



Université Mohamed Khider de Biskra
Faculté des Sciences et de la Technologie
Département de Génie Civil et d'Hydraulique

MÉMOIRE DE MASTER

Sciences et Technologies
Hydraulique
Hydraulique Urbaine

Réf. : HU52/2018

Présenté et soutenu par :
Mebarki aberrahmane

Le : samedi 23 juin 2018

ÉTUDE DES NITRATES DANS LE MIO- PLIOCÈNE DE LA VILLE DE BISKRA

Jury :

M.	Messameh abdelhamide	Pr	Université de Biskra	Président
M.	Djedri toufik	Dr	Université de Biskra	Examineur
M.	Labadia Abdallah	Dr	Université de Biskra	Rapporteur

Remerciements

Je tiens à exprimer ma profonde gratitude avant tout à dieu qui ma aidé et donné le courage pour mener à bien ce modeste travail.

Mon encadreur Dr. LABADI Abdallah, pour la qualité de son encadrement, son orientation méthodologique, ses précieux conseils, sa disponibilité et son extrême gentillesse.

Je tiens aussi à exprimer toute ma gratitude et mes remerciements à tous les enseignants du département de Génie Civil et d'Hydraulique de l'Université de Biskra.

Je remercie tout particulièrement, Messieurs les membres du jury qui ont accepté de lire et de critiquer objectivement mon travail

A toutes les personnes qui n'ont pas hésité un seul instant à m'encourager même avec un sourire je vous remercie de tout mon cœur

Dédicace

Pour ma mère, qui a œuvré pour ma réussite, par son amour, son soutien, tous les sacrifices consentis et ses précieux conseils, pour toute son assistance et sa présence dans ma vie, reçois à travers ce travail aussi modeste soit-il l'expression de mes sentiments et de mon éternelle gratitude.

Pour mon père, qui peut être fier et trouver ici le résultat de longues années de sacrifices et de privations pour m'aider à avancer dans la vie. Puisse Dieu faire en sorte que ce travail porte son fruit . Merci pour les valeurs nobles, l'éducation et le soutien permanent venu de toi.

Pour mes frères yacine, dia et zakaria et mes sœurs houda et imene qu'ont été toujours là pour moi, je vous aime énormément .

Pour mes amis: oubaida, mohamed, oussama , yaqqoub, Ramzi , Abdallah , Abdnoure, Amine,... et Salim. Pour toute la famille

MEBARKI

SOMMAIRE

Chapitre I *Origine des nitrates*

I.1	Introduction.....	3
I.2	Composition chimique.....	3
I.3	origine des nitrates	4
I.3.1	Les nitrates d'origine naturelle.....	4
I.3.2	Les nitrates d'origine agricole.....	5
I.3.3	Les nitrates d'origine urbaine.....	6
I.3.4	Les nitrates d'origine industrielle.....	6
I.3.5	Les nitrates d'origine atmosphérique	7
I.3.6	Les nitrates dans les eaux souterraines	7
I.4	Pollution de l'eau par les nitrates.....	9
I.5	Effets connus des nitrates sur la santé humaine.....	9
I.6	Recommandation en vertu des principes de précaution.....	11
I.7	Conclusion	11

Chapitre II *Les méthodes d'analyse des nitrates*

II.1	Introduction.....	13
II.2	Définition	13
II.3	Composition chimique.....	13
II.4	Différentes formes de l'azote.....	14
II.4.1	Gazeuse.....	14
II.4.2	Minérale.....	14
II.4.3	Organique	14
II.5	Cycle de l'azote	14
II.5.1	La minéralisation ou ammonification.....	14
II.5.2	L'organisation ou immobilisation	14
II.5.3	La nitrification	14
II.5.4	La dénitrification	14
II.5.5	La volatilisation	14
II.5.6	La lixiviation ou lessivage.....	14
II.6	Méthodes de dosage des nitrates.....	14
II.6.1	Méthode par spectrométrie d'absorption moléculaire.....	19
II.6.2	Méthode par flux continu (méthode CFA)	20

II.6.3	Méthode d'analyse des nitrates par électrode spécifique.....	22
III.	Mesure ionométrique.....	25
III.1.1	Bases théoriques.....	25
III.1.2	Types d'électrodes.....	26
III.1.3	Méthodes d'analyse.....	28
III.1.4	Appareillage de mesure.....	30
III.2	La norme actuelle : historique.....	32
IV.2.1	L'origine de cette norme.....	33
IV.2.2	Norme canadienne.....	34
IV.2.3	Norme américaine.....	34
III.3	Conclusion.....	34

Chapitre III

Le Mio-Pliocène dans la région de Biskra

III.1	INTRODUCTION.....	36
III.2	GEOLOGIE du Mio-pliocène de la région de Biskra.....	36
III.2.1	Le Pontien supérieur.....	36
III.2.2	Le Pliocène.....	36
III.3	Hydrogéologie.....	39
III.3.1	Piézométrie de la nappe du Mio-Pliocène.....	39
III.3.2	Caractéristiques hydrodynamiques.....	40
III.3.3	Les forages de la zone d'étude.....	40
III.4	Hydrochimie.....	42
III.4.1	Le pH.....	42
III.4.2	Classification et évolution des eaux sur le diagramme de piper.....	42
III.5	conclusion.....	44

Chapitre IV

Etude des nitrates dans les eaux du Mio-Pliocène de la région de Biskra

IV.1	Introduction.....	45
IV.2	Echantillonnage.....	45
IV.2.1	Matériaux de prélèvement.....	45
IV.2.2	Fréquences de prélèvement.....	46
IV.2.3	Choix des points de prélèvement.....	46
IV.2.4	Précautions particulières de prélèvement.....	46
IV.3	Choix des forages.....	46
IV.3.1	RAS EL GUERRIA 03.....	47

IV.3.2	Forage FELIACHE 01	47
IV.3.3	Forage CAMPING.....	47
IV.3.4	Forage EL HAOUZA	48
IV.3.5	Forage BOUKHALFA	48
IV.3.6	Forage Jeunes-aveugles	48
IV.3.7	Forage jardin BEN –NACER BIS	49
IV.3.8	Forage DG1	49
IV.4	Analyses et interprétation.....	49
IV.4.1	Dosage	49
IV.4.2	La conductivité	50
IV.4.3	La salinité	53
IV.4.4	Le Nitrate.....	54
IV.5	Conclusion.....	57

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1 : Tableau d'étalonnage.....	19
Tableau III.1 : Forages de la région de Biskra	41
Tableau III.2 : Les forages à faciès chloruré sodique.....	43
Tableau III.3 : Les forages à faciès chloruré et sulfaté calcique	43
Tableau IV.1 : Valeurs de la conductivité des eaux du Mio-Pliocène de la ville de Biskra	51
Tableau IV.2 : Valeurs de la conductivité de l'année 1998.....	51
Tableau IV.3 : Valeurs de la salinité des eaux souterraines de la ville de Biskra	53
Tableau IV.4 : Valeurs des nitrates des eaux souterraines de ville de Biskra	55
Tableau IV.5 : Concentration des nitrates en 1998	55

LISTE DES FIGURES

Figure I.1 : Cycle de l'azote	4
Figure I.2 : Schéma des voies de synthèse des principaux fertilisants azotés.	7
Figure 3: causes de la pollution par les nitrates	8
Figure I.4 : La production de nitrosamine	11
Figure II.1 : Cycle de l'azote (d'après Recous et al ; 1997).....	15
Figure II.2 : Courbe montre la consommation de nitrates par l'électrode	24
Figure II.3 : Construction de la partie sensible des 4 principaux types d'électrodes spécifiques/sensibles aux gaz.	27
Figure II.4: Courbe de calibrage de l'électrode spécifique du chlorure,.....	28
Figure II.5 : La sonde EXO 1	31
Figure II.6 : Diagramme schématique de sonde EXO.....	31
Figure II.7 : Diagramme schématique Terminal portatif EXO	32
Figure III.1 : Logs de quelques forages captant le Mio-Pliocène.....	37
Figure III.2 : Correlation stratigraphique	38
Figure 3.3 : Le Mio-Pliocène dans la région de Biskra	38
Figure III.4 : Piézométrie du complexe hydraulique terminal.....	39
Figure III.5 : Débits soutirés par nappe en Hm ³ /an dans la Daira de Biskra.....	40
Figure III.6 : Diagramme de Piper des eaux de la nappe du Mio-Pliocène	43
Figure IV.1 : Figure 4.1 L'ionométrie EXO 01	50
Figure IV.2 : Histogramme de la conductivité des eaux du Mio-Pliocène	51
Figure IV.3 : Comparaison entre les conductivités de 1998 et 2018.....	52
Figure IV.4 : Carte de variation spatiale de la conductivité électrique des eaux souterraines	52
Figure IV.5 : Histogramme de la salinité des eaux souterraines de la ville de Biskra	53
Figure IV.6 : Variation spatiale de la salinité des eaux souterraines de la ville de Biskra.....	54
Figure IV.7 : Histogramme de la concentration des nitrates des eaux souterraines.....	55
Figure IV.8 : Comparaison entre les concentrations des nitrates entre 1998 et 2018	56
Figure IV.9 : 4.6 Carte de variation spatiale des concentrations des nitrates	56

RESUME

Dans le but d'évaluer la qualité des eaux souterraine de la ville de Biskra et d'expliquer les phénomènes à l'origine de la minéralisation de ces eaux, des prélèvements ont été effectués au mois de mai 2018 sur 08 forages qui alimente la ville en eau potable.

Les mesures et les analyses ont porté sur les éléments suivants : conductivité, salinité et les nitrates et ont été quantifiés par l'ionomètre EXO du laboratoire Aménagements Hydrauliques et environnement de l'université de Biskra.

Une étude comparative a montré une évolution dans l'espace et le temps de la concentration des nitrates, bien les valeurs de cet élément n'ont pas dépassé les normes de l'OMS

Mot clé :

Nitrate ,conductivité, salinité ,forage ,Biskra et Mio-Pliocène

ABSTRACT

In order to evaluate the groundwater quality of the city of Biskra and explain the phenomena causing the mineralisation of these waters, samples were taken in May 2018 on 08 boreholes that feeds the city potable water.

The measurements and analyzes focused on the following elements: conductivity, salinity and nitrates and were quantified by the EXO ionometer of the Laboratory of Hydraulic Plannings and Environment of the University of Biskra.

A comparative study showed an evolution in the space and time of nitrate concentration, although the values of this element did not exceed the norms of WHO.

Keyword:

Nitrate ,conductivity ,salinity, drilling, Biskra and Mio-Pliocène

ملخص

من أجل تقييم نوعية المياه الجوفية لمدينة بسكرة وشرح الظواهر التي تسببت في تمعدن هذه المياه، تم أخذ عينات في ماي 2018 على 08 بئرا تغذي المدينة بالماء صالح للشرب.

ركزت القياسات والتحليل على العناصر التالية:

ناقلية المياه، الملوحة والنترات، وتم قياسها بواسطة جهاز قياس فرق الكيون EXO لمختبر المنشآت المائية و البيئة بجامعة بسكرة

أظهر تدراسة مقارنة تطورا في تركيز النترات، على الرغم من ذلك قيم هذا العنصر لم تتجاوز معايير منظمة الصحة العالمية

الكلمات المفتاحية

النترات ناقلية المياه، الملوحة البئر بسكرة و ميوبليوسان

INTRODUCTION GENERALE

En Algérie et particulièrement dans les zones situées au sud de l'Atlas Saharien, la rareté et le caractère aléatoire des précipitations, conjuguée à une désertification de plus en plus inquiétante résultant à la fois des actions anthropiques et de la rigueur des conditions climatiques, sont une réelle menace au développement durable de ces zones.

La surexploitation des eaux souterraines, liée à la forte pression démographique et aux activités d'agriculture, a accentué la tendance à la baisse des niveaux des nappes. Il s'avère donc nécessaire de mettre en œuvre, parallèlement aux programmes d'exploitation, des études globales pour la reconnaissance des ressources en eaux.

L'eau souterraine est généralement de meilleure qualité que l'eau de surface, en raison du pouvoir épurateur du sol. Cette eau présente ainsi un grand intérêt comme source d'approvisionnement en eau potable. D'ailleurs, la qualité de l'eau souterraine est souvent évaluée en fonction de sa conformité aux normes de qualité d'eau potable et aux recommandations pour la qualité de l'eau potable. Ces normes et recommandations déterminent dans quelle mesure une eau est propre à la consommation humaine. Des facteurs naturels ou humains viennent néanmoins affecter sa qualité par endroits, voire compromettre son usage.

Les études réalisées sur les eaux souterraines permettent notamment de localiser les sources de contamination et de mieux évaluer la vulnérabilité des aquifères. Certains portraits de la qualité de l'eau souterraine sont réalisés à une échelle régionale et caractérisent principalement la présence d'éléments chimiques d'origine naturelle associés aux formations géologiques. D'autres portraits ciblent des secteurs plus restreints et des paramètres particuliers, dont les pesticides et les microorganismes.

C'est dans ce cadre que s'inscrit notre étude qui porte sur l'évaluation des concentrations des nitrates dans les eaux souterraines de la ville de Biskra. L'actualisation des analyses et la comparaison avec des valeurs ultérieures permettent de visualiser au mieux le changement dans les faciès des eaux et aident à l'anticipation des décisions à prendre.

Pour ce faire, nous avons divisé notre travail en quatre chapitres.

Le premier chapitre traite de l'origine des nitrates.

Le second donne une synthèse sur les méthodes d'analyses des nitrates en mettant l'accent sur le rôle sur la précision et la rapidité des ionomètres comme moyen d'investigation.

Le troisième chapitre donne un aperçu géologique et hydrogéologique sur la nappe du Mio-Pliocène. Celle-ci est très fortement exploitée dans la région avec plus d'une quarantaine de forage rien que pour la ville de Biskra

Quant au quatrième chapitre, il est consacré à la partie expérimentale et le traitement des résultats. Les valeurs trouvées confirment une légère augmentation de la minéralisation des eaux du Mio-Pliocène. Tandis que les concentrations des nitrates ont vu leurs valeurs augmentées significativement et même doublés dans certains points de mesure

I.1 INTRODUCTION

Depuis quelques années, la protection et la conservation des milieux naturels, en particulier la qualité des eaux, est devenue une préoccupation majeure et un objectif principal dans les programmes de développement. En effet, la détérioration de la qualité des ressources en eau constitue une menace aussi importante que celle liée au déséquilibre quantitatif. Selon la FAO, l'agriculture est l'activité économique la plus consommatrice d'eau puisqu'elle prélève à elle seule près de 70% de toute l'eau mobilisée des cours d'eau, lacs et nappes souterraines à travers le monde, pouvant atteindre jusqu'à 95% dans les pays en développement. L'agriculture est actuellement à l'origine d'une pollution de l'eau préoccupante dans certaines régions surtout dans les pays méditerranéens où, pour des raisons climatiques défavorables, l'irrigation avec des eaux de qualité parfois médiocre constitue un impératif technique incontournable (OCDE, 2004).

La pollution des eaux d'origine agricole est généralement liée aux nitrates et/ou aux phosphates. Dans les zones semi aride, les sols sont pauvres en azote minéral surtout sous forme ammoniacale et nitrique. Néanmoins, l'excès d'azote dans les sols irrigués suite aux amendements azotés pourrait constituer un problème environnemental pour les systèmes hydrologiques.

I.2 COMPOSITION CHIMIQUE

Le nitrate est un composé inorganique composé d'un atome d'azote (N) et de trois atomes d'oxygène (O). Sa formule chimique est NO_3^- . Sa masse moléculaire est de 62 g.mol⁻¹.

L'azote constituant la molécule de nitrate est dénommé azote nitrique et est généralement noté N-NO_3^- . Ainsi un gramme d'ion NO_3^- correspond à 0,22 gramme d'azote nitrique.

Le nitrate est un élément minéral nutritif pour les végétaux et les microorganismes. Pour cette raison, les sels de nitrate comme par exemple le nitrate de potassium (encore appelé salpêtre, de formule KNO_3), le nitrate de sodium (NaNO_3), le nitrate de calcium ($\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$) ou le nitrate d'ammonium (NH_4NO_3), sont utilisés pour la fabrication de fertilisants azotés. Le nitrate est également utilisé pour la composition d'explosifs ou de ciments spéciaux,

comme additif et colorant alimentaire, pour la coagulation de latex, dans l'industrie nucléaire et pour le contrôle des odeurs et de la corrosion dans les systèmes hydrauliques.

I.3 ORIGINE DES NITRATES

I.3.1 Les nitrates d'origine naturelle

La formation des nitrates dans le sol et les eaux est une étape du cycle de l'azote qui fonctionne naturellement dans l'environnement (Figure I.1) sous l'action de microflores plus ou moins spécifiques, présentes dans les sols et les eaux.

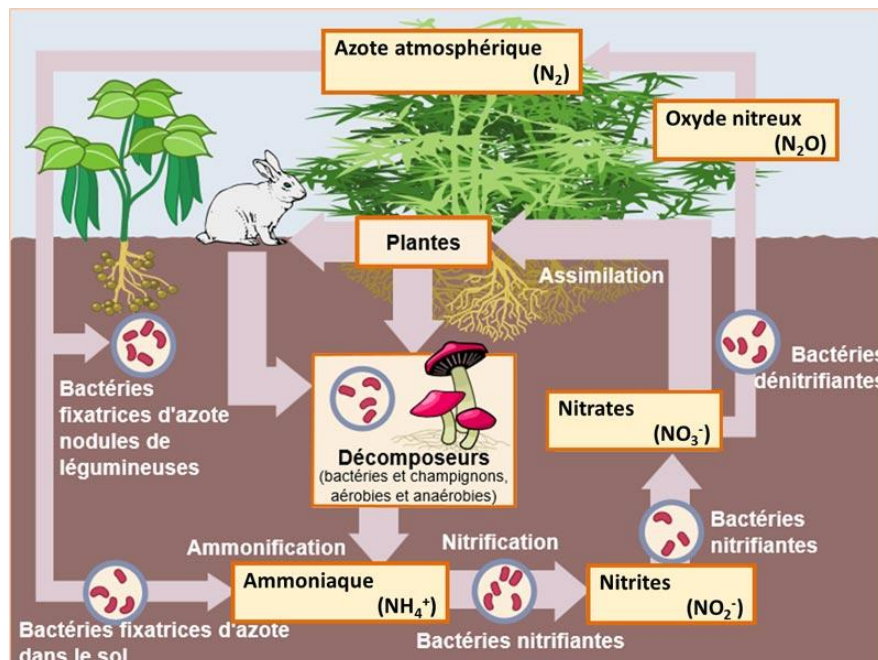


Figure I.1 : Cycle de l'azote

Parmi ces microflores, un ensemble de populations bactériennes sont capables de transformer l'azote gazeux inerte de l'atmosphère (N_2), en azote ammoniacal (NH_4^+), utilisable par les plantes, notamment les légumineuses associées à certaines bactéries spécifiques. L'azote absorbé par les plantes permet la synthèse de leurs protéines ($R-NH_2$) et autres produits organiques azotés végétaux utilisés en alimentation animale ou humaine.

