-chimiques indiquées dans les étiquettes commerciales conformément aux travaux de Van der Aa (2003), Cüneyt (2007) et Yekdeli et al. (2010). Ces analyses physico-chimiques ont été réalisées par des laboratoires agréées (JORADP, 2004).

Plusieurs techniques de caractérisation et de classification des eaux souterraines, en particulier les eaux conditionnées sont indiquées dans la littérature (Cüneyt et al., 2002, 2007; Rajesh et al., 2002; Lourenço et al., 2010; Tanaskovi et al., 2012; Eggenkamp et al., 2013). Dans cette étude, les analyses de caractérisation et de classification sont basées sur des techniques empiriques, graphiques et statistiques multivariées à savoir l'étude des rapports caractéristiques, la

classification de Stuyfzand, l'analyse du diagramme de Piper, l'Analyse en Composantes Principales et l'Analyse de Classification Hiérarchique.

## DESCRIPTION DES DONNEES ET METHODES

### Description des données

L'Algérie dispose d'importants potentiels d'eaux de source et qui se concentrent au nord de l'Algérie (Hazzab, 2011), en particulier dans le bassin "algérois Hodna Somman" (figure 1). La grande variété des conditions climatiques, régimes hydrologiques et environnements géologiques de l'Algérie fait que les eaux de source présentent de grande variété (Cormy et al., 1997)

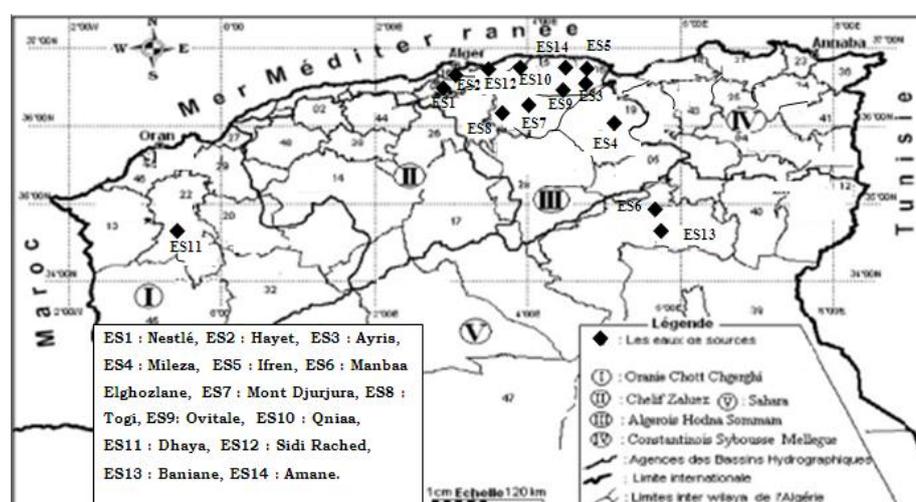


Figure 1 : Situation géographique d'eaux de source en Algérie

Les compositions chimiques des quatorze eaux de source embouteillées (Nestlé, Hayet Ayris, Mileza, Ifren, Manbaa Elghozlane, Mont Djurjura, Togi, Ovital, Qunia, Dhaya, Sidi Rached, Baniane et Amane) objet de cette étude, ont fait l'objet d'une première vérification par l'analyse de la balance ionique selon la formule suivante :

Balance ionique (en %) =  $(\sum \text{cations} - \sum \text{anions}) / (\sum \text{cations} + \sum \text{anions}) * 100$  en meq/l.

La limite pour une analyse exploitable est fixée à un écart maximal de 10% et qui est une erreur acceptable pour ce type d'étude (Cüneyt et al., 2002, Yekdeli

et al., 2010, Kloppmann et al., 2011). Si cette balance n'est pas vérifiée, on recherche soit un ion qui n'a pas été dosé, ou une erreur analytique. Il apparait que pour trois eaux de source (Baniane, Togi et Hayet), la balance n'est pas vérifiée, l'erreur dépasse 10% ; l'erreur est causée par l'absence de la valeur des Bicarbonates et ces trois types d'eaux de source ne seront pas utilisées dans la suite de cette étude.

La conductivité électrique et la quantité du solide dissous sont deux paramètres importants pour caractériser les différences entre les eaux de source. Cependant, ces deux paramètres ne sont pas inclus généralement dans les données des étiquettes commerciales (Van der Aa, 2003), pour cela ces deux paramètres sont calculés (tableau 1).

**Tableau 1 :** Paramètres physico-chimiques des eaux de source

Source	Localité	pH	Cond $\mu\text{S/cm}$	TDS mg/l	Ca <sup>++</sup> mg/l	Mg <sup>++</sup> mg/l	Na <sup>+</sup> mg/l	K <sup>+</sup> mg/l	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> mg/l	Cl <sup>-</sup> mg/l	SO <sub>4</sub> <sup>-2</sup> mg/l	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> mg/l	NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> mg/l
Nestlé	Blida	7,6	450	370	57,9	16,3	12	0,5	210	15	31	8	0
Hayet*	Alger	7,3	-	-	120	36	100	1	-	138	210	14,6	0
Ayris	Béjaia	7,78	579	452	65,6	6,8	28,5	1,9	234,24	37	75	2,7	0,01
Mileza	Bordj-Bou-Arre	7,2	695	567	125,5	18,3	1,16	0,21	292,8	6,2	110	13,3	<0,001
Ifren	Béjaia	7,48	587	480	68,8	10,69	32	2,4	283,04	17,04	62,5	3,22	<0,01>
Manbaa Elghozlane	Biskra	7,6	681	496	67,52	36,33	19,01	0,98	231,08	44	92	4,28	0
Mont Djurjura	Bouira	8,03	787	578	84	22	50	2	280,6	76,68	42,5	20	<0,01
Togi*	Béjaia	7,46	-	-	73,41	19,25	36	1,8	-	43,76	28,9	5,93	0,01
Ovital	Béjaia	6,92	683	500	91	14	30	1	214	50	86	<15	0
Qniaa	Béjaia	7,24	877	620	111,66	26,97	48,22	2,48	259,02	92,12	66,66	12,39	0,01
Dhaya	Sidi Bel Abbès	7,2	742	547	66,5	40	23,5	2	263	60,5	62	<30	<0,01
Sidi Rached	Tizi Ouzou	7,39	823	619	134,38	6,69	29,21	2,45	235	50	139	21,8	0
Baniane*	Biskra	7,5	-	-	83	56	34	3	-	41	216	2,6	0
Amane	Béjaia	6,98	1265	931	105	37	111	5	379	131	150	12,97	0,01

\*Eau de source non retenue pour l'étude (balance ionique non vérifiée)

## **Méthodes d'analyses graphique et empirique**

L'étude du chimisme des eaux de source a pour but d'identifier les faciès des eaux et l'origine des principaux éléments chimiques ; il se réalise par l'exploitation des rapports caractéristiques et qui sont considérés comme des indicateurs de la qualité de l'eau (Philippe, 1996).