Lors de la décomposition des produits végétaux ou animaux dans le sol cet azote organique est à nouveau transformé en azote ammoniacal (NH_4^+) ; c'est la minéralisation de la matière

organique qui concerne à la fois les matières organiques du sol (l'humus) et les matières organiques récemment enfouies. L'azote ammoniacal formé peut être utilisé à nouveau par les plantes ou va être transformé par la nitrification en nitrites (NO_2^-) puis en nitrates (NO_3^-).

Les nitrates sont la forme la plus oxydée de l'azote présente dans le sol et les eaux, sous forme de sels minéraux très solubles et très mobiles. Ils sont assimilables par les plantes et servent de base à l'alimentation azotée de nombreuses plantes cultivées. Ils peuvent être aussi assimilés par les microorganismes du sol en compétition avec les plantes.

En milieu pauvre en oxygène, ces nitrates peuvent également être utilisés par certaines bactéries du sol pour leur respiration en remplacement de l'oxygène : ils subissent une dénitrification, qui transforme ces nitrates en nitrites puis en oxydes d'azote gazeux (NO et N_2O) et finalement en diazote atmosphérique inerte (N_2), revenant ainsi au point de départ du cycle.

La présence de nitrates dans le sol est donc une résultante de l'ensemble de ces transformations. Dans les milieux naturels, la concentration en nitrates du sol ou des eaux est en général faible, indiquant que l'azote nitrique formé est rapidement repris par l'assimilation des plantes ou par les transformations microbiennes. La disponibilité en azote utilisable apparaît ainsi souvent comme un facteur limitant de ces transformations. Cependant les concentrations en nitrates peuvent être plus importantes dans les milieux enrichis en matières organiques, naturellement ou sous l'action de l'homme.

I.3.2 Les nitrates d'origine agricole

Les plantes constituent le fourrage ou les tourteaux, destinés à l'alimentation des animaux. Pour ces raisons, les scientifiques essaient de développer l'agriculture en utilisant des engrais qui sont principalement dépendants sur l'azote, phosphore, potassium. Ces trois molécules sont indispensables au développement des plantes mais quand on utilise beaucoup d'engrais les résultats peuvent être catastrophiques

Les agriculteurs utilisent environ 500 kg/ha/an d'engrais avec des besoins différents d'une plante à une autre, pour produire un quintal de blé tendre on utilise ou moyenne 3 kg/mois d'azote). La plante ne peut pas absorber de plus grandes quantités de nitrates et ce dernier reste dans les sols.

Les légumineuses telles que la luzerne, le trèfle ou le soja s'appuient sur les bactéries de type Rhizobium pour obtenir l'azote gazeux dans l'atmosphère et puis ils pompent ces déchets dans le sol.

I.3.3 Les nitrates d'origine urbaine

Une autre source de nitrates est les rejets d'eaux usées urbaines, qui contiennent des nitrates, mais aussi de l'ammonium, s'il n'a pas été détruit (c'est-à-dire transformé en nitrates) par une station d'épuration. L'ammonium, aux pH >9 couramment rencontrés dans les cours d'eau très eutrophes, se transforme en ammoniac, gaz dissous, très toxique pour les poissons. L'ammonium s'oxyde lentement en nitrates dans la rivière (bactéries nitrifiantes), et consomme de l'oxygène.

I.3.4 Les nitrates d'origine industrielle

De nombreuses industries dépendent sur l'utilisation des nitrates d'azote, tels que les engrais explosifs, mines et le verre..... Mais cette utilisation laisse derrière elle beaucoup de déchets liquide et solide qui sont difficile à traiter. Ces déchets sont éliminés après avoir été traités et dilués dans la mesure du possible dans la nature, mais ces déchets gardent une grande teneur en nitrates. Quand ils sont jetés, En général ils sont transférés dans les eaux souterraines.

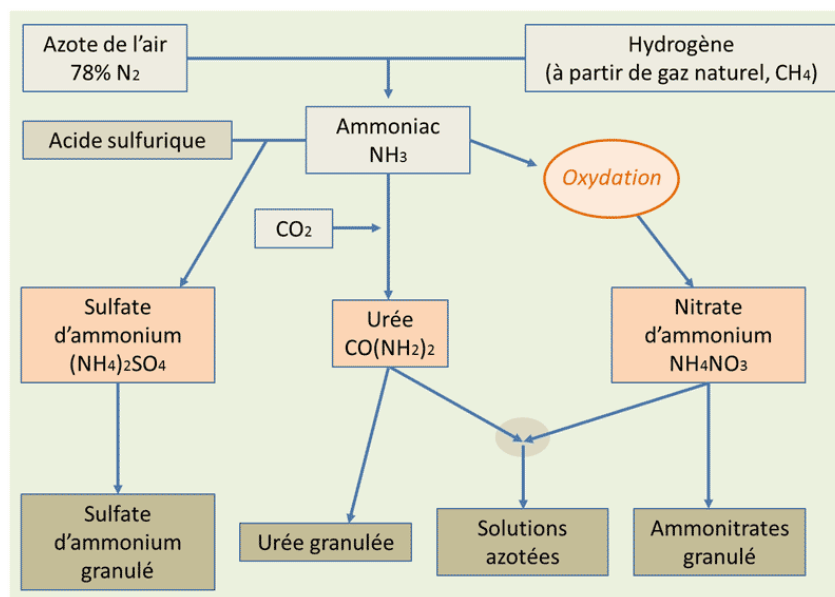


Figure I.2 : Schéma des voies de synthèse des principaux fertilisants azotés.

I.3.5 Les nitrates d'origine atmosphérique

Les nitrates aérosols sont des particules secondaires formées dans l'atmosphère par des transformations chimiques au cours desquelles les oxydes d'azote (NO_x) réagissent avec des substances déjà présentes dans l'air, comme l'ammoniac. Le processus naturel de dénitrification conduit à charger l'atmosphère en oxydes d'azote. Le dioxyde d'azote alors formé est rapidement transformé en acide nitrique, lui-même converti en nitrate d'ammonium et nitrate de calcium.

Des nitrates sont formés à partir du N_2 atmosphérique lors d'orages. Les éclairs provoquent une formation d'oxydes d'azote et sont à l'origine d'une nitrification abiotique. L'acide nitrique formé se combine ultérieurement à l'ammoniac présent dans l'atmosphère et donne des microcristaux de nitrate d'ammonium qui sont ramenés à la surface du sol par les précipitations sous formes de pluies ou de neiges (Ramade, 1998).

Les divers processus de combustion liés à l'activité anthropique (en particulier l'utilisation de véhicules à moteur), conduisent à enrichir l'atmosphère en oxydes d'azote. Comme c'est le cas pour les oxydes d'azotes issus de sources naturelles, ceux-ci sont transformés en nitrate d'ammonium et nitrate de calcium. Cette concentration atmosphérique en nitrates peut être particulièrement accrue au voisinage des grandes agglomérations où la circulation routière est importante.

I.3.6 Les nitrates dans les eaux souterraines

Les niveaux naturels en nitrate dans les eaux souterraines sont, en général, très faibles (typiquement moins de 10 mg/l NO_3^-), mais les concentrations en nitrate augmentent avec l'activité humaine, comme par exemple l'agriculture, l'industrie, les effluents domestiques et les émissions de produits de combustions. Le tableau suivant montre les principales causes de contamination par le nitrate des eaux souterraines.

Causes of nitrate pollution of groundwater			
All the activities listed here can result directly or indirectly in groundwater nitrate pollution. In the environment, several different forms of nitrogen (NO_2 , NH_4 , NH_3) can potentially be transformed into nitrate (NO_3).			
	Agriculture	Municipal	Industrial
Diffuse sources	<ul style="list-style-type: none"> • Use of synthetic nitrogen fertilisers • Use of organic fertilisers (manure and slurries) <p>The amount depends on agricultural driving forces (e.g. crop types, crop management techniques, changes of land use etc.)</p>	<ul style="list-style-type: none"> • Combustion engines in vehicles • Disposal of municipal effluents by sludge spreading on fields 	<ul style="list-style-type: none"> • Atmospheric emissions (nitric oxide and nitrite discharges) from energy production • Combustion engines in vehicles • Disposal of effluents by sludge spreading on fields
	Agriculture	Municipal	Industrial
Point and linear sources	<ul style="list-style-type: none"> • Accidental spills of nitrogen-rich compounds • Absence of slurry storage facilities • Leaking slurry or manure tanks 	<ul style="list-style-type: none"> • Old and badly designed landfills • Septic tanks • Leaking sewerage systems 	<ul style="list-style-type: none"> • Disposal of nitrogen-rich wastes using well-injection techniques • Old and badly designed landfills
	<ul style="list-style-type: none"> • Nitrogen-rich effluent discharge to rivers with important groundwater connections • Poorly constructed wells which allow an exchange between polluted and non-polluted aquifer layers 		

Figure 3: causes de la pollution par les nitrates .

Les nitrates se déplacent généralement relativement lentement dans le sol et les eaux souterraines : il y a un temps de latence d'approximativement 20 ans entre l'activité de pollution et la détection du polluant en eaux souterraines. Pour cette raison, on prévoit que les activités courantes de pollution continueront à affecter les concentrations en nitrate pendant plusieurs décennies. Cependant si la pression dans la couche aquifère est élevée, le transport peut être très rapide dans la zone de saturation.

Les sources de pollution aux nitrates dans les eaux souterraines sont :

- une culture dans des secteurs où la couche de sol est relativement mince, ou si le sol a une capacité tampon nutritive pauvre, ou si il y a des changements d'utilisation de la terre ;
- sur-fertilisation des récoltes pour l'intensification de l'activité agricole ;
- une grande répartition des récoltes qui exige de hautes doses d'engrais et qui laissent un excédant dans les sols durant de longues périodes
- systèmes de drainage qui mènent au drainage des engrais ;
- les cycles de rotation agricole intensifs impliquant un labourage fréquent et des étendus de sols nus pendant l'hiver ;

- les engrais organiques provenant de la production animale ;

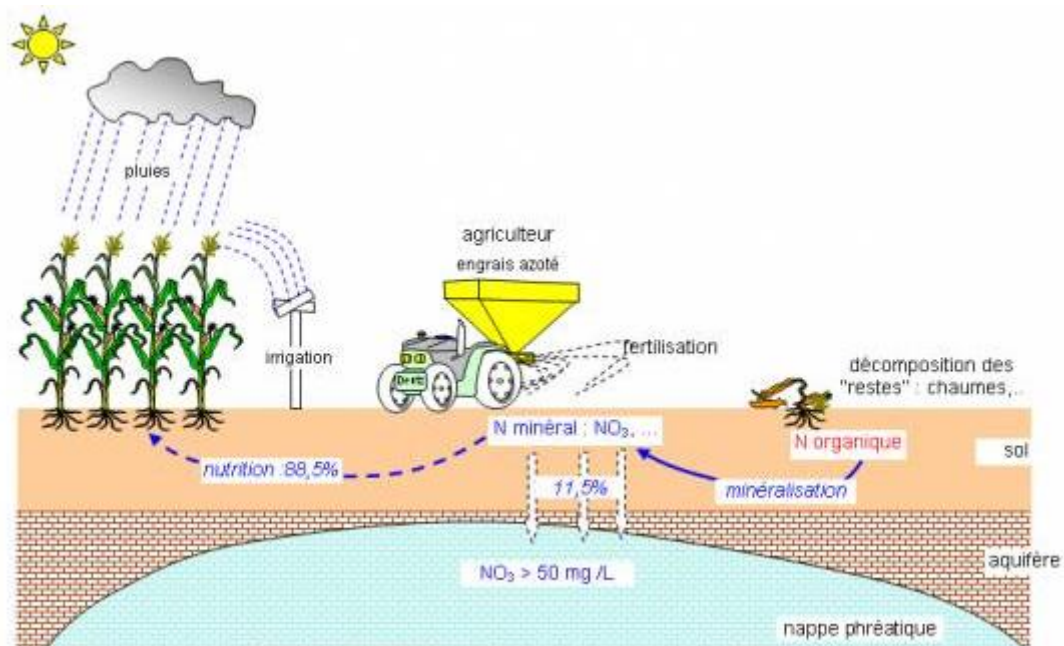


Figure I.4 : Pollution des nappes par la fertilisation azotée

I.4 POLLUTION DE L'EAU PAR LES NITRATES

La pollution de l'eau est une altération qui rend son utilisation dangereuse et perturbe l'écosystème aquatique. Elle peut concerner les eaux superficielles et les eaux souterraines. Selon la législation algérienne, la norme de potabilité pour les nitrates est fixée à 50 mg de NO_3^-/l avec une concentration guide de 25 mg/l. Si la teneur en nitrates est comprise entre 50 et 100 mg/l, l'eau ne peut être destinée à la consommation qu'après une mise en garde de la population. Au-delà de 100 mg/l, l'eau est déclarée non potable.

I.5 EFFETS CONNUS DES NITRATES SUR LA SANTE HUMAINE

La grande solubilité des nitrates favorise leur diffusion dans le sol et facilite leur assimilabilité par les plantes. Mais elle est aussi la cause de leur fuite hors des zones racinaires en période de pluie abondante, et de leur migration dans les nappes souterraines ou vers les rivières.

Le milieu vivant est donc un milieu dans lequel nous vivons naturellement en présence de nitrates. Dans notre alimentation nous consommons régulièrement des nitrates, généralement

à faible dose. Ils sont apportés par les légumes et les fruits, par l'eau qui a filtré à travers les sols plus ou moins enrichis en matière organique, voire par des produits enrichis en nitrates ou en nitrites utilisés comme agents de conservation des aliments.

L'augmentation des teneurs en nitrates dans les eaux fluviales et souterraines au cours du dernier siècle ont été à l'origine d'interrogations sur leur toxicité. Des travaux de synthèse ont ainsi conduit l'Organisation Mondiale de la Santé (OMS) à définir une dose journalière admissible (DJA) de nitrates dans l'alimentation en fonction du poids de la personne : 3,7 mg $\text{NO}_3^-/\text{kg}/\text{jour}$, généralement ramené à 250 mg/jour pour une personne pesant 70 kg.

Cette absorption de nitrates, à faible dose, est considérée par certains comme bénéfique pour la santé dans la mesure où il a été notamment démontré des effets favorables sur la pression artérielle et sur le fonctionnement cardiaque. Cependant l'attention des autorités sanitaires a porté principalement sur deux risques identifiés consécutifs à une telle absorption : la **maladie bleue** des nourrissons ou **méthémoglobinémie**, et la possibilité de production de **nitrosamines cancérigènes** à partir des nitrites dérivés des nitrates.

On sait en effet que les nitrates peuvent être transformés naturellement en nitrites par les microorganismes de notre tube digestif. Ces nitrites, composés plus réactifs que les nitrates, peuvent passer dans le sang et se fixer sur l'hémoglobine dont ils inhibent le fonctionnement pour le transport de l'oxygène lorsqu'ils sont formés en quantité importante.

On attribue ainsi la méthémoglobinémie des nourrissons à cette formation de **nitrites** consécutive à une absorption excessive de nitrates par l'eau ou par des produits alimentaires trop riches en nitrates. Les observations épidémiologiques ont conduit l'OMS à définir une norme de concentration maximale acceptable de nitrates dans l'eau potable (50 mg/l)

Autre source de danger possible, la possibilité de formation de composés cancérigènes à partir de ces mêmes nitrites. En conditions de laboratoire, les nitrites sont à l'origine de réactions conduisant à la formation de nitrosamines (figure I.3) dont les propriétés cancérigènes sont largement reconnues. Alors que certaines nitrosamines peuvent se former dans l'environnement naturel, leur formation dans l'organisme animal à partir de nitrates ingérés demeure encore un sujet de discussions chez les scientifiques. En se basant sur les études épidémiologiques sur l'accroissement du nombre de cancers les milieux médicaux rappellent l'intérêt de limiter l'exposition aux composés nitrosés en réduisant la concentration de leurs précurseurs dans l'environnement, notamment les nitrates.



Figure I.4 : La production de nitrosamine par réaction du nitrite (HNO₂) sur un composé aminé secondaire (R₁R₂-NH). [Paulo 807, (CC BY-SA 4.0) via Wikimedia Commons]

I.6 RECOMMANDATION EN VERTU DES PRINCIPES DE PRECAUTION

Compte tenu des études qui confirment le risque d'effets nocifs aigus (méthémoglobinémie aiguë du nourrisson) à partir de 50 mg.L⁻¹ de nitrates dans l'eau de consommation (Fan et al., 1987 ; Fan et Steinberg, 1996), il apparaît recommandable pour les populations à risque (nourrissons, femmes enceintes ou qui allaitent, personnes âgées dont l'acidité gastrique est diminuée, etc.) de s'alimenter à partir d'eau garantissant une teneur en nitrates inférieure à ce seuil. Il a également été montré que les nourrissons alimentés au sein présentent une flore intestinale caractérisée par une activité nitrate réductase moindre que les bébés alimentés au biberon (Hill, 1991). Le risque de méthémoglobinémie pourrait donc être accru chez ces derniers. Il apparaît recommandable d'assurer au nourrisson jusqu'à l'âge minimum de trois mois une alimentation au sein susceptible de minimiser le développement de bactéries nitratoréductrices et d'éviter d'exposer directement l'enfant à un apport de nitrate issu de l'eau d'alimentation.

I.7 CONCLUSION

Les nitrates, indispensables à la croissance des végétaux, sont naturellement présents dans l'environnement : ils proviennent de la fixation de l'azote atmosphérique et de la décomposition des matières organiques par des micro-organismes. Les nitrates sont présents à l'état naturel dans les eaux souterraines à des teneurs de quelques milligrammes par litre.

Au-delà de ces concentrations, leur présence témoigne d'une pollution de la ressource. L'augmentation des teneurs en nitrates dans les eaux superficielles et souterraines résulte principalement des activités humaines : pollutions diffuses agricole dues, au développement

de pratiques intensives, aux nouveaux modes de culture et d'élevage avec épandage massif d'effluents et d'engrais, rejets urbains et industriels.

Les excès sont lessivés par les pluies pour être entraînés vers les nappes et les rivières contribuant à la pollution des eaux.

II.1 INTRODUCTION

Le dosage des nitrates impose que la mesure soit réalisée dans les plus courts délais après le prélèvement car le NO_3^- peut rapidement être réduit.

Les ions nitrates peuvent être dosés directement. Ces méthodes directes présentent souvent un manque de sensibilité et sont affectées par diverses matrices interférentes. Afin de palier à ces deux inconvénients, NO_3^- est souvent préalablement réduit en NO_2^- . Ce sont donc les concentrations en nitrites qui sont évaluées. Cette approche nécessite donc une détermination des teneurs en nitrites présentes dans l'échantillon avant réduction des nitrates. Les concentrations en nitrates se déduisent alors de la différence entre les concentrations en nitrites avant et après réduction.

II.2 DEFINITION

Très solubles dans l'eau, le nitrate présent dans l'eau n'a ni goût, ni odeur, ni couleur il est de forme d'azote qui existent naturellement dans l'environnement. Ils résultent du cycle de l'azote qui est une substance nutritive indispensable à la vie végétale. Celui-ci peut être amené à se retrouver dans le sol via différentes voies.

II.3 COMPOSITION CHIMIQUE

Le nitrate est un composé inorganique composé d'un atome d'azote (N) et de trois atomes d'oxygène (O). Sa formule chimique est NO_3^- . Sa masse moléculaire est de 62 g/mol^{-1} . L'azote constituant la molécule de nitrate est dénommé azote nitrique et est généralement noté N- NO_3^- Ainsi un gramme d'ion NO_3^- correspond à 0,22 gramme d'azote nitrique.

Le nitrate est un élément minéral nutritif pour les végétaux et les microorganismes. Pour cette raison, les sels de nitrate comme par exemple le nitrate de potassium (encore appelé salpêtre de formule KNO_3), le nitrate de sodium (NaNO_3), le nitrate de calcium ($\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$) ou le nitrate d'ammonium (NH_4NO_3), sont utilisés pour la fabrication de fertilisants azotés.

II.4 DIFFERENTES FORMES DE L'AZOTE

L'azote peut exister sous trois formes principales :

II.4.1 Gazeuse

Il constitue 78% de l'atmosphère.

II.4.2 Minérale

Il peut être en liaison avec l'hydrogène pour former l'ammoniac, ou avec l'oxygène et donner les nitrites et les nitrates (il s'agit respectivement d'azote ammoniacal, nitreux ou nitrique) :

- L'azote ammoniacal est une forme transitoire. Résultant de l'ammonification, l'ammoniac et les sels ammoniacaux sont solubles et les ions NH^{+4} qu'ils libèrent sont retenus par le complexe adsorbant. Cette forme d'azote est assez rapidement oxydée par les bactéries nitrifiantes et transformées en nitrates.
- L'azote nitrique, très soluble, est la forme principale d'absorption et de migration de l'azote. Non retenu par le complexe adsorbant, cet azote est rapidement perdu par lessivage s'il n'est pas absorbé par les plantes ou par les bactéries réorganisatrices.
- L'azote nitreux est une forme transitoire servant de pont dans la nitrification et dans la dénitrification. Ces deux processus sont très rapides et même instantanés.

II.4.3 Organique

Il entre dans la constitution des protéines présentes dans tous les tissus vivants. L'azote est surtout employé dans la synthèse des produits de base (ammoniac, acide nitrique, etc.) dans l'industrie d'engrais, des explosifs et des colorants.

II.5 CYCLE DE L'AZOTE

L'azote et les composés de l'azote, comme le nitrate, sont présents à l'état naturel dans l'air, le sol, l'eau et les plantes. Le cycle de l'azote dans les sols est marqué par différents processus

dont les effets cumulés conduisent ou non à maintenir un excès d'azote dans les sols, et à le rendre disponible pour le lessivage (Fig. I.1).

L'azote dans les sols provient principalement :

- De la fixation de l'azote atmosphérique.
- De la déposition de l'azote contenu dans les précipitations.
- Des amendements organiques.
- Des apports d'engrais de synthèse.

La fixation libre par les bactéries aérobies ou anaérobies contribue à maintenir un stock d'azote de 10 à 30 kg. ha⁻¹, l'apport d'azote par la fixation symbiotique des espèces légumineuses variant entre quelques dizaines à plusieurs centaines de kg. ha⁻¹, selon les conditions de PH, d'humidité, de teneurs en nitrate et de souches de Rhizobium (Recous et al, 1997).

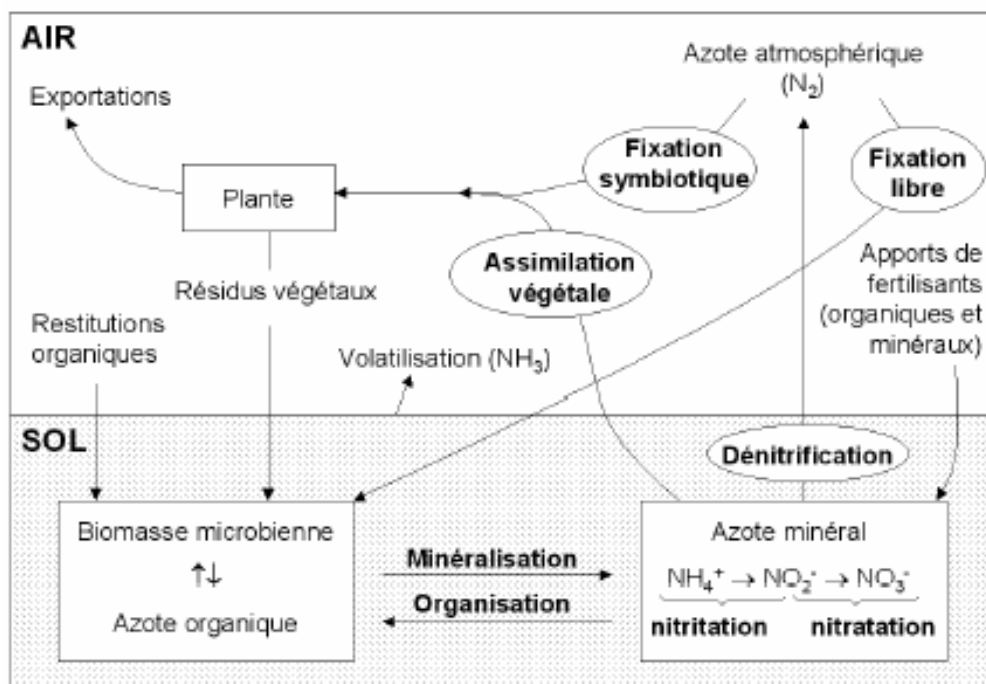


Figure II.1 : Cycle de l'azote (d'après Recous et al ; 1997)

Les apports d'azote sous forme organique dans les sols se font par amendements anthropiques (fumiers, lisiers), restitution au sol des résidus de culture et/ou restitution des déjections animales. La constitution du stock d'azote minéral dans le sol est issue des apports d'engrais de synthèse, sous forme d'ammonium, de nitrate et d'urée.

L'effet des processus internes au cycle de l'azote peut être dominant par rapport aux modifications induites par les processus externes (Webb and Walling, 1985).

Les processus internes interagissent avec les processus externes au cycle de l'azote, contrôlant le stock et les formes de l'azote contenu dans le sol, quelle que soit l'origine de ce dernier (Fig. 1.1) (Recous et al, 1997) :

II.5.1 La minéralisation ou ammonification

La minéralisation correspond à la dégradation de la matière organique, conduisant à la production d'ammonium (NH^+). La minéralisation est d'autant plus forte que les apports sont importants, elle est maximale au printemps et à l'automne lorsque les températures sont douces et le sol humide.

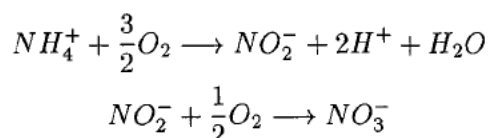
II.5.2 L'organisation ou immobilisation

L'organisation correspond à l'assimilation d'azote, préférentiellement sous forme ammoniacale par les micro-organismes.

II.5.3 La nitrification

La nitrification correspond à l'oxydation biologique de l'azote ammoniacal en azote nitrique (NO^-). Les étapes successives de la nitrification se font par l'intermédiaire de deux familles de bactéries principalement présentes dans les sols : nitrosomonas pour la nitrification (transformation de NH^+ en NO^-) et Nitrobacter pour la nitrification (transformation de NO^- en NO^-).

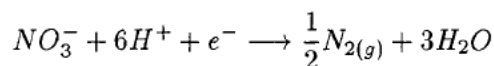
Ces transformations sont illustrées dans les équations chimiques suivantes :



II.5.4 La dénitrification

La dénitrification est la transformation de l'azote nitrique en azote gazeux (N_2). La dénitrification fait intervenir de nombreuses espèces bactériennes (dont Pseudomonas,

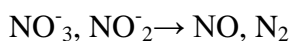
Agrobacterium) dont l'action est maximale dans des conditions d'anoxie, de présence de nitrate et d'une source de carbone assimilable. L'ion NO_3^- est utilisé comme accepteur final d'électrons à la place de l'oxygène. La dénitrification conduit principalement à la libération d'azote gazeux N_2 comme le montre l'équation chimique suivante (Mariotti, 1994) :



La dénitrification peut être d'origine chimique ou biologique. La première a lieu dans le cas de pertes d'azote nitrique en sols acides ; Ce processus est régi par la réaction suivante :



Cette dénitrification est peu importante lorsqu'on la compare avec la dénitrification biologique, produite par les microbes dénitrificateurs ; Ce processus est régi par la réaction suivante :



II.5.5 La volatilisation

Le processus qui transforme l'ammonium (NH_4^+) en ammoniac (NH_3) s'appelle la volatilisation comme le montre l'équation chimique suivante:



L'ammonium se transforme rapidement en ammoniac dans certaines conditions, soit lorsque les températures du sol et de l'air sont élevées et que le temps est sec. Les possibilités que l'ammonium se transforme en ammoniac augmentent de façon exponentielle à mesure que le pH s'accroît, de sorte qu'il faudrait éviter les engrais ammoniacaux lorsque le pH du sol est supérieur à 7,0.

Dans des conditions favorables à la volatilisation, jusqu'à 50 % de l'azote appliqué peut être éliminé par ce processus. Pour être utilement entraîné dans le sol, l'ammonium doit se dissoudre rapidement dans l'eau du sol. Le meilleur moyen d'y arriver consiste à incorporer l'ammonium dans un sol humide et frais. Si les conditions sont propices à la volatilisation, il faudra éviter d'épandre des engrais à teneur élevée en ammonium (urée, fumier). (Nicolas T, 2001).

II.5.6 La lixiviation ou lessivage

Le lessivage est le processus correspondant au transfert de l'azote via les eaux de percolation du sol vers la nappe. La lixiviation concerne principalement l'azote sous forme NO^{-3} , du fait de sa forte solubilité, et de sa faible capacité, contrairement à l'ion NH^{+4} , à être retenu par le complexe argilo humique.

II.6 METHODES DE DOSAGE DES NITRATES

Le dosage des nitrates fait appel à des méthodes relativement complexes avec une grande probabilité de présence de constituants interférents (sauf pour la méthode par chromatographie ionique). De ce fait, la détermination des nitrates est délicate. Pour chaque type d'échantillon, le choix de la méthode est déterminé par la concentration à doser et les interférences probables.

Les méthodes sont :

- la méthode par spectrométrie d'absorption moléculaire avec l'acide sulfosalicylique, applicable aux quantités comprises entre 1 et 5 $\mu\text{g N}$ (soit 0,2 à 1 mg/L de nitrates),
- la chromatographie ionique, applicable aux teneurs supérieures à 1 mg/L,
- la réduction au cadmium applicable aux teneurs comprises entre 0,01 et 1 mg/L (soit 0,04 à 4,4 mg NO_3/L) avec une adaptation en automatique dans la gamme de 0,05 à 20 mg/L (soit 0,22 à 88,6 mg NO_3/L).

Les méthodes spectrométriques exigent un échantillon limpide : les échantillons turbides doivent être filtrés sur membrane 0,45 μm après avoir vérifié qu'elle ne contient pas de nitrates. De plus, les colorations développées sont très sensibles aux interférences.

Le titre en sels d'acides forts (SAF ou Taci) permet d'obtenir un excellent ordre de grandeur de la somme « chlorures + sulfates + nitrates » applicable à la plupart des eaux naturelles. Prélever les échantillons en flacon de verre ou de polyéthylène. Les refroidir à 4 °C sur le lieu de prélèvement. Effectuer le dosage dans les meilleurs délais pour éviter l'évolution rapide des nitrates et des nitrites.

II.6.1 Méthode par spectrométrie d'absorption moléculaire

II.6.1.1 Principe

En présence de salicylate de sodium, les nitrates donnent du paranitrosalicylate de sodium, coloré en jaune et susceptible d'un dosage spectrométrique.

II.6.1.2 Réactifs

Solution de salicylate de sodium à 10 g/L à renouveler toutes les 24 heures.

- Acide sulfurique concentré ($d = 1,84$).
- Solution d'hydroxyde de sodium
- Solution d'azoture de sodium
- Solution mère étalon d'azote nitrique à 100 mg/L
- Solution fille étalon d'azote nitrique à 5 mg/L.
- Amener 50 mL de la solution mère à 1 000 mL avec de l'eau déionisée.

II.6.1.3 Établissement de la courbe d'étalonnage

Dans une série de capsules de 60 mL, introduire successivement :

Tableau 1 : Tableau d'étalonnage

Numéro des capsules	0	1	2	3	4
Solution étalon d'azote nitrique 5 mg/L (mL)	0	1	2	5	10
Eau déionisée (mL)	10	9	8	5	0
Correspondance en mg/L d'azote nitrique	0	0.5	1	2.5	5
Solution d'azoture de sodium (mL)	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
Acide acétique (mL)	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2

Reprendre le résidu par 1 mL d'acide sulfurique concentré ayant pris soin de l'humecter complètement. Attendre 10 minutes, ajouter 15 mL d'eau déionisée puis 10 mL de solution d'hydroxyde de sodium qui développe la couleur jaune. Effectuer les lectures au spectromètre à la longueur d'onde de 415 nm. Soustraire des unités d'absorbance, lues pour les étalons, la valeur relevée pour le témoin. Construire la courbe d'étalonnage.

II.6.1.4 Mode opératoire

Introduire 10 mL d'eau dans une capsule de 60 mL (pour des teneurs en azote nitrique supérieures à 10 mg/L, opérer une dilution). Alcaliniser faiblement avec la solution d'hydroxyde de sodium. Poursuivre le dosage comme pour la courbe d'étalonnage. Préparer de la même façon un témoin avec 10 mL d'eau déionisée. Effectuer les lectures au spectromètre à la longueur d'onde de 415 nm et tenir compte de la valeur lue pour le témoin. Se reporter à la courbe d'étalonnage.

II.6.1.5 Expression des résultats

Pour une prise d'essai de 10 mL, la courbe donne directement la teneur en azote nitrique exprimée en milligrammes par litre d'eau. Pour obtenir la teneur en nitrate (NO₃), multiplier ce résultat par 4,43.

II.6.2 Méthode par flux continu (méthode CFA)

II.6.2.1 Principe

Les nitrates sont réduits en nitrites par passage sur une colonne cadmium cuivre ; les nitrites sont déterminés par spectrométrie d'absorption moléculaire après diazotation de l' amino-4-benzènesulfonamide (sulfanilamide) et copulation à pH 1,9 avec le déchlorure de *N*-(naphtyl-1) diamino-1,2-éthane (*N*-1-naphtyléthylènediamine).

II.6.2.2 Réactifs

- Acide phosphorique
- Réactif de diazotation
- Solution de chlorure d'ammonium à
- Solution de sulfate de cuivre penta hydraté à
- Solution d'acide chlorhydrique 5 N environ
- Éther di éthylique.
- Cadmium en granulés d'une granulométrie comprise entre .
- Réducteur cadmium cuivre

- Solution mère étalon d'azote nitrique à
- Solution fille étalon à
- Solution mère étalon de nitrite à

II.6.2.3 Préparation de la colonne

Prendre un tube de diamètre interne de 0,081 (violet) et le remplir d'eau déionisée. À l'aide d'une pipette de Pasteur, introduire les granulés de cadmium et mettre aux extrémités un tampon de laine de verre. Avant de mettre en place la colonne ainsi préparée, s'assurer que les tubes sont remplis de réactifs et qu'ils ne contiennent pas de bulles d'air.

Quand la colonne n'est pas en fonction, maintenir les granulés à l'abri de l'air en remplissant la colonne de solution de chlorure d'ammonium. Avant la remise en service, débrancher la colonne du circuit analytique et la rincer à l'eau. La conservation des granulés dans le chlorure d'ammonium permet une remise en fonction plus rapide.

II.6.2.4 Établissement de la courbe d'étalonnage

Préparer à partir de la solution fille étalon une série de dilutions comprises entre 0 et 20 mg/L d'azote nitrique. Traiter ces solutions selon le procédé décrit dans le monde opératoire. Construire la courbe d'étalonnage.

II.6.2.5 Mode opératoire

Se reporter au schéma d'utilisation page suivante. La cadence des déterminations est de 20 échantillons par heure à raison d'un rinçage de 108 secondes pour des prises d'échantillon de 72 secondes. Faire fonctionner l'appareillage avec les réactifs et de l'eau permutée jusqu'à établissement d'une ligne de base stable. Effectuer les lectures à 520 nm.

II.6.2.6 Expression des résultats

Dans les mêmes conditions d'utilisation, la courbe donne directement la teneur en azote nitrique exprimée en milligramme par litre. Pour le dosage des nitrates, calculer la concentration en azote nitrique en déduisant de la concentration totale en azote celle de l'azote nitreux qui est déterminée sans effectuer l'étape de réduction.