Le diagramme de Piper est particulièrement adapté à l'étude de l'évolution des faciès lorsque la minéralisation augmente, ou bien pour comparer des groupes d'échantillons entre eux et indiquer les types de cations et anions dominants. Il est composé de deux triangles, permettant de représenter le faciès cationique et le faciès anionique, et d'un losange synthétisant le faciès global. Les nuages de points concentrés dans un pôle représentent pour les différents échantillons la combinaison des éléments cationiques et anioniques (Philippe, 1996).

Les eaux de source feront l'objet de classification de Stuyfzand, cette dernière subdivise l'eau selon les caractéristiques chimiques les plus importantes à 4 niveaux. Le "type principal" est déterminé sur la base de la teneur en chlorure, le "type" est déterminé sur la base d'un indice de dureté, la classification en "sous-types" est déterminée en fonction des cations et des anions dominants, enfin, la "classe" est déterminée sur la base de la somme de  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$  et  $\text{Mg}^{+2}$  en meq/l (Stuyfzand, 1989).

## **Méthodes d'Analyses statistiques multivariées**

### ***Analyse de corrélation***

Les statistiques bivariées, en particulier l'analyse de corrélation, sont utilisées dans le but de détecter tout d'abord les incohérences entre les variables, mais aussi les liaisons entre elles, prises deux à deux. Les liaisons linéaires, si elles existent, sont obtenues par un calcul numérique. Le coefficient de corrélation linéaire de Bravais Pearson "R", lequel donne une idée sur le réseau d'interrelations et de dépendances linéaires existant entre les éléments chimiques (Lefebvre, 1988), le coefficient de Bravais-Pearson est compris entre -1 et 1, indique une présomption de liaison linéaire entre les deux séries d'autant qu'il se rapproche de 1 en valeur absolue (Lefebvre, 1988).

### ***Classification hiérarchique ascendante \CHA\***

Il s'agit de regrouper itérativement les individus, en commençant par le bas (les deux individus les plus proches) et en construisant progressivement un arbre ou un "Dendrogramme", regroupant ainsi tous les individus en une seule classe, à

la racine. On parle de classification hiérarchique car chaque classe d'une partition donnée est incluse dans une classe de la partition suivante. Ceci suppose savoir calculer, à chaque étape ou regroupement, la distance entre un individu et un groupe ou la distance entre deux groupes. Ceci nécessite donc, pour l'utilisateur de cette méthode, de faire un choix supplémentaire : comment définir la distance entre deux groupes et quel est le critère d'agrégation à retenir (Bouroche et al., 1980). Plusieurs classifications seront faites selon les différents critères d'agrégation ; le résultat de classification est présenté sous forme graphique appelé "Dendrogramme".

### *Analyse en composantes principales [ACP]*

L'objectif de L'ACP est de revenir à un espace de dimensions réduites tout en déformant le moins possible la réalité. Il s'agit donc d'obtenir le résumé le plus pertinent possible des données initiales. C'est la matrice des variances-covariances (ou celle des corrélations) qui va permettre de réaliser ce résumé pertinent, essentiellement par analyse de la dispersion des données considérées. De cette matrice, on va extraire, par un procédé mathématique adéquat, les facteurs que l'on recherche, en petit nombre. Ces derniers vont nous permettre de réaliser les graphiques désirés dans cet espace de petites dimensions, en déformant le moins possible la configuration globale des individus et variables initiales. C'est l'interprétation de ces graphiques qui permettra de comprendre la structure des données analysées (Bouroche et al., 1980); le nombre de facteurs à retenir sera défini en utilisant le critère de kaiser (Kaiser, 1960) correspondant aux valeurs propres supérieures à 1.

## **RESULTATS ET DISCUSSION**

### **Caractérisation des eaux de source**

L'analyse des éléments chimiques majeurs montre une signature géochimique sans grande différence entre les eaux de source : le tableau 2 donne les paramètres statistiques descriptifs de position (la moyenne) et de dispersion (l'écart-type, minimum (Min.) et maximum (max.)) des cations et anions majeurs des eaux de source embouteillées retenues.

**Tableau 2** : Statistique descriptive des éléments chimiques des eaux de source

	Moyenne	Min.	Max.	Ecart type
TDS [mg/l]	560	370	931	143,92
pH	7,41	6,92	8,03	0,32
Cond [ $\mu$ S/cm]	742,64	450	1265	211,09
Ca <sup>+2</sup> [mg/l]	88,90	57,9	134,38	26,61
Mg <sup>+2</sup> [mg/l]	21,37	6,69	40	12,16
Na <sup>+</sup> [mg/l]	34,96	1,16	111	28,89
K <sup>+</sup> [mg/l]	1,90	0,21	5	1,30
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> [mg/l]	261,98	210	379	47,85
Cl <sup>-</sup> [mg/l]	52,69	6,2	131	36,76
SO <sub>4</sub> <sup>-2</sup> [mg/l]	83,33	31	150	37,39
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> [mg/l]	12,88	2,7	29	8,29
NO <sub>2</sub> [mg/l]	0,0050	0	0,01	0,0051

### TDS et Conductivité

Les paramètres physico-chimiques présentent des dispersions différentes, le maximum de dispersion est enregistré pour le solide dissous total (TDS) et la conductivité (Cond). Ces grandes dispersions des valeurs de TDS et de conductivité dévoilent les différences minéralogiques des différents sites aquifères de ces eaux de source. Cüneyt et al., (2002) notent que les échantillons de caractéristiques chimiques similaires présentent souvent des historiques hydrologiques similaires, des surfaces de recharge similaires et des chemins d'infiltration et des voies de débits similaires (en termes de climat, de minéralogie et de temps de résidence).

La conductivité électrique des eaux est liée aux interactions "eau-roche" et à la capacité des eaux à dissoudre les minéraux contenus dans les roches. La conductivité moyenne est de 742,64  $\mu$ S/cm, elle est comprise entre 450  $\mu$ S/cm à 1265  $\mu$ S/cm (conforme à la norme algérienne JORADP (2011), ce qui veut dire que les eaux de source embouteillées présentent des minéralisations variant de "moyennes accentuées" à "importantes et élevées" (Rodier et al., 2009). Le faciès géochimique dominant est, pour les cations (55%) Ca<sup>+2</sup> > Na<sup>+</sup> > Mg<sup>+2</sup> et pour les anions (64%) HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> > SO<sub>4</sub><sup>-2</sup> > Cl<sup>-</sup>.