II.6.3 Méthode d'analyse des nitrates par électrode spécifique

II.6.3.1 Théorie

L'électrode sélective d'ion de nitrate se compose d'un corps d'électrode contenant une solution liquide en contact avec une membrane organophile gélifiée contenant un échangeur d'ions nitrate. Quand la membrane est en contact avec une solution contenant les ions libres de nitrate, une tension se développe à travers la membrane. Cette tension de l'électrode est mesurée par rapport à un potentiel constant de référence.

II.6.3.2 Equipement

- Électrode sélective d'ion de nitrate
- Solution d'électrolyte
- Pipette pour la solution s'électrolyte

II.6.3.3 Équipement requis

- Capteur PS-2147
- Interface d'acquisition
- Papier Semi-logarithmique pour préparer des courbes d'étalonnage.
- Agitateur magnétique
- Enceinte d'étude.

II.6.3.4 Réactifs

1. Eau distillée pour la préparation des solutions ci-dessous.
2. Régulateur de concentration ionique (ISA), 2 M $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$
3. Solution électrolyte (livrée avec la sonde). 0.1M $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ /0.01M KCl
4. Solution standard de nitrate, 0.1 M NaNO_3

II.6.3.5 Mode opératoire

1. Par dilution, préparez trois solutions étalons à partir de la solution standard 0.1 M. Les concentrations résultantes devront être 10^{-2} , 10^{-3} , et 10^{-4} M de nitrate. Ajoutez 2 ml

- d'ISA à chaque 100 ml de solution. Préparez les étalons avec une composition semblable aux échantillons si les échantillons ont une concentration ionique au-dessus de 0.1 M.
2. Placez la solution la plus diluée (10^{-4} M) dans un bécher de 150 ml sur l'agitateur magnétique. Abaissez le bout d'électrode dans la solution. Après que la lecture soit stabilisée, notez de tension indiquée.
 3. Placez la solution mi diluée (10^{-3} M) dans un bécher de 150 ml sur l'agitateur magnétique. Après rinçage de l'électrode avec de l'eau distillée, séchez et immergez le bout de l'électrode dans la solution. Quand la lecture est stabilisée, notes la tension indiquée.
 4. Placez la solution la plus concentrée (10^{-2} M) dans un bécher 150ml sur l'agitateur magnétique. Après rinçage de l'électrode à l'eau distillée, séchez, et immergez le bout d'électrode dans la solution. Quand la lecture est stabilisée, notez la tension dans affichée.
 5. Utilisez le papier de graphique semi-logarithmique, tracez la tension en fonction de la concentration. Extrapolez la courbe d'étalonnage vers le bas environ à 1.0×10^{-5} M.
 6. Séchez le bécher de 150 ml, ajoutez 100 ml de l'échantillon et 2 ml d'ISA(solution 2),. Placez le bécher sur l'agitateur magnétique. Rincez d'électrode avec de l'eau distillée, séchez, et abaissez le bout d'électrode dans la solution. Quand la lecture est stabilisée, enregistrez la lecture de tension dans l'affichage de chiffres. En utilisant la courbe d'étalonnage, déterminez la concentration d'échantillon.
 7. Le calibrage doit être vérifié toutes les deux heures. En vérifiant qu'il n'y ait pas eu de changement de la température ambiante, placez le bout d'électrode dans la solution mi diluée (10^{-3} M). Après que la valeur soit stabilisée, comparez-la à la lecture originale enregistrée dans l'étape 3 ci-dessus. Une lecture différente de plus de 0.5mV ou un changement de la température ambiante rendra nécessaire la répétition des étapes 2 à 6 ci-dessus.
 8. Une nouvelle courbe d'étalonnage devra être préparée quotidiennement

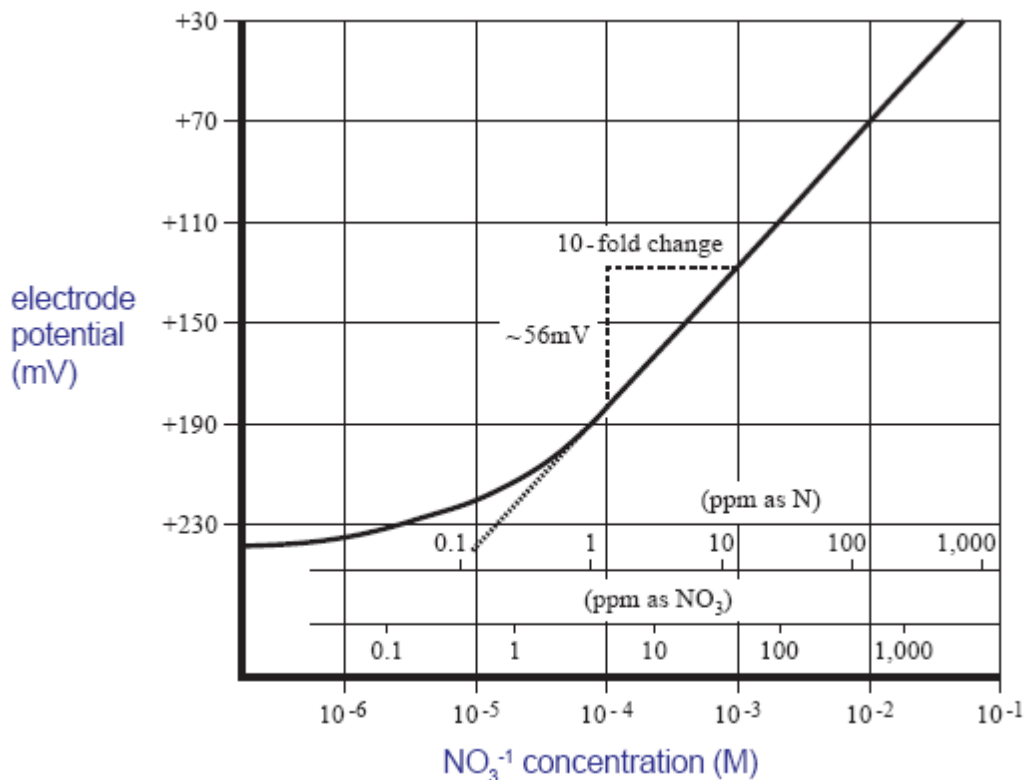


Figure II.2 : Courbe montre la consommation de nitrates par l'électrode

II.6.3.6 Influence de la Température.

Les échantillons et les solutions standards doivent être à la même température, puisque les tensions de l'électrode sont influencées par les variations de température. Une différence de 1°C de température a pour conséquence une erreur de 2% au niveau de 10^{-3} M. En raison des équilibres de solubilité desquels l'électrode dépend, le potentiel absolu de l'électrode de référence change lentement avec la température. La pente de l'électrode de nitrate, indiquée S dans l'équation de Nernst, varie également avec la température.

La plage de fonctionnement de l'électrode d'ion nitrate est de 0°C à 40°C , à condition que l'équilibre de la température se soit produit.

II.6.3.7 Effet du pH.

La plage de fonctionnement de l'électrode de nitrate est de pH 2.5 à pH 11.

III. MESURE IONOMETRIQUE

Mesurer la concentration ou l'activité d'un ion en solution à l'aide d'une électrode spécifique est aussi simple qu'une mesure de routine du pH. Une électrode de pH n'est en fait rien d'autre qu'une électrode spécifique spéciale dont la sélectivité est presque parfaite. Le principe et la pratique de mesure sont les mêmes dans les deux cas. La différence essentielle entre une électrode de pH et les autres électrodes est que ces dernières ne sont pas, en général, aussi sélectives que l'électrode de pH et qu'il faut par conséquent tenir compte des interférences possibles dans les conditions de l'analyse.

Les ionomètres perfectionnés contrôlés par microprocesseur, prévoient des modes de mesure qui permettent d'obtenir directement des résultats de concentration à partir des solutions échantillons. Le calibrage est automatique et l'appareil conserve les données de calibrage en mémoire ce qui évite d'avoir à tracer des courbes de calibrage.

III.1.1 Bases théoriques

Dans une solution de l'ion à mesurer, une différence de potentiel apparaît entre l'électrode spécifique et une électrode de référence. Ce potentiel est proportionnel à la concentration de l'ion dans la solution.

La concentration est une mesure du nombre d'ions dans un volume spécifique. La définition suppose que tous ces ions se comportent de la même manière. Cependant les ions ne se comportent pas toujours l'un comme l'autre : certains sont actifs, c'est-à-dire montrent les propriétés associées à cet ion, tandis que d'autres sont inactifs. Le nombre d'ions actifs est appelé activité de la solution. Il est par conséquent logique d'admettre que l'électrode mesure l'activité plutôt que la concentration effective de cet ion. Toutefois, dans les solutions diluées, l'activité ionique est pratiquement identique à la concentration. Par contre, dans les solutions concentrées contenant de nombreux ions, l'activité et la concentration peuvent différer. C'est pourquoi on préfère utiliser des échantillons dilués pour les mesures avec électrodes spécifiques.

Il est possible de préparer la solution de manière à ce que l'activité et la concentration soient égales. Ceci peut se faire en ajoutant une concentration uniforme d'un électrolyte inerte aux solutions à analyser. Une telle solution est appelée tampon ionique ou tampon ISAB (de

l'anglais : ionique Strength Adjustment Buffer= tampon pour ajuster la force ionique). De cette manière, l'électrode spécifique mesure directement la concentration.

Le potentiel de l'électrode **E** que l'on mesure est lié à l'activité de l'espèce ionique par l'équation de **NERNST**.

$$E = E_0 + 2.3 (RT/nF) \log \text{ACTIVITE}$$

où

E₀ = constante caractéristique de la cellule donnée

R = constante des gaz parfaits

T = température absolu en valence

F = Faraday (96.490 coulombs)

Le terme RT/nF est appelé facteur de pente

III.1.2 Types d'électrodes

Il existe quatre types d'électrodes spécifiques dont la construction et le mode d'emploi diffèrent considérablement :

1. avec membrane de verre
2. avec membrane à corps solide (membrane cristalline)
3. avec membrane en polymère synthétique (imprégné de liquide échangeur d'ions)
4. sensibles aux gaz

III.1.2.1 Electrodes avec membrane de verre

L'électrode spécifique la plus commune est l'électrode combinée de pH avec membrane de verre. L'électrode combinée de sodium (Na^+) est de construction similaire avec un bulbe de verre sensible aux ions sodium en solution.

III.1.2.2 Electrodes avec membrane à corps solide

Le potentiel de l'électrode plongée dans des solutions étalons ou des solutions échantillons est mesuré à travers un solide, une membrane cristalline polie. Le matériau cristallin est préparé à

partir d'un composé simple ou d'un mélange homogène de composés (par exemple, l'électrode spécifique de l'ion fluorure porte un cristal de fluorure de lanthane).

III.1.2.3 Electrodes avec membrane en polymère synthétique

Ces électrodes utilisent une membrane en polymère synthétique solide. La membrane est amovible et contient un échangeur d'ions sélectif. Le potentiel d'électrode des solutions est mesuré par leur effet sur le matériau échangeur d'ions sélectif. En raison des propriétés complexes des échangeurs d'ions, ces électrodes sont sujettes à davantage d'interférences que les autres électrodes spécifiques.

III.1.2.4 Electrodes sensibles aux gaz

Ces électrodes, y compris l'électrode spécifique de l'ammoniac, permettent de détecter un gaz. Dans le cas de l'ammoniac, une solution de soude est ajoutée à la solution échantillon pour libérer l'ammoniac. Le gaz diffuse à travers une membrane et modifie le pH de l'électrolyte auxiliaire. La variation de pH est proportionnelle à la concentration d'ammoniac. Ceci permet la détermination quantitative de l'ammoniac en solution.

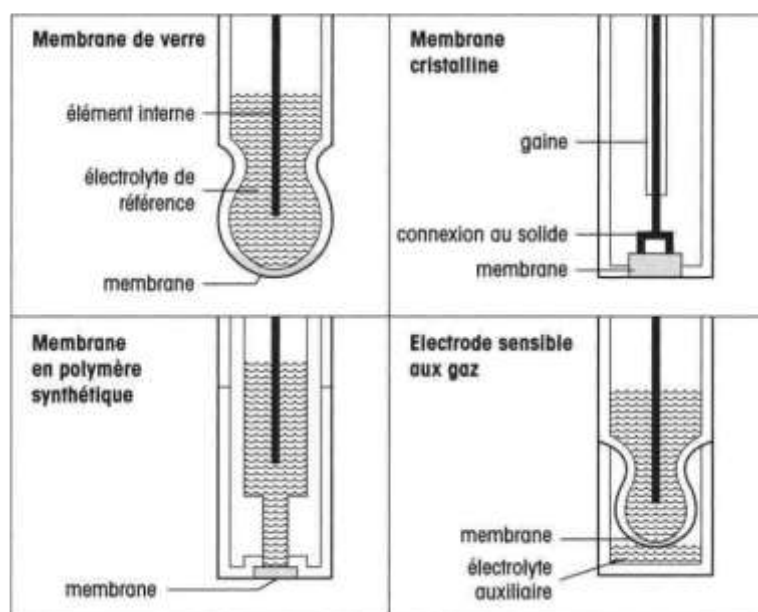


Figure II.3 : Construction de la partie sensible des 4 principaux types d'électrodes spécifiques/sensibles aux gaz.

III.1.3 Méthodes d'analyse

Il existe un grand nombre de méthodes d'analyse utilisant des électrodes spécifiques, Ce qui suit en présente quelques exemples. Les instruments contrôlés par microprocesseur sont programmés pour donner directement la concentration. Le calibrage et la mesure sont exploités automatiquement. Le tracé traditionnel des courbes de calibrage n'est plus nécessaire.

III.1.3.1 Potentiométrie directe

C'est la méthode la plus simple et la plus employée pour obtenir des résultats quantitatifs avec des électrodes spécifiques. On prépare les solutions étalons par dilution en série d'une solution étalon concentrée (solution stock). On ajoute le tampon ionique (ISAB ou ISA) recommandé à chaque solution étalon ainsi qu'aux échantillons à analyser. Le système est ensuite calibré et l'information est mémorisée par le microprocesseur. On mesure alors le potentiel d'électrode de chacune des solutions échantillons et on lit directement la concentration sur l'appareil de mesure.

L'avantage principal de la potentiométrie directe est qu'elle permet de mesurer rapidement des solutions de concentration très différente.

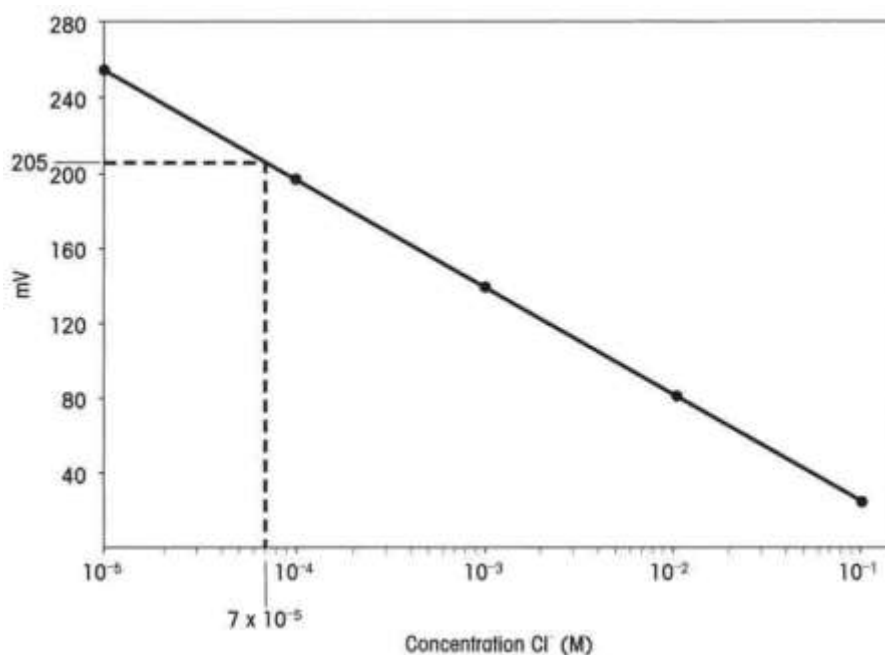


Figure II.4 : Courbe de calibrage de l'électrode spécifique du chlorure, mémorisée par le microprocesseur.

III.1.3.2 Calibrage à un point

Une fois que la pente de l'électrode est calculée, on peut déterminer une concentration non connue. On mesure le potentiel de l'électrode dans la solution échantillon (E1) et dans la solution étalon (E2). La différence entre ces deux potentiels (ΔE) sert à calculer la concentration.

III.1.3.3 Méthodes par ajout dosé

Dans les conditions d'analyse où un grand nombre de mesures très différentes doivent être faites avec différentes électrodes, il serait fort laborieux de calibrer à différents points pour deux ou trois échantillons seulement. Dans ces conditions, les méthodes par ajout dosé sont plus appropriées.

En principe, toutes les méthodes par ajout dosé reposent sur le même principe. On mesure le potentiel d'électrode d'un volume connu de solution échantillon. On ajoute ensuite un petit volume de solution connue au volume de départ et on mesure de nouveau le potentiel de l'électrode dont on tire la variation de potentiel (ΔE).

Ces méthodes sont programmées dans les ionomètres modernes. L'équation pour les méthodes par ajout dosé est stockée en mémoire. Les volumes d'échantillon et de solution étalon sont tapés sur le clavier. Dès que les potentiels d'électrode sont mesurés, la concentration des échantillons est indiquée par l'afficheur de l'ionomètre.

III.1.3.4 Méthodes titrimétriques

Le principe des titrages par électrode spécifique repose sur le fait que, dans une réaction stoechiométrique entre deux espèces d'ions, le point final de la réaction est caractérisé par la disparition totale d'une des espèces ou par l'apparition d'un produit de réaction.

Lorsqu'on ajoute la solution d'EDTA à la solution de calcium, il se forme un complexe EDTA-Ca. Le calcium de ce complexe ne réagit pas avec l'électrode spécifique. Au point final, la concentration de calcium approche de zéro et, comme la dissociation du complexe EDTA-Ca est très faible (Inférieure à $10^{-10}M$), il en résulte une variation brusque et significative du potentiel de l'électrode. La concentration de calcium est calculée à partir du volume d'EDTA consommé jusqu'au point final. Etant donné que le volume du réactif de

titrage peut être mesuré relativement aisément à 0,05 ml près, la précision relative pour des volumes de 25ml sera de 0,2%. Les titrateurs modernes contrôlés par microprocesseur sont capables d'effectuer la procédure complète incluant l'ajout de réactif, la détermination du point final et le calcul du résultat.

III.1.4 Appareillage de mesure

Dans ce qui suit sera présenté le matériel utilisé pour la mesure des concentrations du nitrate, dans les eaux souterraines de la région de Biskra.

Les expériences ont été réalisées dans le laboratoire d'aménagements hydraulique et environnement de l'université de Biskra, après les prélèvements des échantillons des forages à travers la zone de Biskra.

III.1.4.1 l'ionometre EXO

La sonde EXO 1 est un instrument multiparamètre qui recueille des données sur la qualité de l'eau. Cette sonde se compose de l'EXO1, l'EXO Handheld.

III.1.4.2 L'EXO1

La sonde recueille les données avec jusqu'à quatre capteurs remplaçables par l'utilisateur et un transducteur de pression intégré. Chaque capteur mesure son paramètre via une variété de méthodes de détection électrochimiques, optiques ou physiques. Chaque port accepte n'importe quel EXO capteur et reconnaît automatiquement le type de capteur. Selon les paramètres définis par l'utilisateur, l'EXO1 recueille des données et les stocker à bord de la sonde, et pourront être transférer à une plate-forme de collecte de données (DCP), ou relayer sur le PC ou l'EXO **Terminal portatif EXO** d'un utilisateur via un câble, une connexion USB ou une connexion Bluetooth.

Les paramètres qui peuvent être mesurés sont multiples, nous pouvons citer entre autre : Chlorure, Conductivité, Profondeur, Oxygène dissous, fDOM, ORP, PH, Salinité, Température, Total des solides dissous (TDS), Total des solides en suspension, Turbidité, nitrate, nitrite, ammonium.

L'EXO permet de mesurer plusieurs et différents concentration à des profondeurs jusqu'à 250 m et une température de -5 jusqu'à 50°C avec une durée de 90 jours. Les informations sont enregistrées dans l'espace de mémoire interne de 512 MB,



Figure II.5 : La sonde EXO 1

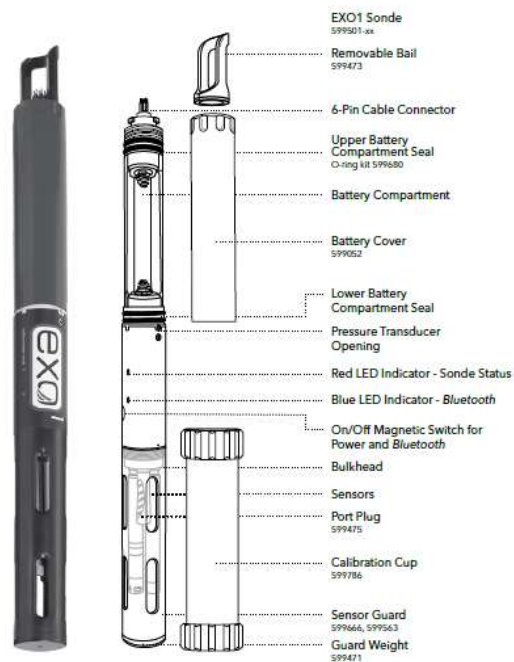


Figure II.6 : Diagramme schématique de sonde EXO

III.1.4.3 Terminal portable EXO

L'EXO Terminal portable est un instrument robuste basé sur un micro-ordinateur qui permet à l'utilisateur d'effectuer plusieurs opérations : d'afficher les lectures de la sonde, configurer des sondes, stocker et récupérer des données, et transférer des données de sondes à un ordinateur,

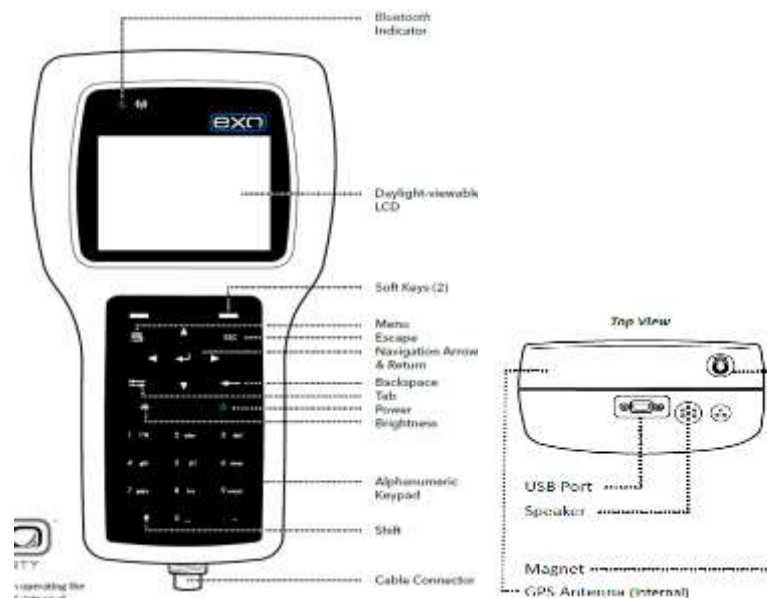


Figure II.7 : Diagramme schématique Terminal portable EXO

III.2 LA NORME ACTUELLE : HISTORIQUE

Afin de définir précisément une eau potable, des normes ont été établies qui fixent notamment les teneurs limites à ne pas dépasser pour un certain nombre de substances nocives et susceptibles d'être présentes dans l'eau. Le fait qu'une eau soit conforme aux normes, c'est-à-dire potable, ne signifie donc pas qu'elle soit exempte de matières polluantes, mais que leur concentration a été jugée suffisamment faible pour ne pas mettre en danger la santé du consommateur (Brezonik, 1972).

La Directive 98/83/CE du Conseil de l'Union européenne du 3 novembre 1998 stipule qu'une eau destinée à la consommation humaine ne peut pas contenir plus de 50 mg de nitrate par litre d'eau. En Algérie, l'arrêté interministériel du 22 janvier 2006 fixe cette concentration pour les eaux minérales.

Cette valeur est impérative, ce qui signifie que si elle n'est pas respectée, l'eau est considérée comme non-conforme.

Cette valeur provient des recommandations de l'Organisation Mondiale de la Santé qui mentionne : « La valeur recommandée est de 50 mg/l de manière à protéger les nourrissons alimentés au biberon vis-à-vis de la méthémoglobinémie.

IIV.2.1 L'origine de cette norme

en 1958 l'OMS faisait pour la première fois référence aux nitrates en constatant que l'ingestion d'eau contenant du nitrate en excès, soit de 50 à 100 mg/l de nitrate pouvait engendrer la méthémoglobinémie chez des nourrissons âgés de moins de 1 an (OMS, 1958).

En 1963, cette valeur a été fixée à 45 mg/l de nitrate (soit 10 mg/l d'azote) et a été confirmée en 1971.

Dans la première édition des Directives de Qualité pour l'Eau de Boisson publiée en 1984, l'OMS a fixé une recommandation pour le nitrate de 10 mg/l exprimée en Azote (N), ce qui correspond environ à 50 mg/l exprimés en Nitrate (NO^{-3}).

Cette valeur maximale autorisée permet de protéger l'ensemble de la population (y compris les personnes les plus sensibles comme les nourrissons et les femmes enceintes), contre tout effet éventuel du nitrate sur la santé.

L'existence d'unités différentes pour exprimer la teneur maximale en nitrate dans l'eau pose cependant un problème. Il n'est en effet pas rare de lire que l'eau de distribution ne doit idéalement pas dépasser 10 milligrammes par litre.

Cette affirmation ne repose pas sur des bases scientifiques mais provient uniquement d'une confusion entre les unités utilisées pour exprimer la teneur du nitrate.

Depuis 1975 en Europe, le taux de nitrate dans les eaux de surface destinées à la consommation humaine est limité à 50 mg/l, et on estime qu'un taux inférieur ou égal à 25 mg/l serait préférable.

En Algérie, la concentration maximale admissible dans l'eau potable, (soit 50 mg/l) est trop souvent dépassée. Cas de la nappe de la Mitidja dans ses parties Est et Ouest (objet de suivi de 1985 à 1993). Des enquêtes dans le haut Chélif et dans la nappe de Sidi bel Abbès ont abouti à des résultats analogues.

IIV.2.2 Norme canadienne

Santé Canada a établi une concentration maximale acceptable pour le nitrate dans l'eau potable, soit 45 milligrammes par litre (mg/l).

IIV.2.3 Norme américaine

L'Agence de Protection de l'Environnement des États Unis (US EPA) a fixé à 10 mg/l la quantité de nitrates à ne pas dépasser dans l'eau de consommation. De plus, on a jugé nécessaire d'établir une norme combinée de nitrates de 10 mg/l (United States Environmental Protection Agency, 1991).

La norme établie pour les nitrates repose aussi sur la revue des cas de méthémoglobinémie effectuée par Walton (Walton, 1951) et sur les conclusions de Fan et ses collaborateurs (Fan et al, 1987) soutenant que 10 mg/l protègent adéquatement les jeunes enfants de la méthémoglobinémie mais également des effets toxiques potentiels pré et postnataux des nitrates. Finalement, la norme combinée nitrates/nitrites de 10 mg/l a été retenue afin de prendre en considération la possibilité d'une toxicité additive entre les nitrates et les nitrites (United States Environmental Protection Agency, 1989). Ainsi, le risque hypothétique de cancer relié à l'exposition aux nitrates et nitrites par l'eau de consommation n'est pas pris en compte dans la législation américaine actuelle.

C'est pourquoi, depuis 1993, l'OMS confirme cette teneur maximale recommandée tout en précisant qu'il est souhaitable de ne plus l'exprimer qu'en ppm de nitrates, soit 50 mg/l NO₃ afin d'éviter toute confusion.

III.3 CONCLUSION

Les méthodes analytiques utilisées classiquement, comme la chromatographie ionique pour déterminer la concentration en nitrate, sont généralement peu adaptées dans le cas de milieux caractérisés par une forte hétérogénéité spatiale et/ou temporelle. La prise de conscience de l'importance et de la difficulté de l'étape d'échantillonnage (prélèvement, prétraitement et conservation) conduit notamment à une demande croissante concernant le développement de techniques de mesure in situ et en continu, qui permettent de s'affranchir de cette étape délicate

Les capteurs électroniques comme les sondes voltampérométrique et les électrodes sélectives sont particulièrement adaptés à la mesure in situ car ils nécessitent peu ou pas de traitement d'échantillons et permettent une mesure en continu. La miniaturisation des systèmes de mesures électrochimiques ainsi que le contrôle à distance sont des avantages supplémentaires.

III.1 INTRODUCTION

Une eau potable saine est la responsabilité de chacun. La gestion appropriée des approvisionnements en eau potable, de la source d'eau au robinet du consommateur, exige beaucoup de connaissances et de coordination de la part des divers intervenants, qu'il s'agisse des gouvernants, des entreprises et des personnes.

Actuellement, les centres urbains de la wilaya de Biskra sont alimentés exclusivement par des forages qui captent les différents aquifères et les captages sont situés dans des zones bien diverses.

III.2 GEOLOGIE DU MIO-PLIOCENE DE LA REGION DE BISKRA

III.2.1 Le Pontien supérieur

Le Pontien supérieur affleure seulement dans la dépression de l'anticlinal du djebel Bourhezal. Il est représenté par des argiles et marnes multicolores souvent très sableuses.

Quelques niveaux de poudingues s'intercalent dans cette série au pied des montagnes.

Au Sud, dans la plaine de l'Oued Djedi, le Pontien supérieur n'affleure pas. Son existence a été mise en évidence par les nombreux sondages où il se présente sous forme de dépôts continentaux détritiques : argiles, sables, graviers et marnes.

III.2.2 Le Pliocène

Celui-ci repose sur les formations miocènes avec une légère discordance et forme de vastes affleurements dans la partie Sud-Est de la région. Il comprend différents dépôts :

- Près de la zone montagneuses, le Pliocène présente une alternance de poudingues, de bancs de grès et d'argiles sableuses. Les principaux affleurements se retrouvent dans la ride Biskra-Chetma à l'Est, la lentille de Bir Sadouri au Nord de Chaiba et les collines Berteim et Ras Harriga au Nord de Ouled Djellal.
- Au Nord de l'Oasis de Mekhadma, sous la couverture quaternaire, apparaissent des couches rouges sableuses et gypseuses lagunaires.
- Au Sud de l'Oued Djedi, toute la partie Sud-Est est couverte par la croûte saharienne, attribuée généralement au Pliocène. Cette croûte est une pâte calcaréo-gypseuse englobant souvent dans sa masse des poudingues, des sables et des graviers.

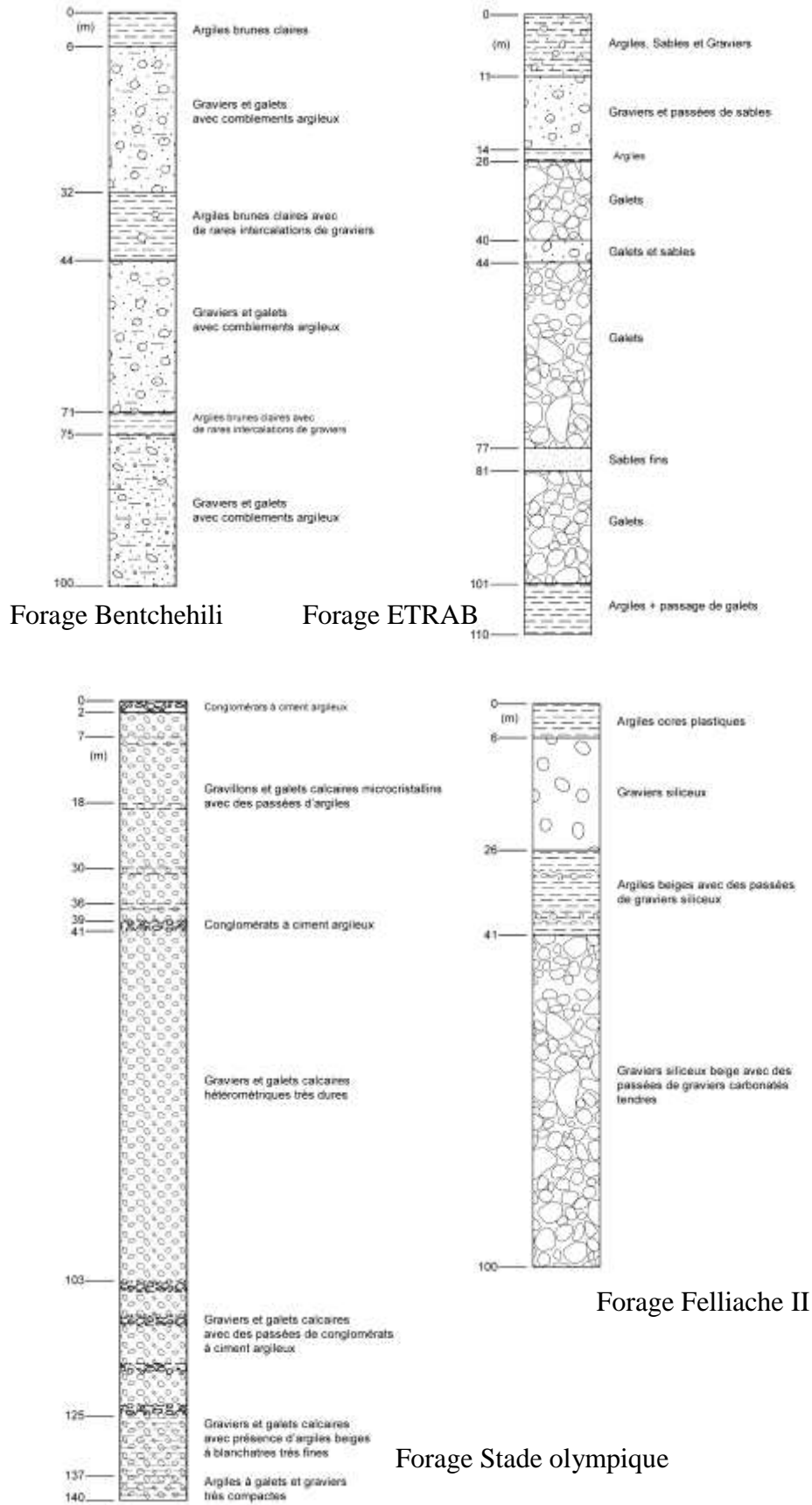


Figure III.1 : Logs de quelques forages captant le Mio-Pliocène.

Le Pontien supérieur et le Pliocène forment un seul ensemble continental dont l'épaisseur totale est d'environ 200 mètres.