### Les sulfates

Les concentrations en sulfates dans les eaux de source sont comprises entre 31 et 150 mg/l, leur présence peut avoir plusieurs origines (Parizot, 2008) :

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

Les différentes eaux de source embouteillées sont considérées non sulfatées ( $\text{SO}_4 < 200 \text{ mg/l}$ ) (CEE, 2009). Les différentes teneurs en chlorures sont conformes à la norme de potabilité algérienne JORADP (2011).

### **Les chlorures**

Les eaux de source embouteillées sont considérées non chlorurées ( $\text{Cl} < 200 \text{ mg/l}$ ) (CEE, 2009), les chlorures varient de 6,2 au 131 mg/l. L'eau de source présentant les plus fortes teneurs en chlorures est l'eau de source Amane. Les Chlorures dans les eaux de source peuvent avoir de multiples origines, en particulier les interactions eau-roches ignées (Parizot, 2008). Les différentes teneurs en chlorures sont conformes à la norme de potabilité algérienne JORADP (2011).

### **Les Bicarbonates**

Les teneurs en Bicarbonates dans les eaux de source sont comprises entre 210 et 379 mg/l ; ces eaux sont considérées non bicarbonatées ( $\text{HCO}_3 < 600 \text{ mg/l}$ ) (CEE, 2009). La dissolution des minéraux carbonatés et l'action du  $\text{CO}_2$  des eaux météoriques et du sol sont, d'une manière générale, à l'origine des Bicarbonates (Parizot, 2008).

### **Le calcium**

Les teneurs en calcium des eaux de source sont comprises entre 57,9 mg/l et 134,38 mg/l ; le calcium dans les eaux de source est présent principalement dans les roches carbonatées mais aussi se rencontre également dans certains minéraux des roches ignées (Parizot, 2008) ; les eaux de source sont considérées non calciques ( $\text{Ca} < 150 \text{ mg/l}$ ) (CEE, 2009) ; 54,5% des eaux de source dépassent les valeurs indicatives de la norme algérienne en terme de concentration du calcium JORADP (2011)

### **Le magnésium**

Les concentrations en magnésium sont comprises entre 6,69 (Sidi Rached) et 40mg/l (Dhaya) La dissolution des roches carbonatées et des minéraux

magnésiens et l'échange cationique sont à l'origine la plus probable du magnésium dans les eaux de source (Parizot, 2008).

### **Le Sodium**

Le Sodium est soumis aux mêmes processus d'adsorption/désorption que le calcium et le magnésium. Sa mise en solution présente donc une complexité comparable. Les eaux de source sont considérées non sodiques ( $\text{Na} < 200 \text{ mg/l}$ ). Plus particulièrement, les eaux de source Nestlé et Mileza correspondent au régime pauvre en sodium ( $\text{Na} < 20 \text{ mg/l}$ ) (CEE 2009). Les teneurs en sodium sont comprises entre 1,16mg/l (Mileza) et 111mg/l (Amane) et sont conformes à la norme de potabilité algérienne JORADP (2011)

### **Le Potassium**

Le Potassium est un élément principalement rencontré dans les roches ignées et les argiles. D'une manière générale, les eaux souterraines présentent rarement des teneurs en Potassium supérieures à 10 mg/l (Parizot, 2008). Les concentrations en Potassium observées dans les eaux de source sont faibles ; elles sont comprises entre 0,21 et 5mg/l et sont conformes à la norme de potabilité algérienne JORADP (2011).

### **Le pH**

Les eaux de source sont légèrement basiques ; leurs pH présentent des écarts assez faibles et le pH moyen est de 7,40.

### **Les Nitrates et les nitrites**

Les eaux de source présentent des teneurs en nitrates variant de 2,7 mg/l jusqu'à 30 mg/l et de très faibles teneurs en nitrites (le maximum est inférieure à 0,01 mg/l). Les concentrations de ces composées azotées (nitrates et nitrites) sont conformes à la norme de potabilité algérienne JORADP (2011)

### Rapports caractéristiques

- $\text{Na}^+/\text{K}^+$

Le rapport  $\text{Na}^+/\text{K}^+$  est de l'ordre de 47 pour l'eau de mer et il est inférieure à 10 pour l'eau de pluie (Stournaras et al., 1989; Alayat et al., 2007). Ce rapport scinde les différentes marques d'eau de source en trois groupes (figure1). Le premier groupe comprend l'eau de source Mileza avec un rapport inférieur à 10, le deuxième groupe comprend l'eau de source Ovital avec un rapport supérieur à 47. Le troisième groupe englobe les eaux de source Manbaa Elghezlan, Ayris, Dhaya, Nestlé et Ifren, Qniaa, Sidi Rached, Mont Djurjura et Amane avec des rapports  $\text{Na}^+/\text{K}^+$  compris entre 10 et 47,82% des eaux de source présente une qualité intermédiaire entre l'eau de pluie et l'eau de mer

- $(\text{SO}_4^{2-} + \text{HCO}_3^-) / (\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+})$

La représentation graphique de  $(\text{SO}_4^{2-} + \text{HCO}_3^-)$  en fonction de  $(\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+})$  (figure 2) montre que les points sont répartis autour de la droite de pente 1, ce qui suggère que les principaux phénomènes géochimiques intervenant, en générale, dans l'acquisition de la charge saline sont liés à l'interaction eau-roche (dissolution et précipitation des minéraux ; calcite, dolomite, anhydrite, gypse et échange de base avec les minéraux argileux).