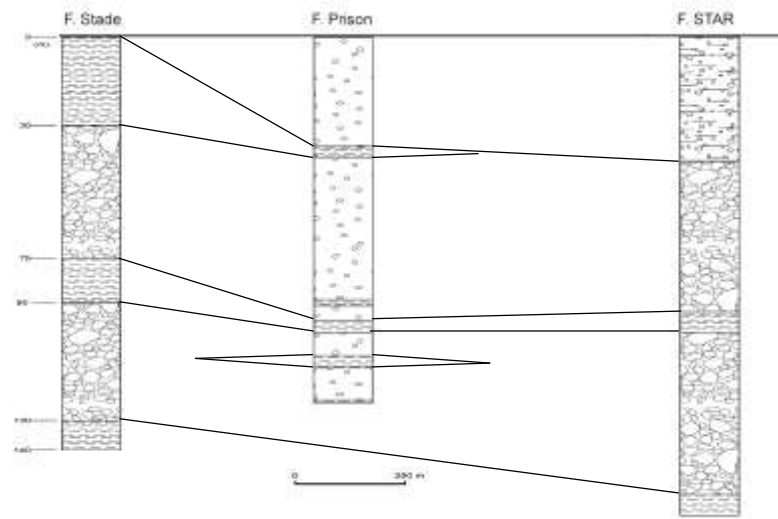


Figure III.2 : Correlation stratigraphique

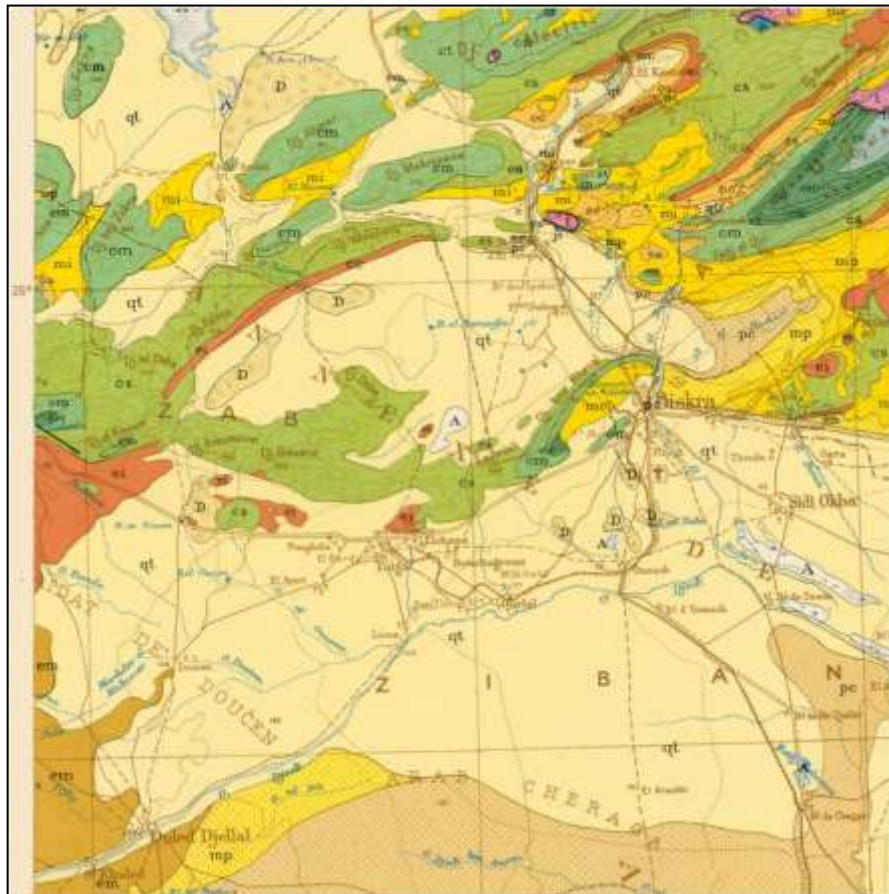


Figure 3.3 : Le Mio-Pliocène dans la région de Biskra (extrait de la carte géologique 1/500.000).



III.3 HYDROGEOLOGIE

III.3.1 Piézométrie de la nappe du Mio-Pliocène

En ce qui concerne le sens d'écoulement des eaux souterraines, certains documents avancent une direction générale (principale) vers Chott Melghir ; c'est-à-dire un écoulement du Nord au Sud. La seule carte dont on dispose est celle de C. Nesson (1978) représentée sur la figure III.4. Celle-ci, en plus d'être trop schématique, fait référence à la piézométrie du complexe terminal tout entier, à savoir ; les formations carbonatés du Turonien et du Sénonien et les structures détritiques du Mio-Pliocène.

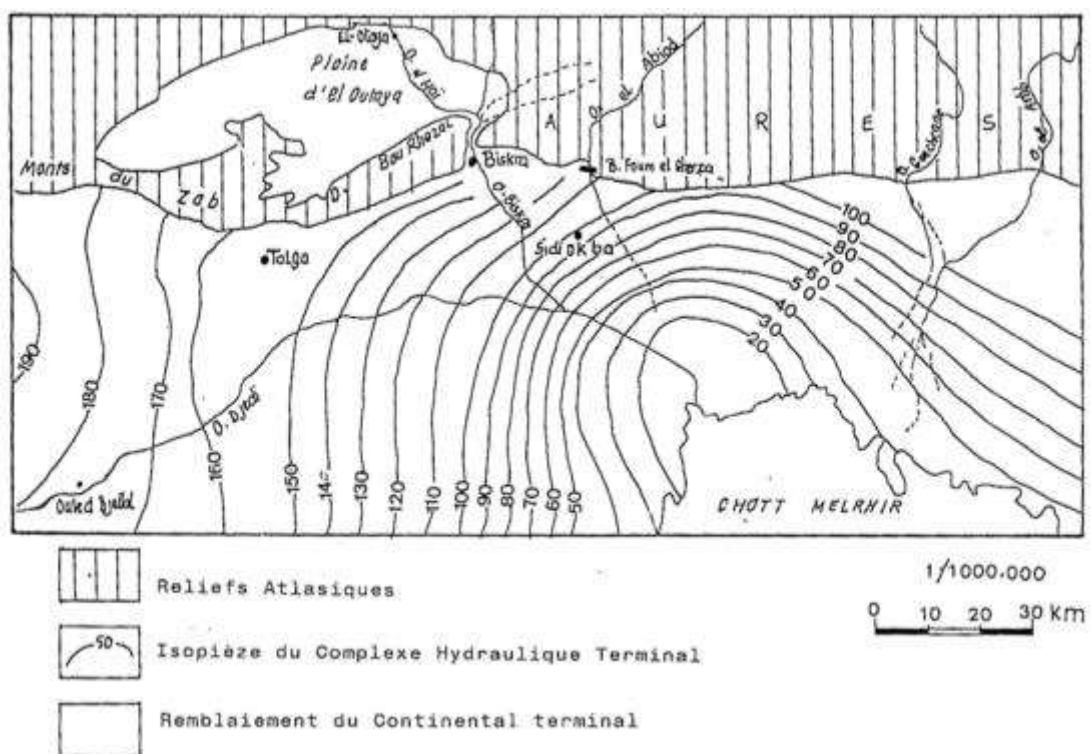


Figure III.4 : Piézométrie du complexe hydraulique terminal (Turonien-Sénonien- Mio-Pliocène), (D'après C. Nesson, 1978).

Le niveau statique varie de 30 à 50 mètres. Quant à l'alimentation de l'aquifère, elle se fait principalement par les infiltrations efficaces lors des précipitations importantes ainsi que, dans une moindre mesure, par l'infiltration des eaux d'irrigation.

III.3.2 Caractéristiques hydrodynamiques

D'un point de vue hydrodynamique, l'aquifère présente un système très hétérogène représenté par des couches de diverses perméabilités. Les forages captant ce type de structure traversent donc plusieurs niveaux perméables le plus souvent lithologiquement différents (sables fins, sables grossiers, graviers, conglomérats,..) séparés par des niveaux argileux et marneux. Cette situation fait que le calcul des caractéristiques hydrodynamiques ne peut donner que des valeurs moyennes représentant l'ensemble des couches perméables. Certains de ces essais de puits ont donné une transmissivité moyenne de $1.2 \cdot 10^{-3}$ à $2 \cdot 10^{-3} \text{ m}^2/\text{s}$ et une perméabilité de l'ordre de $2 \cdot 10^{-5} \text{ m/s}$.

D'après des estimations faites par l'ANRH (2004), la nappe la plus exploitée dans la Daira de Biskra est celle du Mio-Pliocène avec un volume soutiré de **37 Hm³/an** (figure III.5).

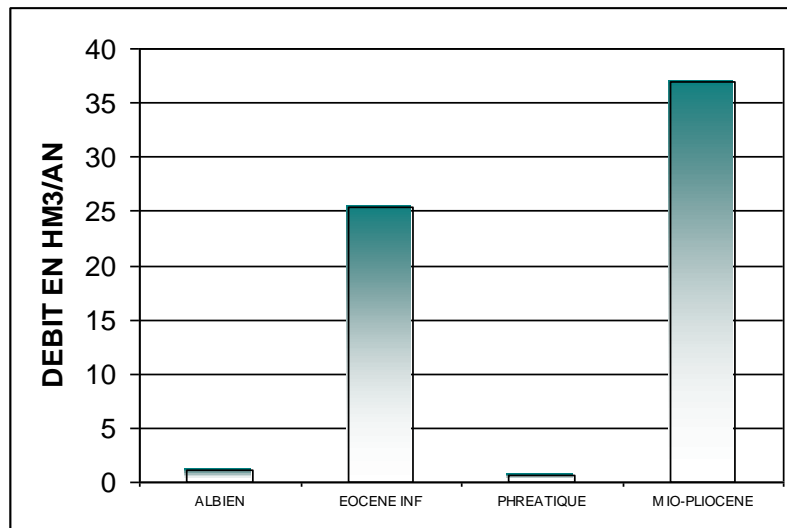


Figure III.5 : Débits soutirés par nappe en Hm³/an dans la Daira de Biskra

III.3.3 Les forages de la zone d'étude

Dans la commune de Biskra, il existe plus d'une quarantaine de forages qui captent la nappe du Mio-Pliocène dont certains n'ont pas fait l'objet d'analyse chimique.

Tableau III.1 : Forages de la région de Biskra

Région	Nom du forage	X	Y	Z
Biskra	Zouaka N2	777.55	175.45	103
Biskra	Ras El Gueria N1	777.25	176.1	107
Biskra	Résidence Wali	777.6	176.1	107
Biskra	MCid N3 (Sidi Abdoune)	777.5	174.85	103
Biskra	Camping Guedacha	777.5	174.8	95
Biskra	Sureté de Biskra	777.5	177.2	116
Biskra	Groupement gendarmerie	778.5	177.4	117
Biskra	Station Biskra AEP	775	176.05	110
Biskra	Ras El Gueria N3	776.85	176.9	110
Biskra	Magloub F7	759.45	166.8	150
Biskra	Station F2 BIS	778.1	180.85	141
Biskra	Bernaoua	777.35	174.65	103
Biskra	Feliache n2	778.9	175.75	100
Biskra	Jardin Londo	777.65	176.7	108
Biskra	El Alia Feliache	777.57	179.2	134
Biskra	Magloub	762.7	167.1	156
Biskra	Boukhalfa El Alia Sud	778.5	176.9	99
Biskra	El Mandra (Mcid)	778.05	175.3	98
Biskra	Aérodrome	778.8	172.8	90
Biskra	Hôtel Ziban Mcid N°1	777.85	175.75	105
Biskra	Feliache v,s,a	779	175.7	100
Biskra	El Alia Feliache N°2	778.9	175.75	100
Biskra	Station N°1 AEP	778.05	180.8	140
Biskra	Megloub N°3 (ELATEX)	768.5	169.7	220
Biskra	Wilaya de Biskra	777.1	176.75	100
Biskra	Ain Sif (AEP)	778.2	180.95	150
Biskra	El Alia Nord N°3	777.25	178.87	134
Biskra	Feliache Ain Bentchhili	779.5	178.81	
Biskra	Cite universitaire	778	178	100
Biskra	Jardin Benacer	778.2	176.8	100
Biskra	Alloui N°2 F8 (remp)	781	167.55	157
Biskra	Zidane Brahim N°2	781.8	171.25	69
Biskra	Zidane Brahim N°3	781.7	171.05	66

III.4 HYDROCHIMIE

III.4.1 Le pH

Les valeurs du pH obtenues pour les différents forages oscillent entre 7.5 et 8.5, ce sont des valeurs proches de la neutralité avec une légère tendance vers la basicité ce qui explique peut-être l'absence et les faibles valeurs des ions CO_3^- .

III.4.2 Classification et évolution des eaux sur le diagramme de piper

Le diagramme des anions montre deux nuages de points ; le premier proche du pôle chloruré et le second dans le pôle sulfaté. La dominance des ions chlorures est nette sur les sulfates et les bicarbonates : Cl^- (44.6 %) > SO_4^{2-} (35 %) > HCO_3^- (0 %). Le reste des échantillons sont sans anions dominants.

Dans le diagramme des cations, on remarque une prédominance des ions Sodium :

Na^+ (58 %) > Ca^{2+} (6 %) = Mg^{2+} (6 %), ceci veut dire que plus de 30 % des échantillons sont sans cations dominants.

La représentation de Piper a mis aussi en évidence l'existence de deux faciès chimiques (figure.III.6) :

- Le premier renferme les eaux *chlorurées sodiques* (tableau III.2).
- Le second comprend les eaux chlorurées et sulfatées calciques et magnésiennes (tableau III.3).

Il ressort de la représentation des analyses des eaux du Mio-Pliocène sur le diagramme de Piper qu'il y a une prédominance des éléments chimique suivant : les chlorures et les sulfates pour les anions, le potassium et le calcium pour les cations.

Cette prédominance trouve son explication dans la nature géologique des formations de la région de Biskra. En effet, d'après la description donnée précédemment, le Mio-Pliocène est formé d'une dominance de couches argileuses avec parfois des intercalations gypsifères. Ces deux types de roches peuvent être la source des sels de type chlorures (Na, K, Ca) ou sulfates (Na, Ca, Mg) qui sont très ou moyennement solubles.

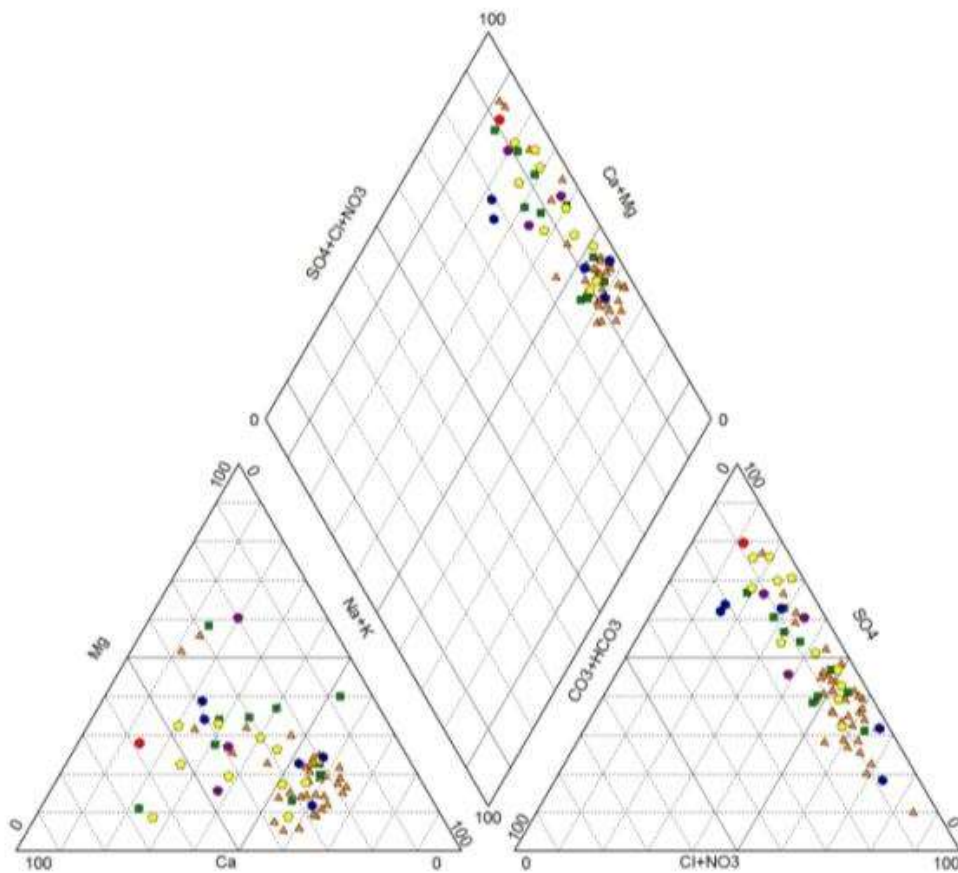


Figure III.6 : Diagramme de Piper des eaux de la nappe du Mio-Pliocène de la région de Biskra

Tableau III.2 : Les forages à faciès chloruré sodique

Nom de forage		
Zouaka N2,	Mcid N3	Camping AEP
Surette de Biskra	Group gendarmerie	Station Biskra AEP
Ras EL Gueria N3	EL alia F4 Bis	Station F2 Bis
Zidane Brahim N2	Ras El Gueria N1	Bernaoua
Jardin Londou	F.Od Biskra F4-Bis	F. Boukhalfa
F. Aéroport	Hôtel Zibane N1	Felliache V.S.A
Felliache N2	Station N1	F. wilaya de Biskra
F. Mandra	Ain sif .AEP	F. EL Alia nord N3
F. Ain Bent Chhili	F. jardin Benacer	

Tableau III.3 : Les forages à faciès chloruré et sulfaté calcique

Nom de forage		
Résidence wali	F. Magloub F7	Felliache N2
F. Magloub N3	F. Universitaire	F. Magloub
F. Hafnaoui Alloui		

III.5 CONCLUSION

La région de Biskra se distingue hydrogéologiquement par l'existence de plusieurs horizons aquifères à différentes profondeurs et de formations géologiques très distinctes.

Cette situation a donné naissance à des eaux souterraines possédant des caractéristiques physico-chimiques variable d'un forage à un autre et d'une région à une autre.

Dans la commune de Biskra existe plus d'une quarantaine de forages qui captent la nappe du Mio-Pliocène, celle-ci reste la nappe la plus exploitée avec un volume soutiré de 37 Hm³/an. Malgré ce grand rôle que joue cet aquifère dans la vie des habitants, il reste très mal connu et très mal étudié ; l'inexistence d'une carte piézométrique récente et le manque de suivi des forages sont la preuve de cette négligence.

L'analyse des données hydrochimiques a révélé une minéralisation moyenne à forte des eaux souterraines, due à la présence de formations gypseuses et argileuses ce qui a conduit à la présence d'une forte concentration en certains éléments, notamment les chlorures, les sulfates et le sodium.

IV.1 INTRODUCTION

Les ressources en eaux souterraines constituent une réserve en eau importante. Leur qualité est le résultat d'une acquisition naturelle de la minéralisation à laquelle se surajoutent les apports anthropiques contribuant à leur pollution

La contamination des eaux souterraines par les nitrates est un problème environnemental majeur qui a suscité l'intérêt des chercheurs et des décideurs dans plusieurs régions dans le monde.

L'objectif de cette étude est de donner une idée sur la présence des nitrates dans les eaux souterraines de la région de Biskra, plus précisément dans l'aquifère du Mio-Pliocène. Deux autres éléments ont été analysés ; il s'agit de la conductivité et de la salinité.

IV.2 ECHANTILLONNAGE

L'étape d'échantillonnage influence directement la qualité des résultats analytiques obtenus. Des précautions élémentaires doivent être prises pour obtenir un échantillon représentatif. Afin de minimiser les risques associés à la contamination de l'échantillon par le préleveur, il faut s'assurer de la qualité du prélèvement, de la conservation et du transport adéquat des échantillons.

L'échantillonnage doit être de qualité mais également représentatif de ce que l'on veut analyser. Les échantillons d'eau doivent être prélevés dans des récipients propres, rincés plusieurs fois avec l'eau à analyser, puis fermés hermétiquement sans laisser de bulles d'air dans les flacons. Les prélèvements doivent être effectués de façon à éviter au maximum les effets de bords. Il peut être nécessaire de constituer un échantillon " moyen " en mélangeant plusieurs prélèvements effectués en divers points.

IV.2.1 Matériaux de prélèvement

La nature du matériau du récipient de prélèvement est importante. Ce dernier ne doit pas entrer en réaction avec l'eau à analyser. Le verre et le Pyrex peuvent être employés sans problème pour le dosage des ions majeurs. Cependant, des oligo-éléments peuvent passer en solution dans l'eau (silice du verre et bore du Pyrex). Le polyéthylène est souvent recommandé pour tout échantillonnage.

IV.2.2 Fréquences de prélèvement

Le nombre de prélèvement, doit être ajusté de telle sorte que l'information recherchée soit obtenue avec le minimum de prélèvements. Dans un programme de contrôle régulier, le choix de la fréquence des prélèvements est très important. Il se fait sur la base des variations temporelles, supposées ou connues de la qualité de l'eau.

IV.2.3 Choix des points de prélèvement

Le choix des points de prélèvement ainsi que leur fréquence d'échantillonnage dépendent principalement des variations spatiale et temporelle de la qualité de l'eau.

Dans tous les cas, ils conditionnent la représentativité de la population échantillonnée, et donc des conclusions tirées des résultats analytiques.

IV.2.4 Précautions particulières de prélèvement

- Toujours laisser un espace d'air d'au moins 2,5 cm entre la surface du liquide et le bouchon du flacon. Ce qui facilite l'homogénéisation de l'échantillon au moment de son analyse. Les bouteilles à large ouverture doivent être remplies jusqu'à l'épaule, en laissant un espace d'air d'au moins 2,5 cm et le bouchon doit être remis immédiatement après le prélèvement.
- Eviter de mettre les doigts ou tout autre objet à l'intérieur du bouchon du contenant et limiter au minimum l'exposition à l'air libre lors de l'échantillonnage ;
- Entreposer le matériel d'échantillonnage dans un endroit propre et bien aéré;
- Boucher soigneusement et hermétiquement tous les contenants après les prélèvements.

IV.3 CHOIX DES FORAGES

Biskra est alimentée par plus d'une quarantaine de forage captant le Mio-Pliocène et qui alimentent la ville en eau potable et en eau d'irrigation. Notre premier but est de procéder à l'échantillonnage et à l'analyse de l'ensemble de ces points. Malheureusement, et pour des raisons que seule l'ADE connaît, il nous a été permis d'échantillonner qu'une dizaine.

Il s'agit des forages suivants :

IV.3.1 RAS EL GUERRIA 03

Ce forage est entré en fonction le 20 juillet 1994 avec un débit mobilisé de 17 l/s et possède les caractéristiques suivantes :

X	Y	Prof (m)	NS (m)	ND (m)	Côte de clage (m)	Diamètre colonne de captage
777 200	176 750	130	52	61	140	13"3/8

La pompe est de marque SAER 151A8 hp 30 N°:15001555 avec un diamètre de 6" et qui exploite un débit de 10 l/s avec une HMT de 100 m. La durée de pompage est variable suivant la saison.

Les équipements hydrauliques de surface :

- clapet de Ø 100
- compteur de Ø 100
- vanne de Ø 100

IV.3.2 Forage FELIACHE 01

Ce forage est entré en fonction le 30 décembre 1989 avec un débit mobilisé de 40 l/s.

X	Y	Prof (m)	NS (m)	ND (m)	Côte de calage (m)	Diamètre colonne de captage
777750	178350	120	52	53	81	12"3/4

L'ouvrage est équipé d'une pompe de marque SAER 181A6 hp 35 N°:17000827 avec un diamètre de 6" qui exploite un débit de 19 l/s avec une HMT de 100 m.

IV.3.3 Forage CAMPING

Mis en fonction le 31 mars 1997 avec un débit mobilisable de 24 l/s

X	Y	Prof (m)	NS (m)	ND (m)	Côte de calage (m)	Diamètre colonne de captage
777500	174800	155	51.8	58	75	13"

Une pompe de marque GEPI 181B5 HP50 N°15004006 équipe le forage avec un diamètre de 6". Le débit exploité est de 24 l/s et la durée du pompage est variable suivant la saison. L'HMT est de 100 m.

IV.3.4 Forage EL HAOUZA

Il est entré en fonction le 30 Août 1987 avec un débit mobilisé de 27 l/s

X	Y	Prof (m)	NS (m)	ND (m)	Côte de clage (m)	Diamètre colonne de captage
776800	176200	140	49	57	102.5	8"

Une pompe de marque SAER 151 A25 hp 25 N°:16003080 avec un diamètre de 6" exploite un débit de 23 l/s et une durée de pompage variable suivant la saison, avec une HMT de 95 m.

IV.3.5 Forage BOUKHALFA

Sa mise en fonction a été faite le 27 mai 1982 avec un débit mobilisé de 35 l/s. Le forage est équipé d'une pompe de marque POVAL XN8G6 TRUBINE N°:75140135 moteur 8k50 37 kw N° :186586 avec un diamètre de 8" qui exploite un débit de 12 l/s.

X	Y	Prof (m)	NS (m)	ND (m)	Côte de calage (m)	Diamètre colonne de captage
778500	176650	100	62	67	92	12"

IV.3.6 Forage Jeunes-aveugles

Le forage date du 10 Aout 1991, son débit mobilisé est 30 l/s. Une pompe de marque SAER 181A6 hp 35 N°:16001071 avec un diamètre de 6" équipe le forage et a un débit de 20 l/s et une HMT de 90 m.

X	Y	Prof (m)	NS (m)	ND (m)	Côte de calage (m)	Diamètre colonne de captage
777500	175300	130	55	57	67	12"

IV.3.7 Forage jardin BEN –NACER BIS

Entré en fonction le 27 juillet 1981, le débit mobilisé est 30 l/s. Une pompe de marque SAER 181A9 hp 50 N°:17003546 avec un diamètre de 6" extrait un débit de 20 l/s et la durée de pompage est variable suivant la saison. L'HMT est de 100 m.

X	Y	Prof (m)	NS (m)	ND (m)	Côte de calage (m)	Diamètre colonne de captage

IV.3.8 Forage DG1

Foré en 1994, une pompe de marque SAER 151A9 hp 25 N°:15004414 avec un diamètre de 6"pompe un débit de 8 l/s et la durée de pompage est variable suivant la saison et l'HMT est de 105 mètre.

X	Y	Prof (m)	NS (m)	ND (m)	Côte de calage (m)	Diamètre colonne de captage
781600	177400	162	52	53.5	60	12"

IV.4 ANALYSES ET INTERPRETATION

Nous avons l'ambition d'étudier la concentration des nitrates de l'ensemble des points de la ville de Biskra qui captent l'aquifère du Mio-Pliocène. Malheureusement, il a été autrement, et il nous a été permis d'échantillonner seulement une dizaine de forage.

Un réseau d'échantillonnage a été choisi pour permettre d'acquérir des données représentatives sur la variabilité spatiale de la qualité des eaux souterraines de la nappe étudiée. Ce réseau se compose de 08 puits répartis sur l'ensemble du terrain d'étude.

La campagne a été effectuée en mai 2018. Les eaux ont été systématiquement prélevées à la sortie des forages. Les analyses ont compris les nitrates, la conductivité et la salinité des eaux souterraines.

IV.4.1 Dosage

Le dosage des nitrates, de la salinité et de la conductivité a été effectué au laboratoire d'aménagements hydrauliques et environnement (LAHE) de l'université de Biskra à l'aide de l'ionomètre EXO1, celui-ci est doté d'une électrode ISEs (pour le nitrate) et d'une électrode WIPED (pour la conductivité et la salinité) (figure IV.1).



Figure IV.1 : Figure 4.1 L'ionométrie EXO 01

IV.4.2 La conductivité

La conductivité électrique d'une eau est la conductance d'une colonne d'eau comprise entre deux électrodes métalliques de 1 cm² de surface et séparées l'une de l'autre de 1 cm.

La conductivité est une caractéristique physico-chimique de l'eau liée à la concentration des substances dissoutes et à leur nature. Les matières organiques et colloïdes ne présentent qu'une faible conductivité. Elle varie avec la température.

La conductivité électrique s'exprime en micro siemens/cm. La mesure de la conductivité permet d'avoir très rapidement une idée sur la concentration des sels dissous dans l'eau. Une conductivité élevée traduit soit des pH anormaux, soit le plus souvent une salinité élevée.

Les valeurs de la conductivité mesurée des eaux de la nappe du Mio-Pliocène, varie de **3.5** mmohs dans le forage Boukhalfa à **10.5** mmohs au niveau du forage de Felliache 01, avec une moyen de **5.84** mmohs dans les autres forages (tableau IV.1).

Ces valeurs témoignent de la forte minéralisation des eaux souterraine. Ces dernières se chargent en contact des couches argileuses et légèrement gypseuses sous forme de lentilles qui font partie de l'aquifère.

Tableau IV.1 : Valeurs de la conductivité des eaux du Mio-Pliocène de la ville de Biskra

Forage	jardin Ben-Nacer bis	Ras el-Guerria 03	Camping	jeunes-aveugles	Boukhalfa	El-Haouza	Feliache 01	DG1
Conductivité (mmhos)	6.07	6.4	5.3	5	3.5	4.5	10.5	5.5

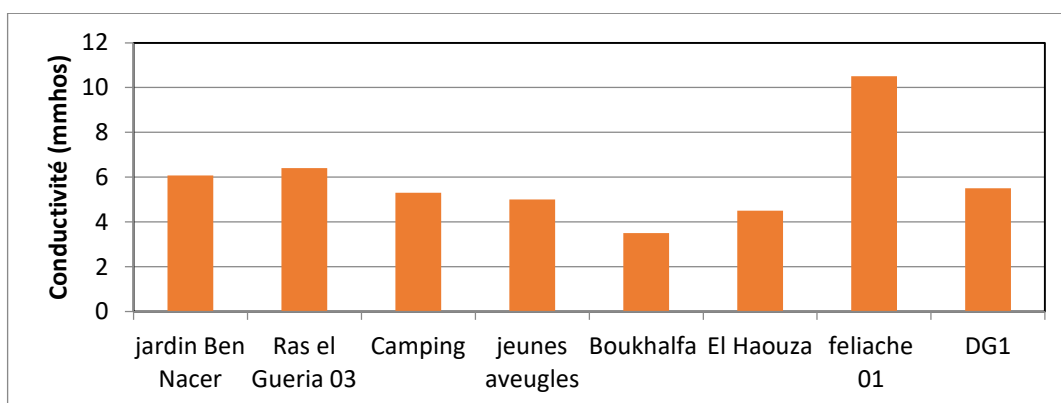


Figure IV.2 : Histogramme de la conductivité des eaux du Mio-Pliocène de la ville de Biskra

Une comparaison avec les valeurs de la conductivité de 1998, fait ressortir que nous sommes en présence d'une légère augmentation de ce paramètre, sauf pour le forage de Feliache où la minéralisation a doublée (figure IV.3).

Tableau IV.2 : Valeurs de la conductivité de l'année 1998

Forage	jardin Ben-Nacer bis	Ras el-Guerria 03	Camping	jeunes-aveugles	Boukhalfa	El-Haouza	Feliache 01	DG1
Conductivité 1998	4,7	4	5	5,1	3.1	4	5,1	4,9

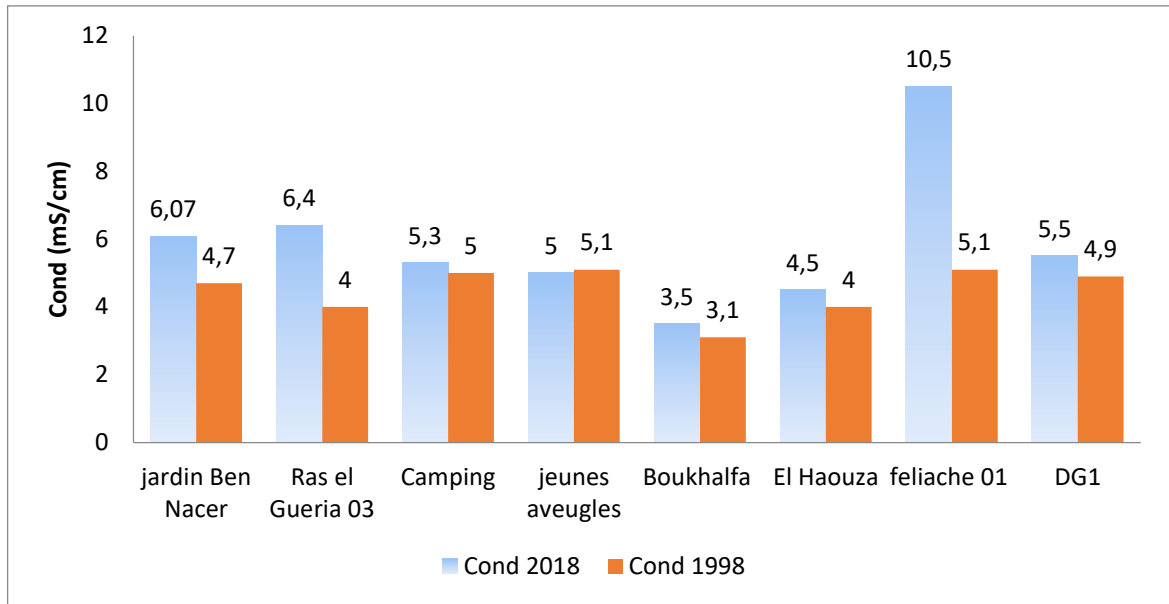


Figure IV.3 : Comparaison entre les conductivités de 1998 et 2018

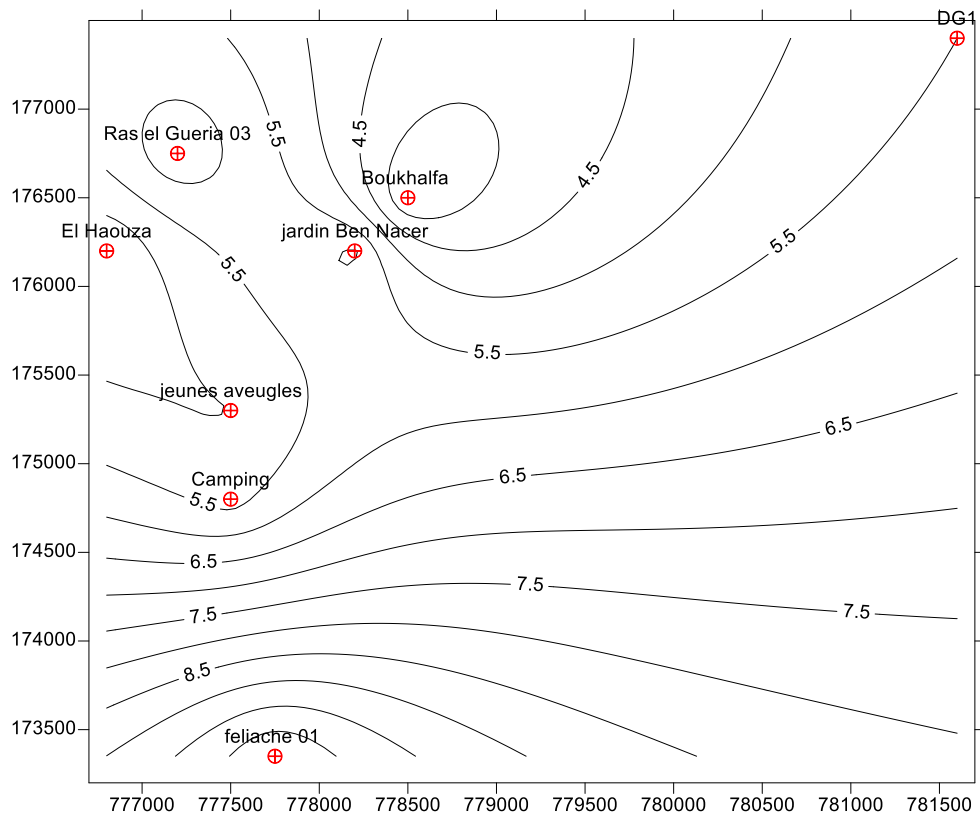


Figure IV.4 : Carte de variation spatiale de la conductivité électrique des eaux souterraines de la ville de Biskra

Nous pouvons constater sur la figure IV.4, représentant la variation de la conductivité électrique, que celle-ci augmente d'une façon générale vers le Sud. Cette direction correspond au sens d'écoulement des eaux souterraines. Les concentrations faibles autour du forage Ras El Guerria et Boukhalfa sont probablement dues à la nature des formations géologiques traversées par ces forages.

IV.4.3 La salinité

La salinisation des eaux souterraines est de plus en plus accentuée dans les régions arides et semi-arides dont les ressources en eaux douces sont limitées. La salinisation des eaux provient essentiellement de la dissolution des sels contenus dans les formations géologiques.

De notre côté, les eaux de la nappe de la ville de Biskra présentent une salinité qui varie de **2.7 g/l** au niveau du forage Boukhalfa à **6.5 g/l** ou forage de Feliache 01.

Cette répartition correspond à celle de la conductivité, ce qui est logique puisque les deux variables se corrélient d'une façon positive.