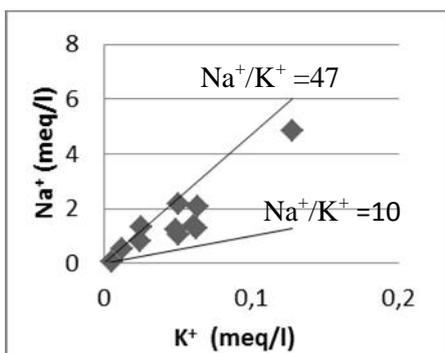


Figure 1 :  $\text{Na}^+$  vs  $\text{K}^+$

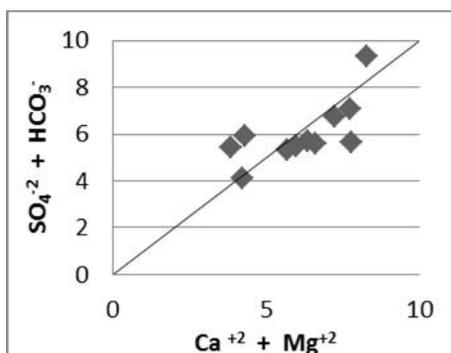


Figure 2 :  $\text{SO}_4^{2-} + \text{HCO}_3^-$  vs  $\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$

- $\text{Ca}^{2+}/\text{Mg}^{2+}$  et  $\text{Ca}^{2+}/\text{SO}_4^{2-}$

Toutes les eaux de source présentent un rapport  $\text{Ca}^{2+}/\text{Mg}^{2+}$  supérieure à 1 (figure 3), ce qui signifie que le calcium l'emporte sur le magnésium. A priori, l'origine évaporitique du magnésium est faible et le calcium provient de la dissolution de la Calcite ( $\text{CaCO}_3$ ) et du gypse ( $\text{CaSO}_4$ ) comme le confirme le rapport

$\text{Ca}^{2+}/\text{SO}_4^{2-}$  (figure 4). Dans cette figure, les points sont disposés au-dessus de la droite de dissolution du gypse (droite de pente 1).

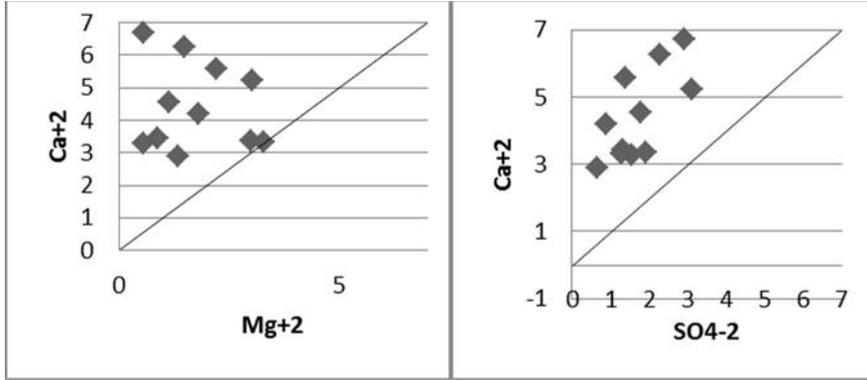


Figure 3 :  $\text{Ca}^{2+}$  vs  $\text{Mg}^{2+}$

Figure 4 :  $\text{Ca}^{2+}$  vs  $\text{SO}_4^{2-}$

- $(\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+})/\text{HCO}_3^-$

Le rapport  $(\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+})/\text{HCO}_3^-$  montre un excès de " $\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$ " (figure 5) ; 91% des points se situent au-dessus de la droite de pente 1. Ainsi, le taux d'ions " $\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$ " d'origine évaporitique est d'autant plus fort que ne peuvent consommer, la précipitation de la calcite et de la dolomite et l'adsorption du calcium et du magnésium par les argiles des ions  $\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$ .

- $(\text{Mg}^{2+}/\text{Ca}^{2+})/[\text{HCO}_3^-/(\text{Cl}^- + \text{SO}_4^{2-})]$

L'examen de la figure 6 représentative de l'évolution  $\text{Mg}^{2+}/\text{Ca}^{2+}$  en fonction de  $[\text{HCO}_3^-/(\text{Cl}^- + \text{SO}_4^{2-})]$  met en exergue la dominance du facies bicarbonaté calcique à magnésien des eaux de source embouteillées.

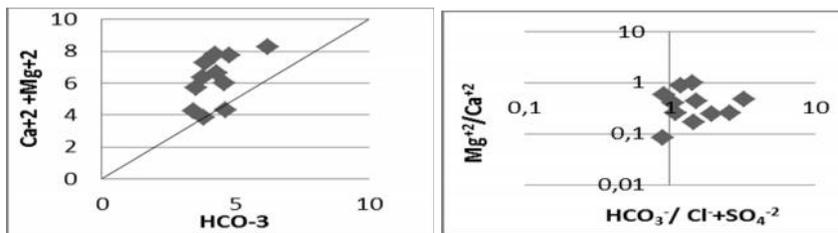


Figure 5 :  $(\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+})$  vs  $\text{HCO}_3^-$

Figure 6 :  $(\text{Mg}^{2+}/\text{Ca}^{2+})$  vs  $\text{HCO}_3^-/(\text{Cl}^- + \text{SO}_4^{2-})$

- $\text{Na}^+/\text{Cl}^-$

La corrélation  $\text{Na}^+$  vs  $\text{Cl}^-$  (Figure 7) permet de classer les eaux de source en trois groupes distincts. Un groupe, où les points montrent des rapports  $\text{Na}^+/\text{Cl}^-$  voisins de 1 et des indices d'échange de base (i.e.b) très faibles (tableau 3), ce qui plaide en faveur d'une dissolution de l'halite.

Les points du deuxième groupe présentent des rapports  $\text{Na}^+/\text{Cl}^- > 1$ , ce qui signifie un enrichissement du  $\text{Na}^+$ . Cet enrichissement en sodium par rapport à la droite de la dissolution de l'halite (droite de pente 1), est accompagné d'un déficit en " $\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$ " par rapport à  $\text{HCO}_3^-$  et  $\text{SO}_4^{2-}$  (Figure 8). Ceci résulte à priori du phénomène d'échange de base lié aux minéraux argileux qui fixent les ions  $\text{Ca}^{2+}$  et  $\text{Mg}^{2+}$  après libération de l'ion  $\text{Na}^+$  (Fidelibus et al., 1996; Stigter et al., 1998); Capaccioni et al., 2005). Les valeurs négatives des indices d'échange de base confirment ce résultat (tableau 3).

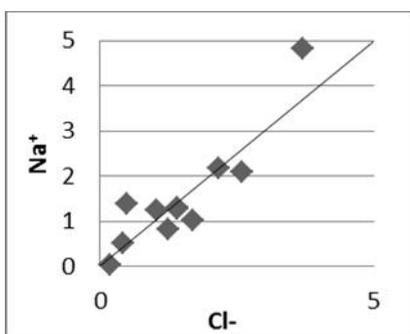


Figure 7 :  $\text{Na}^+$  vs  $\text{Cl}^-$

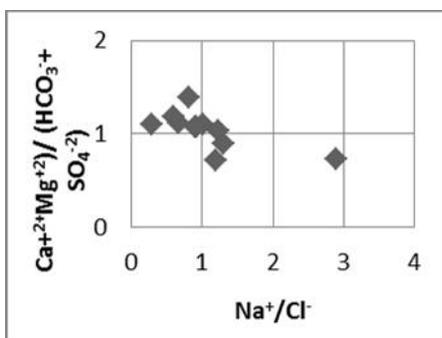


Figure 8 :  $((\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}) / (\text{HCO}_3^- + \text{SO}_4^{2-}))$  Vs  $(\text{Na}^+/\text{Cl}^-)$

Les points du troisième groupe présentent des rapports  $\text{Na}^+/\text{Cl}^- < 1$ , accompagnés d'un excès en " $\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$ " par rapport à  $\text{HCO}_3^-$  et  $\text{SO}_4^{2-}$  (Figures 7 et 8). Les indices de saturation de la calcite (IS calcite) et de la dolomite (IS dolomite) sont positifs et les indices d'échange de base sont aussi positifs (tableau 3), confirmant que l'enrichissement de " $\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$ " est dû principalement à l'échange de cations et non pas à la dissolution des carbonates (Montety et al., 2008).

**Tableau 3 :** Valeurs des rapports  $\text{Na}^+/\text{Cl}^-$ , indices d'échange de base et indices de saturation.

	Eau de source	$\text{Na}^+/\text{Cl}^-$	I.E.B	IsCalcite	IsDolomite
Groupe 1	Ovital	0,93	0,06	-0,24	-0,95
	Sidi Rached	0,90	0,05	0,41	-0,12
	Mont Djurjura	1,00	-0,03	0,94	1,65
Groupe 2	Ayris	1,19	-0,23	0,53	0,43
	Ifren	2,90	-2,02	0,33	0,21
	Amane	1,31	-0,34	0,07	0,04
	Nestlé	1,23	-0,26	0,27	0,33
Groupe 3	Manbaa Elghozlane	0,67	0,31	0,34	0,75
	Dhaya	0,60	0,37	0,02	0,09
	Qniaa	0,81	0,17	0,22	0,18
	Mileza	0,29	0,68	0,3	0,11

## CLASSIFICATIONS EMPIRIQUES ET GRAPHIQUES

Selon le taux du solide dissous total et conformément à la classification des eaux minérales (CEE 2009), les eaux de source peuvent faire l'objet d'une première classification. Elles se subdivisent en deux groupes : 45 % des eaux sont considérées comme des "Oligo minérale" (TDS < 500 mg/l) ; ce groupe englobe les eaux Ovital, Manbaa Elghezlan, Ayris, Nestlé et Ifren et 55% restant sont considérées comme Eaux "modérément minéralisées" (TDS > 500 mg/l) ; ce groupe unit les eaux de source Qniaa, Sidi Rached, Mileza, Mont Djurjura, Dhaya et Amane. L'inconvénient de cette classification est qu'elle est basée sur une analyse monovariante.

### Classification de Stuyfzand

La classification de Stuyfzand, comme pour la plupart des systèmes de classification, s'appuie sur le cation et l'anion dominant dans la balance ionique. Stuyfzand (1989) montre que 81,8% des eaux de source sont douces (Ifren, Mont Djurjura, Qniaa, Dhaya, Amane, Ayris, Manbaa Elghozlane, Ovital, Sidi Rached) contre 18,2 % très douces (Nestlé et Mileza) et que 54,5% des eaux de source présentent une alcalinité modérément haute (Mileza, Ifren, Mont Djurjura, Qniaa, Dhaya, Amane) contre 45,5% présentant une alcalinité

modérée (Nestlé, Ayris, Manbaa Elghozlane, Ovital, Sidi Rached). Cependant toutes les eaux de source sont de type CaHCO<sub>3</sub>.

La classification de Stuyfzand prend en charge plus d'éléments chimiques mais ne permet pas d'illustration graphique explicative, et ne regroupe pas les données en classes chimiques ce qui fait d'elle une méthode plutôt hydrologique que hydrochimique (Eggenkamp et al., 2013).

### Diagramme de Piper

La projection des eaux de source est représentée dans la figure 9. Les données sont concentrées en un seul groupe plutôt que de former des groupes distincts. Le diagramme de Piper prend en charge les éléments chimiques majeurs Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup> et SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> et donne un graphique explicatif. L'inconvénient du diagramme de Piper est qu'il utilise un nombre limité de paramètres et fournit peu d'informations permettant de distinguer les différences entre les groupes séparés. Donc, nous suggérons que l'utilisation seule des méthodes graphiques empiriques est non efficace et peut produire des résultats biaisés.

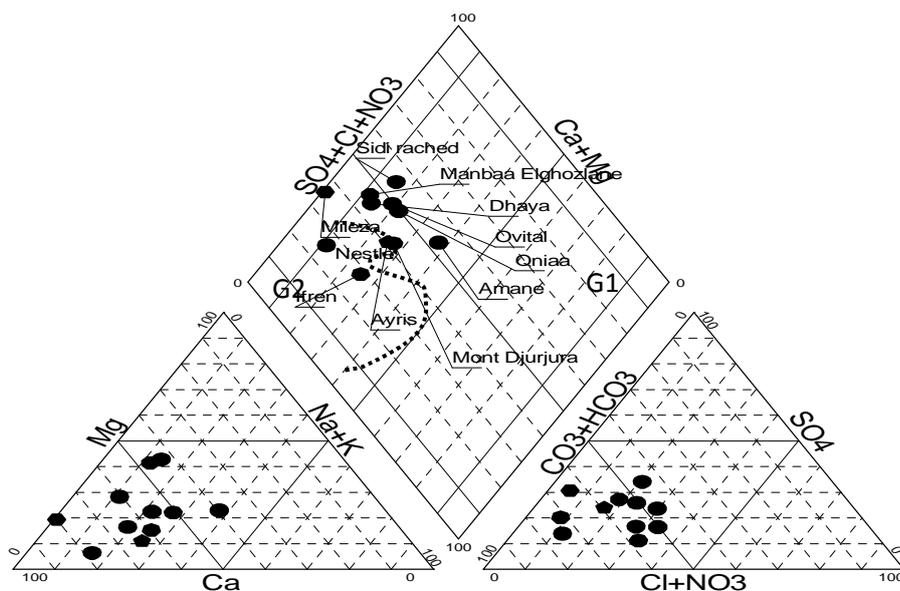


Figure 9: Diagramme de Piper d'eaux de source embouteillées

## Techniques statistiques multivariables

Les techniques statistiques permettent de fournir un outil puissant pour analyser les données physico-chimiques des eaux de source et déterminer si les échantillons peuvent être regroupés en populations distinctes (groupes hydrochimiques).