Tableau IV.3 : Valeurs de la salinité des eaux souterraines de la ville de Biskra

Forage	jardin Ben-Nacer bis	Ras el-guerria 03	Camping	jeunes-aveugle	Boukhalfa	El-Haouza	Feliache 01	DG1
Salinité (g/l)	3.75	3.96	3.28	3.09	2.16	2.7	6.5	3.4

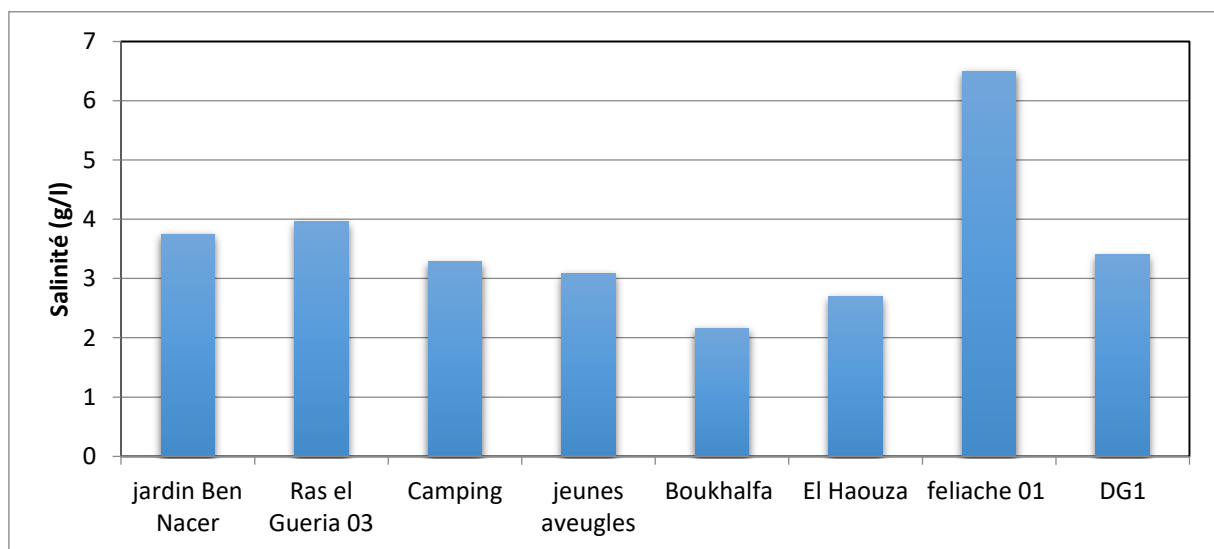


Figure IV.5 : Histogramme de la salinité des eaux souterraines de la ville de Biskra

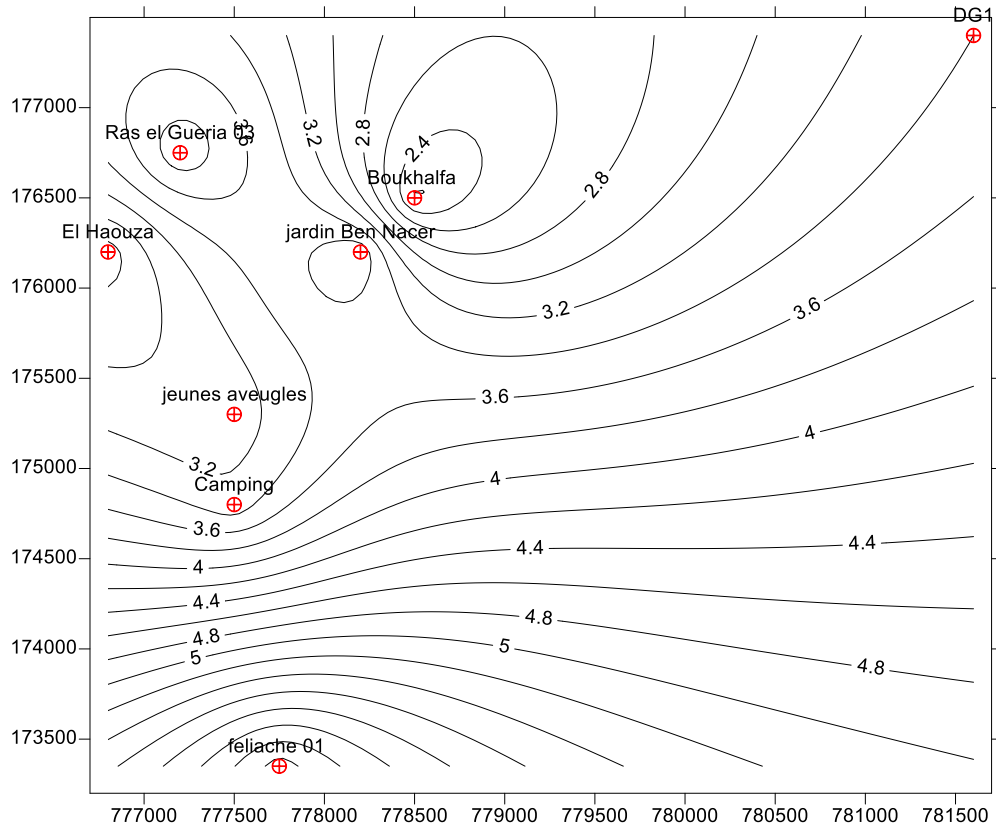


Figure IV.6 : Variation spatiale de la salinité des eaux souterraines de la ville de Biskra

Les variations spatiales de la salinité prennent la même forme que celles de la conductivité, avec des concentrations faibles autour des forages de Boukhalfa et Tas El Gueria et une augmentation de la minéralisation dans le sens de l'écoulement de la nappe.

IV.4.4 Le Nitrate

Les formes d'azote (azote organique, ammoniacque...) sont susceptibles d'être à l'origine des Nitrates. L'azote est un élément chimique indispensable à la vie.

La teneur limite envisagée par l'OMS est de 50 mg/l. Dans les eaux souterraines du Mio-Pliocène de Biskra, les teneurs en Nitrate ne dépassent pas cette norme puisqu'elles varient de 23,35 à 46,5 mg/l.

Les plus importantes concentrations de Feliache sont probablement dues à la situation du forage, puisque celui-ci se trouve dans une petite oasis

Tableau IV.4 : Valeurs des nitrates des eaux souterraines de ville de Biskra

Forage	jardin Ben-Nacer bis	Ras el-guerria 03	Camping	jeunes-aveugle	Boukhalfa	El-Haouza	Feliache 01	DG1
Nitrate (mg/l)	23.35	29.9	36.7	32.6	25.65	34.9	46.5	30.9

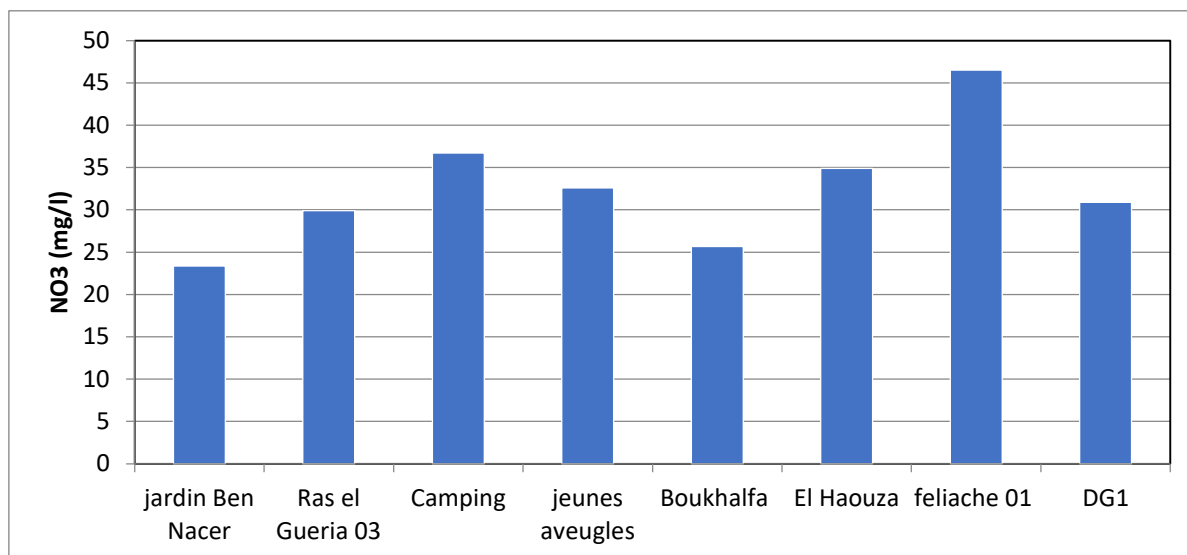


Figure IV.7 : Histogramme de la concentration des nitrates des eaux souterraines de la ville de Biskra

La comparaison entre les valeurs des nitrates de 1998 et celles de 2018, montre une forte augmentation des concentrations. Le niveau statique du Mio-Pliocène n'est atteint dans la région de Biskra qu'à la profondeur de plus de 50 mètres, cette profondeur n'est vraisemblablement pas suffisante pour absorber les nitrates, ou bien la concentration des nitrates doit être beaucoup plus importante à la surface.

Tableau IV.5 : Concentration des nitrates en 1998

Forage	jardin Ben-Nacer bis	Ras el-guerria 03	Camping	jeunes-aveugle	Boukhalfa	El-Haouza	Feliache 01	DG1
Nitrate (mg/l)	20	16	13	5	8	11	22	5

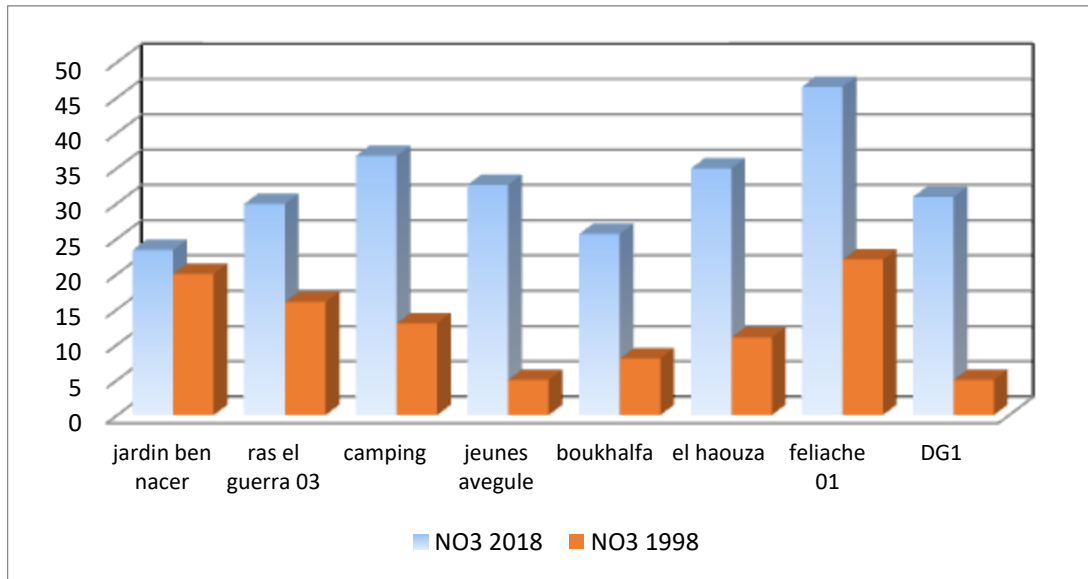


Figure IV.8 : Comparaison entre les concentrations des nitrates entre 1998 et 2018

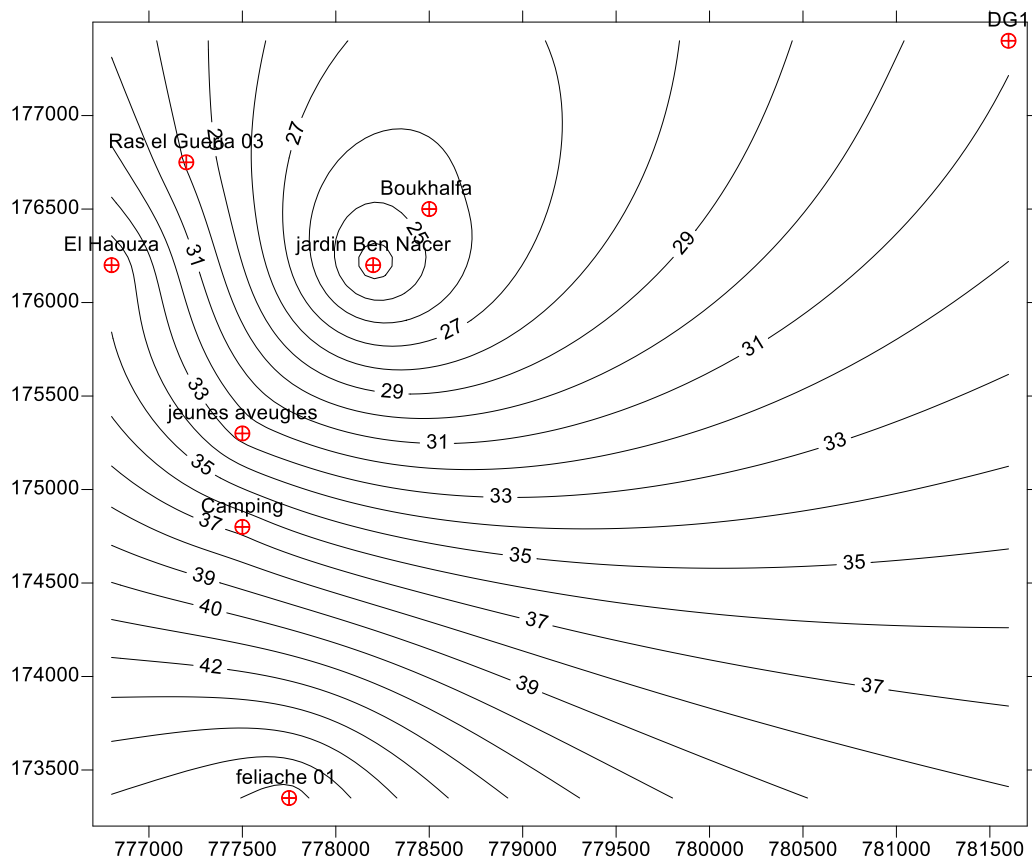


Figure IV.9 : 4.6 Carte de variation spatiale des concentrations des nitrates des eaux souterraines de la ville de Biskra

La carte de variation spatiale des nitrates laisse apparaître une forme concentrique décroissante autour du forage de Jardin Bennacer bis. A partir de ce point, nous observant une augmentation de la concentration des nitrates vers le forage de Feliache donc vers le Sud. Cette direction correspond à la direction de l'écoulement général de la nappe du Mio-Pliocène.

IV.5 CONCLUSION

Nous avons ambitionné au début de cette partie pratique d'analyser l'ensemble des forages de la ville de Biskra. Malheureusement, il nous a été permis d'échantillonner qu'une dizaine de point d'eau.

L'utilisation de l'analyseur EXO, avec les électrodes de mesures des nitrates, de la salinité et de la conductivité nous a permis de mesurer les concentrations de ces éléments. Les valeurs des nitrates montrent, malgré qu'elles ne dépassent les normes de l'OMS, une augmentation dans l'espace (dans le sens de l'écoulement) et dans le temps.

CONCLUSION GENERALE

Les nitrates sont naturellement présents dans l'environnement : ils proviennent de la fixation de l'azote atmosphérique et de la décomposition des matières organiques par des micro-organismes. Les nitrates sont présents à l'état naturel dans les eaux souterraines à des teneurs de quelques milligrammes par litre.

L'origine principale du nitrate dans les eaux souterraines est l'agriculture, puisque cet élément se trouve dans les aquifères avec des concentrations très faibles.

Il existe plusieurs méthodes d'analyse des nitrates, parmi lesquelles ; la méthode spectrométrique, flux continu et ionométrique.

Les capteurs électroniques comme les sondes voltampérométrique et les électrodes sélectives sont particulièrement adaptés à la mesure in situ car ils nécessitent peu ou pas de traitement d'échantillons et permettent une mesure en continu .

La région de Biskra se distingue hydrogéologiquement par l'existence de plusieurs horizons aquifères à différentes profondeurs et de formations géologiques très distinctes.

Cette situation a donné naissance à des eaux souterraines possédant des caractéristiques physico-chimiques variable d'un forage à un autre et d'une région à une autre.

Le secteur d'étude est la nappe du Mio-Pliocène de la ville de Biskra. L'aquifère est formé généralement d'argiles, de sables, de graviers et de marnes et capté par plus de 40 forages d'une profondeur moyenne de 100 m et un niveau statique de 40 m à 70 m. Les débits d'exploitation varie 20 à 35 l/s.

L'élément nitrate, objet de cette étude, a été analysé avec l'ionometre multi paramètre EXO 01 avec le dosage de la conductivité et la salinité.

Les résultats que nous avons obtenus montrent qu'il y a une légère augmentation dans les valeurs de la conductivité et la salinité avec une grande augmentation des teneurs des nitrates dans le temps. Malgré ces augmentations les valeurs des nitrates restent en dessous des normes de l'OMS (50 mg/l).

[6] Leclerc H. (2008) *Nitrates de l'eau d'alimentation et risques pour la santé*. Acad Agric Fr., 14 mai 2008, 4p.

[7] Hamon M. (2007) *Les nitrates peuvent-ils induire une toxicité indirecte ?* Ann. Pharm. Fr., 66, 347-355.

Damien BANAS et Jean-Christophe LATA

Université Paris-Sud ; Laboratoire d'Ecologie, Systématique et Evolution ; UMR 8079 - CNRS/ENGREF/Univ. Paris-Sud ; Bât 362 ; F-91405 Orsay Cedex France

Lespine A., Périquet A., 2001, Nitrate, alimentation et santé. Institut technique des céréales et des fourrages (ITCF), Paris, 24 pp.

Levallois P., Phaneuf D., 1994, La contamination de l'eau potable par les nitrates : analyse des risques à la santé. Rev. Can. santé publique, 85, 192-196.

Ramade F., 1998, Dictionnaire encyclopédique des sciences de l'eau. Ediscience International, Paris, 786 pp.

Rodier J., Bazin C., Broutin J. C., Chambon P., Champsaur H., Rodi L., 1996, L'analyse de l'eau. 8^{ème} édition, Dunod, Paris, 1383 pp.

RREDA., 1989, Répertoire sur la réglementation européenne des denrées alimentaires (RREDA). APRIA Diffusion, Tome 1, Paris.

Santé Canada, 1992. Le nitrate et le nitrite. Consulté en janvier 2006 sur le site :

http://www.hc-sc.gc.ca/ewh-semt/alt_formats/hecs-sesc/pdf/pubs/water-eau/doc-sup-appui/nitrate_nitrite/nitrate_nitrite_f.pdf