### Analyse de corrélation

Pour 11 couples de valeurs et au seuil de 5%, le coefficient de corrélation critique est  $r = 0,5529$ . Sur cette base, plusieurs corrélations significatives (tableau 4) ont pu être identifiées et ont permis de montrer la bonne corrélation du groupe  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{K}^+$ . Ces liens significatifs peuvent être attribués à des origines communes des ces éléments (la dissolution des formations salifères évaporitiques)

**Tableau 4** : Matrice de corrélation entre les paramètres physico-chimiques

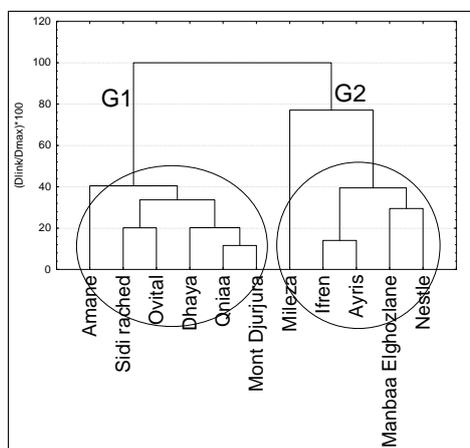
	$\text{Ca}^{+2}$	$\text{Mg}^{+2}$	$\text{Na}^+$	$\text{K}^+$	$\text{HCO}_3^-$	$\text{Cl}^-$	$\text{SO}_4^{-2}$	Cond
$\text{Ca}^{+2}$	1,00							
$\text{Mg}^{+2}$	-0,14	1,00						
$\text{Na}^+$	0,19	0,37	1,00					
$\text{K}^+$	0,22	0,29	<b>0,92</b>	1,00				
$\text{HCO}_3^-$	0,31	0,43	<b>0,74</b>	<b>0,72</b>	1,00			
$\text{Cl}^-$	0,25	0,55	<b>0,90</b>	<b>0,82</b>	<b>0,58</b>	1,00		
$\text{SO}_4^{-2}$	<b>0,70</b>	0,08	0,41	0,47	0,48	0,35	1,00	
Cond	<b>0,54</b>	0,50	<b>0,87</b>	<b>0,82</b>	<b>0,78</b>	<b>0,89</b>	<b>0,67</b>	1,00

Toutefois aucune corrélation significative au seuil de 5% n'a été observée entre le magnésium et les autres éléments chimiques. Nous notons aussi qu'aucune liaison significative n'est observée entre  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ . Ceci suggère que ces deux ions sont impliqués dans des processus géochimiques distincts. A part le magnésium  $\text{Mg}^{2+}$ , les différentes espèces chimiques contribuent significativement à la conductivité des eaux de source. Cette conductivité est liée essentiellement aux chlorures et au sodium.

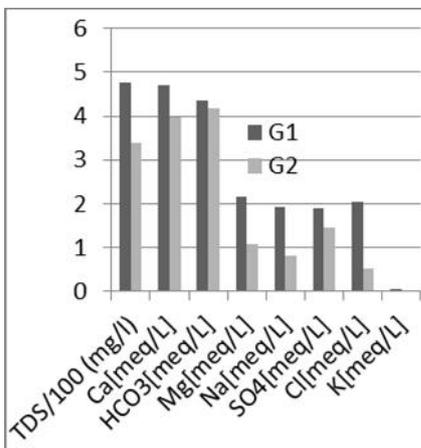
### Classification hiérarchique ascendante

La figure 10 illustre le dendrogramme de classification hiérarchique (méthode de Ward, distance Euclidienne) des eaux de source et montre deux principaux groupes. Le premier groupe est composé des eaux de source Sidi Rached,

Qniaa, Amane, Dhaya, Mont Djurjura et Ovital alors que le deuxième groupe englobe les eaux Mileza, Ifren, Manbaa Elghozlane, Nestlé et Ayris. Les eaux de source du premier groupe sont plus concentrées que les eaux de source du deuxième groupe (figure 11) ; la conductivité moyenne du premier groupe dépasse 1000  $\mu\text{S}/\text{cm}$  alors qu'elle n'atteint pas 700 $\mu\text{S}/\text{cm}$  pour le deuxième groupe.



**Figure 10 :** Dendrogramme de classification hiérarchique des eaux de source



**Figure 11 :** Compositions chimiques moyennes des deux groupes suite à la classification hiérarchique ascendante

La technique CHA ne fournit pas de test statistique des différences entre groupes ; dans ce cas, l'analyse de variance ANOVA a été appliquée pour tester la significativité des différences de moyennes des deux groupes (les données ont été normalisées par transformation logarithmique (Daumas, 1982)). Les résultats de l'analyse de variance montrent que les différences inter-groupe sont, aux seuils de 5% et de 1% significativement supérieures aux différences intra-groupe. Il en résulte alors que les paramètres TDS, pH, Cond,  $\text{Ca}^{+2}$ ,  $\text{Mg}^{+2}$ ,  $\text{Na}^{+}$ ,  $\text{HCO}_3^{-}$ ,  $\text{Cl}^{-}$ ,  $\text{SO}_4^{-2}$  et  $\text{NO}_3^{-}$  sont significativement différents entre les deux groupes (tableau 5).

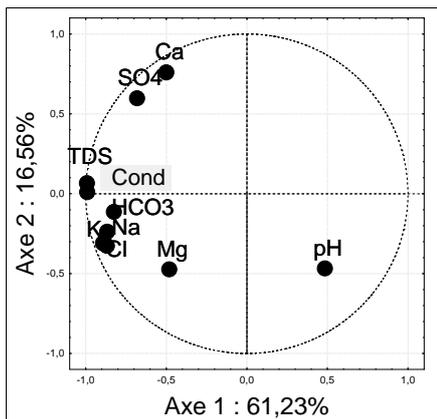
**Tableau 5** : Synthèse de l'analyse de variance ANOVA

	SS entre	df	SS intérieur	df	F	P
TDS	79,67	1	0,092	9	7810,42	0,000000
pH	7,44	1	0,004	9	17482,20	0,000000
Cond	86,91	1	0,113	9	6917,41	0,000000
Ca <sup>+2</sup>	39,12	1	0,156	9	2255,23	0,000000
Mg <sup>+2</sup>	16,13	1	0,734	9	197,74	0,000000
Na <sup>+</sup>	20,61	1	1,317	9	140,77	0,000001
K <sup>+</sup>	0,73	1	0,856	9	7,72	0,021455
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	61,60	1	0,054	9	10295,83	0,000000
Cl <sup>-</sup>	26,92	1	1,010	9	239,79	0,000000
SO <sub>4</sub> <sup>-2</sup>	36,99	1	0,380	9	874,20	0,000000

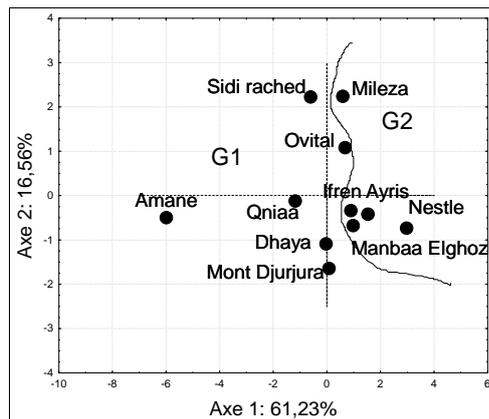
### **Analyse en composantes principales**

La projection des variables sur le plan 1-2 (figure 12) montre que l'axe 1 exprime 61,23 % de la variance et oppose les éléments majeurs au pH. Il traduit l'augmentation de la dissolution des éléments avec la baisse du pH.

La figure 13 représente la projection des eaux de source sur le plan 1-2 de variance expliquée de plus de 75%. Sur cette figure, nous avons délimité les deux groupes déterminés par la CHA ; le nuage de point montre ainsi une variation continue des propriétés chimiques des eaux de source (pas de recouvrement entre groupes). Bien que cette délimitation apparait raisonnable, il n'y a pas cependant de moyens objectifs pour distinguer clairement les frontières entre les groupes, aussi cette méthode (ACP) ne donne pas d'informations sur le chimisme des groupes séparés. La méthode de l'analyse en composantes principales est utile pour évaluer le degré de continuité/recouvrement dans les données (Cüneyt et al., 2002).



**Figure 12 :** Projection des paramètres physico-chimiques sur le plan factoriel 1-2



**Figure 13 :** Projection des eaux de source sur le plan factoriel 1-2

L'analyse en composantes principales ACP et la classification hiérarchique ascendante CHA permettent toutes les deux d'intégrer les éléments chimiques majeurs et mineurs, la conductivité, la charge saline totale dissoute et le pH dans l'analyse et la classification multivariable des eaux de source. L'inconvénient de ces techniques est qu'elles ne donnent aucune information sur le chimisme des groupes statistiques établis. D'un autre côté, les méthodes graphiques et empiriques fournissent des informations précieuses sur la nature chimique des groupes. A cet effet, la combinaison de techniques empiriques, graphiques et multivariées donne les moyens solides de faire une classification multivariable des eaux de source embouteillées tout en conservant la facilité des représentations graphiques et l'interprétation chimique des groupes d'eau. Dans cette optique, nous avons reporté les résultats des méthodes multivariées CHA et ACP sur le diagramme de Piper de la figure 9. Les deux groupes tels qu'ils sont définis par la CHA ne montrent aucun recouvrement. Ce résultat confirme la classification par la CHA et permet de distinguer les différences de faciès entre ces deux groupes. Le premier groupe (Sidi Rached, Qniaa, Amane, Dhaya, Mont Djurjura et Ovital), dans sa majorité, est de faciès chlorurée et sulfatée calcique et magnésien, alors que le deuxième groupe est de faciès bicarbonaté calcique et magnésien.

**CONCLUSION**

Les analyses chimiques des eaux de source embouteillées montrent des minéralogies de faibles différences. Les eaux de source embouteillées sont toutes non chlorurées, non bicarbonatées, non sodiques et non sulfatées. 18,2%

des eaux de source correspondent au régime pauvre en sodium et 54,5% dépassent les valeurs indicatives de la norme algérienne en termes de concentration du calcium. Mis à part le calcium, tous les éléments chimiques étudiés répondent aux critères de potabilité algérienne.

L'exploitation des rapports caractéristiques montre que les eaux de source embouteillées sont en majorité de faciès bicarbonaté calcique à magnésien et peuvent être partagées en trois groupes selon le rapport  $\text{Na}^+/\text{K}^+$  et selon le rapport  $((\text{Ca}^{+2} + \text{Mg}^{+2}) / (\text{HCO}_3^- + \text{SO}_4^{-2})) / (\text{Na}^+/\text{Cl}^-)$ . Les équilibres naturels qui contrôlent les teneurs en calcium, en magnésium et en sodium dans les eaux de source sont complexes. Ceci peut s'expliquer par la dissolution et la précipitation des minéraux carbonatés et évaporitiques et des échanges cationiques d'adsorption et de désorption sur des minéraux argileux.

Les classifications empiriques, graphiques et multivariées des eaux de source ont été discutées dans cet article. Les techniques empiriques et graphiques fournissent de précieuses et rapides informations sur le chimisme des eaux de source et de groupes d'eaux de source, comme par exemple le pourcentage des eaux de source douces. Cependant, ces techniques sont basées sur des analyses monovariée, bivariée, ou dans les meilleurs des cas utilisent un nombre limité de paramètres physico-chimiques (intégration seulement d'éléments majeurs) ; La classification de Stuyfzand ne regroupe pas les données en classes chimiques et le diagramme de Piper fournit peu d'informations permettant de discriminer entre les groupes séparés.

Contrairement à ces classifications, les techniques multivariées statistiques ne sont pas limitées par le nombre de paramètres et sont très efficaces en groupement des eaux de source en groupes distincts, mais elles ne fournissent aucune information sur les compositions chimiques des groupes établis.

A cet effet, la combinaison des deux approches permet de donner une méthodologie de classification permettant de retenir les avantages de chacune des techniques, permettant ainsi une classification multivariée des eaux de source embouteillées tout en conservant la facilité des représentations graphiques et l'interprétation chimique des groupes d'eau.

Ainsi, cette combinaison a permis de classer les eaux de source en deux groupes statistiquement distincts. Le premier groupe englobe les eaux de source Sidi Rached, Qniaa, Amane, Dhaya, Mont Djurjura et Ovital alors que le deuxième groupe est composé des eaux Mileza, Ifren, Manbaa Elghozlane, Nestlé et Ayris. Les eaux du premier groupe sont de faciès chloruré et sulfaté calcique et magnésien, alors que les eaux du deuxième groupe sont de faciès bicarbonaté calcique et magnésien.

## REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- ALAYAT H., LA MOUROUX C. (2007). Caractérisation physico-chimique des eaux thermominérales des monts de la cheffia, (extrême N-E algérien) GEO-ECO-MARINA 13, Coastal Zone processes and management. Environmental Legislation, 75-84.
- BOUROCHE J., SAPORTA G. (1980). L'analyse des données, Presses Universitaires de France 127p.
- CAPACCIONI B., DIDERO M., PALETTA C., IDERO L. (2005). Saline intrusion and refreshing in a multilayer coastal aquifer in the catania Plain (Sicily, Southern Italy): dynamics of degradation processes according to hydrochemical characteristics of groundwaters, J. Hydrol., 307, 1-16.
- CEE (2009). Directives /54/CE du parlement Européen et du conseil du 18 juin 2009 relative à l'exploitation et à la mise dans le commerce des eaux minérales naturelles, Journal officiel de l'Union Européenne, L164/45 du 26/06/2009.
- CORMY, G.J., DEMIANS D. (1997). Les Possibilités Géothermiques de l'Algérie, U.N., Symposium on the Development and Utilization of Geothermal Resources, Pisa x97 o., Vol. 2, Part1, Issue 2 Geothermics.
- CÜNEYT G. (2007). Characterization of Turkish bottled waters using pattern recognition methods, Chemometrics and Intelligent, Labo. Sys., 86, 86-94.
- CÜNEYT G., GEOFFREY D., THYNE J.E., MCCRAY K.T. (2002). Evaluation of graphical and multivariate statistical methods for classification of water chemistry data, Springer-Verlag, France.
- DAUMAS F. (1982). Méthode normalisation des données, Revue de statistique appliquées, Tome 30, n° 4, 23- 38.
- EGGENKAMP H.G.M., MARQUES J.M. (2013). A comparison of mineral water classification techniques: Occurrence and distribution of different water types in Portugal (including Madeira and the Azores), Journal of Geochemical Exploration, 132, 125-139.
- FIDELIBUS M.D., TULIPANO L. (1996). Regional flow of intruding sea water in the carbonate aquifers of Apulia (Southern Italy), Proceedings, 14th Salt Water Intrusion Meeting, 87, 230-241.
- HAZZAB A. (2011) Eaux minérales naturelles et eaux de source en Algérie, C. R., Géoscience, 343, 20-31.
- JORADP (2004). Décret Exécutif n° 04-196 du 15 juillet 2004, relatif à l'exploitation et la protection des eaux minérales naturelles et des eaux de sources, Journal officiel de la république algérienne.
- JORADP (2011). Décret exécutif n°11-125 du 22 mars 2011, relatif à la qualité de l'eau de consommation humaine.
- KAISER H.F. (1960). The application of electronic computers to factor analysis Educational and Psychological Measurement 20, 141-151.

- KLOPPMANN W., BOURHANE A., ASFIRANE F. (2011). Méthodologie de diagnostic de l'origine de la salinité des masses d'eau, emploi des outils géochimiques isotopiques et géophysiques, Onema, BRGM, 129 p.
- LEFEBVRE J. (1988). Introduction aux analyses statistiques multidimensionnelles avec exemples d'applications, 3<sup>ème</sup> édition, 273p.
- LOURENÇO C. A., RIBEIRO B.L., CRUZ J. (2010). Classification of natural mineral and spring bottled waters of Portugal using Principal Component Analysis, *Journal of Geochemical Exploration*, 107, 362-372.
- MARC-HENRI D. (2004). Géochimie des eaux de sources et interaction eau roche dans les alpes, *Quanterra short course*, 08f, 18p.
- MCQUEEN J. (1967). Some methods for classification and analysis of multivariate observations, *Proceedings of the Fifth Berkeley Symposium on Mathematical Statistics and Probability*, 1, 281-297.
- MONTETY V.D., RADAKOVITCH O., VALLET-COULOMB C., BLAVOUX B., HERMITTE D., VALLES V. (2008). Origin of groundwater salinity and hydrogeochemical processes in a confined coastal aquifer, Case of the Rhône delta (Southern France), *Appl. Geochem.*, 23, 2337-2349.
- PARIZOT M. (2008). Contrôle de surveillance de la qualité des masses d'eau souterraine de la Guyane conformément à la Directive Cadre Européenne sur l'Eau : saison des pluies 2008 Rapport final BRGM/RP-56890-FR.
- OLIVE P. (1996). Introduction à la géochimie des eaux continentales, *Iditura Didactica si pedagogica*, R.A. Bucuresti, 130p.
- RAJESH R., MURTHY T.R.S., RAGHAVAN B.R. (2002). The utility of multivariate statistical techniques in hydrogeochemical studies: an example from Karnataka, India *Water Research*, 36, 2437-2442.
- RODIER J., LEGUBE B., MERLET N., Brunet R., (2009) *L'analyse de l'eau - 9<sup>ème</sup> édition, - Eaux naturelles, eaux résiduaires, eau de mer: Analyse de l'eau*, 9<sup>ème</sup> édition, Paris, Dunod. 1600 p.
- SALEH, M. A., EWANE, E., JONES, J., WILSON, B. L. (2001). Chemical evaluation of commercial bottled drinking water from Egypt, *Journal of Food Composition and Analysis*, 14, 127-152.
- STIGTER T.Y., VAN OOIJEN S.P.J., POST V.E.A., APPELO C.A.J., CARVALHO A.M.M.D. (1998). A hydrogeological and hydrochemical explanation of the groundwater composition under irrigated land in a Mediterranean environment, *Algarve, Portugal. J. Hydrol.*, 208, 262-279.
- STOURNARAS G., PANAG OUPOULOS A., SOTIROPOULOU K. (1989). La signification hydrogéologique des conditions hydrochimiques et géomorphologiques d'un terrain gypseux, *Les sources de Drymos (Grèce occidentale)*, *Annales de l'université de Provence*, XVI, n° 4, 311- 320.
- STUYFZAND P.J. (1989). A new hydrochemical classification of water types, *Regional Characterization of Water Quality, Proceedings of the Baltimore Symposium, IAHS, Publ. n° 182*.

- TANASKOVI A., DUSAN G.B, MILJEVI N. (2012). Multivariate statistical analysis of hydrochemical and radiological data of Serbian spa, waters *Journal of Geochemical Exploration*, 112, 226-234.
- VAN DER Aa N.G.F.M. (2003). Classification of mineral water types and comparison with drinking water standards, *Envi. Geo.* 44, 554-563.
- YEKDELI K.A K., TABARAKI R.A, KARIMI H.B, NIKORAZM M.C, ABBASI S.C. (2010). Classification of Iranian bottled waters as indicated by manufacturer's labellings, *Food Chemistry*, 120 1218-1223.